

(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2004-115678

(P2004-115678A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO9D 151/00	CO9D 151/00	4J026
CO8F 291/10	CO8F 291/10	4J038
CO9D 5/02	CO9D 5/02	
CO9D 133/14	CO9D 133/14	
CO9D 157/10	CO9D 157/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2002-281931 (P2002-281931)	(71) 出願人	000180287 エスケー化研株式会社 大阪府茨木市南清水町4番5号
(22) 出願日	平成14年9月26日 (2002.9.26)	(72) 発明者	松浦 耕司 大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エ スケー化研株式会社研究所内
		Fターム(参考)	4J026 AA12 AA13 AA16 AA17 AA23 AA31 AA33 AA44 AA45 AA50 AA57 AA60 AA68 AA69 AA76 AC24 BA02 BA03 BA05 BA09 BA15 BA16 BA25 BA27 BA29 BA30 BA31 BA32 BA34 BA39 BA43 BA46 BA47 BA50 BB03 DB02 DB03 DB07 FA04 GA09
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性下塗材組成物

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性に優れ、基材、既存塗膜及び上塗材に対する密着性に優れた水性下塗材組成物を提供する。

【解決手段】(1) エポキシ基を含有する合成樹脂エマルジョンと、(2) コア層にエポキシ基を含有し、シェル層にエポキシ基と反応可能な官能基を含有するコアシェル型合成樹脂エマルジョンを主成分とし、 $0 < \left[ \frac{(2) \text{ コア成分に含まれるエポキシ基 mol\%}}{(1) \text{ 成分に含まれるエポキシ基 mol\%}} \right] < 1$ 、かつ、 $0 < \left[ \frac{(2) \text{ シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の mol 数}}{(1) \text{ 成分及び (2) コア成分に含まれるエポキシ基の mol 数}} \right] < 1$ であることを特徴とする。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(1) エポキシ基を含有する合成樹脂エマルジョンと、  
(2) コア層にエポキシ基を含有し、シェル層にエポキシ基と反応可能な官能基を含有するコアシェル型合成樹脂エマルジョンを主成分とし、  
 $0 < \{ (2) \text{ コア成分に含まれるエポキシ基 mol\%} \} / \{ (1) \text{ 成分に含まれるエポキシ基 mol\%} \} < 1$ 、かつ、  
 $0 < \{ (2) \text{ シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の mol 数} \} / \{ (1) \text{ 成分及び (2) コア成分に含まれるエポキシ基の mol 数} \} < 1$ であることを特徴とする水性下塗材組成物

10

**【請求項 2】**

(1) 成分を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体が 2.5 ~ 30 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性下塗材組成物

**【請求項 3】**

(2) 成分のコア層を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体が 0.2 ~ 20 重量%であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水性下塗材組成物

**【請求項 4】**

(2) 成分のシェル層を構成する単量体成分のうち、エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体が 0.5 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の水性下塗材組成物

20

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、水性下塗材組成物に関するものである。

**【0002】****【従来技術】**

建築物や土木構造物において、表面の美装と保護の目的で、各種の上塗材を塗装する方法が行われている。これら塗装仕上げにおいて、上塗材塗装の前に、下地表面の均質化、アルカリ成分等のシール、基材への水分や炭酸ガス等の浸入防止（中性化防止）、さらに、基材や既存塗膜と上塗材との密着性の向上、等々の目的で、一般に、シーラー、プライマー、サーフェーサーなどと呼ばれている下塗材が塗装されている。この下塗材としては、溶剤形・水性の各種下塗材が提供されており、下地と上塗材両面への適用性を判断し、多数ある下塗材の中から、最適なものが適宜選択され使用されている。

30

**【0003】**

一方、近年、施工される下地として使用される基材や既存塗膜の種類が多岐にわたり、また、表面状態も多様化してきている。上塗材の方も、色調・艶・模様といった意匠性、および、物理的・化学的な機能性の追求がなされ、被塗面と同様にその種類が多様化している。これに伴い、下塗材の選定が煩雑化しており、不適切な下塗材の使用によって塗膜欠陥が生ずるおそれも高まっている。従って、下塗材の性能として、新築時、改修・改装時いずれにおいても、基材や既存塗膜の種類、及び上塗材の種類、表面状態によらず、幅広い適用性を有するものが求められている。

40

**【0004】**

このような各種問題点を解決できる下塗材としては、塩化ビニル樹脂系、塩素化ポリオレフィン系等の塩素系の下塗材が挙げられる。このような塩素系下塗材は、幅広い基材、既存塗膜に対し優れた密着性を有することから広く用いられている。

**【0005】**

しかしながら、近年、環境保護等を背景に、塩素系の下塗材の使用は制限されつつあり、さらに、環境衛生性や作業安全性の問題により、溶剤系から水性系への転換がすすんでいる。したがって、最近では、優れた密着性を有する非塩素系の水性下塗材が切望されている。

50

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

このような水性下塗材としては、例えば、エポキシ系の水性下塗材が挙げられる。エポキシ系の水性下塗材としては、例えば、

エポキシ基含有重合性単量体とカルボキシル基含有重合性単量体を含む水性樹脂が記載されている（特許文献1参照。）。

また、コア層にエポキシ基、シェル層にカルボキシル基を含有するコアシェル型エマルジョンが記載されている（特許文献2参照。）。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開昭62-260870号公報（特許請求の範囲）

