

(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  
2018年9月27日(27.09.2018)



(10) 国際公開番号

**WO 2018/174292 A1**

(51) 国際特許分類:

**C09D 201/00** (2006.01) **C09D 5/00** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01) **C09D 5/02** (2006.01)  
**C08F 220/06** (2006.01) **C09D 125/14** (2006.01)  
**C08F 220/28** (2006.01) **C09D 133/14** (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011926

(22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)

(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 2017-060229 2017年3月24日(24.03.2017) JP  
特願 2017-168972 2017年9月1日(01.09.2017) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者:清水 亮(SHIMIZU, Ryo); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 坂元 芳峰(SAKAMOTO, Yoshimine); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第19条(1))

(74) 代理人:岩谷 龍(IWATANI, Ryo); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番31号 京阪堂島ビル6階 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: RESIN FOR AQUEOUS PRIMER COATING

(54) 発明の名称: 水性下塗用樹脂

(57) Abstract: Provided is a resin emulsion which is useful for back sealers for ceramic substrates or the like. According to the present invention, a resin emulsion which contains a monomer component (a) as a polymerization component is configured such that: the ratio of an acid group-containing monomer (a1) in the monomer component (a) is 4.5% by mass or less; and a hydrophilic monomer (a2) is contained in the monomer component (a). With respect to this resin, the ratio of the acid group-containing monomer (a1) in the monomer component (a) may be 3.5% by mass or less; and the ratio of the hydrophilic monomer (a2) in the monomer component (a) may be 1.2% by mass or more.

(57) 要約: 窯業系基材のバックシーラー用などとして有用な樹脂エマルジョンを提供する。単量体成分(a)を重合成分とする樹脂エマルジョンにおいて、単量体成分(a)における酸基含有モノマー(a1)の割合を4.5質量%以下とし、単量体成分(a)に親水性モノマー(a2)を含有させる。このような樹脂において、単量体成分(a)における酸基含有モノマー(a1)の割合は3.5質量%以下であってもよく、親水性モノマー(a2)の割合は1.2質量%以上であってもよい。

WO 2018/174292 A1

## 明 細 書

発明の名称：水性下塗用樹脂

### 技術分野

[0001] 本発明は、下塗（シーラー）用などとして有用な樹脂（エマルション）及びこの樹脂（エマルション）を含む塗料等に関する。

### 背景技術

[0002] 基材、特に、窯業系基材（建材）の塗装（養生後塗装、養生後シーラー）は、下塗と、上塗（さらには中塗塗装）とに大別される。このうち、下塗（シーラー）は、さらに、基材の表面（上塗塗装する面）の塗装（ファーストシーラー）と、基材の裏面の塗装（バックシーラー）とに大別される。

[0003] このような下塗（特にバックシーラー）で形成される塗膜には、基材に水が浸入することを防止するための耐透水性や建材が積層された際に塗膜同士が付着することを防止するための耐ブロッキング性などの性能が要求される。

[0004] また、シーラーとしては、従来、溶剤系（有機溶剤系）シーラーが主に使用されていたが、溶剤系シーラーは、多量の有機溶剤を含むため、環境保護の観点などから、水系（水性）シーラーが求められている。

[0005] このような水性シーラーも開発されつつあり、例えば、特許文献1（特開2010-180398号公報）には、内層および外層を有するエマルション粒子を含有する樹脂エマルションであって、前記内層が、スチレン85～100重量%および当該スチレン以外の単量体0～15重量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体（I）で形成され、前記外層が、カルボキシル基含有単量体6～25重量%および当該カルボキシル基含有単量体以外の単量体75～94重量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなり、ガラス転移温度が40℃以下である重合体（II）で形成され、重合体（I）と重合体（II）との重量比〔重合体（I）／重合体（II）〕が25／75～75／25であり、前記エマルション粒子における重合体（I

）と重合体（１１）との合計含有量が５０～１００重量％であるシーラー用樹脂エマルションが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献１：特開２０１０－１８０３９８号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、下塗用（下塗塗料用）などとして有用な樹脂（エマルション）を提供することにある。

[0008] 本発明の他の目的は、窯業系基材における塗膜性能（例えば、耐透水性）のバラツキを低減しうる樹脂を提供することにある。

[0009] 本発明の他の目的は、ローラー塗装や工場塗装であっても、十分な塗膜性能やそのバラツキの低減を実現しうる樹脂を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らの検討によれば、特許文献１のようにカルボキシル基含有単量体を所定の割合で含む樹脂（エマルション、水性エマルション）を、基材の中でも特に窯業系基材に適用すると、十分な塗膜性（例えば、耐透水性）が得られない場合があることがわかった。

[0011] また、このような塗膜性能について、さらに検討を進めたところ、１回又は１箇所の試験では遜色なく得られる場合でも、試験片の部位や異なる試験片によって、塗膜性能の程度に差が見られ、バラツキがあることがわかった。このようなバラツキは窯業系基材の一部（塗膜性能が十分でない部分）から塗膜欠陥を生じ、総じて基材全体の欠陥につながるものであり、改善すべきものである。

[0012] このような中、本発明者らは、エマルションに含まれる樹脂を構成する酸基（カルボキシル基など）含有単量体を所定の割合にまで低減すること（さらには、樹脂を、酸基を有しない親水性モノマーで構成すること）で、窯業

系建材における、耐透水性のような塗膜性能のバラツキを小さくできること、また、このような塗膜性能やそのバラツキの低減は、工場でのローラー塗装のように苛酷な条件で形成された塗膜においてさえも、実現できること等を見出した。

[0013] なお、カルボキシ基含有単量体は塗膜における樹脂（エマルション）の機械的安定性に寄与するものと考えられ、カルボキシル基含有単量体の割合を低減することで機械的安定性を損なうこと、ひいては、塗装時における樹脂の凝集等により塗膜欠陥を生じることが想定された。このような中、カルボキシル基含有単量体の割合を小さくしても、十分な塗膜性能を有する塗膜が形成されること、とりわけ、施工時の刷毛塗りなどではなく、ローラー塗装による高荷重・高圧などが作用する工場塗装を経ても、耐透水性のような塗膜性能にブレが少なく、品質安定性に優れた良好な塗膜が得られることは意外であった。

[0014] また、本発明者らは、耐透水性のような塗膜性能の低下は窯業系建材に含まれるアルカリ成分や金属成分とカルボキシル基単量体との相互作用に伴う樹脂エマルションの化学的安定性の低下（さらにはそれに伴う樹脂の凝集）に起因するものと推定した。従って、耐透水性のバラツキは、窯業系建材の部位や窯業系建材間でアルカリ成分や金属分量にバラツキがあって、それに伴いエマルション樹脂の化学的安定性の程度にもバラツキが生じることによって起因するものと推定し、カルボキシル基含有単量体の割合の低減を試みたが、このような低減によっても機械的安定性は十分に担保できる一方で、化学的安定性を十分に高めることができた。このように、トレードオフの関係にあると推定された、機械的安定性と化学的安定性を高いレベルで両立できるという知見は、極めて意外であるといえる。

[0015] 本発明者らは、上記以外にも下記するように種々の新知見を得て、さらに鋭意検討を重ねて本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明の樹脂は、単量体成分（a）を重合成分とする樹脂であって、単量体成分（a）における酸基含有モノマー（a1）の割合が所定の

割合（例えば、4.5質量%以下）である。このような樹脂は、通常、エマルジョン（水性エマルジョン）を構成してもよい。そのため、本発明には、このような樹脂のエマルジョン（樹脂エマルジョン、樹脂を含むエマルジョン）も含まれる。このような樹脂（又は樹脂エマルジョン、以下、これらをまとめて、単に、樹脂などということがある）において、単量体成分（a）は、通常、親水性モノマー（a2）を含んでいてもよい。

[0017] また、このような樹脂は、塗料用、特に、窯業系基材の下塗用（下塗塗料用）樹脂であってもよい。下塗は、ローラー塗装及び／又はバックシーラー（工場塗装によるバックシーラーなど）、特に、ローラー塗装によるバックシーラーであってもよい。

[0018] 本発明の樹脂の単量体成分（a）において、酸基含有モノマー（a1）の割合が3.5質量%以下（例えば、3.0質量%以下）であってもよく、親水性モノマー（a2）の割合が1.2質量%以上（例えば、1.5～8.0質量%）であってもよい。本発明の樹脂は、エマルジョン（特に水性エマルジョン）を構成してもよい。

[0019] 代表的な本発明の樹脂（エマルジョン）には、以下の樹脂（エマルジョン）が含まれる。

親水性モノマー（a1）がヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを含み、

単量体成分（a）がスチレン系モノマー（及び必要に応じてさらに（メタ）アクリル系モノマー）を含む疎水性モノマー（a3）を含み、

単量体成分（a）において、疎水性モノマー（a3）の割合が50質量%以上である樹脂（例えば、単量体成分（a）において、酸基含有モノマー（a1）の割合が3質量%以下、親水性モノマー（a2）の割合が1.5質量%以上、疎水性モノマー（a3）の割合が50質量%以上である樹脂）。

[0020] 前記樹脂は、単量体成分（a）において、親水性モノマー（a2）1質量部に対する酸基含有モノマー（a1）の割合が1.8質量部以下である樹脂であってもよい。

[0021] 前記樹脂は、多層構造を有していてもよい。このような多層構造を有する樹脂は、単量体成分（a）において、外層に含まれる酸基含有モノマー（a 1）の割合が1.5質量%以下であり、外層に含まれる親水性モノマー（a 2）の割合が1.2質量%以上（例えば、1.8～10質量%）である樹脂であってもよい。

前記樹脂は、比較的低分子量の成分（例えば、重量平均分子量1万～8万の成分）を含んでいてもよい。このような場合、樹脂全体に対する低分子量の成分〔重量平均分子量1万～8万の成分（重合体、重合体成分）〕の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける面積比率で5～50%程度であってもよい。また、このような低分子量の成分は、特に、多層構造を有する樹脂において、外層（特に最外層）が有していてもよい。

[0022] 本発明には、前記樹脂（又は前記樹脂のエマルション）を含む塗料も含まれる。このような塗料は、特に、窯業系基材のシーラー（下塗塗料、下塗材）であってもよい。また、このようなシーラー（下塗塗料）は、ローラー塗装用及び／又はバックシーラー（工場塗装によるバックシーラーなど）用、特に、ローラー塗装によるバックシーラー用であってもよい。

[0023] また、本発明には前記塗料により形成された塗膜及びこの塗膜を有する基材も含まれる。このような基材（塗装基材）は、基材（特に窯業系基材）上に下塗層が形成された塗装（下塗塗装）基材であって、下塗層が前記シーラー（塗料）で形成されている塗装基材が含まれる。このような塗装基材は、代表的には、窯業系基材の裏面（一方の面）にバックシーラー層（下塗層）が形成された塗装（下塗塗装）基材であって、バックシーラー層が前記シーラー（下塗塗料）で形成されている塗装基材であってもよい。

[0024] さらに、本発明には、前記塗料を用いて塗装基材を製造する方法も含まれる。このような方法は、基材（特に、窯業系基材）上に、前記塗料を塗装し、前記塗装基材を製造する方法であってもよく、代表的には、窯業系基材の裏面に、前記シーラー（下塗塗料）をローラー塗装し、前記塗装基材を製造する方法であってもよい。このような方法では、ローラーで工場塗装し、加

温下（例えば、乾燥温度 60℃以上）で乾燥させてもよい。

## 発明の効果

[0025] 本発明では、下塗塗料用などとして有用な樹脂を提供できる。

このような樹脂は、特に、基材の中でも、窯業系基材（例えば、外壁又はサイディングなどの建材）における塗膜性能（例えば、耐透水性）のバラツキ（例えば、同じ基材における部位間や異なる建材間でのバラツキ）を低減しうるものである。

[0026] 本発明の他の態様では、工場でのローラー塗装のように、苛酷な条件（例えば、加温・加圧下）で塗装される場合であっても、十分な塗膜性能やそのバラツキの低減を実現しうる樹脂を提供することもできる。

本発明の他の態様では、耐凍害性に優れた塗膜を形成するのに有用な樹脂エマルジョンを提供することもできる。

[0027] このように、本発明の樹脂（及びこの樹脂又は樹脂のエマルジョンを含む塗料又は塗膜）は、長期にわたって、良好な塗膜性能（耐透水性、耐ブロッキング性など、特に耐透水性）を維持でき、塗膜の品質安定性が高いため、極めて有用性が高い。

[0028] 本発明の別の態様では、増粘応答性に優れた樹脂エマルジョンを提供することもできる。そのため、このような樹脂エマルジョンによれば、少ない増粘剤成分量であっても、所望又は目的の粘度に調整できる。

## 発明を実施するための形態

[0029] <樹脂>

本発明の樹脂は、単量体成分（a）を重合成分とする。

[0030] [酸基含有モノマー]

単量体成分（a）において、酸基含有モノマー（モノマー（a1）などということがある）の割合は、比較的小さく、例えば、単量体成分（a）全体に対して5質量%未満（例えば、4.7質量%以下）の範囲から選択でき、4.5質量%以下（例えば、4.2質量%以下）、好ましくは4質量%以下（例えば、3.8質量%以下）、さらに好ましくは3.5質量%以下（例え

ば、3.2質量%以下)、特に好ましくは3質量%以下(例えば、2.9質量%以下)であってもよく、2.8質量%以下(例えば、2.6質量%以下)、2.5質量%以下(例えば、2.4質量%以下)、2.2質量%以下(例えば、2.1質量%以下)、2質量%以下(例えば、1.8質量%以下)、1.5質量%以下などであってもよい。単量体成分(a)は、酸基含有モノマーを実質的に含まないもの[例えば、0.1質量%未満、0.05質量%以下、0.01質量%以下など]であってもよい。

[0031] 酸基含有モノマーの割合の下限値は、単量体成分(a)全体に対して、0質量%であってもよく、有限値(例えば、0.1質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.4質量%、0.5質量%、0.6質量%、0.7質量%、0.8質量%など)であってもよい。なお、これらの下限値は、それぞれ、前記割合と任意に組み合わせて範囲を設定することができる(0~4質量%、0.3~2.8質量%、0.5~3質量%など。以下同様。)

[0032] なお、後述するように、樹脂が多層構造である場合、多層構造全体において上記範囲を充足すればよいが、好ましくは外層における酸基含有モノマーの割合も上記範囲を充足する(例えば、1.5質量%以下などである)ことが好ましい(以下、親水性モノマー等においても同様である)。

[0033] 酸基含有モノマーにおいて、酸基としては、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基(硫酸基)などが含まれる。酸基含有モノマーは、酸基を1つ又は2以上有していてもよく、異種の酸基を有していてもよい。

[0034] 酸基含有モノマー(酸基含有単量体)としては、例えば、カルボン酸基又は酸無水物基含有単量体[例えば、不飽和モノカルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸)、不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸)、これらの酸無水物(例えば、無水マレイン酸など)など]、スルホン酸基含有単量体[例えば、スチレン系単量体(例えば、スチレンスルホン酸など)など]などが挙げられる。

[0035] 代表的な酸基含有モノマーには、アクリル酸、メタクリル酸などが含まれ

る。

[0036] 単量体成分 (a) が、酸基含有モノマーを含む場合、1種又は2種以上組み合わせて酸基含有モノマーを含んでいてもよい。

[0037] [酸基を含有しないモノマー]

前記のように、単量体成分 (a) 全体に対する酸基含有モノマーの割合は特定割合である。そのため、単量体成分 (a) は、酸基を含有しないモノマー（酸基非含有モノマー）を含んでいる。

[0038] 酸基非含有モノマーとしては、親水性モノマー（酸基を含有しない親水性モノマー、モノマー (a2) などということがある）、疎水性モノマー（酸基を含有しない疎水性モノマー、モノマー (a3) などということがある）などが挙げられる。

[0039] 特に、単量体成分 (a) は、親水性モノマー（モノマー (a2) ）を好適に含んでいてもよい。親水性モノマーを含んでいることで、酸基含有モノマーの割合を小さくしても、塗膜における樹脂の機械的・化学的安定性を両立させやすく、ひいては、耐透水性等の塗膜性能の点でも有利である。

