(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
2013 年 5 月 2 日(02.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/061471 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 51/06 (2006.01) *C09D 151/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074994

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 28 日(28.10.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中尾　貫治 (NAKAO Kanji) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 児玉　直樹 (KODAMA Naoki) [JP/JP]; 〒5648512 大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 赤松　善弘 (AKAMATSU Yoshihiro); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島３丁目１２－１５　赤松特許事務所内 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 水性樹脂組成物およびその製造方法

(57) **Abstract**: An aqueous resin composition containing emulsion particles, each of which has an inner layer and an outer layer. The aqueous resin composition is characterized in that: the inner layer is formed of a polymer (I) which is obtained by emulsion polymerizing a monomer component that contains 75-100% by weight of a monomer having an alicyclic structure and 0-25% by weight of a monomer that is copolymerizable with the monomer having an alicyclic structure; the outer layer is formed of a polymer (II) which has a glass transition temperature of 40°C or less; the weight ratio of the polymer (I) to the polymer (II), namely polymer (I)/polymer (II) is from 25/75 to 75/25; and the total content of the polymer (I) and the polymer (II) in the emulsion particles is 50-100% by weight. The aqueous resin composition has excellent weather resistance, excellent resistance to hot water whitening, excellent blocking resistance and excellent freezing damage resistance.

(57) 要約: 内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物であって、前記内層が、脂環構造を有する単量体７５～１００重量%および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量%を含有する単量体成分を乳化重合させてなる重合体（Ｉ）で形成され、前記外層が、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)で形成され、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕が２５／７５～７５／２５であり、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量が５０～１００重量%である水性樹脂組成物。当該水性樹脂組成物は、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性に優れている。

WO 2013/061471 A1

明　細　書

発明の名称 ： 水性樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、水性樹脂組成物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、例えば、建築物の外装や窯業系建材などに用いられる上塗り塗料に有用な水性樹脂組成物およびその製造方法に関する。本発明の水性樹脂組成物は、例えば、建築物の外装や窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り材（水性塗料）に好適に使用することができる。

背景技術

[0002]　近年、大気中への揮発性有機化合物の放出などによる環境問題を回避するために、溶剤系塗料に代えて、水溶性樹脂、エマルションなどの水分散型樹脂を用いた水性塗料が用いられている。しかし、水性塗料は、一般に、水を溶媒とすることに起因して有機溶媒系塗料と比較して、乾燥性、耐水性、耐候性などの塗膜の耐久性や塗膜外観などに劣るとともに、塗膜硬度を高めることが困難であるという技術的課題がある。

[0003]　そこで、塗膜硬度が高められ、良好な塗膜外観および耐久性を有する水性塗料組成物として、異なるガラス転移温度を有する２つの樹脂成分を特定比率で含有する水性塗料組成物(例えば、特許文献１参照)、耐候性、耐水性、耐変色性、耐クラック性、重合安定性、貯蔵安定性、耐温水性、造膜性、耐温度変化性および塗膜外観に優れた水性塗料組成物として、特定のガラス転移温度を有するアクリル重合体からなるコア部とシェル部を有する多層構造粒子が水中に分散された水性塗料組成物(例えば、特許文献２参照)などが提案されている。

[0004]　しかし、前記水性塗料組成物には、いずれも、耐ブロッキング性を付与するために粒子のシェル部のガラス転移温度を高くする必要があることから、造膜性および耐凍害性に劣るという欠点がある。

[0005]　そこで、耐ブロッキング性を改善するために、ガラス転移温度が高く、分

子量が低い水溶性ポリマーを使用したり、顔料の含有量を多くすることが考えられる。しかし、ガラス転移温度が高く、分子量が低い水溶性ポリマーを使用した場合には、耐凍害性などに劣るという欠点があり、顔料の含有量を多くした場合には、造膜性が低下することから耐温水白化性が低下するという欠点がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００１－２００１８１号公報

特許文献2：特開２００２－０１２８１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性に優れた水性樹脂組成物および水性塗料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、

（１）内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物であって、前記内層が、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分を乳化重合させてなる重合体（Ｉ）で形成され、前記外層が、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)で形成され、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕が２５／７５～７５／２５であり、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量が５０～１００重量％である水性樹脂組成物、

（２）エマルション粒子を構成している重合体に原料として使用されている全単量体成分における脂環構造を有する単量体の含有量が３０～１００重量％であり、当該脂環構造を有する単量体以外の単量体の含有量が０～７０重

量％である前記（１）に記載の水性樹脂組成物、

（３）脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体が、芳香族系単量体およびエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれた少なくとも１種の単量体である前記（１）または（２）に記載の水性樹脂組成物、

（４）エチレン性不飽和単量体が、アルキル（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有単量体、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、シラン基含有単量体、カルボニル基含有単量体およびアジリジニル基含有単量体からなる群より選ばれた少なくとも１種の単量体である前記（１）～（３）のいずれかに記載の水性樹脂組成物、

（５）重合体（Ｉ）のガラス転移温度が７５～２００℃である前記（１）～（４）のいずれかに記載の水性樹脂組成物、

（６）エマルション粒子のガラス転移温度が－１０～６０℃である前記（１）～（５）のいずれかに記載の水性樹脂組成物、

（７）７０℃以下の最低造膜温度を有する前記（１）～（６）のいずれかに記載の水性樹脂組成物、

（８）重合体(II)に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率が、重合体（Ｉ）に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率よりも高い前記（１）～（７）のいずれかに記載の水性樹脂組成物、

（９）前記（１）～（８）のいずれかに記載の水性樹脂組成物を含有してなる水性塗料、および

（１０）内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物の製造方法であって、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分Ａを乳化重合させ、得られた重合体（Ｉ）からなる内層を形成させた後、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)からなる外層を形

成させる際に、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕を２５／７５～７５／２５に調整し、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）および重合体(II)の含有量が５０～１００重量％となるように調整する水性樹脂組成物の製造方法

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性に優れた水性樹脂組成物および水性塗料が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の水性樹脂組成物は、前記したように、内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物である。

[0011] 本発明の水性樹脂組成物においては、前記内層が、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分を乳化重合させることによって得られる重合体（Ｉ）で形成され、前記外層が、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)で形成され、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕が２５／７５～７５／２５であり、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量が５０～１００重量％である。

[0012] 以下、重合体（Ｉ）の原料として用いられる単量体成分を単量体成分Ａといい、重合体(II)の原料として用いられる単量体成分を単量体成分Ｂという。

[0013] なお、本発明においては、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、エマルション粒子には前記内層および前記外層以外の層が形成されていてもよい。

[0014] 前記内層を形成する重合体（Ｉ）は、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分Ａを乳化重合させることによって得られる。

[0015] 脂環構造を有する単量体において、脂環構造は、好ましくは炭素数が４～２０のシクロアルキル基、より好ましくは炭素数が４～１０のシクロアルキル基である。脂環構造を有する単量体としては、例えば、シクロアルキル（メタ）アクリレート、シクロアルキルアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。また、これらの単量体は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、メチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基、ニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0016] シクロアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル基の炭素数が好ましくは４～２０、より好ましくは４～１０のシクロアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらのシクロアルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。シクロアルキルアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、４－メチルシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル基の炭素数が好ましくは４～２０、より好ましくは４～１０のシクロアルキルアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられ、これらのシクロアルキルアルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0017] 脂環構造を有する単量体のなかでは、炭素数が４～２０のシクロアルキル基を有するシクロアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、炭素数が４～１０のシクロアルキル基を有するシクロアルキル（メタ）アクリレートがより好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレートおよびシクロヘキシル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0018] 単量体成分Ａにおける脂環構造を有する単量体の含有量は、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、７５～１００重量％である。したがって、単量体成分Ａは、脂環構造を有する単量体のみで構成されていてもよい。また、単量体成分Ａには、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、０～２５重量％の範囲内で、脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体が含有されていてもよい。

[0019] 脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、芳香族系単量体、エチレン性不飽和単量体などが挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。なお、本明細書にいう芳香族系単量体およびエチレン性不飽和単量体は、いずれも、脂環構造を有しない単量体を意味する。

[0020] 芳香族系単量体としては、例えば、スチレン系単量体、アラルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0021] スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｔｅｒｔ－メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。スチレン系単量体は、ベンゼン環にメチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基などのアルキル基、ニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子などの基が存在していてもよい。スチレン系単量体のなかでは、塗膜の耐水性を高める観点から、スチレンが好ましい。

[0022] アラルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、ナフチルメチル（メタ）アクリレートなどの炭素数が７～１８のアラルキル基を有するアラルキル（メタ）アクリレートなどが挙げら

れるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアラルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0023] エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有単量体、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、シラン基含有単量体、カルボニル基含有単量体、アジリジニル基含有単量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのエチレン性不飽和単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0024] アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ｎ－ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどのエステル基の炭素数が１～１８のアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0025] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのエステル基の炭素数が１～１８の水酸基含有（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの水

