

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6853726号  
(P6853726)

(45) 発行日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月16日(2021.3.16)

(51) Int.Cl.

F 1

|             |           |             |
|-------------|-----------|-------------|
| C09D 201/00 | (2006.01) | C09D 201/00 |
| C09D 5/02   | (2006.01) | C09D 5/02   |
| C09D 7/40   | (2018.01) | C09D 7/40   |

請求項の数 10 (全 27 頁)

|            |                                     |           |  |
|------------|-------------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号  | 特願2017-87878 (P2017-87878)          | (73) 特許権者 | 000004628<br>株式会社日本触媒<br>大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (22) 出願日   | 平成29年4月27日(2017.4.27)               | (74) 代理人  | 100141472<br>弁理士 赤松 善弘                       |
| (62) 分割の表示 | 特願2012-175904 (P2012-175904)<br>の分割 | (72) 発明者  | 中尾 貢治<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社<br>日本触媒内        |
| 原出願日       | 平成24年8月8日(2012.8.8)                 | (72) 発明者  | 木村 純也<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社<br>日本触媒内        |
| (65) 公開番号  | 特開2017-125219 (P2017-125219A)       |           |  |
| (43) 公開日   | 平成29年7月20日(2017.7.20)               |           |  |
| 審査請求日      | 平成29年5月11日(2017.5.11)               |           |  |
| 審判番号       | 不服2019-11972 (P2019-11972/J1)       |           |  |
| 審判請求日      | 令和1年9月10日(2019.9.10)                |           |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗料用樹脂組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エマルション粒子を含有してなり、シーラー処理が施された建築物の外装またはシーラー処理が施された建材の表面に塗装されるトップコート用樹脂エマルションであつて、前記エマルション粒子が単量体成分を乳化重合させてなるエマルション粒子であり、前記単量体成分が当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有し、当該単量体成分全体における当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との質量比(単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤/単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤)が2/1~9/1であり、当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤がポリオキシアルキレン多環フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩であり、

前記エマルション粒子が複数層を有し、前記複数層のうち最外層を構成する樹脂の原料が前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有し、当該最外層を構成する樹脂のガラス転移温度が-40~-50であることを特徴とするトップコート用樹脂エマルション。

## 【請求項 2】

前記単量体成分がスチレンを含有する請求項1に記載のトップコート用樹脂エマルション。

## 【請求項 3】

前記最外層を構成する樹脂のガラス転移温度が - 40 ~ 45 である請求項 1 または 2 に記載のトップコート用樹脂エマルション。

**【請求項 4】**

前記最外層を構成する樹脂の原料として用いられる単量体成分がメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミドおよび4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペントメチルピペリジンからなる単量体成分であるか、またはメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸および2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールからなる単量体成分である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルション 10。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルションを含有してなる塗料用樹脂組成物。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の塗料用樹脂組成物を含有してなるトップコート。

**【請求項 7】**

エマルション粒子を含有してなり、シーラー処理が施された建築物の外装またはシーラー処理が施された建材の表面に塗装されるトップコート用樹脂エマルションを製造する方法であって、 20

単量体成分を乳化重合させて前記エマルション粒子を調製する際に、前記単量体成分として当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有する単量体成分を用い、当該単量体成分全体における当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との質量比(単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤 / 单量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤)を2/1~9/1に調整し、当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤としてポリオキシアルキレン多環フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩を用い、

前記エマルション粒子を複数層で形成させ、前記複数層のうち最外層を構成する樹脂の原料に前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有させ、当該最外層を構成する樹脂のガラス転移温度を - 40 ~ 50 に調整することを特徴とするトップコート用樹脂エマルションの製造方法。 30

**【請求項 8】**

前記単量体成分がスチレンを含有する請求項 7 に記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法。

**【請求項 9】**

前記最外層を構成する樹脂のガラス転移温度が - 40 ~ 45 である請求項 7 または 8 に記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法。

**【請求項 10】**

前記最外層を構成する樹脂の原料として用いられる単量体成分がメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミドおよび4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペントメチルピペリジンからなる単量体成分であるか、またはメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸および2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールからなる単量体成分である請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

10

20

30

40

50

**【0001】**

本発明は、塗料用樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、例えば、建築物の外装や建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り塗料などに有用な塗料用樹脂組成物およびトップコート用樹脂エマルション、ならびに当該塗料用樹脂組成物またはトップコート用樹脂エマルションを含有する上塗り塗料に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、大気中への揮発性有機化合物の放出などによる環境問題を回避するために、溶剤系塗料に代えて、水溶性樹脂、エマルションなどの分散型樹脂を用いた水系塗料が用いられている。しかし、水系塗料は、一般に水を溶媒とすることに起因して有機溶媒系塗料と比較して耐水性、耐候性などに劣るという技術的課題がある。10

**【0003】**

そこで、耐候性および耐水性に優れた水性塗料組成物として、特定のガラス転移温度を有するアクリル重合体からなるコア部とシェル部を有する多層構造粒子が水中に分散された水性塗料組成物（例えば、特許文献1参照）などが提案されている。

**【0004】**

しかし、前記水性塗料組成物は、ある程度の耐候性および耐水性を有するが、近年、耐候性および耐水性に優れているのみならず、さらに機械的安定性にも優れた塗膜を形成する塗料用樹脂組成物およびトップコート用樹脂エマルション、ならびに当該塗料用樹脂組成物またはトップコート用樹脂エマルションを含有する上塗り塗料の開発が待ち望まれている。20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2002-138123号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、耐候性、耐水性、さらに機械的安定性にも優れた塗膜を形成する塗料用樹脂組成物および当該塗料用樹脂組成物を含有する上塗り塗料を提供することを課題とする。本発明は、また、耐候性、耐水性、さらに機械的安定性にも優れた塗膜を形成するトップコート用樹脂エマルションおよび当該トップコート用樹脂エマルションを含有する上塗り塗料を提供することを課題とする。30

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明は、

(1)エマルション粒子を含有しており、シーラー処理が施された建築物の外装またはシーラー処理が施された建材の表面に塗装されるトップコート用樹脂エマルションであって、

前記エマルション粒子が単量体成分を乳化重合させてなるエマルション粒子であり。40

前記単量体成分が当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有し、当該単量体成分全体における当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との質量比（単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤／単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤）が2/1～9/1であり、当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤がポリオキシアルキレン多環フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩であり。

前記エマルション粒子が複数層を有し、前記複数層のうち最外層を構成する樹脂の原料が前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有し、当該最外層を構成する樹脂のガラス転移温50

度が - 40 ~ 50 であることを特徴とするトップコート用樹脂エマルション、

(2) 前記単量体成分がスチレンを含有する前記(1)に記載のトップコート用樹脂エマルション、

(3) 前記最外層を構成する樹脂のガラス転移温度が - 40 ~ 45 である前記(1)または(2)に記載のトップコート用樹脂エマルション、

(4) 前記最外層を構成する樹脂の原料として用いられる単量体成分がメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミドおよび4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンからなる単量体成分であるか、またはメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸および2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールからなる単量体成分である前記(1)~(3)のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルション、10

(5) 前記(1)~(4)のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルションを含有してなる塗料用樹脂組成物、

(6) 前記(5)に記載の塗料用樹脂組成物を含有してなるトップコート、

(7) エマルション粒子を含有してなり、シーラー処理が施された建築物の外装またはシーラー処理が施された建材の表面に塗装されるトップコート用樹脂エマルションを製造する方法であって、20

単量体成分を乳化重合させて前記エマルション粒子を調製する際に、前記単量体成分として当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有する単量体成分を用い、当該単量体成分全体における当該単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との質量比(単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤 / 単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤)を2/1~9/1に調整し、当該単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤としてポリオキシアルキレン多環フェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩を用い、