[0040] [親水性モノマー]

親水性モノマー（又は親水性基を有するモノマー）としては、例えば、ヒドロキシル基（水酸基）を有するモノマー、窒素含有モノマー、オキシアルキレン基を有するモノマーなどが挙げられる。なお、親水性モノマーは、前記酸基含有モノマーの範疇に属さないモノマーであってもよい。

[0041] ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート、例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート [例えば、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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（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-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシC<sub>2-10</sub>アルキル（メタ）アクリレート、好ましくはC<sub>2-6</sub>アルキル（メタ）アクリレート、さらに好ましくはC<sub>2-4</sub>アルキル（メタ）

アクリレートなど]、ジアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート [例えば、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのジC<sub>2-4</sub>アルカンジオール（モノ）メタアクリレートなど]、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート（後述の化合物など）、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリルアミド（後述の化合物など）、3以上のヒドロキシル基を有するポリオールの（メタ）アクリレート [例えば、グリセリンモノ（メタ）アクリレートなどのトリ乃至ヘキサヒドロキシC<sub>3-10</sub>ポリオールの（メタ）アクリレート] などが挙げられる。

[0042] ヒドロキシル基を有するモノマーは単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0043] 窒素含有モノマーとしては、例えば、ラクタム系モノマー（例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム）、（メタ）アクリルアミド系化合物 {例えば、（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド [例えば、N-アルキル（メタ）アクリルアミド（例えば、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミドなどのN, N-ジC<sub>1-4</sub>アルキル（メタ）アクリルアミド；N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなど）など]、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリルアミド（後述の化合物）など}、窒素原子含有（メタ）アクリレート化合物 {例えば、N-置換アミノアルキル（メタ）アクリレート [例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのN, N-ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノC<sub>2-4</sub>アルキル（メタ）アクリレート] など}、（メタ）アクリロニトリル、ジアセトン（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0044] 窒素含有モノマーは単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0045] オキシアルキレン基（又はポリオキシアルキレン基）を有するモノマーとしては、例えば、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート {又はポリ（オキシアルキレン）モノ（メタ）アクリレート、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ

(メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (オキシエチレン/オキシプロピレン) モノ (メタ) アクリレートなどのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート [又はポリ (オキシ $C_{2-4}$ アルキレン) モノ (メタ) アクリレート] など}、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド {又はポリ (オキシアルキレン) モノ (メタ) アクリルアミド、例えば、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド、ポリ (オキシエチレン/オキシプロピレン) モノ (メタ) アクリルアミドなどのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド [又はポリ (オキシ $C_{2-4}$ アルキレン) モノ (メタ) アクリルアミド] など}、ポリアルキレングリコールモノアルケニルエーテル {又はポリ (オキシアルキレン) モノアルケニルエーテル、例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルなどのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノアリルエーテルなど}、これらのポリアルキレングリコール鎖に残存するヒドロキシル基が封鎖された {例えば、エーテル化 [例えば、アルキルエーテル化 (例えば、メチルエーテル化などの $C_{1-4}$ アルキルエーテル化)] された} 化合物 [例えば、メチルポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート (ポリエチレングリコールのモノ (メタ) アクリレートモノメチルエーテル) などのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートモノアルキルエーテル; メチルポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリルアミド (ポリエチレングリコールのモノ (メタ) アクリルアミドモノメチルエーテル) などのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノ (メタ) アクリルアミドモノアルキルエーテル; メチルポリエチレングリコールモノアリルエーテル (ポリエチレングリコールのモノアリルエーテルモノメチルエーテル) などのポリ $C_{2-4}$ アルキレングリコールモノアリルエーテルモノアルキルエーテル] などが挙げられる。

[0046] なお、オキシアルキレン基を有するモノマーにおいて、オキシアルキレン基 (アルキレンオキシド単位、アルキレングリコール単位) の数 [ポリ (オ

キシアルキレン)におけるオキシアルキレン基の繰返し数]は、2以上、特に3以上(例えば、3~500、3~200)であればよく、例えば、3~100(例えば、3~50)、4~40(例えば、5~30)などであってもよい。

[0047] オキシアルキレン基を有するモノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0048] 親水性モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0049] これらの中でも、特に、ヒドロキシル基を有するモノマー、オキシアルキレン基を有するモノマーを好適に使用してもよい。そのため、親水性モノマーは、少なくともヒドロキシル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーから選択された少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0050] 親水性モノマーが、ヒドロキシル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーから選択された少なくとも1種を含む場合、親水性モノマーにおけるヒドロキシル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーから選択された少なくとも1種の割合は、例えば、10質量%以上(例えば、15~100質量%)、好ましくは20質量%以上(例えば、25質量%以上)、さらに好ましくは30質量%以上(例えば、40質量%以上)、特に好ましくは50質量%以上(例えば、60質量%以上)程度であってもよく、70質量%以上(例えば、80質量%以上)であってもよい。

[0051] ヒドロキシル基を有するモノマーの中でも、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど)などを好適に使用してもよい。そのため、ヒドロキシル基を有するモノマーは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを少なくとも含んでいてもよい。

[0052] ヒドロキシル基を有するモノマーが、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含む場合、ヒドロキシル基を有するモノマーにおけるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの割合は、例えば、10質量%以上(例えば、

15～100質量%)、好ましくは20質量%以上(例えば、25質量%以上)、さらに好ましくは30質量%以上(例えば、40質量%以上)、特に好ましくは50質量%以上(例えば、60質量%以上)程度であってもよく、70質量%以上(例えば、80質量%以上)であってもよい。

[0053] 単量体成分(a)が親水性モノマー(a2)を含む場合、単量体成分(a)における親水性モノマーの割合は、例えば、0.1質量%以上(例えば、0.2質量%以上)程度の範囲から選択でき、0.3質量%以上(例えば、0.5質量%以上)、好ましくは0.7質量%以上(例えば、0.8質量%以上)、さらに好ましくは1質量%以上(例えば、1.2質量%以上)、特に1.5質量%以上(例えば、1.6質量%以上)、特に好ましくは1.8質量%以上(例えば、1.9質量%以上)であってもよく、2質量%以上(例えば、2.5質量%以上、3質量%以上、3.5質量%以上、4質量%以上、4.5質量%以上、5質量%以上など)であってもよい。

[0054] 単量体成分(a)が親水性モノマー(a2)を含む場合、親水性モノマー(a2)の割合の上限値は、特に限定されないが、単量体成分(a)全体に対して、例えば、90質量%、80質量%、70質量%、60質量%、50質量%、40質量%、30質量%、25質量%、20質量%、15質量%、12質量%、10質量%、8質量%などであってもよい。

親水性モノマー(a2)の割合を上記のような範囲とすることで、塗膜の耐水性低下を抑制しやすく、また、塗膜の耐透水性を維持しやすい。

[0055] 単量体成分(a)が親水性モノマー(a2)を含む場合、単量体成分(a)において、親水性モノマー(a2)1質量部に対する酸基含有モノマー(a1)の割合は、例えば、20質量部以下(例えば、15質量部以下)、好ましくは10質量部以下(例えば、8質量部以下)、さらに好ましくは5質量部以下(例えば、3質量部以下)、特に2質量部以下(例えば、1.9質量部以下)であってもよく、より好ましくは1.8質量部以下(例えば、1.7質量部以下、1.6質量部以下、1.5質量部以下、1.4質量部以下、1.3質量部以下、1.2質量部以下、1質量部以下、0.9質量部以下

、0.8質量部以下、0.7質量部以下、0.6質量部以下、0.5質量部以下など）であってもよい。

親水性モノマー（a2）1質量部に対する酸基含有モノマー（a1）の割合を上記のような割合（例えば、2質量部以下）にすることで、耐透水性のような塗膜性能のバラつきを効率よく抑えうる。

[0056] [他のモノマー又は疎水性モノマー]

単量体成分（a）は、他のモノマー又は疎水性モノマー（又はモノマー（a1）及びモノマー（a2）のいずれの範疇にも属さないモノマー、モノマー（a3）などということがある）を含んでいてもよい。

[0057] 疎水性モノマー（又は他のモノマー）としては、例えば、スチレン系モノマー、（メタ）アクリル系モノマー、カルボニル基含有モノマー、フッ素含有モノマー {例えば、フッ素原子含有アクリル系単量体 [例えば、フルオロアルキル（メタ）アクリレート（例えば、トリフルオロエチル（メタ）アクリレートなどのフルオロC<sub>1-10</sub>アルキル（メタ）アクリレート）など] など}、ケイ素含有モノマー {例えば、ビニル基含有シラン（例えば、ビニルトリクロロシランなどのビニルモノ乃至トリハロシラン）、ビニル基を有するアルコキシシラン [ビニルアルコキシシラン（例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン）など]、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性モノマー [例えば、（メタ）アクリロイル基含有アルコキシシラン（例えば、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などの（メタ）アクリロイルオキシアルキルモノ乃至トリアルコキシシラン）など] など}、紫外線吸収性モノマー {例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性モノマー [例えば、2-〔2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロイルオキシメチルフェニル〕-2H-ベンゾトリアゾールなど]、ベンゾフェノン系紫外線吸収性モノマー [例えば、2-ヒドロキシ-4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノンなど] など}、紫外線安定性モノマー [例えば、4-（メタ）アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどの重合性基を有する光安定剤（HALS）] などが挙げ

られる。

[0058] 疎水性モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0059] なお、単量体成分(a)は、アルコキシシリル基含有ラジカル重合性モノマーを含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0060] 単量体成分(a)が、疎水性モノマーを含む場合、単量体成分(a)における疎水性モノマーの割合は、例えば、1質量%以上(例えば、3質量%以上)程度の範囲から選択でき、5質量%以上(例えば、10質量%以上)、好ましくは20質量%以上(例えば、25質量%以上)、さらに好ましくは30質量%以上(例えば、35質量%以上)、特に40質量%以上(例えば、45質量%以上)、特に好ましくは50質量%以上(例えば、55質量%以上)であってもよく、60質量%以上(例えば、65質量%以上、70質量%以上など)であってもよい。

[0061] また、単量体成分(a)が親水性モノマー及び疎水性モノマーを含む場合、これらの割合は、親水性モノマー/疎水性モノマー(質量比) = 0.001/1 ~ 10/1、好ましくは0.005/1 ~ 5/1、さらに好ましくは0.01/1 ~ 1/1(例えば、0.015/1 ~ 0.5/1)、特に0.02/1 ~ 0.3/1程度であってもよい。

[0062] これらのうち、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、カルボニル基含有モノマー、特にスチレン系モノマー及び(メタ)アクリル系モノマーなどを好適に使用してもよい。そのため、単量体成分(a)又は疎水性モノマーは、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、及びカルボニル基含有モノマーから選択された少なくとも1種、特に、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル系モノマーから選択された少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0063] 以下、これらのモノマーについて詳述する。

[0064] (スチレン系モノマー)

スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -アルキルスチレン(例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの $\alpha$ -C<sub>1-4</sub>アルキルスチレン)、アルキ

ルスチレン（例えば、ビニルトルエンなどの $C_{1-4}$ アルキルスチレン）、ハロスチレン（例えば、クロロスチレンなど）などが挙げられる。

[0065] スチレン系モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0066] 好ましいスチレン系モノマーには、スチレンが含まれる。そのため、スチレン系モノマーは、少なくともスチレンを含んでいてもよい。

[0067] スチレン系モノマーがスチレンを含む場合、スチレン系モノマー全体に対するスチレンの割合は、例えば、10質量%以上（例えば、15～100質量%）、好ましくは20質量%以上（例えば、25質量%以上）、さらに好ましくは30質量%以上（例えば、40質量%以上）、特に好ましくは50質量%以上（例えば、60質量%以上）程度であってもよく、70質量%以上（例えば、80質量%以上）であってもよい。

[0068] 単量体成分（a）がスチレン系モノマーを含む場合、単量体成分（a）におけるスチレン系モノマーの割合は、例えば、1質量%以上（例えば、3質量%以上）程度の範囲から選択でき、5質量%以上（例えば、10質量%以上）、好ましくは20質量%以上（例えば、25質量%以上）、さらに好ましくは30質量%以上（例えば、35質量%以上）、特に40質量%以上（例えば、45質量%以上）、特に好ましくは50質量%以上（例えば、55質量%以上）であってもよく、60質量%以上（例えば、65質量%以上、70質量%以上など）であってもよい。

スチレン系モノマーの割合を上記のような範囲にすることで、塗膜の耐水性低下を抑制しやすく、また、塗膜の耐透水性を効率よく維持しやすい。

[0069] 単量体成分（a）がスチレン系モノマーを含む場合、スチレン系モノマーの割合の上限値は、特に限定されないが、単量体成分（a）全体に対して、例えば、95質量%、90質量%、85質量%、80質量%などであってもよい。

[0070] また、単量体成分（a）が親水性モノマー及びスチレン系モノマーを含む場合、これらの割合は、親水性モノマー／スチレン系モノマー（質量比）＝

0.001/1~10/1、好ましくは0.005/1~5/1、さらに好ましくは0.01/1~1/1（例えば、0.015/1~0.5/1）、特に0.02/1~0.3/1程度であってもよい。

[0071] （（メタ）アクリル系モノマー）

（メタ）アクリル系モノマーとしては、脂肪族（メタ）アクリレート、芳香族（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0072] 脂肪族（メタ）アクリレートとしては、例えば、鎖状脂肪族（メタ）アクリレート {例えば、アルキル（メタ）アクリレート [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*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、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、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどの $C_{1-20}$ アルキル（メタ）アクリレート]、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート [例えば、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート（例えば、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートの $C_{1-12}$ アルコキシ $C_{1-12}$ アルキルメタアクリレートなど）など] など}、脂環式（メタ）アクリレート [例えば、シクロアルキル（メタ）アクリレート（例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの $C_{4-20}$ シクロアルキル（メタ）アクリレート、好ましくは $C_{4-10}$ シクロアルキル（メタ）アクリレート）、シクロアルキルアルキル（メタ）アクリレート（例えば、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、4-メチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどの $C_{4-10}$ シクロアルキル $C_{1-4}$ アルキル（メタ）アクリレート）、架橋環式（メタ）アクリレート（例えば、イソボ

ルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレートなど）など]、グリシジル（メタ）アクリレート、エポキシ基含有脂肪族（メタ）アクリレート [例えば、グリシジロキシアルキル（メタ）アクリレート（例えば、2-グリシジロキシエチル（メタ）アクリレートなどのグリシジロキシC<sub>2-4</sub>アルキル（メタ）アクリレート）など] などが挙げられる。

[0073] 芳香族（メタ）アクリレートとしては、例えば、アリール（メタ）アクリレート（例えば、フェニル（メタ）アクリレートなどのC<sub>6-10</sub>アリール（メタ）アクリレート）、アラルキル（メタ）アクリレート（例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレートなどのC<sub>6-10</sub>アリールC<sub>1-4</sub>アルキル（メタ）アクリレート）、アリールオキシアルキルメタクリレート（例えば、フェノキシエチルメタクリレートなどのC<sub>6-10</sub>アリールオキシC<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレート）などが挙げられる。

[0074] （メタ）アクリル系モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0075] これらのうち、鎖状脂肪族（メタ）アクリレート {特に、アルキル（メタ）アクリレート [例えば、メチル（メタ）アクリレート、n-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）アクリレートなどのC<sub>1-12</sub>アルキル（メタ）アクリレート（例えば、C<sub>1-8</sub>アルキル（メタ）アクリレート）など] など} を好適に使用してもよい。

[0076] そのため、（メタ）アクリル系モノマーは、少なくとも鎖状脂肪族（メタ）アクリレート（特に、アルキル（メタ）アクリレート）を含んでいてもよい。

なお、（メタ）アクリル系モノマーは、前記のように、通常、酸基含有モノマー及び親水性モノマーの範疇に属しないものであってもよく、例えば、酸基（カルボキシル基など）及び親水性基又は親水性部分（例えば、ヒドロキシル基、オキシアルキレン基及び窒素）を含有しないモノマーであってもよい。

