

(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2009-298874  
(P2009-298874A)

(43) 公開日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08L 33/14</b> (2006.01)	C08L 33/14	4 J 002
<b>C08G 59/32</b> (2006.01)	C08G 59/32	4 J 036
<b>C08G 59/40</b> (2006.01)	C08G 59/40	4 J 038
<b>C08F 220/32</b> (2006.01)	C08F 220/32	4 J 100
<b>C09D 133/14</b> (2006.01)	C09D 133/14	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-152778 (P2008-152778)	(71) 出願人 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成20年6月11日 (2008.6.11)	(74) 代理人 100122471 弁理士 粕井 孝文
		(72) 発明者 佐藤 弘一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者 枝田 一明 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		F ターム (参考) 4J002 BG012 BG072 CC183 CD191 CH024 CM053 DF006 EN026 ER007 EU027 FD143 FD147 FD206 FD314 GH01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体および水系硬化性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】水系において貯蔵安定性に優れたエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体、および、経時後においても耐水性および耐溶剤性の低下を極めて小さくした樹脂膜を形成することができる水系硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、共重合成分とノニオン性乳化剤とを含み、該共重合成分が、エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーと、炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを20質量%以上と、を含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

共重合成分とノニオン性乳化剤とを含み、  
該共重合成分が、エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーと、炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを20質量%以上と、を含む  
エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体。

## 【請求項 2】

エポキシ当量が200～1400であり、かつ、前記共重合成分中の前記炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーの含有量が30質量%以上である、請求項1に記載のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体。

10

## 【請求項 3】

前記共重合成分が、炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを10質量%以下の割合でさらに含む、請求項1または2に記載のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体。

## 【請求項 4】

前記炭素原子数4以上の有機基および/または前記炭素原子数4未満の有機基の炭素原子が、窒素原子および/または酸素原子で置換されている、請求項3に記載のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体。

20

## 【請求項 5】

請求項1から4のいずれかに記載のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体と、カルボキシル基含有樹脂と、アンモニアおよび/または1級アミンとを含む、水系硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体および/またはカルボキシル基含有樹脂が水酸基を有する、請求項5に記載の水系硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 7】

さらに硬化剤として、メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物およびポリカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項5または6に記載の水系硬化性樹脂組成物。

30

## 【請求項 8】

請求項5から7のいずれか1つに記載の水系硬化性樹脂組成物を含む、水性塗料組成物。

。

## 【請求項 9】

下塗り塗料として用いられる、請求項8に記載の水性塗料組成物。

## 【請求項 10】

エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーと炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを20質量%以上とを含む共重合成分を、ノニオン性乳化剤存在下で乳化重合して得られる、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体。

30

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体および水系硬化性樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の環境への配慮から、比較的熱に弱いプラスチック基材等に対する被覆材料としては、比較的低温で造膜可能な水系ラッカーマー材が使用されている。このようなラッカーマー材の多くは、充分な硬化性の確保のため、含まれるバインダー成分に、例えば、低温硬化が可能であり、付加反応により非揮散硬化系にすることが可能なエポキシ基を有するものが用

50

いられている。

【0003】

しかしながら、バインダー成分に含まれるエポキシ基は反応性が高く、水系においては、エポキシ基がすぐに水と反応するため貯蔵安定性が良くなく、エポキシ基が開環してその数が減少していくことが知られている。（例えば、非特許文献1参照のこと。）

【0004】

従って、エポキシ基を含有する水系ラッカー材は、貯蔵安定性が低く、経時によって得られる膜の耐水性や耐溶剤性が低下するという問題がある。

【非特許文献1】マクマリー著、伊東、児玉訳、「マクマリー有機化学（中）」、第1版、第1刷、株式会社東京化学同人、1987年10月12日、p. 645

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、水系において貯蔵安定性に優れたエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体、および、経時後においても耐水性および耐溶剤性の低下が極めて小さい樹脂膜を形成することができる水系硬化性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、共重合成分とノニオン性乳化剤とを含み、該共重合成分が、エポキシ基含有（メタ）アクリルモノマーと、炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する（メタ）アクリルモノマーを20質量%以上と、を含む。好ましい実施形態においては、分散体のエポキシ当量は200～1400であり、かつ、上記共重合成分中の上記炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する（メタ）アクリルモノマーの含有量は30質量%以上である。好ましい実施形態においては、上記共重合成分は、炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する（メタ）アクリルモノマーを10質量%以下の割合でさらに含む。好ましい実施形態においては、上記炭素原子数4以上の有機基および／または上記炭素原子数4未満の有機基の炭素原子は、窒素原子および／または酸素原子で置換されている。