## 【特許文献2】

特開平5-105799号公報（特許請求の範囲）

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

特許文献1は、エポキシ基とカルボキシル基の架橋反応を利用し、優れた密着性を得るものである。しかしながら、両単量体をただ単に混合し、重合しただけでは、エポキシ基とカルボキシル基の反応性が高いため、貯蔵中に粘度が上昇してしまう問題があり、さらに、密着性が低下するなどの問題も生じていた。

## 【0009】

貯蔵安定性および密着性を確保するため、特許文献2では、コア層にエポキシ基、シェル層にカルボキシル基を含有するコアシェル型エマルジョンが提案されている。しかし、貯蔵安定性を確保するためには、コア層のエポキシ基量を少なくし、カルボキシル基との反応を制御しなければならない。しかし、エポキシ基量を少なくすれば、カルボキシル基との反応が十分ではなく、密着性に劣るという問題があり、貯蔵安定性と密着性を兼ね備えた優れた水性下塗材が、望まれている。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

これらの課題を解決するため、本発明者は鋭意検討を行い、その結果、エポキシ基を含む特定合成樹脂エマルジョンと、エポキシ基を含むコア層と、エポキシ基と反応可能な官能基を含むシェル層とからなる特定コアシェル型合成樹脂エマルジョンを特定比率で混合することにより、貯蔵安定性に優れ、基材、既存塗膜及び上塗材に対する密着性に優れた水性下塗材組成物を見出し、本発明の完成に至った。

## 【0011】

即ち、本発明は、

1. (1) エポキシ基を含有する合成樹脂エマルジョンと、  
(2) コア層にエポキシ基を含有し、シェル層にエポキシ基と反応可能な官能基を含有するコアシェル型合成樹脂エマルジョンを主成分とし、

$0 < \{ (2) \text{ コア成分に含まれるエポキシ基 } m o l \% \} / \{ (1) \text{ 成分に含まれるエポキシ基 } m o l \% \} < 1$ 、かつ、

$0 < \{ (2) \text{ シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の } m o l \text{ 数} \} / \{ (1) \text{ 成分及び } (2) \text{ コア成分に含まれるエポキシ基の } m o l \text{ 数} \} < 1$ であることを特徴とする水性下塗材組成物

2. (1) 成分を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体が2.5～30重量%であることを特徴とする1.に記載の水性下塗材組成物

3. (2) 成分のコア層を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体が0.2～20重量%であることを特徴とする1.または2.に記載の水性下塗材組成物

4. (2) 成分のシェル層を構成する単量体成分のうち、エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体が0.5～5重量%であることを特徴とする1.から3.のいずれかに記載の水性下塗材組成物

10

20

30

40

50

である。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をその実施の形態とともに詳細に説明する。

【0013】

本発明は、(1)エポキシ基を含有する合成樹脂エマルション(以下、「(1)成分」ともいう。)と、(2)コア層(以下、「(2)コア成分」ともいう。)にエポキシ基を含有し、シェル層(以下、「(2)シェル成分」ともいう。)にエポキシ基と反応可能な官能基を含有するコアシェル型合成樹脂エマルション(以下、「(2)成分」ともいう。)を主成分とし、 $0 < \{ (2) \text{コア成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} / \{ (1) \text{成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} < 1$ 、かつ、 $0 < \{ (2) \text{シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の} \text{mol} \text{数} \} / \{ (1) \text{成分及び} (2) \text{コア成分に含まれるエポキシ基の} \text{mol} \text{数} \} < 1$ であることを特徴とする水性下塗材組成物である。

10

【0014】

本発明は、貯蔵中においては、(1)成分、(2)成分がともにエマルション型(水分散型)であるため、水可溶型樹脂等と比べ、エポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基の接触が抑えられ、両成分の官能基の反応が抑制できることにより、貯蔵安定性に優れた水性下塗材組成物を得ることができる。

【0015】

また、造膜し始めると両成分の官能基が接触しやすくなり、(1)成分に含まれるエポキシ基と(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の架橋による凝集力、(2)コア成分に含まれるエポキシ基と(2)シェル成分のエポキシ基と反応可能な官能基の架橋による凝集力、さらにエポキシ基等の極性により、優れた初期密着性及び優れた貯蔵後の密着性を発揮することができる。

20

【0016】

本発明では、バインダー成分として、(1)成分と(2)成分を主成分とするものであり、(2)成分に含まれるエポキシ基よりも(1)成分に含まれるエポキシ基の方が多いたことが必須であり、具体的には、 $0 < \{ (2) \text{コア成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} / \{ (1) \text{成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} < 1$ 、さらに好ましくは $0.01 < \{ (2) \text{コア成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} / \{ (1) \text{成分に含まれるエポキシ基} \text{mol} \% \} < 0.8$ である。

30

【0017】

このような比率であることにより、貯蔵安定性、初期密着性及び貯蔵後の密着性に優れた水性下塗材を得ることができる。

【0018】

比率が0である場合、即ち、(2)成分にエポキシ基が含まれない場合は、(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基との架橋による凝集力が期待できなくなるため、密着性に劣る傾向となる。

比率が1以上である場合、即ち、(2)コア成分に含まれるエポキシ基が(1)成分に含まれるエポキシ基より多い場合は、(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基と反応しやすくなり、(1)成分に含まれるエポキシ基と反応し難くなり、密着性に劣る傾向となる。

40

【0019】

なお、(1)成分に含まれるエポキシ基mol%とは、 $\{ \{ (1) \text{成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基の} \text{mol} \text{数} - (1) \text{成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基と反応可能な官能基の} \text{mol} \text{数} \} / (1) \text{成分を構成する全単量体成分の} \text{mol} \text{数} \} \times 100$ のことである。

