

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-246408

(P2012-246408A)

(43) 公開日 平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 51/06 (2006.01)	C O 8 L 51/06	4 J O O 2
C09D 201/00 (2006.01)	C O 9 D 201/00	4 J O 3 8
C09D 5/02 (2006.01)	C O 9 D 5/02	
C08K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36	
C08K 5/00 (2006.01)	C O 8 K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-120157 (P2011-120157)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成23年5月30日 (2011. 5. 30)		三菱レイヨン株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	前 学志
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	原口 辰介
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性エマルション組成物、水性塗料組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】親水性、伸び、光沢に優れた塗膜を形成する水性塗料組成物の用途に有用な水性エマルション組成物を提供する。

【解決手段】(1)式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物(i)を重合して得られる重合体の存在下に(2)式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物(ii)を重合して得られる重合体(A)、シリカ(B)、アニオン系界面活性剤(C)及びノニオン系界面活性剤(D)を含む水性エマルション組成物；これ着色剤を配合した水性塗料組成物；並びに水性塗料組成物の製造方法。 $Tg(i) < 10^{\circ}C$ ・ ・ (1) $30^{\circ}C \leq Tg(ii) < 55^{\circ}C$ ・ ・ ・ (2)

(Tg(i)：(i)の共重合体のFoxの計算式から求められるガラス転移温度。Tg(ii)：(ii)の共重合体のFoxの計算式から求められるガラス転移温度)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (1) 式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物 (i) を重合して得られる重合体の存在下に、下記 (2) 式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物 (ii) を重合して得られる重合体 (A)

$$T_g(i) < 10^{\circ}\text{C} \quad \cdots (1)$$

$$30^{\circ}\text{C} \leq T_g(ii) < 55^{\circ}\text{C} \quad \cdots (2)$$

($T_g(i)$) : 単量体混合物 (i) を重合して得られる共重合体の $F_o x$ の計算式から求められるガラス転移温度。 $T_g(ii)$: 単量体混合物 (ii) を重合して得られる共重合体の $F_o x$ の計算式から求められるガラス転移温度)、

シリカ (B)、

アニオン系界面活性剤 (C)、及び、

ノニオン系界面活性剤 (D)

を含む水性エマルション組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の水性エマルション組成物と着色剤 (E) とを含む水性塗料組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の水性塗料組成物を製造する為の方法であって、

ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル及び／又はポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルを用いて着色剤 (E) を水に分散して得られる分散液と、請求項 1 記載の水性エマルション組成物の成分とを配合する工程を含む水性塗料組成物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 記載の水性塗料組成物を塗装した物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に塗料用途に有用な水性エマルション組成物、この水性エマルション組成物に着色剤を配合した水性塗料組成物、及び、水性塗料組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、塗料分野においては地球環境や塗装作業環境への配慮から、有機溶剤を媒体とする溶剤系塗料から、水を分散媒とする水性塗料への変換が図られて来ている。

【0003】

ただし、現在市販されている水性エマルション系塗料は、用途によっては溶剤系塗料よりも耐汚染性と弾性のバランスに劣る傾向があり、また塗膜の伸びが不十分で基材の伸縮等によるクラックが発生する場合があります、更なる改良が求められている。特に、着色剤を含有する弾性塗料は、樹脂のガラス転移温度 (T_g) が低く設計されるので、汚染物質が付着し易い傾向にある。

【0004】

そこで、例えば特許文献 1 及び特許文献 2 では、シリカ等の無機微粒子を塗膜表面上に偏在化させて親水性化することにより、雨水等で汚れを落す自浄作用機能を付与することが提案されている。また特許文献 3 では、ポリオルガノシロキサン重合体を含む耐候性、柔軟性を改良した水性被覆組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009-256569 号公報

【特許文献 2】国際公開第 05/075583 号

【特許文献 3】特開 2004-137374 号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1及び特許文献2に記載の重合体は、コア／シェルのT_gが最適化されていないので、塗膜の親水性や伸びが十分ではなかった。また特許文献3の水性被覆組成物は、シリカが含有されていないので親水性が十分ではなかった。

【0007】

本発明の目的は、親水性、伸び、光沢に優れた塗膜を形成する水性塗料組成物の用途に有用な水性エマルション組成物、この水性エマルション組成物に着色剤を配合した水性塗料組成物、及び、この水性塗料組成物の製造方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記(1)式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物(i)を重合して得られる重合体の存在下に、下記(2)式を満たすエチレン性不飽和単量体混合物(ii)を重合して得られる重合体(A)

$$T_g(i) < 10^\circ\text{C} \quad \dots (1)$$

$$30^\circ\text{C} \leq T_g(ii) < 55^\circ\text{C} \quad \dots (2)$$

(T_g(i)：単量体混合物(i)を重合して得られる共重合体のF_{ox}の計算式から求められるガラス転移温度。T_g(ii)：単量体混合物(ii)を重合して得られる共重合体のF_{ox}の計算式から求められるガラス転移温度)、

20

シリカ(B)、

アニオン系界面活性剤(C)、及び、

ノニオン系界面活性剤(D)

を含む水性エマルション組成物である。

【0009】

また本発明は、上記の水性エマルション組成物と着色剤(E)とを含む水性塗料組成物である。

【0010】

また本発明は、上記の水性塗料組成物を製造する為の方法であって、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル及び／又はポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルを用いて着色剤(E)を水に分散して得られる分散液と、上記の水性エマルション組成物の成分とを配合する工程を含む水性塗料組成物の製造方法である。

