(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
2023年6月29日(29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/119850 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C08F 283/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/039715

(22) 国際出願日： 2022年10月25日(25.10.2022)

(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 2021-206028 2021年12月20日(20.12.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [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).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, 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, ME, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

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

(54) 発明の名称： 水性樹脂組成物、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット

(57) Abstract: The present invention provides an aqueous resin composition comprising an aqueous resin emulsion (α), a curing agent (β), a curing accelerator (γ), and a silane coupling agent (δ), in which: (α) contains a copolymer (X), a polyepoxy compound (Y) having two or more epoxy groups per molecule, and an aqueous medium (Z); (X) contains a structural unit derived from a (meth)acrylic acid ester (A) and a structural unit derived from an ethylenically unsaturated carboxylic acid (B); the structural unit derived from (A) contains a structural unit derived from a (meth)acrylic acid ester (A1) in which there are no more than two carbon atoms in the alcohol-derived moiety; (β) contains a polyamine (F) having an active hydrogen that is reactive with epoxy groups; and (γ) includes a tertiary amine devoid of an active hydrogen that is reactive with epoxy groups.

(57) 要約：水性樹脂エマルジョン（α）と硬化剤（β）と硬化促進剤（γ）とシランカップリング剤（δ）を含み、（α）は共重合体（Ｘ）と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）と水性媒体（Ｚ）を含み、（Ｘ）は（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位とエチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位を含み、（Ａ）由来の構造単位はアルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位を含み、（β）はエポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有するポリアミン（Ｆ）を含み、（γ）はエポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有さない第三級アミンを含む水性樹脂組成物とする。

WO 2023/119850 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水性樹脂組成物、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セット

技術分野

[0001] 本発明は、水性樹脂組成物、塗膜の製造方法、水性樹脂組成物セットに関する。

本願は、２０２１年１２月２０日に、日本に出願された特願２０２１－２０６０２８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、屋外で使用される金属製品、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、アクリレート樹脂の乳化物にエポキシエマルジョンを混合することで、エポキシ化合物を吸収したアクリレート樹脂（アクリル／エポキシラテックス）を形成させ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、金属製品の表面に形成される従来の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜では、より長い期間、防錆性を発揮することが要求されている。特に、鉄塔、橋梁、船舶、港湾施設等の屋外で使用される金属製品の表面に形成される塗膜においては、より一層防錆性を発揮する期間を長くすることが求められている。

[0009] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、防錆性を長期間発揮する塗膜を形成できる水性樹脂組成物および水性樹脂組成物セット、水性樹脂組成物の調製に用いられる分散液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、防錆性を長期間発揮する塗膜、塗膜の製造方法、および金属の保護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] 上記目的を達成するための本発明の構成は以下の［１］～［２１］の通りである。

[0011] 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。［１］ 水性樹脂エマルジョン（α）と、

硬化剤（β）と、

硬化促進剤（γ）と、

シランカップリング剤（δ）と、を含み、

前記水性樹脂エマルジョン（α）は、共重合体（Ｘ）と、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するポリエポキシ化合物（Ｙ）と、水性媒体（Ｚ）と、を含み、

前記共重合体（Ｘ）は、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位と、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位と、を含み、

前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位は、アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位を含み、　前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）の含有率は、１質量％以上４０質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位の含有率は、２０質量％以上９８質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位の含有率は、０．１質量％以上１０質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位の含有率は、１５質量％以上９８質量％以下であり、

前記硬化剤（β）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有するポリアミン（Ｆ）を含み、

前記硬化促進剤（γ）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有さない第三級アミンを含み、

前記シランカップリング剤（δ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン

（α）における前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、０．０３質量部以上２５質量部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［２］から［１５］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（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルである、［１］に記載の水性樹脂組成物。

［３］ 前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）は、α，β－不飽和モノカルボン酸、α，β－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より選択される少なくとも１種を含む、［１］または［２］に記載の水性樹脂組成物。

［４］ 前記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、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル、トリグリシジルエステル、及びテトラグリシジルエステルからなる群より選択される少なくとも１種を含む、［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、前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位及び前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位からなる、［１］～［４］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［６］ 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エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）由来の構造単位を含む、［１］～［４］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0014] ［７］ 前記硬化剤（β）に含まれる前記ポリアミン（Ｆ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、前記ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が０．１０当量以上１．５０当量以下である、［１］～［６］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

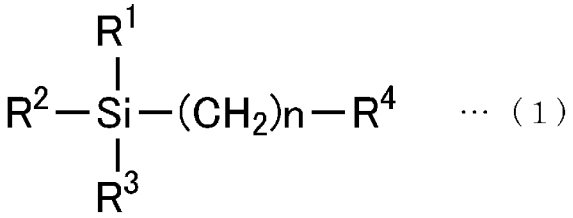
［８］　前記硬化促進剤（γ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、０．００７０ｍｏｌ以上１．５ｍｏｌ以下である、［１］～［７］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0015] ［９］　前記シランカップリング剤（δ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）における前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、２．０質量部以下である、［１］～［８］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。［１０］　前記硬化促進剤(γ)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からなる群より選択される少なくとも１種を含む、［１］～［９］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0016] ［１１］　前記シランカップリング剤（δ）は、珪素原子に１つ～３つのアルコキシ基が結合したアルコキシシリル基（Ｇ）と、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基からなる群より選択される少なくとも１つの官能基（Ｈ）とを有する化合物である、［１］～［１０］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［１２］　前記シランカップリング剤（δ）は、下記一般式（１）で表される化合物である、［１］～［１１］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0017] [化1]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルコキシ基または炭素数１～２０のアルキル基であり、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは炭素数１～２０のアルコキシ基である；ｎは、０～２０の整数である；Ｒ[4]はグリシドキシ基、無置換または１つのみ置換基を有するアミノ基、メルカプト基からなる群より選択されるいずれかの基である。）

[0018] ［１３］　前記一般式（１）中のＲ[4]がグリシドキシ基である、［１２］に記

載の水性樹脂組成物。

［１４］　前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるカルボキシ基の含有率が、０．１０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上である、［１］～［１３］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［１５］　前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率が、０．５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上である、［１］～［１４］のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0019]　本発明の第二の態様は、以下の塗膜を提供する。

［１６］　［１］～［１５］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、以下の塗膜の製造方法を提供する。

［１７］　前記水性樹脂エマルジョン（α）と、前記硬化剤（β）と、前記硬化促進剤（γ）と、前記シランカップリング剤（δ）とを混合することにより、［１］～［１５］のいずれかに記載の水性樹脂組成物を調製する混合工程と、

前記水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する塗布工程とを含む、塗膜の製造方法。

[0020]　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。

［１８］　［１］～［１５］のいずれか一項に記載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水性樹脂組成物セットであり、

前記第１液が、前記水性樹脂エマルジョン（α）と、前記シランカップリング剤（δ）とを含み、

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

本発明の第五の態様は、以下の水性樹脂組成物セットを提供する。

［１９］　［１］～［１５］のいずれかに記載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水性樹脂組成物セットであり、

前記第１液が、前記水性樹脂エマルジョン（α）を含み、

前記第２液が、前記硬化剤（β）と、前記硬化促進剤（γ）と、前記シランカップリング剤（δ）とを含む、水性樹脂組成物セット。

[0021] 本発明の第六の態様は、以下の分散液を提供する。

［２０］ ［１］～［１５］のいずれかに記載の水性樹脂組成物の調製に用いられる分散液であり、前記水性樹脂エマルジョン（α）を含む、分散液。

本発明の第七の態様は、以下の金属の保護方法を提供する。

［２１］ 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］～［１５］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。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、防錆性を長期間発揮する塗膜を形成できる水性樹脂組成物および水性樹脂組成物セットを提供できる。

また、本発明によれば、本発明の水性樹脂組成物の調製に用いられる分散液を提供できる。

また、本発明によれば、本発明の水性樹脂組成物の硬化物からなり、防錆性を長期間発揮する塗膜、およびこの塗膜によって金属を保護する金属の保護方法を提供できる。

また、本発明によれば、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できる。

発明を実施するための形態

[0023] 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、分散液、金属の保護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。

[0024] 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。

「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。

[0025] エチレン性不飽和結合を有する化合物を用いた重合体において、前記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とは、その化合物中のエチレン性不飽和結合以外の部分の化学構造と、前記重合体中における、前記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、同じである単位を意味する。前記化合物の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、－CH_2－Ｃ（CH_3）（ＣＯＯCH_3）－によって表される。

[0026] なお、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の重合体の場合、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する構造単位については、前記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、同じイオン性化合物に由来する構造単位としてよい。例えば、－CH_2－Ｃ（CH_3）（ＣＯＯＮａ）－で表される構造単位も、メタクリル酸由来の構造単位と考える。

[0027] また、独立した複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物については、前記化合物の重合体の構造単位として、構造単位内部に１つ以上のエチレン性不飽和結合が残っていてもよい。独立した複数のエチレン性不飽和結合とは、互いに共役ジエンを形成しない複数のエチレン性不飽和結合を意味する。例えば、ジビニルベンゼンの重合体の場合、ジビニルベンゼン由来の構造単位は、エチレン性不飽和結合を有さない構造（ジビニルベンゼンの２つの

エチレン性不飽和結合に対応する部分が両方とも重合体の鎖に取り込まれた形態）であってもよく、１個のエチレン性不飽和結合を有する構造（一方のエチレン性不飽和結合に対応する部分のみが重合体の鎖に取り込まれた形態）でもよい。

[0028] 更に、重合後、重合体中のエチレン性不飽和結合に対応する鎖状構造（－Ｃ－Ｃ－）以外の部分、例えばカルボキシ基等の官能基が、化学反応によりモノマーの化学構造と対応しなくなっている場合は、重合後の化学構造を、重合体中の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の基準とする。

[0029] 「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、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被塗装面と一体化されているものである。

「皮膜」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膜状の硬化物であり、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。

[0030] ＜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（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）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（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）を混合することにより製造される。

[0031] ［１－１．水性樹脂エマルジョン（α）］

水性樹脂エマルジョン（α）は、共重合体（Ｘ）と、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するポリエポキシ化合物（Ｙ）と、水性媒体（Ｚ）とを含む。水性樹脂エマルジョン（α）は、水性媒

体（Ｚ）中で、共重合体（Ｘ）の構造単位となるモノマーが、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。水性樹脂エマルジョン（α）は、後述する硬化剤（β）、硬化促進剤（γ）、シランカップリング剤（δ）と混合して硬化させることにより、防錆性を長期間発揮する硬化物を形成する。

