

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/064634 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/08 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08K 5/5435 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008546

(22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-187330 2017年9月28日(28.09.2017) JP

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条
東久保町55番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 圓田 安美 (**MARUTA Yasumi**);
〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町
55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
渡邊 聡哉(**WATANABE Toshiya**); 〒6008873 京
都府京都市下京区西七条東久保町55番地
第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** AQUEOUS RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水系樹脂組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: an aqueous resin composition which has excellent stor-
age stability and wherewith a coating having excellent durability can be produced; and a method for producing the aqueous
resin composition. The aqueous resin composition is characterized by comprising: an epoxysilane emulsion emulsified
into water by one or at least two selected from non-ionic surfactants and anionic surfactants; and a water dispersion of a
resin having a carboxyl group. The method for producing the aqueous resin composition is characterized by comprising:
a step of emulsifying an epoxysilane into water by one or at least two selected from non-ionic surfactants and anionic
surfactants; and a step of mixing the epoxysilane emulsion with the water dispersion of a resin having a carboxyl group.

(57) 要約: 保存安定性に優れ、さらに耐久性にすぐれた皮膜を供与することができる水系樹脂組
成物および水系樹脂組成物の製造方法を提供すること。非イオン界面活性剤およびアニオン性界
面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化されたエポキシシラン乳化体、および
カルボキシル基を有する樹脂の水分散体を含有することを特徴とする水系樹脂組成物、およびエ
ポキシシランを非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2
種以上で水中に乳化する工程、エポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体
を混合する工程、を有することを特徴とする水系樹脂組成物の製造方法。。

WO 2019/064634 A1

明 細 書

発明の名称：水系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水系樹脂組成物および水系樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境汚染や人体への影響等が考慮されるようになり、各種表面コーティング剤として溶剤系コーティング剤に代わり、水系コーティング剤を使用されるケースが多くなってきている。

[0003] このような水系コーティング剤として、（a）芳香族－アクリル系ポリマーと、（b）エポキシシランと、（c）C10－C20アルキル基及び2個～4個のエチレンオキシドの重合単位を含む非イオン性界面活性剤と、を含む水性組成物が開示されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2016－532769号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、カルボキシル基を有するポリマーとエポキシシランを含有する水系組成物においては、時間の経過と共にゲル化が進行するため、保存安定性が不十分であった（特許文献1）。

[0006] 本発明は、上記問題点に鑑みて為されたものであり、保存安定性に優れ、さらに耐久性にすぐれた皮膜を供与することができる水系樹脂組成物および水系樹脂組成物の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第一の実施形態としては、非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化されたエポキシシラン乳化体、およびカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を含有するこ

とを特徴とする水系樹脂組成物である。

[0008] 好ましい実施形態としては、上記非イオン界面活性剤のHLBが10以上20以下である。

[0009] 好ましい実施形態としては、上記非イオン界面活性剤が、炭素数10以上30以下の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選択された1種または2種以上を有するポリオキシアルキルエーテル、ならびに炭素数10以上30以下の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選択された1種または2種以上を有するポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルから選択された1種または2種以上である。

[0010] 好ましい実施形態としては、上記アニオン性界面活性剤が、芳香族炭化水素基を有する硫酸エステル塩、スルホン酸塩、スルホコハク酸塩及びリン酸エステル塩から選択された1種または2種以上である。

[0011] 好ましい実施形態としては、上記カルボキシル基を有する樹脂が、カルボキシル基を有するポリウレタンである。

[0012] 他の実施形態としては、エポキシシランを非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化する工程、エポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程、を有する水系樹脂組成物の製造方法である。

[0013] 好ましい実施形態としては、上記エポキシシラン乳化体と、カルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程の後、さらに非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上を混合する工程、を有する水系樹脂組成物の製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明の水系樹脂組成物は、保存安定性に優れ、さらに耐久性にすぐれた皮膜を供与することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の水系樹脂組成物は、非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化されたエポキシシラン

乳化体、およびカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を含有するものである。

[0016] 上記非イオン界面活性剤としては特に限定するものではないが、アルキレンオキサイド付加型非イオン界面活性剤および、多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。

[0017] アルキレンオキサイド付加型非イオン界面活性剤は、高級アルコール、高級脂肪酸またはアルキルアミン等に直接アルキレンオキサイドを付加させるか、グリコール類にアルキレンオキサイドを付加させて得られるポリアルキレングリコール類に高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にアルキレンオキサイドを付加させるか、高級脂肪酸アミドにアルキレンオキサイドを付加させることにより得られる。

