

(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
2017年3月23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/047749 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 125/04 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) *C09D 133/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077447
- (22) 国際出願日: 2016年9月16日(16.09.2016)
- (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 2015-185587 2015年9月18日(18.09.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 中尾 貫治(NAKAO Kanji); 〒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). 倉持 義明(KURAMOCHI Yoshiaki); 〒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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN EMULSION FOR COATING MATERIALS

(54) 発明の名称: 塗料用樹脂エマルション

(57) Abstract: A resin emulsion for coating materials, which contains emulsion particles each having an inner layer and an outer layer, and wherein: each emulsion particle has a resin layer containing a polymer (I) that is obtained by emulsion polymerizing a monomer component A containing 80-100% by mass of a styrene monomer and 0-20% by mass of a monomer other than the styrene monomer and a resin layer containing a polymer (II) that is obtained by emulsion polymerizing a monomer component B containing 70-100% by mass of a (meth)acrylic acid ester and 0-30% by mass of a monomer other than the (meth)acrylic acid ester; and the content of the styrene monomer in all monomer components used as starting materials for the emulsion particles is 10-55% by mass.

(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樹脂エマルションであって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(I)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(II)を含有する樹脂層を有し、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%である塗料用樹脂エマルション。



WO 2017/047749 A1

明 細 書

発明の名称：塗料用樹脂エマルション

技術分野

[0001] 本発明は、塗料用樹脂エマルションに関する。さらに詳しくは、本発明は、例えば、建築物の内装および外装、窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと称されている上塗り塗料などの塗料に好適に使用することができる塗料用樹脂エマルションおよびその製造方法、ならびに当該塗料用樹脂エマルションを含有する塗料に関する。

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、水溶性樹脂、エマルションなどの水分散型樹脂を含有する水系塗料が用いられている。しかし、水系塗料には、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耐水性および耐候性に劣る。

[0003] 耐候性および耐水性に優れた水性塗料組成物として、シリコン化合物および／またはその部分加水分解縮合物を含有する重合体粒子を含む樹脂エマルションを含有する水性塗料用樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、前記水性塗料組成物には、耐候性および耐水性の向上が望まれており、鉛直方向で塗膜を形成させた場合であっても塗膜が流下することを防止する性質（以下、パターン保持性という）が要求されている。

[0004] 耐候性、耐水性およびパターン保持性に優れた塗膜を形成する塗料用樹脂組成物として、エマルション粒子を含有する樹脂エマルションが用いられ、当該エマルション粒子の原料として用いられる単量体成分における酸基含有単量体の含有率が0.3質量%以下である塗料用樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照）。前記塗料用樹脂組成物は、耐候性、耐水性およびパターン保持性に優れていることから、例えば、上塗り塗料などに好適に使用することができる。

[0005] しかし、近年、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定

性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れた塗料用樹脂エマルションの開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-138123号公報

特許文献2：特開2014-031456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、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れた塗料用樹脂エマルションおよびその製造方法、ならびに当該塗料用樹脂エマルションを含有する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樹脂エマルションであって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を有し、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%である塗料用樹脂エマルション、

(2) 内層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層であり、外層が重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層である前記(1)に記載の塗料用樹脂エマルション、

(3) エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分に酸基含有

単量体が含有され、当該全単量体成分における酸基含有単量体の含有率が0.1～10質量%である前記(1)または(2)に記載の塗料用樹脂エマルション、

(4) 前記(1)～(3)のいずれかに記載の塗料用樹脂エマルションを含有する塗料、

(5) 塗料が上塗り塗料である前記(4)に記載の塗料用樹脂エマルション、

(6) 前記(1)に記載の内層および外層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の製造方法であって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を形成させ、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を10～55質量%に調整することを特徴とする塗料用樹脂エマルションの製造方法、

(7) 内層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層であり、外層が重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層である前記(6)に記載の塗料用樹脂エマルションの製造方法、

(8) スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%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)を含有する樹脂層を内層として形成させた後、当該樹脂層上に(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させ、得られた重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を外層として形成させる際に、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を10～55質量%に調整する前記(6)または

(7) に記載の塗料用樹脂エマルションの製造方法、および

(9) エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分に酸基含有単量体が含有され、当該全単量体成分における酸基含有単量体の含有率が0.1～10質量%である前記(6)～(8)のいずれかに記載の塗料用樹脂エマルション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、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れた塗料用樹脂エマルションが提供される。また、本願発明によれば、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れた塗料用樹脂エマルションおよび当該塗料用樹脂エマルションを含有する塗料が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 塗料に使用される樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子の原料として用いられる単量体成分中にスチレン系単量体を50重量%以上の含有率で含有させた場合、形成される塗膜は、例えば、特開平7-70513号公報などに記載されているように、耐候性および造膜性に劣り、硬くて脆くなると考えられている。したがって、従来、一般にエマルション粒子の原料として用いられる単量体成分中にスチレン系単量体を50重量%以上の含有率で含有させることは、好ましくないと考えられている。

[0011] これに対して、本発明の樹脂エマルションは、50質量%を遥かに超える80質量%以上の含有率でスチレン系単量体を含有する単量体成分を含有する重合体がエマルション粒子の樹脂層に用いられているにもかかわらず、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れている。このように、本発明の樹脂エマルションは、50質量%を遥かに超える80質量%以上の含有率でスチレン系単量体を含有する単量体成分を含有する重合体をエマルション粒子の樹脂

層に用いることを可能とし、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れていることから、産業上の利用的価値が極めて高いものである。

[0012] 本発明の塗料用樹脂エマルションは、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。

[0013] 本発明の塗料用樹脂エマルションは、内層および外層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であって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を有し、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%である。

[0014] 本発明の塗料用樹脂エマルションは、例えば、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を形成させ、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を10～55質量%に調整することによって得ることができる。

[0015] 本発明の塗料用樹脂エマルションの内層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層で構成され、外層が重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層で構成されていてもよく、内層が重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層で構成され、外層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層で構成されていてもよい。それらのなかでは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、内層が重合体(Ⅰ)を含有する

樹脂層であり、外層が重合体（ⅠⅠ）を含有する樹脂層であることが好ましい。

[0016] したがって、本発明の塗料用樹脂エマルションは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、内層および外層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であって、内層がスチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体（Ⅰ）を含有する樹脂層であり、外層が（メタ）アクリル酸エステル70～100質量%および当該（メタ）アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体（ⅠⅠ）を含有する樹脂層であり、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%であることが好ましい。