また、(2)コア成分に含まれるエポキシ基mol%とは、

$\{ \{ (2) \text{コア成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基の} \text{mol} \text{数} - (2) \text{成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基と反応可能な官能基の} \text{mol} \text{数} \} / (2) \text{コア成分を構成する全単量体成分の} \text{mol} \text{数} \} \times 100$

50

コア成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基と反応可能な官能基のmol数  
 ) / (2)成分を構成する全単量体成分のmol数) × 100のことである。

【0020】

また、(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基量よりも、(1)成分  
 及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基量の方が多いたことが必須であり、具体的には、  
 $0 < [(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基のmol数] / [(1)$   
 $(1)成分及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基のmol数] < 1$ 、さらに好ましくは、  
 $0.01 \leq [(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基のmol数] /$   
 $[(1)成分及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基のmol数] \leq 0.8$ である。

【0021】

このような比率であることにより、エポキシ基と反応可能な官能基とエポキシ基との架橋  
 に加え、残存するエポキシ基の極性により、下地及び上塗材があらゆる形態である場合  
 においても、優れた密着性を有する塗膜を形成することができる。

10

【0022】

比率が0である場合、即ち、(2)シェル成分にエポキシ基と反応可能な官能基がない場  
 合は、(1)成分に含まれるエポキシ基、及び、(2)コア成分に含まれるエポキシ基と  
 の架橋による凝集力が期待できなくなるため、密着性に劣る傾向となる。

比率が1以上である場合、即ち、(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官  
 能基が(1)成分及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基よりも多い場合は、(1)成  
 分に含まれるエポキシ基、及び、(2)コア成分に含まれるエポキシ基と反応しやすくな  
 り、密着性、貯蔵安定性に劣る傾向となる。

20

【0023】

なお、(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基のmol数とは、  
 (2)シェル成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基と反応可能な官能基の  
 mol数 - (2)シェル成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基のmol数  
 、  
 のことである。

また、(1)成分及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基のmol数とは、(1)成分  
 及び(2)コア成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基のmol数 - (1)  
 成分及び(2)コア成分を構成する全単量体成分中に存在するエポキシ基と反応可能な官  
 能基のmol数、

30

のことである。

【0024】

[(1)成分]

(1)成分は、エポキシ基を含有していれば特に限定されず、用いることができる。エポ  
 キシ基を導入する方法としては、エポキシ基含有単量体を重合あるいはその他の単量体と  
 共重合する方法、合成樹脂エマルジョンに何らかの処理を施しエポキシ基を導入する方  
 法等が挙げられる。

【0025】

本発明では、(1)成分を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体が、2.5  
 ~ 30重量% (好ましくは、5 ~ 25重量%)であることが好ましい。エポキシ基含有単  
 量体がこのような範囲内であることにより、あらゆる基材、既存塗膜等の下地及び上塗材  
 に対し、密着性に優れた塗膜を形成することができる。

40

【0026】

エポキシ基含有単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジ  
 ルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,4-エポキ  
 シビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、  
 -カプロラクトン変性グリシジ  
 ル(メタ)アクリレート、  
 -メチルグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられ、こ  
 れらのうち、1種または2種以上を複合して用いてもよい。

【0027】

50

(1) 成分では、貯蔵安定性を確保するため、単量体成分として、エポキシ基と反応可能な単量体を含有しないか、含有しても極めて少ないことが望ましい。

【0028】

エポキシ基と反応可能な単量体は、(1)成分の全単量体に対して、0~1.0重量% (好ましくは0~0.5重量%、さらに好ましくは0~0.1重量%、最も好ましくは0重量%)であることが好ましい。0~1.0重量%であることにより、重合中及び貯蔵中にエポキシ基の失活を抑制し、貯蔵安定性及び初期密着性に優れた下塗材を得ることができるとともに、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。エポキシ基と反応可能な単量体が1.0重量%より多いと、重合中及び貯蔵中にエポキシ基と反応しやすくなり、密着性、貯蔵安定性、重合安定性に劣る傾向となる。

10

【0029】

エポキシ基と反応可能な単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体；アミノメチル(メタ)アクリレート、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、p-アミノスチレン等の1級アミノ基含有単量体；N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の2級アミノ基含有単量体；ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等の1級水酸基含有単量体；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のメチロール基含有単量体等が挙げられる。

20

【0030】

その他の単量体としては、例えば、マレイン酸アミド、(メタ)アクリルアミド、N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、ビニルアミド等のアミド基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピロリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-[N,N-ジメチルアミノ]スチレン、4-[N,N-ジエチルアミノ]スチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の3級アミノ基含有単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の2級水酸基含有単量体；トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリエトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等のアルコキシシリル基含有単量体等の親水性単量体等；

30

【0031】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オキチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ドデセニル(メタ)アクリレート、オタタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、2-

40

50

メトキシエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系単量体；フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル基含有単量体；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、ビニルエーテル、ビニルケトン、シリコーンマクロマー等の疎水性単量体等が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を複合して用いてもよい。

**【0032】**

(1)成分では、前述したようなアミド基含有単量体、2級水酸基含有単量体を含むことにより、(1)成分の合成樹脂エマルジョンがより安定化されるとともに、立体障害等により(1)成分に含まれるエポキシ基と後述する(2)成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基との反応が十分に抑制され、貯蔵安定性、貯蔵後の密着性に優れた下塗材を得ることができる。