20

【0007】

本発明の別の局面によれば、水系硬化性樹脂組成物が提供される。この水系硬化性樹脂組成物は、上記のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体と、カルボキシル基含有樹脂と、アンモニアおよび／または1級アミンとを含む。好ましい実施形態においては、上記エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体および／またはカルボキシル基含有樹脂は、水酸基を有する。好ましい実施形態においては、上記水系硬化性樹脂組成物は、さらに硬化剤として、メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物およびポリカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含む。

30

【0008】

本発明のさらに別の局面によれば、水性塗料組成物が提供される。この水性塗料組成物は、上記の水系硬化性樹脂組成物を含む。好ましい実施形態においては、上記水性塗料組成物は、下塗り塗料として用いられる。

40

【0009】

本発明の別の実施形態によるエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、エポキシ基含有（メタ）アクリルモノマーと炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する（メタ）アクリルモノマーを20質量%以上とを含む共重合成分を、ノニオン性乳化剤存在下で乳化重合して得られる。

【発明の効果】

【0010】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、共重合成分に含まれる炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する（メタ）アクリルモノマーの含有量が20質量%以上であるので、貯蔵安定性に優れている。これは、いわゆる炭化水素鎖の長いモノマーの含

50

有量を所定量以上とすることで、長い炭化水素鎖が反応性官能基であるエポキシ基を保護して、水との開環反応によるエポキシ基の消失を防止していると考えられる。1つの実施形態においては、本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを10質量%以下の割合で含み得る。このような炭化水素鎖の短いモノマーを用いることにより、当該分散体を硬化性樹脂組成物に適用した場合に得られる膜の物性を調整し、かつ、硬化性樹脂組成物を塗布した際の得られる膜と被塗装物との密着性を向上することができる。しかも、このような炭化水素鎖の短いモノマーの含有量を所定量以下とすることにより、上記の炭化水素鎖の長いモノマーのエポキシ基保護機能に悪影響を与えることを防止することができるので、貯蔵安定性を低下させることもない。

10

## 【0011】

また、本発明の水系硬化性樹脂組成物は、上記のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体を含んでいるので、経時によるエポキシ基の消失が少なく、経時後、形成した樹脂膜の耐水性および耐溶剤性の低下が極めて少ない。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、共重合成分とノニオン性乳化剤とを含む。上記共重合成分は、エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーと、炭素原子数4以上との有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーを20質量%以上と、を含む。

20

## 【0013】

上記エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーは、特に限定されない。例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。上記共重合成分中の上記エポキシ基含有(メタ)アクリレートの含有量は、好ましくは10~80質量%であり、さらに好ましくは30~70質量%である。含有量が10質量%未満であると、上記エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体を硬化性樹脂組成物に用いて塗布した場合、得られる膜の耐水性および耐溶剤性が低下するおそれがある。含有量が80質量%を超えると、水分散体の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

## 【0014】

上記炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーは、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体のエポキシ基を保護する役割を担うものであると考えられる。このような(メタ)アクリルモノマーは、側鎖の有機基の炭素原子数が4以上であれば特に限定されない。上記有機基の炭素原子は、窒素原子および/または酸素原子で置換されていてもよい。実質的には、上記有機基の炭素原子数は30以下である。炭素原子数が30を超えると、水分散体の貯蔵安定性が低下する恐れがある。

30

## 【0015】

上記炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルおよび(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペニタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペニテニル等の直鎖状または分岐型、あるいは、脂環式の硬化性官能基を有さない(メタ)アクリルモノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの-カブロラクトン付加物等の水酸基含有(メタ)アクリルモノマー；N-n-ブトキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有(メタ)アクリルモノマー；スチレン等を挙げることができる。このような炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーとしては、上記エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーは含まれない。

40

50

## 【0016】

上記共重合成分中の上記炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーの含有量は、20質量%以上である。含有量が20質量%未満であると、得られる水分散体の貯蔵安定性が不十分である場合がある。含有量は好ましくは30質量%以上である。含有量の上限は特に設定されない。含有量は、実質的には90質量%以下であり、好ましくは70質量%以下である。