酸基含有（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0026] カルボキシル基含有単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸モノブチルエステル、ビニル安息香酸などのカルボキシル基含有脂肪族系単量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのカルボキシル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。これらのカルボキシル基含有単量体のなかでは、エマルション粒子の分散安定性を向上させる観点から、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましい。

[0027] オキソ基含有単量体としては、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールメトキシ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールメトキシ（メタ）アクリレートなどの（ジ）エチレングリコール（メトキシ）（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのオキソ基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0028] フッ素原子含有単量体としては、例えば、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレートなどのエステル基の炭素数が２～６のフッ素原子含有アルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのフッ素原子含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0029] 窒素原子含有単量体としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）ア

クリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド化合物、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどの窒素原子含有（メタ）アクリレート化合物、Ｎ－ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの窒素原子含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0030] エポキシ基含有単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、α－メチルグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのエポキシ基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0031] アルコキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシブチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルコキシアルキル（メタ）アクリレートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0032] シラン基含有単量体としては、例えば、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（メトキシエトキシ）シラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、２－スチリルエチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルヒドロキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルヒドロキシシランなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのシラン基含有単量体は、それぞれ単独

で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0033] カルボニル基含有単量体としては、例えば、アクロレイン、ホウミルスチロール、ビニルエチルケトン、（メタ）アクリルオキシアルキルプロペナール、アセトニル（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール－１，４－アクリレートアセチルアセテート、２－（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのカルボニル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0034] アジリジニル基含有単量体としては、例えば、（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリル酸２－アジリジニルエチルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアジリジニル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0035] 脂環構造を有する単量体と共重合可能な好適な単量体としては、例えば、芳香族系単量体、アルキル（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有単量体、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体などのエチレン性不飽和単量体などが挙げられ、これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体のなかでは、耐候性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、エチレン性不飽和単量体が好ましく、アルキル（メタ）アクリレートがより好まく、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレートおよび２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0036] なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」および／または「メタクリレート」を意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および／または「メタクリル」を意味する。

[0037] また、本発明においては、エマルション粒子に紫外線安定性や紫外線吸収

性を付与する観点から、本発明の目的が阻害されない範囲内で、紫外線安定性単量体、紫外線吸収性単量体などを単量体成分に含有させてもよい。

[0038] 紫外線安定性単量体としては、例えば、４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルオキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン（、４－（メタ）アクリロイル－１－メトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－（メタ）アクリロイルアミノ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－（メタ）アクリロイル－４－シアノ－４－（メタ）アクリロイルアミノ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、１－クロトノイル－４－クロトノイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0039] 紫外線吸収性単量体としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性単量体、ベンゾフェノン系紫外線吸収性単量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0040] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性単量体としては、例えば、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシメチルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシメチルフェニル］－５－ｔｅ

ｒｔ－ブチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルアミノメチル－５’－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシプロピルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－ｔｅｒｔ－ブチル－３’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－５－シアノ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５′－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニル］－５－ｔｅｒｔ－ブチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－５’－（β－（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）－３’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］－４－ｔｅｒｔ－ブチル－２Ｈ－ベンゾトリアゾールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのベンゾトリアゾール系紫外線吸収性単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

［0041］　ベンゾフェノン系紫外線吸収性単量体としては、例えば、２－ヒドロキシ－４－（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－［２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロイルオキシ］プロポキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－［２－（メタ）アクリロイルオキシ］エトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－［３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロポキシ］ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－３－ｔ

ｅｒｔ－ブチル－４－［２－（メタ）アクリロイルオキシ］ブトキシベンゾフェノンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのベンゾフェノン系紫外線吸収性単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0042] 単量体成分Ａを乳化重合させる方法としては、例えば、メタノールなどの低級アルコールなどの水溶性有機溶媒と水とを含む水性媒体、水などの媒体中に乳化剤を溶解させ、撹拌下で単量体成分Ａおよび重合開始剤を滴下させる方法、乳化剤および水を用いてあらかじめ乳化させておいた単量体成分Ａを水または水性媒体中に滴下させる方法などが挙げられるが、本発明は、かかる方法のみに限定されるものではない。なお、媒体の量は、得られる水性樹脂組成物に含まれる不揮発分量を考慮して適宜設定すればよい。媒体は、あらかじめ反応容器に仕込んでおいてもよく、あるいはプレエマルションとして使用してもよい。また、媒体は、必要により、単量体成分を乳化重合させ、樹脂エマルションを製造しているときに用いてもよい。

[0043] 単量体成分Ａを乳化重合させる際には、単量体成分Ａ、乳化剤および媒体を混合した後に乳化重合を行なってもよく、単量体成分Ａ、乳化剤および媒体を攪拌することによって乳化させ、プレエマルションを調製した後に乳化重合を行なってもよく、あるいは単量体成分Ａ、乳化剤および媒体のうちの少なくとも１種類とその残部のプレエマルションとを混合して乳化重合を行なってもよい。単量体成分Ａ、乳化剤および媒体は、それぞれ一括添加してもよく、分割添加してもよく、あるいは連続滴下してもよい。

[0044] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれているエマルション粒子上に外層を形成させる場合には、前記樹脂エマルション中で前記と同様にして単量体成分を乳化重合させることにより、前記エマルション粒子上に外層を形成させることができる。また、前記外層が形成されたエマルション粒子上にさらに外層を形成させる場合には、前記と同様にして樹脂エマルション中で単量体成分を乳化重合させることにより、前記エマルション粒子上にさらに外層を形成させることができる。このように多段乳化重合法により、多層構造

を有するエマルション粒子を含有する樹脂エマルションを調製することができる。

[0045] なお、多層構造を有するエマルション粒子を調製する際、前記内層を形成する乳化重合を行なう前に１段または複数段の乳化重合を行なってもよく、前記内層を形成する乳化重合と前記中間層を形成する乳化重合との間に１段または複数段の乳化重合を行なってもよい。また、前記中間層を形成する乳化重合と前記外層を形成する乳化重合との間に１段または複数段の乳化重合を行なってもよい。さらに、前記外層を形成する乳化重合の後に１段または複数段の乳化重合を行なってもよい。

[0046] 乳化剤としては、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、高分子乳化剤などが挙げられ、これらの乳化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0047] アニオン性乳化剤としては、例えば、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルサルフェートなどのアルキルサルフェート塩；アンモニウムドデシルスルホネート、ナトリウムドデシルスルホネート、ナトリウムアルキルジフェニルエーテルジスルホネートなどのアルキルスルホネート塩；アンモニウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムドデシルナフタレンスルホネートなどのアルキルアリールスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルスルホネート塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩；ジアルキルスルホコハク酸塩；アリールスルホン酸－ホルマリン縮合物；アンモニウムラウリレート、ナトリウムステアリレートなどの脂肪酸塩；ビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレートスルホネート塩、プロペニル－アルキルスルホコハク酸エステル塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンスルホネート塩などのアリル基を有するスルホン酸エステルまたはその塩；アリルオキシメチルアルコキシエチルポリオキシエチレンの硫酸エステル塩、ポリオキシア

ルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0048] ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールとの縮合物、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、エチレンオキサイドと脂肪族アミンとの縮合生成物、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0049] カチオン性乳化剤としては、例えば、ドデシルアンモニウムクロライドなどのアルキルアンモニウム塩などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0050] 両性乳化剤としては、例えば、ベタインエステル型乳化剤などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0051] 高分子乳化剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリ（メタ）アクリル酸塩；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ポリヒドロキシエチルアクリレートなどのポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；これらの重合体を構成する単量体のうちの１種類以上を共重合成分とする共重合体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0052] また、前記乳化剤として、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、重合性基を有する乳化剤、すなわち、いわゆる反応性乳化剤が好ましく、環境保護の観点から、非ノニルフェニル型の乳化剤が好ましい。

[0053] 反応性乳化剤としては、例えば、プロペニル－アルキルスルホコハク酸エステル塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンスルホネート塩、（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレンホスフォネート塩〔例えば、三洋化成工業（株）製、商品名：エレミノールＲＳ－３０など〕、ポリオキシエチレンア

ルキルプロペニルフェニルエーテルスルホネート塩〔例えば、第一工業製薬(株)製、商品名：アクアロンＨＳ－１０など〕、アリルオキシメチルアルキルオキシポリオキシエチレンのスルホネート塩〔例えば、第一工業製薬(株)製、商品名：アクアロンＫＨ－１０など〕、アリルオキシメチルノニルフェノキシエチルヒドロキシポリオキシエチレンのスルホネート塩〔例えば、(株)ＡＤＥＫＡ製、商品名：アデカリアソープＳＥ－１０など〕、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン硫酸エステル塩〔例えば、(株)ＡＤＥＫＡ製、商品名：アデカリアソープＳＲ－１０、ＳＲ－３０など〕、ビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化スルホネート塩〔例えば、日本乳化剤(株)製、商品名：アントックスＭＳ－６０など〕、アリルオキシメチルアルコキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン〔例えば、(株)ＡＤＥＫＡ製、商品名：アデカリアソープＥＲ－２０など〕、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル〔例えば、第一工業製薬(株)製、商品名：アクアロンＲＮ－２０など〕、アリルオキシメチルノニルフェノキシエチルヒドロキシポリオキシエチレン〔例えば、(株)ＡＤＥＫＡ製、商品名：アデカリアソープＮＥ－１０など）などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0054] 乳化剤の量は、単量体成分Ａ１００重量部あたり、重合安定性を向上させる観点から、好ましくは０．５重量部以上、より好ましくは１重量部以上、さらに好ましくは２重量部以上、特に好ましくは３重量部以上であり、耐候性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは１０重量部以下、より好ましくは６重量部以下、さらに好ましくは５重量部以下、特に好ましくは４重量部以下である。

