

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4137586号  
(P4137586)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 8/42 (2006.01)** CO8F 8/42  
**CO8F 220/00 (2006.01)** CO8F 220/00  
**CO9D 5/02 (2006.01)** CO9D 5/02  
**CO9D 133/00 (2006.01)** CO9D 133/00  
**CO9D 183/04 (2006.01)** CO9D 183/04

請求項の数 4 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-301081 (P2002-301081)  
 (22) 出願日 平成14年10月15日(2002.10.15)  
 (65) 公開番号 特開2004-137309 (P2004-137309A)  
 (43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)  
 審査請求日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(73) 特許権者 303046314  
 旭化成ケミカルズ株式会社  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地  
 (74) 代理人 100116713  
 弁理士 酒井 正己  
 (74) 代理人 100094709  
 弁理士 加々美 紀雄  
 (74) 代理人 100117145  
 弁理士 小松 純  
 (72) 発明者 大塚 雅彦  
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
 旭化成株式会社内

審査官 船岡 嘉彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系エマルジョン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン変性してなるアクリル系エマルジョンであって、該アクリル系エマルジョンが、全単量体組成物の組成がイタコン酸及び/又はフマル酸(a) 0.05~5質量%、該(a)と共重合可能なその他のビニル系単量体(b) (但し、陽イオン性付与単量体を除く) 95~99.95質量%となるように、全単量体組成物を2又は3の異なる組成の単量体組成物に分割して準備し、pH4以下にてこれら分割された単量体組成物を反応器に順次供給して2又は3段階で乳化重合することで得られるものであり、かつ該アクリル系エマルジョンを用いた塗料の機械的安定性が凝固率0.1%以下であることを特徴とするアクリル系エマルジョン。

【請求項2】

シリコン変性が加水分解性シランを用いることを特徴とする請求項1のアクリル系エマルジョン。

【請求項3】

全単量体組成物の組成がイタコン酸及び/又はフマル酸(a) 0.05~5質量%、該(a)と共重合可能なその他のビニル系単量体(b) (但し、陽イオン性付与単量体を除く) 95~99.95質量%となるように、全単量体組成物を2又は3の異なる組成の単量体組成物に分割して準備し、pH4以下にてこれら分割された単量体組成物を反応器に順次供給して2又は3段階で乳化重合し、かつ加水分解性シランを乳化重合中又は乳化重合後に反応器に添加することを特徴とする請求項1記載のアクリル系エマルジョンの製

造方法。

## 【請求項 4】

イタコン酸及び/又はフマル酸 ( a ) を第 1 段目に供給される単量体組成物中に全量入れることを特徴とする請求項 3 記載のアクリル系エマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料、建材の下地処理材または仕上げ材分野において優れた性能を有する塗膜を形成することができるアクリル系エマルジョンに関するものであり、特に耐汚染性、柔軟性、耐水性、密着性、防錆性、耐透水性に優れ、更には、耐候性、耐久性、光沢保持性に優れたアクリル系エマルジョンである。さらにアクリル系エマルジョンの加熱成膜性、顔料を配合した塗料の機械的安定性も優れるものである。

10

## 【 0 0 0 2 】

本発明のアクリル系エマルジョンの具体的な分野は、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏ボード、押し出し成形板、発砲性コンクリートなどの無機建材、織布あるいは不織布を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、また複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイントとして、更には金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料が挙げることができる。

## 【 0 0 0 3 】

20

## 【従来の技術】

乳化重合により得られるアクリル系エマルジョンは、常温あるいは加熱下で乾燥形成した皮膜が比較的良好な耐久性を示すことから、水性塗料用の樹脂として多く用いられている。しかし、屋外や紫外線に長期間暴露された場合には、つやの低下、変色、膨れなど変質が問題となっている。そのため長期の耐久性、耐候性が必要とされる場合には、溶剤系のアクリルシリコン樹脂等を用いた溶剤系塗料が使用されてきた。しかし、最近の現場での作業環境の改善、現場周辺への環境衛生の配慮、及び溶剤放出による地球環境への負荷低減などから、これらの溶剤系塗料に変わる高耐久性、高耐候性のアクリル系エマルジョン塗料が望まれている。

## 【 0 0 0 4 】

30

またアクリル系エマルジョン塗料は先に記載したように常温あるいは加熱下で乾燥させ皮膜を形成させる。常温乾燥において塗膜性能が発揮しても、同じ塗料を用いてラインで加熱乾燥した場合、塗膜性能が十分に発揮されないことがある。この場合、加熱時のエマルジョンの成膜が不十分であると考えられていて、通常成膜助剤等の追加を行うなどの改良が行われている。しかし、加熱乾燥後の塗膜中に成膜助剤が残留しやすく、塗膜耐水性などの性能を落とす原因となっている。したがって、成膜助剤の追加なしでも塗膜性能が発揮するエマルジョンが求められている。さらにこのライン塗装では、基材から余分な塗料を除去して回収したり、基材に塗布されなかった塗料を回収したりして、元の塗料タンクに戻し、塗料を循環して使用する場合がある。その際、塗料の機械的安定性が不良だとエマルジョンが凝集等を起こし、結果としてゲルの発生などがあり、使用できなくなる。したがって塗料としての機械的安定性の向上も望まれている。