30

【0011】

また本発明は、上記の水性塗料組成物を塗装した物品である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、親水性、伸び、光沢に優れたに優れた塗膜を形成する水性塗料組成物の用途に有用な水性エマルション組成物、この水性エマルション組成物に着色剤を配合した水性塗料組成物、及び、この水性塗料組成物を良好に製造できる方法を提供でき、その工業的意義及び地球環境保全にもたらす効果は著しい。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の水性エマルション組成物は、重合体(A)、シリカ(B)、アニオン系界面活性剤(C)及びノニオン系界面活性剤(D)を含む組成物である。また、本発明の水性塗料組成物は、この水性エマルション組成物と着色剤(E)とを含む組成物である。以下、各成分について説明する。

【0014】

[重合体(A)]

本発明に用いる重合体(A)は、エチレン性不飽和単量体混合物(i)を重合して得られる重合体の存在下に、エチレン性不飽和単量体混合物(ii)を重合して得られる重合体

50

である。

【0015】

単量体混合物（i）を重合して得られる共重合体のFoxの計算式から求められるガラス転移温度Tg（i）は、10℃未満である。これにより、塗膜の伸び等の諸特性に優れた塗膜を形成できる。さらにTg（i）は、-50℃以上0℃未満が好ましい。Tg（i）が0℃未満であれば、低温での塗膜の伸びと光沢に優れる傾向にある。また-50℃以上であれば、シリカ（B）が塗膜表面に偏在化し易い傾向にあり、親水性の点で優れる。

【0016】

単量体混合物（ii）を重合して得られる共重合体のFoxの計算式から求められるガラス転移温度Tg（ii）は、55℃未満30℃以上である。これにより、塗膜の伸びと親水性が両立する。すなわち、Tg（ii）が55℃未満であれば、着色剤（E）を配合した場合に生じ易い塗膜のクラック及び塗膜の伸びの低下を防ぐことが可能であり、Tg（ii）が30℃以上であれば、シリカ（B）を塗膜表面に偏在化して親水化できる。さらにTg（ii）は、塗膜の伸びの点から40℃以下が好ましい。

【0017】

Foxの計算式から得られるTgとは、下記（a）式により算出したのものである。単独重合体のTgは、「ポリマーハンドブック第4版（POLYMER HANDBOOK、FOURTH EDITION）、出版、著者等、V I / p, 193～253」に記載されている標準的な分析値を用いる。下記表1に代表的な単独重合体のTgの値を示す。

【0018】

【数1】

$$\frac{1}{Tg+273} = \sum_{i=1}^n \frac{Wi}{Tgi+273} \cdots (a)$$

【0019】

Tg：共重合体のガラス転移温度（℃）。

Tgi：i成分の単独重合体のガラス転移温度（℃）。

Wi：i成分の質量比率、 $\sum Wi = 1$ 。

【0020】

【表1】

表1

	単独重合体の Tg [°C]
MMA	105
nBMA	20
EHA	-55
HEMA	55
AA	106
DAAm	65

【0021】

表1中の略号は以下の化合物を示す。

- ・「MMA」：メチルメタクリレート。
- ・「nBMA」：n-ブチルメタクリレート。
- ・「EHA」：2-エチルヘキシルアクリレート。
- ・「HEMA」：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル。
- ・「AA」：アクリル酸。
- ・「DAAm」：ジアセトンアクリルアミド。

【0022】

単量体混合物 (i) と単量体混合物 (ii) は互いに異なる組成を有している。各々の組成は、上述の Fox の計算式から求められる T_g が本発明の所定範囲内になるように設定すればよい。すなわち、使用する複数の単量体の単独重合体の公知の T_g (標準的な分析値) に基いて、各単量体をどのような比率で配合すれば Fox の計算式による T_g が本発明の所定範囲になるかを計算して、単量体混合物 (i) 及び単量体混合物 (ii) の具体的な組成を決定すればよい。

【0023】

重合体 (A) としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、フッ素系樹脂が挙げられる。これらのうち、塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性、耐凍害性の点から、アクリル系樹脂及びアクリルシリコン系樹脂が好ましく、アクリルシリコン系樹脂がより好ましい。

【0024】

アクリルシリコン系樹脂の調製方法としては、例えば、予め調製したシリコン粒子を含むエマルジョンに (メタ) アクリル系単量体をグラフト重合する方法、シリコンマクロマーを (メタ) アクリル系単量体と共重合する方法、予め調製したアクリル系樹脂粒子を含むエマルジョンにシロキサン化合物を縮合する方法、不飽和二重結合を有するシロキサン化合物を (メタ) アクリル系単量体と共重合する方法が挙げられる。特に柔軟性の点から、シリコン粒子を含むエマルジョンに (メタ) アクリル系単量体をグラフト重合する方法が好ましい。具体的には、グラフト交叉点を有するシロキサン重合体を用い、特定の構造を有する重合体とすることにより、より優れた塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性、耐凍害性を発現することができる。ここで、特定の構造を有する重合体とは、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする重合体ブロック (X)、ラジカル重合性単量体を繰り返し単位とする重合体ブロック (Y)、及び重合体ブロック (X) と重合体ブロック (Y) に共重合させたケイ素含有グラフト交叉単位 (Z) から構成されるグラフトブロック共重合体である。

【0025】

グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック (X) は、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン、ジメチルサイクリックス (ジメチルシロキサン環状オリゴマー 3~7 量体混合物) 等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を原料として合成することができる。重合体ブロック (X) としては、得られる樹脂の熱安定性等の性能やコストに優れる点から、ジメチルシロキサン環状オリゴマーであることが好ましい。

