

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-225655

(P2011-225655A)

(43) 公開日 平成23年11月10日(2011.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04	4D075
C08F 265/06 (2006.01)	C08F 265/06	4J026
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	4J038
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 133/00	
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 302P	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-94659 (P2010-94659)
 (22) 出願日 平成22年4月16日 (2010.4.16)

(71) 出願人 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (72) 発明者 松木 弘泰
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
 関西ペイント株式会社内
 (72) 発明者 藤井 毅
 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
 関西ペイント株式会社内
 (72) 発明者 繁谷 純
 東京都大田区南六郷3丁目12番1号 関
 西ペイント販売株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2液型水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】

塗装前に粘度調整や缶内調色等の実用上必要な処理を行っても、目的とする粘性挙動を安定に発現することができる2液型水性塗料組成物を提供する。

【解決手段】

共重合体(A)及び水酸基含有アクリル樹脂エマルション(B)を含むベース塗料(I)並びにノニオン性の親水基を有する水分散性ポリシリアネートを含む架橋剤(II)を含んでなる組成物であって、(A)が、(m-1)炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)を5~100質量%含有するモノマー成分(k)を重合することにより得られる1,000~10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマー、(m-2)ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー及び(m-3)その他の重合性不飽和モノマーからなる成分(m)を共重合することにより得られる共重合体である2液型水性塗料組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共重合体 (A) 及び水酸基含有アクリル樹脂エマルション (B) を含むベース塗料 (I) 並びにノニオン性の親水基を有する水分散性ポリシアネートを含む架橋剤 (II) を含んでなる 2 液型水性塗料組成物であって、共重合体 (A) が、(m - 1) 炭素数 3 ~ 24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) を 5 ~ 100 質量% 含有するモノマー成分 (k) を重合することにより得られる 1,000 ~ 10,000 の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマー、(m - 2) ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー及び (m - 3) その他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分 (m) を共重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする 2 液型水性塗料組成物。

10

【請求項 2】

ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m - 2) が、N - 置換 (メタ) アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、及び N - ビニル - 2 - ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマーである請求項 1 に記載の 2 液型水性塗料組成物。

【請求項 3】

共重合体 (A) における (m - 1)、(m - 2) 及び (m - 3) の共重合割合が、(m - 1) が 1 ~ 29 質量%、(m - 2) が 20 ~ 99 質量%、(m - 3) が 0 ~ 79 質量% の範囲内にある請求項 1 又は 2 に記載の 2 液型水性塗料組成物。

20

【請求項 4】

モノマー成分 (k) が少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを、モノマー成分 (k) の合計質量を基準として 5 ~ 60 質量% 含有する請求項 1 ~ 3 に記載の 2 液型水性塗料組成物。

【請求項 5】

水酸基含有アクリル樹脂エマルション (B) が界面活性剤を用いた乳化重合で得られるものである請求項 1 ~ 4 に記載の 2 液型水性塗料組成物。

【請求項 6】

共重合体 (A) の含有量が、ベース塗料 (I) 中に含まれる樹脂固形分 100 質量部を基準として 0.01 ~ 10 質量部の範囲内にある請求項 1 ~ 5 に記載の 2 液型水性塗料組成物。

30

【請求項 7】

被塗物に、請求項 1 ~ 6 に記載の 2 液型水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する塗膜形成方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の塗膜形成方法により塗装された塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、建築内外装、橋梁、船舶、自動車、車両などの塗装に適用可能な 2 液型水性塗料組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染や人体への影響等が考慮されるようになり、溶剤系塗料にかわり水系塗料が使われるケースがかなり増えてきている。

【0003】

例えば建築塗料の分野における水系塗料には、樹脂エマルションの粒子の融着を利用して塗膜を形成する常温乾燥型の水溶性塗料組成物がよく知られている。当該分野ではこのような水性塗料組成物の貯蔵段階での顔料沈降を防止させたり、あるいは形成塗膜に凹凸感を付与させることを目的として水性塗料組成物に粘性調整剤 (増粘剤、沈降防止剤という

50

こともある)を配合することが一般的である。

【0004】

このような樹脂エマルションを用いた水性塗料組成物に配合される粘性調整剤として会合型粘性調整剤、セルロース系粘性調整剤がある。

【0005】

会合型粘性調整剤は、一般に、1分子中に親水性部分と疎水性部分を有し、水性媒体中において、該疎水性部分が塗料中の顔料やエマルション粒子の表面に吸着したり、該疎水性部分同士が会合したりすることにより、網状構造を形成し、効果的に増粘作用を示す粘性調整剤である。

【0006】

上記会合型粘性調整剤は、通常、疎水性相互作用によって網状構造を形成し、粘度を発現する。一方で、該疎水性相互作用は、結合力が比較的弱いいため、大きなせん断力が加わった場合、上記網状構造が崩れ、粘度が低下する。このため、上記会合型粘性調整剤を含有する水性塗料は、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘性特性を有する。

【0007】

特許文献1には特定の粒子径分布を有する共重合体水分散液と沈降防止剤を含む水性塗料組成物が開示され、沈降防止剤としてのポリエーテル系化合物などのいわゆる会合型粘性調整剤が適していることが記載されている。かかる水性塗料組成物によれば、貯蔵安定性、塗装作業性が良好であることに加えて、網目の粗いローラーカバーを有するローラーなどで塗装した際における塗面の凹凸模様形成性に優れる等建築用水性塗料に必要な性能を有しているものである。

【0008】

一方、セルロース系の粘性調整剤は、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のそれ自身が水溶性であり水分子との水素結合により会合が進み、網目構造を形成して粘度を発現するタイプのもものと、カルボキシメチルセルロースのようにカルボン酸同士のイオン反発により粘度を発現するタイプのものである。セルロース系の粘性調整剤を含有する水性塗料は、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘性特性を有する。

【0009】

特許文献2には特定成分を有効成分とするエマルションと有機溶剤を含む撥水性被膜形成性組成物が開示され、組成物の塗装作業性を向上させるために増粘剤として、繊維素誘導体系等のいわゆるセルロース系粘性調整剤が適していることが記載されている。

【0010】

このように建築用水性塗料の分野では、水性塗料の性質や使用目的、用途などに応じて、最適な粘性挙動を示し、塗料や形成塗膜の性能に見合う粘性調整剤の選定を行ってきた。

【0011】

ところで、水酸基含有アクリル樹脂エマルションを被膜形成成分とするベース塗料にポリイソシアネートを含む架橋剤を使用直前に混合して得られる2液型水性塗料組成物はよく知られており、本出願人は特許文献3等で該2液型水性塗料組成物を提案した。

【0012】

かかる組成物によれば低温及び多湿の条件でも架橋性を低下させることなく、耐候性、耐水性、耐久性に優れる塗膜を形成できるものであるが、缶内調色のためカラーペーストや原色塗料をベース塗料に添加する作業を行ったり、或いはベース塗料と架橋剤混合後に粘度調整を行うために水を添加したりすると、添加後の塗料粘度が極端に低下し、塗装作業性が十分とはいえないケースがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2006-306994号公報

【特許文献2】特開2005-15727号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開平10-36767号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、塗装前に粘度調整や缶内調色等の実用上必要な処理を行っても、目的とする粘性挙動を安定に発現することができる2液型水性塗料組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョンを含むベース塗料及び架橋剤からなる2液型水性塗料組成物において、ベース塗料に主鎖及び側鎖を有するグラフトポリマー構造を有する特定の共重合体を含ませることによって目的とする粘性挙動を安定に示す組成物が得られることを見出した。

【0016】

すなわち、本発明は、以下の共重合体(A)及び水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)を含むベース塗料(I)並びにポリオキシアルキレン化合物で変性してなるポリイソシアネート化合物を含む架橋剤(II)を含んでなる2液型水性塗料組成物、該2液型水性塗料組成物を使用した塗膜形成方法及び該2液型水性塗料組成物を用いて塗装された物品を提供するものである。

1. 共重合体(A)及び水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)を含むベース塗料(I)並びにノニオン性の親水基を有する水分散性ポリイソシアネートを含む架橋剤(II)を含んでなる2液型水性塗料組成物であって、共重合体(A)が、(m-1)炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)を5~100質量%含有するモノマー成分(k)を重合することにより得られる1,000~10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマー、(m-2)ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー及び(m-3)その他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分(m)を共重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする2液型水性塗料組成物、

2. ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)が、N-置換(メタ)アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、及びN-ピニル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種のノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマーである項1に記載の2液型水性塗料組成物、

3. 共重合体(A)における(m-1)、(m-2)及び(m-3)の共重合割合が、(m-1)が1~29質量%、(m-2)が20~99質量%、(m-3)が0~79質量%の範囲内にある項1又は2に記載の2液型水性塗料組成物、

