

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189714 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 125/04 (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011949

(22) 国際出願日: 2020年3月18日(18.03.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-051959 2019年3月19日(19.03.2019) JP

(71) 出願人: ハリマ化成株式会社 (**HARIMA CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の4 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 大橋 祐紀 (**OHASHI Yuki**); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 加賀 悠太 (**KAGA Yuta**); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 荒木 陽介 (**ARAKI Yosuke**); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 山本 拓也 (**YAMAMOTO, Takuya**); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町 1 丁目 2 1 番 2 2 号 徳山ビル 2 0 1 号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR AQUEOUS COATING MATERIALS, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: 水性塗料用樹脂組成物及び塗膜

(57) **Abstract:** The present invention provides a resin composition for aqueous coating materials, which enables the production of an aqueous coating material that is capable of forming a coating film that has excellent initial gloss, initial water resistance and gloss retainability. A resin composition for aqueous coating materials according to the present invention is characterized by containing a copolymer which contains a styrene monomer unit, an acrylic monomer unit and an unsaturated fatty acid salt unit, while having a glass transition temperature of from -4°C to 40°C ; and this resin composition for aqueous coating materials enables the production of an aqueous coating material that is capable of forming a coating film that has excellent initial gloss, initial water resistance and gloss retainability.

(57) 要約: 本発明は、優れた初期光沢、初期耐水性及び光沢保持性を有する塗膜を形成することができる水性塗料を作製することができる水性塗料用樹脂組成物を提供する。本発明の水性塗料用樹脂組成物は、スチレン系モノマー単位、アクリル系モノマー単位及び不飽和脂肪酸塩単位を含み且つガラス転移温度が $-4\sim 40^{\circ}\text{C}$ である共重合体を含むことを特徴とし、優れた初期光沢、初期耐水性及び光沢保持率を有する塗膜を形成することができる水性塗料を作製することができる。

WO 2020/189714 A1

明 細 書

発明の名称：水性塗料用樹脂組成物及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料用樹脂組成物及び塗膜に関する。

背景技術

[0002] 従来から、建築物の構築に用いられる外装材などの建材の表面を塗装するために、溶剤系の塗料が広く用いられている。溶剤系塗料に用いられている溶剤系樹脂としては、初期光沢及び初期耐水性に優れていることから、スチレン及び（メタ）アクリレートを主なモノマー単位とするスチレンー（メタ）アクリレート共重合体が一般的に用いられている。

[0003] 一方、近年、塗料の分野においても、揮発性有機化合物に起因した使用環境及び地球環境への負荷を改善するために、有機溶剤を含む溶剤系塗料から水系溶剤を含む水性塗料への移行が急速に進められている。この水性塗料への移行に伴って水性塗料用樹脂の開発が進められているが、水性塗料用樹脂は、スチレンー（メタ）アクリレート共重合体などの溶剤系樹脂に比して初期光沢及び初期耐水性に劣るという問題点を有している。

[0004] そこで、特許文献1には、単量体成分を乳化重合させてなる樹脂エマルジョンを含有する塗料用樹脂組成物であって、前記単量体成分を乳化重合させる際に複数の乳化剤が用いられている塗料用樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-125219号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記塗料用樹脂組成物を用いて作製された水性塗料の塗膜は、初期光沢性が依然として不十分であるという問題点を有する。

[0007] 更に、上記塗料用樹脂組成物を用いて作製された水性塗料の塗膜は、水の

付着などに起因して光沢が経時的に低下する（初期耐水性が不十分である）という問題点を有する。

[0008] 本発明は、優れた初期光沢性及び初期耐水性を有する塗膜を形成することができる水性塗料を作製することができる水性塗料用樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の水性塗料用樹脂組成物は、スチレン系モノマー単位、アクリル系モノマー単位及び不飽和脂肪酸塩単位を含み且つガラス転移温度が $-4 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である共重合体を含有していることを特徴とする。

[0010] 本発明の塗膜は、上記水性塗料用樹脂組成物の被塗装物上への塗工層の固化物であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の水性塗料用樹脂組成物は、優れた初期光沢性及び初期耐水性を有する塗膜を形成することができる水性塗料を作製することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の水性塗料用樹脂組成物は、スチレン系モノマー単位、アクリル系モノマー単位及び不飽和脂肪酸塩単位を含み且つガラス転移温度が $-4 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である共重合体を含有していることを特徴とする。

[0013] 水性塗料用樹脂組成物は、スチレン系モノマー、アクリル系モノマー単位及び不飽和脂肪酸塩単位を含む共重合体を含んでいる。

[0014] 共重合体を構成しているスチレン系モノマーとしては、特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられるが、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、スチレンが好ましい。なお、スチレン系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0015] スチレン系モノマーは、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官能基を有していてもよい。

[0016] 共重合体中におけるスチレン系モノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上がより好ましく、25質量%以上が特に好ましい。共重合体中におけるスチレン系モノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の耐候性の点から、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下が特に好ましい。

[0017] 共重合体を構成しているアクリル系モノマーとしては、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*-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アルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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、アダマンタニル（メタ）アクリレートなどの脂環式（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミドなどの含窒素（メタ）アクリル系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、レイン酸、フマル酸、シトラコン酸、（無水）マレイン酸、（無水）シトラコン酸などが挙げられる。

[0018] アクリル系モノマーは、アルキル（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリル酸が好ましく、アルキル（メタ）アクリレート及びメタクリル酸を含有

することがより好ましく、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸を含有することが特に好ましい。なお、アクリル系モノマーは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。(メタ)アクリル酸は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

[0019] 共重合体中におけるアクリル系モノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の耐候性の点から、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が特に好ましい。共重合体中におけるアクリル系モノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

[0020] アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が特に好ましい。アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、水性塗料用樹脂組成物から形成される水性塗料の乾燥性の点から、15以下が好ましく、12以下がより好ましく、10以下が特に好ましい。

[0021] アルキル(メタ)アクリレートは、メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート及びn-ブチル(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びn-ブチルアクリレートを含むことがより好ましい。

[0022] 共重合体中におけるアルキル(メタ)アクリレート単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の耐候性の点から、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が特に好ましい。共重合体中におけるアルキル(メタ)アクリレート単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初

