

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4144355号
(P4144355)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int. Cl.		F I	
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04	
CO8F 2/22	(2006.01)	CO8F 2/22	
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44	C
CO8F 259/08	(2006.01)	CO8F 259/08	
CO9D 5/02	(2006.01)	CO9D 5/02	

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-519350 (P2002-519350)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(86) (22) 出願日	平成13年10月16日(2001.10.16)	(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/009059	(74) 代理人	100098257 弁理士 佐木 啓二
(87) 国際公開番号	W02002/034849	(72) 発明者	井本 克彦 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(87) 国際公開日	平成14年5月2日(2002.5.2)	(72) 発明者	和田 進 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
審査請求日	平成16年8月24日(2004.8.24)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-320775 (P2000-320775)		
(32) 優先日	平成12年10月20日(2000.10.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素系共重合体水性塗料用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液および水分散可能なポリイソシアネート化合物が水に分散されてなり、

該含フッ素系共重合体水性分散液が、含フッ素系重合体の粒子100重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が1~18のメタクリル酸アルキルエステルならびにこれらのエステルとの共重合が可能なエチレン性不飽和単量体含有している単量体混合物10~400重量部を水性媒体中において乳化重合して得られ、かつ該乳化重合して得られる共重合体の粒子の平均粒子径が0.05~3μmである含フッ素系共重合体水性分散液であって、該単量体混合物中に、水酸基に直結した炭素数3以上のアルキレン鎖を有する水酸基を有する単量体

水分散可能なポリイソシアネート化合物が、

ポリイソシアネートおよび

イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、かつ1分子中にエチレンオキシド単位を平均5~70個含む非イオン性乳化剤との反応生成物

から構成されている自己乳化性を有するポリイソシアネート化合物

であることを特徴とする含フッ素系共重合体水性塗料用組成物。

【請求項2】

水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液と水分散可能なポリイソシアネート化合物

10

20

の配合比率が、 NCO/OH (モル比) の比率が $0.1 \sim 2.0$ となる比率である請求項 1 記載の水性塗料用組成物。

【請求項 3】

前記含フッ素系共重合体がフッ化ビニリデン系共重合体である請求項 1 または 2 記載の水性塗料用組成物。

【請求項 4】

前記含フッ素系重合体の粒子が、フッ化ビニリデンを $50 \sim 100$ モル% 含有している単量体混合物を重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体である請求項 3 記載の水性塗料用組成物。

【請求項 5】

前記非イオン性乳化剤が、ポリオキシアルキレンモノオールである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性塗料用組成物。

【請求項 6】

含フッ素系重合体の粒子 100 重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が $1 \sim 18$ のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が $1 \sim 18$ のメタクリル酸アルキルエステルならびにこれらのエステルとの共重合が可能なエチレン性不飽和単量体を含有している単量体混合物 $10 \sim 400$ 重量部を水性媒体中において乳化重合して得られ、かつ該乳化重合して得られる共重合体の粒子の平均粒子径が $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ である含フッ素系共重合体水性分散液であって、該単量体混合物中に、水酸基に直結した炭素数 3 以上のアルキレン鎖を有する水酸基を有する単量体が該単量体混合物の $0.1 \sim 50$ 重量% 含有されていることを特徴とする

ポリイソシアネートおよび

イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、かつ 1 分子中にエチレンオキシド単位を平均 $5 \sim 70$ 個含む非イオン性乳化剤との反応生成物

から構成されている自己乳化性を有するポリイソシアネート化合物

である水分散可能なポリイソシアネート化合物と共に水性塗料用組成物に使用する含フッ素系共重合体水性分散液組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長期耐候性に優れ建築内外装用などに有用な含フッ素系共重合体水性塗料用組成物およびそれに用いる含フッ素系共重合体水性分散液組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

水酸基を有するアクリル系樹脂水性分散体または、フルオロオレフィン（特にクロロトリフルオロエチレンに代表されるパーハロオレフィン）- ビニルエーテル系共重合体の水分散体と水分散可能なポリイソシアネートとの架橋系が水性塗料として提案されている（特許文献 1）が、長期耐候性においてアクリル系樹脂水分散体は勿論のこと、フルオロオレフィン- ビニルエーテル系共重合体水分散体においても充分満足するものではなかった。

【0003】

【特許文献 1】特開平 7 - 324180 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、長期の耐候性が向上した水性塗料用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

特に、水酸基含有含フッ素系共重合体、特に水酸基含有ビニリデン系重合体からなる含フッ素系共重合体分散液と水分散可能なポリイソシアネート化合物とを含有する水性塗料組成物を得ることを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明は、水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液および水分散可能なポリイソシアネート化合物が水に分散されてなる含フッ素系共重合体水性塗料用組成物に関する。

【0007】

水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液と水分散可能なポリイソシアネート化合物の配合比率は、 NCO/OH (モル比) の比率が $0.1 \sim 2.0$ となる比率であることが耐候性、造膜性、耐水性に優れる点から好ましい。

【0008】

また、含フッ素系共重合体水性分散液が、含フッ素系重合体の粒子 100 重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が $1 \sim 18$ のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が $1 \sim 18$ のメタクリル酸アルキルエステルならびにこれらのエステルとの共重合が可能なエチレン性不飽和単量体を含有している単量体混合物 $10 \sim 400$ 重量部を水性媒体中において乳化重合、いわゆるシード重合して得られ、かつ該乳化重合して得られる共重合体の粒子の平均粒子径が $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ である含フッ素系共重合体水性分散液であって、該単量体混合物中に水酸基を有する単量体が該単量体混合物の $0.1 \sim 50$ 重量%含有されているものが、耐候性の向上の点から好ましい。