10

**【0033】**

また、(1)成分では、前述したような疎水性単量体を含むことにより、貯蔵中に(1)成分に含まれるエポキシ基と(2)成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の接触を抑え、反応を抑制することができ貯蔵安定性、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。

**【0034】**

合成樹脂エマルジョンの製造方法は、特に限定されず公知の方法で製造できる。例えば、水性媒体、親水性媒体中での乳化重合、懸濁重合、分散重合、溶液重合、酸化還元重合等で製造することができ、必要に応じ、多段階重合で製造することもできる。また重合後、水性媒体、親水性媒体に分散させることによって製造することもできる。この際に、必要に応じ、適宜、開始剤、乳化剤、分散剤、連鎖移動剤、緩衝剤等またはその他の添加剤等を加えることができる。

20

**【0035】**

開始剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリルおよびその塩酸塩；クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド等の有機過氧化物；これらの過硫酸塩または過氧化物と鉄イオン等の金属イオンおよびナトリウムスルボキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、L-アスコルビン酸等の還元剤との組合せによるレドックス開始剤などがあげられる。これらの使用量は、特に限定されないが、単量体混合物100重量部に対して、0.1~5重量部程度とすればよい。

30

**【0036】**

乳化剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤；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オレイルエーテル、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ノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン性乳化剤；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤等があげられる。また、エチレン性不飽和二重結合を有する反応性乳化剤を使用すると、皮膜の耐水性等を向上させることができ、好ましい。使用される乳化剤の量は、特に限定されないが、単量体混合物100重量部に対して、0.01~20重量部程度とすればよい。

40

**【0037】**

合成樹脂エマルジョンの平均粒子径は、30~300nm、好ましくは50~200nm

50

程度あればよいが、特に限定されるものではない。

【0038】

合成樹脂エマルジョンのガラス転移温度は、 $-10 \sim 40$ 、好ましくは $0 \sim 35$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30$ である。ガラス転移温度が $-10$ より小さいと、密着性に劣り、硬質の上塗材が追従しなくなる傾向になる。 $40$ より大きいと、密着性に劣り、弾性の下地に対し追従しなくなる傾向がある。

【0039】

なおガラス転移温度は、フォックス(FOX)の式より計算される値である。例えば、モノマー(1)及びモノマー(2)からなる2成分系において、それぞれのホモポリマーのガラス転移点 $T_g(1)$ および $T_g(2)$ が分かっている場合には、該モノマー(1)及び(2)の2成分からなる共重合体のガラス転移点 $T_g$ は、次式に示すフォックス(FOX)の式(2成分)により計算値として求めることができる。

10

$$1/T_g = W(1)/T_g(1) + W(2)/T_g(2) \quad (\text{但し、} W(1) + W(2) = 1)$$

$W(1)$ :モノマー(1)の重量分率、 $W(2)$ :モノマー(2)の重量分率、 $T_g(1)$ :モノマー(1)のホモポリマーの $T_g$ 値(単位:K)、 $T_g(2)$ :モノマー(2)のホモポリマーの $T_g$ 値(単位:K)

本発明におけるポリマーの $T_g$ 値は上記の式を多成分系に一般化した式により計算したものである。

【0040】

20

[(2)成分]

(2)成分は、コア層にエポキシ基を含有し、シェル層にエポキシ基と反応可能な官能基を含有するコアシェル型合成樹脂エマルジョンである。

このようなコアシェル型構造を有することにより、貯蔵時にはエポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基の接触が抑えられ、貯蔵安定性に優れるとともに、造膜時にはエポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基との反応により、より密着性に優れる水性下塗材組成物を得ることができる。

【0041】

なお(2)成分は、コア層とシェル層の2層構造に限定されるものではなく、3層構造またはそれ以上の多層構造となってもよい。この場合、粒子最表面層(シェル層)にエポキシ基と反応可能な官能基を含有し、粒子内層(コア層)の少なくとも1層以上にエポキシ基を含有していればよい。

30

【0042】

[(2)コア成分]

(2)コア成分の単量体成分は、エポキシ基を含有していれば特に限定されず、用いることができる。エポキシ基を導入する方法としては、エポキシ基含有単量体を重合あるいはその他の単量体と共重合する方法、合成樹脂エマルジョンに何らかの処理を施しエポキシ基を導入する方法等が挙げられる。

【0043】

本発明では、(2)コア成分を構成する単量体成分のうち、エポキシ基含有単量体は、 $0.2 \sim 20$ 重量%(好ましくは $0.5 \sim 15$ 重量%)であることが好ましい。エポキシ基含有単量体が $0.2$ 重量%より少ないと、エポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基との反応が不十分で密着性が劣る傾向となり、また $20$ 重量%より多いと、貯蔵中にエポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基が反応しやすく貯蔵安定性に劣る傾向となる。

40

【0044】

エポキシ基含有単量体としては、例えば、前述したようなもの等が挙げられる。

【0045】

(2)コア成分では、単量体成分として、エポキシ基と反応可能な単量体を含有しないか、含有しても極めて少ないことが望ましく、貯蔵中にエポキシ基の反応を抑えることができ貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、エポキシ基の失活を抑制し、

50

貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。

【0046】

エポキシ基と反応可能な単量体は、(2)コア成分の全単量体に対して、0~1.0重量% (好ましくは0~0.2重量%、さらに好ましくは0~0.1重量%、より好ましくは0~0.01重量%、最も好ましくは0重量%) であることが好ましい。0~1.0重量%であることにより、重合中及び貯蔵中にエポキシ基の失活を抑制し、貯蔵中のエポキシ基の反応を抑えることができ貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。エポキシ基と反応可能な単量体が1.0重量%より多いと、重合中及び貯蔵中にエポキシ基と反応しやすくなり、重合安定性、貯蔵安定性に劣る傾向となる。

