

(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2007-270016

(P2007-270016A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007.10.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/22 (2006.01)</b>	CO8F 2/22	4J011
<b>CO8F 2/44 (2006.01)</b>	CO8F 2/44	4J038
<b>CO9D 5/02 (2006.01)</b>	CO9D 5/02	
<b>CO9D 201/02 (2006.01)</b>	CO9D 201/02	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-98803 (P2006-98803)	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成18年3月31日 (2006.3.31)	(74) 代理人	100122471 弁理士 粕井 孝文
(出願人による申告) 平成17年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発 革新的水性塗料の開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願		(72) 発明者	富田 理会 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	浦野 哲 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 AA05 AA08 KB08 KB19 KB29 PA39 PA43

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルションおよびその製造方法、ならびに該エマルションを用いた水性塗料組成物

## (57) 【要約】

【課題】優れた硬化性を有し、かつ優れた硬度を有する塗膜を形成し得、かつVOCを低減し得るエマルションおよびそのようなエマルションの簡便な製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明のエマルションは、水性媒体中に樹脂粒子が分散されている。樹脂粒子は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基を有する樹脂で構成された外殻と、外殻に内包された、当該官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含み、その平均粒子径が100nm～500nmである。好ましくは、疎水性硬化剤は、カルボジイミド化合物またはオキサゾリン化合物である。本発明のエマルションは、ミニエマルション重合方法によって得られる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水性媒体中に樹脂粒子が分散されたエマルションであって、  
該樹脂粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基を有する樹脂で構成された外殻と、該外殻に内包された、該官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含み、  
該樹脂粒子の平均粒子径が100nm～500nmである  
エマルション。

## 【請求項 2】

前記硬化性官能基の含有量が、前記外殻の官能基の含有量よりも大きい、請求項1に記載のエマルション。 10

## 【請求項 3】

前記疎水性硬化剤がカルボジイミド化合物である、請求項1または2に記載のエマルション。

## 【請求項 4】

前記カルボジイミド化合物が、エマルションの全固形分質量に対して20～80質量%の割合で含有されている、請求項3に記載のエマルション。

## 【請求項 5】

前記疎水性硬化剤がオキサゾリン化合物である、請求項1または2に記載のエマルション。 20

## 【請求項 6】

前記オキサゾリン化合物が、エマルションの全固形分質量に対して20～80質量%の割合で含有されている、請求項5に記載のエマルション。

## 【請求項 7】

ミニエマルション重合方法によって得られる、水性媒体中に樹脂粒子が分散されたエマルションであって、

該樹脂粒子が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基を有する樹脂で構成された外殻と、該外殻に内包された、該官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含み、

該樹脂粒子の平均粒子径が100nm～500nmであり、 30

該外殻が、該疎水性硬化剤を内包したモノマー混合物粒子が水性媒体中に分散されたブレエマルションを重合することにより形成され、該モノマー混合物がカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを含む  
エマルション。

## 【請求項 8】

前記疎水性硬化剤が、前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマー100質量部に対して、200～800質量部の割合で用いられる、請求項7に記載のエマルション。 40

## 【請求項 9】

カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤と、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物とを水性媒体中に分散させて、該疎水性硬化剤を内包したモノマー混合物粒子が水性媒体中に分散されたブレエマルションを調製する工程と、

該ブレエマルション中の該モノマー混合物を重合して、該疎水性硬化剤を内包する樹脂粒子が水性媒体中に分散されたエマルションを得る工程と、を含み、

該樹脂粒子の平均粒子径が100nm～500nmである 50

エマルションの製造方法。

【請求項 10】

前記疎水性硬化剤が、前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマー 100 質量部に対して、200～800 質量部の割合で用いられる、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載のエマルションを含有する、水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、エマルションおよびその製造方法ならびに該エマルションを用いた水性塗料組成物に関する。より詳細には、本発明は、優れた硬化性を有し、優れた硬度を有する塗膜を形成し得、かつ VOC を低減し得るエマルションおよび該エマルションを用いた水性塗料組成物に関し、さらに、そのようなエマルションの簡便な製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の観点から、溶剤型塗料から水性塗料へ転換することが社会的に求められている。さらに、単に水性塗料へ転換することだけでなく、VOC（揮発性有機化合物）を低減させることが望まれている。

20

【0003】

硬化剤を含む塗料は、含まない塗料に比べて塗膜の物性に優れるので、主として自動車を含む工業用の分野で一般的に使用されている。ここで、溶剤型塗料に含まれる硬化剤は、多くの場合疎水性であるので、これをそのまま水性塗料に適用することは困難である。

【0004】

特許文献 1 は、疎水性の架橋剤を含有する水性分散液を開示している。疎水性の架橋剤として、ブロックポリイソシアネートおよびメラミン樹脂が記載されている。特許文献 1 によれば、疎水性の架橋剤をエマルション化することにより水中に安定的に存在させることができる旨が記載されている。しかし、特許文献 1 に記載のブロックポリイソシアネートおよびメラミン樹脂はいずれも、硬化時に脱離成分が発生するため VOC を低減させることができない。

30

【0005】

一方、カルボジイミドやオキサゾリンは、疎水性である樹脂を親水化するために当該樹脂に導入されているカルボキシル基と反応する硬化剤として知られている。カルボキシル基が塗膜中に残存すると、耐水性の低下などの不具合を引き起こすので、上記 2 種の硬化剤は、水性塗料に適用することによりその優位性がさらに発揮され得ることが期待されている。さらに、上記 2 種の硬化剤は付加反応するので、脱離物が発生せず、VOC を低減することが期待されている。しかし、これらの硬化剤は疎水性であるので、水系に適用することは困難である。