[0055] 重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、２，２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２－アゾビス（２－ジアミノプロパン）ハイドロクロライド、４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）などのアゾ化合物；過硫酸カリウムなどの

過硫酸塩；過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化アンモニウムなどの過酸化物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0056] 重合開始剤の量は、単量体成分Ａ１００重量部あたり、重合速度を高め、未反応の単量体成分Ａの残存量を低減させる観点から、好ましくは０．０５重量部以上、より好ましくは０．１重量部以上であり、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは１重量部以下、より好ましくは０．５重量部以下である。

[0057] 重合開始剤の添加方法は、特に限定されない。その添加方法としては、例えば、一括仕込み、分割仕込み、連続滴下などが挙げられる。また、重合反応の終了時期を早める観点から、単量体成分Ａを反応系内に添加する終了前またはその終了後に、重合開始剤の一部を添加してもよい。

[0058] なお、重合開始剤の分解を促進するために、例えば、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤、硫酸第一鉄などの遷移金属塩などの重合開始剤の分解剤を反応系内に適量で添加してもよい。

[0059] また、エマルション粒子の重量平均分子量を調整するために、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、例えば、チオグリコール酸２－エチルヘキシル、ｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、２－メルカプトエタノール、α－メチルスチレン、α－メチルスチレンダイマーなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの連鎖移動剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。連鎖移動剤の量は、エマルション粒子の重量平均分子量を調整する観点から、単量体成分Ａ１００質量部あたり、０．０１～１０質量部であることが好ましい。

[0060] また、反応系内には、必要により、ｐＨ緩衝剤、キレート剤、造膜助剤な

どの添加剤を添加してもよい。添加剤の量は、その種類によって異なるので一概には決定することができないが、通常、単量体成分Ａ１００質量部あたり、好ましくは０．０１～５質量部程度、より好ましくは０．１～３質量部程度である。

[0061] 単量体成分Ａを乳化重合させる際の雰囲気は、特に限定されないが、重合開始剤の効率を高める観点から、窒素ガスなどの不活性ガスであることが好ましい。

[0062] 単量体成分Ａを乳化重合させる際の重合温度は、特に限定されないが、通常、好ましくは５０～１００℃、より好ましくは６０～９５℃である。重合温度は、一定であってもよく、重合反応の途中で変化させてもよい。

[0063] 単量体成分Ａを乳化重合させる重合時間は、特に限定されず、重合反応の進行状況に応じて適宜設定すればよいが、通常、２～９時間程度である。

[0064] なお、単量体成分Ａを乳化重合させるとき、得られる重合体が有する酸性基の一部または全部が中和剤で中和されるようにしてもよい。中和剤は、最終段で単量体成分を添加した後に使用してもよく、例えば、１段目の重合反応と２段目の重合反応との間に使用してもよく、初期の乳化重合反応の終了時に使用してもよい。

[0065] 中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸カルシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸化物；アンモニア、モノメチルアミンなどの有機アミンなどのアルカリ性物質が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの中和剤のなかでは、耐候性および耐温水白化性を向上させる観点から、アンモニアなどの揮発性を有するアルカリ性物質が好ましい。

[0066] また、単量体成分を乳化重合させるとき、耐候性および耐温水白化性を向上させる観点から、シランカップリング剤を適量で用いてもよい。シランカップリング剤としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基などの重合性不飽和結合を有するシランカップリング剤

などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0067] 以上のようにして単量体成分Ａを乳化重合させることにより、内層を形成する重合体（Ｉ）がエマルション粒子の形態で得られる。

[0068] 重合体（Ｉ）は、架橋構造を有していてもよい。重合体（Ｉ）の重量平均分子量は、重合体（Ｉ）が架橋構造を有する場合および架橋構造を有しない場合のいずれの場合であっても、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは１０万以上、より好ましくは３０万以上、さらに好ましくは５５万以上、特に好ましくは６０万以上である。重合体（Ｉ）の重量平均分子量の上限値は、架橋構造を有する場合、その重量平均分子量を測定することが困難なため、特に限定されないが、架橋構造を有しない場合には、耐温水白化性および耐凍害性を向上させる観点から、５００万以下であることが好ましい。

[0069] なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー〔東ソー(株)製、品番：ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ、カラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ－５０００ＨＸＬとＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ－Ｌとを直列に使用〕を用いて測定された重量平均分子量（ポリスチレン換算）を意味する。

[0070] 次に、重合体（Ｉ）からなる内層を形成させた後、当該内層の表面にガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)からなる外層を形成させる。

[0071] 単量体成分Ｂを乳化重合させる際には、重合体（Ｉ）の重合反応率が９０％以上、好ましくは９５％以上に到達した後に単量体成分Ｂを乳化重合させることが、エマルション粒子内で層分離構造を形成させる観点から好ましい。

[0072] なお、重合体（Ｉ）からなる内層を形成させた後、重合体(II)からなる外層を形成させる前に、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる層が形成されていてもよい。したがって、本発明の水性樹脂組成物の製造方法においては、重合体（Ｉ）からなる内層を形成させた

後、重合体(II)からなる外層を形成させる前に、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる層を形成させる操作が含まれていてもよい。

[0073] 単量体成分Ｂとしては、カルボキシル基含有単量体を含有する単量体成分を用いることができる。

[0074] カルボキシル基含有単量体としては、単量体成分Ａに用いられるカルボキシル基含有単量体と同様のものを例示することができる。カルボキシル基含有単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。カルボキシル基含有単量体のなかでは、エマルション粒子の分散安定性を向上させる観点から、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましい。

[0075] 単量体成分Ｂにおけるカルボキシル基含有単量体の含有量は、耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは３重量％以上であり、耐候性および耐温水白化性を向上させる観点から、好ましくは１０重量％以下である。

[0076] 単量体成分Ｂに用いられるカルボキシル基含有単量体と共重合可能な単量体としては、単量体成分Ａに用いられる、芳香族系単量体、アルキル（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレート、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、シラン基含有単量体、カルボニル基含有単量体、アジリジニル基含有単量体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのカルボキシル基含有単量体と共重合可能な単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0077] カルボキシル基含有単量体と共重合可能な単量体のなかでは、耐候性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、アルキル（メタ）アクリレートが好ましく、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレートおよび２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0078] 単量体成分Ｂにおけるカルボキシル基含有単量体と共重合可能な単量体の

含有量は、耐候性および耐温水白化性を向上させる観点から、好ましくは９０重量％以上であり、耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは９７重量％以下である。

[0079] 単量体成分Ｂを乳化重合させる方法および重合条件は、前記単量体Ａを乳化重合させる方法および重合条件と同様であればよい。

[0080] 以上のようにして単量体成分Ｂを乳化重合させることにより、外層を形成する重合体(II)が前記内層の表面に形成されたエマルション粒子を得ることができる。なお、重合体(II)からなる外層の表面上には、本発明の目的が阻害されない範囲内で、必要により、他の重合体からなる表面層がさらに形成されていてもよい。

[0081] 重合体(II)は、架橋構造を有していてもよい。重合体(II)の重量平均分子量は、重合体(II)が架橋構造を有する場合および架橋構造を有しない場合のいずれの場合であっても、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは１０万以上、より好ましくは３０万以上、さらに好ましくは５５万以上、特に好ましくは６０万以上である。重合体(II)の重量平均分子量の上限値は、架橋構造を有する場合、その重量平均分子量を測定することが困難なため、特に限定されないが、架橋構造を有しない場合には、耐凍害性および耐温水白化性を向上させる観点から、５００万以下であることが好ましい。

[0082] 重合体（Ｉ）のガラス転移温度は、耐候性、耐ブロッキング性、耐温水白化性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましく７５℃以上、より好ましくは８０℃以上であり、耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１８０℃以下である。重合体（Ｉ）のガラス転移温度は、単量体成分Ａに使用される単量体の組成を調整することにより、容易に調節することができる。

[0083] 重合体(II)のガラス転移温度は、耐凍害性を向上させる観点から、４０℃以下、好ましくは３５℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。なお、重合体(II)のガラス転移温度は、耐候性および耐ブロッキング性を向上させ

る観点から、好ましくは－４０℃以上、より好ましくは－２５℃以上、さらに好ましくは－１０℃以上である。重合体(II)のガラス転移温度は、単量体成分Ｂに使用される単量体の組成を調整することにより、容易に調節することができる。

