

(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2009-270034
(P2009-270034A)

(43) 公開日 平成21年11月19日(2009.11.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 J 0 1 1
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	A 4 J 0 2 6
C08F 265/06 (2006.01)	C08F 265/06	4 J 0 3 8
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-122938 (P2008-122938)	(71) 出願人	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成20年5月9日 (2008.5.9)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 晃
		(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897 弁理士 池田 幸弘
		(72) 発明者	増井 勇二 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】成膜助剤が低減でき、耐候性やより厳しい条件下での耐ブロッキング性に優れた塗膜を形成し得る水性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】水性樹脂分散体と架橋剤を必須として含有することを特徴とするエナメル塗料用の水性樹脂組成物であり、コア・シェル型水性樹脂分散体の高Tg成分として、アルコキシシラン基含有重合性单量体(A)およびシクロアルキル基含有重合性单量体(B)を含むことを特徴とする水性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性樹脂分散体と架橋剤を必須成分として含有することを特徴とするエナメル塗料用の水性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記水性樹脂分散体の高 T_g 樹脂成分として、アルコキシラン基含有重合性单量体 (A) 及びシクロアルキル基含有重合性单量体 (B) を含むことを特徴とする請求項 1 記載の水性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記水性樹脂分散体の高 T_g 樹脂成分として、反応性乳化剤を使用しないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水性樹脂組成物。 10

【請求項 4】

前記水性樹脂分散体が、ガラス転移温度 (T_g) が異なる 2 種類以上の重合性单量体を用いて重合して得られた水性樹脂分散体であって、前記水性樹脂分散体は、ガラス転移温度 (T_g) が 50 以上 の高 T_g 樹脂成分と、ガラス転移温度 (T_g) が 40 以下の低 T_g 樹脂成分からなり、高 T_g 樹脂成分と低 T_g 樹脂成分の比が高 T_g 樹脂成分 / 低 T_g 樹脂成分 (重量比) = 46 / 54 ~ 70 / 30 からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記水性樹脂分散体の低 T_g 樹脂成分として、カルボキシリル基を含有する重合性单量体およびヒドロキシリル基含有重合性单量体を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

前記架橋剤が、イソシアネート基を有する化合物、アジリジン環を有する化合物、オキサゾリン環を有する化合物、及びカルボジイミド基を有する化合物から選択される少なくとも 1 種であり、かつその配合量が水性樹脂分散体の官能基に対し、0.1 ~ 2 当量であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記水性樹脂分散体が、下記式 (1) で表される Si 含有化合物をも含んでいることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。 30



(式中 n は 0 から 3 の整数であり、R¹ は水素、炭素数 1 ~ 16 の脂肪族炭化水素基、炭素数 5 ~ 10 のアリール基、炭素数 5 ~ 6 のシクロアルキル基から選ばれる。n 個の R¹ は同一であっても、異なっても良い。R² は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基から選ばれる。4 - n 個の R² は同一であっても、異なっても良い。)

【請求項 8】

前記水性樹脂分散体を得るために使用する重合性单量体全体の 50 % を超える量が、20 における水の溶解度が 0.1 質量 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記水性樹脂分散体の低 T_g 樹脂成分の重合性单量体が、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸シクロヘキシリルを夫々 5 質量 % 以上含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。 40

【請求項 10】

前記水性樹脂分散体の高 T_g 樹脂成分が水性樹脂分散体粒子の中心部分 (コア) からなり、前記水性樹脂分散体の低 T_g 樹脂成分が水性樹脂分散体粒子の外側部分 (シェル) からなる構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

【請求項 11】

2 段階以上の工程で乳化重合して得られることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水性樹脂組成物。 50

【請求項 1 2】

乳化重合中の pH が 4 以下で製造することを特徴とする請求項 1 1 に記載の水性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、成膜助剤が低減でき、耐候性、耐ブロッキング性、塗膜の柔軟性に優れた塗料やコーティング用途等に用いられる水性樹脂組成物に関する。(ブロッキングとは、各種被塗物、例えば、金属、木材、紙、プラスチック、無機建材等の基材にアクリル系エマルジョンが塗装されたものが積み重ねられた際に、塗膜同士が接着する現象をさす。) 10

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、環境問題の観点から水性塗料の使用が多くなっており、水性樹脂分散体が塗料やコーティング用途に広く用いられている。しかしながら、水性樹脂分散体の造膜(皮膜形成)は、ポリマー粒子の融合により行われるため、ガラス転移温度(T_g)が高いものは造膜助剤を多量に使用して造膜させなければならない。したがって、塗膜の乾燥が不十分な場合、残存する造膜助剤の影響で耐ブロッキング性が悪くなる問題点があった。また、水性樹脂分散体のガラス転移温度(T_g)の低いものは常温付近で造膜させる事ができるが、形成された塗膜は乾燥後も粘着性が残り、耐ブロッキング性が悪くなる問題がある。耐ブロッキング性が悪いと塗膜の破損や基材の破壊が生じ、塗装本来の目的である被覆物の保護や美観を向上させるという目的が達成されないため、工場塗装用等に用いられる水性樹脂分散体には耐ブロッキング性が必要になる。そこで、高い T_g で造膜助剤が少なくて済むような低い成膜温度(MFT)をもつコア部に高い T_g 成分の単量体を用い、シェル部に低い T_g 成分の単量体を使用したハードコア/ソフトシェルタイプの水性樹脂分散体が提案されている。しかし、工場塗装において生産向上を目的とした、乾燥時間の短縮、製品積載量の増加などにより、要求される耐ブロッキング性レベルが一層高まっている。このような要求に対し、ハードコア/ソフトシェルタイプの水性樹脂分散体が示す耐ブロッキング性は不足している。 20

【0 0 0 3】

このため、水性樹脂分散体と架橋剤からなる水性樹脂組成物について様々な検討が行われてあり、特許文献 1、2、3 に開示されている。しかし、特許文献 1 では、シリコーン変性されていないため、耐候性が不充分であった。特許文献 2 では、耐候性に問題があり、なおかつポリエチレングリコール鎖又はポリプロピレングリコール鎖を有するエチレン性不飽和単量体を使用するため、耐水性が不十分であった。特許文献 3 では、耐候性と耐ブロッキング性に優れた水性樹脂分散体や分子中に少なくとも 2 個以上のヒドラジノ基を有する有機ヒドラジン化合物、セミカルバジド系硬化剤を配合することを特徴とする水性樹脂分散体が提案されているが、いずれもより厳しい条件下での耐ブロッキング性は不十分であった。 30

【特許文献 1】特開 2005 - 8862 号公報**【特許文献 2】特開 2004 - 83644 号公報****【特許文献 3】特開 2008 - 56751 号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 4】**