期光沢性の点から、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

[0023] 共重合体中における（メタ）アクリル酸単位の含有量は、水性塗料中におけるエマルション粒子の安定性の点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。共重合体中における（メタ）アクリル酸単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0024] 共重合体中におけるメタクリル酸単位の含有量は、水性塗料中におけるエマルション粒子の安定性の点から、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。共重合体中におけるメタクリル酸単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0025] 共重合体を構成している不飽和脂肪酸塩は反応性乳化剤である。反応性乳化剤は、乳化作用を有する。不飽和脂肪酸塩は、 RCOOH で示されるモノカルボン酸の塩であって、 R で示される置換基には不飽和結合が少なくとも一個含まれている。不飽和脂肪酸塩は、不飽和結合においてラジカル重合によって共重合体の重合鎖に取り込まれている。なお、不飽和脂肪酸塩は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0026] 共重合体中に不飽和脂肪酸塩単位が含まれていることによって、共重合体は、疎水性部分と親水性部分とを備える。共重合体は、疎水性部分を内側にすると共に、親水性部分を外側にしたミセル構造をとることによって水性媒体中に分散可能となり、水性塗料を構成することができる。なお、水性媒体としては、特に限定されず、例えば、水、アルコール系溶剤（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど）、グリコールエーテル系溶剤（例えば、エチレングリコールモノエチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブチルジグリコールなど）などが挙げられ、水が好ましい

[0027] 不飽和脂肪酸塩は、置換基 R 中に不飽和結合を含んでいる。置換基 R は、不飽和結合部分において屈曲した構造をとる。置換基 R が屈曲した構造をとることによって、共重合体の疎水性部分が折れ曲がりながら体裁良くミセル内部に収まった状態となり、共重合体の水性媒体中への分散性が向上している。

[0028] 置換基 R 中の不飽和結合としては、特に限定されないが、エチレン性不飽和二重結合（炭素炭素二重結合）及びエチレン性不飽和三重結合（炭素炭素三重結合）などのエチレン性不飽和結合が好ましく、エチレン性不飽和二重結合がより好ましい。エチレン性不飽和二重結合は、シスー二重結合とトランスー二重結合を有するが、共重合体中の疎水性部分を内包しながらミセル内部に体裁良く収まることができるので、シスー二重結合が好ましい。

[0029] 置換基 R 中の不飽和結合の数は、1～6 個が好ましく、1～5 個がより好ましく、1～4 個が特に好ましい。置換基 R の炭素数が 11 以上である場合、置換基 R の末端（置換基 R 中の最も長い鎖の末端）の炭素から数えて 3 個目以降の炭素と炭素との間に不飽和結合を有していることが好ましく、置換基 R の末端の炭素から数えて 5 個目以降の炭素と炭素との間に不飽和結合を有していることがより好ましく、置換基 R の末端の炭素から数えて 6 個目以降の炭素と炭素との間に不飽和結合を有していることが特に好ましい。

[0030] 不飽和脂肪酸塩の炭素数（不飽和脂肪酸塩の有する全炭素数）は、水性塗料中におけるエマルション粒子の安定性の点から、4 以上が好ましく、12 以上がより好ましく、16 以上が特に好ましい。不飽和脂肪酸塩の炭素数（不飽和脂肪酸塩の有する全炭素数）は、不飽和脂肪酸塩の水溶性の点から、30 以下が好ましく、28 以下がより好ましく、26 以下が特に好ましい。

[0031] 不飽和脂肪酸塩の原料となる不飽和脂肪酸（IUPAC 名）としては、特に限定されず、例えば、ブテン酸（C4）、ペンテン酸（C5）、ヘキセン酸（C6）、ヘプテン酸（C7）、オクテン酸（C8）、ノネン酸（C9）

、デセン酸 (C 1 0)、ウンデセン酸 (C 1 1)、ドデセン酸 (C 1 2)、トリデセン酸 (C 1 3)、テトラデセン酸 (C 1 4)、ペンタデセン酸 (C 1 5)、ヘキサデセン酸 (C 1 6)、ヘプタデセン酸 (C 1 7)、オクタデセン酸 (C 1 8)、ノナデセン酸 (C 1 9)、イコセン酸 (C 2 0)、ヘンイコセン酸 (C 2 1)、ドコセン酸 (C 2 2)、トリコセン酸 (C 2 3)、テトラコセン酸 (C 2 4)、ペンタコセン酸 (C 2 5)、ヘキサコセン酸 (C 2 6)、ヘプタコセン酸 (C 2 7)、オクタコセン酸 (C 2 8)、ノナコセン酸 (C 2 9)、トリアコンテン酸 (C 3 0)などを挙げられ、オクタデセン酸を含むことが好ましい。なお、括弧内は、不飽和脂肪酸の有する全炭素数である。

[0032] 不飽和脂肪酸塩の原料となる不飽和脂肪酸の具体例 (慣用名) としては、例えば、ミリストレイン酸 (C 1 4、1 個、B 5)、パルミトレイン酸 (C 1 6、1 個、B 7)、ステアリドン酸 (C 1 8、4 個、B 3, 6, 9, 1 2)、バクセン酸 (C 1 8、1 個、B 7)、オレイン酸 (C 1 8、1 個、B 9)、エライジン酸 (C 1 8、1 個、B 9)、リノール酸 (C 1 8、2 個、B 6, 9)、 α -リノレン酸 (C 1 8、3 個、B 3, 6, 9)、 γ -リノレン酸 (C 1 8、3 個、B 6, 9, 1 2)、ガドレイン酸 (C 2 0、1 個、B 1 1)、エイコセン酸 (C 2 0、1 個、B 1 1)、エイコサジエン酸 (C 2 0、2 個、B 6, 9)、アラキドン酸 (C 2 0、3 個、B 6, 9, 1 2)、エイコサペンタエン酸 (C 2 0、5 個、B 3, 6, 9, 1 2, 1 5)、エルカ酸 (C 2 2、1 個、B 9)、ドコサヘキサエン酸 (C 2 2、6 個、B 3, 6, 9, 1 2, 1 5, 1 8)、ネルボン酸 (C 2 4、1 個、B 9)などを挙げることができ、パルミトレイン酸、オレイン酸及びリノール酸を含むことが好ましく、オレイン酸及びリノール酸を含むことがより好ましく、オレイン酸を含むことが特に好ましい。なお、括弧内の記号は、順に、全炭素数、エチレン性不飽和二重結合の数、エチレン性不飽和二重結合の位置を表している。B n, m, ..., p は、置換基 R の末端から数えて n 番目と (n + 1) 番目、m 番目と (m + 1) 番目、..., p 番目と (p + 1) 番目の炭素と炭