40

【0006】

特許文献 2 は、ポリカルボジイミドを含むモノマー組成物をミニエマルション重合することによって、疎水性であるポリカルボジイミドを水系に適用する旨を提案している。しかし、特許文献 2 に記載の技術によって得られるエマルションの硬化性は全く不十分であり、得られる塗膜は実用には程遠いものである。

【特許文献 1】特表 2003 - 531240 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 263009 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

本発明は上記従来課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、優れた硬化性を有し、かつ優れた硬度を有する塗膜を形成し得、かつVOCを低減し得るエマルジョンおよび水性塗料組成物、ならびにそのようなエマルジョンの簡便な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のエマルジョンは、水性媒体中に樹脂粒子が分散されたエマルジョンである。樹脂粒子は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基を有する樹脂で構成された外殻と、該外殻に内包された、該官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含み、その平均粒子径は100nm～500nmである。

10

【0009】

好ましい実施形態においては、上記硬化性官能基の含有量は、上記外殻の官能基の含有量よりも大きい。

【0010】

好ましい実施形態においては、上記疎水性硬化剤はカルボジイミド化合物である。さらに好ましい実施形態においては、上記カルボジイミド化合物は、エマルジョンの全固形分質量に対して20～80質量%の割合で含有されている。

【0011】

好ましい実施形態においては、上記疎水性硬化剤はオキサゾリン化合物である。さらに好ましい実施形態においては、上記オキサゾリン化合物は、エマルジョンの全固形分質量に対して20～80質量%の割合で含有されている。

20

【0012】

本発明の別の実施形態によるエマルジョンは、ミニエマルジョン重合方法によって得られる、水性媒体中に樹脂粒子が分散されたエマルジョンである。樹脂粒子は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基を有する樹脂で構成された外殻と、該外殻に内包された、該官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含み、その平均粒子径は100nm～500nmである。外殻は、内包する塗料用添加剤を完全に覆う必要はなく、樹脂粒子として水性媒体中に安定に存在できればよい。外殻は、上記疎水性硬化剤を内包したモノマー混合物粒子が水性媒体中に分散されたプレエマルジョンを重合することにより形成される。モノマー混合物は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを含む。

30

【0013】

好ましい実施形態においては、上記疎水性硬化剤は、上記カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマー100質量部に対して、200～800質量部の割合で用いられる。

【0014】

本発明の別の局面によれば、エマルジョンの製造方法が提供される。この製造方法は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および水酸基から選択される少なくとも1つの官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤と、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物とを水性媒体中に分散させて、該疎水性硬化剤を内包したモノマー混合物粒子が水性媒体中に分散されたプレエマルジョンを調製する工程と；該プレエマルジョン中の該モノマー混合物を重合して、該疎水性硬化剤を内包する樹脂粒子が水性媒体中に分散されたエマルジョンを得る工程と、を含む。上記樹脂粒子の平均粒子径は100nm～500nmである。

40

50

## 【0015】

好ましい実施形態においては、上記疎水性硬化剤は、上記カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーおよび/または水酸基含有エチレン性不飽和モノマー100質量部に対して、200～800質量部の割合で用いられる。

## 【0016】

本発明のさらに別の局面によれば、水性塗料組成物が提供される。この水性塗料組成物は、上記のエマルジョンを含有する。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、エマルジョン中で分散した樹脂粒子の外殻をカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基（以下、これらをまとめて外殻官能基と称する場合もある）を有する樹脂で構成し、外殻官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤を当該外殻に内包させることにより、優れた硬化性を有し、かつ優れた硬度を有する塗膜を形成し得るエマルジョンおよび水性塗料組成物を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該疎水性硬化剤をエマルジョン中に高濃度で（より具体的には、硬化性官能基の量を外殻官能基の量よりも多く）含有させることが可能となる。その結果、得られる塗膜にカルボキシル基および/または水酸基が残存することを良好に防止することができるので、耐水性に優れた塗膜を得ることも可能となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

## A. エマルジョンの全体的な構成

本発明のエマルジョンは、水性媒体中に樹脂粒子が分散されたエマルジョンである。樹脂粒子は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基（外殻官能基）を有する樹脂で構成された外殻と、外殻に内包された、外殻官能基と反応し得る硬化性官能基を有する疎水性硬化剤とを含む。外殻は、内包する疎水性硬化剤を完全に覆う必要はなく、樹脂粒子として水性媒体中に安定に存在できればよい。樹脂粒子の平均粒子径は100nm～500nmであり、好ましくは200nm～400nmである。エマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径がこのような範囲であれば、透明性および耐久性に優れた塗膜を形成することができる。エマルジョンにおける樹脂固形分は、好ましくは20～50質量%である。なお、樹脂粒子の平均粒子径は、試料を脱イオン水にて希釈し、レーザー散乱式粒度分布測定装置（大塚電子製、商品名ELS-800）を用いて25℃で測定したときの値である。

## 【0019】

## B. 疎水性硬化剤

上記疎水性硬化剤としては、外殻官能基と反応し得る硬化性官能基を有する任意の適切な疎水性硬化剤が採用され得る。このような疎水性硬化剤の代表例としては、カルボジイミド化合物およびオキサゾリン化合物等が挙げられる。疎水性硬化剤は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いられ得る。

## 【0020】

好ましくは、疎水性硬化剤は、上記硬化性官能基の量が上記外殻官能基の量以上となるような割合でエマルジョン中に含有される。さらに好ましくは、硬化性官能基と外殻官能基の含有比は、1:1～1.5:1である。硬化性官能基の含有比が1:1より小さい場合には、外殻のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基が塗膜に残存し、その結果、塗膜の耐水性が不十分となる場合がある。硬化性官能基の含有比が1.5:1より大きい場合には、エマルジョンの貯蔵安定性が低下したり、得られる塗膜が黄変する可能性がある。本発明によれば、疎水性硬化剤を非常に高濃度でエマルジョンの樹脂粒子（およびプレエマルジョンのモノマー混合物粒子）に内包させることにより、水性媒体中に疎水性物質の内核が非常に明確に形成される。その結果、水性媒体と疎水性物質とのバランスが向上し、エマルジョンの安定性が向上すると考えられる。また、疎水性