[0084] エマルション粒子のガラス転移温度は、耐候性および耐温水白化性を向上させる観点から、好ましくは－１０℃以上、より好ましくは０℃以上、さらに好ましくは１０℃以上であり、耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは６０℃以下、より好ましくは５５℃以下、さらに好ましくは５０℃以下である。

[0085] なお、本明細書において、重合体のガラス転移温度は、当該重合体を構成する単量体成分に使用されている単量体の単独重合体のガラス転移温度を用いて、式：

$$1/Tg = \Sigma (Wm/Tgm)/100$$

〔式中、Ｗｍは重合体を構成する単量体成分における単量体ｍの含有率(重量％)、Ｔｇｍは単量体ｍの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度：Ｋ）を示す〕

で表されるフォックス（Ｆｏｘ）の式に基づいて求められた温度を意味する。

[0086] 重合体のガラス転移温度は、例えば、２－エチルヘキシルアクリレートの単独重合体では－７０℃、アクリル酸の単独重合体では９５℃、メチルメタクリレートの単独重合体では１０５℃、ブチルアクリレートの単独重合体では－５６℃、メタクリル酸の単独重合体では１３０℃、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＴＭＳＭＡ）の単独重合体では７０℃、シクロヘキシルメタクリレートの単独重合体では８３℃、シクロヘキシルアクリレートの単独重合体では１６℃、イソボルニルメタクリレートの単独重合体では１８０℃、４－メタクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジンの単独重合体では１３０℃である。

[0087] 重合体のガラス転移温度は、前記フォックス（Ｆｏｘ）の式に基づいて求

められた値であるが、重合体のガラス転移温度の実測値は、前記フォックス（Ｆｏｘ）の式に基づいて求められた値と同じであることが好ましい。重合体のガラス転移温度の実測値は、例えば、その示差走査熱量の測定によって求めることができる。

[0088] 示差走査熱量の測定装置としては、例えば、セイコーインスツル（株）製、品番：ＤＳＣ２２０Ｃなどが挙げられる。また、示差走査熱量を測定する際、示差走査熱量（ＤＳＣ）曲線を描画する方法、示差走査熱量（ＤＳＣ）曲線から一次微分曲線を得る方法、スムージング処理を行なう方法、目的のピーク温度を求める方法などには特に限定がない。例えば、前記測定装置を用いた場合には、当該測定装置を用いることによって得られたデータから作図すればよい。その際、数学的処理を行なうことができる解析ソフトウェアを用いることができる。当該解析ソフトウェアとしては、例えば、解析ソフトウェア〔セイコーインスツル（株）製、品番：ＥＸＳＴＡＲ６０００〕などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。なお、このようにして求められたピーク温度には、上下５℃程度の作図による誤差が含まれることがある。

[0089] 重合体(II)の溶解パラメーター（以下、ＳＰ値ともいう）は、重合体（Ｉ）のＳＰ値よりも高いことが、エマルション粒子内で層分離構造を形成させる観点から好ましい。また、重合体（Ｉ）のＳＰ値と重合体(II)のＳＰ値の差は、エマルション粒子内で層分離構造を形成させる観点から、大きいことが好ましい。本発明では、エマルション粒子は、ＳＰ値が低い脂環構造を有する単量体が多量で使用されている重合体（Ｉ）と、ＳＰ値が高いカルボキシル基含有単量体が使用されている重合体(II)で構成されているので、内層と外層とが明確に分離されているという理想的な構造を有する。

[0090] ＳＰ値は、ヒルデブラント（Ｈｉｌｄｅｂｒａｎｄ）によって導入された正則溶液論によって定義される値であり、２成分系溶液の溶解度の目安にもなっている。一般に、ＳＰ値が近い物質同士は互いに混ざりやすい傾向がある。したがって、ＳＰ値は、溶質と溶媒との混ざりやすさを判断する目安に

もなっている。

[0091] 重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕は、耐候性および耐ブロッキング性を向上させる観点から、２５／７５以上、好ましくは３５／６５以上であり、耐温水白化性および耐凍害性を向上させる観点から、７５／２５以下、好ましくは６５／３５以下である。

[0092] エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量は、耐候性、耐凍害性および耐温水白化性を向上させる観点から、５０重量％以上、好ましくは６５重量％以上であり、エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量が多いほど好ましく、その上限値は１００重量％である。

[0093] 本発明においては、エマルション粒子を構成している重合体に原料として使用されている全単量体成分における脂環構造を有する単量体の含有量は、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは３０～１００重量％である。したがって、エマルション粒子を構成している重合体に原料として使用されている全単量体成分における脂環構造を有する単量体以外の単量体の含有量は、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは０～７０重量％である。

[0094] 本発明の水性樹脂組成物は、前記のようにして調製されたエマルション粒子を含む樹脂エマルションを含有するものである。

[0095] 本発明の水性樹脂組成物の最低造膜温度は、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは－５℃以上、より好ましくは５℃以上、さらに好ましくは２０℃以上であり、耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは７０℃以下、より好ましくは６５℃以下、さらに好ましくは６０℃以下である。

[0096] なお、本明細書において、水性樹脂組成物の最低造膜温度は、熱勾配試験機の上に置いたガラス板上に水性樹脂組成物を厚さが０．２ｍｍとなるようにアプリケーターで塗工して乾燥させ、クラックが生じたときの温度を意味する。

[0097] 重合体(II)に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率は、エマルション粒子内で層分離構造を形成させる観点から重合体（Ｉ）に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率よりも高いことが好ましい。重合体(II)に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率と重合体（Ｉ）に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率との差は、内層と外層とが明確に分離されているという理想的な構造を有するエマルション粒子を得る観点から、好ましくは１ポイント以上、より好ましくは３ポイント以上である。

[0098] 本発明の水性樹脂組成物における不揮発分量は、生産性を向上させる観点から、好ましくは３０重量％以上、より好ましくは４０重量％以上であり、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは７０重量％以下、より好ましくは６０重量％以下である。

[0099] なお、本明細書において、水性樹脂組成物における不揮発分量は、水性樹脂組成物１ｇを秤量し、熱風乾燥機で１１０℃の温度で１時間乾燥させ、得られた残渣を不揮発分とし、式：

〔水性樹脂組成物における不揮発分量（質量％）〕

＝（〔残渣の質量〕÷〔水性樹脂組成物１ｇ〕）×１００

に基づいて求められた値を意味する。

[0100] エマルション粒子の平均粒子径は、エマルション粒子の貯蔵安定性を向上させる観点から、好ましくは３０ｎｍ以上、より好ましくは５０ｎｍ以上、さらに好ましくは７０ｎｍ以上であり、耐候性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２００ｎｍ以下である。

[0101] なお、本明細書において、エマルション粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布測定器〔パーティクル・サイジング・システムズ（Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｉｎｇ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）社製、商品名：ＮＩＣＯＭＰ　Ｍｏｄｅｌ　３８０）を用いて測定された体積平均粒子径を意味する。

[0102] 本発明の水性樹脂組成物には、さらに架橋剤を含有させることにより、架

橋性を付与することができる。架橋剤としては、常温で架橋反応を開始するものであってもよく、熱により架橋反応を開始するものであってもよい。本発明の水性樹脂組成物に架橋剤を含有させることにより、耐温水白化性および耐ブロッキング性を向上させることができる。

[0103] 好適な架橋剤としては、例えば、オキサゾリン基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、アミノプラスト樹脂などが挙げられる。これらの架橋剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。これらの架橋剤のなかでは、耐温水白化性および耐ブロッキング性を向上させる観点から、オキサゾリン基含有化合物が好ましい。

[0104] オキサゾリン基含有化合物は、単量体成分として用いられるカルボキシル基含有単量体が官能基として有するカルボキシル基と反応し得るオキサゾリン基を分子中に２個以上有する化合物である。

[0105] オキサゾリン基含有化合物としては、例えば、２，２’－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－メチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－トリメチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ヘキサメチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレン－ビス（４，４’－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレン－ビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレン－ビス（４，４’－ジメチル－２－オキサゾリン）、ビス（２－オキサゾリニルシクロヘキサン）スルフィド、ビス（２－オキサゾリニルノルボルナン）スルフィド、オキサゾリン環含有重合体などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのオキサゾリン基含有化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。オキサゾリン基含有化合物のなかでは、反応性を向上させる観点から、水溶性のオキサゾリン基含有化合物が好ましく、水溶性のオキサゾリン環含有重合体がより好ましい。

[0106] オキサゾリン環含有重合体は、付加重合性オキサゾリンを必須成分として含み、必要に応じて付加重合性オキサゾリンと共重合可能な単量体を含む単量体成分を重合させることにより、容易に調製することができる。

[0107] 付加重合性オキサゾリンとしては、例えば、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－４－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－５－エチル－２－オキサゾリンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの付加重合性オキサゾリンは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。これらの付加重合性オキサゾリンのなかでは、入手が容易であることから、２－イソプロペニル－２－オキサゾリンが好ましい。