【0026】

重合体ブロック (X) の質量平均分子量は、10,000 以上であることが好ましく、50,000 以上であることがより好ましい。重合体ブロック (X) の質量平均分子量が 10,000 以上であれば、形成される塗膜に十分な耐久性が得られ易い。

【0027】

重合体ブロック (Y) は、ラジカル重合性単量体を繰り返し単位とするブロックであり、すなわち後述するラジカル重合性単量体により構成されるブロックである。

【0028】

グラフトブロック共重合体中の重合体ブロック (Y) の含有量は、グラフトブロック共重合体の全質量 100 質量部に対して、50~99.7 質量部であることが好ましく、60~99.5 質量部であることがより好ましい。重合体ブロック (Y) の含有量が 50 質量部以上であれば、形成される塗膜の硬度、強度及び耐汚染性が向上する。また、重合体ブロック (Y) の含有量が 99.7 質量部以下であれば、形成される塗膜の耐候性、耐水性及び耐凍害性の低下が抑制され易い。

【0029】

ケイ素含有グラフト交叉単位（Z）は、形成される塗膜の透明性を確保する成分であり、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を使用することができる。

【0030】

このようなグラフトブロック共重合体のエマルションは、環状ジメチルシロキサンオリゴマーと、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体からなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合した後に、重合体ブロック（Y）を構成する重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合させることにより得ることができる。

【0031】

アクリル系樹脂及びアクリルシリコン系樹脂を構成するラジカル重合性単量体は、ラジカル重合可能なものであればよい。また、（メタ）アクリル系単量体及びその他のラジカル重合性単量体の具体例としては、以下の各単量体が挙げられる。ただし、これらに限定されない。

【0032】

炭素数1～18のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート類：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、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、i-アミル（メタ）アクリレート、n-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、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等。

【0033】

シクロアルキル（メタ）アクリレート類：シクロヘキシル（メタ）アクリレート、p-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等。

【0034】

ヒドロキシ基含有ラジカル重合性単量体類：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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等。

【0035】

ポリオキシアルキレン基含有（メタ）アクリレート類：ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等。

【0036】

ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレート類：p-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート等。

10

20

30

40

50

【0037】

ラクトン変性ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体類：

アミノアルキル（メタ）アクリレート類：2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等。

【0038】

アミド基含有重合性単量体：（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等。

【0039】

多官能性（メタ）アクリレート類：エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等。

10

【0040】

金属含有ラジカル重合性単量体：ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛等。

【0041】

耐紫外線基含有（メタ）アクリレート類：2-（2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、1-（メタ）アクリロイル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-アミノ-4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等。

20

【0042】

他の（メタ）アクリル系単量体：ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルクロライド塩、アリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等。

【0043】

アルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基含有単量体：（メタ）アクロレイン、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ピバリンアルデヒド、ジアセトン（メタ）アクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等。

30

【0044】

芳香族ビニル系単量体：スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等。

【0045】

共役ジエン系単量体：1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン等。

【0046】

カルボキシル基含有単量体：（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、これらのハーフエステル、2-（メタ）アクリロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等。

40

【0047】

その他のビニル系単量体：酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピオン酸ビニル等。

【0048】

オキシラン基含有ラジカル重合性単量体：グリシジル（メタ）アクリレート等。

【0049】

自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体：N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルア

50

ミド等のエチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコシアルキル化合物等。

【0050】

単量体混合物 (i) 及び単量体混合物 (ii) は、例えば、以上の各単量体の複数を用いて、上述の Fox の計算式から求められる Tg が本発明の所定範囲内になるように、具体的な組成比率を設定すればよい。

【0051】

特に単量体混合物 (i) は、架橋性単量体を含有することが好ましい。架橋性単量体の含有量は、単量体混合物 (i) 100 質量%中、0.1~10 質量%が好ましい。架橋性単量体を含有することにより、低温での塗膜の伸びと塗膜の親水性のバランスがより良好となる。架橋性単量体は、例えば、ラジカル重合性基を2つ以上有する多官能単量体、グリシジル基や加水分解性シシル基等を有する自己反応性の単量体である。架橋性単量体の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシ・ポリエトキシ]フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン；エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルにヒドロキシ(メタ)アクリレート等のヒドロシアルキル(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオシアルキレン化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等のジオールと(メタ)アクリル酸のジエステル化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の1分子当たり3個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸のポリエステル化合物；アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチレン)イソシアヌレート、ε-カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート；ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類；γ-(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等の(メタ)アクリロイルオシアルキルシラン類；グリシジル基を有するメタクリル酸グリシジルが挙げられる。これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

単量体混合物 (i) 及び単量体混合物 (ii) は、貯蔵安定性、着色剤 (E) や他の成分を配合する際の配合安定性の点から、カルボキシル基含有単量体を含有することが好ましい。カルボキシル基含有単量体の含有量は、重合する際の全単量体100質量%中、0.