[0032] ＜１－１－１．共重合体（Ｘ）＞

共重合体（Ｘ）は、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）、及びエチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）を有する。（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）は、アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位（ａ１）を含む。

[0033] 共重合体（Ｘ）は、構造単位（ａ）及び構造単位（ｂ）のみからなるもの（共重合体（Ｘ１）とする）でもよい。共重合体（Ｘ）は、構造単位（ａ）と、構造単位（ｂ）と、さらに、ベンゼン環及びエチレン性不飽和結合を有するエチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）由来の構造単位（ｃ）と、を有するもの（共重合体（Ｘ２）とする）でもよい。共重合体（Ｘ２）は、構造単位（ａ）～（ｃ）のみからなるものであってもよい。共重合体（Ｘ）は、構造単位（ａ）～（ｃ）以外の構造単位（ｄ）（他の単量体（Ｄ）由来の構造単位とする）を有していてもよい。

[0034] 水性樹脂エマルジョン（α）に含まれる共重合体（Ｘ）の量は、任意に選択できるが、水性樹脂エマルジョン（α）の総量に対して、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、２５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（α）に含まれる共重合体（Ｘ）の量は、任意に選択できるが、水性樹脂エマルジョン（α）の総量に対して、６０質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがさらに好ましい。ただしこれら例のみに限定されない。

[0035] 共重合体（Ｘ）と後述する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、６０質量％以上であり、７０質量％以上であることが好ましく、８０量％以上であることがより好ましい。共重合体（Ｘ）と後述する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％以下であり、９５質量％以下であることが好ましく、９２質量％以下であることがより好ましく、９０質量％であることがさらに好ましい。

[0036] ［（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）］

（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むことが好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなることがより好ましい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの例としては、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より好ましい。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。これらは１種のみ使用されてもよいし、２種以上を組み合わせて使用されてもよい。

[0037] （メタ）アクリル酸エステル（Ａ）の例には、後述するアルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）の例も含まれ得る。

カルボキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルは、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）には含まれず、後述するエチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）に含まれる。

[0038] （メタ）アクリル酸エステル（Ａ）としては、エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含んでもよい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の防錆性が向上するためである。

[0039] 前記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）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸β－メチルグリシジル、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、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。これらは１種のみ使用されてもよいし、２種以上を組み合わせて使用されてもよい。これらのエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルの中でも、（メタ）アクリル酸グリシジルを含むことが好ましい。

[0040] さらに、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルのいずれでもない、（メタ）アクリル酸エステルであってもよい。このような（メタ）アクリル酸エステルとしては、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0041] 前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルの例としては、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、３－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、３－ヒドロキシブチル（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、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、１２－ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールのモノ（メタ）アクリル酸エステル、及びポリプロピレングリコールのモノ（メタ）アクリル酸エステル等のポリアルキレングリコールのモノ（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステルは、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0042] （メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）は、これらの化合物の、１種のみに由来する構造単位を含むものであってもよいし、２種以

上に由来する構造単位を含むものであってもよい。

[0043] 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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、２０質量％以上である。後述する水性樹脂エマルジョン（α）の製造方法において、共重合体（Ｘ）のモノマーとポリエポキシ化合物（Ｙ）との分散性を向上させることができるためである。この観点から、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（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、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い。

[0044] 本実施形態において、共重合体に含まれる化合物由来の構造単位の含有率は、共重合体の原料として使用した前記化合物の質量に基づいて算出した値を意味してよい。具体的には、例えば、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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率とは、前記合計量に対する、共重合体（Ｘ）の製造に使用した（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）の質量の割合（質量％）を意味してよい。

[0045] 共重合体（Ｘ）が、構造単位（ａ）及び構造単位（ｂ）からなるものである場合、すなわち共重合体（Ｘ１）である場合、共重合体（Ｘ１）となるモノマーとポリエポキシ化合物（Ｙ）との分散性が向上する観点から、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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、３５質量％以上であることがさらに好ましく、４５質量％以上であることが特に好ましい。必要に応じて５０質量％以上や、６０質量％以上であってもよい。

[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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、９８質量％以下である。９８質量％を超えると、水性樹脂エマルジョン（α）の分散性が低下する傾向があるためである。この観点から、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（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、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。必要に応じて８５質量％以下や、８０質量％以下であってもよい。

[0047] 共重合体（Ｘ）が、構造単位（ａ）、構造単位（ｂ）、及び構造単位（ｃ）を有する場合、すなわち、共重合体（Ｘ）が共重合体（Ｘ２）である場合、水性樹脂エマルジョン（α）の分散性が低下する傾向があるため、以下の割合であることが好ましい。共重合体（Ｘ２）における（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）の含有率は、７５質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが特に好ましい。

[0048] ［（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）］

前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位は、アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位を含む。

（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）は、（メタ）アクリロイルオキシ基（CH_2＝ＣＲ－ＣＯＯ－、Ｒは水素又はメチル基を示す。）を有し、アルコール由来の部分、すなわち（メタ）アクリロイルオキシ基以外の部分における炭素原子数が２以下である、（メタ）アクリル酸エステルである。アクリロイルオキシ基以外の部分の前記炭素原子数は、例えば、１または２であって良い。

[0049] （メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）は、アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下の（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることが好ましく、メチルメタクリレートである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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位（ａ１）の含有率は、１５質量％以上である。（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位（ａ

１）の含有率が１５質量％未満であると、水性樹脂エマルジョン（α）と、ポリアミンを含む硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）とを混合することにより、急速にゲル化が進行するためである。

[0051] 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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位（ａ１）の含有率は、１５質量％以上であり、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。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水性及び防錆性がより向上するためである。構造単位（ａ１）の含有率は、４５質量％以上または５０質量％以上であっても良い。

[0052] 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、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位（ａ１）の含有率の上限は、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位（ａ）に記載の含有率の上限と同様である。すなわち、前記上限は、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。

[0053] ただし、後述するポリエポキシ化合物（Ｙ）が、ビスフェノール型エポキシ化合物、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物等の化合物である場合、構造単位（ａ）に占める構造単位（ａ１）の割合は、９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下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）との親和性を向上させるためである。

[0054] ［エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）］

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、α，β－不飽和モノカルボン酸、α，β－不飽和ジカルボン酸、α，β－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、α，β－不飽和モノカルボン酸、α，β－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より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0055] α，β－不飽和モノまたは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、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。

[0056] エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）は、これらの化合物のうち、１種のみに由来する構成単位であってもよく、２種以上に由来する構造単位を含んでいてもよい。これらの化合物の中でも、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）としては、（メタ）アクリロイル基及びカルボキシ基を有する化合物を含むこと、または、（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好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）としては、（メタ）アクリル酸を含むこと、または（メタ）アクリル酸のみからなることも、好ましい。構造単位（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に由来する構造単位のみからなることが好ましく、さらに（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を含むことも好ましい。

[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、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、０．１質量％以上である。水性樹脂エマルジョン（α）の分散性を向上させるためである。この観点から、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エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、０．３質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましい。構造単位（ｂ）の含有率は、０．８質量％以上、あるいは１．０質量％以上であっても良い。

[0058] 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、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、１０質量％以下である。高温環境下で共重合体（Ｘ）がゲル状になることを抑制し、水性樹脂エマルジョン（α）の高温安定性を向上させるためである。この観点から、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、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、７質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。構造単位（ｂ）の含有率は、４質量％以下、あるいは３質量％以下であっても良い。

[0059] なお、共重合体（Ｘ）の総量に対する、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、０．２質量％以上であることが好ましく、０．５質量％以上であることがより好ましく、０．８質量％以上であることがさらに好ましい。共重合体（Ｘ）の総量に対する、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の含有率は、１２質量％以下であることが好ましく、８質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましく、３質量％以下であることが特に好ましい。

[0060] ［エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）］

エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）は、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）及びエチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）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。但し、後述のマレイミド化合物は、エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）に含まない。エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）は、芳香族ビニル化合物であることが好ましい。

[0061] エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）としての芳香族ビニル化合物としては、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、α－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、α－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。

エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）由来の構造単位（ｃ）は、これらの化合物の、１種のみに由来するものでもよく、２種以上に由来する構造単位を含めてもよい。これらの中でも、構造単位（ｃ）は、炭化水素に由来する構造単位からなることがより好ましく、スチレンに由来する構造単位であることが特に好ましい。

[0062] 共重合体（Ｘ）が、エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）由来の構造単位（ｃ）を含む場合、すなわち共重合体（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（ｃ）の含有率は、５質量％以上であることが好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水性を向上させるためである。この観点から、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（ｃ）の含有率は、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より好ましい。構造単位（ｃ）の含有率は、１８質量％以上、であってもよい。

[0063] 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（ｃ）の含有率は、５０質量％以下であることが好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐候性が向上するためである。この観点から、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（ｃ）の含有率は、４０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い。構造単位（ｃ）の含有率は、３３質量％以下、３０質量％以下、２８質量％以下、あるいは２３質量％以下であってもよい。

[0064] 共重合体（Ｘ２）の総量に対する、構造単位（ｃ）の含有率は、５質量％以上であることが好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、２５質量％以上であることがさらに好ましい。共重合体（Ｘ２）の総量に対する、構造単位（ｃ）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い。

[0065] ［他の単量体（Ｄ）］

他の単量体（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）、及びエチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）のいずれにも該当せず、かつ共重合体（Ｘ）の合成に用いられる化合物と共重合が可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物である。

他の単量体（Ｄ）としては、例えば、共役ジエン化合物、マレイミド化合物、ビニルエーテル化合物、アリルエーテル化合物、不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル、シアノ基を有するビニル化合物等が挙げられる。

[0066] 前記共役ジエン化合物としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン（２－メチル－１，３－ブタジエン）、２，３－ジメチル－１，３ブタジエン、クロロプレン（２－クロロ－１，３－ブタジエン）等が挙げられる。これらの共役ジエン化合物は、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0067] 前記マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ドデシルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－（２－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（４－メチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２、６－ジメチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２、６－ジエチルフェニル）マレイミド、Ｎ－（２－メトキシフェニル）マレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）マレイミド、Ｎ－ナフチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。これらのマレイミド系化合物は、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用することもできる。

[0068] 前記ビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテルあるいはエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、一部の水素原子が水酸基で置換された水酸基含有アルキルビニルエーテル等が挙げられる。

