(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2011-236334
(P2011-236334A)
(43)公開日　平成23年11月24日(2011.11.24)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 265/06	(2006.01)	C08F	265/06	4J011
C09D 151/06	(2006.01)	C09D	151/06	4J026
C09D 4/00	(2006.01)	C09D	4/00	4J038
C09D 175/16	(2006.01)	C09D	175/16	4J127
C09D 163/10	(2006.01)	C09D	163/10	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 31 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-109202 (P2010-109202)
(22)出願日　平成22年5月11日 (2010.5.11)

(71)出願人　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　ダヴィッド
大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社堺工場内
(72)発明者　東　一郎
大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社堺工場内
(72)発明者　渡辺　正樹
大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社堺工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造方法及び活性エネルギー線硬化型塗料

(57)【要約】
【課題】　塗膜の付着性、耐摩耗性を維持しながら、組成物の貯蔵安定性を向上した活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、該組成物の製造方法、含組成物を含有した塗料を提供すること。
【解決手段】　共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）とを混合後、水性媒体中に分散して得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であって、前記共重合体（Ａ）が、エチレン性不飽和化合物類(I)を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類(II)を追加して重合して得られる共重合体であり、且つ、前記化合物類(I)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率(x)と前記化合物(II)のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(y)の比〔(x)／(y)〕が１未満であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、該組成物の製造方法。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）とを混合後、水性媒体中に分散して得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であって、前記共重合体（Ａ）が、エチレン性不飽和化合物類(I)を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類(II)を追加して重合して得られる共重合体であり、且つ、前記エチレン性不飽和化合物類(I)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率(x)と前記エチレン性不飽和化合物類(II)のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(y)の比〔(x)／(y)〕が１未満であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項２】
前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸及び／またはメタクリル酸である請求項１記載の水性樹脂分散体。
【請求項３】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）が疎水性である請求項１、または２記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項４】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）が、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)ウレタンアクリレート、及びエポキシ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる１種以上の化合物を含有する請求項１記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項５】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）中に更に、重合開始剤を含有する請求項１～４の何れか１項記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項６】
前記共重合体（Ａ）と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）との固形分重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が１５／８５～６０／４０である請求項１記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項７】
請求項１～６の何れか１つに記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を含有する塗料。
【請求項８】
下記工程（１）及び工程（２）を必須とすることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造方法。
(工程１)　エチレン性不飽和化合物類(I)を重合し、重合率が７０％以上に達した後、更にエチレン性不飽和化合物類(I)よりもカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を多く含むエチレン性不飽和化合物類(II)を追加して重合して共重合体を得た後、塩基性物質で前記共重合体中のカルボキシル基を中和し、水分散性樹脂組成物を得る。
(工程２)　前記水分散性樹脂組成物に活性エネルギー線硬化性組成物混合した後、水性媒体中に分散して活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を得る。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プラスチック、フィルム等のコーティング剤に用いられ、貯蔵安定性に優れ、またその硬化塗膜の外観が良好で、且つ、耐摩耗性、耐水性に優れる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、その製造方法、該組成物を含有する活性エネルギー線硬化型塗料に関する。
【背景技術】
【０００２】
活性エネルギー線硬化型組成物は、塗装基材への熱履歴が少なく、塗膜硬度や擦り傷性に優れるという特長から、家電製品、携帯電話等のプラスチック基材用ハードコート剤と

して使用されている。このような活性エネルギー線硬化型組成物としては、例えば、重合性不飽和二重結合を有するポリマー（例えば、アクリルアクリレート等）や重合性不飽和二重結合を実質的に有さないポリマー（例えば、アクリル樹脂等）と、重合性単量体と希釈剤として有機溶剤とを含有する活性エネルギー線硬化型組成物（非水系の活性エネルギー線硬化型組成物）等が挙げられる。この活性エネルギー線硬化型組成物を例えばスプレー塗装用の活性エネルギー線硬化型塗料として用いる場合、前記有機溶剤を該塗料の重量を基準として５０～９０重量％と多量に含有させる。その為、該樹脂組成物を含有する活性エネルギー線硬化型塗料を用いてプラスチック等の基材表面に硬化塗膜を形成させる際に該塗料中の有機溶剤が揮発する事で作業環境を悪化させる問題がある。また、この揮発した有機溶剤は大気汚染の原因にもなっている。

【０００３】

このような中、希釈剤として水を含有する活性エネルギー線硬化型水性組成物が検討されている。具体的には、例えば、平均粒径が１０～１００ｎｍである水性樹脂分散体（１）に分子内に少なくとも一つ以上の炭素－炭素二重結合を有する感光性オリゴマー（２）および分子内に少なくとも一つ以上の炭素－炭素二重結合を有する感光性モノマー（３）を配合してなる水性感光性コーティング組成物が開示されている（例えば、特許文献１参照。）。具体的には、例えば、特許文献１の実施例１ではアクリル系微粒子エマルジョン〔例えば、東洋インキ製造（株）製のＮＡＮＯＣＲＹＬ　ＢＣＸ－２９１４等〕１００重量部に水溶性ウレタンアクリレート２．３重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート２．３重量部を含有してなる感光性コーティング組成物が開示されている。

【０００４】

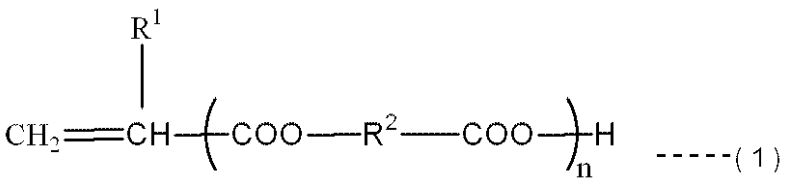
また、（メタ）アクリロイル基含有水溶性樹脂（Ａ）、多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）、および光重合開始剤を含み、乳化状態である紫外線硬化型水性塗料組成物も開示されている（例えば、特許文献２参照。）。具体的には、例えば、メチルメタクリレートを必須として得られるカルボキシル基含有アクリル樹脂のカルボキシル基を中和して得られる水分散性アクリル樹脂とウレタンアクリレートオリゴマーとが水に分散してなるエマルジョンが挙げられる。

【０００５】

更に、特許文献３のように、下記一般式（１）で表されるラジカル重合性単量体を樹脂形成成分の重量を基準として２～１５重量％用い、メチルメタアクリレートを樹脂形成成分の重量を基準として５５～７０重量％用いて得られ、且つ、１．３～２．７ｍｍｏｌ／ｇの中和されたカルボキシル基を含有するアクリル樹脂（Ａ）を水中に溶解させた樹脂溶液中または該アクリル樹脂（Ａ）を水中に分散させた樹脂分散液中に、重合性不飽和二重結合を８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇ有する化合物（Ｂ）を分散してなる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であり、該アクリル樹脂（Ａ）と該化合物（Ｂ）との含有量の比〔（Ｂ）／（Ａ）〕が重量換算で１．５～６である水性樹脂組成物も提案されている。

【０００６】

【化１】



-----(１)

【０００７】

前記特許文献１で用いているアクリル系微粒子エマルジョン用いて活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得るには、耐摩耗性、耐水性を向上させるのに有効な疎水性の重合性単量体と水溶性ウレタンアクリレートや自己乳化性ウレタンアクリレートを併用し、水溶性ウレタンアクリレートや自己乳化性ウレタンアクリレートに該アクリル系微粒子エマルジョンの分散力や安定性を補わせることで、疎水性の重合性単量体を水に分散させている。その為、耐摩耗性、耐水性向上に期待できる疎水性の重合性単量体の効果が十分発揮され

