(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3712076号
(P3712076)

(45)発行日　平成17年11月2日(2005.11.2)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09D 129/04	C09D 129/04
C09D 133/08	C09D 133/08
// C08F 2/20	C08F 2/20
C08F 16/06	C08F 16/06

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-46867
(22)出願日　平成7年3月7日(1995.3.7)
(65)公開番号　特開平8-81649
(43)公開日　平成8年3月26日(1996.3.26)
審査請求日　平成13年8月20日(2001.8.20)
(31)優先権主張番号　特願平6-161863
(32)優先日　平成6年7月14日(1994.7.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　仲前　昌人
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　寺田　和俊
大阪府大阪市北区梅田１丁目１２番３９号　株式会社クラレ内
(72)発明者　三宅　大介
大阪府大阪市北区梅田１丁目１２番３９号　株式会社クラレ内
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分散剤が、エチレン単位の含有量が２～８モル％、鹸化度が９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体鹸化物であり、分散質がエチレン性不飽和単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体の（共）重合体である水性エマルジョンを含有する塗料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は塗料に関し、さらに詳しくは顔料や無機充填材との混和性に優れ、かつ耐水性、耐汚染性、厚塗り性などの特性に優れた塗料に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、建築物壁面などの保護、美装を目的とした外装材としては、化粧トタン、プリント合板、各種無機質板、金属パネルなどの乾式外装材の他、モルタル仕上げ、タイル貼り、各種塗装などの湿式外装材が主に用いられてきた。しかし、近年、作業性、経済性、美観などが重視されるようになり、湿式工法の普及はめざましいものがある。この湿式工法は、吹き付け、ロール塗工などの比較的簡単な作業で広い面積を効率よく塗装できること、防水性および耐久性に優れ、美観的にも各種材料に比べて好ましいため、広汎に使用されている。湿式外装材のうち、モルタル、タイル貼り、無機質吹付材などは、壁面からの剥離、脱落などによる事故防止のため、次第に有機系ポリマーをバインダーとする塗

料系吹付外装材に変わりつつある。該有機系ポリマーとしては、エポキシ系、ウレタン系、酢酸ビニル系、アクリル酸エステル系、合成ゴム系などのポリマーが用いられているが、近年の公害問題を契機として水系バインダー類が主流になりつつあり、とりわけ、これらの重合体のエマルジョンが賞用されている。外装材の機能としては、壁面の美装および保護が主なものであるが、基材がコンクリートなどの場合における下地クラックに起因する塗装保護面への亀裂波及防止（下地にクラックが生じても、塗膜にはクラックを生じないこと）、防水性の付与なども重要な性質と考えられるようになってきている。

【０００３】

そのほか、塗料バインダーとしての水性エマルジョンに要求される特性として、耐水性、耐汚染性、厚塗り性などがある。すなわち、従来より、上記各性能を有する塗料バインダーが望まれている。防水性や耐水性という観点からは、一般には鹸化度８８モル％程度のいわゆる“部分鹸化”ポリビニルアルコールを分散剤とする水性エマルジョンの場合、吸水性が大きいために、吸水による塗膜の白化、柔軟化、ふくれなどが起こり、また、塗膜からのポリビニルアルコールなどの溶出も多いために、塗料の本来の目的である塗装面の保護や美装という点で不満足である。また、鹸化度９８モル％程度のいわゆる“完全鹸化”ポリビニルアルコールを分散剤とした水性エマルジョンの場合、上記部分鹸化ポリビニルアルコール系のような耐水性が低いことによる各種の問題は少なくなるが、低温時の粘度安定性や顔料混和性が悪いという問題がある。したがって、従来の塗料用バインダーとしての水性エマルジョンは、特に外装用などの場合は、各種界面活性剤（乳化剤）を分散剤として乳化重合して得られた水性エマルジョンが主流であった。