【0009】

前記含フッ素系共重合体としては、フッ化ビニリデン (VdF) 系共重合体であることが耐候性、密着性、アクリル系またはメタクリル系共重合体との相溶性に優れる点から好ましい。

【0010】

また、前記シード重合において、含フッ素系重合体のシード粒子が、VdFを $50 \sim 100$ モル%含有している単量体混合物を重合して得られるVdF系共重合体であることが、アクリル系またはメタクリル系共重合体との相溶性に優れる点から好ましい。

【0011】

さらにシード重合において、前記水酸基を有する単量体が水酸基に直結した炭素数3以上のアルキレン鎖を有することが、含フッ素系重合体との相溶性に優れる点から好ましい。

【0012】

より好ましい前記水酸基を有する含フッ素系共重合体水性分散液は、含フッ素系重合体粒子を含む水性分散液中で、該含フッ素系重合体粒子 100 重量部の存在下に、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルならびに水酸基含有エチレン性不飽和単量体を含有している単量体混合物 $25 \sim 150$ 重量部をシード重合させて得られる含フッ素系共重合体分散液である。

【0013】

一方の成分である水分散可能なポリイソシアネート化合物としては、自己乳化性を有する化合物であることが自己乳化性、貯蔵安定性、硬化性、造膜性、塗膜光沢に優れる点から好ましい。

【0014】

特にポリイソシアネート化合物がポリオキシエチレン鎖を含む化合物、さらには自己乳化性を有するポリイソシアネート化合物であって、ポリイソシアネートおよびイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、かつ1分子中にエチレンオキシド単位を平均 $5 \sim 70$ 個含む非イオン性乳化剤との反応生成物から構成されているポリイソシアネート化合物であることが、自己乳化性、貯蔵安定性、硬化性、造膜性、塗膜光沢に優れる点から好ましい。

【0015】

前記非イオン性乳化剤が、ポリオキシアルキレンモノオールであることが自己乳化性、親水性に優れる点から好ましい。

10

20

30

40

50

【0016】

さらに本発明は、フッ化ビニリデン共重合体をシード粒子としアクリル系単量体をシード重合して得られかつ水酸基を有するシード重合されたフッ化ビニリデン系共重合体の粒子の水性分散液および水分散可能なポリイソシアネート化合物が水に分散されてなり、該シード粒子を構成するフッ化ビニリデン共重合体がフッ化ビニリデン単位を55～98モル%含むことを特徴とするフッ化ビニリデン系共重合体水性塗料用組成物に関する。

【0017】

シード粒子であるフッ化ビニリデン共重合体としては、たとえばクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種とフッ化ビニリデンとの共重合体があげられる。

10

【0018】

また、フッ化ビニリデン系共重合体水性分散液中の水酸基を有するシード重合されたフッ化ビニリデン系共重合体の粒子が、フッ化ビニリデン共重合体の粒子100重量部の存在下に、アルキル基の炭素数が1～18のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が1～18のメタクリル酸アルキルエステルならびにこれらのエステルとの共重合が可能な水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物10～400重量部を水性媒体中において乳化重合して得られるフッ化ビニリデン系共重合体の粒子であって、該水酸基を有するエチレン性単量体が単量体混合物中に0.1～50重量%含有されており、かつ得られる水酸基含有フッ化ビニリデン系共重合体粒子の平均粒子径が0.05～3μmであるものが好ましい。

20

【0019】

さらに、ポリイソシアネート化合物としてはポリオキシエチレン鎖を含む化合物があげられる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、長期耐候性に優れ建築内外装用などに有用な含フッ素系共重合体水性塗料用組成物およびそれに用いる含フッ素系共重合体水性分散液組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の水性塗料用組成物は、水酸基含有含フッ素系共重合体水性分散液(A)と水分散性のポリイソシアネート化合物(B)とからなる。

30

【0022】

まず、水酸基含有含フッ素系共重合体水性分散液(A)について説明する。

【0023】

水酸基含有含フッ素系共重合体としては、フルオロオレフィンを必須成分とし、これに水酸基を有する有機酸を共重合して得られる変性重合体(A1)、またはフルオロオレフィンの重合体粒子の存在下に、水酸基を有しかつエチレン性不飽和基を有する単量体をシード重合して得られる含フッ素系シード重合体(A2)があげられる。

【0024】

前記(A1)、(A2)いずれの重合体においても、使用するフルオロオレフィン(i)としては、たとえばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン(VdF)、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、トリフルオロエチレンなどの炭素数2～4程度のフルオロオレフィンの1種または2種以上が好ましく使用される。

40

【0025】

このフルオロオレフィン(i)の好ましい組合せとしては、たとえばVdF、TFE、CTFEなどの単独使用のほか、VdF/TFE系、VdF/HFP系、VdF/CTFE系、VdF/TFE/CTFE系、VdF/TFE/HFP系、TFE/HFP系などがあげられる。

