

(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
2020年5月7日(07.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/090749 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 127/12 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/042187

(22) 国際出願日: 2019年10月28日(28.10.2019)

(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 2018-202755 2018年10月29日(29.10.2018) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 齋藤 俊 (SAITO Shun); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). セドリック チン ヤン シェン (CEDRIC CHIN Yan Sheng); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, 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, 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.

(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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: 水性塗料及び塗装物品

(57) Abstract: Provided are: an aqueous coating material able to form a coating film having excellent water resistance; and a coated article. This aqueous coating material contains a fluoropolymer, a (meth)acrylic polymer and water, or contains water and a core-shell polymer in which the core part is a fluoropolymer and the shell part is a (meth)acrylic polymer. The content of fluorine atoms in the fluoropolymer is 25 mass% or more. The content of monomer units having an aliphatic hydrocarbon ring and/or an aromatic ring is 5 mol% or less relative to all monomer units contained in the fluoropolymer. The (meth)acrylic polymer contains units derived from an alkyl (meth)acrylate having a branched chain alkyl group and contains substantially no monomer units having an aliphatic hydrocarbon ring and/or an aromatic ring.

(57) 要約: 耐水性に優れた塗膜を形成できる水性塗料及び塗装物品の提供。本発明の水性塗料は、フルオロポリマーと、(メタ)アクリルポリマーと、水とを含む、又は、フルオロポリマーをコア部とし(メタ)アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリマーと、水とを含む、水性塗料であって、フルオロポリマーのフッ素原子含有量が25質量%以上であり、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位の含有量が、フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して5モル%以下であり、(メタ)アクリルポリマーが分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートに基づく単位を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位を実質的に含まない。



WO 2020/090749 A1

明 細 書

発明の名称：水性塗料及び塗装物品

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料及び塗装物品に関する。

背景技術

[0002] 環境保護の観点から、塗料分野では、水を分散媒とする水性塗料が注目されている。更に、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性等の塗膜物性の観点から、フルオロポリマーを含む水性塗料が期待されている。

特許文献1の実施例欄には、クロロトリフルオロエチレンに基づく単位、及び脂肪族炭化水素環を有するモノマー単位（例えば、シクロヘキシルビニルエーテルに基づく単位）等を含むフルオロポリマーを含む水性塗料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-285016号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 水性塗料を用いて形成される塗膜の基材に対する密着性を向上するために、フルオロポリマーとともに（メタ）アクリルポリマーを含む水性塗料が用いられる場合がある。

しかしながら、本発明者らが、特許文献1の例3に記載されているような脂肪族炭化水素環を有するモノマー単位の含有量が少ないフルオロポリマーと、（メタ）アクリルポリマーとを含む水性塗料を用いた場合、（メタ）アクリルポリマーの種類によっては、塗膜の耐水性が不十分になる場合があるのを見出した。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされ、耐水性に優れた塗膜を形成できる水性塗料及び塗装物品の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーを含む水性塗料において、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位の含有量が所定値以下であるフルオロポリマーを用いた場合に、分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位を実質的に含まない（メタ）アクリルポリマーを用いれば、耐水性に優れた塗膜を形成できるのを見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] フルオロポリマーと、（メタ）アクリルポリマーと、水とを含む、又は、

前記フルオロポリマーをコア部とし前記（メタ）アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリマーと、水とを含む、水性塗料であって、前記フルオロポリマーのフッ素原子含有量が25質量%以上であり、前記フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対する、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位の含有量が5モル%以下であり、前記（メタ）アクリルポリマーが分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位を実質的に含まない、水性塗料。

[2] 前記分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位の含有量が、前記（メタ）アクリルポリマーが有する全モノマー単位に対して、30モル%以上である、[1]の水性塗料。

[3] 前記（メタ）アクリルポリマーが、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を実質的に含まない、[1]又は[2]の水性塗料。

[4] 前記フルオロポリマーが、炭素数3以下のアルキル基を有するモノマーに基づく単位を含む、[1]～[3]のいずれかの水性塗料。

[5] 前記フルオロポリマーと前記（メタ）アクリルポリマーとの溶解パラメータの差の絶対値が、 $20.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、[1]～[4]のいずれかの水性塗料。

[6] 前記フルオロポリマーの最低造膜温度が $10\sim 35^\circ\text{C}$ である、[1]～[5]のいずれかの水性塗料。

[0008] [7] 前記フルオロポリマーの粒子と前記（メタ）アクリルポリマーの粒子とが独立して分散しており、前記フルオロポリマーの粒子と前記（メタ）アクリルポリマーの粒子との平均粒子径の差の絶対値が、 100 nm 未満である、[1]～[6]のいずれかの水性塗料。

[8] 前記フルオロポリマーの粒子の平均粒子径よりも前記（メタ）アクリルポリマーの粒子の平均粒子径の方が小さい、[7]の水性塗料。

[9] 更に、造膜助剤を含む、[1]～[8]のいずれかの水性塗料。

[10] 前記造膜助剤の沸点が $100\sim 400^\circ\text{C}$ である、[9]の水性塗料。

[11] 前記造膜助剤の含有量が、前記水性塗料の全質量に対して $1\sim 30$ 質量%である、[9]又は[10]の水性塗料。

[12] 基材と、前記基材上に配置され、[1]～[11]のいずれかの水性塗料を用いて形成された塗膜と、を有する、塗装物品。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐水性に優れた塗膜を形成できる水性塗料及び塗装物品を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明における用語を以下に説明する。