[0108] 付加重合性オキサゾリンと共重合可能な単量体としては、例えば、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、メトキシポリエチレングリコール（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、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、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物、２－アミノエチル（メタ）アクリレートおよびその塩、（メタ）アクリル酸のカプロラクトン変性物、（メタ）アクリル酸－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、（メタ）アクリル酸－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジンなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム、（メタ）アクリル酸アンモニウムなどの（メタ）アクリル酸塩；（メタ）アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アク

リルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドなどの不飽和アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；エチレン、プロピレンなどのα－オレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン含有α，β－不飽和脂肪族炭化水素化合物；スチレン、α－メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなどのα，β－不飽和芳香族炭化水素化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの付加重合性オキサゾリンと共重合可能な単量体は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0109] オキサゾリン基含有化合物は、例えば、（株）日本触媒製、商品名：エポクロスＷＳ－５００、エポクロスＷＳ－７００、エポクロスＫ－２０１０、エポクロスＫ－２０２０、エポクロスＫ－２０３０などとして商業的に容易に入手することができる。これらのなかでは、反応性を向上させる観点から、（株）日本触媒製、商品名：エポクロスＷＳ－５００、エポクロスＷＳ－７００などの水溶性を有するオキサゾリン基含有化合物が好ましい。

[0110] イソシアネート基含有化合物は、単量体成分として用いられる水酸基含有単量体が官能基として有する水酸基と反応し得るイソシアネート基を含有する化合物である。

[0111] イソシアネート基含有化合物としては、例えば、水分散型（ブロック）ポリイソシアネートなどが挙げられる。なお、（ブロック）ポリイソシアネートとは、ポリイソシアネートおよび／またはブロックポリイソシアネートを意味する。

[0112] 水分散型ポリイソシアネートとしては、例えば、ポリエチレンオキシド鎖によって親水性が付与されたポリイソシアネートをアニオン性分散剤またはノニオン性分散剤で水に分散させたものなどが挙げられる。

[0113] ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート；これらのジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ビューレット体、イソシア

ヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体（変性物）などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのポリイソシアネートは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0114] 水分散型ポリイソシアネートは、例えば、日本ポリウレタン工業（株）製、商品名：アクアネート１００、アクアネート１１０、アクアネート２００、アクアネート２１０など；住化バイエルウレタン（株）製、商品名：バイヒジュールＴＰＬＳ－２０３２、ＳＵＢ－イソシアネートＬ８０１など；三井武田ケミカル（株）製、商品名：タケネートＷＤ－７２０、タケネートＷＤ－７２５、タケネートＷＤ－２２０など；大日精化工業（株）製、商品名：レザミンＤ－５６などとして商業的に容易に入手することができる。

[0115] 水分散型ブロックポリイソシアネートは、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックさせたものである。ブロック化剤としては、例えば、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、ε－カプロラクタム、ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、１，２，４－トリアゾール、ジメチル－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジメチルピラゾール、イミダゾールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのブロック化剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。これらのブロック化剤なかでは、１６０℃以下の温度、好ましくは１５０℃以下の温度で開裂するものが望ましい。好適なブロック化剤としては、例えば、ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、３，５－ジメチルピラゾールなどが挙げられる。これらのなかでは、ブタノンオキシムがより好ましい。

[0116] 水分散型ブロックポリイソシアネートは、例えば、三井武田ケミカル（株）製、商品名：タケネートＷＢ－７２０、タケネートＷＢ－７３０、タケネートＷＢ－９２０など；住化バイエルウレタン（株）製、商品名：バイヒジュールＢＬ１１６、バイヒジュールＢＬ５１４０、バイヒジュールＢＬ５２３５、バイヒジュールＴＰＬＳ２１８６、デスモジュールＶＰＬＳ２３１０

などとして商業的に容易に入手することができる。

[0117] エマルション粒子に含まれている重合体(II)の官能基（オキサゾリン基含有化合物に対する官能基：カルボキシル基、イソシアネート基含有化合物に対する官能基：水酸基）と、オキサゾリン基含有化合物、イソシアネート基含有化合物などの架橋剤の官能基（オキサゾリン基含有化合物の官能基：オキサゾリン基、イソシアネート基含有化合物の官能基：イソシアネート基）との当量比〔重合体(II)の官能基／架橋剤の官能基〕は、通常、好ましくは０．１～２．５、より好ましくは０．２～２、さらに好ましくは０．３～１．８である。

[0118] アミノプラスト樹脂は、メラミン、グアナミンなどのアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物であり、アミノ樹脂とも呼ばれている。

[0119] アミノプラスト樹脂としては、例えば、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、完全アルキル型メチル化メラミン、完全アルキル型ブチル化メラミン、完全アルキル型イソブチル化メラミン、完全アルキル型混合エーテル化メラミン、メチロール基型メチル化メラミン、イミノ基型メチル化メラミン、メチロール基型混合エーテル化メラミン、イミノ基型混合エーテル化メラミンなどのメラミン樹脂；ブチル化ベンゾグアナミン、メチル／エチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、メチル／ブチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、ブチル化グリコールウリルなどのグアナミン樹脂などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアミノプラスト樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0120] アミノプラスト樹脂は、例えば、三井サイテック（株）製、商品名：マイコート５０６、マイコート１１２８、サイメル２３２、サイメル２３５、サイメル２５４、サイメル３０３、サイメル３２５、サイメル３７０、サイメル７７１、サイメル１１７０などとして商業的に容易に入手することができ

る。

[0121] アミノプラスト樹脂の量は、通常、エマルション粒子に含まれている重合体の固形分とアミノプラスト樹脂の固形分との重量比〔重合体の固形分／アミノプラスト樹脂の固形分〕が６０／４０～９９／１となるように調整することが好ましい。

[0122] なお、本発明においては、前記した架橋剤以外にも、例えば、カルボジイミド化合物；ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、チタニウム化合物、アルミニウム化合物などに代表される多価金属化合物などの架橋剤を本発明の目的が阻害されない範囲内で用いることができる。

[0123] 本発明の水性樹脂組成物には、必要により、顔料を含有させることができる。顔料としては、有機顔料および無機顔料が挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0124] 有機顔料としては、例えば、ベンジジン、ハンザイエローなどのアゾ顔料、アゾメチン顔料、メチン顔料、アントラキノン顔料、フタロシアニンブルーなどのフタロシアニン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イミノイソインドリン顔料、イミノイソインドリノン顔料、キナクリドンレッドやキナクリドンバイオレットなどのキナクリドン顔料、フラバントロン顔料、インダントロン顔料、アントラピリミジン顔料、カルバゾール顔料、モノアリーライドイエロー、ジアリーライドイエロー、ベンゾイミダゾロンイエロー、トリルオレンジ、ナフトールオレンジ、キノフタロン顔料などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの有機顔料は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0125] 無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、三酸化アンチモン、亜鉛華、リトポン、鉛白、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化鉄、酸化クロムグリーン、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン赤、フェロシアン化第二鉄（プルシアンブルー）、ウルトラマリン、クロム酸鉛などをはじめ、雲母（マイカ）、クレー、アルミニウム粉末、タルク、ケイ酸アルミニウムなどの扁平形状を

有する顔料、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの体質顔料などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの無機顔料は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0126] 樹脂エマルションの不揮発分１００重量部あたりの顔料の量は、耐候性および耐ブロッキング性を向上させる観点から、好ましくは５０重量部以上、より好ましくは６０重量部以上であり、耐温水白化性および耐凍害性を向上させる観点から、好ましくは１９０重量部以下である。

[0127] また、本発明の水性樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲内で、例えば、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、充填剤、レベリング剤、分散剤、増粘剤、湿潤剤、可塑剤、安定剤、染料、酸化防止剤などの添加剤が適量で含まれていてもよい。

[0128] なお、窯業系建材としては、例えば、瓦、外壁材などが挙げられる。窯業系建材は、無機質硬化体の原料となる水硬性膠着材に無機充填剤、繊維質材料などを添加し、得られた混合物を成形し、得られた成形体を養生し、硬化させることによって得られる。建築物の外装を構成する無機質建材としては、例えば、フレキシブルボード、珪酸カルシウム板、石膏スラグパーライト板、木片セメント板、プレキャストコンクリート板、ＡＬＣ板、石膏ボードなどが挙げられる。

[0129] このような建材の表面には、通常、所望の意匠を付与するために、上塗り材（水性塗料）が塗布されている。本発明の水性樹脂組成物は、この上塗り材（水性塗料）に好適に使用することができる。

[0130] なお、本発明の水性樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲内で、前記樹脂エマルション以外の他の樹脂エマルションが含まれていてもよいが、その場合、水性樹脂組成物に含まれているエマルション粒子全体の平均粒子径が前記範囲内となるように調整すればよい。

[0131] 本発明の水性樹脂組成物は、それ単独で１層で塗工してもよく、２層以上に重ね塗りすることによって塗工してもよい。２層以上に重ね塗りすること

によって塗工する場合、その一部の層のみが本発明の水性樹脂組成物によって形成されてもよく、全部の層が本発明の水性樹脂組成物で形成されてもよい。重ね塗りは、例えば、プライマー処理やシーラー処理などを施した被塗物に、第１層（例えば、下塗り層）用塗料を塗布して乾燥させた後、第２層（例えば、上塗り層）用塗料を上塗りし、乾燥させる方法などが挙げられるが、本発明は、かかる方法によって限定されるものではない。塗料を塗布する際には、例えば、スプレー、ローラー、ハケ、コテなどを用いることができる。