本発明は、成膜助剤が低減でき、耐候性やより厳しい条件下での耐ブロッキング性に優れた塗膜を形成し得る水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】**【0 0 0 5】**

本発明者は、上記のような問題点を解決するために銳意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。 50

即ち、本発明の第1は、水性樹脂分散体と架橋剤を必須成分として含有することを特徴とするエナメル塗料用の水性樹脂組成物である。

発明の第2は、水性樹脂分散体の高Tg樹脂成分として、アルコキシラン基含有重合性単量体(A)及びシクロアルキル基含有重合性単量体(B)を含むことを特徴とする前記第1の発明の水性樹脂組成物である。

発明の第3は、水性樹脂分散体の高Tg樹脂成分として、反応性乳化剤を使用しないことを特徴とする前記第1~2のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。

発明の第4は、水性樹脂分散体が、ガラス転移温度(Tg)が異なる2種類以上の重合性単量体を用いて重合して得られた水性樹脂分散体であって、その水性樹脂分散体は、ガラス転移温度(Tg)が50以上の中Tg成分と、ガラス転移温度(Tg)が40以下の低Tg成分からなり、高Tg成分と低Tg成分の比が高Tg成分/低Tg成分(重量比)=46/54~70/30からなることを特徴とする前記第1~3のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。
10

発明の第5は、水性樹脂分散体の低Tg樹脂成分として、カルボキシル基を含有する重合性単量体およびヒドロキシル基含有重合性単量体を含むことを特徴とする前記第1~4のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。

発明の第6は、架橋剤が、イソシアネート基を有する化合物、アジリジン環を有する化合物、オキサゾリン環を有する化合物、及びカルボジイミド基を有する化合物から選択される少なくとも1種であり、かつその配合量が水性樹脂分散体の官能基に対し、0.1~2当量であることを特徴とする前記第1~5のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。
20

発明の第7は、水性樹脂分散体が、下記式(1)で表されるSi含有化合物をも含んでいることを特徴とする前記第1~6のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。



(式中nは0から3の整数であり、R¹は水素、炭素数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10のアリール基、炭素数5~6のシクロアルキル基から選ばれる。n個のR¹は同一であっても、異なっても良い。R²は炭素数1~8のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基から選ばれる。4-n個のR²は同一であっても、異なっても良い。)
30

発明の第8は、水性樹脂分散体を得るために使用する重合性単量体全体の50%を超える量が、20における水の溶解度が0.1質量%以上であることを特徴とする前記第1~7のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。

発明の第9は、水性樹脂分散体の低Tg樹脂成分の重合性単量体が、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸シクロヘキシルを夫々5質量%以上含むことを特徴とする前記第1~8のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。
30

発明の第10は、水性樹脂分散体の高Tg樹脂成分が水性樹脂分散体粒子の中心部分(コア)からなり、水性樹脂分散体の低Tg樹脂成分が水性樹脂分散体粒子の外側部分(シェル)からなる構造を有することを特徴とする前記第1~9のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。

発明の第11は、2段階以上の工程で乳化重合して得られることを特徴とする前記第1~10のいずれかの発明の水性樹脂組成物である。

発明の第12は、乳化重合中のpHが4以下で製造することを特徴とする前記第1の発明の水性樹脂組成物である。
40

【発明の効果】

【0006】

本発明の水性樹脂組成物を使用すれば、耐候性と耐ブロッキング性に優れる塗膜を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】

水性樹脂分散体
50

本発明において使用される水性樹脂分散体として、アクリル系エマルジョン、ウレタン系エマルジョン、フッ素系エマルジョン等であるものがあげられるが、本発明においてアクリル系エマルジョンであることが好ましい。アクリル系エマルジョンはウレタン系エマルジョンに比べて安価であり、単独でも耐汚染性が良い。また、アクリル系エマルジョンはフッ素系エマルジョンと比べても安価であり、リコート性、耐汚染性が良い。

【0009】

アルコキシシラン基含有重合性单量体

本発明に使用されるアルコキシシラン基含有重合性单量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどであり、これらの群から選ばれた 1 または 2 以上が使用される。特に好ましくは、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランである。さらに、水性樹脂分散体を得るために使用する重合性单量体全体の 0 . 1 ~ 1 0 質量 % のアルコキシシラン基含有重合性单量体を使用することが重要である。特に重合安定性、耐水性と耐ブロッキング性の観点から 0 . 1 ~ 5 質量 % が好ましい。

10

20

30

40

【0010】

シクロアルキル基含有重合性单量体

本発明に使用されるシクロアルキル基含有重合性单量体としては、シクロヘキシリ(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシリ(メタ)アクリレート、第 3 級ブチルシクロヘキシリ(メタ)アクリレートなどであり、これらの群から選ばれた 1 または 2 以上が使用される。特に好ましくは、シクロヘキシリ(メタ)アクリレートである。さらに、水性樹脂分散体を得るために使用する重合性单量体全体の 5 ~ 4 5 % のシクロアルキル基含有重合性单量体を使用することが重要である。重合性单量体中の前記比率が 5 % 未満であると、耐候性が不良である。また、重合性单量体中の前記比率が 4 5 % を超えると、重合安定性が悪くなる。特に重合安定性、耐候性と耐ブロッキング性の観点から 1 0 % ~ 4 0 % が好ましい。

30

【0011】

反応性乳化剤

本発明で言う反応性乳化剤は、分子内に不飽和二重結合を有する乳化剤であり、例えばアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤などが挙げられる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪酸塩や、高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の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塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシノニルフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレングリコールエーテル硫酸塩、スルホン酸基又は硫酸エステル基と重合性の不飽和二重結合を分子中に有する反応性アニオン性乳化剤、又は前述の骨格と重合性の不飽和二重結合を分子中に有する反応性ノニオン性乳化剤などが挙げられる。これらの反応性乳化剤は、水性樹脂分散体の高 T g 樹脂成分に使用しないことが重要である。これらの反応性乳化剤を水性樹脂分散体の高 T g 樹脂成分に使用すると、水性樹脂分散体の成膜性が低下し、目的とする最低成膜温度 (MFT) が得られない。また、これらの反応性乳化剤は水性樹脂分散体の低 T g 樹脂成分には使用しても構わない。

40

【0012】

水性樹脂分散体

本発明における水性樹脂分散体には、ガラス転移温度 (T g) が異なる複数の重合性单量体成分の個々が重合する過程で一体化してなる水性樹脂分散体であり、高 T g 樹脂成分の T g が 5 0 以上、低 T g 樹脂成分の T g が 4 0 以下からなるアクリル系重合体であ

