

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4985460号
(P4985460)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 79/00 (2006.01)

C O 8 G 79/00

C O 9 D 185/00 (2006.01)

C O 9 D 185/00

請求項の数 11 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2008-42791(P2008-42791)
(22) 出願日 平成20年2月25日(2008.2.25)
(65) 公開番号 特開2009-52011(P2009-52011A)
(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)
審査請求日 平成23年1月18日(2011.1.18)
(31) 優先権主張番号 特願2007-195781(P2007-195781)
(32) 優先日 平成19年7月27日(2007.7.27)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000002886
D I C株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人 100124970
弁理士 河野 通洋
(72) 発明者 大岡 正隆
奈良県生駒市鹿ノ台北3丁目20番地2
(72) 発明者 北田 満
千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
インキ化学工業株式会社 千葉工場内

審査官 吉備永 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体、塗料および塗装物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸基および/または中和された酸基を含有する重合体セグメント(A)とシリコン原子に結合した加水分解性基および/またはシラノール基を含有するポリシロキサンセグメント(B)が結合してなる複合樹脂(AB)を、チタン原子に結合したアルコキシ基および/またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物(C)で変性し、次いで、中和し、若しくは、中和せずして得られる中和された酸基を含有するチタノシロキサン変性複合樹脂(ABC)を水性媒体中に分散させた後、複合樹脂(AB)部分のシリコン原子に結合した加水分解性基および/またはシラノール基、ならびにチタノシロキサン部分のチタン原子に結合したアルコキシ基および/またはシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行って得られるものであって、
前記重合体セグメント(A)が、酸基と中和された酸基の合計量が重合体1000g当たり0.1~10.0モルの範囲であり、重量平均分子量が2,000~150,000の範囲であるアクリル系重合体セグメント、
または、酸基と中和された酸基の合計量が重合体1000g当たり0.1~2.0モルの範囲であり、重量平均分子量が2,000~200,000の範囲であるポリウレタン系重合体セグメントであり、
前記複合樹脂(AB)と前記チタノシロキサン化合物(C)との比率が、複合樹脂(AB)100重量部に対して、チタノシロキサン化合物(C)が2~900重量部であり、且つ、チタノシロキサン変性複合樹脂(ABC)に含有されるチタンが酸化チタン換算で0

10

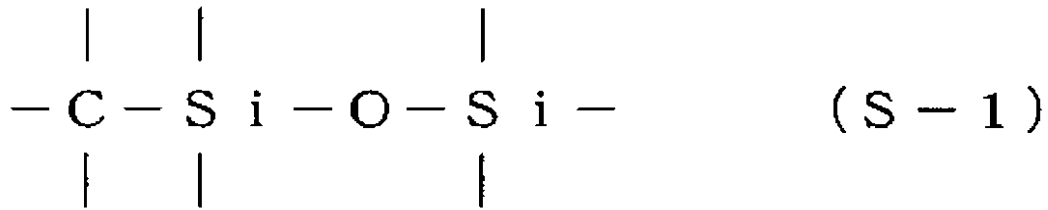
20

、5～70重量%であることを特徴とする有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

【請求項2】

前記複合樹脂(AB)が、前記重合体セグメント(A)と前記ポリシロキサンセグメント(B)とが下記の構造式(S-1)

【化1】



10

〔但し、構造式(S-1)中の炭素原子は前記重合体セグメント(A)の一部を構成し、シリコン原子と酸素原子は前記ポリシロキサンセグメント(B)の一部を構成するものである。〕

で示される結合を介して結合しているものである請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

【請求項3】

前記複合樹脂(AB)が、酸基および/または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および/またはシラノール基を含有する重合体(a)と、シリコン原子に結合した加水分解性基および/またはシラノール基を含有するポリシロキサン(b)を加水分解縮合または縮合させて得られる複合樹脂、あるいは、前記重合体(a)の存在下にシリコン原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解縮合させて得られる複合樹脂である請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

20

【請求項4】

前記チタノシロキサン化合物(C)が、チタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するものである請求項1、2または3に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

【請求項5】

前記チタノシロキサン化合物(C)が、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)とアルコキシシラン化合物(c-3)とを部分共加水分解縮合して得られるものである請求項1、2または3に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

30

【請求項6】

前記チタノシロキサン化合物(C)が、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比(水/アルコキシ基)が0.2～1.3なる範囲、および、アルコキシシラン化合物(c-3)と水のモル比[(c-3)/水]が0.3～5なる範囲をいずれも満足する比率で、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)、アルコキシシラン化合物(c-3)ならびに水を使用して、部分共加水分解縮合を行うことにより得られるものである請求項1、2または3に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

40

【請求項7】

前記チタノシロキサン化合物(C)が、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比(水/アルコキシ基)が0.2～1.3なる範囲、アルコキシシラン化合物(c-3)と水のモル比[(c-3)/水]が0.3～5、および、チタン原子とシリコン原子の原子数比(Ti/Si)が0.1～4なる範囲をいずれも満足する比率で、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)、アルコキシシラン化合物(c-3)ならびに水を使用して、部分共加水分解縮合を行うことにより得られるものである請求項1、2または3に記載の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

【請求項8】

50

前記酸基がカルボキシル基である請求項 1、2、または 3 に記載の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を含有する塗料。

【請求項 10】

さらに硬化剤 (D) を含有する請求項 9 記載の塗料。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の塗料を塗装して得られるものであることを特徴とする塗装物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体、これを含有する硬化性樹脂組成物、これらを含有する塗料、さらには当該塗料を塗装してなる塗装物に関する。さらに詳しくは特定の重合体セグメントと特定のポリシロキサンセグメントが結合してなる複合樹脂を特定のチタノシロキサン化合物で変性し、次いで得られたチタノシロキサン変性複合樹脂を水性媒体中に分散し、加水分解縮合して得られるチタン成分とシリコン成分を含有する有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体、この水性分散体を含有する、硬化性に優れ、且つ、耐曝露汚染性、耐食性等に優れる硬化物を形成する硬化性樹脂組成物、これら水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物を含有する塗料、さらには、この塗料を各種の基材に塗装、硬化させてなる、優れた耐曝露汚染性や耐食性を有する塗膜を備えた塗装物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高分子材料分野において、環境対策、省資源・省エネルギー対策として高耐久性の水性樹脂の開発が積極的に行われている。塗料用樹脂分野を例に挙げると、外装材の上塗り塗膜として、耐曝露汚染性に優れるシリコン変性水性樹脂をベースとするものが開発されてきた (例えば、特許文献 1 参照。)。しかしながら、かかるシリコン変性水性樹脂を使用した塗膜であっても、さらに高度の耐曝露汚染性を実現しようというニーズには対応できないものであった。

【0003】

一方、建材、自動車、家電製品、道路資材等には、防食性を付与するために電気亜鉛メッキや溶融亜鉛メッキを施した鋼板の表面をクロム酸塩処理したものが使用されてきた。そして、さらに耐食性のレベルを上げるために、アクリル樹脂系、ポリウレタン系等各種のコーティング剤が塗装されている。しかしながら、こうしたコーティング剤を塗装した鋼板であっても、長期の使用により錆が発生する問題点があった。

【0004】

【特許文献 1】特開平 10 - 036514 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明が解決しようとする課題は、外装材等の上塗り塗料用樹脂として高度の耐曝露汚染性を有する硬化塗膜を形成することが可能で、また、金属の防食コーティング剤用樹脂として耐食性に優れる硬化塗膜を形成することができる新規な有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を提供すること、この水性分散体を含有する硬化性樹脂組成物を提供すること、前記水性分散体または硬化性樹脂組成物を含有する塗料を提供すること、さらに、前記塗料を塗装してなる塗装物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、酸基および／または中和された酸基を含有する特定のアクリル系重合体セグメントまたはポリウレタン系重合体セグメントである重合体セグメント（Ａ）とシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基を含有するポリシロキサンセグメント（Ｂ）が結合してなる複合樹脂（ＡＢ）を、チタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物（Ｃ）で変性し、次いで、中和し、若しくは、中和せずして得られる、中和された酸基を含有するチタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）を水性媒体中に分散させた後、チタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）中の複合樹脂（ＡＢ）部分のシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基、ならびにチタノシロキサン部分のチタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を加水分解縮合することにより、固形分濃度を高くすることが可能で、且つ、保存安定性に優れるチタン成分とシリコン成分を含有する有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体が得られること、および、このようにして調製された有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体をベース樹脂成分とする硬化性樹脂組成物を含有する塗料を外装材の上塗り塗料として使用した場合、耐曝露汚染性に極めて優れる硬化塗膜を形成すること、また、当該塗料を金属類のコーティング剤として使用した場合、耐食性に極めて優れる硬化塗膜を形成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、酸基および／または中和された酸基を含有する重合体セグメント（Ａ）とシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基を含有するポリシロキサンセグメント（Ｂ）が結合してなる複合樹脂（ＡＢ）を、チタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物（Ｃ）で変性し、次いで、中和し、若しくは、中和せずして得られる中和された酸基を含有するチタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）を水性媒体中に分散させた後、複合樹脂（ＡＢ）部分のシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基、ならびにチタノシロキサン部分のチタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行って得られるものであって、前記重合体セグメント（Ａ）が、酸基と中和された酸基の合計量が重合体 1 0 0 0 g 当たり 0 . 1 ~ 1 0 . 0 モルの範囲であり、重量平均分子量が 2 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 の範囲であるアクリル系重合体セグメント、または、酸基と中和された酸基の合計量が重合体 1 0 0 0 g 当たり 0 . 1 ~ 2 . 0 モルの範囲であり、重量平均分子量が 2 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 の範囲であるポリウレタン系重合体セグメントであり、前記複合樹脂（ＡＢ）と前記チタノシロキサン化合物（Ｃ）との比率が、複合樹脂（ＡＢ）1 0 0 重量部に対して、チタノシロキサン化合物（Ｃ）が 2 ~ 9 0 0 重量部であり、且つ、チタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）に含有されるチタンが酸化チタン換算で 0 . 5 ~ 7 0 重量％であることを特徴とする有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体に関するものである。

20

30

【 0 0 0 8 】

また、本発明は、前記有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体と硬化剤（Ｄ）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物に関するものでもあるし、前記硬化性樹脂組成物あるいは有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を含有することを特徴とする塗料に関するものでもある。さらに、本発明は、前記塗料を被塗物に塗装して得られるものであることを特徴とする塗装物に関するものでもある。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明に係る有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、固形分含有率を高くすることが可能で、しかも、貯蔵安定性に優れる新規な水性分散体である。そして、当該有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体は高度の耐曝露汚染性を有する硬化塗膜を形成し、外装材

50

の上塗り塗料用の樹脂として好適である。また、当該有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を含有するコーティング剤を金属基材に塗装した場合、高度の耐食性を与える硬化塗膜を形成することから、金属の防食塗料用樹脂として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

酸基および／または中和された酸基を含有する重合体セグメント（Ａ）とシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基を含有するポリシロキサンセグメント（Ｂ）が結合してなる複合樹脂（ＡＢ）を、チタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物（Ｃ）で変性し、次いで、中和し、若しくは、中和せずして得られる中和された酸基を含有するチタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）を水性媒体中に分散させた後、複合樹脂（ＡＢ）部分のシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基、ならびにチタノシロキサン部分のチタン原子に結合したアルコキシ基および／またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を加水分解縮合することにより調製されるものである。

10

【0011】

前記複合樹脂（ＡＢ）を構成する酸基および／または中和された酸基を含有する重合体セグメント（Ａ）に含有される酸基の代表的なものとしては、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、硫酸基、亜硫酸基、リン酸基、酸性燐酸エステル基、亜燐酸基等が挙げられる。これらの酸基は塩基性化合物で中和することにより中和された酸基に変換される。そして、これらの酸基あるいは中和された酸基のなかで、好ましいものは、それぞれ、カルボキシル基およびカルボキシレート基である。

20

【0012】

かかる酸基および／または中和された酸基を含有する重合体セグメント（Ａ）としては、調製が容易なことおよび耐加水分解性に優れることから、アクリル系重合体に由来するセグメントまたはポリウレタン系重合体に由来するセグメントである。また、これらの重合体は、それぞれを単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【0013】

前記複合樹脂（ＡＢ）を構成するシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基を含有するポリシロキサンセグメント（Ｂ）としては、線状、分岐状あるいは環状の構造を有する各種のポリシロキサンに由来するセグメントであって、シリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基（シリコン原子に結合した水酸基）を含有するものが挙げられる。当該ポリシロキサンセグメント（Ｂ）が含有するシリコン原子に結合した加水分解性基の代表的なものとしては、いずれもシリコン原子に結合した、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられるが、これらのうちで特に好ましいものは、シリコン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合した置換アルコキシ基である。

30

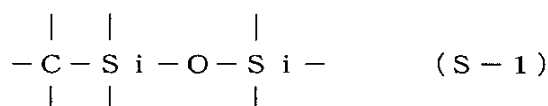
【0014】

前記複合樹脂（ＡＢ）の構造としては、例えば、重合体セグメント（Ａ）とポリシロキサンセグメント（Ｂ）とがグラフト状あるいはブロック状に結合した構造等が挙げられる。そして、重合体セグメント（Ａ）とポリシロキサンセグメント（Ｂ）との結合部分の構造は、何れの結合様式であってもよく、特に限定されないが、特に好ましいものは下記の構造式（Ｓ－１）で示される結合を介しているものである。

40

【0015】

【化１】



50

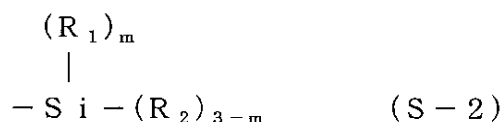
〔但し、構造式（S - 1）中の炭素原子は前記重合体セグメント（A）の一部を構成し、シリコン原子と酸素原子は前記ポリシロキサンセグメント（B）の一部を構成するものである。〕

【0016】

かかる構造式（S - 1）の結合を介して重合体セグメント（A）とポリシロキサンセグメント（B）とを結合させる際に重合体セグメント（A）の前駆体として用いる重合体としては、酸基および／または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有する重合体（a）であることが必要である。ここにおいて、当該加水分解性シリル基とは、下記の構造式（S - 2）で表される様なシリコン原子に各種の加水分解性基が結合した原子団を表す。

