

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143413 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 157/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003801
- (22) 国際出願日: 2010年6月8日(08.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-137288 2009年6月8日(08.06.2009) JP
特願 2009-137291 2009年6月8日(08.06.2009) JP
特願 2009-263122 2009年11月18日(18.11.2009) JP
特願 2009-263123 2009年11月18日(18.11.2009) JP
特願 2010-064622 2010年3月19日(19.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原口辰介 (HARAGUCHI, Shinsuke) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 田中基巳 (TANAKA, Motomi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 中村淳一 (NAKA-MURA, Junichi) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 夏井大助 (NAT-

SUI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-BASED COATING MATERIAL AND COATED ARTICLES

(54) 発明の名称: 水性被覆材および塗装物

(57) Abstract: Provided is a water-based coating material which comprises a polymer (I), colloidal silica (II), and a nonionic surfactant (III) having an HLB of 16 or more, wherein the polymer (I) is a polymer obtained by copolymerizing a monomer mixture (M) containing 0.2 to 10mass% of a monomer (a) having two or more radical-polymerizable groups; the content of the colloidal silica (II) in terms of solid matter is 0.1 to 20 parts by mass per 100 parts by mass of the polymer (I); and the content of the non-ionic surfactant (III) is 0.01 to 10 parts by mass per 100 parts by mass of the polymer (I). Also provided are articles coated with the water-based coating material. The water-based coating material exhibits a small water contact angle and therefore can develop stain resistance and weather resistance.

(57) 要約: 本発明は、重合体 (I) と、コロイダルシリカ (II) と、HLBが16以上のノニオン系界面活性剤 (III) とを含む水性被覆材であって、前記重合体 (I) が、ラジカル重合性基を2つ以上有する単量体 (a) を0.2~10質量%含む単量体混合物 (M) を共重合して得られる重合体であり、前記コロイダルシリカ (II) の固形分含有量が、前記重合体 (I) 100質量部に対して0.1~20質量部であり、そして前記ノニオン系界面活性剤 (III) の含有量が、前記重合体 (I) 100質量部に対して0.01~10質量部である前記水性被覆材、およびその水性被覆材が塗布された塗装物に関する。本発明によれば、水接触角を小さくすることによって耐汚染性および耐候性を発現できる水性被覆材、および塗装物を提供することができる。

WO 2010/143413 A1

明 細 書

発明の名称： 水性被覆材および塗装物

技術分野

[0001] 本発明は、水性被覆材および塗装物に関する。

本願は、２００９年６月８日に日本に出願された特願２００９－１３７２８８号、２００９年６月８日に日本に出願された特願２００９－１３７２９１号、２００９年１１月１８日に日本に出願された特願２００９－２６３１２２号、２００９年１１月１８日に日本に出願された特願２００９－２６３１２３号、および２０１０年３月１９日に日本に出願された特願２０１０－０６４６２２号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、塗料分野においては、環境保全、安全衛生の面から、有機溶剤系塗料から水性塗料への変換が図られている。しかし、水性塗料は有機溶剤系塗料に比べて耐候性、耐水性および耐汚染性の塗膜性能が低いため、これらの課題の解決を目的とした水性塗料の開発が行われている。

例えば、特許文献１には、最低造膜温度が１５℃以上のアクリル系樹脂エマルションとコロイダルシリカを含む低汚染性の水性被覆材が開示されている。

また、特許文献２には、架橋構造を有するアクリル系樹脂の水性エマルジョン中で、ノニオン系界面活性剤を用いて、加水分解性シリル基含有単量体を重合して得られる水性エマルションとコロイダルシリカを含む水性被覆材が開示されている。

さらに、特許文献３には、ラジカル重合性基を２つ以上有する単量体を共重合したアクリル系重合体とコロイダルシリカとノニオン系界面活性剤を含む水性被覆材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平 1 1－1 1 6 8 8 5号公報

特許文献2：特開 2 0 0 4－6 7 7 4 9号公報

特許文献3：国際公開第 0 5／0 7 5 5 8 3号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献 1 に記載の水性被覆材は、配合するコロイダルシリカの量が多いため、得られた塗膜の耐候性が不十分であった。

また、特許文献 2 に記載の水性被覆材は、ノニオン系界面活性剤の親水性が低いため（HLB が 1 6 未満）、得られた塗膜の耐汚染性および耐候性が不十分であった。

特許文献 3 に記載の水性被覆材は、塗膜を構成する重合体は、ラジカル重合性基を 2 つ以上有する単量体の共重合量が少なく、耐汚染性および耐候性が十分ではなかった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の要旨は、重合体（I）と、コロイダルシリカ（II）と、HLB が 1 6 以上のノニオン系界面活性剤（III）とを含む水性被覆材であって、前記重合体（I）が、ラジカル重合性基を 2 つ以上有する単量体（a）を 0. 2 ～ 1 0 質量%含む単量体混合物（M）を共重合して得られる重合体であり、前記コロイダルシリカ（II）の固形分含有量が、前記重合体（I）1 0 0 質量部に対して 0. 1 ～ 2 0 質量部であり、そして前記ノニオン系界面活性剤（III）の含有量が、前記重合体（I）1 0 0 質量部に対して 0. 0 1 ～ 1 0 質量部である前記水性被覆材にある。

発明の効果

[0006] 本発明の水性被覆材から得られる塗膜は、優れた耐汚染性、耐候性、貯蔵安定性および耐ブリストア性を有する。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の水性被覆材は、重合体（I）と、コロイダルシリカ（II）とH

L Bが16以上のノニオン系界面活性剤（I I I）を含むものである。

[0008] 重合体（I）は、ラジカル重合性基を2つ以上有する単量体（a）を、0.2～10質量%含む単量体混合物（M）を共重合して得られる重合体である。

単量体混合物（M）中の前記単量体（a）の含有量が、0.2質量%未満の場合、本発明の水性被覆材より得られる塗膜の耐汚染性および耐候性が不十分となる。

また、単量体（a）の含有量が10質量%を超える場合、本発明の水性被覆材より得られる塗膜の耐候性が不十分となる。

なお、単量体（a）の含有量は、耐汚染性、耐候性の点から0.4質量%以上が好ましく、耐候性の点から3質量%以下が好ましい。

[0009] 単量体（a）の具体例としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ（メタ）アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-（アクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-（アクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルにヒドロキシ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）ア

クリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート等のジオールと（メタ）アクリル酸のジエステル化合物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1分子当たり3個以上の水酸基を有する化合物と（メタ）アクリル酸のポリエステル化合物；アリル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリル（イソ）シアヌレート、イソ（テレ）フタル酸ジアリル、イソシアヌル酸ジアリル、マレイン酸ジアリルトリス（2-アクリロイルオキシエチレン）イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレートが挙げられる。

また、アリル基を2つ以上有する単量体を使用することで、得られる塗膜の耐汚染性、耐候性および耐ブリスター性がより向上する。中でも、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、イソ（テレ）フタル酸ジアリル、イソシアヌル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル等が好ましく、アリル基を3つ有するトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートがより好ましい。

単量体（a）は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0010] 単量体混合物（M）に含まれる、単量体（a）以外の単量体は、単量体混合物（M）中、90～99.8質量%含まれる。好ましくは97～99.6質量%である。単量体混合物（M）に含まれる、単量体（a）以外の単量体としては、

例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、グリシ

ジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等の炭素原子数1～18のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート類； γ -（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、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート等の末端ヒドロキシ型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体；メトキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート等のアルキル基末端型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル；グリシジル（メタ）アクリレート等のオキシラン基含有ラジカル重合性単量体；1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル（メタ）アクリレート、2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル（メタ）アクリレート等の光安定化作用を有する（メタ）アクリレート；2-[2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等の紫外線吸収性成分を有する（メタ）アクリレート；2-アミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有ラジカル重合性単量体；ジ（メタ）アクリル酸亜鉛等の金属含有ラジカル重合性単量体；（メタ）アクリロニトリル、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート等の他の（メタ）アクリル系単量体；スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルアルキルケトン等のカルボニル基および／またはアルデヒド基含有エチレン性不飽和単量体；1, 3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系単量体；酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等のラジカル重合性単量体が挙げられる。

[0011] さらに本発明では、重合体（I）が、0.1～9質量%のアクリル酸を含む単量体混合物（M）を共重合し、その場合は重合体（I）の平均粒子径が80～140nmとすることが好ましい。

アクリル酸を共重合し、さらにその場合において重合体（I）の平均粒子径を80～140nmとすることにより、水性被覆材の乾燥工程において、コロイダルシリカを塗膜の表面に偏在化させやすくなり、耐汚染性、耐候性および耐ブリスターが向上する。

アクリル酸の含有量が0.1質量%以上であれば、耐汚染性が向上しやすく、9質量%以下であれば、塗膜の耐候性が向上しやすい。

0.1～9質量%のアクリル酸を含む単量体混合物（M）を共重合した場合、重合体（I）の平均粒子径が80nm以上であれば、耐汚染性が向上しやすく、平均粒子径が140nm以下であれば、塗膜の耐候性、耐ブリスター性、および耐凍害性が向上しやすい。より好ましくは、100～130nmである。

なお、重合体（I）の平均粒子径は、動的光散乱法により検出された微粒子に起因する散乱強度分布を正規分布に当てはめて平均粒子径を算出するキュムラント解析法により求める。この測定は濃厚系粒径アナライザーFPA R-1000（塚電子（株）製）を用い、付属のソフトウェアにより解析処理することで算出する。

また、単量体混合物（M）には、得られる塗膜の耐ブリスター性と耐候性が向上する点から、*t*-ブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレートが5～70質量%含まれていることが好ましい。

[0012] さらに本発明では、単量体混合物（M）に、カルボニル基および／またはアルデヒド基含有エチレン性不飽和単量体を含むことが好ましい。カルボニル基および／またはアルデヒド基含有エチレン性不飽和単量体としては、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、炭素数4～7個のビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、（メタ）アクリルオキシアルキルプロパナール、（メタ）アクリルアミド

、ピバリンアルデヒド、ジアセトン（メタ）アクリレート、アセトニルアクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

カルボニル基および／またはアルデヒド基含有エチレン性不飽和単量体を共重合した重合体（I）を含む本発明の水性被覆材に、分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を有する有機ヒドラジン化合物（以下、「ヒドラジン化合物」という。）を配合し塗料化すると、重合体（I）中のカルボニル基と、ヒドラジン化合物のヒドラジノ基との間で架橋反応が進行し、塗膜の耐候性、耐汚染性および耐ブリストア性が向上する。

[0013] カルボニル基および／またはアルデヒド基含有エチレン性不飽和単量体の含有量は、単量体混合物（M）中に0.2～10質量%であることが好ましい。

また、ヒドラジン化合物としては、例えば、エチレンー1,2-ジヒドラジン、プロピレンー1,3-ジヒドラジン、ブチレンー1,4-ジヒドラジン、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等の炭素数が2～15のジカルボン酸のジヒドラジドや、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-イソプロピルヒダントイン、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチル）-5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントイン、1-ヒドラジノカルボエチル-3-ヒドラジノカルボイソプロピル-5-（2-メチルメルカプトエチル）ヒダントイン等のヒダントイン骨格を有する化合物が挙げられる。

ヒドラジン化合物は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記単量体とヒドラジン化合物の比率は、単量体混合物（M）中に含まれる前記単量体のモル数を（P）、重合体（I）の分散液に配合されるヒドラジン化合物のヒドラジノ基のモル数を（Q）としたとき、比率（P）／（Q）を0.1～10とすることが好ましく、0.8～2とすることがより好ましい。（P）／（Q）が0.1以上であれば、未反応のヒ

ドラジン化合物による塗膜の耐ブリスター性の低下を抑制しやすい。(P) / (Q) が 10 以下であれば、塗膜の耐ブロッキング性、耐ブリスター性、耐候性、耐汚染性および耐溶剤性が向上する。

[0014] さらに本発明では、単量体混合物 (M) が、単量体 (a) を含む単量体混合物 (m1) と単量体 (a) を含まない単量体混合物 (m2) を含み、重合体 (I) が、単量体混合物 (m1) を重合した後に、単量体混合物 (m2) を重合させたものであり、単量体混合物 (m2) から構成される重合体のフォックスの式から計算されるガラス転移温度が 20℃以上であることが好ましい。

