

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6970476号
(P6970476)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(51) Int. Cl.	F I
CO9D 157/10 (2006.01)	CO9D 157/10
CO9D 5/02 (2006.01)	CO9D 5/02
CO9D 133/26 (2006.01)	CO9D 133/26
CO9D 5/00 (2006.01)	CO9D 5/00 D
CO9D 133/14 (2006.01)	CO9D 133/14

請求項の数 12 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2021-67210(P2021-67210)
 (22) 出願日 令和3年4月12日(2021.4.12)
 審査請求日 令和3年4月15日(2021.4.15)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000105877
 サイデン化学株式会社
 東京都中央区日本橋本町3丁目4番7号
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 (74) 代理人 100168033
 弁理士 竹山 圭太
 (74) 代理人 100161377
 弁理士 岡田 薫
 (72) 発明者 迫 寛之
 埼玉県さいたま市南区辻7丁目14番2号
 サイデン化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性樹脂組成物、複層膜、及び複層膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共重合体 (P_x) を含有する塗層 (X) と互いに重なる塗層 (Y) の形成に用いられる水性樹脂組成物であって、

前記共重合体 (P_x) は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_x) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 以外の重合性単量体 (B_x) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{x2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{x1}) を少なくとも含む) とを、前記重合性単量体 (B_x) 100質量部に対して前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 0.1質量部以上の割合で含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_x) が共重合した共重合体であり、

前記水性樹脂組成物は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_y) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) 以外の重合性単量体 (B_y) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{y2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{y1}) を少なくとも含む) と、を含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_y) が共重合した共重合体 (P_y)、並びに

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有し、

前記単量体成分 (M_y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の物質量 (mol) に対する、前記重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物 (Z) の物質量 (mol) のモル比が、1以上であり、

前記多価ヒドラジド化合物 (Z) は、前記塗層 (X) と前記塗層 (Y) との間において、前記ヒドラジド基と、前記塗層 (X) 中の前記共重合体 (P_X) における前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) に由来する構造単位 (U_{A_X}) に含まれているカルボニル基、及び前記塗層 (Y) 中の前記共重合体 (P_Y) における前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) に由来する構造単位 (U_{A_Y}) に含まれているカルボニル基との反応による架橋構造を生じさせる、水性樹脂組成物。

10

【請求項2】

前記モル比が、1～3500である請求項1に記載の水性樹脂組成物。

【請求項3】

前記単量体成分 (M_Y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_Y) 100質量部に対して、0.1～900質量部である請求項1又は2に記載の水性樹脂組成物。

【請求項4】

前記共重合体 (P_Y) のガラス転移温度 (Tg_Y) が、 $-80 \sim 80$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

【請求項5】

前記単量体成分 (M_X) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) の含有量が、前記重合性単量体 (B_X) 100質量部に対して、0.1～900質量部である請求項1～4のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

20

【請求項6】

前記塗層 (X) 及び前記塗層 (Y) のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_X 又は P_Y) のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_Y 又は P_X) のガラス転移温度以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

【請求項7】

前記塗層 (X) 及び前記塗層 (Y) のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_X 又は P_Y) のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_Y 又は P_X) のガラス転移温度以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

30

【請求項8】

前記共重合体 (P_X) のガラス転移温度 (Tg_X) と前記共重合体 (P_Y) のガラス転移温度 (Tg_Y) との差の絶対値 ($|Tg_X - Tg_Y|$) は、 $0 \sim 80$ である請求項1～7のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

【請求項9】

前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) 及び前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) は、いずれも、ジアセトンアクリルアミド及びアセトアセトキシエチルメタクリレートの少なくとも一方を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

40

【請求項10】

前記多価ヒドラジド化合物は、ジカルボン酸ジヒドラジドを含む請求項1～9のいずれか1項に記載の水性樹脂組成物。

【請求項11】

互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜であって、

前記塗層 (X) は、水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含み、

前記塗層 (Y) は、水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含み、

前記水性樹脂組成物 (R_X) は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含

50

有重合性単量体 (A_x) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 以外の重合性単量体 (B_x) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{x2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{x1}) を少なくとも含む) と、を含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_x) が共重合した共重合体 (P_x) を含有し、

前記単量体成分 (M_x) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) の含有量が、前記重合性単量体 (B_x) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記水性樹脂組成物 (R_y) は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_y) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) 以外の重合性単量体 (B_y) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{y2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{y1}) を少なくとも含む) と、を含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_y) が共重合した共重合体 (P_y)、並びに

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有し、

前記単量体成分 (M_y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記重合性単量体 (B_y) 100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の物質量 (mol) に対する、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物 (Z) の物質量 (mol) のモル比が、1以上であり、