[0017] なお、本発明の目的が阻害されない範囲内で、内層および外層以外の樹脂層がエマルション粒子中に形成されていてもよい。したがって、エマルション粒子の内層の内側にさらに内層が形成されていてもよく、エマルション粒子の内層と外層との間に中間層が形成されていてもよく、エマルション粒子の外層の外側にさらに外層が形成されていてもよい。

[0018] 以下においては、便宜上、本発明の塗料用樹脂エマルションの好適な実施態様に基づいて説明する。より詳しくは、内層がスチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体（Ⅰ）を含有する樹脂層であり、前記外層が（メタ）アクリル酸エステル70～100質量%および当該（メタ）アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体（ⅠⅠ）を含有する樹脂層であり、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%である塗料用樹脂エマルションについて説明する。

- [0019] 前記塗料用樹脂エマルションは、例えば、スチレン系単量体 80～100 質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体 0～20 質量%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) を含有する樹脂層を内層として形成させた後、当該樹脂層上に (メタ) アクリル酸エステル 70～100 質量%および当該 (メタ) アクリル酸エステル以外の単量体 0～30 質量%を含有する単量体成分 B を乳化重合させ、得られた重合体 (II) を含有する樹脂層を外層として形成させる際に、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を 10～55 質量%に調整することによって得ることができる。
- [0020] 前記内層を形成する重合体 (I) は、スチレン系単量体 80～100 質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体 0～20 質量%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。
- [0021] 単量体成分 A におけるスチレン系単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、80～100 質量%である。したがって、単量体成分 A は、スチレン系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、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させるから、0～20 質量%の範囲内でスチレン系単量体以外の単量体が含有されていてもよい。
- [0022] スチレン系単量体は、スチレン骨格を有する単量体を意味する。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-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、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、アルコキシ基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシ基などの基、ハロゲン原子などが存在していてもよい。

スチレン系単量体のなかでは、塗膜の耐候性を高める観点から、スチレンが好ましい。

[0023] スチレン系単量体以外の単量体としては、例えば、スチレン系単量体以外のエチレン性不飽和単量体などが挙げられる。

[0024] スチレン系単量体以外のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン系単量体以外の芳香族系単量体、芳香族系単量体以外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。

[0025] スチレン系単量体以外の芳香族系単量体としては、例えば、アラルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。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。

[0026] 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」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」または「メタクリル」を意味する。

[0027] 芳香族系単量体以外のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和脂肪族系単量体、エチレン性不飽和脂環構造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。

[0028] 芳香族系単量体以外のエチレン性不飽和単量体の具体例としては、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、酸基含有単量体、カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体、オキシ基含有エチレン性不飽和単量体、フッ素原子含有エチレン性不飽和単量体、窒素原子含有エチレン性不飽和単量体、エポキシ基含有エチレン性不飽和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。

[0029] アルキル（メタ）アクリレートは、脂環構造を有するアルキル（メタ）アクリレートを含むものである。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*-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、トリデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が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。これらのアルキル（メタ）アクリレートのなかでは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、アルキル基の炭素数が1～8のアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素数が4～8のアルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0030] 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ヒドロキシアルキル基の炭素数が1～18のヒドロキシアルキル（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] 酸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。これらの酸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、(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、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有脂肪族系単量体が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸がより好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がさらに好ましい。

[0032] カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体としては、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] オキソ基含有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(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] フッ素原子含有エチレン性不飽和単量体としては、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フルオロアルキル

基の炭素数が2～6のフルオロアルキル（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] 窒素原子含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（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、N－ビニルピロリド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。

[0036] エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート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。

[0037] したがって、スチレン系単量体以外の単量体としては、例えば、スチレン系単量体以外の芳香族系単量体、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、酸基含有単量体、オキソ基含有エチレン性不飽和単量体、フッ素原子含有エチレン性不飽和単量体、窒素原子含有エチレン性不飽和単量体、エポキシ基含有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。

[0038] スチレン系単量体以外の単量体のなかでは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に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）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体がより好ましく、アルキル基の炭素数が炭素数1～8であるアルキル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体がさ

らに好ましく、メチル（メタ）アクリレート、*tert*-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、シクロヘキシル（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種のエチレン性不飽和単量体がさらに一層好ましい。

[0039] 単量体成分Aを乳化重合させる方法としては、例えば、水；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などの媒体中に乳化剤を溶解させ、攪拌下で単量体成分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、得られる樹脂エマルジョンに含まれる不揮発分の含有率に応じて適宜設定することが好ましい。

[0040] 乳化剤としては、例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、高分子乳化剤などが挙げられる。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。2種類以上の乳化剤を併用する場合、例えば、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤との組合せを用いることができる。

[0041] 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-ホルムアルデヒド縮合物；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。

[0042] 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アルエーテル、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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] また、前記乳化剤として、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に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。

[0047] 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、アデカリアソープ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。

[0048] 単量体成分A100質量部あたりの乳化剤の量は、重合安定性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは2質量部以上、さらに一層好ましくは3質量部以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは10質量部以下、より好ましくは8質量部以下、さらに好ましくは6質量部以下、さらに一層好ましくは5質量部以下である。

[0049] 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；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、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シド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、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。

[0050] 単量体成分A 100質量部あたりの重合開始剤の量は、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質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、塗膜の耐透水性を向上させる観点から、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] また、反応系内には、必要により、例えば、tert-ドデシルメルカプタンなどのチオール基を有する化合物などの連鎖移動剤、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A 100質量部あたり、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部である。

[0054] 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、アルゴンガスなどの不活性ガスであることが好ましい。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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(1)がエマルション粒子の形態で得られる。

[0058] 重合体(1)は、架橋構造を有していてもよい。重合体(1)の重量平均分子量は、重合体(1)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、塗膜の耐透水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(1)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、造膜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。

[0059] なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔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。

[0060] 次に、重合体(1)を含有する内層を形成させた後、当該内層上に(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させることによって重合体(11)を含有する外層を形成させる。

[0061] 単量体成分Bを乳化重合させる際には、単量体成分Aの重合反応率が90%以上、好ましくは95%以上に到達した後、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。

[0062] なお、重合体(1)を含有する内層を形成させた後、重合体(11)を含有す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、他の重合体を含有する樹脂層が形成されていてもよい。