50

【 0 0 2 6 】

またフルオロオレフィンの重合体の他の例としては、たとえばフルオロオレフィンと非フッ素系の単量体(ii)との重合体があげられる。

【 0 0 2 7 】

前記フルオロオレフィンと共重合可能な非フッ素系の単量体(ii)としては、たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；エチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエーテルなどのビニルエーテル類；ポリオキシエチレンアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ヒドロキシエチルアリルエーテル、アリルアルコール、アリルエーテルなどのアルケニル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、VEOVA9、VEOVA10(シェル化学社の製品名)などのビニルエステル類などがあげられる。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アルケニル類が好ましく使用される。

10

【 0 0 2 8 】

この共重合系の例としては、TFE/プロピレン系、TFE/エチレン系、TFE/ビニルエステル系、TFE/ビニルエーテル系、HFPP/ビニルエーテル系、HFPP/ビニルエステル系などがあげられる。

【 0 0 2 9 】

フルオロオレフィンと非フッ素系単量体との共重合系においては、フルオロオレフィン単量体ユニットが20~80モル%含まれていることが好ましい。フルオロオレフィン単量体ユニットが20モル%未満では耐候性が十分に発揮されず、80モル%を超えると塗料化して塗膜を形成した際に外観が低下する傾向がある。

20

【 0 0 3 0 】

水酸基含有単位を導入する方法としては、水酸基含有単量体を共重合する方法(共重合法)、または重合体を高分子反応させて水酸基を含有する単位を形成させる方法(高分子反応法)などがある。

【 0 0 3 1 】

共重合法で使用し得る水酸基含有単量体としては、たとえばヒドロキシブチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；ヒドロキシカルボン酸のビニルエステル類；ヒドロキシカルボン酸のアリルエステル類などがあげられる。

30

【 0 0 3 2 】

高分子反応法としては、たとえば加水分解可能なビニルエステル類を共重合させた後、加水分解して水酸基に変換する方法があげられる。

【 0 0 3 3 】

水酸基を有する単量体(iii)は、後述するポリイソシアネート化合物からなる架橋剤との架橋点を重合体中に導入するものであり、架橋後に、長期耐水性に優れ、かつ常温乾燥で実用上十分な硬度を有する塗膜を与える。

40

【 0 0 3 4 】

なお、水酸基量は、変性重合体(A1)中で0.1~10重量%、好ましくは0.5~5.0重量%である。少なすぎると架橋点が少なくなり十分な硬度が得られず、多くなりすぎると粘度が高くなりすぎて塗装性などの取扱い性に支障が生ずるほか、屈曲性がわるく、塗膜が割れやすいという問題が生ずる。

【 0 0 3 5 】

このフルオロオレフィンの変性重合体(A1)の粒子の水性分散液は、通常の乳化重合によって製造される。すなわち、水に対して、5重量%以下、好ましくは1重量%以下の乳化剤の存在下、前記のフルオロオレフィンの単量体または単量体混合物を乳化重合させる

50

ことにより得られる。

【0036】

その際使用する水は、脱イオン水であることが好ましい。また、乳化剤はフッ素系の界面活性剤であることが好ましい。さらに、反応性のフッ素系乳化剤を使用することもできる。また、非フッ素系の非イオン乳化剤を微量併用することもできる。

【0037】

フッ素系乳化剤は、構造中にフッ素原子を含み界面活性能を有する化合物の1種または2種以上の混合物である。たとえば、 $X(CF_2)_nCOOH$ (n は6~20の整数、 X はF、H)で示される酸、その金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第4アンモニウム塩； $Y(CH_2CF_2)_mCOOH$ (m は6~13の整数、 Y はF、Cl)で示される酸、その金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第4アンモニウム塩などが例示される。また、特開平8-67795号公報に例示されている反応性乳化剤を単独で使用、または前記フッ素系乳化剤と併用することもできる。また、特開平7-90153号公報に記載の非フッ素系ノニオン乳化剤を併用することもできる。

10

【0038】

この変性含フッ素重合体(A1)中のフッ素含量は10重量%以上、好ましくは30重量%以上である。フッ素含量は少なくなると耐候性が十分に発揮されなくなる。

【0039】

本発明における含フッ素系共重合体性分散液のもう一つの形態である含フッ素系シード重合体(A2)の水性分散液は、含フッ素系重合体(a2)のシード粒子の存在下に水性媒体中で、アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が1~18のメタクリル酸アルキルエステル(iv)ならびにこれらのエステルとの共重合が可能な水酸基含有エチレン性不飽和単量体(v)を含有している単量体混合物をシード重合して得られる。

20

【0040】

シード粒子を構成する含フッ素系重合体(a)としては、前記のフルオロオレフィン(i)の1種または2種以上を重合して得られる含フッ素重合体、またはフルオロオレフィン(i)と非フッ素系単量体(ii)とを共重合して得られる含フッ素共重合体が好ましく使用できる。好ましい単量体の種類および組合せは前記と同じであるが、特にVdF系重合体、さらにはVdFを50~100モル%、特に55~98モル%含有していることが好ましい。

30

【0041】

水酸基を有する単量体(iii)は、前記の水酸基含有含フッ素系共重合体(A1)と同じく、後述するポリイソシアネート化合物からなる架橋剤との架橋点をシード重合体中に導入するものであり、架橋後に、初期耐水性に優れ、かつ常温乾燥で実用上十分な硬度を有する塗膜を与える。

【0042】

シード重合用の単量体混合物中の(メタ)アクリル酸エステル(iv)としては、アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはアルキル基の炭素数が1~18のメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。

40

【0043】

アルキル基の炭素数が1~18のアクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどをあげることができる。