【０００４】

しかしながら、この乳化剤系水性エマルジョンの場合、上記防水性や耐水性などについては比較的良好なものが得られるが、塗膜表面の亀裂防止のために塗膜を柔軟化しようとすると、粘着性の増大をもたらし、耐汚染性が低下する問題点があり、また、一般に乳化剤系水性エマルジョンは粒子系が小さく、そのため塗膜が厚い場合には、乾燥過程で水の移行方向に粒子も移行（マイグレーション）し、結果的に塗膜表面と内部の造膜速度に差を生じて塗膜がひび割れしやすいという欠点を有している。さらには、各種顔料との混和安定性、混和時の機械的安定性の向上や、塗装時のレベリング性に関する流動特性などを改良することも要請されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、各種顔料との混和安定性や混和時の機械的安定性、低温放置時の粘度安定性に優れ、しかも、耐水性、耐汚染性、厚塗り性などの特性に優れる塗料を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する塗料を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分散剤が、エチレン単位の含有量が２～８モル％、鹸化度が９０モル％以上のエチレン－ビニルエステル共重合体鹸化物（以下エチレン変性ＰＶＡと記す）であり、分散質がエチレン性不飽和単量体から選ばれる一種あるいは二種以上の単量体の（共）重合体である水性エマルジョンを含有する塗料塗料を見出し、本発明を完成したものである。

【０００７】

本発明の塗料を構成する水性エマルジョンの分散剤として用いられるエチレン単位を２～８モル％含有する変性ＰＶＡは、ビニルエステルとエチレンとの共重合体を鹸化することにより得ることができる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられるが、酢酸ビニルが経済的に好ましい。エチレン単位の含有量としては、２～８モル％であることが必要である。

【０００８】

また、該分散剤は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、ア

クリル酸、メタクリル酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロリド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、Ｎ－ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、エチレンと共重合し、それを鹸化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【０００９】

本発明の塗料を構成する水性エマルジョンの分散剤として用いるエチレン単位を２～８モル％含有する変性ＰＶＡの鹸化度は、９０モル％以上がより好ましく、９５モル％以上がさらに好ましい。また、該ＰＶＡの重合度は、１００～８０００が好ましく、３００～２０００がより好ましい。

【００１０】

本発明の塗料を構成する水性エマルジョンにおける分散質であるエチレン性不飽和単量体の（共）重合体は、各種のものがあるが、この（共）重合体の原料であるエチレン性不飽和単量体の好ましい例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸２－ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他Ｎ－ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。上記エチレン性不飽和単量体の中でも、ビニルエステル、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンおよびジエン系単量体が好ましく、特にビニルエステル、エチレンとビニルエステルとの併用およびビニルエステルと（メタ）アクリル酸エステルの併用が好適である。

【００１１】

本発明の塗料における水性エマルジョンは、前述したエチレン単位を有するＰＶＡの水溶液を分散剤に用いて、重合開始剤の存在下に、上記エチレン性不飽和単量体を一時又は連続的に添加して、該エチレン性不飽和単量体を乳化重合することにより得られる。また、エチレン性不飽和単量体を、予めエチレン変性ＰＶＡ水溶液を用いて乳化したものを、連続的に重合反応系に添加する乳化重合法も採用できる。該エチレン変性ＰＶＡの使用量については特に制限はないが、エチレン性不飽和単量体の重合体１００重量部に対して好ましくは１～３０重量部、より好ましくは２～２０重量部の範囲である。該使用量が１重量部未満および３０重量部を越える場合には、重合安定性が低下したり、耐水性が低下することがある。

【００１２】

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、ペルオキソホウ酸アンモニ

ウム、アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩などの公知の重合開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は単独で用いても良く、また、重亜硫酸ナトリウム、酒石酸、クエン酸、グルコース、Ｌ－アスコルビン酸、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、鉄イオンなどの還元剤と併用することにより、レドックス系で用いても良い。重合開始剤の使用量および使用方法としては、従来公知の使用量および使用方法で良い。