前記エマルション粒子を複数層で形成させ、前記複数層のうち最外層を構成する樹脂の原料に前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤とを含有させ、当該最外層を構成する樹脂のガラス転移温度を - 40 ~ 50 に調整することを特徴とするトップコート用樹脂エマルションの製造方法、30

(8) 前記単量体成分がスチレンを含有する前記(7)に記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法、

(9) 前記最外層を構成する樹脂のガラス転移温度が - 40 ~ 45 である前記(7)または(8)に記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法、および

(10) 前記最外層を構成する樹脂の原料として用いられる単量体成分がメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミドおよび4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンからなる単量体成分であるか、またはメチルメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸および2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールからなる単量体成分である前記(7)~(9)のいずれかに記載のトップコート用樹脂エマルションの製造方法40

に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の塗料用樹脂組成物は、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成するという優れた効果を奏する。本発明のトップコート用樹脂エマルションは、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成するという優れた効果を50

奏する。本発明の上塗り塗料は、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成するという優れた効果を奏する。本発明のトップコート用樹脂エマルションの製造方法によれば、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の塗料用樹脂組成物は、前記したように、単量体成分を乳化重合させてなる樹脂エマルションを含有する塗料用樹脂組成物であり、前記単量体成分を乳化重合させる際に複数の乳化剤が用いられていることを特徴とする。また、本発明のトップコート用樹脂エマルション（以下、単に樹脂エマルションともいう）は、前記したように、単量体成分を乳化重合させてなるエマルション粒子を含有する樹脂エマルションであり、前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の存在下で前記単量体成分が乳化重合されていることを特徴とする。本発明によれば、単量体成分を乳化重合させる際に複数の乳化剤、特に、前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の存在下で前記単量体成分が乳化重合されているので、耐候性および耐水性に優れるのみならず、機械的安定性にも優れた塗膜を形成するという優れた効果が奏される。

【0010】

本発明の樹脂エマルションは、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の存在下で単量体成分を乳化重合させることにより、調製することができる。

【0011】

本発明の樹脂エマルションに含まれているエマルション粒子は、1層のみで構成されていてもよく、複数層で構成されていてもよい。エマルション粒子が複数層で構成されている場合、その層の数は、好ましくは2～5層であり、より好ましくは2～4層である。

【0012】

樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子が複数層で形成されている場合、当該複数層のうち最外層が、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との存在下で単量体成分を乳化重合させることによって形成されていることが、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から好ましい。したがって、エマルション粒子が複数層で形成されている場合、前記複数層のうち最外層のみが、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との存在下で単量体成分を乳化重合させることによって形成されていることが、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から好ましい。

【0013】

単量体成分としては、単官能単量体および多官能単量体があるが、本発明は、これらをいずれも用いることができる。単官能単量体および多官能単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。

【0014】

単官能単量体としては、例えば、エチレン性不飽和二重結合含有単量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0015】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を意味する。

【0016】

エチレン性不飽和二重結合含有単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、

10

20

30

40

50

アルキル(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレート、ピペリジン基含有单量体、オキソ基含有单量体、フッ素原子含有单量体、窒素原子含有单量体、エポキシ基含有单量体、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、シラン基含有单量体、カルボニル基含有单量体、アジリジニル基含有单量体、スチレン系单量体、アラルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのエチレン性不飽和二重結合含有单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0017】

カルボキシル基含有单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、ビニル安息香酸などのカルボキシル基含有脂肪族系单量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのカルボキシル基含有单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのカルボキシル基含有单量体のなかでは、エマルジョン粒子の分散安定性を向上させる観点から、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましい。

#### 【0018】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、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、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(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、sec-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどのエステル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルキル(メタ)アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0019】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのエステル基の炭素数が1~18の水酸基含有(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの水酸基含有(メタ)アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0020】

ピペリジン基含有单量体としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイル-1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-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-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-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-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキ

10

20

30

40

50

シ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのピペリジン基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0021】

オキソ基含有単量体としては、例えば、エチレングリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールメトキシ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールメトキシ(メタ)アクリレートなどの(ジ)エチレングリコール(メトキシ)(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのオキソ基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

#### 【0022】

フッ素原子含有単量体としては、例えば、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレートなどのエステル基の炭素数が2~6のフッ素原子含有アルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのフッ素原子含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0023】

窒素原子含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチル(メタ)アクリルアミド、N-モノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、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、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド化合物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの窒素原子含有(メタ)アクリレート化合物、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの窒素原子含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

20

#### 【0024】

エポキシ基含有単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのエポキシ基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

30

#### 【0025】

アルコキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシブチル(メタ)アクリレート、エトキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシ(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルコキシアルキル(メタ)アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

40

#### 【0026】

シラン基含有単量体としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、- (メタ)アクリロイルオキシブロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、- (メタ)アクリロイルオキシブロピルヒドロキシシラン、- (メタ)アクリロイルオキシブロピルメチルヒドロキシシランなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのシラン基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0027】

カルボニル基含有単量体としては、例えば、アクリレイン、ホウミルスチロール、ビニ

50

ルエチルケトン、(メタ)アクリルオキシアルキルプロペナー、アセトニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール-1,4-アクリレートアセチルアセテート、2-(アセトアセトキシ)エチル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。これらのカルボニル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0028】

アジリジニル基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸2-アジリジニルエチルなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。これらのアジリジニル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。10

#### 【0029】

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t e r t*-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。これらのスチレン系単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。スチレン系単量体は、ベンゼン環にメチル基、*t e r t*-ブチル基などのアルキル基、ニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシリル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子などの官能基が存在していてもよい。スチレン系単量体のなかでは、塗膜の耐水性を高める観点から、スチレンが好ましい。20

#### 【0030】

アラルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、メチルベンジル(メタ)アクリレート、ナフチルメチル(メタ)アクリレートなどの炭素数が7~18のアラルキル基を有するアラルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。これらのアラルキル(メタ)アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0031】

好適な単官能単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、アルキル(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレート、ピペリジン基含有単量体、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体、スチレン系単量体などが挙げられ、これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。30

#### 【0032】

多官能単量体としては、例えば、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、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(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、エチレンオキシド変性1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの炭素数1~10の多価アルコールのジ(メタ)アクリレート；エチレンオキシドの付加モル数が2~50のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの付加モル数が2~50のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの炭素数2~4のアルキレンオキシド基の付加モル数が2~50であるアルキルジ(メタ)アクリレート；エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレートなどの炭素数1~10の多価アルコールのトリ(メタ)アクリレート；ペンタ40

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テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのテトラ(メタ)アクリレート；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(モノヒドロキシ)ペンタ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのペンタ(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの炭素数1～10の多価アルコールのヘキサ(メタ)アクリレート；ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2-(2'-ビニルオキシエトキシエチル)(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有(メタ)アクリレート；ウレタン(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの多官能单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。  
10。

### 【0033】

多官能单量体のなかでは、塗膜硬度と成膜性とを両立させる観点から、水酸基を2個有するアルキル基の炭素数が4～8のアルキルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドの付加モル数が2～50のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシドの付加モル数が2～50のポリブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、多価アルコールのトリ(メタ)アクリレート、多価アルコールのテトラ(メタ)アクリレート、多価アルコールのペンタ(メタ)アクリレートおよび多価アルコールのヘキサ(メタ)アクリレートが好ましく、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシドの付加モル数が2～50のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートがより好ましい。  
20

### 【0034】

また、本発明においては、エマルション粒子に紫外線吸収性を付与する観点から、本発明の目的が阻害されない範囲内で、紫外線吸収性单量体を单量体成分に含有させてもよい。  
。