【0044】

アルキル基の炭素数が1~18のメタクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどをあげることができる。

50

【 0 0 4 5 】

水酸基含有エチレン性不飽和単量体(v)としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などの、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル；ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；2-ヒドロキシエトキシアリルエーテル、4-ヒドロキシブトキシアリルエーテルなどのアリルエーテル類などがあげられる。これらのうち共重合反応性の点からアクリル酸、メタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルが好ましい。具体的にはアルキル基の炭素数が3~18個、好ましくは3~6個のアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシヘキシルなどがあげられる。

10

【 0 0 4 6 】

この水酸基含有エチレン性不飽和単量体(v)はシード重合用単量体混合物中に0.1~50重量%、好ましくは1~45重量%含まれていることが好ましい。単量体(v)ユニットの含有量が少なくなると得られる塗膜の初期耐水性改善効果が小さくなり、また硬度が実用上十分な硬さまで上がらない。また、多くなると水性分散液の粘度が著しく大きくなり、取扱い性に支障が生じ、たとえば塗料としての実用性が損なわれる。

20

【 0 0 4 7 】

シード重合用の単量体混合物には単量体(iv)および(v)以外の他の非フッ素系単量体(vi)を含んでいてもよい。

【 0 0 4 8 】

かかるシード重合用の他の非フッ素系単量体(vi)としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などの、不飽和カルボン酸類；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類；エチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエーテルなどのビニルエーテル類；ポリオキシエチレンアリルエーテル、エチルアリルエーテル、アリルアルコール、アリルエーテルなどのアルケニル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、VEOVA9、VEOVA10(シェル社の製品名)などのビニルエステル類；スチレン、メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物類；アクリロニトリルなどをあげることができる。

30

【 0 0 4 9 】

また、耐溶剤性、耐水性を向上させる目的で、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなどの多官能性単量体を使用することもできる。

【 0 0 5 0 】

このシード重合体(A2)中のフッ素含量は10重量%以上、好ましくは30重量%以上である。フッ素含量が少なくなると耐候性が十分に発揮されなくなる。またシード重合体(A2)は、シード重合体全体に対してフルオロオレフィン単量体ユニットが20~90モル%を占めていることが好ましい。フルオロオレフィン単量体ユニットが20モル%未満では耐候性が充分には発揮されず、90モル%を超えると塗料化して塗膜を形成した際に外観が低下する傾向がある。

40

【 0 0 5 1 】

シード重合は、含フッ素系重合体(a)のシード粒子100重量部の存在下に、前記シード重合用単量体混合物10~400重量部、好ましくは25~150重量部を水性媒体中において乳化重合することによって得られる。このシード重合は、通常の乳化重合と同様の条件で行なうことができる。たとえば、含フッ素系重合体(a)のシード粒子を含む

50

水媒体中に、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、場合によってはキレート化剤、pH調整剤および溶剤などを添加し、温度20～90 程度で0.5～6時間程度反応を行なう。

【0052】

シード重合用の単量体を含フッ素系重合体シード粒子の存在下に乳化重合させると、まず単量体の含フッ素系重合体シード粒子への膨潤が起り、この時点で単量体に均一溶解した含フッ素系重合体粒子の水性分散液の状態となり、開始剤の添加によって単量体が重合し、分子鎖のからまりあった相溶体粒子が形成されると考えられる。

【0053】

界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性またはアニオン性 - 非イオン性の組み合わせが用いられ、場合によっては両性界面活性剤を用いることもできる。

10

【0054】

アニオン性界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩などが用いられる。非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類またはその誘導体などが例示される。

【0055】

20

両性界面活性剤としてはラウリルベタインなどがあげられる。またエチレン性不飽和単量体と共重合可能な、いわゆる反応性乳化剤を用いることもできる。

【0056】

反応性乳化剤として市販されているものでは、ブレンマーPE-350、ブレンマーPME-400、ブレンマー70PEP350B（日本油脂（株）製）、NKエステルM-40G、NKエステルM-90G、NKエステルM-230G（新中村化学（株）製）、RMA450M（日本乳化剤（株）製）、アクアロンHS10、アクアロンHS20、アクアロンHS1025、アクアロンRN10、アクアロンRN20、アクアロンRN30、アクアロンRN50、アクアロンRN2025（第一工業製薬（株）製）、NKエステルAMP-60G、NKエステルCB-1、NKエステルSA、NKエステルA-SA、エレミノ-ルJS2、エレミノ-ルRS30（三洋化成工業（株）製）、ラテムルWX（（株）花王製）などが例示される。

30

【0057】

界面活性剤の使用量は、通常単量体(iv)、(v)および(vi)100重量部あたり、0.05～5.0重量部程度である。

【0058】

重合開始剤は、水性媒体中でフリーラジカル反応に供し得るラジカルを20～90のあいだで発生するものであれば特に限定されず、場合によっては、還元剤と組み合わせて用いることも可能である。水溶性の開始剤としては、たとえば過硫酸塩、過酸化水素、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩(AIBA)；還元剤としては、ピロ亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウムなどをあげることができる。油溶性の開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(IPP)、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などがあげられる。開始剤の使用量は、通常非フッ素系不飽和単量体(iv)および(v)100重量部あたり、0.05～2.0重量部程度である。重合温度は20～90の範囲がよい。