[0069] 前記アリルエーテル化合物としては、例えば、アリルメチルエーテルあるいはアリルエチルエーテル等のアリルアルキルエーテル、一部の水素原子が水酸基で置換された水酸基含有アリルアルキルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0070] 前記不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルが挙げられる。これらの不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルは、１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用することもできる。

[0071] 前記シアノ基を有するビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－エチルアクリロニトリル、α－イソプロピルアクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、及びα－フルオロアクリロニトリル等が挙げられる。これらのシアノ基含有ビニル単量体は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用することもできる。

[0072] ＜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化合物である。

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、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル、トリグリシジルエステル、及びテトラグリシジルエステルからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0073] １分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物の例として、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、グリセリンポリグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、１，３－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、及びヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。これらの化合物のうち１種類のみを含むものでもよいし、２種以上含むものでもよい。

[0074] 前記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、水添ビスフェノール型エポキシ化合物であることがより好ましく、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水添ビスフェノール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。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水性及び防錆性がより向上するためである。

[0075] 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、分散性及び貯蔵安定性に優れた水性樹脂エマルジョン（α）となるためである。ポリエポキシ化合物（Ｙ）の重量平均分子量の下限値は、任意に選択でき、例えば、２００または３００であっても良いが、これらに限定されない。

[0076] 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。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる皮膜の強度が高くなるためである。前記エポキシ当量の下限値は、任意に選択でき、例えば、７０ｇ／ｍｏｌ以上であってもよく、１２０ｇ／ｍｏｌ以上であってもよいが、これらの例に限定されない。

[0077] 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質量％以上である。水性樹脂組成物を硬化させることにより、優れた防錆性を有する塗膜が得られるためである。この観点から、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、５質量％以上であることが好ましく、８質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることがさらに好ましい。必要に応じて、１２質量％以上、あるいは２０質量％以上であっても良い。

[0078] 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、４０質量％以下である。分散性の高い水性樹脂エマルジョン（α）が得られるためである。この観点から、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、３５質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

[0079] 水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるポリエポキシ化合物（Ｙ）の量は、水性樹脂エマルジョン（α）の総量に対して、１質量％以上であることが好ましく、３質量％以上であることがより好ましく、４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（α）に含まれるポリエポキシ化合物（Ｙ）の量は、水性樹脂エマルジョン（α）の総量に対して、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることがさらに好ましい。

[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、水を用いることが好ましい。すなわち水性媒体（Ｚ）は水のみからなってもよい。しかしながら、共重合体（Ｘ）及びポリエポキシ化合物（Ｙ）の分散性が損なわれない限り、例えば、水に水溶性の溶媒を添加したものを、水性媒体（Ｚ）として用いてもよい。水に添加する親水性（水溶性）の溶媒としては、任意に選択でき、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。

[0081] 水性樹脂エマルジョン（α）中の水性媒体（Ｚ）の量は、必要に応じて選択できるが、水性樹脂エマルジョン（α）中の不揮発分濃度が、２０質量％以上となる量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（α）中の水性媒体（Ｚ）の量は、必要に応じて選択できるが、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（α）中の不揮発分濃度は、５０～７０質量％であってもよく、５５～６５質量％であってもよい。

[0082] ＜１－１－４．水性樹脂エマルジョン（α）の製造方法＞

本実施形態にかかる水性樹脂エマルジョン（α）は、ポリエポキシ化合物（Ｙ）の存在下で、（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、任意成分であるエチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）および／または他の単量体（Ｄ）とを含むモノマー（すなわち、共重合体（Ｘ）を構成するためのモノマー）を、水性媒体（Ｚ）中で、乳化重合する方法により製造できる。

[0083] 水性樹脂エマルジョン（α）の製造に用いる原料全体に占める、各原料の含有率は、水性樹脂エマルジョン（α）に占める、原料に由来する構造単位または原料に対応する化合物の含有率と同じである。

[0084] 本実施形態の水性樹脂エマルジョン（α）の製造方法における乳化重合の方法としては、モノマーを含む各成分を一括して仕込む方法、各成分を連続供給しながら重合する方法などを用いることができる。重合反応中は攪拌することが好ましい。

乳化重合は、任意に選択される温度、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。モノマーに含まれるカルボキシ基が、ポリエポキシ化合物（Ｙ）に含まれるエポキシ基と反応することを抑制するためである。

[0085] 乳化重合には、乳化剤を使用してもよい。使用する乳化剤は、任意に選択

でき、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て使用してもよい。これらの乳化剤の中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩を用いることが好ましく、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。

[0086] 乳化重合においては、重合開始剤を使用することが好ましい。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、過酸化物と還元剤との併用によ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、亜硫酸水素ナトリウム、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。また、必要に応じてアルコール、メルカプタン類を連鎖移動剤として用いてもよい。

[0087] 本実施形態の水性樹脂エマルジョン（α）の製造方法によれば、生成した共重合体（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（α）が得られる、と考えられる。

ここで、「均一に分散している」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。

[0088] ＜１－１－５．水性樹脂エマルジョン（α）の特性＞

［水性樹脂エマルジョン（α）のｐＨ］

水性樹脂エマルジョン（α）のｐＨは、２～１０であることが好ましく、

５～９であることがより好ましい。ｐＨがこの範囲であると、水性樹脂エマルジョン（α）の機械的安定性、化学的安定性を向上させることができる。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。例えば、乳化重合中または乳化重合終了後に、水性樹脂エマルジョン（α）に塩基性物質を加えることにより、ｐＨを調整できる。ｐＨの調整に使用される塩基性物質の例としては、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。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て使用してもよい。

[0089] ［水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度］

水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度は、１０～６５質量％であることが好ましく、１５～６０質量％であることがより好ましく、２０～５５質量％であることがより好ましい。前記不揮発分濃度は、３０～５０質量％、あるいは３５～４５質量％であってもよい。水性樹脂エマルジョン（α）における不揮発分濃度は、後述する水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）等との混合工程、あるいは水性樹脂組成物の塗工工程における作業性を考慮して、適宜決定できる。水性樹脂エマルジョン（α）における不揮発分濃度は、水性媒体（Ｚ）の添加量を調整することで、適宜調節可能である。

[0090] 水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度は、以下に示す方法により求めることができる。直径５ｃｍのアルミ皿に、水性樹脂エマルジョン（α）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時間乾燥させる。その後、得られた残分の質量を測定する。そして、測定した残分の質量の、乾燥前の水性樹脂エマルジョン（α）の質量に対する割合（質量％）を、水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度として求める。

[0091] ［水性樹脂エマルジョン（α）の粘度］

本実施形態において水性樹脂エマルジョン（α）の粘度は、２３℃で測定される。水性樹脂エマルジョン（α）の粘度の測定は、Ｂ型粘度計を用いて

、回転数６０ｒｐｍで、水性樹脂エマルジョンの粘度に応じたロータを選択して測定された値である。例えば、水性樹脂エマルジョン（α）の粘度が数ｍＰａ・ｓ～数百ｍＰａ・ｓ程度である場合は、ロータＮｏ．１を用いて測定する。粘度は、例えば、０．１～３００ｍＰａ・ｓであってもよく、１～１００ｍＰａ・ｓであってもよく、３～５０ｍＰａ・ｓであってもよく、５～２５ｍＰａ・ｓであってもよい。

[0092] ［共重合体（Ｘ）のガラス転移点］

共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、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算出される。共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇ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．．．，）のホモポリマーのガラス転移点Tg_iと、全単量体中の単量体ｉの質量分率X_i（ΣX_i（全単量体）＝１）とから、下記式（１０）によって算出される。式（１０）において、Ｔｇ及びTg_iは、いずれも絶対温度（Ｋ）の値で計算する。

$$1/Tg=\Sigma(X_i/Tg_i)\cdots(10)$$

[0093] Ｔｇ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。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。

[0094] 共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、－３０℃（２４３Ｋ）以上であることが好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる皮膜の強度が向上するためである。この観点から、共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは－１０℃（２６３Ｋ）以上であることがより好ましく、０℃（２７３Ｋ）以上であることがさらに好ましい。共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、５℃以上であってもよい。共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、１００℃（３７３Ｋ）以下であることが好ましく、８０℃（３５３Ｋ）以下であることがより好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の基

材への密着性が向上するためである。この観点から、共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、６０℃（３３３Ｋ）以下であることがさらに好ましく、５０℃（３２３Ｋ）以下であることが特に好ましい。このような範囲の場合、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の柔軟性を向上させることができるためである。共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、４０℃以下、３０℃以下、あるいは２０℃以下であってもよい。

[0095] ［水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ基の含有率］

水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ基の含有率は、水性樹脂エマルジョン（α）１ｇ中に含まれるエポキシ基のモル数の割合である。水性樹脂エマルジョン（α）１ｇあたりに含まれるエポキシ基の量N_1［ｍｏｌ／ｇ］の求め方は、後述する実施例において説明する通りである。

[0096] ［共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率］

本実施形態における水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるポリエポキシ化合物（Ｙ）には、エポキシ基が含まれる。共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率は、０．５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、１．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、４．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましく、６．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水性、防錆性、基材への密着力を高めることができるためである。

[0097] 共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率は、５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、３０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、２０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率は、１５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

[0098] ［水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率］

水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率は、０．５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、３．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、５．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の耐水性、防錆性、基材への密着力を高めることができるためである。水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率は、６．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であってもよい。

[0099] 水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率は、５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、３０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、２０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ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（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率は、１５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

[0100] 水性樹脂エマルジョン中（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率R_{EP}［ｍｏｌ／ｇ］は、次のように求められた値である。水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度をC_S［質量％］、水性樹脂エマルジョン（α）１ｇあたりに含まれるエポキシ基の量N_1［ｍｏｌ／ｇ］とすると、エポキシ基の含有率R_{EP}は、式（２０）のように表される。N_1の求め方は、実施例において後述する通りである。

$$R_{EP}[mol/g] = N_1 / (C_S / 100) \cdots (20)$$

[0101] ［水性樹脂エマルジョン（α）中のカルボキシ基の含有率］

水性樹脂エマルジョン（α）中のカルボキシ基の含有率は、水性樹脂エマルジョン（α）１ｇ中に含まれるカルボキシ基のモル数の割合である。水性樹脂エマルジョン（α）１ｇあたりに含まれるカルボキシ基のモル数の求め方は、後述する実施例において説明する通りである。