50

る。特に耐プロッキング性と成膜性から高 T_g 樹脂成分がコア部、低 T_g 樹脂成分がシェル部にあり、コア部の T_g が 70 以上、シェル部の T_g が 30 以下、全体 T_g が 40 以上であることが好ましい。なお、本発明において、水性樹脂分散体の T_g (K : 絶対温度) は、次の FOX 式を用いて計算されるものという。

$$1/T_g = W_1/T_{g_1} + W_2/T_{g_2} + \cdots + W_i/T_{g_i} + \cdots + W_n/T_{g_n}$$

[上記 FOX 式は、n 種の単量体からなる重合体を構成する各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度を T_{g_i} (K) とし、各モノマーの重量分率を W_i としており、($W_1 + W_2 + \cdots + W_i + \cdots + W_n = 1$)]

さらに本発明において、高 T_g 樹脂成分と低 T_g 樹脂成分の比率は、高 T_g 樹脂成分 / 低 T_g 樹脂成分 (重量比) = 46 / 54 ~ 70 / 30 であることが重要である。好ましくは、高 T_g 樹脂成分 / 低 T_g 樹脂成分 (重量比) = 50 / 50 ~ 60 / 40 であるのが良い。高 T_g 樹脂成分の比率が前記比率より少ないと、耐プロッキング性が悪くなる。一方、高 T_g 樹脂成分の比率が前記範囲より多いと、MFT が上昇し、耐凍害性を損なうこととなる。

上記した高 T_g 樹脂成分がコア部、低 T_g 樹脂成分がシェル部にあることを確認する方法として SPM (走査プローブ顕微鏡) を用いることができる。

【0013】

カルボキシル基含有重合性単量体

本発明で使用されるカルボキシル基含有重合性単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸などであり、これらの群から選ばれた 1 または 2 以上が使用される。特にアクリル酸とメタクリル酸が好ましい。さらに、水性樹脂分散体を得るために使用する重合性単量体全体の 0.5 ~ 10% のカルボキシル基含有重合性単量体を使用することが重要である。特に耐プロッキング性と下地との密着性の観点から 1 ~ 5% が好ましい。

【0014】

ヒドロキシル基含有重合性単量体

本発明で使用されるヒドロキシル基含有重合性単量体の具体例としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性 (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどであり、これらの群から選ばれた 1 または 2 以上が使用される。特に好ましくは 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートである。これらの 1 種類以上を水性樹脂分散体を得るために使用する重合性単量体全体の 0.1 ~ 5% を使用することが耐水性と発色性の観点から重要である。

【0015】

架橋剤

本発明において使用される架橋剤は、イソシアネート基を有する化合物、アジリジン環を有する化合物、オキサゾリン環を有する化合物、カルボジイミド基を有する化合物などが挙げられる。

【0016】

イソシアネート基を有する化合物

本発明において使用されるイソシアネート基を有する化合物としては、2 個以上のイソシアネート基を分子内に有するものであれば特に限定されないが、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、4,4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、及び、これらジイソシアネートの誘導体であるトリメチロールプロパンアダクト体、ビュウレット体、イソシアヌレート体などのアダクトポリイシシアネート化合物、上記のイソシアネート基含有重合性単量体を公知の重合方法で単独重合させたもの、あるいは他の重合性単量体と共に重合させたものなど、あるいはこれらの乳化物を用いることができる。

10

20

30

40

50

本発明において使用されるイソシアネート基を有する化合物は、水分散性の点からは、ノニオン性及び／又はイオン性の界面活性剤などにより変性処理された水分散性を有するポリイソシアネート化合物が好適である。このようなポリイソシアネート化合物としては、従来公知の手法により親水基を導入してなるものであれば特に制限なく使用でき、例えばアルコキシポリアルキレングリコールとポリイソシアネート化合物との反応生成物や、界面活性能を有するノニオン性基及びイソシアネート反応性基（水酸基等）を含有するビニル系重合体とポリイソシアネート化合物との反応生成物、ジアルカノールアミンとを反応させることにより得られる反応生成物、イセチオン酸アミン塩等のスルホン酸基とイソシアネート反応基を有する化合物とポリイソシアネート化合物の反応生成物を含有するポリイソシアネート化合物を挙げることができる。これらの中で、アルコキシポリアルキレングリコールとポリイソシアネート化合物との反応生成物を含有するポリイソシアネート化合物は水分散性が優れるため、特に好ましい。このような化合物は、市販品としては、商品名「デュラネートWT 20-100」、「デュラネートWT 30-100」、「デュラネートWT 40-100」（以上旭化成ケミカルズ（株）製）などを挙げることができる。

10

【0017】

アジリジン環を有する化合物

本発明において使用されるアジリジン環を有する化合物としては、（メタ）アクリル酸-2-アリジニルエチルなどのアジリジニル基含有エチレン性不飽和单量体を公知の重合方法を用いて単独重合させたもの、あるいは、他の不飽和单量体と共に重合させたものを使用することが可能である。市販品としては、商品名「ケミタイトPZ-33」、「ケミタイトDZ-22E」（以上日本触媒（株）製）などを挙げることができる。

20

【0018】

オキサゾリン環を有する化合物

本発明において使用されるオキサゾリン環を有する化合物としては、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有エチレン性不飽和单量体を公知の重合方法を用いて単独重合させたもの、あるいは、他のビニル系モノマーと共に重合させたものを使用することができ、市販品としては、商品名「エポクロスWS-500」、「エポクロスWS-700」、「エポクロスK-2010E」、「エポクロスE-2020E」、「エポクロスE-2030E」（以上日本触媒（株）製）などを挙げることができる。

30

【0019】

カルボジイミド基を有する化合物

本発明においてカルボジイミド基を有する化合物としては、種々のものが知られており、例えば、特開平6-56950号公報、特開平9-77839号公報等に記載の製造方法によって得られるものを使用することができ、市販品としては、商品名「カルボジライトSV-02」、「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」（以上日清紡績（株）製）などを挙げることができる。

40

これら架橋剤は必要に応じて1種以上を適宜選択して使用できる。更に、その配合量は水性樹脂分散体の官能基に対して0.1～2当量であることが塗膜の柔軟性、耐水性の観点から好ましい。なお、水性樹脂分散体の官能基と架橋剤の反応を高める目的で、触媒を使用することもできる。

【0020】

Si含有化合物

本発明に使用されるSi含有化合物としては、下記式(1)で表される。



(式中nは0～3の整数であり、R¹は水素、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基から選ばれる。n個のR¹は同一であっても、異なっても良い。R²は炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基、

50

水酸基から選ばれる。4 - n 個の R² は同一であっても、異なっても良い。)

