

(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  
2022年7月7日(07.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/145227 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 283/10 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)  
C08G 59/38 (2006.01) C09D 163/02 (2006.01)  
C09D 5/02 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C09D 133/02 (2006.01)

都港区芝大門一丁目13番9号昭和電  
工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.);  
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁  
目9番2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046231

(22) 国際出願日: 2021年12月15日(15.12.2021)

(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 2020-219216 2020年12月28日(28.12.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO  
K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門  
一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 葛谷 卓也 (KUZUTANI Takuya);  
〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13  
番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).  
村田 直樹 (MURATA Naoki); 〒1058518 東京

(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, IT, JO, JP, 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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: AQUEOUS RESIN COMPOSITION, FILM, METHOD FOR PRODUCING COATING FILM, AQUEOUS  
RESIN COMPOSITION SET, AND METHOD FOR PROTECTING METAL

(54) 発明の名称: 水性樹脂組成物、皮膜、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット、および金属の保護方法

(57) Abstract: An aqueous resin composition which contains: an aqueous resin emulsion that comprises a copolymer, a polyepoxy compound and an aqueous medium; a curing agent; and a curing accelerator. With respect to this aqueous resin composition, the copolymer comprises a predetermined amount of a structural unit (a) which is derived from a (meth)acrylic acid alkyl ester, a predetermined amount of a structural unit (b) which is derived from an ethylenically unsaturated carboxylic acid, and a predetermined amount of a structural unit (c) which is derived from a compound having an epoxy group; the structural unit (a) comprises a predetermined amount of a structural unit (a1) which is derived from a hydrophilic (meth)acrylic acid alkyl ester; the polyepoxy compound (Y) comprises a predetermined amount of at least one compound that is selected from among bisphenol type epoxy compounds and hydrogenated bisphenol type epoxy compounds; the curing agent comprises a predetermined amount of a compound which has a functional group that is reactive with an epoxy group; and the curing accelerator comprises a predetermined amount of a tertiary amine.

(57) 要約: 共重合体とポリエポキシ化合物と水性媒体とを有する水性樹脂エマルジョンと、硬化剤と、硬化促進剤とを含み、共重合体は(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位(a)とエチレン性不飽和カルボン酸に由来する構造単位(b)とエポキシ基を有する化合物に由来する構造単位(c)とを所定量含み、構造単位(a)は親水性(メタ)アクリル酸アルキルエステル由来の構造単位(a1)を所定量含み、ポリエポキシ化合物(Y)はビスフェノール型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種を所定量含み、硬化剤はエポキシ基に対する反応性を有する官能基を有する化合物を所定量含み、硬化促進剤は第三級アミンを所定量含む、水性樹脂組成物とする。

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)）

## 明 細 書

発明の名称：

水性樹脂組成物、皮膜、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット、および金属の保護方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水性樹脂組成物、皮膜、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット、金属の保護方法、および水性樹脂組成物の製造方法に関する。

本願は、2020年12月28日に、日本に出願された特願2020-219216号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 一般に、金属製品の表面には、表面処理がなされている。特に、屋外で用される金属製品、および水分への暴露が想定される金属製品においては、錆の発生を防ぐために表面塗装が行われることが多い。

[0003] 従来、金属製品の表面塗装には、有機溶剤を含有する塗料が用いられていた。しかし、有機溶剤を含有する塗料を金属製品の表面に塗布する場合、作業者および周辺環境に対する揮発性有機化合物（VOC）対策が必要となる。そのため、金属製品の表面塗装に用いられる塗料において、有機溶剤を含む塗料に代えて水系塗料を用いる動きが活発となっている。

[0004] 特許文献1には、重合体粒子が水性媒体中に分散されてなるエマルジョン組成物及び骨材を含有する、厚塗り用塗料組成物が記載されている。特許文献1に記載された重合体粒子は、炭素数4～14のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート単量体が重合してなる構成単位、エチレン性不飽和カルボン酸単量体が重合してなる構成単位、及び他の単量体が重合してなる構成単位を、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物及び塩基性触媒の存在下で、乳化重合して製造されたものである。

[0005] 特許文献2には、オキシラン基を有する熱硬化性化合物を吸収した、熱可塑性ポリマー粒子の水性分散物を含む組成物が記載されている。また、特許

文献2には、ポリマー粒子が、凝集に対してラテックスを安定化するのに十分な濃度の抗凝集性官能基を有することが記載されている。

[0006] 特許文献3には、エポキシ樹脂を水と混合してエポキシエマルションを形成し、エポキシエマルションを水性アクリレート分散体と混合してアクリル／エポキシラテックスを形成し、アクリル／エポキシラテックスを硬化剤と混合して、接着剤組成物を形成することが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-89092号公報

特許文献2：特開2014-65914号公報

特許文献3：国際公開第2017/112018号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜においては、荷重及び衝撃に対する耐性を向上させるとともに、基材の変形に伴う破断を生じにくくすることが要求されている。

[0009] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい塗膜を形成できる水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなり、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい塗膜を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜を形成する塗膜の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明の構成は以下の通りである。

本発明の第一の態様は、以下の水性樹脂組成物を提供する。

[0011] [1] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含み、 前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、共重合体 (X) と、ポリエポキシ化合物 (Y) と、水性媒体 (Z) とを有し、

前記共重合体 (X) は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル (A) に由来する構造単位 (a) と、

エチレン性不飽和カルボン酸 (B) に由来する構造単位 (b) と、

エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) に由来する構造単位 (c) とを含み、

前記構造単位 (a) は、(メタ) アクリロイルオキシ基以外の部分の炭素原子数が2以下である親水性(メタ) アクリル酸アルキルエステル (A 1) 由来の構造単位 (a 1) を含み、

前記ポリエポキシ化合物 (Y) は、エチレン性不飽和結合を有さず1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、かつビスフェノール型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種であり、

前記共重合体 (X) と前記ポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対して、

前記構造単位 (a) の含有率が20質量%以上98質量%以下、

前記構造単位 (a 1) の含有率が15質量%以上98質量%以下、

前記構造単位 (b) の含有率が0.10質量%以上10質量%以下、

前記構造単位 (c) の含有率が、1.0質量%以上14質量%以下、

前記ポリエポキシ化合物 (Y) の含有率が1.0質量%以上50質量%以下であり、 前記硬化剤 ( $\beta$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) を有する化合物からなり、

前記官能基 (F) の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基1当量に対して、0.010当量以上3.0当量以下であり、

前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基を有さない第三級アミンからなり、

前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基 1 当量に対して、 $0.0070 \text{ mol}$  以上  $1.5 \text{ mol}$  以下である、水性樹脂組成物。

[0012] 本発明の第一の態様の水性樹脂組成物は、以下の特徴を有することが好ましい。以下の特徴は 2 つ以上を組み合わせることも好ましい。

[2] 前記エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和ジカルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、及びカルボキシ基を含有するビニル化合物からなる群のうち、少なくとも 1 種を含む、[1] に記載の水性樹脂組成物。

[3] 前記ポリエポキシ化合物 (Y) は、ビスフェノール A 型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも 1 種である、[1] または [2] に記載の水性樹脂組成物。

[4] 前記共重合体 (X) の構造単位が、前記構造単位 (a)、前記構造単位 (b)、及び前記構造単位 (c) からなる、[1] ~ [3] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0013] [5] 前記共重合体 (X) は、ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物 (D) に由来する構造単位 (d) を含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[6] 前記ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物 (D) は、芳香族ビニル化合物である、[5] に記載の水性樹脂組成物。

[0014] [7] 前記共重合体 (X) の合成に用いた各モノマーのホモポリマーのガラス転移点に基づいて、 $F \propto x$  の式により算出される前記共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  が、 $-30^\circ\text{C}$  以上  $100^\circ\text{C}$  以下である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[8] 前記官能基 (F) は、無置換または 1 つのみ置換基を有するアミノ基、カルボキシ基、メルカプト基からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[0015] [9] 前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、第三級脂肪族アミン、第三級脂環式アミン

、第三級ヘテロ芳香族アミン、及び第三級アミン ( $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ) を形成する窒素原子がフェニル基に直接結合していない第三級芳香族アミンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物である、[1]～[8]のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[10] 前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、前記水性媒体 (Z) 中で、前記共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物が、前記ポリエポキシ化合物 (Y) の存在下で、乳化重合されたエマルジョンである、[1]～[9]のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0016] 本発明の第二の態様は、以下の皮膜を提供する。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の水性樹脂組成物の硬化物からなる、塗膜。

本発明の第三の態様は、以下の製造方法を提供する。

[12] [1]～[10]のいずれかに記載の水性樹脂組成物を、被塗装面に塗布する塗布工程と、

前記被塗装面に塗布された水性樹脂組成物を乾燥及び硬化させて塗膜を得る硬化工程とを含む、塗膜の製造方法。

[0017] 本発明の第四の態様は、以下の水性樹脂組成物セットを提供する。

[13] 第1液と第2液とを含み、[1]～[10]のいずれかに記載の水性樹脂組成物の構成成分が、前記第1液と前記第2液とに分けて保存される、水性樹脂組成物セットであって、

前記第1液が、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を含み、

前記第2液が、前記硬化剤 ( $\beta$ ) と、前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む、水性樹脂組成物セット。

[0018] 本発明の第五の態様は、以下の金属の保護方法を提供する。

[14] 表面に設けられた塗膜によって金属を保護する方法であり、前記塗膜が[1]～[10]のいずれかに記載の水性樹脂組成物の硬化物からなる、

金属の保護方法。

本発明の第六の態様は、以下の水性樹脂組成物の製造方法を提供する。

[15] 前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を含む第1液と、

前記硬化剤 ( $\beta$ ) と、前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む第2液を用意する工程と、

前記第1液と前記第2液を混合する工程を含む、

[1] ~ [10] のいずれかに記載の水性樹脂組成物の製造方法。

## 発明の効果

[0019] 本発明の水性樹脂組成物によれば、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい塗膜を形成できる。

本発明の塗膜は、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなる。したがって、本発明の塗膜は、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい。すなわち、本発明の塗膜は、優れた強度を有し、かつ基材の変形に追従可能である。

本発明の塗膜の製造方法によれば、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなり、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい塗膜を形成できる。

## 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の水性樹脂組成物、塗膜、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット、金属の保護方法、および水性樹脂組成物の製造方法の好ましい例について詳細に説明する。

なお、本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。本発明は、例えば、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、数、種類、位置、量、比率、材料、構成などについて、付加、省略、置換、変更などが可能である。

[0021] ここで、本明細書において使用する下記の語句について説明する。

「(メタ) アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。また、「(メタ) アクリル」とは、アクリルまたはメタクリルを意味する。

「エチレン性不飽和結合」とは、芳香環を形成する炭素原子を除く、炭素原子間の二重結合を意味する。

エポキシ基は、グリシジル基等の一部を構成している構造も含まれる。

[0022] 「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ィー（GPC : gel permeation chromatography）によって測定される標準ポリスチレン換算値とする。

[0023] エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合体において、あるエチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位は、その化合物のエチレン性不飽和結合以外の部分の化学構造と、重合体におけるその構造単位のエチレン性不飽和結合に対応する部分以外の部分の化学構造とが同じであるとする。エチレン性不飽和結合を有する化合物の有するエチレン性不飽和結合は、重合体を形成する際に単結合へと変化してもよい。例えば、メチルメタクリレートの重合体において、メチルメタクリレート由来の構造単位は、重合体において  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$  によって表されることができ。

[0024] 重合体が、例えば、後述するエチレン性不飽和カルボン酸（B）に由来する構造単位（b）のように、カルボキシ基のようなイオン性の官能基を有し、かつエチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する構造単位を有する場合、その官能基の一部が、イオン交換されていても、またはイオン交換されていなくても、同じ化合物に由来する構造単位とする。例えば、重合体において、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$  で表される構造だけでなく、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COONa})-$  で表される構造単位も、メタクリル酸に由来する構造単位とする。

[0025] 「硬化」とは、原料に含まれる分子どうしが化学反応により結合し、網目構造の高分子を形成することを言う。

「塗膜」とは、本実施形態の水性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を硬化させて形成された硬化物からなり、かつ、水性樹脂組成物を被塗装面に塗布し、媒体を乾燥させる方法などにより得られた、前記被塗装面と一体化されて