[0102] ［共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるカルボキシ基の含有率］

本実施形態においては、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれる共重合体（Ｘ）が、カルボキシ基を含んでいる。共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合

物（Ｙ）との合計量中におけるカルボキシ基の含有率は０．１０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、１．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。重合中及び重合後の水性樹脂エマルジョン（α）の保管の際に、共重合体（Ｘ）の凝集を抑制できるためである。

[0103] 共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるカルボキシ基の含有率は、１０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、５．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましい。３．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよいし、２．５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下、あるいは２．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

[0104] ［水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有率］

水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有率は、０．１０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．５０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、１．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。重合中及び重合後の水性樹脂エマルジョン（α）の保管の際に、共重合体（Ｘ）の凝集を抑制できるためである。

[0105] 水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有率は、１０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、５．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましい。３．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよいし、２．５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下、あるいは２．０×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。

[0106] ここで上記カルボキシ基とは、－ＣＯＯＨだけでなく、水素イオン以外の陽イオンと－ＣＯＯ$^{-}$とが結合した構造も含む。水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有量とは、下記の式で示すように、原料中のカルボキシ基の含有量から、原料中のカルボキシ基と反応する官能基の、重合前後での減少量を引いた値から求められる。前記原料とは、水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた成分のことを指す。また、カルボキシ基と反応する官能基とは、本実施形態においては、エポキシ基であり、ヒドロキ

シ基はカルボキシ基と反応する官能基とは考えない。

[0107] 以下、水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有率R_{CX}［ｍｏｌ／ｇ］の求め方を、詳しく説明する。原料（開始剤、溶媒、その他添加剤等も含む）中のカルボキシ基の総量をN_3［ｍｏｌ／ｇ］とし、原料（開始剤、溶媒、その他添加剤等も含む）中のエポキシ基の総量をN_2［ｍｏｌ／ｇ］とし、水性樹脂エマルジョン（α）１ｇあたりに含まれるエポキシ基の量をN_1［ｍｏｌ／ｇ］とする。水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分濃度を、C_S［質量％］とする。この時、カルボキシ基の含有率R_{CX}は、式（３０）のように表される。N_1及びN_2の求め方は、実施例において後述する。N_2は計算によって得ることができる。

$$R_{CX}［ｍｏｌ／ｇ］＝｛N_3－（N_2－N_1）｝／（C_S／１００）\cdots（３０）$$

[0108] ［１－２．硬化剤（β）］

硬化剤（β）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有するポリアミン（Ｆ）を含む。本実施形態において「ポリアミン（Ｆ）」とは、１分子中に２個以上のアミノ基を有する化合物である。活性水素を有するポリアミン（Ｆ）のアミノ基は、無置換のアミノ基（－NH_2（置換基なし）、または１つのみ置換基を有するアミノ基（－ＮＨＲ（Ｒは置換基である））であることが好ましい。

硬化剤（β）に含まれるエポキシ基に対する活性水素を有するポリアミン（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。

ポリアミン（Ｆ）としては、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。

[0109] 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。

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、これらの変性品等が挙げられる。

[0110] 硬化剤（β）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）；Ｇａｓｋａｍｉｎｅ３２８（三菱ガス化学株式会社）；Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ　Ｄ－２３０およびＪｅｆｆａｍｉｎｅ　ＥＤ－６００（ハンツマン・ジャパン株式会社）などが挙げられる。

[0111] 硬化剤（β）に含まれるポリアミン（Ｆ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が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より好ましく、０．５０当量以上であることがさらに好ましく、０．６０当量以上であることが特に好ましい。ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が０．１０当量以上であると、硬化後の水性樹脂組成物の架橋密度が増加して、水およびイオンの浸透がより抑制された塗膜となる。また、エポキシ基の反応率が高まることにより、金属材料への密着性が良好な塗膜となる。これらのことから、ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が０．１０当量以上である水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、長期間にわたり防錆性が発揮される。

[0112] 硬化剤（β）に含まれるポリアミン（Ｆ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が１．５当量以下であることが好ましく、１．３当量以下であることがより好ましく、１．２当量以下であることがさらに好ましい。エポキシ樹脂の過剰な硬化収縮が抑制され、塗膜の基材への密着性が向上するためである。

[0113] ［１－３．硬化促進剤（γ）］

硬化促進剤（γ）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（γ）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有さない第三級アミンを含む。本実施形態における第三級アミンは、$NR^{11}R^{22}R^{33}$（式中、$R^{11}R^{22}R^{33}$は、置換基であり、それぞれ異なっていてもよいし、２つ以上同じものが含まれていてもよい。$R^{11}R^{22}R^{33}$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。

[0114] 硬化促進剤（γ）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からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。硬化促進剤（γ）の求核性を高め、効率的に硬化反応を進めるためである。

[0115] 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－ｎ－プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｓｅｃ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミンなどが挙げられる。

[0116] 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－５－エン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エンなどが挙げられる。

[0117] 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。

[0118] 硬化促進剤（γ）は、第三級アミン（$NR^{11}R^{22}R^{33}$）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であってもよい。このような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。

[0119] これらの硬化促進剤（γ）の中でも特に、下記（ｉ）および／または（ｉｉ）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活性水素を有さず、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。

（ｉｉ）エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有さず、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。

[0120] （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（ＤＡＢＣＯ）が挙げられる。（ｉｉ）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（γ）は、１種または２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0121] 硬化促進剤（γ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、０．００７０ｍｏｌ以上であることが好ましく、０．０１０ｍｏｌ以上であることがより好ましく、０．０５ｍｏｌ以上であることがさらに好ましく、０．１０ｍｏｌ以上であることが特に好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜が、高い架橋密度、高い基材への密着性を有し、長期間にわたって防錆性を発揮するものとなるためである。

[0122] 硬化促進剤（γ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、１．５ｍｏｌ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、０．３８ｍｏｌ以下であることが特に好ましい。本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物が、金属材料に対する密着性の良好な塗膜となるためである。また、硬化促進剤（γ）の含有量が１．５ｍｏｌ以下であると、水性樹脂組成物の短時間でのゲル化を抑制できるとともに、防錆性の良好な硬化物が得られる。

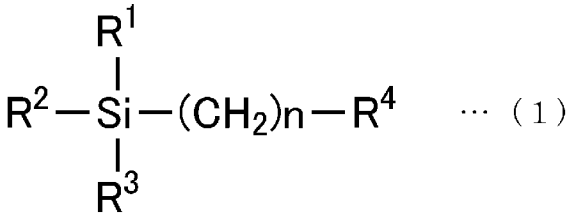
[0123] ［１－４．シランカップリング剤（δ）］

本実施形態において、シランカップリング剤（δ）とは、一分子中に、アルコキシ基が結合した珪素原子と、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、イソシアナト基等の有機物と反応性を有する官能基と、を含有する化合物を意味する。シランカップリング剤（δ

）は、珪素原子に１つ～３つのアルコキシ基が結合したアルコキシシリル基（Ｇ）と、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基からなる群より選択される少なくとも１つの官能基（Ｈ）とを有する化合物であることが好ましい。シランカップリング剤（δ）は、一分子中に、少なくとも1つのアルコキシシリル基（Ｇ）を有する化合物であり、一分子中に、複数のアルコキシシリル基（Ｇ）を有してもよい。シランカップリング剤（δ）は、一分子中に、前記アルコキシシリル基（Ｇ）を１つのみ有する化合物であることが好ましい。シランカップリング剤（δ）としては、水性樹脂組成物の配合安定性の観点から、官能基（Ｈ）としてエポキシ基を有するエポキシシランを用いることが好ましい。なお、本実施形態において、シランカップリング剤（δ）に該当し、かつ上記硬化剤（β）および／または上記硬化促進剤（γ）に該当する化合物は、シランカップリング剤（δ）とする。

[0124] シランカップリング剤(δ)は、下記一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0125] [化2]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルコキシ基または炭素数１～２０のアルキル基であり、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは炭素数１～２０のアルコキシ基である；ｎは、０～２０の整数である；Ｒ[4]はグリシドキシ基、無置換または１つのみ置換基を有するアミノ基、メルカプト基からなる群より選択されるいずれかの基である。）

[0126] 一般式（１）において、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアルコキシ基または炭素数１～２０のアルキル基である。炭素数１～２０のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、オクトキシ基等が挙げられる。炭素数１～２０のアルキル

基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

[0127] Ｒ[1]～Ｒ[3]が、炭素数１～２０のアルコキシ基である場合、アルコキシ基の有する炭素数は、１～８であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、特に１又は２であることが好ましい。アルコキシ基の炭素数が上記範囲であると、シランカップリング剤（δ）の有するアルコキシシリル基（Ｇ）中のアルコキシ基が、水性媒体（Ｚ）と加水分解反応することにより生じるアルコールが、十分に低分子量のものとなる。加水分解反応により生成したアルコールが塗膜中に残存すると、塗膜を膨潤させて、塗膜の防錆性を低下させる原因となる場合がある。しかし、加水分解反応により生成したアルコールが、低分子量である場合、水性樹脂組成物を塗布し、乾燥させることにより容易に揮発する。このため、加水分解反応により生成したアルコールが、塗膜中に残存することがなく、防錆性に優れた塗膜が得られる水性樹脂組成物となる。

[0128] Ｒ[1]～Ｒ[3]が、炭素数１～２０のアルキル基である場合、入手が容易であるため、アルキル基の有する炭素数は、１～８であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、特に１又は２であることが好ましい。

[0129] 一般式（１）で表される化合物は、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは炭素数１～２０のアルコキシ基であり、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち２つまたは３つが炭素数１～２０のアルコキシ基である（言い換えると、ジアルコキシシランまたはトリアルコキシシランである）ことが好ましく、Ｒ[1]～Ｒ[3]の全てが炭素数１～２０のアルコキシ基であることがより好ましい。Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち２つまたは３つが炭素数１～２０のアルコキシ基である場合、２つまたは３つのアルコキシ基は、全て同じであってもよいし、それぞれ異なっていてもよく、入手が容易であるため、全て同じであることが好ましい。

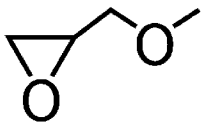
[0130] 一般式（１）において、ｎは０～２０の整数を示し、入手が容易であるた

め、１～１０の整数であることが好ましく、１～５の整数であることがより好ましく、２～４の整数であることがさらに好ましい。

[0131] 一般式（１）において、R^4は下記式（２）で示されるグリシドキシ基、無置換または１つのみ置換基を有するアミノ基、メルカプト基（－ＳＨ）からなる群より選択されるいずれかの基であり、グリシドキシ基、または無置換または１つのみ置換基を有するアミノ基であることが好ましく、水性樹脂組成物の長期防錆性及び配合安定性を両立する観点から、グリシドキシ基であることがより好ましい。