[0018] アルキレンオキサイドとしては、たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよびブチレンオキサイドが挙げられる。

[0019] アルキレンオキサイド付加型非イオン界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、オクチルアルコールエチレンオキサイド付加物、ドデシルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドブロック付加物など）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（例えば、ステアリル酸エチレンオキサイド付加物、ラウリル酸エチレンオキサイド付加物など）；ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールのラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのステアリン酸ジエステルなど）；ポリオキシアルキレンフェニルエーテル（例えば、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドブロック付加物、オクチルフェノールエチレンオキサイド付加物、

ビスフェノール A ・ エチレンオキサイド付加物、ジノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、スチレン化フェノールエチレンオキサイド付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよび（例えば、ラウリルアミンエチレンオキサイド付加物，ステアリルアミンエチレンオキサイド付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアルカノールアミド（例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキサイド付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキサイド付加物など）が挙げられる。

[0020] これらのうち、炭素数 10 以上 30 以下の高級アルコールにエチレンオキサイドが付加したオキシアルキレンアルキルエーテル、（ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物）、炭素数 10 以上 30 以下のアルキルフェノールにエチレンオキサイドが付加したポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルが水系樹脂組成物の保存安定性の点で好ましい。

[0021] 多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

[0022] 多価アルコール脂肪酸エステルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレート、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。

[0023] 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、エチレングリコールモノオレートエチレンオキサイド付加物、エチレングリコールモノステアレートエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンモノステアレートエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドラン

ダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジラウレートエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

[0024] 多価アルコールアルキルエーテルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。

[0025] 多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ソルビタンモノステアリルエーテルエチレンオキサイド付加物、メチルグリコシドエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド付加物、ステアリルグリコシドエチレンオキサイド・プロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤のHLBの下限は好ましくは10、さらに好ましくは11、特に好ましくは12であり、上限は好ましくは19、さらに好ましくは18、特に好ましくは17である。HLBが上記範囲内であれば、水系樹脂組成物の保存安定性が優れたものなる為好ましい。

[0026] 本発明におけるHLBは、藤本武彦著「新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社発行（1992年）、P128記載の下記のグリフィンの方法により算出される値である。

[0027]
$$HLB = (\text{親水基の重量}\%) \times (1/5)$$

[0028] アニオン性界面活性剤としては、カルボン酸又はその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩、スルホコハク酸塩及びリン酸エステル塩等が挙げられる。

[0029] カルボン酸又はその塩としては、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸又はその塩等が挙げられ、具体的にはカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸及びヤシ油、パーム核油、米ぬか油、及び牛脂等

をケン化して得られる高級脂肪酸の混合物が挙げられる。塩としてはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム及びアルカノールアミン等の塩が挙げられる。

[0030] 硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩（炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩）、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩（炭素数 8 ～ 18 の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド 1 ～ 10 モル付加物の硫酸エステル塩）、硫酸化油（天然の不飽和油脂又は不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの）、硫酸化脂肪酸エステル（不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和したもの）及び硫酸化オレフィン（炭素数 12 ～ 18 のオレフィンを硫酸化して中和したもの）等が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩等が挙げられる。高級アルコール硫酸エステル塩の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラ触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、ALFOL 1214 : CONDEA 社製）の硫酸エステル塩、オキシ法で合成されたアルコール（たとえばドバノール 23, 25, 45 : 三菱油化製、トリデカノール : 協和発酵製、オキシコール 1213, 1215, 1415 : 日産化学製、ダイヤドール 115-L, 115 H, 135 : 三菱化成製）の硫酸エステル塩；高級アルキルエーテル硫酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールエチレンオキサイド 2 モル付加物硫酸エステル塩、オクチルアルコールエチレンオキサイド 3 モル付加物硫酸エステル塩；硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂、羊脂等の硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩硫酸化脂肪酸エステルの具体例としては、オレイン酸ブチル、リシノレイン酸ブチル等の硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩；硫酸化オレフィンの具体例としては、ティーポール（シェル社製）が挙げられる。

