(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3885898号
(P3885898)
(45)発行日　平成19年2月28日(2007.2.28)　(24)登録日　平成18年12月1日(2006.12.1)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 101/02	(2006.01)	C08L	101/02
C08F 2/22	(2006.01)	C08F	2/22
C08F 26/00	(2006.01)	C08F	26/00
C08G 59/20	(2006.01)	C08G	59/20
C08L 57/00	(2006.01)	C08L	57/00

請求項の数 9　(全 33 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-133356
(22)出願日　平成8年5月28日(1996.5.28)
(65)公開番号　特開平9-316347
(43)公開日　平成9年12月9日(1997.12.9)
審査請求日　平成15年5月19日(2003.5.19)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　白髪　潤
大阪府泉南郡熊取町希望ヶ丘３－１７－１７
(72)発明者　大山　完治
大阪府大阪市平野区長吉六反４－８－３６
(72)発明者　吉野　文夫
大阪府泉大津市尾井千原町３－５－５０４

審査官　辰己　雅夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化性重合体水性分散液及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］と多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］とを含有する硬化性重合体水性分散液であって、前記水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］が、少なくともＡ相及びＢ相の２種の相から構成されており、Ａ相が塩基性窒素原子含有基を含有し、重量平均分子量が、５０，０００以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分）が９５重量％以下である重合体［Ａ］から構成され、Ｂ相が該塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性重合体［Ｂ］から構成される重合体粒子であることを特徴とする硬化性重合体水性分散液。

【請求項２】

重合体粒子［Ｘ］のＡ相を構成する重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基が、三級アミノ基である請求項１記載の硬化性重合体水性分散液。

【請求項３】

重合体［Ａ］が、エチレン性重合体である請求項１または２記載の硬化性重合体水性分散液。

【請求項４】

重合体粒子［Ｘ］のＢ相を構成するエチレン性重合体［Ｂ］の塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基が、エポキシ基である請求項１記載の硬化性重合体水性分散液。

【請求項５】

重合体粒子［Ｘ］が、重合体粒子［Ｘ］１ｇ中に含まれる塩基性窒素原子含有基が０．

０５～１．０ｍｍｏｌである請求項１～４の何れか１つに記載の硬化性重合体水性分散液。

【請求項６】

多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］が、一分子中にエポキシ基と、加水分解性シリル基もしくはシラノール基を含有する化合物である請求項１記載の硬化性重合体水性分散液。

【請求項７】

全塩基性窒素原子含有基の１０モル％以上が酸性物質で中和された塩基性窒素原子含有基を含有し、重量平均分子量が、５０，０００以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分）が９５重量％以下である重合体［Ａ］の存在する水性媒体中で、該塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）を必須の成分とする単量体成分（ｂ）を重合して重合体粒子［Ｘ］を得た後、これに多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加することを特徴とする硬化性重合体水性分散液の製造方法。

【請求項８】

重合体粒子［Ｘ］を重合後、水性分散液のｐＨを１～６に調整した後に、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加する請求項７記載の製造方法。

【請求項９】

多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］が、一分子中にエポキシ基と、加水分解性シリル基もしくはシラノール基を含有する化合物である請求項７記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］と多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］とを含有する硬化性重合体水性分散液に関するものである。さらに詳しくは、水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］が、特定のＡ相及びＢ相の２種以上の相から構成されることを特徴とするものであり、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の著しく改善された硬化物を与える、塗料、プライマー処理剤、接着剤、紙及び繊維加工剤、フィルムコーティング剤等に有用な硬化性重合体水性分散液に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

各種のエチレン性不飽和単量体を重合して得られる重合体水性分散液は、エマルジョンバインダーとして塗料、接着剤、紙、繊維加工等の広範囲の用途に利用されている。これらのポリマーエマルジョンは通常、界面活性剤（乳化剤）の存在下にエチレン性不飽和単量体及びラジカル生成触媒を加えて乳化重合することにより製造されている。

【０００３】

ここに於いて乳化剤は重合中の系の安定性を保持すること、及び生成ポリマーエマルジョンの安定性を保持するために用いられているものであるが、乳化剤は皮膜形成後においても、皮膜中に残留するため、エマルジョン皮膜の耐水性、耐溶剤性、力学的強度、耐熱性、接着性等を低下せしめるということが一般に認められている。

【０００４】

この欠点を改良するため、従来のポリマーエマルジョンの製造に於いて、乳化剤を用いないで乳化重合する方法が種々提案されている。乳化剤を使用せずにポリマー粒子を水性媒体中に安定に分散させる方法において、例えば、ポリマーに分散安定基としてカチオン性基を導入する方法がある。特開昭５７－１２１０４８号公報には、カチオン性単量体と他の単量体の一部を用いて種ラテックスを作り、これに残りの単量体を添加して行うシード重合法により乳化剤を使用せずに得られるカチオン性ラテックスが開示されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開昭５７－１２１０４８号公報に記載されたカチオン性ラテックスは、カチオン性基によって親水性が付与されたポリマーによって粒子が分散安定化されているが、この親水性基が皮膜中に多量に残留するため、皮膜の耐水性が劣るという課題を有す

る。
【０００６】
本発明が解決しようとする課題は、従来の乳化剤に起因する性能の低下を回避し、従来にない優れた耐水性を発現し、また、穏やかな条件で硬化させることが可能で、更に、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性に優れた硬化物を与える硬化性重合体水性分散液を提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］と多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］とを含有する硬化性重合体水性分散液において、水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］が、特定の分散安定基を含有し、高分子量の重合体から構成されるＡ相と、Ａ相中の分散安定基と反応性を有する官能基を有するＢ相とから構成されることを特徴とする硬化性重合体水性分散液であり、親水性の強い分散安定基を架橋性反応基として用いて、硬化時に消失させることにより、前記課題を解決できることを見いだし、本発明を完成するに至った。
【０００８】
即ち、本発明は、水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］と多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］とを含有する硬化性重合体水性分散液であって、前記水性媒体中に分散する重合体粒子［Ｘ］が、少なくともＡ相及びＢ相の２種の相から構成されており、Ａ相が塩基性窒素原子含有基を含有し、重量平均分子量が、５０，０００以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分）が９５重量％以下である重合体［Ａ］から構成され、Ｂ相が該塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性重合体［Ｂ］から構成される重合体粒子であることを特徴とする硬化性重合体水性分散液、全塩基性窒素原子含有基の１０モル％以上が酸性物質で中和された塩基性窒素原子含有基を含有し、重量平均分子量が、５０，０００以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分）が９５重量％以下である重合体［Ａ］の存在する水性媒体中で、該塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）を必須の成分とする単量体成分（ｂ）を重合することを特徴とする硬化性重合体水性分散液の製造方法を提供する。
【０００９】
本発明における重合体粒子［Ｘ］は、Ａ相及びＢ相の２種の相から構成されている。当該水性分散液において、Ａ相は、塩基性窒素原子含有基を含有する重合体［Ａ］から成り、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基は、重合体粒子［Ｘ］を水性媒体中で安定に分散させるために使用するものである。
【００１０】
また、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基は、後述するＢ相を構成するエチレン性重合体［Ｂ］との架橋性反応基として、或いは、後述する多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］との架橋性反応基として使用されるものである。
【００１１】
重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基として、具体的には、例えば、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノ基、ピペリジン基、ピペラジン基、イミダゾール基、ピロリジン基、ピリジニル基、モルホリン基、アジリジニル基、Ｎ－モノアルキルアミノ基、アミノ基、フェニルアミノ基、ベンジルアミノ基等が挙げられる。
【００１２】
特に、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基が、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノ基、ピペリジン基、ピペラジン基、イミダゾール基、ピロリジン基、ピリジニル基、モルホリン基、アジリジニル基等の三級アミノ基である場合、後述するエチレン性重合体［Ｂ］の反応基や、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］との反応性が高く、穏やかな熱処理条件で硬化させた場合においても得られる硬化物の架橋密度を高めることができ、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性を著しく向上できるため好ましい。
【００１３】

重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基の含有量は、特に制限を受けるものではないが、重合体粒子［Ｘ］を水性媒体中で安定に分散させるためには重合体［Ａ］１ｇ中に塩基性窒素原子含有基が０．０５ｍｍｏｌ以上含まれることが好ましい。

【００１４】

一方、得られる皮膜の耐水性の面から重合体［Ａ］に親水性を付与している塩基性窒素原子含有基をできるだけ少量に抑制することが好ましく、重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基の含有量を重合体［Ａ］１ｇ中に塩基性窒素原子含有基が３．０ｍｍｏｌ以下とすることが好ましい。

【００１５】

即ち、本発明の重合体粒子［Ｘ］は、親水性基として塩基性窒素原子含有基を含有するポリマーで分散安定化された粒子であり、重合体粒子［Ｘ］全体の塩基性窒素原子含有基の含有量としては、粒子の分散安定性や得られる皮膜の耐水性の面から、重合体粒子［Ｘ］１ｇ中に含まれる塩基性窒素原子含有基が０．０５～３．０ｍｍｏｌの範囲であることが好ましい。

【００１６】

重合体［Ａ］の分子量は、重量平均分子量で５０，０００以上であるが、この範囲にすることにより、耐水性等の耐久性を著しく向上させることができる。即ち、親水性成分として低分子量の物質が残留した場合、皮膜の耐水性が低下し、本発明の耐水性向上効果は発現されない。

【００１７】

ここで重量平均分子量とは、重合体［Ａ］を構成するポリマーを溶媒（テトラヒドロフラン）に溶解してゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（ＧＰＣ法）で測定することにより行われるポリスチレン換算での重量平均分子量を示し、測定は後記の実施例にて示される条件で行うことができる。

【００１８】

重合体［Ａ］の重量平均分子量は、５０，０００以上であれば特に限定されず、例えば分子量を高くするために重合体［Ａ］を三次元に架橋せしめていてもよいが、但し重合体［Ａ］のアセトン不溶解分で表されるゲル分率が９５重量％以下である必要がある。

【００１９】

即ち、重合体［Ａ］のゲル分率が９５重量％を越えると、後述する単量体成分（ｂ）重合時の安定性が悪化するとともに、得られる皮膜の造膜性が低下して、諸物性が悪くなる。

【００２０】

本発明における重合体［Ａ］のゲル分率とは、重合体［Ａ］を構成するポリマーがどの程度架橋結合に関与しているかということを示す指標となるものであり、これは上記ポリマーの溶剤不溶分（重量％）を測定することにより表される。

【００２１】

具体的には、重合体［Ａ］または重合体［Ａ］を含む水性分散液からポリマーの皮膜を形成し、これをアセトンに浸漬して架橋結合に関与しないポリマーを溶出させ、残存するアセトン不溶解分を測定することにより行われ、測定は後記の実施例にて示される条件で行うことができる。

【００２２】

硬化性重合体水性分散液の利用される応用分野によっては、用途上皮膜の造膜性が要求される場合が多く、その際にはＡ相を構成する重合体［Ａ］のガラス転移温度（Ｔｇ）が、－６０～３０℃の範囲であることが好ましい。