## 【0017】

好ましくは、上記共重合成分は、炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーをさらに含み得る。このようなモノマーは、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体を硬化性樹脂組成物に適用した場合に得られる膜の物性を調整する役割を担うものとして機能すると考えられる。このような(メタ)アクリルモノマーは、側鎖の有機基の炭素原子数が4未満であれば特に限定されない。上記有機基の炭素原子は、窒素原子および/または酸素原子で置換されていてもよい。上記炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルおよび(メタ)アクリル酸iso-プロピル等の硬化性官能基を有しない(メタ)アクリルモノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有(メタ)アクリルモノマー；ニトリル系モノマー等を挙げることができる。このような炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーとしては、上記エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマーは含まれない。

10

## 【0018】

上記共重合成分中の上記炭素原子数4未満の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマーの含有量は、好ましくは10質量%以下である。含有量が10質量%を超えると得られる水分散体の貯蔵安定性が不十分である場合がある。含有量はさらに好ましくは7質量%以下である。

20

## 【0019】

上記共重合成分は、-オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等)、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)、ジエン(ブタジエン、イソブレン等)等をさらに含むことができる。

## 【0020】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体に含まれる乳化剤は、水分散体の水中での安定性を確保するために必要である。エポキシ基の安定性の観点から、ノニオン性であることが必須である。このようなノニオン性乳化剤としては特に限定されない。例えば、HLB値が12～19の乳化剤が挙げられる。このようなノニオン性乳化剤は、好ましくは反応性乳化剤である。具体的には、ニューコール710、ニューコール723およびニューコール740(いずれも、日本乳化剤社製、HLBは順に13.6、16.6、17.9)等を挙げることができる。上記HLB値は、質量分率に基づくグリフィン式である、 $HLB = 20 \times (M_H / M)$ ( $M_H$ は親水部の分子量、 $M$ は乳化剤全体の分子量)で示される。上記ノニオン性乳化剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

## 【0021】

本発明においては、ノニオン性乳化剤として、HLBが12～14のものと17～19のものとを併用することが好ましい。併用することで、水分散体の貯蔵安定性が向上する。

40

## 【0022】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体中の上記ノニオン性乳化剤の含有量は水分散体固形分中の2～15質量%であることが好ましい。上記含有量が2質量%未満であると水分散体の安定性が低下するおそれがある。含有量が15質量%を超えると、水分散体を硬化性樹脂組成物に適用した場合、得られる樹脂膜の耐水性が低下する恐れがある。含有量はさらに好ましくは5～10質量%である。

## 【0023】

50

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、エポキシ当量が200以上、140以下であることが好ましい。上記エポキシ当量が200未満であると、水分散体を硬化性樹脂組成物に適用した場合に反応性が高すぎ、貯蔵安定性が低下するおそれがある。エポキシ当量が140を超えると、硬化性が不充分となる恐れがある。上記エポキシ当量として、さらに好ましくは、200以上、700以下である。

【0024】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体の製造方法としては特に限定されない。例えば、上記エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマー、炭素原子数4以上の有機基を側鎖として有する(メタ)アクリルモノマー、および、上記ノニオン性反応乳化剤を分散体原料として、重合開始剤および連鎖移動剤等を用いた任意の適切な乳化重合法により得ることができる。

10

【0025】

本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、そのpHが好ましくは5~9である。水分散体のpHを5~9に調整することによって、貯蔵安定性をさらに向上させることができる。水分散体のpHは、例えば、アンモニアおよび/または1級アミンを含有させることにより、制御することができる。上記1級アミンとしては、例えば、アミノメチルプロパノール、モノイソプロパノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0026】

水系硬化性樹脂組成物

本発明の水系硬化性樹脂組成物は、上述のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体、カルボキシル基含有アクリル樹脂、および、アンモニアおよび/または1級アミンを含む。上記カルボキシル基含有アクリル樹脂は、例えば、カルボキシル基含有(メタ)アクリルモノマーおよびその他のアクリルモノマーを樹脂原料として含んでいる。上記カルボキシル基含有(メタ)アクリルモノマーとしては特に限定されない。具体的には、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができる。上記その他のアクリルモノマーとしては特に限定されない。例えば、上述の水系硬化性樹脂組成物のところで述べた様々な(メタ)アクリルモノマー等を挙げることができる。