- [0077] (メタ) アクリル系モノマーが鎖状脂肪族 (メタ) アクリレートを含む場合、(メタ) アクリル系モノマー全体に対する鎖状脂肪族 (メタ) アクリレートの割合は、例えば、10質量%以上 (例えば、15～100質量%)、好ましくは20質量%以上 (例えば、25質量%以上)、さらに好ましくは30質量%以上 (例えば、40質量%以上)、特に好ましくは50質量%以上 (例えば、60質量%以上) 程度であってもよく、70質量%以上 (例えば、80質量%以上) であってもよい。
- [0078] 単量体成分 (a) が (メタ) アクリル系モノマーを含む場合、単量体成分 (a) における (メタ) アクリル系モノマーの割合は、例えば、0.5質量%以上 (例えば、1質量%以上) 程度の範囲から選択でき、1.5質量%以上 (例えば、2質量%以上)、好ましくは3質量%以上 (例えば、4質量%以上)、さらに好ましくは5質量%以上 (例えば、7質量%以上)、特に10質量%以上 (例えば、12質量%以上)、特に好ましくは15質量%以上 (例えば、18質量%以上) であってもよく、20質量%以上 (例えば、22質量%以上、25質量%以上) であってもよい。
- [0079] 単量体成分 (a) が (メタ) アクリル系モノマーを含む場合、(メタ) アクリル系モノマーの割合の上限値は、特に限定されないが、単量体成分 (a) 全体に対して、例えば、90質量%、80質量%、70質量%、60質量%、50質量%、40質量%、35質量%などであってもよい。
- [0080] 単量体成分 (a) がスチレン系モノマー及び (メタ) アクリル系モノマーを含む場合、これらの割合は、スチレン系モノマー / (メタ) アクリル系モノマー (質量比) =  $1 / 0.01 \sim 1 / 10$ 、好ましくは  $1 / 0.05 \sim 1 / 5$ 、さらに好ましくは  $1 / 0.1 \sim 1 / 1$ 、特に  $1 / 0.2 \sim 1 / 0.5$  程度であってもよい。
- [0081] また、単量体成分 (a) が親水性モノマー及び (メタ) アクリル系モノマーを含む場合、これらの割合は、親水性モノマー / (メタ) アクリル系モノマー (質量比) =  $0.005 / 1 \sim 20 / 1$ 、好ましくは  $0.01 / 1 \sim 10 / 1$ 、さらに好ましくは  $0.02 / 1 \sim 2 / 1$ 、特に  $0.05 / 1 \sim 1 / 1$

1 程度であってもよい。

[0082] (カルボニル基含有モノマー)

カルボニル基含有モノマーとしては、例えば、不飽和アルデヒド [例えば、アルケナール (例えば、アクロレイン、メタクロレインなどの  $C_{3-10}$  アルケナール)、(メタ) アクリロキシアルキルアルケナール (例えば、アクリルオキシアルキルプロペナール、メタクリルオキシアルキルプロペナール)、ホルミルスチロールなど]、不飽和ケトン {例えば、アルケノン (例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、ビニルブチルケトンなど)、(メタ) アクリロイルオキシアルカノン (例えば、アセトニルアクリレート、アセトニルメタクリレートなど)、アセトアセトキシ基含有エチレン性不飽和単量体 [例えば、アセトアセトキシアルキル (メタ) アクリレート (例えば、2-(アセトアセトキシ)エチルアクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチルメタクリレート)、アセトアセトキシアリルエステルなど] など} などが挙げられる。

[0083] カルボニル基含有モノマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0084] 単量体成分 (a) がカルボニル基含有モノマーを含む場合、単量体成分 (a) におけるカルボニル基含有モノマーの割合は、例えば、50質量%以下 (例えば、45質量%以下) 程度の範囲から選択でき、40質量%以下 (例えば、35質量%以下)、好ましくは30質量%以下 (例えば、25質量%以下)、さらに好ましくは20質量%以下 (例えば、15質量%以下)、特に10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよい。

[0085] また、単量体成分 (a) は、実質的にアセトアセトキシ基含有エチレン性不飽和単量体を含まないものであってもよい。このような場合、単量体成分 (a) におけるアセトアセトキシ基含有エチレン性不飽和単量体の割合は、例えば、5質量%以下 (例えば、4質量%以下) 程度の範囲から選択でき、3質量%以下 (例えば、2.5質量%以下)、好ましくは2質量%以下 (例えば、1.5質量%以下)、さらに好ましくは1質量%以下 (例えば、0.

8質量%以下)、特に0.5質量%以下であってもよく、0.1質量%以下であってもよい。

[0086] 単量体成分(a)がカルボニル基含有モノマー(又はアセトアセトキシ基含有エチレン性不飽和単量体)を含む場合、単量体成分(a)におけるカルボニル基含有モノマー(又はアセトアセトキシ基含有エチレン性不飽和単量体)の割合の下限值は、特に限定されないが、単量体成分(a)全体に対して、例えば、0.01質量%、0.03質量%、0.05質量%、0.1質量%、0.2質量%、0.3質量%、0.5質量%などであってもよい。

[0087] [樹脂の態様(形態)]

樹脂は、単量体成分(a)を重合成分としていればよく、エマルションを構成していてもよい(又はエマルション状態であってもよい)。そのため、エマルションは、樹脂(粒子)と乳化剤(樹脂粒子を被覆する乳化剤)とで構成されていてもよい。また、エマルションは、単量体成分(a)を重合成分とする樹脂(樹脂粒子)[又は当該樹脂(又は樹脂粒子)]が溶媒中に分散したものであってもよい。

[0088] 本発明には、このような樹脂を含むエマルション(又は樹脂のエマルション、樹脂組成物、樹脂エマルション、エマルション組成物、塗料用樹脂組成物)も含まれる。エマルションは、通常、水性エマルションであってもよい。本発明の樹脂又はエマルションは、水性であっても、前記のような塗膜を効率よく形成することができる。

[0089] このようなエマルションは、通常、溶媒中で、単量体成分(a)を乳化重合(乳化剤の存在下で重合)することにより得てもよい。

[0090] 溶媒としては、通常、水、水を含む溶媒[水とアルコール(メタノール、エタノールなどのC<sub>1-4</sub>アルコールなど)との混合溶媒など]などの水性溶媒(水系溶媒)、特に水が挙げられる。このような水性溶媒中で乳化重合することにより、効率よく水性(水系)エマルションを得ることができる。

[0091] 乳化剤(分散剤、界面活性剤)としては、特に限定されず、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤などが挙

げられる。乳化剤は、高分子型乳化剤であってもよく、反応性乳化剤であってもよい。

[0092] 乳化剤の割合は、例えば、単量体成分（a）100質量部に対して、0.5質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上であり、塗膜物性等の観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下であってもよい。

[0093] なお、乳化重合において、重合開始剤は特に限定されず慣用の重合開始剤を使用できる。また、乳化重合は、チオール基を有する化合物などの連鎖移動剤、pH緩衝剤、キレート剤、造膜助剤などの存在下で行ってもよい。

その他、乳化重合条件（温度、時間など）は、適宜選択できる。

[0094] 本発明の樹脂（又はエマルション）は、単層構造であっても（1層のみで構成されていても）よく、多層構造（又はコアシェル構造）であっても（内層が構成されていても、外層と内層とで構成されていても）よい。多層構造（コアシェル構造）であることで、塗膜の物性等の点で有利になる場合がある。

[0095] 樹脂又はエマルションが多層構造である場合、外層の数は1以上であればよく、例えば、1～5、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～3（例えば、1又は2）であってもよく、特に2であってもよい。

[0096] 樹脂又はエマルションが多層構造である場合、外層（シェル）及び内層（コア）は、多層構造全体で、単量体成分（a）を重合成分とする限り、それぞれ、異なる樹脂であってもよい。

[0097] 例えば、多層構造を、硬質層（ハード層）と軟質層（ソフト層）とで構成（相対的に構成）してもよい。このような場合、外層及び内層のいずれをハード層としてもよく、すなわち、外層がハード層及び内層がソフト層の層構成であってもよく、外層がソフト層及び内層がハード層の層構成であってもよい。また、外層が複数の層で構成されている場合、複数の外層間で、ハード層及びソフト層を構成してもよい。

なお、耐透水性、耐ブロッキング性を向上させる観点から内層がハード層

、外層がソフト層であることが好ましい。

[0098] 内層と外層との質量比（内層を構成する樹脂／外層を構成する樹脂）は、特に限定されず、例えば、 $95/5 \sim 3/97$ （例えば、 $90/10 \sim 4/96$ ）、好ましくは $85/15 \sim 5/95$ （例えば、 $80/20 \sim 6/94$ ）、さらに好ましくは $75/25 \sim 7/93$ （例えば、 $70/30 \sim 8/92$ ）程度であってもよく、 $65/35 \sim 3/97$ （例えば、 $60/40 \sim 4/96$ 、 $55/45 \sim 5/95$ 、 $52/48 \sim 7/93$ 、 $50/50 \sim 8/92$ 、 $49/51 \sim 10/90$ など）であってもよく、 $95/5 \sim 30/70$ （例えば、 $90/10 \sim 50/50$ 、 $85/15 \sim 60/40$ など）であってもよい。

[0099] なお、樹脂が3層構造（外層が2層）である場合、1段目の層（内層）の質量を1とすると、2段目の層（外層）の質量は0.1～1.0（例えば、0.5～5）、3段目の層（外層のうち最外層）の質量は0.1～1.0（例えば、0.5～5）であってもよい。

[0100] 特に、本発明の樹脂又はエマルションは、前記のように、特定の単量体成分（a）を重合成分とするが、酸基含有モノマーや親水性モノマーなどの態様は、多層構造の外層（最外層）においても充足することが好ましい。

[0101] 例えば、多層構造の樹脂が親水性モノマーを含む場合、少なくとも外層に親水性モノマーを含んでいてもよく（内層に親水性モノマーが含まれていてもいなくてもよい）、外層に含まれる親水性モノマーの割合が前記割合（範囲、例えば、1.2質量%以上、1.8～10質量%など）を充足してもよい。

酸基含有モノマーについても同様であり、例えば、多層構造の樹脂における酸基を有するモノマーの割合を4質量%以下とすると、多層構造全体において4質量%以下を充足するだけでなく、外層における酸基を有するモノマーの割合も4質量%以下を充足してもよい。

[0102] なお、外層が複数の層で構成されている場合、複数の層全体において酸基含有モノマーや親水性モノマーなどの態様を充足してもよく、少なくとも最

外層（例えば、最外層のみ）において酸基含有モノマーや親水性モノマーなどの態様を充足してもよい。

[0103] 外層に含まれる単量体成分全体に対する外層に含まれる親水性モノマーの割合も、前記割合（範囲）を充足してもよい。また、外層（又は最外層）に含まれる親水性モノマーの割合は、外層（最外層）に含まれる単量体成分（モノマー）に対して、0.1質量%以上（例えば、0.2質量%以上）程度の範囲から選択でき、0.3質量%以上（例えば、0.5質量%以上）、好ましくは0.7質量%以上（例えば、0.8質量%以上）、さらに好ましくは1質量%以上（例えば、1.2質量%以上）、特に1.5質量%以上（例えば、1.6質量%以上）、特に好ましくは1.8質量%以上（例えば、1.8～10質量%、1.9質量%以上）であってもよく、2質量%以上（例えば、2.5質量%以上、3質量%以上、3.5質量%以上、4質量%以上、4.5質量%以上、5質量%以上など）であってもよい。

[0104] 外層に含まれる単量体成分全体に対する外層に含まれる酸基含有モノマーの割合も、前記割合（範囲）を充足してもよい。また、外層（又は最外層）に含まれる酸基含有モノマーの割合は、外層（最外層）に含まれる単量体成分（モノマー）に対して、5質量%未満（例えば、4.7質量%以下）の範囲から選択でき、4.5質量%以下（例えば、4.2質量%以下）、好ましくは4質量%以下（例えば、3.8質量%以下）、さらに好ましくは3.5質量%以下（例えば、3.2質量%以下）、特に好ましくは3質量%以下（例えば、2.9質量%以下）であってもよく、2.8質量%以下（例えば、2.6質量%以下）、2.5質量%以下（例えば、2.4質量%以下）、2.2質量%以下（例えば、2.1質量%以下）、2質量%以下（例えば、1.8質量%以下）、1.5質量%以下などであってもよい。

[0105] 外層が酸基含有モノマーを含む場合、内層に含まれる酸基含有モノマーの割合は、例えば、外層（又は最外層）に含まれる酸基含有モノマー100質量部に対して、200質量部以下（例えば、150質量部以下、100質量部以下、80質量部以下）程度の範囲から選択してもよく、50質量部以下

(例えば、0～40質量部)、好ましくは30質量部以下(例えば、25質量部以下)、さらに好ましくは20質量部以下(例えば、18質量部以下)であってもよく、15質量部以下(例えば、12質量部以下)であってもよい。

[0106] 外層が親水性モノマーを含む場合、内層に含まれる親水性モノマーの割合は、例えば、外層(又は最外層)に含まれる親水性モノマー100質量部に対して、200質量部以下(例えば、150質量部以下、100質量部以下、80質量部以下)程度の範囲から選択してもよく、50質量部以下(例えば、0～40質量部)、好ましくは30質量部以下(例えば、25質量部以下)、さらに好ましくは20質量部以下(例えば、18質量部以下)であってもよく、15質量部以下(例えば、12質量部以下)であってもよい。

[0107] なお、外層において、酸基含有モノマーと親水性モノマーとの割合は、前記の範囲から選択できるが、例えば、親水性モノマー(外層に含まれる親水性モノマー)1質量部に対する酸基含有モノマー(外層に含まれる酸基含有モノマー)の割合は、2質量部以下(例えば、1.5質量部以下)、1質量部以下(例えば、0.9質量部以下、0.8質量部以下、0.7質量部以下など)であってもよい。

[0108] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂の重量平均分子量は、塗膜性能等の点で、例えば、5万以上の範囲から選択してもよく、10万以上、好ましくは20万以上、さらに好ましくは30万以上(例えば、50万以上)であってもよい。

[0109] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂は、比較的低分子量の成分(低分子量の重合体、低分子量の重合体成分)を含んでいてもよい。このような低分子量の成分としては、例えば、重量平均分子量8万以下の成分(例えば、重量平均分子量7万以下、6万以下、5万以下など)であってもよい。なお、低分子量の成分の重量平均分子量の下限值は、特に限定されないが、例えば、1万、2万、3万、4万などであってもよい。

[0110] 樹脂が、このような低分子量の成分を含む場合、樹脂全体に対する低分子

量の成分の割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（チャート）における面積比率で、１％以上（例えば、３％以上）、好ましくは５％以上（例えば、７％以上）、さらに好ましくは１０％以上（例えば、１２％以上）、特に１５％以上（例えば、１８％以上）であってもよく、２０％以上（例えば、２２％以上、２５％以上など）であってもよい。

なお、樹脂全体に対する低分子量の成分の割合の上限値は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（チャート）における面積比率で、例えば、７０％、６０％、５５％、５０％、４５％、４０％、３５％などであってもよい。

[0111] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂が、このような低分子量の成分を含むことで、塗膜性能（例えば、耐透水性、耐ブロッキング性、含浸密着性、耐凍害性など）の点で、有利となる場合がある。

[0112] なお、重量平均分子量や低分子量の成分の割合の測定方法は、特に限定されないが、例えば、後述の方法などにより測定してもよい。

[0113] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂が低分子量の成分を有する場合、樹脂又はエマルションを構成する樹脂の重量平均分子量（樹脂全体の重量平均分子量）は、樹脂全体における低分子量成分の割合等に応じて選択でき、前記と同様の範囲（１０万以上、２０万以上など）であってもよく、比較的低分子量、例えば、６０万以下（例えば、５万～５０万）、好ましくは４５万以下（例えば、１０万～４０万）、さらに好ましくは３５万以下（例えば、１５万～３５万）などであってもよい。