いる状態のものを意味する。

「皮膜」とは、特に断りがなければ、本実施形態の水性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を硬化させて形成された膜状の硬化物である。例えば前記樹脂成分を基材上で硬化させた後、基材から剥離して得ることができる。

[0026] <1. 水性樹脂組成物>

本実施形態の水性樹脂組成物は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む。本実施形態の水性樹脂組成物は、後述するように、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを混合することにより製造される。

[0027] [1-1. 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )]

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、共重合体 (X) と、ポリエポキシ化合物 (Y) と、水性媒体 (Z) とを有する。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、水性媒体 (Z) 中で、共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物が、ポリエポキシ化合物 (Y) の存在下で、乳化重合されたエマルジョンであることが好ましい。このような水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を含む水性樹脂組成物は、その硬化物からなる塗膜が、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくいものとなるためである。

[0028] <1-1-1. 共重合体 (X)>

共重合体 (X) の構造単位に含まれる官能基及び末端以外の構造は、炭化水素構造、エステル結合、カルボニル基のうち、少なくともいずれかからなることが好ましく、炭化水素構造及びエステル結合の少なくともいずれかからなることがより好ましい。

共重合体 (X) の主鎖は、炭素原子同士の結合からなることが好ましく、炭素原子同士の単結合からなることがより好ましい。すなわち、共重合体 (X) は、エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合体であることがより好ましい。

共重合体 (X) は、その製造工程で用いられた重合開始剤および／または連鎖移動剤に由来する構造を末端等に有していてもよい。

[0029] 共重合体（X）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）に由来する構造単位（a）（以下、「構造単位（a）」と略記する場合がある。）と、エチレン性不飽和カルボン酸（B）に由来する構造単位（b）（以下、「構造単位（b）」と略記する場合がある。）と、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物（C）に由来する構造単位（c）（以下、「構造単位（c）」と略記する場合がある。）とを含む。

[0030] 共重合体（X）は、構造単位として、構造単位（a）、構造単位（b）及び構造単位（c）のみを含むもの（以下、「共重合体（X1）」という場合がある。）であってもよい。

共重合体（X）は、構造単位として、構造単位（a）と、構造単位（b）と、構造単位（c）と、ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（D）に由来する構造単位（d）（以下、「構造単位（d）」と略記する場合がある。）とを含むもの（以下、この共重合体を「共重合体（X2）」という場合がある。）であってもよい。共重合体（X2）は、構造単位として、構造単位（a）～（d）のみを含むものであってもよい。

共重合体（X）は、構造単位（a）～（d）、および構造単位（a）～（d）のいずれにも該当しない構造単位（e）を含む共重合体であってもよい。ここで、構造単位（e）の由来となる化合物を他の化合物（E）とする。

[0031] 共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、共重合体（X）の含有率は、50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、70質量%以上であることがさらに一層好ましく、77質量%以上であることが特に好ましい。

共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、共重合体（X）の含有率は、99質量%以下であることが好ましく、94質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることがさらに好ましく、88質量%以下であることが特に好ましい。

[0032] [(メタ)アクリル酸アルキルエステル(A)に由来する構造単位(a)]

構造単位（a）の由来となる（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）は、炭素数1～18の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることが好ましい。具体的な例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、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、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、及び、イソボロニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0033] 構造単位（a）は、これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A）から選ばれる1種のみ由来する構造単位であってもよいし、2種以上に由来する構造単位を含んでもよい。

[0034] 共重合体（X）中の構造単位（a）の含有率は、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、75質量%以上であることがさらに一層好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。水性樹脂組成物を用いて作製された皮膜の破断伸度を大きくして、破断しにくくすることができるためである。また、水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水膨潤率をより低くできるためである。共重合体（X）中の構造単位（a）の含有率は、構造単位（b）および構造単位（c）の含有率を確保しやすくするため、99質量%以下であることが好ましい。前記含有率は、必要に応じて例えば、55～95質量%や、65～93質量%や、70～90質量%や、80～85質量%などであってもよい。

[0035] 共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（a）の含有率は、20質量%以上であり、35質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）を製造する際における、共重合体（X）の構造単位

の由来となる化合物とポリエポキシ化合物（Y）との分散安定性（分散性ともいう）が向上するためである。

共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（a）の含有率は、98質量%以下であり、92質量%以下であることが好ましく、87質量%以下であることがより好ましい。水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）の分散安定性が向上するためである。前記含有率は、必要に応じて例えば、55～95質量%や、65～93質量%や、70～90質量%や、80～85質量%などであってもよい。

[0036] 共重合体（X）が、構造単位として、構造単位（a）、構造単位（b）、及び構造単位（c）のみを含む共重合体（X1）である場合、共重合体（X）と同様の観点で、以下の割合であることが好ましい。すなわち、共重合体（X1）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（a）の含有率は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることが特に好ましい。同含有率の好ましい上限は、共重合体（X）と同様である。

[0037] さらに、共重合体（X）が、構造単位として、構造単位（a）、構造単位（b）、構造単位（c）、及び構造単位（d）を含む共重合体（X2）である場合、共重合体（X）と同様の観点で、以下の割合であることが好ましい。共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（a）の含有率は、75質量%以下であることが好ましく、65質量%以下であることが特に好ましい。同含有率の好ましい下限は、共重合体（X）と同様である。

[0038] 構造単位（a）は、（メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分の炭素原子数が2以下である親水性（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A1）由来の構造単位（a1）（以下「構造単位（a1）」と略記する場合がある。）を含む。

[0039] [親水性（メタ）アクリル酸アルキルエステル（A1）由来の構造単位（a1）]

構造単位 (a 1) の由来となる親水性 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (A 1) は、(メタ) アクリロイルオキシ基以外の部分の炭素原子数が 2 以下である親水性 (メタ) アクリル酸アルキルエステルであり、メチル (メタ) アクリレート及びエチル (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくともいずれかであることが好ましく、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートのうち少なくともいずれかであることがより好ましい。重合速度が速く生産性が向上するとともに、水性樹脂組成物を用いて作製された塗膜の強度及び硬さが向上するためである。塗膜の強度が向上するため、特にメチルメタクリレートであることが好ましい。

[0040] 共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する、構造単位 (a 1) の含有率は、15 質量%以上である。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と硬化剤 ( $\beta$ ) とを混合したときのゲル化の進行を穏やかにするためである。また、硬化剤 ( $\beta$ ) の有するエポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) と、ポリエポキシ化合物 (Y) および構造単位 (c) に含まれるエポキシ基とに由来する過度な化学架橋が抑制されて、水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の破断伸度がより向上するためである。この効果は、硬化剤 ( $\beta$ ) の有するエポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) がポリアミンである場合に、より顕著となる。同様の理由で共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する、構造単位 (a 1) の含有率は、20 質量%以上であることが好ましく、30 質量%以上であることがより好ましい。必要に応じて、35 質量%以上や、40 質量%以上であってもよい。

[0041] 共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する、構造単位 (a 1) の含有率は、98 質量%以下であり、75 質量%以下であることが好ましく、60 質量%以下であることがより好ましく、50 質量%以下であることがさらに好ましく、45 質量%以下であることがさらに一層好ましく、38 質量%以下であることが特に好ましい。構造単位 (b) および構造単位 (c) の含有率を確保しやすくなり、共重合体 (X) と、ポリエポキシ化合物 (Y) との親和性が向上するためである。

[0042] [エチレン性不飽和カルボン酸 (B) に由来する構造単位 (b) ]

構造単位 (b) の由来となるエチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する化合物である。エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、及びカルボキシ基を含有するビニル化合物からなる群のうち、少なくとも1種を含むことが好ましく、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、及びカルボキシ基を含有するビニル化合物からなる群のうち、少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。

[0043]  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和モノカルボン酸または $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

カルボキシ基を含有するビニル化合物としては、例えば、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、シュウ酸モノヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0044] 構造単位 (b) は、これらのエチレン性不飽和カルボン酸 (B) から選ばれる1種のみ由来する構造単位であってもよいし、2種以上に由来する構造単位を含んでいてもよい。構造単位 (b) の由来となるエチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、上記の中でも (メタ) アクリロイル基及びカルボキシ基を有する化合物を含むことが好ましく、(メタ) アクリロイル基及びカルボキシ基を有する化合物のみであってもよい。さらに、エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、(メタ) アクリル酸を含むことが好ましく、(メタ) アクリル酸のみであってもよい。エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、(メタ) アクリロイル基及びカルボキシ基を有する化合物のみからなることがより好ましい。原料コストを低減するとともに、重合速度を向上させて水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の生産性を向上し、製造コストを下げるためである。エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、(メタ) アクリル酸のみであることが特に好ましい。構造単位 (b) の共重合体 (X) に占める質量に対して、

効率的に多くのカルボキシ基を導入できるためである。

[0045] 共重合体 (X) 中の構造単位 (b) の含有率は、0.20質量%以上であることが好ましく、0.50質量%以上であることがより好ましく、0.80質量%以上であることがさらに好ましい。共重合体 (X) の分散性が向上するためである。

共重合体 (X) 中の構造単位 (b) の含有率は、12質量%以下であることが好ましく、8.0質量%以下であることがより好ましく、5.0質量%以下であることがさらに好ましく、3.0質量%以下であることが特に好ましく、2.0質量%以下であることが最も好ましい。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の高温安定性が向上するためである。前記含有率は、必要に応じて例えば、0.50質量%以上2.5質量%以下や、0.80質量%以上1.80質量%以下や、1.00質量%以上1.50質量%以下であってもよい。

[0046] 共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する、構造単位 (b) の含有率は、0.10質量%以上であり、0.30質量%以上であることが好ましく、0.50質量%以上であることがより好ましく、0.80質量%以上であることがさらに好ましい。共重合体 (X) の分散安定性が向上するためである。

[0047] 共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する、構造単位 (b) の含有率は、10質量%以下であり、7.0質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以下であることがより好ましく、3.0質量%以下であることがさらに好ましく、2.3質量%以下であることがさらに一層好ましく、1.8質量%以下であることが特に好ましい。高温環境下での共重合体 (X) のゲル化の進行が抑制され、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の高温安定性が向上するためである。

[0048] [エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) に由来する構造単位 (c)]

構造単位 (c) の由来となる、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) は、エポキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステルであ

ることが好ましい。エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジリエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、及び、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0049] 構造単位（c）は、これらのエチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物（C）から選ばれる1種のみ由来する構造単位であってもよいし、2種以上に由来する構造単位を含んでいてもよい。さらに、これらの化合物の中でも、原料コストを低減するとともに、重合速度を向上させて水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）の生産性を向上し、製造コストを下げるため、さらに、構造単位（c）の共重合体（X）に占める質量に対して、効率的に多くのエポキシ基を導入できるため、グリシジル（メタ）アクリレートを含むことが好ましく、グリシジلمetakリレートを含むことがより好ましい。

[0050] 共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（c）の含有率は、1.0質量%以上であり、3.0質量%以上であることが好ましく、4.0質量%以上であることがより好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の強度が向上するためである。

共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（c）の含有率は、1.4質量%以下であり、1.2質量%以下であることが好ましく、10.5質量%以下であることがより好ましく、7.0質量%以下であることが特に好ましい。高温環境下での共重合体（X）のゲル化の進行が抑制され、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）の高温安定性が向上するためである。また、水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の伸度が向上するためである。

[0051] [ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（D）に由来する構造単位（d）]

構造単位（d）の由来となるベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有す

る化合物（D）は、（メタ）アクリル酸エステル（A）、エチレン性不飽和カルボン酸（B）、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物（C）のいずれにも該当せず、かつベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物である。

[0052] ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（D）としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、tert-ブトキシスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエン、ビニルナフタレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、フルオロスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸及びその塩、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、及びo-イソプロペニルフェノール等が挙げられる。

[0053] 構造単位（d）は、これらのベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（D）から選ばれる1種のみ由来する構造単位であってもよいし、2種以上に由来する構造単位を含んでいてもよい。さらに、これらの化合物（D）の中でも、芳香族ビニル化合物を含むことがより好ましく、炭化水素からなる芳香族ビニル化合物であることがさらに好ましく、スチレンであることが特に好ましい。水性樹脂組成物を用いて作製された皮膜の降伏強度を向上しつつ、破断に至るまでの伸度を向上できるためである。