10

【0047】

エポキシ基と反応可能な単量体としては、例えば、前述したような、カルボキシル基含有単量体、1級アミノ基含有単量体、2級アミノ基含有単量体、1級水酸基含有単量体、メチロール基含有単量体等が挙げられる。

【0048】

(2)コア成分における、その他の単量体としては、前述したような、アミド基含有単量体、3級アミノ基含有単量体、2級水酸基含有単量体、アルコキシシリル基含有単量体等の親水性単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ハロゲン化ビニリデン系単量体、ニトリル基含有単量体、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、ビニルエーテル、ビニルケトン、シリコンマクロマー等の疎水性単量体等

20

が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を複合して用いてもよい。

【0049】

疎水性単量体を含むことにより、貯蔵中に(2)コア成分に含まれるエポキシ基と(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な単量体の接触を抑え、反応を抑制することができ貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、エポキシ基の失活を抑制し、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。

【0050】

[(2)シェル成分]

(2)シェル成分の単量体成分は、エポキシ基と反応可能な官能基を含有していれば特に限定されず用いることができる。エポキシ基と反応可能な官能基を導入する方法としては、エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体を重合あるいはその他の単量体と共重合する方法、合成樹脂エマルジョンに何らかの処理を施しエポキシ基と反応可能な官能基を導入する方法等が挙げられる。

30

【0051】

本発明では、(2)シェル成分を構成する単量体成分のうち、エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体は、0.5~5重量% (好ましくは0.6~4重量%) であることが好ましい。エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体がこのような範囲内であることにより、あらゆる基材、既存塗膜等の下地及び上塗材に対し、密着性に優れた塗膜を形成することができる。0.5重量%より少ないと、エポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基との反応が不十分で密着性が劣る傾向となり、5重量%より多いとエポキシ基とエポキシ基と反応可能な官能基が反応しやすく貯蔵安定性及び貯蔵後の密着性に劣る傾向となる。

40

【0052】

エポキシ基と反応可能な官能基を含有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体；アミノメチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、p-アミノスチレン等の1級アミノ基含有単量体；N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の2級アミノ基含有単量体；ヒドロキシプロピル(メタ

50

）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等の1級水酸基含有単量体、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のメチロール基含有単量体等が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を複合して用いてもよい。本発明では、特に、カルボキシル基含有単量体であることが好ましい。

【0053】

（2）シェル成分では、単量体成分として、エポキシ基と反応可能な官能基と反応可能な単量体を含有しないか、含有しても極めて少ないことが望ましく、貯蔵中にエポキシ基と反応可能な官能基の反応を抑えることができ貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、エポキシ基と反応可能な官能基の失活を抑制し、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。

【0054】

エポキシ基と反応可能な官能基と反応可能な単量体は、（2）シェル成分の全単量体に対して、0～1.0重量%（好ましくは0～0.5重量%、さらに好ましくは0～0.1重量%、より好ましくは0～0.05重量%、最も好ましくは0重量%）であることが好ましい。エポキシ基と反応可能な官能基と反応可能な単量体が、0～1.0重量%であることにより、重合中及び貯蔵中にエポキシ基と反応可能な官能基の失活を抑制し貯蔵中のエポキシ基と反応可能な官能基とエポキシ基の反応を抑えることができ、貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。エポキシ基と反応可能な官能基と反応可能な単量体が1.0重量%より多いと、重合中及び貯蔵中にエポキシ基と反応可能な官能基と反応しやすくなり、重合安定性、貯蔵安定性及び貯蔵後の密着性に劣る傾向となる。

【0055】

エポキシ基と反応可能な官能基と反応可能な単量体としては、エポキシ基と反応可能な官能基がカルボキシル基である場合は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性グリシジル（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；アミノメチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、アミノ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、p-アミノスチレン等の1級アミノ基含有単量体；N- $\gamma$ -メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の2級アミノ基含有単量体；N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のメチロール基含有単量体；ビニルオキサゾリン、2-プロペニル2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有単量体等が挙げられる。

【0056】

エポキシ基と反応可能な官能基が1級アミノ基である場合は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性グリシジル（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体等が挙げられる。

【0057】

エポキシ基と反応可能な官能基が2級アミノ基である場合は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性グリシジル（メタ）アクリレート、 $\gamma$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0058】

エポキシ基と反応可能な官能基が1級水酸基である場合は、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、 $\gamma$ -カプロラクトン変性グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体；N-メチロ-ル(メタ)アクリルアミド等のメチロール基含有単量体等が挙げられる。

## 【0059】

エポキシ基と反応可能な官能基がメチロール基である場合は、グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルエーテル、 $\gamma$ -カプロラクトン変性グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体；ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等の1級水酸基含有単量体；マレイン酸アミド、(メタ)アクリルアミド、N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、ビニルアミド等のアミド基含有単量体等が挙げられる。

10

20

## 【0060】

その他の単量体としては、前述したような、アミド基含有単量体、3級アミノ基含有単量体、2級水酸基含有単量体、アルコキシシリル基含有単量体等の親水性単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ハロゲン化ビニリデン系単量体、ニトリル基含有単量体、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、ビニルエーテル、ビニルケトン、シリコンマクロマー等の疎水性単量体等が挙げられ、これらのうち、1種または2種以上を複合して用いてもよい。