ず、特許文献１の水性感光性コーティング組成物を用いて得られる硬化塗膜は耐摩耗性、耐水性が十分ではない。

【０００８】

また、前記特許文献２で開示されている紫外線硬化型水性塗料組成物では、多官能（メタ）アクリレートとして疎水性のウレタンアクリレートオリゴマーを用いており、これにより硬化塗膜の耐擦傷性、耐水性の向上を図っている。しかしながら、該紫外線硬化型水性塗料組成物に用いている（メタ）アクリロイル基含有水溶性樹脂（Ａ）でも疎水性のウレタンアクリレートオリゴマーを水中に分散させるだけの十分な分散力を有しておらず、水中で前記（メタ）アクリロイル基含有水溶性樹脂（Ａ）に多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）を分散させようとしてもうまく分散できない、または、多官能（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の一部がすぐに分離してしまうという問題がある。その為、硬化塗膜にハジキやオレンジピール等の欠陥が生じやすい。また、該紫外線硬化型水性塗料組成物は、貯蔵安定性も十分ではない。

【０００９】

特許文献３で開示されている紫外線硬化型水性塗料組成物では、前記一般式（１）を用いることで、特許文献２よりも硬化塗膜に耐ハジキや耐オレンジピールと同時に樹脂組成物の貯蔵安定性の改良も確認された。しかし、携帯電話、自動車の内装、家庭用ゲーム機、家電製品、フローリング、保護フィルム等の分野のコーティング材料として幅広く用途展開するのに４０℃３ヶ月での貯蔵安定性は樹脂が分離することなく、アクリレートオリゴマーのエステル結合の耐加水分解性の優れることが期待される。この条件に対して、特許文献３で開示されている組成物の貯蔵安定性は満足することができず、幅広く用途展開することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開平９－３０２２６６公報

【特許文献２】特開２００４－０１０７７９公報

【特許文献３】ＷＯ２００８／０５６５６９公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

従って、本発明の課題は、上記の技術に記載された各種性能を維持しながら、組成物の貯蔵安定性を向上した活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、該組成物の製造方法、含組成物を含有した塗料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者は、前記の課題を解決するため鋭意検討の結果、カルボキシル基を局在化させ、該カルボキシル基を中和した水分散性組成物に、主として疎水性の活性エネルギー線硬化型組成物を混合後、水性媒体中に分散した活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物が上記の課題を解決することを見出し発明を完成させた。

【００１３】

すなわち、本発明は、共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）とを混合後、水性媒体中に分散して得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であって、前記共重合体（Ａ）が、エチレン性不飽和化合物類(I)を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類(II)を追加して重合して得られる共重合体であり、且つ、前記エチレン性不飽和化合物類(I)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率(x)と前記エチレン性不飽和化合物類(II)のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体(y)の比〔(x)／(y)〕が１未満であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、該活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を含む塗料、該活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成

物の製造方法を提供する。
【発明の効果】
【００１４】
本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物によれば、硬化後の塗膜の耐水性等の性能を損なわずに、活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の貯蔵安定性を確保できる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
本発明に用いる共重合体（Ａ）としては、エチレン性不飽和化合物類(I)を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類(II)を追加して重合して得られる共重合体であり、エチレン性不飽和化合物類(II)中のカルボキシル基の含有量がエチレン性不飽和化合物類(I)中のカルボキシル基の含有量よりも多く含まれることが必要である。すなわち、前記エチレン性不飽和化合物類(I)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率(x)と前記エチレン性不飽和化合物類(II)のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率(y)の比〔(x)／(y)〕が１未満であることが必須である。
【００１６】
本発明で用いるエチレン性不飽和化合物類(I)、エチレン性不飽和化合物類(II)としては、例えば、メチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ドコサニル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロアルキル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；
【００１７】
ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートやこれらの単量体へのε－カプロラクトンまたはγ－バレロラクトン等のラクトン類の付加物等の水酸基含有エチレン性不飽和単量体；
【００１８】
スチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；
【００１９】
２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、４－メトキシブチル（メタ）アクリレート等のω－アルコキシアルキル（メタ）アクリレート；Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド等の３級アミド基含有ビニル系単量体類；メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレンレングリコール（メタ）アクリレート等のポリアルキレンオキサイド構造を有するビニル単量体；ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ｉｓｏ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の如きアルコキシメチル（メタ）アクリルアミド；
【００２０】
ｎ－メチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の二級アミノ基含有ビニル系単量体；ビニルアセトアセテート、２－アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等の活性メチレン基を有するビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するビニル系単量体；
【００２１】
トリメチルシリル（メタ）アクリレート等のシリルエステル基を含有するビニル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、３，４－

エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を含有するビニル系単量体；２－イソシアナートプロペン、２－イソシアナートエチルビニルエーテル、２－イソシアナートエチルメタアクリレート、ｍ－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアネート基を含有するビニル系単量体等が挙げられる。これらは単独種で使用してもよいし、２種以上を併用しても良い。

【００２２】

なお、エチレン性不飽和化合物類(I)には、後述するカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を、エチレン性不飽和化合物類(II)よりも少ない含有量であれば、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を含んでいてもよい。但し、本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の保存安定性の観点からは、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を含まないほうがより好ましい。カルボキシル基を含まないことによって、エチレン性不飽和化合物類(I)からなる重合体セグメントがより疎水性となり、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類(II)からなる重合体セグメントと併せることにより、カルボキシル基が局在化した共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物を得ることができ、水性媒体中に分散した場合、共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物由来の分散安定性良好なシェルと、主として疎水性の強い活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）由来のコアを形成できる。

【００２３】

前記エチレン性不飽和化合物類(II)としては、後述するカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が必須成分として含有することが必要であるが、その他の単量体としては、前記のエチレン性不飽和化合物類が挙げられる。

【００２４】

本発明で用いるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、２－メタクリロキシエチルサクシニク酸、２－メタクリロキシエチルヘキサハイドロフタル酸、２－メタクリロキシエチルグルタレート；（無水）マレイン酸，フマル酸，（無水）イタコン酸の如きジカルボン酸及びその無水物；モノメチルマレイン酸、モノエチルマレイン酸、モノブチルマレイン酸、モノオクチルマレイン酸、モノメチルフマル酸、モノエチルフマル酸、モノブチルフマレイン酸、モノオクチルフマル酸、モノメチルイタコン酸、モノエチルイタコン酸、モノブチルイタコン酸、モノオクチルイタコン酸等のジカルボン酸のモノアルキルエステル等が挙げられる。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸等の（メタ）アクリル酸が好ましい。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体は単独種で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の中でも、低粘度で分散性に優れる樹脂が得られることからアクリル酸が好ましい。

【００２５】

本発明で用いる共重合体（Ａ）としては、カルボキシル基の含有量が５～１５で、好ましくは８～１３である。更に、エチレン性不飽和化合物類(II)中のカルボキシル基がエチレン性不飽和化合物類(I)中のカルボキシル基に比べて、2倍以上で、好ましくは８倍以上多く含有していることが好ましい。