[0132] 以上のようにして得られる本発明の水性樹脂組成物は、内層が、脂環構造を有する単量体を含有する単量体成分を乳化重合させることによって得られる重合体（Ｉ）で形成されているので、耐候性および耐ブロッキング性に優れている。また、本発明の水性樹脂組成物は、前記構成を有するエマルション粒子を含有するので、造膜性に優れていることから、多量の顔料を含有させた場合であっても耐凍害性に優れている。このように、本発明の水性樹脂組成物は、耐候性、耐温水白化性、耐ブロッキング性および耐凍害性に優れているので、例えば、建築物の外装や窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り材（水性塗料）に好適に使用することができる。

実施例

[0133] 次に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りがない限り、「部」は「重量部」を意味し、「％」は「重量％」を意味する。

[0134] 実施例１

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、２－エチルヘキシルアクリレート４０部、メチル

メタクリレート５０部、シクロヘキシルメタクリレート４００部およびアクリル酸１０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部を、１２０分間をかけて均一に滴下した。

[0135] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、２－エチルヘキシルアクリレート２００部、メチルメタクリレート１９０部、シクロヘキシルメタクリレート１００部およびアクリル酸１０部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0136] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュ（ＪＩＳメッシュ、以下同じ）の金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0137] 実施例２

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１１６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４８部、イソボルニルメタクリレート３５０部、メチルメタクリレート４２部およびアクリル酸８部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に

、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液３４部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２４部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0138] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１７４部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液７２部、２－エチルヘキシルアクリレート２１５部、シクロヘキシルメタクリレート３００部、メチルメタクリレート７３部およびアクリル酸１２部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液５２部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３６部とを１５０分間にわたって均一に滴下した。

[0139] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0140] 実施例３

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、シクロヘキシルメタクリレート９０部、シクロヘキシルアクリレート４００部およびアクリル酸１０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部を、１２０分間をかけて均一に滴下した。

[0141] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５

％水溶液６０部、アクリル酸１０部、シクロヘキシルアクリレート４００部および２－エチルヘキシルアクリレート９０部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0142] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0143] 実施例４

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１１６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４８部、シクロヘキシルメタクリレート３９４部およびアクリル酸６部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液３４部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２４部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0144] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１７４部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液７２部、アクリル酸１４部、シクロヘキシルメタクリレート２５０部および２－エチルヘキシルアクリレート３３６部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液５２部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３６部とを１５０分間にわたって均一に滴下した。

[0145] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルシ

ョンを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0146] 実施例５

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滿下ロートに、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート２８５部、メチルメタクリレート４０部およびアクリル酸５部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0147] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、２－エチルヘキシルアクリレート１２５部、シクロヘキシルメタクリレート２００部およびアクリル酸５部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0148] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１００部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、２－エチルヘキシルアクリレート１００部、シクロヘキシルメタクリレート１５０部、メチルメタクリレート８０部およびアクリル酸１０部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0149] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温ま

で冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0150] 実施例６

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水７３部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液３０部、シクロヘキシルメタクリレート２１５部、メチルメタクリレート３１部およびアクリル酸４部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２１部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１５部を、６０分間をかけて均一に滴下した。

[0151] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水７３部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液３０部、２－エチルヘキシルアクリレート９６部、シクロヘキシルメタクリレート１５０部およびアクリル酸４部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２１部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１５部とを６０分間にわたって均一に滴下した。

[0152] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、２－エチルヘキシルアクリレート１３８部、シクロヘキシルメタクリレート３５０部およびアクリル酸１２部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４４部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0153] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温ま

で冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0154] 実施例７

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、シクロヘキシルメタクリレート４３０部、２－エチルヘキシルアクリレート６２部およびアクリル酸８部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４４部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部を、１２０分間をかけて均一に滴下した。

[0155] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水７３部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液３０部、２－エチルヘキシルアクリレート９４部、シクロヘキシルメタクリレート１５０部およびアクリル酸６部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２１部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１５部とを６０分間にわたって均一に滴下した。

[0156] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水７３部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液３０部、２－エチルヘキシルアクリレート７０部、シクロヘキシルメタクリレート１７４部およびアクリル酸６部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２１部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１５部とを６０分間にわたって均一に滴下した。

[0157] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温ま

で冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0158] 実施例８

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート３３０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0159] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート２００部、２－エチルヘキシルアクリレート１２０部およびアクリル酸１０部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0160] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１００部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、アクリル酸１０部、シクロヘキシルメタクリレート１７０部、ブチルアクリレート１４０部、メチルメタクリレート１０部およびγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１０部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0161] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温ま

で冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0162] 実施例９

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート３３０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0163] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、アクリル酸１０部、メタクリル酸１０部、シクロヘキシルメタクリレート１５０部、ブチルアクリレート１４０部およびメチルメタクリレート３０部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0164] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１００部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート１８０部、２－エチルヘキシルアクリレート１２０部、４－メタクリロイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン２０部およびγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１０部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0165] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0166] 実施例１０

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート２１０部、２－エチルヘキシルアクリレート１１５部およびアクリル酸５部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部を、９０分間をかけて均一に滴下した。

[0167] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水９６部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、シクロヘキシルメタクリレート３２５部およびアクリル酸５部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0168] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１００部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４０部、アクリル酸１０部、シクロヘキシルメタクリレート１７０部、ブチルアクリレート１４０部、メチルメタクリレート１０部およびγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン１０部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液２９部と２．５％亜硫酸水

素ナトリウム水溶液２０部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0169] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0170] また、各実施例で得られた水性樹脂組成物の性質を表１に示す。なお、以下の各表に記載の用語は、以下のことを意味する。

〔層の数〕

形成されている層の数

〔内層中の脂環構造単量体量〕

内層を構成する重合体（Ｉ）の原料として使用されている単量体成分Ａにおける環構造を有する単量体の含有率（％）

〔外層Ｔｇ〕

外層を構成している重合体(II)のガラス転移温度（℃）

〔層構成比〕

内層を構成している重合体（Ｉ）と外層を構成している重合体(II)との重量比［重合体（Ｉ）／重合体(II)］

〔内外層合計量〕

エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有率（％）

〔トータル脂環構造単量体量〕

エマルション粒子を構成している重合体に原料として使用されている全単量体成分における脂環構造を有する単量体の含有率（％）

〔内層Ｔｇ〕

内層を構成している重合体(Ｉ)のガラス転移温度（℃）

〔トータルＴｇ〕

エマルション粒子自体のガラス転移温度（℃）

〔ＭＦＴ〕

水性樹脂組成物の最低造膜温度（℃）

[0171] 〔内層／外層の各層のカルボキシル基含有単量体含有率〕

単量体成分Ａにおけるカルボキシル基含有単量体の含有率（重量％）／単量体成分Ｂにおけるカルボキシル基含有単量体の含有率（重量％）

〔不揮発分量〕

水性樹脂組成物における不揮発分の含有率（％）

〔平均粒子径〕

エマルション粒子の平均粒子径（ｎｍ）

[0172]

[表1]

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂エマルションの性質	層の数	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
	内層中の脂環構造単量体量（%）	80	88	98	98	86	86	86	100	100	98
	外層Ｔｇ（℃）	5	9	-1	-23	22	22	21	9	9	9
	層構成比（重量比）	50/50	40/60	50/50	40/60	49/51	33/67	67/33	49/51	49/51	49/51
	内外層合計量（%）	100	100	100	100	67	75	75	67	67	67
	トータル脂環構造単量体量（%）	50	65	89	64	64	72	75	70	66	71
	内層Ｔｇ（℃）	65	167	31	83	86	86	86	83	83	83
	トータルＴｇ（℃）	32	57	14	11	26	8	38	20	20	20
	ＭＦＴ（℃）	40	55	30	5	40	40	40	30	35	55
	内層／外層の各層のカルボキシル基含有単量体含有率(%)	2/2	2/2	2/2	1.5/2.3	1.5/2.9	1.6/2.4	1.6/2.4	0/2.9	0/5.9	1.5/2.9
	不揮発分量（%）	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	平均粒子径（nm）	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150

[0173] 比較例１

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水２９０部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液１２０部、シクロヘキシルメタクリレート５００部、メチルメタクリレート２４０部、２－エチルヘキシルアクリレート２４０部およびアクリル酸２０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液８６部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液６０部を、２４０分間をかけて均一に滴下した。

[0174] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0175] 比較例２

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、シクロヘキシルメタクリレート３００部、メチルメタクリレート１６０部、２－エチルヘキシルアクリレート３０部およびアクリル酸１０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部を、１２０分間をかけて均一に滴下した。

[0176] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、アクリル酸１０部、シクロヘキシルメタクリレート２００部、メチルメタクリレート９０部および２－エチルヘキシルアクリレート２００部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0177] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0178] 比較例３