## 【0061】

(2)成分では、アミド基含有単量体、2級水酸基含有単量体を含むことにより、(2)成分のコアシェル型合成樹脂エマルジョンがより安定化されるとともに、立体障害等により(2)成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基と(1)成分に含まれるエポキシ基との反応が十分に抑制され、貯蔵安定性、貯蔵後の密着性に優れた下塗材組成物を得ることができる。

30

## 【0062】

また、疎水性単量体を含むことにより、貯蔵中に(1)成分に含まれるエポキシ基及び(2)コア成分に含まれるエポキシ基と(2)シェル成分に含まれるエポキシ基と反応可能な官能基の接触を抑え、反応を抑制することができ貯蔵安定性に優れた下塗材を得ることができるとともに、エポキシ基と反応可能な官能基の失活を抑制し、貯蔵後の密着性にも優れた下塗材を得ることができる。

40

## 【0063】

(2)成分のコアシェル型合成樹脂エマルジョンの製造方法は、特に限定されず公知の方法で製造できる。例えば、水性媒体、親水性媒体中での乳化重合、懸濁重合、分散重合、溶液重合、酸化還元重合等を用い、通常、多段階重合で製造すればよい。また重合後、水性媒体、親水性媒体に分散させ、製造することもできる。この際に、必要に応じ、適宜、開始剤、乳化剤、分散剤、連鎖移動剤、緩衝剤等またはその他の添加剤等を加えることができる。

## 【0064】

開始剤、乳化剤は前述したもの等を使用すればよい。

## 【0065】

50

(2) コア成分と(2) シェル成分との重量比は、特に限定されないが、5 : 95 ~ 95 : 5 程度とすればよい。

【0066】

(2) 成分のコアシェル型合成樹脂エマルションの平均粒子径は、30 ~ 500 nm、好ましくは50 ~ 300 nm程度であればよいが、特に限定されるものではない。

【0067】

(2) 成分のコアシェル型合成樹脂エマルションのガラス転移温度は、コア層が -20 ~ 50、シェル層が -30 ~ 40 程度であればよいが、特に限定されるものではない。

【0068】

本発明の水性下塗材組成物は、バインダー成分として、(1) 成分と(2) 成分を主成分とするものである。混合比率としては、(1) 成分100重量部に対し、(2) 成分5 ~ 500重量部、さらには10 ~ 300重量部であることが望ましい。

【0069】

さらに、水性下塗材組成物は、(1) 成分と(2) 成分以外に、必要に応じ、その他の水溶性樹脂、水分散性樹脂等を混合することもできる。水溶性樹脂、水分散性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル・酢酸ビニル樹脂、アクリル・ウレタン樹脂、アクリル・シリコン樹脂、シリコン変性アクリル樹脂、エチレン・酢酸ビニル・ベオバ樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等の樹脂溶液またはエマルション、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム等の合成ゴムラテックス等を挙げることができる。

【0070】

また、水性下塗材組成物は、バインダー以外の成分として、発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じ通常用いられる公知の顔料、可塑剤、造膜助剤、防腐剤、防黴剤、消泡剤、粘性調整剤、沈降防止剤、たれ防止剤等を、単独あるいは併用して配合することができる。さらに、適宜水や溶剤を加えて粘度等を調整することもできる。

【0071】

顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物等の着色顔料、炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム等の体質顔料を使用することができる。

【0072】

溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコール類、セロソルブ、ブチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、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等のエステル類等が使用可能である。このような溶剤のうち、水に対する溶解度が20重量%以上の親水性溶剤を用いると、基材や既存塗膜への浸透性を高めることができ好ましい。

【0073】

本発明の水性下塗材組成物は、例えば、モルタル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、ALC板、金属、木材、ガラス、陶磁器、合成樹脂等の基材、あるいはこのような基材上に形成された多種多様な既存塗膜等の下地に適用することができる。また、シーリング目地部を含む下地に対して、適用することもできる。

【0074】

既存塗膜としては、一般的に建築物の塗装に使用されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、JIS K 5654「アクリル樹脂エナメル」、JIS K 5656「建築用ポリウレタン樹脂塗料」、JIS K 5658「建築用ふっ素樹脂塗料」

」、JIS K 5660「つや有り合成樹脂エマルションペイント」、JIS K 5663「合成樹脂エマルションペイント」、JIS K 5667「多彩模様塗料」、JIS K 5668「合成樹脂エマルション模様塗料」、JIS A 6909「建築用仕上塗材」、JIS A 6021「建築用塗膜防水材料」等に規定される材料によって形成されたものが好適に使用できる。

#### 【0075】

水性下塗材の塗装方法としては、特に限定されず公知の方法で塗装することができるが、例えば、刷毛塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、ロールコーター、フローコーター等種々の方法により塗装することができる。

#### 【0076】

水性下塗材の塗付量としては、特に限定されないが、通常、塗付量 $50 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 程度、合成樹脂エマルションの固形分として $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度である。また、塗装回数は、通常1回であるが、必要に応じ、工程内間隔を0.5時間～7日間程度とし、複数回塗付してもよい。

10

#### 【0077】

また、水性下塗材を塗装し乾燥してから上塗材を塗装することもできるし、水性下塗材を塗装し未乾燥のまま上塗材を塗装し同時に乾燥することもできる。乾燥は、通常常温で行えばよいが、必要に応じ高温で行うこともできる。常温乾燥の場合、上塗材との塗装間隔時間は、標準状態（温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ 雰囲気下）で、通常0.5時間～7日間程度であるが、これ以上となってもよい。