[0114] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂が低分子量の成分を有する場合、その存在形態は特に限定されない。例えば、樹脂を、複数の異なる重量平均分子量の重合体で構成してもよく、低分子量の成分を含む同じ樹脂で構成してもよい。

また、樹脂又はエマルションが、多層構造を有する場合には、多層構造全体として低分子量の成分を有していればよく、いずれかの層（内層又は外層）が低分子量の成分を有していてもよく、内層及び外層が低分子量の成分を

有していてもよく、特に、少なくとも外層（特に外層のみ）が、低分子量の成分を含んで（所定の割合で含んで）いてもよい。

[0115] なお、外層が複数の層で構成されている場合には、少なくとも最外層（特に最外層のみ）が、低分子量の成分を有しているのが好ましい。また、このような場合、実質的に最外層を形成する層が低分子量の成分を含んでいればよく、低分子量成分による効果を害しない範囲であれば、最外層上に非低分子量成分（例えば、重量平均分子量8万を超える樹脂成分）が存在していてもよい。

[0116] このような場合、外層（特に最外層）における低分子量の成分の割合は、前記と同様の範囲から選択してもよく、比較的多割合としてもよい。例えば、低分子量の成分の割合は、外層（又は最外層）を構成する樹脂全体に対して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（チャート）における面積比率で、5%以上（例えば、10%以上）、好ましくは20%以上（例えば、25%以上）、さらに好ましくは30%以上（例えば、35%以上）、特に40%以上（例えば、45%以上）であってもよく、50%以上（例えば、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上など）であってもよい。

[0117] 一方、樹脂又はエマルションが多層構造を有する場合、各層を異なる分子量（重量平均分子量など）の樹脂で構成してもよく、特に、外層を構成する樹脂の分子量を、内層を構成する樹脂の分子量よりも低くしてもよい。このような多層構造の樹脂を使用すると、耐透水性や耐ブロッキング性などの点で有利となる場合がある。

なお、外層が2層以上である場合（中間層を有する場合）、特に、最外層（中間層ではない外層）を構成する樹脂の分子量を、内層を構成する樹脂の分子量よりも低くしてもよい。

[0118] このような場合、低分子量の樹脂（例えば、外層又は最外層を構成する樹脂）の重量平均分子量は、より高分子量の樹脂（例えば、内層や中間層を構成する樹脂）の分子量等にもよるが、例えば、30万以下（例えば、1～2

5万)、好ましくは20万以下(例えば、1~18万)、さらに好ましくは15万以下(例えば、1~10万)、特に好ましくは10万以下(例えば、1~8万)程度であってもよい。

また、高分子量の樹脂(例えば、内層や中間層を構成する樹脂)の重量平均分子量と、低分子量の樹脂(例えば、外層又は最外層を構成する樹脂)の重量平均分子量との差は、例えば、1万以上(例えば、3万以上)、好ましくは5万以上(例えば、7万以上)、さらに好ましくは10万以上(例えば、15万以上)程度であってもよい。

[0119] なお、このように層間で分子量に偏りのある多層構造の樹脂や前記のような低分子量の成分を含有する多層構造の樹脂は、特に限定されないが、例えば、連鎖移動剤の使用やその使用量の調整によって製造してもよい。具体的には、エマルション粒子の原料として用いられる単量体成分を多段乳化重合させる際に、低分子量の樹脂で構成される樹脂層の原料として用いられる単量体成分を連鎖移動剤の存在下で乳化重合させる方法や、各層の乳化重合を連鎖移動剤の存在下で行う場合でも、低分子量の樹脂で構成される樹脂層の連鎖移動剤の量をより多くして乳化重合させる方法などが挙げられるが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0120] 連鎖移動剤としては、特に限定されないが、例えば、チオール系化合物(又はチオール系連鎖移動剤)としては、例えば、脂肪族チオール[例えば、アルカンチオール(例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、デカントリチオールなどの $C_{1-20}$ アルカンチオール)、メルカプトアルカノール(例えば、メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノールなど)、メルカプトアルカンポリオール(例えば、3-メルカプト-1, 3-プロパンジオールなど)、シクロアルキルメルカプタン(例えば、シクロヘキシルメルカプタン等の $C_{3-20}$ シクロアルキルメルカプタン等)等]、芳香族チオール(例えば、チオフェノール等の $C_{6-20}$ アリールメルカプタン等)、メルカプトカルボン酸(例えば、チオグリコール酸などのメルカプト $C_{2-10}$ カルボン酸)、メルカプトカルボ

ン酸エステル〔例えば、チオグリコール酸エステル（例えば、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸 *t e r t* -ブチル、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシルなどのチオグリコール酸  $C_{1-20}$  アルキルエステルなど）、メルカプトプロピオン酸エステル（例えば、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸 2-エチルヘキシルエステル等のメルカプトプロピオン酸  $C_{1-20}$  アルキルなど）などのメルカプトアルカン酸エステル〕、アルカン酸メルカプトアルキルエステル（例えば、オクタン酸 2-メルカプトエチル等の  $C_{1-20}$  アルカン酸メルカプト  $C_{1-20}$  アルキルなど）、ポリオールのメルカプトカルボン酸エステル〔例えば、ポリオールのチオグリコレート（例えば、エチレングリコールチオグリコレート、ネオペンチルグリコールチオグリコレート、ペンタエリスリトールチオグリコレートなどの  $C_{2-10}$  アルカンポリオールチオグリコレート）など〕などが挙げられる。

[0121] 連鎖移動剤（特にチオール系化合物）は、単独で使用又は2種類以上を併用してもよい。これらの連鎖移動剤のなかでは、耐透水性、耐ブロッキング性に優れた塗膜を形成する樹脂エマルションを得る観点から、チオグリコール酸オクチル、ドデシルメルカプタンおよび *t e r t* -ドデシルメルカプタンが好ましく、チオグリコール酸オクチルがより好ましい。

[0122] 連鎖移動剤の使用割合は、単量体成分（a）100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、好ましくは0.2質量部以上であってもよく、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.8質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以下であってもよい。

また、連鎖移動剤の使用割合は、樹脂（例えば、外層又は最外層を構成する樹脂）の単量体成分100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、好ましくは0.3質量部以上、さらに好ましくは0.5質量部以上であって

もよく、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下であってもよい。

[0123] なお、連鎖移動剤を使用する場合、樹脂には、通常、連鎖移動剤（又はその残渣又は分解物）が含まれている。そのため、樹脂又はエマルションを構成する樹脂が多層構造を有する場合、少なくとも低分子量の樹脂（又は樹脂で構成された層、特に外層又は最外層）は、連鎖移動剤（特にチオール系化合物）又は連鎖移動剤由来の構造を有して（又は含んで）いてもよい。

[0124] 樹脂又はエマルションを構成する樹脂（多層構造である場合には樹脂全体）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、塗膜物性等の観点から、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上、特に $20^{\circ}\text{C}$ 以上であってもよい。ガラス転移温度の上限値は、特に限定されないが、例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ などであってもよい。

なお、ガラス転移温度は、例えば、後述の実施例に記載の方法〔フォックス（ $Fox$ ）の式〕などで求めてもよい。

[0125] なお、樹脂又はエマルションを構成する樹脂が、多層構造を有する場合、内層と外層とで異なるガラス転移温度であってもよく、例えば、高ガラス転移温度の層と低ガラス転移温度の層とで多層構造を形成してもよい。代表的には、内層（内層を構成する樹脂）のガラス転移温度（ $T_{g1}$ ）を、外層（外層を構成する樹脂）のガラス転移温度（ $T_{g2}$ ）に比べて低すぎないようにしてもよく、特に、 $T_{g1}$ を $T_{g2}$ よりも高く（ $T_{g1} > T_{g2}$ に）してもよい。

耐透水性、耐ブロッキング性を向上させる観点から、内層のガラス転移温度は、例えば $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、外層のガラス転移温度は、例えば $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。

[0126] 内層のガラス転移温度 $T_{g1}$ と、外層のガラス転移温度 $T_{g2}$ との差（ $T_{g1} - T_{g2}$ ）は、特に限定されないが、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上（例えば、 $-18^{\circ}\text{C}$ 以上）程度の範囲から選択してもよく、例えば、 $-15^{\circ}\text{C}$ 以上（例えば、 $-12^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ 以上（例えば、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上（例えば、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）であってもよく、 $0^{\circ}\text{C}$ 超

[例えば、1～200℃、5℃以上（例えば、8～150℃）、好ましくは10℃以上（例えば、15～120℃）、さらに好ましくは20℃以上（例えば、25℃以上）、特に30℃以上（例えば、35℃以上）、特に好ましくは40℃以上（例えば、45℃以上）、50℃以上（例えば、55℃以上、60℃以上など）]であってもよい。

このような差を有することで（例えば、20℃以上など）、塗膜の耐透水性を効率良く向上しうる。

[0127] エマルションにおける樹脂（又は固形分又は不揮発分）量は、例えば、20質量%以上、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上であってもよい。固形分の上限値は、特に限定されないが、例えば、80質量%、70質量%、60質量%、50質量%などであってもよい。

なお、固形分（不揮発分）量は、例えば、後述の実施例に記載の方法などで求めてもよい。

[0128] <樹脂の用途>

本発明の樹脂（又はエマルション、以下同じ）は、塗装又は塗料用、特に、下塗塗装又は下塗用（又はシーラー用）として好適に使用できる。

[0129] そのため、本発明には、前記樹脂を含む塗料（塗料組成物、塗料用樹脂組成物）も含まれる。

[0130] 塗料（下塗塗料）は、本発明の樹脂を含む（造膜又は成膜成分として含む）限り、塗料の用途等に応じて慣用の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、特に限定されず、例えば、顔料（炭酸カルシウムなど）、分散剤、消泡剤、増粘剤・粘度調整剤、造膜助剤（成膜助剤）、耐光（候）安定剤、pH調整剤などが挙げられる。

[0131] これらの添加剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0132] 成膜助剤としては、特に限定されず、例えば、グリコールエーテル、エステルなどの汎用の成分を使用できる。なお、成膜助剤は、成膜を促進（又は補助）する成分であってもよく、例えば、樹脂（エマルション粒子）の融着を促進させる成分であってもよい。成膜助剤は、成膜時には、可塑剂的に作

用又は機能し、成膜後は塗膜から除去される又は消失するものであるのが好ましい。なお、塗膜からの除去は、熱や風などを伴った乾燥処理を経て行われてもよい。

特に、成膜助剤として、2種以上のグリコールエーテル（グリコールエーテル（A））と、エステル（エステル（B））とを組み合わせてもよい。このような特定の成膜助剤を使用することで、耐透水性と耐ブロッキング性とを効率よく両立させやすくできる場合がある。

以下、特定の成膜助剤について詳述する。

[0133] [成膜助剤]

上記成膜助剤（溶媒、溶媒組成物）は、グリコールエーテル（A）及びエステル（B）を含む。

（グリコールエーテル（A））

グリコールエーテル（A）は、少なくとも2種（異なるグリコールエーテルを）使用する限り、限定されないが、特定の群に属する、グリコールエーテル（例えば、グリコールエーテル（A1）及びグリコールエーテル（A2））から選択してもよい。

[0134] 例えば、グリコールエーテル（A）を、水に対する溶解性が比較的大きい群（A1）と、それ以外の群（A2）のそれぞれから選択してもよい。すなわち、グリコールエーテル（A）は、グリコールエーテル（A1）と、グリコールエーテル（A2）とを含んでいてもよい。

[0135] グリコールエーテル（A1）において、水100gに対する溶解度（20℃における溶解度）は、例えば、20g（20g／100g水）以上程度の範囲から選択してもよく、25g以上（例えば、25～100g）、好ましくは30～80gであってもよい。

[0136] グリコールエーテル（A2）において、水100gに対する溶解度（20℃における溶解度）は、例えば、20g未満程度の範囲から選択でき、0.1g以上20g未満、好ましくは0.15g以上15g未満であってもよい。

グリコールエーテル（A 1）の水 100 g に対する溶解度（20℃における溶解度）と、グリコールエーテル（A 2）の水 100 g に対する溶解度（20℃における溶解度）との差（絶対値）は、例えば、5 g 以上、好ましくは 10 g 以上であってもよい。

水に対する溶解度が低いと、通常、成膜性成分（樹脂粒子など）に対して移行しやすくなり、成膜助剤としての機能を達成しやすくなることが予想される一方で、塗膜中に残存しやすくなり、耐ブロッキング性を低下させる可能性がある。これに対して、本発明では、水に対する溶解度が異なる成膜助剤を組み合わせることで、意外にも、成膜助剤としての機能と耐ブロッキング性とをバランス良く両立しやすいようである。

[0137] グリコールエーテル（A 1）とグリコールエーテル（A 2）とを組み合わせる場合、（A 1）及び（A 2）からそれぞれ 1 種以上を選択すればよく、グリコールエーテル（A 1）及び（A 2）は、それぞれ、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

[0138] なお、グリコールエーテル（A）は、常温（例えば、15～30℃）において固体又は液体であってもよく、特に液体であってもよい。

[0139] 以下、具体的なグリコールエーテル（A）を例示する。

グリコールエーテル（A 1）としては、例えば、

エチレングリコールモノエーテル {例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル）、イソプロピルグリコール（エチレングリコールモノイソプロピルエーテル）、ブチルグリコール（ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノブチルエーテル）などのエチレングリコールモノ  $C_{1-4}$  アルキルエーテル]、アリルグリコール（エチレングリコールモノアリルエーテル）など}、プロピレングリコールモノエーテル {例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルプロピレングリコール（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、プロピルプロピレングリコール（プロピレングリコールモノプロピルエーテル）などのプロピレングリコールモノ  $C_{1-2}$  アルキル

エーテル] など} などのアルカンジオールモノエーテル;

ジエチレングリコールモノエーテル {例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルジグリコール (メチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル)、イソプロピルジグリコール (ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル)、イソブチルジグリコール (ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル)、ブチルジグリコール (ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルカルビトール) などのジエチレングリコールモノC<sub>1-4</sub>アルキルエーテル]、ベンジルジグリコール (ジエチレングリコールモノベンジルエーテル) など}、ジプロピレングリコールモノエーテル {例えば、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルプロピレンジグリコール (ジプロピレングリコールモノメチルエーテル) などのジプロピレングリコールモノC<sub>1-2</sub>アルキルエーテル] など}、トリエチレングリコールモノエーテル {例えば、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルトリグリコール (トリエチレングリコールモノメチルエーテル)、ブチルトリグリコール (トリエチレングリコールモノブチルエーテル) などのトリエチレングリコールモノC<sub>1-4</sub>アルキルエーテル] など}、トリプロピレングリコールモノエーテル {例えば、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、メチルトリプロピレントリグリコール (トリプロピレングリコールモノメチルエーテル) などのトリプロピレングリコールモノC<sub>1-2</sub>アルキルエーテル] など} などのポリアルキレングリコールモノエーテル;

エチレングリコールジエーテル {例えば、エチレングリコールジアルキルエーテル [例えば、ジメチルグリコール (エチレングリコールジメチルエーテル) などのエチレングリコールジC<sub>1-12</sub>アルキルエーテル] など} などのアルカンジオールジエーテル;

ジエチレングリコールジエーテル {例えば、ジエチレングリコールジアルキルエーテル [例えば、ジメチルジグリコール (ジエチレングリコールジメチルエーテル)、ジエチルジグリコール (ジエチレングリコールジエチルエ

ーテル) などのジエチレングリコールジC<sub>1-3</sub>アルキルエーテル] など}、ジプロピレングリコールジエーテル {例えば、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル [例えば、ジメチルプロピレンジグリコール (ジプロピレングリコールジメチルエーテル) などのジプロピレングリコールジC<sub>1-12</sub>アルキルエーテル] など}、トリエチレングリコールジエーテル {例えば、トリエチレングリコールジアルキルエーテル [例えば、ジメチルトリグリコール (トリエチレングリコールジメチルエーテル) などのトリエチレングリコールジC<sub>1-12</sub>アルキルエーテル] など} などのポリアルキレングリコールジエーテル;