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、シクロヘキシルメタクリレート４００部、２－エチルヘキシルアクリレート９０部およびアクリル酸１０部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部を、１２０分間をかけて均一に滴下した。

[0179] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１４５部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、アクリル酸１０部、シクロヘキシルメタクリレート１００部、メチルメタクリレート３００部および２－エチルヘキシルアクリレート９０部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水

溶液４３部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0180] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0181] 比較例４

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水４０部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液１２部、シクロヘキシルメタクリレート１００部、メチルメタクリレート２７部およびアクリル酸３部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１２部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液９部を、３０分間をかけて均一に滴下した。

[0182] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水９１部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液４８部、２－エチルヘキシルアクリレート９５部、シクロヘキシルメタクリレート２２８部およびアクリル酸７部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液３０部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液２１部とを９０分間にわたって均一に滴下した。

[0183] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１６０部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液６０部、２－エチルヘキシルアクリレート１５５部、シクロヘキシルメタクリレート３００部、メチルメタクリレート７５部およびアクリル酸

１０部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液４４部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３０部とを１２０分間にわたって均一に滴下した。

[0184] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0185] 比較例５

滴下ロート、撹拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコ内に、脱イオン水８１０部を仕込んだ。滴下ロートに、脱イオン水６１部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液２０部、シクロヘキシルメタクリレート１６５部、メチルメタクリレート３１部およびアクリル酸４部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全重合性単量体成分の総量の５％にあたる７１部をフラスコ内に添加し、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら８０℃まで昇温し、３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１４部を添加し、重合を開始した。次に、滴下用プレエマルションの残部との３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１７部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１２部を、５０分間をかけて均一に滴下した。

[0186] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水１６９部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液８０部、２－エチルヘキシルアクリレート２２８部、シクロヘキシルメタクリレート３６０部およびアクリル酸１２部からなる２段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液５２部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液３６部とを１４０分間にわたって均一に滴下した。

[0187] 滴下終了後、８０℃で６０分間維持し、引き続いて、脱イオン水６１部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンＨＳ－１０〕の２５％水溶液２０部、２－エチルヘキシルアクリレート５６部、シクロヘキシルメ

タクリレート１００部、メチルメタクリレート４０部およびアクリル酸４部からなる３段目のプレエマルションと３．５％過硫酸アンモニウム水溶液１７部と２．５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液１２部とを５０分間にわたって均一に滴下した。

[0188] 滴下終了後、８０℃で１２０分間維持し、２５％アンモニア水を添加することによってｐＨを８に調整し、重合を終了した。得られた反応液を室温まで冷却した後、３００メッシュの金網で濾過することにより、樹脂エマルションを調製し、得られた樹脂エマルションを水性樹脂組成物として用いた。

[0189] 各比較例で得られた水性樹脂組成物の性質を実施例１と同様にして調べた。その結果を表２に示す。また、表２中の単量体成分において、「－」は、その層が形成されていないことを意味する。

[0190] [表2]

比較例番号		1	2	3	4	5
樹脂エマルションの性質	層の数	1	2	2	3	3
	内層中の脂環構造単量体量（%）	50	60	80	77	83
	外層Ｔｇ（℃）	—	3	50	22	22
	層構成比（重量比）	—	50/50	50/50	19/81	50/50
	内外層合計量（%）	100	100	100	67	40
	トータル脂環構造単量体量（%）	50	50	50	64	63
	内層Ｔｇ（℃）	—	74	65	87	86
	トータルＴｇ（℃）	32	34	45	23	16
	ＭＦＴ（℃）	59	40	75	45	26
	内層／外層の各層のカルボキシル基含有単量体含有率(%)	2/-	2/2	2/2	2.3/1.9	2/2
	不揮発分量（%）	43	43	43	43	43
	平均粒子径（nm）	150	150	150	150	150

[0191] 実験例

各実施例または各比較例で得られた水性樹脂組成物をホモディスパーで回転速度１５００ｍｉｎ$^{-1}$にて分散させながら、成膜助剤として２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート〔チッソ（株）製

、品番：ＣＳ－１２〕とブチルセロソルブとを等重量で混合することによって得られた混合溶液を添加し、水性樹脂組成物の最低造膜温度が５℃となるように調整した後、希釈水および抑泡剤〔サンノプコ（株）製、商品名：ＳＮデフォーマー７７７〕を添加することによって不揮発成分の含有率が３０％となるように調整した。

[0192] 得られた混合物１００部あたり８．８部の割合で、当該混合物に艶消し剤〔（株）日本触媒製、商品名：エポスターＭＡ１０１０〕を添加し、さらにクレーブス単位粘度計（ブルックフィールド社製、品番：ＫＵ－１）を用いて２５℃で測定したときの粘度が６５±１ＫＵとなるように増粘剤〔（株）日本触媒製、商品名：アクリセットＷＲ－５０３Ａ〕を前記混合物に添加した後、この混合物をホモディスパーで回転速度１５００ｍｉｎ$^{-1}$にて３０分間分散させることにより、クリヤー塗料を得た。得られたクリヤー塗料を室温中で１日間静置した後、以下の物性を調べた。その結果を表３に示す。なお、物性において「Ｄ」の評価が１つでもあるものは、不合格であると判定される。

[0193] （１）耐温水白化性

ＪＩＳ　Ｋ６７１７（２００６年）に準じ、メチルメタクリレートを押出成形によって成形することによって得られた黒色アクリル板〔日本テストパネル（株）製、縦：７５ｍｍ、横：１５０ｍｍ、厚さ：３ｍｍ〕に、前記で得られたクリヤー塗料を５ｍｉｌアプリケーターで塗布し、１００℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥させることによって試験板を作製した。

[0194] 得られた試験板を２３℃にて２４時間養生した後、その試験板のＬ値（L_0）を色差計〔日本電色工業（株）製、商品名：分光式色差計ＳＥ－２０００〕で測定し、さらにこの試験板を６０℃に温調された温水中に２４０時間浸漬させた後、温水から引き上げ、キムタオル〔日本製紙クレシア（株）製〕で水分を拭き取り、１分間以内に前記色差計でＬ値（L_1）を測定した。

[0195] 次に、Ｌ値の変化値を式：

$$\Delta L = (L_1) - (L_0)$$

に基づいて求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

Ａ：ΔＬが２．０未満

Ｂ：ΔＬが２．０以上４．０未満

Ｃ：ΔＬが４．０以上６．０未満

Ｄ：ΔＬが６．０以上

[0196] （２）耐凍害性

ＪＩＳ　Ａ５４３０（２００４年）に準じ、スレート板〔日本テストパネル（株）製、縦：７０ｍｍ、横：１５０ｍｍ、厚さ：６ｍｍ〕に、溶剤系シーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：ＥＸシーラー〕を乾燥重量が２０ｇ／m^2となるようにエアスプレーにて塗装し、２３℃にて２４時間乾燥させた後、以下の組成からなるベースコート用塗料を５ｍｉｌアプリケーターで塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１０分間乾燥させた。

[0197] 〔ベースコート用塗料の組成〕

・アクリル樹脂エマルション〔（株）日本触媒製、商品名：アクリセットＥＸ－４１〕３００部

・白色ペースト１３５部

なお、白色ペーストは、分散剤〔花王（株）製、商品名：デモールＥＰ〕６０部、分散剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：ディスコートＮ－１４〕５０部、湿潤剤〔花王（株）製、商品名：エマルゲンＬＳ－１０６〕１０部、プロピレングリコール６０部、脱イオン水２１０部、酸化チタン〔石原産業（株）製、品番：ＣＲ－９５〕１０００部、抑泡剤〔サンノプコ（株）製、商品名：ノプコ８０３４Ｌ〕１０部およびガラスビーズ（直径：１ｍｍ）５００部をホモディスパーで回転速度３０００ｍｉｎ$^{-1}$にて６０分間分散させることによって調製した。

・成膜助剤（ブチルセロソルブ１５部、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート〔チッソ（株）製、品番：ＣＳ－１２〕１５部）３０部

・黒色ペースト〔横浜化成（株）製、商品名：ユニラント８８〕１０部

・抑泡剤〔サンノプコ（株）製、商品名：ノプコ８０３４Ｌ〕１．５部

[0198] 次に、前記で得られたクリヤー塗料を５ｍｉｌアプリケーターで、前記ベースコート用塗料が塗布されたスレート板に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１０分間乾燥させることにより、試験板を作製した。

[0199] 得られた試験板を２３℃の雰囲気中で２４時間養生させた後、試験板の側面および背面を２液硬化型溶剤系樹脂でシールし、凍結融解試験機で耐凍害性試験を行なった。そのときの凍結融解条件は、気中凍結（－２０℃で２時間）および水中融解（２０℃で２時間）とし、これら気中凍結と水中融解の４時間を１サイクルとして、倍率が３０倍のルーペを用いて目視にて観察し、試験板にクラックが入るまでのサイクルを測定し、以下の評価基準に基づいて耐凍害性を評価した。