10

20

30

40

50

1～10質量%が好ましい。この量が0.1質量%以上であれば、貯蔵安定性が向上し、着色剤(E)を配合する際の凝集物の発生を抑制できる。また10質量%以下であれば、塗膜の耐候性及び耐水性を低下させることなく、水性被覆材の貯蔵安定性、配合安定性をさらに向上させることができる。カルボキシル基含有単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、ビニル安息香酸、シュウ酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0053】

重合体(A)は、単量体混合物(i)を重合して得られる重合体の存在下に単量体混合物(ii)を重合して得られる。単量体混合物(i)及び(ii)の重合法としては、例えば、乳化重合による方法、溶液重合後に水希釈する方法、溶液重合後に水希釈し脱溶剤する方法が挙げられる。特に、乳化重合による方法が好ましい。

20

【0054】

また重合体(A)は、単量体混合物(i)及び(ii)以外の単量体混合物を併用して、3段以上の多段重合を行って得られた重合体であっても良い。

【0055】

乳化重合法により重合体(A)を得る為には、例えば、界面活性剤の存在下、ラジカル重合性単量体混合物を重合系内に供給し、ラジカル重合開始剤により重合する方法等の公知の方法を使用できる。

【0056】

ラジカル重合開始剤としては、ラジカル重合に使用される公知の開始剤が使用可能である。その具体例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル等の油性アゾ化合物類；2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]及びその塩類、2,2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)及びその塩類、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}及びその塩類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)及びその塩類、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]及びその塩類等の水溶性アゾ化合物；過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化化合物類が挙げられる。これらの開始剤は単独でも使用できるし、2種類以上の混合物としても使用できる。また、重合速度の促進及び70℃以下での低温の重合が必要な場合は、例えば、10時間半減期温度が70℃以下である2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]及びその塩類等の水溶性アゾ化合物、もしくは重

30

40

50

亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いることができる。

【0057】

ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、ラジカル重合性単量体の全量100質量部に対して、0.01～10質量部であり、重合の進行や反応の制御を考慮に入れると0.05～5質量部が好ましい。

【0058】

重合体(A)の質量平均分子量は、5万～500万が好ましい。さらに塗膜の耐久性の点から10万以上がより好ましく、成膜性の点から400万未満がより好ましい。

[シリカ(B)]

本発明に用いるシリカ(B)は、塗膜を親水化し耐汚染性を発現させる成分である。シリカ(B)の平均粒子径は、1nm以上100nm以下が好ましい。平均粒子径が100nm以下であれば、少ない配合量のシリカ(B)でも良好な親水性を発現できる傾向にある。また1nm以上であれば、組成物の安定性が向上する。この平均粒子径は、BET法により測定した値である。

【0059】

シリカ(B)としては、一般に市販されているシリカを使用できる。特に、分散安定性と配合の容易性の点から、シリカ粒子が水に分散したコロイダルシリカが好ましい。コロイダルシリカの市販品としては、例えば、シリカ日産化学工業(株)製、商品名：スノーテックスOX(SiO₂ 固形分10質量%)、スノーテックスOS(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスO(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスXS(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスS(SiO₂ 固形分30質量%)、スノーテックス20(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックス30(SiO₂ 固形分30質量%)、スノーテックス40(SiO₂ 固形分40質量%)、スノーテックスNXS(SiO₂ 固形分10質量%)、スノーテックスNS(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスN(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスN-30G(SiO₂ 固形分30質量%)、スノーテックスC(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスAK(SiO₂ 固形分19質量%)、スノーテックスO-40(SiO₂ 固形分40質量%)、スノーテックスOL(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスN-40(SiO₂ 固形分40質量%)、スノーテックス50(SiO₂ 固形分50質量%)、スノーテックスCM(SiO₂ 固形分30質量%)、スノーテックス20L(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスXL(SiO₂ 固形分40質量%)、スノーテックスZL(SiO₂ 固形分40質量%)、スノーテックスOUP(SiO₂ 固形分15質量%)、スノーテックスUP(SiO₂ 固形分20質量%)、スノーテックスPS-S(SiO₂ 固形分19質量%)が挙げられる。ただし、これらに限定されない。また、異なる2種以上のシリカ(B)を配合することも可能である。

【0060】

シリカ(B)の配合量は、重合体(A)100質量部に対して、0.5～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。この配合量が0.5質量部以上であれば、塗膜の親水性(耐汚染性)が向上する。また、20質量部以下であれば、塗膜の透明性、耐候性、耐水性、耐凍害性を低下させることなく、塗膜の親水性(耐汚染性)が向上する。

【0061】

[アニオン系界面活性剤(C)]

本発明に用いるアニオン系界面活性剤(C)は、ノニオン系界面活性剤(D)と併用することで、シリカ(B)の塗膜表面への偏在化を促進して、塗膜を親水化する成分である。

【0062】

アニオン系界面活性剤(C)の具体例としては、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキ

10

20

30

40

50

ルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩や、商品名Newcol-723SF、Newcol-707SN、Newcol-707SF、Newcol-740SF、Newcol-560SN（以上、日本乳化剤(株)製）等の（ポリ）オキシエチレン鎖を有するアニオン系界面活性剤が挙げられる。特に、シリカ（B）の塗膜表面への偏在化を促進し塗膜を親水化する効果が大きい点から、ポリオキシアルキレンアリアルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアリアルエーテルの硫酸エステル塩のホルマリン縮合物、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルの硫酸エステル塩のホルマリン縮合物が好ましい。

10

【0063】

アニオン系界面活性剤（C）のアリアル部としては、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、クミルフェニル、（モノ～ペンタ）ベンジルフェニル、（モノ～ペンタ）スチリルフェニル、（モノ～ペンタ）スチリルシクロヘキシルフェニル、（モノ～ペンタ）ベンジルビフェニル、スチリルクミルフェニルが挙げられる。

【0064】

アニオン系界面活性剤（C）のポリオキシアルキレン部としては、シリカ（B）の塗膜表面への偏在化を促進し易いという点から、ポリオキシエチレンが好ましい。また、その繰り返し単位数は30以下が好ましく、20以下がより好ましい。