などが挙げられる。

[0140] グリコールエーテル (A 1) は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0141] これらのうち、特に、グリコールエーテル (A 1) として、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを好適に使用してもよい。

上記のようなグリコールエーテル (A 1) を使用することで、限られた乾燥時間の中で揮発する速度を向上しやすいためか、乾燥後に残る成膜助剤量を減少できる。また、塗料の表面張力が下がるため基材 (特に窯業系基材) に湿潤しやすくなり、含浸効果も期待できる。

[0142] グリコールエーテル (A 2) としては、例えば、

エチレングリコールモノエーテル {例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、ヘキシルグリコール (エチレングリコールモノヘキシルエーテル)、2-エチルヘキシルグリコール (エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル) などのエチレングリコールモノC<sub>6-12</sub>アルキルエーテル]、フェニルグリコール (エチレングリコールモノフェニルエーテル)、ベンジルグリコール (エチレングリコールモノベンジルエーテル) など}、プロピレングリコールモノエーテル {例えば、プロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、ブチルプロピレングリコール (プロピレ

ングリコールモノブチルエーテル) などのプロピレングリコールモノ $C_{3-12}$ アルキルエーテル]、フェニルプロピレングリコール(プロピレングリコールモノフェニルエーテル) など} などのアルカンジオールモノエーテル;

ジエチレングリコールモノエーテル {例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、ヘキシルジグリコール(ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル)、2-エチルヘキシルジグリコール(ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル) などのジエチレングリコールモノ $C_{6-12}$ アルキルエーテル]、フェニルジグリコール(ジエチレングリコールモノフェニルエーテル) など}、ジプロピレングリコールモノエーテル {例えば、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、プロピルプロピレンジグリコール(ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル)、ブチルプロピレンジグリコール(ジプロピレングリコールモノブチルエーテル) などのジプロピレングリコールモノ $C_{3-12}$ アルキルエーテル] など}、トリプロピレングリコールモノエーテル {例えば、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル [例えば、ブチルプロピレントリグリコール(トリプロピレングリコールモノブチルエーテル) などのトリプロピレングリコールモノ $C_{3-12}$ アルキルエーテル] など} などのポリアルキレングリコールモノエーテル;

ジエチレングリコールジエーテル {例えば、ジエチレングリコールジアルキルエーテル [例えば、ジブチルジグリコール(ジエチレングリコールジブチルエーテル) などのジエチレングリコールジ $C_{4-12}$ アルキルエーテル] など} などのポリアルキレングリコールジエーテル;

などが挙げられる。

[0143] グリコールエーテル(A2)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0144] これらのうち、特に、グリコールエーテル(A2)として、ブチルプロピレングリコール、ブチルプロピレンジグリコールなどを好適に使用してもよい。

上記のようなグリコールエーテル（A 2）を使用することで限られた乾燥時間の中で揮発する速度を向上しやすいためか、乾燥後に残る成膜助剤量を減少できる。また、塗料の表面張力が下がるため基材（特に窯業系基材）に湿潤しやすくなり、含浸効果も期待できる。さらに、限られた乾燥時間の中でも、粒子融着を促し安定的に造膜させやすく、優れた耐透水性を有する塗膜を効率良く得やすい。

[0145] グリコールエーテル（A 1）とグリコールエーテル（A 2）とを組み合わせる場合、グリコールエーテル（A 1）とグリコールエーテル（A 2）との割合は、前者／後者（重量比）＝ $1/0.01 \sim 1/100$ （例えば、 $1/0.1 \sim 1/50$ ）、好ましくは $1/0.3 \sim 1/40$ （例えば、 $1/0.5 \sim 1/30$ ）、さらに好ましくは $1/0.8 \sim 1/20$ （例えば、 $1/1 \sim 1/15$ ）、特に $1/1.5 \sim 1/10$ （例えば、 $1/1.8 \sim 1/5$ ）程度であってもよい。

[0146] （エステル（B））

エステル（B）としては、前記グリコールエーテル（A）との組み合わせにおいて、塗料における成膜助剤などとして使用できれば特に限定されないが、特に、疎水性又は難水溶性のエステルを好適に使用してもよい。

[0147] このようなエステル（B）において、水 $100\text{ g}$ に対する溶解度（ $20^\circ\text{C}$ における溶解度）は、例えば、 $1\text{ g}$ 未満（例えば、 $0.5\text{ g}$ 以下）程度の範囲から選択でき、 $0.3\text{ g}$ 以下（例えば、 $0.2\text{ g}$ 以下）、好ましくは $0.1\text{ g}$ 以下（例えば、 $0.0001 \sim 0.1\text{ g}$ ）であってもよい。

[0148] なお、エステル（B）は、常温（例えば、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ ）において固体又は液体であってもよく、特に液体であってもよい。

[0149] 具体的なエステル（B）としては、例えば、

ポリオールエステル {例えば、脂肪族ポリオールのエステル [例えば、アルカンポリオールアシレート（例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレートなどの $\text{C}_{2-10}$ アルカンポリオール $\text{C}_{1-20}$

アシレート、好ましくは $C_{3-10}$ アルカンジオールモノ又はジ $C_{1-12}$ アシレート、さらに好ましくは $C_{4-8}$ アルカンジオールモノ又はジ $C_{3-10}$ アシレート)などの脂肪族ポリオールと脂肪族カルボン酸とのエステル] など}、

ポリカルボン酸エステル {例えば、脂肪族ジカルボン酸エステル [例えば、アジピン酸エステル (例えば、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ビス (2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ビス (2-ブトキシエチル) など)、セバシン酸エステル (例えば、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ビス (2-エチルヘキシル) など) などの炭素数3以上の脂肪族ジカルボン酸エステル、好ましくは $C_{4-10}$ 脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル、さらに好ましくは $C_{4-10}$ アルカンジカルボン酸ジアルキルエステルなど]、脂肪族トリカルボン酸エステル [例えば、クエン酸エステル (例えば、クエン酸トリエチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸トリノルマルブチル、クエン酸アセチルトリノルマルブチル、クエン酸アセチル2-エチルヘキシルなど) など] などの脂肪族ポリカルボン酸エステル; 芳香族ジカルボン酸エステル [例えば、フタル酸エステル (例えば、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ビス (2-ブトキシエチル) など) など]、芳香族トリカルボン酸エステル [例えば、トリメリット酸エステル (例えば、トリメリット酸トリ2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリノルマルアルキル、トリメリット酸トリイソデシル、トリメリット酸トリノルマルオクチルなど) など] などの芳香族ポリカルボン酸エステル}、

モノカルボン酸エステル {例えば、脂肪族モノカルボン酸エステル [例えば、ミリスチン酸エステル (例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸ラウリルなど) などの炭素数6以上の脂肪族モノカルボン酸エステル、好ましくはモノ高級脂肪酸エステル、さらに好ましくは $C_{10-30}$ 脂肪族モノカルボン酸エステル] など}

などが挙げられる。

[0150] エステル（B）は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0151] これらのうち、特に、エステル（B）として、適度な揮発性（例えば、グリコールエーテル（A）に比べて揮発性が低い）などの観点から、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールジイソブチレートなどを好適に使用してもよい。

上記のようなエステル（B）をグリコールエーテル（A）と組み合わせることで、限られた乾燥時間の中であっても、成膜性成分である樹脂粒子などの融着を促し安定的に造膜させることができる一方で、造膜後は速やかに揮発させやすい。その結果、優れた耐透水性、耐凍害性（耐凍結融解性）を効率よく得やすい。

[0152] グリコールエーテル（A）とエステル（B）との割合は、例えば、前者／後者（重量比）＝1／0.001～1／10（例えば、1／0.002～1／5）、好ましくは1／0.005～1／3（例えば、1／0.01～1／2）、さらに好ましくは1／0.02～1／1（例えば、1／0.03～1／0.8）、特に1／0.05～1／0.5（例えば、1／0.06～1／0.3）程度であってもよい。

[0153] 本発明の塗料は、通常、水性塗料（又は水系塗料、特に水性下塗塗料）であってもよい。水性塗料を構成する水性溶媒（又は水系溶媒）としては、通常、水、水を含む溶媒〔水とアルコール（メタノール、エタノールなどのC<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルコールなど）との混合溶媒など〕が挙げられ、特に水であってもよい。

[0154] 塗料において、本発明の樹脂の割合は、例えば、3～80質量％（例えば、6～80質量％）、好ましくは8～70質量％、さらに好ましくは10～60質量％程度であってもよい。

[0155] 塗料が顔料を含む場合、顔料の割合は、例えば、1～70質量％（例えば、1～65質量％）、好ましくは3～60質量％（例えば、3～55質量％）

）、さらに好ましくは4～50質量%（例えば、4～45質量%）程度であってもよい。

[0156] 塗料において、固形分（又は不揮発分）の割合は、例えば、5～80質量%、好ましくは15～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%程度であってもよい。

[0157] 塗料において、成膜助剤の割合は、例えば、0.4～25質量%（例えば、0.5～23質量%）、好ましくは0.6～20質量%、さらに好ましくは0.8～15質量%（例えば、0.9～13質量%）、特に1～10質量%（例えば、1.1～8質量%）程度であってもよい。

[0158] 塗料において、前記成膜助剤の割合は、成膜性成分（樹脂）100質量部に対して、例えば、1～100質量部、好ましくは1～80質量部、さらに好ましくは1～60質量部、特に好ましくは2～60質量部程度であってもよく、50質量部以下〔例えば、0.1～50質量部、好ましくは45質量部以下（例えば、0.1～45質量部）、さらに好ましくは40質量部以下（例えば、0.5～45質量部）程度〕であってもよい。

[0159] 塗料において、グリコールエーテル（A）の割合は、成膜性成分（樹脂）100質量部に対して、例えば、1～80質量部、好ましくは1～70質量部、さらに好ましくは1～60質量部、特に好ましくは2～55質量部程度であってもよい。

[0160] 塗料が、グリコールエーテル（A1）を含む場合、グリコールエーテル（A1）の割合は、成膜性成分（樹脂）100質量部に対して、例えば、0.1～50質量部、好ましくは0.1～40質量部、さらに好ましくは0.5～35質量部、特に好ましくは0.5～30質量部程度であってもよい。

[0161] 塗料が、グリコールエーテル（A2）を含む場合、グリコールエーテル（A2）の割合は、成膜性成分（樹脂）100質量部に対して、例えば、1～60質量部、好ましくは1～50質量部、さらに好ましくは1～45質量部、特に好ましくは1～40質量部程度であってもよい。

[0162] 塗料において、エステル（B）の割合は、成膜性成分（樹脂）100質量

部に対して、例えば、0.01～20質量部、好ましくは0.05～15質量部、さらに好ましくは0.1～10質量部程度であってもよい。

[0163] 塗料の粘度は、例えば、10～10000 mPa・s（例えば、20～9000 mPa・s）、好ましくは30～8000 mPa・s、さらに好ましくは50～5000 mPa・s（例えば、100～4000 mPa・s）程度であってもよく、50～3000 mPa・s程度であってもよい。

[0164] なお、粘度は、例えば、BM型粘度計を用いて所定の回転速度（例えば、30 rpm）で測定してもよい。

[0165] 塗料は、特に限定されず、各成分を混合することにより得ることができる。なお、成膜助剤が、2種以上のグリコールエーテル（A）と、エステル（B）を含む場合、これらの塗料への混合方法（順序）は特に限定されない。

例えば、予め調製した成膜助剤（すなわち、グリコールエーテル（A）とエステル（B）を含む成膜助剤）を、塗料〔又は塗料を構成する他の成分（例えば、成膜性成分）〕に混合して製造してもよいし、成膜助剤を塗料の調製の際に（塗料中で）形成させることもできる。具体的には、塗料〔又は塗料を構成する他の成分（例えば、成膜性成分）〕に、グリコールエーテル（A）及びエステル（B）を個別に又は一括で混合してもよい。個別に混合する場合、2種以上のグリコールエーテル（A）の混合順序や、グリコールエーテル（A）とエステル（B）との混合順序は、特に限定されない。例えば、グリコールエーテル（A1）、グリコールエーテル（A2）、エステル（B）を順不同で混合してもよく、グリコールエーテル（A1）及びグリコールエーテル（A2）の混合物、エステル（B）の順に混合するなどしてもよい。

[0166] 塗装又は塗料を適用する基材としては、限定されないが、本発明では、特に、窯業系基材（窯業系建材）を好適に使用できる。

[0167] 窯業系基材としては、瓦、外壁材〔（窯業系）サイディング、サイディングボード〕などが挙げられる。

[0168] なお、窯業系基材は、通常、水硬性膠着剤（セメント）及び繊維質（木質

系成分)を含む基材(建材)であり、水硬性膠着剤(セメント)及び纖維質(木質系成分)を含む基材を養生(硬化)して得られる。そのため、窯業系基材には、通常、セメント由来のアルカリ成分や金属成分(金属イオン成分、例えば、カルシウムイオン成分など)が含まれている。

[0169] 具体的な窯業系基材としては、例えば、ケイ酸カルシウム板、パルプセメント板、石膏スラグ板、木片セメント板、ALC板などが挙げられる。

[0170] ここで、基材〔養生後の基材、特に、窯業系基材(養生後の窯業系基材)〕には、さらに、下塗(又はシーラー、養生後シーラー)がなされる。

[0171] 下塗は、表面シーラー〔又はファーストシーラー、上塗(及び中塗)する面のシーラー〕と、バックシーラー〔セカンドシーラー、基材の裏面(上塗する面と反対の面)の下塗〕に大別される。

[0172] 本発明の塗料はいずれの下塗にも適用できるが、特に、少なくともバックシーラーに使用してもよい。

[0173] 塗装方法としては、例えば、ロールコーティング(ローラー塗装)、フローコーティング、スプレーコーティング、静電塗装、真空塗装、刷毛塗りなどが挙げられる。塗装は、自動塗装であってもよい。特に、本発明の塗料は、ローラー塗装用として好適に使用してもよい。本発明では、ローラー塗装のように比較的高い圧力や荷重が作用する塗装方法であっても、良好な塗膜を効率よく形成できる。

なお、ローラー塗装において、ロールコーターは、例えば、ダイレクトロールコーター、リバースロールコーターなどが挙げられ、特に限定されない。

[0174] 下塗(シーラー)は、施工時に行ってもよいが、本発明では施工前、とりわけ、工場において行われるもの(工場塗装)であってもよい。

[0175] 工場塗装のような施工前の下塗は、通常、ローラー塗装のような過酷な条件下で行われる。例えば、ローラーなどを用いて、荷重・高圧(さらには高温)が作用する環境下〔又は加圧下(さらには加温下)〕で行われる。

[0176] このような下塗において、塗料(塗膜)に作用する圧力又は荷重(ローラ

一圧力など)は、例えば、 $4\text{ g/cm}^2$ 以上、好ましくは $8\text{ g/cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $10\text{ g/cm}^2$ 以上程度であってもよい。

[0177] 下塗において、塗布量は、特に限定されないが、例えば、 $5\text{ g/m}^2$ 以上、好ましくは $10\text{ g/m}^2$ 以上、さらに好ましくは $15\text{ g/m}^2$ 以上程度であってもよい。

[0178] また、塗料(塗膜)の乾燥は、自然乾燥であってもよいが、ローラー塗装や工場塗装などでは、通常、加温下、例えば、 $40^\circ\text{C}$ 以上(例えば、 $45\sim 180^\circ\text{C}$ )、好ましくは $50^\circ\text{C}$ 以上(例えば、 $60\sim 150^\circ\text{C}$ )、さらに好ましくは $70^\circ\text{C}$ 以上(例えば、 $80\sim 130^\circ\text{C}$ )で乾燥する場合が多い。

乾燥時間は、塗装方法などにもよるが、例えば、 $120$ 分以下(例えば、 $1\sim 120$ 分)、好ましくは $60$ 分以下(例えば、 $1\sim 60$ 分)、さらに好ましくは $30$ 分以下(例えば、 $1\sim 30$ 分)であってもよい。