40

## 【 0 0 0 5 】

高耐久性、高耐候性の要望に対して特開平 1 0 - 1 2 0 7 2 4 号公報ではアクリル系エマルジョンの高耐久化技術が開示されている。その中にはシリコン変性技術、反応性乳化剤を応用する技術、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルを応用する技術、紫外線吸収剤及び/又は光安定剤を応用する技術が開示されている。これらの開示技術により、アクリル系エマルジョンの耐久化は著しく向上するが、ライン塗装での加熱成膜性、及び塗料としての機械的安定性についての記載はなく、現在の要望には不十分である。

## 【 0 0 0 6 】

ライン塗装での加熱成膜性向上、塗料の機械的安定性向上の要望に対しては、エマルジョ

50

ン粒子の安定性の向上が必要であると思われる。これに関して、特開平 8 - 3 1 1 1 1 3 号公報ではアクリル系エマルジョン製造時に、イタコン酸を特定量含有させ、かつ硫酸エステル基を有する反応性乳化剤を用いる技術が開示されている。しかしながら本開示技術は耐候性、耐アルカリ性などの向上についての記載があるのみで、ライン塗装での加熱成膜性、及び塗料としての機械的安定性の向上についての記載はない。また、本開示技術の耐候性レベルでは現在の要望には不十分であり、また特開平 1 0 - 1 2 0 7 2 4 号公報のような耐久性、耐候性技術の言及もない。

【 0 0 0 7 】

【特許文献】

特開平 1 0 - 1 2 0 7 2 4 号公報

10

【特許文献】

特開平 8 - 3 1 1 1 1 3 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、塗膜性能として耐汚染性、柔軟性、耐水性、密着性、防錆性、耐透水性に優れ、更には耐候性、耐久性、光沢保持性に優れ、かつ加熱成膜性、顔料を配合した塗料の機械的安定性に優れるアクリル系エマルジョンを提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【問題を解決するための手段】

本発明者は、特定の単量体を含有する単量体組成物を乳化重合することによって得られたエマルジョンであって、さらにそのエマルジョンがシリコーン変性されていることが前記課題を解決することを見だし、本発明をなすに至った。

20

すなわち本発明は、シリコーン変性してなるアクリル系エマルジョンであって、該アクリル系エマルジョンが、全単量体組成物の組成がエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体であるイタコン酸及び/又はフマル酸 ( a ) 0 . 0 5 ~ 5 質量%、該 ( a ) と共重合可能なその他のビニル系単量体 ( b ) ( 但し、陽イオン性付与単量体を除く ) 9 5 ~ 9 9 . 9 5 質量%となるように、全単量体組成物を 2 又は 3 の異なる組成の単量体組成物に分割して準備し、p H 4 以下にてこれら分割された単量体組成物を反応器に順次供給して 2 又は 3 段階で乳化重合することで得られるものであり、かつ該アクリル系エマルジョンを用いた塗料の機械的安定性が凝固率 0 . 1 % 以下であることを特徴とするアクリル系エマルジョンである。

30

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明のアクリル系エマルジョンは、通常の乳化重合法によって得られる。乳化重合の方法に関しては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。すなわち、水性媒体中で単量体組成物、連鎖移動剤、界面活性剤、ラジカル重合開始剤および、必要に応じて用いられる他の添加剤成分などを基本組成成分とする分散系において、単量体組成物を重合する方法である。乳化重合に際しては、供給する単量体組成物の組成を全重合過程で一定にする方法や重合過程で逐次、あるいは連続的に変化させることによって、生成するアクリル系エマルジョン粒子の形態的な組成変化を与える方法など所望に応じてさまざまな方法が利用できる。

40

【 0 0 1 1 】

本発明における乳化重合時の単量体組成物の供給方法は、単量体組成物を分割して供給することが好ましい。ここでいう分割の供給とは、全単量体組成物を分割することであり、例えば分割した単量体組成物の 1 段目を重合した後、次いでさらに分割した単量体組成物を供給し 2 段目の重合するものであり、これを繰り返すものである。本発明での単量体組成物の分割は、2 または 3 分割が好ましく、さらに好ましくは 2 分割である。2 分割した単量体組成物は異なる組成である。2 分割した単量体組成物の組成として、1 段目の単量体組成物 ( 1 ) にエチレン性不飽和ジカルボン酸 ( a ) の全量を入れることが好ましい。

50

1 段目にイタコン酸を全量入れることにより、塗料の機械的安定性に問題ない。なお、本発明において、同一組成のビニル系単量体を含む混合物を乳化重合する場合、連続でも断続的でも重合してもよいが、重合体は1種である。

【0012】

また、1 段目の単量体組成物(1)と2 段目の単量体組成物(2)との質量比は特に限定はないが、 $(1)/(2) = 1/9 \sim 1/1$ が好ましい。 $(1)/(2) = 1/9$ 以上で塗料の機械的安定性に問題なく、 $1/1$ 以下で塗膜の耐水性に問題ない。

本発明においてシリコーン変性を行うためにアクリル系エマルジョンに加水分解性シランを添加することができる。この加水分解性シランの添加法は、例えば乳化重合系に添加させるか、または乳化重合の前あるいは後に添加してもよい。好ましくは耐候性の向上に問題ないことから、乳化重合系に添加させることである。