4. モノマー成分(k)が少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを、モノマー成分(k)の合計質量を基準として5~60質量%含有する上記項1~3に記載の2液型水性塗料組成物、

5. 水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)が界面活性剤を用いた乳化重合で得られるものである上記項1~4に記載の2液型水性塗料組成物、

6. 共重合体(A)の含有量が、ベース塗料中に含まれる樹脂固形分100質量部を基準として0.01~10質量部の範囲内にある上記項1~5に記載の2液型水性塗料組成物、

7. 被塗物に、上記項1~6に記載の2液型水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する塗膜形成方法、

8. 上記項7に記載の塗膜形成方法により塗装された塗装物品。

【発明の効果】

【0017】

本発明の2液型水性塗料組成物によれば、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョンを含む

ベース塗料に特定の共重合体を粘性調整剤として使用することで、従来の粘性調整剤を使用した場合よりもタレにくく塗装作業性が良好であり、仕上がり外観に優れた塗膜を常温乾燥の条件でも形成することができる。また、ベース塗料製造後、後からカラーペースト、原色塗料などを添加して缶内調色等を行ったり、ベース塗料と架橋剤を混合後に水を添加して粘度調整を行っても安定した粘性挙動を発現し、目的とする仕上がり外観に優れた塗膜を形成することができるものである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の2液型水性塗料組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

【0019】

共重合体(A)

本発明における共重合体(A)は、(m-1)炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)を5~100質量%含有するモノマー成分(k)を重合することにより得られる1,000~10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマー、(m-2)ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー及び(m-3)その他の重合性不飽和モノマーからなるモノマー成分(m)を共重合することにより得られる共重合体である。

【0020】

上記共重合体(A)は、粘度の発現性が高く、かつせん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有する。特に、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョンを多量に含む水性塗料に適用しても、粘度発現性が安定しており、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有する。このような優れた粘度特性を有するため、上記共重合体(A)は、粘性調整剤として使用することが好ましい。

【0021】

炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)

前記炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)としては、例えば、(メタ)アクリル酸と炭素数3~24のアルキル基を有する1価アルコールのモノエステル化物を使用することができる。具体的には、例えば、n-プロピル(メタ)アクリレート、iso-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート(ラウリル(メタ)アクリレート)、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、それぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0022】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「(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。また、「(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し、「(メタ)アクリルアミド」は、「アクリルアミド又はメタクリルアミド」を意味する。

【0023】

上記炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)としては、得られる塗膜の仕上がり性の観点から、炭素数6~18のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーが好ましく、炭素数8~13のアルキル基を有する重合性不飽和モノマーがさらに好ましい。なかでも、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレートが好ましく、2-エチルヘキシルメタクリレートが特に好ましい

10

20

30

40

50

。

【 0 0 2 4 】

モノマー成分 (k)

モノマー成分 (k) は、上記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) を 5 ~ 1 0 0 質量 % 含有する。なかでも、得られる塗膜の仕上がり性の観点から、モノマー成分 (k) 中の上記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) の含有割合が、3 0 ~ 9 5 質量 %、好ましくは 4 5 ~ 9 0 質量 %、さらに好ましくは 5 5 ~ 8 5 質量 % の範囲内であることが好適である。

【 0 0 2 5 】

モノマー成分 (k) は、上記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) 以外の重合性不飽和モノマー (b) を含有することができる。この場合、モノマー成分 (k) は、前記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) 及び上記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) 以外の重合性不飽和モノマー (b) からなる。

10

【 0 0 2 6 】

上記炭素数 3 ~ 2 4 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) 以外の重合性不飽和モノマー (b) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート等の炭素数 1 ~ 2 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート；ベンジル (メタ) アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香環含有重合性不飽和モノマー；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 (2 - メトキシエトキシ) シラン、 α - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー；パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート等のパーフルオロアルキル (メタ) アクリレート；フルオロオレフィン等のフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー；マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー；N - ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；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、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸と炭素数 2 ~ 8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物、該 (メタ) アクリル酸と炭素数 2 ~ 8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物の α -カプロラクトン変性体、N - ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、アリルアルコール、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する (メタ) アクリレート等の水酸基含有重合性不飽和モノマー；(メタ) アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 α -カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (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、1, 4 - ブタンジオールジ (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、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルエタンジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する重合性不飽和モノマー；(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル (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) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレートとアミン類との付加物等の含窒素重合性不飽和モノマー；グリシジル (メタ) アクリレート、

20

30

40

50

- 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エチル(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、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有重合性不飽和モノマー；2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート等のイソシアナト基含有重合性不飽和モノマー；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレート；アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン(例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン)等のカルボニル基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられる。これらの重合性不飽和モノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせで使用することができる。

10

【0027】

前記モノマー成分(k)は、形成される塗膜の仕上がり性の観点から、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有することが好ましい。具体的には、上記炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)以外の重合性不飽和モノマー(b)が、少なくともその一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有することが好ましい。

【0028】

かかる水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、前記炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)以外の重合性不飽和モノマー(b)の説明で例示した水酸基含有重合性不飽和モノマーが挙げられる。これらのモノマーは、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせで使用することができる。

20

【0029】

水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、なかでも、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを好適に使用することができる。

【0030】

モノマー成分(k)が水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、該水酸基含有重合性不飽和モノマーの使用割合は、形成される塗膜の仕上がり性及び耐水性の観点から、モノマー成分(k)の合計質量を基準として、5~60質量%、好ましくは10~45質量%、さらに好ましくは15~30質量%の範囲内であることが好適である。

30

【0031】

また、モノマー成分(k)が水酸基含有重合性不飽和モノマーを含有する場合、モノマー成分(k)を重合することにより得られる重合体の水酸基価は、形成される塗膜の仕上がり性及び耐水性の観点から、20~260mg KOH/g、好ましくは40~200mg KOH/g、さらに好ましくは60~130mg KOH/gの範囲内であることが好適である。

【0032】

40

マクロモノマー(m-1)

マクロモノマー(m-1)は、上記炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)を含むモノマー成分(k)を重合することにより得られる1,000~10,000の範囲内の数平均分子量を有する重合体鎖と重合性不飽和基とを有するマクロモノマーである。なお、本発明において、マクロモノマーは、重合体の末端に重合性不飽和基を有する高分子量のモノマーである。

【0033】

上記マクロモノマー(m-1)は、数平均分子量が1,000~10,100の範囲内であることが好ましい。なかでも、得られる塗膜の仕上がり性の観点から、数平均分子量が1,000~5,000、好ましくは1,000~3,000の範囲内であることが好適で

50

ある。マクロモノマー ($m - 1$) の数平均分子量は、例えば、モノマー成分 (k) を重合する際の、連鎖移動剤の使用量、反応温度、反応時間等によって、調整することができる。

【 0 0 3 4 】

上記マクロモノマー ($m - 1$) は、それ自体既知の方法で得ることができる。具体的には、例えば、下記の方法 (1)、方法 (2)、方法 (3) 等によって得ることができる。

【 0 0 3 5 】

方法 (1) : 前記モノマー成分 (k) を重合するに際して、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの第 1 の化学反応性基を含有する連鎖移動剤の存在下で重合を行うことによって、重合体の末端に第 1 の化学反応性基を導入する。次いで、得られた重合体と、該重合体中の第 1 の化学反応性基と反応可能な第 2 の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマーとを反応させることによって、マクロモノマー ($m - 1$) を得ることができる。

10

【 0 0 3 6 】

上記カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの第 1 の化学反応性基を含有する連鎖移動剤としては、メルカプト酢酸、2 - メルカプトプロピオン酸、3 - メルカプトプロピオン酸、2 - メルカプトエタノール、2 - アミノエタンチオール等を好適に使用することができる。

【 0 0 3 7 】

前記共重合体 (A) 中の第 1 の化学反応性基と反応して重合性不飽和基を導入するための第 2 の化学反応性基を有する重合性不飽和モノマーとしては、例えば、第 1 の化学反応性基がカルボキシ基である場合には、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー；第 1 の化学反応性基が水酸基である場合には、イソシアナト基含有重合性不飽和モノマー；第 1 の化学反応性基がアミノ基である場合には、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーを好適に使用することができる。

20

【 0 0 3 8 】

上記エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等を好適に使用することができる。また、上記イソシアナト基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、イソシアナトエチルメタクリレート、 m - イソプロペニル - ， - ジメチルベンジルイソシアネート等を好適に使用することができる。