本発明では、このような限られた時間の乾燥であっても、良好な塗膜を効率良く得ることができる。

[0179] 本発明の樹脂(塗料)は、比較的、機械的安定性及び化学的安定性が高いようであり、このような過酷な条件下で塗装されても、また、窯業系基材に塗装されても、塗膜における樹脂の優れた安定性を実現できる。

[0180] また、工場塗装のような施工前塗装では、塗装後、施工まで保管されるが、上記のように塗膜における樹脂の安定性が高いため、長期にわたって保管しても、塗膜欠陥や基材の積層に伴うブロッキングなどを高いレベルで抑えることができる。

[0181] なお、下塗後の基材には、さらに、上塗(及び中塗)を行うことができる。

[0182] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明に含まれる。

## 実施例

[0183] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとよ

り下記実施例により制限を受けるものではない。

なお、実施例において、「部」「%」は断りのない限り、それぞれ「質量（重量）部」「質量%」を意味する。

[0184] [実施例 1]

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水 800 部を仕込んだ。

滴下ロートに、脱イオン水 270 部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノール NF-08〕の 20% 水溶液 150 部（乳化剤 30 部）、スチレン 711 部、2-エチルヘキシルアクリレート 197 部、n-ブチルアクリレート 20 部、アクリル酸 6 部、メタクリル酸 6 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 60 部からなる滴下用プレエマルションを調製した。

得られた滴下用プレエマルションのうち、単量体成分の総量の 5% にあたる 71 部を前記フラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 80℃ まで昇温し、3.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 14 部をフラスコ内に添加し、乳化重合を開始した。

次に、滴下用プレエマルションの残部、3.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 87 部および 2.5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 60 部を 270 分間かけてフラスコ内に滴下させた。滴下終了後、80℃ の温度で 120 分間維持した。

次に、25% アンモニア水を添加し、pH を 8 に調整して乳化重合反応を終了した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100 メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを得た。

なお、全モノマー中、酸基を有するモノマー（この例ではアクリル酸、メタクリル酸）の割合は 1.2%、酸基非含有の親水性モノマー（この例では 2-ヒドロキシエチルメタクリレート）の割合は 6.0% である。

また、得られたエマルションにおいて、固形分割合（有効成分割合）は 43%、ガラス転移温度は 41℃ であった。

なお、エマルションにおける固形分割合（不揮発分量）は、エマルション 1 g を秤量し、熱風乾燥機で 110℃ の温度で 1 時間乾燥させ、得られた残渣を不揮発分とし、式：

$$\begin{aligned} & \text{〔不揮発分量（質量％）〕} \\ & = \left( \text{〔残渣の質量〕} \div \text{〔シーラー用樹脂エマルション 1 g〕} \right) \times 100 \\ & \text{に基づいて求めた（以下同じ）。} \end{aligned}$$

また、ガラス転移温度は、各モノマーの単独重合体のガラス転移温度を用いて、式：

$$1 / T_g = \sum (W_m / T_{gm}) / 100$$

〔式中、 $W_m$  は重合体を構成する単量体成分におけるモノマー  $m$  の含有率（重量％）、 $T_{gm}$  はモノマー  $m$  の単独重合体のガラス転移温度（絶対温度：K）を示す〕

で表されるフォックス（Fox）の式に基づいて求めた（以下同じ）。

[0185] 本実施例を含め、FOX の計算式より重合体を構成する単量体成分のガラス転移温度（ $T_g$ ）を算出するのに使用したホモポリマーの  $T_g$  を下記に記した。

メタクリル酸メチル（MMA）：105℃

スチレン（St）：100℃

2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）：-70℃

ブチルアクリレート（BA）：-56℃

アクリル酸（AA）：95℃

メタクリル酸（MAA）：130℃

2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）：55℃

t-ブチルメタクリレート（t-BMA）：107℃

イソボルニルメタクリレート（IBXMA）：180℃

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（TMSMA）：70℃

[0186] [実施例 2～4 及び参考例 1]

実施例 1 において、滴下用プレエマルションに使用する成分及びその割合

を下記表 1 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂エマルションを得た。

[0187] [実施例 5]

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水 800 部を仕込んだ。

滴下ロートに、脱イオン水 90 部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノール NF-08〕の 20% 水溶液 50 部（乳化剤 10 部）、スチレン 355 部、2-エチルヘキシルアクリレート 98 部、n-ブチルアクリレート 10 部、アクリル酸 1 部からなる滴下用プレエマルション（1 段目のプレエマルション）を調製した。

得られた滴下用プレエマルションのうち、単量体成分の総量の 5% にあたる 71 部を前記フラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 80℃ まで昇温し、3.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 14 部をフラスコ内に添加し、乳化重合を開始した。

次に、滴下用プレエマルションの残部、3.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 29 部および 2.5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 20 部を 90 分間かけてフラスコ内に滴下させた。滴下終了後、80℃ の温度で 60 分間維持した。

その後、脱イオン水 180 部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノール NF-08〕の 20% 水溶液 100 部（乳化剤 20 部）、スチレン 361 部、2-エチルヘキシルアクリレート 99 部、n-ブチルアクリレート 10 部、アクリル酸 3 部、メタクリル酸 3 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 60 部からなる 2 段目のプレエマルション、3.5% 過硫酸アンモニウム水溶液 58 部および 2.5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 40 部を 180 分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80℃ の温度で 120 分間維持した。

次に、25% アンモニア水を添加し、pH を 8 に調整して乳化重合反応を終了した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100 メッシュの金

網で濾過することにより、樹脂エマルションを得た。

なお、全モノマー中、酸基を有するモノマー（この例ではアクリル酸、メタクリル酸）の割合は0.7%（内層に含まれる酸基を有するモノマーの割合は0.1%、外層に含まれる酸基を有するモノマーの割合は0.6%）、酸基非含有の親水性モノマー（この例では2-ヒドロキシエチルメタクリレート）の割合は6.0%（内層に含まれる親水性モノマーの割合は0%、外層に含まれる親水性モノマーの割合は6.0%）である。

また、内層に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は0.2%、親水性モノマーの割合は0%であり、外層に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は1.1%、親水性モノマーの割合は11.2%である。

さらに、得られたエマルションにおいて、固形分割合は43%、内層と外層との質量比は46/54、ガラス転移温度は41℃（内層のガラス転移温度は40℃、外層のガラス転移温度は42℃）であった。

[0188] [実施例6～13及び参考例2]

実施例5において、2段目のプレエマルションに使用する成分の割合を下記表2及び表3に示すものに変更したこと以外は、実施例5と同様にして樹脂エマルションを得た。

[0189] [実施例14]

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水800部を仕込んだ。

滴下ロートに、脱イオン水90部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノールNF-08〕の20%水溶液50部（乳化剤10部）、スチレン319部、n-ブチルアクリレート20部、及びアクリル酸1部からなる滴下用プレエマルション（1段目のプレエマルション）を調製した。

得られた滴下用プレエマルションのうち、単量体成分の総量の5%にあたる71部を前記フラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら80℃まで昇温し、3.5%過硫酸アンモニウム水溶液14部をフラスコ内

に添加し、乳化重合を開始した。

次に、滴下用プレエマルションの残部、3.5%過硫酸アンモニウム水溶液29部および2.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液20部を90分間かけてフラスコ内に滴下させた。滴下終了後、80℃の温度で60分間維持した。

その後、脱イオン水90部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノールNF-08〕の20%水溶液50部（乳化剤10部）、スチレン225部、2-エチルヘキシルアクリレート50部、n-ブチルアクリレート50部からなる2段目のプレエマルション、3.5%過硫酸アンモニウム水溶液29部および2.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液20部を90分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80℃の温度で60分間維持した。

次に、脱イオン水90部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ハイテノールNF-08〕の20%水溶液50部（乳化剤10部）、スチレン212部、2-エチルヘキシルアクリレート97部、アクリル酸3部、メタクリル酸3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部からなる3段目のプレエマルション、3.5%過硫酸アンモニウム水溶液29部および2.5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液20部を90分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80℃の温度で120分間維持した。

次に、25%アンモニア水を添加し、pHを8に調整して乳化重合反応を終了した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを得た。

なお、全モノマー中、酸基を有するモノマー（この例ではアクリル酸及びメタクリル酸）の割合は0.7%〔内層に含まれる酸基を有するモノマーの割合は0.1%、外層（又は最外層）に含まれる酸基を有するモノマーの割合は0.6%〕、酸基非含有の親水性モノマー（この例では2-ヒドロキシエチルメタクリレート）の割合は2.0%〔内層に含まれる親水性モノマーの割合は0%、外層（又は最外層）に含まれる親水性モノマーの割合は2

、 0 %] である。

また、内層に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は 0. 3 %、親水性モノマーの割合は 0 %であり、外層に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は 0. 9 %、親水性モノマーの割合は 3. 0 %であり、外層のうち 2 層に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は 0 %、親水性モノマーの割合は 0 %であり、外層のうち 3 層（最外層）に含まれるモノマー中、酸基を有するモノマーの割合は 1. 8 %、親水性モノマーの割合は 6. 0 %である。

さらに、得られたエマルションにおいて、固形分割合は 4 3 %、内層と外層との質量比は 3 4 / 6 6 [外層のうち、第 2 層と第 3 層（最外層）との質量比は 3 2 5 / 3 3 5]、ガラス転移温度は 4 4 °C [内層のガラス転移温度は 8 5 °C、外層のガラス転移温度は 2 6. 5 °C（外層のうち、第 2 層のガラス転移温度は 2 8 °C、第 3 層（最外層）のガラス転移温度は 2 5 °C）] であった。

[0190] [実施例 1 5]

実施例 1 4 において、3 段目のプレエマルションに使用する成分及びその割合を下記表 4 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 4 と同様にして樹脂エマルションを得た。

[0191] [参考例 3]

実施例 1 4 において、滴下用プレエマルション、2 段目のプレエマルション及び 3 段目のプレエマルションに使用する成分及びその割合を下記表 4 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 4 と同様にして樹脂エマルションを得た。

[0192] [実施例 1 6 ~ 1 7]

実施例 1 において、滴下用プレエマルションに使用する成分及びその割合を下記表 5 に示すものに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂エマルションを得た。

[0193] [実施例 1 8 ~ 1 9]

実施例5において、1段目及び2段目のプレエマルジョンに使用する成分の割合を下記表6に示すものに変更したこと以外は、実施例5と同様にして樹脂エマルジョンを得た。

[0194] 実施例及び参考例で得られた樹脂エマルジョンを用いて、以下のように種々の評価を行った。

[0195] [耐透水性試験]

水404.9部、分散剤（花王社製、商品名：デモールEP）20部、分散剤（第一工業製薬社製、ディスコートN14）16.7部、消泡剤（サンノプロコ社製、ノプロコ8034L）5.0部、炭酸カルシウム（日東粉化工業社製、NS#100）1000部、増粘剤（日本触媒社製、WR-503A）6部をディスパー攪拌下で混合し、30分間熟成し100メッシュの金網でろ過し、不揮発分が70%である炭酸カルシウムペーストを得た。

各実施例及び参考例で得られた樹脂エマルジョン100部をホモディスパーにより1000rpmで分散させながら、造膜助剤としてブチルセロソルブ3部、ブチルプロピレンジグリコール6部、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕1部を添加した。

得られた混合物に炭酸カルシウムペーストをPWC（顔料質量濃度）が60%となるように添加し、さらに不揮発分が50質量%となるように希釈水および消泡剤（サンノプロコ社製、SNデフォーマー777）を添加した。

その後、BM型粘度計で回転速度30rpmにおける粘度が1000mPa・sとなるように増粘剤（アデカ社製、UH-420）を添加し、ホモディスパー1000rpmで15分間攪拌することにより、シーラー用塗料組成物（下塗塗料）を得た。評価には1日経過後のサンプルを用いた。

[0196] シーラー用塗料組成物を試験板（ケイ酸カルシウム板、日本テストパネル社製、厚さ12mm）に、塗布量が100g/m<sup>2</sup>となるようにスモールローラー（トラスコ中山社製）で塗布し、乾燥機にて100℃で10分間乾燥させ、塗膜を形成した。塗装は15g/cm<sup>2</sup>のローラー圧力がかかるような条

件下で行った。すなわち、高圧（及び高温乾燥）が作用する工場でのローラー塗装（下塗塗装）を模擬的に再現したものである。

- [0197] 試験板に形成された塗膜上にロート（内径：35 mm）を載置し、両者の接触部をシリコン系バスボンド〔コニシ（株）製〕でシールし、JIS A 5422に規定の「ロート法」に準拠して24時間経過後の減水量（開始時と24時間経過後における水面の高さの差）を測定した。本耐透水性試験枚において、ロットが異なる5枚の試験板を用いて計5回実施し、その平均値を減水量とし、また、減水量の標準偏差を算出することで、結果のフレ（ばらつき）の目安とした。

[0198] [耐ブロッキング性]

耐透水性試験で使用したものと同様にして塗膜が形成された試験板を2枚準備し、2枚の試験板（7×15 cm）を60℃の雰囲気中で1時間放置した後、各試験片の塗膜が形成されている面同士を重ね合わせ、その上に300 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、その状態で60℃の温度にて24時間静置させた後、各試験板を分離し、塗膜表面の状態を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

（評価基準）

○：塗膜どうしを引き剥がす際に抵抗が全くない

△：塗膜どうしを引き剥がす際に抵抗があるが、引き剥がした後に塗膜の剥がれがない

×：塗膜どうしを引き剥がす際に抵抗があり、引き剥がした後に塗膜の剥がれがある

[0199] [機械的安定性]

各実施例及び参考例で得られた樹脂エマルジョン33部をホモディスパーにより2000 rpmで分散させながら造膜助剤として、ブチルセロソルブ1部、ブチルプロピレンジグリコール2部、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕0.3部を添加し、10分間攪拌した。

そこに、炭酸カルシウム（日東粉化工業社製、NS # 100）30部を1分間かけて添加し、全量添加後、再び炭酸カルシウム（日東粉化工業社製、NS # 100）30部を1分間かけて添加した。そのまま、攪拌を継続して行い、エマルションが凝集するまでの時間を測定した。

なお、このような炭酸カルシウム存在下での高速分散（高速攪拌）は、刷毛塗り等とは異なり、高圧が作用するローラー塗装を模擬的に再現したものであり、凝集時間が長い程、樹脂エマルションの機械的安定性が高いことを示す。

[0200] [化学的安定性]

各実施例及び参考例で得られた樹脂エマルションを用意し、樹脂エマルション1部あたり1部の割合で濃度の異なる塩化カルシウム水溶液を低濃度のものから投入した。投入は、攪拌中の樹脂エマルションに当該塩化カルシウム水溶液を滴下しながら行い、塩化カルシウム溶液を投入後、樹脂エマルション全体が凝集した時の塩化カルシウム水溶液の濃度を測定した。

なお、塩化カルシウムにより凝集する濃度が大きいほど、塩化カルシウムに対する安定性（化学的安定性）が高いことを示す。窯業系建材には、カルシウムイオンが含まれている場合が多く、カルシウムイオンに対する安定性の高さは窯業系建材における安定性の高さと相関するといえることができる。

[0201] また、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、以下の条件で測定した。

[0202] ・システム：東ソー（株）製、商品名：HLC-8320GPC

・展開溶媒：テトラヒドロフラン（THF）〔和光純薬工業（株）製、特級〕

・溶媒流量：0.350 mL／分

・標準試料：TSK-GEL 標準ポリスチレン〔東ソー（株）製、商品名：PS-オリゴマーキット、品番：0005214、0005202、0005211、0005207、0005205、0005209および0005213〕

- ・測定側カラム構成：東ソー（株）製、商品名：TSK-GEL Super Multipore HZ-M 6.0×150を2本直列接続
- ・リファレンス側カラムの構成：東ソー（株）製、商品名：TSK-GEL Super H-RC 6.0×150
- ・カラム温度：40℃
- ・検出器：示差屈折計（RI）
- ・測定方法：測定対象物を不揮発分量が約0.2質量%となるようにテトラヒドロフランに溶解させ、フィルターで濾過した後、得られた溶液を用いて重量平均分子量を測定した。