20

#### 【0078】

本発明の水性下塗材により形成された被膜は、多種多様な上塗材に対し優れた密着性を有している。上塗材としては、一般的に建築物の塗装に使用されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、JIS K 5654「アクリル樹脂エナメル」、JIS K 5656「建築用ポリウレタン樹脂塗料」、JIS K 5658「建築用ふっ素樹脂塗料」、JIS K 5660「つや有り合成樹脂エマルションペイント」、JIS K 5663「合成樹脂エマルションペイント」、JIS K 5667「多彩模様塗料」、JIS K 5668「合成樹脂エマルション模様塗料」、JIS A 6909「建築用仕上塗材」、JIS A 6021「建築用塗膜防水材料」等に規定されるものが好適に使用できる。特に弾性を有する上塗材に対しても優れた密着性を示す。

30

#### 【0079】

上塗材の塗装方法としては、特に限定されず公知の方法で塗装することができるが、例えば、刷毛塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、ロールコーター、フローコーター等種々の方法により塗装することができる。即ち、それぞれの上塗材に最適な塗装仕様で、通常の工程に基づいて、各上塗材を塗装すればよい。

#### 【0080】

##### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を明確にする。

#### 【0081】

##### （実施例1）

表1の合成例1に示す原料比率にて製造した合成樹脂エマルション（固形分、40重量%）50重量部、コア層が表1の合成例4に示す原料比率、シェル層が表1の合成例6に示す原料比率にて製造したコアシェル型合成樹脂エマルション（固形分、40重量%）50重量部、添加剤（造膜助剤、消泡剤、粘性調整剤）12重量部、水140重量部を表2の配合比率にて混合し、下塗材を製造した。製造した下塗材を用いて、各種試験を行った。

40

#### 【0082】

##### 【表1】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14
スチレン	39	39	35	48	44	33		54	40	28	39	32	32	48
n-ブチルアクリレート	42	42	44	44	47	47	35	28	47	47	42	46	47	44
メチルメタクリレート			13			10	30			7		10	10	
アクリルアミド	2	2	4	2	2	4	2	2	2	3	2	4	4	2
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2	2	4	2	2	4		2	2	3	2	4	4	2
グリジゲルメタクリレート	15	13		4	3		33	14	9		14.95		0.05	3.95
マタリル酸		2			2	2				12	0.05	4	2.95	0.05
Tg (°C)	7.4	8.6	10.6	8.7	5.0	6.4	12.4	30.8	2.3	8.6	7.4	8.4	6.6	8.7
カルボキシ基含有 単量体 (重量%)	0	2	0	0	2	2	0	0	0	12	0.05	4	2.95	0.05
エポキシ基含有単量 体 (重量%)	15	13	0	4	3	0	33	14	9	0	14.95	0	0.05	3.95

Tgを除く、表の数字は重量%で示しているものである。

【 0 0 8 3 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40



貯蔵安定性		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
密着性 試験 (下地)	下地	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○
	1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	下地	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
	2 1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	下地	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3 1 4日後	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	下地	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4 1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性 試験 (上塗)	上塗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	上塗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2 1 4日後	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	上塗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3 1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	上塗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4 1 4日後	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

【 0 0 8 5 】

【 表 4 】

貯蔵安定性		実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
密着性 試験 (下地)	下地	○	◎	○	◎	△	◎	◎	○	△	◎
	1 4日後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○
	下地	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○
	2 1 4日後	○	◎	○	◎	×	◎	○	◎	△	○
	下地	◎	◎	○	◎	○	◎	△	◎	△	○
	3 1 4日後	○	◎	○	◎	×	◎	△	◎	△	○
	下地	○	◎	○	○	◎	△	△	○	△	△
	4 1 4日後	○	◎	○	○	○	△	△	○	△	△
	上塗	○	◎	○	△	◎	△	×	△	△	×
	1 1 4日後	○	◎	○	△	○	△	×	△	△	×
	上塗	◎	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	○
	2 1 4日後	○	◎	○	◎	×	◎	○	△	△	○
	上塗	○	◎	○	△	◎	△	×	△	△	×
	3 1 4日後	○	◎	○	△	○	△	×	△	△	×
	上塗	○	◎	○	○	△	△	△	△	△	△
	4 1 4日後	○	◎	○	○	×	△	△	×	×	△

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

( 試験方法 )

1 . 下塗材の貯蔵安定性試験

50

作製した下塗材を、容量300mlのカップに250ml入れ、50の恒温槽で14日間貯蔵後、粘度変化を確認した。評価は以下の通りである。結果は表3に示す。下塗材が本発明の規定範囲内であるため、貯蔵安定性に優れていた。 : 10%未満

: 粘度変化10%以上~30%未満

: 粘度変化30%以上~50%未満

x: 粘度変化50%以上

【0087】

## 2. 下地との密着性試験

下記に示す下地1~4の上に、作製した直後の下塗材、50の恒温槽で14日間貯蔵後の下塗材をそれぞれ、塗付量 $150\text{g}/\text{m}^2$ で刷毛塗りし、温度23、相対湿度50% 10  
 雰囲気下(以下、標準状態という)で24時間乾燥養生した後、上塗材(モノマー組成: メチルメタクリレート、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸、アクリルアミドの合成樹脂エマルジョン(カルボキシル基含有単量体: 2重量%、固形分: 50%、Tg: 20)を主成分とするつや有り合成樹脂エマルジョンペイント)を塗付量 $300\text{g}/\text{m}^2$ で吹付けし、標準状態で1日間乾燥養生させ、試験体を得た。作製した試験体をJIS K 5600-7-4に準じ、 $23\pm 2$ の水中に18時間浸した後、直ちに $-20\pm 2$ に保った恒温槽に3時間冷却し、次に $50\pm 2$ に保った別の恒温槽で3時間加温した。この操作を10回繰り返した後、標準状態にて約24時間置いた試験体をJIS K 5600-5-6に準じ、碁盤目テープ法にて密着性を評価した。評価は以下の通りである。結果は表3に示す。下塗材が本発明の規定範囲内であるため、下地1 20  
 ~4のいずれの下地に対しても優れた密着性を示した。