[0063] したがって、本発明の塗料用樹脂エマルションの製造方法においては、重

合体（I）を含有する内層を形成させた後、重合体（II）を含有す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、他の重合体を含有する樹脂層を形成させる操作が含まれていてもよい。

[0064] 単量体成分Bに用いられる（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、オキソ基含有（メタ）アクリレート、フッ素原子含有（メタ）アクリレート、窒素原子含有（メタ）アクリレート、エポキシ基含有（メタ）アクリレート、（メタ）アクリレート系シラン基含有単量体、アラルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリレート系紫外線安定性単量体、（メタ）アクリレート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。

[0065] 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*-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、トリデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、2-（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレートなどのアルキル基の炭素数が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。

[0066] アルキル（メタ）アクリレートのなかでは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、アルキル基の炭素数が1～8のアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、メチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートおよびシクロヘキシル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種

のアルキル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。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。

[0067] 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ヒドロキシアルキル基の炭素数が1～18のヒドロキシアルキル（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。

[0068] オキソ基含有（メタ）アクリレートとしては、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。

[0069] フッ素原子含有（メタ）アクリレートとしては、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フルオロアルキル基の炭素数が2～6のフルオロアルキル（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。

[0070] 窒素原子含有（メタ）アクリレートとしては、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。

[0071] エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、グリシジル（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。

[0072] (メタ) アクリレート系シラン基含有単量体としては、例えば、 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、 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。

[0073] 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。

[0074] (メタ) アクリレート系紫外線安定性単量体としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-(メタ) アクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-(メタ) アクリレート、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。

[0075] (メタ) アクリレート系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。

[0076] (メタ) アクリレート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]-2 H-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]-2 H-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-tert-ブチル-2 H-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]-2 H-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]-2 H-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]-2 H-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-2 H-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]-2 H-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-2 H-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-2 H-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-2 H-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-2 H-ベンゾトリアゾール、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-tert-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] (メタ) アクリル酸エステルの中からは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、アルキル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリレート系シラン基含有単量体および(メタ) アクリレート系紫外線安定性単量体が好ましく、エステルの炭素数が1～8であるアルキル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリレート系シラン基含有単量体および(メタ) アクリレート系紫外線安定性単量体がより好ましい。

[0078] (メタ) アクリル酸エステルにおけるアルキル(メタ) アクリレートの含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは100質量%以下である。なお、(メタ) アクリル酸エステルにアルキル(メタ) アクリレート以外の(メタ) アクリル酸エステルを用いる場合には、(メタ) アクリル酸エステルにおけるアルキル(メタ) アクリレートの含有率は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

[0079] (メタ) アクリル酸エステルにおけるアルキル(メタ) アクリレート以外の(メタ) アクリル酸エステルの含有率は、当該アルキル(メタ) アクリレート以外の(メタ) アクリル酸エステルが有する性質を十分に発現させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0080] また、(メタ) アクリル酸エステルにおける(メタ) アクリル酸エステル系紫外線安定性単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持

性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上、さらに一層好ましくは1質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下である。

[0081] 単量体成分Bにおける（メタ）アクリル酸エステルの含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、70質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、100質量%以下である。したがって、単量体成分Bは、（メタ）アクリル酸エステルのみで構成されていてもよいが、（メタ）アクリル酸エステル以外の他の単量体を含有するものであってもよい。前記他の単量体を用いる場合には、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、単量体成分Bにおける当該他の単量体の含有率は、0～30質量%、好ましくは0～25質量%、より好ましくは0～20質量%である。

[0082] 他の単量体としては、例えば、アラルキル（メタ）アクリレートなどの芳香族（メタ）アクリレート以外の芳香族系単量体、酸基含有単量体、アミド基含有単量体、（メタ）アクリレート系シラン基含有単量体以外のシラン基含有単量体、（メタ）アクリレート系紫外線安定性単量体以外の紫外線安定性単量体、（メタ）アクリレート系紫外線吸収性単量体以外の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。

[0083] 芳香族（メタ）アクリレート以外の芳香族系単量体としては、例えば、ス

チレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン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、アルコキシ基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子などの官能基が存在していてもよい。

[0084] 酸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。これらの酸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、(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、無水マレイン酸などのカルボキシ基含有脂肪族系単量体が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸がより好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がさらに好ましい。

[0085] アミド基含有単量体は、例えば、(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、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。

[0086] (メタ)アクリレート系シラン基含有単量体以外の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、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。

[0087] (メタ) アクリレート系紫外線安定性単量体以外の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-1-メトキシ-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。

[0088] (メタ) アクリル酸エステル系紫外線吸収性単量体以外の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。

[0089] 前記他の単量体のなかでは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、芳香族(メタ) アクリレート以外の芳香族系単量体が好ましく、スチレン系単量体がより好ましく、スチレンがさらに好ましい。

- [0090] 単量体成分Bにおける（メタ）アクリル酸エステル以外の単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、30質量%以下、好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下であり、その下限値は0質量%である。
- [0091] 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。
- [0092] 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（11）を含有する樹脂層が前記内層の表面上に形成されたエマルジョン粒子を得ることができる。なお、重合体（11）を含有す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、他の重合体を含有する表面層がさらに形成されていてもよい。
- [0093] 重合体（11）は、架橋構造を有していてもよい。重合体（11）の重量平均分子量は、重合体（11）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、塗膜の耐透水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（11）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、造膜性を向上させる観点から、好ましくは100万以下、より好ましくは70万以下である。
- [0094] 本発明においては、エマルジョン粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、10質量%以上、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、55質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは

45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。したがって、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体以外の単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、45質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点を向上させる観点から、90質量%以下、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

[0095] また、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分における酸基含有単量体の含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、さらに好ましくは0.3質量%以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0096] 酸基含有単量体は、樹脂エマルションの機械的安定性、顔料との混和性および希釈安定性、および基材に対する形成される塗膜の密着性を向上させる観点から、エマルション粒子の最外層を構成する樹脂層の原料として用いられる単量体成分に含有されていることが好ましい。当該最外層を構成する樹脂層の原料として用いられる単量体成分における酸基含有単量体の含有率は、樹脂エマルションの機械的安定性、顔料との混和性および希釈安定性、および基材に対する形成される塗膜の密着性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、形成される塗膜の耐水性、耐候性およびパターン保持性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下である。