40

【0059】

連鎖移動剤としてはハロゲン化炭化水素（たとえばクロロホルム、四塩化炭素など）、メルカプタン類（たとえばn-ラウリルメルカプタン、t-ラウリルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン）などが用いられる。連鎖移動剤の使用量は、非フッ素系不飽和単

50

量体100重量部あたり、通常0～5.0重量部程度である。

【0060】

溶剤として、作業性、防災安全性、環境安全性、製造安全性を損なわない範囲で少量のメチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチルなどを使用してもよい。溶剤の添加によってシード重合用の含フッ素重合体粒子への単量体の膨潤性が改良されることがある。

【0061】

シード重合は、公知の方法、たとえばシード用含フッ素系重合体(a)のシード粒子の存在下に反応系に単量体全量を一括して仕込む方法、単量体の一部を仕込み反応させたのち、残りを連続あるいは分割して仕込む方法、単量体全量を連続して仕込む方法によって行なうことができる。

10

【0062】

得られるシード重合された含フッ素系共重合体粒子の平均粒子径は、0.05～3μm、好ましくは0.06～2.5μmである。

【0063】

シード重合に用いる含フッ素系重合体(a)のシード粒子の水性分散液中の重合体粒子径は、シード重合後の粒子径を0.05～3μmの範囲に抑えるために2.5μm以下であり、濃度が30～70重量%の範囲にあることが好ましく、濃度が35～60重量%の範囲にあることがより好ましい。シード重合後の粒子径が3μmを超えると水性分散液の沈降安定性がわるくなり、同じ組成の樹脂構成であっても水性分散液組成物の最低成膜温度の上昇を招くことがある。

20

【0064】

本発明の水性塗料用組成物は、以上の水酸基含有含フッ素系共重合体水性分散液に、架橋剤としてポリイソシアネート化合物を配合してなる。ポリイソシアネート化合物については、前記特開平7-324180号公報に記載のものが使用できる。

【0065】

すなわち、かかるポリイソシアネート化合物としては、機械的に水に分散可能なポリイソシアネート化合物、または自己乳化性のポリイソシアネート化合物があげられる。自己乳化性のポリイソシアネート化合物とは、乳化剤なしに水に乳化分散可能な化合物のことである。

30

【0066】

機械的に水に分散可能なポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；m-またはp-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチルジフェニルなどの芳香族ポリイソシアネート類；ビス-(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート類；クルードトリレンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネートなどのクルードポリイソシアネート類；カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオール変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオール変性ヘキサメチレンジイソシアネートなどの変性ポリイソシアネート類が例示される。

40

【0067】

これらのポリイソシアネート類はビュレット型、イソシアヌレート環型、ウレトジオン型により、2量体または3量体になっているもの、あるいはイソシアネート基をブロック化剤と反応させたブロックポリイソシアネート類であってもよい。ブロック化剤としては、アルコール類、フェノール類、カプロラクタム類、オキシム類、活性メチレン化合物類などがあげられる。以上のポリイソシアネート類は2種以上併用してもよい。

【0068】

これらのポリイソシアネート類は、機械的に水に分散させたものが使用されるが、この分散の際に乳化剤を添加することにより安定な分散体を得られる。機械的に水に分散させ

50

るポリイソシアネート類は、比較的low粘度のものが好ましい。ここで使用する乳化剤としては、公知のものが特に限定なく使用されるが、イオン性、特に活性水素原子を有するものは、分散時に反応して増粘する、または分散性が低下するため好ましくない。非イオン性乳化剤、特にエチレンオキシド単位を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールが好ましい。

【0069】

ブロックポリイソシアネート類は、通常140以上でないとう硬化しないため、それより低い温度で硬化させる場合にはブロック化されていないポリイソシアネート類を使用することが好ましい。

【0070】

また、自己乳化性のポリイソシアネート化合物としては、前記のポリイソシアネート類に親水性のポリオキシアルキレン類を反応せしめたプレポリマーなどが例示される。ここで反応に供する親水性のポリオキシアルキレン類としては、イソシアネート反応性基を少なくとも1個有する、分子量200～4000の範囲のものが好ましく使用される。特に好ましくは300～1500の範囲のポリオキシアルキレンポリオールまたはポリオキシアルキレンモノオールである。分子量の小さいものは自己乳化性が十分に達成されず、分子量の高いものは、自己乳化性は良好であるが水中安定性がわるくなり、また、結晶性が高くなるため低温での貯蔵安定性が低下し、濁りが発生する。ポリオキシアルキレン類におけるオキシアルキレン鎖としては、その全部または多くがオキシエチレン単位であるものが親水性の面から好ましい。

【0071】

このポリイソシアネート類とポリオキシアルキレングリコール類の反応は、3級アミン類、アルキル置換エチレンイミン類、3級アルキルホスフィン類、金属アルキルアセトネート類、有機酸金属塩類等の触媒の存在下に、必要に応じ助触媒の存在下に100以下で行なうことができる。また、この反応に際して、残存イソシアネート基の量が10～24重量%となるように調整することが好ましい。

【0072】

残存イソシアネート基の量が少ないと含フッ素共重合体との反応性が低下することがあり好ましくない。また、十分な架橋度を達成するために多量のイソシアネート化合物が必要となるため、塗膜の耐候性にわるい影響を与えることがあり好ましくない。残存イソシアネート基の量が多すぎると安定な乳化液が形成されにくいため好ましくない。このような自己乳化性のイソシアネート化合物は特公平4-15270号公報などに記載されている。