20

【0027】

上記カルボキシル基含有アクリル樹脂は、上記樹脂原料を、任意の適切な方法(例えば、重合開始剤等を用いた溶液重合)で重合することによって得ることができる。

30

【0028】

本発明の水系硬化性樹脂組成物において、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂と上記エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体との樹脂固形分比は、10/90~90/10であることが好ましい。上記範囲外であると、塗布した場合、得られる樹脂膜の耐水性および耐溶剤性が低下する恐れがある。樹脂固形分比は、さらに好ましくは60/40~40/60である。

【0029】

本発明の水系硬化性樹脂組成物は、アンモニアおよび/または1級アミンを含んでいる。これらは、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂を水性化するために用いられるものである。上記1級アミンとしては特に限定されない。例えば、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体のところで述べたものを挙げることができる。なお、上述のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体がアンモニアおよび/または1級アミンを含む場合は、そのアンモニアおよび/または1級アミンを、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂を水性化するためのものとして用いることができる。

40

【0030】

本発明の水系硬化性樹脂組成物に含まれる上記アンモニアおよび/または1級アミンの含有量は特に限定されない。含有量は、例えば、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂の有するカルボキシル基に対して80~120%の中和率となる量である。

【0031】

50

また、本発明の水系硬化性樹脂組成物は、pHが5～9に調整されていることが好ましい。上記pHの範囲外であると、組成物の貯蔵安定性が低下する恐れがある。このようなpH範囲には、上記アンモニアおよび/または1級アミンの含有量を調整することによって制御することができる。

【0032】

さらに、本発明の水系硬化性樹脂組成物は、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体および/またはカルボキシル基含有アクリル樹脂が水酸基を有していることが好ましい。水酸基を有することにより、優れた付着性を有する樹脂膜を得ることができる。上記樹脂組成物の水酸基価としては特に限定されない。水酸基価は、例えば、20～100である。

【0033】

本発明の水系硬化性樹脂組成物は、さらに、硬化剤を含んでいることが好ましい。上記硬化剤としては、特に限定されない。硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、ポリイソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物およびポリカルボジイミド化合物が挙げられる。上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族-脂肪族、芳香族、水素添加されたポリイソシアネート化合物が挙げられる。ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基はロックされていてもよい。オキサゾリン系化合物としては、例えば、2個以上の2-オキサゾリン基を有するオキサゾリン類またはオキサゾリン基含有重合体が挙げられる。ポリカルボジイミド化合物としては、例えば、親水化変性されたカルボジイミド化合物が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。硬化剤は市販品を使用してもよい。メラミン樹脂の市販品の具体例としては、サイメル325、サイメル211（何れも商品名、日本サイテックインダストリーズ社製）、ユーバン20N60（三井化学社製）が挙げられる。ポリイソシアネート化合物の市販品の具体例としては、バイヒジュールVPLS2186（住友バイエルウレタン社製）が挙げられる。オキサゾリン系化合物の市販品の具体例としては、エポクロスWS-500（日本触媒社製）が挙げられる。ポリカルボジイミド化合物の市販品の具体例としては、カルボジライトE-02、同V-02（日清紡社製）が挙げられる。

。

【0034】

水性塗料組成物

本発明の水性塗料組成物は、上述の水系硬化性樹脂組成物を含む。さらに、本発明の水性塗料組成物は、目的に応じて任意の適切な顔料および/または塗料用添加剤を含んでもよい。

【0035】

なお、本発明の水性塗料組成物は被塗装物に対して付着性に優れているので、プライマーや下塗り塗料として用いることができる。

【0036】

このようなプライマー下塗り塗料は、その上に同じまたは別の塗料を塗り重ねて用いることができる。

【0037】

以下、実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、特に断りがなければ、部数は質量部を示すものとする。

【0038】

実施例1 エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体1

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流冷却器、および窒素導入管などを備えた通常のアクリル系樹脂エマルション製造用の反応容器に、脱イオン水150部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。メタクリル酸グリシル50.0部、アクリル酸2-エチルヘキシル30部およびメタクリル酸n-ブチル20部からなるアクリルモノマー混合液と、脱イオン水80部と、ニューコール710（日本乳化剤社製ノニオン系反応乳化剤、HLB=13.6)5.0部およびニューコール740（日本乳化剤社製ノニオン系反応乳化剤、HLB=17.9)5.0部からなる乳化剤混合液とを混合し、ホモジナイザーによって