単量体混合物 (m2) から構成される重合体のガラス転移温度を 20℃以上とすることにより、水性被覆材の貯蔵安定性が向上する。

また本発明では、単量体混合物 (M) が、前記単量体 (a) を含む単量体混合物 (m1) と単量体 (a) を含まない単量体混合物 (m2) を含み、重合体 (I) が、単量体混合物 (m1) を重合した後に、単量体混合物 (m2) を重合させたものであり、単量体混合物 (m1) 中の、単量体 (a) 以外の単量体混合物から構成される重合体のフォックスの式から計算されるガラス転移温度が 60℃以下であることが好ましい。

前記単量体混合物 (m1) 中の、単量体 (a) 以外の単量体混合物から構成される重合体のガラス転移温度が 60℃以下とすることで、耐ブリスター性および耐候性が向上する。

なお、ガラス転移温度はポリマーハンドブック [Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989] に記載されている値を用い、下記式 (1) のフォックスの式により求められる値をいう。

$$1 / (273 + T_g) = \sum (W_i / (273 + T_{g_i})) \quad (1)$$

式中、 W_i は単量体 i の質量分率、 T_{g_i} は単量体 i の単独重合体の T_g (°C) を示す。

[0015] また本発明の水性被覆材は、コロイダルシリカ (II) を含むことが必要

である。

コロイダルシリカ（I I）は、本発明の水性被覆材から得られる塗膜に親水性付与し、それにより耐汚染性を向上させる。さらに、得られる塗膜の硬さ、耐候性も向上させる。

コロイダルシリカ（I I）は市販品を使用することができ、水を分散媒にしたものであっても有機溶剤を分散媒としたものであってもよい。

コロイダルシリカ（I I）としては、例えば、酸性を示す水性コロイダルシリカ、アルカリ性を示す水性コロイダルシリカ、カチオン性コロイダルシリカが挙げられる。

酸性を示す水性コロイダルシリカとしては、例えば、商品名：スノーテックスO（ SiO_2 固形分20%、日産化学工業（株）製）が挙げられる。

アルカリ性を示す水性コロイダルシリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製の商品名：スノーテックスXS（ SiO_2 固形分20%）、スノーテックスNXS（ SiO_2 固形分20%）、スノーテックスN（ SiO_2 固形分20%）、スノーテックスS（ SiO_2 固形分30%）、スノーテックスNS（ SiO_2 固形分20%）等が挙げられる。

カチオン性コロイダルシリカとしては、例えば、スノーテックスAK（日産化学工業（株）製、 SiO_2 固形分19%）が挙げられる。

これらのコロイダルシリカは、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

水性被覆材中のコロイダルシリカ（I I）の含有量は、重合体（I）100質量部に対して、固形分含有量で0.1～20質量部であり、0.5～18質量部であることが好ましく、更に好ましくは1～10質量部である。コロイダルシリカ（I I）の含有量が0.1質量部以上であれば、得られる塗膜の耐汚染性、耐汚染性が向上する。また、コロイダルシリカ（I I）の前記含有量が20質量部以下であれば、形成される塗膜の透明性、耐候性、耐ブリストアー性、および耐凍害性を低下させることなく、塗膜の耐汚染性を向上させることができる。

また、コロイダルシリカ（I I）の平均粒子径は、1～60 nmであることが好ましく、40 nm未満であることがより好ましく、20 nm未満であることがさらに好ましい。平均粒子径が60 nm以下であれば、水性被覆材の乾燥工程においてコロイダルシリカ（I I）が塗膜表層に偏在化し耐汚染性が向上しやすくなる。

[0016] さらに本発明の水性被覆材は、HLBが16以上のノニオン系界面活性剤（I I I）を含むことが必要である。HLBが16以上のノニオン系界面活性剤（I I I）を含むことにより、得られる塗膜の耐汚染性が向上する。

HLB（Hydrophile-Lipophile Balance）とは、親水親油バランスのことであり、下記式（2）から求められるグリフィン法（全訂版 新・界面活性剤入門、p 128）により算出した値である。非イオン界面活性剤のHLB＝（親水基部分の分子量／界面活性剤の分子量）×20 （2）

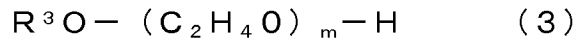
HLBは、好ましくは17以上であり、18以上であると得られる塗膜表面の親水性がさらに高くなるため、より好ましい。

HLBが16以上のノニオン系界面活性剤（I I I）としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレンアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン誘導体、ポリオキシアルキレンアリールエーテルのホルマリン縮合物、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルのホルマリン縮合物が挙げられる。中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが特に好ましい。

ノニオン系界面活性剤（I I I）におけるポリオキシアルキレンアルキルエーテルのアルキル部は、例えば、炭素原子数1～36の直鎖型もしくは分岐型アルキル基が挙げられる。また、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのポリオキシアルキレン部は、特に優れた親水性と制電性を有する塗膜が得られる点から、ポリオキシエチレンであることが好ましい。また、ポリオキシエチレンの繰り返し単位数は、特に優れた親水性と制電性を有する塗膜

が得られる点から、30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましい。

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのノニオン系界面活性剤のうち、特に好ましいのは下記式(3)で表される界面活性剤である。



(ただし、mは0または正の整数であり、 R^3 は炭素原子数1~36の直鎖型もしくは分岐型アルキル基である。)

式(3)で表されるノニオン系界面活性剤(III)の具体例としては、例えば、エマルゲン1150S-60(商品名、花王(株)製、 R^3 :主に炭素原子数11のアルキル基、 $m=50$ 、HLB=18.5)、エマルゲン1135S-70(商品名、花王(株)製、 R^3 :主に炭素原子数11のアルキル基、 $m=35$ 、HLB=17.9)、等が挙げられる。

水性被覆材中のノニオン系界面活性剤(III)の含有量は、重合体(I)100質量部に対して、0.01~10質量部であり、0.1~8質量部であることが好ましく、0.3~5質量部であることがより好ましい。さらに好ましくは0.5~2質量部である。ノニオン系界面活性剤(III)の前記含有量が0.01質量部以上であれば、得られる塗膜の耐汚染性、水性被覆材の塗料化配合時の安定性および貯蔵安定性が向上する。また、ノニオン系界面活性剤(III)の含有量が10質量部以下であれば、得られる塗膜の耐ブリストー性を損なうことなく、塗膜の耐汚染性、水性被覆材の塗料化配合時の安定性および貯蔵安定性が向上する。

[0017] 本発明の水性被覆材は、さらにアニオン系界面活性剤(IV)を含んでもよい。

アニオン系界面活性剤(IV)は、ノニオン系界面活性剤(III)と併用することによりコロイダルシリカ(II)を偏在化させることができるため、塗膜の耐汚染性が向上しやすくなる。