【００１３】

本発明の水性エマルジョンには、乳化重合開始前、乳化重合中または乳化重合後に、以下に示す従来公知の界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、オレイン酸カリウム、ヒマシ油カリウム、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム、半硬化牛脂脂肪酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルリン酸カリウム、β－ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ビストリデシルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジシクロヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジアミルスルホコハク酸ナトリウム、ジイソブチルスルホコハク酸ナトリウム、イソデシルスルホコハク酸ナトリウム、スルホコハク酸ジナトリウムエトキシ化アルコール半エステル、スルホコハク酸ジナトリウムエトキシ化ノニルフェニル半エステル、Ｎ－（１，２－ジカルボキシエチル）－Ｎ－オクタデシルスルホコハク酸アミドテトラナトリウム、Ｎ－オクタデシルスルホコハク酸アミドジナトリウム、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン－オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミンなどのノニオン性界面活性剤；ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルアミングアニジンポリオキシエタノール、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン性界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤；さらに上記の界面活性剤中に二重結合を導入したラテムルＳ－１８０、Ｓ－１２０（以上、花王株式会社製）、アデカリアソープＮＥ－１０、アデカリアソープＮＥ－２０、アデカリアソープＮＥ－３０、アデカリアソープＳＥ－１０Ｎ（以上、旭電化株式会社製）、エレミノールＪＳ－２（三洋化成株式会社製）、アクアロンＲＮ－２０、アクアロンＨＳ－１０（以上、第一工業製薬株式会社製）などの反応性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤を添加する場合の添加量としては、単量体（分散質の重合体）１００重量部に対して０～１０重量部（好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．５～５重量部、さらにより好ましくは１～５重量部）が挙げられる。

【００１４】

本発明の水性エマルジョンには、乳化重合中または乳化重合後に、以下に示す従来公知の可塑剤あるいは造膜助剤を添加しても良い。可塑剤あるいは造膜助剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジアミルフタレート、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバチン酸ジブチル、ジメチルグリコールアジペート、ジエチルグリコールアジペート、ジブチルグリコールアジペ

ート、ジメチルグリコールセバテート、ジエチルグリコールセバテート、ジメチルグリコールフタレート、ジエチルグリコールフタレート、ジブチルグリコールフタレート、トリクレシルホスフェート、ジオクチルフタレート、テキサノール、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、ブチルカービトールアセテート、ブチルカービトール、３－メチル－３－メトキシブタノール、エチレングリコール、アセチレングリコールブチルセロソルブ、エチレンセロソルブ、塩化ビフェニールが挙げられる。

【００１５】

可塑剤あるいは造膜助剤を添加する場合の添加量としては、単量体（分散質の重合体）１００重量部に対して０～２００重量部（好ましくは１～１００重量部、より好ましくは５～２０重量部）が挙げられる。

【００１６】

本発明の塗料は必要に応じて顔料を配合することができる。ここで、顔料としては、特に制限はなく、各種の天然顔料、合成無機顔料および合成有機顔料を使用することができる。さらに、具体的には、着色顔料（酸化チタン、チタン白、酸化鉄、鉄黄、群青、カドミウムイエロー、ベンガラ、クロムイエロー、カーボンブラック、シアニン系顔料、アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、キノリン系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料など）、体質顔料（硫酸バリウム、炭酸カルシウム、カオリンクレー、ロウ石クレー、、タルク、シリカ、アルミナ、パーライト、硅砂、ベントナイト、けい酸カルシウム、けい酸アルミニウム、けいそう土、けい石、無水ケイ酸、含水ケイ酸、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなど）、特殊顔料（錆止め顔料、発光顔料、示温顔料など）、繊維状またはリン片状の特殊無機顔料（アスベスト、ロックウール、マイカなど）、その他、パルプ、各種樹脂粉末、セリサイト、カーボンブラックが挙げられる。これら顔料は単独で用いても良いし、二種以上を組み合わせて使用しても良い。

【００１７】

該顔料の配合量は、特に制限はないが、水性エマルジョンの分散質の重合体１００重量部に対して４０～４００重量部が好ましく、６０～３００重量部がより好ましい。顔料の添加量が４０重量部未満では塗膜にふくれが発生するなどの問題があり、一方４００重量部を越えると塗膜の柔軟性や弾性を失うなどの問題を生じることがある。