30

【 0 0 3 9 】

方法 (2) : マクロモノマー ($m - 1$) は、金属錯体を用いた触媒的連鎖移動重合 (Catalytic Chain Transfer Polymerization、CCTP法) によって得ることができる。CCTP法は、例えば、特公平 6 - 23209 号公報、特公平 7 - 35411 号公報、特公平 9 - 501457 号公報、特開平 9 - 176256 号公報、Macromolecules 1996、29、8083 ~ 8089 等に記載されている。具体的には、金属錯体の存在下で、モノマー成分 (k) を触媒的連鎖移動重合させることにより、マクロモノマー ($m - 1$) を製造することができる。該触媒的連鎖移動重合は、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中での乳化重合法等により、行なうことができる。また、重合の際には、前記金属錯体に加え、必要に応じて、ラジカル重合開始剤を使用してもよい。

40

【 0 0 4 0 】

上記金属錯体としては、例えば、コバルト錯体、鉄錯体、ニッケル錯体、ルテニウム錯体、ロジウム錯体、パラジウム錯体、レニウム錯体、イリジウム錯体などが挙げられ、これらのうちコバルト錯体が触媒的連鎖移動剤として効率良く作用する。該金属錯体の使用量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分 (k) の合計質量 100 質量部を基準として、通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ 質量部、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 質量部の範囲内にあることが適している。

【 0 0 4 1 】

前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイル

50

パーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-アミルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。該ラジカル重合開始剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分(k)の合計質量100質量部に基いて、通常、0.1~10質量部、好ましくは0.1~8質量部、さらに好ましくは0.1~6質量部の範囲内であることが好適である。

10

20

30

40

50

【0042】

方法(3)：マクロモノマー(m-1)は、付加開裂型連鎖移動剤を用いた付加開裂型連鎖移動重合法によって得ることができる。該付加開裂型連鎖移動重合法は、例えば、特開平7-2954号公報等に記載されている。具体的には、上記付加開裂型連鎖移動剤の存在下で、前記モノマー成分(k)を付加開裂型連鎖移動重合法により、マクロモノマー(m-1)を製造することができる。該付加開裂型連鎖移動重合法は、例えば、有機溶剤中での溶液重合法、水中での乳化重合法等により、行なうことができる。また、重合の際には、該付加開裂型連鎖移動剤に加え、必要に応じて、ラジカル重合開始剤を併用することができる。

【0043】

上記付加開裂型連鎖移動剤としては、例えば、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(「-メチルスチレンダイマー」、「MSD」と略称される場合がある)を好適に使用することができる。該付加開裂型連鎖移動剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分(k)の合計質量100質量部に基いて、通常、1~20質量部、好ましくは2~15質量部、さらに好ましくは3~10質量部の範囲内であることが好適である。

【0044】

上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、前記方法(2)の説明において記載したラジカル重合開始剤を使用することができる。これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。該ラジカル重合開始剤の配合量は、特に限定されるものではないが、モノマー成分(k)の合計質量100質量部に基いて、通常、1~20質量部、好ましくは2~15質量部、さらに好ましくは3~10質量部の範囲内であることが好適である。

【0045】

上記方法(1)~(3)のうち、方法(1)は、モノマー成分(k)を重合させて重合体を得る工程と、得られた重合体と重合性不飽和モノマーとを反応させて、該重合体に重合性不飽和基を導入する工程との2つの反応工程が必要である。また、方法(2)は、金属錯体を使用するため、後述する共重合体(グラフトポリマー)の製造時に、触媒的連鎖移動重合が起きたり、得られる共重合体に色が付いたりする場合がある。

【0046】

このため、反応工数の削減、得られる共重合体における着色の抑制等の観点から、マクロモノマー(m-1)は、前記方法(3)の付加開裂型連鎖移動剤を用いた付加開裂型連鎖移動重合法によって得ることが好ましい。

【0047】

ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)

本発明において、ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー（ $m-2$ ）としては、例えば、 N -置換（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー及び N -ビニル-2-ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。なかでも、形成される塗膜の仕上がり性の観点から、 N -置換（メタ）アクリルアミドが好ましい。

【0048】

上記 N -置換（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、 N -メチルアクリルアミド、 N -メチルメタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミドブチルエーテル、 N -メチロールメタクリルアミドブチルエーテル、 N -エチルアクリルアミド、 N -エチルメタクリルアミド、 N - n -プロピルアクリルアミド、 N - n -プロピルメタクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド、 N -イソプロピルメタクリルアミド、 N -シクロプロピルアクリルアミド、 N -シクロプロピルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、 N -ヒドロキシメチルアクリルアミド、 N -ヒドロキシメチルメタクリルアミド、 N -ヒドロキシエチルアクリルアミド、 N -ヒドロキシエチルメタクリルアミド、 N , N -ジメチルアクリルアミド、 N , N -ジメチルメタクリルアミド、 N , N -ジエチルアクリルアミド、 N , N -ジエチルメタクリルアミド、 N -メチル, N -エチルアクリルアミド、 N -メチル, N -エチルメタクリルアミド、 N , N -ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、 N , N -ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミドメチルエーテル、 N -メチロールメタクリルアミドメチルエーテル、 N -メチロールアクリルアミドエチルエーテル、 N -メチロールメタクリルアミドエチルエーテル、 N -メチロールアクリルアミドプロピルエーテル、 N -メチロールメタクリルアミドプロピルエーテル、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

20

30

【0049】

なかでも、形成される塗膜の仕上がり性の観点から、 N - n -プロピルアクリルアミド、 N - n -プロピルメタクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド、 N -イソプロピルメタクリルアミド、 N -ヒドロキシエチルアクリルアミド、 N -ヒドロキシエチルメタクリルアミド、 N , N -ジメチルアクリルアミド、 N , N -ジメチルメタクリルアミド、 N , N -ジエチルアクリルアミド、 N , N -ジエチルメタクリルアミドが好ましく、 N , N -ジメチルアクリルアミド、 N , N -ジメチルメタクリルアミドがさらに好ましい。

【0050】

前記ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーは、1分子中にポリオキシアルキレン鎖と重合性不飽和基を含有するモノマーである。

【0051】

上記ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレンブロックとポリオキシプロピレンブロックとからなる鎖、ポリオキシエチレンブロックとポリオキシプロピレンとがランダムに結合してなる鎖などを挙げることができ、これらのポリオキシアルキレン鎖は一般に100~5,000程度、好ましくは200~4,000程度、さらに好ましくは300~3,000程度の範囲内の分子量を有することが好適である。

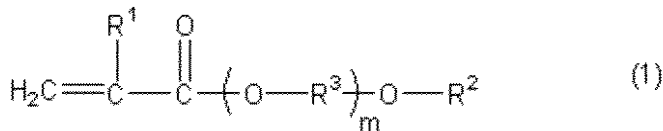
40

【0052】

上記ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーの代表例としては、例えば、下記一般式(1)

【0053】

【化 1】



【 0 0 5 4 】

[式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基、さらに好ましくは水素原子又はメチル基を表し、 R^3 は炭素数 2 ~ 4、好ましくは炭素数 2 又は 3、さらに好ましくは炭素数 2 のアルキレン基を表し、 m は 3 ~ 150、好ましくは 5 ~ 80、さらに好ましくは 8 ~ 50 の整数を表し、 m 個のオキシアルキレン単位 ($\text{O}-\text{R}^3$) は互いに同じであっても又は互いに異なってもよい]

で示される重合性不飽和モノマーを挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

上記一般式 (1) で示される重合性不飽和モノマーの具体例としては、例えば、テトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、 n -ブトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、 n -ブトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール (メタ) アクリレート、 n -ブトキシテトラプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレン (プロピレン) グリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレン (プロピレン) グリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレン (プロピレン) グリコール (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上を組み合わせで使用することができる。なお、本明細書において、「ポリエチレン (プロピレン) グリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体を意味し、ブロック共重合体とランダム共重合体のいずれも含むものとする。

【 0 0 5 6 】

なかでも、形成される塗膜の仕上がり性の観点から、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレン (プロピレン) グリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレン (プロピレン) グリコール (メタ) アクリレートが好ましく、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートがさらに好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマーは、一般に 300 ~ 6,000 程度、好ましくは 400 ~ 5,000 程度、さらに好ましくは 450 ~ 3,500 程度の範囲内の分子量を有することが好適である。

【 0 0 5 8 】

その他の重合性不飽和モノマー ($m-3$)

その他の重合性不飽和モノマー ($m-3$) は、前記マクロモノマー ($m-1$) 及び ($m-2$) 以外の重合性不飽和モノマーである。該その他の重合性不飽和モノマー ($m-3$) は、共重合体に望まれる特性に応じて適宜選択して使用することができる。

【 0 0 5 9 】

上記マクロモノマー ($m-1$) 以外の重合性不飽和モノマー ($m-2$) の具体例を以下に列挙する。これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせで使用することができ

10

20

30

40

50

る。

(i) アルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート： 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、i-プロピル(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、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等。