【0065】

アニオン系界面活性剤（C）の硫酸エステル塩としては、例えば、硫酸エステルナトリウム塩、硫酸エステルカリウム塩、硫酸エステルカルシウム塩、硫酸エステルアンモニウム塩が挙げられる。

20

【0066】

ポリオキシアルキレンアリアルエーテルの硫酸エステル塩の市販品としては、例えばCPシリーズ（商品名、東邦化学(株)製）がある。ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルの硫酸エステル塩の市販品としては、例えばNewcol-707SF（商品名、日本乳化剤(株)製）がある。ポリオキシアルキレンアリアルエーテルの硫酸エステル塩のホルマリン縮合物の市販品としては、例えばSP-185FNa（商品名、東邦化学(株)製）がある。ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルの硫酸エステル塩のホルマリン縮合物の市販品としては、例えばAntox MS-60（商品名、日本乳化剤(株)製）がある。

30

【0067】

アニオン系界面活性剤（C）の配合量は、重合体（A）100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。この配合量が10質量部以下であれば、塗膜の耐水性を損なうことなく、塗膜を親水化できる傾向にある。

【0068】

〔ノニオン系界面活性剤（D）〕

本発明に用いるノニオン系界面活性剤（D）は、アニオン系界面活性剤（C）と併用することで、シリカ（B）の塗膜表面への偏在化を促進して、塗膜を親水化する成分である。

40

【0069】

ノニオン系界面活性剤（D）の具体例としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレンアリアルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル、ソルビタン誘導体、ポリオキシアルキレンアリアルエーテルのホルマリン縮合物、ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテルのホルマリン縮合物が挙げられる。特に、塗膜表面に露出したシリカ（B）が占める面積を非常に大きくさせ、効率的かつ効果的に著しい親水性と制電性を有する塗膜を得る為には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

【0070】

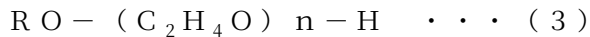
50

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルのアルキル部としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 36 の直鎖型又は分岐型アルキル基が挙げられる。特に上述の効果の点から、ポリオキシエチレンが好ましい。また、ポリオキシエチレンの繰り返し単位数は、10 以上が好ましく、20 以上がより好ましい。ポリオキシエチレンの繰り返し単位数が大きいほど上述の効果が顕著になる。

【0071】

最も好ましいノニオン系界面活性剤 (D) は、下記一般式 (3) で示される化合物からなる界面活性剤である。

【0072】



(式中、n は 0 又は正数、R は炭素原子数 1 ～ 36 の直鎖型又は分岐型アルキル基を表す。)

この一般式 (3) で示される化合物からなる界面活性剤の市販品としては、例えばエマルゲン 1150S-60 (商品名、花王(株)製、R は主に炭素原子数 11 のアルキル基、n は 50) がある。

【0073】

ノニオン系界面活性剤 (D) の配合量は、重合体 (A) 100 質量部に対して、0.1 ～ 10 質量部が好ましく、0.5 ～ 2 質量部がより好ましい。この配合量が 0.1 質量部以上であれば、塗膜の耐汚染性、塗料化配合時の安定性、組成物の貯蔵安定性が向上し、界面活性剤存在下に乳化重合する場合には重合時の安定性も向上する。また、10 質量部以下であれば、塗膜の耐水性を損なわない。

【0074】

[着色剤 (E)]

着色剤 (E) の具体例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、アルミナ、カオリン、カーボンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、銅クロムブラック、コバルトブラック、銅マンガニ鉄ブラック、ベンガラ、モリブデートオレンジ、パーマネントレッド、パーマネントカーミン、アントラキノレッド、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ファーストイエロー、ベンツイミダゾロンイエロー、クロムグリーン、コバルトグリーン、フタロシアニングリーン、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレットが挙げられる。これらは 1 種のみを単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。着色剤 (E) の粒子径は 50 μm 未満が好ましい。

【0075】

着色剤 (E) の配合量は、重合体 (A) 100 質量部に対して、10 ～ 100 質量部が好ましい。この配合量が 10 質量部以上であれば、塗膜の意匠性が向上する。また、100 質量部以下であれば、塗膜の耐候性を損なわない。

【0076】

特に着色剤 (E) を、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル及び／又ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルを分散剤として用いて水に分散して得られる分散液と、水性エマルジョン組成物の成分とを配合することが好ましい。これにより、着色剤 (E) を配合することによる親水性の不良を起し難くなる。その理由は明確ではないが、水分散液とすることによりシリカ (B) が塗膜の表面に偏在化することを容易にし、親水性が良好になる為と考えられる。分散剤としては、特にポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルを用いることが好ましい。

【0077】

ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル及びポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルの市販品としては、例えば、花王(株)製の商品名エマルゲン A-60、エマルゲン A-90、エマルゲン A-500、エマルゲン B-66 がある。

【0078】

着色剤 (E) の水への分散は、重合体 (A) やその他の成分を含む水分散液に、分散剤

を用いて直接分散しても良いし、予め分散剤を用いて水に分散したものを重合体（Ａ）やその他の成分を含む水分散液に混合しても良い。

【００７９】

分散剤の配合量は、着色剤（Ｅ）１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましく、親水性や光沢の点から０．４質量部以上がより好ましく、耐水性の点から５質量部以下がより好ましい。