アニオン系界面活性剤(IV)としては、ポリオキシアルキレンアリールエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアリールエーテルの燐酸

エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルの硫酸エステル塩およびポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルの燐酸エステル塩からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の界面活性剤が挙げられる。なお、前述の硫酸エステル塩にはホルマリン縮合物も含む。

また、燐酸構造を有するアニオン系界面活性剤を用いると耐ブリストア性および耐候性が向上するためより好ましい。

[0018] 本発明の水性被覆材には、コーティング材料として優れた性能を発現させる点から、各種顔料、消泡剤、顔料分散剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、防腐剤、可塑剤、造膜助剤等の各種添加剤が含まれていてよく、さらにポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂等の他のエマルジョン樹脂、水溶性樹脂、粘性制御剤、メラミン類、イソシアネート類等の硬化剤が混合されていてもよい。

造膜助剤としては、水性塗料に通常用いられているものが使用でき、例えば、炭素原子数 5 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状の脂肪族アルコール類；芳香族基を含有するアルコール類；一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_p-\text{R}^4$ （ここにおいて、 R^4 は炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖または分岐状のアルキル基であり、 X は水素原子またはメチル基であり、 p は 5 以下の整数である。）で表される（ポリ）エチレングリコールまたは（ポリ）プロピレングリコール等のモノエーテル類；一般式 $\text{R}^5\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_q-\text{R}^6$ （ここにおいて、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖または分岐状のアルキル基であり、 X は水素原子またはメチル基であり、 q は 5 以下の整数である。）で表される（ポリ）エチレングリコールエーテルエステルまたは（ポリ）プロピレングリコールエーテルエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールのモノまたはジイソブチレート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノールアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール

、3-メチルー3-メトキシブタノールアセテート等が挙げられる。

[0019] 次に、本発明の水性被覆材の製造方法の一例について説明する。

本発明の水性被覆材は、重合体（I）の分散液と、コロイダルシリカ（II）とHLBが16以上のノニオン系界面活性剤（III）を混合することによって得られる。

重合体（I）は、単量体混合物（M）を公知の方法で乳化重合させることで得られる。

開始剤としては、一般的にラジカル重合に使用されるものが使用可能であり、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、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（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等の油溶性アゾ化合物類；2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-〔1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-〔2-（1-ヒドロキシエチル）〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-〔2-（1-ヒドロキシブチル）〕プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-（5-メチルー2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕およびその塩類、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕およびその塩類、2, 2'-アゾビス〔2-（3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル）プロパン〕およびその塩類、2, 2'-アゾビス（1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン）およびその塩類、2, 2'-アゾビス〔2-〔1-（2-ヒドロキシエチル）-2-イミダゾリン-2-イル〕プロパン〕およびその塩類、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）およびその塩類、2, 2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕およびその塩類等の水溶性アゾ化合物；過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチ

ルハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物類が挙げられる。

これらの開始剤は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

また、重合速度の促進、および70℃以下での低温の重合が望まれる場合は、10時間半減期温度が70℃以下である2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]およびその塩類等の水溶性アゾ化合物、もしくは重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いることが好ましい。

また、水性被覆材および塗料の貯蔵安定性の点からは、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類と硫酸第一鉄、アスコルビン酸塩等の還元剤の組み合わせが好ましい。

ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、重合体(I) 100質量部に対して0.01~10質量部であるが、重合の進行や反応の制御を考慮に入れると、0.02~5質量部であることが好ましい。

[0020] 重合体(I)の分子量を調整する場合には、分子量調整剤として、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物； α -メチルスチレンダイマー等の公知の連鎖移動剤を用いてもよい。分子量調整剤の使用量は、通常、重合体(I) 100質量部に対して1質量部以下である。

乳化重合により得た重合体(I)の分散液は、重合後、塩基性化合物の添加により系のpHを中性領域~弱アルカリ性、すなわちpH 6.5~11.0程度に調整することが好ましい。これにより、得られたエマルションの安定性が向上する。

塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、プロピ

ルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。

また、本発明では、ポリオルガノシロキサン重合体を含む水性分散液中で、単量体混合物（M）を共重合することが好ましい。

ポリオルガノシロキサン重合体は、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン、ジメチルサイクリックス（ジメチルシロキサン環状オリゴマー3～7量体混合物）等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を原料として合成することができる。得られる樹脂の熱安定性等の性能やコストに優れる点から、ジメチルシロキサン環状オリゴマーを用いることが好ましい。さらに、得られる塗膜の透明性が向上するため、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を共重合することがより好ましい。ポリオルガノシロキサン重合体の質量平均分子量は、10,000以上であることが好ましく、50,000以上であることがより好ましい。ポリオルガノシロキサン重合体の質量平均分子量が10,000以上であれば、得られる塗膜に十分な耐候性が発現しやすい。ポリオルガノシロキサン重合体は単量体混合物（M）に対して、0.3～50質量部用いることが耐汚染性と耐候性の点から好ましい。より好ましくは0.5～30質量部である。

なお、前記ノニオン系界面活性剤（I I I）は、重合体（I）の重合時に

添加してもよく、重合体（I）の重合後に添加してもよい。

[0021] 本発明の水性被覆材は種々の物品（以下「基体」と称する。）に成膜して塗装物とすることができる。

基体としては、例えば、セメントモルタル、スレート板、石膏ボード、押し出し成形板、発泡性コンクリート、金属、ガラス、磁器タイル、アスファルト、木材、防水ゴム材、プラスチック、珪酸カルシウム基材、塩ビシート、FRP（Fiber Reinforced Plastics）基材等が挙げられる。

本発明の水性被覆材を塗布して得られる塗装物の具体例としては、例えば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、板材、乗物の外装、機械装置や物品の外装、太陽電池カバー、テント、ビニールハウス等が挙げられる。

水性被覆材を各種基体の表面に塗布する方法としては、例えば、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等の各種塗装法を適宜選択することができる。

塗布後は、常温乾燥、または40～200℃で加熱乾燥することで塗膜を得ることができる。

また、常温あるいは50℃以下の低温乾燥で塗膜を形成させた後、重合体（I）のガラス転移温度以上の温度で加熱することにより、より耐候性に優れた塗膜が得られる。

実施例

[0022] 以下に本発明の実施例を示す。なお、本実施例における「部」は「質量部」を意味する。

水性被覆材の評価は以下に示す方法で行った。

[水接触角、耐候性、耐ブリスター性の評価用試験板の作製]