10

(ii) イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート等。

(iii) アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート等。

(iv) トリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、トリシクロデセニル(メタ)アクリレート等。

(v) 芳香環含有重合性不飽和モノマー： 例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

(vi) 加水分解性シリル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリ-n-プロポキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 α -(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン等。

20

(vii) フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のパーフルオロアルキル(メタ)アクリレート；フルオロオレフィン等。

30

(viii) マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー。

(ix) ビニル化合物： 例えば、N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等。

(x) リン酸基含有重合性不飽和モノマー： 例えば、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等。

(xi) 水酸基含有重合性不飽和モノマー： 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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物；該(メタ)アクリル酸と炭素数2~8の2価アルコールとのモノエステル化物の γ -カプロラクトン変性体；アリルアルコール等。

40

(xii) カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー： 例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 α -カルボキシエチルアクリレート等。

(xiii) 含窒素重合性不飽和モノマー： 例えば、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、グリシジル(メタ)アクリレートとアミン類との付加物等。

50

(xiv) 重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー：
例えば、アリル(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
ート等。

(xv) エポキシ基含有重合性不飽和モノマー： 例えば、グリシジル(メタ)アクリ
レート、1-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エチル(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
ルエーテル等。

(xvi) 分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アク
リレート。

10

(xvii) スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、2-アクリルア
ミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、アリル
スルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモ
ニウム塩等。

(xviii) 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、2-ヒ
ドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノ
ン、2-ヒドロキシ-4-(3-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、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキ
シプロポキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-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-(2'-ヒドロキシ-5'-メタク
リロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等。

20

(xix) 光安定性重合性不飽和モノマー： 例えば、4-(メタ)アクリロイルオキ
シ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-
2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミ
ノ-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、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、4-クロトニールオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-
クロトニールアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-クロトニール-4
-クロトニールオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等。

30

(xx) カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、アクロレイン、ダイ
アセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタ
クリレート、ホルミルスチロール、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン(
例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン)等。

(xxi) 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー： 例えば、無水マレイン酸、無
水イタコン酸、無水シトラコン酸等。

【0060】

なかでも、塗装作業性の観点から、その他の重合性不飽和モノマー(m-3)が、少な
くともその一部として、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー(xi)を含有することが
好ましい。該水酸基含有重合性不飽和モノマー(xi)としては、2-ヒドロキシエチル
(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ
プロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく
、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

40

【0061】

その他の重合性不飽和モノマー(m-3)が、上記水酸基含有重合性不飽和モノマー(
xi)を含有する場合、該水酸基含有重合性不飽和モノマー(xi)の含有量は、モノマ
ー成分(m)の合計質量を基準にして、5~79質量%、好ましくは10~57質量%、
さらに好ましくは15~40質量%の範囲内であることが好適である。

【0062】

モノマー成分(m)において、前記マクロモノマー(m-1)、ノニオン性の親水基を

50

有する重合性不飽和モノマー (m - 2) 及びその他の重合性不飽和モノマー (m - 3) の含有割合は一般に、共重合体 (A) を含む塗料の粘度発現性及び形成される塗膜の仕上がり性の観点から、モノマー成分 (m) の合計質量を基準にして、下記の範囲内であることが適している。

マクロモノマー (m - 1) : 1 ~ 29 質量%、好ましくは 3 ~ 20 質量%、さらに好ましくは 5 ~ 15 質量%、

ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m - 2) の合計質量 : 20 ~ 99 質量%、好ましくは 40 ~ 97 質量%、さらに好ましくは 55 ~ 95 質量%、

その他の重合性不飽和モノマー (m - 3) : 0 ~ 79 質量%、好ましくは 5 ~ 57 質量%、さらに好ましくは 10 ~ 40 質量%。

10

【 0 0 6 3 】

上記共重合体 (A) は、通常、主鎖及び側鎖を有するグラフトポリマーであって、上記マクロモノマー (m - 1) が側鎖部分を形成し、上記ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m - 2) 及びその他の重合性不飽和モノマー (m - 3) が主鎖部分を形成する。

【 0 0 6 4 】

上記共重合体 (A) は、前記マクロモノマー (m - 1) 及びノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m - 2)、ならびに必要に応じて配合されるその他の重合性不飽和モノマー (m - 3) からなるモノマー成分 (m) を、それ自体既知の方法、例えば、有機溶媒中での溶液重合法、水中でのエマルジョン重合法等の方法により共重合せしめることによって製造することができる。なかでも、比較的容易な操作で行なうことができる溶液重合法が好適である。

20

【 0 0 6 5 】

モノマー成分 (m) を共重合する際に使用される重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、tert - ブチルパーオキサイド、ジ - tert - アミルパーオキサイド、tert - ブチルパーオキシラウレート、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス (2 , 4 - ジメチルパレロニトリル)、アゾビス (2 - メチルプロピオンニトリル)、アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、4 , 4' - アゾビス (4 - シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス (2 - メチルプロピオネート)、アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - プロピオンアミド]、アゾビス { 2 - メチル - N - [2 - (1 - ヒドロキシブチル)] - プロピオンアミド } 等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤はそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、例えば、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用してレドックス開始剤としてもよい。

30

【 0 0 6 6 】

上記重合開始剤の使用量は、モノマー成分 (m) の合計質量 100 質量部を基準にして、通常 0 . 01 ~ 5 質量部、好ましくは 0 . 1 ~ 3 質量部とすることができる。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量等に応じて適宜選択することができる。例えば、予めモノマー混合物又は反応溶媒に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

40

【 0 0 6 7 】

また、溶液重合法における溶媒としては、溶剤への連鎖移動が起こりにくく、且つ水性である有機溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n -

50

ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせで使用することができる。なかでも、エーテル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤が好ましい。

【0068】

重合反応時における上記有機溶剤の使用量は、モノマー成分(m)の合計質量100質量部を基準にして、通常、500質量部以下、好ましくは50~400質量部、さらに好ましくは100~200質量部の範囲内であることが好適である。

10

【0069】

上記共重合体(A)の重量平均分子量は、共重合体Aを含む塗料の粘度発現性及び形成される塗膜の仕上がり性の観点から、20,000~1,000,000、好ましくは50,000~600,000、さらに好ましくは100,000~400,000の範囲内であることが好適である。

【0070】

なお、本明細書において、マクロモノマー(m-1)の数平均分子量及び共重合体(A)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いて測定した保持時間(保持容量)を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間(保持容量)によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。

20

【0071】

マクロモノマー(m-1)の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」(商品名、東ソー社製)を使用し、カラムとして、「TSKgel G4000HXL」を1本、「TSKgel G3000HXL」を2本、及び「TSKgel G2000HXL」を1本(商品名、いずれも東ソー社製)の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

【0072】

また、共重合体(A)の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120GPC」(商品名、東ソー社製)を使用し、カラムとして、「TSKgel GMHHR-L」(商品名、東ソー社製)を1本使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：ジメチルホルムアミド(臭化リチウムとリン酸をそれぞれ10mM含む)、測定温度：25、流速：1mL/minの条件下で測定することができる。

30

【0073】

上記共重合体(A)は、粘度の発現性が高く、かつせん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有するため、水性塗料用の粘性調整剤として好適に使用することができる。このため、本発明の2液型水性塗料組成物は、タレにくく塗装作業性に優れたものであり、仕上がり性に優れた塗膜を形成することができる。

40

【0074】

本発明に係る2液型水性塗料組成物(以下、「本塗料」と略称する場合がある。)を構成するベース塗料(I)は、前記共重合体(A)及び水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)を含有する。

【0075】

水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)

本発明において水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)としては、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びこれと共重合可能なその他の重合性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を界面活性剤の存在下で重合開始剤を用いて乳化重合させることにより得られる工

50

マルションを挙げることができる。

【0076】

水酸基含有アクリル樹脂エマルション(B)に用いられる水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、前記共重合体(A)にその他の重合性不飽和モノマー(m-3)として共重合されうる水酸基含有重合性不飽和モノマー(xi)の例示と同様であり、これらの中から単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0077】

該水酸基含有アクリル樹脂エマルションの固形分あたりの水酸基価は5~100mg KOH/g、好ましくは10~50mg KOH/gの範囲内にあることが、ベース塗料(I)及び本塗料の粘度発現性の観点から適している。

【0078】

上記水酸基含有重合性不飽和モノマーに共重合されるその他の重合性不飽和モノマーの具体例を下記に列挙する。

(i) アルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート：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、i-プロピル(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、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等。

(ii) イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート等。

(iii) アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート等。

(iv) トリシクロデセニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、トリシクロデセニル(メタ)アクリレート等。