【0017】

【化2】



（但し、式中の R_1 はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基またはアルケニルオキシ基を表わすものとし、また、 m は0、1または2なる整数を表す。）

【0018】

前記一般式（S - 2）中の R_2 として特に好ましいものは、加水分解により生成したアルコールを容易に除去できる点から、アルコキシ基である。

【0019】

また、前記重合体（a）に導入されるシラノール基とは、例えば、前記一般式（S - 2）で表される様な加水分解性シリル基に含有される加水分解性基が加水分解されて水酸基に転換して生じる $-Si-OH$ を指称する。前記重合体（a）に含有される加水分解性シリル基および／またはシラノール基のうち、特に好ましいものは、導入が簡便である点から、加水分解性シリル基である。即ち、重合体セグメント（A）の前駆体である重合体（a）としては、酸基および／または中和された酸基に加えて、加水分解性シリル基を含有するものが特に好ましい。

【0020】

前記重合体（a）のうち、酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体（a - 1）を調製するには、例えば、（1）酸基を含有するビニル系単量体と加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するビニル系単量体とを、これらと共重合可能な単量体と共重合させる方法、（2）予め調製した水酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体に、ポリカルボン酸無水物を反応させる方法、（3）予め調製した酸無水基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を、水、アルコール、アミン等の活性水素を有する化合物と反応させる方法等、各種の方法を適用できる。これらの中で、前記（1）の方法が最も簡便である。

【0021】

前記（1）の方法で用いる酸基を含有するビニル系単量体としては、なかでも酸基としてカルボキシ基を含有するビニル系単量体が好ましく、その代表的なものとしては、（メタ）アクリル酸、2 - カルボキシエチル（メタ）アクリレート、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノ - n - ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ - n - ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ - n - ブチル等の飽和ジカルボン酸類と、飽和1価アルコール類とのモノエステル類；アジピン酸モノビニル、コハク酸モノビニル等の飽和ジカルボン酸のモノビニルエステル類；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水トリメリッ

10

20

30

40

50

ト酸等の飽和ポリカルボン酸の無水物類と、後記するような炭素原子に結合した水酸基を含有するビニル系単量体類との付加反応生成物；前記したようなカルボキシル基含有単量体類と、ラクトン類とを付加反応せしめて得られる単量体類などが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

また、前記（１）の方法で加水分解性シリル基および／またはシラノール基を導入するために使用される、加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するビニル系単量体の代表的なものとしては、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル－メチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル－メチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル－ジメチル－メトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピル－ジメチル－ヒドロキシシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルブチルビニルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

前記したような各種のカルボキシル基含有ビニル系単量体と加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するビニル系単量体を、これらと共重合可能な他の単量体類を共重合させることにより、カルボキシル基と加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体が調製される。かかる共重合可能な単量体の代表的なものとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*－プロピル（メタ）アクリレート、*n*－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数１～２２のアルキルアルコールと、（メタ）アクリル酸とのエステル類；

【 0 0 2 4 】

ベンジル（メタ）アクリレート、２－フェニルエチル（メタ）アクリレート等のアラルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート類；２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、４－メトキシブチル（メタ）アクリレート等のω－アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；

【 0 0 2 5 】

スチレン、*p*－*tert*－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ－*n*－ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジ－*n*－ブチルフマレート、ジメチルイタコネート、ジ－*n*－ブチルイタコネート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；

【 0 0 2 6 】

（メタ）アクリロニトリル、クロトノニトリル等のシアノ基含有単量体類；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチエレン、ヘキサフルオロプロピレン等のフルオロオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のクロル化オレフィン類；エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ヘキセン等のα－オレフィン類；

【 0 0 2 7 】

エチルビニルエーテル、*n*－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*n*－ヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、４－メチルシクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*－ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*－（メタ）アクリロイルモルホリン、*N*－（メタ）アクリロイルピロリジン、*N*－ビニルピロリドン等のアミド基含有単量体類が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体（a - 1）の親水性を高めて、最終的に得られるチタノシロキサン変性複合樹脂（A B C）の水分散性を向上させるために、前記共重合可能な他の単量体の一部としてポリエーテル鎖を有するビニル系単量体を共重合することもできる。かかる、ビニル系単量体の代表的なものとしては、メトキシポリエチレングルコール（メタ）アクリレートやメトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、片末端にメトキシ基を有するエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体の（メタ）アクリレート化物等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

さらに、前記共重合可能な他の単量体の一部として各種の反応性官能基を有する単量体を共重合することもできる。こうした反応性官能基を有する単量体の代表的なものとしては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニル系単量体；2, 3 - カーボネートプロピル（メタ）アクリレート、2 - メチル - 2, 3 - カーボネートプロピル（メタ）アクリレート、3, 4 - カーボネートブチル（メタ）アクリレート等のシクロカーボネート基含有ビニル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル等のエポキシ基含有ビニル系単量体；N - （メタ）アクリロイルカルバミン酸メチル、N - （メタ）アクリロイルカルバミン酸エチル、N - { 2 - （メタ）アクリロイルオキシ } エチルカルバミン酸エチル、2 - カルバモイルオキシエチル（メタ）アクリレート等のカーバメート基含有ビニル系単量体；N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N - メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のN - ヒドロキシメチルアミド基またはN - アルコキシメチルアミド基を有するビニル系単量体；2 - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - ジ - n - プロピルアミノエチル（メタ）アクリレート等の3級アミノ基含有ビニル系単量体等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

前記した各種のビニル系単量体のうち、（メタ）アクリル酸エステルを必須の単量体とする単量体混合物を重合させることによりアクリル系重合体を得ることができる。

【 0 0 3 1 】

前記した各種のビニル系単量体から、カルボキシル基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を得るには、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法等の各種の重合方法を適用することができるが、有機溶剤中での溶液ラジカル重合法が最も簡便である。

【 0 0 3 2 】

有機溶剤中での溶液ラジカル重合法によりカルボキシル基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を調製する際には、各種の有機溶剤を使用することができる。かかる有機溶剤の代表的なものとしては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル等のアルコール類；n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン等の脂肪族系または脂環式系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、酢酸n - アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn - アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエー

10

20

30

40

50

テル等のエーテル類；N - メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネートなどの非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。そしてこれらの中で、特に、アルコール類であって、水溶性を有する化合物を必須成分として使用することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

また、前記した酸基および／または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有する重合体（a）から複合樹脂（AB）を調製する方法として、後記する方法（ii）、すなわち、重合体（a）の存在下にシリコン原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解縮合させる方法を適用する場合には、予めかかるシラン化合物の存在下にカルボキシ基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を調製してもよい。かかるシラン化合物の代表的なものは、チタノシロキサン化合物（C）を調製する際に使用されるアルコキシシラン化合物（c - 3）の代表的なものとして後記するものが挙げられる。

10

【 0 0 3 4 】

前記溶液ラジカル重合を行うに際して使用される重合開始剤としては、各種のものが使用される。その代表的なものとしては、2, 2' - アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2' - アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）、2, 2' - アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）等のアゾ化合物；tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ - tert - ブチルパーオキサイド等の過酸化物質などが挙げられる。

20

【 0 0 3 5 】

次に、酸基および／または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有する重合体（a）のうち、中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体（a - 2）を調製するには、例えば、（4）前記したカルボキシ基等の酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を各種の塩基性化合物で中和する方法、（5）予めカルボキシ基等の酸基を塩基性化合物で中和して得られる中和された酸基を含有するビニル系単量体を共重合可能な他の単量体と共重合させる方法、等の方法を適用することができる。これらのうち、特に（4）の方法が簡便で推奨される。

30

【 0 0 3 6 】

カルボキシ基等の酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体に含有される酸基を中和してカルボキシレート基等の中和された酸基に変換する際に用いる塩基性化合物としては、各種のものが使用できる。かかる塩基性化合物の代表的なものとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2 - アミノエタノール、2 - ジメチルアミノエタノール等の有機アミン類；アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性物質；テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラ - n - ブチルアンモニウムハイドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロキサイド等の第四級アンモニウムハイドロキサイドなどが挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

酸基をカルボキシレート基等の中和された酸基に変換する際の塩基性化合物の添加量は、前記アクリル系重合体（a - 1）に含有される酸基の量に応じて適宜設定する必要があるが、酸基の1モルに対して概ね0.2 ~ 2.0モル、好ましくは0.3 ~ 1.5モル、特に好ましくは0.5 ~ 1.3モルの塩基性化合物を添加すればよい。酸基の中和に際して、酸基に対して等当量未満の塩基性化合物を添加すれば、酸基は部分中和されることが得られるアクリル系重合体は、酸基と中和された酸基を併有する。そして、酸基に対して等当量を超えて過剰の塩基性化合物を添加すると中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するアクリル系重合体を得られる。

【 0 0 3 8 】

50

かくして調製されるアクリル系重合体に導入されるカルボキシル基等の酸基とカルボキシレート基等の中和された酸基の合計量は、貯蔵安定性が良好で、硬化塗膜の耐水性や耐アルカリ性に優れる有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体が得られることから、アクリル系重合体 1000 g 当たり 0.1 ~ 10.0 モルの範囲であり、好ましくは 0.2 ~ 7.0 モルの範囲であり、特に好ましくは 0.3 ~ 5.0 モルの範囲である。

【0039】

また、前記重合体 (a) としてのアクリル系重合体に導入される加水分解性シリル基および/またはシラノール基の量は、硬化物の透明性が良好で、ハイブリッド樹脂水性分散体の調製過程において増粘やゲル化が起こりにくいことから、アクリル系重合体 1000 g 当たり 0.01 ~ 1.5 モルの範囲が好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 1.3 モルの範囲であり、特に好ましくは 0.05 ~ 1.0 モルの範囲である。

10

【0040】

また、前記重合体 (a) としてのアクリル系重合体の重量平均分子量は、チタノシロキサン化合物 (C) で変性する際に粘度が高くなって作業性に劣ったりゲル化したりすることがなく、貯蔵安定性が良好で、耐水性に優れる硬化塗膜を与える有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体が得られることから、2,000 ~ 150,000 の範囲であり、好ましくは 3,000 ~ 100,000 の範囲であり、特に好ましくは 4,000 ~ 50,000 の範囲内である。

【0041】

前記重合体 (a) のうちの、酸基および/または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および/またはシラノール基を含有するポリウレタン系重合体の調製について説明するが、ここでいうポリウレタン系重合体とは、1 分子中に少なくとも 2 個のウレタン結合を含有する重合体を指称するものである。かかる酸基および/または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製するには、例えば、(6) 酸基および/または中和された酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (P-1) にイソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基および/またはシラノール基を併有する化合物を反応させる方法、(7) 酸基および/または中和された酸基ならびに水酸基を含有するプレポリマー (P-2) にイソシアネート基と加水分解性シリル基および/またはシラノール基を併有する化合物を反応させる方法、(8) カルボキシル基および/または中和されたカルボキシル基を含有するポリウレタン系重合体にエポキシ基と加水分解性シリル基および/またはシラノール基を併有する化合物を反応させる方法、等の方法を適用することができる。かかるポリウレタン系重合体に導入される加水分解性シリル基および/またはシラノール基のうち、特に好ましいものは、原料の入手の容易さおよびポリウレタン系重合体の調製のし易さの点から、加水分解性シリル基である。

20

30

【0042】

前記 (6) の方法で使用される酸基および/または中和された酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (P-1) を調製するには、例えば、ポリマーポリオール、酸基を含有するポリオールおよび/または中和された酸基を含有するポリオールおよびポリイソシアネートを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰になるような比率で反応させればよい。

40

【0043】

前記ウレタンプレポリマー (P-1) を調製する際に使用されるポリマーポリオールの代表的なものとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール等のポリオレフィンポリオール等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0044】

これらのポリマーポリオールのうち、ポリエステルポリオールは、例えば、低分子量の多価アルコールと低分子量のポリカルボン酸あるいはその反応性誘導体とをカルボキシル

50

基に対して水酸基が過剰になるような比率でエステル化反応させることにより調製される。その際に使用される低分子量の多価アルコールの代表的なものとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の2価アルコール；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等が挙げられる。また、前記低分子量のポリカルボン酸の代表的なものとしては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3価以上のポリカルボン酸等が挙げられる。そして前記した各種の多価アルコールのうち、2価アルコールを主成分として使用するのが好ましい。また、前記した各種のポリカルボン酸のうち、ジカルボン酸を主成分として使用するのが好ましい。

10

【0045】

前記ポリエステルポリオールとしては、前記したような低分子量多価アルコールの存在下に ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステルポリオールを使用することもできる。

20

【0046】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素含有基を2個以上有する化合物の1種または2種以上を重合開始剤として使用して、アルキレンオキサイドを開環重合させたものを使用することができる。重合開始剤として使用される活性水素原子含有基を2個以上有する化合物の代表的なものとしては、ポリエステルポリオールを調製する際に使用されるものとして前記した多価アルコールおよびポリカルボン酸に加えて、燐酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。そして、これらのうち活性水素含有基を2個有する化合物を重合開始剤の主成分として使用することが好ましい。

【0047】

30

また、前記ポリエーテルポリオールの調製に際し使用されるアルキレンオキサイドの代表的なものとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。そして、このようなアルキレンオキサイドを開環重合して得られるポリエーテルポリオールの代表的なものとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール等が挙げられる。

【0048】

前記ポリカーボネートポリオールの代表的なものとしては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等のグリコールと、ジフェニルカーボネートやホスゲンとを反応して得られる各種のポリカーボネートジオール等が挙げられる。

40

【0049】

前記した各種のポリマーポリオールの中では、耐加水分解性に優れる有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体得られることから、ポリエーテルポリオールまたはポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。また、前記ポリマーポリオールの数平均分子量は、300~10,000の範囲にあることが好ましく、500~5,000の範囲にあることがより好ましい。