【0088】

: 剥れた欠損部の面積が5%未満

: 剥れた欠損部の面積が5%以上15%未満

: 剥れた欠損部の面積が15%以上35%未満

x: 剥れた欠損部の面積が35%以上

【0089】

なお下地としては、以下のものを使用した。

下地1:  $300\times 150\times 6\text{mm}$ のスレート板

下地2:  $300\times 150\times 6\text{mm}$ のケイ酸カルシウム板 30

下地3:  $300\times 150\times 6\text{mm}$ のスレート板の表面に、ミラクシーラーES(エスケー  
 化研株式会社製)を塗付量 $150\text{g}/\text{m}^2$ で吹付け、2時間乾燥させた後、SKアクリル  
 カラー(エスケー化研株式会社製、アクリル樹脂エナメル)を塗付量 $300\text{g}/\text{m}^2$ で吹  
 付け、その後、1年間屋外暴露したもの

下地4:  $300\times 150\times 6\text{mm}$ のスレート板の表面に、EXシーラー(エスケー化研株  
 式会社製)を塗付量 $150\text{g}/\text{m}^2$ で吹付け、2時間乾燥させた後、ニュートップレスク  
 リーン(エスケー化研株式会社製、水性単層弾性塗材)を塗付量 $1800\text{g}/\text{m}^2$ でロー  
 ーで塗付し、その後、1年間屋外暴露したもの

【0090】

## 3. 上塗材との密着性試験 40

$300\times 150\times 6\text{mm}$ のスレート板の上に、作製した直後の下塗材、50の恒温槽で  
 14日間貯蔵後の下塗材をそれぞれ、塗付量 $150\text{g}/\text{m}^2$ で刷毛塗りし、標準状態で、  
 24時間乾燥させた後、その上に上塗材1~4を塗付量 $300\text{g}/\text{m}^2$ で吹付けし、1日  
 間乾燥させ、試験体を得た。作製した試験体をJIS K 5600-7-4に準じ、 $23\pm 2$   
 の水中に18時間浸した後、直ちに $-20\pm 2$ に保った恒温槽に3時間冷却し  
 、次に $50\pm 2$ に保った別の恒温槽で3時間加温した。この操作を10回繰り返した後  
 、標準状態にて約24時間置いた試験体をJIS K 5600-5-6に準じ、碁盤目  
 テープ法にて密着性を評価した。評価は以下の通りである。結果は表3に示す。下塗材及  
 び上塗材が本発明の規定範囲内であるため、上塗材1~4のいずれの上塗材に対しても優  
 れた密着性を示した。 50

## 【0091】

：剥れた欠損部の面積が5%未満

：剥れた欠損部の面積が5%以上15%未満

：剥れた欠損部の面積が15%以上35%未満

x：剥れた欠損部の面積が35%以上

## 【0092】

なお上塗材としては、以下のものを使用した。

上塗材1：合成樹脂エマルジョン（モノマー組成：メチルメタクリレート、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、メタクリル酸、アクリルアミド、固形分：50%、Tg：0）を主成分とするつや有り合成樹脂エマルジョンペイント

10

上塗材2：合成樹脂エマルジョン（モノマー組成：メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルトリエトキシシラン、メタクリル酸、固形分：50%、Tg：30）を主成分とする合成樹脂エマルジョンペイント

上塗材3：合成樹脂（モノマー組成：メチルメタクリレート、スチレン、n-ブチルアクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、固形分：50%、Tg：0）を主成分とするアクリル樹脂エナメル

上塗材4：合成樹脂エマルジョン（モノマー組成：メチルメタクリレート、スチレン、メタクリル酸、n-ブチルアクリレート、アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、固形分：50%、Tg：30）を主成分とする合成樹脂エマルジョンペイント

## 【0093】

20

（実施例2～13）

表1の原料配合、表2に塗料配合以外は、実施例1と同様の方法で、下塗材を作製した。作製した下塗材を用いて、各種試験を行った。結果は表3、表4に示す。下塗材が本発明に規定範囲内であるため、貯蔵安定性に優れていた。また、下地1～4及び上塗材1～4との密着性にも優れていた。

## 【0094】

（比較例1～7）

表1の原料配合、表2の塗料配合以外は、実施例1と同様の方法で、下塗材を作製した。作製した下塗材を用いて、各種試験を行った。結果は表4に示す。下塗材が本発明に規定範囲外であるため、貯蔵安定性、下地1～4及び上塗材1～4との密着性に一部劣る結果がみられた。

30

## 【0095】

## 【発明の効果】

本発明の水性下塗材組成物は、貯蔵安定性に優れ、あらゆる基材、既存塗膜等の下地に対する初期密着性、貯蔵後の密着性に優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CG141 CG142 CH171 CH172 CP071 CP072 CP101 CP102 DB221 DB222  
GA03 GA06 GA07 GA09 MA08 MA10 NA12 NA26