【００２３】

Ａ相を構成する重合体［Ａ］は、例えば、アクリル系重合体、ブタジエン系重合体等に代表されるエチレン性不飽和単量体の付加重合体（以下、「エチレン性重合体」と略記）、尿素並びにウレタン結合を有する重合体を含むウレタン重合体、ポリエステル重合体等が挙げられ、これら種々の重合体の混合物、例えばアクリル重合体／ウレタン重合体の混合物や、種々の重合体のグラフト化（ブロック化）物、例えば不飽和ポリエステル重合体

にアクリル重合体をグラフト化した物等も使用できる。

【００２４】

これらの中でも特に、製造の容易さ、或は、エチレン性重合体［Ｂ］製造時の安定性の点からエチレン性重合体であることが好ましい。即ち、重合体［Ａ］としてエチレン性重合体を用いた場合には、前述の如く塩基性窒素原子含有基の導入量や重合体の分子量、ゲル分率の調整等を考慮して設計する場合の設計が容易になり、また、エチレン性重合体［Ｂ］との相溶性に優れる為にエチレン性重合体［Ｂ］製造時の安定性に優れたものとなる。

【００２５】

次に、重合体粒子［Ｘ］を構成するＢ相は、塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性重合体［Ｂ］から成り、この反応性を有する官能基はＡ相を構成する重合体［Ａ］との架橋性反応基として使用される。

【００２６】

エチレン性重合体［Ｂ］中の塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基は、塩基性窒素原子含有基との反応性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、エポキシ基、イソシアナート基もしくはブロック化イソシアナート基、アジリジニル基、アセトアセチル基、メチル（メタ）アクリルアミドグリコール酸メチルエーテル残基等が挙げられる。

【００２７】

特に、エチレン性重合体［Ｂ］中にエポキシ基を含有する場合、得られる硬化物の耐溶剤性が著しく向上するため好ましい。

【００２８】

また、得られる硬化物の耐水性等の諸物性の面から、Ａ相を構成する重合体［Ａ］とＢ相を構成する塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性重合体［Ｂ］の重量割合が、固型分比で１／０．５～１／１００であることが好ましい。

【００２９】

エチレン性重合体［Ｂ］中の塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基の含有量は、特に制限を受けるものではないが、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基１モルに対して０．１～１．５モルの範囲であることが好ましい。

【００３０】

即ち、０．１モル以上において耐水性、耐溶剤性等の諸物性が著しく向上し、また、１．５モル以下において重合体［Ｘ］製造時の安定性、並びに、貯蔵安定性に著しく優れたものとなる。

【００３１】

エチレン性重合体［Ｂ］の分子量は、特に制限を受けるものではないが、得られる硬化物の耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性の点から、重量平均分子量が５０，０００以上であることが好ましい。また、一方、アセトン不溶解分で表されるゲル分率が９５重量％以下であることが、得られる皮膜の造膜性の点から好ましい。

【００３２】

ここで重量平均分子量並びにゲル分率とは、前記した重合体［Ａ］の場合と同様の方法によって測定される値である。

【００３３】

上述したＡ相中の塩基性窒素原子含有基とＢ相中の反応性官能基は、その一部が、硬化性重合体水性分散液製造時に反応して重合体粒子［Ｘ］内で架橋していてもよいが、皮膜の造膜性、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性の点から、重合体粒子中に反応性官能基として残存していることが好ましく、皮膜形成時、或いは皮膜形成後に反応性官能基を反応させることにより、架橋皮膜を形成して諸物性を著しく向上させることができる。

【００３４】

硬化性重合体水性分散液中に分散する重合体粒子［Ｘ］は、特にその相構造が特定されるものではないが、Ａ相をマトリックスとして、Ｂ相が該マトリックスのＡ相内に一つの

塊状となって、或いは多数に分散して存在し、マトリックスとなるＡ相の塩基性窒素原子含有基が重合体粒子を分散安定化して水性媒体中に分散していることが好ましい。

【００３５】

また、塩基性窒素原子含有基による分散安定化が阻害されなければ、Ｂ相が分散粒子の最外殻に存在していてもよいが、この場合においてもＡ相の塩基性窒素原子含有基が重合体［Ｘ］を分散安定化している。

【００３６】

更に具体的には、Ａ相とＢ相がそれぞれ同芯のいわゆるコアーシェル構造を形成してもよい。この場合の相構成は、粒子外側からＡ相／Ｂ相、Ｂ相／Ａ相のものが挙げられるが、Ａ相が粒子外側に位置する構成が、粒子の分散安定性が良好となることから好ましい。

【００３７】

本発明の硬化性重合体水性分散液のｐＨは、分散液中の重合体粒子［Ｘ］が塩基性窒素原子含有基によって分散安定化されており、その塩基性窒素原子含有基が後述する酸性物質で中和されていることが重合体粒子［Ｘ］の分散安定性の点から好ましく、従って、硬化性重合体水性分散液のｐＨは７以下であり、さらには、ｐＨ６以下であることが好ましい。

【００３８】

一方、硬化性重合体水性分散液の硬化性や貯蔵安定性の点から、硬化性重合体水性分散液のｐＨは１以上であること、中でも３～５であることが好ましい。

【００３９】

硬化性重合体水性分散液中に分散する重合体粒子［Ｘ］の粒子径は、特に制限されるものではないが、数平均粒子径が１０～１０００ｎｍであることが、皮膜の造膜性の点から好ましい。

【００４０】

本発明の硬化性重合体水性分散液は、重合体粒子［Ｘ］に、さらに多官能性エポキシ系化合物「Ｙ］を構成成分として含有していることが必須であり、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］が重合体粒子［Ｘ］の塩基性窒素原子含有基と反応し、比較的穏やかな条件で硬化させた場合においても硬化物の架橋密度を著しく向上させ、その結果、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性を向上させることができる。

【００４１】

多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのグリシジルエーテル類；多価アルコール［エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等］と多価カルボン酸［蓚酸、アジピン酸、ブタントリカルボン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ベンゼントリカルボン酸等］とのポリエステルのポリグリシジル化物、ポリカプロラクトンのポリグリシジル化物等のポリエステルのポリグリシジル化物；多価アミン［エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、トリレンジアミン等］と多価カルボン酸［蓚酸、アジピン酸、ブタントリカルボン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ベンゼントリカルボン酸等］とのポリアミドのポリグリシジル化物；ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンの縮合物、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンの縮合物のエチレンオキシド付加物、ビスフェノールＡとエピクロルヒドリンの縮合物のプロピレンオキシド付加物等のビスフェノールＡ系エポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂のエチレンオキシド付加物、フェノールノボラック樹脂のプロピレン

オキシド付加物等のフェノールノボラック系エポキシ樹脂；エポキシ樹脂をウレタン変性したエポキシウレタン樹脂；側鎖にエポキシ基を有する各種ビニル系（共）重合体；エポキシ変性シリコーンオイル；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシランの部分加水解物；エポキシ基含有アクリル樹脂等の１分子中にエポキシ基を２個以上有する化合物が挙げられる。

【００４２】

この様な多官能性エポキシ系化合物の中でも、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル類、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、グリセロールポリグリシジルエーテル類、ジグリセロールポリグリシジルエーテル類、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル類、ソルビトールポリグリシジルエーテル類等の水溶性エポキシ化合物、または、「デナコールＥＭ－１２５」（ナガセ化成工業（株）製）、「ディックファインＥＭ－１００」（大日本インキ化学工業（株）製）、「アデカレジンＥＰＥ－０４１０、ＥＰＥＳ－０４２５Ｗ」（旭電化工業（株）製）等の自己分散性エポキシ化合物をエマルジョン化したもの、或いは水不溶性のエポキシ化合物（液状、固型状）を乳化剤でエマルジョン化したものが、重合体粒子［Ｘ］との相溶性や硬化性の点から好ましい。

【００４３】

また、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］としては、１分子中にエポキシ基と、エポキシ基以外の反応性官能基（ここで反応性官能基とは、重合体粒子［Ｘ］中の反応基と反応し得る反応性官能基、もしくは該反応基同士で反応し得る反応性官能基をいう）を有していることが好ましく、この様な化合物としては、具体的には、１分子中にエポキシ基と、加水分解性シリル基もしくはシラノール基を含有するエポキシシラン類が挙げられる。

【００４４】

この１分子中にエポキシ基と、加水分解性シリル基もしくはシラノール基を含有する化合物を用いた場合、硬化物の耐水性等の諸物性、特に耐溶剤性が著しく向上し、更に、硬化性が良好であり、例えば常温乾燥のみで所望とする性能の硬化物が得られるため好ましい。

【００４５】

１分子中にそれぞれ、エポキシ基と加水分解性シリル基もしくはシラノール基とを併有する化合物としては、これらの両種の反応性基を併有するエチレン性重合体や、エポキシ基を有するシランカップリング剤、あるいはエポキシ基を有するシリコーン樹脂などが特に代表的なものとして挙げられる。

【００４６】

ここにおいて、斯かる加水分解性シリル基とは、たとえば、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、イソプロペニルオキシ基、アシロキシ基またはイミノオキシなどが結合した珪素原子を含む原子団であって、容易に加水分解されて、シラノール基を生成するものを指称するが、それらのうちでも特に代表的なものとして、例えば、アルコキシシリル基、フェノキシシリル基、ハロシリル基、イソプロペニルオキシシリル基、アシロキシシリル基またはイミノオキシシリル基などが挙げられる。

【００４７】

これらの上記した如きエポキシ基と加水分解性シリル基もしくはシラノール基を併有するエチレン性重合体を調製するには、公知慣用の各種の方法がいずれも適用できるが、推奨し得る方法としては、各種の加水分解性シリル基含有重合性単量体類と、各種のエポキシ基含有重合性単量体類とを、溶液ラジカル共重合せしめる方法、前記した如き、加水分解性シリル基含有重合性単量体類と、各種のエポキシ基含有重合性単量体類と、これらと共重合可能なるその他の重合性単量体とを溶液ラジカル共重合せしめる方法、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシランまたはγ－メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシランの如き、加水分解性シリル基を含有する各種の連鎖移動剤の存在下に、前掲した如き、各種のエポキシ基含有重合性単量体類を必須の単量体成分とする単量体混

合物を、溶液ラジカル（共）重合せしめるか、あるいは、前記もしくはの方法と前記の方法を組み合わせた方法等の種々の方法が挙げられる。

【００４８】

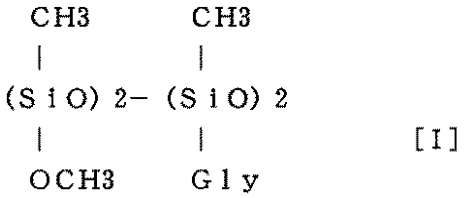
また、前記したエポキシ基含有シランカップリング剤として特に代表的なものとして、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジエトキシシランもしくはγ－グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシランの如き、各種のエポキシシラン化合物；γ－イソシアネートプロピルトリイソプロペニルオキシシランもしくはγ－イソシアネートプロピルトリメトキシシランの如き、各種のイソシアネートシラン化合物と、グリシドールとの付加物；またはγ－アミノプロピルトリメトキシシランの如き、各種のアミノシラン化合物と、ジエポキシ化合物との付加物；あるいは、前掲の如き各種のエポキシシラン化合物を部分加水分解縮合せしめて得られる、一分子中に２個以上のエポキシ基と加水分解性シリル基とを併有する化合物等が挙げれる。