- [0031] カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩及び炭素数 8 ～ 16 の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド 1 ～ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール 23 カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩、；脂肪族アルコールのエチレンオキサイド 1 ～ 10 モル付加物のカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールエチレンオキサイド 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールエチレンオキサイド 4 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール 23 エチレンオキサイド 3 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールエチレンオキサイド 5 モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩が挙げられる。
- [0032] スルホン酸塩としては、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、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、イゲポン T 型、その他芳香環含有化合物のスルホン酸塩が挙げられる。アルキルベンゼンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、ジブチルナフタレンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩としては、炭素数 8 ～ 18 のアルカンスルホン酸ナトリウム塩等が挙げられる。芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノ又はジスルホン酸ナトリウム塩、スチレン化フェノールスルホン酸ナトリウム塩が挙げられる。
- [0033] スルホコハク酸塩としては、ジエステル型及びモノエステル型等が挙げられ、ジエステル型の具体例としては、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩が挙げられる。モノエステル型としては、スルホコハク酸モノドデシルエステルナトリウム塩、スルホコハク酸モノポリオキシ

エチレンドデシルステルナトリウム塩等が挙げられる。

[0034] リン酸エステル塩としては、高級アルコールリン酸エステル塩及び高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩が挙げられる。高級アルコールリン酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、ラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩；高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩の具体例としては、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

[0035] このうち、アニオン界面活性剤としては、芳香族炭化水素基を有する硫酸エステル塩、スルホン酸塩、スルホコハク酸塩およびリン酸エステル塩から選択された1種または2種以上であることが水系樹脂分散体の保存安定性の点で好ましい。特に好ましくは、芳香族炭化水素基を有する硫酸エステル塩、およびリン酸エステル塩から選択された1種または2種以上である。

[0036] 上記エポキシシランとしては、特に限定するものではないが、エポキシシランとしては、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルトリメトキシシラン、及び β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。上記エポキシシランは、一種単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。

[0037] 上記エポキシシランとしては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが水系樹脂組成物から得られる皮膜の耐久性の点で好ましい。

[0038] 上記エポキシシランとしては、市販品を用いることもできる。例えば、信越シリコーン株式会社製 商品名「KBM-303」、「KBM-402」

、「KBM-403」、「KBE-402」、及び「KBE-403」などが挙げられる。

[0039] 本発明のカルボキシル基を有する樹脂の水分散体としては、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、又はエポキシ樹脂の樹脂粒子が水に分散している樹脂エマルジョンである。

[0040] 本発明の一実施形態としてアクリル樹脂エマルジョンおよびポリウレタン樹脂エマルジョンについて以下に説明する。

[0041] 上記アクリル樹脂は、カルボキシル基含有不飽和モノマーおよびその他の不飽和モノマーからなる重合性不飽和モノマー組成物を共重合させるものである。カルボキシル基含有不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられる。

[0042] その他の不飽和モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等の炭素数が1~2のアルキル基を有する(メタ)アクリレート；*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート等の炭素数が3~4のアルキル基を有するアクリレート；*n*-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、「イソステアリルアクリレート」(商品名、大阪有機化学社製)、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等の炭素数が6以上のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレート等のイソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル(メタ)アクリレート等のアダマンチル基を有す

る重合性不飽和モノマー；トリシクロデセニル（メタ）アクリレート等のトリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー；ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリー n -プロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマー；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィン等のフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等のリン酸基含有重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、2-（メタクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー；アリル（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー；2-アクリ

ルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、アリルスルホン酸、４－スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩等のスルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー等が挙げられ、これらは単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0043] カルボキシル基含有不飽和モノマーおよびその他の不飽和モノマーを重合させる際の反応温度は通常約６０～約２００℃、好ましくは約７０～約１６０℃の範囲であり、そして反応時間は通常約１０時間以下、好ましくは約０．５～約６時間である。

[0044] 上記の反応においては、適宜、重合開始剤を添加することが好ましい。このような重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシド、ジ-*tert*-アミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２，４-ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（２-メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（２-メチルブチロニトリル）、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等が挙げられる。

これら重合触媒は単独で又は２種以上併用してもよい。

[0045] 重合開始剤の配合量としては、その段階で使用される重合性不飽和モノマ

一組成物 100 質量部に対し 0.01～20 質量部、特に 0.1～15 質量部、さらに特に 0.3～10 質量部の範囲が、得られるアクリル樹脂エマルジョンの水分散安定性の点から好ましい。

[0046] 上記重合は通常有機溶剤の存在下で行う。有機溶剤の選択は、重合温度、エマルジョン製造時の取り扱いやすさ及び得られる水分散体の長期貯蔵安定性を考慮して適宜行なうことができる。