【0050】

前記ウレタンプレポリマー(P-1)を調製する際に使用される酸基を含有するポリオ

50

ールおよび中和された酸基を含有するポリオールの代表的なものとしては、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、2, 2 - ジメチロールブタン酸、2, 2 - ジメチロールペンタン酸、2, 2 - ジメチロールヘキサン酸等のカルボキシル基を含有する低分子量のジオール；前記カルボキシル基を含有する低分子量のジオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオール；前記カルボキシル基を含有する低分子量のジオールあるいはカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを各種の塩基で中和して得られるカルボキシレート基を含有するポリオール；5 - スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4 - スルホフタル酸、5 - (4 - スルホフェノキシ) イソフタル酸等のスルホン酸基を含有するジカルボン酸と前記したような低分子量の多価アルコールとを反応させて得られるスルホン酸基を含有するポリエステルポリオール；前記したスルホン酸基を含有するジカルボン酸のスルホン酸基を塩基で中和して得られるスルホネート基を含有するジカルボン酸と低分子量の多価アルコールとを反応させて得られるスルホネート基を含有するポリエステルポリオール等が挙げられる。前記したカルボキシル基やスルホン酸基を中和する際に使用される塩基の代表的なものとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン等の3級アミン類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性物質等が挙げられる。

10

【0051】

前記した酸基を含有するポリオールおよび中和された酸基を含有するポリオールのなかで、ウレタンプレポリマー (P - 1) を調製し易い点から、カルボキシル基を含有する低分子量のジオールを使用することが特に好ましい。

20

【0052】

前記ウレタンプレポリマー (P - 1) を調製する際に使用されるポリイソシアネートの代表的なものとしては、メタフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のアラルキレンジイソシアネート等が挙げられる。そして、これらを単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

30

【0053】

前記したポリイソシアネートのなかでは、本発明の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を含有する組成物から得られる硬化物の耐水性を維持する観点から、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートおよびアラルキレンジイソシアネートから選ばれる1種以上のジイソシアネートを使用することが好ましい。

【0054】

前記したポリマーポリオール、酸基を含有するポリオールおよび/または中和された酸基を含有するポリオールおよびポリイソシアネートを反応させることにより酸基および/または中和された酸基ならびにイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (P - 1) を調製することができる。その際、本発明の有機 - 無機ハイブリッド樹脂から得られる硬化物の強度、伸度、耐熱性等の性能を調整するために、鎖伸長剤として、アミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等の活性水素含有基を一分子中に2個以上有する低分子量の化合物を併用することができる。

40

【0055】

鎖伸長剤として使用される活性水素含有基を有する低分子量の化合物の代表的なものとしては、エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、2 - (エチルアミノ) エチルアミン、3 - (メチルアミノ) プロピルアミン等のジアミン；ヒドラジン、N, N' - ジメチルヒドラジン等のヒドラジン類；前記ポリエステルポリオールを調製する際に使

50

用されるものとして例示したような低分子量の多価アルコール； 1，2 - エタンジチオール、 1，4 - ブタンジチオール、 1，6 - ヘキサンジチオール等のジチオール化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記ウレタンプレポリマー（ P - 1 ）を調製する際には、例えば、ポリマーポリオールと酸基を含有するポリオールおよび / または中和された酸基を含有するポリオールに含有される水酸基ならびに必要な応じて使用される鎖伸長剤に含有される活性水素含有基の合計当量数に対するポリイソシアネートに含有されるイソシアネート基の当量数の比（イソシアネート基当量数 / 水酸基と鎖伸長剤中の活性水素含有基の合計当量数）が 1 . 0 5 ~ 2 . 5 の範囲となるような比率で、より好ましくは 1 . 1 ~ 2 . 0 の範囲となるような比率で、原料成分を反応させればよい。ポリオールとポリイソシアネートを、前記範囲の当量比で反応させることにより、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ P - 1 ）を得ることができる。かかるウレタンプレポリマー（ P - 1 ）を調製するには、無溶剤下または有機溶剤の存在下に 3 0 ~ 1 3 0 、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 で反応を行えばよい。

10

【 0 0 5 7 】

前記ウレタンプレポリマー（ P - 1 ）を有機溶剤の存在下に調製する際に使用される有機溶剤の代表的なものとしては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキササン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。

20

【 0 0 5 8 】

前記（ 6 ）の方法により酸基および / または中和された酸基と加水分解性シリル基および / またはシラノール基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用されるイソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物含有される活性水素含有基の代表的なものとしては、アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

かかる、イソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物のうち、活性水素含有基としてアミノ基を含有する化合物の代表的なものとしては、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 3 - アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 3 - （フェニルアミノ）プロピルトリメトキシシラン等の 1 個のアミノ基と加水分解性シリル基を含有するシランカップリング剤； 3 - （ 2 - アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、 3 - （ 2 - アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、 3 - （ 2 - アミノエチルアミノ）プロピルジメチルメトキシシラン、 3 - （ 2 - アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、 3 - （ 2 - アミノエチルアミノ）プロピルメチルジエトキシシラン等の 2 個のアミノ基と加水分解性シリル基を有するシランカップリング剤；特開昭 5 8 - 1 0 5 ， 9 2 5 に開示されているような N ， N - ビス〔（ 3 - トリメトキシシリル）プロピル〕アミンや N ， N - ビス〔（ 3 - トリエトキシシリル）プロピル〕アミンに代表される 1 分子中に 1 個のアミノ基と 2 個の加水分解性シリル基を含有する化合物、等が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 0 】

イソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物のうち、活性水素含有基としてメルカプト基を含有する化合物の代表的なものとしては、 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 3 - メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、等のメルカプト基を含有するシランカップリング剤が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

イソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物のうち、活性水素含有基として水酸基を含有する化合物の代表的なものとしては、 3 - ヒド

50

ロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルジメチルメトキシシラン、等の水酸基を含有するシラン化合物が挙げられる。

【0062】

イソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物のうち、活性水素含有基としてカルボキシル基を含有する化合物の代表的なものとしては、3 - カルボキシプロピルトリメトキシシラン、3 - カルボキシプロピルトリエトキシシラン、3 - カルボキシプロピルジメチルメトキシシラン、等のカルボキシル基を含有するシラン化合物が挙げられる。

【0063】

前記したイソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物のなかで、イソシアネート基との反応性が高く且つ、入手しやすいことから1個または2個のアミノ基を有するシランカップリング剤が特に好ましい。

【0064】

前記したイソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物とウレタンプレポリマー(P - 1)を反応させることにより酸基および/または中和された酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製することができる。例えば、ウレタンプレポリマー(P - 1)と1個のアミノ基と加水分解性シリル基を併有する化合物とを反応させることにより主鎖末端に加水分解性シリル基を有するポリウレタン系重合体を調製することができるし、2個のアミノ基と加水分解性シリル基を併有する化合物とを反応させることにより主鎖内部に加水分解性シリル基がペンダントした構造のポリウレタン系重合体を調製することができる。また、1個のアミノ基と加水分解性シリル基を併有する化合物と2個のアミノ基と加水分解性シリル基を併有する化合物を併用してウレタンプレポリマー(P - 1)と反応させることにより主鎖末端と主鎖内部の両方に加水分解性シリル基を有するポリウレタン系重合体を調製することができる。

【0065】

ウレタンプレポリマー(P - 1)と、イソシアネート基と反応する活性水素含有基と加水分解性シリル基を併有する化合物との反応は、例えば、両者を混合、攪拌することによって進行させることができる。かかる反応は、10 ~ 100、好ましくは30 ~ 80の条件下で行えばよい。

【0066】

酸基を含有するポリオールを原料成分に使用して前記した方法で、酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製することができる。こうして、調製される酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体に含有される酸基の一部を中和することによっても酸基および中和された酸基を酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製することができる。また、酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体に含有される酸基の100%を中和することによっても中和された酸基をと加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製することができる。

【0067】

前記(7)の方法により酸基および/または中和された酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用される酸基および/または中和された酸基ならびに水酸基を含有するプレポリマー(P - 2)の代表的なものとしては、ポリエステル系重合体やポリウレタン系重合体が挙げられるが、耐加水分解性に優れる有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得られることからポリウレタン系重合体が好ましい。

【0068】

前記プレポリマー(P - 2)を調製するには、例えば、ウレタンプレポリマー(P - 1)を調製する際に使用されるものとして上掲した、ポリマーポリオール、酸基を含有するポリオールおよび/または中和された酸基を含有するポリオールおよびポリイソシアネートをイソシアネート基の当量数に対して水酸基の当量数が過剰になるような比率で反応さ

10

20

30

40

50

せればよい。前記当量数の比率（水酸基の当量数／イソシアネート基の当量数）の好ましい範囲は 1.05 ~ 2.5、より好ましい範囲は 1.1 ~ 2.0 である。そして、プレポリマー（P-2）を調製する際に使用されるポリマーポリオール、酸基を含有するポリオールおよび／または中和された酸基を含有するポリオールおよびポリイソシアネート、それぞれの好ましいものは、ウレタンプレポリマー（P-1）を調製する際に好ましく使用されるものとして例示したものである。

【0069】

前記（7）の方法により酸基および／または中和された酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用されるイソシアネート基と加水分解性シリル基を併有する化合物の代表的なものとしては、イソシアネート基を含有するシランカップリング剤が挙げられる。かかるイソシアネート基を含有するシランカップリング剤の代表的なものとしては、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン等のイソシアネート基を有するアルコキシシラン類等が挙げられる。

【0070】

前記したイソシアネート基と加水分解性シリル基を併有する化合物とプレポリマー（P-2）とを反応させることにより、ポリマー末端に加水分解性シリル基を有するポリマーを得ることができる。両成分を反応させる際のイソシアネート基の当量数と水酸基の当量数の比率（イソシアネート基の当量数／水酸基の当量数）は 0.5 ~ 2.0、好ましくは 0.8 ~ 1.2 である。これら両成分の反応は、無溶剤下で行っても良いし、有機溶剤の存在下で行っても良い。有機溶剤の存在下に反応を行う際に使用される溶剤の代表的なものとしては、ウレタンプレポリマー（P-1）から重合体（a）としてのポリウレタン系重合体を調製する際に使用されるものとして前記したものが挙げられる。また、両成分の反応は室温でも進行するが、好ましくは 40 ~ 100 で行うことが好ましく、さらには 50 ~ 80 で行うことがより好ましい。

【0071】

前記（8）の方法により重合体（a）としてのカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用されるカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基を含有するポリウレタン系重合体としては、例えば、前記（7）の方法で使用されるプレポリマー（P-2）であって、カルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体をそのまま使用できるし、前記（6）の方法で調製されるウレタンプレポリマー（P-1）に含有されるイソシアネート基を 1 分子中に 1 個の活性水素含有基を有する化合物と反応させることにより容易に調製できる。

【0072】

ウレタンプレポリマー（P-1）に含有されるイソシアネート基と 1 分子中に 1 個の活性水素含有基を有する化合物との反応によりカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用される活性水素含有基を有する化合物の代表的なものとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン等の 1 級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、モルホリン、ピロリジン、ピペリジン、N-メチルピペラジン等の 2 級アミン類；N,N-ジメチルヒドラジン、N,N-ジエチルヒドラジン等の N,N-ジ置換ヒドラジン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル等の活性メチレン基を有する化合物；さらにはアンモニア等が挙げられる。かかる活性水素含有基を有する化合物はそれぞれを単独で使用してもよいし 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 3 】

かかる両成分からカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際の両成分の使用比率は、（活性水素含有基の当量数）／〔ウレタンプレポリマー（P - 1）に含有されるイソシアネート基の当量数〕なる当量数の比率が0.8以上となる比率、好ましくは1.0以上となる比率である。活性水素含有基を有する化合物を大過剰に使用しても差し支えはないが、前記当量数の比率を10.0程度にとどめて反応させればよい。両成分の反応は、無溶剤下で行っても良いし、有機溶剤の存在下で行っても良い。有機溶剤の存在下に反応を行う際に使用される溶剤の代表的なものとしては、ウレタンプレポリマー（P - 1）からカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製する際に使用されるものとして前記したものが挙げられる。また、両成分の好ましい反応温度は、活性水素含有基を有する化合物の種類によって異なるが、概ね、10～100、好ましくは30～80の範囲である。

10

【 0 0 7 4 】

前記したカルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基を含有するポリウレタン系重合体に、エポキシ基と加水分解性シリル基を併有する化合物を反応させることにより、カルボキシル基および／または中和されたカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を調製することができる。その際に使用されるエポキシ基と加水分解性シリル基を併有する化合物の代表的なものとしては、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基を含有するアルコキシシラン等が挙げられる。かかる両成分の反応では、両成分の反応によって得られる酸基および／または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体に含有される酸基と中和された酸基の合計量ならびに加水分解性シリル基の量が、下記の好ましい範囲内になるような比率で両成分を反応させればよい。かかる、両成分の反応は、無溶剤下で行っても良いし、有機溶剤の存在下で行っても良い。反応温度は、50～130の範囲が好ましく、70～110が特に好ましい。

20

【 0 0 7 5 】

前記（6）、（7）または（8）の方法により調製される酸基および／または中和された酸基と加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体が酸基を有する場合には、塩基性化合物で中和することにより中和された酸基ならびに加水分解性シリル基を含有するポリウレタン系重合体を得ることができる。

30

【 0 0 7 6 】

このようにして調製される酸基および／または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および／またはシラノール基を含有するポリウレタン系重合体に導入される酸基と中和された酸基の合計量は、貯蔵安定性が良好で、耐水性や耐アルカリ性に優れる硬化塗膜を与える有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体が得られることから、当該ポリウレタン系重合体1,000g当たり0.1～2.0モルの範囲であり、好ましくは0.15～1.5モルの範囲であり、特に好ましくは0.3～1.0モルの範囲である。

40

【 0 0 7 7 】

また、前記したポリウレタン系重合体に導入される加水分解性シリル基およびシラノール基に由来する珪素原子の量は、硬化物の透明性が良好で、ハイブリッド樹脂水性分散体の調製過程において増粘やゲル化が起こりにくいことから、当該ポリウレタン系重合体1,000g当たり0.01～1.5モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.02～1.3モルの範囲であり、特に好ましくは0.05～1.0モルの範囲である。