前記塗層 (X) と前記塗層 (Y) との間において、前記多価ヒドラジド化合物 (Z) における前記ヒドラジド基が、前記塗層 (X) 中の前記共重合体 (P_x) における前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) に由来する構造単位 (U_{Ax}) に含まれているカルボニル基、及び前記塗層 (Y) 中の前記共重合体 (P_y) における前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) に由来する構造単位 (U_{Ay}) に含まれているカルボニル基と架橋している、複層膜。

【請求項12】

互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜の製造方法であって、

水性樹脂組成物 (R_x) を塗布して、前記水性樹脂組成物 (R_x) の皮膜を含む前記塗層 (X) を形成すること；及び

水性樹脂組成物 (R_y) を塗布して、前記水性樹脂組成物 (R_y) の皮膜を含む前記塗層 (Y) を形成すること；を含み、

前記水性樹脂組成物 (R_x) は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_x) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 以外の重合性単量体 (B_x) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{x2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{x1}) を少なくとも含む) と、を含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_x) が共重合した共重合体 (P_x) を含有し、

前記単量体成分 (M_x) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) の含有量が、前記重合性単量体 (B_x) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記水性樹脂組成物 (R_y) は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_y) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) 以外の重合性単量体 (B_y) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{y2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{y1}) を少なくとも含む) と、を含有するラジカル重合可能な単量体成分 (M_y) が共重合した共重合体 (P_y)、並びに

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有し、

前記単量体成分 (M_y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記重合性単量体 (B_y) 100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の物質量 (mol) に対する、前記重合性単量体 (B_y) 1

10

20

30

40

50

00質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物（Z）の物質質量（mol）のモル比が、1以上であり、

前記塗層（X）と前記塗層（Y）との間において、前記多価ヒドラジド化合物（Z）における前記ヒドラジド基と、前記塗層（X）中の前記共重合体（P_X）における前記カルボニル基含有重合性単量体（A_X）に由来する構造単位（U_{A_X}）に含まれているカルボニル基、及び前記塗層（Y）中の前記共重合体（P_Y）における前記カルボニル基含有重合性単量体（A_Y）に由来する構造単位（U_{A_Y}）に含まれているカルボニル基とを反応させ、架橋構造を生じさせる、複層膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、水性樹脂組成物、複層膜、及び複層膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水性樹脂組成物は、近年、地球環境への影響や人の健康への配慮から、例えば塗料、インク、接着剤、粘着剤、及びコーティング剤等の膜形成材料において広く利用されてきている。本明細書において、上記の層形成材料に利用されうる樹脂組成物から形成される層を「塗層」と記載することがある。

【0003】

層形成材料として用いられる水性樹脂組成物には、塗層の物性を高めるために、架橋剤が配合されることがある。また、例えば建築物の塗装（特に建築物の壁面等の外装の塗装）においては、一般に、複数の塗層を含む複層膜が設けられる。その複層膜においては、例えば、素地（基材）に密着及び追従しやすい弾性を有する下塗り層が設けられ、かつ、その下塗り層の上に物性や美観に優れる上塗り層が設けられることが多い。

20

【0004】

例えば、特許文献1には、カルボニル基含有共重合体水分分散液、多価ヒドラジド化合物及び顔料を含有し、形成塗膜の伸び率及び顔料体積濃度が所定範囲であるエマルジョン塗料からなる弾性ベース用塗料を用いた塗装方法が開示されている。この塗装方法では、上記弾性ベース用塗料を塗布した後、その弾性ベース用塗料による塗膜上に、形成塗膜の伸び率が所定範囲である上塗り塗料を塗装することが行われる。

30

【0005】

また例えば、特許文献2には、アセトアセトキシ基含有不飽和モノマーを含むモノマー混合物を乳化重合して得られる、所定範囲のガラス転移温度を有するエマルジョン樹脂と、所定量の脂肪族ジヒドラジド化合物とを含有する水性下塗り材組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-190332号公報

【特許文献2】特開2003-201440号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは、下塗り層と上塗り層とを含む複層膜について、下塗り層には、素地に追従しやすいような樹脂組成物を用い、上塗り層には、耐汚染性等の性能を高めやすいような樹脂組成物を用いることで、産業上有用な複層膜の製造を検討した。その検討の結果、下塗り層及び上塗り層のそれぞれで性質の異なる樹脂を用いてそれらを塗り重ねたことで、下塗り層及び上塗り層の層間密着性が乏しく、層間での剥離や膨れが生じる場合があることがわかった。