[0047] また、アクリル樹脂を水中に分散させる場合にも有機溶剤を添加することが可能である。

[0048] 上記有機溶剤としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤、カルビトール系溶剤などが好ましい。具体的には、例えば、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルビトール系溶剤などを挙げることができる。また、有機溶剤としては、上記以外の水と混合しない不活性有機溶剤もアクリル樹脂エマルジョンの水分散安定性に支障を来たさない範囲で使用可能であり、この有機溶剤として、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤などを挙げることができる。

[0049] 上記アクリル樹脂は、重量平均分子量が 5,000～100,000、特に 10,000～50,000、さらに特に 10,000～30,000 の範囲内にあることが、アクリルエマルジョンの水分散安定性及びクリヤ塗膜の仕上がり性、平滑性、研磨性などの観点から適している。

[0050] 本発明において、アクリル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーショ

ンクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」を1本、「TSKgel G3000HXL」を2本、及び「TSKgel G2000HXL」を1本（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1 mL/minの条件下で測定することができる。本発明においては上記アクリル樹脂を水分散することにより、アクリル樹脂エマルションを得ることができる。

[0051] 水分散の手法としては、上記アクリル樹脂に含まれるカルボキシル基等のアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物で中和して水中に分散するか、又は、塩基性化合物を含有する水性媒体中に該アクリル樹脂を添加して分散させることも可能である。中和のための塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、ジエチルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、エチルアミノエチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミンなどの有機アミン；或いはカセイソーダ、カセイカリなどのアルカリ金属水酸化物等を挙げることができ、アクリル樹脂中のカルボキシル基に対し0.1～1.5当量、好ましくは0.5～1.2当量用いることが適当である。

[0052] 上記の如きして得られるアクリル樹脂エマルションは、その平均粒子径が0.05～1.0 μm 、好ましくは0.08～0.8 μm の範囲内とすることができる。本明細書において平均粒子径としてはサブミクロン粒子アナライザーN4（商品名、ベックマン・コールター株式会社製、粒度分布測定装置）にて、試料を脱イオン水にて測定に適した濃度に希釈して、常温（20℃程度）にて測定した値とする。

[0053] また、上記アクリル樹脂エマルションの固形分当たりの水酸基価は70～170 mg KOH/g、特に100～120 mg KOH/gの範囲内、固形

分当たりの酸価が5～50 mg KOH/g、20～35 mg KOH/g、さらに特に20～30 mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。

[0054] 上記ポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリイソシアネート、2個以上の活性水素基を有する化合物、1個以上の活性水素基とカルボキシル基を有する化合物、および鎖伸長剤からなるポリウレタンのエマルジョンである。

[0055] 上記ポリイソシアネートは特に限定されず、本技術分野で一般的に使用されるポリイソシアネートを使用することができる。具体的には、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等を挙げることができる。脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタ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（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレ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等を挙げることができる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。また、これらの有機ポリイソシア

ネートの2量体又は3量体や、ビュレット化イソシアネート等の変性体を挙げることができる。なお、これらは1種を単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。

[0056] 上記2個以上の活性水素基を有する化合物としては、分子中に水酸基を2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリシロキサンポリオール、フッ素ポリオール等の分子末端または分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する化合物などがあげられる。多価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、プロピレングリール、ヘキサンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ジブロムビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどがあげられる。ポリエーテルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、多価アルコールのアルキレン誘導体、ポリテトラメチレングリコール、ポリチオエーテルポリオールなどがあげられる。ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオールとしては特に限定されないが、例えば、多価アルコール、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、ポリエーテルポリオール、多価カルボン酸エステルからのエステル化物、ヒマシ油ポリオール、ポリカプロラクトンポリオールなどがあげられる。ポリオレフィンポリオールとしては特に限定されないが、例えば、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールやこれらの水素添加ポリオールなどがあげられる。

[0057] 上記1個以上の活性水素基とカルボキシル基を含有する化合物としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、

2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボン酸含有化合物及びこれらの誘導体並びにそれらの塩に加え、これらを使用して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。更に、アラニン、アミノ酪酸、アミノカプロン酸、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ヒスチジン等のアミノ酸類、コハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水トリメリット酸等のカルボン酸類も挙げられる。

[0058] これらのカルボキシル基は、中和して塩にすることにより、最終的に得られるポリウレタンを水分散性にすることができる。この場合の中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の第三級アミン類、アンモニア等の揮発性塩基等が挙げられる。中和は、ウレタン化反応前、反応中、又は反応後の何れにおいても行うことができる。

[0059] 鎖伸長剤としては、特に制限はされないが、具体的にはジアミンやポリアミンが使用できる。ジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ピペラジン、イソホロンジアミンなどを例示することができ、ポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン等を例示することができる。