【００４９】

更に、エポキシ基を有するシリコーン樹脂の代表的なものとしては、環状のテトラシロキサンであって、下記の式［Ｉ］で表されるような化合物が挙げられる。但し、式［Ｉ］において、Ｇｌｙは３－グリシドキシプロピル基を表すものとする。

【００５０】

【化１】



【００５１】

硬化性重合体水性分散液中の多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の量は、特に制限されるものではないが、硬化性重合体水性分散液の硬化性、硬化皮膜の性能と、硬化性重合体水性分散液の貯蔵安定性の面から、重合体粒子［Ｘ］中に含まれる塩基性窒素原子含有基１モルに対して、０．３～３．０モルの範囲で使用することが好ましい。

【００５２】

さらに、本発明の硬化性重合体水性分散液に、上記の多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］として１分子中にエポキシ基と、加水分解性シリル基もしくはシラノール基を含有する化合物を用いた場合、必要に応じて硬化触媒を添加して硬化せしめることができ、当該硬化触媒を添加することによって、より一層の硬化性を向上することができる。

【００５３】

斯かる触媒として特に代表的なものとして、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウム・メチラート等の各種の塩基性化合物類；テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ジ－ｎ－ブチル錫ジアセテート、ジ－ｎ－ブチル錫ジオクトエート、ジ－ｎ－ブチル錫ジラウレート、ジ－ｎ－ブチル錫マレエート等の各種の含金属化合物類；ｐ－トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、モノアルキル亜燐酸、ジアルキル亜燐酸等の各種の酸性化合物などが挙げられる。

【００５４】

硬化性重合体水性分散液の固型分濃度は、２０～７０重量％、なかでも３０～６０重量％であることが好ましい。即ち、固型分濃度を７０重量％以下とすることにより、製造時

の系の粘度の異常な上昇が抑制でき、硬化性重合体水性分散液が安定に製造できる。また、固型分濃度を７０重量％以下とすると、硬化性重合体水性分散液の粘度が各種用途で実用上要求される範囲で得られるため好ましい。

【００５５】

一方、本発明の硬化性重合体水性分散液を用途上コーティング加工で利用（塗料、接着剤、紙、フィルム、繊維加工剤等）する場合、塗膜の膜厚の点から硬化性重合体水性分散液の固型分濃度は２０重量％以上であることが好ましく、また、硬化性重合耐水性分散液の生産性の点からも、固型分濃度を２０重量％以上とすることが好ましい。

【００５６】

また、前述の通り、本発明の硬化性重合体水性分散液は、乳化剤及び分散安定剤の使用量を極めて少なくして、或いは全く用いなくとも製造できるため、当該分散液中の乳化剤及び分散安定剤の存在量は極めて少なくでき、具体的には、硬化性重合体水性分散液の固型分に対して２重量％以下であることが、硬化物の耐水性等の点から好ましい。

【００５７】

このような重合体粒子［Ｘ］を含む硬化性重合体水性分散液を得る方法としては、例えば、重合体［Ａ］と、エチレン性重合体［Ｂ］とを別々に製造し、これらを一旦混合した後に水性媒体中に分散させる方法、重合体［Ａ］を製造し、これを水性媒体中に溶解、或いは分散させた後に該水性媒体中で塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体を必須の成分とする単量体混合物を重合する方法、エチレン性重合体［Ｂ］を製造し、これを水性媒体中に溶解、或いは分散させた後に該水性媒体中で重合体［Ａ］を製造する方法等が挙げられるが、乳化剤の使用量を低減でき耐水性をより向上できる点から重合体［Ａ］と、エチレン性重合体［Ｂ］とを別々に製造し、これらを一旦混合した後に水性媒体中に分散させる方法が好ましい。

【００５８】

また、本発明の方法によれば、乳化剤及びその他の分散安定剤を全く使用しない場合、或いは使用量を極少量に減じた場合でも安定に重合体粒子［Ｘ］が分散したポリマーエマルジョンが製造できる。

【００５９】

さらに、重合体粒子［Ｘ］の構成成分が、粒子を分散安定化させるための塩基性窒素原子含有基を含有するＡ相と、塩基性窒素原子含有基を含有しないＢ相とに分かれているので、重合体粒子［Ｘ］全体としての塩基性窒素原子含有基の含有量が少ない場合においても重合体粒子［Ｘ］を安定に分散させることができ、且つ、Ａ相の塩基性窒素原子含有基をＢ相の反応基と反応させて架橋ポリマーを形成することにより、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性、とりわけ耐水性、耐溶剤性に優れた硬化物が得られる。

【００６０】

さらに、重合体粒子［Ｘ］の水性分散液に、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を存在させることにより、比較的穏やかな条件で硬化させることができ、硬化速度に優れた硬化性重合体水性分散液が得られ、硬化物の性能を著しく向上させることができる。

【００６１】

次に、本発明の硬化性重合体水性分散液の製造方法について具体的に述べる。本発明の製造方法は、前記した通り、塩基性窒素原子含有基を含有し、重量平均分子量が、５０，０００以上で、且つ、ゲル分率（アセトン不溶解分）が９５重量％以下である重合体［Ａ］の存在する水性媒体中で、該塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）を必須の成分とする単量体成分（ｂ）を重合することを特徴とするものである。

【００６２】

本発明の製造方法で用いる、重合体［Ａ］の重量平均分子量は５０，０００以上であり、それによって耐水性等の諸物性を向上させることができる。また、既述の通り、単量体成分（ｂ）重合時の安定性並びに得られる皮膜の造膜性の点から重合体［Ａ］のゲル分率が９５重量％以下である必要がある。

【００６３】
また、本発明の製造方法においては、重合体［Ａ］が粒子状であるために、親水性を付与している塩基性窒素原子含有基の含有量を低く抑制し、且つ、分子量を高い状態で安定的に存在させることができる。
【００６４】
水性媒体中に粒子として分散する重合体［Ａ］の粒子径は、特に制限を受けるものではないが、後述する単量体成分（ｂ）重合時の安定性や、最終的に得られる皮膜の造膜性等の点から、数平均粒子径が１０～１０００ｎｍの範囲であることが好ましい。
【００６５】
かかる重合体［Ａ］としては前述の通り、例えば、エチレン性不飽和単量体の付加重合体、尿素並びにウレタン結合を有する重合体を含むウレタン重合体及びポリエステル重合体等が挙げられ、これら種々の重合体の混合物、例えばアクリル重合体／ウレタン重合体の混合物や、種々の重合体のグラフト化（ブロック化）物、例えば不飽和ポリエステル重合体にアクリル重合体をグラフト化した物等が挙げられる。
【００６６】
重合体［Ａ］の製造方法は、特に限定されず、例えば、エチレン性不飽和単量体のフリーラジカル重合により製造する方法や、非フリーラジカル付加重合または重縮合によっても製造できる。
【００６７】
この様な重合体［Ａ］の製造方法として、特に、エチレン性不飽和単量体を原料とするフリーラジカル重合により製造する方法を用いた場合、得られる重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基の含有量、分子量、ゲル分率の調整が容易であり、また、重合体［Ａ］と単量体成分（ｂ）及び重合体［Ａ］の存在下に水性媒体中で行う単量体成分（ｂ）の重合により生成するエチレン性重合体［Ｂ］との相溶性が良く、水性媒体中で行う単量体成分（ｂ）重合時の安定性が向上する面から好ましい。
【００６８】
重合体［Ａ］をフリーラジカル重合で製造する方法としては、特定されるものではないが、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体成分（ａ－１）を必須の成分とする単量体成分（ａ）を、その性状に応じて懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合いずれの方法でも製造することができる。特に、重合体［Ａ］の重量平均分子量を５０，０００以上に容易に製造することができる点から、水性媒体中で行う懸濁重合または乳化重合で実施することが好ましい。また、重合体［Ａ］を水性媒体中で製造した場合、重合体［Ａ］を水性媒体中に分散させる工程が省略でき、重合体［Ａ］の製造工程と単量体成分（ｂ）の重合工程を連続して行えるので、製造工程を簡素化できる点からも好ましい。
【００６９】
重合体［Ａ］をフリーラジカル重合で製造する際に用いる単量体成分（ａ）は、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）を必須の成分とするが、該エチレン性不飽和単量体（ａ－１）としては、分子内に塩基性窒素原子含有基とエチレン性不飽和基を有するものであれば特に限定されず、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピペリジン、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピロリジン、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕モルホリン、４－〔Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ〕スチレン、４－〔Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ〕スチレン、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、２－アジリジニルエチル（メタ）アクリレート等の三級アミノ基含有重合性単量体；Ｎ－メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の二級アミノ基含有重合性単量体；アミノメチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノプロピル（メタ）ア

クリレート、アミノ－ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、ｐ－アミノスチレン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン等の一級アミノ基含有重合性単量体等を挙げることができ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００７０】

また、重合性単量体の１成分としてＮ－ビニルホルムアミドを用いて重合体を製造した後に、重合体を加水分解して一級アミノ基を持ったポリビニルアミンを生成させる方法によってもエチレン性重合体［Ａ］を製造することが可能である。

【００７１】

これらの中でも塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）として、特に、後述するエチレン性重合体［Ｂ］の反応性基との反応性に著しく優れ、硬化物の耐久性及び耐水性がより向上する点から、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピペリジン、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピロリジン、Ｎ－〔２－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕モルホリン、４－〔Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ〕スチレン、４－〔Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ〕スチレン、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、２－アジリジニルエチル（メタ）アクリレート等の三級アミノ基含有重合性単量体が好ましい。

【００７２】

単量体成分（ａ）としては、上記の塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）の他、その他のエチレン性不飽和単量体を併用し重合させることが、塩基性窒素原子含有基の含有量を前述の好ましい範囲（重合体［Ａ］１ｇ中に塩基性窒素原子含有基が０．２～３．０ｍｍｏｌ）に調整し易くなる為好ましい。

【００７３】

その他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン性不飽和単量体（ａ－１）と共重合性のあるものであれば特に限定されず、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、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－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、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアクリル酸エステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸ｎ－ブチル等のクロトン酸エステル類；ジメチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレートもしくはジメチルイタコネート等の不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルもしくは「ベオバ」（オランダ国シエル社製の分岐上モノカルボン酸のビニルエステル）等のモノカルボン酸のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、α－ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル系単量体類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデン等のクロル化オレフィン類；２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、β－（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ－イソプロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル基含有ビニル系単量体類；ＣＨ２＝ＣＨＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］