(v) 芳香環含有重合性不飽和モノマー：例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン等。

(vi) カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー：例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、-カルボキシエチルアクリレート等。

(vii) スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、アリルスルホン酸、4-スチレンスルホン酸等；これらスルホン酸のナトリウム塩及びアンモニウム塩等。

(viii) リン酸基含有重合性不飽和モノマー：例えば、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等。

(ix) カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン(例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン)等。

(x) 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等。

(xi) 含窒素重合性不飽和モノマー：例えば、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、グ

10

20

30

40

50

リシジル(メタ)アクリレートとアミン類との付加物等。

(xiii) 重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー：例えば、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼン等。

10

(xiii) 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー：例えば、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-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、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-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-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等。

20

(xiv) 光安定性重合性不飽和モノマー：例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-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、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、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、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、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等を使用することができる。これらの重合性不飽和モノマーはそれぞれ単独でもしくは2種以上で組み合わせて使用することができる。

30

【0079】

本発明においては、ベース塗料(I)及び本塗料の粘度発現性の点から、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)がエステル結合を含有していることが適しており、この点から上記その他の重合性不飽和モノマーの1成分として、エステル結合を有する重合性不飽和モノマーを使用することが望ましい。

【0080】

また、上記その他の重合性不飽和モノマーの1成分として、疎水性重合性不飽和モノマーを使用すると本塗料の塗装作業性が向上し、良好な仕上がり性が得られるので好ましい。

40

【0081】

上記疎水性重合性不飽和モノマーとしては、炭素数が6以上、好ましくは6~18の直鎖状、分岐状又は環状の飽和又は不飽和の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーが上げられ、水酸基含有重合性不飽和モノマー等の親水性基を有するモノマーは除外される。

【0082】

該モノマーとしては、例えば、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)

50

）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート等のアルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレートなどのイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；アダマンチル（メタ）アクリレートなどのアダマンチル基を有する重合性不飽和化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香環含有重合性不飽和モノマーを挙げることができる。これらのモノマーは、単独でもしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0083】

本発明において共重合体（A）は疎水性の側鎖を有するため、疎水性重合性不飽和モノマーが共重合された水酸基含有アクリル樹脂エマルジョンを使用することによって、共重合体（A）と水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（B）とで網状構造を形成し、粘度を発現するため、本塗料の塗装作業性が良好であり、仕上がりに優れた外観を有する塗膜を形成することができる。

10

【0084】

また、上記その他の重合性不飽和モノマーの1成分としてカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを使用すると、得られる水酸基含有アクリル樹脂エマルジョンの水性媒体中における安定性を確保することができる。

【0085】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしてはアクリル酸及び/又はメタクリル酸を用いることが好ましい。

20

【0086】

本発明における水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン（B）としては、前記水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを含むモノマー混合物を1段階で重合することによって得られる単層型アクリル樹脂エマルジョンであっても、相異なる組成のモノマー混合物を2段階に分けて重合することによって得られるコア・シェル型アクリル樹脂エマルジョンであってもよい。

【0087】

乳化重合に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好適である。該アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸などのナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

30

【0088】

また、1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基とを有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性界面活性剤；1分子中にアニオン性基とラジカル重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性界面活性剤を使用することもできる。これらのうち、ポリオキシアルキレン基含有アニオン性界面活性剤を使用することが好ましい。

40

【0089】

上記反応性アニオン性界面活性剤としては、アリル基、メタリル基、（メタ）アクリロイル基、プロペニル基、ブテニル基等のラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のナトリウム塩、該スルホン酸化合物のアンモニウム塩等を挙げることができる。該スルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「ラテムルS-180A」（商品名、花王社製）等を挙げることができる。

50

【 0 0 9 0 】

また、上記ラジカル重合性不飽和基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の中でも、ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩が使用できる。上記ラジカル重合性不飽和基とポリオキシアルキレン基を有するスルホン酸化合物のアンモニウム塩の市販品としては、例えば、「アクアロンKH-10」（商品名、第一工業製薬社製）、「ラテムルPD-104」（商品名、花王社製）、「アデカリアソープSR-1025」（商品名、ADEKA社製）等を挙げるができる。

【 0 0 9 1 】

上記界面活性剤の使用量は、使用される全重合性不飽和モノマーの合計量を基準にして、0.1～15質量%程度が好ましく、0.5～10質量%程度がより好ましく、1～5質量%程度が更に好ましい。

10

【 0 0 9 2 】

前記重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-アミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビス(2-メチルプロピオンニトリル)、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノブタン酸)、ジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等が挙げられる。これらの重合開始剤は、一種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体等の還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

20

【 0 0 9 3 】

上記重合開始剤の使用量は、一般に、使用される全モノマーの合計質量を基準にして、0.1～5質量%程度が好ましく、0.2～3質量%程度がより好ましい。

30

【 0 0 9 4 】

また、当該重合性不飽和モノマー混合物は、そのまま滴下することもできるが、該重合性不飽和モノマー混合物を界面活性剤を用いて水性媒体に分散して得られるモノマー乳化物として滴下することが望ましい。

【 0 0 9 5 】

該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類及び量などに応じて適宜選択することができる。例えば、予め重合性不飽和モノマー混合物、モノマー乳化物、又は反応容器内の水性媒体に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

40

【 0 0 9 6 】

一方、界面活性剤の添加方法も特に制限されるものではなく、重合性不飽和モノマー及び水性媒体に含ませてモノマー乳化物としてもよいし、反応容器内の水性媒体に含ませてもよい。

【 0 0 9 7 】

また、前記水酸基含有アクリル樹脂エマルションの粒子の機械的安定性を向上させるために、該エマルションが有するカルボキシル基等の酸基を中和剤により中和することが望ましい。該中和剤としては、酸基を中和できるものであれば特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエチルアミン、アンモニア水など

50

が挙げられる。これらの中和剤は、中和後の該エマルジョンのpHが6.5~9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

【0098】

上記ベース塗料(I)において、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)以外に必要に応じて他の樹脂成分を併用してもよい。かかる他の樹脂成分としては、例えば、酢酸ビニルエマルジョン、エチレン-酢ビエマルジョン、シリコンアクリルエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン、アルキド樹脂エマルジョン等の樹脂エマルジョンなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上適宜選択して使用できる。

【0099】

本発明において上記水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)は、ベース塗料(I)の樹脂成分中に固形分で20質量%以上、好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上含有されることが形成塗膜の耐水性や耐久性などの塗膜性能の観点から好ましい。

【0100】

ベース塗料(I)

本発明に係るベース塗料(I)は、例えば、上記共重合体(A)及び水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)を、公知の方法により、水性媒体中に混合し、溶解又は分散せしめることによって調整することができる。

【0101】

上記ベース塗料(I)において、前記共重合体(A)の配合割合は、塗料の貯蔵安定性、形成される塗膜の外観、塗膜性能(耐水性等)等の観点から、ベース塗料(I)中に含まれる樹脂固形分100質量部を基準として、共重合体(A)の含有量が0.01~10質量部、好ましくは0.1~8質量部、さらに好ましくは0.2~5質量部の範囲内であることが好適である。

【0102】

該ベース塗料(I)が、粘度の発現性が高く、かつせん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有し、また、界面活性剤を用いて製造されたエマルジョンを多量に含有する場合においても粘度を発現し、せん断速度の増加と共に粘度が低下する粘度特性を有する理由としては、共重合体(A)の側鎖に存在する重合体が、炭素数3~24のアルキル基に由来する疎水性を有するため、疎水性相互作用による網状構造が形成されて高い粘度が発現し、さらに、該重合体の数平均分子量が1,000~10,000の範囲内であり、比較的大きな体積を有するため、該網状構造が界面活性剤によって影響されにくいことが推察される。また、炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)が、分子中にエステル結合を有することにより、上記重合体が、比較的大きな分子量を有するにも関わらず、極端な疎水性を有さないため、側鎖部分が凝集することなく、疎水性相互作用による網状構造が形成されることが推察される。また、ベース塗料(I)が水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)として、エステル結合を有する場合、共重合体(A)の側鎖に存在する炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)中のエステル結合と、水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン(B)中のエステル結合との親和性が高く、より強固に結合した網状構造が形成されるため、高い粘度が発現することが推察される。

【0103】

架橋剤(II)

本発明において架橋剤(II)であるノニオン性の親水基を有する水分散性ポリイソシアネートは、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2個含有するポリイソシアネート化合物にポリオキシアルキレン単位を含むノニオン性界面活性剤を反応させてなるものである。

【0104】

上記ポリイソシアネート化合物としては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペ

10

20

30

40

50

ンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；4・4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンジイソシアネート(以下ポリメリックMDI)などの芳香族ジイソシアネート；及びこれらのイソシアヌレート体やビュレット体等の類似の化合物が挙げられ、これらは1種又は2種以上混合して使用できる。これらのうち、特に脂肪族ジイソシアネート又は脂環族ジイソシアネート、及びこれらの誘動体が好適である。