Si 含有化合物 (E) には、式 (1) において n = 0 としたシラン (I) および / または n = 1 とおいたシラン (II) の少なくとも 1 種を含んでいることが好ましく、良好な水分散体の重合安定性を得るためにには n = 1 のシラン (II) であることがさらに好ましい。

シラン (I) の R² はそれぞれ独立して、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基が好ましい。シラン (I) の好ましい具体例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどがある。

シラン (II) の R¹ としてはメチル基、フェニル基が好ましく、R² はそれぞれ独立して、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基が好ましい。シラン (II) の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシランなどがある。

また、柔軟性を必要とされる場合には、Si 含有化合物が、環状シラン及び式 (b) において n = 2 とおいて得られるシラン (III) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。これは、シラン (II) と、環状シラン及びシラン (III) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることより、Si 含有化合物 (E) が形成するシリコーン重合体の架橋密度を低くし、重合体の構造が複雑になるのを防ぐことができ、これによって、水性樹脂分散体から提供される塗膜に柔軟性を付与することができるためであり、シラン (II) と併用した場合に特に好ましい。

環状シランの具体例としては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、などが上げられる。

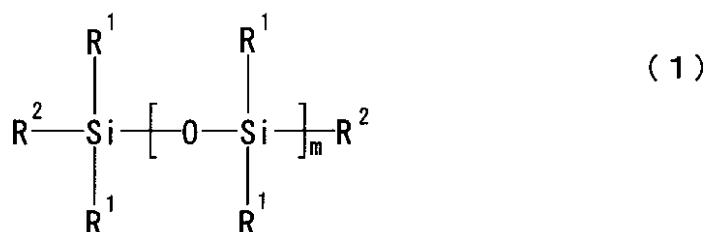
シラン (III) の具体例として、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランが挙げられる。

さらに、Si 含有化合物には、加水分解基を有する線状シロキサン、アルコシシランオリゴマー及び式 (1) において n = 3 とおいて得られるシラン (IV) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでも良い。

シラン (IV) の具体例として、トリフェニルエトキシシラン、トリメチルメトキシシランなどが挙げられる。

加水分解基を有する線状シロキサンの例としては、下記の一般式 (1)、(2)、(3) で表される化合物が挙げられる。

【化 1】



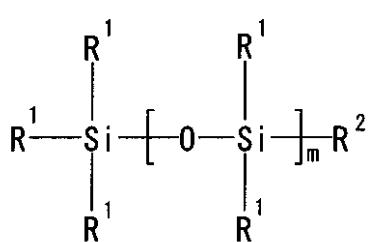
10

20

30

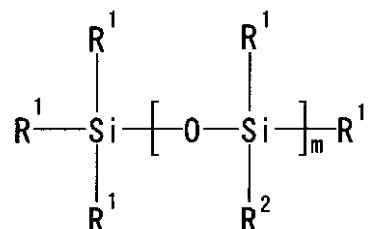
40

【化2】



10

【化3】



20

(式中、R¹は水素、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基又は炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基から選ばれ、各R²はそれぞれ、独立して炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、エポキシ基、アルキレンオキサイド基又はポリアルキレンオキサイド基から選ばれ、mは1～999の正の整数を表す。)

シラン(III)またはシラン(IV)において、R¹としてはメチル基、フェニル基が特に好ましく、R²としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基が特に好ましい。

Si含有化合物(E)は、シラン(II)および、環状シラン、シラン(III)、線状シロキサン、アルコキシシランオリゴマー、シラン(IV)からなる群から選ばれる少なくとも1種に加え、クロロシラン、例えばメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、を含むことができる。

【0021】

本発明に使用されるSi含有化合物によって、本発明の水性樹脂組成物より得られる塗膜の屋外などに長期曝露における光沢保持性を改善することができる。上記したシラン縮合物の存在は、²⁹SiNMR(²⁹Si核磁気共鳴スペクトル)または¹H NMR(プロトン核磁気共鳴スペクトル)によって知ることができる。例えば、シラン(II)の縮合物は、²⁹SiNMRのケミカルシフトが-40～-80PPMにピークを示すことで同定することができる。

【0022】

本発明に使用されるアルコキシシラン基含有単量体、シクロアルキル基含有単量体、カルボキシル基含有重合性単量体、ヒドロキシル基含有重合性単量体、Si含有化合物以外の重合性単量体としては特に限定はなく、例えば(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーキサック酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリロニトリル等のシアノ化ビニル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、ブタジエン等があり、さらに種々の官能性単量体例えば、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ビニルピロリ

30

40

50

ドン、(メタ)アクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジビニルベンゼン、メチルビニルケトンなどが含まれる。

【0023】

(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、アルキル部の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、アルキル部の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレンオキサイド基の数が1~100個の(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートなどがある。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルなどが挙げられる。10

【0024】

また本発明において、水性樹脂分散体を得るために使用する重合性単量体全体の50%を超える量が、20における水の溶解度が0.1質量%以上であることが重要である。20における水の溶解度が0.1質量%以上である重合性単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。重合性単量体中の前記比率が50%未満になると、最低造膜温度(MFT)が高くなるとともに、耐プロッキング性も悪くなる。20

【0025】

また本発明において、低Tg成分の重合性単量体に、メタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシルの使用量が夫々5質量%以上であることが重要である。低Tg成分中の前記比率が夫々5%未満になると、エナメル光沢が低く、不良である。

【0026】

本発明の水性樹脂分散体の製造方法としては通常の多段乳化重合法が採用できる。その代表例としては、水中にて乳化剤及び重合開始剤などの存在下で、pHが4以下の状態で不飽和単量体を、通常60~90の加温下で乳化重合し、この工程を複数段回繰り返し行う方法が挙げられる。前記乳化剤としては、特に限定はなく、例えばアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、高分子乳化剤等を使用することができる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪酸塩や、高級アルコール硫酸エster塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の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塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシノニルフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコールエーテル硫酸塩、スルホン酸基又は硫酸エster基と重合性の不飽和二重結合を分子中に有する、いわゆる反応性乳化剤などのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテルや、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エster、ポリオキシエチレン脂肪酸エster、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、又は前述の骨格と重合性の不飽和二重結合を分子中に有する反応性ノニオン性界面活性剤などのノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩や、第四級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤；(変性)ポリビニルアルコールなどが挙げられる。30

【0027】

前記乳化剤の使用量は、特に限定はされないが、例えば、全重合性単量体成分の合計使用量に対して、好ましくは1.0~5.0質量%がよい。乳化剤の使用量を多くすると重合安定性が向上し、少なくすると耐水性を向上することができる。また、高Tg樹脂成分をコアに低Tg樹脂成分をシェルにするためには、高Tg樹脂成分に反応性乳化剤を使用しない。また、各段の乳化剤使用量について、低Tg樹脂成分をつくる段の使用量よりも高Tg樹脂成分をつくる段の使用量を多くすることが好ましい。40