10

【0013】

加水分解性シランの乳化重合系への添加方法は特に限定されない。例えば、単量体組成物と別々に添加する方法、単量体組成物にあらかじめ混合して添加する方法、単量体組成物の乳化液にあらかじめ混合して添加する方法、単量体組成物の乳化液を反応機に投入する時に混合して添加する方法などが挙げられる。好ましくは乳化重合の安定性に問題ないことから、単量体組成物の乳化液を反応機に投入する時に混合して添加する方法である。

【0014】

加水分解性シランの添加は単量体組成物が分割された場合、その添加は前段、途中、最後段のいずれかの1 段以上でよい。好ましくは、1 段目と最後段に加水分解性シランを添加することであり、更に好ましくは最後段である。また、単量体組成物2 分割された場合、加水分解性シランは1 段目、2 段目に添加しても、またはどちらか一方へ添加してもよい。好ましくは2 段目に添加するものである。2 段目に添加することにより、乳化重合の安定性に問題ない。

20

【0015】

加水分解性シランは、乳化重合中に添加することにより、加水分解、それに続いて縮合反応が進行する。乳化重合中の乳化重合系の水素イオン濃度(pH)は特に限定されないが、pH 4.0 以下で実施することが好ましい。pH 4.0 以下で加水分解性シランの縮合反応が進行し、製品としての貯蔵安定性が問題ない。より好ましくはpH 1.5 以上3.0 以下である。

30

加水分解性シランの加水分解、縮合反応をさらに促進させるために、例えば塩酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸、2-メシチレンスルホン酸、カンファ-10-スルホン酸、三フッ化ホウ素などが乳化重合中に用いられる。とくにヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸のような酸触媒と乳化重合用界面活性剤との両機能を有するものを乳化重合中に使用してもよい。

【0016】

本発明では一分子中に2 個のカルボキシル基、及び1 個以上のラジカル重合性のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体(a)であるイタコン酸、フマル酸を用いる。

40

本発明におけるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体(a)の量は、単量体組成物中0.05~5 質量%が好ましい。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体(a)が0.05 質量%以上で塗料の機械的安定性に問題なく、5 質量%以下で加熱成膜性に問題ない。特に好ましくはエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体(a)が0.1~3 質量%である。

【0017】

本発明で用いられるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体(a)と共重合可能なその他のビニル系単量体(b)は、例えば(イ)芳香族ビニル単量体、(ロ)(メタ)アクリル酸エステル単量体、(ハ)アミド基含有ビニル単量体、(ニ)ヒドロキシル基含有ビニル単量体、(ホ)エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体、(ヘ)エポキシ基含有ビニル単量体、(ト)メチロール基含有ビニル単量体、(チ)アルコキシメチル基含有ビニル単量体

50

、(リ)シアノ基含有ビニル単量体、(ヌ)ラジカル重合性の二重結合を2個以上有しているビニル系単量体などが挙げられる。

【0018】

(イ)芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。好ましくはスチレンである。

(ロ)(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート等が挙げられる。好ましくは、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートである。

10

【0019】

(ハ)アミド基含有ビニル単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N,N$ -メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等を挙げることができる。好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミドである。

20

(ニ)ヒドロキシル基含有ビニル単量体としては、例えば、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、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。好ましくは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である。

【0020】

(ホ)エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸のハーフエステル、マレイン酸のハーフエステル、フマル酸のハーフエステルなどが挙げられる。好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

30

(ヘ)エポキシ基含有ビニル単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレートなどが挙げられる。好ましくはグリシジルメタクリレートである。

【0021】

(ト)メチロール基含有ビニル単量体としては、例えば、 $N$ -メチロールアクリルアミド、 $N$ -メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、ジメチロールメタクリルアミドなどが挙げられる。

(チ)アルコキシメチル基含有ビニル単量体としては、例えば、 $N$ -メトキシメチルアクリルアミド、 $N$ -メトキシメチルメタクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチルアクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

40

【0022】

(リ)シアノ基含有ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

(ヌ)ラジカル重合性の二重結合を2個以上有しているビニル系単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、ポリオキシプロピレンジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリ

50

トールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレートなどが挙げられる。

【0023】

また、上記単量体に加えて、本発明のエマルジョンに要求される様々な品質・物性を改良するために、上記以外の単量体成分を使用することもできる。それらの単量体としては、上記の単量体と共重合可能なその他のビニル系単量体（ル）が使用できる。例えば、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基などの官能基を有する各種のビニル系単量体、さらには酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ビニルピロリドン、メチルビニルケトン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなども所望に応じて使用できる。

10

【0024】

本発明で用いられるエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体（a）と共重合可能なその他のビニル系単量体（b）との好ましい組成は、単量体組成物中（イ）芳香族ビニル単量体が0.5～10質量%であり、（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20～99質量%であり、（ホ）エチレン性不飽和モノカルボン酸が0.05～5質量%であり、（イ）、（ロ）、（ホ）以外のその他のビニル系単量体が0.05～20質量%である。（イ）芳香族ビニル単量体が0.5質量%以上で塗膜耐水性に問題なく、10質量%以下で耐候性に問題がない。（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20質量%以上で耐候性に問題なく、99質量%以下で塗膜耐水性に問題がない。（ホ）エチレン性不飽和モノカルボン酸が0.5質量%以上で加熱成膜性に問題なく、5質量%以下で耐水性に問題がない。