[0097] 以上のようにして得られるエマルション粒子において、重合体（Ⅰ）のガラス転移温度は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは60℃以上、より好ましくは65℃以上、さらに好ましくは70℃以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは115℃以下、さらに好ましくは110℃以下である。重合体（Ⅰ）のガラス転移温度は、単量体成分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。

[0098] 重合体（ⅠⅠ）のガラス転移温度は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは-25℃以上、より好ましくは-20℃以上、さらに好ましくは-15℃以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは40℃以下、より好ましくは35℃以下である。重合体（ⅠⅠ）のガラス転移温度は、単量体成分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。

[0099] また、エマルション粒子自体、換言すればエマルション粒子全体のガラス転移温度は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に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15℃以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは65℃以下、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは55℃以下である。

[0100] なお、本明細書において、重合体のガラス転移温度は、当該重合体の原料として用いられる単量体成分に使用される単量体の単独重合体のガラス転移温度を用いて、式：

$$1 / T_g = \sum (W_m / T_{gm}) / 100$$

〔式中、 W_m は重合体の原料として用いられる単量体成分における単量体 m の含有率(重量%)、 T_{gm} 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。

[0101] 重合体のガラス転移温度は、例えば、スチレンの単独重合体では 100°C 、2-エチルヘキシルアクリレートの単独重合体では -70°C 、メタクリル酸の単独重合体では 130°C 、メチルメタクリレートの単独重合体では 105°C 、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-メタクリレートの単独重合体では 130°C 、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの単独重合体では 70°C 、アクリル酸の単独重合体では 95°C 、シクロヘキシルメタクリレートの単独重合体では 83°C 、 n -ブチルメタクリレートの単独重合体では 20°C 、 n -ブチルアクリレートの単独重合体では -56°C 、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-メタクリレートの単独重合体では 130°C である。

[0102] 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。

[0103] 本明細書においては、重合体のガラス転移温度は、特に断りがない限り、前記式に基づいて求められたガラス転移温度を意味する。なお、特殊単量体、多官能単量体などのようにガラス転移温度が不明の単量体については、単量体成分における当該ガラス転移温度が不明の単量体の合計量が10質量%以下である場合には、ガラス転移温度が判明している単量体のみを用いてガラス転移温度が求められる。単量体成分におけるガラス転移温度が不明の単量体の合計量が10質量%を超える場合には、重合体のガラス転移温度は、

示差走査熱量分析(DSC)、示差熱量分析(DTA)、熱機械分析(TMA)などによって求められる。

[0104] 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。

[0105] 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値が低いスチレン系単量体が多量で使用される重合体(I)と、SP値が高い重合体(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。

[0106] SP値は、ヒルデブランド(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。

[0107] 重合体(Ⅰ)と重合体(ⅠⅠ)との質量比〔重合体(Ⅰ)／重合体(ⅠⅠ)〕は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは15／85以上、より好ましくは20／80以上、さらに好ましくは25／75以上であり、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、好ましくは85／15以下、より好ましくは80／20以下、さらに好ましくは75／25以下である。

[0108] エマルション粒子における重合体(Ⅰ)と重合体(ⅠⅠ)との合計含有率は、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に向上させる観点から、30質量%以上、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは45質量%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)との合計含有率が高いほど好ましく、その上限値は100質量%である。

[0109] 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、塗膜の耐透水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。

[0110] 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。

[0111] 本発明の塗料用樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は、生産性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%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質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。

[0112] なお、本明細書において、塗料用樹脂エマルションにおける不揮発分の含

有率は、塗料用樹脂エマルション 1 g 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：

$$\begin{aligned} & \left[\text{塗料用樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率（質量％）} \right] \\ & = \left(\left[\text{残渣の質量} \right] \div \left[\text{塗料用樹脂エマルション 1 g} \right] \right) \times 100 \\ & \text{に基づいて求められた値を意味する。} \end{aligned}$$

[0113] 本発明の塗料用樹脂エマルションの最低造膜温度は、塗膜硬度を高める観点から、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10℃以上であり、造膜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。

[0114] なお、本明細書において、塗料用樹脂エマルションの最低造膜温度は、熱勾配試験機の上に置いたガラス板上に塗料用樹脂エマルションを厚さが0.2 mm となるようにアプリケーション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。

[0115] 本発明の塗料用樹脂エマルションは、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、顔料、酸化防止剤などの添加剤が適量で含まれていてもよい。

[0116] 以上のようにして得られる本発明の塗料用樹脂エマルションは、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性および耐変形性に総合的に優れた塗膜を形成するので、例えば、建築物の内装および外装、窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと称されている上塗り塗料（水性塗料）などの塗料に好適に使用することができる。

[0117] 本発明の塗料は、前記塗料用樹脂エマルションを含有することを特徴とする。本発明の塗料は、前記塗料用樹脂エマルションのみで構成されていてもよく、本発明の目的が阻害されない範囲内で、例えば、前記塗料用樹脂エマルションと、成膜助剤、可塑剤、抑泡剤、顔料、増粘剤、艶消し剤、分散剤、湿潤剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、充填剤、レベリング剤、安定剤、顔料、染料、酸化防止剤などの1種類または2種類以上が含まれていてもよ

い。塗料としては、例えば、エナメル塗料、クリヤー塗料などが挙げられる。

[0118] 本発明の塗料は、1層のみで塗工してもよく、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塗料によって形成されてもよく、全部の層が本発明の塗料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。本発明の塗料を塗布する方法としては、例えば、刷毛、バーコーター、アプリーケーター、エアスプレー、エアレススプレー、ローラーコーター、フローコーターなどを用いた塗布方法が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0119] 本発明の塗料は、例えば、建築物の内装および外装、外壁などに現場塗装する際に好適に使用することができるほか、窯業系建材などの無機質建材にも好適に使用することができる。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。

[0120] 本発明の塗料を建材に塗布する際には、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。

[0121] なお、本発明の塗料を建材の表面および裏面に塗布する際には、両面に塗膜を有する建材を効率よく製造する観点から、必要により、当該建材を加熱しておいてもよい。

実施例

[0122] 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「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

[0123] 調製例 1

脱イオン水 223 部、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 50 部、酸化チタン〔石原産業（株）製、商品名：タイペーク CR-95〕 1000 部およびガラスビーズ（直径：1 mm） 200 部をホモディスパーで回転速度 3000 min^{-1} にて 60 分間分散させた後、100 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、白色ペーストを調製した。