【0028】

本発明の水性樹脂分散体を乳化重合する際の重合方法は、単量体を一括して仕込む単量体一括仕込み法や、単量体を連続的に滴下する単量体滴下法、単量体と水と乳化剤とを予め混合乳化しておき、これらを滴下するプレエマルジョン法、あるいは、これらを組み合わせる方法などが挙げられる。この時に重合開始剤の使用方法は特に限定されるものではない。また、Si含有化合物の使用方法としては、加水分解性シランの縮合反応と不飽和単量体のラジカル重合を同時におよび/または加水分解性シランの縮合反応を先行させた後に不飽和単量体のラジカル重合を行なわせる乳化重合方法または不飽和単量体のラジカル重合を行なわせた後に加水分解性シランの縮合反応を行なわせる方法などが用いられる。

10

【0029】

本発明の水性樹脂分散体を乳化重合する際に使用する重合開始剤としては、一般に用いられるラジカル開始剤である。ラジカル重合開始剤は、熱又は還元性物質等によってラジカルを生成して重合性単量体の付加重合を起こさせるもので、水溶性又は油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物がある。具体的には過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ハイドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)等があり、好ましくは水溶性のものである。なお、重合速度の促進や低温反応を望む場合には、重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸、ホルムアルデヒドスルホオキシレート塩等の還元剤をラジカル重合開始剤と組み合わせて用いることができる。

20

【0030】

必要に応じて乳化重合に際して、分子量調整剤を使用することができる。具体的にはドデシルメルカプタン、ブチルメルカプタン等が挙げられる。使用方法は特に限定されるものではないが、好ましくはシェル部に使用し、その量は全体単量体量の2%以下が好ましい。

30

【0031】

本発明の水性樹脂分散体は、エマルジョンの長期の分散安定性を保つため、塩基性物質、例えばアンモニア、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類を始めとする塩基性有機化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩を始めとする塩基性無機化合物等を用いてpH5~10の範囲に調整することが好ましい。

【0032】

本発明のSi含有化合物を用いた乳化重合において、乳化重合終了後、成膜時の硬化触媒として、例えばジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ラウリン酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネートなどの有機酸の金属塩、n-ヘキシリアルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンなどのアミン化合物を添加することができる。なおこれらの硬化用触媒が水溶性でない場合には、その使用に際して、界面活性剤と水を用いてエマルジョン化しておくことが望ましい。

40

【0033】

本発明において、水性樹脂分散体と架橋剤を組み合わせることにより、成膜助剤が低減でき、耐候性、耐ブロッキング性、塗膜の柔軟性に優れた塗料やコーティング用途等に用いられる水性樹脂組成物を得ることができる。

【0034】

その他、本発明の水性樹脂組成物には、架橋剤以外に通常水系塗料に添加配合される成分、例えば、増粘剤、成膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、消泡剤、染料、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を任意に配合することができる。

【0035】

増粘剤として具体的には、ポリビニルアルコール(部分鹼化ポリ酢酸ビニル等を含む)、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の高分子分

50

散安定剤等、その他ポリエーテル系、ポリカルボン酸系増粘剤等が挙げられる。

成膜助剤として具体的には、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ジブチルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ブタンジオールイソブチレート、グルタル酸ジイソプロピル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、等が挙げられる。これら成膜助剤は、単独または併用など任意に配合することができる。

【0036】

10

可塑剤として具体的には、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等が挙げられる。

凍結防止剤として具体的には、プロピレングリコール、エチレングルコール等が挙げられる。

【0037】

紫外線吸収剤にはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系があり、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として具体的には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ステアリルオキシベンゾフェノンなどがある。

20

【0038】

ラジカル重合性ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤として具体的には、2-ヒドロキシ-4-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-トリエトキシ)ベンゾフェノンなどがある。

30

【0039】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(,)-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール)、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 1130)、イソオクチル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 384)、2-(3-ドデシル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN 571)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(

40

50

2' - ヒドロキシ - 4' - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (3' , 4' , 5' , 6' - テトラヒドロタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 , 2 - メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フェノール] 、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール (日本チバガイギー(株)製、製品名: T I N U V I N 9 0 0) などがある。

【 0 0 4 0 】

ラジカル重合性ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール (大塚化学(株)製、製品名: R U V A - 9 3) 、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチル - 3 - t e r t - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリリルオキシプロピル - 3 - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、3 - メタクリロイル - 2 - ヒドロキシプロピル - 3 - [3' - (2' - ベンゾトリアゾリル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - t e r t - ブチル] フェニルプロピオネート (日本チバガイギー(株)製、製品名: C G L - 1 0 4) などがある。

10

【 0 0 4 1 】

トリアジン系紫外線吸収剤として具体的には、T I N U V I N 4 0 0 (製品名、日本チバガイギー(株)製) などがある。

20

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、その中で塩基性の低いものがより好ましく、塩基定数 (p K b) が 8 以上のものが特に好ましい。具体的には、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) サクシネット、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 2 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - ブチルマロネート、1 - [2 - [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ] エチル] - 4 - [3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ] - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケートとメチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル - セバケートの混合物 (日本チバガイギー(株)製、製品名: T I N U V I N 2 9 2) 、ビス (1 - オクトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、T I N U V I N 1 2 3 (製品名、日本チバガイギー(株)製) などがある。

30

【 0 0 4 2 】

ラジカル重合性ヒンダードアミン系光安定剤として具体的には、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、2 , 2 , 6 , 6 , - テトラメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレートなどがある。

40

【 0 0 4 3 】

本発明において、紫外線吸収剤および / または光安定剤は、水性樹脂分散体を製造する乳化重合時に存在させることにより水性樹脂分散体に導入する方法、紫外線吸収剤および / または光安定剤を成膜助剤などと混合して水性樹脂分散体に添加することにより導入する方法、紫外線吸収剤および / または光安定剤を成膜助剤と混合し、界面活性剤、水を加え乳化させた後、水性樹脂分散体に添加することにより導入する方法が挙げられる。また、紫外線吸収剤と光安定剤を併用すると、相乗効果により卓越した耐久性を示す。

【 0 0 4 4 】

50

本発明の水性樹脂組成物に使用される水性樹脂分散体は、分散質の平均粒子径として、30～500nmであることが好ましい。得られたエマルジョン中の分散質（固体分）と分散媒としての水性媒体との質量比は70/30以下、好ましくは30/70以上65/35以下である。