R^4がアミノ基である場合、無置換のアミノ基（$-NH_2$）であることが好ましい。R^4が１つのみ置換基を有するアミノ基である場合の置換基としては、炭素数１～３のアルキル基が挙げられる。

[0132] [化3]



…（２）

[0133] シランカップリング剤（δ）が、エポキシ基を有するエポキシシランである場合、具体的には、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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を用いることができる。

[0134] シランカップリング剤（δ）が、アミノ基を有するアミノシランである場合、具体的には、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等を用いることができる。

[0135] シランカップリング剤（δ）が、メルカプト基を有するメルカプトシランである場合、具体的には、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いることができる。

[0136] シランカップリング剤（δ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）における共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、０．０３質量部以上であり、０．１２質量部以上であることが好ましく、０．２５質量部以上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。シランカップリング剤（δ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）における共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、２５質量部以下であり、１２．５質量部以下であることが好ましく、６．５質量部以下であることがより好ましく、２．５質量部以下であることがさらに好ましく、２．０質量部以下であることが特に好ましく、１．８質量部以下であることが最も好ましい。長期防錆性の低下を抑制できるためである。また、シランカップリング剤（δ）の含有量が２．０質量部以下であると、水性樹脂組成物の配合安定性が向上する。

[0137] 本実施形態の水性樹脂組成物は、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）とを含む。このため、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、防錆性を長期間発揮する。これは、以下の（１）と（２）との相乗効果により、塗膜と金属材料などからなる被塗装面との密着性が良好となり、塗膜の面方向への水分の拡散が抑制されることによるものと推定される。

（１）水性樹脂組成物中に含まれるシランカップリング剤（δ）の有するアルコキシシリル基（Ｇ）は、水性媒体（Ｚ）と反応して加水分解し、シラノール基を生成する。生成したシラノール基の有する水酸基は、脱水縮合反応することにより互いに結合し、一部が金属材料などからなる被塗装面と相互作用により結合する。

[0138] （２）被塗装面に塗布された水性樹脂組成物中において、シランカップリング剤（δ）に由来するシラノール基の有する水酸基は、水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ化合物（Ｙ）および硬化剤（β）中のポリアミン（Ｆ

）とも化学結合する。しかし、シラノール基は、水性樹脂エマルジョン（α）中の共重合体（Ｘ）に含まれる（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位とは化学結合しない。このため、水性樹脂組成物中のエポキシ化合物（Ｙ）およびポリアミン（Ｆ）は、被塗装面との相互作用により結合するシラノール基によって、被塗装面の表面近傍に配向される。その結果、水性樹脂組成物中におけるエポキシ化合物（Ｙ）およびポリアミン（Ｆ）の濃度分布が、不均一となり、被塗装面と相互作用するエポキシ化合物（Ｙ）およびポリアミン（Ｆ）の割合が多くなり、エポキシ化合物（Ｙ）およびポリアミン（Ｆ）と、被塗装面との相互作用が促進される。

[0139] ［１－５．その他の成分］

本実施形態にかかる水性樹脂組成物は、顔料を含んでもよい。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。顔料として、１種類の化合物のみ含んでもよいし、２種類以上の化合物を含んでもよい。顔料は、水性樹脂組成物中に０．１～５０質量％含まれることが好ましく、１～４０質量％含まれることがより好ましい。塗膜の隠蔽性が向上するためである。

[0140] 水性樹脂組成物は、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（シランカップリング剤（δ）を除く）、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）等の添加剤を含んでもよい。

本実施形態にかかる水性樹脂組成物は、親水性溶媒などの有機溶剤を含んでもよいが、含まなくてもよい。親水性溶媒以外の有機溶剤は含んでも良いが、含まないことは好ましい。

[0141] ＜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、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤

（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）と必要に応じて含有されるその他の成分とを混合する方法により製造できる。本実施形態の水性樹脂組成物に含まれる各成分を混合する方法としては、公知の方法を用いることができる。

[0142] 本実施形態の水性樹脂組成物は、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）とを含む。このため、防錆性を長期間発揮する塗膜を形成できる。

[0143] ＜塗膜＞

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。

本実施形態の塗膜は、多層構造を有する塗膜のうちの一層であってもよい。すなわち、本実施形態の塗膜は、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塗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塗膜と、積層して設けられていてもよい。本実施形態の塗膜が、多層構造を有する塗膜のうちの一層である場合、多層構造を有する塗膜のうち、被塗装面と接する層であることが好ましい。

[0144] ＜塗膜の製造方法＞

次に、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜の製造方法について、詳細に説明する。

本実施形態の塗膜の製造方法では、まず、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）と、必要に応じて含有されるその他の成分とを混合する。このことにより、本実施形態の水性樹脂組成物を調製する（混合工程）。次に、混合工程により得られた水性樹脂組成物を、被塗装面に塗布する（塗布工程）。

[0145] 混合工程では、水性樹脂エマルジョン（α）と硬化剤（β）と硬化促進剤（γ）とシランカップリング剤（δ）と、必要に応じて含有されるその他の成分とを、公知の方法により混合し、攪拌する。このことにより、各成分が分散された水性樹脂組成物が得られる。 混合工程における攪拌は、例えば、ロボミクス（プライミクス株式会社製）などにより行うことができる。本

実施形態の水性樹脂組成物に含まれる各成分を十分に分散させるため、混合工程における攪拌時間は５分間以上とすることが好ましい。また、水性樹脂組成物に含まれる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。

[0146] 塗布工程では、水性樹脂組成物を被塗物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、例えば、鉄などの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。

水性樹脂組成物を塗布する方法としては、公知の方法を用いることができる。塗布方法として、例えば、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。また、塗布工程が完了する前に、水性樹脂組成物に含まれる樹脂成分が硬化することを抑制するために、塗布工程は、混合工程の終了後１時間以内に完了することが好ましく、３０分以内に完了することがより好ましい。

[0147] 本実施形態の塗膜の製造方法では、塗布工程の後、被塗装面に塗布することにより得られた塗膜を硬化させる硬化工程を行うことが好ましい。

硬化工程では、水性樹脂組成物が塗布された被塗物の被塗装面を、乾燥し、養生することにより、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、養生する雰囲気の温度によって異なる。例えば、常温（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。

[0148] 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。このため、本実施形態の塗膜は、防錆性を長期間発揮する。

また、本実施形態の塗膜の製造方法では、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）とを混合することにより水性樹脂組成物を調製し、これを被塗装面に塗布する。したがって、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塗膜を形成できる。

[0149] 本実施形態の塗膜は、防錆性を長期間発揮するため、特に、鉄塔、橋梁、

船舶、港湾施設等の屋外で使用される金属製品の表面に形成される塗膜として好適である。

より詳細には、屋外で使用される金属製品は、厳しい腐食環境で使用されることが想定される。また、通常、屋外で使用される金属製品の表面には、多層構造を有する塗膜が形成されている。多層構造の塗膜は、優れた防錆性を発揮するが、塗り替えに手間がかかるため、頻繁に塗り替えを行うことが難しい。

屋外で使用される金属製品の表面に本実施形態の塗膜が形成されている場合、塗膜の防錆性が長期間発揮されるため、厳しい腐食環境で使用しても、塗り替えの頻度を低くできる。

[0150] ＜金属の保護方法＞

本実施形態の金属の保護方法は、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、塗膜として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。

上記のように、本実施形態の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、防錆性を長期間発揮する。このため、金属の保護方法、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。

[0151] ＜水性樹脂組成物セット＞

次に、本実施形態の水性樹脂組成物セットについて、詳細に説明する。

本実施形態の水性樹脂組成物は、水性樹脂組成物の構成成分を複数の溶液に分けてなる水性樹脂組成物セットとして保存してもよい。本実施形態の水性樹脂組成物セットは、例えば、本実施形態の水性樹脂組成物の構成成分を、第１液と第２液の２つに分けて保存されるものであってもよい。このような本実施形態の水性樹脂組成物セットとしては、例えば、以下に示す第１の形態（以下、「第１セット」ともいう）および第２の形態（以下、「第２セット」ともいう）が挙げられる。

[0152] ［第１セット］

第１セットは、第１液が、水性樹脂エマルジョン（α）と、シランカップ

リング剤（δ）とを含み、第２液が、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）とを含む。第１セットは、保存中に、水性樹脂エマルジョン（α）と硬化剤（β）とが反応して硬化することがないため、保存安定性に優れる。第１セットにおいては、シランカップリング剤（δ）として、エポキシ基を有するエポキシシランを用いることが好ましく、アミノ基を有するアミノシランおよび／またはメルカプト基を有するメルカプトシランを含まないことが好ましい。保存中に、水性樹脂エマルジョン（α）と、シランカップリング剤（δ）とが反応して硬化することがなく、第１セットにおける第１液の保存安定性がより良好となるためである。

[0153] ［第２セット］

第２セットは、第１液が、水性樹脂エマルジョン（α）を含み、第２液が、硬化剤（β）と、硬化促進剤（γ）と、シランカップリング剤（δ）とを含む。第２セットは、保存中に、水性樹脂エマルジョン（α）と、硬化剤（β）および／またはシランカップリング剤（δ）とが反応して硬化することがないため、保存安定性に優れる。第２セットにおいては、シランカップリング剤（δ）として、アミノ基を有するアミノシランおよび／またはメルカプト基を有するメルカプトシランを用いることが好ましく、エポキシ基を有するエポキシシランを含まないことが好ましい。保存中に、硬化剤（β）と、シランカップリング剤（δ）とが反応することがなく、第２セットにおける第２液の保存安定性がより良好となるためである。

[0154] 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する（混合工程）。その後、上述した塗膜の製造方法と同様にして、水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する（塗布工程）。

本実施形態の水性樹脂組成物セットを用いることにより、本実施形態の水性樹脂組成物を用いた場合と同様に、防錆性を長期間発揮する塗膜を形成できる。

[0155] ＜分散液＞

次に、本実施形態の分散液について、詳細に説明する。

本実施形態の分散液は、上述した本実施形態の水性樹脂組成物の調製に用いられる。本実施形態の分散液は、上述した本実施形態の水性樹脂組成物に含まれる水性樹脂エマルジョン（α）を含む。すなわち、本実施形態の分散液は、本実施形態の水性樹脂組成物および本実施形態の水性樹脂組成物セットの原料の一部であり、本実施形態の水性樹脂組成物および水性樹脂組成物セットを製造する際に、水性樹脂エマルジョン（α）として用いることができる。