### 【0035】

紫外線吸収性单量体としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性单量体、ベンゾフェノン系紫外線吸収性单量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの紫外線吸収性单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。  
30

### 【0036】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性单量体としては、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシメチルフェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルアミノメチル-5'-tert-オクチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-  
40

40

50

50

5 - シアノ - 2 H - ベンゾトリニアゾール、2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニル ] - 5 - t e r t - ブチル - 2 H - ベンゾトリニアゾール、2 - [ 2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - ( - (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) - 3 ' - t e r t - ブチルフェニル ] - 4 - t e r t - ブチル - 2 H - ベンゾトリニアゾールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのベンゾトリニアゾール系紫外線吸収性単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 7 】

ベンゾフェノン系紫外線吸収性単量体としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - (メタ) アクリロイルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - [ 2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイルオキシ ] プロポキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - [ 2 - (メタ) アクリロイルオキシ ] エトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - [ 3 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ ] ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 3 - t e r t - ブチル - 4 - [ 2 - (メタ) アクリロイルオキシ ] プトキシベンゾフェノンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのベンゾフェノン系紫外線吸収性単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 8 】

単量体成分を乳化重合させる方法としては、例えば、メタノールなどの低級アルコールなどの水溶性有機溶媒と水とを含む水性媒体、水などの媒体中に乳化剤を溶解させ、攪拌下で単量体成分および重合開始剤を滴下させる方法、乳化剤および水を用いてあらかじめ乳化させておいた単量体成分を水または水性媒体中に滴下させる方法などが挙げられるが、本発明は、かかる方法のみに限定されるものではない。なお、媒体の量は、得られる樹脂エマルションに含まれる不揮発分量を考慮して適宜設定すればよい。媒体は、あらかじめ反応容器に仕込んでおいてもよく、あるいはプレエマルションとして使用してもよい。また、媒体は、必要により、単量体成分を乳化重合させ、樹脂エマルションを製造しているときに用いてもよい。

#### 【 0 0 3 9 】

単量体成分を乳化重合させる際には、単量体成分、乳化剤および媒体を混合した後に乳化重合を行なってもよく、単量体成分、乳化剤および媒体を攪拌することによって乳化させ、プレエマルションを調製した後に乳化重合を行なってもよく、あるいは単量体成分、乳化剤および媒体のうちの少なくとも1種類とその残部のプレエマルションとを混合して乳化重合を行なってもよい。単量体成分、乳化剤および媒体は、それぞれ一括添加してもよく、分割添加してもよく、あるいは連続滴下してもよい。

#### 【 0 0 4 0 】

前記で得られた樹脂エマルションに含まれているエマルション粒子上に外層を形成させる場合には、前記樹脂エマルション中で前記と同様にして単量体成分を乳化重合させることにより、前記エマルション粒子上に外層を形成させることができる。また、前記外層が形成されたエマルション粒子上にさらに外層を形成させる場合には、前記と同様にして樹脂エマルション中で単量体成分を乳化重合させることにより、前記エマルション粒子上にさらに外層を形成させることができる。このように多段乳化重合法により、多層構造を有するエマルション粒子を含有する樹脂エマルションを調製することができる。

#### 【 0 0 4 1 】

なお、多層構造を有するエマルション粒子を調製する際、前記内層を形成する乳化重合を行なう前に1段または複数段の乳化重合を行なってもよく、前記内層を形成する乳化重合と前記中間層を形成する乳化重合との間に1段または複数段の乳化重合を行なってもよい。また、前記中間層を形成する乳化重合と前記外層を形成する乳化重合との間に1段または複数段の乳化重合を行なってもよい。さらに、前記外層を形成する乳化重合の後に1段または複数段の乳化重合を行なってもよい。

#### 【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

本発明においては、前記したように、単量体成分を乳化重合させる際に複数の乳化剤、特に、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の存在下で単量体成分を乳化重合させる点に、本発明の特徴の1つがある。本発明では、このように、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の存在下で単量体成分を乳化重合させるという操作が採られているので、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する樹脂エマルションおよび当該樹脂エマルションを含有する塗料用樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0043】

なお、樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子が複数層で形成されている場合、当該複数層のうち最外層を、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との存在下で単量体成分を乳化重合させることによって形成させることができ、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から好ましい。

10

#### 【0044】

前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤は、単量体成分に対する反応性がある基を有するアニオン性乳化剤を意味する。

#### 【0045】

前記単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤としては、例えば、プロペニル-アルキルスルホコハク酸エステル塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンホスフォネート塩〔例えば、三洋化成工業(株)製、商品名：エレミノールRS-30など〕、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スルホネート塩〔例えば、第一工業製薬(株)製、商品名：アクアロンHS-10など〕、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のスルホネート塩〔例えば、第一工業製薬(株)製、商品名：アクアロンKH-10など〕、アリルオキシメチル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のスルホネート塩〔例えば、(株)ADEKA製、商品名：アデカリーソープSE-10など〕、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン硫酸エステル塩〔例えば、(株)ADEKA製、商品名：アデカリーソープSR-10、SR-30など〕、ビス(ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル)メタクリレート化スルホネート塩〔例えば、日本乳化剤(株)製、商品名：アントックスMS-60など〕などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

20

#### 【0046】

前記単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤は、単量体成分に対する反応性がある基を有しないアニオン性乳化剤を意味する。

#### 【0047】

単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤としては、例えば、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルサルフェートなどのアルキルサルフェート塩；アンモニウムドデシルスルホネート、ナトリウムドデシルスルホネート、ナトリウムアルキルジフェニルエーテルジスルホネートなどのアルキルスルホネート塩；アンモニウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムドデシルナフタレンスルホネートなどのアルキルアリールスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩；ジアルキルスルホコハク酸塩；アリールスルホン酸-ホルマリン縮合物；アンモニウムラウリレート、ナトリウムステアリレートなどの脂肪酸塩；ビス(ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル)メタクリレートスルホネート塩、プロペニル-アルキルスルホコハク酸エステル塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンホスフォネート塩、アリルオキシメチルアルキルオキシポリ

30

40

50

オキシエチレンのスルホネート塩などのアリル基を有する硫酸エステルまたはその塩；アリルオキシメチルアルコキシエチルポリオキシエチレンの硫酸エステル塩、ポリオキシアリキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0048】

単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との質量比（単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤／単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤）は、耐水性を向上させる観点から、好ましくは0.5/1以上、より好ましくは1/1以上、さらに好ましくは2/1以上であり、耐候性および機械的安定性を向上させる観点から、好ましくは9/1以下、より好ましくは8/1以下、さらに好ましくは7/1以下である。したがって、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する樹脂エマルションを得る観点から、前記質量比は、好ましくは0.5/1～9/1、より好ましくは1/1～8/1、さらに好ましくは2/1～7/1である。

10

#### 【0049】

単量体成分100質量部あたりの単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との合計量は、耐候性および機械的安定性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、耐水性を向上させる観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下、特に好ましくは3質量部以下である。

20

#### 【0050】

なお、本発明においては、本発明の目的が阻害されない範囲内で、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤以外の他の乳化剤を用いてもよい。他の乳化剤としては、例えば、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、高分子乳化剤などが挙げられ、これらの乳化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0051】

単量体成分を乳化重合させる際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、例えば、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-ジメチルバレオニトリル)、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ハイドロクロライド、4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)などのアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化アンモニウムなどの過酸化物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

30

#### 【0052】

単量体成分100質量部あたりの重合開始剤の量は、重合速度を高め、未反応の単量体成分の残存量を低減させる観点から、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、耐水性を向上させる観点から、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