【 0 0 7 8 】

また、前記したポリウレタン系重合体の重量平均分子量は、チタノシロキサン化合物（C）で変性する際に粘度が高くなって作業性に劣ったりゲル化したりすることがなく、貯蔵安定性が良好で、耐水性に優れる有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得られるこ

50

とから、2, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0の範囲であり、好ましくは3, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0の範囲であり、特に好ましくは4, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0の範囲内である。

【0079】

このようにして調製される酸基および/または中和された酸基ならびに加水分解性シリル基および/またはシラノール基を含有する重合体(a)から複合樹脂(AB)を調製するには、(i)前記重合体(a)と、シリコン原子に結合した加水分解性基および/またはシリコン原子に結合した水酸基を含有するポリシロキサン(b)を反応させる方法、(ii)前記重合体(a)の存在下にシリコン原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解縮合させる方法、等の方法を適用できる。前記(ii)の方法で使用される珪素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物としては、各種のシラン化合物を使用することができるが、特に好ましいものは後記するチタノシロキサン化合物(C)を調製する際に使用されるものとして後記する各種のアルコキシシラン化合物である。

10

【0080】

前記(i)の方法で複合樹脂(AB)を調製するには、例えば、前記重合体(a)とポリシロキサン(b)の混合物に、必要に応じて水と触媒を加え、20 ~ 150程度の温度で30分 ~ 30時間程度、好ましくは50 ~ 130で1 ~ 20時間反応させればよい。触媒としては、酸性化合物、塩基性化合物、金属含有化合物等の各種のシラノール縮合触媒を添加することができる。また、前記(ii)の方法で複合樹脂(AB)を調製するには、例えば、前記重合体(a)とアルコキシシラン化合物の混合物に、水とシラノール縮合触媒を添加して、20 ~ 150程度の温度で30分 ~ 30時間、好ましくは50 ~ 130で1 ~ 20時間程度加水分解縮合を行えばよい。このようにして、複合樹脂(AB)を調製することができる。

20

【0081】

次に、前記複合樹脂(AB)にチタン成分とシリコン成分を導入するために使用されるチタン原子に結合したアルコキシ基および/またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物(C)について説明する。なお、チタノシロキサンとは、一般的に、分子中にTi-O-Si結合を含有する化合物を総称する。

【0082】

かかるチタノシロキサン化合物(C)に含有されるアルコキシ基の代表的なものとしては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクトキシ基等の非置換アルコキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の非置換シクロアルコキシ基；前記したアルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基等の基を置換基として有するアルコキシ基あるいはシクロアルコキシ基等が挙げられる。そして、かかる各種のアルコキシ基の中で特に好ましいものは、炭素数1 ~ 4の非置換アルコキシ基、または、メトキシ基もしくはエトキシ基を置換基として有する炭素数1 ~ 4のアルコキシ基である。

30

【0083】

前記チタノシロキサン化合物(C)は、例えば、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)とアルコキシシラン化合物(c-3)を部分共加水分解縮合することにより調製される。

40

【0084】

その際に使用されるアルコキシチタン化合物(c-1)の代表的なものとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキサノキシ)チタン等のテトラアルコキシチタンが挙げられる。また、アルコキシチタン化合物の部分加水分解縮合物(c-2)とは、前記したアルコキシチタン化合物(c-1)を部分加水分解縮合して得られる主鎖がTi-O-Ti結合で連なったオリゴマー類である。その具体的なものとしては、テトライソプロポキシチタンの10量体であるA-10、テトラ-n-ブトキシチタンのそれぞれ2量体、4量体、7量体、10量体である、B-2、B-4、B-7、B-10(何れも、日本曹達株式会社製)等が挙げられる。

50

【 0 0 8 5 】

また、アルコキシチタン化合物 (c - 1) あるいはその部分加水分解縮合物 (c - 2) として、前記した各種のアルコキシチタン化合物あるいはその部分加水分解縮合物中のアルコキシ基の一部が、アセチルアセトンやアセト酢酸エステル等の 1 , 3 - ジカルボニル化合物あるいはモノカルボン酸で置換された化合物を使用することもできる。こうしたアルコキシチタン化合物の具体的なものとしては、トリイソプロポキシチタンモノアセチルアセトネート、ジ - n - ブトキシチタンビスアセチルアセトネート、トリイソプロポキシチタンモノエチルアセトアセテート、トリイソプロポキシチタンモノアセテート、トリ - n - ブトキシチタンモノアセテート等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

前記した各種のアルコキシチタン化合物 (c - 1) 、および、その部分加水分解縮合物 (c - 2) の中では、テトラアルコキシチタンまたはその部分加水分解縮合物 (オリゴマー) が特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

前記アルコキシチタン化合物 (c - 1) 、その部分加水分解縮合物 (c - 2) は、それぞれを単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 8 8 】

前記チタノシロキサン化合物 (C) を調製する際に使用するアルコキシシラン化合物 (c - 3) の代表的なものとしては、テトラアルコキシシラン類、モノオルガノトリアルコキシシラン類、ジオルガノジアルコキシシラン類、トリオルガノモノアルコキシシラン類等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

かかるアルコキシシラン類が有するアルコキシ基の代表的なものとしては、アルコキシチタン化合物 (c - 1) が有するアルコキシ基の代表的なものとして例示したものが挙げられる。そして各種のアルコキシ基の中で特に好ましいものは、炭素数 1 ~ 4 の非置換アルコキシ基、メトキシ基もしくはエトキシ基を置換基として有する炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。

【 0 0 9 0 】

アルコキシシラン化合物 (c - 3) のうち、テトラアルコキシシラン類の代表的なものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラキス (2 - メトキシエトキシ) シラン等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

モノオルガノトリアルコキシシラン類の代表的なものとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - n - ブトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン等のシクロアルキルトリアルコキシシラン類；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、4 - メチルフェニルトリメトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン類；3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシラン、ビニルトリス (2 - メトキシエトキシ) シラン、アリルトリメトキシシラン等の一般的にシランカップリング剤と称される官能基を有するシラン化合物等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

ジオルガノジアルコキシシラン類の代表的なものとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ - n - ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ - n - プロピルジエトキシシラン、ジ - n - ブチルジメトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン類；シクロペンチルメチルジメトキ

10

20

30

40

50

シシラン、シクロペンチルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン等のシクロアルキル基を有するジアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン等のアリアル基を有するジアルコキシシラン類；ビニルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシ基を有するシランカップリング剤類等が挙げられる。

【0093】

トリオルガノモノアルコキシシラン類の代表的なものとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0094】

前記した各種のアルコキシシラン化合物(c-3)のなかで、主成分として使用するものとして好ましいシラン化合物は、テトラアルコキシシラン類、モノオルガノトリアルコキシシラン類、ジオルガノジアルコキシシラン類である。そして、モノオルガノトリアルコキシシラン類、ジオルガノジアルコキシシラン類のなかで主成分として使用するものとして特に好ましいシラン化合物は、それぞれ、モノアルキルトリアルコキシシランおよびジアルキルジアルコキシシランである。

【0095】

前記した各種のアルコキシシラン化合物(c-3)は、主として単量体のままで使用されるが、それらを部分加水分解縮合して得られるオリゴマーを一部分併用してもよい。

20

【0096】

前記したアルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)、アルコキシシラン化合物(c-3)および水から、チタノシロキサン化合物(C)を調製する場合、反応方法としては各種の方法を適用できるが、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)とアルコキシシラン化合物(c-3)の混合物に水を滴下する方法が簡便で好ましい。その際、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)とアルコキシシラン化合物(c-3)の混合物に、さらに有機溶剤を加えて反応させることもできる。

【0097】

30

有機溶剤を加えて反応させる際に使用される有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルのエステル類等が挙げられる。なお、チタノシロキサン化合物(C)の調製の際に、有機溶剤に不溶解性のアルコキシチタン化合物のみの加水分解縮合物〔アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)のみが加水分解縮合してなる縮合物であり、アルコキシシラン化合物(c-3)が共縮合していない縮合物〕の生成を抑制できることから、水溶性の有機溶剤を使用することが特に好ましい。

40

【0098】

水は、有機溶剤に溶解させずにそのまま滴下してもよいが、有機溶剤に不溶解性のアルコキシチタン化合物のみの加水分解縮合物の生成を抑制できることから、前記した各種の有機溶剤のなかでも特に水溶性の有機溶剤で水を希釈して溶液として滴下することが好ましい。水溶性有機溶剤で水を希釈した溶液の滴下に際しては、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部分加水分解縮合物(c-2)、アルコキシシラン化合物(c-3)および必要に応じて添加される有機溶剤の混合物を十分に攪拌混合しながら、徐々に滴下することが好ましい。攪拌が不十分であったり、水溶性有機溶剤で水を希釈した溶液の滴下速度が速すぎると、アルコキシチタン化合物(c-1)および/またはその部

50

分加水分解縮合物 (c - 2) のみの加水分解縮合反応が生起する傾向があり、不溶解性のゲル状物が生成しやすくなる。

【0099】

また、チタノシロキサン化合物 (C) を調製する過程で不溶解性のゲル状物の生成を抑制すると共に、本発明の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を調製する過程でゲル化を起こさせることなく安定的に目的とする有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を調製できること等から、アルコキシチタン化合物 (c - 1) および / またはその部分加水分解縮合物 (c - 2)、アルコキシシラン化合物 (c - 3) ならびに水の使用比率が下記 (イ) と (ロ) の2条件を満足するように設定して部分共加水分解縮合を行うことにより、本発明で使用されるチタノシロキサン化合物 (C) を調製することが好ましく、なかでも、
下記 (イ) ~ (ハ) の3条件を満足するように設定して部分共加水分解縮合を行うことによりチタノシロキサン化合物 (C) を調製することが特に好ましい。

10

【0100】

即ち、

(イ) 水とアルコキシチタン化合物 (c - 1) および / またはその部分加水分解縮合物 (c - 2) に含有されるチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比 (水 / アルコキシ基) を 0.2 ~ 1.3、好ましくは 0.4 ~ 1.1 なる範囲に設定する。

(ロ) アルコキシシラン化合物 (c - 3) と水のモル比 [(b - 3) / 水] を 0.3 ~ 5、好ましくは 0.5 ~ 3 なる範囲に設定する。

(ハ) チタン原子とシリコン原子の原子数比 (Ti / Si) を 0.1 ~ 4 なる範囲、好ましくは 0.3 ~ 3 なる範囲に設定する。

20

【0101】

チタノシロキサン化合物 (C) の調製に際して、加水分解縮合を促進する触媒を添加しなくても目的物を調製することができるが、反応を促進するために各種の塩基性触媒や酸性触媒を添加することもできる。酸性触媒として塩酸、硫酸、硝酸等の強酸類を使用する場合、これらの酸が本発明の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の中に残留して分散体の貯蔵安定性や分散体から得られる硬化物の性能等に悪影響を及ぼす可能性があるため、これらの強酸の使用は注意を要する。酸触媒を使用する場合には、燐酸、酸性燐酸エステル、カルボン酸等の比較的酸性度が低い酸の使用にとどめるのが好ましい。

【0102】

アルコキシチタン化合物 (c - 1) および / またはその部分加水分解縮合物 (c - 2) とアルコキシシラン化合物 (c - 3) を部分共加水分解縮合してチタノシロキサン化合物 (C) を調製するには、概ね、-10 ~ 120 程度、好ましくは 10 ~ 100 の温度範囲で 2 ~ 15 時間程度、好ましくは 4 ~ 10 時間反応させればよい。

30

【0103】

かくして、チタノシロキサン化合物 (C) は、反応により生成するアルコール類および必要に応じて使用される有機溶剤との混合物溶液として得られるが、この溶液をそのまま次工程で使用してもよいし、アルコール類および必要に応じて使用される有機溶剤等の揮発性成分を蒸留により除去することによりチタノシロキサン化合物 (C) の含有率を高めて使用してもよい。

40

【0104】

こうして調製されるチタノシロキサン化合物 (C) は、前記複合樹脂 (AB) と結合させる為の官能基としてチタン原子に結合したアルコキシ基および / またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するものであり、より均質で緻密な構造を有する有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得られることから、両方のアルコキシ基を有するものであることが特に好ましい。

【0105】

次に、前記複合樹脂 (AB) とチタノシロキサン化合物 (C) からの有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製について説明する。

【0106】

50

本発明の有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、前記複合樹脂 (A B) を前記チタノシロキサン化合物 (C) で変性し、次いで、中和し、若しくは、中和せずして得られる中和された酸基を含有するチタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) を水性媒体中に分散させた後、チタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) 中のシリコン原子に結合した加水分解性基および / またはシラノール基ならびにチタン原子に結合したアルコキシ基および / またはシリコン原子に結合したアルコキシ基を加水分解縮合することにより調製することができる。

【 0 1 0 7 】

かかる有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製にあたり、先ず、前記複合樹脂 (A B) と前記チタノシロキサン化合物 (C) とを混合し、次いで、10 ~ 120、好ましくは30 ~ 100の温度で、混合物を5分 ~ 3時間、好ましくは10分 ~ 2時間攪拌することにより、チタノシロキサン化合物 (C) に含有されるチタン原子に結合したアルコキシ基および / またはシリコン原子に結合したアルコキシ基と、複合樹脂 (A B) に含有される酸基および / または中和された酸基ならびにシリコン原子に結合した加水分解性基および / またはシラノール基のいずれか1種以上を反応させて、チタノシロキサン化合物 (C) と複合樹脂 (A B) との間に結合を形成し、前記複合樹脂 (A B) のチタノシロキサン化合物 (C) による変性物であるチタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) を調製する。

【 0 1 0 8 】

かかるチタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) を調製するにあたり、反応を複合樹脂 (A B) とチタノシロキサン化合物 (C) の両方を溶解する有機溶剤中で行うことが好ましい。使用される有機溶媒の代表的なものとしては、前記重合体 (a) あるいはチタノシロキサン化合物 (C) を調製する際に使用されるものとして前記した各種の有機溶剤がいずれも挙げられる。そして、これらの有機溶剤のうち、重合体 (a) およびチタノシロキサン化合物 (C) のいずれに対しても親和性が高いことから、極性を有する有機溶剤を必須成分として使用することが好ましい。これら極性を有する有機溶剤のなかでも、アルコール類、ケトン類、エステル類がより好ましく、アルコール類が最も好ましい。