[0156] ＜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る。本発明の水性樹脂組成物は、特に、鉄塔、橋梁、船舶、港湾施設等の屋外で使用される金属製品の表面に塗布される防食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、鉄塔、橋梁、船舶、港湾施設等の屋外で使用される金属製品、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、海上コンテナ、航空機などが挙げられる。

実施例

[0157] 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。

[0158] ＜１．水性樹脂エマルジョン（α）の合成＞

（水性樹脂エマルジョン（α－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）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、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、１．５時間熟成した。その後、冷却し、塩基性物質として２５質量％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（α－１）を得た。

[0159] 水性樹脂エマルジョン（α－１）の合成に用いた各材料の使用量（質量部）を、表１に示す。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（α－１）中に含まれるイオン交換水の含有量を示す。また、表１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。

[0160]

[表1]

水性樹脂エマルジョン(α)			α-1	α-2	α-3	α-4	α'-5
共重合体(X)の含有率[質量部]()内の数値は(X)と(Y)との合計量(100%)に対する割合(質量%)	(メタ)アクリル酸エステル(A)	メチルメタクリレート	190 (48.1)	157 (39.7)	190 (48.1)	79 (20.0)	122 (30.9)
		2-エチルヘキシルアクリレート	141 (35.7)	116 (29.4)	141 (35.7)	116 (29.4)	91 (20.3)
	エチレン性不飽和カルボン酸(B)	メタクリル酸	5 (1.3)	4 (1.0)	5 (1.3)	4 (1.0)	4 (1.0)
	エチレン性不飽和芳香族化合物(C)	スチレン				78 (19.7)	
ポリエポキシ化合物(Y)の含有率[質量部]()内の数値は(X)と(Y)との合計量(100%)に対する割合(質量%)		水添ビスフェノールA型エポキシ	59 (14.9)	118 (29.9)		118 (29.9)	
		ビスフェノールA型エポキシ			59 (14.9)		177 (44.8)
水性媒体(Z)[質量部]		イオン交換水	576	576	576	576	576
乳化剤[質量部]		ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化剤[質量部]		過硫酸カリウム	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
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

[0161] 表１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（エポキシ当量２１５ｇ／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（エポキシ当量１９０ｇ／ｍｏｌ；三菱ケミカル株式会社製；ＪＥＲ８２８）

[0162] （水性樹脂エマルジョン（α－２）～（α－４）（α’－５））

表１に示す各材料を表１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（α－１）と同様にして、水性樹脂エマルジョン（α－２）～（α－４）（α’－５）を合成した。なお、水性樹脂エマルジョン（α－２）～（α－４）（α’－５）においても、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（α－１）と同様に、合成された水性樹脂エマルジョン（α－２）～（α－４）（α’－５）中に含ま

れるイオン交換水の含有量を示す。

[0163] ＜２．水性樹脂エマルジョン（α）の評価＞

水性樹脂エマルジョン（α－１）～（α－４）（α’－５）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２に示す。なお、ポリエポキシ化合物（Ｙ）の含有率が過剰である水性樹脂エマルジョン（α’－５）については、合成中に凝集したため、評価していない。

以下の説明において、水性樹脂エマルジョン（α－１）～（α－４）（α’－５）を総称する場合、水性樹脂エマルジョン（α）と記載する場合がある。

[0164] ＜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（α）を１ｇ秤量し、大気圧の乾燥器内で、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（α）の質量に対する、乾燥後の質量の割合（質量％）を求めた。

[0165] ＜２－２．エポキシ基の残存率＞

水性樹脂エマルジョン（α）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（α）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（α）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。

[0166] 合成後の水性樹脂エマルジョン（α）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（α）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（α）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。

[0167] （ｉ）空測定（酸性成分量の確認）

水性樹脂エマルジョン（α）をW_1［ｇ］（本実施例では５ｇ）の量で、１００ｍＬ三角フラスコに量り取り、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２５ｇを加えてマグネチックスターラーで撹拌し、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０．１５ｍＬ加えた。０．１Ｍ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_{KOH1}［ｍＬ］とする。

[0168] （ｉｉ）本測定

水性樹脂エマルジョン（α）をW_2［ｇ］（本実施例では５ｇ）の量で、１００ｍＬ三角フラスコに量り取り、ＴＨＦ２５ｇを加えてマグネチックスターラーで撹拌し溶解させた。これに０．２Ｍの塩化水素／ジオキサン溶液を加え、１時間撹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_{HCl}［ｍＬ］（本実施例では２５ｍＬ）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０．１５ｍＬ加えた。０．１Ｍ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_{KOH2}［ｍＬ］とする。

[0169] （ｉ）及び（ｉｉ）で得られた各々の数値から、水性樹脂エマルジョン（α）１ｇあたりのエポキシ基の量N_1［ｍｏｌ／ｇ］を、以下の式（４０）によって算出した。

$$N_1=(0.2\times V_{HCl}/1000-0.1\times V_{KOH2}/1000)/W_2+(0.1\times V_{KOH1}/1000)/W_1 \quad \cdots(40)$$

[0170] 水性樹脂エマルジョン（α）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，・・・）と、エポキシ当量ＥＰ$_i$［ｇ／ｍｏｌ］とから、以下の式（５０）によって求められる。ここで水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた成分とは、表１に水性樹脂エマルジョン（α）の原料として記載されているすべての成分を意味する。

$$N_2 = \Sigma (m_i / EP_i) / \Sigma m_i \cdots (50)$$

[0171] 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（α）のエポキシ基の残存率は、$100 \times N_1 / N_2$［ｍｏｌ％］で表される。

[0172] ＜２－３．不揮発分中のエポキシ基の含有率、成分（Ｘ）＋（Ｙ）中のエポキシ基の含有率＞

上記の方法で求めた、不揮発分濃度Ｃ$_S$［質量％］、水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ基含有量N_1から、水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のエポキシ基の含有率R_{EP}［ｍｏｌ／ｇ］を、上記で説明した式（２０）に基づいて求めた。

$$R_{EP}\text{［mol／g］} = N_1 / (C_S / 100) \cdots (20)$$

[0173] また、上記の方法で求めた水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ基含有量N_1と、水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた全成分（原料）の合計質量α［ｇ］、共重合体（Ｘ）に用いた原料の質量Ｘ［ｇ］、ポリエポキシ化合物（Ｙ）に用いた原料の質量Ｙ［ｇ］を用い、以下の式に基づいて成分（Ｘ）＋（Ｙ）中のエポキシ基の含有率R_{EP}［ｍｏｌ／ｇ］を算出した。

（Ｘ）＋（Ｙ）中の$R_{EP} = N_1 / \{(X+Y) / \alpha\}$

[0174] ＜２－４．不揮発分中のカルボキシ基の含有率、成分（Ｘ）＋（Ｙ）中のカルボキシ基の含有率＞

水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた成分（原料）に含まれるカルボキシ基の総量N_3［ｍｏｌ／ｇ］は、各成分の質量ｍ$_i$［質量部］（ｉ＝１，２，３，・・・）と、カルボキシ当量ＣＸ$_i$［ｇ／ｍｏｌ］とから、以下の式（６０）によって求められる。ここで水性樹脂エマルジョン（α）の合成

に用いた成分とは、表１に水性樹脂エマルジョン（α）の原料として記載されているすべての成分を意味する。

$N_3 = \Sigma (m_i / CX_i) / \Sigma m_i$ …（６０）

ここで求めたN_3から、水性樹脂エマルジョン（α）の不揮発分中のカルボキシ基の含有率R_{CX}［ｍｏｌ／ｇ］を、上記で説明した式（３０）に基づいて求めた。

R_{CX}［ｍｏｌ／ｇ］＝｛N_3－（N_2－N_1）｝／（C_S／１００）…（３０）

[0175] また、上記の方法で求めた水性樹脂エマルジョン（α）中のエポキシ基含有量N_1、原料中のエポキシ基の総量N_2、水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた成分（原料）に含まれるカルボキシ基の総量N_3と、水性樹脂エマルジョン（α）の合成に用いた全成分（原料）の合計質量α［ｇ］、共重合体（Ｘ）に用いた原料の質量Ｘ［ｇ］、ポリエポキシ化合物（Ｙ）に用いた原料の質量Ｙ［ｇ］を用いて、以下の式に基づいて成分（Ｘ）＋（Ｙ）中のカルボキシ基の含有率R_{CX}［ｍｏｌ／ｇ］を算出した。

（Ｘ）＋（Ｙ）中のR_{CX}＝｛N_3－（N_2－N_1）｝／｛（Ｘ＋Ｙ）／α｝

[0176] ＜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、２３℃におけるｐＨを測定した。

[0177] ＜２－６．粘度＞

水性樹脂エマルジョン（α）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

[0178] ＜２－７．ガラス転移点＞

共重合体（Ｘ）のガラス転移点Ｔｇは、上記で説明した式（１０）によって算出した値である。

$$1/Tg=\Sigma(X_i/Tg_i)\cdots(10)$$

[0179] ＜２－８．分散性＞

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

〇（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。

[0180] ＜２－９．高温安定性＞

次の通り水性樹脂エマルジョン（α）の高温安定性を評価した。まず、７０ｍｌのガラス瓶に水性樹脂エマルジョン（α）を投入して密栓し、６０℃で７日間静置した。その後、ガラス瓶中の水性樹脂エマルジョン（α）の状態を目視にて観察し、下記の基準により評価した。

〇（可）：凝集、増粘、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、増粘、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。

[0181]

[表2]

水性樹脂エマルジョン(α)	α-1	α-2	α-3	α-4	α'-5
エポキシ基の残存率 [mol%]	100	100	100	100	—
水性樹脂エマルジョン(α)中のエポキシ基含有率 [×10^{-4}mol/g]	2.8	5.6	3.2	5.6	8.5
不揮発分中のエポキシ基の含有率 [×10^{-4}mol/g]	7.0	14	8.0	14.0	20.6
不揮発分中のカルボキシ基の含有率 [×10^{-4}mol/g]	1.5	1.2	1.5	1.2	1.2
成分(X)+(Y)中のエポキシ基の含有率 [×10^{-4}mol/g]	6.9	14	7.9	14.0	21.0
成分(X)+(Y)中のカルボキシ基の含有率 [×10^{-4}mol/g]	1.5	1.2	1.5	1.2	1.2
pH	8.2	8.3	8.2	8.2	—
不揮発分濃度[質量%]	39.8	39.7	39.8	39.7	—
粘度[mPa·s]	10	12	10	20	—
ガラス転移点[℃]	5	5	5	5	—
分散性	○	○	○	○	×
高温安定性	○	○	○	○	—