40

#### 【0053】

重合開始剤の添加方法は、特に限定されない。その添加方法としては、例えば、一括仕込み、分割仕込み、連続滴下などが挙げられる。また、重合反応の終了時期を早める観点から、単量体成分を反応系内に添加する終了前またはその終了後に、重合開始剤の一部を添加してもよい。

#### 【0054】

なお、重合開始剤の分解を促進するために、例えば、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤、硫酸第一鉄などの遷移金属塩などの重合開始剤の分解剤を反応系内に適量で添加して

50

もよい。

**【0055】**

また、エマルジョン粒子の重量平均分子量を調整するために、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、例えば、チオグリコール酸 2 - エチルヘキシル、*t* - *t* - ドデシルメルカプタン、*n* - オクチルメルカプタン、*n* - ドデシルメルカプタン、メルカブト酢酸、メルカブトプロピオン酸、2 - メルカブトエタノール、*-* - メチルスチレン、*-* - メチルスチレンダイマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの連鎖移動剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。単量体成分 100 質量部あたりの連鎖移動剤の量は、エマルジョン粒子の重量平均分子量を適切に調整する観点から、0.01 ~ 10 質量部であることが好ましい。10

**【0056】**

また、反応系内には、必要により、pH 緩衝剤、キレート剤、造膜助剤などの添加剤を添加してもよい。添加剤の量は、その種類によって異なるので一概には決定することができない。通常、単量体成分 100 質量部あたりの添加剤の量は、好ましくは 0.01 ~ 5 質量部程度、より好ましくは 0.1 ~ 3 質量部程度である。

**【0057】**

単量体成分を乳化重合させる際の雰囲気は、特に限定されないが、重合開始剤の効率を高める観点から、窒素ガスなどの不活性ガスであることが好ましい。

**【0058】**

単量体成分を乳化重合させる際の重合温度は、特に限定がないが、通常、好ましくは 50 ~ 100 、より好ましくは 60 ~ 95 である。重合温度は、一定であってもよく、重合反応の途中で変化させてもよい。20

**【0059】**

単量体成分を乳化重合させる重合時間は、特に限定がなく、重合反応の進行状況に応じて適宜設定すればよいが、通常、2 ~ 9 時間程度である。

**【0060】**

なお、単量体成分を乳化重合させるとき、得られる重合体が有する酸性基の一部または全部が中和剤で中和されるようにしてもよい。中和剤は、最終段で単量体成分を添加した後に使用してもよく、例えば、1段目の重合反応と2段目の重合反応との間に使用してもよく、初期の乳化重合反応の終了時に使用してもよい。30

**【0061】**

中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸化物；アンモニア、モノメチルアミンなどの有機アミンなどのアルカリ性物質が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの中和剤のなかでは、耐水性を向上させる観点から、アンモニアなどの揮発性を有するアルカリ性物質が好ましく、エマルジョン粒子の貯蔵安定性を向上させる観点から、炭酸水素ナトリウムが好ましい。中和剤は、例えば、水溶液として用いることができる。

**【0062】**

また、単量体成分を乳化重合させるとき、耐水性を向上させる観点から、シランカップリング剤を適量で用いてもよい。シランカップリング剤としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基などの重合性不飽和結合を有するシランカップリング剤などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。なお、「(メタ)アクリロイル」は「アクリロイル」または「メタクリロイル」を意味する。40

**【0063】**

以上のようにして単量体成分を乳化重合させることにより、樹脂エマルジョンが得られる。

**【0064】**

10

20

30

40

50

樹脂エマルションに含まれているエマルション粒子を構成する重合体の重量平均分子量は、耐水性および耐候性を向上させる観点から、好ましくは10万以上、より好ましくは30万以上、さらに好ましくは55万以上、特に好ましくは60万以上である。重合体の重量平均分子量の上限値は、成膜性および耐水性を向上させる観点から、好ましくは500万以下である。

#### 【0065】

なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーキュロマトグラフィー〔東ソー(株)製、品番: HLC-8120GPC、カラム: TSKgel G-5000HXLとTSKgel GMHXL-Lとを直列に使用〕を用いて測定された重量平均分子量(ポリスチレン換算)を意味する。

10

#### 【0066】

前記で得られたエマルション粒子上に外層を形成させる場合には、前記樹脂エマルションを製造する際の重合反応率が90%以上、好ましくは95%以上に到達した後に外層を構成する単量体成分を乳化重合させることができ、エマルション粒子内で層分離構造を形成させる観点から好ましい。

#### 【0067】

なお、エマルション粒子の内層を形成させた後、外層を形成させる前に、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる層が形成されていてもよい。したがって、本発明の樹脂エマルションを製造する際には、エマルション粒子の内層を形成させた後、外層を形成させる前に、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる層を形成させててもよい。

20

#### 【0068】

外層を構成するために用いられる単量体成分は、前記樹脂エマルションの原料として用いられる単量体成分と同様であればよい。また、外層を形成させる際の乳化重合の方法および重合条件は、前記樹脂エマルションを製造する際の方法および重合条件と同様であればよい。

#### 【0069】

樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子が複数層で形成されている場合において、当該複数層のうち最外層を形成する際には、前記したように、当該最外層を、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤と単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤との存在下で単量体成分を乳化重合させることによって形成せることができる。耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から好ましい。この場合、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤および単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤の種類、両者の質量比、単量体成分質量部あたりの両者の合計量などは、前記と同様であればよい。

30

#### 【0070】

以上のようにして内層および外層を有するエマルション粒子を得ることができる。なお、外層の表面上には、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる表面層がさらに形成されていてもよい。

#### 【0071】

外層を形成する重合体の重量平均分子量は、耐水性および耐候性を向上させる観点から、好ましくは1万以上、より好ましくは10万以上、さらに好ましくは30万以上、特に好ましくは50万以上であり、成膜性および耐水性を向上させる観点から、好ましくは500万以下である。

40

#### 【0072】

エマルション粒子が1層で構成されている場合には、当該エマルション粒子を構成する重合体、またエマルション粒子が複数層で構成されている場合には、最外層を構成する重合体のガラス転移温度は、成膜性を向上させる観点から、好ましくは50℃以下、より好ましくは45℃以下、さらに好ましくは40℃以下であり、耐ブロッキング性を向上させる観点から、好ましくは-40℃以上、より好ましくは-25℃以上、さらに好ましくは

50

- 10 以上である。重合体のガラス転移温度は、単量体成分に使用される単量体の組成を調整することにより、容易に調節することができる。

#### 【0073】

なお、本明細書において、重合体のガラス転移温度は、当該重合体を構成する単量体成分に使用されている単量体の単独重合体のガラス転移温度を用いて、式：

$$1 / T_g = (W_m / T_{gm}) / 100$$

[式中、 $W_m$  は重合体を構成する単量体成分における単量体  $m$  の含有率（質量%）、 $T_{gm}$  は単量体  $m$  の単独重合体のガラス転移温度（絶対温度：K）を示す]

で表されるフォックス（Fox）の式に基づいて求められた温度を意味する。

#### 【0074】

重合体のガラス転移温度は、例えば、アクリル酸の単独重合体では 95 、メタクリル酸の単独重合体では 130 、メチルメタクリレートの単独重合体では 105 、シクロヘキシリルメタクリレートの単独重合体では 83 、2-エチルヘキシリルアクリレートの単独重合体では -70 、ステレンの単独重合体では 100 、アクリルアミドの単独重合体では 165 、4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンの単独重合体では 130 、2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾールの単独重合体では 100 である。

#### 【0075】

重合体のガラス転移温度は、前記フォックス（Fox）の式に基づいて求められた値であるが、重合体のガラス転移温度の実測値は、前記フォックス（Fox）の式に基づいて求められた値と同じであることが好ましい。重合体のガラス転移温度の実測値は、例えば、その示差走査熱量の測定によって求めることができる。