【００２６】

また、エチレン性不飽和化合物類(I)中にカルボキシル基を含まない場合は、エチレン性不飽和化合物類(II)のみで重合した重合体セグメント(ii)の酸価を８０mgKOH/g～４００mgＫＯＨ/g、好ましくは１５０ｍｇKOH/ｇ～３００ｍｇKOH/ｇに調整し、且つエチレン性不飽和化合物類(I)とエチレン性不飽和化合物類(II)の重量比〔エチレン性不飽和化合物類(II)〕／〔エチレン性不飽和化合物類(I)〕を１．５～０．１とすることが好ましく、１．０～０．３とすることが更に好ましい。

【００２７】

本発明で用いる共重合体（Ａ）は、例えば、前記の不飽和単量体を重合開始剤存在下、有機溶媒中にエチレン性不飽和化合物類(I)を滴下し、加熱攪拌して、重合体を製造した

のち、更にエチレン性不飽和化合物類(II)を同様に重合すればよい。

【００２８】

前記の重合反応において、エチレン性不飽和化合物類(I)の重合が完結したのち、エチレン性不飽和化合物類(II)を添加することが好ましいが、エチレン性不飽和化合物類(I)の重合率が７０％以上となった時点でエチレン性不飽和化合物類(II)を加えれば、水分散性良好な共重合体（Ａ）を得ることができる。

【００２９】

前記共重合体（Ａの数平均分子量（Ｍｎ）としては、貯蔵安定性に優れ、且つ、粘度も上昇しすぎない活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料が得られることから１，０００～３０，０００が好ましく、中でも１，５００～２０，０００がより好ましい。

【００３０】

また、共重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）としては、貯蔵安定性に優れ、且つ、粘度も上昇しすぎない活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料が得られることから１０，０００～１００，０００であることが好ましく、中でも２０，０００～８０，０００がより好ましい。

【００３１】

前記共重合体（Ａ）の合成の際に用いる溶剤としては、水と分離することなく混和する水混和性有機溶剤が好ましく、中でも水に対する溶解度（水１００ｇに溶解する有機溶剤のグラム数）が２５℃において３ｇ以上の有機溶剤が好ましい。これら水混和性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。これら水混和性有機溶剤は、それぞれ単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

【００３２】

前記水混和性有機溶剤には、更に必要に応じて他の有機溶剤を併用することができ、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系溶剤などが挙げられるが、臭気等により作業環境が低下することからその使用は好ましくなく、必要な場合においても水性樹脂組成物の総量に対して１％以下の使用が好ましい。また、前記芳香族炭化水素系溶剤の中でも混合芳香族炭化水素系溶剤として、例えば、ソルベッソ＃１００、ソルベッソ＃１５０等の市販品が挙げられる。

【００３３】

前記溶液重合法等による共重合体（Ａ）の合成で使用できるラジカル重合開始剤としては、例えば、２，２′－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２′－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物；ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有

機過酸化物；過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物が挙げられ、これらを単独又は２種以上併用できる。前記ラジカル重合開始剤は、アクリル樹脂を構成する成分の総量に対して、０．１～１０重量％の範囲内で使用することが好ましい。

【００３４】

前記溶液重合をする際の反応容器中の不揮発分は、３０～９０重量％であることが好ましく、５０～８０重量％であることがより好ましい。

共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物は、水性媒体中に分散する前に、後述する中和剤（塩基性化合物）で樹脂中のカルボキシル基を中和しておくことが好ましい。

【００３５】

共重合体（Ａ）中のカルボキシル基を中和するのに用いる中和剤（塩基性化合物）としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルルアミン、ジプロピルルアミントリプロピルルアミン等のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、２－アミノ－２－メチルプロパノール、２－（ジメチルアミノ）－２－メチルプロパノール、Ｎ－メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン；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等の多価アミン等の有機アミンやアンモニア（水）が挙げられる。塩基性化合物の中でも揮発性が高い為、硬化塗膜に残りにくく、耐水性に優れる硬化塗膜が得られることからアンモニア水、トリメチルアミンが好ましい。中和剤（塩基性化合物）は単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３６】

本発明において共重合体（Ａ）等の樹脂の数平均分子量と重量平均分子量の測定は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフを用い、下記の条件でポリスチレン換算により、分子量１０００以下の成分を除いて求めた

測定装置　；　東ソー株式会社製　ＨＬＣ－８２２０

カラム　；　東ソー株式会社製　ガードカラムＨＸＬ－Ｈ＋東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ５０００ＨＸＬ

＋東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＸＬ

＋東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００ＨＸＬ

＋東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＸＬ

検出器　；　ＲＩ（示差屈折計）

データ処理；　東ソー株式会社製　ＳＣ－８０１０

測定条件　；　カラム温度　４０℃　、溶媒　テトラヒドロフラン　、流速　１．０ｍｌ／分　、標準　；　ポリスチレン　、

試料　；　樹脂固形分換算で０．４重量％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（１００μｌ）。

【００３７】

本発明で用いる共重合体（Ａ）のガラス転移温度は、耐摩耗性と基材付着性に優れる硬化塗膜が得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物が得られることから３０℃～１００℃であることが好ましい。このためアクリル樹脂（ａ）の合成に際しては、ガラス転移温度が３０℃～１００℃となるように原料成分を適宜選択し組み合わせることが好ましい。より耐摩耗性と基材付着性に優れる硬化塗膜が得られることから６０℃～９０℃がより好ましい。

【００３８】

共重合体（Ａ）等の樹脂のガラス転移温度はＪＩＳ－Ｋ－７１２１に準じて示差走査熱量（ＤＳＣ）測定により求めた。

測定装置；　ＴＡインスツルメント製　ＤＳＣＱ－１００

容器　；　アルミ製オープンセル
昇温速度；　２０℃／分
【００３９】
前記共重合体（Ａ）等の樹脂のガラス転移温度はまた、下記の式で計算することもできる。尚、下記式のガラス転移温度は絶対温度（°Ｋ）である。
$Tg^{-1}=\Sigma Xi\cdot Tg^{-1}$
【００４０】
ここで樹脂は、ｉ＝１～ｎまでのｎ個のモノマー成分が共重合しているとする。Ｘｉはｉ番目のモノマーの重量分率で、Ｔｇｉはｉ番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度である。モノマーの単独重合体のガラス転移温度は、Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ（４ｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ）Ｊ．Ｂｒａｎｄｒｕｐ，Ｅ．Ｈ．Ｉｍｍｅｒｇｕｔ，Ｅ．Ａ．Ｇｒｕｌｋｅ著（Ｗｉｌｅｙ　Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ）記載の値を使用できる。
【００４１】
本発明で用いる活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）としては、活性エネルギー線で硬化する化合物であれば、樹脂であっても、低分子の化合物であっても特に制限なく使用できる。
【００４２】
本発明で用いる活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）としては、耐摩耗性に優れた硬化塗膜が得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料となることから、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートまたはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートが好ましく、更にジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートまたはペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートとウレタン（メタ）アクリレートを含有する混合物がより好ましい。この混合物の中でも重合性不飽和二重結合を５．５～９．５ｍｍｏｌ／ｇ有するウレタン（メタ）アクリレートを含有する混合物が好ましい。更に、この混合物の平均の重合性不飽和二重結合の濃度が９．０～１０．２ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。
【００４３】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）としては、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、種々のアクリル酸エステル類が挙げられる。
【００４４】
前記アクリル酸エステル類としては、例えばイソボニル（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：４．８ｍｍｏｌ／ｇ）、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：４．９ｍｍｏｌ／ｇ）等のモノ（メタ）アクリレート類；
【００４５】
トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．７ｍｍｏｌ／ｇ）、１，６－ヘキサンジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：８．８ｍｍｏｌ／ｇ）、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：３．３ｍｍｏｌ／ｇ）、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．３ｍｍｏｌ／ｇ）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．４ｍｍｏｌ／ｇ）、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．４ｍｍｏｌ／ｇ）、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．６ｍｍｏｌ／ｇ）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例としてエチレンオキサイド繰り返し単位数＝９の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：３．８ｍｍｏｌ／ｇ、エチレンオキサイド繰り返し単位数＝１３の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：２．９ｍｍｏｌ／ｇ）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（例としてプロピレンオキサイド繰り返し単位数＝７の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：３．