【0045】

本発明の水性樹脂組成物は、塗料、建材の下地処理材または仕上げ材、紙加工剤、または織布、不織布の仕上げ材として有用であり、とくに塗料用、建材の仕上げ材として具体的には、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏ボード、押し出し成形板、発砲性コンクリートなどの無機建材、織布あるいは不織布を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイント、金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料として有用である。
10

【実施例】

【0046】

水性樹脂分散体の製造例、水性樹脂組成物の実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものでない。尚、水性樹脂分散体の製造例、水性樹脂組成物の実施例及び比較例中の部及び%はそれぞれ質量部、及び質量%を表す。また、得られた水性樹脂組成物の物性試験については、該水性樹脂組成物を用いて下記に示す配合組成で塗料を調整し、以下に示す試験方法に従って試験を実施した。
20

【0047】

<塗料配合組成>

・顔料ディスパージョンの作製

分散剤：SNディスパーザント5027

(製品名、サンノプロコ(株)製) 20%水溶液

5.00部

25%アンモニア水

0.50部

プロピレングリコール

23.50部

水

147.80部

タイペークCR-97(商品名、石原産業(株)製)

333.55部

消泡剤：SNデフォマー1310

(商品名、サンノプロコ(株)製)

2.85部

上記、配合物を卓上サンドミルにて20分分散させ、顔料ディスパージョンを得た。

・エナメル塗料の作製

各水性樹脂組成物(固体分換算)

500.00部

エチレングリコールモノブチルエーテル50部と水50部

の混合液 100.00部

CS-12(製品名、チッソ(株)製)

50.00部

上記顔料ディスパージョン

513.20部

増粘剤：アデカノールUH-438(旭電化工業(株)製)

の10%水溶液

適量

【0048】

<試験方法>

・重合安定性の評価

乳化重合後に得られた水性樹脂分散体を100メッシュの濾布で凝固物を濾過し、その残渣質量を水性樹脂分散体の質量で割り、残渣率とした。

(判断基準) : 残渣率が100ppm未満

: 残渣率が100ppm以上

x : 多量の凝集物が発生

・粒子径の測定

得られた水性樹脂分散体の平均粒子径を、リーズ&ノースラップ社製のマイクロトラッ
50

ク粒度分布計にて測定した。

・水性樹脂分散体等の固形分

水性樹脂分散体等固形分測定対象物を105にて3時間乾燥させた後の乾燥質量である。

・水性樹脂分散体の樹脂固形分

水性樹脂分散体の105にて3時間乾燥させた後の乾燥重量から界面活性剤、重合開始剤などの乾燥重量を差し引いた質量である。

・水性樹脂分散体等の固形分率の測定

予め質量の分かっているアルミ皿に、約1gの水分散体等固形分率測定対象物を正確に秤量し、恒温乾燥機で105にて3時間乾燥した後、シリカゲルを入れたデシケーター中で、30分放冷後に精秤する。当該物質の乾燥後質量を乾燥前質量で割ったものを固形分率とした。

・最低成膜温度（MFT）

熱勾配試験機の上に置いたアルミ板上に0.1mmのアプリケーターでその対象物を塗工、乾燥し、その塗膜にクラックの生じた最高の温度を最低成膜温度（MFT）とした。

・エナメル光沢

上記のエナメル塗料配合物をワイヤーコーターNo.50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、100、5分強制乾燥させた後、50、1週間乾燥させた。乾燥後の塗膜について、光沢計（マイクロトリグロスμ、BYKガードナー社製）にて60°光沢を測定した。

・耐候性

上記のエナメル塗料配合物をワイヤーコーターNo.50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、100、5分強制乾燥させた後、50、1週間乾燥させた。引き続きサンシャイン型ウエザオメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-DC）を使用して曝露試験（降雨サイクル；18分/2時間、ブラックパネル温度60~66）を行った。

曝露2000時間経過後の外観の変化を観察した。判定基準は以下の通り。

；変化なし。

；つやびけが見られる。

；つやびけと一部にクラックが見られる。

×；つやびけと全面にクラックが見られる。

・耐ブロッキング性

上記のエナメル塗料配合物をMFT10になるように成膜助剤量（エチレングリコールモノブチルエーテルとCS-12）を調節したものを8ミルのアプリケータで塗装し、100、60分間強制乾燥させた後、23・湿度50%に調節された室内で3時間養生した。次に、60の乾燥機内に速やかに移動し1分間放置後に塗膜表面にガーゼをのせ、更にその上におもりを置き、10kg/cm²の荷重を24時間かけた。そして、常温まで冷却した後、ゆっくりガーゼをはがし、塗膜の状態を目視にて観察し、下記の基準に従って評価した。

；ガーゼの痕跡がほとんどなし。

；ガーゼの痕跡が少し見られる。

；網目状の痕跡あり。

×；ガーゼの剥離が困難。

【0049】

水性樹脂分散体の製造

[製造例1]

攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取り付けた反応容器に水574.1部、アニオン性反応性界面活性剤（製品名：アクアロンKH-1025、第一工業製薬（株）製）の25%水溶液を6.4部投入し、反応容器中の温度を80に上げてから、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を15部添加した5分後に、メタクリル酸メチル305部、メタクリル酸シクロヘキシル180部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート10部、メタ

10

20

30

40

50

クリル酸 5 部、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (S Z 6 0 3 0 、 東レダウコーニング (株) 製) 5 部、 アニオン性界面活性剤 (製品名 : ニューコール 7 0 7 S F 、 日本乳化剤 (株) 製) の 3 0 % 溶液を 4 0 部、 ノニオン性界面活性剤 (製品名 : エマルゲン 1 2 0 、 花王 (株) 製) の 2 0 % 水溶液 2 0 部、 過硫酸アンモニウムの 2 % の水溶液 2 5 部、 水 2 0 4 . 5 部からなる乳化混合液を滴下槽より 1 0 5 分かけて流入させる。流入中は反応容器の温度を 8 0 に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を 8 0 にして 3 0 分保つ。

次に、 メタクリル酸メチル 1 4 1 部、 メタクリル酸シクロヘキシリル 5 0 部、 アクリル酸 n - ブチル 2 4 9 部、 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート 4 0 部、 メタクリル酸 1 0 部、 アクリル酸 1 0 部、 ニューコール 7 0 7 S F の 3 0 % 溶液を 1 0 部、 過硫酸アンモニウムの 2 % の水溶液 2 5 部、 水 2 3 7 . 5 部からなる乳化混合液を 9 0 分かけて流入させる。流入中は反応容器の温度を 8 0 に保つ。流入が終了してから、 水 6 7 部を加え、 反応容器の温度を 8 0 にして 9 0 分保つ。