【0105】

ポリオキシアルキレン単位を含むノニオン性界面活性剤は、イソシアネート基と反応する活性水素基を有し、オキシアルキレン単位として特にオキシエチレン単位を有するものであり、該ノニオン界面活性剤としては、例えば、例えばメトキシポリメチレンエーテルグリコール、メトキシポリエチレンエーテルグリコール、エトキシポリエチレンエーテルグリコール、エトキシポリブチレンエーテルグリコール、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウリルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルエーテルなどの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モノオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンモノアルキルアリールエーテル；ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノ高級脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらは1種又は2種以上併用して用いることができる。

【0106】

上記水分散性ポリイソシアネートには、必要に応じてシランカップリング剤やジアルカノールアミンと反応させたものであってもよい。該シランカップリング剤としては、例えばN-()-(アミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-()-(アミノエチル)- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。該ジアルカノールアミンとしては、例えばジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアニン等が挙げられる。

【0107】

2液型水性塗料組成物

本発明の2液型水性塗料組成物は、上記ベース塗料(I)及び架橋剤(II)からなり、これらはベース塗料(I)中に含まれる水酸基1モルに対して架橋剤(II)中に含まれるイソシアネート基が0.2~3.0モル、好ましくは0.5~2.5モルとなるように使用直前に混合して使用に供する。

【0108】

本発明の2液型水性塗料組成物は、必要に応じて、さらに、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料、有機溶媒、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料分散剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の塗料用添加剤等を含有することができる。

【0109】

このうち着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等が挙げられる。これらの着色顔料は、それぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0110】

前記体質顔料としては、例えば、タルク、クレー、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。

【0111】

10

20

30

40

50

本発明の2液型水性塗料組成物が、顔料を含有する場合、該顔料の配合量は顔料の種類や塗料用途に応じて適宜調整することができる。

【0112】

塗膜形成方法

本発明の2液型水性塗料組成物は、種々の被塗物に塗装することにより、優れた外観の塗膜を形成することができる。

【0113】

被塗物

本発明の2液型水性塗料組成物を適用する被塗物は特に制限されるものではないが、被塗物の材質としては、例えば、石膏ボード、コンクリート壁、モルタル壁、スレート板、PC板、ALC板、セメント珪酸カルシウム板、木材、石材、プラスチック成形物、金属加工材等の基材の表面、これら基材上に設けられたアクリル樹脂系、アクリルウレタン樹脂系、ポリウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコンアクリル樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、エポキシ樹脂系等の塗膜面、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、紙、布等の材質からなる壁紙面等を挙げることができる。

【0114】

塗膜形成方法

本発明の2液型水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法は、種々の塗装手段を用いて行うことができる。例えば、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、リシンガン、万能ガン、ハケ、ロールコーターなど基材の用途等に応じて適宜選択することができる。形成塗膜の乾燥は、常温乾燥の条件で行うことができるが、必要に応じて加熱乾燥、強制乾燥を行うこともできる。

【実施例】

【0115】

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を一層具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されない。各例において、「部」及び「%」は、特記しない限り、質量基準による。

【0116】

マクロモノマー(m-1)の製造

製造例1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル16部及び2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(以下、「MSD」と略称することがある)3.5部を仕込み、気相に窒素ガスを通気し、攪拌しながら160に昇温した。160に達したら、n-ブチルメタクリレート30部、2-エチルヘキシルメタクリレート40部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30部及びジ-tert-アミルパーオキサイド7部からなる混合液を3時間かけて滴下し、同温度で2時間攪拌した。次いで、30まで冷却し、エチレングリコールモノブチルエーテルで希釈して固形分65%のマクロモノマー溶液(m-1-1)を得た。得られたマクロモノマーの水酸基価は125mg KOH/g、数平均分子量は2,300であった。また、プロトンNMRでの解析によるとMSD由来のエチレン性不飽和基のうち97%以上がポリマー鎖末端に存在し、2%は消失していた。

なお、上記プロトンNMRでの解析は、溶媒として重クロロホルムを使用し、重合反応前後の、MSDの不飽和基のプロトンに基づくピーク(4.8ppm、5.1ppm)、マクロモノマー鎖末端のエチレン性不飽和基のプロトンに基づくピーク(5.0ppm、5.2ppm)及びMSDに由来する芳香族プロトン(7.2ppm)のピークを測定した後、上記MSDに由来する芳香族プロトン(7.2ppm)は重合反応前後で変化しないと仮定し、これを基準として、各不飽和基(未反応、マクロモノマー鎖末端、消失)を定量化することによって行った。

【0117】

製造例2~17

下記表 1 に示す配合とする以外は、製造例 1 と同様にして合成し、固形分 65% のマクロモノマー溶液 (m-1-2) ~ (m-1-17) を得た。

【0118】

表 1 に、マクロモノマー溶液 (m-1-1) ~ (m-1-17) の原料組成 (部)、モノマー成分 (k) 中の炭素数 3 ~ 24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a) の割合、水酸基価 (mg KOH/g) 及び数平均分子量を示す。

【0119】

【表 1】

表 1

製造例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
マクロモノマー溶液名		m-1-1	m-1-2	m-1-3	m-1-4	m-1-5	m-1-6	m-1-7	m-1-8	m-1-9	
エチレングリコールモノブチルエーテル		16	16	16	16	16	16	16	16	16	
2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	7	1.6	1.2	
モノマー成分 (k)	炭素数 3~24 のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー (a)	n-ブチルメタクリレート	30								
		2-エチルヘキシルメタクリレート	40	80	75		20	10	50	75	75
		「アクリエステル SL」(注 1)				40					
		ステアリルメタクリレート							25		
	水酸基含有重合性不飽和モノマー	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	30	20	25	40	40	40	25	25	25
	メチルメタクリレート				20	40	50				
ジ-tert-アミルパーオキサイド		7	7	7				7	7	7	
アゾビスイソブチロニトリル					7	7	7				
反応温度 [°C]		160	160	160	120	120	120	160	160	160	
モノマー成分 (k) 中の重合性不飽和モノマー (a) の割合 [質量%]		70	80	75	40	20	10	75	75	75	
水酸基価 [mgKOH/g]		125	83	104	167	167	167	101	106	107	
数平均分子量		2,300	2,200	2,200	2,100	2,400	2,400	1,200	4,000	7,000	

10

20

30

【0120】

【表 2】

表1 (続き)

製造例		10	11	12	13	14	15	16	17
マクロモノマー溶液名		m-1-10	m-1-11	m-1-12	m-1-13	m-1-14	m-1-15	m-1-16	m-1-17
エチレングリコールモノブチルエーテル		16	16	16	16	16	16	16	16
2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン		1.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	8	0.7
モノマー成分 (k)	炭素数3~24のアルキル基を有する重合性不飽和モノマー(a)	n-ブチルメタクリレート		50	43		13		
		2-エチルヘキシルメタクリレート	75	50	50	45	75		75
	水酸基含有重合性不飽和モノマー	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	25		7	20	12		25
		2-ヒドロキシプロピルメタクリレート				35			
	メチルメタクリレート						100		
ジ-tert-アミルパーオキシド		7	7	7	7	7		7	7
アゾビスイソブチロニトリル							7		
反応温度 [°C]		160	160	160	160	160	120	160	160
モノマー成分(k)中の重合性不飽和モノマー(a)の割合 [質量%]		75	100	93	45	88	0	75	75
水酸基価 [mgKOH/g]		107	0	29	215	50	0	100	107
数平均分子量		9,000	2,300	2,300	2,300	2,300	2,300	800	11,000

10

20

30

40

50

(注1) 「アクリエステル S L」：商品名、三菱レイヨン社製、ドデシルメタクリレートとトリデシルメタクリレートの混合物。

【0121】

共重合体の製造

製造例 18

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素ガス導入管及び2つの滴下装置を備えた反応容器に、製造例1で得たマクロモノマー溶液(m-1-1)15.4部(固形分10部)、エチレングリコールモノブチルエーテル20部及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート30部を仕込み、液中に窒素ガスを吹き込みながら85に昇温した。次いで、同温度に保持した反応容器内に、N,N-ジメチルアクリルアミド31.5部、N-イソプロピルアクリルアミド31.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート27部、エチレングリコールモノブチルエーテル10部及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート40部からなる混合液と、「パーブチル O」(商品名、日本油脂社製、重合開始剤、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート)0.15部及びエチレングリコールモノブチルエーテル20部からなる混合液とをそれぞれ4時間かけて、同時に反応容器内に滴下し、滴下終了後、同温度で2時間攪拌して熟成を行なった。次いで、同温度に保持した反応容器内に、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3部及びエチレングリコールモノブチルエーテル15部からなる混合液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度で1時間攪拌して熟成を行なった。次いで、エチレングリコールモノブチルエーテルを添加しながら、30まで冷却し、固形分35%の共重合体溶液を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は31万であった。得られた共重合体溶液に脱イオン水215部を添加し、固形分20%の共重合体溶液(RC-1)を得た。