ｎＳｉ（ＣＨ３）３ 、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯＣ６Ｈ４［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３ 、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３ 、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）（Ｃ６Ｈ５）Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３ またはＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（Ｃ６Ｈ５）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３（ただし、各式中のｎは、０あるいは１～１３０の整数であるものとする）等のポリシロキサン結合を含有する非官能性の珪素原子含有ビニル系単量体類；東亜合成化学（株）製のマクロモノマーであるＡＡ－６、ＡＢ－６、ＡＮ－６、ＡＳ－６、ＡＫ－５等の化合物；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；イソプレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００７４】

また、必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体として、塩基性窒素原子含有基以外の反応性官能基を含有するエチレン性不飽和単量体を併用することも可能であり、この様なエチレン性不飽和単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、（β－メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、３，４－エポキシビニルシクロヘキサン、ジ（β－メチル）グリシジルマレート、ジ（β－メチル）グリシジルフマレート等のエポキシ基含有重合性単量体；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、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、各種ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類とε－カプロラクトンとの付加物等の水酸基含有重合性単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸もしくはこれらの半エステル、β－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、β－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、４－ビニル安息香酸、またはこれらの塩等のカルボキシル基含有重合性単量体；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉｓｏ－プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉｓｏ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有重合性単量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基もしくはシラノール基含有重合性単量体；（メタ）アクリロイルイソシアナート、（メタ）アクリロイルイソシアナートエチルのフェノール付加物等のイソシアナート基もしくはブロック化イソシアナート基含有重合性単量体；２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－オキサゾジニルエチル（メタ）アクリレート等のオキサゾリン基含有重合性単量体；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等のシクロペンテニル基含有重合性単量体；アクロレイン、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のカルボニル基含有重合性単量体；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアセトアセチル基含有重合性単量体；トリメチルシリル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有重合性単量体類のシリルエステル類；１－エトキシエチル（メタ）アクリレート、１－ｉｓｏ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有重合性単量体類とα，β－不飽和エーテル化合物とを反応せしめて得られるアセタールエステル基を含有する重合性単量体類；２－トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ジメチル－ｔｅｒｔ－ブチルシリルオキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を含有する重合性単量体類のシリルエーテル類；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、２－メチルアリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸２－スルホエチル、（メタ）アクリル酸２－スルホプロピル、（メタ）アクリルアミド－ｔｅｒｔ－ブチ

ルスルホン酸等のスルホン酸基もしくはサルフェート基（及び／またはその塩）含有重合性単量体；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート等のリン酸エステル基含有重合性単量体等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００７５】

さらに、必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体として、重合体［Ａ］を架橋せしめて分子量を高くする（但し、前述の如くゲル分率が９５重量％越えない範囲で使用することが好ましい）ことを目的に、エチレン性不飽和基を２つ以上持つ多官能性エチレン性不飽和単量体を併用することも可能であり、この様な多官能性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【００７６】

その他のエチレン性不飽和単量体としては上述した単量体の１種または２種以上の混合物として使用することができる。

【００７７】

また、その他のエチレン性不飽和単量体として、乳化重合時の安定性、重合体粒子［Ｘ］の水性分散液の貯蔵安定性を向上させることを目的として、得られる硬化物の耐水性を低下しない範囲で、四級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和単量体や非イオン性親水性基含有エチレン性不飽和単量体等を併用することができる。

【００７８】

具体的には、四級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和単量体として、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－（メタ）アクリロキシプロピルトリブチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、非イオン性親水性基含有エチレン性不飽和単量体としてポリオキシアルキレン鎖を含有する単量体類があり、例えば、ヒドロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００７９】

塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）と、その他のエチレン性不飽和単量体との使用割合は、前記の如く重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基が、重合体［Ａ］１ｇ中に０．２～３．０ｍｍｏｌとなるような割合で塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）を使用することが好ましく、且つ、後述する単量体成分（ｂ）及びその生成ポリマー成分との相溶性を考慮して、その種類と量を選択することが好ましい。

【００８０】

具体的には、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）とその他のエチレン性不飽和単量体との使用割合は、重量基準で前者／後者＝３／９７～５０／５０であり、より好ましくは前者／後者＝５／９５～３０／７０であり、この範囲で用いると単量体成分（ｂ）重合時の安定性が良好となり、また、得られる硬化物の耐水性が向上する点からも好ましい。

【００８１】

重合体［Ａ］を水性媒体中で製造する際には、乳化剤やその他の分散安定剤を全く使用

せずに重合することができる。また、得られる硬化物の耐水性等を低下させない範囲で必要に応じて、乳化剤及びその他の分散安定剤を使用することも可能である。

【００８２】

乳化剤としては、陰イオン性乳化剤、非イオン性乳化剤、陽イオン性乳化剤の公知のものほとんどが使用できるが、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量（ａ－１）を含む単量体成分（ａ）の重合に陰イオン性乳化剤を単独で用いた場合、重合時の安定性が悪化するため、陰イオン性乳化剤は非イオン性乳化剤等と併用して使用することが好ましい。

【００８３】

例えば、陰イオン性乳化剤としては、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩等が挙げられ、非イオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられ、陽イオン性乳化剤としては、アルキルアンモニウムクロライド等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００８４】

一般的に反応性乳化剤と称される、重合性不飽和基を分子内に有し、且つ、界面活性能を有する乳化剤を使用することもでき、例えばスルホン酸基及びその塩を有する「ラテムルＳ－１８０」（花王（株）製）、「エレミノールＪＳ－２」、「エレミノールＲＳ－３０」（三洋化成工業（株）製）、硫酸基及びその塩を有する「アクアロンＨＳ－１０、ＨＳ－２０」（第一工業製薬（株）製）、「アデカリアソープＳＥ－１０Ｎ」（旭電化工業（株）製）、リン酸基を有する「ニューフロンティアＡ－２２９Ｅ」（第一工業製薬（株）製）等、非イオン性親水基を有する「ニューフロンティアＮ－１７７Ｅ」（第一工業製薬（株）製）、「アクアロンＲＮ－１０、ＲＮ－２０、ＲＮ－３０、ＲＮ－５０」（第一工業製薬（株）製）等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物が使用できる。

【００８５】

特に、重合時の安定性の点から、非イオン性親水基を有する反応性乳化剤を使用することが好ましい。

【００８６】

また、乳化剤以外のその他の分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、繊維素エーテル、澱粉、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリルアミド、水溶性アクリル樹脂等の合成或いは天然の水溶性高分子物質が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００８７】

上記乳化剤及び分散安定剤は、重合時の安定性及び貯蔵安定性を向上させる目的で使用されるが、エマルジョン皮膜の耐水性等の面からその使用量を極力少なくする必要があり、その使用量は重合体［Ａ］の固型分に対して２重量％以下とすることが好ましい。更に、具体的には、重合体［Ａ］の重合時の安定性、被膜の耐水性、耐溶剤性の点から、その使用量が０．１～１重量％であることが好ましい。

【００８８】

重合体［Ａ］を重合する際の水性媒体としては、特に限定されるものではないが、水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液として使用してもよい。ここで用いる水溶性溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、Ｎ－メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物が使用できる。水と水溶性溶剤の混合物を使用する場合の水溶性溶剤の使用量は、重合時の安定性の点から任意に選択することができるが、得られる重合体水性分散液の引火の危険性、安全衛生性等の面から水溶性溶剤の使用量は極力少なくすることが好ましい。これらの理由から、なかでも水単独で使用することが好ましい。

【００８９】

重合体［Ａ］を水性媒体中で製造する方法としては、水、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）を必須の成分とする単量体成分（ａ）、重合触媒、（必要に応じて乳化剤及び／または分散安定剤）を一括混合して重合する方法や、単量体成分（ａ）を滴下するモノマー滴下法や、水、単量体成分（ａ）、乳化剤を予め混合したものを滴下するいわゆるプレエマルジョン法等の方法により製造することができる。

【００９０】

特に、単量体成分（ａ）、重合触媒、（必要に応じて乳化剤及び／または分散安定剤）を一括混合して重合する方法が、重合時の安定性の点から好ましい。また、重合の際、塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）は、そのまま用いてもよいし、後述する酸性物質で一部中和した後に重合させてもよい。中和の程度は特に限定されるものではないが、エチレン性不飽和単量体（ａ－１）の全使用量の１０～６０モル％が中和されていることが、重合時の安定性の点から好ましい。

【００９１】

さらに、重合系に親水性溶剤、疎水性溶剤を加えること及び公知の添加剤を加えることも可能であるが、使用量は最終的に得られる硬化物に悪影響を及ぼさない範囲に抑えることが好ましい。

【００９２】

重合体［Ａ］の重合の際に用いる重合開始剤としてはラジカル重合開始剤が用いられ、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、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過酸化水素等があり、これら過酸化物のみを用いてラジカル重合するか、或いは前記過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤とを併用したレドックス系重合開始剤によっても重合でき、また、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ系開始剤を使用することも可能である。

【００９３】

特に、重合時の安定性の点から、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩等のカチオン性末端基を含有する重合開始剤を用いることが好ましい。

【００９４】

また、重合体［Ａ］の分子量を調整する必要がある場合は、重合体［Ａ］を合成する際に分子量調整剤として連鎖移動能を有する化合物、例えばラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、３－メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類、またはα－メチルスチレン・ダイマー等を添加してもよい。

【００９５】

重合体［Ａ］を重合する際の重合温度は、使用する単量体の種類、重合開始剤の種類等によって異なるが、水性媒体中で重合する場合は通常３０～９０℃の温度範囲が好ましい。

【００９６】

重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基は、中和せずにそのまま単量体成分（ｂ）の重合に用いてもよいが、重合時の安定性の面から塩基性窒素原子含有基の一部を酸性物質で中和して使用する方法が好ましい。

【００９７】

塩基性窒素原子含有基の中和度は、特に限定されないが、重合時の安定性の点から酸性物質の使用量を重合体［Ａ］中の全塩基性窒素原子含有基に対して１０モル％以上とすることが必要である。

【００９８】

中和剤として使用する酸性物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等が使用でき、有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、２－メチル酪酸、イソ吉草酸、トリメチル酢酸、グリコール酸、蓚酸、乳酸

、マロン酸、琥珀酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の炭素数が１～２０の各種のカルボン酸類；燐酸モノメチルエステル、燐酸ジメチルエステル、燐酸モノ－ｉｓｏ－プロピルエステル、燐酸ジ－ｉｓｏ－プロピルエステル、燐酸モノ－２－エチルヘキシルエステル、燐酸ジ－２－エチルヘキシルエステル等の燐酸の各種モノないしはジアルキルエステル類；メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸もしくはドデシルベンゼンスルホン酸の如き、有機スルホン酸類；塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の無機酸等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【００９９】

硬化物の耐水性をより向上させたい場合は、常温或いは加熱により飛散する、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の低沸点カルボン酸類を使用することが好ましい。

【０１００】

この様にして得られる重合体［Ａ］は、本発明の硬化性重合体水性分散液の樹脂相におけるＡ相を形成する。

【０１０１】

本発明では、次いで重合体［Ａ］の存在する水性媒体中で、塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）を必須の成分とする単量体成分（ｂ）を重合する。