８ｍｍｏｌ／ｇ）等のジ（メタ）アクリレート類；
【００４６】
トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート（重合性不飽和二重結合の含有量：５．６ｍｍｏｌ／ｇ）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（例として１分子当たりのエチレンオキサイド数＝３の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：７．０ｍｍｏｌ／ｇ）等のトリ（メタ）アクリレート類；
【００４７】
ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：８．６ｍｍｏｌ／ｇ）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１１．４ｍｍｏｌ／ｇ）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．５ｍｍｏｌ／ｇ）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．４ｍｍｏｌ／ｇ）、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．５ｍｍｏｌ／ｇ）等のポリ（メタ）アクリレート類やアクリロイルモルフォリン（重合性不飽和二重結合の含有量：７．１ｍｍｏｌ／ｇ）等が挙げられる。
【００４８】
本発明で用いる化合物（Ｂ）は、重合性不飽和二重結合を８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇ有することが好ましい。重合性不飽和二重結合の含有量が８．６ｍｍｏｌ／ｇよりも小さいと硬化塗膜の耐摩耗性と耐水性が、架橋不足により不十分な活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料となることから好ましくない。重合性不飽和二重結合の含有量が１０．５ｍｍｏｌ／ｇよりも大きいと得られる硬化塗膜の基材への付着性が低下することから好ましくない。化合物（Ｂ）は、耐摩耗性、耐水性、付着性に優れる硬化塗膜が得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料となることから重合性不飽和二重結合を９．０～１０．２ｍｍｏｌ／ｇ有する化合物が好ましく、重合性不飽和二重結合を９．０～９．８ｍｍｏｌ／ｇ有する化合物がより好ましい。尚、本発明で用いる化合物（Ｂ）は２種以上を併用しても良い。２種以上を併用する場合は、化合物（Ｂ）は平均の重合性不飽和二重結合が８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇとなっている必要がある。従って、重合性不飽和二重結合が８．６ｍｍｏｌ／ｇよりも小さい化合物や重合性不飽和二重結合が１０．５ｍｍｏｌ／ｇよりも大きい化合物も、併用する相手方の化合物を選択して重合性不飽和二重結合の平均の濃度が８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇとなるようにすれば化合物（Ｂ）を構成する原料として用いることができる。
【００４９】
本発明で用いる重合性不飽和二重結合を８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇ有する化合物（Ｂ）としては、例えばイソボニル（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：４．８ｍｍｏｌ／ｇ）、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：４．９ｍｍｏｌ／ｇ）等のモノ（メタ）アクリレート類；
【００５０】
トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．７ｍｍｏｌ／ｇ）、１，６－ヘキサンジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：８．８ｍｍｏｌ／ｇ）、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：３．３ｍｍｏｌ／ｇ）、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．３ｍｍｏｌ／ｇ）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．４ｍｍｏｌ／ｇ）、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．４ｍｍｏｌ／ｇ）、１，４－ブタンジオールジ

（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．６ｍｍｏｌ／ｇ）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例としてエチレンオキサイド繰り返し単位数＝９の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：３．８ｍｍｏｌ／ｇ、エチレンオキサイド繰り返し単位数＝１３の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：２．９ｍｍｏｌ／ｇ）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（例としてプロピレンオキサイド繰り返し単位数＝７の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：３．８ｍｍｏｌ／ｇ）等のジ（メタ）アクリレート類；

【００５１】

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．１ｍｍｏｌ／ｇ）、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート（重合性不飽和二重結合の含有量：５．６ｍｍｏｌ／ｇ）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（例として１分子当たりのエチレンオキサイド数＝３の場合、重合性不飽和二重結合の含有量：７．０ｍｍｏｌ／ｇ）等のトリ（メタ）アクリレート類；

【００５２】

ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：８．６ｍｍｏｌ／ｇ）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１１．４ｍｍｏｌ／ｇ）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：９．５ｍｍｏｌ／ｇ）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：１０．４ｍｍｏｌ／ｇ）、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：６．５ｍｍｏｌ／ｇ）等のポリ（メタ）アクリレート類やアクリロイルモルフォリン（重合性不飽和二重結合の含有量：７．１ｍｍｏｌ／ｇ）等が挙げられる。

【００５３】

また、活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）として、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、さらにはこれらジイソシアネート化合物とポリオールから得られるイソシアネートプレポリマー、さらにはこれらジイソシアネート化合物から得られるヌレート体やビュレット体であるトリイソシアネート化合物と、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレートとの反応生成物であるウレタン（メタ）アクリレート等や、多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノ－、ジ－、トリ－またはそれ以上のポリエステル、あるいはビスフェノールＡ型エポキシアクリレート、ノボラック型エポキシアクリレートの如き、重合性不飽和二重結合を有するオリゴマー類もしくはプレポリマー類等が挙げられる。これらは重合性不飽和二重結合が８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇとなれば単独種で使用してもよいし、２種以上を併用しても良い。また、これらの重合性不飽和二重結合を有する化合物で、重合性不飽和二重結合の含有量が８．６ｍｍｏｌ／ｇよりも少ない化合物や１０．５ｍｍｏｌ／ｇよりも多く有する化合物でも他の重合性不飽和二重結合を有する化合物と併用し、平均の重合性不飽和二重結合が８．６～１０．５ｍｍｏｌ／ｇ有するようにすれば使用することができる。

【００５４】

前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）は、それぞれ単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

【００５５】

本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例

えば以下の方法等が挙げられる。

【００５６】

（１）共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物中のカルボキシル基を中和してなる樹脂（Ａ）と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を、水混和性有機溶剤に溶解させて溶液とした後、水と混合して、水混和性有機溶剤を含有する水性媒体中への共重合体（Ａ）の分散と共重合体（Ａ）が溶解した水性媒体（樹脂水溶液）中に活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を分散させる方法。

【００５７】

（２）共重合体（Ａ）中のカルボキシル基を中和してなる水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を、水混和性有機溶剤を含有する水性媒体と混合し、共重合体（Ａ）の分散と該共重合体（Ａ）が溶解した水性媒体（樹脂水溶液）中に活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を分散させる方法。

【００５８】

（３）共重合体（Ａ）と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を水混和性有機溶剤に溶解させて溶液とした後、該溶液と塩基性化合物とを混合して共重合体（Ａ）中のカルボキシル基の中和を行い水分散性組成物を得た後、該水分散性組成物と重合性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を含有する水混和性有機溶剤溶液と水と混合して、水性媒体中への共重合体（Ａ）の分散と共重合体（Ａ）が分散した水性媒体（樹脂水溶液）中に化合物（Ｂ）を分散させる方法。