素の間にエチレン性不飽和二重結合を有することを意味する。

[0033] 不飽和脂肪酸塩は、上述の通り、単独で用いられても二種以上が併用されてもよく、複数種類の不飽和脂肪酸を含む動植物油脂肪酸の塩を用いてもよい。

[0034] 動植物油脂肪酸塩としては、例えば、大豆油脂肪酸塩、綿実油脂肪酸塩、トール油脂肪酸塩（パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸及びリノール酸の混合物の塩）、コーン油脂肪酸塩、米糠油脂肪酸塩、紅花油脂肪酸塩、ヒマワリ油脂肪酸塩、アマニ油脂肪酸塩、魚油脂肪酸塩、脱水ヒマシ油脂肪酸塩、パーム油脂肪酸塩、牛脂脂肪酸塩、菜種油脂肪酸塩、オリーブ油脂肪酸塩などが挙げられ、トール油脂肪酸塩が好ましい。

[0035] 不飽和脂肪酸塩は、その誘導体であってもよい。不飽和脂肪酸塩の誘導体としては、特に限定されず、例えば、重合脂肪酸塩、不飽和カルボン酸付加体の塩、エポキシ化された不飽和脂肪酸の塩、ヒドロキシ化された不飽和脂肪酸の塩、エポキシ化及びヒドロキシ化された不飽和脂肪酸の塩、スルホン化された不飽和脂肪酸の塩などが挙げられ、重合脂肪酸塩が好ましく、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩がより好ましく、ダイマー酸塩が特に好ましい。なお、不飽和脂肪酸塩の誘導体は、分子内に不飽和結合を有している必要がある。

[0036] 重合脂肪酸塩は、不飽和脂肪酸を必要に応じてクレーなどの触媒の存在下にて重合させた化合物の塩であり、例えば、ダイマー酸塩（不飽和脂肪酸の二量体の塩）、トリマー酸（不飽和脂肪酸の三量体の塩）及びテトラマー酸（不飽和脂肪酸の四量体の塩）などが挙げられ、ダイマー酸塩、トリマー酸塩が好ましく、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩を含むことが好ましい。なお、重合脂肪酸塩は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0037] 重合脂肪酸塩は、部分的に水素添加されていてもよいが、不飽和結合が残存している必要がある。

[0038] 不飽和カルボン酸付加体の塩としては、上記不飽和脂肪酸の不飽和結合に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加反応させた化合物の塩が挙げられる。具体

的には、例えば、不飽和脂肪酸のマレイン酸又はその無水物の付加物の塩、不飽和脂肪酸のアクリル酸付加物の塩などが挙げられる。不飽和カルボン酸付加体の塩は、不飽和結合が残存している必要がある。

[0039] エポキシ化された不飽和脂肪酸の塩は、不飽和脂肪酸の不飽和結合を、例えば、過酢酸や過酸化水素などでエポキシ化反応させた化合物の塩である。ヒドロキシ化された不飽和脂肪酸の塩は、エポキシ化された不飽和脂肪酸の塩を加水分解して2個のヒドロキシル基を導入したものである。スルホン化された不飽和脂肪酸の塩は、不飽和脂肪酸の不飽和結合を硫酸などでスルホン化反応した化合物の塩である。エポキシ化された不飽和脂肪酸の塩、ヒドロキシ化された不飽和脂肪酸の塩及びスルホン化された不飽和脂肪酸の塩は、不飽和結合が残存している必要がある。

[0040] 共重合体中における不飽和脂肪酸塩単位の含有量は、水性塗料中におけるエマルション粒子の安定性から、0.5質量%以上が好ましく、0.7質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が特に好ましい。共重合体中における不飽和脂肪酸塩単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、5.0質量%以下が好ましく、4.5質量%以下がより好ましい。

[0041] 重合脂肪酸塩中において、ダイマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、5質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、40質量%以上がより好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が特に好ましい。

[0042] 重合脂肪酸塩中において、ダイマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、99質量%以下が好ましく、97質量%以下がより好ましく、95質量%以下がより好ましく、87質量%以下が特に好ましい。

[0043] 重合脂肪酸塩中において、トリマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、1質量%以上が好ましく、3

質量%以上がより好ましく、5質量%以上がより好ましく、7質量%以上がより好ましく、10質量%以上がより好ましく、13質量%以上が特に好ましい。

[0044] 重合脂肪酸塩中において、トリマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

[0045] 不飽和脂肪酸塩は、単量体不飽和脂肪酸塩（モノマー酸塩）、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩を含有していることが好ましい。なお、単量体不飽和脂肪酸塩（モノマー酸塩）とは、重合していない不飽和脂肪酸塩をいう。

[0046] 不飽和脂肪酸塩が、モノマー酸塩、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩を含有している場合、不飽和脂肪酸塩中におけるモノマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が特に好ましい。不飽和脂肪酸塩中におけるモノマー酸塩の含有量の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、6質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

[0047] 不飽和脂肪酸塩が、モノマー酸塩、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩を含有している場合、不飽和脂肪酸塩中におけるダイマー酸塩の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、50質量%以上がより好ましく、70質量%以上が特に好ましい。不飽和脂肪酸塩中におけるダイマー酸塩の含有量の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、85質量%以下が特に好ましい。

[0048] 不飽和脂肪酸塩が、モノマー酸塩、ダイマー酸塩及びトリマー酸塩を含有している場合、不飽和脂肪酸塩中におけるトリマー酸塩の含有量は、水性塗

料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、10質量%以上がより好ましく、70質量%以上が特に好ましい。不飽和脂肪酸塩中におけるトリマー酸塩の含有量の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性の点から、90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下が特に好ましい。

[0049] 共重合体は、不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤をモノマー単位として含有していてもよい。不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、乳化作用を有している。不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、分子中に不飽和結合を少なくとも1個有しており、不飽和結合においてラジカル重合によって共重合体に取り込まれる。

[0050] 不飽和結合としては、特に限定されないが、エチレン性不飽和二重結合（炭素炭素二重結合、 $C=C$ ）及びエチレン性不飽和三重結合（炭素炭素三重結合）などのエチレン性不飽和結合が好ましく、エチレン性不飽和二重結合がより好ましい。不飽和結合は、分子内に複数個有していてもよい。

[0051] エチレン性不飽和二重結合は、例えば、アルケニル基、（メタ）アリルオキシアルキル基、（メタ）アクリロイル基などの官能基に含まれている不飽和結合である。なお、（メタ）アリルは、アリル又はメタリルを意味する。（メタ）アクリロイルは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0052] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基、1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

[0053] 不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤としては、特に限定されず、例えば、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンフェニルエーテルの硫酸エステル塩、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシエチレンアルキルエーテルのスルホコハク酸エステル塩（エステルナトリウム塩、エステルアンモニウム塩など）、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官