【０１０２】

塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）は、該単量体（ｂ－１）の官能基が重合体［Ａ］の塩基性窒素原子含有基と反応して架橋構造を形成することにより、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性に優れた硬化物を得るために使用される。

【０１０３】

このような、塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、（β－メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、３，４－エポキシビニルシクロヘキサン、ジ（β－メチル）グリシジルマレート、ジ（β－メチル）グリシジルフマレート等のエポキシ基含有重合性単量体；（メタ）アクリロイルイソシアナート、（メタ）アクリロイルイソシアナートエチルのフェノール付加物等のイソシアナート基もしくはブロック化イソシアナート基含有重合性単量体；２－アジリジニルエチル（メタ）アクリレート等のアジリジニル基含有重合性単量体；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアセトアセチル基含有重合性単量体；メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル等が挙げられる。

【０１０４】

エチレン性不飽和単量体（ｂ－１）としては上述した単量体の１種または２種以上の混合物として使用することができる。

【０１０５】

これらの中でも重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基との反応性に著しく優れ、硬化物の耐水性及び耐溶剤性がより向上する点から、特に、グリシジル（メタ）アクリレート、（β－メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、３，４－エポキシビニルシクロヘキサン、ジ（β－メチル）グリシジルマレート、ジ（β－メチル）グリシジルフマレート等のエポキシ基含有重合性単量体を使用することが好ましい。

【０１０６】

本発明で用いる単量体成分（ｂ）は、詳述した塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）の他、更に該単量体（ｂ－１）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体を併用することができ、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、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－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、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアクリル酸エステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸ｎ－ブチル等のクロトン酸エステル類；ジメチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレートもしくはジメチルイタコネート等の不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルもしくは「ベオバ」（オランダ国シエル社製の分岐上モノカルボン酸のビニルエステル）等のモノカルボン酸のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、α－ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル系単量体類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデン等のクロル化オレフィン類；２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、β－（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ－イソプロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル基含有ビニル系単量体類；ＣＨ２＝ＣＨＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３　、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯＣ６Ｈ４［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３　、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３　、ＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（ＣＨ３）（Ｃ６Ｈ５）Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３　またはＣＨ２＝Ｃ（ＣＨ３）ＣＯＯ（ＣＨ２）３［Ｓｉ（Ｃ６Ｈ５）２Ｏ］ｎＳｉ（ＣＨ３）３（ただし、各式中のｎは、０あるいは１～１３０なる整数であるものとする。）等のポリシロキサン結合を含有する非官能性の珪素原子含有ビニル系単量体類；東亜合成化学（株）製のマクロモノマーであるＡＡ－６、ＡＢ－６、ＡＮ－６、ＡＳ－６、ＡＫ－５等の化合物；（メタ）アクリロニトリル等の不飽和カルボン酸のニトリル類；イソプレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【０１０７】

また、必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体として、塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）以外の反応性官能基を含有するエチレン性不飽和単量体を併用することも可能であり、この様なエチレン性不飽和単量体としては、特に限定されるものではないが、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、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、各種ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類とε－カプロラクトンとの付加物等の水酸基含有重合性単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸もしくはこれらの半エステル、β－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンサクシネート、β－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、４－ビニル安息香酸、またはこれらの塩等のカルボキシル基含有重合性単量体；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－モノアルキル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉｓｏ－プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉｓｏ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のメチロールアミド基及びそのアルコキシ化物含有重合性単量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメ

チルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基もしくはシラノール基含有重合性単量体；２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－２－オキサゾリン、２－オキサゾジニルエチル（メタ）アクリレート等のオキサゾリン基含有重合性単量体；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等のシクロペンテニル基含有重合性単量体；アクロレイン、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のカルボニル基含有重合性単量体；トリメチルシリル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有重合性単量体類のシリルエステル類；１－エトキシエチル（メタ）アクリレート、１－ｉｓｏ－ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有重合性単量体類とα，β－不飽和エーテル化合物とを反応せしめて得られるアセタールエステル基を含有する重合性単量体類；２－トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ジメチル－ｔｅｒｔ－ブチルシリルオキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を含有する重合性単量体類のシリルエーテル類；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、２－メチルアリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸２－スルホエチル、（メタ）アクリル酸２－スルホプロピル、（メタ）アクリルアミド－ｔｅｒｔ－ブチルスルホン酸等のスルホン酸基及び／またはサルフェート基（及び／またはその塩）含有重合性単量体；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート等のリン酸エステル基含有重合性単量体等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。

【０１０８】

さらに、必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体として、エチレン性重合体［Ｂ］を架橋せしめて分子量を高くすることを目的に、エチレン性不飽和基を２つ以上持つ多官能性エチレン性不飽和単量体を併用することも可能であり、この様な多官能性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【０１０９】

詳述した塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）と、該単量体（ｂ－１）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基との反応性や重合体［Ａ］との相溶性を考慮して、その種類と量を選択することが好ましい。

【０１１０】

また、エチレン性重合体［Ｂ］中の塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基の含有量は、特に制限を受けるものではないが、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基１モルに対して０．１～１．５モルであることが好ましい。

【０１１１】

即ち、耐水性、耐溶剤性等の諸物性の点から、０．１モル以上含有することが好ましく、一方、重合体粒子［Ｘ］製造時の安定性や、貯蔵時の安定性の面から、重合体［Ａ］中の塩基性窒素原子含有基１モルに対して１．５モル以下とすることが好ましい。

【０１１２】

具体的には、塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）と、該単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との使用割合は、重量基準で前者／後者＝０．５／９９．５～３０／７０であることが、単量体成分（ｂ）重合時の安定性、重合体粒子［Ｘ］の硬化性や得られる硬化物の耐水性等の諸物性の点から好ましい。

【０１１３】

重合体［Ａ］の存在下に、単量体成分（ｂ）を重合する方法としては、水性媒体中、通常の乳化重合法で行うことができる。その際の重合体［Ａ］と単量体成分（ｂ）との比率は乳化重合時の安定性と、得られる硬化物の耐水性の観点から、重合体［Ａ］／単量体成

分（ｂ）との重量割合で、１／１～１／１００とすることが好ましい。
【０１１４】
即ち、重合体［Ａ］１重量部に対する単量体成分（ｂ）の重量割合が１重量部以上とすることにより、得られる硬化物の耐水性が良好となり、また、重合体［Ａ］１重量部に対する単量体成分（ｂ）の重量割合が１００重量部以下とすることにより、単量体成分（ｂ）の乳化重合時の安定性、及び貯蔵安定性が良好となる。
【０１１５】
また、乳化重合時の安定性及び貯蔵安定性を向上させる目的で乳化剤及び分散安定剤を使用することも可能であるが、得られる硬化物の耐水性等の面からその使用量を極力少なくすることが好ましく、当該乳化重合において、新たに乳化剤等を加えることなく単量体成分（ｂ）を乳化重合することが好ましい。
【０１１６】
特に、単量体成分（ｂ）の乳化重合を、乳化剤またはその他の分散安定剤を使用せずに実施する場合、単量体成分（ｂ）の重合によって得られるエチレン性重合体［Ｂ］が、重合体［Ａ］中に取り込まれ易くなり、１つの粒子中に重合体［Ａ］とエチレン性重合体［Ｂ］を併有する構造の粒子となり易い点からも好ましい。
【０１１７】
単量体成分（ｂ）を乳化重合する具体的な方法としては、特に制限されるものではないが、例えば（１）重合体［Ａ］の存在する水性媒体中に、単量体成分（ｂ）及び重合触媒を一括混合して重合する方法、（２）水性媒体中に、水、単量体成分（ｂ）、重合体［Ａ］（必要に応じて少量の乳化剤及び／または分散安定剤）を予め混合したものを滴下するいわゆるプレエマルジョン法、（３）重合体［Ａ］の存在する水性媒体中に単量体成分（ｂ）を滴下するモノマー滴下法等が挙げられる。
【０１１８】
また、その他、（４）重合体［Ａ］の存在下、単量体成分（ｂ）を添加して重合体［Ａ］を単量体成分（ｂ）で膨潤させた後に重合開始剤を添加して重合する方法も挙げられる。
【０１１９】
上記の重合方法の中でも、特に単量体成分（ｂ）の乳化重合を、乳化剤またはその他の分散安定剤を使用せずに実施する場合は、（５）のモノマー滴下法で行うことが単量体成分（ｂ）の重合の安定性の点から好ましい。
【０１２０】
モノマー滴下法によって単量体成分（ｂ）を重合する具体的な方法としては、例えば、滴下漏斗の付いた攪拌式反応器に、水性媒体、重合開始剤及び重合体［Ａ］を入れ、次いで、重合温度まで反応器を昇温させ、滴下漏斗より単量体成分（ｂ）を滴下する方法が挙げられる。
【０１２１】
単量体成分（ｂ）の滴下速度は、重合体［Ａ］と単量体成分（ｂ）との比率、及び得られる重合体水性分散液の固型分濃度により適宜調節することが好ましい。
【０１２２】
また、本発明の効果を損なわない範囲で単量体成分（ｂ）の乳化重合の際、親水性溶剤、疎水性溶剤を加えること及び公知の添加剤を加えることも可能である。
【０１２３】
この際、反応器内は、開放系であってもよいが、窒素等の不活性ガスで置換されていることが好ましい。
【０１２４】
重合温度は、使用する単量体の種類、重合開始剤の種類等によって異なるが、通常は３０～９０℃の温度範囲が適当であるが、特に、安定に重合を行うためには、レドックス系重合開始剤を用いて７０℃以下の温度、より好ましくは３０～６０℃の温度範囲で重合を行うことにより重合時の安定性を向上させることができる。
【０１２５】

ここで用いる重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、通常のラジカル重合開始剤が用いられ、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、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、過酸化水素等があり、これら過酸化物のみを用いてラジカル重合するか、或いは前記過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、チオ硫酸ナトリウムのような還元剤とを併用したレドックス系重合開始剤によっても重合でき、また、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ系開始剤を使用することも可能である。

【０１２６】

特に、前述の如く、重合温度を６０℃以下として重合する場合は、レドックス系重合開始剤を使用することが好ましく、具体的には、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムと酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸の組み合わせ、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリットの組み合わせ等が挙げられ、また、重合開始剤の活性を安定的に得るために塩化鉄、硫酸鉄等の二価の鉄イオンを含む化合物を併用する系や、該化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムのようなキレート剤を適宜併用する系等が挙げられる。

【０１２７】

また、重合体［Ｂ］の分子量を調整する必要がある場合は、重合体［Ｂ］を合成する際に分子量調整剤として連鎖移動能を有する化合物、例えばラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、３－メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン類、またはα－メチルスチレン・ダイマー等を添加してもよい。

【０１２８】

この様にして得られるエチレン性重合体［Ｂ］は、本発明の硬化性重合体水性分散液の重合体粒子［Ｘ］におけるＢ相を形成する。Ｂ相のエチレン性重合体［Ｂ］の分子量は特に限定されるものではないが、重量平均分子量５０，０００以上であることが、硬化物の耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性の点から好ましい。一方、アセトン不溶解分で表されるゲル分率が９５重量％以下であることが、得られる皮膜の造膜性の点から好ましい。