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、各塗料を40℃の雰囲気下でバーコーター#48にて塗装し、130℃で5分間乾燥した。その後、室温で1日間乾燥

したもの、水接触角、耐候性、耐ブリストー性、の評価用塗板とした。

[貯蔵安定性の評価用試験板の作製]

各塗料をガラス瓶に封入し、50℃の温水に10日間浸漬した後、室温に戻した塗料を貯蔵安定性の評価用塗料とした。

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、この評価用塗料を40℃の雰囲気下でバーコーター#48にて塗装し、130℃で5分間乾燥した。その後、室温で1日間乾燥したものを、貯蔵安定性の評価用塗板とした。

[評価方法]

(1) 水接触角

CA-X150型FACE接触角計（協和界面科学（株）製）を用い、評価用塗板に0.4μL（画面上目盛り；3目盛り）の水滴を滴下し、30秒経過後の水接触角を測定した。水接触角は70°以下であれば、得られる塗膜の表面は親水性を呈し、雨水による自浄作用によって耐汚染性を発現させることができ、40°以下であるとさらに耐汚染性に優れた効果が発現する。

[0023] (2) 耐候性

評価用試験板を縦70mm×横50mmの大きさに切り取り、ダイプラ・メタルウエザーKUR4-W型（ダイプラ・ウィンテス（株）製）に切り取った評価用試験板を入れ、試験サイクル：照射4時間（噴霧5秒／15分）／結露4時間、UV強度：85mW/cm²、ブラックパネル温度：照射時63℃／結露時30℃、湿度：照射時50%RH／結露時96%RH、の条件で、480時間（60サイクル）、600時間（75サイクル）、730時間（90サイクル）、840時間（105サイクル）経過後の60°グロスの保持率を耐候性の指標とし、以下の基準で判定した。

「a」：90%以上。

「b」：70%以上、90%未満。

「c」：50%以上、70%未満。

「d」：50%未満、もしくは塗膜の剥離・クラックが生じた。

(3) 貯蔵安定性

評価用試験板の塗膜の水接触角を測定し、下記基準で判定した。

「a」：初期水接触角と比較し、測定値の上昇が10°未満。

「b」：初期水接触角と比較し、測定値の上昇が10°以上25°未満。

「c」：初期水接触角と比較し、測定値の上昇が15°以上30°未満。

「d」：初期水接触角と比較し、測定値の上昇が30°以上。

(4) 耐ブリスター性

評価用塗板を50℃の温水に72時間浸漬し、引き上げ直後の塗膜外観をASTM-D714法の基準に基づき判定した。なお、表1～3では、ブリスターが発生しない場合は「無」とし、ブリスターが発生した場合にはその程度を表記している。

(5) 凍害性

ASTM-C666A法により、200サイクルおよび300サイクル終了後の塗板を以下の基準で判定した。

「a」：クラックおよび光沢変化なし。

「b」：クラックはないが光沢がやや低下、もしくは端部のみに軽微なクラック発生。

「c」：全体に軽微なクラック発生。

「d」：全体に著しいクラック発生。

[0024] [製造例1] ポリオルガノシロキサン重合体水分散液の調製

下記原料組成物をホモミキサーで予備混合し、圧力式ホモジナイザーを用いて200kg/cm²の圧力で強制乳化して、原料プレエマルションを得た。

次いで、水（90部）およびドデシルベンゼンスルホン酸（10部）を、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置および滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、攪拌下に、フラスコの内温を85℃に保ちながら、前記原料プレエマルションを4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間重合を進行さ

せ、冷却して、下記水酸化ナトリウム水溶液を加えてポリオルガノシロキサン共重合体水分散液（S i E m）を調製した。固形分は18質量%であった。

原料組成物：

環状ジメチルシロキサンオリゴマーの3～7量体混合物	98部
γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン	2部
脱イオン水	310部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.7部

水酸化ナトリウム水溶液：

水酸化ナトリウム	1.5部
脱イオン水	30部

[0025] [製造例2] 燐酸を有する界面活性剤のpH調整液の作製（1）

燐酸構造を有する界面活性剤 プライサーファL（商品名、第一工業製薬（株）製、固形分100%）を、28%アンモニア水にて、pH=8となるよう調整した後、脱イオン水を加えて固形分を30%にして、燐酸を有する界面活性剤のpH調整液（I V-1）を得た。

[製造例3] 燐酸を有する界面活性剤のpH調整液の作製（2）

燐酸構造を有する界面活性剤 プライサーファL-12H（商品名、第一工業製薬（株）製、固形分100%）を、28%アンモニア水にて、pH=8となるよう調整した後、脱イオン水を加えて固形分を30%にして、燐酸を有する界面活性剤のpH調整液（I V-2）を得た。

[0026] [実施例1]

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、および滴下ポンプを備えたフラスコに下記第1原料混合物を仕込み、フラスコの内温を40℃に昇温した後に下記還元剤水溶液を添加した。また、重合発熱によるピークトップ温度を確認後、フラスコの内温を75℃に保持した。

[0027] 第1原料混合物：

S i E m	5部
---------	----

(固形分 0.9 部)

単量体混合物 (m1)

メチルメタクリレート 13.5 部

n-ブチルメタクリレート 1.6 部

2-エチルヘキシルアクリレート 9.9 部

グリシジルメタクリレート 3 部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1 部

単量体 (a) トリアリルシアヌレート 1 部

アニオン系界面活性剤 (IV) ニューコール 707SF (商品名、日本乳化剤 (株) 製、非反応型アニオン性界面活性剤、固形分 30%) 4.2 部

(固形分 1.25 部)

脱イオン水 88 部

開始剤 パーブチル H69 (日本油脂 (株) 製) 0.02 部

還元剤水溶液:

硫酸第一鉄 0.0002 部

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 0.0005 部

アスコルビン酸ナトリウム 0.12 部

脱イオン水 6 部

[0028] 次に、還元剤水溶液を添加してから 0.5 時間後に、単量体混合物 (m2) を含む第 2 原料混合物 (予め乳化分散させたプレエマルジョン液) と下記開始剤水溶液とを 1.75 時間かけて別々の場所より滴下した。この滴下中はフラスコの内温を 75°C に保持し、滴下終了後は 75°C で 1.5 時間保持した。