【0073】

特に好ましい自己乳化性を有するポリイソシアネート化合物としては、ポリイソシアネート、およびイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、かつ1分子中にエチレンオキシド単位を平均5～70個含む非イオン性乳化剤との反応生成物から構成されているポリイソシアネート化合物である。非イオン性乳化剤は、ポリオキシアルキレンモノオールであるのが自己乳化性、親水性に優れることから好ましい。

【0074】

また、本発明の水性塗料用組成物は、上記水酸基含有含フッ素系共重合体水性分散液(A)とポリイソシアネート化合物(B)を混合することにより調製できる。

【0075】

混合方法としては、含フッ素系共重合体水性分散液にポリイソシアネート化合物を添加し攪拌する方法、あるいはポリイソシアネート化合物を機械的に水に分散した後、含フッ素系共重合体水性分散液と混合する方法がある。いずれの方法においても、ポリイソシアネート化合物を適当な有機溶剤(メチルエチルケトン、ブチルカルビトールアセテートなど)に溶解させた後、含フッ素系共重合体水性分散液と混合または水に分散させた方が分散が容易であり、またポリイソシアネート化合物の粒径が小さくなるため好ましい。この有機溶剤の量はポリイソシアネート化合物に対して1～20重量%、好ましくは1～10

10

20

30

40

50

重量%である。

【0076】

また、水酸基含有含フッ素系共重合体とポリイソシアネート化合物の配合比率は、特に限定されるものではないが、 NCO/OH (モル比) の比率が0.1~2.0、特に0.5~1.5の範囲内となるようにすることが好ましい。 NCO/OH (モル比) が大きすぎると塗膜中にイソシアネート基が残存したり、水分と反応して気泡を生じたりして、塗膜欠陥の原因となることがあるため好ましくない。また、 NCO/OH (モル比) が小さすぎると架橋による効果が十分に得られず好ましくない。

【0077】

本発明の架橋性組成物の架橋、硬化は、まず適切な手段で塗膜を形成し、ついで塗膜を通常0~200、好ましくは5~100で30秒~1週間乾燥して硬化させればよい。

10

【0078】

本発明の水性塗料用組成物には、顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤など一般に水性エマルジョン型塗料に用いられている添加剤を配合することによって、またコンクリート、スレート、ALC板などの無機質基材、金属基材の表面保護コーティングとして、さらに塗工紙用コーティング材などとして用いることができる。また、ツヤ消し用の合成樹脂ビーズ、天然石などを配合することにより、意匠性コーティング材としても用いることができる。また中低層建物の外装および/または内装用水性塗料としても用いることができる。

20

【0079】

塗料用として用いる場合の配合割合としては、塗料の形態や塗装方法などによって異なるが、本発明においては固形分が塗料の約5~95重量%、通常20~90重量%を占めるようにすればよい。

【0080】

かかる水性塗料の塗装方法としては従来公知の塗装方法が採用できる。塗装には、ハケ、ローラー、ロールコーター、エアースプレー、エアレススプレー、静電塗装機、浸漬塗装機、電着塗装機など従来公知の塗装器具を使用することができる。

【0081】

前記水性塗料は、鉄、アルミニウム、銅あるいはこれらの合金類などの金属に限らず、ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料、FRP、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂類、木材、繊維などの種々の基材に適用可能である。また、必要に応じて基材に公知の水性樹脂エマルジョン塗料、溶剤型塗料などの下塗り剤を塗布するなどの予備処理や表面処理を行なってもよく、適宜アンダーコートやプレコートを施したのちに本発明の塗料組成物を塗装することができる。塗装システムは各種公知の凹凸や色模様などの意匠性をもたせた基材上へのクリア塗料としての塗布、エナメル塗料としての塗布などを行なうことができる。塗膜は塗装後、通常5~300で30秒~1週間乾燥して硬化させる。塗膜の膜厚はとくに制限されないが、通常1~200 μm 、好ましくは5~100 μm 、より好ましくは10~50 μm 程度である。

30

40

【0082】

かくして得られる塗装物は汚染付着防止性、汚染除去性、密着性、耐候性、耐薬品性に優れ、塗膜表面は光沢、潤滑性、硬度もあるので幅広い用途で使用可能である。すなわち、電気製品(電子レンジ、トースター、冷蔵庫、洗濯機、ヘアードライヤー、テレビ、ビデオ、アンブ、ラジオ、電気ポット、炊飯機、ラジオカセット、カセットデッキ、コンパクトディスクプレーヤー、ビデオカメラなど)の内外装、エアーコンディショナーの室内機、室外機、吹き出口およびダクト、空気清浄機、暖房機などのエアーコンディショナーの内外装、蛍光灯、シャンデリア、反射板などの照明器具、家具、機械部品、装飾品、くし、めがねフレーム、天然繊維、合成繊維(糸状のものおよびこれらから得られる織物)、事務機器(電話機、ファクシミリ、複写機(ロールを含む)、写真機、オーバーヘッド