[0060] 本発明の上記ポリウレタン樹脂エマルジョンの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば次の方法が用いられる。活性水素基を2個以上有する化合物、1個以上の活性水素基と、親水性基を有する化合物、および鎖伸長剤に含まれるイソシアネート基との反応性を有する活性水素基の合計より、化学量論的に過剰のポリイソシアネート（イソシアネート基と反応性官能基との当量比1：0.85～1.1）を溶剤なしに、又は活性水素基を有しない有機溶媒中で反応させてイソシアネート末端のウレタンプレポリマーを合成した後、必要に応じて成分のアニオン性親水基、カチオン性親水基の中和、又は4級化を行ってから、水中に分散乳化を行う。その後、残存する

イソシアネート基より少ない当量の鎖伸長剤（イソシアネート基と鎖伸長剤との当量比 1 : 0.5 ~ 0.9）を加えて、乳化ミセル中のイソシアネート基と鎖伸長剤とを界面重合反応させてウレタ結合を生成させる。これにより乳化ミセル内の架橋密度が向上し、三次元架橋構造が形成される。このように三次元架橋構造の形成により、優れた耐電解液性を示す塗膜が得られる。その後、必要に応じて使用した溶剤を除去することにより、ポリウレタン水分散体を得ることができる。なお、上記成分としてポリアミン等を使用しなくても、水中に分散乳化時に系中に存在する水分子により鎖伸長を行うこともできる。

[0061] なお、ウレタンプレポリマーの合成においては、イソシアネート基と不活性で、かつ、生成するウレタンプレポリマーを溶解し得る溶剤を用いることもできる。これらの溶剤としては、ジオキサン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。反応で使用したこれら親水性有機溶剤は、最終的には除去するのが好ましい。

[0062] 本発明の水系樹脂組成物は、エポキシシランを非イオン界面活性剤および／またはアニオン性界面活性剤で水中に乳化する工程、エポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程、を有する。

[0063] 上記エポキシシランを非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された 1 種または 2 種以上で水中に乳化する工程は、所定量の非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された 1 種または 2 種以上を通常の混合方法により混合することにより行うことが出来る。

[0064] 上記エポキシシランに対する非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された 1 種または 2 種以上の配合量の下限は、エポキシシラン 100 質量部に対し、25 質量部以上が好ましく、50 質量部以上がより好ましく、75 質量部以上が更に好ましい。一方、上限は 250 質量部以下が好ましく、200 質量部以下がより好ましく、150 質量部以下が更に好ま

しい。上記範囲内であれば、水系樹脂組成物の保存安定性が優れたものとなり、また、物性および耐久性にすぐれた皮膜を供することができる。

[0065] 上記エポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程は、所定量のエポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を通常の混合方法により混合することにより行うことができる。上記カルボキシル基を有する樹脂の水分散体に対するエポキシシラン乳化体の配合量は、上記カルボキシル基を有する樹脂のカルボキシル基1モルに対するエポキシシランの下限が、0.1モル当量以上であり、好ましくは0.3モル当量以上であり、より好ましくは0.5モル当量以上である。一方、上限は2.0モル当量以下であり、好ましくは1.5モル当量以下であり、より好ましくは1.0モル当量以下である。エポキシシラン乳化体の配合量が上記範囲である場合、水系樹脂組成物の保存安定性が優れたものとなり、また、耐久性にすぐれた皮膜を供することができる。

[0066] 本発明の水系樹脂組成物は更に非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上を添加する工程を有することが好ましい。

[0067] 上記工程における非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上は、上述した非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上を好適に使用することができる。

[0068] 上記工程における非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上の下限は、上記カルボキシル基を有する樹脂の水分散体の固形分100質量部に対し、1質量部以上であり、好ましくは5質量部以上である。一方、上限は15質量部以下であり、好ましくは10質量部以下である。配合量が上位範囲であれば、水系樹脂組成物の保存安定性がより優れたものとなり、また、耐久性にすぐれた皮膜を供することができる。

実施例

[0069] 以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0070] 実施例および比較例に供した原料を以下に示す。

(非イオン界面活性剤)

・ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル (HLB = 14.3、製品名：ノイゲンEA-157、第一工業製薬株式会社製)

・ポリオキシエチレントリデシルエーテル (HLB = 13.8、製品名：ノイゲンTDS-100、第一工業製薬株式会社製)

・ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (HLB = 15.0、製品名：ソルゲンTW-80、第一工業製薬株式会社製)

・ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル (HLB = 14.7、製品名：ノイゲンXL-100、第一工業製薬株式会社製)

(アニオン性界面活性剤)

・ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム (製品名：ハイテノールNF-17、第一工業製薬株式会社製)

・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (製品名：ネオゲンS-20F、第一工業製薬株式会社製)

(エポキシシラン)

・γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (製品名：KMB-403、信越シリコン株式会社製)

(カルボキシル基を有する樹脂の水分散体) ・ポリウレタン樹脂エマルジョン (製品名：スーパーフレックス420、第一工業製薬株式会社製)

[0071] (エポキシシラン乳化体の調製)

(エポキシシラン乳化体1)

エポキシシラン (γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、製品名：KMB-403、信越シリコン株式会社製) 100質量部および非イオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、製品名：ノイゲンEA-157、第一工業製薬株式会社製) 75質量部をホモディス

パー（２．５型，プライムミクス株式会社製）で攪拌し混合した。

[0072] 上記混合物を攪拌しながら水４０８質量部を徐々に添加しエポキシシラン乳化体１を調製した。

[0073] （エポキシシラン乳化体２ないし４）

非イオン界面活性剤の種類と配合量、および水の配合量を表１に示すとおりに変更した以外は、エポキシシラン乳化体１と同様に調製した。

[0074] [表１]

(質量部)				
	乳化体１	乳化体２	乳化体３	乳化体４
３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン	100	100	100	100
ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル	75	—	—	—
ポリオキシエチレントリデシルエーテル	—	150	—	—
ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル 硫酸エステルアンモニウム	—	—	75	—
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (20%水溶液)	—	—	—	500
水	408	583	408	67

[0075] （水系樹脂組成物の調製）

（実施例１）

ポリウレタン樹脂エマルジョン（製品名：スーパーフレックス４２０、第一工業製薬株式会社製、固形分３０質量％）８０質量部とエポキシシラン乳化体１を７質量部（ポリウレタン樹脂エマルジョンのカルボキシル基１モルに対し、エポキシシラン０．５８モル当量）混合し、水系樹脂組成物１を得た。

[0076] （実施例２ないし４）

エポキシシラン乳化体の種類および配合量を表２に示すとおり変更した以外は、実施例１と同様に調製し水系樹脂組成物２ないし５を得た。

[0077] （実施例５）

ポリウレタン樹脂エマルジョン（製品名：スーパーフレックス４２０、第一工業製薬株式会社製、固形分３０質量％）８０質量部とエポキシシラン乳化体１を７質量部（ポリウレタン樹脂エマルジョンのカルボキシル基１モル

に対し、エポキシシラン 0.58 モル当量)、非イオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、製品名: ノイゲン EA-157、第一工業製薬株式会社製) 0.9 質量部を混合し、水系樹脂組成物 5 を得た。

[0078] (実施例 6 および 7)

非イオン界面活性剤を表 2 に示すとおりに変更した以外は、実施例 5 と同様に調整し、水系樹脂組成物 6 および 7 を得た。

[0079] (比較例 1)

ポリウレタン樹脂エマルジョン (製品名: スーパーフレックス 420、第一工業製薬株式会社製、固形分 30 質量%) 80 質量部とエポキシシラン (3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、製品名: KMB-403、信越シリコン株式会社製) 1.2 質量部 (ポリウレタン樹脂エマルジョンのカルボキシル基 1 モルに対し、エポキシシラン 0.58 モル当量) を混合し、水系樹脂組成物 8 を得た。

[0080] (比較例 2)

ポリウレタン樹脂エマルジョン (製品名: スーパーフレックス 420、第一工業製薬株式会社製、固形分 30 質量%) 80 質量部とエポキシシラン (3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、製品名: KMB-403、信越シリコン株式会社製) 1.2 質量部 (ポリウレタン樹脂エマルジョンのカルボキシル基 1 モルに対し、エポキシシラン 0.58 モル当量) と、非イオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、製品名: ノイゲン EA-157、第一工業製薬株式会社製) 0.9 質量部を混合し、水系樹脂組成物 9 を得た。

[0081] 水系樹脂組成物を以下の評価方法および評価基準にて評価した。評価結果を表 2 に示す

[0082] 。

(保存安定性)

水系樹脂組成物を、JIS Z 8803 に準じて BM 型粘度計 (単一円筒

型回転粘度計)を用いて25℃における粘度を測定した。その際、(a)ロータ回転数を60rpmとして測定し、(b)上記(a)での測定値が8000mPa・s以上の場合にはロータ回転数を30rpmに変更して測定し、(c)上記(b)での測定値が16000mPa・s以上の場合にはロータ回転数を12rpmに変更して測定した。