20

【0025】

エチレン性不飽和モノカルボン酸を使用する場合、エチレン性不飽和ジカルボン酸（a）との比率は、エチレン性不飽和ジカルボン酸/エチレン性不飽和モノカルボン酸 = 1/4～1/0.1（質量比）が好ましい。エチレン性不飽和モノカルボン酸1/4以上（質量比）で耐候性に問題がなく、1/0.1以下（質量比）で塗膜耐水性に問題ない。

【0026】

本発明において単量体組成物を2分割にした場合の好ましい組成は、以下の通りである。1段目の好ましい組成はエチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が0.5～10質量部、（イ）芳香族ビニル単量体が5～20質量%であり、（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20～99質量%であり、（イ）、（ロ）以外のその他のビニル系単量体が0.5～50質量%である。エチレン性不飽和ジカルボン酸単量体が0.5質量部以上で塗料の機械的安定性に問題なく、10質量部以下で加熱成膜性に問題ない。（イ）芳香族ビニル単量体が5質量%以上で塗膜耐水性に問題なく、20質量%以下で耐候性に問題がない。（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20質量%以上で耐候性に問題なく、99質量%以下で塗膜耐水性に問題がない。

30

【0027】

2段目の好ましい組成は（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20～99.5質量%であり、（ホ）エチレン性不飽和モノカルボン酸が0.05～5質量%であり、（ロ）、（ホ）以外のその他のビニル系単量体が0.5～50質量%である。（ロ）（メタ）アクリル酸エステル単量体が20質量%以上で耐候性に問題なく、99.5質量%以下で塗膜耐水性に問題がない。（ホ）エチレン性不飽和モノカルボン酸が0.05質量%以上で加熱成膜性に問題なく、5質量%以下で耐水性に問題がない。

40

【0028】

本発明で用いられるラジカル重合開始剤としては、熱または還元性物質によりラジカル分解して単量体の付加重合を開始させるものであり、無機系開始剤および有機系開始剤のいずれも使用できる。このようなものとしては、水溶性、油溶性の重合開始剤が使用できる。水溶性の重合開始剤としては例えばペルオキソ二硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物 - 還元剤のレドックス系などが挙げられ、ペルオキソ二硫酸塩としては例えばペルオキソ二硫酸カリウム（KPS）、ペルオキソ二硫酸ナトリウム（NPS）、

50

ペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) などが挙げられ、過酸化物としては例えば過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、過酸化ベンゾイルなどが挙げられ、水溶性アゾビス化合物としては、例えば2,2'-アゾビス(N-ヒドロキシエチルイソブチルアミド)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩化水素、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)などが挙げられ、過酸化物-還元剤のレドックス系としては、例えば先の過酸化物にナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、およびその塩、第一銅塩、第一鉄塩などの還元剤を重合開始剤に組み合わせて用いることもできる。

#### 【0029】

ラジカル重合開始剤の量としては、単量体組成物(B)100質量部に対して、ラジカル重合開始剤0.05~1質量部を用いることができる。

本発明で用いられる界面活性剤は、一分子中に少なくとも一つ以上の親水基と一つ以上の親油基を有する化合物を指す。界面活性剤としては、例えば非反応性のアルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、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多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤が挙げられ、また非反応性のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのノニオン性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0030】

これらのほかに親水基と親油基を有する界面活性剤の化学構造式の中にエチレン性2重結合を導入した、いわゆる反応性界面活性剤を用いても良い。

反応性界面活性剤の中でアニオン性界面活性剤としては、例えばスルホン酸基、スルホネート基又は硫酸エステル基及びこれらの塩を有するエチレン性不飽和単量体であり、スルホン酸基、又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基(アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基)を有する化合物であることが好ましい。例えばアルキルアリルスルホコハク酸塩(例えば三洋化成(株)エレミノール(商標)JS-2、JS-5、例えば花王(株)製ラテムル(商標)S-120、S-180A、S-180等が挙げられる)、例えばポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステル塩(例えば第一工業製薬(株)製アクアロン(商標)HS-10等が挙げられる)、例えば - [ 1 - { (アリルオキシ)メチル } - 2 - (ノニルフェノキシ)エチル ] - - ポリオキシエチレン硫酸エステル塩(例えば旭電化工業(株)製アデカリアソープ(商標)SE-1025N等が挙げられる)、例えばアンモニウム = - スルホナト - - 1 - (アリルオキシメチル)アルキルオキシポリオキシエチレン(例えば第一工業製薬(株)製アクアロンKH-10などが挙げられる)など、スチレンスルホン酸塩が挙げられる。

#### 【0031】

また、反応性界面活性剤でノニオン性界面活性剤としては、例えば - [ 1 - { (アリルオキシ)メチル } - 2 - (ノニルフェノキシ)エチル ] - - ヒドロキシポリオキシエチレン(例えば旭電化工業(株)製アデカリアソープNE-20、NE-30、NE-40等が挙げられる)、例えばポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル(例えば第一工業製薬(株)製アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50

10

20

30

40

50

等が挙げられる)などが挙げられる。

界面活性剤の量としては、単量体組成物(B)100質量部に対してアニオン界面活性剤0.1~2質量部、ノニオン界面活性剤0.1~2質量部を用いることができる。

【0032】

連鎖移動剤としては、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド類、四塩化炭素などのハロゲン化誘導体、-メチルスチレンダイマーなどが挙げられ、単独または2種以上組み合わせる用いることができる。好ましくはn-ドデシルメルカプタンである。