（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称であり、（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルの総称である。

モノマー単位とは、モノマーの重合により直接形成された、上記モノマー1分子に基づく原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。ポリマーが含む全モノマー単位に対する、それぞれのモノ

マー単位の含有量（モル％）は、ポリマーを核磁気共鳴スペクトル法により分析して求められる。

平均粒子径は、動的光散乱法により求められるD50の値である。D50は、動的光散乱法により測定した粒子の粒度分布において、小さな粒子側から起算した体積累計50体積％の粒子直径値である。なお、本明細書の実施例においては、測定機器としてELS-8000（大塚電子株式会社製）を使用した。

数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）は、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値である。

ガラス転移温度（Tg）は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定される中間点ガラス転移温度である。

最低造膜温度（MFT）は、含フッ素重合体を乾燥させたとき、亀裂のない均一な塗膜が形成される最低温度である。なお、本明細書の実施例においては、測定機器として造膜温度測定装置IMC-1535型（株式会社井元製作所製）を使用した。

酸価及び水酸基価は、それぞれ、JIS K 0070-3（1992）の方法に準じて測定される値である。

溶解パラメータ（Solubility Parameter。SP値ともいう。）とは、凝集エネルギー密度、すなわち1分子の単位体積当たりの蒸発エネルギーを1/2乗した値であり、単位体積当たりの極性の大きさを示す指標である。SP値は、フェドロス（Fedros）法により算出される（文献：R. F. Fedros, Polym. Eng. Sci., 14(2)147 (1974)を参照）。

[0011] フッ素原子含有量とは、フルオロポリマーの全質量に対するフッ素原子の質量の割合（％）を意味し、核磁気共鳴（NMR）分析により測定できる。

[0012] 本発明の水溶性塗料（以下、本塗料ともいう。）は、フルオロポリマーと、（メタ）アクリルポリマーと、水とを含む、又は、上記フルオロポリマーをコア部とし上記（メタ）アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリ

マーと、水とを含む、水性塗料である。

また、上記フルオロポリマーは、フッ素原子含有量が25質量%以上であり、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位（以下、単位Dともいう。）の含有量が、上記フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して5モル%以下である。

また、上記（メタ）アクリルポリマーは、分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位（以下、単位M0ともいう。）を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位（以下、単位M1ともいう。）を実質的に含まない。

[0013] 本塗料のように、フッ素原子含有量の高いフルオロポリマーを用いて塗膜を形成した場合、フッ素原子の作用によって、塗膜と基材との密着性が低下して、塗膜の耐水性が低下する傾向にある。

しかしながら、本塗料から形成される塗膜（以下、本塗膜ともいう。）は、フッ素原子含有量の高いフルオロポリマーを使用しているにもかかわらず、耐水性に優れる。その理由は必ずしも明確ではないが、以下の様に考えられる。

本塗料に含まれるフルオロポリマーは、単位Dの含有量が少ない。また、本塗料に含まれる（メタ）アクリルポリマーは、単位M1を実質的に含まない。そのため、本塗料に含まれるフルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーはいずれも、ポリマーの流動性が比較的高いと考えられる。特に、本塗料に含まれる（メタ）アクリルポリマーは、単位M0を含むため、ポリマーの流動性がより高くなる傾向にある。

その結果、塗膜形成の際の加熱処理時に、フルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーとが基材上で広がりやすくなり、均一な組成の塗膜が形成されやすくなると考えられる。このように、塗膜の組成が均一であるので、塗膜と基材との密着性が向上して、塗膜と基材との間に水分が入り込みにくくなる結果、耐水性に優れた塗膜が得られたと推測される。

[0014] フルオロポリマーは、フッ素原子を有するモノマー単位を含む。フッ素原

子を有するモノマー単位としては、フルオロオレフィンに基づく単位（以下、単位Fともいう。）が好ましい。

フルオロオレフィンとは、水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたオレフィンである。フルオロオレフィンとは、フッ素原子で置換されていない水素原子の1個以上が塩素原子で置換されていてもよい。フルオロオレフィンの炭素数としては、2～8が好ましく、2～4が特に好ましい。

[0015] フルオロオレフィンの具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、式 $\text{CH}_2=\text{CX}^{f1}(\text{CF}_2)_{n1}\text{Y}^{f1}$ （式中、 X^{f1} 及び Y^{f1} は、独立に水素原子又はフッ素原子であり、 $n1$ は2～10の整数である。）で表されるモノマーが挙げられ、本塗膜の耐候性に優れる点から、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 又は $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ がより好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ が特に好ましい。

[0016] フルオロオレフィンとは、二種以上を併用してもよい。

単位Fの含有量は、本塗膜の耐候性の点から、フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して、20～100モル%であることが好ましく、30～70モル%であることがより好ましく、40～60モル%であることが特に好ましい。