【０１２９】

また、このようにして得られた重合体粒子［Ｘ］に、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加、或いは重合体粒子［Ｘ］中に多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を内包させることにより、硬化物の架橋密度を向上させることができ、耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性、特に、耐溶剤性を著しく向上させることができる。

【０１３０】

硬化性重合体水性分散液中の多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の量は、特に制限されるものではないが、硬化性重合体水性分散液の硬化性、硬化皮膜の性能と、硬化性重合体水性分散液の貯蔵安定性の面から、重合体粒子［Ｘ］中に含まれる塩基性窒素原子含有基１モルに対して、０．１～３．０モルの範囲で使用することが好ましい。

【０１３１】

重合体粒子［Ｘ］の水性分散液に、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を存在させる方法は、特に限定されず、重合体粒子［Ｘ］の水性分散液を製造した後に該水性分散液に多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加する方法、重合体粒子［Ｘ］製造時に、重合体［Ａ］に多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加して含ませ、その存在下で単量体成分（ｂ）を重合する方法、重合体粒子［Ｘ］製造時に、重合体［Ａ］の存在下、単量体成分（ｂ）を重合する際に多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を単量体成分（ｂ）と混合し、単量体成分（ｂ）の重合とともに多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加する方法等が挙げられる。

【０１３２】

特に、単量体成分（ｂ）重合時の安定性や、硬化性重合体水性分散液の貯蔵安定性の点

から、重合体粒子［Ｘ］の水性分散液を製造した後に該水性分散液に多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］を添加する方法が好ましく、添加方法は、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の性状により、水溶性のものはそのまま添加、或いは水に希釈して添加し、水不溶性のものはそのまま添加、或いは乳化剤等を使用して水に分散させて添加することができる。

【０１３３】

また、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の性状によっては、重合体粒子［Ｘ］の水性分散液に添加した際に凝集物が発生する場合があるが、重合体粒子［Ｘ］中の塩基性窒素原子含有基を前述の酸性物質で中和することにより、重合体粒子［Ｘ］の分散安定性が向上し、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］添加時の安定性も向上するため好ましい。

【０１３４】

特に、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］添加前の重合体粒子［Ｘ］の水性分散液のｐＨが１～６の範囲となるように酸性物質を使用して中和すると、硬化性重合体水性分散液の貯蔵安定性が向上するため好ましい。

【０１３５】

さらに、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の添加時期は、得られる硬化物の硬化性と、硬化物の耐水性、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性に優れることから、多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］は硬化性重合体水性分散液を使用する直前に添加することが好ましい。

【０１３６】

この様にして得られる本発明の硬化性重合体水性分散液には、必要に応じて、硬化触媒を添加せしめることができ、当該硬化触媒を添加することによって、より一層の硬化性を向上化せしめることができる。

【０１３７】

また、本発明の硬化性重合体水性分散液は、それ自体常温もしくは加熱により架橋して、耐水性、耐溶剤性の良好な硬化皮膜を形成するものであるが、必要に応じて多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］以外の水溶性、或いは水分散性の架橋剤を添加して使用することができ、架橋剤としては、例えば、多官能性メラミン化合物、多官能性ポリアミン化合物、多官能性ポリエチレンイミン化合物、多官能性（ブロック）イソシアネート化合物、金属塩化合物等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物として使用することができる。

【０１３８】

また、上述した架橋剤の他に水溶性または水分散性の熱硬化性樹脂、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等を混和して使用することもできる。

【０１３９】

また、必要に応じて本発明の所望の効果を阻害しない範囲で、充填剤、顔料、ｐＨ調整剤、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等公知のものを適宜添加して使用することができる。

【０１４０】

本発明の硬化性重合体水性分散液は、耐水性、耐溶剤性、力学的強度、及び基材との接着性に優れた硬化物を与えるものであり、その用途は多技に渡るが、特に、耐水性、耐溶剤性の要求される分野において有用なものであり、塗料、プライマー処理剤、接着剤、フィルムコーティング剤、繊維工業用樹脂（不織布用バインダー、植毛加工用バインダー等）、紙加工用樹脂、ガラス繊維加工用樹脂（ガラス繊維集束剤、ガラスペーパー用バインダー等）、モルタル改質用樹脂等として利用できる。特に、塗料、フィルムコーティング、接着、繊維工業用樹脂、紙加工用樹脂等の応用分野におけるコーティング加工で利用される用途において、既述の通り極めて優れた効果を発現する。

【０１４１】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。以下、例中特に断らない限り、「％」は重量％、「部」は重量部をそれぞれ示すものとする。

【０１４２】
実施例５～８
単量体混合物（単量体成分（ａ）及び単量体成分（ｂ））として下記第１表の２に示されるものを用いた以外は、実施例４と同様にして硬化性重合体水性分散液［Ａ－５］～［Ａ－８］を得た。この硬化製重合体水性分散液［Ａ－５］～［Ａ－８］の性状は第２表の１、第２表の２に併記されるとおりであった。
【０１４３】
実施例９
撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水１２０部、アクアロンＲＮ－５０（第一工業製薬（株）製；プロペニル基含有ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、固型分６５％）０．５部、氷酢酸２．０部を入れ、窒素を吹き込みながら反応容器内温を６５℃まで昇温した。
【０１４４】
反応容器に、ｎ－ブチルアクリレート１５部、メチルメタクリレート１２部、ジメチルアミノエチルメタクリレート３部（塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）として）を入れ、撹拌下、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を添加し、反応容器内温を８０℃迄昇温した。その後、同温度にて６０分間撹拌した。（塩基性窒素原子含有基を含有する重合体［Ａ］の製造）
反応容器内の重合体水性分散液をサンプリングし、重合体水性分散液のｐＨ、重合体（塩基性窒素原子含有基を含有する重合体［Ａ］）の重量平均分子量、ゲル分率（アセトン不溶解分）、粒子径を後述する方法で測定した結果、ｐＨ４．５、重量平均分子量４３０，０００、ゲル分率５０．７％、粒子径８０ｎｍであった。
【０１４５】
また、重合体［Ａ］１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有量を仕込原料比から算出すると、０．６４ｍｍｏｌとなる。塩基性窒素原子含有基を含有する重合体［Ａ］の製造に引き続いて、反応容器内温を５０℃迄冷却し、塩化第二鉄０．００２部を添加した。撹拌下同温度（５０±２℃）にて、ｎ－ブチルアクリレート３５部、メチルメタクリレート３４部、グリシジルメタクリレート１部（塩基性窒素原子含有基と反応性を有する官能基を含有するエチレン性不飽和単量体（ｂ－１）として）からなる単量体混合物（単量体成分（ｂ））と、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド０．３部を脱イオン水１０部に溶解した水溶液と、酸性亜硫酸ナトリウム０．２部を脱イオン水１０部に溶解した水溶液をそれぞれ別の滴下漏斗から、反応容器内温を５０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合せしめた（エチレン性重合体［Ｂ］の製造）
滴下終了後同温度にて６０分間撹拌した。
【０１４６】
その後、反応容器内温３０℃迄冷却し、デナコールＥＸ－３１３（ナガセ化成工業（株）製；グリセロールポリグリシジルエーテル、有効成分１００％）２．５部（多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］として）を添加し、同温度で３０分間撹拌した。固型分濃度が４０．０％になるように脱イオン水で調整し、１００メッシュ金網で濾過した。
【０１４７】
得られた重合体水性分散液は、固型分濃度４０．０％、ｐＨ４．５、粘度１５０ｃｐｓ（ＢＭ型粘度計にて２５℃で測定）であり、１００メッシュ金網不通過の凝集物は、０．２％（対生成分散液比）であった。この硬化性重合体水性分散液を［Ａ－９］とする。また、硬化性重合体水性分散液［Ａ－９］に含まれる重合体１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有量を仕込原料比から算出すると、０．１９ｍｍｏｌとなる。
【０１４８】
実施例１０～１２
単量体混合物（単量体成分（ａ）及び単量体成分（ｂ））及び多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の種類、量を下記第１表の３に示すものとした以外は、実施例９と同様にして硬化性重合体水性分散液［Ａ－１０］～［Ａ－１２］を得た。

【０１４９】
この硬化製重合体水性分散液［Ａ－１０］～［Ａ－１２］の性状は第２表の２に併記されるとおりであった。
【０１５０】
比較例１単量体混合物のプレエマルジョンを作成するために、プレエマルジョン混合用容器に脱イオン水３０部を入れ、エマルゲン９５０（花王（株）製；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、固型分１００％）４部を添加し、攪拌して溶解した。その容器にｎ－ブチルアクリレート５０部、メチルメタクリレート４６部、ジメチルアミノエチルメタクリレート３部、グリシジルメタクリレート１部の単量体成分を順次添加し、攪拌して単量体混合物のプレエマルジョンを作成した。
【０１５１】
攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水１００部を入れ、窒素を吹き込みながら反応容器内温を８０℃迄昇温した。攪拌下、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を添加し、続いて単量体混合物のプレエマルジョンと、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を脱イオン水２０部で希釈した水溶液をそれぞれ別の滴下漏斗から、反応容器内温を８０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合せしめた。
【０１５２】
滴下終了後同温度にて６０分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、固型分濃度が４０．０％になるように脱イオン水で調整し、１００メッシュ金網で濾過した。
【０１５３】
得られた重合体水性分散液は、固型分濃度４０．０％、ｐＨ８．５、粘度６５０ｃｐｓ（ＢＭ型粘度計にて２５℃で測定）であり、１００メッシュ金網不通過の凝集物は、１．０％（対生成分散液比）であった。この硬化性重合体水性分散液を［Ｂ－１］とする。硬化性重合体水性分散液［Ｂ－１］に含まれる重合体１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有量を仕込原料比から算出すると、０．１９ｍｍｏｌとなる。
【０１５４】
比較例２単量体混合物のプレエマルジョンを作成するために、プレエマルジョン混合用容器に脱イオン水３０部を入れ、エマルゲン９５０（花王（株）製；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、固型分１００％）４部を添加し、攪拌して溶解した。
【０１５５】
その容器にｎ－ブチルアクリレート５０部、メチルメタクリレート４６部、ジメチルアミノエチルメタクリレート３部、グリシジルメタクリレート１部の単量体成分を順次添加し、攪拌して単量体混合物のプレエマルジョンを作成した。
【０１５６】
攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水９０部を入れ、窒素を吹き込みながら反応容器内温を８０℃迄昇温した。攪拌下、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を添加し、続いて単量体混合物のプレエマルジョンと、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を脱イオン水２０部で希釈した水溶液をそれぞれ別の滴下漏斗から、反応容器内温を８０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合せしめた。
【０１５７】
滴下終了後同温度にて６０分間攪拌した。その後、反応容器内温３０℃迄冷却し、氷酢酸２．０部を脱イオン水１０部で希釈したものを加えてｐＨを４．５に調整した。固型分濃度が４０．０％になるように脱イオン水で調整し、１００メッシュ金網で濾過した。
【０１５８】
得られた重合体水性分散液は、固型分濃度４０．０％、ｐＨ４．５、粘度８７０ｃｐｓ（ＢＭ型粘度計にて２５℃で測定）であり、１００メッシュ金網不通過の凝集物は、１．０％（対生成分散液比）であった。この硬化性重合体水性分散液を［Ｂ－２］とする。硬化性重合体水性分散液［Ｂ－２］に含まれる重合体１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有