[0054] 共重合体（X）が、構造単位（d）を含む場合、すなわち共重合体（X）が共重合体（X<sub>2</sub>）である場合、共重合体（X<sub>2</sub>）中の構造単位（d）の含有率は、7.0質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、14質量%以上であることがより一層好ましく、17質量%以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を用いて作製された皮膜の降伏強度を向上しつつ、破断に至るまでの伸度を向上できるためであ

る。

共重合体（X2）中の構造単位（d）の含有率は、55質量%以下であることが好ましく、45質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることがさらに好ましく、30質量%以下であることが特に好ましい。共重合体（X）の粒子中でポリエポキシ化合物（Y）に由来するドメインをより内部に内包でき、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）の分散安定性が向上するためである。前記含有率は、必要に応じて例えば、10質量%以上40質量%以下や、15質量%以上35質量%以下や、20質量%以上30質量%以下であってもよい。

[0055] 共重合体（X）が共重合体（X2）である場合、共重合体（X2）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、構造単位（d）の含有率は、50質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を用いて作製された皮膜の降伏強度を向上しつつ、破断に至るまでの伸度を向上できるとともに、塗膜の耐水性が向上するためである。

共重合体（X）が共重合体（X2）である場合、共重合体（X2）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する構造単位（d）の含有率は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の耐候性が向上するためである。前記含有率は、必要に応じて例えば、10質量%以上40質量%以下や、15質量%以上35質量%以下や、20質量%以上30質量%以下であってもよい。

[0056] 〔構造単位（a）～（d）のいずれにも該当しない構造単位（e）〕

構造単位（e）の由来となる他の化合物（E）は、エチレン性不飽和結合を有するが、（メタ）アクリル酸エステル（A）と、エチレン性不飽和カルボン酸（B）と、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物（C）と、ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物（D）のいずれにも該当しない化合物である。他の化合物（E）としては、例えば、カルボ

キシ基及びエポキシ基以外の官能基とエチレン性不飽和結合とを有する化合物が挙げられる。

[0057] 共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対する構造単位 (e) の含有率は、7.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下であることがさらに好ましい。共重合体 (X) は構造単位 (e) を含まないことが特に好ましい。

[0058] 共重合体 (X) は、エチレン性不飽和カルボン酸 (B) に由来する構造単位 (b) と、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) に由来する構造単位 (c) とを含むため、カルボキシ基とエポキシ基とを有する。共重合体 (X) 中のカルボキシ基は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH 調整を行ったことによって、一部または全部が塩を形成していてもよい。

[0059] [カルボキシ基含有量  $C_x$ ]

共重合体 (X) 中のカルボキシ基は、水性樹脂組成物が硬化する際に、共重合体 (X) の有するエポキシ基及びポリエポキシ化合物 (Y) の有するエポキシ基と反応して架橋構造を形成する。それにより、水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の強度が向上する。共重合体 (X) 1 g あたりに含まれるカルボキシ基含有量  $C_x$  は、特に限定されないが、一例として  $0.15 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であり、 $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることが好ましく、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがより好ましく、 $1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがさらに好ましい。共重合体 (X) の分散安定性が向上するためである。

[0060] 共重合体 (X) 1 g あたりに含まれるカルボキシ基含有量  $C_x$  は、一例として  $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であり、 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であることが好ましく、 $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であることがより好ましく、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であることがさらに好ましい。高温環境下における共重合体 (X) のゲル化の進行を抑制し、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の高温安定性が向上するためである。前記カルボキシ基含有量  $C_x$  は、必要に応じて例えば、 $0.80 \sim 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であることが好ましい。

gや、 $1.00 \sim 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ や、 $1.50 \sim 2.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ などであってもよい。

[0061] 共重合体(X)中のカルボキシ基は、共重合体(X)の合成に用いるモノマー(共重合体(X)の構造単位の由来となる化合物)として、カルボキシ基を有する化合物を用い、これを重合することにより、共重合体(X)中に導入されたものであってもよい。本実施形態における共重合体(X)中のカルボキシ基は、共重合体(X)に含まれる構造単位(b)の由来となる化合物として、エチレン性不飽和カルボン酸(B)を用いることにより、共重合体(X)中に導入されたものである。共重合体(X)中のカルボキシ基のうち、一部または全部が、共重合体中の官能基をカルボキシ基に変換する方法により、共重合体(X)中に導入されたものであってもよい。

[0062] [エポキシ基含有量E x]

共重合体(X)に含まれるエポキシ基は、水性樹脂組成物が硬化する際に、共重合体(X)の有するカルボキシ基と反応して架橋構造を形成する。それにより、水性樹脂組成物の硬化物が補強され、硬化物からなる塗膜の強度が向上する。

共重合体(X) 1 gあたりに含まれるエポキシ基含有量E xは、特に限定されないが、一例として $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であり、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることが好ましく、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがより好ましく、 $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の強度が向上するためである。

[0063] 共重合体(X) 1 gあたりに含まれるエポキシ基含有量E xは、一例として $12.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であり、 $11.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $9.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましい。高温環境下における共重合体(X)のゲル化の進行が抑制され、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の高温安定性が向上するためである。また、水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の伸度が向上するためである。前記エ

ポキシ基含有量  $C_x$  は、必要に応じて例えば、 $3.00 \sim 10.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  や、 $4.00 \sim 9.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  や、 $5.00 \sim 8.50 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  や、 $6.00 \sim 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  などであってもよい。

[0064] 共重合体 (X) 中のエポキシ基は、共重合体 (X) の合成に用いるモノマー (共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物) として、エポキシ基を有する化合物を用い、これを重合することにより、共重合体 (X) 中に導入されたものであってもよい。本実施形態における共重合体 (X) 中のエポキシ基は、共重合体 (X) に含まれる構造単位 (c) の由来となる化合物として、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) を用いることにより、共重合体 (X) 中に導入されたものである。共重合体 (X) 中のエポキシ基のうち、一部または全部が、共重合体中の官能基をエポキシ基に変換する方法により、共重合体 (X) 中に導入されたものであってもよい。

[0065] 共重合体 (X) におけるカルボキシ基及びエポキシ基の含有率は、共重合体中にカルボキシ基及びエポキシ基を有さない構造を導入した後、カルボキシ基及びエポキシ基を有さない構造の含有率を、適正な範囲に希釈する方法により調整できる。カルボキシ基及びエポキシ基以外の構造は、カルボキシ基及びエポキシ基との相互作用が小さいことが好ましい。そのような構造として好ましいのは、アルキレン基、アルキル基等の炭化水素構造、エステル結合、カルボニル基等である。

[0066] [共重合体 (X) のガラス転移点]

共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、共重合体 (X) の合成に用いたモノマー (共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物 (単量体)) のホモポリマーのガラス転移点に基づいて  $F_o x$  の式により算出される。共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  の具体的な算出方法は、原料として用いる単量体  $M_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) のホモポリマーのガラス転移点  $T_{g_i}$  と、全単量体中の単量体  $i$  の質量分率  $X_i$  ( $\sum X_i$  (全単量体) = 1) とから、下記式 (1) によって算出される。式 (1) において、 $T_g$  及び  $T_{g_i}$  は、いずれ

も絶対温度 (K) の値で計算する。

$$1/T_g = \sum (X_i/T_{gi}) \cdots (1)$$

[0067]  $T_g$  の算出に使用するホモポリマーのガラス転移点としては、公知資料に記載の値を用いるものとする。具体的には、「Polymer Handbook」(第3版、John Wiley & Sons, Inc., 1989年) に数値が挙げられている。上記 Polymer Handbook に複数種類の値が記載されているモノマーについては、最も高い値を採用する。

[0068] 共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、 $-30^{\circ}\text{C}$  ( $243\text{K}$ ) 以上であることが好ましく、 $-10^{\circ}\text{C}$  ( $263\text{K}$ ) 以上であることがより好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$  ( $273\text{K}$ ) 以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の強度が向上するためである。共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、 $5^{\circ}\text{C}$  以上、あるいは  $10^{\circ}\text{C}$  以上であってもよい。

[0069] 共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、 $100^{\circ}\text{C}$  ( $373\text{K}$ ) 以下であることが好ましく、 $80^{\circ}\text{C}$  ( $353\text{K}$ ) 以下であることがより好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の基材への密着性が向上するためである。共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、 $60^{\circ}\text{C}$  ( $333\text{K}$ ) 以下であることがさらに好ましく、 $50^{\circ}\text{C}$  ( $323\text{K}$ ) 以下であることが特に好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の柔軟性がより向上するためである。共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、 $40^{\circ}\text{C}$  以下、あるいは  $30^{\circ}\text{C}$  以下であってもよい。前記ガラス転移点  $T_g$  は、必要に応じて例えば、 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$  や、 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$  や、 $3\sim 15^{\circ}\text{C}$  などであってもよい。

[0070] <1-1-2. ポリエポキシ化合物 (Y)>

ポリエポキシ化合物 (Y) は、エチレン性不飽和結合を有さず、かつ1分子中に2個以上のエポキシ基を有する。ポリエポキシ化合物 (Y) は、ビスフェノール型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種である。ポリエポキシ化合物 (Y) は、ビスフェノール A 型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ

化合物であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を用いて作製された皮膜の降伏強度が向上するためである。

[0071] ポリエポキシ化合物（Y）としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ポリエポキシ化合物（Y）は、これらの化合物のうち1種類を含むものでもよいし、2種以上含むものであってもよい。

[0072] ポリエポキシ化合物（Y）の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは、1000以下であり、より好ましくは800以下であり、更に好ましくは500以下である。ポリエポキシ化合物（Y）の共重合体（X）への相溶性が向上し、分散安定性及び貯蔵安定性に優れた水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）となるためである。ポリエポキシ化合物（Y）の重量平均分子量は、300以上であることが好ましい。

[0073] ポリエポキシ化合物（Y）のエポキシ当量（エポキシ基1mol当たりのポリエポキシ化合物（Y）の質量）は、500g/mol以下であることが好ましく、350g/mol以下であることがより好ましく、250g/mol以下であることがさらに好ましく、200g/mol以下であることが特に好ましい。水性樹脂組成物を硬化させた塗膜の強度が高くなるためである。

ポリエポキシ化合物（Y）のエポキシ当量の下限値は、70g/mol以上であることが好ましく、120g/mol以上であることがより好ましい。水性樹脂組成物の硬化時に、より少ない硬化剤量で硬化させることができ、過剰な分岐および3次元架橋が抑制されて伸度が向上するためである。

[0074] 共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対する、ポリエポキシ化合物（Y）の含有率は、1.0質量%以上であり、5.0質量%以上であることが好ましく、8.0質量%以上であることがより好ましく、11質量%以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた降伏強度を有する皮膜が得られるためである。なお、形成

される皮膜の強度をより高くする場合は、共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対するポリエポキシ化合物（Y）の含有率は、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましい。

前記ポリエポキシ化合物（Y）の含有率は、必要に応じて例えば、8～35質量%や、10～30質量%や、15～20質量%などであってもよい。

[0075] 共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対するポリエポキシ化合物（Y）の含有率は、50質量%以下であり、40質量%以下であることが好ましい。分散安定性の高い水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）が得られるためである。なお、形成される塗膜の伸度をより高くする場合は、共重合体（X）とポリエポキシ化合物（Y）との合計量に対するポリエポキシ化合物（Y）の含有率は、25質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましい。

[0076] [共重合体（X）に対する、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量  $E_y$ ]

共重合体（X）1 g に対する、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量  $E_y$  は、特に限定されないが、一例として  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であり、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることが好ましく、 $4.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがより好ましく、 $6.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた降伏強度を有する皮膜が得られるためである。なお、形成される皮膜の強度をより高くする場合は、上記エポキシ基含有量  $E_y$  は、 $11.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることが好ましく、 $14.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがより好ましく、 $16.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以上であることがさらに好ましい。

[0077] 共重合体（X）1 g に対する、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量  $E_y$  は、一例として  $50.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であり、 $35.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$  以下であることが好ましく、 $25.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$

／g以下であることがより好ましい。分散安定性の高い水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）を得るためである。なお、形成される塗膜の伸度をより高くする場合は、上記エポキシ基含有量 $E_y$ は、 $16.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることが好ましく、 $14.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $11.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 以下であることがさらに好ましい。

前記エポキシ基含有量 $E_y$ は、必要に応じて例えば、 $3.00 \sim 30.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ や、 $5.00 \sim 25.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ や、 $10.0 \sim 20.0$ 質量%などであってもよい。

[0078] [ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量 $E_y$ と、共重合体（X）中のカルボキシ基含有量 $C_x$ との比 $E_y/C_x$ ]

ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量 $E_y$ と、共重合体（X）中のカルボキシ基含有量 $C_x$ との比の値 $E_y/C_x$ （ $\text{mol/mol}$ ）は、 $1.00$ 以上であることが好ましく、 $2.00$ 以上であることがより好ましく、 $3.50$ 以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた降伏強度を有する皮膜が得られるためである。

ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量 $E_y$ と、共重合体（X）中のカルボキシ基含有量 $C_x$ との比の値 $E_y/C_x$ （ $\text{mol/mol}$ ）は、 $25.0$ 以下であることが好ましく、 $20.0$ 以下であることがより好ましく、 $15.0$ 以下であることがさらに好ましい。分散安定性の高い水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）が得られるためである。

前記比は、必要に応じて例えば、 $3.00$ 以上 $18.0$ 以下や、 $4.00$ 以上 $16.0$ 以下や、 $5.00$ 以上 $13.0$ 以下や、 $6.00$ 以上 $10.0$ 以下やなどであってもよい。

[0079] [共重合体（X）中のエポキシ基含有量 $E_x$ と、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量 $E_y$ との比の値 $E_x/E_y$ ]

共重合体（X）中のエポキシ基含有量 $E_x$ と、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量 $E_y$ との比の値 $E_x/E_y$ （ $\text{mol/mol}$ ）は、 $0.050$ 以上であることが好ましく、 $0.10$ 以上であることがより好まし

く、0.20以上であることがさらに好ましく、0.25以上であることがさらに一層好ましく、0.35以上であることが特に好ましい。靱性の高い塗膜が得られるためである。また、分散安定性の高い水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )が得られるためである。

共重合体(X)中のエポキシ基含有量 $E_x$ と、ポリエポキシ化合物(Y)中のエポキシ基含有量 $E_y$ との比の値 $E_x/E_y$ (mol/mol)は、5.00以下であることが好ましく、2.50以下であることがより好ましく、2.00以下であることがさらに好ましく、1.50以下であることがさらに一層好ましく、1.25以下であることが特に好ましい。伸度の高い塗膜が得られるためである。

[0080] <1-1-3. 水性媒体(Z)>

水性媒体(Z)としては、任意に選択できるが、水を用いることが好ましく、水と親水性溶媒とを含むものであっても良い。親水性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。親水性溶媒は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

[0081] 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )中の水性媒体(Z)の含有量は、必要に応じて選択でき、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )と、硬化剤( $\beta$ )及び硬化促進剤( $\gamma$ )等とを混合する工程、あるいは水性樹脂組成物を被塗装面(基材)に塗布する工程における生産性及び作業性が向上するためである。

水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )中の水性媒体(Z)の含有量は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の管理及び輸送のためのコストを削減できるとともに、これを含む水性樹脂組成物からなる塗膜を形成する工程において、乾燥時間を短縮できるためである。

[0082] 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )は、必要に応じて、共重合体(X)、ポリエ

ポキシ化合物（Y）、及び水性媒体（Z）のいずれにも該当しないその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）を製造するための乳化重合の際に用いた乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）のpH調整に使用した塩基性物質、共重合体（X）以外の重合体、ポリエポキシ化合物（Y）以外のエポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限られない。

[0083] 乳化剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン性界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの乳化剤として好ましいのは、アルキルベンゼンスルホン酸塩であり、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いることがより好ましい。

[0084] 重合開始剤としては、例えば、過酸化物を用いることが好ましい。重合開始剤として用いられる過酸化物としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素等が挙げられる。また、重合開始剤として、過酸化物と還元剤とを併用するレドックス系開始剤を使用することもできる。還元剤としては、ナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド、アスコルビン酸、亜硫酸塩、酒石酸またはその塩等が挙げられる。重合開始剤は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

[0085] 連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン、アルコール等が挙げられる。連鎖移動剤は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）のpH調整に使用する塩基性物質としては、

アンモニア、トリエチルアミン、エタノールアミン、苛性ソーダ等が挙げられる。塩基性物質は、1種類のみ含まれていてもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

[0086] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) において、共重合体 (X)、ポリエポキシ化合物 (Y)、及び水性媒体 (Z) のいずれにも該当しないその他の成分の含有量は、共重合体 (X) 及びポリエポキシ化合物の (Y) の合計量 100 質量部に対して、5.0 質量部以下であることが好ましく、3.0 質量部以下であることがより好ましい。前記含有量は、2.0 質量部以下や、1.0 質量部以下であってもよい。共重合体 (X) 及びポリエポキシ化合物 (Y) による、本発明の目的に寄与する効果が大きくなるためである。

[0087] <1-1-4. 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の製造方法>

本実施形態にかかる水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、例えば、以下に示す方法により製造できる。

水性媒体 (Z) 中で、共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物 (すなわち、(メタ) アクリル酸エステル (A) と、エチレン性不飽和カルボン酸 (B) と、エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) と、必要に応じて含有されるベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物 (D) および他の化合物 (E)) と、必要に応じて使用される乳化剤と、重合開始剤、連鎖移動剤とを、ポリエポキシ化合物 (Y) の存在下で、乳化重合する方法により製造できる。

[0088] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を製造する際には、例えば、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の材料として使用する各成分を一括して仕込んで乳化重合してもよいし、各成分を連続供給しながら乳化重合してもよい。乳化重合反応は、攪拌しながら行うことが好ましい。

[0089] 乳化重合は、任意に選択される温度で行うことができ、例えば、30~90℃の温度で行うことが好ましく、40~80℃の温度で行うことがより好ましく、40~70℃の温度で行うことがさらに好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸 (B) に含まれるカルボキシ基と、ポリエポキシ化合物 (Y)

に含まれるエポキシ基との反応を抑制できるためである。

[0090] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の製造に用いる原料全体に占める、各原料の含有率 (質量%) は、生成した水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に占める、各原料に由来する共重合体 (X) の構造単位の含有率 (質量%) および原料に対応する化合物の含有率 (質量%) と同じである。

[0091] 上記製造方法によれば、共重合体 (X) の粒子中にポリエポキシ化合物 (Y) が均一に分散した水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) が得られる。ここで、「均一に存在している」とは、必ずしも、共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) とが相溶している必要はなく、共重合体 (X) 粒子の中心側及び表面側のいずれにおいても、ポリエポキシ化合物 (Y) のドメインが偏りなく存在していればよい。

[0092] <1-1-5. 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の特性>

[水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH]

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH は、ガラス電極を標準電極とした水素イオン濃度指示計による pH メーターを用いて、液温 25℃において測定した値である。

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH は、2.0 以上であることが好ましく、3.5 以上であることがより好ましく、5.0 以上であることがさらに好ましい。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH は、10.0 以下であることが好ましく、9.0 以下であることがより好ましい。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の機械的安定性、化学的安定性が向上するためである。前記 pH は、必要に応じて例えば、5.0 以上 9.0 以下や、6.0 以上 8.5 以下や、7.0 以上 8.0 以下などであってもよい。

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の pH は、例えば、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の合成工程中または合成後に塩基性物質を加えることにより調整できる。

[0093] [水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の不揮発分濃度]

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の不揮発分濃度は、以下に示す方法により求

められる値である。直径5 cmのアルミ皿に、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を1 g 秤量し、大気圧、乾燥器内で、空気を循環させながら105℃で1時間乾燥させた後、得られる残分の質量を測定する。測定された残分の質量の、乾燥前の水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の質量に対する割合 (質量%) を、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の不揮発分濃度として求める。

[0094] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) における不揮発分濃度は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 中に含まれる水性媒体 (Z) の含有量を調整することにより、適宜調節可能である。

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の不揮発分濃度は、仕様等に応じて適宜調整すればよいが、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが好ましい。有効成分に対する水性媒体 (Z) の含有量を少なくすることで、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の管理及び輸送のためのコストを削減できるとともに、塗膜の形成工程において、乾燥時間を短縮して生産性を向上できるためである。

[0095] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の不揮発分濃度は、仕様等に応じて適宜調整すればよいが、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) 及び硬化促進剤 ( $\gamma$ ) 等とを混合する工程、あるいは水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する工程における生産性及び作業性が向上するためである。

[0096] [水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度]

本実施形態において水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度は、23℃で測定される。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度の測定は、B型粘度計を用いて、回転数60 rpmで行われる。粘度の測定は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度に応じたロータを選択して測定された値である。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度が3 mPa · s ~ 300 mPa · s 程度である場合は、ロータNo. 1を用いて測定する。

[0097] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度は、例えば、0.1 mPa · s 以上で

あってもよく、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であってもよく、 $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であってもよく、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であってもよい。水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の粘度は、例えば、 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であってもよく、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であってもよく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であってもよく、 $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であってもよい。

[0098] [1-2. 硬化剤 ( $\beta$ )]

硬化剤 ( $\beta$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) を有する化合物からなる。官能基 (F) は、無置換のアミノ基 ( $-\text{NH}_2$  (置換基なし))、1つのみ置換基を有するアミノ基 ( $-\text{NHR}$  (Rは置換基である))、カルボキシ基、メルカプト基からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。硬化剤 ( $\beta$ ) に含まれるエポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) の種類は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0099] 無置換または1つのみ置換基を有するアミノ基を有する硬化剤 ( $\beta$ ) としては、ポリアミンが挙げられる。ポリアミンは、無置換のアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) および／または1つのみ置換基を有するアミノ基 ( $-\text{NHR}$  (Rは置換基である)) を有する化合物であり、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミンが挙げられる。

[0100] 脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、これらの変性品等が挙げられる。脂環族ポリアミンとしては、例えば、イソホロンジアミン、メントンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、これらの変性品等が挙げられる。芳香族ポリアミンとしては、例えば、m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、及びこれらの変性品等が挙げられる。

[0101] カルボキシ基を有する硬化剤 ( $\beta$ ) としては、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する化合物が好ましい。例えば、フタル酸、テトラヒドロフタル

酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸が挙げられる。

[0102] メルカプト基を有する硬化剤 ( $\beta$ ) としては、分子内に2個以上のメルカプト基を有する化合物が好ましい。例えば、チオグリコール酸と多価アルコールとの縮合物、ポリサルファイド等が挙げられる。

これらの硬化剤 ( $\beta$ ) は、1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。硬化剤 ( $\beta$ ) としては、ポリアミン系硬化剤を用いることが好ましい。

[0103] 硬化剤 ( $\beta$ ) としては、市販のものを用いてもよい。市販の硬化剤の例としては、アデカハードナーEH-8051 (ポリアミン) (株式会社ADEKA製) ; フジキュアーFXI-919 ; トーマイドTXH-674-BおよびTXS-53-C (株式会社T&K TOKA社製) ; リカシッドBTW (新日本理化株式会社製) ; ならびにカレンズMT BD-1 (昭和電工株式会社製) などが挙げられる。

[0104] 硬化剤 ( $\beta$ ) に含まれるエポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) の含有量は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基1当量に対して、0.010当量以上であり、0.10当量以上であることが好ましく、0.20当量以上であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる皮膜の降伏強度、防錆性及び金属材料への密着性が向上するためである。官能基 (F) の当量の算出において、官能基 (F) が無置換アミンのように活性水素を2個有する場合、官能基 (F) の数は2個と数える。

[0105] 硬化剤 ( $\beta$ ) に含まれるエポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) の含有量は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基1当量に対して、3.0当量以下であり、2.0当量以下であることが好ましく、1.5当量以下であることがより好ましく、1.0当量以下であることがさらに好ましく、0.80当量以下であることがさらに好ましく、0.50当量以下であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物を硬化させてなる塗膜の伸度が向上するためである。

[0106] [1-3. 硬化促進剤 ( $\gamma$ ) ]

硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、水性樹脂組成物の硬化を促進し、皮膜降伏強度の高い皮膜を形成する機能を有する。硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基を有さない第三級アミンからなる。本実施形態における第三級アミンは、 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  (式中、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$  は、置換基であり、それぞれ異なってもよいし、2つ以上同じものが含まれていてもよい。 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$  は、互いに結合して環を形成していてもよい。) で示される化合物である。

[0107] 硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、第三級脂肪族アミン、第三級脂環式アミン、第三級ヘテロ芳香族アミン、及び第三級アミン ( $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ) を形成する窒素原子がフェニル基に直接結合していない第三級芳香族アミンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましく、第三級脂肪族アミン、第三級脂環式アミン、第三級ヘテロ芳香族アミンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物であることがより好ましい。硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の求核性を高め、効率的に硬化反応を進めるためである。