[0017] 単位Dは、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位であり、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー（以下、モノマーDともいう。）に基づく単位が好ましい。

単位Dは、フッ素原子を有さないことが好ましい。

[0018] 脂肪族炭化水素環の具体例としては、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等の単環の脂肪族炭化水素環、ビスシクロヘキシル環、デカヒドロナフタレン環等の多環の脂肪族炭化水素環、ノルボルナン環、アダマンタン環等の橋かけ環構造をもつ脂肪族炭化水素環、スピロ〔3.4〕オクタン環等のスピロ環構造をもつ脂

肪族炭化水素環が挙げられる。

芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族炭化水素環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環等の芳香族複素環が挙げられる。

[0019] モノマーDとしては、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有する、ビニルエーテル、カルボン酸ビニル、アリルエーテル、アリルエステル、(メタ)アクリレートが好ましい。

モノマーDの具体例としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル($\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$)、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ 、安息香酸ビニル、tert-ブチル安息香酸ビニル、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

なお、「 $-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-$ 」はシクロヘキシレン基を表し、「 $-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-$ 」の結合部位は、通常1,4-である。

[0020] モノマーDは、二種以上を併用してもよい。

単位Dの含有量は、フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して、5モル%以下であり、0~5モル%であることが好ましく、1~4モル%であることがより好ましく、フルオロポリマーの流動性が高く保たれるとともに塗膜硬度が良好となる点から、1~3モル%であることが特に好ましい。

[0021] フルオロポリマーは、脂肪族炭化水素環及び芳香環を有さず、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有するモノマー単位(以下、単位Hともいう。)を含んでもよい。単位Hは、フッ素原子を有さないことが好ましい。

単位Hは、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有するモノマー(以下、モノマーHともいう。)に基づく単位である。また、単位Hは、ヒドロキシ基又はカルボキシ基に変換可能な基を有するモノマー単位を含

むフルオロポリマーにおいて、この基をヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方に変換させて得られる単位であってもよい。このような単位としては、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を含むフルオロポリマーに、ポリカルボン酸やその酸無水物等を反応させて、ヒドロキシ基の少なくとも一部をカルボキシ基に変換させて得られる単位が挙げられる。

[0022] ヒドロキシ基を有するモノマーHとしては、ヒドロキシ基を有する、ビニルエーテル、カルボン酸ビニル、アリルエーテル、アリルエステル、(メタ)アクリレート、アリルアルコール等が挙げられる。ヒドロキシ基を有するモノマーは、本塗膜の耐候性の点から、ビニルエーテルが好ましい。

ヒドロキシ基を有するモノマーHの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられ、フルオロオレフィンとの共重合性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が好ましい。

[0023] カルボキシ基を有するモノマーHとしては、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸、上記ヒドロキシ基を有するモノマーのヒドロキシ基にカルボン酸無水物を反応させて得られるモノマー等が挙げられる。

カルボキシ基を有するモノマーHの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n11}\text{COOH}$ (ただし、 $n11$ は1~10の整数を示す。)、 $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n12}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ただし、 $n12$ は1~10の整数を示す。)が挙げられ、フルオロオレフィンとの共重合性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n11}\text{COOH}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n12}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が好ましい。

[0024] モノマーHは、二種以上を併用してもよい。

フルオロポリマーが単位Hを含む場合、単位Hの含有量は、フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して、0モル%超30モル%以下であることが好ましく、1~15モル%であることがより好ましく、1.5~5モル%

であることが特に好ましい。

[0025] フルオロポリマーは、脂肪族炭化水素環及び芳香環を有さず、ヒドロキシ基及びカルボキシ基を有さないモノマー（以下、モノマーGともいう。）に基づく単位（以下、単位Gともいう。）を含んでもよい。単位Gは、フッ素原子を有さないことが好ましい。

単位Gは、ヒドロキシ基及びカルボキシ基以外の架橋性基を有していてもよい。このような基の具体例としては、アミノ基、エポキシ基、オキセタンル基、加水分解性シリル基が挙げられる。なお、加水分解性シリル基とは、加水分解してシラノール基となる基である。

[0026] モノマーGとしては、アルケン、ビニルエーテル、カルボン酸ビニル、アリルエーテル、アリルエステル、及び（メタ）アクリレートからなる群から選択される1種以上が挙げられる。モノマーGとしては、フルオロオレフィンとの共重合性及びフルオロポリマーの耐候性の点から、ビニルエーテル及びカルボン酸ビニルの少なくとも一方が好ましく、ビニルエーテルが特に好ましい。また、モノマーGとしては、炭素数3以下のアルキル基を有するモノマーが好ましく、炭素数3以下のアルキル基を有するビニルエーテルが特に好ましい。

[0027] モノマーGの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、ネオノナン酸ビニル（HEXION社商品名「ベオバ9」）、ネオデカン酸ビニル（HEXION社商品名「ベオバ10」）、tert-ブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0028] モノマーGは、二種以上を併用してもよい。

フルオロポリマーが単位Gを含む場合、単位Gの含有量は、フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対して、5~60モル%が好ましく、10~50モル%が更に好ましく、40~50モル%が特に好ましい。