[0182] ＜２－１０．評価結果＞

表２に示すように、水性樹脂エマルジョン（α－１）～（α－４）は、いずれも分散性および高温安定性が良好であった。これに対し、ポリエポキシ化合物（Ｙ）の含有率が過剰である水性樹脂エマルジョン（α'－５）は、分散性が不十分であった。

これらのことから、共重合体（Ｘ）に用いた原料（モノマー）とポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）の含有率が２０～９８質量％であり、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）の含有率が０．１～１０質量％であり、ポリエポキシ化合物（Ｙ）の含有率が１～４０質量％である水性樹脂エマルジョン（α）は、分散性および高温安定性に優れることが分かった。

[0183] ＜３．実施例１～１７及び比較例１～４（水性樹脂組成物の作製）＞

表３～表５に示される水性樹脂エマルジョン（α）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３～表５に示される硬化剤（β）と硬化促進剤（γ）とシランカップリング剤（δ）とを、表３～表５に示される量（質量部）で添加して１０分間撹拌し、実施例１～１７及び比較例１～４の水性樹脂組成物を作製した。

[0184] 表３～表５において、各硬化剤（β）における「エポキシ基に対する活性水素当量」は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対する、硬化剤（β）に含まれる活性水素を有するポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素の当量を示す数値である。 硬化促進剤（γ）における「エポキシ基に対するｍｏｌ数」は、水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対する、硬化促進剤（γ）のｍｏｌ数を示す数値である。

[0185] 表３～表５に示す、硬化剤（β）（ポリアミン（Ｆ））としては、ＥＨ－８０５１（商品名；アデカハードナーＥＨ－８０５１、株式会社ＡＤＥＫＡ社製）を用いた。

アデカハードナーＥＨ－８０５１に含まれるエポキシ基に対する反応性を有する活性水素の当量は、１８０ｇ／ｍｏｌである。

表３～表５に示す、シランカップリング剤（δ）としては、エポキシシラン（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、一般式（１）においてR^1～R^3が全てメトキシ基、R^4がグリシドキシ基、ｎ＝３の化合物）（商品名；ＫＢＭ－４０３、信越シリコーン株式会社製）または、アミノシラン（３－アミノプロピルトリエトキシシラン、一般式（１）においてR^1～R^3が全てエトキシ基、R^4が無置換のアミノ基（－NH_2）、ｎ＝３の化合物）（商品名；ＫＢＥ－９０３、信越シリコーン株式会社製）を用いた。

表３～表５に示す、シランカップリング剤（δ）の含有量は、水性樹脂エマルジョン（α）の共重合体（Ｘ）とポリエポキシ化合物（Ｙ）の合計１００質量部に対しての含有量（質量部）である。

[0186]

[表3]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
水性樹脂エマルジョン(α)			α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1
[質量部]			100	100	100	100	100	100	100
イオン交換水[質量部]			60	60	60	60	60	60	60
硬化剤(β)	EH-8051[質量部]		1.57	1.08	1.08	1.57	1.08	1.08	1.57
	エポキシ基に対する活性水素当量		0.3	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.3
硬化促進剤(γ)	イミダゾール[質量部]		0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	エポキシ基に対するmol数		0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
シランカップリング剤(δ)	エポキシシラン[質量部]		0.25	0.25	1.49	2.48			
	アミノシラン[質量部]						0.22	1.39	2.33
防錆性	48時間後	膨れ[面積%]	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	2.0
		膨れの大きさ[mm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	480時間後	膨れ[面積%]	30	20	20	30	25	25	30
		膨れの大きさ[mm]	2	2	1.5	2	2	2	2
湿熱後密着			0/100	0/100	0/100	0/100	100/100	100/100	100/100
配合安定性			>24h	>24h	>24h	22h	21h	20h	6h

[0187]

[表4]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
水性樹脂エマルジョン(α)		α-2	α-2	α-2	α-2	α-2	α-2	α-2	α-3	α-3	α-4
[質量部]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イオン交換水[質量部]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
硬化剤(β)	EH-8051[質量部]	2.16	2.16	2.16	3.13	2.16	2.16	3.13	2.16	2.16	2.16
	エポキシ基に対する活性水素当量	0.7	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7
硬化促進剤(γ)	イミダゾール[質量部]	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	エポキシ基に対するmol数	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
シランカップリング剤(δ)	エポキシシラン[質量部]	0.25	1.49	2.48	7.43				1.49		1.49
	アミノシラン[質量部]					0.22	1.39	2.33		1.39	
防錆性	48時間後 膨れ[面積%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	48時間後 膨れの大きさ[mm]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2
	480時間後 膨れ[面積%]	15	10	10	10	20	15	10	20	25	10
	480時間後 膨れの大きさ[mm]	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	2	2	1
湿熱後密着		0/100	0/100	0/100	0/100	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100	0/100
配合安定性		>24h	>24h	22h	20h	18h	17h	4h	>24h	17h	>24h

[0188]

[表5]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水性樹脂エマルジョン(α)			α-1	α-2	α-3	α-4
[質量部]			100	100	100	100
イオン交換水[質量部]			60	60	60	60
硬化剤(β)	EH-8051[質量部]		1.57	3.13	1.06	3.13
	エポキシ基に対する活性水素当量		0.3	0.3	0.3	0.3
硬化促進剤(γ)	イミダゾール[質量部]		0.23	0.23	0.23	0.23
	エポキシ基に対するmol数		0.12	0.12	0.12	0.12
シランカップリング剤(δ)	エポキシシシラン[質量部]					
	アミノシラン[質量部]					
防錆性	48時間後	膨れ[面積%]	5.0	2.4	5.0	3.0
		膨れの大きさ[mm]	0.6	0.6	0.7	0.6
	480時間後	膨れ[面積%]	70	50	60	60
		膨れの大きさ[mm]	4	2	4	4
湿熱後密着性			0/100	0/100	0/100	0/100
配合安定性			>24h	>24h	>24h	>24

[0189] ＜４．塗膜の評価＞

実施例１～１７及び比較例１～４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、以下の項目について評価した。その結果を表３～表５に示す。実施例１～１７及び比較例１～４の塗膜は、水性樹脂組成物を調製してから１時間以内に、水性樹脂組成物を被塗装面に塗布（混合工程の終了後１時間以内に塗布完了）する方法により形成した。

[0190] ＜４－１．防錆性＞

水性樹脂組成物を、冷間圧延鋼板（厚さ８００μｍ）（以下、「基材」とする）に刷毛を用いて、目付量が５０ｇ／ｍ^{2}となるように塗布した。塗布後の基材を、６０℃の恒温槽内で１０分間乾燥させたのち、２３℃で１日間養

生することにより、基材表面に塗膜を形成した。このことにより、表面に塗膜を有する縦７０ｍｍ、横１５０ｍｍの矩形の試験片を形成した。試験領域は、試験片の塗膜における縦４５ｍｍ、横１２５ｍｍの矩形の領域とした。試験片の塗膜の厚さは約１００μｍであった。

試験領域を形成している長方形の対角線をなすように、２本の交差する直線からなる（すなわちＸ字状の）切れ込みを塗膜に形成した。切れ込みは、カッターナイフを用いて、塗膜上から基材まで達するように形成した。切れ込みが形成された試験片に対して、ＪＩＳ　Ｚ－２３７１（２０００）に基づいて中性塩水噴霧試験（４．２．１項）を行った。

[0191] 中性塩水噴霧試験４８時間後の試験片と、４８０時間後の試験片について、それぞれ以下に示す方法により、試験領域中の塗膜の膨れの占める面積［面積%］および膨れの大きさ［ｍｍ］を測定し、防錆性を評価した。

すなわち、試験片の外観を目視で観察するとともに指触により評価して、保管によって塗膜表面に膨れが生じた領域の有無を調べた。その結果、膨れが生じた領域は、いずれも平面形状が略円形であった。このため、膨れが生じた各領域について、平面形状が真円であるとみなして、膨れが生じた領域の輪郭線間をつなぐ最大直線距離を定規で測定し、その結果を直径とした。

そして、膨れが生じた各領域の直径を用いて、試験領域内における膨れが生じた領域の合計面積を算出し、試験領域の面積に対する膨れが生じた面積[%]の割合（試験領域中の塗膜の膨れの占める面積）を求めた。また、膨れが生じた各領域の直径のうち、各試験片における最大直径を、膨れの大きさとした。

[0192] ＜４－２．金属材料に対する塗膜の湿熱密着性＞

４－１．防錆性と同様にして試験片を形成した。試験領域は、試験片の塗膜における縦４５ｍｍ、横１２５ｍｍの矩形の領域とした。試験片の塗膜の厚さは約１００μｍであった。

このように作製した試験片を、温度４０℃、相対湿度（ＲＨ）９８%の恒温槽中で３日間保管した。その後、ＪＩＳ　Ｋ－５４００（１９９０）「８

．５．２項　碁盤目テープ法」に準じ、試験片の試験領域に形成されている塗膜を貫通するように、カッターで１ｍｍ間隔の碁盤目の切れ込み（１００マス）を入れ、セロテープ（登録商標）を貼合した。貼合してから１時間後に、セロテープ(登録商標)を剥離して、塗膜が鋼板から剥離せずに残ったマスの数を数えた。そして、剥離せずに残ったマスの数により、金属材料に対する塗膜の湿熱密着性を評価した。

[0193] ＜４－３．水性樹脂組成物の配合安定性＞

調製した直後の水性樹脂組成物７０ｇを１００ｍＬのガラス瓶中に密閉し、２３℃で静置した。１時間毎にガラス瓶を開けて、スパチュラを差し込むことにより、水性樹脂組成物中の流動性を確認した。そして、水性樹脂組成物がゲル化し、流動性が失われるまでの時間を計測した。その結果により水性樹脂組成物の配合安定性を評価した。