[0108] 第三級脂肪族アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリー  $n$  -ブロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリー  $n$  -ブチルアミン、トリー  $s e c$  -ブチルアミン、トリー  $n$  -ヘキシルアミンなどが挙げられる。

[0109] 第三級脂環式アミンとしては、例えば、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー7-エン、などが挙げられる。

[0110] 第三級ヘテロ芳香族アミンとしては、イミダゾール骨格を有する化合物を用いることが好ましく、具体的には、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

[0111] 第三級アミン ( $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ) の窒素原子に直接結合していないフェニル基を有する第三級芳香族アミンとしては、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、2, 4, 6-トリスジメチルアミノ

メチルフェノール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。

[0112] これらの硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の中でも特に、下記 (i) および／または (i i) の化合物を用いることが好ましい。

(i) エポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) を有さず、アミノ基の3つの置換基によって、2つの窒素原子同士が結合された飽和環構造を有する第三級脂環式アミン。(i i) エポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) を有さず、2つ以上の窒素原子を含むヘテロ芳香環構造を有する第三級ヘテロ芳香族アミン。

[0113] (i) 第三級脂環式アミンとしては、例えば、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (D A B C O) が挙げられる。(i i) 第三級ヘテロ芳香族アミンとしては、例えば、イミダゾールが挙げられる。

硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0114] 硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の含有量は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基1当量に対して、0. 0070mol以上であり、0. 070mol以上であることが好ましく、0. 18mol以上であることがより好ましく、0. 30mol以上であることがさらに好ましい。皮膜降伏強度の高い硬化物が得られるためである。

[0115] 硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の含有量は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基1当量に対して、1. 5mol以下であり、1. 0mol以下であることが好ましく、0. 70mol以下であることがより好ましく、0. 44mol以下であることがさらに好ましく、0. 40mol以下であることがさらに好ましく、0. 38mol以下であることが特に好ましい。水性樹脂組成物の短時間でのゲル化を抑制できるためである。また、防錆性の良好な硬化物が得られるためである。

[0116] [1-4. その他の成分]

本実施形態にかかる水性樹脂組成物は、必要に応じてさらに、顔料、充填剤、有機質または無機質の中空バルーン、分散剤（例えば、アミノアルコール、ポリカルボキシラート等）、界面活性剤、カップリング剤、脱泡剤、防

腐剤（例えば、殺生物剤、殺カビ剤、殺真菌剤、殺藻剤、及びこれらの組み合わせ等）、流動剤、レベリング剤、中和剤（例えば、水酸化物、アミン、アンモニア、炭酸塩等）等のその他の成分を含んでもよい。

[0117] 顔料としては、例えば、酸化チタン、タルク、硫酸バリウム、カーボンブラック、ベンガラ、炭酸カルシウム、酸化珪素、タルク、マイカ、カオリン、クレー、フェライト、珪砂等が挙げられる。

[0118] カップリング剤としては、シランカップリング剤を用いることが好ましい。シランカップリング剤としては、エポキシシラン化合物が挙げられる。具体的な例としては、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシ)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0119] シランカップリング剤の添加量は、任意に選択できるが、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 100質量部に対して0.1～5質量部であることが好ましく、0.3～3質量部であることがより好ましい。硬化後の水性樹脂組成物の防錆性及び金属材料への密着性が向上するためである。

[0120] [1-5. 水性樹脂組成物の製造方法]

本実施形態の水性樹脂組成物は、任意の方法で製造することができる。

本実施形態にかかる水性樹脂組成物は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) と、必要に応じて含有されるその他の成分とを混合、攪拌して、各成分を分散させる方法により好ましく製造できる。

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) と、必要に応じて含有されるその他の成分とを混合し、攪拌する方法としては、任意の方法および装置を用いて行うことができ、例えば、ロボミクス（プライミクス株式会社製）などを用いることができる。各成分を十分に分散させるために、攪拌時間は、5分以上とすることが好ましい。また、樹脂成分が硬化することを抑制するため、攪拌時間は1時間以内とすることが好ましい。

。

本実施形態では、例えば、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）を含む第1液と、硬化剤（ $\beta$ ）と硬化促進剤（ $\gamma$ ）とを含む第2液を用意して、その後、前記第1液と前記第2液を攪拌（混合）することでも、本実施形態の水性樹脂組成物を好ましく製造することができる。第1液と第2液は、それぞれ必要に応じて含有されるその他の成分を含んでも良い。この時、後述する、本実施形態の水性樹脂組成物セットを使用しても、あるいは、使用しなくてもよい。

#### [0121] ＜2. 皮膜（塗膜）＞

本実施形態の皮膜（f i l m）及び塗膜（c o a t i n g）は、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる。

本実施形態の皮膜は、必要に応じて、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなる皮膜の下層に設けられた下塗り層、および／または上層に設けられた上塗り層などからなる皮膜と、積層して設けられていてもよい。塗膜についても同様である。

#### [0122] ＜3. 塗膜の製造方法＞

本実施形態の塗膜の製造方法では、本実施形態の水性樹脂組成物を用意し、水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する塗布工程と、塗布工程の後、被塗装面に塗布された水性樹脂組成物を乾燥及び、被塗装面を硬化させる硬化工程とを行う。

[0123] 塗布工程では、本実施形態の水性樹脂組成物を被塗装物（基材）の被塗装面に塗布する。被塗装面を形成している材料としては、任意に選択できるが、例えば、金属材料が挙げられる。被塗装面には、プライマー、下塗り等の表面処理が予め施されていてもよい。

水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する方法としては、刷毛、ローラー等を用いる方法が挙げられるが、これに限られない。

塗布工程は、水性樹脂組成物を製造するために上記各成分を混合、攪拌する工程が終了してから1時間以内に完了することが好ましい。塗布工程が完

了する前に樹脂成分が硬化することを抑制するためである。

[0124] 硬化工程では、例えば、水性樹脂組成物の塗布された被塗装物の被塗装面を、乾燥し、養生する。このことにより、水性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を硬化させる。養生する時間は、養生する雰囲気温度によって異なる。例えば、20℃では5時間以上であることが好ましく、40℃では1時間以上であることが好ましく、60℃では5分以上であることが好ましい。

[0125] 本実施形態の水性樹脂組成物は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む。このため、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい硬化物からなる塗膜を形成できる。

本実施形態の塗膜は、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる。したがって、本実施形態の塗膜は、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい。

本実施形態の塗膜の製造方法、すなわち塗膜の形成方法では、本実施形態の水性樹脂組成物を、被塗装面に塗布し、被塗装面に塗布された水性樹脂組成物を乾燥及び硬化させる。このことにより、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなり、荷重及び衝撃に対する耐性が高く、金属や金属材料や樹脂などの材料を用いた基材の変形に伴う破断が生じにくい、塗膜を形成できる。

[0126] <4. 金属の保護方法>

本実施形態の金属の保護方法は、金属の表面に塗膜を形成し、設けられた塗膜によって金属を保護する方法である。塗膜としては、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなるものを用いる。前記金属は、必要に応じて選択でき、金属を含む材料や金属合金を意味しても良い。

本実施形態の塗膜、すなわち水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、上記効果を奏するため、前記塗膜を形成することは、金属の保護方法として、より具体的には金属の表面の保護方法として好適である。

[0127] <5. 水性樹脂組成物セット>

本実施形態の水性樹脂組成物セットは、第1液と第2液とを含み、本実施形態の水性樹脂組成物の構成成分が第1液と第2液とに分けて保存されるものである。本実施形態の水性樹脂組成物セットにおける第1液は、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）を含む。第2液は、硬化剤（ $\beta$ ）と、硬化促進剤（ $\gamma$ ）と、を含む。本実施形態の水性樹脂組成物セットは、保存中に水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）に含まれる樹脂成分が硬化剤（ $\beta$ ）と反応して硬化することがなく、保存安定性に優れる。

本実施形態の塗膜は、本実施形態の水性樹脂組成物セットを用いて製造してもよい。すなわち、本実施形態の水性樹脂組成物セットにおける第1液と第2液とを混合することにより、本実施形態の水性樹脂組成物を調製し、上記塗膜の製造方法を行ってもよい。

水性樹脂組成物セットとしては、例えば、第1液と第2液のみからなっても良いが、第1液と第2液をそれぞれ収納する2つの収納部、及び／又は、前記収容部を有する容器や装置を有しても良い。前記収容部は、必要に応じて、供給口、開口部、開口可能部、及び／又は開閉可能な蓋等を有してもよい。前記セットとしては、水性樹脂組成物の収容容器や供給装置や形成装置などが例として挙げられるが、これら例のみに限定されない。前記2つの収容部は、離れて設けられても、結合して形成されてもよい。

#### [0128] <6. 適用分野>

本発明の水性樹脂組成物は、様々な分野において有用であり、特に金属製品の表面に塗布される塗料としての用途に好適である。本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が形成される物品、すなわち本発明の水性樹脂組成物の被塗装物とされる適用対象物は、任意に選択できる。適用対象物としては、具体的には、例えば、様々な家庭用品、冷蔵庫などの家電製品、遊園地・公園などに設置される遊具、スポーツ用品、建築物（インテリア、エクステリアなど）、輸送機械・工作機械を含む様々な工業用品およびその部品、自動車のボディーおよびシャシー、鉄道車両の車体および床下機器、船舶、海上コンテナ、航空機などが挙げられる。

## 実施例

[0129] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお、下記の実施例は、本発明の全てを制限するものではなく、本記載の内容を逸脱しない範囲で実施したものは、全て本発明の技術範囲に含まれる。

### [0130] <1. 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) の合成>

#### (水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ))

冷却管、温度計、攪拌機、滴下ロートを有するセパラブルフラスコに、イオン交換水 158 質量部を仕込み、60℃に昇温した。セパラブルフラスコの内容物に窒素ガスを吹き込み、脱酸素した。

ここに表 1 に示す量 (質量部、空欄は 0 質量部) のメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート、水添ビスフェノール A 型エポキシ、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびイオン交換水 356 質量部からなる乳化物を、3 時間かけて滴下した。乳化物と同時に、酸化剤としての過硫酸カリウム 1.2 質量部をイオン交換水 41 質量部に溶解したものと、還元剤としての亜硫酸水素ナトリウム 0.4 質量部をイオン交換水 21 質量部に溶解したものを、3.3 時間かけて、60℃で滴下し、重合した。

滴下終了後、60℃で 1.5 時間熟成した。その後、冷却し、塩基性物質としてのアンモニア水 0.8 質量部を添加し、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ) を得た。

表 1 に示す「イオン交換水」の数値は、合成された水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ) 中に含まれるイオン交換水の含有量を示す。

[0131] (水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-2$ ) ~ ( $\alpha-6$ ) 及び ( $c\alpha-1$ ) ~ ( $c\alpha-10$ )) 表 1 または表 2 に示す各材料を、表 1 または表 2 に示す使用量 (質量部) で使用したこと以外は、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ) と同様にして、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-2$ ) ~ ( $\alpha-6$ ) 及び ( $c\alpha-1$ ) ~ ( $c\alpha-10$ ) を合成した。

なお、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-2$ ) ~ ( $\alpha-6$ ) 及び ( $c\alpha-1$ ) ~

(c $\alpha$ -10)においても、表1または表2に示す「イオン交換水」の数値は、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ -1)と同様に、合成された水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ -2)~( $\alpha$ -6)及び(c $\alpha$ -1)~(c $\alpha$ -10)中に含まれるイオン交換水の含有量を示す。