能基を少なくとも1個有するポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩（エステルナトリウム塩、エステルアンモニウム塩など）、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのスルホコハク酸エステル塩（エステルナトリウム塩、エステルアンモニウム塩など）、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンエーテルの硫酸エステル塩（エステルナトリウム塩、エステルアンモニウム塩など）、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩（エステルナトリウム塩、エステルアンモニウム塩など）、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有する酸性リン酸（メタ）アクリル酸エステル系分散剤などが挙げられる。なお、不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0054] 不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、分子末端近傍に、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。「分子末端近傍」とは、炭素が結合して構成されている分子鎖において、末端の炭素と、この末端の炭素（1番目）から数えて2番目及び3番目の炭素とによって形成されている炭素－炭素結合部分をいう。不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、末端の炭素（1番目の炭素）とこの末端の炭素に結合している炭素（2番目の炭素）との間にエチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、末端の炭素から数えて、2番目の炭素と3番目の炭素との間に、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。

[0055] 不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤は、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンフェニルエーテルの硫酸エステル塩が好ましく、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンフェニルエーテルの硫酸エステルアンモニウム塩がより好ましく、分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシエチレンフェニルエ

ーテルの硫酸エステルアンモニウム塩がより好ましい。

[0056] 分子中にエチレン性不飽和二重結合を含む官能基を少なくとも1個有するポリオキシアルキレンフェニルエーテルの硫酸エステル塩は、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンプロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンプロペニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩が好ましく、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、及び、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩がより好ましい。

[0057] 不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤としては、例えば、ロジングリシジルエステルアクリレートの酸無水物変性物（日本特開平4-256429号公報）、日本特開昭63-23725号公報に記載の分散剤、日本特開昭63-240931号公報に記載の分散剤、日本特開昭62-104802号公報に記載の分散剤などが挙げられる。

[0058] 反応性乳化剤は、市販品として入手することもできる。そのような市販品としては、例えば、KAYAMER PM-1（日本化薬製）、KAYAMER PM-2（日本化薬製）、KAYAMER PM-21（日本化薬製）、SE-10N（旭電化工業製）、NE-10（旭電化工業製）、NE-20（旭電化工業製）、NE-30（旭電化工業製）、ニューフロンティアA229E（第一工業製薬製）、ニューフロンティアN-117E（第一工業製薬製）、ニューフロンティアN250Z（第一工業製薬製）、アクアロンRN-20（第一工業製薬製）、アクアロンRN-2025（第一工業製薬製）、アクアロンBC-1025（第一工業製薬製）、アクアロンAR-1025（第一工業製薬製）、アクアロンHS-10（第一工業製薬製）、アクアロンKH-1025（第一工業製薬製）、エミノールJS-2（三洋化成製）、ラテルムK-180（花王製）、ラテルムPD-104（花王製）などが挙げられる。反応性乳化剤は、アクアロンAR-1025（第一工

業製葉製)が好ましい。

- [0059] 共重合体の乳化剤成分中において、不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤に起因したモノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性が向上するので、0～70質量%が好ましく、0～50質量%がより好ましく、0～30質量%が特に好ましい。なお、「0質量%」とは、共重合体中に、不飽和脂肪酸塩以外の反応性乳化剤に起因したモノマー単位が含有されていないことを意味する。
- [0060] 共重合体が、不飽和脂肪酸塩とこの不飽和脂肪酸塩以外の化合物とを含む反応性乳化剤をモノマー単位として含有する場合、水性塗料中におけるエマルジョン粒子の安定性の点から、共重合体中における全ての反応性乳化剤に起因したモノマー単位の含有量は、0.5質量%以上が好ましい。共重合体が、不飽和脂肪酸塩とこの不飽和脂肪酸塩以外の化合物とを含む反応性乳化剤をモノマー単位として含有する場合、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性の点から、4質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がより好ましい。
- [0061] 共重合体が、不飽和脂肪酸塩とこの不飽和脂肪酸塩以外の化合物とを含む反応性乳化剤をモノマー単位として含有する場合、反応性乳化剤中において、不飽和脂肪酸塩の総量に対する、不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量の比率（不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量／不飽和脂肪酸塩）は、0.2以上が好ましい。反応性乳化剤中において、不飽和脂肪酸塩の総量に対する、不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量の比率（不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量／不飽和脂肪酸塩）は、3以下が好ましく、2以下がより好ましく、1.5以下がより好ましく、0.5以下がより好ましい。不飽和脂肪酸塩の総量に対する、不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量の比率が0.2以上であると、水性塗料中におけるエマルジョン粒子の安定性が向上し好ましい。不飽和脂肪酸塩の総量に対する、不飽和脂肪酸塩以外の化合物の総量の比率が3以下であると、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期光沢性及び初期耐水性が向上し好ましい。

- [0062] 共重合体は、脂肪酸変性モノマー単位を含有していてもよい。脂肪酸変性モノマーは、乾性油脂肪酸及び／又は半乾性油脂肪酸と、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとを公知の方法によって反応させて得られた化合物である。なお、乾性油脂肪酸及び半乾性油脂肪酸の代わりに、又は、乾性油脂肪酸及び／若しくは半乾性油脂肪酸と併用して、不飽和脂肪酸（重合していない不飽和脂肪酸）を用いてもよい。不飽和脂肪酸は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。
- [0063] 共重合体中における脂肪酸変性モノマー単位の含有量は、水性塗料用樹脂組成物から形成される塗膜の初期耐水性が向上するので、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上が特に好ましい。共重合体中における脂肪酸変性モノマー単位の含有量は、水性塗料中におけるエマルション粒子の安定性の点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、6質量%以下が特に好ましい。
- [0064] 乾性油脂肪酸及び半乾性油脂肪酸は、酸化硬化型の重合性不飽和基を有する脂肪酸である。乾性油脂肪酸及び半乾性油脂肪酸としては、例えば、魚油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ケシ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻実油脂肪酸、ブドウ核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、クルミ油脂肪酸、ゴム種油脂肪酸などが挙げられ、トール油脂肪酸が好ましい。
- [0065] 乾性油脂肪酸及び／又は半乾性油脂肪酸は、必要に応じて、例えば、ヤシ油脂肪酸、水添ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの不乾性油脂肪酸；カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などと併用してもよい。
- [0066] エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、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チル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルな

どが挙げられ、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましく、グリシジルメタクリレートがより好ましい。

[0067] 不飽和脂肪酸塩の塩としては、特に限定されず、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属塩；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン及びトリエチルアミンなどの有機アミン塩；アンモニウム塩などが挙げられ、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましく、ナトリウム塩及びカリウム塩がより好ましく、カリウム塩が特に好ましい。