【００５９】

（４）共重合体（Ａ）と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を水混和性有機溶剤に溶解させて溶液とした後、該溶液と塩基性化合物を含有する水とを混合して、塩基性化合物により共重合体（Ａ）中のカルボキシル基の中和を行い、水性媒体中への共重合体（Ａ）の分散と共重合体（Ａ）が溶解した水性媒体（樹脂水溶液）中に活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を分散させる方法。

【００６０】

前記に述べた方法の中でも、前記（１）や（３）の方法が簡便に活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物が得られることから好ましい。なお、共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）の水混和性有機溶剤への溶解は、同時に行う必要はなく、例えば、共重合体（Ａ）を水混和性有機溶剤に溶解した後、活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）と混合して化合物（Ｂ）を分散させる方法であっても良い。さらに、このようにして共重合体（Ａ）中のカルボキシル基を中和してなる共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物を水中に溶解させた樹脂溶液中に活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）を分散してなる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を得た後、必要に応じて水混和性有機溶剤の一部乃至全部を除去してもよいが、本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料は有機溶剤をあえて除去せずとも有機溶剤の含有量が従来のスプレー塗装条件に比べ１／１０以下とすることができる。従って、作業環境を悪化させる、揮発した有機溶剤による大気汚染が引き起こされる等の問題を極めて生じにくい。

【００６１】

本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物には通常光（重合）開始剤を含有させる。光（重合）開始剤としては、種々のものを使用できる。例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン誘導体、ミヒラーズケトン、ベンジン、ベンジル誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾインメチルエーテル類、α－アシロキシムエステル、チオキサントン類、アンスラキノン類およびそれらの各種誘導体などで、例えば４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸エステル、アルコキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス（４－ジアルキルアミノフェニル）ケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインベンゾエート、ベンゾインアルキルエーテル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－２－ヒドロキシ－２－プロ

ピルケトン、２－ヒドロキシー２－メチル－１－フェニループロパン－１－オン、チオキサントン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェノイルフォスフィンオキシド、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１－オン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、は２種以上を併用して用いてもよい。尚、光（重合）開始剤は通常油性だが、開始剤も水中で安定的に分散した状態となる。

【００６２】

光（重合）開始剤は、本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の固形分に対して、０．０５～２０重量％、好ましくは、０．５～１０重量％の範囲内で添加される。

【００６３】

また、光（重合）開始剤加えて種々の光増感剤をも併用することができる。光増感剤としては、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物などが挙げられる。

【００６４】

本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物はアクリル樹脂（Ａ）を水中に溶解させた樹脂溶液中に化合物（Ｂ）を分散してなる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であり、該アクリル樹脂（Ａ）と該化合物（Ｂ）との含有量の比〔（Ｂ）／（Ａ）〕が重量換算で１．５～６であれば良く、アクリル樹脂（Ａ）の一部が水に溶解した状態となっていても良いし、化合物（Ｂ）の一部が水に溶解した状態となっていても良い。

【００６５】

本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物は必要に応じて本発明の硬化を損なわない範囲で乳化剤を使用してもよい。乳化剤を使用することによりアクリル樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）の水中での分散安定性を向上させることができる。

【００６６】

前記乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのノニオン系乳化剤、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、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン系乳化剤、４級アンモニウム塩等のカチオン系乳化剤などが挙げられる。乳化剤を使用する際は硬化塗膜の耐水性を低下させないためにも、できるだけ少量が好ましく、使用しないのがより好ましい。

【００６７】

前記本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造でアクリル樹脂（ａ）、アクリル樹脂（Ａ）、化合物（Ｂ）を水混和性有機溶剤等に溶解、分散させる機械的手段としては種々の手段を用いることができる。例えば、例えば撹拌翼にタービン翼、マックスブレンド翼、Ｈｉ－Ｆミキサー等を用いて混合溶解および／または分散させる方法や、ホモジナイザー、ソノレーター、ディスパー、ミキサー等により混合溶解および／または分散させる方法が用いられる。

【００６８】

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料は本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を含有する。本発明の活性エネルギー線硬化型塗料は、例えば、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物と、光開始剤と、必要に応じてレベリング剤、消泡剤、レオロジーコントロール剤等を混合する事により得られる。

【００６９】

前記レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、アクリロイル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等のシリコン系レベリング剤、アクリル系レベリング剤等が挙げられる。前記消泡剤としては、例えば、シリコン系消泡剤、ミネラルオイル系消泡剤、ポリマー系消泡剤等が挙げられる。前記レオロジーコントロール剤としては、例えば、アルカリ膨潤型レオロジーコントロール剤、アルカリ膨潤会合型レオロジーコントロール剤、ウレタン会合型レオロジーコントロール剤等が挙げら

れる。これらは必要に応じて適宜選択して用いることができる。

【００７０】

更に、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料には必要に応じて前記重合性不飽和二重結合を有する化合物の乳化物や、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等の乳化物や自己乳化物もしくは水溶性樹脂等も配合することができる。

【００７１】

本発明の硬化塗膜の形成方法は本発明の活性エネルギー線硬化型塗料を基材に塗布した後、活性エネルギー線を照射して塗布した活性エネルギー線硬化型塗料を硬化させることを特徴とする。塗布は、例えば、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、リップコート法、コンマコート法、スピンコート法、ディッピング法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法等により行う事ができる。基材としては、例えば、プラスチック、金属もしくは金属蒸着面、ガラス、木材、紙等が挙げられる。

【００７２】

前記プラスチックとしては、例えば、アクリルーブチレンースチレン共重合体（ＡＢＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）等もしくはこれらの複合体等が挙げられる。前記金属としては、例えば、アルミ、ステンレス、錫、ブリキ等が挙げられる。

【００７３】

前記これらの基材は予め本発明の活性エネルギー線硬化型塗料を塗布した後、活性エネルギー線を照射して塗布した活性エネルギー線硬化型塗料を硬化させた硬化塗膜を有する基材であってもよいし、予め本発明の活性エネルギー線硬化型塗料以外の塗料を塗布し、必要に応じて乾燥させた後、硬化させた硬化塗膜を有する基材であってもよいし、

【００７４】

また、基材は種々の形状を有していても良い。例えば、厚みのある形状やシート状、フィルム状であってもよい。更に基材表面に凹凸等の意匠が施されていても良い。

【００７５】

本発明の硬化塗膜の形成方法は、例えば、以下の工程からなる形成方法等が挙げられる。まず、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料を基材に塗布する。その後、予備乾燥させる。予備乾燥は、例えば、塗布後の基材を５０～１００℃の環境下に１～３０分静置する事により行われる。その後、活性エネルギー線を照射する。例えば、基材がプラスチックの場合、予備乾燥は７０℃５分程度である。

【００７６】

活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線、ガンマ線などを挙げることができる。活性エネルギー線の照射条件は、用いる活性エネルギー線硬化型塗料の組成に応じて定められるが、通常積算光量が５０～５０００ｍｊ／ｃｍ^{2}となるように照射するのが好ましく、積算光量が２００～３０００ｍｊ／ｃｍ^{2}となるように照射するのがより好ましい。

【００７７】

本発明の硬化塗膜の形成方法により住宅の床の補修を行うには、例えば、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料を床に塗布して扇風機で乾燥した後、ハンディータイプの紫外線照射機を用いて紫外線を照射し、塗膜を硬化させればよい。