10

20

30

40

50

乳化して、プレ乳化液を作製した。引き続き、作製したプレ乳化液を反応容器中に3時間にわたって攪拌しながら滴下した。また、プレ乳化液の滴下と並行して、重合開始剤としてAPS(過硫酸アンモニウム)0.3部を水30部に溶解した水溶液を、滴下速度を一定に保ちながら、プレ乳化液の滴下終了時まで反応容器中に滴下した。プレ乳化液の滴下終了後、さらに80で1時間反応を継続し、その後冷却してエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体1を得た。得られた水分散体1の不揮発分は30質量%であった。

【0039】

#### 実施例2～6および比較例1～3 エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体2～9

実施例1のアクリルモノマー混合液および乳化剤に代えて、各々、表1に従って配合したアクリルモノマー混合液および乳化剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体2～9を得た。得られた水分散体2～9の不揮発分はいずれも30質量%であった。

10

【0040】

【表1】

配合(質量部)		エポキシ基含有アクリル樹脂系水分散体																
		1		2		3		4		5		6		7		8		9
		実施例												比較例				
配合(質量部)	メタクリル酸グリジル	50	50	50	30	70	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	アクリル酸 2-エチルヘキシル	30	30	30	40	20	20	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	
	メタクリル酸 n-ブチル	20	20	20	30	10	20	—	—	10	—	—	20	—	—	—	—	
	メタクリル酸ヒトロキシエチル	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	アクリル酸エチル	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	
	メタクリル酸メチル	—	—	—	—	—	—	—	—	30	40	—	—	—	—	—	—	
	ニューコール 710 <sup>1)</sup>	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ニューコール 723 <sup>2)</sup>	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ニューコール 740 <sup>3)</sup>	5	—	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ニューコール 723F <sup>4)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	
側鎖の有機基の 炭素原子 4 以上の (メタ)アクリルモノマー(質量%)	AMP-90 <sup>5)</sup>	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	DMEA <sup>6)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	エポキシ当量	312	312	312	521	223	312	312	312	312	293	—	—	—	—	—	—	

(配合中、—は0質量部であることを意味する。)

- 1) ニューコール 710(日本乳化剤社製、HLB=13.6)
- 2) ニューコール 723(日本乳化剤社製、HLB=16.6)
- 3) ニューコール 740(日本乳化剤社製、HLB=17.9)
- 4) ニューコール 723F(日本乳化剤社製アニオン系乳化剤)
- 5) AMP-90(ダウケミカル社製アミノメチルプロパンノール、有効成分 90%)
- 6) DMEA(ジメチルアミノエタノール)

10

20

30

40

## 【0041】

## &lt;評価試験1&gt;

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 によって得られたエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 1 ~ 9 に対して、40 ℃に設定された恒温槽で 10 日間保管した後、エポキシ基を JIS K 7236 に準拠して定量し、エポキシ基の設計量に対する残存率を算出したところ、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 1 ~ 6 は 90 % 以上であったが、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 7 および 8 は 70 % 未満であり、エポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 9 は 70 % 以上 90 % 未満であった。

## 【0042】

## 製造例 1 カルボキシル基含有アクリル樹脂

50

実施例 1 と同様の反応容器にジプロピレングリコールメチルエーテル 23.9 部及びプロピレングリコールメチルエーテル 16.1 部を加え、窒素気流中で混合攪拌しながら 120 に昇温した。次いで、アクリル酸エチル 54.5 部、メタクリル酸メチル 12.5 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 14.7 部、スチレン 10.0 部、メタクリル酸 8.5 部のアクリルモノマー混合液とジプロピレングリコールメチルエーテル 10.0 部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.0 部からなる開始剤溶液とを 3 時間にわたり並行して反応容器に滴下した。滴下終了後、0.5 時間同温度で熟成を行った。

#### 【0043】

さらに、ジプロピレングリコールメチルエーテル 5.0 部及び t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.3 部からなる開始剤溶液を 0.5 時間にわたり反応容器に滴下した。滴下終了後、1 時間同温度で熟成を行った。次いで、脱溶剤装置により、減圧下 (70 Torr) 110 で溶剤を 16.1 部留去した後、脱イオン水 187.2 部及びAMP-90 (ダウケミカル社製アミノメチルプロパノール) 9.8 部を加えて、不揮発分は 31 質量%、数平均分子量が 27,000、固体分酸価 56.2 mg KOH/g、水酸基価 70、中和率 100% のカルボキシル基含有アクリル樹脂を得た。