#### 【0076】

本明細書においては、（メタ）アクリル系粘着性樹脂のガラス転移温度は、特に断りがない限り、前記式に基づいて求められたガラス転移温度を意味する。なお、特殊単量体、多官能単量体などのようにガラス転移温度が不明の単量体については、単量体成分における当該ガラス転移温度が不明の単量体の合計量が 10 質量% 以下である場合には、ガラス転移温度が判明している単量体のみを用いてガラス転移温度が求められる。単量体成分におけるガラス転移温度が不明の単量体の合計量が 10 質量% を超える場合には、（メタ）アクリル系粘着性樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量分析（DSC）、示差熱量分析（DTA）、熱機械分析（TMA）などによって求められる。

#### 【0077】

示差走査熱量の測定装置としては、例えば、セイコーインスツル（株）製、品番： DSC 220C などが挙げられる。また、示差走査熱量を測定する際、示差走査熱量（DSC）曲線を描画する方法、示差走査熱量（DSC）曲線から一次微分曲線を得る方法、スムージング処理を行なう方法、目的のピーク温度を求める方法などには特に限定がない。例えば、前記測定装置を用いた場合には、当該測定装置を用いることによって得られたデータから作図すればよい。その際、数学的処理を行なうことができる解析ソフトウェアを用いることができる。当該解析ソフトウェアとしては、例えば、解析ソフトウェア〔セイコーインスツル（株）製、品番： EXSTAR 6000 〕などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。なお、このようにして求められたピーク温度には、上下 5 度程度の作図による誤差が含まれることがある。

#### 【0078】

エマルジョン粒子が 2 層で構成されている場合、内層を構成する重合体と外層を構成する重合体との質量比〔内層を構成する重合体 / 外層を構成する重合体〕は、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から、25 / 75 以上、好ましくは 35 / 65 以上であり、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れた塗膜を形成する観点から、75 / 25 以下、好ましくは 65 / 35 以下である。

#### 【0079】

エマルジョン粒子における内層を構成する重合体と外層を構成する重合体との合計含有

10

20

30

40

50

率は、機械的安定性を向上させる観点から、50質量%以上、好ましくは65質量%以上であり、エマルション粒子における内層を構成する重合体と外層を構成する重合体との合計含有率が多いほど好ましく、その上限値は100質量%である。

#### 【0080】

以上のようにしてエマルション粒子の内層を調製した後、当該内層上に外層を形成させることにより、内層および外層を有するエマルション粒子を含む樹脂エマルションが得られる。本発明の樹脂エマルションは、このようにして得られたエマルション粒子を含有するものであってもよい。

#### 【0081】

本発明の樹脂エマルションの最低造膜温度は、耐候性および耐水性を向上させる観点から、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは40以下である。また、本発明の樹脂エマルションの最低造膜温度の下限値は、耐水性および耐汚染性を向上させる観点から、好ましくは-5以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは10以上である。10

#### 【0082】

なお、本明細書において、樹脂エマルションの最低造膜温度は、熱勾配試験機の上に置いたガラス板上に樹脂エマルションを厚さが0.2mmとなるようにアプリケーターで塗工して乾燥させ、クラックが生じたときの温度を意味する。

#### 【0083】

本発明の樹脂エマルションにおける不揮発分量は、生産性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。20

#### 【0084】

なお、本明細書において、樹脂エマルションにおける不揮発分量は、樹脂エマルション1gを秤量し、熱風乾燥機で110の温度で1時間乾燥させ、得られた残渣を不揮発分とし、式：

$$\begin{aligned} & \text{〔樹脂エマルションにおける不揮発分量(質量%)〕} \\ & = (\text{〔残渣の質量〕} \div \text{〔樹脂エマルション1g〕}) \times 100 \end{aligned}$$

に基づいて求められた値を意味する。

#### 【0085】

エマルション粒子の平均粒子径は、エマルション粒子の貯蔵安定性を向上させる観点から、好ましくは30nm以上、より好ましくは50nm以上、さらに好ましくは70nm以上であり、耐候性および耐水性を向上させる観点から、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下である。30

#### 【0086】

なお、本明細書において、エマルション粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布測定器〔パーティクル・サイジング・システムズ(Particle Sizing Systems)社製、商品名：N I C O M P M o d e l 3 8 0〕を用いて測定された体積平均粒子径を意味する。

#### 【0087】

本発明の樹脂エマルションには、さらに架橋剤を含有させることにより、架橋性を付与することができる。架橋剤としては、常温で架橋反応を開始するものであってもよく、熱により架橋反応を開始するものであってもよい。本発明の樹脂エマルションに架橋剤を含有させることにより、耐候性および耐汚染性を向上させることができる。40

#### 【0088】

好適な架橋剤としては、例えば、オキサゾリン基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、アミノプラスチ樹脂などが挙げられる。これらの架橋剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの架橋剤のなかでは、本発明の樹脂エマルションの保存安定性を向上させる観点から、オキサゾリン基含有化合物が好ましい。

#### 【0089】

50

20

30

40

50

オキサゾリン基含有化合物は、オキサゾリン基を分子中に2個以上有する化合物である。オキサゾリン基含有化合物としては、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(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-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド、オキサゾリン環含有重合体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのオキサゾリン基含有化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。オキサゾリン基含有化合物のなかでは、反応性を向上させる観点から、水溶性のオキサゾリン基含有化合物が好ましく、水溶性のオキサゾリン環含有重合体がより好ましい。10

## 【0090】

オキサゾリン環含有重合体は、付加重合性オキサゾリンを必須成分として含み、必要に応じて付加重合性オキサゾリンと共重合可能な单量体を含む单量体成分を重合させることにより、容易に調製することができる。20

## 【0091】

付加重合性オキサゾリンとしては、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-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの付加重合性オキサゾリンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらの付加重合性オキサゾリンのなかでは、入手が容易であることから、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

## 【0092】

付加重合性オキサゾリンと共に重合可能な单量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(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、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(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、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、(メタ)アクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物、2-アミノエチル(メタ)アクリレートおよびその塩、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン変性物、(メタ)アクリル酸-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、(メタ)アクリル酸-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウムなどの(メタ)アクリル酸塩；(メタ)アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；エチレン、プロピレンなどの-オレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン含有、-不飽和脂肪族炭化水素化合物；スチレン、-メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなどの、-不飽和芳香族炭化水素化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの付加重合性オキサゾリンと共に重合可能な单量体は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。304050

**【0093】**

オキサゾリン基含有化合物は、例えば、(株)日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700、エポクロスK-2010、エポクロスK-2020、エポクロスK-2030などとして商業的に容易に入手することができる。これらのなかでは、反応性を向上させる観点から、(株)日本触媒製、商品名：エポクロスWS-500、エポクロスWS-700などの水溶性を有するオキサゾリン基含有化合物が好ましい。

**【0094】**

イソシアネート基含有化合物は、単量体成分として用いられる水酸基含有単量体が官能基として有する水酸基と反応し得るイソシアネート基を含有する化合物である。

10

**【0095】**

イソシアネート基含有化合物としては、例えば、水分散型(ブロック)ポリイソシアネートなどが挙げられる。なお、(ブロック)ポリイソシアネートとは、ポリイソシアネートおよび/またはブロックポリイソシアネートを意味する。

**【0096】**

水分散型ポリイソシアネートとしては、例えば、ポリエチレンオキシド鎖によって親水性が付与されたポリイソシアネートをアニオン性分散剤またはノニオン性分散剤で水に分散させたものなどが挙げられる。

**【0097】**

ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート；これらのジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ビューレット体、イソシアヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体(変性物)などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのポリイソシアネートは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