50

プロジェクター、実物投影機、時計、スライド映写機、机、本棚、ロッカー、書類棚、いす、ブックエンド、電子白板など)の内外装、自動車(ホイール、ドアミラー、モール、ドアのノブ、ナンバープレート、ハンドル、インスツルメンタルパネルなど)、あるいは厨房器具類(レンジフード、流し台、調理台、包丁、まな板、水道の蛇口、ガスレンジ、換気扇など)の塗装用として、間仕切り、バスユニット、シャッター、ブラインド、カーテンレール、アコーディオンカーテン、壁、天井、床などの屋内塗装用として、外装用としては外壁、手摺り、門扉、シャッターなどの一般住宅外装、ビル外装など、窯業系サイジング材、発泡コンクリートパネル、コンクリートパネル、アルミカーテンウォール、鋼板、亜鉛メッキ鋼板、ステンレス鋼板、塩ビシートなどの建築用外装材、窓ガラス、その他に広い用途を有する。

10

【0083】

つぎに本発明の架橋性含フッ素樹脂水性分散液組成物を合成例および実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0084】

合成例1

内容量1リットルの攪拌機付き耐圧反応器に、脱イオン水500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩0.5gを仕込み、窒素圧入、脱気を繰返し、溶存酸素を除去したのち、VdF/TFE/CTFEの74/14/12モル%比の単量体混合物により60で0.79MPa(8kgf/cm²)まで加圧した。つぎに、過硫酸アンモニウム1%水溶液20gと酢酸エチル1.5gを仕込んで重合を開始した。重合器内圧力が0.79MPaで一定になるようにVdF/TFE/CTFEの74/14/12モル%比の混合モノマーを連続供給して反応を継続し、12時間ごとに過硫酸アンモニウム塩1%水溶液5gを追加しながら反応を行なった。重合開始45時間後に重合器内を常温常圧に戻して重合を停止し、含フッ素重合体(A)の粒子の水性分散液(固形分濃度40重量%)を得た。この水性分散液中の粒子の平均粒径をレーザー光散乱粒径測定装置(大塚電子(株)製のDLS-3000)を用いて測定したところ、0.12μmであった。

20

【0085】

合成例2~5

単量体混合物として、表1に示す混合組成の単量体混合物を使用したほかは合成例1と同様にしてVdF系共重合体水性分散液を製造した。

30

【0086】

なお、表1中の略号はつぎの単量体を示す。

VdF: フッ化ビニリデン

TFE: テトラフルオロエチレン

CTFE: クロロトリフルオロエチレン

HFP: ヘキサフルオロプロピレン

CHVE: シクロヘキシルビニルエーテル

EVE: エチルビニルエーテル

HEVE: ヒドロキシエチルビニルエーテル

【0087】

40

【表 1】

表 1

		合成例					
		1	2	3	4	5	6
単量体仕込量 (モル%)	VdF	74	77	78	80	85	
	TFE	14	17		20		
	CTFE	12					50
	HFP		6	22			
	CHVE					15	25
	EVE						15
	HEVE						10
固形分濃度 (%)		40	40	35	35	30	50
平均粒子径 (μm)		0.12	0.11	0.14	0.11	0.12	0.17

【0088】

合成例 6

ステンレススチール製攪拌機付きオートクレーブ中にエチルビニルエーテル (EVE) 48.2重量部、シクロヘキシルビニルエーテル (CHVE) 140.5重量部、ヒドロキシエチルビニルエーテル (HEVE) 51.7重量部、親水性部位を有する単量体 (EOVE) 2.1重量部、イオン交換水100重量部、乳化剤 (日本乳化剤 (株) 製のN-1110) 9重量部、乳化剤 (日光ケミカル (株) 製のSLS) 0.9重量部、炭酸カリウム (K₂CO₃) 1.8重量部、過硫酸アンモニウム (APS) 3%水溶液 16.7重量部を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを0.35MPa (3.5kgf/cm²) になるよう加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後、10mmHgまで減圧して溶

【0089】

合成例 7

攪拌機、温度計、還流管、窒素導入管を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、脱イオン水309重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0重量部を加え、チッ素置換後攪拌しながら85 に保った。この中に、脱イオン水326.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム12.2重量部、メタクリル酸メチル318.5重量部、アクリル酸n-ブチル266.5重量部、メタクリル酸ヒドロキシプロピル65.0重量部、アクリル酸6.5重量部、過硫酸アンモニウム1.3重量部をエマルジョン化して得られたプレエマルジョンのうちの21重量部と過硫酸アンモニウム0.65重量部を添加し、添加20分後から残りのプレエマルジョンを4時間かけて滴下した。

【0090】

滴下終了時から2時間85 に保持した後、冷却し反応を停止した。ついでアンモニア水でpH8.5に調整し、平均粒子径120nmの水酸基含有アクリル共重合体エマルジョンを得た。

【0091】

実施例 1

攪拌機、温度計、還流管、窒素導入管を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに合成

例 1 でえられた V d F 系共重合体水分散液 7 0 0 重量部、アルキルスルホサクシネートナトリウム塩水溶液（花王(株)社製、レオドール O T - P、不揮発分 7 0 %）5 . 7 重量部、メタクリル酸メチル（M M A）5 6 . 3 重量部、アクリル酸 n - ブチル（B A）4 8 . 2 重量部、アクリル酸（A A c）3 . 6 重量部、メタクリル酸ヒドロキシプロピル（H P M A）1 2 . 0 重量部を仕込み、8 0 に上昇した。その後、過硫酸アンモニウム 3 % 水溶液 1 2 重量部を加え、8 0 ~ 8 5 で 4 時間重合した後、冷却し反応を停止した。ついでアンモニア水で p H 8 . 5 に調整し、水酸基含有含フッ素系共重合体の水性分散液を得た。