〔評価基準〕

Ａ：４００サイクルでクラックなし

Ｂ：３００サイクル以上４００サイクル未満でクラックが発生

Ｃ：２００サイクル以上３００サイクル未満でクラックが発生

Ｄ：２００サイクル未満でクラックが発生

[0200] （３）耐ブロッキング性

ＪＩＳ Ｒ３２０２（１９９６年）に準じ、フロートガラス板〔日本テストパネル（株）製、縦７０ｍｍ、横１５０ｍｍ、厚さ２ｍｍ〕に、前記で得られたクリヤー塗料を５ｍｉｌアプリケーターで塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１０分間乾燥させることにより、試験板を作製した。

[0201] 得られた試験板をただちに６０℃の熱風乾燥機内に移動させ、１分間調温した後に、その試験板上にガーゼ〔萬星衛生材料（株）製、日本薬局方ガーゼタイプ１〕、フロートガラス板〔日本テストパネル（株）製、縦７０ｍｍ、横１５０ｍｍ、厚さ２ｍｍ〕およびおもりの順で積載し、６０℃の温度で２時間放置した。このとき、荷重は２８０ｇ／ｃｍ^{2}となるように調整した。

[0202] 次に、試験板を室温まで冷却し後、その試験板上のガーゼをゆっくりと剥

がして塗膜の状態を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

Ａ：異常なし（ガーゼ痕なし）

Ｂ：わずかにガーゼ痕あり

Ｃ：浅いガーゼ痕あり

Ｄ：深いガーゼ痕あり

[0203] （４）耐候性

前記「（２）耐凍害性」と同様にして試験板を作製した後、得られた試験板を２３℃の雰囲気中で２４時間養生させた。養生後、試験板の側面および背面をアルミニウムテープでシールし、その試験板のクリヤー塗料が塗布された面の色差（L_0、a_0、b_0）を色差計〔日本電色工業（株）製、商品名：分光式色差計ＳＥ－２０００〕で測定し、さらに以下の耐候性試験の試験条件で１０００時間耐候性試験を行ない、前記色差計でその試験板のクリヤー塗料が塗布された面の色差（L_1、a_1、b_1）を測定し、Ｅ値の変化値（ΔＥ）を式：

$$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2}$$

に基づいて求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

[0204] 〔耐候性試験の試験条件〕

試験機：メタルウェザー〔ダイプラ・ウィンテス（株）製、品番：ＫＵ－Ｒ４〕

照射：気温６５℃で相対湿度５０％の雰囲気で４時間照射（照射強度：８０ｍＷ／ｃｍ^2）

湿潤：気温３５℃で相対湿度９８％の雰囲気で４時間

シャワー：湿潤前後に各３０秒間

[0205] 〔評価基準〕

Ａ：ΔＥが２．０未満

Ｂ：ΔＥが２．０以上３．０未満

Ｃ：ΔＥが３．０以上４．０未満

Ｄ：ΔＥが４．０以上

[0206] （５）環境に対する負荷

前記実験例で用いられた成膜助剤の水性樹脂組成物１００部あたりの量（部）に基づいて、環境に対する負荷を以下の評価基準にしたがって評価した。

（評価基準）

Ａ：成膜助剤の量が３部未満

Ｂ：成膜助剤の量が３部以上５部未満

Ｃ：成膜助剤の量が５部以上８部未満

Ｄ：成膜助剤の量が８部以上

[0207] [表3]

実施例・比較例番号	水性樹脂組成物の物性				
	耐温水白化性	耐凍害性	耐ブロッキング性	耐候性	環境に対する負荷
実施例					
1	B	B	B	C	B
2	A	C	A	B	C
3	C	A	C	A	B
4	B	A	C	B	A
5	B	B	B	B	B
6	A	A	B	A	B
7	B	B	A	A	B
8	A	A	B	A	B
9	A	A	B	A	B
１０	A	B	B	A	C
比較例					
1	C	C	D	C	C
2	D	B	C	C	B
3	C	D	B	C	D
4	B	B	D	C	B
5	B	A	D	B	B

[0208] 表３に示された結果から、各実施例で得られた水性樹脂組成物は、いずれも、耐温水白化性、耐凍害性、耐ブロッキング性および耐候性に優れた塗膜を形成するものであることがわかる。また、各実施例で得られた水性樹脂組成物は、いずれも、造膜助剤の使用量を低減させることができるので、環境

面にも優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0209] 本発明の水性樹脂組成物は、例えば、建築物の外装や窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと呼ばれている上塗り材（水性塗料）に使用することが期待されるものである。

請求の範囲

［請求項1］　内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物であって、前記内層が、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分を乳化重合させてなる重合体（Ｉ）で形成され、前記外層が、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)で形成され、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕が２５／７５～７５／２５であり、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）と重合体(II)との合計含有量が５０～１００重量％である水性樹脂組成物。

［請求項2］　エマルション粒子を構成している重合体に原料として使用されている全単量体成分における脂環構造を有する単量体の含有量が３０～１００重量％であり、当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体の含有量が０～７０重量％である請求項１に記載の水性樹脂組成物。

［請求項3］　脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体が、芳香族系単量体およびエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれた少なくとも１種の単量体である請求項１または２に記載の水性樹脂組成物。

［請求項4］　エチレン性不飽和単量体が、アルキル（メタ）アクリレート、水酸基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有単量体、オキソ基含有単量体、フッ素原子含有単量体、窒素原子含有単量体、エポキシ基含有単量体、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、シラン基含有単量体、カルボニル基含有単量体およびアジリジニル基含有単量体からなる群より選ばれた少なくとも１種の単量体である請求項１～３のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［請求項5］　重合体（Ｉ）のガラス転移温度が７５～２００℃である請求項１～４のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［請求項6］　エマルション粒子のガラス転移温度が－１０～６０℃である請求項

１～５のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［請求項7］　７０℃以下の最低造膜温度を有する請求項１～６のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［請求項8］　重合体(II)に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率が、重合体（Ｉ）に用いられる単量体成分におけるカルボキシル基含有単量体の含有率よりも高い請求項１～７のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

［請求項9］　請求項１～８のいずれかに記載の水性樹脂組成物を含有してなる水性塗料。

［請求項10］　内層および外層を有するエマルション粒子を含有する水性樹脂組成物の製造方法であって、脂環構造を有する単量体７５～１００重量％および当該脂環構造を有する単量体と共重合可能な単量体０～２５重量％を含有する単量体成分を乳化重合させ、得られた重合体（Ｉ）からなる内層を形成させた後、ガラス転移温度が４０℃以下である重合体(II)からなる外層を形成させる際に、重合体（Ｉ）と重合体(II)との重量比〔重合体（Ｉ）／重合体(II)〕を２５／７５～７５／２５に調整し、前記エマルション粒子における重合体（Ｉ）および重合体(II)の含有量が５０～１００重量％となるように調整する水性樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L51/06(2006.01)i, *C09D151/06*(2006.01)i

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)
C08L51/06, C09D151/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-168770 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims 1 to 7, 10, 12; paragraphs [0001], [0017], [0019], [0028], [0064], [0065], [0103], [0106], [0109], [0116], [0121], [0122]; preparation example 7; example no. 38 to 41, 52, 53 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-126666 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims 1, 3; paragraphs [0022], [0026], [0028], [0031]; example 2 (Family: none)	1-10

☒ 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 05 January, 2012 (05.01.12)	Date of mailing of the international search report 17 January, 2012 (17.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074994

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-277491 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0026]; example 21 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-249701 A (Toray Industries, Inc.), 06 September 2002 (06.09.2002), claims 1, 4; paragraphs [0005], [0028], [0065]; example 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-012816 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), claim 1; paragraphs [0001], [0009], [0019], [0026]; table 1 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７４９９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L51/06(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08L51/06, C09D151/06

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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
X	JP 2011-168770 A（株式会社日本触媒）2011.09.01,【請求項１】～【請求項７】、【請求項１０】、【請求項１２】、【０００１】、【００１７】、【００１９】、【００２８】、【００６４】、【００６５】、【０１０３】、【０１０６】、【０１０９】、【０１１６】、【０１２１】、【０１２２】、製造例７，実施例番号３８－４１，５２，５３（ファミリーなし）	１－１０

☑　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矛盾するものではなく、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 ０５．０１．２０１２	国際調査報告の発送日 １７．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７６６ 川上　智昭 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　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	JP 2010-126666 A（株式会社日本触媒）2010.06.10,　【請求項１】、【請求項３】、【００２２】、【００２６】、【００２８】、【００３１】、実施例２（ファミリーなし）	１－１０
A	JP 2004-277491 A（三菱レイヨン株式会社）2004.10.07,　【請求項１】、【請求項４】、【０００１】、【００２６】、実施例２１（ファミリーなし）	１－１０
A	JP 2002-249701 A（東レ株式会社）2002.09.06,　【請求項１】、【請求項４】、【０００５】、【００２８】、【００６５】、実施例４（ファミリーなし）	１－１０
A	JP 2002-012816 A（日本ペイント株式会社）2002.01.15,　【請求項１】、【０００１】、【０００９】、【００１９】、【００２６】、【表１】（ファミリーなし）	１－１０