[0124] 実施例 1

滴下ロート、攪拌機、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 764 部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水 189 部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン BC-10〕の 25% 水溶液 40 部、スチレン 450 部、2-エチルヘキシルアクリレート 40 部およびメタクリル酸 10 部からなる滴下用プレエマルジョンを調製し、そのうち全単量体成分の総量の 5% にあたる 73 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、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルジョンの残部と 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 15 部を 120 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0125] 滴下終了後、フラスコの内容物を 80℃ で 60 分間維持し、引き続いて脱イオン水 189 部、乳化剤〔（株）ADEKA 製、商品名：アデカリアソーブ SR-10〕の 25% 水溶液 40 部、スチレン 50 部、メチルメタクリレート 150 部、2-エチルヘキシルアクリレート 270 部および 2, 2, 6

、6-テトラメチルピペリジーン-4-メタクリレート30部からなる2段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0126] 次に、フラスコの内容物を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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0127] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子は、2層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は90%であり、外層を構成する単量体成分における(メタ)アクリル酸エステル含有率は90%であり、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルション粒子における内層と外層との合計含有率は100%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は50%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は1%であり、外層を構成する重合体(II)のガラス転移温度は-15℃であり、内層を構成する重合体(I)のガラス転移温度は77℃であり、エマルション粒子全体のガラス転移温度は24℃であった。

[0128] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2,2,4-トリメチルー1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC(株)製、品番:CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノブコ(株)製、商品名:SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計(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80KUとなるように増粘剤〔(株)ADEKA製、商品名:アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0129] 実施例 2

滴下ロート、攪拌機、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 764 部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水 94.5 部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロン BC-10〕の 25% 水溶液 20 部およびスチレン 250 部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の 5% にあたる 73 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、5% 過硫酸アンモニウム水溶液 10 部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 7.5 部を 60 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0130] 滴下終了後、フラスコの内容物を 80℃ で 60 分間維持し、引き続いて脱イオン水 283.5 部、乳化剤〔（株）ADEKA 製、商品名：アデカリアソープ SR-10〕の 25% 水溶液 60 部、メチルメタクリレート 400 部、2-エチルヘキシルアクリレート 330 部、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 10 部および 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-メタクリレート 10 部からなる 2 段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび 5% 過硫酸アンモニウム水溶液 22.5 部を 180 分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0131] 次に、フラスコ内の内容物を 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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は 45% であった。

[0132] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子は、2 層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は 100% であり、外層を構成する単量体成分における（メタ）アクリル酸エステルの含有率は 100% であり、内層と外層との質量比は 25/75 であり、エマルション粒子における内層と外層との合計含有率は 100% であり、エマル

ション粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は25%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は0%であり、外層を構成する重合体(II)のガラス転移温度は1℃であり、内層を構成する重合体(I)のガラス転移温度は100℃であり、エマルション粒子全体のガラス転移温度は21℃であった。

[0133] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC(株)製、品番:CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプロ(株)製、商品名:SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計(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80 KUとなるように増粘剤〔(株)ADEKA製、商品名:アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0134] 実施例3

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水126部、乳化剤〔第一工業製薬(株)製、商品名:アクアロンBC-10〕の25%水溶液27部、スチレン300部、2-エチルヘキシルアクリレート30部およびメタクリル酸3部からなる滴下用プレエマルション調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる73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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0135] 滴下終了後、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水126部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名:アデカリアソー

プSR-10]の25%水溶液27部、メチルメタクリレート140部、2-エチルヘキシルアクリレート190部およびメタクリル酸3部からなる2段目滴下用プレエマルジョンを調製し、得られたプレエマルジョンおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0136] 次に、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水126部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10]の25%水溶液27部、メチルメタクリレート234部、2-エチルヘキシルアクリレート90部および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-メタクリレート10部からなる滴下用プレエマルジョンを調製し、得られたプレエマルジョンおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0137] 滴下終了後、フラスコ内の内容物を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、樹脂エマルジョンを調製した。この樹脂エマルジョンにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0138] 前記で得られた樹脂エマルジョンに含まれるエマルジョン粒子は、3層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は90%であり、外層を構成する単量体成分における(メタ)アクリル酸エステル含有率は100%であり、内層と外層との間に中間層を有し、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルジョン粒子における内層と外層との合計含有率は約66.7%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は30%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は0.3%であり、外層を構成する重合体(II)のガラス転移温度は34℃であり、内層を構成する重合体(I)のガラス転移温度は74℃であり、エマルジョン粒子全体のガラス転移温度は25℃であった。

[0139] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプロ（株）製、商品名：SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80 KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0140] 実施例4

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水94.5部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンBC-10〕の25%水溶液20部およびスチレン250部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる73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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液7.5部を60分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0141] 滴下終了後、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水283.5部、乳化剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10〕の25%水溶液60部、メチルメタクリレート380部、2-エチルヘキシルアクリレート330部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10部およびアクリル酸30部からなる2段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液22.5部を180分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0142] 次に、フラスコ内の内容物を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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は45%であった。

- [0143] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子は、2層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は100%であり、外層を構成する単量体成分における（メタ）アクリル酸エステルの含有率は96%であり、内層と外層との質量比は25/75であり、エマルション粒子における内層と外層との合計含有率は100%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は25%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は3%であり、外層を構成する重合体（II）のガラス転移温度は1℃であり、内層を構成する重合体（I）のガラス転移温度は100℃であり、エマルション粒子全体のガラス転移温度は21℃であった。
- [0144] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプコ（株）製、商品名：SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80 KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0145] 実施例5

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水126部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンBC-10〕の25%水溶液27部、スチレン280部、メチルメタクリレート50部およ

びメタクリル酸3部からなる滴下用プレエマルション調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる73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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0146] 滴下終了後、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水126部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10〕の25%水溶液27部、メチルメタクリレート140部、2-エチルヘキシルアクリレート190部およびメタクリル酸3部からなる2段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0147] 次に、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水126部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10〕の25%水溶液27部、メチルメタクリレート222部、2-エチルヘキシルアクリレート90部、メタクリル酸6部、アクリル酸15部および2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-メタクリレート1部からなる滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を90分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0148] 滴下終了後、フラスコ内の内容物を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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0149] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子は、3層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は84%で