20

**【0098】**

水分散型ポリイソシアネートは、例えば、日本ポリウレタン工業(株)製、商品名：アクアネート100、アクアネート110、アクアネート200、アクアネート210など；住化バイエルウレタン(株)製、商品名：バイヒジュールTPLS-2032、SUB-イソシアネートL801など；三井武田ケミカル(株)製、商品名：タケネートWD-720、タケネートWD-725、タケネートWD-220など；大日精化工業(株)製、商品名：レザミンD-56などとして商業的に容易に入手することができる。

30

**【0099】**

水分散型ブロックポリイソシアネートは、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックさせたものである。ブロック化剤としては、例えば、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、-カプロラクタム、ブタノンオキシム、シクロヘキサンオキシム、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジメチルピラゾール、イミダゾールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのブロック化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのブロック化剤なかでは、160以下の温度、好ましくは150以下の温度で開裂するものが望ましい。好適なブロック化剤としては、例えば、ブタノンオキシム、シクロヘキサンオキシム、3,5-ジメチルピラゾールなどが挙げられる。これらのなかでは、ブタノンオキシムがより好ましい。

40

**【0100】**

水分散型ブロックポリイソシアネートは、例えば、三井武田ケミカル(株)製、商品名：タケネートWB-720、タケネートWB-730、タケネートWB-920など；住化バイエルウレタン(株)製、商品名：バイヒジュールBL116、バイヒジュールBL5140、バイヒジュールBL5235、バイヒジュールTPLS2186、デスマジュールVPLS2310などとして商業的に容易に入手することができる。

**【0101】**

50

アミノプラスチック樹脂は、メラミン、グアナミンなどのアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物であり、アミノ樹脂とも呼ばれている。

#### 【0102】

アミノプラスチック樹脂としては、例えば、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、完全アルキル型メチル化メラミン、完全アルキル型ブチル化メラミン、完全アルキル型イソブチル化メラミン、完全アルキル型混合エーテル化メラミン、メチロール基型メチル化メラミン、イミノ基型メチル化メラミン、メチロール基型混合エーテル化メラミン、イミノ基型混合エーテル化メラミンなどのメラミン樹脂；ブチル化ベンゾグアナミン、メチル／エチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、メチル／ブチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、ブチル化グリコールウリルなどのグアナミン樹脂などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアミノプラスチック樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0103】

アミノプラスチック樹脂は、例えば、三井サイテック（株）製、商品名：マイコート506、マイコート1128、サイメル232、サイメル235、サイメル254、サイメル303、サイメル325、サイメル370、サイメル771、サイメル1170などとして商業的に容易に入手することができる。

#### 【0104】

アミノプラスチック樹脂の量は、通常、エマルジョン粒子に含まれている重合体の固形分とアミノプラスチック樹脂の固形分との質量比〔重合体の固形分／アミノプラスチック樹脂の固形分〕が60／40～99／1となるように調整することが好ましい。

#### 【0105】

なお、本発明においては、前記した架橋剤以外にも、例えば、カルボジイミド化合物；ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、チタニウム化合物、アルミニウム化合物などに代表される多価金属化合物などの架橋剤を本発明の目的が阻害されない範囲内で用いることができる。

#### 【0106】

本発明の樹脂エマルジョンには、必要により、顔料を含有させることができる。顔料としては、有機顔料および無機顔料が挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0107】

有機顔料としては、例えば、ベンジジン、ハンザイエローなどのアゾ顔料、アゾメチン顔料、メチン顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニンブルーなどのフタロシアニン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イミノイソインドリン顔料、イミノイソインドリノン顔料、キナクリドンレッドやキナクリドンバイオレットなどのキナクリドン顔料、フラバントロン顔料、インダントロン顔料、アントラピリミジン顔料、カルバゾール顔料、モノアリーライドイエロー、ジアリーライドイエロー、ベンゾイミダゾロンイエロー、トリルオレンジ、ナフトールオレンジ、キノフタロン顔料などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの有機顔料は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0108】

無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、三酸化アンチモン、亜鉛華、リトポン、鉛白、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化クロムグリーン、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン赤、フェロシアン化第二鉄（ブルシアンブルー）、ウルトラマリン、クロム酸鉛などをはじめ、雲母（マイカ）、クレー、アルミニウム粉末、タルク、ケイ酸アルミニウムなどの扁平形状を有する顔料、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの体質顔料などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの無機顔料は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

**【0109】**

樹脂エマルションの不揮発分 100 質量部あたりの顔料の量は、本発明の樹脂エマルションから形成された塗膜の隠蔽性を向上させる観点から、好ましくは 50 質量部以上、より好ましくは 60 質量部以上であり、耐候性を向上させる観点から、好ましくは 190 質量部以下である。

**【0110】**

なお、本発明の樹脂エマルションには、本発明の目的が阻害されない範囲内で、前記樹脂エマルション以外の他の樹脂エマルションが含まれていてもよいが、その場合、樹脂エマルションに含まれているエマルション粒子全体の平均粒子径が前記範囲内となるように調整すればよい。

10

**【0111】**

また、本発明の樹脂エマルションには、本発明の目的が阻害されない範囲内で、例えば、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、充填剤、レベリング剤、分散剤、増粘剤、潤滑剤、可塑剤、安定剤、染料、酸化防止剤などの添加剤が適量で含まれていてもよい。

**【0112】**

本発明の樹脂エマルションは、それ単独で 1 層で塗工してもよく、2 層以上に重ね塗りすることによって塗工してもよい。2 層以上に重ね塗りすることによって塗工する場合、その一部の層のみが本発明の樹脂エマルションによって形成されてもよく、全部の層が本発明の樹脂エマルションで形成されてもよい。重ね塗りは、例えば、プライマー処理やシーラー処理などを施した被塗物に、第 1 層（例えば、下塗り層）用塗料を塗布して乾燥させた後、第 2 層（例えば、上塗り層）用塗料を上塗りし、乾燥させる方法などが挙げられるが、本発明は、かかる方法によって限定されるものではない。本発明の樹脂エマルションを塗布する方法としては、例えば、刷毛、バーコーター、アプリケーター、エアスプレー、エアレススプレー、ロールコーター、フローコーターなどを用いた塗布方法が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

20

**【0113】**

本発明の樹脂エマルションは、例えば、建築物の外装や窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り材（水性塗料）に好適に使用することができる。

**【0114】**

本発明の塗料用樹脂組成物は、前記樹脂エマルションを含有するものである。本発明の塗料用樹脂組成物は、前記樹脂エマルションそれ自体であってもよく、添加剤などを含有するものであってもよい。

30

**【0115】**

本発明の上塗り塗料は、例えば、前記塗料用樹脂組成物または前記樹脂エマルションと、成膜助剤、抑泡剤、顔料、増粘剤、艶消し剤などの 1 種類または 2 種類以上とを適宜混合することにより、容易に調製することができる。上塗り塗料としては、例えば、エナメル塗料、クリヤー塗料などが挙げられる。上塗り塗料は、基材のトップコートに好適に用いることができる。

**【0116】**

本発明の塗料用樹脂組成物、樹脂エマルションおよび上塗り塗料は、いずれも、例えば、建築物の外壁などに現場塗装する際に好適に使用することができるほか、窯業系建材などの無機質建材にも好適に使用することができる。窯業系建材としては、例えば、瓦、外壁材などが挙げられる。窯業系建材は、無機質硬化体の原料となる水硬性膠着材に無機充填剤、纖維質材料などを添加し、得られた混合物を成形し、得られた成形体を養生し、硬化させることによって得られる。建築物の外装を構成する無機質建材としては、例えば、フレキシブルボード、珪酸カルシウム板、石膏スラグパーライト板、木片セメント板、プレキャストコンクリート板、A L C 板、石膏ボードなどが挙げられる。