[0132] [表1]

| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )                                                     |                                     | $\alpha$ -1   | $\alpha$ -2   | $\alpha$ -3   | $\alpha$ -4   | $\alpha$ -5   | $\alpha$ -6   |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 共重合体<br>(X)の含有率<br>[質量部]<br>()内の数値は<br>(X)と(Y)との<br>合計量に<br>対する割合<br>(質量%) | 親水性(メタ)アクリル酸<br>エステル(A1)            | 175<br>(44.3) | 159<br>(40.3) | 141<br>(35.7) | 126<br>(31.9) | 90<br>(22.8)  | 175<br>(44.3) |
|                                                                            | (メタ)アクリル酸<br>エステル(A)                | 136<br>(34.4) | 132<br>(33.4) | 112<br>(28.4) | 107<br>(27.1) | 136<br>(34.4) | 136<br>(34.4) |
|                                                                            | エチレン性不飽和<br>カルボン酸(B)                | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 4<br>(1.0)    | 4<br>(1.0)    | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    |
|                                                                            | ベンゼン環及び<br>エチレン性不飽和結合を<br>有する化合物(D) |               |               |               |               | 85<br>(21.5)  |               |
|                                                                            | エチレン性不飽和<br>結合及びエポキシ基を<br>有する化合物(C) | 20<br>(5.1)   | 40<br>(10.1)  | 20<br>(5.1)   | 40<br>(10.1)  | 20<br>(5.1)   | 20<br>(5.1)   |
| ポリエポキシ化合物<br>(Y)の含有率[質量部]<br>()内の数値は<br>(X)と(Y)との合計量に<br>対する割合(質量%)        | 水添ビスフェノールA型<br>エポキシ                 | 59<br>(14.9)  | 59<br>(14.9)  | 118<br>(29.9) | 118<br>(29.9) | 59<br>(14.9)  |               |
|                                                                            | ビスフェノールA型<br>エポキシ                   |               |               |               |               |               | 59<br>(14.9)  |
|                                                                            | グリセリン<br>ポリグリシジルエーテル                |               |               |               |               |               |               |
|                                                                            | 1,6-ヘキサジオール<br>ジグリシジルエーテル           |               |               |               |               |               |               |
| 水性媒体(Z)[質量部]                                                               | イオン交換水                              | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           |
| 乳化剤[質量部]                                                                   | ドデシルベンゼン<br>スルホン酸ナトリウム              | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           |
| 重合開始剤[質量部]                                                                 | 過硫酸カリウム                             | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           |
| 還元剤[質量部]                                                                   | 亜硫酸水素ナトリウム                          | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           |
| 塩基性物質[質量部]                                                                 | アンモニア水(25質量%)                       | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           |

[0133]

[表2]

| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )                                                     |                                     | c $\alpha$ -1 | c $\alpha$ -2 | c $\alpha$ -3 | c $\alpha$ -4 | c $\alpha$ -5 | c $\alpha$ -6 | c $\alpha$ -7 | c $\alpha$ -8 | c $\alpha$ -9 | c $\alpha$ -10 |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 共重合体<br>(X)の含有率<br>[質量部]<br>()内の数値は<br>(X)と(Y)との<br>合計量に<br>対する割合<br>(質量%) | 親水性(メタ)アクリル酸<br>エステル(A1)            | 175<br>(44.3) | 175<br>(44.3) | 190<br>(48.1) | 146<br>(37.0) | 157<br>(39.7) | 112<br>(28.4) | 190<br>(48.1) | 190<br>(48.1) | 190<br>(48.1) | 122<br>(30.9)  |
|                                                                            | (メタ)アクリル酸<br>エステル(A)                | 136<br>(34.4) | 136<br>(34.4) | 141<br>(35.7) | 127<br>(32.2) | 116<br>(29.4) | 102<br>(25.8) | 141<br>(35.7) | 141<br>(35.7) | 141<br>(35.7) | 91<br>(20.3)   |
|                                                                            | エチレン性不飽和<br>カルボン酸(B)                | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 4<br>(1.0)    | 4<br>(1.0)    | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 5<br>(1.3)    | 4<br>(1.0)     |
|                                                                            | ベンゼン環及び<br>エチレン性不飽和結合を<br>有する化合物(D) |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                |
|                                                                            | エチレン性不飽和<br>結合及びエポキシ基を<br>有する化合物(C) | 20<br>(5.1)   | 20<br>(5.1)   |               | 59<br>(14.9)  |               | 59<br>(14.9)  |               |               |               |                |
| ポリエポキシ化合物<br>(Y)の含有率[質量部]<br>()内の数値は<br>(X)と(Y)との合計量に<br>対する割合(質量%)        | 水添ビスフェノールA型<br>エポキシ                 |               |               | 59<br>(14.9)  | 59<br>(14.9)  | 118<br>(29.9) | 118<br>(29.9) |               |               |               | 177<br>(44.8)  |
|                                                                            | ビスフェノールA型<br>エポキシ                   |               |               |               |               |               |               | 59<br>(14.9)  |               |               |                |
|                                                                            | グリセリン<br>ポリグリシジルエーテル                | 59<br>(14.9)  |               |               |               |               |               |               | 59<br>(14.9)  |               |                |
|                                                                            | 1,6-ヘキサジオール<br>ジグリシジルエーテル           |               | 59<br>(14.9)  |               |               |               |               |               |               | 59<br>(14.9)  |                |
|                                                                            | イオン交換水                              | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576           | 576            |
| 水性媒体(Z)[質量部]                                                               |                                     |               |               |               |               |               |               |               |               |               |                |
| 乳化剤[質量部]                                                                   |                                     | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0           | 5.0            |
| 重合開始剤[質量部]                                                                 |                                     | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2           | 1.2            |
| 還元剤[質量部]                                                                   |                                     | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4           | 0.4            |
| 塩基性物質[質量部]                                                                 |                                     | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8           | 0.8            |

[0134] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ) ~ ( $\alpha-6$ ) 及び (c $\alpha-1$ ) ~ (c $\alpha$

ー 10) の合成に用いた各材料の使用量 (質量部) を、表 1、表 2 に示す。  
 また、表 1、表 2 中における共重合体 (X) およびポリエポキシ化合物 (Y) の含有率における括弧内の数値は、共重合体 (X) とポリエポキシ化合物 (Y) との合計量 (100%) に対する各材料の割合 (質量%) を示す。

[0135] 表 1、表 2 に示すポリエポキシ化合物 (Y) としては、下記のものを用いた。

水添ビスフェノール A 型エポキシ (水添ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル) (エポキシ当量 215 g/mol; 共栄化学株式会社製; エポライト 4000)

ビスフェノール A 型エポキシ (ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの縮合体で、両末端にエポキシ基を有する、重量平均分子量 370) (エポキシ当量 190 g/mol; 三菱ケミカル株式会社製; jER (登録商標) 828)

グリセリンポリグリシジルエーテル (エポキシ当量 143 g/mol; 坂本薬品工業株式会社製; SR-GLG)

1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (エポキシ当量 160 g/mol; 共栄化学株式会社製; エポライト 1600)

[0136] (水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 及び ( $c\alpha$ ) に含まれる官能基量)

以下の説明において、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha-1$ ) ~ ( $\alpha-6$ ) を総称する場合、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と記載する場合がある。また、水性樹脂エマルジョン ( $c\alpha-1$ ) ~ ( $c\alpha-10$ ) を総称する場合、水性樹脂エマルジョン ( $c\alpha$ ) と記載する場合がある。

[0137] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 及び ( $c\alpha$ ) それぞれの合成に用いた各材料の使用量 (質量部) に基づいて、「共重合体 (X) 中のカルボキシ基含有量  $C_x$ 」「共重合体 (X) 中のエポキシ基含有量  $E_x$ 」「共重合体 (X) に対する、ポリエポキシ化合物 (Y) 中のエポキシ基含有量  $E_y$ 」を算出し、[ポリエポキシ化合物 (Y) 中のエポキシ基含有量  $E_y$  と、共重合体 (X) 中のカルボキシ基含有量  $C_x$  との比  $E_y/C_x$ ] と [共重合体 (X) 中のエポ

キシ基含有量  $E_x$  と、ポリエポキシ化合物（Y）中のエポキシ基含有量  $E_y$  との比の値  $E_x / E_y$  ] とを求めた。その結果を表3、表4に示す。

[0138] 水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）及び（ $c\alpha$ ）においては、いずれも合成に用いた材料に含まれるエポキシ基が、合成中に反応せず水性樹脂エマルジョン中に100%残存している。また、水性樹脂エマルジョン（ $\alpha$ ）及び（ $c\alpha$ ）には、エポキシ基以外にカルボキシ基と反応可能な成分は含まれない。

[0139] [表3]

| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )             |                                                   | $\alpha$ -1 | $\alpha$ -2 | $\alpha$ -3 | $\alpha$ -4 | $\alpha$ -5 | $\alpha$ -6 |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 共重合体(X)                            | カルボキシ基 $C_x [\times 10^{-4} \text{mol/g}]$        | 1.73        | 1.73        | 1.68        | 1.68        | 1.73        | 1.73        |
|                                    | エポキシ基 $E_x [\times 10^{-4} \text{mol/g}]$         | 4.19        | 8.37        | 5.08        | 10.16       | 4.19        | 4.19        |
| ポリエポキシ化合物(Y)                       | エポキシ基 $E_y [\times 10^{-4} \text{mol/共重合体(X)1g}]$ | 8.17        | 8.17        | 19.81       | 19.81       | 8.17        | 9.24        |
| $E_y/C_x$                          |                                                   | 4.72        | 4.72        | 11.81       | 11.81       | 4.72        | 5.35        |
| $E_x/E_y$                          |                                                   | 0.51        | 1.03        | 0.26        | 0.51        | 0.51        | 0.45        |
| エポキシ基の残存率[mol%]                    |                                                   | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         | 100         |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )のpH          |                                                   | 8.1         | 8.2         | 8.1         | 8.3         | 8.1         | 8.3         |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の不揮発分濃度[質量%] |                                                   | 40.0        | 39.8        | 39.8        | 39.9        | 40.0        | 39.9        |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の粘度[mPa·s]   |                                                   | 13          | 13          | 14          | 11          | 16          | 13          |
| 共重合体(X)のガラス転移点[°C]                 |                                                   | 5           | 5           | 5           | 5           | 5           | 5           |
| 分散安定性                              |                                                   | ○           | ○           | ○           | ○           | ○           | ○           |
| 高温安定性                              | 粘度                                                | 14          | 13          | 14          | 13          | 15          | 13          |
|                                    | pH                                                | 7.8         | 7.8         | 7.1         | 7.0         | 7.8         | 7.8         |
|                                    | エポキシ基の残存率[mol%]                                   | 99          | 98          | 94          | 92          | 99          | 98          |

[0140]

[表4]

| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )                 |                                              | c $\alpha$ -1 | c $\alpha$ -2 | c $\alpha$ -3 | c $\alpha$ -4 | c $\alpha$ -5 | c $\alpha$ -6 | c $\alpha$ -7 | c $\alpha$ -8 | c $\alpha$ -9 | c $\alpha$ -10 |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 共重合体(X)                                | カルボキシ基Cx[ $\times 10^{-4}$ mol/g]            | 1.73          | 1.73          | 1.73          | 1.72          | 1.68          | 1.68          | 1.73          | 1.73          | 1.73          | 2.14           |
|                                        | エポキシ基Ex[ $\times 10^{-4}$ mol/g]             | 4.19          | 4.19          | 0.00          | 12.32         | 0.00          | 14.98         | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00           |
| ポリエポキシ化合物(Y)                           | エポキシ基Ey<br>[ $\times 10^{-4}$ mol/共重合体(X)1g] | 12.28         | 10.97         | 8.17          | 8.14          | 19.81         | 19.81         | 9.24          | 12.28         | 10.97         | 37.94          |
|                                        | Ey/Cx                                        | 7.10          | 6.35          | 4.72          | 4.72          | 11.81         | 11.81         | 5.35          | 7.10          | 6.35          | 17.72          |
| Ex/Ey                                  |                                              | 0.34          | 0.38          | 0.00          | 1.51          | 0.00          | 0.76          | 0.00          | 0.00          | 0.00          | 0.00           |
| エポキシ基の残存率[mol%]                        |                                              | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | 100           | —              |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )のpH              |                                              | 8.2           | 8.2           | 8.2           | 8.1           | 8.3           | 8.2           | 8.2           | 8.2           | 8.2           | —              |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の<br>不揮発分濃度[質量%] |                                              | 39.8          | 39.9          | 39.8          | 39.8          | 39.7          | 40.0          | 39.8          | 40.0          | 39.8          | —              |
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )の<br>粘度[mPa·s]   |                                              | 15            | 16            | 10            | 12            | 12            | 12            | 10            | 12            | 12            | —              |
| 共重合体(X)のガラス転移点[°C]                     |                                              | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             | 5             | —              |
| 高温<br>安定性                              | 分散安定性                                        | ○             | ○             | ○             | ○             | ○             | ○             | ○             | ○             | ○             | ×              |
|                                        | 粘度                                           | 15            | 15            | 12            | 13            | 13            | 13            | 12            | 13            | 13            | —              |
|                                        | pH                                           | 7.8           | 7.8           | 7.8           | 7.3           | 7.1           | 7.1           | 7.8           | 7.8           | 7.8           | —              |
|                                        | エポキシ基の残存率[mol%]                              | 98            | 98            | 99            | 95            | 92            | 92            | 98            | 98            | 98            | —              |