[0068] 水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体のガラス転移温度 T_g は、水性塗料用樹脂組成物から形成された塗膜の初期耐水性及び光沢保持性が向上するので、 -4°C 以上が好ましく、 1°C 以上がより好ましく、 6°C 以上が特に好ましい。水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体のガラス転移温度 T_g は、水性塗料用樹脂組成物から形成された塗膜の初期光沢性が向上するので、 40°C 以下が好ましく、 35°C 以下がより好ましく、 25°C 以下がより好ましく、 23°C 以下がより好ましく、 19°C 以下が特に好ましい。

[0069] 共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、JIS K 7121-1987に準じ、示差走査熱量測定（DSC）装置を用いて測定された温度をいう。

[0070] 水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体の製造方法は、特に限定されず、例えば、（１）スチレン系モノマー、アクリル系モノマー及び反応性乳化剤である不飽和脂肪酸塩を含むモノマー組成物を水性媒体中で汎用のラジカル重合開始剤の存在下にて乳化重合することによって共重合体を製造する製造方法、（２）スチレン系モノマー、アクリル系モノマー及び不飽和脂肪酸塩を含むモノマー組成物を有機溶媒（例えば、キシレン、トルエン、メチルイソブチルケトンなど）中で汎用のラジカル重合開始剤の存在下にてラジカル重合することによって共重合体を製造する製造方法などが挙げられ、残存する溶媒量の観点から、（１）の製造方法が好ましい。上記（２）の製造方法によって共重合体を製造した場合には、得られた共重合体を単離し、

この単離した共重合体を水性媒体中に必要に応じて高エネルギーせん断能力を有する分散機を用いて分散させてもよい。なお、ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、ジアゾ化合物などが挙げられる。

[0071] 水性塗料用樹脂組成物を水性媒体中に分散させて水性塗料を製造することができる。水性塗料中において、水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体の含有量（固形分の含有量）は、10～90質量%が好ましく、15～80質量%がより好ましく、20～60質量%が特に好ましい。

[0072] そして、水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体は、そのモノマー単位として、反応性乳化剤である不飽和脂肪酸塩を含有していることから、水性媒体中に良好に乳濁して分散し、略均質な水性塗料を形成することができる。更に、水性塗料用樹脂組成物を水性媒体中に分散させるにあたって、乳化剤を使用することなく、又は、使用する乳化剤の量を抑制することができる。

[0073] 水性塗料には、必要に応じて、例えば、非反応性乳化剤、顔料、造膜助剤、消泡剤、増粘剤、防腐剤、防カビ剤、pH調整剤、金属ドライヤーなどの汎用の添加剤が含有されていてもよい。

[0074] 非反応性乳化剤としては、アニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤などが挙げられ、アニオン系乳化剤が好ましい。非反応性乳化剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0075] アニオン系乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩（例えば、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム、ポリオキシ

プロピレン多環フェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシプロピレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムなど）などが挙げられる。アニオン系乳化剤は、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩が好ましく、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムがより好ましい。

[0076] カチオン系乳化剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

[0077] ノニオン系乳化剤としては、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フェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0078] 水性塗料中の非反応性乳化剤の含有量は、共重合体100質量部に対して0～5質量部が好ましく、0～3質量部がより好ましく、0～2質量部がより好ましい。なお、「0質量部」とは、水性塗料中に非反応性乳化剤が含有されていないことを意味する。

[0079] 得られた水性塗料を用いて、被塗装物（例えば、建築物の構築に用いられる外装材などの建材など）の表面を塗装するには、水性塗料を被塗装物の表面に塗工して塗工層を形成し、塗工層中の水性媒体を蒸発、除去することによって固化させて塗膜を形成し、この塗膜によって被塗装物の表面を塗装することができる。

[0080] ここで、水性塗料用樹脂組成物を構成している共重合体は、上述の通り、反応性乳化剤である不飽和脂肪酸塩単位をモノマー単位として分子中に含有している。不飽和脂肪酸塩は、分子中に不飽和結合を有しているため、共重合体中に共重合反応により結合して取り込まれており、更に、脂肪族基を有しているため、水性塗料用樹脂組成物から形成された塗膜が水に晒された際、塗膜成分の溶出を防ぐことが可能となる。従って、水性塗料から形成され

た塗膜において、共重合体を構成している不飽和脂肪酸塩単位が、共重合体から遊離して塗膜表面にブリードアウトすることはない。

[0081] 更に、水性塗料用樹脂組成物を水性媒体中に分散させて水性塗料を作製するにあたって、上述の通り、乳化剤の使用を不要とし又は乳化剤の使用量を少なくすることができる。

[0082] 従って、水性塗料から形成される塗膜中における遊離した乳化剤の量は極めて少量であって、塗膜形成途上又は塗膜形成後に水に晒された状態で乳化剤のブリードアウトに起因した空隙が塗膜表面に形成されることが低減又は抑制されている。

[0083] そのため、塗膜表面の空隙を通じて塗膜内部に水分が浸透することが低減又は抑制されており、塗膜は優れた初期耐水性を有している。更に、共重合体中の不飽和脂肪酸塩単位によって塗膜形成時にレベリング性が向上し、塗膜の初期光沢性にも優れている。

実施例

[0084] [脂肪酸変性モノマーの合成]

下記に示した化合物を反応容器に供給し、反応容器内を攪拌しながら 160℃ で反応させ、トール油脂肪酸とグリシジルメタクリレートとを約 90 分間付加反応させて脂肪酸変性モノマーを得た。反応終了後に、反応容器内にヒドロキノン 0.08 質量部を供給した。トール油脂肪酸は、飽和脂肪酸としてパルミチン酸 2 質量%及びステアリン酸 2 質量%と、不飽和脂肪酸としてオレイン酸 46 質量%及びリノール酸 41 質量%とを含有していた。なお、グリシジルメタクリレートのエポキシ基と、トール油脂肪酸のカルボキシ基との付加反応は、残存する酸成分の量を測定することによって監視した。

トール油脂肪酸	: 260.00 質量部
グリシジルメタクリレート	: 136.00 質量部
メトキノ	: 0.70 質量部
テトラブチルホスホニウムブロマイド	: 0.40 質量部
トリフェニルホスフィン	: 0.40 質量部

[0085] [乳化剤]

(不飽和脂肪酸塩の合成1)