【００８０】

着色剤（Ｅ）の分散に用いる装置は特に限定されず、着色剤を均一に分散可能であればよく、公知の分散装置を採用できる。その具体例としては、ビーズミル、ペイントミル、ディスパーミキサーが挙げられる。

10

【００８１】

本発明の水性エマルション組成物及び水性塗料組成物は、以上説明した各成分（Ａ）～（Ｅ）を混合して得られる。その混合の手順は特に限定されない。例えば、重合体（Ａ）、界面活性剤（Ｃ）及び（Ｄ）、シリカ（Ｂ）、着色剤（Ｅ）の順で混合する。また、重合体（Ａ）を調製する際に、予め界面活性剤（Ｃ）及び（Ｄ）を含有させた系で重合を行い、重合後の反応液にシリカ（Ｂ）や着色剤（Ｅ）を混合しても良い。

【００８２】

塗装法としては、例えば、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等の公知の塗装法を適宜選択できる。塗装後の塗膜を、例えば、常温乾燥又は４０～２００℃の加熱乾燥することで塗膜が得られる。また、常温又は５０℃程度の低温乾燥で塗膜を形成した後、重合体（Ａ）のガラス転移温度以上の温度で塗膜を加熱することにより、エマルション粒子同士の結着を強固にしてより耐候性の良好な塗膜とすることもできる。

20

【００８３】

被塗装物品は特に限定されない。例えば、セメントモルタル基材、スレート板、石膏ボード、押し出し成形板や、発泡性コンクリート、金属、ガラス、磁器タイル、アスファルト、木材、防水ゴム材、プラスチック、珪酸カルシウム等からなる基材の表面に塗装できる。水性塗料組成物は、これらの被塗装物品の表面仕上げとして有用である。

【００８４】

被塗装物品の具体例としては、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、板材、乗物の外装、機械装置や物品の外装、防塵カバー、道路標識用反射板、視線誘導標示体、路面標示、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、道路用化粧板、信号機用光源カバー、屋外表示板、橋梁、ガードレール、トンネル内装、トンネル内照明装置、ガラス、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、道路用鏡、車両用鏡、二輪車用計量カバー及び計量盤、ガラスレンズ、プラスチックレンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、家屋ならびに自動車及び鉄道車両用窓ガラス、乗物風防ガラス、ショーケース、保温ショーケース、膜構造材、熱交換用フィン、種々場所のガラス表面、ブラインド、タイヤホイール、屋根材、屋根樋、アンテナ、送電線、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器収納器、食器洗浄機、食器乾燥機、流し、調理レンジ、キッチンフード、食品包装材、換気扇、鑑賞用水槽材料、循環水利用施設において循環水と接触する部分の表面材料、皮革、抗血栓性材料、抗蛋白質付着材料、脂質着防止性材料、コンタクトレンズ、導尿カテーテル、経皮デバイス、人工臓器、血液バック、採血バック、肺ドレーナージ、船底、テント地キャンパス、滑走具、機能性繊維、テレビやパソコン等の表示画面であるディスプレイ、及びこれら各物品に貼付するフィルムが挙げられる。

30

40

【００８５】

本発明の水性塗料組成物は、例えば、建築物、土木構造物等の躯体保護に使用する被覆用途に用いることが可能であり、工業上極めて有益である。

【実施例】

【００８６】

50

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。以下の記載において「部」は「質量部」意味する。また、評価法は以下の通りである。

【0087】

(1) 水接触角の測定：

自動接触角計（協和界面科学(株)製DM500）を用いて、評価用試験板の塗膜に1 μ Lの水滴を滴下し、5秒経過後の水接触角を測定し、以下の基準で評価した。

「○」：接触角が45°未満。

「△」：接触角が45°以上50°未満。

「×」：接触角が50°以上。

【0088】

(2) 塗膜の伸び：

ポリピロピレン板上に塗膜厚が約0.1mmになるように塗料組成物をキャストし、40℃で24時間加熱してシート状成形体を得、これをJIS K-7113に準じてダンベル形状2号型に裁断して試験片とし、強度測定機（装置名テンシロン）を用いて、引張速度200mm/分、温度23℃の条件で引張試験を行い、以下の基準で評価した。

「○」：伸びが45%以上。

「△」：伸びが45%未満10%以上。

「×」：伸びが10%未満。

【0089】

(3) 光沢（60度光沢）：

光沢度計（日本電色工業(株)製Gloss Meter VG2000）を用いて、100 μ m（4mil）厚、室温で30分及び40℃で24時間の条件で焼結した塗膜の光沢（60度光沢）を測定し、以下の基準で評価した。

「○」：光沢が77以上。

「×」：光沢が77未満。

【0090】

〔ポリオルガノシロキサン重合体水分散液の調製例〕

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

（原料組成物）

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

次いで、水90部及びドデシルベンゼンスルホン酸10部を、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置及び滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、攪拌下にフラスコの内温を85℃に保ちながら、原料プレエマルションを4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間重合を進行させ、冷却して、以下の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

（水酸化ナトリウム水溶液）

水酸化ナトリウム	1.5部
脱イオン水	30部

以上のようにして調製したポリオルガノシロキサン共重合体水分散液（SiEm）の固形分は18質量%であった。

【0091】

〔重合体（A1）の製造例〕

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ポンプを備えたフラスコに、単量体混合物（i）を含む以下の第1原料混合物を仕込んだ。