あり、外層を構成する単量体成分における（メタ）アクリル酸エステル含有率は94%であり、内層と外層との間に中間層を有し、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルション粒子における内層と外層との合計含有率は約66.7%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は28%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は2.4%であり、外層を構成する重合体（I1）のガラス転移温度は34℃であり、内層を構成する重合体（I）のガラス転移温度は101℃であり、エマルション粒子全体のガラス転移温度は31℃であった。

[0150] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプロ（株）製、商品名：SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80 KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0151] 比較例1

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水189部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンBC-10〕の25%水溶液40部、スチレン450部、2-エチルヘキシルアクリレート40部およびメタクリル酸10部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる73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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわた

り均一にフラスコ内に滴下した。

[0152] 滴下終了後、フラスコ内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水189部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10〕の25%水溶液40部、スチレン200部、2-エチルヘキシルアクリレート270部および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-メタクリレート30部からなる2段目滴下用プレエマルジョンを調製し、得られたプレエマルジョンおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0153] 次に、フラスコの内容物を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に調製し、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、樹脂エマルジョンを調製した。この樹脂エマルジョンにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0154] 前記で得られた樹脂エマルジョンに含まれるエマルジョン粒子は、2層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は90%であり、外層を構成する単量体成分における(メタ)アクリル酸エステル含有率は60%であり、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルジョン粒子における内層と外層との合計含有率は100%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は65%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は1%であり、外層を構成する重合体(II)のガラス転移温度は-15℃であり、内層を構成する重合体(I)のガラス転移温度は77℃であり、エマルジョン粒子全体のガラス転移温度は24℃であった。

[0155] 前記で得られた樹脂エマルジョン100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC(株)製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプコ(株)製、商品名：SNデフォーマー777〕0

、5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0156] 比較例2

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水189部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンBC-10〕の25%水溶液40部、スチレン250部、メチルメタクリレート200部、2-エチルヘキシルアクリレート40部およびメタクリル酸10部からなる滴下用プレエマルションを調製し、そのうち全単量体成分の総量の5%にあたる73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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、滴下用プレエマルションの残部と5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0157] 滴下終了後、フラスコの内容物を80℃で60分間維持し、引き続いて脱イオン水189部、乳化剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカリアソーブSR-10〕の25%水溶液40部、メチルメタクリレート210部、2-エチルヘキシルアクリレート270部、メタクリル酸10部および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-メタクリレート10部からなる2段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液15部を120分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0158] 次に、フラスコの内容物を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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0159] 前記で得られた樹脂エマルジョンに含まれるエマルジョン粒子は、2層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は50%であり、外層を構成する単量体成分における（メタ）アクリル酸エステル含有率は100%であり、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルジョン粒子における内層と外層との合計含有率は100%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は25%であり、エマルジョン粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は2%であり、外層を構成する重合体（11）のガラス転移温度は-15℃であり、内層を構成する重合体（1）のガラス転移温度は79℃であり、エマルジョン粒子全体のガラス転移温度は25℃であった。

[0160] 前記で得られた樹脂エマルジョン100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC（株）製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500 min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプロ（株）製、商品名：SNデフォーマー777〕0.5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80 KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0161] 比較例3

滴下ロート、攪拌機、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764部を仕込んだ。滴下ロートに脱イオン水19部、乳化剤〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンBC-10〕の25%水溶液4部およびスチレン50部からなる滴下用プレエマルジョンを調製し、得られたプレエマルジョンの全量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、5%過硫酸アンモニウム水溶液10部を添加し、重合を開始した。その後、フラスコの内容物を80℃で

30分間維持し、引き続いて脱イオン水359部、乳化剤〔(株)ADEKA製、商品名：アデカリアソープSR-10〕の25%水溶液76部、メチルメタクリレート410部、2-エチルヘキシルアクリレート510部および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-メタクリレート30部からなる2段目滴下用プレエマルションを調製し、得られたプレエマルションおよび5%過硫酸アンモニウム水溶液30部を240分間にわたり均一にフラスコ内に滴下した。

[0162] 滴下終了後、フラスコの内容物を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に調製し、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た。この樹脂エマルションにおける不揮発分の含有率は45%であった。

[0163] 前記で得られた樹脂エマルションに含まれるエマルション粒子は、2層構造を有し、内層を構成する単量体成分におけるスチレンの含有率は100%であり、外層を構成する単量体成分における(メタ)アクリル酸エステルの含有率は100%であり、内層と外層との質量比は50/50であり、エマルション粒子における内層と外層との合計含有率は100%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体におけるスチレンの含有率は5%であり、エマルション粒子の原料として用いられる全単量体における酸基含有単量体の含有率は0%であり、外層を構成する重合体(II)のガラス転移温度は-14℃であり、内層を構成する重合体(I)のガラス転移温度は100℃であり、エマルション粒子全体のガラス転移温度は-10℃であった。

[0164] 前記で得られた樹脂エマルション100部に成膜助剤として2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート〔JNC(株)製、品番：CS-12〕12部を添加し、ホモディスパーで回転速度1500min⁻¹にて30分間攪拌した後、調製例1で得られた白色ペースト30部および消泡剤〔サンノプコ(株)製、商品名：SNデフォーマー777〕0

・ 5部を添加し、クレープス単位粘度計（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80KUとなるように増粘剤〔（株）ADEKA製、商品名：アデカノールUH-420〕を添加し、その状態で30分間攪拌することにより、塗料を調製した。

[0165] 次に、前記で得られた塗料を用い、以下の方法に基づいて各物性を調べた。その結果を表1に示す。なお、×の評価が1つでもあるものは、不合格である。

[0166] (1) 耐候性

スレート板〔日本テストパネル（株）製、縦：70mm、横：150mm、厚さ：6mm〕にシーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：EXシーラー〕をエアスプレーで150g/m²の塗布量で均一に塗布し、23℃の空气中で1週間乾燥させた。

[0167] 次に、塗料を10militreアプリケーションで塗布し、23℃の空气中にて1週間乾燥させた後、当該塗料が塗布されたスレート板の側面および背面をアルミニウムテープでシールし、塗料が塗布された面の60°鏡面光沢を光沢計〔日本電色工業（株）製、品番：VG2000〕で測定し、さらに以下の条件にて500時間耐候性試験を行ない、前記光沢計で当該スレート板の塗装面の光沢を測定し、式：