[0203] さらに、低分子量成分（重量平均分子量1万～8万の重合体）の割合は、以下のようにして求めた。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で検量線用標準物質を測定した結果より、検量線（縦軸に分子量および横軸に流出時間を設定したグラフ）を作成し、当該検量線から重量平均分子量の上限値（この場合には8万）に対応する流出時間（ $t_a$ ）および重量平均分子量の下限値（この場合には1万）に対応する流出時間（ $t_b$ ）を求めた。

次に、樹脂エマルションのGPC測定から得られた結果より、GPCチャート全体の面積（チャートとベースラインとで囲まれた部分の面積、面積 $S_1$ ）と、前記検量線から求めた重量平均分子量の上限値（この場合には8万）に対応する流出時間（ $t_a$ ）から前記検量線から求めた重量平均分子量の下限値（この場合には1万）に対応する流出時間（ $t_b$ ）までの間の測定領域における面積〔時間 $t_a$ から時間 $t_b$ までのGPCチャートにおける面積（時間をX軸とするとき、 $X=t_a$ と、 $X=t_b$ と、チャートと、ベースラインとで囲まれた部分の面積、面積 $S_2$ ）〕を測定し、値 $[S_2/S_1 \times 100]$ （%）として、低分子量成分（低分子量重合体）の割合（面積割合）を算出した。

[0204] 樹脂エマルションの組成（仕込み）及び評価結果等を下記表に示す。

[0205] なお、表において、「St」はスチレン、「2EHA」は2-エチルヘキ

シルアクリレート、「BA」はブチルアクリレート、「MMA」はメタクリル酸メチル、「t-BMA」はt-ブチルメタクリレート、「IBXMA」はイソボルニルメタクリレート、「AA」はアクリル酸、「MAA」はメタクリル酸、「HEMA」は2-ヒドロキシエチルメタクリレート、「4HBA」は4-ヒドロキシブチルアクリレート、「PEGMA」はポリエチレングリコールモノメタクリレート（日油（株）製、ブレンマーPE-200、オキシエチレン鎖の繰返し数約4.5）、「OTG」はチオグリコール酸オクチル、「TMSMA」はγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、「Tg」はガラス転移温度を示す。

[0206] また、表において、内層又は外層における「酸基含有モノマー（％）」は、樹脂を構成する単量体成分全体に対して、内層又は外層に含まれる酸基含有モノマーの割合（％）であり、内層又は外層における「酸基含有モノマー（層中％）」は、内層又は外層を構成する単量体成分全体に対して、内層又は外層に含まれる酸基含有モノマーの割合（％）であり、外層における「酸基含有モノマー（2層中％）」又は「酸基含有モノマー（3層中％）」は、外層のうち、2層又は3層（最外層）を構成する単量体成分全体に対して、2層又は3層に含まれる酸基含有モノマーの割合（％）であり、親水性モノマーについても同様である。

[0207]

[表1]

|                            |          |                     | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 参考例<br>1 |
|----------------------------|----------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ヨ<br>ン | 1 段目(部)  | 乳化剤                 | 30       | 30       | 30       | 30       | 30       |
|                            |          | St                  | 711      | 733      | 735      | 538      | 715      |
|                            |          | 2EHA                | 197      | 197      | 197      | 197      | 205      |
|                            |          | BA                  | 20       | 20       | 20       | 20       | —        |
|                            |          | MMA                 | —        | —        | —        | 203      | 10       |
|                            |          | AA                  | 6        | 10       | 14       | 6        | 30       |
|                            |          | MAA                 | 6        | 10       | 14       | 6        | 30       |
|                            |          | HEMA                | 60       | 30       | 20       | 30       | 10       |
|                            |          | モノマー合計              | 1000     | 1000     | 1000     | 1000     | 1000     |
|                            | 樹脂全体     | 酸基含有モノマー(%)         | 1.2      | 2.0      | 2.8      | 1.2      | 6.0      |
|                            |          | 親水性モノマー(%)          | 6.0      | 3.0      | 2.0      | 3.0      | 1.0      |
|                            |          | T <sub>g</sub> (°C) | 41       | 42       | 43       | 43       | 44       |
|                            | 固形分      | (%)                 | 43       | 43       | 43       | 43       | 43       |
| 評<br>価                     | 耐透水性     | 平均値(mm)             | 2.9      | 2.6      | 2.8      | 3.2      | 3.5      |
|                            |          | 標準偏差                | 0.4      | 0.4      | 0.5      | 0.5      | 0.8      |
|                            | 耐ブロッキング性 |                     | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        |
|                            | 機械的安定性   | 分                   | 20       | >30      | >30      | 20       | >30      |
|                            | 化学的安定性   | mol/L               | 2        | 1        | 0.5      | 1        | <0.1     |

[0208]

[表2]

|                            |          |                     | 実施例<br>5 | 実施例<br>6  | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 参考例<br>2 |
|----------------------------|----------|---------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ョ<br>ン | 1 段目(部)  | 乳化剤                 | 10       | 10        | 10       | 10       | 15       |
|                            |          | St                  | 355      | 356       | 367      | 356      | 358      |
|                            |          | 2EHA                | 98       | 98        | 98       | 98       | 102      |
|                            |          | BA                  | 10       | 10        | 10       | 10       | —        |
|                            |          | MMA                 | —        | —         | —        | —        | 5        |
|                            |          | t-BMA               | —        | 10        | —        | —        | —        |
|                            |          | IBXMA               | —        | —         | 10       | —        | —        |
|                            |          | AA                  | 1        | 1         | 1        | —        | 15       |
|                            |          | MAA                 | —        | —         | —        | —        | 15       |
|                            |          | HEMA                | —        | —         | —        | —        | 5        |
|                            |          | モノマー合計              | 464      | 475       | 486      | 464      | 500      |
|                            | 2 段目(部)  | 乳化剤                 | 20       | 20        | 20       | 20       | 15       |
|                            |          | St                  | 361      | 376       | 381      | 367      | 357      |
|                            |          | 2EHA                | 99       | 99        | 99       | 99       | 103      |
|                            |          | BA                  | 10       | 10        | 10       | 10       | —        |
|                            |          | MMA                 | —        | —         | —        | —        | 5        |
|                            |          | AA                  | 3        | 5         | 7        | —        | 15       |
|                            |          | MAA                 | 3        | 5         | 7        | —        | 15       |
|                            |          | HEMA                | 60       | 30        | 20       | 60       | 5        |
|                            |          | モノマー合計              | 536      | 525       | 524      | 536      | 500      |
|                            | 樹脂全体     | 酸基含有モノマー(%)         | 0.7      | 1.1       | 1.5      | 0        | 6.0      |
|                            |          | 親水性モノマー(%)          | 6.0      | 3.0       | 2.0      | 6.0      | 1.0      |
|                            |          | T <sub>g</sub> (°C) | 41       | 42        | 43       | 41       | 44       |
|                            | 内層       | 酸基含有モノマー(%)         | 0.1      | 0.1       | 0.1      | 0        | 3.0      |
|                            |          | 酸基含有モノマー(層中%)       | 0.2      | 0.2       | 0.2      | 0        | 6.0      |
|                            |          | 親水性モノマー(%)          | 0        | 0         | 0        | 0        | 0.5      |
|                            |          | 親水性モノマー(層中%)        | 0        | 0         | 0        | 0        | 1.0      |
|                            |          | T <sub>g</sub> (°C) | 40       | 41        | 43       | 40       | 44       |
|                            | 外層       | 酸基含有モノマー(%)         | 0.6      | 1.0       | 1.4      | 0        | 3.0      |
|                            |          | 酸基含有モノマー(層中%)       | 1.1      | 1.9       | 2.7      | 0        | 6.0      |
|                            |          | 親水性モノマー(%)          | 6.0      | 3.0       | 2.0      | 6.0      | 0.5      |
|                            |          | 親水性モノマー(層中%)        | 11.2     | 5.7       | 3.8      | 11.2     | 1.0      |
|                            |          | T <sub>g</sub> (°C) | 42       | 43        | 44       | 42       | 44       |
|                            | 内層/外層    | 質量比                 | 46/54    | 47.5/52.5 | 48/52    | 46/54    | 50/50    |
|                            | 固形分      | (%)                 | 43       | 43        | 43       | 43       | 43       |
| 評<br>価                     | 耐透水性     | 平均値(mm)             | 2.2      | 2.0       | 2.2      | 2.4      | 3.0      |
|                            |          | 標準偏差                | 0.3      | 0.3       | 0.4      | 0.4      | 0.8      |
|                            | 耐フロッキング性 |                     | ○        | ○         | ○        | ○        | ○        |
|                            | 機械的安定性   | 分                   | >30      | >30       | >30      | 15       | >30      |
|                            | 化学的安定性   | mol/L               | 2        | 1         | 0.5      | >5       | <0.1     |

[0209]

[表3]

|                            |                 |                     | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 | 実施例<br>12 | 実施例<br>13 |
|----------------------------|-----------------|---------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ヨ<br>ン | 1 段目(部)         | 乳化剤                 | 10       | 10        | 10        | 10        | 10        |
|                            |                 | St                  | 319      | 49        | 319       | 319       | 319       |
|                            |                 | 2EHA                | —        | —         | —         | —         | —         |
|                            |                 | BA                  | 20       | —         | 20        | 20        | 20        |
|                            |                 | IBXMA               | —        | 50        | —         | —         | —         |
|                            |                 | AA                  | 1        | 1         | 1         | 1         | 1         |
|                            |                 | モノマー合計              | 340      | 100       | 340       | 340       | 340       |
|                            | 2 段目(部)         | 乳化剤                 | 20       | 20        | 20        | 20        | 20        |
|                            |                 | St                  | 423      | 656       | 423       | 423       | 420       |
|                            |                 | 2EHA                | 147      | 210       | 147       | 147       | 147       |
|                            |                 | BA                  | 50       | 10        | 50        | 50        | 50        |
|                            |                 | AA                  | 5        | 7         | 5         | 5         | 5         |
|                            |                 | MAA                 | 5        | 7         | 5         | 5         | 5         |
|                            |                 | HEMA                | 30       | 20        | —         | —         | 30        |
|                            |                 | 4HBA                | —        | —         | 30        | —         | —         |
|                            |                 | PEGMA               | —        | —         | —         | 30        | —         |
|                            |                 | OTG                 | —        | —         | —         | —         | 3         |
|                            |                 | モノマー合計              | 660      | 900       | 660       | 660       | 660       |
|                            | 樹脂全体            | 酸基含有モノマー(%)         | 1.1      | 1.5       | 1.1       | 1.1       | 1.1       |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 3.0      | 2.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 44       | 46        | 40        | 39        | 42        |
|                            | 内層              | 酸基含有モノマー(%)         | 0.1      | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)       | 0.3      | 1.0       | 0.3       | 0.3       | 0.3       |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)        | 0        | 0         | 0         | 0         | 0         |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 84       | 136       | 84        | 84        | 84        |
|                            | 外層              | 酸基含有モノマー(%)         | 1.0      | 1.4       | 1.0       | 1.0       | 1.0       |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)       | 1.5      | 1.6       | 1.5       | 1.5       | 1.5       |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 3.0      | 2.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)        | 4.5      | 2.2       | 4.5       | 4.5       | 4.5       |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 26       | 38        | 21        | 20        | 26        |
|                            | 内層/外層           | 質量比                 | 34/66    | 10/90     | 34/66     | 34/66     | 34/66     |
|                            | 固形分             | (%)                 | 43       | 43        | 43        | 43        | 43        |
|                            | 全体重量平均分子量       |                     | —        | —         | —         | —         | 22 万      |
|                            | 低分子量重合体含有率(面積%) |                     | —        | —         | —         | —         | 40        |
| 評<br>価                     | 耐透水性            | 平均値(mm)             | 1.4      | 1.7       | 1.6       | 1.7       | 1.2       |
|                            |                 | 標準偏差                | 0.3      | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.3       |
|                            | 耐フロッキング性        |                     | ○        | ○         | ○         | ○         | ○         |
|                            | 機械的安定性          | 分                   | >30      | >30       | >30       | >30       | >30       |
|                            | 化学的安定性          | mol/L               | 1        | 1         | 1         | 1         | 1         |

[0210]

[表4]

|                            |                 |                         | 実施例<br>14 | 実施例<br>15 | 参考例<br>3 |
|----------------------------|-----------------|-------------------------|-----------|-----------|----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ョ<br>ン | 1 段目(部)         | 乳化剤                     | 10        | 10        | 10       |
|                            |                 | St                      | 319       | 319       | 319      |
|                            |                 | 2EHA                    | —         | —         | 10       |
|                            |                 | BA                      | 20        | 20        | —        |
|                            |                 | MMA                     | —         | —         | 10       |
|                            |                 | AA                      | 1         | 1         | 5        |
|                            |                 | モノマー合計                  | 340       | 340       | 340      |
|                            | 2 段目(部)         | 乳化剤                     | 10        | 10        | 10       |
|                            |                 | St                      | 225       | 225       | 225      |
|                            |                 | 2EHA                    | 50        | 50        | 100      |
|                            |                 | BA                      | 50        | 50        | —        |
|                            |                 | AA                      | —         | —         | 5        |
|                            |                 | モノマー合計                  | 325       | 325       | 330      |
|                            | 3 段目(部)         | 乳化剤                     | 10        | 10        | 10       |
|                            |                 | St                      | 212       | 209       | 175      |
|                            |                 | 2EHA                    | 97        | 97        | 95       |
|                            |                 | AA                      | 3         | 3         | 20       |
|                            |                 | MAA                     | 3         | 3         | 20       |
|                            |                 | HEMA                    | 20        | 20        | 10       |
|                            |                 | TMSMA                   | —         | —         | 10       |
|                            |                 | OTG                     | —         | 3         | —        |
|                            |                 | モノマー合計                  | 335       | 335       | 330      |
|                            | 樹脂全体            | 酸基含有モノマー(%)             | 0.7       | 0.7       | 5.0      |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)              | 2.0       | 2.0       | 1.0      |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C)     | 44        | 44        | 44       |
|                            |                 |                         |           |           |          |
|                            | 内層              | 酸基含有モノマー(%)             | 0.1       | 0.1       | 0.5      |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)           | 0.3       | 0.3       | 1.5      |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)              | 0         | 0         | 0        |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)            | 0         | 0         | 0        |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C)     | 85        | 85        | 91       |
|                            |                 |                         |           |           |          |
|                            | 外層              | 酸基含有モノマー(%)             | 0.6       | 0.6       | 4.5      |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)           | 0.9       | 0.9       | 6.8      |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(2層中%)          | 0         | 0         | 1.5      |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(3層中%)          | 1.8       | 1.8       | 12.1     |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)              | 2.0       | 2.0       | 1.0      |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)            | 3.0       | 3.0       | 1.5      |
|                            |                 | 親水性モノマー(2層中%)           | 0         | 0         | 0        |
|                            |                 | 親水性モノマー(3層中%)           | 6.0       | 6.0       | 3.0      |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C)     | 25.5      | 25.5      | 25.8     |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (2層, °C) | 28        | 28        | 24       |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (3層, °C) | 25        | 25        | 27       |
|                            | 内層/外層           | 質量比                     | 34/66     | 34/66     | 34/66    |
|                            | 固形分             | (%)                     | 43        | 43        | 43       |
|                            | 全体重量平均分子量       |                         | —         | 25 万      | —        |
|                            | 低分子量重合体含有率(面積%) |                         | —         | 32        | —        |
| 評<br>価                     | 耐透水性            | 平均値(mm)                 | 1.0       | 0.8       | 2.4      |
|                            |                 | 標準偏差                    | 0.2       | 0.2       | 0.8      |
|                            | 耐ブロッキング性        |                         | ○         | ○         | ○        |
|                            | 機械的安定性          | 分                       | >30       | >30       | >30      |
|                            | 化学的安定性          | mol/L                   | 1         | 1         | <0.1     |