【0122】

製造例 19 ~ 48

下記表 2 に示す配合とする以外は、製造例 1 と同様にして合成し、固形分 20% の共重合体溶液 (RC-2) ~ (RC-31) を得た。

【0123】

下記表 2 に、共重合体溶液 (RC-1) ~ (RC-31) の原料組成 (部) 及び重量平均分子量を示す。

【0124】

【表 3】

表2

			製造例										
			18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
共重合体溶液名			RC-1	RC-2	RC-3	RC-4	RC-5	RC-6	RC-7	RC-8	RC-9	RC-10	
モノマー成分 (m)	マクロモノマー (m-1) 溶液	種類	m-1-1	m-1-2	m-1-3	m-1-4	m-1-5	m-1-6	m-1-7	m-1-8	m-1-9	m-1-10	
		量	15.4	15.4	15.4	15.4	7.7	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	
	アニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m-2)	N-置換 (メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド	31.5	31.5	31.5	31.5	33	31.5	18	27	45	63
			N-イソプロピルアクリルアミド	31.5	31.5	31.5	31.5	33	31.5	45	36	18	
	その他の重合性不飽和モノマー (m-3)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	27	27	27	27	29	27	27	27	27	27	27
「ハープチル O」			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
マクロモノマー (m-1) の割合 [質量%]			10	10	10	10	5	10	10	10	10	10	
アニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m-2) の割合 [質量%]			63	63	63	63	67	63	63	63	63	63	
その他の重合性不飽和モノマー (m-3) の割合 [質量%]			27	27	27	27	29	27	27	27	27	27	
重量平均分子量 [$\times 10^4$]			31	31	31	31	31	31	25	32	34	36	

10

20

【0125】

30

【表4】

表2 (続き)

			製造例											
			28	29	30	31	32	33	34	35	36	37		
共重合体溶液名			RC-11	RC-12	RC-13	RC-14	RC-15	RC-16	RC-17	RC-18	RC-19	RC-20		
モノマー成分(m)	マクロモマー(m-1)溶液	種類	m-1-11	m-1-12	m-1-13	m-1-3	m-1-3	m-1-2	m-1-2	m-1-2	m-1-2	m-1-14		
		量	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	27.7	
	ノオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)	N-置換(メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド	31.5	27	27			36	63	31.5	58.5	28.7	
			N-イソプロピルアクリルアミド	31.5	27	27			31.5				28.7	
		ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー	「NK-エステル AM-90G」(注2)				63							
			N-ヒニル-2-ピロリドン					63						
	その他の重合性不飽和モノマー(m-3)	メチルメタクリレート										2.7		
		イソブチルメタクリレート										1.8		
		2-ヒドロキシエチルアクリレート		27	36	36	27	27	18		27	27	24.6	
		アクリル酸							4.5	27	31.5			
「ハーブチル O」			0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
マクロモマー(m-1)の割合 [質量%]			10	10	10	10	10	10	10	10	10	18		
ノオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)の割合 [質量%]			63	54	54	63	63	68	63	32	59	57		
その他の重合性不飽和モノマー(m-3)の割合 [質量%]			27	36	36	27	27	23	27	59	32	25		
重量平均分子量 [$\times 10^4$]			31	31	31	31	31	31	31	31	31	23		

10

20

【0126】

30

【表 5】

表2 (続き)

			製造例									
			38	39	40	41	42	43	44	45	46	
共重合体溶液名			RC-21	RC-22	RC-23	RC-24	RC-25	RC-26	RC-27	RC-28	RC-29	
モノマー成分 (m)	マクロモノマー (m-1) 溶液	種類	m-1-3	m-1-3	m-1-3	m-1-3	m-1-3	m-1-15		m-1-16	m-1-17	
		量	38.5	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4		15.4	15.4	
	ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m-2)	N-置換 (メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド	26	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	35	31.5	31.5
			N-イソプロピルアクリルアミド	26	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	35	31.5	31.5
			2-ヒドロキシエチルアクリレート	23	27	27	27	27	27	30	27	27
「ハーフチル O」			0.15	2.00	0.50	0.12	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	
マクロモノマー(m-1)の割合 [質量%]			25	10	10	10	10	10	0	10	10	
ノニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)の割合 [質量%]			53	63	63	63	63	63	70	63	63	
その他の重合性不飽和モノマー (m-3)の割合 [質量%]			23	27	27	27	27	27	30	27	27	
重量平均分子量 [$\times 10^4$]			20	8	12	38	42	31	31	28	37	

10

20

【 0 1 2 7 】

【表 6】

表2 (続き)

			製造例		
			47	48	
共重合体溶液名			RC-30	RC-31	
モノマー成分 (m)	マクロモノマー (m-1) 溶液	種類	m-1-2		
		量	15.4		
	アニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー (m-2)	N-置換 (メタ)アクリルアミド	N,N-ジメチルアクリルアミド		
			N-イソプロピルアクリルアミド		
			「PLEX 6954-0」 (注3)		50
	その他の重合性不飽和モノマー (m-3)		メチルメタクリレート		30
			エチルアクリレート	18	10
			2-ヒドロキシエチルアクリレート	27	
			アクリル酸	45	
			メタクリル酸		20
「ハープシル O」			0.15	0.15	
マクロモノマー(m-1)の割合 [質量%]			10	0	
アニオン性の親水基を有する重合性不飽和モノマー(m-2)の割合 [質量%]			0	30	
その他の重合性不飽和モノマー(m-3)の割合 [質量%]			90	70	
重量平均分子量 [$\times 10^4$]			31	31	

10

20

30

40

50

【0128】

(注2) 「NK - エステル AM - 90G」: 商品名、新中村化学工業社製、ポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー、前記一般式(1)におけるR¹が水素原子、R²がメチル基、R³がエチレン基、mが9であり、分子量が454。

(注3) 「PLEX 6954-0」: 商品名、Degussa社製、アルキル基及びポリオキシアルキレン鎖を有する重合性不飽和モノマー(前記一般式(1)におけるR¹がメチル基、R²が炭素数16~18のアルキル基、R³がエチレン基、mが25、分子量が約1422)60%、メタクリル酸20%、脱イオン水20%からなる混合物。

【0129】

アクリル樹脂エマルジョンの製造

製造例 49

製造例 1

攪拌機、温度計、還流管、窒素導入管を備えた容量2リットルの4つ口フラスコに脱イオン水309部、Newcol 707SF(商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性乳化剤、有効成分30%)1.1部を加え窒素置換後攪拌しながら85に保った。この中に下記組成をエマルジョン化してなるプレエマルジョンのうち

2 1 部及び過硫酸アンモニウム 0 . 3 2 部を添加し、添加 2 0 分後から残りのプレエマルジョンを 4 時間かけて滴下した。

脱イオン水	3 2 5 部
Newcol 707 SF	4 3 . 3 部
メチルメタクリレート	3 9 部
スチレン	7 8 部
n - ブチルメタクリレート	2 4 7 部
2 - エチルヘキシルメタクリレート	2 4 7 部
2 - ヒドロキシエチルメタクリレート	3 2 . 5 部
アクリル酸	6 . 5 部
過硫酸アンモニウム	1 . 3 部

10

滴下終了時から 2 時間 8 5 に保持した後、4 0 に降温した。アンモニア水で pH 8 . 5 に調整し固形分 5 0 %、水酸基価が 2 2 m g K O H / g の水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン (B - 1) を得た。

【 0 1 3 0 】

製造例 5 0 ~ 5 2

モノマー乳化物のモノマー組成を表 3 に記載のとおりに変更する以外は上記製造例 4 9 と同様にして、アクリル樹脂エマルジョン (B - 2) ~ (B - 4) を得た。

【 0 1 3 1 】

【 表 7 】

20

表 3

		製造例			
		49	50	51	52
水酸基含有アクリル樹脂エマルジョン名		B-1	B-2	B-3	B-4
組成	メチルメタクリレート	39	49.5	43.5	65
	スチレン	78	77	74	130
	n-ブチルメタクリレート	247	216	198	208
	2-エチルヘキシルメタクリレート	247	216	198	208
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	32.5	85	130	32.5
	アクリル酸	6.5	6.5	6.5	6.5
	過硫酸アンモニウム	1.3	1.3	1.3	1.3
水酸基価[mgKOH/g]		22	44	88	22