[0083] 上記で測定した粘度を V_0 (mPa・s)、50℃で6日間経過した後に上記方法で測定した水系樹脂組成物の粘度 V_n (mPa・s)として下記の計算式(1)にて算出を行った。

[0084] 粘度変化率(%) = V_n (mPa・s) / V_0 (mPa・s) × 100… (式1)

[0085] (皮膜の作成) 各水系樹脂組成物を乾燥厚み約200～300μmになるように塗布し室温乾燥(25℃)を24時間行い、その後50℃で3時間、そして120℃で20分乾燥して皮膜を作成した。

[0086] (皮膜耐久性) この皮膜から2×4cmの試験片を切り取りこの試験片を(1)酢酸エチル/トルエン=1/1(質量比)、(2)イソプロピルアルコール、(3)エタノール(4)メチルエチルケトン、に24時間浸漬し、浸漬前の質量(W_0) (g)と浸漬後の質量(W_n) (g)を測定し、下記の計算式(2)にて質量増加率(%)の算出を行った。

[0087] 質量増加率(%) = (W_n (g) - W_0 (g)) / W_0 (g) × 100… (式2)

[0088]

[表2]

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		比較例1		比較例2		参考例1	
	水系樹脂組成物1	水系樹脂組成物2	水系樹脂組成物3	水系樹脂組成物4	水系樹脂組成物5	水系樹脂組成物6	水系樹脂組成物7	水系樹脂組成物8	水系樹脂組成物9	水系樹脂組成物10	水系樹脂組成物11	水系樹脂組成物12	水系樹脂組成物13	水系樹脂組成物14	水系樹脂組成物15	水系樹脂組成物16	水系樹脂組成物17	水系樹脂組成物18	水系樹脂組成物19	水系樹脂組成物20
処方	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	7				7						7		7							
		10																		
			7																	
				8																
	3-グリンドキシプロピルトリエトキシシラン(質量部)																			
	ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル(質量部)																			
	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート(質量部)																			
	ポリオキシアルキレン分岐デシルエーテル(質量部)																			
保存安定性	水(質量部)																			
	3	0	3	2	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	8.8	7.9	10	10	10	10
	14	18	24	16	22	22	18	19	19	19	19	19	19	19	12	18	17	17	17	17
	27	37	47	31	32	32	25	23	23	23	25	23	23	23	>10000	ゲル化	12	12	12	12
皮膜耐久性	193	206	196	194	145	139	121	121	121	121	121	121	121	121	—	—	—	—	—	—
	61	77	91	80	79	72	75	75	75	75	72	75	75	75	128	—	119	119	119	119
	36	34	39	38	33	28	30	30	30	30	28	30	30	30	49	—	40	40	40	40
	37	37	43	41	33	29	31	31	31	31	29	31	31	31	50	—	47	47	47	47
	66	68	74	66	69	59	54	54	54	54	59	54	54	54	109	—	100	100	100	100

表 2 より、エポキシシランを非イオン界面活性剤またはアニオン性界面活性剤で乳化したエポキシシラン乳化体とポリウレタン樹脂エマルジョンを含有する水系樹脂組成物（実施例 1 ないし 4）、およびこれらに非イオン界面活性剤またはアニオン性界面活性剤を添加した水系樹脂組成物（実施例 5 ないし 7）は、良好な保存安定性を示し、これらから作成された皮膜は優れた耐久性を有することがわかる。

[0089] これらに対し、単にエポキシシランとポリウレタン樹脂エマルジョンを混合した水系樹脂組成物（比較例 1）、エポキシシラン、ポリウレタン樹脂エマルジョン、および非イオン界面活性剤を混合した水系樹脂組成物（比較例 2）は、保存安定性が顕著に悪化することがわかった。