連鎖移動剤の量としては、単量体組成物(B)100質量部に対して連鎖移動剤0.01~1質量部を用いることができる。

【0033】

本発明のアクリル系エマルジョンのゲル分率は50~90質量%が好ましい。ゲル分率50%以上で塗料の機械的安定性に問題がなく、90%以下で加熱成膜性に問題がない。さらに好ましいゲル分率は60~80質量%である。

このゲル分率のコントロールは、例えば、先に挙げた単量体で(ハ)のエポキシ基含有ビニル単量体、(ト)メチロール基含有ビニル単量体、(チ)アルコキシメチル基含有ビニル単量体、(ヌ)ラジカル重合性の二重結合を2個以上有しているビニル系単量体等を単量体組成物に入れたり、加水分解性シラン量をコントロールすることにより達成される。

【0034】

本発明に用いられる加水分解性シランは、酸触媒又はアルカリ触媒等によって加水分解及び縮合し、オルガノポリシロキサンを形成するものである。例えば、下記式(c)で示されるシリコン構造を有するものである。



(式中nは0~3の整数であり、R1は水素原子、炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10のアリール基、炭素数5~6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1~10のアクリロキシアルキル基、または炭素数1~10のメタクリロキシアルキル基から選ばれる。n個のR1は同一であっても、異なっても良い。R2は炭素数1~8のアルコキシ基、アセトキシ基または水酸基から選ばれる。4-n個のR2は同一であっても、異なっても良い。)

【0035】

ここで、n=2でありラジカル重合性の二重結合を有しない2官能性加水分解性シランを非重合性2官能性加水分解性シラン、n=1でありラジカル重合性の二重結合を有しない3官能性加水分解性シランを非重合性3官能性加水分解性シランと言う。またR1がビニル基、炭素数1~10のアクリロキシアルキル基、または炭素数1~10のメタクリロキシアルキル基である加水分解性シランを重合性二重結合を有する加水分解性シランと言う。

【0036】

具体的には、非重合性2官能性加水分解性シランとしては例えばジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等が挙げられ、非重合性3官能性加水分解性シランとしては例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン等が挙げられ、重合性二重結合を有する加水分解性シランとしては例えばビニルシラン、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの加水分解性シランは1種又は2種以上含んでもよい。

【0037】

非重合性2官能性加水分解性シランを1種使用した場合は、例えば水性の樹脂分散体から

得られる乾燥塗膜の耐候性、柔軟性等の向上が図られる。非重合性3官能性加水分解性シランを1種使用した場合は、例えば水性の樹脂分散体から得られる乾燥塗膜の耐候性、剛性等の向上が図られる。また、重合性二重結合を有する加水分解性シランを1種使用した場合は、例えば水性の樹脂分散体から得られる乾燥塗膜の耐候性、耐熱性、耐薬品性等の向上が図られる。

【0038】

好ましくは非重合性2官能性加水分解性シランとしてはジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、非重合性3官能性加水分解性シランとしてはメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、重合性二重結合基を有する加水分解性シランとしては - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであり、これらから選ばれる1種以上の加水分解性シランである。

10

【0039】

非重合性2官能性加水分解性シラン、非重合性3官能性加水分解性シラン、及び重合性二重結合基を有する加水分解性シランの割合は特に限定されないが、例えば加水分解性シラン全量100質量%とした時、非重合性2官能性加水分解性シラン20～80質量%、非重合性3官能性加水分解性シラン20～80質量%、重合性二重結合基を有する加水分解性シラン0.5～40質量%である。

【0040】

上記の加水分解性シラン以外にも他の官能基を有するシラン化合物を用いてもよい。例えば、 - グリドキシプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、クロロシラン類、環状シラン類などが挙げられる。クロロシラン類としては例えばメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ビニルクロロシラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、 - (メタ)アクリロキシプロピルジクロロメチルシランなどが挙げられ、環状シラン類としては例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、及びポリシロキサンなどが挙げられる。

20

【0041】

本発明における加水分解性シランの量は、単量体組成物100質量部に対して加水分解性シラン0.05～40質量部が好ましい。加水分解性シランが0.05質量部以上で得られる塗膜の耐候性に問題がなく、40質量部以下で加熱成膜性に問題がない。更に好ましくは加水分解性シランが0.1～30質量部である。

30

本発明のアクリル系エマルジョンは、成膜時の硬化触媒として、例えばジブチルすずジラウレート、ジオクチルすずジラウレート、ジブチルすず、ジアセテート、オクチル酸すず、ラウリン酸すず、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネートなどの有機酸の金属塩、n - ヘキシルアミン、1,8 - ジアザビスクロ[5,4,0] - 7 - ウンデセンなどのアミン化合物を、添加することができる。なおこれらの硬化用触媒が水溶性でない場合には、その使用に際して、界面活性剤と水を用いてエマルジョン化しておくことが望ましい。

40

【0042】

本発明のアクリル系エマルジョンは、長期の分散安定性を保つため、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類を用いてpH5～12の範囲に調整することが好ましい。

本発明によって製造されるアクリル系エマルジョンの平均粒子径として、10～1000nmであることが好ましい。得られたアクリル系エマルジョンの固形分としては、30～70質量%であることが好ましい。

【0043】

本発明のアクリル系エマルジョンには耐久性の向上のために紫外線吸収剤及び/または光

50

安定剤を添加することができる。紫外線吸収剤及び/または光安定剤の添加法は特に限定されず、例えば乳化重合時に存在させる、または成膜助剤などと混合して後添加させるなどが挙げられる。好ましくは、乳化重合時に存在させることである。