[0029] フルオロポリマーのT_gとしては、フルオロポリマーの流動性の点から、

0～80℃が好ましく、10～30℃が特に好ましい。

フルオロポリマーのMFTとしては、フルオロポリマーの流動性の点から、0～100℃が好ましく、10～35℃が特に好ましい。

フルオロポリマーのMnとしては、フルオロポリマーの流動性の点から、1,000～1,000,000が好ましい。

[0030] フルオロポリマーが水酸基価を有する場合、フルオロポリマーの水酸基価としては、1～80mg KOH/gが好ましく、10～30mg KOH/gが特に好ましい。

フルオロポリマーが酸価を有する場合、フルオロポリマーの酸価としては、1～80mg KOH/gが好ましく、10～30mg KOH/gが特に好ましい。

フルオロポリマーは、酸価又は水酸基価のどちらか一方のみを有してもよく、両方を有してもよい。

[0031] フルオロポリマーのフッ素原子含有量は、25質量%以上であり、26質量%以上であることが好ましく、27質量%以上であることが特に好ましい。フッ素原子含有量が25質量%以上であれば、本塗膜の耐候性が優れる。

フルオロポリマーのフッ素原子含有量は、80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが特に好ましい。フッ素原子含有量が80質量%以下であれば、本塗膜の柔軟性が優れる。

[0032] (メタ)アクリルポリマーにおける単位M0は、分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(以下、モノマーM0ともいう。)に基づく単位である。

分岐鎖状のアルキル基の炭素数は、本塗膜の耐水性がより優れる点から、3～12が好ましく、4～10が特に好ましい。

モノマーM0の具体例としては、イソプロピル(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、ネオペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、

3-ペンチル（メタ）アクリレート、tert-ペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0033] モノマーM0は、二種以上を併用してもよい。

単位M0の含有量は、本塗膜の耐水性がより優れる点から、（メタ）アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、30モル%以上であることが好ましく、35モル%以上であることがより好ましく、45モル%以上であることが特に好ましい。

単位M0の含有量は、耐候性及び透明性の点から、（メタ）アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、60モル%以下であることが好ましく、55モル%以下であることが特に好ましい。

[0034] （メタ）アクリルポリマーは、単位M1を実質的に含まない。単位M1は、上述したように、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位であり、その具体例はフルオロポリマーにおける単位Dと同様であるので、その説明を省略する。

ここで、単位M1を実質的に含まないとは、単位M1を含まないか、又は単位M1を含む場合は、単位M1の含有量が、（メタ）アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、0.1モル%以下であることを意味する。単位M1の含有量としては、0.01モル%以下が好ましく、0モル%が特に好ましい。

[0035] （メタ）アクリルポリマーは、耐候性及び透明性の点から、直鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（以下、モノマーM2ともいう。）に基づく単位（以下、単位M2ともいう。）を含んでもよい。

直鎖状のアルキル基の炭素数は、1~4が好ましく、1~2が特に好ましい。

モノマーM2の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレートが挙げられ、メチル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0036] モノマーM2は、二種以上を併用してもよい。

(メタ) アクリルポリマーが単位M2を含む場合、単位M2の含有量は、(メタ) アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、1～70モル%が好ましく、35～55モル%が特に好ましい。

[0037] (メタ) アクリルポリマーは、本塗膜の耐水性の点から、ヒドロキシ基を有するモノマー単位（以下、単位M3ともいう。）を実質的に含まないのが好ましい。単位M3としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（以下、モノマーM3ともいう。）に基づく単位が挙げられる。

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

ここで、単位M3を実質的に含まないとは、単位M3を含まないか、又は単位M3を含む場合は、単位M3の含有量が、(メタ) アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、0.1モル%以下であることを意味する。単位M3の含有量としては、0.01モル%以下が好ましく、0モル%が特に好ましい。

[0038] (メタ) アクリルポリマーは、上記以外のモノマー単位を含んでいてもよい。該モノマー単位的具体例としては、不飽和カルボン酸、加水分解性シリル基含有モノマー、カルボン酸ビニル及び α -オレフィン等のモノマーに基づく単位が挙げられる。

該モノマー単位の含有量は、(メタ) アクリルポリマーが含む全モノマー単位に対して、0～30モル%が好ましく、0～10モル%が特に好ましい。

[0039] (メタ) アクリルポリマーのTgは、フルオロポリマーのTgよりも低いことが好ましい。(メタ) アクリルポリマーのTgとしては、(メタ) アクリルポリマーの流動性の点から、-30～10℃が好ましく、-20～0℃が特に好ましい。

(メタ) アクリルポリマーのMFTは、フルオロポリマーのMFTよりも低いことが好ましい。(メタ) アクリルポリマーのMFTとしては、(メタ) アクリルポリマーの流動性の点から、 $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

(メタ) アクリルポリマーのMnとしては、(メタ) アクリルポリマーの流動性の点から、 $1,000\sim 1,000,000$ が好ましい。

[0040] フルオロポリマーと(メタ) アクリルポリマーとのSP値の差の絶対値としては、 $20.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が好ましく、 $15(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下がより好ましく、 $10(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が特に好ましい。フルオロポリマーと(メタ) アクリルポリマーとのSP値の差の絶対値としては、 $1.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上が好ましく、 $2.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上がより好ましく、 $5.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上が特に好ましい。上記範囲内であれば、両ポリマーの相溶性が向上して、組成の均一性に優れた塗膜を形成できる。