【００７８】

本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料にはスプレー塗装などの塗工性能に応じて水混和性有機溶剤を適宜含ませても良い。また、本発明の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物や活性エネルギー線硬化型塗料中のアクリル樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）との合計の固形分含有率としては、粘度が適当でコーティング剤としての取扱いが容易なことから、１０～７０重量％であることが好ましく、２０～５０重量％であることがより好ましい。

【００７９】

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料の硬化塗膜が配置してなる物品は、耐摩耗性、耐水性に優れる硬化塗膜を有する。この硬化塗膜は物品の表面に配置していても良いし、基礎塗装（ベースコート）や中塗り塗装として物品上に配置していても良い。基礎塗装（ベースコート）や中塗り塗装として物品上に配置していても、表面の硬化塗膜の耐擦傷性や耐水性を補い、物品の寿命を延ばすことができる。また、ベースコートを基材上に形成しておくことでは次の工程までに発生する基材の傷つきを防止することもできる。

【実施例】

【００８０】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、下記の実施例が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。また、部、％は、特に断りのない場合はそれぞれ重量部、重量％を示す。

【００８１】

実施例、比較例の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化型水性塗料は、以下の方法で評価を行なった。

【００８２】

貯蔵安定性試験：２００ｍｌのガラス容器に密封した活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を４０℃で静置して、外観評価を目視により判定した。

【００８３】

外観評価：試験塗装板の外観を目視評価した。

【００８４】

耐摩耗性試験：ＪＩＳ－Ｋ５６００－５－１０に準じて試験塗装板の塗装面を＃００００のスチールウールに１Ｋｇの荷重をかけて１００回往復摩擦した後に、試験部のヘーズ値を測定することにより判定

【００８５】

鉛筆硬度試験：試験塗装板の塗装面をＪＩＳ－Ｓ－６００６に規定された高級鉛筆を用い、ＪＩＳ－Ｋ－５４００に準じて傷がつかない硬さを調べた

【００８６】

付着性試験：ＪＩＳ－Ｋ５６００－５－６に準じて、試験塗装板（基材にＰＭＭＡ、ＡＢＳ及びＰＣを用いた試験塗装板）の塗装面に１ｍｍ幅で碁盤目の切り込みを行い１００個のマスをつくり、セロハンテープを用いて剥離試験を行い残存した碁盤目の数で判定を行った。

【００８７】

耐温水付着性：試験塗装板（基材にＰＭＭＡ、ＡＢＳ及びＰＣを用いた試験塗装板）を６０℃の温水中に１２時間浸漬した後に、前記付着性試験を行った。

【００８８】

合成例１

アクリル分散体（Ａ－１）

還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルメタクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇ、アクリル酸６．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、２．５時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１、９５０、重量平均分子量は２４，６００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アク

リル分散体（Ａ－１）を得た。このアクリル分散体（Ａ－１）は、不揮発分３０％、粒子径１６０ｎｍ、粘度１０５ｍＰａｓ、ｐＨ６．５であった。

【００８９】

合成例２

アクリル分散体（Ａ－２）

還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルメタクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、２．５時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸１２．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１、７００、重量平均分子量は２８，３００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－２）を得た。このアクリル分散体（Ａ－２）は、不揮発分３０％、粒子径１７０ｎｍ、粘度１３０ｍＰａｓ、ｐＨ６．３であった。

【００９０】

合成例３

アクリル分散体（Ａ－３）

還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルメタクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、１．７時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。更に３．３時間滴下開始後、残存単量体混合物に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１、９００、重量平均分子量は２８，２００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－３）を得た。このアクリル分散体（Ａ－３）は、不揮発分３０％、粒子径１８０ｎｍ、粘度８８ｍＰａｓ、ｐＨ６．３であった。

【００９１】

合成例４

アクリル分散体（Ａ－４）

還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルメタクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、３．３時間滴下開始後、残存単量体混合物に、アクリル酸１２．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は８、０００、重量平均分子量は２５

，４００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－４）を得た。このアクリル分散体（Ａ－４）は、不揮発分３０％、粒子径２２０ｎｍ、粘度７７０ｍＰａｓ、ｐＨ５．６であった。

【００９２】

合成例５～１３

表２、３に示す原料を用いて実施例１と同様の方法でアクリル分散体（Ａ－５）～（Ａ－１３）を製造した。

【００９３】

合成例１４

ウレタンアクリレート（B－１）

撹拌機を具備した反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアネート１０４ｇ、メトキノン０．２ｇ、ジブチル錫ジラウリレート０．２ｇを仕込み撹拌を開始し６０℃に昇温した。同温度で、アロニックスＭ３０５（東亜合成株式会社製、ペンタエリスリトールトリアクリレート／ペンタエリスリトールテトラアクリレート、水酸基価１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ）６４５ｇを１０回に分けて１０分毎に仕込んだ。更に１０時間反応を継続して赤外線スペクトルで２２５０ｃｍ$^{-1}$のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了しウレタンアクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：７．８ｍｍｏｌ／ｇ）とペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物である化合物（ＢＢ－１）を得た。化合物（ＢＢ－１）の重合性不飽和二重結合の濃度は９．０ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００９４】

合成例１５

・ウレタンアクリレート（B－２）

撹拌機を具備した反応容器に、イソホロンジイソシアネート１２８ｇ、メトキノン０．２ｇ、ジブチル錫ジラウリレート０．２ｇを仕込み撹拌を開始し６０℃に昇温した。同温度で、アロニックスＭ３０５　６２１ｇを１０回に分けて１０分毎に仕込んだ。更に１０時間反応を継続して赤外線スペクトルで２２５０ｃｍ$^{-1}$のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了しウレタンアクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：７．３ｍｍｏｌ／ｇ）とペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物である化合物（Ｂ－２）を得た。化合物（Ｂ－２）の重合性不飽和二重結合の濃度は８．６ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００９５】

実施例１

・活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－１）

上記アクリル分散体（Ａ－１）１００ｇ、ウレタンアクリレート（Ｂ－１）５０ｇ、アロニックスＭ３０５、２０ｇ、２５％アンモニア水１．２７ｇをディスパーにて攪拌しながら、イオン交換水８５．９ｇを１０回に分割投入して乳化を行い、活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－１）組成物を得た。この活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－１）組成物は、不揮発分３９％、粒子径２４０ｎｍ、粘度１６００ｍＰａｓ、ｐＨ７．０であった。

【００９６】

実施例２～２３

表４－１、４－２、５－１、５－２に示す配合で、実施例１と同様にして、活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－２）組成物～活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－２３）組成物を製造した。

【００９７】

前記各実施例の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物は、前述の方法で評価し、表４－１、４－２、５－１、５－２にその評価結果を示す。

【００９８】

実施例２４

活性エネルギー線硬化型塗料（Ｄ－１）
上記活性エネルギー線硬化型水性樹脂(Ｃ－１)１８７ｇにイルガキュア５００（チバスペシャリティケミカルズ製の光重合開始剤）４．０ｇを添加混合し、イオン交換水で調整を不揮発分３５％まで行い、活性エネルギー線硬化型水性塗料（Ｄ－１）を調製した。
【００９９】
実施例２５～４６
表６－１、６－２、７－１、７－２に示す配合で、活性エネルギー線硬化型水性塗料を調整した。
【０１００】
前記各実施例の活性エネルギー線硬化型水性塗料は、前述の方法で評価し、表６－１、６－２、７－１、７－２にその評価結果を示す。
【０１０１】