40

**【0117】**

なお、本発明の塗料用樹脂組成物、樹脂エマルションまたは上塗り塗料を建材の表面および裏面に塗布する際には、両面に塗膜を有する建材を効率よく製造する観点から、必要

50

により、当該建材を加熱しておいてもよい。本発明の塗料用樹脂組成物、樹脂エマルションまたは上塗り塗料を建材に塗布する際には、例えば、スプレー、ローラー、ハケ、コテなどを用いることができる。前記建材の表面には、所望の意匠を付与するために、上塗り材（水性塗料）が塗布されていてもよい。

#### 【実施例】

##### 【0118】

次に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りがない限り、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

##### 【0119】

10

#### 実施例1

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水479部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水455部、単量体成分に対する反応性を有するアニオニン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンKH-10〕の25%水溶液40部、単量体成分に対する非反応性を有するアニオニン性乳化剤〔日本乳化剤（株）製、商品名：ニューコール707SF〕の25%水溶液20部、メチルメタクリレート586部、シクロヘキシリメタクリレート100部、2-エチルヘキシリアルアクリレート200部、スチレン100部、アクリルアミド10部およびメタクリル酸4部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる76部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら70まで昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液30部を240分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

20

##### 【0120】

滴下終了後、フラスコの内容物を70で60分間維持し、25%アンモニア水を添加することによってpHを8に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300メッシュ（JISメッシュ、以下同じ）の金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は50%であった。

##### 【0121】

30

#### 実施例2

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水479部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水228部、単量体成分に対する反応性を有するアニオニン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンKH-10〕の25%水溶液30部、メチルメタクリレート293部、シクロヘキシリメタクリレート50部、2-エチルヘキシリアルアクリレート100部、スチレン50部、アクリルアミド5部およびメタクリル酸2部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる76部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら70まで昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

40

##### 【0122】

滴下終了後、フラスコの内容物を70で50分間維持し、25%アンモニア水6部をフラスコ内に添加し、フラスコの内容物を70で10分間維持し、引き続いで滴下ロートに脱イオン水228部、単量体成分に対する反応性を有するアニオニン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンKH-10〕の25%水溶液10部、単量体成分に対する非反応性を有するアニオニン性乳化剤〔日本乳化剤（株）製、商品名：ニューコール707SF〕の25%水溶液20部、メチルメタクリレート295部、シクロヘキシリメタクリレート50部、2-エチルヘキシリアルアクリレート100部、スチレン45部、アクリルアミド5部および4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルビ

50

ペリジン 5 部からなる 2 段目滴下用プレエマルションおよび 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 15 部を 120 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

#### 【0123】

滴下終了後、フラスコの内容物を 70 で 60 分間維持し、25 % アンモニア水を添加することによって pH を 8 に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300 メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は 50 % であった。

#### 【0124】

##### 実施例 3

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水 479 部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水 228 部、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン KH - 10〕の 25 % 水溶液 30 部、メチルメタクリレート 293 部、シクロヘキシリメタクリレート 50 部、2-エチルヘキシリアルアクリレート 100 部、スチレン 50 部、アクリルアミド 5 部およびメタクリル酸 2 部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の 5 % にあたる 76 部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 70 まで昇温し、5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 15 部を 120 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

10

#### 【0125】

滴下終了後、フラスコの内容物を 70 で 50 分間維持し、25 % アンモニア水 6 部をフラスコ内に添加し、フラスコの内容物を 70 で 10 分間維持し、引き続いて滴下ロートに脱イオン水 228 部、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン KH - 10〕の 25 % 水溶液 10 部、単量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤〔日本乳化剤（株）製、商品名：ニューコール 707SF〕の 25 % 水溶液 20 部、メチルメタクリレート 230 部、シクロヘキシリメタクリレート 150 部、2-エチルヘキシリアルアクリレート 100 部、アクリルアミド 5 部および 4-メタクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン 15 部からなる 2 段目滴下用プレエマルションおよび 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 15 部を 120 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

20

#### 【0126】

滴下終了後、フラスコの内容物を 70 で 60 分間維持し、25 % アンモニア水を添加することによって pH を 8 に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300 メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は 50 % であった。

30

#### 【0127】

##### 実施例 4

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水 479 部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水 228 部、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン KH - 10〕の 25 % 水溶液 30 部、メチルメタクリレート 293 部、シクロヘキシリメタクリレート 50 部、2-エチルヘキシリアルアクリレート 100 部、スチレン 50 部、アクリルアミド 5 部およびメタクリル酸 2 部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の 5 % にあたる 76 部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 70 まで昇温し、5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 15 部を 120 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

40

#### 【0128】

滴下終了後、フラスコの内容物を 70 で 50 分間維持し、25 % アンモニア水 6 部をフラスコ内に添加し、フラスコの内容物を 70 で 10 分間維持し、引き続いて滴下ロ-

50

トに脱イオン水 228 部、单量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬(株)製、商品名:アクアロン KH-10〕の25%水溶液10部、单量体成分に対する非反応性を有するアニオン性乳化剤〔日本乳化剤(株)製、商品名:ニューコール707SF〕の25%水溶液10部、メチルメタクリレート328部、シクロヘキシリメタクリレート50部、2-エチルヘキシリアルアクリレート100部、アクリルアミド5部、メタクリル酸2部および2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール15部からなる2段目滴下用プレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

## 【0129】

10

滴下終了後、フラスコの内容物を70で60分間維持し、25%アンモニア水を添加することによってpHを8に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は50%であった。

## 【0130】

## 比較例1

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水479部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水455部、单量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬(株)製、商品名:アクアロンKH-10〕の25%水溶液60部、メチルメタクリレート586部、シクロヘキシリメタクリレート100部、2-エチルヘキシリアルアクリレート200部、スチレン100部、アクリルアミド10部およびメタクリル酸4部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全单量体成分の総量の5%にあたる76部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら70まで昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液30部を240分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

20

## 【0131】

滴下終了後、フラスコの内容物を70で60分間維持し、25%アンモニア水を添加することによってpHを8に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300メッシュ( JIS メッシュ、以下同じ)の金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は50%であった。

30

## 【0132】

## 比較例2

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水479部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水455部、单量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬(株)製、商品名:アクアロンKH-10〕の25%水溶液40部、单量体成分に対する反応性を有するノニオン性乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名:アデカアソープER-20〕の25%水溶液20部、メチルメタクリレート586部、シクロヘキシリメタクリレート100部、2-エチルヘキシリアルアクリレート200部、スチレン100部、アクリルアミド10部およびメタクリル酸4部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全单量体成分の総量の5%にあたる76部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら70まで昇温し、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液30部を240分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

40

## 【0133】

滴下終了後、フラスコの内容物を70で60分間維持し、25%アンモニア水を添加することによってpHを8に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300メッシュ( JIS メッシュ、以下同じ)の金網で濾過することにより、樹脂

50

エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は 50 % であった。

#### 【 0 1 3 4 】

##### 比較例 3

滴下ロート、攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水 479 部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水 455 部、単量体成分に対する反応性を有するアニオン性乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン KH-10〕の 25 % 水溶液 40 部、単量体成分に対する非反応性を有するノニオン性乳化剤〔三洋化成工業（株）製、商品名：ノニポール 200〕の 25 % 水溶液 20 部、メチルメタクリレート 586 部、シクロヘキシリメタクリレート 100 部、2-エチルヘキシリアルアクリレート 200 部、スチレン 100 部、アクリルアミド 10 部およびメタクリル酸 4 部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の 5 % にあたる 76 部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら 70 ℃ まで昇温し、5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部を 240 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。  
10