紫外線吸収剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性を有する反応性のもの、及び二重結合がない非反応性のもの、光安定剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性を有する反応性のもの、及び二重結合がない非反応性のものを用いることができる。

【0044】

本発明において紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、蔞酸アニリド系、シアノアクリレート系、ベンゾエート系、サリシレート系から選ばれる少なくとも1種以上を用いることが好ましく、光安定剤として、例えば2, 2, 6, 6 - テトラアルキルピペリジン骨格を有するヒンダードアミン系から選ばれる少なくとも1種以上を用いることが好ましい。

10

【0045】

ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、例えば、非反応性のものとして2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - ドデシルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス(5 - ベンゾイル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メトキシフェニル)メタン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、4 - ドデシルオキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2' - カルボキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ステアリルオキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

20

【0046】

反応性のベンゾフェノン系の紫外線吸収剤として例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - アクリロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メタクリロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 5 - アクリロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 5 - メタクリロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (アクリロキシ - エトキシ)ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタクリロキシ - エトキシ)ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタクリロキシ - ジエトキシ)ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - (アクリロキシ - トリエトキシ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

30

【0047】

ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として、例えば、非反応性としては2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ビス( , ' - ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール)、メチル - 3 - (3 - tert - ブチル - 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物(例えば日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 1130が挙げられる)、イソオクチル - 3 - (3 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート(例えば日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 384が挙げられる)、2 - (3 - ドデシル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(例えば日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 571が挙げられる)、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒド

40

50

ロキシ - 4' - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [ 2' - ヒドロキシ - 3' - ( 3' ', 4' ', 5' ', 6' ' - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2, 2 - メチレンビス [ 4 - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - ( 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール]、2 - ( 2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス ( 1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール (例えば日本チバガイギー (株) 製、製品名: TINUVIN 900 が挙げられる) などが挙げられる。

【0048】

反応性ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として例えば、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール (例えば大塚化学 (株) 製、製品名: RUV A - 93 が挙げられる)、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチル - 3 - tert - ブチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - ( 2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリルオキシプロピル - 3 - tert - ブチルフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、3 - メタクリロイル - 2 - ヒドロキシプロピル - 3 - [ 3' - ( 2' ' - ベンゾトリアゾリル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチル] フェニルプロピオネート (例えば日本チバガイギー (株) 製、製品名: CGL - 104 が挙げられる) などが挙げられる。

【0049】

トリアジン系紫外線吸収剤として、例えば、非反応性としては例えば2 - [ 4 - [ ( 2 - ヒドロキシ - 3 - ドデシロキシプロピル) オキシ ] - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジンと2 - [ 4 - [ ( 2 - ヒドロキシ - 3 - トリデシロキシプロピル) オキシ ] - 2 - ヒドロキシフェニル] - 4, 6 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン混合物 (例えば日本チバガイギー社 (株) 製、製品名: TINUVIN 400 が挙げられる)、2, 4 - ビス ( 2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - ( 2 - ヒドロキシ - 4 - イソ - オクチルフェニル) - s - トリアジン (例えば日本チバガイギー社 (株) 製、製品名: TINUVIN 411L が挙げられる) などが挙げられる。

【0050】

本発明において使用できるヒンダードアミン系光安定剤としては、塩基性が低いものが好ましく、具体的には塩基定数 (pKb) が8以上のものが好ましい。例えば、非反応性としてはビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) サクシネート、ビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 2 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - ブチルマロネート、1 - [ 2 - [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ] エチル] - 4 - [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケートとメチル - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル - セバケートの混合物 (例えば日本チバガイギー (株) 製、製品名: TINUVIN 292 が挙げられる)、ビス ( 1 - オクトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、例えばTINUVIN 123 (製品名、日本チバガイギー (株) 製) などが挙げられる。

【0051】

反応性のヒンダードアミン系光安定剤として例えば、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6, - テトラメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレートなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0052】

紫外線吸収剤及び/または光安定剤の量としては単量体組成物100質量部に対して、紫外線吸収剤及び/または光安定剤0.1~10質量部を用いることができる。紫外線吸収剤及び/または光安定剤0.1質量部以上で耐候性に問題なく、10質量部以下で塗膜耐水性に問題ない。

本発明のアクリル系エマルジョンにはさらなる耐久性向上のために、オルガノシロキサンを添加してもよい。オルガノシロキサンは加水分解性基を有していても、なくてもよい。オルガノシロキサンを添加する際、アクリル系エマルジョンのpHは特に限定されないが、pH5~9で添加することができる。添加後縮合反応をさらに進めるために、pH7~10に上げることができる。また、添加時のアクリル系エマルジョンの温度も特に限定されないが、20~50で添加することができる。添加後縮合反応をさらに進めるために、40~80に上げることができる。

10

## 【0053】

本発明のアクリル系エマルジョンの成膜条件は特に限定されない。例えば常温成膜、加熱成膜でもよい。加熱成膜においては、例えば50~150加熱条件下、5~600秒の放置が挙げられる。加熱温度は一定温度でも、また昇温加熱でもよい。

本発明のアクリル系エマルジョンの具体的な分野は、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏ボード、押し出し成形板、発砲性コンクリートなどの無機建材、織布あるいは不織布を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、また複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイントとして、更には金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料が挙げることができる。