室温まで冷却後、 2 5 % アンモニア水溶液を添加して pH を 8 . 5 に調整してから 1 0 0 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥質量は全単量体に対して 0 . 0 4 % とわずかであった。得られた水性樹脂分散体の固形分率は 4 6 . 0 % 、 粒子径 1 2 8 n m で单一分布であった。

【 0 0 5 0 】

[製造例 2 ~ 5]

1 段目および 2 段目の乳化混合液に用いる各成分の種類や量、 及び各乳化混合液のフィード時間を表 1 に示すように変更した以外は、 製造例 1 と同様の方法にて、 水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の性状を表 1 に示す。

なお各重合性単量体の量は、 両段で使用した重合性単量体成分合計量 1 0 0 重量部に対する比率で示した。

【 0 0 5 1 】

[製造例 6]

攪拌機、 還流冷却器、 滴下槽および温度計を取り付けた反応容器に水 5 7 4 . 1 部、 アニオン性反応性界面活性剤 (製品名 : アクアロン K H - 1 0 2 5 、 第一工業製薬 (株) 製) の 2 5 % 水溶液を 6 . 4 部投入し、 反応容器中の温度を 8 0 に上げてから、 過硫酸アンモニウムの 2 % 水溶液を 1 5 部添加した 5 分後に、 メタクリル酸メチル 3 1 0 部、 メタクリル酸シクロヘキシリル 1 8 0 部、 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、 メタクリル酸 5 部、 アニオン性界面活性剤 (NEWCOL - 7 0 7 S F 、 日本乳化剤) の 3 0 % 溶液を 4 0 部、 ノニオン性界面活性剤 (製品名 : エマルゲン 1 2 0 、 花王 (株) 製) の 2 0 % 水溶液 2 0 部、 過硫酸アンモニウムの 2 % の水溶液 2 5 部、 水 2 1 3 . 5 部からなる乳化混合液を滴下槽より 1 0 5 分かけて流入させる。また、 その乳化液が滴下しはじめてから 5 分後から - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (S Z 6 0 3 0 、 東レダウコーニング (株) 製) 3 0 部、 ジメチルジメトキシシラン (A Y 4 3 - 0 0 4 、 東レダウコーニング (株) 製) 3 0 部、 メチルトリメトキシシラン (S Z 6 0 7 0 、 東レダウコーニング (株) 製) 2 0 部の混合液を別の滴下槽より 9 0 分かけて滴下する。流入中は反応容器の温度を 8 0 に保つ。乳化混合液の流入が終了してから反応容器の温度を 8 0 にして 3 0 分保つ。

次に、 メタクリル酸メチル 1 5 3 部、 メタクリル酸シクロヘキシリル 5 0 部、 アクリル酸 n - ブチル 2 5 2 部、 2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート 2 5 部、 メタクリル酸 1 0 部、 アクリル酸 1 0 部、 NEWCOL - 7 0 7 S F の 3 0 % 溶液を 1 0 部、 過硫酸アンモニウムの 2 % の水溶液 2 5 部、 水 2 4 3 . 5 部からなる乳化混合液を 9 0 分かけて流入させる。流入中は反応容器の温度を 8 0 に保つ。流入が終了してから、 水 6 7 部を加え、 反応容器の温度を 8 0 にして 9 0 分保つ。

室温まで冷却後、 2 5 % アンモニア水溶液を添加して pH を 8 . 5 に調整してから 1 0 0 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥質量は全単量体に対して 0 . 0 4 % とわずかであった。得られた水性樹脂分散体の固形分率は 4 6 . 1 % 、 粒子径 1 2 8 n m で单一分布であった。

10

20

30

40

50

mで单一分布であった。

【0052】

[製造例7]

1段目および2段目の乳化混合液に用いる各成分の種類や量を表1に示すように変更した以外は、製造例8と同様の方法にて、水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の性状を表1に示す。

【0053】

[製造例8～13]

1段目および2段目の乳化混合液に用いる各成分の種類や量、各乳化混合液のフィード時間を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の性状を表1に示す。

10

【0054】

[実施例1]

製造例1の水性樹脂分散体（固形分45.2%）100部を攪拌機で攪拌し、その中にデュラネートWT30-100（旭化成ケミカルズ（株）製、固形分100%）4.6部、水11.7部を添加し、水性樹脂組成物を得た。この水性樹脂組成物について前記した塗料配合でエナメル塗料を作成し、各試験を行った。結果を表2に示す。

【0055】

[実施例2～10]

製造例2～7の水性樹脂分散体100部を攪拌機で攪拌し、その中に架橋剤としてエポクロスWS-700（日本触媒（株）製、固形分25%）、カルボジライトE-02（日清紡績（株）製、固形分40%）および水を表2に示す量を添加し、水性樹脂組成物を得た。この水性樹脂組成物について前記した塗料配合でエナメル塗料を作成し、各試験を行った。結果を表2に示す。

20

【0056】

[比較例1～2]

製造例2、3の水性樹脂分散体100部に水を表3に示す量を添加し、水性樹脂組成物を得た。この水性樹脂組成物について前記した塗料配合でエナメル塗料を作成し、各試験を行った。結果を表3に示す。

30

比較例1～2は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例2、3の水性樹脂分散体の性状はいずれも本発明の要件を満たしているが、架橋剤を使用していないため、耐ブロッキング性が不良である。

【0057】

[比較例3～4]

製造例8の水性樹脂分散体100部を攪拌機で攪拌し、その中にセミカルバジド系硬化剤としてハードナーSC（旭化成ケミカルズ（株）製、固形分50%）、有機ヒドラジン化合物としてアジピン酸ジヒドラジド（ADH）（大塚化学（株）製、固形分100%）および水を表3に示す量を添加し、水性樹脂組成物を得た。この水性樹脂組成物について前記した塗料配合でエナメル塗料を作成し、各試験を行った。結果を表3に示す。

40

比較例2～4は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例8の水性樹脂分散体の性状は本発明の要件を満たしているが、架橋剤として添加したハードナーSCやADHによる架橋反応では架橋効果が不充分であるため、耐ブロッキング性が不良である。

【0058】

[比較例5～10]

製造例9～13の水性樹脂分散体100部を攪拌機で攪拌し、その中に架橋剤としてエポクロスWS-700（日本触媒（株）製、固形分25%）、カルボジライトE-02（日清紡績（株）製、固形分40%）、および水を表3に示す量を添加し、水性樹脂組成物を得た。この水性樹脂組成物について前記した塗料配合でエナメル塗料を作成し、各試験を行った。結果を表3に示す。

50

比較例5～6は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例9の水性樹脂分散体の高Tg成

分の T_g が 50 未満であるため、架橋剤を添加しても、耐ブロッキング性が不良である。

比較例 7 は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例 11 の水性樹脂分散体の高 T_g 成分 / 低 T_g 成分の比率が 4 / 6 であるため、架橋剤を添加しても、耐ブロッキング性が不良である。