[0141] <2. 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 及び (c $\alpha$ ) の評価>

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ -1) ~ ( $\alpha$ -6) 及び (c $\alpha$ -1) ~ (c $\alpha$ -9) について、それぞれ以下の項目の評価を行った。その結果を表3、表4に示す。なお、水性樹脂エマルジョン (c $\alpha$ -10) については、合成中

に凝集したため、評価していない。

[0142] <2-1. 不揮発分濃度>

直径5cmのアルミ皿に、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )を1g秤量し、大気圧、乾燥器内で、空気を循環させながら105℃で1時間乾燥させた。乾燥後に得られた残分の質量を測定し、乾燥前の水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )の質量に対する、乾燥後の質量の割合(質量%)を求めた。

[0143] <2-2. エポキシ基の残存率>

水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )のエポキシ基の残存率は、合成後の水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )に含まれるエポキシ基の量 $N_1$  [mol/g]の、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )の合成に用いた成分(原料、開始剤、溶媒、その他添加剤等も含む)に含まれるエポキシ基の総量 $N_2$  [mol/g]に対する割合である。エポキシ基の残存率が100%であれば、共重合体(X)及びポリエポキシ化合物(Y)のいずれにおけるエポキシ基も合成中に消費されていない、すなわち、原料に含まれるエポキシ基が全て残存していることになる。

[0144] 合成後の水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )のエポキシ基の量 $N_1$  [mol/g]の測定は、以下に示す方法により行った。水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )及び( $c\alpha$ )の合成に用いた成分(原料)に含まれるエポキシ基の総量に対して、過剰の塩化水素を加えてエポキシ基と反応させた。次に、未反応の塩化水素を水酸化カリウムで滴定することで、残った塩化水素の量を確認した。このとき水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )中に含まれるカルボン酸をはじめとする酸性成分との反応により、水酸化カリウムが消費される。このため、予め塩化水素を用いない空測定によって酸性成分の量を滴定し、本測定の結果を補正した。具体的な測定手順は以下の(i)～(ii)の通りである。

[0145] (i) 空測定(酸性成分量の確認)

水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )を $W_1$  [g] (本実施例及び比較例

では5 g)の量で、100 mL三角フラスコに量り取り、テトラヒドロフラン (THF) 25 gを加えてマグネチックスターラーで攪拌し、均一な溶液とした。この溶液に指示薬として0.1質量%のクレゾールレッド水溶液を0.15 mL加えた。0.1 Mの水酸化カリウム／エタノール溶液で、前記溶液を攪拌しながら、滴定した。水酸化カリウム／エタノール溶液の滴下後、紫色が30秒間持続する点を当量点とした。ここで滴定に用いた水酸化カリウム／エタノール溶液の量を $V_{\text{KOH1}}$  [mL]とする。

[0146] (i i) 本測定

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )を $W_2$  [g] (本実施例及び比較例では5 g)の量で、100 mL三角フラスコに量り取り、THF 25 gを加えてマグネチックスターラーで攪拌し溶解させた。これに0.2 Mの塩化水素／ジオキサン溶液を加え、1時間攪拌し均一な溶液とした。ここで加えられた塩化水素／ジオキサン溶液の量を $V_{\text{HCl}}$  [mL] (本実施例及び比較例では25 mL)とする。この溶液に指示薬として0.1質量%のクレゾールレッド水溶液を0.15 mL加えた。0.1 Mの水酸化カリウム／エタノール溶液で、溶液を攪拌しながら滴定した。水酸化カリウム／エタノール溶液の滴下後、紫色が30秒間持続する点を当量点とした。ここで滴定に用いた水酸化カリウム／エタノール溶液の量を $V_{\text{KOH2}}$  [mL]とする。

[0147] (i) 及び (i i) で得られた各々の数値から、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ ) 1 gあたりのエポキシ基の量 $N_1$  [mol/g]を、以下の式(4)によって算出した。 $N_1 = (0.2 \times V_{\text{HCl}} / 1000 - 0.1 \times V_{\text{KOH2}} / 1000) / W_2 + (0.1 \times V_{\text{KOH1}} / 1000) / W_1 \dots (4)$

[0148] 水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )の合成に用いた成分(原料)に含まれるエポキシ基の総量 $N_2$  [mol/g]は、各成分の質量 $m_i$  [質量部] ( $i = 1, 2, 3, \dots$ )と、エポキシ当量 $EP_i$  [g/mol]とから、以下の式(5)によって求められる。ここで水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )の合成に用いた成分とは、表1、表2に水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ )の原料として記載されているすべての成分を意味する。 $N_2 =$

$$\Sigma (m_i / EP_i) / \Sigma m_i \cdots (5)$$

[0149] なお、メチルメタクリレート、イオン交換水等のエポキシ基を含まない化合物については、 $1 / EP_i = 0$ となる。

このように求められたエポキシ基の量から、水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ ) のエポキシ基の残存率は、 $100 \times N_1 / N_2$  [mol %] で表される。

[0150] <2-5. pH>

pHメーター（東亜ディーケーケー株式会社製、ガラス電極式水素イオン濃度指示計HM-30G）を用いて測定した。

[0151] <2-6. 粘度>

水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ ) の粘度を以下の条件及び装置で測定した。

温度：23℃

測定機器：B型粘度計

ロータ：No. 1

回転数：60rpm

[0152] <2-7. ガラス転移点>

共重合体 (X) のガラス転移点  $T_g$  は、上記の式 (1) によって算出した値である。

[0153] <2-8. 分散安定性>

合成直後の水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ )、( $c\alpha$ ) の状態を目視にて観察し、下記の基準により評価した。

○ (可) : 凝集、沈殿、分離、及びゲル化のいずれも見られなかった。

× (不可) : 凝集、沈殿、分離、及びゲル化のうち少なくともいずれかが見られた。

[0154] <2-9. 高温安定性>

70ml のガラス瓶に水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) 及び ( $c\alpha$ ) をそれぞれ投入して密栓し、60℃で7日間静置した。その後、それぞれのサンプル

について、上で述べた方法と同様の方法にて粘度、pH、及びエポキシ基の残存率を測定した。

[0155] 表3及び表4に示されるように、水性樹脂エマルジョン( $\alpha-1$ )～( $\alpha-6$ )及び( $c\alpha-1$ )～( $c\alpha-9$ )はいずれも、粘度、pH、及びエポキシ基の残存率について、60℃で7日間静置する前と後の値に大きな差がなく、高温安定性に優れていることが確認できた。

[0156] <3. 実施例1～6及び比較例1～9(水性樹脂組成物の作製)>

表3及び表4に示される水性樹脂エマルジョン( $\alpha-1$ )～( $\alpha-6$ )及び( $c\alpha-1$ )～( $c\alpha-9$ )100質量部(不揮発分40質量%のもの)に、イオン交換水60質量部と、表5及び表6に示される硬化剤( $\beta$ )と硬化促進剤( $\gamma$ )とを、表5及び表6に示される量(質量部)で添加して10分間攪拌し、実施例1～6及び比較例1～9の水性樹脂組成物を作製した。

[0157] 表5及び表6において、各硬化剤( $\beta$ )における「エポキシ基に対する当量」は、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )に含まれるエポキシ基1当量に対する、硬化剤( $\beta$ )に含まれるエポキシ基に対する反応性を有する官能基(F)の当量を示す数値である。

各硬化促進剤( $\gamma$ )における「エポキシ基に対する当量」は、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )に含まれるエポキシ基1当量に対する、硬化促進剤( $\gamma$ )のmol数を示す数値である。

表5及び表6に示す、ポリアミンとしては、アデカハードナーEH-8051(株式会社ADEKA製)を用いた。硬化剤( $\beta$ )として用いたポリアミンのアミン当量は、187g/molである。

[0158]

[表5]

|                           |                        | 実施例1       | 実施例2       | 実施例3       | 実施例4       | 実施例5       | 実施例6       |
|---------------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )    |                        | $\alpha-1$ | $\alpha-2$ | $\alpha-3$ | $\alpha-4$ | $\alpha-5$ | $\alpha-6$ |
| [質量部]                     |                        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        |
| イオン交換水[質量部]               |                        | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         |
| 硬化剤<br>( $\beta$ )        | ポリアミン[質量部]             | 2.36       | 3.20       | 3.93       | 4.77       | 2.36       | 2.58       |
|                           | エポキシ基に対する<br>官能基(F)の当量 | 0.30       | 0.30       | 0.30       | 0.30       | 0.30       | 0.30       |
| 硬化<br>促進剤<br>( $\gamma$ ) | イミダゾール[質量部]            | 1.00       | 1.36       | 1.67       | 2.03       | 1.00       | 1.10       |
|                           | エポキシ基に対する当量            | 0.35       | 0.35       | 0.35       | 0.35       | 0.35       | 0.35       |
| 降伏強度[N/mm <sup>2</sup> ]  |                        | 21.1       | 25.2       | 26.6       | 30.1       | 24.8       | 23.3       |
| 破断伸度[%]                   |                        | 160        | 120        | 100        | 90         | 160        | 160        |
| 降伏点伸度[%]                  |                        | 25         | 23         | 20         | 19         | 24         | 24         |
| 1/2×(降伏強度)×(降伏点伸度)        |                        | 263.8      | 289.8      | 266.0      | 286.0      | 297.6      | 279.6      |

[0159]

[表6]

|                                              | 比較例1                 | 比較例2                 | 比較例3                 | 比較例4                 | 比較例5                 | 比較例6                 | 比較例7                 | 比較例8                 | 比較例9                 |
|----------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )<br>[質量部]              | c $\alpha$ -1<br>100 | c $\alpha$ -2<br>100 | c $\alpha$ -3<br>100 | c $\alpha$ -4<br>100 | c $\alpha$ -5<br>100 | c $\alpha$ -6<br>100 | c $\alpha$ -7<br>100 | c $\alpha$ -8<br>100 | c $\alpha$ -9<br>100 |
| イオン交換水[質量部]                                  | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   | 60                   |
| ポリアミン[質量部]                                   | 3.20                 | 2.92                 | 1.57                 | 3.98                 | 3.14                 | 5.55                 | 1.80                 | 2.36                 | 2.13                 |
| 硬化剤<br>( $\beta$ )<br>エポキシ基に対する<br>官能基(F)の当量 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 | 0.30                 |
| 硬化<br>促進剤<br>( $\gamma$ )<br>イミダゾール[質量部]     | 1.36                 | 1.24                 | 0.67                 | 1.69                 | 1.33                 | 2.36                 | 0.76                 | 1.00                 | 0.91                 |
| エポキシ基に対する当量                                  | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 | 0.35                 |
| 降伏強度[N/mm <sup>2</sup> ]                     | 16.8                 | 14.3                 | 18.2                 | 25.5                 | 22.3                 | 28.9                 | 18.0                 | 13.8                 | 12.5                 |
| 破断伸度[%]                                      | 300                  | 370                  | 160                  | 20                   | 100                  | 10                   | 160                  | 300                  | 360                  |
| 降伏点伸度[%]                                     | 20                   | 22                   | 24                   | 20                   | 21                   | 10                   | 24                   | 19                   | 22                   |
| 1/2×(降伏強度)×(降伏点伸度)                           | 168.0                | 157.3                | 218.4                | 255.0                | 234.2                | 144.5                | 216.0                | 131.1                | 137.5                |

## [0160] &lt;4. 塗膜の評価&gt;

実施例1～6及び比較例1～9の水性樹脂組成物をそれぞれ用いて、以下に示す方法により塗膜を形成し、試験片となる皮膜を作製したうえで以下の項目について評価した。その結果を表5及び表6に示す。

[0161] <4-1. 皮膜降伏強度の測定方法>

水性樹脂組成物を、水平に置いた縦90mm、横190mmの長方形のポリエチレンフィルムからなる平板上に、全体に行き渡るように流涎することにより塗布した。これを23℃で72時間乾燥した後、50℃で24時間養生することにより、厚さ約300μmの塗膜（硬化物）を作製した。得られた塗膜を平板から剥離し、皮膜を得た。剥離した皮膜を幅10mm、長さ30mmの長方形に切り出し、試験片とした。