蒸留水344.92質量部及び48質量%の水酸化カリウム水溶液44.73質量部を反応容器内に供給して攪拌しながら約1時間に亘って95℃に保持した。次に、反応容器内に下記に示した不飽和脂肪酸110.35質量部を供給して攪拌しながら95℃にて3時間に亘って反応させて、固形分濃度25質量%の不飽和脂肪酸のカリウム塩（反応性乳化剤）を得た。表1において、得られた不飽和脂肪酸のカリウム塩はそれぞれ、原料となる反応性乳化剤の商品名の語尾に「K塩」を付記して表記した。以下において、「カリウム塩」は「K塩」と表記する。

不飽和脂肪酸1：ハリマ化成社製 商品名「ハリダイマー200（DA-200）」

不飽和脂肪酸2：築野食品工業社製 商品名「ツノダイム395」

不飽和脂肪酸3：築野食品工業社製 商品名「ツノダイム228」

[0086] (不飽和脂肪酸塩の合成2)

トール油脂肪酸中の不飽和脂肪酸と無水マレイン酸とを付加反応させて付加体を得た。この付加体を不飽和脂肪酸塩の合成1の方法に準じてカリウム塩とし、固形分濃度25質量%の不飽和脂肪酸のカリウム塩を得た（BK-73BK塩、オレイン酸のカリウム塩）（反応性乳化剤）。

[0087] トール油脂肪酸は、飽和脂肪酸としてパルミチン酸2質量%及びステアリン酸2質量%と、不飽和脂肪酸としてオレイン酸46質量%及びリノール酸41質量%とを含有していた。

[0088] (不飽和脂肪酸塩の合成3)

不飽和脂肪酸（ハリマ化成社製 商品名「ハリダイマー200（DA-200）」）とN，N-ジメチルアミノエタノールとを反応させた反応物を不飽和脂肪酸塩の合成1の方法に準じてカリウム塩とし、固形分濃度25質量%の不飽和脂肪酸のカリウム塩（DA-200Mabs塩）（反応性乳化剤）を得た。

[0089] (不飽和脂肪酸塩の合成4)

蒸留水 471.91 質量部及び 4.8 質量%の水酸化カリウム水溶液 47.38 質量部を反応容器内に供給して攪拌しながら約 1 時間に亘って 95℃に保持した。次に、反応容器内にトール油脂肪酸（ハリマ化成社製 商品名「ハートールFA-1」）110.08 質量部を供給して攪拌しながら 95℃にて 3 時間に亘って反応させて、固形分濃度 19.4 質量%のトール油脂肪酸のカリウム塩（FA-1K 塩）（反応性乳化剤）を得た。トール油脂肪酸のカリウム塩は、オレイン酸のカリウム塩及びリノール酸のカリウム塩を含んでいた。

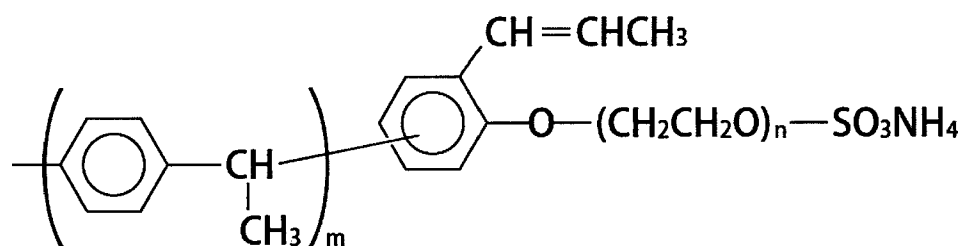
[0090] トール油脂肪酸は、飽和脂肪酸としてパルミチン酸 2 質量%及びステアリン酸 2 質量%と、不飽和脂肪酸としてオレイン酸 4.6 質量%及びリノール酸 4.1 質量%とを含有していた。

[0091] (飽和脂肪酸塩の合成1)

蒸留水 676.89 質量部及び 4.8 質量%の水酸化カリウム水溶液 46.83 質量部を反応容器内に供給して攪拌しながら約 1 時間に亘って 95℃に保持した。次に、反応容器内に、飽和脂肪酸であるステアリン酸 109.67 質量部を供給して攪拌しながら 95℃にて 3 時間に亘って反応させて、固形分濃度 1.5 質量%のステアリン酸のカリウム塩（ステアリン酸K 塩）（非反応性乳化剤）を得た。

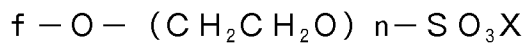
[0092] (その他の乳化剤)

・第一工業製薬社製 商品名「アクアロンAR-1025」（反応性乳化剤、ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩）



[0093] ・ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩

日本乳化剤社製 商品名「ニューコール 707-SF」（非反応性乳化剤）



f：多環フェニル基、X：Na又はNH₄

[0094] ・第一工業製薬社製 商品名「ハイテノール LA-12」（非反応性乳化剤）

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルアンモニウム

[0095] 上記乳化剤について、モノマー酸カリウム塩（モノマー酸K塩）、ダイマー酸カリウム塩（ダイマー酸K塩）及びトリマー酸カリウム塩（トリマー酸K塩）の含有量、ヨウ素価（固形）を表1に示した。

[0096] [モノマー組成物]

スチレン、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、脂肪酸変性モノマー、ダイアセトンアクリルアミド及びメタクリル酸をそれぞれ表2に示した所定量ずつ含むモノマー組成物1～16を用意した。

[0097] [実施例1～25、比較例1～7]

（水性塗料用樹脂組成物の製造）

表3～5に示した組成（質量％）を有する乳化剤を用意した。表3～5に示した所定の供給量の乳化剤の半分の量と蒸留水91.5質量部とを反応容器に供給した。反応容器内に窒素ガスを供給して窒素置換しながら反応容器内を攪拌し、反応容器内の乳化剤を含む水を90℃に加熱して保持した。

[0098] 次に、表3～5に示したモノマー組成物100質量部と上記乳化剤の残り半分の量との混合物に蒸留水55.2質量部及び過硫酸アンモニウム0.74質量部を添加して高速分散機を用いて高速で攪拌することによって乳化させてモノマー乳濁液を作製した。

[0099] モノマー乳濁液を反応容器内に3時間かけて滴下した。反応容器内の反応

液を90℃に2時間に亘って保持してラジカル重合反応を行なって共重合体を合成した。しかる後、反応容器内の反応液を40℃以下となるまで冷却した後、28質量%のアンモニア水で反応液がpH9となるように調整して、固形分（共重合体）濃度が40質量%の水性塗料用樹脂組成物を得た。

[0100] なお、表3～5に示した乳化剤の含有量（質量%）及び供給量（質量部）は、固形分の量を示している。

[0101] （水性塗料の製造）

水8.55質量部、顔料（酸化チタン）17.09質量部、顔料分散剤（ビックケミー社製 商品名「DISPERBYK-190」）0.70質量部及び消泡剤（サンノプロ社 商品名「SNデフォーマー777」）0.09質量部を均一に混合して塗料原料液を作製した。