【００１８】

本発明の水性エマルジョンには、乳化重合後に、以下に示す従来公知の増量剤を添加しても良い。増量剤としては、カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆蛋白、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム、アラビヤゴム、トラガカントガム、カラヤガム、グアールガム、ローカストビーンガム、アイリッシュモス、大豆レシチン、ペクチン酸、澱粉、寒天、ベントナイトクレー、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリビニルアルコール、変性ポリ（ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、カルボキシル化メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサントゲン酸セルロース、カルボキシル化澱粉、オレイン酸アンモニウム、けい酸ナトリウムが挙げられる。増量剤添加する場合の添加量としては、分散質の重合体１００重量部に対して０．１～１００重量部（好ましくは０．５～５０重量部、より好ましくは１～２０重量部）が挙げられる。

【００１９】

本発明に用いられる水性エマルジョンは、上記の方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いても良いが、必要があれば、従来公知の各種エマルジョンを本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【００２０】

本発明の塗料には、本発明の目的を損なわない範囲で、消泡剤、防ばい剤、防腐剤、老

化防止剤、凍結防止剤などを添加することができる。
【００２１】
本発明の塗料は、ロール、コテ、刷毛、スプレーガンなどを用いて一般的方法で塗工される。そして、コンクリート、モルタル、ＡＬＣ板、フレキシブル板、金属板、合板などからなる壁面、床面、天井面などの様々な面に対して好適に使用することができる。この際、下地との密着性、防水性、耐候性、美観などの改良を目的として、下地処理剤、上塗り剤などを使用することもできる。
【００２２】
【実施例】
次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「％」は、特に断らない限り重量基準を意味する。また、塗料の性能、すなわち、顔料・無機充填材混和性、低温粘度安定性、厚塗り性、粘着性（耐汚染性）および耐水性を下記要領で測定した。
【００２３】
（１）顔料・無機充填材混和性水性エマルジョンに顔料および無機充填材を添加した場合の分散状態を下記の基準で３段階評価した。
○：良好な分散状態△：粘度が上昇×：ザラザラした感じで凝固物発生
【００２４】
（２）低温粘度安定性塗料を５℃の恒温槽中で１ヶ月間放置した場合の状態を下記の基準で３段階評価した。
○：放置前とほとんど変化無し△：粘度が上昇×：ゲル化
【００２５】
（３）厚塗り性塗料を石綿スレート板に吹付ガン（ノズル径６．５ｍｍ、吹付圧力３ｋｇ／ｃｍ^{2}の重量）を用いて約２．０ｋｇ／ｃｍ^{2}の重量になるように吹き付け、２０℃で７日間乾燥させた。この塗料吹き付け板の塗装表面の状態を観察し、下記の基準で３段階評価した。
○：平滑な塗膜形成△：やや凹凸のある塗膜形成×：塗膜に亀裂発生
【００２６】
（４）粘着性（耐汚染性）泡抜きした塗料をガラス板上に乾燥後の膜厚が２ｍｍになるように塗工したのち、常温にて３日間乾燥後、ガラス板より剥し、裏返してさらに４日間乾燥した。このようにして得た試験体の表面のタックを指触法により下記の基準で判定した。
○：粘着性ほとんど無し×：粘着性大
【００２７】
（５）耐水性泡抜きした塗料をガラス板上に乾燥後の膜厚が２ｍｍになるように塗工した後、常温にて３日間乾燥後、ガラス板より剥し、裏返してさらに４日間乾燥した。このようにして得た試験体を２０℃流水中に２４時間浸漬した際の状態を観察し、下記基準で判定した。
○：ほとんど変化無し△：塗膜が膨潤する×：塗膜が膨潤し、再乳化、破断する
【００２８】
実施例１
還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた１リットルガラス製重合容器に、イオン交換水４００ｇ、エチレン変性ＰＶＡ（重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン４．５ｍｏｌ％変性）４０ｇを仕込み９５℃で完全に溶解した。次に、このＰＶＡ水溶液を冷却、窒素置換後、１４０ｒｐｍで撹拌しながら酢酸ビニル４０ｇを仕込み、６０℃に昇温した後、過酸化水素／酒石酸のレドックス開始剤系の存在下で重合を開始した。重合開始１５分後から酢酸ビニル３６０ｇを３時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度５０．４％、粘度４５００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンが得られた。このエマルジョンの固形分１００部に対してジブチルフタレート１０部、ヘキサメタリン酸ナトリウム３％水溶液３部、メトローズ１５０００（信