[0162] この試験片の長手方向を引張方向として以下の試験を行った。

試験片の厚さは、株式会社ミットヨ製 クイックマイクロ（登録商標）MDQ-MXを用いて測定した。測定は、各試験片について3か所ずつ行い、3か所の測定結果の平均値を試験片の厚さ $t$  [mm] とした。試験片の厚さは約300μmであった。

[0163] 皮膜降伏強度の試験は、オートグラフAG-X（島津製作所製）を用いて以下に示す方法により行った。チャック間距離を10mmとして、試験片の長手方向の両側をチャックで掴んだ。温度23℃、相対湿度（RH）50%の雰囲気下、100mm/minの速度で、試験片を破断に至るまで引っ張った。

[0164] チャック間距離を $L$  [mm]、試験片の長さの変化（試験中のチャック間の距離と、試験前のチャック間の距離との差）を $\Delta L$  [mm] とすると、ひずみ $S$ は、 $100 \times \Delta L / L$  [%] で算出される。また、試験片にかかった荷重（測定された荷重）を $F$  [N] とし、試験片の破断に至るまでの荷重の最大値を $F_{max}$  [N] とし、試験開始から最初に以下の条件を満たした点を降伏点 $Y$  ( $S_y, F_y$ ) とする。

[0165] （降伏点の条件）

ひずみ $S$ が2%以上 ( $S_y \geq 2\%$ ) である。

ひずみ $S$ の増加に伴う荷重 $F$ の変化量が、増加から減少に転ずる。

$F = F_y - 0.01 F_{max}$  となるまでの間、 $dF/dS < 0$  が続く。  $S \leq S_y + 0.05\%$  において、 $F > F_y$  となる点が存在しない。

[0166] 降伏点Yにおいて試験片にかかる応力 $\sigma_y$ である皮膜降伏強度は、以下に示す式により算出される。

$$\sigma_y \text{ [N/mm}^2\text{]} = F_y / (W \times t)$$

(式中のWは試験片の幅 [mm] であり、tは試験片の厚さ [mm] である。)

[0167] <4-2. 破断伸度>

上記試験において、試験片の破断に至った時点でのひずみS [%] の値を破断伸度とした。

<4-3. 降伏点伸度>

上記試験における上記降伏点でのひずみS [%] の値を降伏点伸度とした。

[0168] <4-4. 降伏点までのエネルギー吸収量>

上記の方法により求めた降伏強度と降伏点伸度とを用いて、下記の式により、降伏点までのエネルギー吸収量を算出した。

$$\text{降伏点までのエネルギー吸収量} = 1/2 \times (\text{降伏強度} \times \text{降伏点伸度})$$

[0169] 表5に示すように、実施例1～6の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、降伏強度が20 [N/mm<sup>2</sup>] 以上であり、荷重に対する耐性が高いものであった。また、実施例1～6の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、破断伸度が90%以上で、降伏点伸度が19%以上であり、基材の変形に伴う破断が生じにくいものであった。さらに、実施例1～6の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、 $1/2 \times (\text{降伏強度} \times \text{降伏点伸度})$  の値が、260以上であり、衝撃に対する耐性が高いことが確認できた。

[0170] これに対し、表6に示すように、水性樹脂エマルジョン( $\alpha$ )がビスフェノール型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種を含まない比較例1、2、8、9の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、降伏強度が不十分であった。

また、共重合体(X)がエポキシ基を有する化合物(C)に由来する構造

単位（c）を含まない比較例3、7の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜も、降伏強度が不十分であった。

一方、共重合体（X）がエポキシ基を有する化合物（C）に由来する構造単位（c）（共重合体（X）中のエポキシ基含有量E<sub>x</sub>）を多く含む比較例4、6の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、破断伸度が不十分であった。

また、共重合体（X）がエポキシ基を有する化合物（C）に由来する構造単位（c）を含まない比較例5の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜から作製された皮膜は、 $1/2 \times (\text{降伏強度} \times \text{降伏点伸度})$ の値が260以下であり、実施例1～6と比較して、衝撃に対する耐性が劣るものであった。

### 産業上の利用可能性

[0171] 荷重及び衝撃に対する耐性が高く、基材の変形に伴う破断が生じにくい塗膜を形成できる水性樹脂組成物を提供する。

## 請求の範囲

- [請求項1]           水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) と、硬化剤 ( $\beta$ ) と、硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含み、
- 前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、共重合体 (X) と、ポリエポキシ化合物 (Y) と、水性媒体 (Z) とを有し、
- 前記共重合体 (X) は、
- (メタ) アクリル酸アルキルエステル (A) に由来する構造単位 (a) と、
- エチレン性不飽和カルボン酸 (B) に由来する構造単位 (b) と、
- エチレン性不飽和結合及びエポキシ基を有する化合物 (C) に由来する構造単位 (c) とを含み、
- 前記構造単位 (a) は、(メタ) アクリロイルオキシ基以外の部分の炭素原子数が2以下である親水性(メタ) アクリル酸アルキルエステル (A 1) 由来の構造単位 (a 1) を含み、
- 前記ポリエポキシ化合物 (Y) は、エチレン性不飽和結合を有せず1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、かつビスフェノール型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種であり、
- 前記共重合体 (X) と前記ポリエポキシ化合物 (Y) との合計量に対して、
- 前記構造単位 (a) の含有率が20質量%以上98質量%以下、
- 前記構造単位 (a 1) の含有率が15質量%以上98質量%以下、
- 前記構造単位 (b) の含有率が0.10質量%以上10質量%以下、
- 、
- 前記構造単位 (c) の含有率が、1.0質量%以上14質量%以下、
- 、
- 前記ポリエポキシ化合物 (Y) の含有率が1.0質量%以上50質量%以下であり、

前記硬化剤 ( $\beta$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基 (F) を有する化合物からなり、

前記官能基 (F) の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基 1 当量に対して、0.010 当量以上 3.0 当量以下であり、

前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、エポキシ基に対する反応性を有する官能基を有さない第三級アミンからなり、

前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) に含まれるエポキシ基 1 当量に対して、0.0070 mol 以上 1.5 mol 以下である、水性樹脂組成物。

[請求項2] 前記エチレン性不飽和カルボン酸 (B) は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和モノカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、及びカルボキシ基を含有するビニル化合物からなる群のうち、少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の水性樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリエポキシ化合物 (Y) は、ビスフェノール A 型エポキシ化合物及び水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 または請求項 2 に記載の水性樹脂組成物。

[請求項4] 前記共重合体 (X) 構造単位が、前記構造単位 (a)、前記構造単位 (b)、及び前記構造単位 (c) からなる、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項5] 前記共重合体 (X) は、ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物 (D) に由来する構造単位 (d) を含む、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項6] 前記ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有する化合物 (D) は、芳香族ビニル化合物である、請求項 5 に記載の水性樹脂組成物。

[請求項7] 前記共重合体 (X) の合成に用いた各モノマーのホモポリマーのガラス転移点に基づいて、Fox の式により算出される前記共重合体 (

X) のガラス転移点  $T_g$  が、 $-30^{\circ}\text{C}$  以上  $100^{\circ}\text{C}$  以下である、請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項 8] 前記官能基 (F) は、無置換または 1 つのみ置換基を有するアミノ基、カルボキシ基、メルカプト基からなる群より選択される少なくともいずれかを含む、請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項 9] 前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) は、第三級脂肪族アミン、第三級脂環式アミン、第三級ヘテロ芳香族アミン、及び第三級アミン ( $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ) を形成する窒素原子がフェニル基に直接結合していない第三級芳香族アミンからなる群より選択される少なくとも 1 つの化合物である、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項 10] 前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) は、前記水性媒体 (Z) 中で、前記共重合体 (X) の構造単位の由来となる化合物が、前記ポリエポキシ化合物 (Y) の存在下で、乳化重合されたエマルジョンである、請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項 11] 請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物の硬化物からなる、皮膜。

[請求項 12] 請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物を、被塗装面に塗布する塗布工程と、

前記被塗装面に塗布された水性樹脂組成物を乾燥及び硬化させて塗膜を得る硬化工程とを含む、塗膜の製造方法。

[請求項 13] 第 1 液と第 2 液とを含み、請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物の構成成分が、前記第 1 液と前記第 2 液とに分けて保存される、水性樹脂組成物セットであって、

前記第 1 液が、前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を含み、

前記第 2 液が、前記硬化剤 ( $\beta$ ) と、前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む、水性樹脂組成物セット。

[請求項 14] 表面に設けられた塗膜によって金属を保護する方法であり、前記塗

膜が請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物の硬化物からなる、  
金属の保護方法。

- [請求項15]      前記水性樹脂エマルジョン ( $\alpha$ ) を含む第 1 液と、  
前記硬化剤 ( $\beta$ ) と、前記硬化促進剤 ( $\gamma$ ) とを含む第 2 液を用意する工程と、  
前記第 1 液と前記第 2 液を混合する工程を含む、  
請求項 1 ～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の水性樹脂組成物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046231

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08F 283/10**(2006.01)i; **C08G 59/38**(2006.01)i; **C09D 5/02**(2006.01)i; **C09D 133/02**(2006.01)i; **C09D 133/14**(2006.01)i;  
**C09D 163/02**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i

FI: C08G59/38; C08F283/10; C08F2/44 C; C09D5/02; C09D133/02; C09D133/14; C09D163/02

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)

C08F283/10; C08G59/38; C09D5/02; C09D133/02; C09D133/14; C09D163/02; C08F2/44

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 1971-2022  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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         | WO 2020/100790 A1 (SHOWA DENKO KK) 22 May 2020 (2020-05-22)<br>paragraphs [0045], [0094], [0095], example 6 of table 1-1, paragraph [0117], example 106 of table 2-1, paragraph [0120] | 1-15                  |
| A         | JP 8-188605 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 23 July 1996 (1996-07-23)                                                                                                          | 1-15                  |
| A         | JP 8-231616 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 10 September 1996<br>(1996-09-10)                                                                                                  | 1-15                  |
| P, A      | WO 2021/112042 A1 (SHOWA DENKO KK) 10 June 2021 (2021-06-10)                                                                                                                           | 1-15                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**10 February 2022**

Date of mailing of the international search report

**01 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/046231**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| WO                                        | 2020/100790 | A1 | 22 May 2020                          | CN 112703207 A          |                                      |
| JP                                        | 8-188605    | A  | 23 July 1996                         | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 8-231616    | A  | 10 September 1996                    | (Family: none)          |                                      |
| WO                                        | 2021/112042 | A1 | 10 June 2021                         | (Family: none)          |                                      |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08F 283/10(2006.01)i; C08G 59/38(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 133/02(2006.01)i;<br>C09D 133/14(2006.01)i; C09D 163/02(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i<br>FI: C08G59/38; C08F283/10; C08F2/44 C; C09D5/02; C09D133/02; C09D133/14; C09D163/02                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                         |                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 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））<br>C08F283/10; C08G59/38; C09D5/02; C09D133/02; C09D133/14; C09D163/02; C08F2/44                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                         |                                                               |
| 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<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1922-1996年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1971-2022年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1996-2022年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1994-2022年</div> </div> |                                                                                                                         |                                                               |
| 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<br>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<br>請求項の番号                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | WO 2020/100790 A1（昭和電工株式会社）22.05.2020（2020-05-22）<br>[0045], [0094], [0095], [表1-1]の実施例6, [0117], [表2-1]の実施例106, [0120] | 1-15                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | JP 8-188605 A（旭化成工業株式会社）23.07.1996（1996-07-23）                                                                          | 1-15                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | JP 8-231616 A（旭化成工業株式会社）10.09.1996（1996-09-10）                                                                          | 1-15                                                          |
| P, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | WO 2021/112042 A1（昭和電工株式会社）10.06.2021（2021-06-10）                                                                       | 1-15                                                          |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献                                           |                                                                                                                         |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>10.02.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                         | 国際調査報告の発送日<br>01.03.2022                                      |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                         | 権限のある職員（特許庁審査官）<br>西山 義之 4J 3129<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046231

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|----------------|-----|
| WO   | 2020/100790 | A1 | 22.05.2020 | CN 112703207 A |     |
| JP   | 8-188605    | A  | 23.07.1996 | (ファミリーなし)      |     |
| JP   | 8-231616    | A  | 10.09.1996 | (ファミリーなし)      |     |
| WO   | 2021/112042 | A1 | 10.06.2021 | (ファミリーなし)      |     |