フルオロポリマーのSP値としては、 $15.0\sim 20.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が好ましく、 $16.0\sim 19.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましく、 $16.5\sim 17.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が特に好ましい。

(メタ) アクリルポリマーのSP値としては、 $15.0\sim 30.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が好ましく、 $18.0\sim 29.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましく、 $22.0\sim 27.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が特に好ましい。

[0041] 本塗料において、フルオロポリマー及び(メタ) アクリルポリマーは、それぞれ独立して、分散媒中に分散していてもよい。この場合、フルオロポリマーはフルオロポリマーの粒子として、(メタ) アクリルポリマーは(メタ) アクリルポリマーの粒子として、本塗料中に分散している。

また、本塗料におけるフルオロポリマー及び(メタ) アクリルポリマーは、フルオロポリマーをコア部とし(メタ) アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリマーであってもよい。この場合、コアシェルポリマーは、粒子(コアシェル粒子)として、本塗料中に分散している。

コアシェル粒子は、フルオロポリマーのコア部と該コア部の表面に位置する（メタ）アクリルポリマーのシェル部とを有する、いわゆるコアシェル構造の粒子である。シェル部は、コア部の表面の一部を被覆していてもよいし、コア部の全体を被覆していてもよい。コアシェル粒子において、コア部のポリマーとシェル部のポリマーは、化学結合を有していてもよい。

フルオロポリマーの粒子、（メタ）アクリルポリマーの粒子、及び、コアシェル粒子の平均粒子径としては、それぞれ、30～300 nmが好ましく、粒子が密にパッキングして本塗膜の耐水性がより優れる観点から、50～200 nmがより好ましい。

[0042] フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーは、塗膜が形成される際に基材表面上で濡れ広がりやすい点から、それぞれ独立して、分散媒中に分散していることが好ましい。この場合、フルオロポリマーの粒子の平均粒子径としては、100～200 nmが好ましく、130～180 nmが特に好ましい。（メタ）アクリルポリマーの粒子の平均粒子径としては、50～180 nmが好ましく、80～130 nmが特に好ましい。

フルオロポリマーの粒子と（メタ）アクリルポリマーの粒子との平均粒子径の差の絶対値は、フルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーとの流動性が近くなり均一な組成の塗膜が形成しやすくなる点から、100 nm未満が好ましく、10～80 nmがより好ましく、20～60 nmが特に好ましい。

フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーが均一に相溶する点から、（メタ）アクリルポリマーの粒子の平均粒子径は、フルオロポリマーの粒子の平均粒子径よりも小さいことが好ましい。

[0043] フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーはいずれも、二種以上を併用してもよい。また、コアシェルポリマーは、二種以上を併用してもよい。

フルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーとの合計質量に対する、フルオロポリマーの含有量としては、耐候性と耐水性とのバランスが良好にな

る点から、5～95質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、40～85質量%が更に好ましく、60～85質量%が特に好ましい。

本塗料がフルオロポリマーの粒子及び（メタ）アクリルポリマーの粒子を含む場合、フルオロポリマーの粒子及び（メタ）アクリルポリマーの粒子の含有量の合計としては、本塗料の全質量に対して、10～80質量%が好ましく、10～50質量%が特に好ましい。

本塗料がコアシェル粒子を含む場合、コアシェル粒子の含有量としては、本塗料の全質量に対して、10～70質量%が好ましい。

水の使用量は、本塗料の全質量に対して、好ましくは20～90質量%となるように、適宜決定されればよい。

[0044] フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーは、溶媒又は分散媒とラジカル重合開始剤の存在下、各モノマーを共重合させて得ればよい。重合方法の具体例としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法が挙げられ、乳化重合法が好ましい。また、溶液重合してポリマーを得た後、溶媒置換して水に分散させてもよい。重合温度、重合時間は、適宜選択される。

重合では、界面活性剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤、キレート化剤、pH調整剤等を添加してよい。

[0045] 本塗料は、造膜助剤を含むのが好ましい。本塗料が造膜助剤を含む場合、本塗膜中のフルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーとの均一性が向上し、耐水性により優れた本塗膜を形成できる。

造膜助剤としては、沸点が100～400℃である造膜助剤が好ましく、130～300℃である造膜助剤がより好ましく、150～250℃である造膜助剤が特に好ましい。

造膜助剤としては、グリコールエーテル、グリコールエーテルアセテート、エステル等が挙げられる。

沸点が上記範囲にある造膜助剤であれば、塗膜形成時に水と比較して蒸発しにくいので、基材上に塗布した水性塗料が急速に塗膜化するのを抑制できる。これにより、フルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーとの組成の

均一性が保持されたまま塗膜化するので、本塗膜の耐水性がより優れると推測される。その一方で、形成後の塗膜に残存しにくいため、塗膜に水が呼び込まれにくく、本塗膜の耐水性がより優れると考えられる。