〔光沢保持率（％）〕

＝〔〔耐候性試験後の光沢〕÷〔耐候性試験前の光沢〕〕×100

に基づいて求め、以下の評価基準に基づいて耐候性を評価した。

[0168] 〔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：KUR4〕

・照射：気温65℃で相対湿度50％の空气中で4時間照射（照射強度：80mW/cm²）

・湿潤：気温35℃で相対湿度98％の空气中で4時間

・シャワー：湿潤前後に各30秒間

[0169] (評価基準)

- ◎：光沢性保持率90%以上
- ：光沢性保持率80%以上90%未満
- △：光沢性保持率60%以上80%未満
- ×：光沢性保持率60%未満

[0170] (2) 凍結流動保持性

樹脂エマルション100部を200mL容の金属缶〔善友金属(株)製、プライマー丸缶〕内に入れ、-3℃の空气中で1日間放置し、次いで23℃の空气中に1日間放置する操作を1サイクルとし、当該操作を3サイクル行なった後、樹脂エマルションの凍結流動保持性を以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

- ◎：流動性に変化がなく、-3℃の空气中で凍結なし
- ：流動性に変化がなく、-3℃の空气中で凍結あり
- △：流動性の低下あり
- ×：流動性がなく、固化

[0171] (3) パターン保持性

ストレート板(日本テストパネル製、縦：7cm、横：15cm、厚さ：6mm)にシーラー〔エスケー化研(株)製、商品名：EXシーラー〕をエアスプレーにて150g/m²の塗布量で均一に塗布し、23℃の空气中で1週間乾燥させた。

[0172] 前記スレート板のシーラーの塗布面に、塗料100部に対して水5部を添加することによって調製した試料を垂れ試験器〔大佑基材(株)製、商品名：サグテスターBOX75-175〕(膜厚：4mil、8mil、10mil、15mil、20milの5段階の膜厚変化塗工機、各膜厚間距離：5mm)で塗布し、その直後にこのスレート板を90°立面状態に立てかけ、その状態で23℃の空气中にて1日間乾燥させた後、塗膜状態を目視で観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

[0173] (評価基準)

◎：塗膜の境界が明確に分かれており、塗装直後と変化なし。

○：塗膜の境界が接近しているが、分かれている。

△：塗膜の境界が不明瞭になっている。

×：塗膜の境界が保持されていない。

[0174] (4) 低温造膜安定性

ストレート板（日本テストパネル製、縦：7 cm、横：15 cm、厚さ：6 mm）にシーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：EXシーラー〕をエアスプレーにて150 g/m²の塗布量で均一に塗布し、23℃の空气中で1週間乾燥させた。

[0175] 前記スレート板のシーラーの塗布面に、塗料100部に対して水10部を添加することによって調製した試料を10 mil厚のアプリーケーターで塗布し、5℃に調温した恒温装置内で24時間乾燥させた。

[0176] 次に、前記スレート板を常温の水中に24時間浸漬させた後、水中から引き上げ、室温（約25℃）で24時間乾燥させた。その後、スレート板の塗膜状態をルーペで10倍に拡大して目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて低温造膜安定性を評価した。

(評価基準)

◎：クラックなし

○：塗膜に小さいクラック（長さ5 mm未満）が見受けられる。

×：塗膜に大きいクラック（長さ5 mm以上）が見受けられる。

[0177] (5) 耐変形性

ストレート板（日本テストパネル製、縦：7 cm、横：15 cm、厚さ：6 mm）にシーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：EXシーラー〕をエアスプレーにて150 g/m²の塗布量で均一に塗布し、23℃の空气中で1週間乾燥させた。

[0178] 前記スレート板のシーラーの塗布面に、塗料100部に対して水10部を添加することによって調製した試料を10 mil厚のアプリーケーターで塗布

し、23℃の空气中で24時間乾燥させた。

[0179] 次に、形成された塗膜の表面上にガーゼ（縦：7cm、横：7cm）を載置し、このガーゼの上に250gのおもりを載せ、室温（約25℃）の空气中で2時間放置した後、塗膜の表面を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて耐変形性を評価した。

（評価基準）

◎：塗膜の表面にガーゼの残痕なし

○：塗膜の表面に浅いガーゼの残痕あり

×：塗膜の表面に深いガーゼの残痕あり

[0180] （6）密着性

ストレート板（日本テストパネル製、縦：7cm、横：15cm、厚さ：6mm）にシーラー〔エスケー化研（株）製、商品名：EXシーラー〕をエアスプレーにて30g/m²の塗布量で均一に塗布し、23℃の空气中で1週間乾燥させた。

[0181] 前記スレート板のシーラーの塗布面に、前記で得られた塗料を10mLアプリケーションで塗布し、23℃の空气中で1日間乾燥させることにより、試験板を得た。

[0182] 次に、前記試験板上の塗膜をカッターナイフで2mm角の碁盤目が100個形成されるようにカットし、セロハン粘着テープ〔ニチバン（株）製、品番：CT405AP-18〕をこの碁盤目に貼り付け、JIS K5400に準拠して剥離試験を行ない、残存している碁盤目数を数え、以下の評価基準に基づいて密着性を評価した。

（評価基準）

◎：残存している碁盤目が90個以上

○：残存している碁盤目が75～89個

△：残存している碁盤目が50～74個

×：残存している碁盤目が49個以下

[0183] （7）希釈安定性

ストレート板（日本テストパネル製、縦：7 cm、横：15 cm、厚さ：6 mm）に、前記で得られた塗料100部に対して水30部を添加することによって調製した試料を20 ml アプリケーターで塗布し、23℃の空气中で1日間乾燥させることにより、試験板を得た。

[0184] 前記で得られた試験板を常温の水中に1日間浸漬させた後、水中から引き上げて水分を拭き取り、さらに40℃で1日間乾燥させた。その後、試験板の塗膜状態をルーペで30倍に拡大して目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて希釈安定性を評価した。

（評価基準）

◎：クラックなし

○：塗膜に気泡のみが見受けられる。

△：塗膜に小さいクラック（長さ5 mm未満）が見受けられる。

×：塗膜に大きいクラック（長さ5 mm以上）が見受けられる。

[0185] [総合評価]

前記各物性の評価において、◎を100点、○を80点、△を50点、×を0点とし、各物性の得点を合計することによって総合得点（最高得点：700点、最低得点：0点）を求め、総合評価の指標とした。その結果を表1に示す。

[0186] [表1]