【0008】

50

上述の層間密着性を高めるための一手段としては、樹脂組成物に添加剤を配合することが考えられる。しかし、複層膜の製造においては、下塗り層形成材料の塗布後の養生時間が短い等により下塗り層の乾燥が不十分な状態で上塗り層形成材料が塗布される場合や、上塗り層形成材料の塗布後間もなく、降雨等による水の影響を受ける場合もある。これらの場合には、さらに層間密着性が低下しやすい状況となるため、層間での剥離や膨れがさらに起こりやすくなる。

【0009】

また、上述の層間密着性を高めるための別の手段としては、塗層の乾燥及び硬化を促進させることが考えられる。しかし、水系の材料、1液型の材料、又は常温乾燥条件等の場合においては、乾燥及び硬化速度を促進させるのは困難であることも多い。

10

【0010】

そのため、上述した、塗層の形成に用いる樹脂組成物に添加剤を配合することによる手段や、乾燥及び硬化を促進させる手段に依らずとも、層間密着性が良好な複層膜が得られる技術は、産業上有用となる。

【0011】

そこで本発明は、互いに重なる複数の塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層間の膨れを抑制することが可能な複層膜の形成に有用な水性樹脂組成物を提供しようとするものである。また、本発明は、上記の水性樹脂組成物を用いて上記の複層膜及びその製造方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

20

【0012】

本発明は、共重合体 (P_x) を含有する塗層 (X) と互いに重なる塗層 (Y) の形成に用いられる水性樹脂組成物であって、

前記共重合体 (P_x) は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_x) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 以外の重合性単量体 (B_x) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{x2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{x1}) を少なくとも含む) とを、前記重合性単量体 (B_x) 100質量部に対して前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_x) 0.1質量部以上の割合で含有する単量体成分 (M_x) が共重合した共重合体であり、

前記水性樹脂組成物は、

30

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_y) と、前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) 以外の重合性単量体 (B_y) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{y2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{y1}) を少なくとも含む) と、を含有する単量体成分 (M_y) が共重合した共重合体 (P_y)、並びに

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有し、

前記単量体成分 (M_y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記重合性単量体 (B_y) 100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_y) の物質量 (mol) に対する、前記重合性単量体 (B_y) 100質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物 (Z) の物質量 (mol) のモル比が、1以上である、水性樹脂組成物を提供する。

40

【0013】

また、本発明は、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜であって、前記塗層 (X) は、下記(1)に示す水性樹脂組成物 (R_x) の皮膜を含み、前記塗層 (Y) は、下記(2)に示す水性樹脂組成物 (R_y) の皮膜を含む、複層膜を提供する。

【0014】

さらに、本発明は、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜の製造方法であって、下記(1)に示す水性樹脂組成物 (R_x) を塗布して、前記水性樹脂組成物 (R_x) の皮膜を含む前記塗層 (X) を形成すること；及び下記(2)に示す水性樹脂組成物

50

(R_Y)を塗布して、前記水性樹脂組成物(R_Y)の皮膜を含む前記塗層(Y)を形成すること；を含む複層膜の製造方法を提供する。

【0015】

(1)；前記水性樹脂組成物(R_X)は、

アルド基及びケトン基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体(A_X)と、前記カルボニル基含有重合性単量体(A_X)以外の重合性単量体(B_X)（ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体(B_{X2})以外のビニル基含有重合性単量体(B_{X1})を少なくとも含む）と、を含有する単量体成分(M_X)が共重合した共重合体(P_X)を含有し、

前記単量体成分(M_X)中の前記カルボニル基含有重合性単量体(A_X)の含有量が、前記重合性単量体(B_X)100質量部に対して、0.1質量部以上である。

10

【0016】

(2)；前記水性樹脂組成物(R_Y)は、

アルド基及びケトン基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体(A_Y)と、前記カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)以外の重合性単量体(B_Y)（ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体(B_{Y2})以外のビニル基含有重合性単量体(B_{Y1})を少なくとも含む）と、を含有する単量体成分(M_Y)が共重合した共重合体(P_Y)、並びに

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物(Z)を含有し、

前記単量体成分(M_Y)中の前記カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)の含有量が、前記重合性単量体(B_Y)100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

20

前記重合性単量体(B_Y)100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)の物質量(mol)に対する、前記重合性単量体(B_Y)100質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物(Z)の物質量(mol)のモル比が、1以上である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、互いに重なる複数の塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層間の膨れを抑制することが可能な複層膜の形成に有用な水性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記の水性樹脂組成物を用いて、上記の複層膜及びその製造方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0019】