【 0 1 0 9 】

次いで、上述のようにして得られるチタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) を水性媒体中に分散して分散体を調製した後、チタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) に含有されるシリコン原子に結合した加水分解性基および / またはシラノール基ならびにチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基を加水分解しさらに縮合させることにより有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得ることができる。但し、チタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) を水に分散させるには、チタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) が中和された酸基を有する変性樹脂であることが必要である。このため、チタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) が酸基のみを有する場合には、酸基の少なくとも一部を塩基性化合物により中和し、中和された酸基を有するチタノシロキサン変性複合樹脂 (A B C) とする必要がある。その際の塩基性化合物の添加量は、重合体セグメント (A) に含有される酸基の量やチタノシロキサン化合物 (C) の変性量等に応じて適宜設定する必要があるが、酸基の1モルに対して概ね0.2 ~ 2.0モル、好ましくは0.3 ~ 1.5モル、特に好ましくは0.5 ~ 1.3モルの塩基性化合物を添加すればよい。

【 0 1 1 0 】

また、複合樹脂 (A B) として、酸基と中和された酸基を併有する重合体を使用する際、チタノシロキサン変性重合体 (A B C) が水に分散するに十分な量の中和された酸基を含有する場合には含有される酸基を中和する必要がない。しかし、チタノシロキサン変性重合体 (A B C) が水に分散するに十分な量の中和された酸基を含有しない場合には、塩基性化合物を添加して含有される酸基の少なくとも一部を中和して中和された酸基の含有量を多くすることにより水分散性を付与する必要がある。

【 0 1 1 1 】

複合樹脂（ＡＢ）とチタノシロキサン化合物（Ｃ）の使用比率は、複合樹脂（ＡＢ）１００重量部に対して、チタノシロキサン化合物（Ｃ）が２～９００重量部であり、好ましくは５～８００重量部であり、特に好ましくは１０～７５０重量部となる割合で、且つ、チタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）に含有されるチタンが酸化チタン換算で０．５～７０重量％であり、好ましくは１～５０重量％であり、特に好ましくは３～４５重量％であることが好ましい。チタンの含有率が上記範囲内であれば、高度の耐曝露汚染性や高度の耐食性を有する機械的物性に優れる硬化物が得られる。

【０１１２】

前記チタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）を水性媒体中に分散するには、例えば、中和された酸基を有するチタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）を水性媒体に投入してもよいし、逆に、中和された酸基を有するチタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）に水性媒体を加えて転相乳化する処方をとってもよい。ここにおいて、水性媒体としては、水単独を使用してもよいし、水と水溶性の有機溶剤との混合物を使用してもよい。

【０１１３】

次に、前記チタノシロキサン変性複合樹脂（ＡＢＣ）の水性分散体に含有されるシリコン原子に結合した加水分解性基および／またはシラノール基ならびにチタン原子に結合したアルコキシ基あるいはシリコン原子に結合したアルコキシ基を加水分解縮合するには、１０～３０程度の室温に、例えば１時間～１ヶ月間程度の間放置してもよいし、また、４０～９０程度の温度に１分間～２４時間程度保持して反応を促進してもよい。

【０１１４】

このようにして、チタン原子とシリコン原子を含有する有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得ることができる。得られた有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、前記重合体（ａ）を溶解するために使用した有機溶剤と、アルコキシ基等の加水分解性基の加水分解縮合により生成したアルコール類を含有する。これらの有機溶剤、アルコール類は、水性分散体中に残留させたままでもよいが、それらの少なくとも一部分を蒸留により除去してそれらの含有率を下げるのが好ましい。

【０１１５】

前記のようにして調製される有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、１０～１０００ｎｍ程度、好ましくは１０～８００ｎｍの平均粒子径を有する。その固形分含有率は、前記重合体（ａ）の種類、重合体（ａ）への酸基および／または中和された酸基の導入量、チタン原子の導入量、前記した有機溶剤の除去量等によって違いはあるが、概ね、１５～５０重量％と高い。このように、固形分含有率を高くできる点が、本発明の有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体の特徴の一つである。また、本発明の有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、貯蔵安定性に優れ、数ヶ月間の室温での貯蔵によっても、著しい粘度変化を起こさない特徴も有している。

【０１１６】

次に、前記のようにして調製される有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体の利用について述べる。この水性分散体中の有機－無機ハイブリッド樹脂は、反応性官能基としてカルボキシル基、チタン原子に結合したアルコキシ基に由来する $Ti-OH$ 基ならびにシリコン原子に結合したアルコキシ基に由来する $Si-OH$ 基を有する。従って、有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体を基材等に塗布して乾燥すると、 $Ti-OC(O)-$ 、 $Ti-O-Ti$ 、 $Ti-O-Si$ 、 $Si-O-Si$ 等の結合を形成して、即ち、自己架橋して硬化物を形成する。

【０１１７】

また、本発明の有機－無機ハイブリッド樹脂水性分散体は、有機－無機ハイブリッド樹脂に含有される官能基と反応する官能基を有する硬化剤（Ｄ）を配合することにより、より硬化性に優れる本発明の硬化性樹脂組成物とすることができる。また、予め、前記重合体（ａ）として酸基、中和された酸基、加水分解性シリル基およびシラノール基以外の官能基、例えば、水酸基、カルボニル基、アルコキシメチルアミド基、ヒドロキシメチルアミド、ケトンカルボニル基等の官能基を有する重合体を用いることにより有機－無機ハイ

ブリッド樹脂中に各種の官能基を導入し、これらの官能基と反応する官能基を有する硬化剤を配合することもできる。

【0118】

有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体と硬化剤 (D) から本発明の硬化性樹脂組成物を調製する際に使用される硬化剤 (D) の代表的なものとしては、シリコン原子に結合した水酸基および / またはシリコン原子に結合した加水分解性基を有する化合物、一分子中にイソシアネート基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物、一分子中にエポキシ基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物、一分子中にアミノ基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物、アミノ樹脂、1級ないしは2級アミド基含有化合物、ポリアジリジン化合物、ポリカーボジイミド化合物、少なくとも2個のカルボン酸無水基を有する化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリヒドラジド化合物などが挙げられ、これらの化合物類は、単独使用であってもよいし、2種以上の併用であってもよい。

10

【0119】

前記した、シリコン原子に結合した水酸基および / またはシリコン原子に結合した加水分解性基を有するシリコン化合物の特に代表的なものとしては、アルコキシシラン化合物 (c-3) の代表的なものとして例示した各種の化合物、それらの加水分解縮合物あるいは部分加水分解縮合物などが挙げられる。

【0120】

20

前記した、一分子中にイソシアネート基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物の具体例としては、3 - イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピル - メチルジメトキシシラン、3 - イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3 - イソシアナートプロピル - メチルジエトキシシラン等のシリコン化合物が挙げられる。

【0121】

前記した、一分子中にエポキシ基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物の具体例としては、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピル - メチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピル - メチルジエトキシシラン等のシリコン化合物；これらのシリコン化合物の1種の部分加水分解縮合により得られる部分加水分解縮合物；またはこれらのシリコン化合物の2種以上の部分加水分解縮合により得られる部分共加水分解縮合物等が挙げられる。

30

【0122】

前記したポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；メタキシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' - テトラメチル - メタキシリレンジイソシアネート等のアラルキレンジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類；前記したような各種のポリイソシアネート類を、多価アルコール類と付加反応させることによって得られるイソシアネート基を有する各種のプレポリマー類；前記したような各種のポリイソシアネート類を環化三量化させることによって得られる、イソシアヌレート環を有する各種のプレポリマー類；前記したような各種のポリイソシアネート類と、水とを反応させることによって得られる、ビウレット構造を有する各種のポリイソシアネート類等が挙げられる。

40

【0123】

前記したブロックポリイソシアネート化合物の具体例としては、前記したような各種のポリイソシアネート化合物を、後記するような各種のブロック剤で以てブロックすることによって得られるブロックポリイソシアネート化合物やイソシアネート基を環化二量化さ

50

せることによって得られるウレトジオン構造を含む化合物等が挙げられる。

【0124】

そして、ブロックポリイソシアネート化合物を調製する際に使用される、ブロック剤の具体例としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、乳酸エステル等のカルビノール基含有化合物；フェノール、サリチル酸エステル、クレゾール等のフェノール性水酸基含有化合物； ϵ -カプロラクタム、2-ピロリドン、アセトアニリド等のアミド化合物；アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン化合物類などが挙げられる。

【0125】

前記したポリエポキシ化合物の具体例としては、エチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、水添ビスフェノールA等の脂肪族または脂環式ポリオール、ポリグリシジルエーテル類；ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の芳香族系ジオールのポリグリシジルエーテル類；前記したような芳香族系ジオール類のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加体等の芳香族系ジオール誘導体類のジグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、プロパントリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族または芳香族ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類；ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の脂環式ポリエポキシ化合物等が挙げられる。

【0126】

ポリシクロカーボネート化合物の具体例としては、前記したような各種のポリエポキシ化合物を、例えば、触媒の存在下に二酸化炭素と反応させることによって、エポキシ基をシクロカーボネート基に変換することにより得られる、5員環シクロカーボネート基を有するポリシクロカーボネート化合物等が挙げられる。

【0127】

ポリオキサゾリン化合物の具体例としては、2,2'-p-フェニレン-ビス(1,3-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレン-ビス(1,3-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレン-ビス(1,3-オキサゾリン)等の低分子量のポリ(1,3-オキサゾリン)化合物；2-イソプロペニル-1,3-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有ビニル系単量体の単独重合体、これと共重合可能なビニル系単量体とを共重合させて得られる、1,3-オキサゾリン基を含有するビニル系重合体などが挙げられる。

【0128】

アミノ樹脂の具体例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、尿素、グリコウリル等のアミノ基含有化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド化合物（ないしはアルデヒド供給物質）と反応させることによって得られるアルキロール基を有するアミノ樹脂；かかるアルキロール基を有するアミノ樹脂を、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級アルコールと反応させて得られるアルコキシアルキル基を有するアミノ樹脂などが挙げられる。

【0129】

ポリヒドラジド化合物の具体例としては、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等のジカルボン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

【0130】

硬化剤(D)を有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体に配合する場合、硬化剤(D)が水溶性であったり、ある程度の親水性を有する場合には、硬化剤(D)が有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の中に、均一に溶解ないしは均一に分散した組成物を得ることが出来る。

【0131】

10

20

30

40

50

しかしながら、硬化剤(D)の親水性が低い場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体と混合しても、硬化剤(D)が均一に溶解ないしは分散した組成物を得ることが出来ない。このような場合には、種々の方法によって、硬化剤(D)中に、親水性基を導入することにより硬化剤(D)の親水性を向上させて、より均一な組成物を得ることが出来る。

【0132】

硬化剤(D)が重合体の場合には、当該硬化剤は、無溶剤液状物、有機溶剤溶液、水溶液または水分散体のいずれの形態であっても使用することができる。そして、硬化剤(D)が、特に、ビニル系重合体である場合には、エマルジョン重合体として使用するのも好適である。

10

【0133】

有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体と硬化剤(D)から本発明の硬化性樹脂組成物を調製する場合の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体と硬化剤(D)の混合比率は、硬化剤(D)の種類に応じて適切に設定する必要がある。

【0134】

硬化剤(D)がシリコン原子に結合した加水分解性基および/またはシラノール基を有する化合物である場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の固形分の100重量部に対して、硬化剤(D)の固形分量が、0.1~200重量部、好ましくは0.5~150重量部、一層好ましくは5~50重量部なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

20

【0135】

前記硬化剤(D)が、一分子中にイソシアネート基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物、ポリイソシアネート化合物あるいはブロックポリイソシアネート化合物である場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の固形分に含まれる、イソシアネート基またはブロックイソシアネート基と反応する官能基の1当量に対して、硬化剤(D)に含まれるイソシアネート基またはブロックイソシアネート基の量が0.1~10当量、好ましくは0.3~5当量、一層好ましくは0.5~2当量なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

【0136】

前記硬化剤(D)が、一分子中にエポキシ基とシリコン原子に結合した加水分解性基を併有する化合物、ポリエポキシ化合物、ポリシクロカーボネート化合物あるいはポリオキサゾリン化合物である場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の固形分中に含まれる、エポキシ基、シクロカーボネート基またはオキサゾリン基と反応する官能基、例えばカルボキシル基、の1当量に対して、硬化剤(D)中に含まれるエポキシ基量、シクロカーボネート基量またはオキサゾリン基量が、0.2~5.0当量なる範囲内、好ましくは0.5~3.0当量なる範囲内、一層好ましくは0.7~2当量なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

30

【0137】

前記硬化剤(D)が、アミノ樹脂である場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の固形分の100重量部に対して、硬化剤(D)の固形分量が、1~200重量部、好ましくは5~150重量部、一層好ましくは10~100重量部なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

40

【0138】

前記硬化剤(D)が、1級ないしは2級アミド基を有する化合物である場合には、有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体に含まれる、1級ないしは2級アミド基と反応する官能基の1当量に対して、硬化剤(D)中に含まれる1級ないしは2級アミド基量が、0.2~5.0当量なる範囲内、好ましくは0.5~3.0当量なる範囲内、一層好ましくは0.7~2当量なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

【0139】

前記硬化剤(D)が、ポリヒドラジド化合物である場合は、有機-無機ハイブリッド樹

50

脂水性分散体の固形分に含有されるケトンあるいはアルデヒドに由来するカルボニル基の1当量に対して、硬化剤(D)中に含まれるヒドラジド基の量が、0.2~5.0当量なる範囲内、好ましくは0.5~3.0当量なる範囲内、一層好ましくは0.7~2当量なる範囲内となるように、硬化剤(D)を配合すればよい。

【0140】

前記のようにして調製される本発明の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいはこの水性分散体と硬化剤(D)を含有する本発明の硬化性樹脂組成物は、着色顔料を含まないクリアーな組成物として使用することが出来るし、また、種々の有機系あるいは無機系の顔料を配合して着色組成物としても使用することが出来る。