[0102] 上記塗料原料液26.43質量部、乳化剤（日本乳化剤社製 商品名「ニューコール707-SF」）1.81質量部、水性塗料用樹脂組成物27.00質量部（固形分）、水40.50質量部、造膜助剤（ブチルジグリコール）2.20質量部、消泡剤（サンノプロ社 商品名「SNデフォーマー777」）0.10質量部、増粘剤（ダウ・ケミカル日本社 商品名「プライマルRM-12W」）0.40質量部、金属ドライヤー（DIC社製 商品名「DICNATE3111TL」）1.46質量部及び補助剤（アジピン酸ジヒドラジド）0.10質量部を均一に混合して水性塗料を作製した。なお、水性塗料用樹脂組成物の量は、固形分量である。

[0103] 得られた水性塗料の初期光沢性、初期耐水性の評価基準として光沢保持性を下記の要領で測定し、その結果を表3～5に示した。なお、比較例4の水性塗料は、ゲル化したため評価できなかった。

[0104] （初期光沢性）

ステンレス鋼板（縦150mm×横70mm×厚み0.8mm）（太佑機材社製）上にフィルムアプリーケーター（太佑機材社製 商品名「AP100」）を用いて水性塗料を塗工して塗工層を形成した。

[0105] ステンレス鋼板上の塗工層を23℃、相対湿度50%の室内で16時間に

亘って乾燥して、塗工層中に含まれている水分を蒸発、除去して塗膜を形成した。得られた塗膜の 20° 鏡面反射率 (20° G) を測定し、その測定値を J I S Z 8 7 4 1 にしたがって鏡面光沢度に変換した。得られた鏡面光沢度を「初期鏡面光沢度」として、初期光沢性の評価の基準とした。

[0106] (初期耐水性)

初期光沢性と同様の要領で塗膜を形成し、塗膜の初期鏡面光沢度を上述の要領で測定した。

[0107] 内径が43mmのポリ塩化ビニル製のパイプを用意し、パイプにおける第一の開口部の端面にシリコングリスを全面的に塗布した。パイプを塗膜に密着させた。なお、パイプのシリコングリスの塗布面が全面的に塗膜に密着するようにした。

[0108] パイプ内に蒸留水15gを供給した後、パイプにおける第二の開口部を合成樹脂フィルムで閉塞してパイプ内の蒸留水が蒸発しないようにして試験体を作製した。試験体を 23°C 及び相対湿度50%の室内に24時間に亘って静置した。

[0109] 次に、パイプ内の蒸留水を除去した後、パイプを塗膜から取り外して塗膜上の水分を十分に拭き取った後、 23°C 及び相対湿度50%の室内に1時間に亘って静置した。

[0110] 耐水試験後の塗膜の鏡面光沢度（耐水試験後鏡面光沢度）を初期鏡面光沢度と同様の要領で測定した。下記式に基づいて光沢保持率を算出した。光沢保持率が高いほど初期耐水性が良好であることを意味する。

$$\text{光沢保持率 (\%)} = 100 \times \text{耐水試験後鏡面光沢度} / \text{初期鏡面光沢度}$$

[0111]

[表1]

	DA-200K塩	ツノダイム 395K塩	ツノダイム 228K塩	BK-73BK塩	DA-200 Mabs塩	FA-1K塩	アクアロン AR-1025	ニューコール 707-SF	ハイテノール LA-12	ステアリン酸K塩
モノマー酸K塩 (質量%)	5	3	5	—	5	—	—	—	—	—
ダイマー酸K塩 (質量%)	78	94	81	—	78	—	—	—	—	—
トリマー酸K塩 (質量%)	17	3	14	—	17	—	—	—	—	—
ヨウ素価 (固形)	61.2	81.4	80.6	99.92	63.6	115.10	未測定	0	0	0
不揮発分 (質量%)	25	25	25	25	25	19.4	25	30	95	15

[0112]

[表2]

モノマー組成物No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
モノマー (質量%)	スチレン	30.0	0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	5.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	メチルメタクリレート	0	47.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イソブチルメタクリレート	32.5	0	16.0	20.0	24.0	29.0	35.0	38.5	42.0	61.5	9.3	35.8	45.0	47.5	50.0	32.5
	2-エチルヘキシルアクリレート	14.5	0	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
	n-ブチルアクリレート	17.5	40.0	34.0	30.0	26.0	21.0	15.0	11.5	8.0	13.5	20.7	19.2	5.0	2.5	0	16.0
	シクロヘキシルメタクリレート	0	12.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	脂肪酸変性モノマー	5.0	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ダイアセトンアクリルアミド	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5
	メタクリル酸	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0113]

[表3]

実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
乳化重合	乳化剤	DA-200K塩	100	70	50	30	0	70	0	0	50	0	0	50	
		ツノダイム395K塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
		ツノダイム228K塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
		BK-73BK塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
		DA-200Mabs塩	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
		FA-1K塩	0	0	0	0	0	100	50	0	50	0	0	0	0
	モノマー組成物No.	アクリロンAR-1025 (質量%)	0	30	50	70	0	0	0	50	0	0	0	0	50
		ニユーコーラル707-SF (質量%)	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0
		ハイテノールLA-12 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ステアリン酸K塩 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
共重合体	供給量 (質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	1.5	2	2	2	2	
	モノマー組成物No.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	
	ガラス転移温度 (℃)	16	15	16	16	16	15	15	16	15	16	16	15	1	
塗膜	初期鏡面光沢度	68	68	61	61	64	66	72	62	64	62	64	69	66	
	耐水試験後鏡面光沢度	50	52	42	37	38	45	45	40	44	42	43	47	39	
	光沢保持率 (%)	72	75	69	61	60	68	62	65	66	65	68	67	60	

[0114]

[表4]

		実施例											
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
乳化重合	不飽和 脂肪酸塩 (質量%)	DA-200K塩	50	50	50	50	50	100	50	50	50	50	
		ツノダイム395K塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ツノダイム228K塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		BK-73BK塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		DA-200Mabs塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		FA-1K塩	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	乳化剤	アクリロンAR-1025 (質量%)	50	50	50	50	50	50	0	50	50	50	50
		ニューコール707-SF (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ハイテノールLA-12 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ステアリン酸K塩 (質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
モノマー組成物No.	供給量 (質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
		5	6	7	8	10	11	12	9	13	14	16	
	ガラス転移温度 (℃)	6	11	19	23	15	17	16	27	33	38	16	
共重合体													
塗膜	初期鏡面光沢度	64	63	61	60	62	64	66	58	56	55	60	
	耐水試験後鏡面光沢度	40	41	44	46	37	44	40	47	47	46	45	
	光沢保持率 (%)	63	65	72	77	60	69	61	81	84	84	75	