[0029] 第 2 原料混合物:

単量体混合物 (m2)

メチルメタクリレート 31.5 部

n-ブチルメタクリレート 14.5 部

2-エチルヘキシルアクリレート 20.83部

ダイアセトンアクリルアミド 1.5部

アクリル酸 1.67部

アニオン系界面活性剤（I V） ニューコール707SF 4.2部

（固形分1.25部）

脱イオン水 25部

開始剤水溶液：

開始剤 パープチルH69 0.03部

脱イオン水 5部

[0030] その後、室温まで冷却し、28%アンモニア水（1.4部）を添加後、下記原料を順次添加して水性被覆材を得た。

[0031] アジピン酸ジヒドラジド水分散液：

アジピン酸ジヒドラジド 0.7部

脱イオン水 1.5部

界面活性剤水溶液：

ノニオン系界面活性剤（I I I） エマルゲン1150S-60（商品名、固形分60%、花王（株）製） 0.83部

（固形分0.5部）

脱イオン水 0.83部

コロイダルシリカ（I I）水分散：スノーテックスNS（商品名、日産化学工業（株）製、SiO₂固形分20%） 25部

（固形分5部）

[0032] さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ（10部）を添加して塗料とした。

[実施例2～9、実施例22～31]

単量体混合物（m1）および単量体混合物（m2）、界面活性剤の種類および添加量を表1～3に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして水性被覆材を得た。

さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ（１０部）を添加して塗料とした。

[実施例１３～２１]

単量体混合物（ｍ１）および単量体混合物（ｍ２）、界面活性剤の添加量、最終中和の２８％アンモニア水の添加量を表１～３に示す通りに変更し、さらに第２原料混合物としてAMP－９０を０．１１５部添加し、アジピン酸ジヒドラジド水分散液を添加しない以外は、実施例１と同様にして水性被覆材を得た。

さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ（１０部）を添加して塗料とした。

[実施例１０]

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、および滴下ポンプを備えたフラスコに下記第１原料混合物を仕込み、フラスコの内温を５０℃に昇温した後、下記第１開始剤水溶液を添加し、さらに下記還元剤水溶液を添加した。また、重合発熱によるピークトップ温度を確認後、フラスコの内温を６５℃に保持し、還元剤水溶液を添加してから１時間後に下記界面活性剤水溶液を添加した。

[0033] 第１原料混合物：

S i E m	５部
	(固形分 ０．９部)

単量体混合物（ｍ１）

メチルメタクリレート	２６．９部
------------	-------

２－ヒドロキシエチルメタクリレート	２部
-------------------	----

単量体（ａ）	エチレングリコールジメタクリレート	０．１部
--------	-------------------	------

トリアリルシアヌレート	１部
-------------	----

アニオン系界面活性剤（ＩＶ）	ニューコール７０７ＳＦ	２．５部
----------------	-------------	------

(固形分 ０．７５部)

脱イオン水	８０部
-------	-----

第 1 開始剤水溶液：

開始剤 過硫酸アンモニウム 0. 1 5 部

脱イオン水 1 部

還元剤水溶液：

亜硫酸水素ナトリウム 0. 0 5 部

脱イオン水 1 部

界面活性剤水溶液：

ノニオン系界面活性剤（I I I） エマルゲン 1 1 5 0 S - 6 0

1. 1 7 部

（固形分 0. 7 部）

脱イオン水 1. 1 7 部

[0034] 次いで、前記界面活性剤水溶液を添加してから 0. 5 時間後に、単量体混合物（m 2）を含む第 2 原料混合物（予め乳化分散させたプレエマルション液）と下記第 2 開始剤水溶液とを 1. 5 時間かけて 2 系列滴下した。この滴下中はフラスコの内温を 6 5 °C に保持し、滴下終了後は 6 5 °C で 1. 5 時間保持した。

[0035] 第 2 原料混合物：

単量体混合物（m 2）

メチルメタクリレート 2 1 部

n - ブチルメタクリレート 2 8. 3 3 部

2 - エチルヘキシルアクリレート 1 9 部

アクリル酸 1. 6 7 部

アニオン系界面活性剤（I V） ニューコール 7 0 7 S F 1 0 部

（固形分 3 部）

脱イオン水 2 7 部

AMP - 9 0 （2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールの 9 0 % 水溶液）

0. 1 1 5 部

第2開始剤水溶液：

開始剤	V A - O 6 1 (和光純薬工業 (株) 製)	0. 1 部
メタノール		2 部
脱イオン水		3 部

[0036] 次いで、28%アンモニア水(1. 33部)を添加後、さらに65℃で0. 5時間保持し、室温まで冷却した後、下記コロイダルシリカ(II)水分散を添加し、水性被覆材を得た。

[0037] コロイダルシリカ(II)水分散：スノーテックスNS 25部
(固形分5部)

[0038] さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ(10部)を添加して塗料とした。

[実施例11、12]

「SiEm」、「コロイダルシリカ(II)」の添加量を表1～3に示す通りに変更した以外は、実施例10と同様にして水性被覆材を得た。

さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ(10部)を添加して塗料とした。

[0039]

[表1]

[illegible]

[0040]

[表2]