比較例 8 は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例 11 の水性樹脂分散体が全重合性单量体の中で 20 における水溶解度が 0.1 重量 % 以上の重合性单量体の使用量が 50 % 以下であるため、架橋剤を添加しても、耐ブロッキング性が不良である。

比較例 9 は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例 12 の水性樹脂分散体の低 T_g 成分にメタクリル酸メチル、メタクリル酸シクロヘキシリルを使用していないため、エナメル光沢が不良である。
10

比較例 10 は、当該の水性樹脂組成物に使用した製造例 14 の水性樹脂分散体にメタクリル酸シクロヘキル及び Si 含有化合物が使用していないため、耐候性が不良である。

なお、表中の略語は以下の通りである。また、Fox の式により重合性单量体のガラス転移温度 (T_g) を算出するために使用した各々のホモポリマーの T_g 値を () 内に示した。
20

MMA : メタクリル酸メチル (105)

BA : アクリル酸 n - ブチル (-45)

BMA : メタクリル酸 n - ブチル (22)

2EHA : アクリル酸 2 - エチルヘキシリル (-55)

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシリル (83)

2HEMA : メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル (55)

AA : アクリル酸 (87)

MAA : メタクリル酸 (144)

DAAm : ダイアセトンアクリルアミド (65)

【0059】

表1 水性樹脂分散体の製造例

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
重合性 量 体 添加 剤 （コア）	MMA	30.5	31	40	41	30	31	31	31	21	27	31	39	42
	CHMA	18	18	8.5	18	15	18	18	18	15	12	18	10	10
	BA													
	2HEMA	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MAA	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	AA					1	1							
一段目 乳化 剤 （シリ ル）	TINUVUN123								0.5					
	TINUVUN400								0.5					
	SZ6030	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	SZ6070													
	AY43-004													
二段目 乳化 剤 （シリ ル）	NEWCOL 707SF(NV30%)	4	4	4	4.8	3.7	4	4	4	3.3	4	4	4	4
	Em120(NV20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	APS(NV2%)	2.5	2.5	2.5	3	2.3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	水	20.45	20.45	20.45	24.90	18.65	21.35	21.35	20.45	20.45	16.04	20.45	20.45	20.45
重合性 量 体 （シリ ル）	MMA	14.1	15.3	10	11	14	15.3	15.3	12.9	15.5	17.5	5	5	17
	CHMA	5	5	5	5	8	5	5	5	5	8	5	5	5
	BA	24.9	25.2	21	20	27.5	25.2	25.2	24.6	25	30	30	30	30
	BMA													
	EHA													
	2HEMA	4	2.5	2	2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2	2	2
	MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	AA													
	DAAM													
二段目 乳化 剤 （シリ ル）	NEWCOL 707SF(NV30%)	1	1	1.2	1	1.32			1	1	1	1	1	1
	KH1025(NV25%)	2.5	2.5	2.5	2	2.7	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	APS(NV2%)	23.75	23.75	23.55	18.69	25.46	24.35	24.35	23.75	23.75	28.45	23.55	23.55	23.55
	水	90	90	105	105	120	100	105	105	105	90	105	105	105
乳化混合液の フード時間(分)	1段目 2段目	90	90	90	70	95	90	90	90	90	90	90	90	90
1段目/2段目の重量比	50/50	50/50	50/50	60/40	46/54	50/50	50/50	50/50	50/50	40/60	50/50	50/50	50/50	50/50
1段目Tg/2段目Tg (°C)	96/8	97/8	100/-1	98/8	97/7	97/8	97/8	97/8	97/8	45/9	98/9	97/7	100/1	91/7
全体Tg (°C)	46	46	42	56	42	46	46	46	47	26	39	46	43	43
重合安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ろ過された凝聚物量(%)	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04
粒径 (nm)	128	135	117	128	125	128	125	125	125	126	129	131	122	121
固形分 (%)	46.0	46.0	46.1	46.0	46.1	46.0	46.1	46.0	46.1	46.0	46.1	46.0	46.1	46.1
MFT (°C)	35	35	24	42	29	34	35	44	32	35	48	33	34	34

【表2】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水系樹脂分散体		製造例1(NV46.0%)	100								
		製造例2(NV46.0%)	100	100	100	100					
		製造例3(NV46.0%)				100					
		製造例4(NV46.1%)					100				
		製造例5(NV46.0%)						100			
		製造例6(NV46.1%)							100		
		製造例7(NV46.0%)								100	
架橋剤		テュラネットWT30-100	4.6								
		エボクロスWS-700(NV25%)	12.9	6.4	19.3		12.9	12.9	12.9	12.9	
		カルボシライトE-02(NV40%)				16.1					
水		11.7	0.2	3	0	4.4	0	0.2	0.5	0.5	
水性樹脂組成物の固形分(%)		43.5	43.5	43.5	42.6	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	
エナメル光沢		72	71	72	69	70	72	71	70	71	
耐プロッキング性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐候性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0061】

【表3】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性樹脂分散体	製造例2(NV46.0%)	100									
	製造例3(NV46.0%)	100									
	製造例8(NV46.0%)		100	100							
	製造例9(NV46.1%)				100	100					
	製造例10(NV46.0%)						100				
	製造例11(NV46.1%)							100			
	製造例12(NV46.0%)								100		
	製造例13(NV46.1%)									100	
	ハードナーSC(NV50%)		3.5								
	ADH(NV100%)		0.7								
架橋剤	エボクロスWS-700(NV25%)				12.9			12.9	12.9	12.9	
	カルボジライテE-02(NV40%)					16.1					
	水	5.7	5.7	6.3	6.7	0.5	4.7	0.3	0.5	0.5	
	水性樹脂組成物の固形分(%)	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	
エナメル光沢		73	71	71	68	69	71	72	69	37	
	耐ブロッキング性	x	x	x	x	x	△～×	x	△～x	○	
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	x	

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の水性樹脂分散体は、塗料やコーティング用途として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 9 D 133/10 (2006.01)

F I

C 0 9 D 133/10

テーマコード(参考)

(72)発明者 上山 靖之

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

F ターム(参考) 4J011 AA05 PA69 PC02 PC06 PC09

4J026 AA45 AA47 AC34 BA24 BA27 BA30 BB07 DA04 DB04 GA02
4J038 CG141 DG262 DL101 GA03 GA06 GA15 JB26 JB38 JC02 KA03
KA06 KA08 KA09 KA10 KA12 LA02 MA03 MA08 MA10 MA13
NA03 NA11 NA12 NA26 PB05 PC02 PC04 PC06 PC08 PC10