10

20

30

40

50

硬化剤の分子量は外殻樹脂の分子量に比べて小さいので、塗膜形成時の流動性に優れ、硬化剤と外殻樹脂（塗膜形成成分）との接触が非常に良好に実現される。したがって、硬化剤と外殻樹脂（塗膜形成成分）との反応機会が増大し、機械的強度に優れた塗膜が得られ得る。また、硬化剤を高濃度で含有することにより、得られる塗膜の架橋点の数が増大するので、硬化性に優れ、かつ、機械的強度に優れた塗膜が得られ得る。

#### 【0021】

疎水性硬化剤は、エマルションの全固形分質量に対して、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%、特に好ましくは30～60質量%の割合で含有される。疎水性硬化剤の含有量が20質量%未満である場合には、外殻のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基が塗膜に残存し、その結果、塗膜の耐水性が不十分となる場合がある。疎水性硬化剤の含有量が80質量%を超える場合には、プレエマルションが調製できないか、調製できたとしても、重合反応中または生成エマルションの貯蔵中に疎水性硬化剤が分離する場合がある。その結果、ブツ、ゲル化または沈降等が起こり、エマルションの安定性が不十分となる場合がある。さらに、エマルションの硬化性も不十分となり、得られる塗膜の硬度、耐薬品性、耐候性、耐水性、防錆性などが不十分となる場合がある。

10

#### 【0022】

##### B-1. カルボジイミド化合物

本明細書において「カルボジイミド化合物」とは、分子中に少なくとも1つのカルボジイミド基(-N=C=N-)を有する化合物をいう。カルボジイミド化合物は、オリゴマーであってもよく、ポリマーであってもよい。このようなカルボジイミド化合物は、代表的には、ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応によって得られ得る。このようにして得られるカルボジイミド化合物は、代表的には、分子鎖中にカルボジイミド基を有し、かつ、両末端にイソシアネート基を有する。本発明においては、カルボジイミド化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。

20

#### 【0023】

上記ジイソシアネート化合物は、代表的には有機ジイソシアネート化合物である。有機ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、およびこれらの混合物が挙げられる。具体例としては、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

30

#### 【0024】

上記縮合反応には、通常、カルボジイミド化触媒が用いられる。カルボジイミド化触媒の具体例としては、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-3-ホスホレン-1-オキシドや、これらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等が挙げられる。触媒能力の観点から、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-3-ホスホレン-1-オキシドが好ましい。

40

#### 【0025】

カルボジイミド化合物が分子末端にイソシアネート基を有する場合には、当該末端イソシアネート基は、好ましくは変性されている。末端イソシアネート基を変性することにより、水との反応性を適切に抑えることができる。末端イソシアネート基を変性させるため

50

の変性剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサメタノール、2-エチルヘキサノール、1-ドデカノールなどの炭素数1~12の1級または2級アルコール；メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、*n*-ドデシルアミンなどの炭素数1~12の1級アミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンジルアミン、ジオクチルアミン、*N*-エチル-*n*-プロピルアミン、*N*-エチル-*n*-ブチルアミンなどの炭素数2~8の2級アミンが挙げられる。好ましくは、炭素数8以下の1級または2級アルコールあるいは1級または2級アミンである。

【0026】

10

カルボジイミド化合物は、エマルションの全固形分質量に対して、好ましくは20~80質量%、さらに好ましくは30~70質量%、特に好ましくは30~60質量%の割合で含有される。カルボジイミド化合物の含有量が20質量%未満である場合には、外殻官能基が塗膜に残存し、その結果、塗膜の耐水性が不十分となる場合がある。カルボジイミド化合物の含有量が80質量%を超える場合には、エマルション製造時に凝集物を生じるおそれがある。

【0027】

#### B-2. オキサゾリン化合物

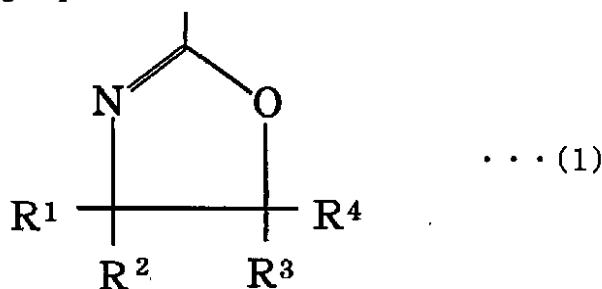
本明細書において「オキサゾリン化合物」とは、分子中に少なくとも1個のオキサゾリン基を有する化合物をいう。好ましくは、オキサゾリン化合物は、分子中に2個以上の2-オキサゾリン基を有する化合物である。このような化合物の代表例としては、(a)ポリカルボン酸（例えば、ジカルボン酸）とニトリル化合物（例えば、ジニトリル、トリニトリル）とエタノールアミン類との反応生成物、および、(b)オキサゾリン基含有ポリマー等が挙げられる。本発明においては、オキサゾリン化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。

20

【0028】

上記2-オキサゾリン基は、式(1)で表される：

【化1】



30

上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニル基である。すなわち、2-オキサゾリン基は、水素の1または2以上が置換されていてもよい。

40

【0029】

上記反応生成物(a)としては、例えば、2,2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-メチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-トリメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレン-ビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-*p*-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-*m*-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-*m*-フェニレン-ビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノ

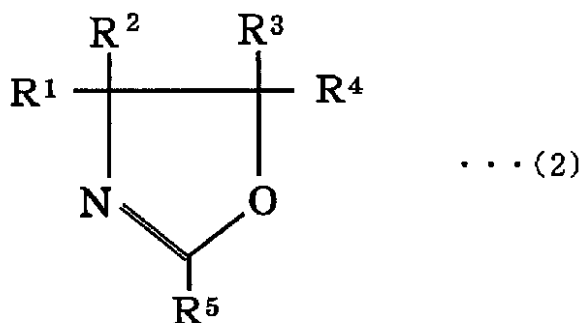
50

ルボルナン)スルフィドが挙げられる。

【0030】

上記オキサゾリン基含有ポリマー(b)としては、例えば、付加重合性オキサゾリンと必要に応じて少なくとも1種の他の重合性モノマーとを重合して得られるホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。付加重合性オキサゾリンとしては、例えば、式(2)で表される化合物が挙げられる：

【化2】



10

上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、 $R^5$  は、付加重合性不飽和結合を有する非環状有機基である。

20

【0031】

上記付加重合性オキサゾリンの具体例としては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。本発明のエマルジョンに使用するに好適なオキサゾリン基含有ポリマーが得られ、かつ工業的にも入手容易だからである。オキサゾリン基含有ポリマーがコポリマーである場合、上記付加重合性オキサゾリンの使用量は、目的に応じて適切に設定され得る。具体的には、コポリマーにおける付加重合性オキサゾリンの使用量は、好ましくはモノマーの仕込み比で10質量%以上である。使用量が1質量%未満である場合には、硬化剤としての能力が十分に発揮されない場合があり、その結果、塗膜の耐久性や耐水性が損なわれる場合がある。

30

【0032】

上記他の重合性モノマーとしては、上記付加重合性オキサゾリンと共重合可能で、かつ、オキサゾリン基と反応しない任意の適切なモノマーが採用され得る。具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の-オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化、-不飽和モノマー類；スチレン、-メチルスチレン等の、-不飽和芳香族モノマー類等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。

40

【0033】

上記オキサゾリン基含有ポリマー(b)は、上記付加重合性オキサゾリンおよび必要に応じて上記他の重合性モノマーを用いた任意の適切な重合方法(例えば、溶液重合)により得られ得る。上記オキサゾリン基含有ポリマーの供給形態は、好ましくは、有機溶剤溶液または無溶剤である。溶剤としては、オキサゾリン基含有ポリマーを溶解可能である限りにおいて任意の適切な溶剤が採用され得る。具体例としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールメチルエーテル

50

アセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テキサノールなどの疎水性溶媒またはそれらの混合溶媒等が挙げられる。

【0034】

オキサゾリン基含有ポリマーの分子量は、好ましくは3,000~30,000、さらに好ましくは5,000~15,000である。

【0035】

オキサゾリン化合物は、エマルションの全固形分質量に対して、好ましくは20~80質量%、さらに好ましくは30~70質量%、特に好ましくは30~60質量%の割合で含有される。オキサゾリン化合物の含有量が20質量%未満である場合には、外殻官能基が塗膜に残存し、その結果、塗膜の耐水性が不十分となる場合がある。オキサゾリン化合物の含有量が80質量%を超える場合には、エマルション製造時に凝集物を生じるおそれがある。

10

【0036】

C. 疎水性硬化剤を内包する外殻

上記外殻は、上記疎水性硬化剤を内包する。当該外殻は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基(外殻官能基)を有する樹脂で構成される。このような外殻官能基を有する樹脂で疎水性硬化剤(特に、カルボジイミド化合物および/またはオキサゾリン化合物)を内包することにより、塗膜形成時の硬化性にきわめて優れた水性塗料組成物を得ることができる。

【0037】

上記外殻を構成する樹脂は、代表的には、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーまたは水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(以下、これらをまとめて外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーと称する場合もある)を単独重合することにより得られるホモポリマーであり得る。あるいは、少なくとも1つの外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーと、当該外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーと共重合可能な任意の適切な他のモノマーとを共重合することにより得られるコポリマーであってもよい。上記樹脂がコポリマーである場合、外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマー由来の繰り返し単位の含有比率は、モノマーの仕込み比で3~40質量%である。3質量%未満では、外殻官能基が少なすぎて、塗膜形成時の硬化性が不十分な場合がある。40質量%を超えると、重合が十分に進行せず、外殻が十分に形成されない場合がある。

20

30

【0038】

上記カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、およびこれらとε-カプロラク톤の付加物(例えば、東亜合成化学社製「アロニックスM-5300」);水酸基含有エチレン性不飽和モノマーと酸無水物基含有化合物との付加物;および、酸無水物基含有エチレン性不飽和モノマーとモノアルコールとの付加物等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0039】

上記スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、2-スルホブチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、スルホフェニルアリルエーテル、スルホフェニルメタリルエーテル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびこれらのアンモニア塩、有機アミン塩、アルカリ金属塩等が挙げられる。

40

【0040】

上記リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、ホスホキシエチルメタクリレート、ホスホキシプロピルメタクリレート、ホスホキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、ホスホキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート、メタクリロイルオキシエチルホスフェートモノエタノールアミンハーフ塩、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、ε-ホスホノスチレン、2-アクリルアミド-2-メチル

50

プロパンホスホン酸およびこれらの塩（例えば、アンモニア塩、有機アミン塩、アルカリ金属塩）等が挙げられる。

【0041】

上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸とC2-C8ジオールとのハーフエステル〔例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート〕およびそれらのε-カプロクトン変性体等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0042】