【0141】

また、本発明の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物には、さらに、硬化触媒、流動調整剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤または可塑剤などの各種の添加剤類をも配合した形で、種々の用途に供することが出来る。

【0142】

本発明の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物は、塗料、接着剤、繊維処理剤等各種の用途に使用できるが、本発明の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物の特徴が発揮される好ましい用途の一つが塗料用途であり、本発明の塗料は、本発明の有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物を含有してなるものである。

【0143】

かかる有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体あるいは硬化性樹脂組成物を含有する塗料は、各種塗料と同様に各種の用途に使用することができるが、外装材の上塗り用に使用した場合には耐曝露汚染性に極めて優れる特徴を発現するし、金属の直塗り用に使用した場合には極めて耐食性に優れる特徴を発現する。

【0144】

かかる塗料の硬化条件は、前記硬化剤(D)成分の有無、硬化剤(D)を含有する場合にはその種類、硬化触媒の有無、硬化触媒を含有する場合にはその種類と量、等によって異なるが、常温で1~14日間乾燥したり、60~250程度の温度範囲で以て、10秒間~3時間程度、好ましくは20秒間~2時間程度の焼き付けを行なうことによって、極めて実用性の高い硬化塗膜を得ることが出来る。

【0145】

本発明は、前記した塗料が塗装された塗装物をも提供するものであるが、本発明において、被塗物として使用される基材としては、各種のものがあるが、それらのうちでも特に代表的なものとしては、各種の金属基材、無機質基材、プラスチック基材、紙もしくは木質系基材等が挙げられる。

【0146】

かかる各種の基材のうち、金属基材の具体例としては、鉄、ニッケル、クロム、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉛等の金属単体類；ステンレススチール、真鍮等の前記した金属単体類から得られる合金類；亜鉛、ニッケル、クロム等の金属でメッキした鉄等のメッキ処理を施した金属類；前記した金属単体類、合金類あるいはメッキ処理を施した金属等にクロム酸塩処理とか磷酸塩処理等の化成処理を施した金属類等が挙げられる。

【0147】

また、無機質基材としては、セメント系、珪酸カルシウム等の珪酸塩系、石膏系、石綿系、セラミックス系等で代表される無機質の材料を主とするものが挙げられ、その具体例としては、現場施工(湿式)基材として、打放しコンクリート、セメントモルタル、石膏プラスター、ドロマイトプラスター、漆喰等が挙げられ、また、工場生産品(乾式)基材としては、軽量気泡コンクリート(ALC)、ガラス繊維強化の珪酸カルシウム、石膏ボード、タイル等の各種の粘土の焼成物もしくはガラスなどの各種のものが挙げられる。

【0148】

プラスチック基材の具体例としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂の成形品；不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型ポリウレタン、架橋型のアクリル樹脂、架橋型の飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂の成形品等が挙げられる。

【0149】

こうした各種の基材は、用途に応じて、板状、球状、フィルム状、シート状ないしは大型の構築物または複雑な形状の組立物あるいは成形物などのような、各種の形で使用されるものであって、特に制限はない。

10

【0150】

前記したような種々の基材上に、本発明の塗料を塗装し、硬化させることによって、本発明に係る塗装物を得ることが出来る。その際に、(I)当該塗料を、基材に直接、塗装する、(II)予め基材上に下塗り塗料を塗装してから、当該塗料を上塗り塗料として塗装する、(III)基材に下塗り塗料として本発明の塗料を塗装し、次いで別の上塗り塗料を塗装し塗膜を形成させる、等の塗装方法により本発明の塗装物を得ることができる。

【0151】

前記(I)のように、直接塗装する方法で、本発明に係る塗装物を得るには、前記したような種々の基材上に、本発明の塗料を、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、フロー・コーター塗装、ロール・コーター塗装、電着塗装等の塗装方法によって塗装した後、硬化させればよい。

20

【0152】

そして、未硬化の上塗り塗膜で被覆された基材を、常温に1～14日間程度放置したり、60～250℃で、10秒間～3時間程度加熱したりすることによって、耐曝露汚染性、耐食性等に優れた塗膜で被覆された、目的とする塗装物を得ることが出来る。

【0153】

他方、前記(II)の方法で以て、本発明に係る塗装物を得る際に用いられる下塗り塗料としては、種々のものを使用することができ、その代表的なものとしては、水性の溶液型または分散型塗料；有機溶剤系の溶液型または分散型塗料；粉体塗料、無溶剤型液状塗料などが挙げられる。

30

【0154】

こうした下塗り塗料を塗装し、次いで上塗り塗料として本発明の塗料を塗装、硬化して本発明の塗装物を得るには、前記したような塗装方法、各種の乾燥プロセス等を適用すればよい。

【0155】

他方、前記(III)の方法で以て、本発明に係る塗装物を得る際に用いられる上塗り塗料としては、種々のものを使用することができ、その代表的なものとしては、水性の溶液型または分散型塗料；有機溶剤系の溶液型または分散型塗料；粉体塗料、無溶剤型液状塗料などが挙げられる。

40

【0156】

かかる上塗り塗料を使用して本発明に係る塗装物を得るには、先ず、前記(I)の方法で適用される各種の塗装方法により、各種の基材上に本発明の塗料を下塗り塗料として塗装して前記(I)で採用されるような硬化条件で予め硬化させた後、前記した上塗り塗料を塗装して乾燥あるいは硬化させることにより複層塗膜を備えた塗装物を得ることができる。また、基材に本発明の塗料を塗装し本発明の塗料から形成される塗膜が未硬化のまま上塗り塗料として上記の塗料を塗装し上塗り塗膜の乾燥あるいは硬化と同時に下塗り塗膜を硬化させることにより複層塗膜を備えた塗装物を得ることができる。

【0157】

前記のようにして、耐曝露汚染性ならびに耐食性に優れる硬化塗膜で被覆された、本発明に係る塗装物を得ることができるが、かかる塗装物の、より具体的なものとしては、基

50

材として金属基材が使用された自動車、自動二輪車、電車、その他の輸送関連機器類；基材として金属基材あるいはプラスチック基材等が使用された、テレビ、ラジオ、冷蔵庫、洗濯機、クーラー、クーラー室外機、コンピュータ、その他の家電製品類；各種の無機質系の瓦や屋根材、金属製の屋根材、無機質系外壁材、金属製の壁材、太陽電池の保護材、金属製の窓枠、ガラス、金属製あるいは木製のドアまたは内壁材等の建材類；道路標識、ガードレール、橋梁、タンク、煙突、ビルディング等の屋外構築物；ポリエステル樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、フッ素樹脂フィルム等の各種の有機フィルムに塗装した各種の被覆フィルムなどが挙げられるが、本発明に係る塗装物は、こうした用途に、有効に利用することができるものである。

【実施例】

10

【0158】

次に、本発明を、参考例、実施例および比較例により、一層具体的に説明をするが、本発明は、これらの例のみに限定されるものではない。なお、以下において、部および％は、カルボキシル基の中和率を除き、すべて重量基準である。

【0159】

合成例1〔複合樹脂（AB）の調製〕

攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ロートおよび窒素ガス導入口を備えた反応容器に、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル（PNP）81部、イソプロピルアルコール（IPA）360部、フェニルトリメトキシシラン（PTMS）120.8およびジメチルジメトキシシラン（DMDMS）73.1部を仕込み、窒素ガス雰囲気下に 20
攪拌しながら80 に昇温した。次いで、同温度で、メチルメタクリレート（MMA）253.8部、n-ブチルメタクリレート（BMA）207.9部、n-ブチルアクリレート（BA）117.9部、アクリル酸（AA）36部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）18.9部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（TBPO）31.5部およびPNP部31.5部からなる混合物を4時間をかけて滴下した。その後、同温度で2.5時間加熱攪拌を行って重量平均分子量が29,300なるカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体の溶液を得た。次いで、同温度で「フォスレックスA-3」〔堺化学工業（株）製のイソプロピルアシッドフォスフェート〕2部および脱イオン水54.8部の混合物を加えて16時間加熱攪拌を継続してアルコキシシランを加水分解し、さらにアクリル系重合体と縮合 30
させ、不揮発分（NV）が56.3％、溶液酸価が22.3mg KOH/gなるカルボキシル基含有アクリル系重合体セグメントとポリシロキサンセグメントを有する複合樹脂の溶液を得た。以下、この溶液を複合樹脂（AB-1）溶液と略称する。

【0160】

合成例2〔複合樹脂（AB）の調製〕

合成例1と同様の反応容器に、PNP200部、IPA568部、PTMS119.7およびDMDMS72.6部を仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら80 に昇温した。次いで、同温度で、MMA400部、BMA240部、BA280部、AA50部、MPTMS30部、TBPO50部およびIPA50部からなる混合物を5時間かけて滴下した。その後、同温度で2.5時間加熱攪拌を行って重量平均分子量が23,800なる 40
カルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体の溶液を得た。次いで、同温度で「フォスレックスA-3」2部および脱イオン水27.5部からなる混合物を加えて16時間加熱攪拌を継続してアルコキシシランを加水分解し、さらにアクリル系重合体と縮合させ、NVが54.5％、溶液酸価が19.6mg KOH/gなるカルボキシル基含有アクリル系重合体セグメントとポリシロキサンセグメントを有する複合樹脂の溶液を得た。以下、この溶液を複合樹脂（AB-2）溶液と略称する。

【0161】

合成例3〔複合樹脂（AB）の調製〕

合成例1と同様の反応容器に、PNP251.2部、PTMS199.5およびDMDMS120.9部を仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら80 に昇温した。次いで 50

、同温度で、MMA 52.5部、BMA 49.5部、BA 35部、AA 32.9部、MPTMS 5.3部、TBPO 8.8部およびPNP 8.8部からなる混合物を4時間かけて滴下した。その後、同温度で2.5時間加熱撹拌を行って重量平均分子量が19,400なるカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体の溶液を得た。次いで、同温度で「フォスレックスA-3」0.03部および脱イオン水90.7部からなる混合物を加えて16時間加熱撹拌を継続してアルコキシシランを加水分解し、さらにアクリル系重合体と縮合させ、NVが41.2%、溶液酸価が30.7mg KOH/gなるカルボキシル基含有アクリル系重合体セグメントとポリシロキサンセグメントを有する複合樹脂の溶液を得た。以下、この溶液を複合樹脂(A B - 3)溶液と略称する。

【0162】

合成例4〔複合樹脂(A B)の調製〕

合成例1と同様の反応容器に、窒素ガス雰囲気下で「PTMG-650」〔三菱化学(株)製ポリテトラメチレングリコール、水酸基当量325g/当量〕500部、2,2-ジメチロールプロピオン酸51部、イソホロンジイソシアネート307部および酢酸エチル572部を仕込んだ。次いで、撹拌しながら混合物を75℃に昇温して同温度で10時間加熱撹拌させることにより、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの溶液を得た。反応終了後、この溶液を40℃まで降温した。

【0163】

合成例1と同様の反応器に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン92部およびIPA 853部を仕込み、窒素雰囲気下に35℃で撹拌しながら前記ウレタンプレポリマーの溶液の全量を1時間で滴下した。次いで、50℃に昇温し、同温度で2時間加熱撹拌を行ってウレタンプレポリマーのイソシアネート基と3-アミノプロピルトリエトキシシランを反応させて、NVが40.3%、溶液酸価が9.2mg KOH/g、Mwが11,300のカルボキシル基と加水分解性シリル基を有するポリウレタン系重合体の溶液を得た。以下この溶液を重合体溶液(a-4)と略称する。

【0164】

合成例1と同様の反応容器に、重合体溶液(a-4)173.7部を仕込んで撹拌下に55℃に昇温し、減圧下で脱溶剤を行って65.0部の溶剤を留去した。その際内容物の温度は55℃から30℃に低下した。同温度で、残留樹脂溶液にトリエチルアミン3.5部を加えてカルボキシル基の100%を中和した。次いで、メチルトリメトキシシラン(MTMS)の部分加水分解縮合物($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ の含有率:70.0%)28.6部と脱イオン水7.2部を加えて70℃に昇温し、同温度で2.5時間の加熱撹拌を行うことにより、ポリウレタン系重合体に含有されるトリエトキシシリル基とメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物とを共加水分解縮合させて、NVが62.0%なる中和されたカルボキシル基含有ポリウレタン系重合体セグメントとポリシロキサンセグメントを有する複合樹脂の溶液を得た。以下、この溶液を複合樹脂(A B - 4)溶液と略称する。

【0165】

合成例5〔チタノシロキサン化合物(C)の調製〕

合成例1と同様の反応容器に、MTMS 1,090部、B-7〔日本曹達(株)製チタンテトラ-n-ブトキサイドの部分加水分解縮合物(平均約7量体)〕1,601部およびIPA 2,190部を仕込み、窒素雰囲気下で撹拌しながら70℃に昇温した。次いで、同温度で激しく撹拌しながら、脱イオン水144部およびIPA 500部からなる混合物を2時間かけて滴下した後、同温度で4時間加熱撹拌を行った。その後、IPAならびに反応により生成したメタノールとn-ブタノールを減圧下に留去して、1,898部の淡黄色透明の液状生成物を得た。当該液状生成物は、チタン原子に結合したアルコキシならびにシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物である。以下、これをチタノシロキサン化合物(C-1)と略称する。このチタノシロキサン化合物(C-1)に含有されるチタン原子とシリコン原子は、それぞれ、 TiO_2 および $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ に換算して、28.31%および28.25%であった。尚、本合成例に

10

20

30

40

50

において、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比（水／アルコキシ基）は 0.5、アルコキシシラン化合物と水のモル比（アルコキシシラン／水）は 1.0、チタン原子とシリコン原子の原子数比（Ti / Si）は 0.88 であった。