20

## 【0054】

本発明のアクリル系エマルジョンには、通常の水系塗料などに添加配合される成分、例えば成膜助剤、架橋剤、水溶性樹脂、増粘剤、消泡剤、顔料、分散剤、染料、防腐剤などを任意に配合することができる。

## 【0055】

## 【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、それぞれ質量部および質量%を示す。また、得られたアクリル系エマルジョンの物性試験については、該エマルジョンを用いて下記に示す配合組成で塗料を調整し、以下に示す試験方法に従って試験を実施した。<塗料配合組成>

30

顔料ディスパージョン

水	82.5部	
分散剤：ポイズ530（製品名、花王（株）製）	7.5部	
トリポリリン酸ナトリウムの5%水溶液	7.5部	
増粘剤：ダイセルHECSP-600（製品名、 ダイセル化学工業（株）製）の3%水溶液	25.0部	
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、サンノブコ（株）製）	2.5部	10
ルチル型酸化チタン：タイペークR-930（商品名、 石原産業（株）製）	375.0部	
レットダウン成分		
各実施例、比較例のエマルジョン（固形分換算）	460.0部	
エチレングリコールモノブチルエーテル	45.0部	
エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル	90.0部	
水	30.0部	20
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、 サンノブコ（株）製）	1.0部	

## 【0056】

## &lt;試験方法&gt;

## a. 加熱成膜性

塗料配合物をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、120のオープンに2分間放置させた。オープンより取り出した後、塗膜概観を観察した。判定基準は以下の通り。 以上を合格とした。

- ; われ、膨れがまったく見られない。
- ; 若干のわれはあるが、膨れはまったくない。
- ; われが発生し、膨れも見られる。

× ; われ、膨れが著しい。

## 【0057】

## b. 機械的安定性

JISK6828(1996)の5.8機械的安定性に準拠して、塗料配合物の機械的安定性の測定を行った。但し、試料容器のジャケット温度は40の温水を流した。判定はJISK6828(1996)の記載どおりに測定した時の凝固率を用いた。凝固率0.1%以下を合格とした。

## 【0058】

## c. 耐水性

塗料配合物をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、80のオープンに5分放置させた。さらに室温で1日間放置させた後、40の水に30日間浸漬しその状態を目視にて判定した。判定基準は以下の通り。 以上を合格とした。

- ; ふくれ、つやびけがまったく見られない。
- ; ふくれがややあるが、つやびけは見られない。
- ; ふくれがあり、つやびけも見られる。

× ; 全面がふくれ、つやびけが著しい。

## 【0059】

## d . 耐候性

成膜の初期光沢値に対する耐候性試験後の光沢値の比（耐候性試験後の光沢値 / 初期光沢値 × 100 = 光沢保持率（%））を光沢保持率として耐候性を評価した。

塗料配合物をワイヤーコーター No . 50 を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、80 × 5 分乾燥させた。さらに室温で1日間放置させた。1日後の60° - 60° 鏡面反射率を初期光沢値とした。

引き続きサンシャイン型ウエザオメーター（スガ試験機（株）製、WEL - SUN - DC）を使用して曝露試験（降雨サイクル；12分 / 時間、ブラックパネル温度60 ~ 66）を行った。曝露2000時間後の60° - 60° 鏡面反射率を最終的な光沢値として測定した。光沢保持率80%以上を合格とした。

10

## 【0060】

## e . ゲル分率

PET上にラテックスを塗布し、110 のオープンに5分間放置させる。その後、塗膜（PET付き）を10cm × 10cmに切り出し、ついで切り出した塗膜（PET付き）を精秤する。アセトン200mlに塗膜（PET付き）入れ、室温で48時間放置する。放置後200メッシュの金網でろ過し、ろ過残を150 で1時間乾燥させ、メッシュ残を測定する。

アセトンに入れる前の塗膜重量（PET分を差し引く）に対するメッシュ残（PET分を差し引く）の割合をゲル分とする。

## 【0061】

## [実施例1]

スチレン20部、メチルメタクリレート135部、ブチルアクリレート40部、イタコン酸5部、ペルオキシ二硫酸アンモニウム0.6部、スチレンスルホン酸塩2.0部、エマルD3Dの26%水溶液（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム：花王（株）製）3.4部、水140部の混合液をホモキサーで乳化液（1-1）を作製する。

20

## 【0062】

別途、攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水380部、エマルD3Dの26%水溶液を8.5部投入し、内温を80 に調整する。次いでペルオキシ二硫酸アンモニウムの10%水溶液を3部投入し、5分放置する。その後、先に作製した乳化液（1-1）を60分かけて投入する。投入終了後そのまま30分間80 を保つ。

30

30分後、メチルメタクリレート480部、ブチルアクリレート388部、メタクリル酸5部、アクリルアミド5部、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部、スチレンスルホン酸塩4部、エマルD3Dの26%水溶液18部、水350部をホモキサーにかけて作製した乳化液（1-2）を反応容器に180分かけて投入する。投入終了後内温を82 にし、60分間保ち、その後室温まで冷却した。