上記他のモノマーの具体例としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタジエニル、アクリル酸ジシクロペンタジエニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、ε-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、パラクロロスチレン、ビニルナフタレンなどのスチレン系モノマー；メタクリルアミド、アクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジオクチルメタクリルアミド、N,N-ジオクチルアクリルアミド、N-モノブチルメタクリルアミド、N-モノブチルアクリルアミド、N-モノオクチルメタクリルアミド、N-モノオクチルアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミドなどのアミドモノマー；ビニルケトン等が挙げられる。さらに、樹脂粒子に内部架橋をもたらすモノマー（代表的には、不飽和二重結合を2個以上含有するモノマー）も使用可能である。このようなモノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコ-ルジメタクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。当該他のモノマーは、単独で、または2種以上を組み合わせて用いられ得る。用いられる他のモノマーの数、種類、組み合わせおよび量は、エマルジョン化が可能であり、かつ上記所望の平均粒子径を有するモノマー混合物粒子および樹脂粒子が得られる限りにおいて、目的に応じて適切に設定され得る。

【0043】

D. エマルジョンの製造方法

本発明のエマルジョンは、ミニエマルジョン重合方法により調製され得る。当該ミニエマルジョン重合方法は、上記疎水性硬化剤と、少なくとも1つの上記外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーを含むモノマー混合物とを水性媒体中に分散させて、該疎水性硬化剤を内包したモノマー混合物粒子が水性媒体中に分散されたプレエマルジョンを調製する工程と；プレエマルジョン中のモノマー混合物を重合して、該疎水性硬化剤を内包する樹脂粒子が水性媒体中に分散されたエマルジョンを得る工程とを含む。ミニエマルジョン重合方法を用いることにより、プレエマルジョン油滴からモノマーが水中へ拡散移動し乳化重合することなく、当該樹脂粒子に疎水性硬化剤を内包することが可能となる。その結果、均一性に優れた塗膜が得られるとともに、疎水性硬化剤を水性組成物に適用することができる。例えば、外殻をカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基含有樹脂で構成し、外殻に内包させる硬化剤として、カルボジイミド化合物やオキサゾリン化合物のような、外殻官能基と反応し得る官能基を有する硬化剤を用いることにより、外殻樹脂が硬化剤と反応して硬化することにより塗膜を形成する。本発明においては、硬

10

20

30

40

50

化剤を高濃度で（硬化剤の官能基の数のほうが外殻官能基の数よりも多い状態で）内包させることができるので、得られる塗膜には外殻官能基が実質的に存在しない。その結果、耐水性に非常に優れた塗膜を形成することができる。以下、本発明に用いられるミニエマルジョン重合方法の一例における具体的な手順を説明する。

#### 【0044】

まず、モノマー混合物を調製する。モノマー混合物は、少なくとも1つの上記外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーと上記共重合可能な他のモノマーとを目的に応じて所定の割合で混合することにより調製される。外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーは、それぞれを単独で用いてもよい。したがって、本明細書において「モノマー混合物」は、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、スルホン酸基含有エチレン性不飽和モノマー、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーまたは水酸基含有エチレン性不飽和モノマー単独の場合を包含する。上述したとおり、モノマー混合物における外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーの含有量は、好ましくは3～40質量%である。モノマー混合物は、任意の適切な分散機（例えば、ホモキサ、ディスパーミキサ）を用いて予備乳化されてもよい。

10

#### 【0045】

次に、得られたモノマー混合物、上記疎水性硬化剤、乳化剤および必要に応じて任意の適切な添加剤を、高速剪断乳化機を用いて乳化することにより、プレエマルジョンを得る。好ましくは、モノマー混合物中の外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマーと疎水性硬化剤とは、得られるエマルジョンにおいて硬化性官能基の含有量が外殻官能基の含有量よりも大きくなるような比率で用いられる。より具体的には、疎水性硬化剤は、外殻官能基含有エチレン性不飽和モノマー100質量部に対して、200～800質量部の割合で用いられ得る。

20

#### 【0046】

本発明の製造方法によれば、モノマー混合物粒子が疎水性硬化剤を内包した状態で水性分散媒中に分散しているプレエマルジョンが実現され得る。プレエマルジョンにおけるモノマー混合物粒子の平均粒子径は、得られるエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径に対して好ましくは0.5～1.5倍、さらに好ましくは0.8～1.2倍に設定され得る。より具体的には、モノマー混合物粒子の平均粒子径は、好ましくは200nm～500nm、さらに好ましくは300nm～400nmである。モノマー混合物粒子がこのような範囲の平均粒子径を有し、かつ、疎水性硬化剤を内包していることにより、非常に優れた硬化性を有し、かつ優れた硬度を有する塗膜を形成し得るエマルジョンを得ることができる。モノマー混合物粒子の平均粒子径は、乳化剤の量および剪断条件（例えば、回転数、剪断応力、剪断時間、剪断時の圧力）を調整することにより制御され得る。

30

#### 【0047】

上記高速剪断乳化機としては、所望のプレエマルジョンが得られる限りにおいて任意の適切な装置が採用され得る。具体例としては、高速回転剪断型攪拌機、コロイドミル、高圧コロイドミル、高圧噴射式乳化分散機、超音波乳化分散機、高圧ホモジナイザー等が挙げられる。例えば、高速回転剪断型攪拌機は、回転翼と固定環との微細な間隙で起こる強力な剪断効果および/または衝撃力を利用して、液体を微粒化する。攪拌機としてT.K.ロボミックス（登録商標；プライミクス株式会社製）を用いる場合の回転数は、例えば10,000～20,000rpmであり、攪拌時間は、例えば5分～60分であるが、これらの条件は機器の大きさにより変化するため、周速10～30m/秒となるように攪拌機を制御することが好ましい。

40

#### 【0048】

上記乳化剤としては、代表的には、アニオン系乳化剤またはノニオン系乳化剤が用いられる。アニオン系乳化剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。ノニオン系乳

50

化剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチ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ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。乳化剤の添加量は、好ましくは、モノマー混合物100質量部に対して1～15質量部である。乳化剤の量が1質量部未満である場合には、エマルションの製造時に凝集物を生じるおそれがある。乳化剤の量が15質量部を超えると、得られる塗膜の耐水性が低下するおそれがある。