（第1原料混合物）

脱イオン水	83部
アニオン系界面活性剤（商品名ニューコール707SF、固形分1.26部）	4.2部

S i E m (固形分 0.9 部)	5.6 部
メチルメタクリレート	4.5 部
2-エチルヘキシルアクリレート	20.5 部
グリシジルメタクリレート	3 部
トリアリルシアヌレート	1 部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1 部
重合開始剤 (商品名パーブチルH69)	0.02 部

次いで、フラスコ内に窒素を導入し内部の酸素を窒素で置換した。そして、フラスコの内温を 40℃ に昇温し、以下の還元剤水溶液を添加した。

<還元剤水溶液>

硫酸第一鉄	0.0002 部
エチレンジアミン (EDTA)	0.0005 部
アスコルビン酸ナトリウム	0.12 部
脱イオン水	6 部

次いで、重合発熱を確認した後、フラスコの内温を 75℃ に保持した。

【0092】

さらに還元剤水溶液を添加してから 0.5 時間後に、重合体 (A) の 2 段目 (外層) を構成する為の単量体混合物 (ii) を含む以下の第 2 原料混合物 (予め乳化分散させたプレエマルジョン液) と以下の開始剤水溶液とを 1.75 時間かけて滴下した。

<第 2 原料混合物>

メチルメタクリレート	40.3 部
ノルマルブチルメタクリレート	22.3 部
2-エチルヘキシルアクリレート	4.2 部
ダイアセトンアクリルアミド	1.5 部
アクリル酸	1.7 部
アニオン系界面活性剤 (商品名ニューコール707SF、固形分 1.26 部)	4.2 部
脱イオン水	25 部

<開始剤水溶液>

重合開始剤 (商品名パーブチルH69)	0.03 部
脱イオン水	5 部

第 2 原料混合物及び開始剤水溶液の滴下中はフラスコの内温を 75℃ に保持し、滴下終了後は 75℃ で 1.5 時間保持した。

【0093】

その後、室温まで冷却し、28 質量%アンモニア水 1.45 部を添加し、以下のアジピン酸ジヒドラジド水分散液、界面活性剤水溶液、コロイダルシリカ水分散を順次添加した。

<アジピン酸ジヒドラジド水分散液>

アジピン酸ジヒドラジド	0.7 部
脱イオン水	1.5 部

<界面活性剤水溶液>

アニオン系界面活性剤 (商品名ニューコール707SF、固形分 1.00)	3.33 部
ノニオン系界面活性剤 (商品名エマルゲン1150S-60、固形分 1.00 部)	1.66 部
脱イオン水	1.66 部

<コロイダルシリカ水分散>

コロイダルシリカ水分散 (商品名スノーテックスNS、固形分 5 部)	25 部
------------------------------------	------

以上のようにして、重合体 (A1) を得た。

【0094】

[重合体 (A2) ~ (A6) の製造例]

単量体混合物 (M1) と (M2) を表 2 に示す通り変更した以外は、水分散性樹脂 (A1) と同様の方法で、(A2) ~ (A6) を得た。

10

20

30

40

50

【0095】

【表2】

表2

重合体		A1	A2	A3	A4	A5	A6
単量体混合物 (i)	MMA	4.5	4.5	4.5	10.7	12.5	4.5
	EHA	20.5	20.5	20.5	14.3	12.5	20.5
	GMA	3	3	3	3	3	3
	HEMA	1	1	1	1	1	1
	TAC	1	1	1	1	1	1
単量体混合物 (ii)	MMA	40.3	37	33.5	33.5	33.5	29.5
	nBMA	22.3	22.33	22.33	22.33	22.33	22.33
	EHA	4.2	7.5	11	11	11	15
	AA	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
	DAAm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

【0096】

表2中の略号は以下の化合物を示す。

- ・「MMA」：メチルメタクリレート（三菱レイヨン(株)製）。
- ・「EHA」：2-エチルヘキシルアクリレート（三菱化学(株)製）。
- ・「nBMA」：n-ブチルメタクリレート（三菱レイヨン(株)製）。
- ・「GMA」：グリシジルメタクリレート（三菱レイヨン(株)製）。
- ・「AA」：アクリル酸（三菱化学(株)製）。
- ・「DAAm」：ジアセトンアクリルアミド。

20

【0097】

〔着色剤水分散液（MB1）の製造例〕

脱イオン水57.6部、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王(株)製、商品名エマルゲンA-60）0.6部、酸化チタン（石原産業(株)製、商品名タイパークCR-97）140部、消泡剤（商品名SNデフォーマー399）0.2部、及び、増粘剤（商品名SNシックナー629N）1部からなる混合液に、ガラスビーズを加えて高速分散機で60分間分散した。次いで、これを100メッシュナイロン紗で濾別し、評価用ミルベースとしての着色剤水分散液（MB1）（固形分71質量%）を得た。

30

【0098】

〔着色剤水分散液（MB2）～（MB8）の製造例〕

分散剤の種類と量を表3に示すように変更したこと以外は、着色剤水分散液（MB1）と同様にしての方法で、着色剤水分散液（MB2）～（MB8）を得た。

【0099】

【表 3】

表 3

ミルベース		MB1	MB2	MB3	MB4	MB5	MB6
脱イオン水	[質量%]	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6	57.6
分散剤	種類	エマルゲン A-60	エマルゲン A-90	エマルゲン A-500	エマルゲン B-66	L-44	アデカコー ルW-193
	総量[質量%]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.86	2.4
着色剤 (E)	タイペークCR-97 [質量%]	140	140	140	140	140	140
消泡剤	SNデフォーマー399 [質量%]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
増粘剤	SNシックナー629N [質量%]	1	1	1	1	1	1