越化学社製、メチルセルロース）３％水溶液２部およびノプコ８０３４（サンノプコ社製、消泡剤）０．５部を添加し、さらに重質炭酸カルシウム（白石工業社製、ホワイトンＰ－４０）５６部、ルチル型酸化チタン１６．５部およびタルク３７．５部を添加し、均一に混合した。このようにして得られた塗料について、その性能を評価した。結果を表１～２に示す。

【００２９】

比較例１

実施例１において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、未変性ＰＶＡ（重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％）４０ｇを用いる以外は実施例１と同様にして、固形分濃度５０．３％、粘度４０００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンを得た。これを用いて実施例１と同様に評価した。

【００３０】

比較例２

実施例１において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、未変性ＰＶＡ（重合度１４００、鹸化度８８．２ｍｏｌ％）４０ｇを用いる以外は実施例１と同様にして、固形分濃度５０．２％、粘度１３０００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンを得た。これを用いて実施例１と同様に評価した。

【００３１】

比較例３

実施例１において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、エチレン変性ＰＶＡ（重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン１１ｍｏｌ％変性）４０ｇを用いる以外は実施例１と同様にして酢酸ビニルの乳化重合を実施した。このエチレン変性ＰＶＡは水に完溶せず、また、乳化重合の途中でゲル化・凝固した。

【００３２】

比較例４

実施例１において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、エチレン変性ＰＶＡ（重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン０．５ｍｏｌ％変性）４０ｇを用いる以外は実施例１と同様にして、固形分濃度５０．３％、粘度４２００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンを得た。これを用いて実施例１と同様に評価した。

【００３３】

実施例２

エチレン変性ＰＶＡ（重合度１７５０、鹸化度９８．７ｍｏｌ％、エチレン３．０ｍｏｌ％変性）２１ｇをイオン交換水２９０ｇに加熱溶解し、それを窒素吹込口および温度計を備えた耐圧オートクレーブ中に仕込んだ。希硫酸でｐＨ＝４に調製後、酢酸ビニル３００ｇを仕込み、次いでエチレンを４５ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇまで昇圧した（エチレン共重合量は６０ｇに相当）。温度を６０℃まで昇温後、過酸化水素／ロンガリット系レドックス開始剤で重合を開始した。２時間後、残存酢酸ビニル濃度が０．６％となったところで重合を終了した。固形分濃度５２．６％、粘度６３００ｍＰａ．ｓの安定なポリ（エチレン－酢酸ビニル）共重合体エマルジョンが得られた。このエマルジョンの固形分１００重量部に対してヘキサメタリン酸ナトリウム３％水溶液３部、メトローズ１５０００（信越化学社製、メチルセルロース）３％水溶液２部およびノプコ８０３４（サンノプコ社製、消泡剤）０．５部を添加し、さらに重質炭酸カルシウム（白石工業社製、ホワイトンＰ－４０）５６部、ルチル型酸化チタン１６．５部およびタルク３７．５部を添加し、均一に混合した。このようにして得られた塗料について、その性能を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３４】

比較例５

実施例２において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、未変性ＰＶＡ（重合度１７００、鹸化度９８．６ｍｏｌ％）２１ｇを用いる以外は実施例２と同様にして、固形分濃度５２．４％、粘度６０００ｍＰａ．ｓの安定なポリ酢酸ビニルエマルジョンを得た。これ