[0046] 造膜助剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル等のグリコールエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールn-モノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオールモノイソブチラート（テキサノール）、トリアセチン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸（2-ブトキシエチル）、セバシン酸ジブチル等のエステルが挙げられる。

[0047] 造膜助剤は、二種以上を併用してもよい。

造膜助剤の含有量は、本発明の効果がより発揮される点から、水性塗料の全質量に対して、1~30質量%であることが好ましく、4~20質量%であることがより好ましく、8~18質量%であることが特に好ましい。

[0048] 本塗料は、顔料（無機顔料、有機顔料等）、界面活性剤、硬化剤、硬化助剤、増粘剤、分散剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、表面調整剤等の添加剤を更に含んでもよい。

[0049] 本塗料の分散媒は、水を主要として含むことが好ましい。水を主要として含むとは、分散媒の全質量に対して水を70質量%以上含むことを意味し、より好ましくは90質量%以上、特に好ましくは95質量%以上含むことを意味する。

分散媒は、水以外の成分を含んでもよい。水以外の成分としては、水溶性有機溶剤等が挙げられる。水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタ

ノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

以下、水を主要として含む分散媒中にポリマーの粒子が分散している分散液を、水性分散液ともいう。

[0050] 本塗料がフルオロポリマーの粒子と（メタ）アクリルポリマーの粒子とを含む場合、本塗料の製造方法の一態様としては、フルオロポリマーを含む第1の水性分散液と、（メタ）アクリルポリマーを含む第2の水性分散液とを混合して、フルオロポリマー及び（メタ）アクリルポリマーを含む水性塗料を得る方法が挙げられる。

本塗料がコアシェルポリマーを含む場合、本塗料の製造方法の一態様としては、フルオロポリマーの水性分散液の存在下、上述したアルキル（メタ）アクリレートとを重合させて、フルオロポリマーをコア部とし（メタ）アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリマーが水を主とする分散媒中に分散している水性塗料を得る方法が挙げられる。

本塗料の製造において、公知の界面活性剤を使用してもよい。また、必要に応じて、造膜助剤又はその他添加剤を添加してもよい。

[0051] 本発明の塗装物品は、基材と、上記基材上に配置され、上記水性塗料（本塗料）を用いて形成された塗膜（本塗膜）と、を有する。

基材の具体例としては、樹脂、ゴム、木材等の有機質材料、コンクリート、ガラス、セラミックス、石材等の無機質材料、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金が挙げられる。

本塗膜の膜厚としては、5～300 μm が好ましく、10～100 μm が特に好ましい。本塗膜の膜厚が下限値以上であれば、本塗膜の耐久性が向上し、上限値以下であれば、本塗膜の耐候性が向上する。

[0052] 塗装物品は、基材の表面に本塗料を塗布し、乾燥させて本塗膜を形成させて製造できる。本塗料は、基材の表面に直接塗布してもよく、基材の表面に公知の表面処理（下地処理等）を施した上に塗布してもよい。更に、基材に

下塗り層を形成した後、下塗り層上に塗布してもよい。

本塗料の塗布方法の具体例としては、刷毛、ローラー、ディッピング、スプレー、ロールコーター、ダイコーター、アPLICケーター、スピコーター等の塗装装置を使用する方法が挙げられる。

本塗膜は、水性塗料を塗布して塗布層を形成し、得られた塗布層を乾燥させて形成するのが好ましい。塗布後の乾燥温度は、0～50℃が好ましい。本塗膜は、塗布層を形成して乾燥させたのち、必要に応じて加熱硬化させて形成してもよい。加熱硬化温度としては、50～200℃が好ましい。乾燥時間は通常30分～2週間であり、加熱硬化時間は通常1分～24時間である。

実施例

[0053] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例に限定されない。例1～9及び21～29は実施例であり、例10～11及び30～31は比較例である。

[0054] <使用した成分の略称と詳細>

[モノマー]

BMA : n-ブチルメタクリレート

CTFE : クロロトリフルオロエチレン

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

CHMVE : シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル

CMEOVE : $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (n=15)

2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

EVE : エチルビニルエーテル

IBA : イソブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

[0055] [分散液]

公知の方法を用いて、下記水性分散液を製造した。

分散液F1：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、CTFEに基づく単位を50モル%、CHVEに基づく単位を0.5モル%、EVEに基づく単位を47モル%、CHMVEに基づく単位を1.5モル%、CMEOVEに基づく単位を1モル%含むフルオロポリマー（水酸基価：15mgKOH/g、MFT：28℃、フッ素原子含有量：28質量%、SP値：16.9 (J/cm^3)^{1/2}、平均粒子径150nm)の粒子を含む、ポリマー濃度50質量%の水性分散液

分散液F2：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、CTFEに基づく単位を50モル%、CHVEに基づく単位を15モル%、EVEに基づく単位を25モル%、CHMVEに基づく単位を9モル%、CMEOVEに基づく単位を1モル%含むフルオロポリマー（水酸基価：49mgKOH/g、MFT：55℃、フッ素原子含有量：23質量%、SP値：17.8 (J/cm^3)^{1/2}、平均粒子径150nm)の粒子を含む、ポリマー濃度50質量%の水性分散液