本発明者らは、互いに重なる2つの塗層を少なくとも含む複層膜について検討した。具体的には、互いに重なる2つの塗層のうち、先に塗布されて設けられることで相対的に下層となる塗層（下塗り層）と、後に塗布されて設けられることで相対的に上層となる塗層（上塗り層）とを含む複層膜について、検討した。この検討において、下塗り層には、素地（基材）に追従しやすいように、ガラス転移温度(T_g)を相対的に低く設計した樹脂を用い、かつ、上塗り層には、耐汚染性等の性能が高まりやすいように、 T_g を相対的に高く設計した樹脂を用いた。

40

【0020】

その検討過程において、下塗り層及び上塗り層のそれぞれの役割に応じて、それぞれの層に用いる樹脂の T_g に有意な差があると、下塗り層と上塗り層との間の密着性が不十分となり、層間で剥離や膨れが生じる場合があることがわかった。

【0021】

上述の層間密着性を高めるための一手段としては、樹脂組成物に添加剤を配合することが考えられる。しかし、実際の施工現場においては、降雨等の影響や、限られた工期で施

50

工する必要があるために下塗りと上塗りの間隔を十分に確保できないことなどの要因により、下塗り層が十分に乾燥していない状態で上塗り層形成材料が塗布されることがある。この場合、下塗り層と上塗り層との層間密着性はさらに低下しやすい状況となるおそれもあるため、層間での剥離や膨れがさらに起こりやすくなる場合もある。

【0022】

また、上述の層間密着性を高めるための別の一手段としては、塗層の乾燥及び硬化を促進させることが考えられる。しかし、水系の材料、1液型の材料、又は常温乾燥条件等を採用する場合において、乾燥及び硬化速度を促進させるのは困難であることも多いのが実情である。

【0023】

そこで本発明者らは、塗層の形成に用いる樹脂組成物に添加剤を配合することによる手段や、乾燥等を促進させる手段に頼らずに、各層の形成材料において、塗層を構成する樹脂材料を特定することによって、所期の複層膜を得ることを鋭意検討した。

【0024】

その結果、以下のような手段を採ることが効果的であることがわかった。すなわち、下塗り層と上塗り層との間に架橋構造が生じやすいように、下塗り層用及び上塗り層用の両方の樹脂組成物中の樹脂（共重合体）の原料として、架橋剤と架橋反応を生じうる官能基を有する重合性単量体を用いる。また、下塗り層用の樹脂組成物及び上塗り層用の樹脂組成物の少なくとも一方に、上記架橋剤を含有させる。そして、上記架橋剤と架橋反応を生じうる官能基を有する重合性単量体には、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体を用いる。さらに、上記架橋剤には、ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物を用いる。本発明者らは、上記の手段を組み込んだ構成によって、塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層間の膨れを抑制することが可能な複層膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0025】

<水性樹脂組成物（ R_Y ）>

本発明の一実施形態の水性樹脂組成物（ R_Y ）は、上記の架橋剤（多価ヒドラジド化合物）を必須成分として含有させる樹脂組成物を主体としてみたものである。この水性樹脂組成物（ R_Y ）は、共重合体（ P_X ）を含有する塗層（ X ）と互いに重なる塗層（ Y ）の形成に用いられる水性樹脂組成物（ R_Y ）である。

【0026】

共重合体（ P_X ）は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）と、カルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）以外の重合性単量体（ B_X ）と、を含有する単量体成分（ M_X ）が共重合した共重合体である。上記の重合性単量体（ B_X ）は、任意成分である親水性基含有重合性単量体（ B_{X2} ）以外のビニル基含有重合性単量体（ B_{X1} ）を少なくとも含み、任意に親水性基含有重合性単量体（ B_{X2} ）を含んでいてもよい。上記の単量体成分（ M_X ）中のカルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）の含有量は、重合性単量体（ B_X ）100質量部に対して、0.1質量部以上である。塗層（ X ）の詳細は後述する。

【0027】

本発明の一実施形態の水性樹脂組成物（ R_Y ）は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）と、カルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）以外の重合性単量体（ B_Y ）と、を含有する単量体成分（ M_Y ）が共重合した共重合体（ P_Y ）を含有する。上記の重合性単量体（ B_Y ）は、任意成分である親水性基含有重合性単量体（ B_{Y2} ）以外のビニル基含有重合性単量体（ B_{Y1} ）を少なくとも含み、任意に親水性基含有重合性単量体（ B_{Y2} ）を含んでいてもよい。上記の単量体成分（ M_Y ）中のカルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）の含有量は、重合性単量体（ B_Y ）100質量部に対して、0.1質量部以上である。