[0194] 水性樹脂組成物の配合安定性の評価において、流動性が失われた状態とは、水性樹脂組成物を目視にて観察し、一部又は全部がゲル化（固化）している状態である、または、ゲル化は見られないが高粘度化したことによりスプレー塗装できない状態であることを意味する。スプレー塗装できない状態とは、重力式スプレーガン（アネスト岩田株式会社製、商品名；ＷＩＤＥＲ１－１０Ｅ１Ｇ、ノズル口径；直径１．０ｍｍ）をコンプレッサーに接続し、吹付空気圧０．３ＭＰａ、空気使用量７５Ｌ／ｍｉｎの条件で、水性樹脂組成物をエアスプレー塗装した場合に、水性樹脂組成物が霧化されない状態であることを意味する。

[0195] ＜４－４．評価結果＞

表３または表４に示すように、水性樹脂エマルジョン（α－１）～（α－４）と、シランカップリング剤（δ）とを含む実施例１～１７の樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、いずれも４８０時間後の試験片における膨れの占める面積が３０％以下であり長期防錆性が良好であった。

また、シランカップリング剤（δ）としてエポキシシランを含む実施例１～４、８～１１、１５の樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、いずれも配合

安定性が良好であった。

[0196] 表５に示すように、比較例１～４の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、いずれも４８０時間後の試験片における膨れの占める面積が５０％以上であった。したがって、比較例１～４の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜は、いずれも実施例１～１７の水性樹脂組成物の硬化物からなる塗膜と比較して、長期防錆性が劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0197] 本発明によれば、防錆性を長期間発揮する塗膜を形成できる水性樹脂組成物および水性樹脂組成物セットを提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 水性樹脂エマルジョン（α）と、

硬化剤（β）と、

硬化促進剤（γ）と、

シランカップリング剤（δ）と、を含み、

前記水性樹脂エマルジョン（α）は、共重合体（Ｘ）と、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するポリエポキシ化合物（Ｙ）と、水性媒体（Ｚ）と、を含み、

前記共重合体（Ｘ）は、（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位と、エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位と、を含み、

前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位は、アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位を含み、　前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）の含有率は、１質量％以上４０質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位の含有率は、２０質量％以上９８質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位の含有率は、０．１質量％以上１０質量％以下であり、

前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量に対する、前記アルコール由来の部分の炭素原子数が２以下である（メタ）アクリル酸エステル（Ａ１）由来の構造単位の含有率は、１５質量％以上９８質量％以下であり、

前記硬化剤（β）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有するポリアミン（Ｆ）を含み、

前記硬化促進剤（γ）は、エポキシ基に対する反応性を有する活性水素を有さない第三級アミンを含み、

前記シランカップリング剤（δ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）における前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、０．０３質量部以上２５質量部以下である水性樹脂組成物。

[請求項2] 前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルである、請求項１に記載の水性樹脂組成物。

[請求項3] 前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）は、α，β－不飽和モノカルボン酸、α，β－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より選択される少なくとも１種を含む、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、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテル、ジグリシジルエステル、トリグリシジルエステル、及びテトラグリシジルエステルからなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項5] 前記共重合体（Ｘ）は、前記（メタ）アクリル酸エステル（Ａ）由来の構造単位及び前記エチレン性不飽和カルボン酸（Ｂ）由来の構造単位からなる、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項6] 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エチレン性不飽和芳香族化合物（Ｃ）由来の構造単位を含む、請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項7] 前記硬化剤（β）に含まれる前記ポリアミン（Ｆ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、前記ポリアミン（Ｆ）に含まれる活性水素が０．１０当量以上１．

５０当量以下である、請求項１～請求項６のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項8] 前記硬化促進剤（γ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）に含まれるエポキシ基１当量に対して、０．００７０ｍｏｌ以上１．５ｍｏｌ以下である、請求項１～請求項７のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

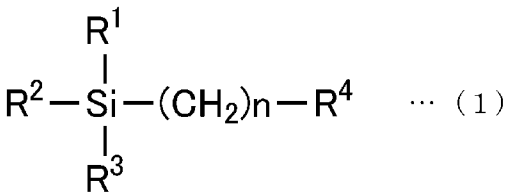
[請求項9] 前記シランカップリング剤（δ）の含有量は、前記水性樹脂エマルジョン（α）における前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計１００質量部に対して、２．０質量部以下である、請求項１～請求項８のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項10] 前記硬化促進剤(γ)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からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項１～請求項９のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項11] 前記シランカップリング剤（δ）は、珪素原子に１つ～３つのアルコキシ基が結合したアルコキシシリル基（Ｇ）と、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基からなる群より選択される少なくとも１つの官能基（Ｈ）とを有する化合物である、請求項１～請求項１０のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項12] 前記シランカップリング剤（δ）は、下記一般式（１）で表される化合物である、請求項１～請求項１１のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[化1]



…（１）

（式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、それぞれ独立に炭素数１～２０のアル

コキシ基または炭素数１～２０のアルキル基であり、Ｒ[1]～Ｒ[3]のうち少なくとも１つは炭素数１～２０のアルコキシ基である。ｎは、０～２０の整数である。Ｒ[4]はグリシドキシ基、無置換または１つのみ置換基を有するアミノ基、メルカプト基からなる群より選択されるいずれかの基である。）

[請求項13] 前記一般式（１）中のＲ[4]がグリシドキシ基である、請求項１２に記載の水性樹脂組成物。

[請求項14] 前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるカルボキシ基の含有率が、０．１０×１０[-4]ｍｏｌ／ｇ以上である、請求項１～請求項１３のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項15] 前記共重合体（Ｘ）と前記ポリエポキシ化合物（Ｙ）との合計量中におけるエポキシ基の含有率が、０．５０×１０[-4]ｍｏｌ／ｇ以上である、請求項１～請求項１４のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項16] 請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物の硬化物からなる、塗膜。

[請求項17] 前記水性樹脂エマルジョン（α）と、前記硬化剤（β）と、前記硬化促進剤（γ）と、前記シランカップリング剤（δ）とを混合することにより、請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物を調製する混合工程と、

前記水性樹脂組成物を被塗装面に塗布する塗布工程とを含む、塗膜の製造方法。

[請求項18] 請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載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水性樹脂組成物セットであり、

前記第１液が、前記水性樹脂エマルジョン（α）と、前記シランカップリング剤（δ）とを含み、

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

[請求項19] 請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載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水性樹脂組成物セットであり、

前記第１液が、前記水性樹脂エマルジョン（α）を含み、

前記第２液が、前記硬化剤（β）と、前記硬化促進剤（γ）と、前記シランカップリング剤（δ）とを含む、水性樹脂組成物セット。

[請求項20] 請求項１～請求項１５のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物の調製に用いられる分散液であり、前記水性樹脂エマルジョン（α）を含む、分散液。

[請求項21] 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１５のいずれか一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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/039715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/50(2006.01)i; ***B05D 7/24***(2006.01)i; ***C08K 5/54***(2006.01)i; ***C08L 33/06***(2006.01)i; ***C08L 63/00***(2006.01)i; ***C09D 5/02***(2006.01)i; ***C09D 5/08***(2006.01)i; ***C09D 133/06***(2006.01)i; ***C09D 163/00***(2006.01)i; *C08F 283/10*(2006.01)n
FI: C08G59/50; C08L63/00 A; C08K5/54; C09D5/02; C09D133/06; C09D163/00; C09D5/08; B05D7/24 302U; B05D7/24 302P; B05D7/24 303E; C08L33/06; C08F283/10

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)

C08G59/50-59/60; C08K5/54-5/549; C08L33/02-33/16; C08L63/00-63/08; C09D5/02; C09D5/08; C09D133/02-133/16; C09D163/00-163/08; C08F283/10; C09J133/02-133/16; C09J163/00-163/08

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	CN 1814663 A (HUIGU CHEMCIAL CO., LTD., GUANGZHOU) 09 August 2006 (2006-08-09)	1-21
A	CN 108912281 A (CHUZHOU UNIVERSITY) 30 November 2018 (2018-11-30)	1-21
A	CN 112724789 A (DENG, Zhaoxia) 30 April 2021 (2021-04-30)	1-21
A	JP 3-182519 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 08 August 1991 (1991-08-08)	1-21
A	JP 10-25308 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27 January 1998 (1998-01-27)	1-21
A	JP 2002-194035 A (NIPPON NSC LTD.) 10 July 2002 (2002-07-10)	1-21

☐ 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	Date of mailing of the international search report
05 January 2023	**17 January 2023**
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/JP2022/039715

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	1814663	A	09 August 2006	(Family: none)	
CN	108912281	A	30 November 2018	(Family: none)	
CN	112724789	A	30 April 2021	(Family: none)	
JP	3-182519	A	08 August 1991	(Family: none)	
JP	10-25308	A	27 January 1998	(Family: none)	
JP	2002-194035	A	10 July 2002	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/039715

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/50(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C08K 5/54(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C09D 133/06(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C08F 283/10(2006.01)n

FI: C08G59/50; C08L63/00 A; C08K5/54; C09D5/02; C09D133/06; C09D163/00; C09D5/08; B05D7/24 302U; B05D7/24 302P; B05D7/24 303E; C08L33/06; C08F283/10

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））

C08G59/50-59/60; C08K5/54-5/549; C08L33/02-33/16; C08L63/00-63/08; C09D5/02; C09D5/08; C09D133/02-133/16; C09D163/00-163/08; C08F283/10; C09J133/02-133/16; C09J163/00-163/08

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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	関連する請求項の番号
A	CN 1814663 A (HUIGU CHEMCIAL CO., LTD., GUANGZHOU) 09.08.2006 (2006-08-09)	1-21
A	CN 108912281 A (CHUZHOU UNIVERSITY) 30.11.2018 (2018-11-30)	1-21
A	CN 112724789 A (DENG Zhaoxia) 30.04.2021 (2021-04-30)	1-21
A	JP 3-182519 A (関西ペイント株式会社) 08.08.1991 (1991-08-08)	1-21
A	JP 10-25308 A (関西ペイント株式会社) 27.01.1998 (1998-01-27)	1-21
A	JP 2002-194035 A (日本エヌエスシー株式会社) 10.07.2002 (2002-07-10)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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
“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）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“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
“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
05.01.2023	17.01.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
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）
内田　靖恵 4J 9553

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/JP2022/039715

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	1814663	A	09.08.2006	（ファミリーなし）	
CN	108912281	A	30.11.2018	（ファミリーなし）	
CN	112724789	A	30.04.2021	（ファミリーなし）	
JP	3-182519	A	08.08.1991	（ファミリーなし）	
JP	10-25308	A	27.01.1998	（ファミリーなし）	
JP	2002-194035	A	10.07.2002	（ファミリーなし）	