【0049】

乳化剤は、反応性乳化剤であってもよい。反応性乳化剤はエチレン性不飽和結合を有する界面活性剤である。反応性乳化剤は、アニオン型、カチオン型、ノニオン型の3種のタイプに分類される。反応性乳化剤は、上記通常 of 乳化剤と併用してもよく、単独で用いてもよい。反応性乳化剤は、上記モノマー混合物に含まれてもよい。反応性乳化剤を用いる場合の使用量（上記通常 of 乳化剤と併用する場合は反応性乳化剤と通常 of 乳化剤との合計）は、モノマー混合物100質量部に対して1～15質量部である。なお、上記モノマー混合物に反応性乳化剤が含まれる場合であって当該反応性乳化剤がイオン性基を有する場合（すなわち、アニオン型またはカチオン型である場合）には、その使用量は、好ましくは5質量部以下である。

10

【0050】

市販のアニオン型反応性乳化剤の具体例としては、エレミノールJSシリーズ（三洋化成工業社製）、ラテムルSシリーズ、ラテムルPDシリーズ、SASKシリーズ（花王社製）、アクアロンHSシリーズ（第一工業製薬社製）、アデカリアソープSE、SRシリーズ（旭電化社製）、アントックスMS-60（日本乳化剤社製）等が挙げられる。市販のカチオン型反応性乳化剤の具体例としては、ラテムルKシリーズ（花王社製）等が挙げられる。市販のノニオン型反応性乳化剤の具体例としては、アクアロンRNシリーズ（第一工業製薬社製）、アデカリアソープNE、ERシリーズ（旭電化社製）等が挙げられる。

20

【0051】

上記添加剤の具体例としては、重合開始剤、連鎖移動剤等が挙げられる。

【0052】

重合開始剤としては、油溶性または水溶性のいずれのタイプののものであってもよい。油溶性の重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、オクタノイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド等の有機系過酸化物；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)等のアゾ化合物が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕、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〕等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩が挙げられる。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせ用いられ得る。必要に応じて、上記重合開始剤に糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用し、レドックス重合系としてもよい。重合開始剤は、上記モノマー混合物100質量部に対して好ましくは0.1～3質量部の割合で用いられ得る。

30

40

【0053】

連鎖移動剤としては、外殻を構成する樹脂の分子量を所望の範囲に調節し得る任意の適切な連鎖移動剤が採用され得る。具体例としては、ラウリルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メチ

50

ル - 5 - t - ブチルチオフェノール、 - メチルスチレンダイマー等が挙げられる。連鎖移動剤は、上記モノマー混合物 100 質量部に対して好ましくは 0.5 ~ 5 質量部の割合で用いられ得る。

【0054】

次に、上記プレエマルジョンをミニエマルジョン重合し、エマルジョンを得る。上記モノマー混合物粒子が上記疎水性硬化剤を内包した状態で水性分散媒中に分散しているプレエマルジョンをミニエマルジョン重合することにより、当該モノマー混合物が疎水性硬化剤を内包したまま重合し、外殻を形成する。その結果、疎水性硬化剤を内包した樹脂粒子（すなわち、カプセル状の樹脂粒子）が分散したエマルジョンが得られる。重合条件は、モノマー混合物に用いられるモノマーの種類、疎水性硬化剤の含有量等に応じて適切に選択され得る。1つの実施形態においては、ミニエマルジョン重合における重合温度は 40 ~ 100、重合時間は 4 ~ 8 時間である。以上のようにして、本発明のエマルジョンが得られる。

10

【0055】

E. 水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、上記のエマルジョンを含有する。水性塗料組成物におけるエマルジョンの固形分は、水性塗料組成物の全固形分に対して好ましくは 30 質量%以上であり、さらに好ましくは 50 質量%以上である。エマルジョンの固形分比率が 30 質量%より少ない場合には、得られる塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0056】

本発明の水性塗料組成物は、上記エマルジョンに加えて、任意の適切な塗料用添加剤をさらに含有し得る。塗料用添加剤の具体例としては、硬化触媒（例えば、金属ドライヤー）、pH調整剤（例えば、アンモニア水、水酸化ナトリウム）、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、相溶化剤、架橋剤、増粘剤、静電助剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤等が挙げられる。添加される塗料用添加剤の数、種類および量は、目的に応じて適切に選択され得る。本発明の塗料組成物が目的に応じて色材（例えば、顔料）や他の樹脂成分をさらに含有し得ることはいうまでもない。

20

【0057】

本発明の水性塗料組成物は、クリヤー塗料、エナメル塗料、建築用、自動車外板用、自動車部品用などの塗料用途、印刷インキ等の被覆材、不織布用の接合剤、接着剤、充填材、形成材料、レジスト等に好適に使用することができる。

30

【0058】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は質量基準である。

【0059】

（製造例1）n - ジブチルアミン変性HMDIカルボジイミド溶液の製造

500mlのトルペン中で、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下HMDIと称する）250部に3-メチル-1-フェニル-3-ホスホレン-1-オキシド2.5部を加え、窒素気流中170で攪拌した。プロモフェノールブルーを指示薬に用い、過剰のn-ジブチルアミンで残存イソシアネート基を完全に反応させ、残存アミンを滴定して求めたイソシアネート当量から計算したカルボジイミド価が3.1になったところで反応器を冷却し、90でスチレン（Stと称する）とn-ブチルメタクリレート（nBMAと称する）の3:7の混合液220部を加え、固形分50%の溶液420部を得た。この溶液を約5に冷却し、攪拌しながらn-ジブチルアミン63.96部とSt/nBMA混合液63.96部とからなる溶液を約2時間で滴下した。反応後IRスペクトルでイソシアネート基の吸収が消失したことを確認した。得られた反応液を約2時間で室温に戻した。このようにして、n-ジブチルアミン変性HMDIカルボジイミドの溶液520部を得た。