【表１】

表1

ｱｸﾘﾙ樹脂(A)	A-1	A-2	A-3	A-4
・単量体混合物(部)				
MMA	60.5	60.5	60.5	60.5
BMA	3	3	3	3
BA	14.5	14.5	14.5	14.5
2EHA				
tBMA				
CHMA				
HEMA	10	10	10	10
AA (1)	6			
AA (2)	6	12	6	
AA (3)			6	12
MAA				
合計	100	100	100	100
・開始剤(部)	1.4	1.4	1.4	1.4
ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ	0	0	0	0
25%ｱﾝﾓﾆｱ水	2.83	2.83	2.83	2.83
Tg(℃)	62	62	62	62
数平均分子量	1950	1730	1900	8090
重量平均分子量	25600	28300	28200	25400
水酸基価 mmol/g	43.15	43.15	43.15	43.15
ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基 mmol/g	0.17	0.17	0.17	0.17
ｿﾘｯﾄﾞ酸価	93.5	93.5	93.5	93.5
TEA中和ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基	0.00	0.00	0.00	0.00
25%NH3中和ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基	0.04	0.04	0.04	0.04
ｱﾐﾝ中和合計	0.04	0.04	0.04	0.04
固形分ｱﾐﾝ価	23.3	23.3	23.3	23.3
中和率	25.0	25.0	25.0	25.0
不揮発分(%)	30	30	30	30
粘度(mPas)	110	130	90	770
粒子径(nm)	160	170	180	220
pH	6.5	6.3	6.3	6.5

【０１０２】

【表２】

表2

アクリル樹脂(A)	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
・単量体混合物(部)					
MMA	60.5	62.5	60.5	62.5	60.5
BMA	5	5	5	5	3
BA	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
2EHA					
tBMA					
CHMA					
HEMA	10	10	10	10	10
AA (1)					
AA (2)	10	8			
AA (3)			10	8	12
MAA					
合計	100	100	100	100	100
・開始剤(部)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ	0	0	0	0	4.2
25%ｱﾝﾓﾆｱ水	2.83	2.83	2.83	2.83	0
Tg(℃)	62	62	62	62	62
数平均分子量	11200	3300	10900	10400	9050
重量平均分子量	37500	26700	33900	29900	26000
水酸基価 mmol/g	43.15	43.15	43.15	43.15	43.15
ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基 mmol/g	0.14	0.11	0.14	0.11	0.17
ｿﾘｯﾄﾞ酸価	77.9	62.3	77.9	62.3	93.5
TEA中和ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
25%NH3中和ｶﾙﾎﾞｷｼﾙ基	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00
ｱﾐﾝ中和合計	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
固形分ｱﾐﾝ価	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
中和率	30.0	37.5	30.0	37.5	25.0
不揮発分(%)	30	30	30	30	30
粘度(mPas)	80	10	500	10	100
粒子径(nm)	170	200	300	210	180
pH	6.2	6.2	5.9	6.3	6.1

【０１０３】

【表３】

表3

アクリル樹脂(A)	A-10	A11	A-12	A-13	A-14
・単量体混合物(部)					
MMA	56	45.5	47.5	49	54
BMA	3	3	3	3	3
BA	4.5	15	13	21	6
2EHA	14.5				
tBMA		14.5		5	15
CHMA			14.5		
HEMA	10	10	10	10	10
AA (1)					
AA (2)					
AA (3)	12	12	12	12	12
MAA					
合計	100	100	100	100	100
・開始剤(部)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
トリエチルアミン	0	0	0	0	0
25%アンモニア水	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83
Tg(℃)	62	62	62	62	62
数平均分子量	10000	11600	10500	9070	11000
重量平均分子量	32000	34600	26100	28000	32500
水酸基価 mmol/g	43.15	43.15	43.15	43.15	43.15
カルボキシル基 mmol/g	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
ソリッド酸価	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5
TEA中和カルボキシル基	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25%NH3中和カルボキシル基	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
アミン中和合計	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
固形分アミン価	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
中和率	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
不揮発分(%)	30	30	30	30	30
粘度(mPas)	310	510	320	110	80
粒子径(nm)	220	180	250	210	170
pH	6.1	6.2	6.1	6.3	6.2

【０１０４】

【表４】

表４－１

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
組成物	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
A-1分散体	100					
A-2分散体		100				
A-3分散体			100			
A-4分散体				100		
A-5分散体					100	
A-6分散体						100
A-7分散体						
A-8分散体						
A-9分散体						
A-10分散体						
A-11分散体						
A-12分散体						
B-1	50	50	50	50	50	50
B-2						
M305						
DPA600	20	20	20	20	20	20
25%ｱﾝﾓﾆｱ水	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27
ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ						
ｲｵﾝ交換水	85.1	85.1	85.1	85.1	85.1	85.1
(B)/(A)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
不揮発分(%)	39%	39%	39%	39%	39%	39%
粒子径(nm)	240	210	210	270	210	230
粘度(mPas)	1600	1300	2020	1050	550	90
pH	7	7	6.9	6.4	7.2	7.8

【０１０５】

【表５】

表４－２							
	実施例						
	7	8	9	10	11	12	
組成物	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	
A-1分散体							
A-2分散体							
A-3分散体							
A-4分散体							
A-5分散体							
A-6分散体							
A-7分散体	100						
A-8分散体		100					
A-9分散体			100				
A-10分散体				100			
A-11分散体					100		
A-12分散体						100	
B-1	50	50	50	50	50	50	
B-2							
M305							
DPA600	20	20	20	20	20	20	
25%アンモニア水	1.27	1.27		1.27	1.27	1.27	
トリエチルアミン			1.89				
イオン交換水	85.1	85.1	86.4	85.1	85.1	85.1	
(B)/(A)	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	
不揮発分(%)	39%	39%	39%	39%	39%	39%	
粒子径(nm)	240	260	200	230	250	270	
粘度(mPas)	1440	340	1800	1900	1500	1700	
pH	6.5	7.8	7	7	7	7	

【０１０６】

【表６】

	実施例					
	13	14	15	16	17	18
組成物	C-13	C－14	C-15	C-16	C-17	C-18
A-1分散体						
A-2分散体						
A-3分散体						
A-4分散体	100		100	100	100	100
A-5分散体						
A-6分散体						
A-7分散体						
A-8分散体						
A-9分散体						
A-10分散体						
A-11分散体						
A-12分散体						
B-1	20		50	20	70	
B-2						70
M305			20	50		
DPA600	50					
25%ｱﾝﾓﾆｱ水	1.27		1.27	1.27	1.27	1.27
ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ						
ｲｵﾝ交換水	85.1		85.1	85.1	85.1	85.1
(B)/(A)	70/30		70/30	70/30	70/30	70/30
不揮発分(%)	39%		39%	39%	39%	39%
粒子径(nm)	200		270	300	280	210
粘度(mPas)	1520		1220	1600	1900	1050
pH	7		6.9	6.8	7.1	7

【０１０７】

【表７】

	実施例				
	19	20	21	22	23
組成物	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23
A-1分散体					
A-2分散体					
A-3分散体					
A-4分散体	100	133	50	100	100
A-5分散体					
A-6分散体					
A-7分散体					
A-8分散体					
A-9分散体					
A-10分散体					
A-11分散体					
A-12分散体					
B-1		45	60	50	50
B-2					
M305	20				
DPA600	50	15	25	20	20
25%アンモニア水	1.27	1.27	1.27	0.91	2.69
トリエチルアミン					
イオン交換水	85.1	85.1	85.1	85.5	83.7
(B)/(A)	70/30	60/40	85/15	70/30	70/30
不揮発分(%)	39%	39%	39%	39%	39%
粒子径(nm)	300	150	320	310	150
粘度(mPas)	550	2100	150	80	2300
pH	6.9	7	6.8	6.5	7.5