分散液A1：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、MMAに基づく単位を50モル%、IBAに基づく単位を50モル%含む（メタ）アクリルポリマー（MFT：0℃以下、SP値：26.8 (J/cm^3)^{1/2}、平均粒子径110nm)の粒子を含む、ポリマー濃度44質量%の水性分散液

分散液A2：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、MMAに基づく単位を51モル%、IBAに基づく単位を39モル%、2-EHAに基づく単位を10モル%含む（メタ）アクリルポリマー（MFT：3℃、SP値：21.2 (J/cm^3)^{1/2}、平均粒子径135nm)の粒子を含む、ポリマー濃度54質量%の水性分散液

分散液A3：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、MMAに基づく単位を66モル%、IBAに基づく単位を13モル%、2-EHAに基づく単位を21モル%含む（メタ）アクリルポリマー（MFT：13℃、SP値：20.4 (J/cm^3)^{1/2}、平均粒子径203nm)の粒子を含む、ポリマー濃度54質量%の水性分散液

分散液A4：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、MMAに基づく単位を66モル%、IBAに基づく単位を13モル%、2-EHAに基づく単位を21モル%含む（メタ）アクリルポリマー（MFT：13℃、SP値：20.4（J/cm³）^{1/2}、平均粒子径250nm）の粒子を含む、ポリマー濃度50質量%の水性分散液

分散液A5：ポリマーが含む全モノマー単位に対して、MMAに基づく単位を50モル%、BMAに基づく単位を50モル%含む（メタ）アクリルポリマー（MFT：0℃以下、SP値：18.3（J/cm³）^{1/2}、平均粒子径130nm）の粒子を含む、ポリマー濃度50質量%の水性分散液

[0056] [添加剤]

造膜助剤1：ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル（沸点：230℃）

造膜助剤2：エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（沸点：229℃）

造膜助剤3：エチレングリコールモノアリルエーテル（沸点：159℃）

造膜助剤4：テキサノール（沸点：260℃）

増粘剤：Elementis社商品名 Rheolate 288

[0057] [水性塗料及び試験片の製造]

表1及び2に記載の水性塗料の成分を分散及び混合して、各例の水性塗料を得た。

得られた各水性塗料を、スレート板（縦120mm、横60mm、板厚15mm）の表面にアプリケーションナーを用いて塗布し、25℃で2週間乾燥させて塗膜（膜厚40μm）を形成した。得られた塗膜付きスレート板を試験片Aとして後述のとおり評価した。

また、ガラス板の表面に、各水性塗料をアプリケーションナーを用いて塗布し、100℃で30秒間乾燥させて塗膜（膜厚25μm）を形成した。得られた塗膜付きガラス板を試験片Bとして後述の通り評価した。

[0058] [耐水性]

試験片 A を 23℃ の水に 15 時間浸漬し、浸漬後の試験片における塗膜の外観について以下の基準に従い評価した。

5 : 塗膜面の 80% 以上の面積に、ふくれの発生が認められなかった。

4 : 塗膜面の 70% 以上 80% 未満の面積に、ふくれの発生が認められなかった。

3 : 塗膜面の 60% 以上 70% 未満の面積に、ふくれの発生が認められなかった。

2 : 塗膜面の 50% 以上 60% 未満の面積に、ふくれの発生が認められなかった。

1 : 塗膜面の 50% 超の面積に、ふくれの発生が認められた。

[0059] [透明性]

試験片 B に対し、ヘイズメーター（日本電色（株）製、商品名「NDH-5000W」）を用いて JIS K7136 に準拠して測定した。塗膜のヘイズ値が小さい方が、フルオロポリマーと（メタ）アクリルポリマーの相溶性に優れ、透明性により優れるため、外観がよいとともに、耐水性にも優れる。

5 : ヘイズ値が 3 以下である。

4 : ヘイズ値が 3 超 4 以下である。

3 : ヘイズ値が 4 超 5 以下である。

2 : ヘイズ値が 5 超 10 以下である。

1 : ヘイズ値が 10 超である。

[0060] 評価結果を表 1 及び 2 に示す。なお、表中、粒子径差とは、フルオロポリマーの粒子の平均粒子径と（メタ）アクリルポリマーの粒子の平均粒子径との差の絶対値である。

[0061]

[表1]

例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
水性塗料		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
水性塗料 の成分 (質量部)	分散液F	1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
		2											20.0
	分散液A	1	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7					5.7
		2							4.6				
		3								4.6			
		4									5.0		
		5										5.0	
	造膜助剤	1		3	6								
		2				6							
		3					6						
		4						6	6	6	6	6	6
	イオン交換水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	増粘剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粒子径差(nm)		40	40	40	40	40	40	15	53	100	20	40	
評価	透明性	4	4	5	5	5	5	5	4	3	3	1	
	耐水性	3	4	5	5	5	3	3	3	2	1	1	

[0062] [表2]