40

【0060】

（製造例2）n - ジブチルアミン変性TDIカルボジイミド溶液の製造

50

4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの代わりに 2, 6 - トリレンジイソシアネート (以下 TDI と称する) を用いたこと、および合成温度を 120 にしたこと以外は製造例 1 と同様にして製造した。

【0061】

(製造例 3) n - ジブチルアミン変性 HDI カルボジイミド溶液の製造

4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの代わりに 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (以下 HDI と称する) を用いたこと、および合成温度を 150 にしたこと以外は製造例 1 と同様にして製造した。

【0062】

(製造例 4) オキサゾリン基含有ポリマーの製造

攪拌機、環流冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えたフラスコにキシレン 100 部を仕込み、90 まで昇温した。そこへ窒素ガスを吹き込みながらメチルメタクリレート 40 部、n - ブチルアクリレート 40 部、および 2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン 20 部からなるモノマー混合物にパーブチル O (t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、日本油脂 (株) 社製) 5 部を溶解したものを 3 時間にわたって滴下し、さらに同じ温度で 3 時間保持した後、室温まで冷却して不揮発分 49.8% のオキサゾリン基含有ポリマー溶液を得た。このオキサゾリン含有ポリマーの分子量は 9,000 であった。

10

【0063】

(実施例 1) 疎水性硬化剤 (カルボジイミド化合物) 内包エマルション 1 の調製

20

ヒドロキシエチルメタクリレート

16.7 部と n - ブチルアクリレート 83.3 部の混合物 (混合モノマー) に、製造例 1 に記載の n - ジブチルアミン変性 HMDI カルボジイミド溶液 100 部を溶解し、溶液 A を調製した。一方、イオン交換水 80 部に、ラテムル PD104 (花王 (株) 製アニオン系乳化剤、固形分 20%) 30 部を溶解し、溶液 B を調製した。次いで、溶液 A と溶液 B とを混合し、この混合液に T.K. ロボミックス (登録商標) (プライミクス (株) 製) により 15,000 rpm の回転数で 40 分間機械的剪断を与えた後、イオン交換水 50 部で希釈することでプレエマルション C を調製した。プレエマルション C におけるモノマー混合物粒子の平均粒子径は 311 nm であった。続いて、80 に保持されたイオン交換水 177 部に、上記プレエマルション C と、過硫酸アンモニウム 0.3 部をイオン交換水 40.0 部に溶解させた開始剤水溶液 D とを 3 時間かけて連続滴下した。滴下終了後、80 で 2 時間保持し、重合を完結させ、疎水性硬化剤内包エマルション 1 を得た。得られたエマルションにおける樹脂粒子の平均粒子径は 290 nm、エマルションの固形分濃度は 36%、pH は 4.93 であった。25% アンモニア水を添加し pH を 9.55 に調整した。

30

【0064】

上記疎水性硬化剤内包エマルション 1 を、#50 バークォーターを用いてアルミ板上に塗布し、140 で 20 分乾燥させ、塗膜を得た。得られた塗膜の状態を指触によって評価した。さらに、得られた塗膜をアセトン加熱環流下に 6 時間抽出し、塗膜の残存率を調べた。結果を、後述の実施例 2 ~ 8 および比較例 1 ~ 2 の結果と併せて下記表 1 に示す。

40

【0065】

【表 1】

	塗膜の色	塗膜の状態	残存率 (%)
実施例 1	無色透明	良好	85
実施例 2	無色透明	良好	83
実施例 3	無色透明	良好	75
実施例 4	無色透明	良好	95
実施例 5	無色透明	良好	94
実施例 6	無色透明	良好	72
実施例 7	無色透明	良好	93
実施例 8	無色透明	良好	91
比較例 1	無色透明	粘着・硬化不足	4
比較例 2	無色透明	粘着・硬化不足	7

10

20

## 【0066】

(実施例 2) 疎水性硬化剤 (カルボジイミド化合物) 内包エマルジョン 2 の調製

n - ジブチルアミン変性 HMDI カルボジイミド溶液の代わりに製造例 2 の n - ジブチルアミン変性 TDI カルボジイミド溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン 2 を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は 340 nm、エマルジョンの固形分濃度は 35.5%、pH は 5.91 であった。25% アンモニア水を添加し pH を 9.65 に調整した。この疎水性硬化剤内包エマルジョン 2 を実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

## 【0067】

(実施例 3) 疎水性硬化剤 (カルボジイミド化合物) 内包エマルジョン 3 の調製

n - ジブチルアミン変性 HMDI カルボジイミド溶液の代わりに製造例 3 の n - ジブチルアミン変性 HDI カルボジイミド溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン 3 を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は 300 nm、エマルジョンの固形分濃度は 36%、pH は 6.23 であった。25% アンモニア水を添加し pH を 9.45 に調整した。この疎水性硬化剤内包エマルジョン 3 を実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

## 【0068】

(実施例 4) 疎水性硬化剤 (カルボジイミド化合物) 内包エマルジョン 4 の調製

ヒドロキシエチルメタクリレート

16.7 部の代わりにメタクリル酸 16.7 部とジメチルアミノエタノール 11.4 部の塩を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン 4 を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は 280 nm、エマルジョンの固形分濃度は 36%、pH は 5.5 であった。25% アンモニア水を添加し pH を 9.5 に調整した。この疎水性硬化剤内包エマルジョン 4 を実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

## 【0069】

(実施例 5) 疎水性硬化剤 (カルボジイミド化合物) 内包エマルジョン 5 の調製

溶液 B にロンガリット (NaHSO<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>O · 2H<sub>2</sub>O) 1 部を加えたこと、および、過硫酸アンモニウム 0.3 部の代わりにカヤブチル H - 70 (t - ブチルヒドロパ