#### 【0044】

#### 実施例 7 水系硬化性樹脂組成物 1

実施例 1 で得られたエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 130.0 部、製造例 1 で得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂 20.0 部およびウレタン会合型増粘剤 0.3 部を混合し充分に攪拌して水系硬化性樹脂組成物 1 を得た。

#### 【0045】

#### 実施例 8 ~ 14 および比較例 4 ~ 6 水系硬化性樹脂組成物 2 ~ 11

表 2 に従い、実施例 7 で用いたエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体 1 に代えて、各々のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体を用いたこと、ならびに、実施例 12 ~ 14 においては各々硬化剤を配合したこと以外は、実施例 1 と同様にして、水系硬化性樹脂組成物 2 ~ 11 を得た。

#### 【0046】

##### <評価試験 2>

実施例 7 ~ 14 および比較例 4 ~ 6 で得られた水系硬化性樹脂組成物 1 ~ 11 を、ガラス板に 20 ミルのドクターブレードで塗布した後、100 で 60 分間乾燥させて樹脂膜を形成した試験板を得た。水系硬化性樹脂組成物 1 ~ 11 および得られた樹脂膜に対して以下の試験を行い評価した。評価結果は表 2 に示した。

#### 【0047】

##### (1) 貯蔵安定性

得られた水系硬化性樹脂組成物 1 ~ 11 を、40 に設定された恒温槽で 10 日間保管した後、各組成物の粘度を評価した。評価基準は以下のとおりとした。

：増粘せず流動性が高い

×：増粘しており流動性が低い

#### 【0048】

##### (2) 耐水性

得られた試験板を 40 に設定された恒温水槽に 24 時間浸漬した後、引き上げて、表面の水分を軽く拭き取り、樹脂膜の状態を目視にて評価した。評価基準は以下のとおりとした。

：樹脂膜に異常が見られない

×：樹脂膜に膨潤、変色、溶解等の異常が見られる

#### 【0049】

##### (3) 耐溶剤性試験

得られた試験板上の樹脂膜を、キシレンを浸したガーゼによって 10 往復ラビングし、ラビング後の樹脂膜を目視にて観察した。評価基準は以下のとおりとした。

10

20

30

40

50

: 樹脂膜に異常が見られない

x : 樹脂膜に膨潤、変色、溶解等の異常が見られる

【0050】

【表2】

配合(質量部)			水系硬化性樹脂組成物										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			実施例								比較例		
			7	8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
エポキシ基含有 アクリル系樹脂 水分散体	1	30	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
	2	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	6	-	-	-	-	-	30	30	-	-	-	-	-
	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
COOH-Ac <sup>1)</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
カルボジライト E-02 <sup>4)</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価試験	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(配合中、ーは0質量部であることを意味する。)

1) カルボキシル基含有アクリル樹脂

2) サイメル 211(三井サイテック社製メラミン樹脂、固体分 80%)

3) バイヒュール VPLS2186(住友バイエルウレタン社製ブロックイソシアネート化合物、固体分 70%)

4) カルボジライト E-02(日清紡社製カルボジイミド化合物、固体分 40%)

【0051】

評価試験1の結果から明らかなように、本発明のエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、経時においても安定であり、水媒体中であってもエポキシ基の消失を極力抑制できていることがわかった。しかしながら、本発明に含まれないエポキシ基含有アクリル系樹脂水分散体は、経時においては、水媒体中ではエポキシ基の消失が早く進行することがわかった。

【0052】

10

20

30

40

50

また、表2から明らかなように、本発明の水系硬化性樹脂組成物は、経時においても増粘せず、得られる樹脂膜の耐水性および耐溶剤性も良好であったが、本発明でない水性硬化性樹脂組成物は、貯蔵安定性と樹脂膜の耐水性および耐溶剤性との両立が困難であった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明は、プラスチック材等に対する被覆材料として用いることができる。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 163/00	(2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 201/08	(2006.01)	C 0 9 D 201/08
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D 5/00 D

F ターム(参考) 4J036 AK11 DA05 DC03 DC27 DC42 DC48 FA04 FA10 FB03 FB09  
FB12 JA01 KA04  
4J038 CG031 CG071 CG141 CH171 DA162 DG262 GA06 GA07 KA03 MA08  
MA10  
4J100 AL03Q AL04Q AL05Q AL08Q AL09Q AL10P AM21Q BA04Q CA04 DA28  
EA06 FA03 FA20 JA01