		SIE _m (固形分)		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
				0 1	0 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	0.9 1	
重合体(I)	単量体混合物	単量体混合物(m1)	単量体(a)	TAC										
				TAIC										
					DATP									
					AMA									
					EDMA									
					n-BMA	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	0.1 26.9	
					2-EHA									
					CHMA									
					GMA									
					2-IEEMA	2 101	2 101	2 101	2 101	2 101	2 101	2 101	2 101	
				フォックスの計算式から計算される ガラス転移温度(℃)										
重合体(II)	単量体混合物(m2)			MMA	21	21	21	21	21	21	20.67	17.67	14.67	
				CHMA										
					n-BMA	28.33 19	28.33 19	28.33 19	28.33 19	28.33 19	28.33 19	28.33 19		
					2-EHA									
					DAAM									
					AA	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	
					MAA									
					フォックスの計算式から計算される ガラス転移温度(℃)									
					HLBが1以上	14	14	14	14	14	14	15	14	14
	界面活性剤	ノニオン系(III)	HLBが16以上		-	-	72	89	118	135	156	116	124	129
エマルゲン1150S-60(固形分)					5	15	5	5	5	5	5	5	5	5
					エマルゲン1135S-70(固形分)	0.7	0.7	1	1	1	1	1	1	
					エマルゲン1118S-70(固形分)									
					アゼカリアンソープNE-10(固形分)									
					エマルゲン1108(固形分)									
					ニューコール707SF(固形分)	0.75	0.75	3	2.3	1.3	0.8	1.3	1.3	
					ブライサーワール-12H(固形分、IV-1)									
					ブライサーワール-12H(固形分、IV-2)									
					ブライサーワール-12H(固形分、IV-1)	3	3	1	1.2	2.2	2.7	2.2	2.2	
添加剤	アニオン系(IV)	1 2 段目		ブライサーワール-12H(固形分、IV-1)										
				ブライサーワール-12H(固形分、IV-2)										
					28%アンモニア水	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	3.98	6.37	
					23	10	49	30	19	14	65	15	13	
					水接触角(度)									
					耐候性(DMW/840h)	-								
					耐候性(DMW/720h)	d	d	b	a	a	d	c	c	
					耐候性(DMW/600h)	b	b	b	a	b	b	b	b	
					耐候性(DMW/480h)	a	a	a	a	a	a	a	a	
					貯蔵安定性	c	c	c	c	c	c	a	d	
				耐ブリストナー性	-	-	-	-	-	-	-	-		
				凍害性(300サイクル)	a	a	b	a	a	c	b	b		
				凍害性(200サイクル)	a	a	a	a	a	b	a	b		

[0041]

[表3]

表 1 ～ 3 中の略号は、以下の化合物を示す。また、表 1 ～ 3 の単位は、フォックスの式から計算されるガラス転移温度、重合体（I）の平均粒子径、「評価結果」を除いて全て質量部である。

T A C	: トリアリルシアヌレート
T A I C	: トリアリルイソシアヌレート
D A T P	: テレフタル酸ジアリル
A M A	: アリルメタクリレート
E D M A	: エチレングリコールジメタクリレート
M M A	: メチルメタクリレート
n - B M A	: n - ブチルメタクリレート
2 - E H A	: 2 - エチルヘキシルアクリレート
C H M A	: シクロヘキシルメタクリレート
G M A	: グリシジルメタクリレート
2 - H E M A	: 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート
D A A m	: ジアセトンアクリルアミド
A A	: アクリル酸
M A A	: メタクリル酸
スノーテックス N S	: 商品名、日産化学工業（株）製、粒子径は 8 ～ 1 1 n m
エマルゲン 1 1 5 0 S - 6 0	: 商品名、花王（株）製、H L B : 1 8 . 5
エマルゲン 1 1 3 5 S - 7 0	: 商品名、花王（株）製、H L B : 1 7 . 9
エマルゲン 1 1 1 8 S - 7 0	: 商品名、花王（株）製、H L B : 1 6 . 4
アデカリアソープ N E - 1 0	: 商品名、A D E K A （株）製、H L B : 1 5 . 3
エマルゲン 1 1 0 8	: 商品名、花王（株）製、H L B : 1 3 . 4
ニューコール 7 0 7 S F	: 商品名、日本乳化剤（株）製
プライサーフ A L	: 商品名、第一工業製薬（株）製
プライサーフ A L - 1 2 H	: 商品名、第一工業製薬（株）製

[0042] [比較例 1 ～ 4]

単量体混合物（m 1）および単量体混合物（m 2）、界面活性剤の種類および添加量を表 4 に示す通りに変更した以外は、実施例 1 と同様にして水性被覆材を得た。

さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ（10 部）を添加して塗料とした。

[0043] [比較例 5]

「Si Em」、「コロイダルシリカ（I I）」の添加量を表 4 に示す通りに変更した以外は、実施例 10 と同様にして水性被覆材を得た。

さらに、得られた水性被覆材に造膜助剤としてブチルセロソルブ（10 部）を添加して塗料とした。

[0044]

[表4]

比較例1			比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
0.9			0.9	0.9	0.9	0
1			1	0.1		1
TAC					21	0.1
EDMA					2.2	26.9
MMA			13.5	14.4		
n-BMA			1.6	1.6	0.5	
2-EHA			9.9	9.9	2.3	
GMA			3	3	3	
2-HEMA			1	1	1	2
フオックスの計算式から計算される ガラス転移温度(°C)			22	22	22	101
MMA			31.5	31.5	31.5	21
CHMA						
n-BMA			14.5	14.5	14.5	28.33
2-EHA			20.83	20.83	20.83	19
DAAM			1.5	1.5	1.5	
AA			1.67	1.67	1.67	1.67
フオックスの計算式から計算される ガラス転移温度(°C)			22	22	22	14
重合体(I)の平均粒子径(nm)			115	117	120	115
スノーデックスNS(固形分)			5	5	5	30
エマルゲン1150S-60(固形分)					0.5	0.7
アデカリアソープNE-10(固形分)			0.5			
エマルゲン1108(固形分)				0.5		
ニューコーラル707SF(固形分)			1.25	1.25	1.25	0.75
ニューコーラル707SF(固形分)			1.25	1.25	1.25	3
ニューコーラル707SF(固形分)			1.4	1.4	1.4	1.33
28% アンモニア水			82	85	77	45
水接触角(度)			-	-	-	-
耐候性(DMW/840h)			d	d	d	d
耐候性(DMW/720h)			d	d	d	d
耐候性(DMW/600h)			-	-	-	d
耐候性(DMW/480h)			a	a	a	c
貯蔵安定性			6D	6D	6D	-
耐ブリスター性						d
凍害性(300サイクル)						
凍害性(200サイクル)						

表 4 中の略号は、表 1 ～ 3 と同じである。また、表 1 ～ 3 の単位は、フォックスの式から計算されるガラス転移温度、重合体（I）の平均粒子径、「評価結果」を除いて全て質量部である。

[0045] 表 1 ～ 4 に示すように、本発明の実施例 1 ～ 3 の水性被覆材を用いた塗膜は、水接触角が良好であるため耐汚染性に優れると共に、優れた耐候性を兼ね備えていた。

一方、比較例 1 および比較例 2 の水性被覆材を用いた塗膜は、実施例 1 に比べて HLB が 16 以上のノニオン系界面活性剤（III）を欠いており、コロイダルシリカの偏在化が不十分であるため、水接触角が大きく、耐汚染性が劣っていた。また、多くのコロイダルシリカが塗膜中に残存しており、耐候性および耐ブリストア性も劣っていた。