30

40

50

ーオキサイド70%水溶液、化薬アクゾ社製)1部を用いたこと以外は実施例2と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン5を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は300nm、エマルジョンの固形分濃度は35.5%、pHは6.9であった。この疎水性硬化剤内包エマルジョン5を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

**【0070】**

(実施例6)疎水性硬化剤(オキサゾリン化合物)内包エマルジョン6の調製

スチレン45部、n-ブチルアクリレート47.3部、メタクリル酸7.7部およびジメチルアミノエタノール8.1部の混合物に、製造例4のオキサゾリン含有ポリマー溶液100部を混合して溶液Eを調製した。一方、イオン交換水80部に、ラテムルPD104(花王(株)製アニオン系乳化剤、固形分20%)30部を溶解し、溶液Fを調製した。次いで、溶液Eと溶液Fとを混合し、この混合液にT.K.ロボミックス(登録商標)(プライミクス(株)製)により15,000rpmの回転数で40分間機械的剪断を与えた後、イオン交換水50部で希釈することでプレエマルジョンGを調製した。プレエマルジョンGにおけるモノマー混合物粒子の平均粒子径は253nmであった。続いて、イオン交換水177部に、適量の25%アンモニア水を添加しpH9.0に調整し、70に保持した。ここに、上記プレエマルジョンGと、過硫酸アンモニウム0.3部をイオン交換水40.0部に溶解させた開始剤水溶液Hとを3時間かけて連続滴下した。滴下終了後、70で2時間保持したあと80に昇温して1時間攪拌を続けて重合を完結させ、疎水性硬化剤内包エマルジョン6を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は260nm、エマルジョンの固形分濃度は36%、pHは9.0であった。この疎水性硬化剤内包エマルジョン6を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

10

20

**【0071】**

(実施例7)疎水性硬化剤(カルボジイミド化合物)内包エマルジョン7の調製

ヒドロキシエチルメタクリレート16.7部の代わりにホスホキシエチルメタクリレート26.9部とジメチルアミノエタノール11.4部の塩を用いたこと以外は実施例1と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン7を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は230nm、エマルジョンの固形分濃度は35%、pHは5.7であった。25%アンモニア水を添加しpHを9.1に調整した。この疎水性硬化剤内包エマルジョン7を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

30

**【0072】**

(実施例8)疎水性硬化剤(カルボジイミド化合物)内包エマルジョン8の調製

ヒドロキシエチルメタクリレート16.7部の代わりに2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸26.6部とジメチルアミノエタノール11.4部の塩を用いたこと以外は実施例1と同様にして、疎水性硬化剤内包エマルジョン8を得た。得られたエマルジョンにおける樹脂粒子の平均粒子径は210nm、エマルジョンの固形分濃度は35%、pHは5.7であった。25%アンモニア水を添加しpHを9.7に調整した。この疎水性硬化剤内包エマルジョン8を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

40

**【0073】**

(比較例1)

ヒドロキシエチルメタクリレート16.7部、n-ブチルアクリレート129.75部およびスチレン46.45部の混合物に、製造例1に記載のn-ジブチルアミン変性HMDCIカルボジイミド溶液7.1部を溶解し、溶液Iを調製した。溶液Aの代わりに溶液Iを用いたこと以外は実施例1と同様にして、エマルジョン7を得た。プレエマルジョンにおけるモノマー混合物粒子の平均粒子径は311nm、エマルジョン7における樹脂粒子の平均粒子径は250nm、エマルジョンの固形分濃度は36%、pHは5.01であった。25%アンモニア水を添加しpHを9.3に調整した。このエマルジョン7を実施例1と同様の評価に供した。結果を表1に示す。

**【0074】**

50

(比較例 2)

ヒドロキシエチルメタクリレート 16.7 部の代わりに、メタクリル酸 16.7 部とジメチルアミノエタノール 11.4 部の塩を用いたこと以外は比較例 1 と同様にして、エマルジョン 8 を得た。エマルジョン 8 における樹脂粒子の平均粒子径は 230 nm、エマルジョンの固形分濃度は 36%、pH は 6.3 であった。25% アンモニア水を添加し pH を 9.5 に調整した。このエマルジョン 8 を実施例 1 と同様の評価に供した。結果を表 1 に示す。

【0075】

表 1 から明らかなように、本発明の実施例の硬化剤内包エマルジョンから得られた塗膜は、比較例のエマルジョンから得られた塗膜に比べて、硬化性が格段に優れていることがわかる。このような優れた効果は、外殻樹脂の官能基（具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基および/または水酸基）に対する疎水性硬化剤の硬化性官能基の比率を大きくすることにより達成されると推察される。これは、このような比率を実現するような高濃度で疎水性硬化剤を内包したエマルジョンを実際に調製してはじめて得られる知見である。より具体的には、疎水性硬化剤を非常に高濃度でエマルジョンの樹脂粒子（およびプレエマルジョンのモノマー混合物粒子）に内包させることにより、水性媒体中に疎水性物質の内核が非常に明確に形成され、その結果、水性媒体と疎水性物質とのバランスが向上し、エマルジョンの安定性が向上すると考えられる。また、硬化剤を高濃度で含有することにより、得られる塗膜の架橋点の数が増大するので、硬化性に優れ、かつ、機械的強度に優れた塗膜が得られると考えられる。

10

20

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明のエマルジョンおよび水性塗料組成物は、環境問題に配慮した塗料として好適に利用され得る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CH031 CH041 CH071 CH081 CH151 CH221 CH261 CJ161 DG261 DG271  
DG281 GA03 GA06 GA13 GA14 JB18 JB38 KA03 MA08 MA10  
MA14 NA11 NA27