【０１０８】
【表８】

第　６－１　表

	実施例					
	24	25	26	27	28	29
塗料番号	Ｄ－１	Ｄ－２	Ｄ－３	Ｄ－４	Ｄ－５	Ｄ－６
組成物	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
貯蔵安定性試験	○	○	◎	◎	○	○
外観評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐摩耗性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度試験	4H	4H	4H	4H	4H	4H
付着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐温水付着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【０１０９】
【表９】

第　６－２　表

	実施例					
	30	31	32	33	34	35
塗料番号	Ｄ－７	Ｄ－８	Ｄ－９	Ｄ－１０	Ｄ－１１	Ｄ－１２
組成物	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12
貯蔵安定性試験	○	○	◎	◎	◎	○
外観評価	◎	◎	◎	○	◎	◎
耐摩耗性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
鉛筆硬度試験	4H	4H	３H	３H	4H	4H
付着性試験	◎	◎	○	○	○	◎
耐温水付着性試験	◎	◎	○	○	○	◎

【０１１０】

【表１０】

第　７－１　表						
	実施例					
	36	37	38	39	40	41
塗料番号	D－13	D－14	D－15	D－16	D－17	D－18
組成物	C-13	C－14	C-15	C-16	C-17	C-18
貯蔵安定性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
外観評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐摩耗性試験	○	◎	○	◎	◎	◎
鉛筆硬度試験	5H	3H	3H	3H	4H	4H
付着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐温水付着性試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【０１１１】

【表１１】

表7-2					
	実施例				
	42	43	44	45	46
塗料番号	D－19	D－20	D－21	D－22	D－23
組成物	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23
貯蔵安定性試験	◎	◎	○	○	○
外観評価	◎	○	◎	○	◎
耐摩耗性試験	○	○	◎	◎	◎
鉛筆硬度試験	3H	H	6H	4H	4H
付着性試験	○	○	◎	◎	◎
耐温水付着性試験	◎	○	◎	◎	○

【０１１２】

比較合成例１

アクリル分散体Ａ’－１

還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチル

メタクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇ、アクリル酸１２．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は５，０００、重量平均分子量は３５，０００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ’－１）を得た。このアクリル分散体（Ａ’－１）は、不揮発分３０％、粒子系２６０ｎｍ、粘度２００ｍＰａｓ、ｐＨ６．４であった。得られた結果を表８に示す。

【０１１３】

比較合成例２～４

表８に示す組成で、比較合成例１と同様にして、アクリル分散体（Ａ’－２）～アクリル分散体（Ａ’－４）を得た。

【０１１４】

【表１２】

表8

アクリル樹脂(A)	A'－1	A'－2	A'－3	A'－4
・単量体混合物(部)				
MMA	60.5	53	66	35
BMA	3	3	3	3
BA	14.5	14	15	15
2EHA				25
tBMA				
CHMA				
HEMA	10	10	10	10
AA （1）	12			
AA （2）				
AA （3）		20	6	12
MAA				
合計	100	100	100	100
・開始剤(部)	1.4	1.4	1.4	1.4
トリエチルアミン	0	0	0	0
25%アンモニア水	2.83	2.83	2.83	2.83
Tg(℃)	62	62	62	62
数平均分子量	5000	12000	3500	3500
重量平均分子量	35000	40800	27000	27000
水酸基価 mmol／g	43.15	43.15	43.15	43.15
カルボキシル基 mmol／g	0.17	0.28	0.08	0.17
ソリッド酸価	93.5	155.8	46.8	93.5
TEA中和カルボキシル基	0	0	0	0
25%NH3中和カルボキシル基	0.04	0.04	0.04	0.04
アミン中和合計	0.04	0.04	0.04	0.04
固形分アミン価	23.3	23.3	23.3	23.3
中和率	25	15	49.9	25
不揮発分(%)	30	30	30	30
粘度(mPas)	110	1300	90	550
粒子径(nm)	160	25	240	110
pH	6.5	6.1	7.5	6.6

【０１１５】

比較例１～８

前記アクリル分散体（Ａ’－１）～アクリル分散体（Ａ’－４）について、表９に示す配合で、実施例１と同様にして活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を調製した。

【０１１６】

【表１３】

表9

比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成物	C’－1	C’－2	C’－3	C’－4	C’－5	C’－6	C’－7	C’－8
A’－1分散体	100							
A’－2分散体		100						
A’－3分散体			100					
A’－4分散体				100				
A－4分散体					200	50	100	100
B－1	50	50	50	50	25	55	50	50
B－2								
M305								
DPA600	20	20	20	20	15	30	20	20
25%アンモニア水	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	0.21	3.75
トリエチルアミン								
イオン交換水	85.1	85.1	85.1	85.1	85.1	85.1	86.2	82.6
(B)／(A)	70／30	70／30	70／30	70／30	40／60	85／15	70／30	70／30
不揮発分(%)	39%	39%	39%	39%	39%	39%	39%	39%
粒子径(nm)	320	85	430	220	65	450	380	60
粘度(mPas)	450	1450	25	580	3540	15	30	2900
pH	6.7	6.2	6.9	6.6	6.2	7.3	7.3	7.5

【０１１７】

比較例１～８

前記活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物（Ｃ’－１）～（Ｃ’－８）について、表１０に示す配合で、実施例２４と同様にして活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を調製した。

【０１１８】

【表１４】

表１０

比較例								
	10	11	12	13	14	15	16	17
塗料番号	D’－1	D’－2	D’－3	D’－4	D’－5	D’－6	D’－7	D’－8
組成物	C’－1	C’－2	C’－3	C’－4	C’－5	C’－6	C’－7	C’－8
貯蔵安定性試験	×	×	×	×	○	×	×	×
外観評価	◎	◎	×	◎	○	◎	×	◎
耐摩耗性試験	◎	○	◎	◎	×	◎	◎	◎
鉛筆硬度試験	4H	4H	4H	4H	H	6H	4H	4H
付着性試験	◎	×	◎	◎	×	◎	◎	×
耐温水付着性試験	◎	×	◎	×	×	◎	◎	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 5/02	*(2006.01)*	C09D 5/02		
C09D 5/00	*(2006.01)*	C09D 5/00	Z	
C08F 2/44	*(2006.01)*	C08F 2/44	C	
C08F 290/06	*(2006.01)*	C08F 290/06		

(72)発明者　グォー　ジェン
中華人民共和国青島市株洲路恵特工業域Ａ区内

Ｆターム(参考) 4J011 AA05 PA69 PC08
4J026 AA43 AA45 AA48 AC09 BA25 BA27 BA30 DA02 DA08 DA13 DB02 DB13
4J038 CP021 CP022 FA111 FA112 FA251 FA252 FA281 FA282 MA08 MA10 NA04 NA11 PA17 PC08
4J127 AA03 AA09 BB051 BB111 BB221 BC021 BC121 BD421 BD451 BE21Y BE211 BF62Y BF621 BG04Y BG041 BG17Y BG171 BG27Y BG271 CB341 CB372 CC091 DA46 FA08