比較例 3 では、単量体（a）であるラジカル重合性基を 2 つ以上有する単量体の使用量が不足しており、コロイダルシリカの偏在化が不十分であるため、水接触角が大きく、耐汚染性が劣っていた。また、多くのコロイダルシリカが塗膜中に残存しており、耐候性および耐ブリストア性も劣っていた。

比較例 4 では、単量体（a）の使用量が過剰であり、塗膜の成膜性が不十分であるため、耐候性および耐ブリストア性が劣っていた。

比較例 5 では、コロイダルシリカの使用量が過剰であり、耐候性および耐ブリストア性が劣っていた。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の水性被覆材は、優れた耐汚染性を発現することができ、かつ耐候性にも優れている。そのため、建築物、土木構造物等の躯体保護を始めとする様々な被覆用途に用いることができ、工業上極めて有益である。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体（I）と、コロイダルシリカ（I I）と、HLBが16以上のノニオン系界面活性剤（I I I）とを含む水性被覆材であって、
前記重合体（I）が、ラジカル重合性を2つ以上有する単量体（a）を0.2～10質量%含む単量体混合物（M）を共重合して得られる重合体であり、
前記コロイダルシリカ（I I）の固形分含有量が、前記重合体（I）100質量部に対して0.1～20質量部であり、そして
前記ノニオン系界面活性剤（I I I）の含有量が、前記重合体（I）100質量部に対して0.01～10質量部である前記水性被覆材。
- [請求項2] 重合体（I）の平均粒子径が80～140nmであり、単量体混合物（M）中に、0.1～9質量%のアクリル酸を含む請求項1に記載の水性被覆材。
- [請求項3] 単量体混合物（M）が、前記ラジカル重合性を2つ以上有する単量体（a）を含む単量体混合物（m1）と単量体（a）を含まない単量体混合物（m2）を含み、
重合体（I）が、前記単量体混合物（m1）を重合した後に、単量体混合物（m2）を重合させたものであり、
前記単量体混合物（m2）から構成される重合体のフォックスの式から計算されるガラス転移温度が20℃以上である請求項1または2に記載の水性被覆材。
- [請求項4] 単量体混合物（M）が、前記単量体（a）を含む単量体混合物（m1）と単量体（a）を含まない単量体混合物（m2）を含み、
重合体（I）が、前記単量体混合物（m1）を重合した後に、単量体混合物（m2）を重合させたものであり、
前記単量体混合物（m1）中の、単量体（a）以外の単量体混合物から構成される重合体のフォックスの式から計算されるガラス転移温

度が60℃以下である請求項1または2に記載の水性被覆材。

[請求項5] 燐酸構造を有するアニオン系界面活性剤をさらに含む請求項1に記載の水性被覆材。

[請求項6] 請求項1に記載の水性被覆材が塗布された塗装物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D157/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-B32B43/00, C09D1/00-C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-335721 A (MIZUTANI PAINT CO., LTD.), 04 December 2001 (04.12.2001), claims; paragraphs [0030], [0040], [0053]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-120165 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraphs [0018], [0062]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-31648 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraph [0024]; examples (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2010 (31.08.10)Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/075583 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), pages 11, 30 to 47 & US 2007/0129478 A1 & CN 1926208 A & KR 2007001164 A	1-6
Y	JP 2008-189884 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraph [0028]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2009-108187 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), claims; paragraph [0032]; examples (Family: none)	1-6
Y	WO 2009/044912 A1 (Harima Chemicals, Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraph [0051]; claims (Family: none)	1-6
Y	JP 62-179551 A (Akzo N.V.), 06 August 1987 (06.08.1987), claims; page 3, upper left part & EP 238108 A & BR 8700348 A & CN 8700441 A & US 4857577 A	1-6
Y	JP 2801340 B2 (Roehm GmbH), 21 September 1998 (21.09.1998), claims; column 8 & JP 2-240175 A & DE 3902555 A & EP 381029 A & US 5139882 A	1-6
Y	JP 8-34955 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 06 February 1996 (06.02.1996), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-50064 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; paragraphs [0013], [0014] (Family: none)	1-6
P,X	JP 2009-256569 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-4, 6
P,X	JP 2009-269972 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-4, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2009-269973 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; examples (Family: none)	1-4, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D157/00 (2006.01)i, C09D5/02 (2006.01)i, C09D7/12 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00~B32B43/00
C09D1/00~C09D201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2 0 0 1 - 3 3 5 7 2 1 A (水谷ペイント株式会社) 2 0 0 1 . 1 2 . 0 4 [特許請求の範囲][0030][0040][0053][実施例] (ファミリーなし)	1 ~ 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安 藤 達 也

4 V

9 2 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2005-120165 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.05.12 [特許請求の範囲][0018][0062][実施例] (ファミリーなし)	1~6
Y	J P 2007-31648 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.02.08 [特許請求の範囲][0024][実施例] (ファミリーなし)	1~6
Y	WO 2005/075583 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2005.08.18 P. 11, 30-47 & US 2007/0129478 A1 & CN 1926208 A & KR 2007001164 A	1~6
Y	J P 2008-189884 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.08.21 [特許請求の範囲][0028][実施例] (ファミリーなし)	1~6
Y	J P 2009-108187 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.05.21 [特許請求の範囲][0032][実施例] (ファミリーなし)	1~6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/044912 A1 (ハリマ化成株式会社) 2009.04.09 [0051], 請求の範囲 (ファミリーなし)	1~6
Y	J P 62-179551 A (アクゾ・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 1987.08.06 特許請求の範囲, P.3 左上 & E P 238108 A & B R 8700348 A & C N 8700441 A & U S 4857577 A	1~6
Y	J P 2801340 B2 (レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 1 998.09.21 [特許請求の範囲], 8 欄 & J P 2-240175 A & D E 3902555 A & E P 381029 A & U S 5139882 A	1~6
Y	J P 8-34955 A (昭和高分子株式会社) 1996.02.06 [特許請求の範囲] [0024] (ファミリーなし)	1~6
Y	J P 2004-50064 A (日本ペイント株式会社) 2004.02.19 [特許請求の範囲] [0013] [0014] (ファミリーなし)	1~6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	J P 2009-256569 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 11. 05 [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1 ~ 4, 6
P, X	J P 2009-269972 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 11. 19 [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1 ~ 4, 6
P, X	J P 2009-269973 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 11. 19 [特許請求の範囲][実施例] (ファミリーなし)	1 ~ 4, 6