【 0 0 9 2 】

この水酸基含有含フッ素系共重合体水性分散液と以下の顔料ペーストを使用し、つぎに示す白塗料を調製した。

【 0 0 9 3 】

（顔料ペーストの調製）

水 1 0 . 3 5 重量部に対して、サンノプロコ社製のディスパーサント 5 0 2 7 を 5 . 2 5 重量部、エチレングリコール 4 . 0 0 重量部、顔料（酸化チタン）として石原産業(株)製の C R - 9 7 を 7 0 重量部、消泡剤としてダウコーニング社製の F S アンチフォーム 0 1 3 B を 0 . 3 0 重量部およびクラリアント社製のチローゼ H 4 0 0 0 P の 2 % 水溶液を 1 0 重量部配合し、この混合物をサンドミルにより混合分散して顔料ペーストを調製した。

【 0 0 9 4 】

（白塗料の調製）

実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 3 でそれぞれ調整した水分散液 1 0 0 重量部に対し、上記で調整した顔料ペーストを 3 5 . 2 9 重量部、水分散性のポリイソシアネート化合物として住友バイエルウレタン(株)社製の B a y h y d u r（商標）3 1 0 0（ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体。自己乳化性）を 2 . 0 0 重量部添加し、粘度調整剤としてアデカノール U H - 4 2 0（旭電化(株)製）の 1 0 % 水溶液を 2 . 8 重量部、造膜助剤としてテキサノールを 5 . 0 重量部、消泡剤として F S アンチフォーム 0 1 3 B を 0 . 1 重量部を加え、ディスパー攪拌機を用いて充分混合して白塗料を調製した。

【 0 0 9 5 】

この白塗料を用いて、つぎの試験を行なった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

（耐溶剤性試験）

ガラス板上に上記の白塗料を塗布し、室温で 1 4 日乾燥して試験板を作製する。この塗膜表面をメチルエチルケトン（M E K）を含浸させた不織布で拭き取る。拭き取り操作は 1 0 0 回往復が終了するまで行なう。規定の試験終了時に、塗膜に溶解または光沢低下が認められない場合を ○、塗膜に溶解または光沢低下が認められる場合を × とする。

【 0 0 9 7 】

（耐沸騰水性試験）

上記耐溶剤性試験と同様に作製した塗板を 1 0 0 沸騰水中に 1 時間浸漬した後の光沢保持率（浸漬後の光沢 / 浸漬前の光沢 : %）を求め評価する。

【 0 0 9 8 】

（耐候性試験）

J I S K 5 6 0 0 - 7 - 8 にしたがって、アルミニウム製基材上にアクリルエマルジョン（クラリアントジャパン(株)製のモビニール D M - 7 7 2）を塗布し、乾燥後、上記の白塗料を塗布し、室温で 1 4 日乾燥して試験片を作製する。この試験片をスーパー U V テスター（岩崎電気(株)製）で 1 0 0 0 時間の促進耐候性試験を行ない、光沢保持率（試験後の光沢 / 試験前の光沢 : %）を求め評価する。

【 0 0 9 9 】

実施例 2 ~ 7 および比較例 1

表 2 に示される合成例 1 ~ 5 の含フッ素系共重合体水分散液および単量体混合物を用いて、実施例 1 と同様の方法によりシード重合を行ない、実施例 2 ~ 7 の水酸基含有含フッ

10

20

30

40

50

素系共重合体の水性分散液を製造した。

【0100】

これらの水性分散液を用いて実施例1と同様にして白塗料を調製し、実施例1と同じ試験を行なった。結果を表2に示す。

【0101】

なお、実施例4および6で使用したポリイソシアネート化合物は、住友バイエルウレタン(株)社製のBayhydur TPLS 2150/1(イソホロンジイソシアネート誘導体)である。

【0102】

比較例2~3

重合体水性分散液として合成例6および7でそれぞれ合成したCTFE重合体水性分散液およびアクリルエマルションを使用したほかは実施例1と同様にして白塗料を調製し、実施例1と同じ試験を行なった。結果を表2に示す。

【0103】

【表 2】

表 2

	実施例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3			
重合体の合成例番号	1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	
重合体配合量 (重量部)	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	700.0	1000	0	
MMA	56.3	131.6	112.0	87.6	49.2	115.0	98.7	56.3					
BA	48.2	112	106.4	74.8	42.1	97.9	84.0	48.16					
AAc	3.6	8.4	5.6	5.6	3.2	7.3	6.3	3.6					
HPMA	12.04	28.00	56.00	18.76	10.50	24.50	21.00	12.04					
水分散 ポリイソシアネート (重量部)	20	47.41	94.82		17.78		35.55	79.65	82.92				
耐溶剤性 [MEKラビング]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	
耐沸騰水性 [光沢保持率 (%)]	98	99	95	96	99	98	96	95	93	44	95	93	
耐候性 [光沢保持率 (%)]	96	90	95	97	99	92	96	50	20	97	50	20	

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 127/12 (2006.01) C 0 9 D 127/12
C 0 9 D 151/00 (2006.01) C 0 9 D 151/00

(72)発明者 光畑 啓男
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 不破 恒彦
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 毛利 晴彦
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平07-324180(JP,A)
特開平03-007784(JP,A)
特開平05-125146(JP,A)
特開平10-219193(JP,A)
特開平11-080664(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 175/04
C08F 2/22
C08F 2/44
C08F 259/08
C09D 5/02
C09D 127/12
C09D 151/00