量を仕込原料比から算出すると、０．１９ｍｍｏｌとなる。

【０１５９】

比較例３、４

単量体混合物として下記第３表の１または第３表の２に示されるものを用いた以外は、比較例１と同様にして硬化性重合体水性分散液［Ｂ－３］、［Ｂ－４］を得た。

【０１６０】

この硬化製重合体水性分散液［Ｂ－３］、［Ｂ－４］の性状は第３表の１、第３表の２に併記されるとおりであった。

【０１６１】

比較例５

単量体混合物のプレエマルジョンを作成するために、プレエマルジョン混合用容器に脱イオン水３０部を入れ、エマルゲン９５０（花王（株）製；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、固型分１００％）４部を添加し、攪拌して溶解した。

【０１６２】

その容器にｎ－ブチルアクリレート５０部、メチルメタクリレート４６部、ジメチルアミノエチルメタクリレート３部、グリシジルメタクリレート１部の単量体成分を順次添加し、攪拌して単量体混合物のプレエマルジョンを作成した。

【０１６３】

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水１００部を入れ、窒素を吹き込みながら反応容器内温を８０℃迄昇温した。攪拌下、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を添加し、続いて単量体混合物のプレエマルジョンと、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を脱イオン水２０部で希釈した水溶液をそれぞれ別の滴下漏斗から、反応容器内温を８０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合せしめた。

【０１６４】

滴下終了後同温度にて６０分間攪拌した。その後、反応容器内温３０℃迄冷却し、デナコールＥＸ－３１３（ナガセ化成工業（株）製；グリセロールポリグリシジルエーテル、有効成分１００％）２．５部（多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］として）を添加し、同温度で３０分間攪拌した。固型分濃度が４０．０％になるように脱イオン水で調整し、１００メッシュ金網で濾過した。

【０１６５】

得られた重合体水性分散液は、固型分濃度４０．０％、ｐＨ８．５、粘度９２０ｃｐｓ（ＢＭ型粘度計にて２５℃で測定）であり、１００メッシュ金網不通過の凝集物は、２．０％（対生成分散液比）であった。

【０１６６】

この硬化性重合体水性分散液を［Ｂ－５］とする。硬化性重合体水性分散液［Ｂ－５］に含まれる重合体１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有量を仕込原料比から算出すると、０．１９ｍｍｏｌとなる。

【０１６７】

比較例６～８

単量体混合物（単量体成分（ａ）及び単量体成分（ｂ））及び多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の種類、量を下記第３表の２または第３表の３に示すものとした以外は、比較例７と同様にして硬化性重合体水性分散液［Ｂ－６］～［Ｂ－８］を得た。

【０１６８】

この硬化製重合体水性分散液［Ｂ－６］～［Ｂ－８］の性状は第３表の２、第３表の３に併記されるとおりであった。

【０１６９】

比較例９

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水１２０部、氷酢酸２．０部を入れ、窒素を吹き込みながら反応容器内温を６５℃まで昇温し

た。反応容器に、ｎ－ブチルアクリレート１５部、メチルメタクリレート１２部、ジメチルアミノエチルメタクリレート３部（塩基性窒素原子含有基を含有するエチレン性不飽和単量体（ａ－１）として）を入れ、攪拌下、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を添加し、反応容器内温を８０℃迄昇温した。その後、同温度にて６０分間攪拌した。

【０１７０】

引き続いて、攪拌下、同温度（８０±２℃）にて、ｎ－ブチルアクリレート３５部、メチルメタクリレート３５部からなる単量体混合物と、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩０．１部を脱イオン水２０部に溶解した水溶液をそれぞれ別の滴下漏斗から、反応容器内温を８０±２℃に保ちながら１２０分間かけて滴下し重合せしめた。滴下終了後同温度にて６０分間攪拌した。その後、内容物を冷却し、固型分濃度が４０．０％になるように脱イオン水で調整し、１００メッシュ金網で濾過した。

【０１７１】得られた重合体水性分散液は、固型分濃度４０．０％、ｐＨ４．５、粘度２７０ｃｐｓ（ＢＭ型粘度計にて２５℃で測定）であり、１００メッシュ金網不通過の凝集物は、１．０％（対生成分散液比）であった。この重合体水性分散液を［Ｂ－９］とする。また、重合体水性分散液［Ｂ－９］に含まれる重合体１ｇ中の塩基性窒素原子含有基の含有量を仕込原料比から算出すると、０．１９ｍｍｏｌとなる。

【０１７２】

第１表の１～３中の重量平均分子量、ゲル分率、粒子径の測定は、下記の方法にて行った。

＜重量平均分子量＞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（ＧＰＣ法）により測定した。

【０１７３】

ガラス板上に３ｍｉｌアプリケーターで試料を塗工し、常温で１時間乾燥して半乾きの皮膜を作成した。得られた皮膜をガラス板から剥し、その皮膜０．４ｇをテトラヒドロフラン１００ｇに溶解して測定試料とした。

【０１７４】

測定装置として日本分析工業（株）製高速液体クロマトグラフＬＣ－０８型を用いた。カラムは、昭和電工（株）製パックドカラムＡ－８００Ｐ、Ａ－８０６、Ａ－８０５、Ａ－８０３、Ａ－８０２を組み合わせて使用した。

【０１７５】

標準試料として昭和電工（株）製及び東洋曹達（株）製の標準ポリスチレン（分子量：４４８万、４２５万、２８８万、２７５万、１８５万、８６万、４５万、４１．１万、３５．５万、１９万、１６万、９．６４万、５万、３．７９万、１．９８万、１．９６万、５５７０、４０００、２９８０、２０３０、５００）を用いて検量線を作成した。

【０１７６】

溶離液、及び試料溶解液としてテトラヒドロフランを用い、流量１ｍＬ／ｍｉｎ、試料注入量５００μＬ、試料濃度０．４％としてＲＩ検出器を用いて重量平均分子量を測定した。

【０１７７】

＜ゲル分率＞ゲル分率は、アセトン不溶解分として測定した。ガラス板上に乾燥後の膜厚が０．５ｍｍとなるように試料を塗工し、常温で７日間乾燥した後フィルムをガラス板から剥し、得られたフィルムを５０ｍｍ角に切り取り試験片とした。次に、予め試験片のアセトン浸漬前の重量（Ｇ０）を測定しておき、アセトン溶液中に常温で２４時間浸漬した後の試験片のアセトン不溶解分を分離して、１１０℃で１時間乾燥した後の重量（Ｇ１）を測定し、下記の方法に従ってゲル分率を求めた。

【０１７８】

ゲル分率（重量％）＝１００×Ｇ１／Ｇ０

【０１７９】

Ｇ０；試験片のアセトン浸漬前の重量Ｇ１；試験片のアセトン浸漬後の不溶解分の乾燥

重量

【０１８０】

＜粒子径＞粒子径の測定は、サブミクロン粒子アナライザー；コールターＮ４（コールター社製）にて測定し、数平均粒子径の値を粒子径として示した。

【０１８１】

【表１】

第１表の３

	塩基性窒素原子含有基含有重合体[A]					重合体[B]		多官能性エポキシ系化合物[Y]（部）
	単量体成分(a)（部）	乳化剤（部）	粒子径（nm）	重量平均分子量	ゲル分率（%）	単量体成分(b)（部）	重合温度（℃）	
実施例９ [A-9]	BA 15 MMA 12 DMAEMA 3	RN50 0.33	80	430000	50.7	BA 35 MMA 34 GMA 1	50	EX-313 2.5
実施例１０ [A-10]	BA 15 MMA 12 DMAEMA 3	RN50 0.33	80	430000	50.7	BA 35 MMA 34 GMA 1	50	A-187 4.0
実施例１１ [A-11]	BA 15 MMA 11 HEMA 1 DMAEMA 3	RN50 0.33	80	187000	38.5	BA 33 MMA 33 GMA 2 MAPTMS 2	50	EX-614B 3.2
実施例１２ [A-12]	BA 15 MMA 11 MAPTMS 1 DMAEMA 3	RN50 0.33	80	THFに溶解せず	87.3	BA 34 MMA 33 GMA 2 MAPTMS 1	50	A-187 4.0

【０１８２】

［　第１表中の重合性単量体、乳化剤及び多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の使用量は固型分の重量部で表示した。第１表中の略号の正式名称を下記に示す。

【０１８３】

ＢＡ；ｎ－ブチルアクリレートＭＭＡ；メチルメタクリレートＤＭＡＥＭＡ；ジメチルアミノエチルメタクリレートＧＭＡ；グリシジルメタクリレートＳｔ；スチレンＨＥＭＡ；２－ヒドロキシエチルメタクリレートＭＡＰＴＭＳ；γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランＥ９５０；エマルゲン９５０（花王（株）製；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）

ＲＮ５０；アクアロンＲＮ－５０（第一工業製薬（株）製；プロペニル基含有ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）

ＴＨＦ；テトラヒドロフランＥＸ－３１３；デナコールＥＸ－３１３（ナガセ化成工業（株）製；グリセロールポリグリシジルエーテル）

ＥＸ－６１４Ｂ；デナコールＥＸ－６１４Ｂ（ナガセ化成工業（株）製；ソルビトールポリグリシジルエーテル）

Ａ－１８７（日本ユニカー（株）製；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）］

【０１８４】

第2表の2

	重合体[A]の塩基性窒素原子含有基の含有量（mmol/g）	重合体粒子[X]全体の塩基性窒素原子含有基の含有量（mmol/g）	重合体[B]の製造時の重合温度（度）	重合体水性分散液の性状			
				凝集物（%）	固形分濃度（%）	粘度（cps）	pH
実施例9 A－9	0.64	0.19	50	0.2	40.0	150	4.5
実施例10 A－10	0.64	0.19	50	0.2	40.0	230	4.2
実施例11 A－11	0.64	0.19	50	0.3	40.0	1200	4.6
実施例12 A－12	0.64	0.19	50	0.3	40.0	350	4.6

【０１８５】

［　第２表中の凝集物とは、重合体水性分散液製造時に生成した１００メッシュ金網不通過の凝集物の量であり、対生成分散液比の重量％で表示した。］

【０１８６】

【表２】

第3表の1

	単量体成分（部）	乳化剤	重合体中の塩基性窒素原子含有基の含有量（mmol/g）	多官能性エポキシ系化合物[Y]（部）	重合体水性分散液の性状			
					凝集物（%）	固型分濃度（%）	粘度（cps）	pH
比較例1 [B-1]	BA 50 MMA 46 GMA 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	－	1.0	40.0	650	8.5
比較例2 [B-2]	BA 50 MMA 46 GMA 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	－	1.0	40.0	870	4.5
比較例3 [B-3]	BA 50 MMA 42 GMA 2 DMAEMA 6	RN50 4.0	0.38	－	重合安定性が悪く固化			