を用いて実施例２と同様に評価した。

【００３５】

実施例３

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた１リットルガラス性重合容器に、イオン交換水４００ｇ、エチレン変性ＰＶＡ（重合度１０００、鹸化度９５．０ｍｏｌ％、エチレン６．０ｍｏｌ％変性）３６ｇを仕込み、９５℃で完全溶解した。次に、このＰＶＡ水溶液を冷却、窒素置換後、１４０ｒｐｍで撹拌しながら、酢酸ビニル３２ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル８ｇを仕込み、７０℃に昇温した後、過硫酸カリウムを開始剤として重合を開始した。重合開始によって発熱が確認されてから、酢酸ビニル２８８ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル７２ｇを３時間かけて連続的に添加し、重合を完結させた。固形分濃度５０．０％、粘度２０００ｍＰａ．ｓの安定なポリ（酢酸ビニル－アクリル酸ｎ－ブチル）共重合エマルジョンが得られた。このエマルジョンの固形分１００重量部に対してヘキサメタリン酸ナトリウム３％水溶液３部、メトローズ１５０００（信越化学社製、メチルセルロース）３％水溶液２部およびノプコ８０３４（サンノプコ社製、消泡剤）０．５部を添加し、さらに重質炭酸カルシウム（白石工業社製、ホワイトンＰ－４０）５６部、ルチル型酸化チタン１６．５部およびタルク３７．５部を添加し、均一に混合した。このようにして得られた塗料について、その性能を評価した。結果を表１～２に示す。

【００３６】

比較例６

実施例３において使用したエチレン変性ＰＶＡに代えて、未変性ＰＶＡ（重合度１０００、鹸化度９５．０ｍ０１％）を用いる以外は実施例３と同様にして、固形分濃度５０．２％、粘度２２００ｍＰａ．ｓの安定なポリ（酢酸ビニル－アクリル酸ｎ－ブチル）共重合エマルジョンを得た。これを用いて実施例３と同様に評価した。

【００３７】

【表１】

	分散剤（ｐｈｒ）	分散質の(共)重合体の構成単位	備考
実施例１	エチレン変性PVA*1 （１０）	酢酸ビニル	
比較例１	未変性PVA*2 （１０）	酢酸ビニル	
比較例２	未変性PVA*3 （１０）	酢酸ビニル	
比較例３	エチレン変性PVA*4 （１０）	酢酸ビニル	重合不安定化
比較例４	エチレン変性PVA*5 （１０）	酢酸ビニル	
実施例２	エチレン変性PVA*6 （６）	エチレン／酢酸ビニル	
比較例５	未変性PVA*7 （６）	エチレン／酢酸ビニル	
実施例３	エチレン変性PVA*8 （９）	酢酸ビニル／アクリル酸ブチル	
比較例６	未変性PVA*9 （９）	酢酸ビニル／アクリル酸ブチル	

【００３８】

*１:重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン４．５ｍｏｌ％変性
*２:重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％
*３:重合度１４００、鹸化度８８．２ｍｏｌ％
*４:重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン１１．０ｍｏｌ％変性
*５:重合度１４００、鹸化度９８．５ｍｏｌ％、エチレン０．５ｍｏｌ％変性
*６:重合度１７５０、鹸化度９８．７ｍｏｌ％、エチレン３．０ｍｏｌ％変性
*７:重合度１７００、鹸化度９８．６ｍｏｌ％
*８:重合度１０００、鹸化度９５．０ｍｏｌ％、エチレン６．０ｍｏｌ％変性

*9:重合度１０００、鹸化度９５．０ｍｏｌ％

【００３９】

【表２】

	塗料の性能				
	顔料・無機充填材混和性	低温安定性	厚塗り性	粘着性（耐汚染性）	耐水性
実施例１	○	○	○	○	○
比較例１	△	×	△	○	△
比較例２	○	○	×	○	×
比較例３	−	−	−	−	−
比較例４	△	×	△	○	△
実施例２	○	○	○	○	○
比較例５	△	△	△	○	△
実施例３	○	○	○	○	○
比較例６	△	○	×	○	×

【００４０】

【発明の効果】

本発明の塗料は、顔料や無機質充填材との混和性、低温放置安定性に優れ、かつ耐水性、耐汚染性、厚塗り性などの特性に優れている。

フロントページの続き

審査官　寺坂　真貴子

(56)参考文献　特開平０６－１３６０１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０２００２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５７０６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D129/00-129/16
C09D133/00-133/26
C08F 2/20
C08F 16/06