【0028】

また、本発明の一実施形態の水性樹脂組成物（ R_Y ）は、さらにヒドラジド基を2個以

10

20

30

40

50

上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有する。多価ヒドラジド化合物 (Z) の含有量は、重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たり0.1質量部に相当するカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の物質質量 (mol) に対する、重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たりの多価ヒドラジド化合物 (Z) の物質質量 (mol) のモル比が、1以上となる量である。

【0029】

塗層 (X) に含有されている共重合体 (P_X) は、カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) に由来する構造単位 (U_{A_X}) をもつことができる。また、その共重合体 (P_X) を含有する塗層 (X) と互いに重なる塗層 (Y) の形成に用いられる水性樹脂組成物 (R_Y) 中の共重合体 (P_Y) も、カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) に由来する構造単位 (U_{A_Y}) をもつことができる。そして、水性樹脂組成物 (R_Y) は、多価ヒドラジド化合物を特定量含有する。そのため、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜において、塗層 (Y) 中の多価ヒドラジド化合物におけるヒドラジド基と、塗層 (X) 及び (Y) 中のそれぞれの共重合体 (P_X) 及び (P_Y) における構造単位 (U_{A_X}) 及び (U_{A_Y}) に含まれている各カルボニル基 (アルド基及び/又はケト基) との反応による架橋構造を生じうる。それにより、塗層 (X) 及び塗層 (Y) との間の密着性に優れ、かつ、それら層間の膨れを抑制することができる。さらには、塗層 (X) 及び塗層 (Y) のうち、先に設けられる塗層が十分に乾燥していない状態で、後に設けられる塗層が積層される場合や、塗布後の養生時間が短い場合であっても、塗層間の密着性に優れ、塗層間の膨れが抑制された複層膜を得ることができる。したがって、水性樹脂組成物 (R_Y) は、工期の短縮化、及びそれによるコストの低減にも貢献することが可能である。

【0030】

上記の通り、本明細書において、塗層 (X) に含有される共重合体を「(P_X)」と表記し、その共重合体 (P_X) を形成する単量体成分 (単量体混合物) を「(M_X)」と表記する。同様に、単量体成分 (M_X) の成分として用いられるカルボニル基含有重合性単量体を「(A_X)」と表記し、これを単に「単量体 (A_X)」と記載することがある。また、単量体成分 (M_X) の成分として用いられる、カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) 以外の重合性単量体を「(B_X)」と表記し、これを単に「単量体 (B_X)」と記載することがある。さらに、重合性単量体 (B_X) として、任意に用いられる親水性基含有重合性単量体を「(B_{X2})」と表記し、これを単に「単量体 (B_{X2})」と記載することがある。また、重合性単量体 (B_X) として、必須に用いられるビニル基含有重合性単量体を「(B_{X1})」と表記し、これを単に「単量体 (B_{X1})」と記載することがある。

【0031】

また、上記の通り、本明細書において、塗層 (Y) の形成に用いられる水性樹脂組成物 (R_Y) が含有する共重合体を「(P_Y)」と表記し、その共重合体 (P_Y) を形成する単量体成分 (単量体混合物) を「(M_Y)」と表記する。同様に、単量体成分 (M_Y) の成分として用いられるカルボニル基含有重合性単量体を「(A_Y)」と表記し、これを単に「単量体 (A_Y)」と記載することがある。また、単量体成分 (M_Y) の成分として用いられる、カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) 以外の重合性単量体を「(B_Y)」と表記し、これを単に「単量体 (B_Y)」と記載することがある。さらに、重合性単量体 (B_Y) として、任意に用いられる親水性基含有重合性単量体を「(B_{Y2})」と表記し、これを単に「単量体 (B_{Y2})」と記載することがある。また、重合性単量体 (B_Y) として、必須に用いられるビニル基含有重合性単量体を「(B_{Y1})」と表記し、これを単に「単量体 (B_{Y1})」と記載することがある。

【0032】

水性樹脂組成物 (R_Y) は、塗層 (Y) の形成に用いられるものであるが、複層膜における互いに重なる2つの塗層のうちの上塗り層及び下塗り層のいずれに用いられてもよい。すなわち、塗層 (X) 及び塗層 (Y) は、いずれが相対的に上塗り層及び下塗り層であってもよい。本明細書においては、水性樹脂組成物 (R_Y) から形成される塗層を「塗層 (Y)」と称し、その塗層 (Y) と互いに重なり、塗層 (Y) とともに複層膜を構成する

塗層を「塗層(X)」と称する。

【0033】

本明細書において、「重合性単量体」とは、分子中に、重合性二重結合及び重合性三重結合等の重合性不飽和結合を少なくとも1つ有する、ラジカル重合可能な単量体を意味する。重合性不飽和結合としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、3-ブテニル基、及びエチニル基等を挙げることができるが、ラジカル重合しうる基であれば、これらに限定されない。