【0166】

合成例 6〔チタノシロキサン化合物（C）の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に、MTMS 2,179 部、B-7 1,601 部および IPA 2,780 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら空冷下に脱イオン水 288 部および IPA 1,000 部からなる混合物を 2 時間をかけて滴下した。この間、発熱により混合物の温度は 20 から 35 まで上昇した。次いで、70 に昇温し、同温度で 4.5 時間加熱攪拌を行った。その後、IPA ならびに反応により生成したメタノールと n-ブタノールを減圧下に留去して、2,749 部の淡黄色透明の液状生成物を得た。当該液状生成物は、チタン原子に結合したアルコキシ基ならびにシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物である。以下、これをチタノシロキサン化合物（C-2）と略称する。このチタノシロキサン化合物（C-2）に含有されるチタン原子とシリコン原子は、それぞれ、 TiO_2 および $CH_3SiO_{1.5}$ に換算して、19.50% および 39.09% であった。尚、本合成例において、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比（水／アルコキシ基）は 1.0、アルコキシシラン化合物と水のモル比（アルコキシシラン／水）は 1.0、チタン原子とシリコン原子の原子数比（Ti / Si）は 0.43 であった。

【0167】

合成例 7〔チタノシロキサン化合物（C）の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に、テトラエトキシシラン 1,667 部、B-7 1,601 部および IPA 2,768 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら空冷下に脱イオン水 144 部および IPA 500 部からなる混合物を 2 時間をかけて滴下した。この間、発熱により混合物の温度は 20 から 35 まで上昇した。次いで、70 に昇温し、同温度で 4.5 時間加熱攪拌を行った。その後、IPA ならびに反応により生成したエタノールと n-ブタノールを減圧下に留去して、2,428 部の淡黄色透明の液状生成物を得た。当該液状生成物は、チタン原子に結合したアルコキシ基ならびにシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物である。以下、これをチタノシロキサン化合物（C-3）と略称する。このチタノシロキサン化合物（C-3）に含有されるチタン原子とシリコン原子は、それぞれ、 TiO_2 および SiO_2 に換算して、22.11% および 19.80% であった。尚、本合成例において、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比（水／アルコキシ基）は 0.5、アルコキシシラン化合物と水のモル比（アルコキシシラン／水）は 1.0、チタン原子とシリコン原子の原子数比（Ti / Si）は 0.87 であった。

【0168】

合成例 8〔チタノシロキサン化合物（C）の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に、MTMS 272.4 部、チタンテトラ-n-ブトキサイド 340.3 部および IPA 432 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら空冷下に脱イオン水 36 部および IPA 180 部からなる混合物を 2 時間をかけて滴下した。この間、発熱により混合物の温度は 27 から 34 まで上昇した。次いで、80 に昇温し、同温度で 5 時間加熱攪拌を行って、チタン原子に結合したアルコキシ基ならびにシリコン原子に結合したアルコキシ基を含有するチタノシロキサン化合物の淡黄色透明溶液を得た。以下、この溶液をチタノシロキサン化合物（C-4）溶液と略称する。このチタノシロキサン化合物（C-4）に含有されるチタン原子とシリコン原子は、それぞれ、 TiO_2 および $CH_3SiO_{1.5}$ に換算して、6.36% および 10.63% であった。尚、本合成例において、水とチタン原子に結合したアルコキシ基のモル比（水／アルコキシ基）は 0.5、アルコキシシラン化合物と水のモル比（アルコキシシラン／水）は 1.0、チタン原子とシリコン原子の原子数比（Ti / Si）は 0.5 であった。

【0169】

実施例 1〔有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に複合樹脂 (A B - 1) 溶液 3 0 8 . 7 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 4 0 に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン 1 1 . 2 部を添加して 1 0 分間攪拌を行った。これにより、複合樹脂 (A B - 1) に含有されるカルボキシル基の 1 0 0 % が中和されて中和されたカルボキシル基 (カルボキシレート基) を含有する複合樹脂の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらチタノシロキサン化合物 (C - 1) 3 4 . 3 部および I P A 5 . 0 部からなる混合物を添加した後、同温度で 2 0 分間攪拌を行った。さらに、同温度で脱イオン水 2 5 0 . 0 部を 1 5 分間をかけて滴下して転相乳化させた後、5 0 に昇温して 3 0 分間攪拌を行って、チタノシロキサン化合物 (C - 1) 中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温 3 5 ~ 5 0 で 1 . 5 時間をかけて、メタノール、I P A、n - ブタノールとともに水の一部を減圧下に留去して N V が 4 1 . 1 %、平均粒子径が 9 0 n m のチタン原子とシリコン原子を含有する有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体 (D s - 1) と略称する。当該分散体 (D s - 1) 中の有機 - 無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は 3 3 . 2 m g K O H / g であり、含有される成分の重量比率は以下の通りであった。

アクリル系重合体 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} : (\text{CH}_3)_2\text{SiO} : \text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 7.5 : 9.3 : 5.3 : 5.2 : 5.2$

【 0 1 7 0 】

尚、分散体 (D s - 1) 調製直後の粘度は、6 5 m P a · s、3 0 で 3 ヶ月貯蔵後の粘度は 6 1 m P a · s であって、貯蔵安定性に優れていた。

【 0 1 7 1 】

実施例 2〔有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に複合樹脂 (A B - 2) 溶液 1 8 8 . 1 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 4 0 に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン 8 . 0 部を添加して 1 0 分間攪拌を行った。これにより、複合樹脂 (A B - 2) に含有されるカルボキシル基の 1 0 0 % が中和されて中和されたカルボキシル基 (カルボキシレート基) を有する複合樹脂の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらチタノシロキサン化合物 (C - 1) 1 8 . 8 部および I P A 5 部からなる混合物を添加した後、同温度で 2 0 分間攪拌を行った。さらに、同温度で脱イオン水 2 2 8 . 0 部を 1 5 分間をかけて滴下して転相乳化させた後、5 5 に昇温して 3 0 分間攪拌を行って、複合樹脂 (A B - 2) 中のアルコキシ基とチタノシロキサン化合物 (C - 1) 中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温 3 5 ~ 5 5 で 1 . 0 時間をかけて、メタノール、I P A、n - ブタノールとともに水の一部を減圧下に留去して N V が 3 4 . 3 %、平均粒子径が 4 2 n m のチタン原子とシリコン原子を含有する有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体 (D s - 2) と略称する。当該分散体 (D s - 2) 中の有機 - 無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は 3 3 . 2 m g K O H / g であり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} : (\text{CH}_3)_2\text{SiO} : \text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 8.1 : 6.3 : 3.6 : 4.5 : 4.5$

【 0 1 7 2 】

尚、分散体 (D s - 2) 調製直後の粘度は 1 6 2 0 m P a · s、3 0 で 3 ヶ月貯蔵後の粘度は 1 5 8 0 m P a · s であって、貯蔵安定性に優れていた。

【 0 1 7 3 】

実施例 3〔有機 - 無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例 1 と同様の反応容器に複合樹脂 (A B - 3) 溶液 8 5 . 5 部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 4 0 に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン 5 . 5 部を添加して 1 0 分間攪拌を行った。これにより、複合樹脂 (A B - 3) に含有さ

10

20

30

40

50

れるカルボキシル基の100%が中和されて中和されたカルボキシル基(カルボキシレート基)を有する複合樹脂の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらチタノシロキサン化合物(C-2)54.7部およびIPA10部からなる混合物を添加した後、同温度で20分間攪拌を行った。さらに、同温度で脱イオン水120.0部を15分間で滴下して転相乳化させた後、50 に昇温して30分間攪拌を行って、チタノシロキサン化合物(C-2)中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温40~50 で1.5時間をかけて、メタノール、IPA、n-ブタノールとともに水の一部分を減圧下に留去してNVが34.9%、平均粒子径が350nmのチタン原子とシリコン原子を含有する有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(Ds-3)と略称する。当該分散体(Ds-3)中の有機-無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は36.6mg KOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体： $\frac{C_6H_5}{O_{1.5}}SiO_{1.5} : (CH_3)_2SiO : TiO_2 : CH_3SiO_{1.5} = 25.0 : 18.6 : 10.7 : 15.2 : 30.5$

【0174】

尚、分散体(Ds-3)調製直後の粘度は125mPa・s、30 で3ヶ月貯蔵後の粘度は135mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0175】

実施例4〔有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例1と同様の反応容器に複合樹脂(AB-1)溶液308.7部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40 に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン9.0部を添加して10分間攪拌を行った。これにより、複合樹脂(AB-1)に含有されるカルボキシル基の80%が中和されてカルボキシル基と中和されたカルボキシル基(カルボキシレート基)を有する複合樹脂の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらチタノシロキサン化合物(C-3)46.3部およびIPA10部からなる混合物を添加した後、同温度で20分間攪拌を行った。さらに、同温度で脱イオン水325.0部を5分間で滴下して転相乳化させた後、60 に昇温して30分間攪拌を行って、チタノシロキサン化合物(C-3)中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温40~60 で1時間をかけて、メタノール、IPA、n-ブタノールとともに水の一部分を減圧下に留去してNVが36.5%、平均粒子径が85nmのチタン原子とシリコン原子を含有する有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(Ds-4)と略称する。当該分散体(Ds-4)中の有機-無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は33.2mg KOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体： $\frac{C_6H_5}{SiO_{1.5}}SiO_{1.5} : (CH_3)_2SiO : TiO_2 : SiO_2 = 75.0 : 9.3 : 5.3 : 5.4 : 4.9$

【0176】

尚、分散体(Ds-4)調製直後の粘度は64mPa・s、30 で3ヶ月貯蔵後の粘度は60mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0177】

実施例5〔有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例1と同様の反応容器に複合樹脂(AB-3)溶液85.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら40 に昇温した。次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン5.5部を添加して10分間攪拌を行った。これにより、複合樹脂(AB-3)に含有されるカルボキシル基の100%が中和されて中和されたカルボキシル基(カルボキシレート基)を有する複合樹脂の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらチタノシロキサン化合物(C-4)185.9部およびIPA10部からなる混合物を添加した後、同温度で20分間攪拌を行った。次いで、反応混合物から加熱攪拌しながら減圧下に100

10

20

30

40

50

部の溶剤を留去した。さらに、反応混合物を40 に保持しながら脱イオン水163.0部を15分間で滴下して転相乳化させた後、60 に昇温して15分間攪拌を行って、チタノシロキサン化合物(C-4)中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温40~60 で30分間をかけて、メタノール、IPA、n-ブタノールとともに水の一部分を減圧下に留去してNVが42.9%、平均粒子径が550nmのチタン原子とシリコン原子を含有する有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(Ds-5)と略称する。当該分散体(Ds-5)中の有機-無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は36.9mg KOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} : (\text{CH}_3)_2\text{SiO} : \text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 25.2 : 18.7 : 10.7 : 17.0 : 28.4$

【0178】

尚、分散体(Ds-5)調製直後の粘度は155mPa・s、30 で3ヶ月貯蔵後の粘度は170mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0179】

比較例1〔比較用アクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

実施例1と同様に複合樹脂溶液(AB-1)に含有されるカルボキシル基の100%を中和して、中和されたカルボキシル基(カルボキシレート基)を含有する複合樹脂の溶液を得た。次いで、同温度で攪拌しながらメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ の含有率70.0%)27.7部を加え、同温度で20分間攪拌を行ってから、同温度で脱イオン水257.0部を攪拌しながら15分間をかけて滴下して転相乳化させた後、60 に昇温して1時間攪拌を行ってメチルトリメトキシシランの部分加水分解縮合物の加水分解縮合を行った。そして、内温40~55 で1.5時間をかけて、メタノール、IPAとともに水の一部分を減圧下に留去してNVが40.5%、平均粒子径が110nmのアクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(RDs-1)と略称する。当該分散体(RDs-1)中のアクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は33.2mg KOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5} : (\text{CH}_3)_2\text{SiO} : \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 75.0 : 9.3 : 5.3 : 10.4$

【0180】

尚、分散体(RDs-1)調製直後の粘度は75mPa・s、30 で3ヶ月貯蔵後の粘度は80mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0181】

比較例2〔比較用アクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体の調製〕

合成例1と同様の反応容器にIPA470部を仕込んで、窒素ガスの通気下に攪拌しながら、80 に昇温した。次いで、同温度で、スチレン100部、MMA300部、BMA334部、BA186部、MPTMS30部、AA50部、IPA450部およびTBPO50部からなる混合物を4時間かけて滴下した。その後、同温度で16時間加熱攪拌して、NVが53.5%、数平均分子量が12,800なる、カルボキシル基とトリメトキシシリル基を含有するアクリル系重合体の溶液を得た。以下、この重合体溶液を重合体溶液(R-2)と略称する。

【0182】

攪拌装置、温度計、コンデンサーおよび滴下ロートを備えた反応容器に、PTMS354部およびIPA365部を仕込んで攪拌しながら80 に昇温した。次いで、同温度で「フスレックスA-3」2.9部と脱イオン水96部の混合物を5分間をかけて滴下し

10

20

30

40

50

、同温度で4時間加熱撹拌を行ってPTMSの加水分解縮合物を調製した。しかるのち、このPTMSの加水分解縮合物に、先に調製した重合体溶液(R-2)1,480部を添加し、80で4時間撹拌を行ってPTMSの加水分解縮合物とアクリル系重合体の縮合物を調製した。

【0183】

次いで、同温度でトリエチルアミン55部と脱イオン水1,485部の混合物を30分間をかけて滴下した後、メタノールおよびIPAを減圧蒸留により留去して、NVが44.9%、平均粒子径が160nmのアクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体を得た。以下、このアクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(RDs-2)と略称する。当該分散体(RDs-2)中のアクリル系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は30.1mgKOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りである。

アクリル系重合体： $C_6H_5SiO_{1.5} = 77.4 : 22.6$

【0184】

実施例6

実施例1で調製した分散体(Ds-1)100部、硬化剤としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)8.6部、造膜助剤としてのPNP8.2部および脱イオン水25.2部を混合してNVが35.5%の硬化性樹脂組成物を調製した。以下、この組成物を組成物(KS-1)と略称する。

【0185】

次いで、調製した組成物(KS-1)を、そのまま塗料として用い、以下のように塗装物を作成した。

【0186】

塗装物の作成に際して、基材として下記の溶融亜鉛メッキ鋼板および白色塗膜被覆鋼板を使用した。

溶融亜鉛メッキ鋼板：クロメート処理した溶融亜鉛メッキ鋼板(サイズ 70×150×0.8mm)