例		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
水性塗料		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
水性塗料 の成分 (質量部)	分散液F	1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
		2											20.0
	分散液A	1	23	23	23	23	23	23					23
		2							19				
		3								19			
		4									20.0		
		5										20.0	
	造膜助剤	1		3	6								
		2				6							
		3					6						
		4						6	6	6	6	6	6
	イオン交換水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	増粘剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粒子径差(nm)		40	40	40	40	40	40	15	53	100	20	40	
評価	透明性	4	4	5	5	5	5	5	3	2	1	1	
	耐水性	3	4	5	5	5	3	3	3	2	1	1	

[0063] 表1及び2に示す通り、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位の含有量が所定値以下であるフルオロポリマーとともに、分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー

単位を実質的に含まない（メタ）アクリルポリマーを用いれば、耐水性に優れた塗膜を形成できるのが確認できた（例 1～9 及び 21～29）。

なお、2018年10月29日に出願された日本特許出願2018-202755号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] フルオロポリマーと、(メタ)アクリルポリマーと、水とを含む、又は、
- 前記フルオロポリマーをコア部とし前記(メタ)アクリルポリマーをシェル部とするコアシェルポリマーと、水とを含む、水性塗料であって、
- 前記フルオロポリマーのフッ素原子含有量が25質量%以上であり、前記フルオロポリマーが含む全モノマー単位に対する、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位の含有量が5モル%以下であり、
- 前記(メタ)アクリルポリマーが分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートに基づく単位を含み、脂肪族炭化水素環及び芳香環の少なくとも一方を有するモノマー単位を実質的に含まない、水性塗料。
- [請求項2] 前記分岐鎖状のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートに基づく単位の含有量が、前記(メタ)アクリルポリマーが有する全モノマー単位に対して、30モル%以上である、請求項1に記載の水性塗料。
- [請求項3] 前記(メタ)アクリルポリマーが、ヒドロキシ基を有するモノマー単位を実質的に含まない、請求項1又は2に記載の水性塗料。
- [請求項4] 前記フルオロポリマーが、炭素数3以下のアルキル基を有するモノマーに基づく単位を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の水性塗料。
- [請求項5] 前記フルオロポリマーと前記(メタ)アクリルポリマーとの溶解パラメータの差の絶対値が、 $20.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の水性塗料。
- [請求項6] 前記フルオロポリマーの最低造膜温度が10～35℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載の水性塗料。

- [請求項7] 前記フルオロポリマーの粒子と前記（メタ）アクリルポリマーの粒子とが独立して分散しており、
前記フルオロポリマーの粒子と前記（メタ）アクリルポリマーの粒子との平均粒子径の差の絶対値が、100nm未満である、請求項1～6のいずれか1項に記載の水性塗料。
- [請求項8] 前記フルオロポリマーの粒子の平均粒子径よりも前記（メタ）アクリルポリマーの粒子の平均粒子径の方が小さい、請求項7に記載の水性塗料。
- [請求項9] 更に、造膜助剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の水性塗料。
- [請求項10] 前記造膜助剤の沸点が100～400℃である、請求項9に記載の水性塗料。
- [請求項11] 前記造膜助剤の含有量が、前記水性塗料の全質量に対して1～30質量%である、請求項9又は10に記載の水性塗料。
- [請求項12] 基材と、前記基材上に配置され、請求項1～11のいずれか1項に記載の水性塗料を用いて形成された塗膜と、を有する、塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/042187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D127/12 (2006.01) i, C09D5/02 (2006.01) i, C09D7/63 (2018.01) i, C09D133/00 (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. C09D127/12, C09D5/02, C09D7/63, C09D133/00

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2005-162994 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 23 June 2005, claims, examples (Family: none)	1, 3-12
X	JP 2015-067829 A (JSR CORP.) 13 April 2015, claims, paragraphs [0020], [0119], examples (Family: none)	1-3, 5, 9-12
X	JP 2012-092316 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 May 2012, claims, paragraphs [0030], [0033], examples	1-3, 5, 9-12
Y	& WO 2012/043580 A1 & CN 103119097 A & KR 10-2013-0072254 A	1-2, 5, 7-12
Y	JP 6274339 B1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 19 January 2018, claims, paragraph [0010], examples & WO 2018/181740 A1 & CN 108690417 A	1-2, 5, 7-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02.12.2019

Date of mailing of the international search report
10.12.2019

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D127/12(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D133/00(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. C09D127/12, C09D5/02, C09D7/63, C09D133/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-162994 A（ダイキン工業株式会社） 2005.06.23, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1, 3-12
X	JP 2015-067829 A（J S R株式会社） 2015.04.13, 特許請求の範囲、段落 [0020]、[0119]、 実施例 （ファミリーなし）	1-3, 5, 9-12

☑ 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

02.12.2019

国際調査報告の発送日

10.12.2019

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）

松原 宜史

4Z

4162

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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-092316 A (ダイキン工業株式会社)	1-3, 5, 9-12
Y	2012.05.17, 特許請求の範囲、段落 [0030]、[0033]、 実施例 & WO 2012/043580 A1 & CN 103119097 A & KR 10-2013-0072254 A	1-2, 5, 7-12
Y	JP 6274339 B1 (旭硝子株式会社) 2018.01.19, 特許請求の範囲、段落 [0010]、実施例 & WO 2018/181740 A1 & CN 108690417 A	1-2, 5, 7-12