【0034】

また、本明細書において、「構造単位」とは、樹脂(共重合体)を形成する重合性単量体の単位を意味する。「(重合性単量体に)由来する構造単位」とは、例えば、当該重合性単量体における重合性二重結合(C=C)が開裂して単結合(-C-C-)となった構造単位等が挙げられる。

【0035】

塗層(X)の詳細は後述することとし、まず、塗層(Y)の形成に用いられる本発明の一実施形態の水性樹脂組成物(R_Y)について、層間密着性に優れ、かつ、層間の膨れを抑制することが可能な複層膜が得られやすい観点からの好ましい構成等を説明する。以下の各単量体の説明においては、特に断りのない限り、当該説明中の単量体は、いずれも1種又は2種以上を用いることができるものである。また、本明細書において、「(メタ)アクリル」との文言には、「アクリル」及び「メタクリル」の両方の文言が含まれることを意味する。また、同様に、「(メタ)アクリレート」との文言には、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方の文言が含まれることを意味する。

【0036】

本明細書において、「水性」とは、「水溶性」又は「水分散型」を意味する。水性樹脂組成物(R_Y)は、水溶性又は水分散型を示しうる樹脂として、共重合体(P_Y)を含有する樹脂組成物である。水性樹脂組成物(R_Y)は、共重合体(P_Y)が水性媒体に分散した水分散液状の形態をとることが好ましい。この場合、共重合体(P_Y)の一部は、水性媒体に溶解した水溶液状の形態をとっていてもよい。水性樹脂組成物(R_Y)は、分散媒である水性媒体中に、共重合体(P_Y)が分散質として粒子(液滴)状に乳化分散しているエマルション型の組成物であることがより好ましい。この場合、多価ヒドラジド化合物は、水性樹脂組成物(R_Y)において、水性媒体に分散して存在していてもよく、水性媒体に溶解して存在していてもよい。また、この場合、共重合体(P_Y)の平均粒子径は、50~800nm程度であることが好ましい。本明細書において、平均粒子径は、動的光散乱法を利用した粒度分布測定装置(例えば、商品名「濃厚系粒径アナライザー FPAR-1000」、大塚電子株式会社製)を用いて、キュムラント法解析により、求められる平均粒子径を意味する。

【0037】

水性樹脂組成物(R_Y)は、共重合体(P_Y)を含有する。共重合体(P_Y)は、カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)と、カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)以外の重合性単量体(B_Y)とを含む単量体成分(M_Y)が共重合した共重合体である。そのため、共重合体(P_Y)は、カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)に由来する構造単位(U_{A_Y})と、重合性単量体(B_Y)に由来する構造単位(U_{B_Y})とを含む。

【0038】

カルボニル基含有重合性単量体(A_Y)は、1分子中に官能基としてアルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種(本明細書において、「アルド基及び/又はケト基」と記載することがある。)を有する重合性単量体である。共重合体(P_Y)は、単量体(A_Y)に由来する構造単位(U_{A_Y})を含むことから、当該構造単位(U_{A_Y})においてアルド基及び/又はケト基を有する。そのため、共重合体(P_Y)が有するアルド基及び/又はケト基と、多価ヒドラジド化合物が有するヒドラジド基との間で架橋反応を生じさせることが可能である。

【0039】

10

20

30

40

50

カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) は、1分子中に、アルド基及びケト基の少なくとも一方を少なくとも1個有していればよい。すなわち、単量体 (A_Y) は、1分子中に、アルド基及びケト基のうち、アルド基のみを1個以上有していてもよく、ケト基のみを1個以上有していてもよく、アルド基及びケト基の両方をそれぞれ1個以上有していてもよい。

【0040】

アルド基 ($-R-C(=O)-H$) 及びケト基 ($-R-C(=O)-R'$) は、いずれもカルボニル基を有する官能基であるため、本明細書において、アルド基及び/又はケト基を有する重合性単量体を「カルボニル基含有重合性単量体」と記載する。ただし、アルド基及びケト基は、同様にカルボニル基を有する、カルボン酸基 ($-R-COOH$)、エステル基 ($-R-COOR'$)、及びアミド基 ($-R-CONR'R''$) とは区別される官能基である。

10

【0041】

カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) としては、例えば、アクロレイン、メタクロレイン、ホルミルスチロール、アセト酢酸アリル、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、並びに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、及びビニルブチルケトン等)等を挙げることができる。これらのなかでも、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、及びアセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。なかでも、単量体 (A_Y) は、ジアセトンアクリルアミド、及びアセトアセトキシエチルメタクリレートの少なくとも一方を含むことがより好ましい。