実施例・ 比較例 番号	塗膜の物性							総合 評価
	耐候性	凍結流動 保持性	パターン 保持性	低温造膜 安定性	耐変 形性	密着性	希釈 安定性	
実施例 1	○	○	◎	◎	○	○	○	600
実施例 2	○	◎	○	◎	○	○	△	570
実施例 3	◎	◎	○	◎	◎	○	○	640
実施例 4	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	660
実施例 5	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	680
比較例 1	×	×	○	×	○	×	×	160
比較例 2	×	○	×	○	○	○	○	400
比較例 3	△	○	○	×	×	△	△	310

[0187] 表1に示された結果から、各実施例で得られた塗料用樹脂エマルションお

よび塗料は、いずれも、耐候性、凍結流動保持性、パターン保持性、低温造膜安定性、耐変形性、密着性および希釈安定性に総合的に優れているものであることがわかる。

産業上の利用可能性

[0188] 本発明の塗料用樹脂エマルションは、水性一液型として、例えば、建築物の外装、窯業系建材などの表面に塗装されるトップコートと称されている上塗り塗料などの塗料に使用することが期待される。

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樹脂エマルションであって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層を有し、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率が10～55質量%である塗料用樹脂エマルション。
- [請求項2] 内層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層であり、外層が重合体(Ⅱ)を含有する樹脂層である請求項1に記載の塗料用樹脂エマルション。
- [請求項3] エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分に酸基含有単量体が含有され、当該全単量体成分における酸基含有単量体の含有率が0.1～10質量%である請求項1または2に記載の塗料用樹脂エマルション。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の塗料用樹脂エマルションを含有する塗料。
- [請求項5] 塗料が上塗り塗料である請求項4に記載の塗料用樹脂エマルション。
- [請求項6] 請求項1に記載の内層および外層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の製造方法であって、スチレン系単量体80～100質量%および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量%を含有する単量体成分Aを乳化重合させてなる重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層および(メタ)アクリル酸エステル70～100質量%および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量%を含有する単量体成分Bを乳化重合させてなる重合体(Ⅱ)を含有す

る樹脂層を形成させ、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を10～55質量％に調整することを特徴とする塗料用樹脂エマルションの製造方法。

[請求項7] 内層が重合体(Ⅰ)を含有する樹脂層であり、外層が重合体(ⅠⅠ)を含有する樹脂層である請求項6に記載の塗料用樹脂エマルションの製造方法。

[請求項8] スチレン系単量体80～100質量％および当該スチレン系単量体以外の単量体0～20質量％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)を含有する樹脂層を内層として形成させた後、当該樹脂層上に(メタ)アクリル酸エステル70～100質量％および当該(メタ)アクリル酸エステル以外の単量体0～30質量％を含有する単量体成分Bを乳化重合させ、得られた重合体(ⅠⅠ)を含有する樹脂層を外層として形成させる際に、エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分におけるスチレン系単量体の含有率を10～55質量％に調整する請求項6または7に記載の塗料用樹脂エマルションの製造方法。

[請求項9] エマルション粒子の原料として使用される全単量体成分に酸基含有単量体が含有され、当該全単量体成分における酸基含有単量体の含有率が0.1～10質量％である請求項6～8いずれかに記載の塗料用樹脂エマルションの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D125/04(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i,
C09D133/04(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)

C09D1/00-201/10, C08F257/02, C08L25/04, C08F12/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2010-126666 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claim 1; paragraph [0053]; examples 1, 5, 6 (Family: none)	1-9
X	JP 6-25365 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 01 February 1994 (01.02.1994), claims; paragraph [0001]; examples & JP 6-192345 A & JP 6-9730 A & US 5362804 A claims; examples & EP 560113 A1 & EP 557944 A1 & DE 69303641 C & DE 69303641 D & CA 2090272 A & CA 2090262 A1	1-9

☒ 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
26 October 2016 (26.10.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

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

International application No.

PCT/JP2016/077447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-540787 A (BASF SE), 20 November 2008 (20.11.2008), comparative examples & US 2008/0156424 A1 comparative examples & WO 2006/122936 A1 & EP 1885811 A1 & DE 102005023804 A & CA 2608524 A & CN 101180374 A & AU 2006248948 A	1-4, 6-9
X	JP 2011-111492 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; examples (Family: none)	1-4, 6-9
X	JP 2012-21135 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), example 1 (Family: none)	1, 3-6, 8-9
X	JP 2004-59623 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; examples 1, 4 to 9 (Family: none)	1-9
P, X	US 2016/0152854 A1 (ROHM AND HASS CO.), 02 June 2016 (02.06.2016), examples & EP 3031837 A1 & CA 2912294 A & AU 2015258255 A & KR 10-2016-0065744 A & CN 105646759 A & CA 2912294 A1	1-4, 6-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D125/04(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/04(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. C09D1/00-201/10, C08F257/02, C08L25/04, C08F12/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2010-126666 A（株式会社日本触媒）2010.06.10, 請求項1、段落[0053]、実施例1、5、6（ファミリーなし）	1-9
X	JP 6-25365 A（武田薬品工業株式会社）1994.02.01, 特許請求の範囲、段落[0001]、実施例 & JP 6-192345 A & JP 6-9730 A & US 5362804 A、特許請求の範囲、実施例 & EP 560113 A1 & EP 557944 A1 & DE 69303641 C & DE 69303641 D & CA 2090272 A & CA 2090262 A1	1-9

☒ 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

26.10.2016

国際調査報告の発送日

15.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X	JP 2008-540787 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2008.11.20, 比較例 & US 2008/0156424 A1、比較例 & WO 2006/122936 A1 & EP 1885811 A1 & DE 102005023804 A & CA 2608524 A & CN 101180374 A & AU 2006248948 A	1-4, 6-9
X	JP 2011-111492 A (株式会社日本触媒) 2011.06.09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-9
X	JP 2012-21135 A (株式会社日本触媒) 2012.02.02, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 3-6, 8-9
X	JP 2004-59623 A (関西ペイント株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲、実施例 1、4～9 (ファミリーなし)	1-9
P, X	US 2016/0152854 A1 (ROHM AND HASS COMPANY) 2016.06.02, 実施例 & EP 3031837 A1 & CA 2912294 A & AU 2015258255 A & KR 10-2016-0065744 A & CN 105646759 A & CA 2912294 A1	1-4, 6-9