【０１８７】

【表３】

第３表の２

	単量体成分 (部)	乳化剤	重合体中の塩基性窒素原子含有基の含有量 (mmol/g)	多官能性エポキシ系化合物[Y] (部)	重合体水性分散液の性状			
					凝集物 (%)	固型分濃度 (%)	粘度 (cps)	ｐＨ
比較例4 [B-4]	BA 50 MMA 43 GMA 1 MAPTMS 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	－	1.5	40.0	1050	4.6
比較例5 [B-5]	BA 50 MMA 46 GMA 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	EX-313 2.5	2.0	40.0	920	8.5
比較例6 [B-6]	BA 50 MMA 46 GMA 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	EX-313 2.5	1.3	40.0	470	4.5

【０１８８】

【表４】

第３表の３

	単量体成分 (部)	乳化剤	重合体中の塩基性窒素原子含有基の含有量 (mmol/g)	多官能性エポキシ系化合物[Y] (部)	重合体水性分散液の性状 凝集物 (%)	固型分濃度 (%)	粘度 (cps)	ｐＨ
比較例7 [B-7]	BA 50 MMA 43 GMA 1 MAPTMS 1 DMAEMA 3	RN50 4.0	0.19	EX-313 2.5	2.0	40.0	1050	4.6
比較例8 [B-8]	BA 50 MMA 43 GMA 1 MAPTMS 1 DMAEMA 3	E950 4.0	0.19	A-187 4.0	2.1	40.0	1050	4.6
比較例9 [B-9]	単量体① BA 15 MMA 12 DMAEMA 3	単量体② BA 35 MMA 35	0.19	－	1.0	40.0	350	4.5

【０１８９】

［第３表の中の重合性単量体、乳化剤及び多官能性エポキシ系化合物［Ｙ］の使用量は固型分の重量部で表示した。表中の凝集物とは、重合体水性分散液製造時に生成した１００メッシュ金網不通過の凝集物の量であり、対生成分散液比の重量％で表示した。

【０１９０】

第１表中の略号の正式名称を下記に示す。

ＢＡ；ｎ－ブチルアクリレートＭＭＡ；メチルメタクリレートＤＭＡＥＭＡ；ジメチルアミノエチルメタクリレートＧＭＡ；グリシジルメタクリレートＭＡＰＴＭＳ；γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランＥ９５０；エマルゲン９５０（花王（株）製；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）

ＲＮ５０；アクアロンＲＮ－５０（第一工業製薬（株）製；プロペニル基含有ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）

ＥＸ－３１３；デナコールＥＸ－３１３（ナガセ化成工業（株）製；グリセロールポリグリシジルエーテル）

Ａ－１８７（日本ユニカー（株）製；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）］

【０１９１】

実施例１～１２、比較例１～８により得られた硬化性重合体水性分散液［Ａ－１］～［Ａ－１２］、［Ｂ－１］～［Ｂ－８］の性能を、下記項目について評価した。

【０１９２】

評価方法＜皮膜耐水性＞実施例１～１２、比較例１～８により得られた硬化性重合体水性分散液［Ａ－１］～［Ａ－１２］及び［Ｂ－１］～［Ｂ－８］を、ガラス板上に３ｍｉｌアプリケーターで塗工し、常温で７日間乾燥して皮膜を形成した。得られたガラス板塗工皮膜より、常温乾燥のみのものと、常温乾燥後１１０℃で２０分間加熱処理を行ったも

のを作成し、各々試験片とした。試験片を常温水中に７日間浸漬し、水浸漬前と水浸漬後の試験片の濁度を濁度計で測定し、その濁度の変化度合いをＷ値として求め、皮膜の水浸漬による劣化（白化）を評価した。
濁度計　；日本電色工業（株）製濁度計ＮＤＨ－３００Ａ測定光源；ハロゲンランプ受光素子；ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠するシリコンフォトセル測定面積；透過　１２φ濁度及び水浸漬前後の濁度の変化度合いは、下記の式に従って求めた。
【０１９３】
濁度　Ｈ＝１００×ＤＦ／ＴＬ
【０１９４】
ＴＬ；全透過率　（％）
ＤＦ；拡散透過率（％）
【０１９５】
濁度の変化度合い　Ｗ値　＝Ｈ１／Ｈ０
【０１９６】
Ｈ０；水浸漬前の試験片の濁度Ｈ１；水浸漬後の試験片の濁度濁度の変化度合いＷ値から下記３段階で評価した。
【０１９７】
○；濁度の変化度合いＷ値が５未満。
□；濁度の変化度合いＷ値が５以上で且つ３０未満。
×；濁度の変化度合いＷ値が３０以上。
【０１９８】
＜フィルム吸水率及び溶出率＞実施例９～１２、比較例１～９により得られた硬化性重合体水性分散液［Ａ－１］～［Ａ－１２］及び［Ｂ－１］～［Ｂ－９］を、ガラス板上に乾燥後のフィルム膜厚が０．５ｍｍとなるように塗工し、常温で７日間乾燥した後フィルムをガラス板から剥した。得られたフィルムより、常温乾燥のみのものと、常温乾燥後１１０℃で２０分間加熱処理を行ったものを作成し、各々試験片とした。そのフィルムを２０ｍｍ角に切り取り重量を測定（Ｗ０）し試験フィルムとした。試験フィルムを常温水中に７日間浸漬し、引き上げてフィルム表面の水分を軽く拭き取った後、重量を測定（Ｗ１）した。さらにそのフィルムを１１０℃で１時間乾燥し、放冷後重量を測定（Ｗ２）した。下記計算式によりフィルム吸水率及び溶出率を求めた。
【０１９９】
吸水率（重量％）＝１００×（Ｗ１－Ｗ２）／Ｗ０
【０２００】
溶出率（重量％）＝１００×（Ｗ０－Ｗ２）／Ｗ０
【０２０１】
Ｗ０；試験フィルムの水浸漬前の重量Ｗ１；試験フィルムの水浸漬後の重量Ｗ２；試験フィルムの水浸漬後乾燥した後の重量
【０２０２】
＜皮膜耐溶剤性＞実施例９～１２、比較例１～９により得られた硬化性重合体水性分散液［Ａ－１］～［Ａ－１２］及び［Ｂ－１］～［Ｂ－９］を、ガラス板上に３ｍｉｌアプリケーターで塗工し、常温で７日間乾燥して皮膜を形成した。得られたガラス板塗工皮膜より、常温乾燥のみのものと、常温乾燥後１１０℃で２０分間加熱処理を行ったものを作成し、各々試験片とした。
【０２０３】
得られた試験片の樹脂塗工面を、アセトンまたはトルエン溶液を染み込ませた綿棒で１００回ラビングし、塗工面の劣化の有無を観察した。
○；皮膜に全く異常無し。
【０２０４】
○；皮膜表面及び内部に劣化が有り、ガラス板上からの脱離がやや有る。
×；皮膜の内部まで劣化し、脱離が著しい。

【０２０５】

＜フィルム強度＞実施例９～１２、比較例１～８により得られた硬化性重合体水性分散液［Ａ－１］～［Ａ－１２］及び［Ｂ－１］～［Ｂ－９］を、ガラス板上に乾燥後の膜厚が０．５ｍｍとなるように塗工し、常温で７日間乾燥した後フィルムをガラス板から剥した。

【０２０６】

得られたフィルムより、常温乾燥のみのものと、常温乾燥後１１０℃で２０分間加熱処理を行ったものを作成し、各々試験片とした。これらフィルムをＪＩＳ３号ダンベルの型に打ち抜き試験片とし、引張試験での破断強度を下記の条件で測定した。

引張試験機；島津（株）製オートグラフＡＧ－５０００Ｃ引張速度（クロスヘッドスピード）；２００ｍｍ／分チャック間距離；５０ｍｍ

【０２０７】

上記評価方法による皮膜耐水性、フィルム吸水率及び溶出率、皮膜耐溶剤性、フィルム強度の測定結果を下記の第４表に示す

【０２０８】

【表５】

第4表の2

	試験片の熱処理条件	皮膜の耐水性	フィルム耐水性(%)		皮膜耐溶剤性		フィルム強度 (kg/cm^2)
			吸水率	溶出率	アセトン	トルエン	
実施例9	常温乾燥	○	6.9	0	△～×	○	78.2
	110℃ 20分	○	5.8	0	○	○	115.2
実施例10	常温乾燥	○	3.5	0	○	○	127.8
	110℃ 20分	○	3.2	0	○	○	138.3
実施例11	常温乾燥	○	6.5	0	○	○	100.5
	110℃ 20分	○	5.3	0	○	○	158.2
実施例12	常温乾燥	○	3.8	0	○	○	167.8
	110℃ 20分	○	3.2	0	○	○	170.3

【０２０９】

【表６】

第４表の３

	試験片の熱処理条件	皮膜の耐水性	フィルム耐水性(%)		皮膜耐溶剤性		フィルム強度 (Kg/cm2)
			吸水率	溶出率	アセトン	トルエン	
比較例 1	常温乾燥	×	30.8	9.6	×	×	38.5
	110℃,20分	×	25.5	8.8	×	×	43.2
2	常温乾燥	×	28.6	10.8	×	×	37.3
	110℃,20分	×	27.5	7.2	×	×	41.8
4	常温乾燥	×	20.4	5.3	×	×	45.3
	110℃,20分	△	19.3	3.3	×	△	50.2
5	常温乾燥	×	21.6	2.8	×	×	41.5
	110℃,20分	△	11.8	2.1	×	×	65.7
6	常温乾燥	△～×	17.3	2.1	×	×	47.2
	110℃,20分	△	11.2	1.5	×	△	67.1

【０２１０】
【表７】

第４表の４

	試験片の熱処理条件	皮膜の耐水性	フィルム耐水性(%)		皮膜耐溶剤性		フィルム強度 (Kg/cm2)
			吸水率	溶出率	アセトン	トルエン	
比較例 7	常温乾燥	×	15.3	1.9	×	×	47.0
	110℃,20分	△	11.6	0.9	△～×	×	68.2
8	常温乾燥	△～×	10.5	1.1	×	×	76.2
	110℃,20分	△	9.8	0.9	△	△	88.5
9	常温乾燥	×	7.3	0.1	×	×	46.2
	110℃,20分	×	7.1	0.1	×	×	48.5

【０２１１】
【発明の効果】
本発明の方法によれば、従来にない優れた耐水性を発現し、また、穏やかな条件で硬化させることが可能で、更に、耐溶剤性、力学的強度等の諸物性に優れた硬化物を与える硬化性重合体水性分散液を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08L 63/00	***(2006.01)***		C08L	63/00
C08F 20/10	*(2006.01)*		C08F	20/10

(56)参考文献 特開平05－009212（JP，A）
特開平05－202260（JP，A）
特開平06－287246（JP，A）
特開平08－169919（JP，A）
特開平09－235332（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C08L23/00-101/14
C08K 3/00- 13/08