[0115]

[表5]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
乳化重合体	乳化剤	DA-200K塩	0	0	0	0	100	50
		ツノダイム395K塩	0	0	0	0	0	0
		ツノダイム228K塩	0	0	0	0	0	0
		BK-73BK塩	0	0	0	0	0	0
		DA-200Mabs塩	0	0	0	0	0	0
		FA-1K塩	0	0	0	0	0	0
	不飽和脂肪酸塩 (質量%)	アクアロンAR-1025 (質量%)	100	0	0	0	0	50
		ニューコール707-SF (質量%)	0	100	0	0	0	0
		ハイデノールLA-12 (質量%)	0	0	100	0	0	0
		ステアリン酸K塩 (質量%)	0	0	0	100	0	0
共重合体	供給量 (質量部)		2	2	2	2	2	2
	モノマー組成物No.		1	1	1	1	2	3
	ガラス転移温度 (°C)		17	16	17	—	24	-5
	初期鏡面光沢度		62	65	56	—	50	68
	耐水試験後鏡面光沢度		35	29	13	—	9	37
塗膜	光沢保持率 (%)		56	44	24	—	17	54
								85

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の水性塗料用樹脂組成物から形成された水性塗料によって、建材などの被塗装物の表面に、優れた初期光沢性及び初期耐水性を有する塗膜を形成して、被塗装物の表面を塗装することができる。

[0117] (関連出願の相互参照)

本出願は、2019年3月19日に提出された日本国特許出願第2019

－ 5 1 9 5 9 号に基づく優先権を主張し、この出願の開示はこれらの全体を参照することにより本明細書に組み込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系モノマー単位、アクリル系モノマー単位及び不飽和脂肪酸塩単位を含み且つガラス転移温度が $-4 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である共重合体を含有していることを特徴とする水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項2] 不飽和脂肪酸塩は、重合脂肪酸塩及び／又はオレイン酸塩を含有することを特徴とする請求項1に記載の水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項3] 重合脂肪酸塩は、ダイマー酸塩を含有することを特徴とする請求項2に記載の水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項4] 不飽和脂肪酸塩は、カリウム塩を含有していることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項5] 共重合体は、スチレン系モノマー、アクリル系モノマー及び反応性乳化剤である不飽和脂肪酸塩を含むモノマー組成物の乳化重合物であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項6] モノマー組成物は、スチレン系モノマー、アクリル系モノマー、並びに、不飽和脂肪酸塩及び上記不飽和脂肪酸塩以外の化合物を含有する反応性乳化剤を含むモノマー組成物の乳化重合物であることを特徴とする請求項5に記載の水性塗料用樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6の何れか1項に記載の水性塗料用樹脂組成物の被塗装物上への塗工層の固化物であることを特徴とする塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 125/04 (2006.01) i; C09D 133/00 (2006.01) i

FI: C09D125/04; C09D133/00

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)

C09D125/04; C09D133/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-121351 A (DEUTSCHE TEXACO AG) 15.05.1989 (1989-05-15) entire text	1-7
A	JP 2018-521145 A (ALLNEX AUSTRIA GMBH) 02.08.2018 (2018-08-02) entire text	1-7
A	US 2010/0247786 A1 (BASF SE) 30.09.2010 (2010-09-30) entire text	1-7
A	WO 2007/042684 A1 (RHODIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES) 19.04.2007 (2007-04-19) entire text	1-7
A	US 5538760 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 23.07.1996 (1996-07-23) entire text	1-7
A	CN 109438635 A (BEIJING JINHWEILI APPLIED CHEMICAL PRODUCTS CO., LTD.) 08.03.2019 (2019-03-08) entire text	1-7

☐ 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

"I" 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
08 June 2020 (08.06.2020)

Date of mailing of the international search report
16 June 2020 (16.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/011949

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 1-121351 A	15 May 1989	EP 308735 A2 entire text	
JP 2018-521145 A	02 Aug. 2018	DE 3731760 A1 US 2018/0086936 A1 entire text	
US 2010/0247786 A1	30 Sep. 2010	WO 2016/173821 A1 EP 3088432 A1 CN 107428889 A KR 10-2017-0141201 A WO 2009/065809 A1 entire text	
WO 2007/042684 A1	19 Apr. 2007	CN 101868483 A KR 10-2010-0100887 A US 2009/0312494 A1 entire text	
US 5538760 A	23 Jul. 1996	FR 2892122 A1 (Family: none)	
CN 109438635 A	08 Mar. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 125/04(2006.01)i; C09D 133/00(2006.01)i FI: C09D125/04; C09D133/00		
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）） C09D125/04; C09D133/00		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-121351 A（ドイチエ・テキサコ・アクチエンゲゼルシャフト）15.05.1989 (1989 - 05 - 15) 全文	1-7
A	JP 2018-521145 A（オールネックス オーストリア ゲーエムベーハー）02.08.2018 (2018 - 08 - 02) 全文	1-7
A	US 2010/0247786 A1（BASF SE）30.09.2010（2010 - 09 - 30） 全文	1-7
A	WO 2007/042684 A1（RHODIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES）19.04.2007（2007 - 04 - 19） 全文	1-7
A	US 5538760 A（EASTMAN CHEMICAL COMPANY）23.07.1996（1996 - 07 - 23） 全文	1-7
A	CN 109438635 A（BEIJING JINHWEILI APPLIED CHEMICAL PRODUCTS CO LTD） 08.03.2019（2019 - 03 - 08） 全文	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.06.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 山本 悦司 4Z 1200 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011949

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	1-121351	A	15.05.1989	EP	308735	A2	
				全文			
				DE	3731760	A1	
JP	2018-521145	A	02.08.2018	US	2018/0086936	A1	
				全文			
				WO	2016/173821	A1	
				EP	3088432	A1	
				CN	107428889	A	
				KR	10-2017-0141201	A	
US	2010/0247786	A1	30.09.2010	WO	2009/065809	A1	
				全文			
				CN	101868483	A	
				KR	10-2010-0100887	A	
WO	2007/042684	A1	19.04.2007	US	2009/0312494	A1	
				全文			
				FR	2892122	A1	
US	5538760	A	23.07.1996	(ファミリーなし)			
CN	109438635	A	08.03.2019	(ファミリーなし)			