20

【0042】

共重合体 (P_Y) を含む塗層 (Y) が、塗層 (X) との密着性に優れ、塗層 (X) との間の膨れが抑制された層となるためには、単量体成分 (M_Y) 中のカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の含有量は、重合性単量体 (B_Y) 100質量部に対し、0.1質量部以上であることを要する。単量体 (A_Y) の上記含有量は、0.3質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることがさらに好ましい。一方、単量体 (A_Y) の上記含有量の上限は特に制限されず、上記含有量を0.1~900質量部とすることができる。塗層 (Y) の耐水性を良好にする観点から、単量体 (A_Y) の上記含有量は、400質量部以下であることが好ましく、100質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましい。本明細書において、単量体 (A_Y) の含有量は、2種以上の単量体 (A_Y) が用いられる場合には、その2種以上の単量体 (A_Y) の合計の含有量を意味する。

30

【0043】

また、単量体成分 (M_Y) 中のカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の含有量は、単量体成分 (M_Y) の全質量を基準として、0.1~90質量%であることが好ましい。単量体 (A_Y) の上記含有量は、0.2質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることがさらに好ましく、1質量%以上であることが特に好ましい。また、単量体 (A_Y) の上記含有量は、80質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましく、40質量%以下であることがよりさらに好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。

40

【0044】

重合性単量体 (B_Y) は、共重合体 (P_Y) を形成する単量体成分 (M_Y) のうち、上述したカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) 以外の重合性単量体である。単量体 (B_Y) には、様々な種類の重合性単量体を用いる。そのため、単量体 (B_Y) の種類の選択及びその使用量により、上述したカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) との組み合わせの関係において、種々の共重合体 (P_Y) を設計することが可能である。例えば、後述するように、所望のガラス転移温度 (T_{gY}) を有する共重合体 (P_Y) を得ることも可能である。

【0045】

50

重合性単量体 (B_{Y}) は、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{Y_2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{Y_1}) を少なくとも含み、親水性基含有重合性単量体 (B_{Y_2}) を含んでいてもよい。本明細書において、「ビニル基含有重合性単量体」とは、1分子中に、重合性不飽和結合を有する基としてビニル基を有する重合性単量体であって、前述のカルボニル基含有重合性単量体及び親水性基含有重合性単量体を除いたものをいう。

【0046】

ビニル基含有重合性単量体 (B_{Y_1}) としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル；スチレン系単量体；アクリロニトリル及びメタ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、及びブチレン等のモノオレフィン単量体；ブタジエン及びイソプレン等のジエン系単量体；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、及びプロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体；メチルビニルエーテル及びエチルビニルエーテル等のビニルエーテル単量体；ビニルアルコール及びアリルアルコール等の不飽和アルコール単量体；塩化ビニル及びフッ化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン単量体；N-ビニルモルホリン、4-アクリロイルモルホリン、4-メタクリロイルモルホリン、4-ビニルピリジン、及び1-ビニルイミダゾール等の窒素原子含有ビニル単量体；等を挙げることができる。

10

【0047】

上記に挙げたビニル基含有重合性単量体 (B_{Y_1}) の具体例のなかでも、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体、及びニトリル基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。そのなかでも、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

20

【0048】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステル、(メタ)アクリル酸アラリルエステル、及び(メタ)アクリル酸アリールエステル等を挙げることができる。これらのなかでも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

【0049】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、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-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、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、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ウンデシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、n-トリデシル(メタ)アクリレート、n-テトラデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、及びベヘニル(メタ)アクリレート等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；並びにシクロヘキシル(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、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等の脂環式の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。これらのなかでも、炭素原子数が1~18(より好ましくは1~12)の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

30

40

【0050】

(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルとしては、例えば、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチ

50

ル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、及び2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0051】

(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、例えば、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、メチルベンジル(メタ)アクリレート、及びナフチルメチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0052】

(メタ)アクリル酸アリールエステルとしては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、及びナフチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

10

【0053】

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-メチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-エチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-エトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-クロロスチレン、*o*-、*m*-、*p*-ブロモスチレン、*o*-、*m*-、*p*-フルオロスチレン、及び*o*-、*m*-、*p*-クロロメチルスチレン等を挙げることができる。これらのなかでも、スチレンが好ましい。