30

【 0 1 3 2 】

顔料分散液の製造

製造例 5 3

攪拌混合容器内に下記組成を配合し、均一に混合して、顔料分散液を得た。

上水	9 6 0 部
エタノール	2 8 8 部
ノブコサント K (サンノブコ社製、顔料分散剤)	4 8 部
SNデフォーマー A 6 3 (サンノブコ社製、消泡剤)	3 2 部
チタン白	3 5 2 0 部。

40

【 0 1 3 3 】

架橋剤の製造

製造例 5 4

攪拌機、温度計、還流管、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、数平均分子量 5 5 0 のメトキシポリエチレンエーテルグリコール 4 1 部と「タケネート D 1 7 0 H N」(商品名、武田薬品工業社製、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体) 5 0 4 部を入れ、窒素置換後 7 0 で 6 時間反応させて水分散可能なポリイソシアネートを得た。イ

50

ソシアネート含量は 22.9%であった。

【0134】

水性塗料組成物の製造

実施例 1

攪拌混合容器に製造例 53 で得た顔料分散液 280 部、水酸基含有アクリル樹脂エマルション (B-1) 475 部 (固形分 237.5 部) を入れ、均一に混合し、さらに製造例 18 で得た共重合体溶液 (RC-1) 7.5 部 (固形分 1.5 部)、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート 28 部、SNデフォーマー A63 を 4.9 部、25%アンモニア水 0.7 部、スラオフ S (商品名、三井武田ケミカル社製、防腐剤) 0.7 部、上水 175 部を加えて調整し、ベース塗料を得た。次いで得られたベース塗料に製造例 54 で得られた架橋剤を配合し、各水性塗料組成物を得た。

10

【0135】

実施例 2 ~ 29 及び比較例 1 ~ 8

実施例 1 において、配合組成を下記表 4 に示す通りとする以外は、実施例 1 と同様にして、水性塗料組成物 (X-2) ~ (X-37) を得た。

【0136】

【表 8】

表4

水性塗料組成物		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10
顔料分散液		280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
樹脂エマルジョン成分(B)	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-1)	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475
	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-2)										
	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-3)										
	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-4)										
ス塗料	2, 2, 4トリメチル1, 3ヘンタジオールモノアチレート	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	SNデフォーマーA63	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	25%アンモニア水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	スラオ7S	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	上水	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
共重合体溶液	種類	RC-1	RC-2	RC-3	RC-4	RC-5	RC-6	RC-7	RC-8	RC-9	RC-10
	量	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
架橋剤		28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
評価試験	タレ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	肌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

【 0 1 3 7 】

【表 9】
表4つづき

水性塗料組成物		実施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
		X-11	X-12	X-13	X-14	X-15	X-16	X-17	X-18	X-19	X-20
顔料分散液		280	280	280	280	280	280	280	280	280	280
樹脂エマルション成分(B)	水酸基含有アクリル樹脂 Iマルション (B-1)	475	475	475	475	475	475	475	475	475	475
	水酸基含有アクリル樹脂 Iマルション (B-2)										
	水酸基含有アクリル樹脂 Iマルション (B-3)										
	水酸基含有アクリル樹脂 Iマルション (B-4)										
ス塗料	2, 2, 4トリメチル1, 3ヘンタジ ^o オールモノイソシアレート	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	SNデフォーマーA63	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	25%アンモニア水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	スラオ7S	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	上水	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175
共重合体溶液	種類	RC-11	RC-12	RC-13	RC-14	RC-15	RC-16	RC-17	RC-18	RC-19	RC-20
	量	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
架橋剤		28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
評価試験	タレ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	肌	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	耐水性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

10

20

30

【 0 1 3 8 】

【表10】

表4つづき

水性塗料組成物		実施例								
		21	22	23	24	25	26	27	28	29
		X-21	X-22	X-23	X-24	X-25	X-26	X-27	X-28	X-29
顔料分散液		280	280	280	280	280	280	280	280	280
ス 塗 料	樹脂エ マル シ ョ ン 成 分 (B)	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-1)	475	475	475	475	475			475
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-2)						475		
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-3)							475	
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-4)								475
		2, 2, 4トリメチル1, 3ヘキサンジオールモノイソシアレート	28	28	28	28	28	28	28	28
		SN77フォーマー-A63	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
		25%アンモニア水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		スラオFS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		上水	175	175	175	175	175	175	175	175
		共重 合体 溶液	種類	RC- 21	RC- 22	RC- 23	RC- 24	RC- 25	RC-3	RC-3
量	7.5		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	12.5
架橋剤		28	28	28	28	28	56	112	28	28
評価試 験	タレ性	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	◎
	肌	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

【0139】

10

20

30

40

【表 1 1】

表4つづき

水性塗料組成物		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		X-30	X-31	X-32	X-33	X-34	X-35	X-36	X-37
顔料分散液		280	280	280	280	280	280	280	280
ス 塗 料	樹脂エ マル シ ョ ン 成 分 (B)	水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-1)	475	475	475	475	475	475	475
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-2)							
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-3)							
		水酸基含有アクリル樹脂 エマルジョン (B-4)							
		2, 2, 4トリメチル1, 3ヘキサンジオールモノイソシアレート	28	28	28	28	28	28	28
		SNデフォーマー-A63	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
		25%アンモニア水	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		スラオFS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		上水	175	175	175	175	175	175	175
		共重 合 体 溶 液	種類	RC- 26	RC- 27	RC- 28	RC- 29	RC- 30	RC- 31
	量	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	6	0
架橋剤		28	28	28	28	28	28	28	28
評価試 験	タレ性	×	×	×	×	×	△	×	×
	肌	×	×	△	△	△	×	○	△
	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0140】

(注4)「ACRY SOL RM-825」：商品名、ロームアンドハース社製、ウレタン会合型粘性調整剤、固形分25%。

【0141】

試験塗板の作製

上記実施例1～29及び比較例1～8で得られた各水性塗料組成物における各ベース塗料100部に対して「ユニラント88青」(商品名、横浜化成社製、カラーペースト)を0.5部添加し均一となるように攪拌した後、架橋剤を加えて水性塗料とし、脱脂した300×450×0.8のブリキ板上にJISS9024に規定された中毛のローラーブラシにて、115～125g/m²の塗布量で塗装後、素早く該塗板を垂直に立てた。そのまま室温にて16～24時間乾燥後、試験板とした。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

評価試験

上記で得られた各試験板について、仕上がり性の評価（肌、タレ性）を行い、下記方法にて耐水性試験用の試験板を作成し、耐水性の評価を行った。

（＊）仕上がり性（タレ性）

：全くたれは認められない、

○：わずかにたれは認められるが、5 m 離れた所からは認められない、

：はっきりしたたれが認められ、5 m 離れた所からでも認められる、

×：全面的にたれて塗板上部と下部の膜厚差が極めて大きい。

（＊）仕上がり性（肌）：各試験板について、下記基準にて目視評価を行った。

：肌、光沢とも良好、

○：ローラー目がやや認められるが光沢は良好、

：ローラー目は認められないが光沢が低い、

：ローラー目が認められ、光沢が低い、

×：たれがひどく評価できない。

（＊）耐水性試験

70 × 150 × 0.8 mm 鋼板両面に「エスコ」（関西ペイント株式会社製、エポキシ・アミン系防錆下塗塗料）を塗装し24時間放置したものを被塗板とし、この片面に上記調色後の塗装用の各水性塗料をエアスプレーにて120 g / m²の塗付量で塗装した。温度20℃及び相対湿度75%の条件下2時間乾燥後、さらに同塗料をエアスプレーにて120 g / m²の塗付量で塗り重ね、温度20℃及び相対湿度75%の条件下で2時間乾燥させた後、20℃の上水中に試験板を半没し、1時間後に試験板を引き上げて塗面を目視で評価した。

：全く変化なし、

○：極わずかに微小なフクレが認められる、

：フクレがかなり認められる、

×：全面的にフクレあり。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 0 5 D 7/24 3 0 1 F

Fターム(参考) 4D075 CA38 DB01 DB12 DB14 DB18 DB20 DB21 DB31 DB37 DB39
DB40 DB43 DB47 DB50 DB54 DC01 DC05 DC08 DC11 EA06
EA13 EA27 EB22 EB38 EB45 EB52 EC35
4J026 AA76 BA25 BA27 BA30 BA32 BA39 BB03 BB04 DA02 DA08
DA15 DB02 DB09 DB15 DB23 DB24 DB32 GA01 GA09
4J038 CG131 CG141 CH031 CH041 CH141 CJ251 DG191 DG261 DG321 GA03
GA11 KA03 MA08 MA10 NA25 NA27 PB05 PB07