白色塗膜被覆鋼板：アクリル-ウレタン系白色塗料を塗装硬化してなる白色塗膜を有する鋼板(サイズ 70×150×0.8mm)であって、当該白色塗膜が水流下にサンドペーパーで研磨されたもの。

【0187】

溶融亜鉛メッキ鋼板および白色塗膜被覆鋼板のそれぞれに、組成物(KS-1)をバーコーターを使用して乾燥膜厚が2μmになるように塗装した。次いで、これらの塗装板を常温(25)に10日間放置して塗膜を硬化させて溶融亜鉛メッキ鋼板の塗装板(1)と白色塗膜被覆鋼板の塗装板(2)を作成した。これらについて、下記のような耐食性および耐曝露汚染性の評価を行った。評価結果を第1表に示した。

【0188】

耐食性：溶融亜鉛メッキ鋼板の塗装板(1)上の塗膜に、カッターナイフを使用してクロスカットを入れた塗装板を、塩水噴霧試験器にセットして480時間の塩水噴霧試験を行った(JIS K-5400 9.1に基づく試験)。試験終了後、取り出した塗装板を水洗、乾燥の後、カット部分から発生した錆の最大幅(片幅)を測定して耐食性の尺度とした。この値が小さい程耐食性に優れることを示す。

【0189】

耐曝露汚染性：白色塗膜被覆鋼板の塗装板(2)を南面45度に傾斜した曝露架台にセットし、4ヶ月に亘る屋外曝露を行った後、曝露による汚れが付着したままの塗装板のカラーを測定し、曝露開始前の塗装板(2)のカラーとの差(色差 ΔE)を算出した。この値が小さい程、耐曝露汚染性に優れる。

【0190】

実施例7～12

第1表または第2表に記載した比率で各成分を配合して組成物(KS-2)～(KS-

10

20

30

40

50

7) を調製した。次いで、組成物 (KS - 2) ~ (KS - 7) のそれぞれを用いた以外は実施例 6 と同様にして各組成物を溶融亜鉛メッキ鋼板および白色塗膜被覆鋼板のそれぞれに塗装し、第 1 表または第 2 表に記載した条件で塗膜を硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について、それぞれ実施例 6 と同様に耐食性と耐曝露汚染性の評価を行った。評価結果を第 1 表および第 2 表に示した。

【0191】

比較例 3

比較例 1 で調製した分散体 (RDS - 1) 100 部、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS) 8.5 部、造膜助剤としての PNP 8.1 部および脱イオン水 23.4 部から NV が 35.0 % の組成物 (RKS - 1) を調製した。次いで、組成物 (RKS - 1) を使用した以外は実施例 6 と同様にして組成物 (RKS - 1) を溶融亜鉛メッキ鋼板および白色塗膜被覆鋼板のそれぞれに塗装し、常温に 10 日間放置して塗膜を硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について、それぞれ実施例 6 と同様に評価を行った。評価結果を第 3 表に示した。

【0192】

比較例 4

ベース樹脂成分として比較例 2 で調製した分散体 (RDS - 2) 100 部、GPTMS 8.5 部、造膜助剤としてのトリプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル (TPNB) 9.0 部および脱イオン水 35.1 部から NV が 35.0 % の組成物 (RKS - 2) を調製した。次いで、組成物 (RKS - 2) を使用した以外は実施例 6 と同様にして組成物 (RKS - 2) を溶融亜鉛メッキ鋼板および白色塗膜被覆鋼板のそれぞれに塗装し、常温に 10 日間放置して塗膜を硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について、それぞれ実施例 6 と同様に評価を行った。評価結果を第 3 表に示した。

【0193】

【表 1】

第 1 表

項 目		実施例		
		6	7	8
硬化性樹脂組成物の呼称		KS - 1	KS - 2	KS - 3
硬化性樹脂組成物 (部)	分散体 (Ds - 1)	100		
	分散体 (Ds - 2)		100	
	分散体 (Ds - 3)			100
	GPTMS	8.6		8.1
	WS - 500		11.2	
	PNP	8.2	6.8	
	TPNB			7.0
	脱イオン水	25.2		7.8
硬化性樹脂組成物の不揮発分 (%)		35.0	32.9	35.0
硬化条件		常温 / 10 日間	120℃ / 30 分間	常温 / 10 日間
耐食性 錆幅 (mm)		1.3	1.2	0.2
耐曝露汚染性 ΔE 値		2.0	1.8	1.3

【0194】

第 2 表

項 目		実施例		
		9	10	11
硬化性樹脂組成物の呼称		K S - 4	K S - 5	K S - 6
硬化性樹脂組成物 (部)	分散体 (D s - 4)	100		
	分散体 (D s - 5)		100	100
	G P T M S	7.7	10.0	
	E X - 614B			4.9
	P N P	7.3		
	T P N B		8.6	8.6
脱イオン水		1.9	32.5	23.1
硬化性樹脂組成物の不揮発分 (%)		35.0	35.0	35.0
硬化条件		常温／ 10日間	常温／ 10日間	常温／ 10日間
耐食性 錆幅 (mm)		1.0	0.2	0.4
耐曝露汚染性 ΔE 値		2.0	1.1	1.3

10

【0195】

第 3 表

項 目		実施例	比較例	
		12	3	4
硬化性樹脂組成物の呼称		K S - 7	R K S - 1	R K S - 2
硬化性樹脂組成物 (部)	分散体 (D s - 5)	100		
	分散体 (R D s - 1)		100	
	分散体 (R D s - 2)			100
	G P T M S		8.5	8.5
	P N P		8.1	
	T P N B	8.6		9.0
	脱イオン水	14.0	23.4	35.1
硬化性樹脂組成物の不揮発分 (%)		35.0	35.0	35.0
硬化条件		140℃／ 20分間	常温／ 10日間	常温／ 10日間
耐食性 錆幅 (mm)		0.6	5.5	7.0
耐曝露汚染性 ΔE 値		1.5	4.5	5.0

20

30

【0196】

前記第 1 表～第 3 表の脚注

「G P T M S」：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

「E X - 614B」：ナガセケムテックス(株)製デナコール E X - 614B〔ソルビトールポリグリシジルエーテル(エポキシ当量 174 g / e q)〕

40

「P N P」：プロピレングリコールモノ-プロピルエーテル

「T P N B」：トリプロピレングリコールモノ-ブチルエーテル

「W S - 500」：日本触媒(株)製エポクロス W S - 500〔オキサゾリン基含有水溶性樹脂(オキサゾリン当量：樹脂固形分 220 g / e q、不揮発分：40%)〕

【0197】

実施例 13

合成例 1 と同様の反応容器に複合樹脂 (A B - 4) 溶液 148.0 部を仕込み、窒素雰囲気下で撹拌しながら 40 に昇温した。次いで、同温度で撹拌しながらチタノシロキサン化合物 (C - 1) 17.7 部および I P A 12.5 部からなる混合物を添加した後、同温度で 10 分間撹拌を行った。さらに、同温度で脱イオン水 291.0 部を 15 分間をか

50

けて滴下して転相乳化させた後、同温度で30分間攪拌を行って、チタノシロキサン化合物(C-1)中のチタン原子に結合したアルコキシ基およびシリコン原子に結合したアルコキシ基の加水分解縮合を行った。そして、内温40～60で1時間をかけて、メタノール、IPA、n-ブタノールとともに水の一部分を減圧下に留去してNVが26.0%、平均粒子径が360nmのチタン原子とシリコン原子を含有する有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を得た。この有機-無機ハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(Ds-6)と略称する。当該分散体(Ds-6)中の有機-無機ハイブリッド樹脂の固形分酸価計算値は16.0mg KOH/gであり、含有される成分の重量比率は以下の通りであった。

ポリウレタン系重合体： $\text{PhSiO}_{1.5} : \text{TiO}_2 : \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 75.0 : 5.0 : 25.0$ 10

【0198】

尚、分散体(Ds-6)調製直後の粘度は410mPa・s、30で3ヶ月貯蔵後の粘度は390mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0199】

比較例5

合成例1と同様の反応容器に重合体溶液(a-4)173.7部を仕込み、攪拌しながら60に昇温した後、減圧下に溶剤26.0部を留去した。次いで、50で攪拌しながらトリエチルアミン2.88部を添加して10分間攪拌を行った。これにより、重合体溶液(a-4)に含有されるカルボキシル基の100%が中和されて中和されたカルボキシル基(カルボキシレート基)と加水分解性シリル基を併有する重合体の溶液が得られた。次いで、同温度で攪拌しながらMTMSの部分加水分解縮合物($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ の含有率70.0%)42.9部と脱イオン水15.0部を添加した後、70に昇温し同温度で3.5時間の加熱攪拌を行って加水分解性シリル基の加水分解縮合を行った。次いで、同温度で脱イオン水160.0部を10分間をかけて攪拌しながら滴下して転相乳化させた後、内温50～60で1.0時間をかけて、生成したメタノールと溶剤の一部分を減圧下に留去して、NVが31.7%、平均粒子径が70nmのポリウレタン系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体を得た。このポリウレタン系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂水性分散体を分散体(RDs-3)と略称する。当該ポリウレタン系重合体-ポリシロキサンハイブリッド樹脂の固形分酸価の計算値は16.0mg 20

ポリウレタン系重合体： $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5} = 70.0 : 30.0$

【0200】

尚、分散体(RDs-3)調製直後の粘度は139mPa・s、30で3ヶ月貯蔵後の粘度は143mPa・sであって、貯蔵安定性に優れていた。

【0201】

実施例14

実施例13で調製した分散体(Ds-6)100部および造膜助剤としてのPNP5.2部を混合してNVが24.7%の硬化性組成物を調製した。以下、この組成物を組成物(KS-8)と略称する。 40

【0202】

次いで、組成物(KS-8)を用いた以外は実施例6と同様にして組成物(KS-8)を塗装し、常温(25)に10日間放置して硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について塩水噴霧試験の試験時間を600時間に変更する以外は実施例6と同様に評価を行った。評価結果を第4表に示した。

【0203】

実施例15

実施例13で調製した分散体(Ds-6)100部、硬化剤としてのGPTMS2.6部および造膜助剤としてのPNP5.2部を混合してNVが26.5%の硬化性組成物を調製した。以下、この組成物を組成物(KS-9)と略称する。 50

【 0 2 0 4 】

次いで、組成物（ K S - 9 ）を用いた以外は実施例 6 と同様にして組成物（ K S - 9 ）を塗装し、常温（ 2 5 ）に 1 0 日間放置して硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について塩水噴霧試験の試験時間を 6 0 0 時間に変更する以外は実施例 6 と同様に評価を行った。評価結果を第 4 表に示した。

【 0 2 0 5 】

比較例 6

比較例 5 で調製した分散体（ R D s - 3 ） 1 0 0 部および造膜助剤としての P N P 6 . 3 部を混合して N V が 2 9 . 8 % の硬化性組成物を調製した。以下、この組成物を組成物（ R K S - 3 ）と略称する。

10

【 0 2 0 6 】

次いで、組成物（ R K S - 3 ）を用いた以外は実施例 6 と同様にして組成物（ R K S - 3 ）を塗装し、常温（ 2 5 ）に 1 0 日間放置して硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について塩水噴霧試験の試験時間を 6 0 0 時間に変更する以外は実施例 6 と同様に評価を行った。評価結果を第 5 表に示した。

【 0 2 0 7 】

比較例 7

比較例 5 で調製した分散体（ R D s - 3 ） 1 0 0 部、硬化剤としての G P T M S 3 . 2 部および造膜助剤としての P N P 6 . 3 部を混合して N V が 3 1 . 9 % の硬化性組成物を調製した。以下、この組成物を組成物（ R K S - 4 ）と略称する。

20

【 0 2 0 8 】

次いで、組成物（ R K S - 4 ）を用いた以外は実施例 6 と同様にして組成物（ R K S - 4 ）を塗装し、常温（ 2 5 ）に 1 0 日間放置して硬化させて塗装板を作成した。得られた塗装板について塩水噴霧試験の試験時間を 6 0 0 時間に変更する以外は実施例 6 と同様に評価を行った。評価結果を第 5 表に示した。

【 0 2 0 9 】

第 4 表

項 目		実 施 例	
		1 4	1 5
硬化性樹脂組成物の呼称		K S - 8	K S - 9
硬化性樹脂組成物 (部)	分散体 (D s - 8)	1 0 0	
	分散体 (D s - 9)		1 0 0
	G P T M S		2 . 6
	P N P	5 . 2	5 . 2
硬化性樹脂組成物の不揮発分 (%)		2 4 . 7	2 6 . 5
硬化条件		常温 / 1 0 日間	常温 / 1 0 日間
耐食性 錆幅 (m m)		0 . 2	0 . 4
耐曝露汚染性 Δ E 値		3 . 5	2 . 5

30

40

【 0 2 1 0 】

第 5 表

項 目		比 較 例	
		6	7
硬化性樹脂組成物の呼称		R K S - 3	R K S - 4
硬化性樹脂組成物 (部)	分散体 (R D s - 3)	1 0 0	1 0 0
	G P T M S		3 . 2
	P N P	6 . 3	6 . 3
硬化性樹脂組成物の不揮発分 (%)		2 9 . 8	3 1 . 9
硬化条件		常温／ 1 0 日 間	常温／ 1 0 日 間
耐食性 錆幅 (m m)		5 . 2	5 . 0
耐曝露汚染性 Δ E 値		8 . 1	6 . 1

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-279408(JP,A)
特開平09-157396(JP,A)
特開平10-036514(JP,A)
特開平03-190931(JP,A)
特開平09-113704(JP,A)
特開平03-008729(JP,A)
特開平09-176252(JP,A)
特開平10-036515(JP,A)
特開平10-204182(JP,A)
特開昭63-056529(JP,A)
特開2009-035711(JP,A)
特開2008-297517(JP,A)
特開2005-336437(JP,A)
特開2006-193700(JP,A)
特開2000-109631(JP,A)
特開2005-179661(JP,A)
特開2006-152144(JP,A)
特開2003-026927(JP,A)
特開2006-282755(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
C08G 79/00 - 79/14
C09D 1/00 - 201/10
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)