産業上の利用可能性

[0090] 各種産業用途の塗料、コーティング剤として使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化されたエポキシシラン乳化体、およびカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を含有することを特徴とする水系樹脂組成物。
- [請求項2] 上記非イオン界面活性剤のHLBが10以上20以下であることを特徴とする請求項1に記載の水系樹脂組成物。
- [請求項3] 上記非イオン界面活性剤が、炭素数10以上30以下の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選択された1種または2種以上を有するポリオキシアルキルエーテル、ならびに炭素数10以上30以下の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基から選択された1種または2種以上を有するポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルから選択された1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の水系樹脂組成物。
- [請求項4] 上記アニオン性界面活性剤が、芳香族炭化水素基を有する硫酸エステル塩、スルホン酸塩、スルホコハク酸塩及びリン酸エステル塩から選択された1種または2種以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の水系樹脂組成物。
- [請求項5] 上記カルボキシル基を有する樹脂が、カルボキシル基を有するポリウレタンであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の水系樹脂組成物。
- [請求項6] エポキシシランを非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上で水中に乳化する工程、エポキシシラン乳化体とカルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程、を有することを特徴とする水系樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] 上記エポキシシラン乳化体と、カルボキシル基を有する樹脂の水分散体を混合する工程の後、さらに非イオン界面活性剤およびアニオン性界面活性剤から選択された1種または2種以上を混合する工程を有

することを特徴とする請求項 6 に記載の水系樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/08 (2006.01) i, C08K5/5435 (2006.01) i, C08L71/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L101/08, C08K5/5435, C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-501776 A (WITCO CORP.) 15 February 2000, claims 1-22, page 14, line 12 to page 16, line 24, examples 8-33, table 1 & US 5714532 A & WO 1998/014511 A1, claims 1-22, page 7, line 18 to page 10, line 16, examples 8-33, table 1 & BR 9611854 A & CA 2239163 A & DK 868476 T & ES 2244976 T	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01.06.2018	Date of mailing of the international search report 12.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-512662 A (WITCO CORP.) 26 September 2000, claims 1-32, page 13, line 19 to page 14, line 23, examples 1, 2, 3, 7, 12-14, 23-28, 35-37, 63-66, comparative example VIII-X, tables I, II, III & US 5686523 A & WO 1997/012940 A1, claims 1-32, page 10, line 5 to page 11, line 16, examples 1, 2, 3, 7, 12-14, 23-28, 35-37, 63-66, comparative example VIII-X, tables I, II, III & BR 9608437 A & CA 2209048 A & TW 397850 B & AT 264370 T	1-4, 6, 7 5
X A	JP 2003-213148 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 30 July 2003, claim 1, paragraphs [0040], [0044], [0046], [0047], conductive compositions 2-5, 8-10, 13, 14, table 1 (Family: none)	1-5 6, 7
A	JP 2009-284896 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 December 2009, paragraph [0077] & US 2009/0170096 A1 & EP 2025761 A1, paragraph [0116] & CN 101353683 A	1-7
A	JP 2001-226600 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 21 August 2001, paragraph [0058] (Family: none)	1-7
A	JP 2011-132495 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 07 July 2011, paragraph [0065] (Family: none)	1-7
A	WO 2016/204302 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 22 December 2016, paragraph [0215] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/08(2006.01)i, C08K5/5435(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/08, C08K5/5435, C08L71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-501776 A（ウイトコ・コーポレーション）2000.02.15, 請求項1-22, 第14頁12行-第16頁24行, 実施例8-33, 表1 & US 5714532 A & WO 1998/014511 A1 請求項1-22, 第7頁18行-第10頁16行, 実施例8-33, 表1 & BR 9611854 A & CA 2239163 A & DK 868476 T & ES 2244976 T	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.06.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2000-512662 A (ウィッコ コーポレーション) 2000.09.26, 請求項1-32, 第13頁19行-第14頁23行, 実施例1, 2, 3, 7, 12-14, 23-28, 35-37, 63-66, 比較例VIII-X, 表I, II, III & US 5686523 A & WO 1997/012940 A1 請求項1-32, 第10頁5行-第11頁16行, 実施例1, 2, 3, 7, 12-14, 23-28, 35-37, 63-66, 比較例VIII-X, 表I, II, III & BR 9608437 A & CA 2209048 A & TW 397850 B & AT 264370 T	1-4, 6, 7 5
X A	JP 2003-213148 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.07.30, 請求項1, [0040], [0044], [0046]-[0047], 導電性組成物2-5, 8-10, 13, 14, 表1 (ファミリーなし)	1-5 6, 7
A	JP 2009-284896 A (富士フイルム株式会社) 2009.12.10, [0077] & US 2009/0170096 A1 & EP 2025761 A1 [0116] & CN 101353683 A	1-7
A	JP 2001-226600 A (旭電化工業株式会社) 2001.08.21, [0058] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-132495 A (三菱レイヨン株式会社) 2011.07.07, {0065} (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2016/204302 A1 (株式会社日本触媒) 2016.12.22, [0215] (ファミリーなし)	1-7