冷却後、200メッシュの金網で口過を行い凝集物等を除去した。口過後、25%のアンモニア水でpHを8に調整し、その後、固形分が46%となるよう水を添加し調整した。

実施例1のエマルジョンのゲル分率は70%であった。

40

## 【0063】

## [実施例2 ~ 5]

表1の単量体組成物、及び加水分解性シランを用いて、実施例1と同様に乳化重合を行い、エマルジョンを得た。表1にエマルジョンのゲル分率も記載した。

## 【0064】

## [実施例6]

スチレン40部、メチルメタクリレート270部、ブチルアクリレート80部、イタコン酸10部、ペルオキシ二硫酸アンモニウム1.2部、スチレンスルホン酸塩4.0部、エマルD3Dの26%水溶液（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム：花王（株）製）6.8部、水280部の混合液をホモキサーで乳化液（6-1）を作製す

50

る。

【 0 0 6 5 】

別途、攪拌機、還流冷却器、滴下槽及び温度計を取り付けた反応容器に水 3 8 0 部、エマール D 3 D の 2 6 % 水溶液を 1 8 部投入し、内温を 8 0 に調整する。次いでペルオキソ二硫酸アンモニウム の 1 0 % 水溶液を 6 部投入し、5 分放置する。その後、先に作製した乳化液 ( 6 - 1 ) を 1 0 0 分かけて投入する。投入終了後そのまま 3 0 分間 8 0 を保つ

。3 0 分後、メチルメタクリレート 3 6 0 部、ブチルアクリレート 2 3 0 部、メタクリル酸 5 部、アクリルアミド 5 部、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 0 部、スチレンスルホン酸塩 3 部、エマール D 3 D の 2 6 % 水溶液 1 4 部、水 2 6 0 部をホモキサーにかけて作製した乳化液 ( 6 - 2 ) を反応容器に 1 4 0 分かけて投入する。投入終了後内温を 8 2 にし、6 0 分間保ち、その後室温まで冷却した。

10

【 0 0 6 6 】

冷却後、2 0 0 メッシュの金網で口過を行い凝集物等を除去した。口過後、2 5 % のアンモニア水で pH を 8 に調整し、その後、固形分が 4 6 % となるよう水を添加し調整した。得られたエマルジョンの加熱成膜性、塗料の機械的安定性、塗膜耐水性、初期光沢値、耐候性 ( 光沢保持率 ) を測定した。その結果を、表 2 に合わせて示す。

【 0 0 6 7 】

[ 比較例 1 ~ 3 ]

表 1 の単量体組成物、及び加水分解性シランを用いて、実施例 1 と同様に乳化重合を行い、エマルジョンを得た。表 1 にエマルジョンのゲル分率も記載した。

20

実施例と同様に得られたエマルジョンの評価を行った。その結果を表 2 に合わせて示す。比較例 1 では加水分解性シランを用いていないため耐候性が不良であり、比較例 2 ではイタコン酸を用いていないため加熱成膜性、塗料の機械的安定性が不良であり、比較例 3 では加水分解性シラン、イタコン酸いずれも使用していないため加熱成膜性、塗料の機械的安定性が不良であった。

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
1 段目	スチレン	20	20	20	20	40	20	20	20
	メチルメタクリレート	135	135	135	130	270	135	135	135
	ブチルアクリレート	40	40	40	40	80	40	40	40
	イタコン酸	5	5	5	10	10	5	0	0
	メタクリル酸							5	5
2 段目	メチルメタクリレート	480	480	480	480	360	480	480	480
	ブチルアクリレート	310	310	310	310	230	310	310	310
	メタクリル酸	5	5	5	5	5	5	5	5
	アクリルアミド	5	5	5	5	5	5	5	5
	γ-メタクリロキシプロ ピルトリメトキシシラン	10	5	5	10	10	0	0	0
加水 分解性 シラン	メチルトリメトキシシラ ン	0	0	20	0	0	0	0	0
	ジメチルジメトキシシラ ン	0	0	10	0	0	0	0	0
エマルジョンのゲル分率 (%)	70	65	80	72	67	75	55	61	48

【 0 0 6 9 】  
【 表 2 】

10

20

30

40

	加熱成膜性	塗料の機械的安定性 (%)	塗膜耐水性	初期光沢値	耐候性 光沢保持率 (%)
実施例 1 のエマルジョン	◎	0.05	◎	63	92
実施例 2 のエマルジョン	◎	0.03	◎	62	89
実施例 3 のエマルジョン	◎	0.02	◎	64	97
実施例 4 のエマルジョン	◎	0.01	○～◎	68	91
実施例 5 のエマルジョン	○～◎	0.08	◎	60	90
実施例 6 のエマルジョン	◎	0.04	○～◎	65	93
比較例 1 のエマルジョン	○	0.08	○	63	67
比較例 2 のエマルジョン	×	1.5	×	—1)	—1)
比較例 3 のエマルジョン	×	1.8	×	—1)	—1)

1) 塗膜が形成されず未評価

【0070】

【発明の効果】

本発明のアクリル系エマルジョンは実施例が示すように、顔料分散性、顔料を配合した塗料の機械的安定性に優れ、かつ塗料を加熱成膜した後の塗膜の耐水性、光沢保持性、耐候性に優れる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
E 0 4 F 13/02 (2006.01) E 0 4 F 13/02 A

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 2 8 1 2 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 2 0 7 2 4 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 9 3 0 7 1 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 5 9 6 1 4 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 3 1 1 1 1 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 8/42  
C08F 220/00  
C09D 5/02  
C09D 133/00  
C09D 183/04  
E04F 13/02