10

【0100】

表 3 中の略号は以下の化合物を示す。

- ・「エマルゲン A-60」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王（株）製、商品名エマルゲン A-60）。
- ・「エマルゲン A-90」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王（株）製、商品名エマルゲン A-90）。
- ・「エマルゲン A-500」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王（株）製、商品名エマルゲン A-500）。
- ・「エマルゲン B-66」：ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル（花王（株）製、商品名エマルゲン B-66）。
- ・「L-44」：ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物（ADEKA（株）製、商品名 L-44）。
- ・「アデカコール W-193」：ポリカルボン酸型アニオン系界面活性剤（ADEKA（株）製、商品名アデカコール W-193）。
- ・「タイペーク CR-97」：塩素法酸化チタン（石原産業（株）製、商品名タイペーク CR-97）。
- ・「SNデフォーマー 399」：消泡剤（商品名 SNデフォーマー 399）。
- ・「SNシックナー 629N」：増粘剤（商品名 SNシックナー 629N）。

20

30

【0101】

〔実施例 1〕

上述した製造例で得た重合体（A2）100部に対し、造膜助剤（協和発酵ケミカル（株）製、商品名キョウワノール M）3.8部と、上述した製造例で得た着色剤水分散液（MB1）30.54部を順に加え、十分に攪拌し、再度100メッシュナイロン紗を用いて濾過を行い、顔料濃度（PWC）＝36％の評価用白エナメル塗料組成物を得た。

40

【0102】

〔実施例 2～9、比較例 1～4〕

重合体（A2）及び着色剤水分散液（MB1）を表 4 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用白エナメル塗料組成物を得た。

【0103】

各実施例及び各比較例における評価結果を表 4 に示す。

【0104】

【表 4】

表 4

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
重合体 (A)	種類		A2	A3	A3	A3	A3	A3	A4	A5	A1	A6	A1	A3	
	単量体 混合物 (i)	総量[質量%]	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
		計算Tg[°C]	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-5	5	-35	-35	39	-35
	単量体 混合物 (ii)	計算Tg[°C]	49	39	39	39	39	39	39	39	39	59	29	39	39
シリカ (B)	スノーテックスNS[質量%] (固形分換算)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
アニオン系 界面活性剤 (C)	ニューコール707SF[質量%] (固形分換算)		3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	3.52	
ノニオン系 界面活性剤 (D)	エマルゲン1150S-60[質量%] (固形分換算)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
顔料 (E)	種類		MB1	MB1	MB1	MB1	MB2	MB3	MB4	MB1	MB1	MB1	MB1	MB1	
	分散剤	種類	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-90	エマルゲン A-500	エマルゲン B-66	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60	エマルゲン A-60
		総量[質量%] (固形分換算)	0.6	0.6	0.3	1.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
評価	水接触角[度]		○ 39	○ 40	△ 48	○ 39	○ 40	○ 44	△ 46	○ 39	○ 38	× 52	○ 38	× 70	
	光沢		○ 77	○ 78	○ 77	○ 79	○ 77	○ 77	○ 77	△ 76	○ 77	○ 79	○ 77	○ 77	
	伸び[%]		△ 33	○ 59	○ 59	○ 57	○ 58	○ 57	○ 58	○ 48	△ 30	× 2	○ 60	× 1	○ 55

【0105】

表 4 中の略号は以下の化合物を示す。

10

20

30

40

50

- ・「スノーテックスNS」：シリカ粒子（日産化学工業(株)製、商品名スノーテックスNS、 SiO_2 固形分20質量%、平均粒子径 10nm）。
- ・「A1」～「A5」：製造例で得た重合体（A1）～（A5）。
- ・「TAC」：トリアリルシアヌレート。
- ・「GMA」：グリシジルメタクリレート（三菱レイヨン(株)製）
- ・「MB1」～「MB2」：製造例で得た着色剤水分散液（MB1）～（MB2）。
- ・「ニューコール707SF」：アニオン性界面活性剤（日本乳化剤(株)製、商品名ニューコール707SF、固形分30質量%）。
- ・「エマルゲン1150S-60」：ノニオン系界面活性剤（花王(株)製、商品名エマルゲン1150S-60、固形分60質量%）。
- ・「エマルゲンA-60」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王(株)製、商品名エマルゲンA-60）。
- ・「エマルゲンA-90」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王(株)製、商品名エマルゲンA-90）。
- ・「エマルゲンA-500」：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王(株)製、商品名エマルゲンA-500）。
- ・「エマルゲンB-66」：ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル（花王(株)製、商品名エマルゲンB-66）。
- ・「L-44」：ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物（ADEKA(株)製、商品名L-44）。
- ・「アデカコールW-193」：ポリカルボン酸型アニオン系界面活性剤（ADEKA(株)製、商品名アデカコールW-193）。

10

20

【0106】

〔評価〕

表4に示す通り、比較例1では単量体混合物(ii)の計算Tgが高過ぎるため、伸びが劣り、比較例2では計算Tgが低すぎるため水接触角が劣っていた。比較例3は、単量体混合物(i)の計算Tgが高すぎる例であり、伸びが劣っていた。比較例4はシリカ(B)が無添加の例であり、水接触角が劣っていた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BN171 CH052 DJ016 EG017 EG027 EV257 EW047 FD016 FD097 FD312
FD317 GH01 HA07
4J038 CG121 CG141 CP001 CP031 CQ001 DF051 DL031 HA446 KA08 KA09
LA01 MA10 NA06 NA11 PA18 PB05 PC02 PC04 PC08