[0211] [表5]

|                            |          |                     | 実施例<br>16 | 実施例<br>17 |
|----------------------------|----------|---------------------|-----------|-----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ヨ<br>ン | 1 段目(部)  | 乳化剤                 | 30        | 30        |
|                            |          | St                  | 261       | 671       |
|                            |          | 2EHA                | 197       | 197       |
|                            |          | BA                  | 20        | 20        |
|                            |          | MMA                 | 450       | —         |
|                            |          | AA                  | 6         | 6         |
|                            |          | MAA                 | 6         | 6         |
|                            |          | HEMA                | 60        | 100       |
|                            |          | モノマー合計              | 1000      | 1000      |
|                            | 樹脂全体     | 酸基含有モノマー(%)         | 1.2       | 1.2       |
|                            |          | 親水性モノマー(%)          | 6         | 10        |
|                            |          | T <sub>g</sub> (°C) | 43        | 40        |
|                            | 固形分      | (%)                 | 43        | 43        |
|                            | 耐透水性     | 平均値(mm)             | 3.5       | 3.5       |
|                            |          | 標準偏差                | 0.4       | 0.4       |
| 評<br>価                     | 耐フロッキング性 |                     | ○         | ○         |
|                            | 機械的安定性   | 分                   | 20        | 20        |
|                            | 化学的安定性   | mol/L               | 2         | 2         |

[0212]

[表6]

|                            |                 |                     | 実施例<br>18 | 実施例<br>19 |
|----------------------------|-----------------|---------------------|-----------|-----------|
| エ<br>マ<br>ル<br>シ<br>ヨ<br>ン | 1 段目(部)         | 乳化剤                 | 10        | 10        |
|                            |                 | St                  | 367       | 356       |
|                            |                 | 2EHA                | 98        | 98        |
|                            |                 | BA                  | 10        | 10        |
|                            |                 | MMA                 | —         | —         |
|                            |                 | t-BMA               | —         | —         |
|                            |                 | IBXMA               | 10        | —         |
|                            |                 | AA                  | 1         | —         |
|                            |                 | MAA                 | —         | —         |
|                            |                 | HEMA                | —         | —         |
|                            |                 | モノマー合計              | 486       | 464       |
|                            | 2 段目(部)         | 乳化剤                 | 20        | 20        |
|                            |                 | St                  | 378       | 364       |
|                            |                 | 2EHA                | 99        | 99        |
|                            |                 | BA                  | 10        | 10        |
|                            |                 | MMA                 | —         | —         |
|                            |                 | AA                  | 7         | —         |
|                            |                 | MAA                 | 7         | —         |
|                            |                 | HEMA                | 20        | 60        |
|                            |                 | OTG                 | 3         | 3         |
|                            |                 | モノマー合計              | 524       | 536       |
|                            | 樹脂全体            | 酸基含有モノマー(%)         | 1.5       | 0         |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 2         | 6         |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 43        | 41        |
|                            | 内層              | 酸基含有モノマー(%)         | 0.1       | 0         |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)       | 0.2       | 0         |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 0         | 0         |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)        | 0         | 0         |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 43        | 40        |
|                            | 外層              | 酸基含有モノマー(%)         | 1.4       | 0         |
|                            |                 | 酸基含有モノマー(層中%)       | 2.7       | 0         |
|                            |                 | 親水性モノマー(%)          | 2         | 6         |
|                            |                 | 親水性モノマー(層中%)        | 3.8       | 11.2      |
|                            |                 | T <sub>g</sub> (°C) | 44        | 42        |
|                            | 内層/外層           | 質量比                 | 48/52     | 46/54     |
|                            | 固形分             | (%)                 | 43        | 43        |
|                            | 全体重量平均分子量       |                     | 25 万      | 25 万      |
|                            | 低分子量重合体含有率(面積%) |                     | 35        | 35        |
| 評<br>価                     | 耐透水性            | 平均値(mm)             | 1.2       | 1.2       |
|                            |                 | 標準偏差                | 0.3       | 0.3       |
|                            | 耐フロッキング性        |                     | ○         | ○         |
|                            | 機械的安定性          | 分                   | >30       | 15        |
|                            | 化学的安定性          | mol/L               | 0.5       | >5        |

[0213] 上記表の結果から明らかなように、実施例では、窯業系基材に塗膜を形成しても、塗膜性能（耐透水性）のバラツキが小さく、耐ブロッキング性も良好であった。

また、実施例では、優れた機械的安定性と化学的安定性とを両立できた。

特に、実施例と参考例との対比から明らかなように、酸基を有するモノマーの割合を大幅に低減しても、機械的安定性が損なわれない一方で、化学的安定性を非常に高いものとできたことは、意外であった。

### 産業上の利用可能性

[0214] 本発明によれば、下塗塗料用などとして有用な樹脂を提供できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 単量体成分（a）を重合成分とする樹脂エマルションであって、単量体成分（a）における酸基含有モノマー（a1）の割合が4.5質量％以下であり、単量体成分（a）が親水性モノマー（a2）を含む、窯業系基材の下塗用樹脂エマルション。
- [請求項2] 下塗がバックシーラーである請求項1記載の樹脂エマルション。
- [請求項3] 下塗が、ローラー塗装である請求項1又は2記載の樹脂エマルション。
- [請求項4] 単量体成分（a）において、酸基含有モノマー（a1）の割合が3.5質量％以下であり、親水性モノマー（a2）の割合が1.2質量％以上である請求項1～3のいずれかに記載の樹脂エマルション。
- [請求項5] 単量体成分（a）において、酸基含有モノマー（a1）の割合が3.0質量％以下であり、親水性モノマー（a2）の割合が1.5～8.0質量％である請求項1～4のいずれかに記載の樹脂エマルション。
- [請求項6] 親水性モノマー（a1）がヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを含み、  
単量体成分（a）がスチレン系モノマーを含む疎水性モノマー（a3）を含み、  
単量体成分（a）において、疎水性モノマー（a3）の割合が50質量％以上である、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂エマルション。
- [請求項7] 樹脂エマルションが、多層構造を有し、単量体成分（a）において、外層に含まれる酸基含有モノマー（a1）の割合が1.5質量％以下であり、外層に含まれる親水性モノマー（a2）の割合が1.2質量％以上である請求項1～6のいずれかに記載の樹脂エマルション。
- [請求項8] 樹脂エマルションが、多層構造を有し、単量体成分（a）において、外層に含まれる酸基含有モノマー（a1）の割合が1.5質量％以

下であり、外層に含まれる親水性モノマー（a 2）の割合が1.8～10質量％である請求項1～7のいずれかに記載の樹脂エマルション。

[請求項9] 樹脂全体に対する重量平均分子量1万～8万の重合体の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける面積比率で5～50％である請求項1～8のいずれかに記載の樹脂エマルション。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の樹脂エマルションを含む、窯業系基材のシーラー。

[請求項11] バックシーラー用である請求項10記載のシーラー。

[請求項12] ロールー塗装用である請求項10又は11記載のシーラー。

[請求項13] 窯業系基材の裏面にバックシーラー層が形成された塗装基材であって、バックシーラー層が請求項10～12のいずれかに記載のシーラーで形成されている塗装基材。

[請求項14] 窯業系基材の裏面に、請求項10～12のいずれかに記載のシーラーをロールー塗装し、請求項13記載の塗装基材を製造する方法。

補正された請求の範囲  
[2018年8月9日(09.08.2018)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 単量体成分 (a) を重合成分とする樹脂エマルションであって、単量体成分 (a) において、酸基含有モノマー (a 1) の割合が 4. 5 質量%以下、親水性モノマー (a 2) の割合が 1. 5 ~ 8. 0 質量%、スチレン系モノマーの割合が 5 0 質量%以上である、窯業系基材の下塗用樹脂エマルション。

[請求項2] (削除)

[請求項3] (削除)

[請求項4] (削除)

[請求項5] (削除)

[請求項6] (補正後) 親水性モノマー (a 2) がヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレートである、請求項 1 記載の樹脂エマルション。

[請求項7] (補正後) 樹脂エマルションが、多層構造を有し、単量体成分 (a) において、外層に含まれる酸基含有モノマー (a 1) の割合が 1. 5 質量%以下であり、外層に含まれる親水性モノマー (a 2) の割合が 1. 2 質量%以上である請求項 1 又は 6 記載の樹脂エマルション。

[請求項8] (補正後) 樹脂エマルションが、多層構造を有し、単量体成分 (a) において、外層に含まれる酸基含有モノマー (a 1) の割合が 1. 5 質量%以下であり、外層に含まれる親水性モノマー (a 2) の割合が 1. 8 ~ 8. 0 質量%である請求項 1、6 及び 7 のいずれかに記載の樹脂エマルション。

[請求項9] (削除)

[請求項10] (削除)

[請求項11] (削除)

[請求項12] (削除)

[請求項13] (削除)

[請求項14] (削除)

- [請求項15] (追加) 内層と外層との質量比が、60/40～10/90である請求項7又は8記載の樹脂エマルション。
- [請求項16] (追加) 樹脂全体に対する重量平均分子量1万～8万の重合体の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける面積比率で5～50%である請求項1、6～8及び15のいずれかに記載の樹脂エマルション。
- [請求項17] (追加) 樹脂全体に対する重量平均分子量1万～8万の重合体の割合が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける面積比率で20～50%である請求項16記載の樹脂エマルション。
- [請求項18] (追加) 請求項1、6～8及び15～17のいずれかに記載の樹脂エマルションを含む、窯業系基材のシーラー。
- [請求項19] (追加) バックシーラー用である請求項18記載のシーラー。
- [請求項20] (追加) ロール塗装用である請求項18又は19記載のシーラー。
- [請求項21] (追加) 窯業系基材の裏面にバックシーラー層が形成された塗装基材であって、バックシーラー層が請求項18～20のいずれかに記載のシーラーで形成されている塗装基材。
- [請求項22] (追加) 窯業系基材の裏面に、請求項18～20のいずれかに記載のシーラーをロール塗装し、請求項21記載の塗装基材を製造する方法。
- [請求項23] (追加) 溶媒中で、単量体成分(a)を乳化重合する、請求項1、6～8及び15～17のいずれかに記載の樹脂エマルションの製造方法。
- [請求項24] (追加) 単量体成分(a)を多段乳化重合する、請求項23記載の方法。
- [請求項25] (追加) 内層の乳化重合を行った後、外層の乳化重合を行い、多層構造を有する樹脂エマルションを製造する、請求項24記載の方法。

## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、窯業系基材の下塗用樹脂エマルションにおいて、重合成分である単量体成分 (a) における、酸基含有モノマー (a 1) の割合を 4.5 質量%以下、親水性モノマー (a 2) の割合を 1.5 ~ 8.0 質量%、スチレン系モノマーの割合を 50 質量%以上とすることを規定するものである。

国際調査報告で引用された文献には、このような特定の単量体成分 (a) を重合成分とする、窯業系基材の下塗用樹脂エマルションは開示も示唆もされていない。

なお、請求の範囲 7、8、15 ~ 17 は、さらに、特定の樹脂を規定するものであるが、このような樹脂についても、もちろん、国際調査報告で引用された文献には開示も示唆もされていない。

また、本願発明の効果 [例えば、耐透水性のバラツキの低減を実現しうる (明細書の [0026] 及び実施例) 等] は、引用文献に開示されておらず、格別顕著なものである。

そのため、請求の範囲に係るすべての発明は、国際調査報告で引用された文献に記載の発明に対して新規性及び進歩性を有している。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011926

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D201/00 (2006.01) i, C08F212/08 (2006.01) i, C08F220/06 (2006.01) i,  
C08F220/28 (2006.01) i, C09D5/00 (2006.01) i, C09D5/02 (2006.01) i,  
C09D125/14 (2006.01) i, C09D133/14 (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)

Int.Cl. C09D201/00, C08F212/08, C08F220/06, C08F220/28, C09D5/00, C09D5/02,  
C09D125/14, C09D133/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2011-111487 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 June 2011, claims, paragraphs [0006], [0012]-[0018], [0026]-[0027], [0054], [0077]-[0079], examples (Family: none) | 1-14                  |
| X         | JP 2002-309160 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 23 October 2002, claims, paragraphs [0001]-[0003], [0007]-[0024], [0039], [0042]-[0043], examples (Family: none)         | 1, 3-8                |

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

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "I" 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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
29 May 2018 (29.05.2018)

Date of mailing of the international search report  
12 June 2018 (12.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011926

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2000-160097 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 13 June 2000, claims, paragraphs [0003], [0006], [0009]-[0010], [0030], [0033], examples (Family: none)                                                                                                                                                                   | 1, 3-6, 9             |
| X         | JP 2003-096390 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 03 April 2003, claims, paragraphs [0002], [0005], [0010]-[0011], [0017]-[0024], [0036], examples (Family: none)                                                                                                                                                | 1-6, 9-14             |
| X         | JP 2004-002749 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 08 January 2004, claims, paragraphs [0011], [0024], [0027]-[0028], [0055], [0057], examples & US 2005/0245661 A1, claims, paragraphs [0011], [0029], [0035]-[0036], [0075], [0077], examples & WO 2003/091341 A1 & EP 1497377 A1 & CN 1646634 A & KR 10-2005-0010767 A | 1, 3-9                |
| X         | JP 2000-204285 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 25 July 2000, claims, paragraphs [0001]-[0006], [0017]-[0027], [0076]-[0083], examples (Family: none)                                                                                                                                                                     | 1-5, 7-8, 10-14       |
| X         | JP 2008-150401 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 03 July 2008, claims, paragraphs [0010], [0020]-[0026], [0043]-[0044], examples (Family: none)                                                                                                                                                                            | 1-5, 7-8, 10-14       |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D125/14(2006.01)i, C09D133/14(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（IPC））

Int.Cl. C09D201/00, C08F212/08, C08F220/06, C08F220/28, C09D5/00, C09D5/02, C09D125/14, C09D133/14

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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2011-111487 A（株式会社日本触媒）2011.06.09,<br>特許請求の範囲, 段落[0006], [0012]-[0018], [0026]-[0027],<br>[0054], [0077]-[0079], 実施例<br>(ファミリーなし) | 1-14           |
| X               | JP 2002-309160 A（関西ペイント株式会社）2002.10.23,<br>特許請求の範囲, 段落[0001]-[0003], [0007]-[0024], [0039],<br>[0042]-[0043], 実施例<br>(ファミリーなし)       | 1, 3-8         |

☑ 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

29.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

仁科 努

4Z

4079

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                    |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号     |
| X                     | JP 2000-160097 A (関西ペイント株式会社) 2000.06.13,<br>特許請求の範囲, 段落[0003], [0006], [0009]-[0010], [0030],<br>[0033], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                            | 1, 3-6, 9          |
| X                     | JP 2003-096390 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.04.03,<br>特許請求の範囲, 段落[0002], [0005], [0010]-[0011],<br>[0017]-[0024], [0036], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                 | 1-6, 9-14          |
| X                     | JP 2004-002749 A (株式会社日本触媒) 2004.01.08,<br>特許請求の範囲, 段落[0011], [0024], [0027]-[0028], [0055],<br>[0057], 実施例<br>& US 2005/0245661 A1, 特許請求の範囲, 段落[0011], [0029],<br>[0035]-[0036], [0075], [0077], 実施例<br>& WO 2003/091341 A1 & EP 1497377 A1 & CN 1646634 A<br>& KR 10-2005-0010767 A | 1, 3-9             |
| X                     | JP 2000-204285 A (関西ペイント株式会社) 2000.07.25,<br>特許請求の範囲, 段落[0001]-[0006], [0017]-[0027],<br>[0076]-[0083], 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                              | 1-5, 7-8,<br>10-14 |
| X                     | JP 2008-150401 A (日本ペイント株式会社) 2008.07.03,<br>特許請求の範囲, 段落[0010], [0020]-[0026], [0043]-[0044],<br>実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                     | 1-5, 7-8,<br>10-14 |