#### 【 0 1 3 5 】

滴下終了後、フラスコの内容物を 70 ℃ で 60 分間維持し、25 % アンモニア水を添加することによって pH を 8 に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、300 メッシュ（JIS メッシュ、以下同じ）の金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は 50 % であった。  
20

#### 【 0 1 3 6 】

次に、各実施例または各比較例で得られた樹脂エマルションを用いて以下の物性を調べた。その結果を表 1 に示す。なお、物性において × の評価が 1 つでもあるものは、不合格であると判定される。

#### 【 0 1 3 7 】

##### ( 1 ) 耐候性

各実施例または各比較例で得られた樹脂エマルション 100 部に成膜助剤として 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔チッソ（株）製、品番：CS-12〕15 部を添加し、ホモディスパーで回転速度 1500 min<sup>-1</sup> にて 10 分間攪拌した後、白色ペースト 30 部および消泡剤〔サンノプロ（株）製、商品名：ノプロ 8034L〕0.5 部を添加し、クレーブス単位粘度計（ブルックフィールド社製、品番：KU-1）を用いて 25 ℃ で測定したときの粘度が 80 KU になるように増粘剤〔（株）日本触媒製、商品名：アクリセット WR-503A〕を添加し、その状態で 30 分間攪拌することにより、試料を調製した。  
30

#### 【 0 1 3 8 】

なお、白色ペーストは、脱イオン水 210 部、分散剤〔花王（株）製、商品名：デモール E P〕60 部、分散剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ディスコート N-14〕50 部、湿潤剤〔花王（株）製、商品名：エマルゲン LS-106〕10 部、プロピレングリコール 60 部、酸化チタン〔石原産業（株）製、品番：CR-95〕1000 部およびガラスピーズ（直径：1 mm）200 部をホモディスパーで回転速度 3000 min<sup>-1</sup> にて 60 分間分散させることによって調製した。  
40

#### 【 0 1 3 9 】

スレート板〔日本テストパネル（株）製、縦：70 mm、横：150 mm、厚さ：6 mm〕にシーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：EX シーラー〕をエアスプレーで 150 g / m<sup>2</sup> の塗布量で均一に塗布し、23 ℃ で 1 週間乾燥させた。

#### 【 0 1 4 0 】

次に、前記で得られた試料を 10 ml アプリケーターでスレート板に塗布し、23 ℃ にて 1 週間乾燥させた後、当該試料が塗布されたスレート板の側面および背面をアルミニ  
50

ウムテープでシールし、試料が塗布された面の60°鏡面光沢を光沢計〔日本電色工業(株)製、品番: V G 2 0 0 0 〕で測定し、さらに以下の条件にて1000時間耐候性試験を行ない、前記光沢計で当該スレート板の塗装面の光沢を測定し、式:

【光沢保持率(%)】

= [ [耐候性試験後の光沢] ÷ [耐候性試験前の光沢] ] × 100  
に基づいて求め、以下の評価基準に基づいて耐候性を評価した。

【0141】

〔耐候性試験の試験条件〕

- ・試験機: メタルウェザー〔ダイプラ・ワインテス(株)製、品番: K U - R 4 〕
- ・照射: 気温65°で相対湿度50%の雰囲気で4時間照射(照射強度: 80 mW/cm<sup>2</sup>)
- ・湿潤: 気温35°で相対湿度98%の雰囲気で4時間
- ・シャワー: 湿潤前後に各30秒間

【0142】

〔評価基準〕

- : 光沢保持率が85%以上
- : 光沢保持率が70%以上85%未満
- : 光沢保持率が60%以上70%未満
- ×: 光沢保持率が60%未満

【0143】

(2) 耐水性

各実施例または各比較例で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔チッソ(株)製、品番: C S - 1 2 〕15部を添加した後、消泡剤〔サンノブコ(株)製、商品名: ノブコ8034L〕0.5部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min<sup>-1</sup>にて30分間攪拌することにより、試料を調製した。

【0144】

次に、J I S K 6 7 1 7 (2006年)に準じ、メチルメタクリレートを押出成形によって成形することによって得られた黒色アクリル板〔日本テストパネル(株)製、縦: 75mm、横: 150mm、厚さ: 3mm〕に、前記で得られた試料を5mlアクリレーターで塗布し、100°の熱風乾燥機にて10分間乾燥させることによって試験板を作製した。

【0145】

前記で得られた試験板を23°にて24時間養生した後、その試験板のL値(L<sub>0</sub>)を色差計〔日本電色工業(株)製、商品名: 分光式色差計S E - 2 0 0 0 〕で測定し、さらにこの試験板を23°に温調された水中に24時間浸漬させた後、当該水中から引き上げ、キムタオル〔日本製紙クレシア(株)製〕で水分を拭き取り、1分間以内に前記色差計でL値(L<sub>1</sub>)を測定した。

【0146】

次に、L値の変化値(L)を式:

$$L = (L_1) - (L_0)$$

に基づいて求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

- : Lが2.0未満
- : Lが2.0以上4.0未満
- : Lが4.0以上6.0未満
- ×: Lが6.0以上

【0147】

(3) 機械的安定性

マーロン安定度試験機〔熊谷理機工業(株)製、No. 2312-I〕を用い、J I S

40

30

10

20

50

K 6 8 2 8 ( 1 9 9 6 年 ) に記載の「 5 . 8 機械的安定性」に準じて各実施例または各比較例で得られた樹脂エマルションの凝固率を測定し、以下の評価基準に基づいて機械的安定性を評価した。

**【 0 1 4 8 】**

なお、使用した樹脂エマルションの量は 5 0 g 、台ばかりの目盛は 1 0 k g 、円板回転数は 1 0 0 0 回 / 分、回転時間は 5 分間、測定温度は 2 5 ℃ とした。

**[ 評価基準 ]**

：樹脂固体分における試験後の凝固率が 0 . 0 5 % 未満

：樹脂固体分における試験後の凝固率が 0 . 0 5 % 以上 0 . 1 % 未満

：樹脂固体分における試験後の凝固率が 0 . 1 % 以上 0 . 2 % 未満

× : 樹脂固体分における試験後の凝固率が 0 . 2 % 以上

**【 0 1 4 9 】**

**( 4 ) 総合評価**

耐候性、耐水性および機械的安定性における評価において、× の評価を 0 点、○ の評価を 1 0 点、◎ の評価を 2 0 点、△ の評価を 3 0 点とし、各得点の合計点を総合評価の指標とした（最高得点： 9 0 点）。

**【 0 1 5 0 】**

**【表 1 】**

| 実施例・比較例<br>番号 | 樹脂エマルションの物性 |     |        |      |
|---------------|-------------|-----|--------|------|
|               | 耐候性         | 耐水性 | 機械的安定性 | 総合評価 |
| 実施例 1         | ○           | ○   | △      | 5 0  |
| 実施例 2         | ◎           | ○   | ○      | 7 0  |
| 実施例 3         | ◎           | ○   | ◎      | 8 0  |
| 実施例 4         | ○           | ◎   | ◎      | 8 0  |
| 比較例 1         | ×           | ○   | △      | 3 0  |
| 比較例 2         | ×           | ○   | △      | 3 0  |
| 比較例 3         | △           | ×   | △      | 2 0  |

**【 0 1 5 1 】**

表 1 に示された結果から、各実施例で得られた樹脂エマルションは、いずれも、耐候性、耐水性および機械的安定性に総合的に優れていることがわかる。

**【 産業上の利用可能性 】**

**【 0 1 5 2 】**

本発明の塗料用樹脂組成物および樹脂エマルションは、例えば、建築物の外装や窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り材（水性塗料）などに好適に使用することができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

合議体

審判長 蔵野 雅昭

審判官 門前 浩一

審判官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2010-106095(JP,A)

特開2010-143954(JP,A)

特開2002-161231(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-10/00

C09D 101/00-201/00