【0054】

共重合体(P_Y)を形成する単量体成分(M_Y)は、重合性単量体(B_Y)として、任意成分である親水性基含有重合性単量体(B_{Y2})を含有してもよい。本明細書において、「親水性基含有重合性単量体」とは、親水性基を有する重合性単量体であって、前述のカルボニル基含有重合性単量体を除いたものをいう。また、「親水性基」とは、水との間に親和性を示す基をいい、水中で電離してイオンになる基、及び水素結合で水和する基を含む。親水性基としては、例えば、酸基、ヒドロキシ基、アミド基、及びポリオキシエチレン基等を挙げることができる。

20

【0055】

親水性基含有重合性単量体(B_{Y2})としては、例えば、酸基含有重合性単量体、ヒドロキシ基含有重合性単量体、アミド基含有重合性単量体、及びポリオキシエチレン基含有重合性単量体等を挙げることができる。

【0056】

酸基含有重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びシトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸単量体；イタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、及びマレイン酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル等のカルボキシ基含有単量体；スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；等を挙げることができる。また、酸基含有重合性単量体としては、水に溶解した際にカルボキシ基等の親水性基を生じるものでもよく、例えば、無水マレイン酸、及びイタコン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物も挙げることができる。

30

【0057】

ヒドロキシ基含有重合性単量体としては、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、3-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、及び6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸アリールエステル；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル；*o*-、*m*-、*p*-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシ基を有するスチレン系単量体；等を挙げることができる。

40

【0058】

50

アミド基含有重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、及びN-ビニル-2-ピロリドン等を挙げるることができる。

【0059】

ポリオキシエチレン基含有重合性単量体としては、例えば、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシト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、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、及びエトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等を挙げるることができる。

【0060】

親水性基含有重合性単量体(B_{Y2})としては、酸基含有重合性単量体、ヒドロキシ基含有重合性単量体が好ましく、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルがより好ましく、(メタ)アクリル酸がさらに好ましい。

【0061】

単量体成分(M_Y)中の重合性単量体(B_Y)の含有量は、単量体成分(M_Y)の全質量を基準として、10~99.9質量%であることが好ましい。単量体(B_Y)の上記含有量は、20質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、60質量%以上であることがよりさらに好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。また、単量体(B_Y)の上記含有量は、99.8質量%以下であることがより好ましく、99.5質量%以下であることがさらに好ましく、99質量%以下であることが特に好ましい。本明細書において、単量体(B_Y)の含有量は、2種以上の単量体(B_Y)が用いられる場合には、その2種以上の単量体(B_Y)の合計の含有量を意味する。

【0062】

重合性単量体(B_Y)として任意に用いる親水性基含有重合性単量体(B_{Y2})の含有量は、重合性単量体(B_Y)の全質量を基準として、0~50質量%であることが好ましく、0~30質量%であることがより好ましく、0~20質量%であることがさらに好ましい。単量体成分(M_Y)に単量体(B_{Y2})を用いる場合、その単量体(B_{Y2})の含有量は、重合性単量体(B_Y)の全質量を基準として、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましい。本明細書において、単量体(B_{Y2})の含有量は、2種以上の単量体(B_{Y2})が用いられる場合には、その2種以上の単量体(B_{Y2})の合計の含有量を意味する。

【0063】

上述した単量体成分(M_Y)に含まれるカルボニル基含有重合性単量体(A_Y)及び重合性単量体(B_Y)のそれぞれの種類の選択及び使用量により、共重合体(P_Y)のガラス転移温度(Tg_Y)を、塗層(Y)を含む複層膜の用途に応じて所望の値となるように設計することが可能である。共重合体(P_Y)のガラス転移温度(Tg_Y)は、-80~80であることが好ましい。共重合体(P_Y)のガラス転移温度(Tg_Y)は、-70以上であることがより好ましく、-60以上であることがさらに好ましく、-50以上であることがよりさらに好ましい。また、共重合体(P_Y)のガラス転移温度(Tg_Y)は、60以下であることがより好ましく、45以下であることがさらに好ましく、25以下であることがよりさらに好ましい。

【0064】

本開示において、共重合体のガラス転移温度(Tg)は、FOX式により求められる値(理論値)をとる。FOX式は、下記式(I)により表される。

10

20

30

40

50

$$1 / T g = W_1 / T g_1 + W_2 / T g_2 + \dots + W_n / T g_n \dots (I)$$

上記式 (I) 中、Tg は、n 種の単量体成分 (単量体 1 ~ n) の共重合体のガラス転移温度 (単位: K) を表す。W₁、W₂、 \dots 、W_n は、n 種の単量体成分の総量に対する各単量体 (1、2、 \dots 、n) の質量分率を表す。Tg₁、Tg₂、 \dots 、Tg_n は、各単量体 (1、2、 \dots 、n) の単独重合体のガラス転移温度 (単位: K) を表す。

【0065】

水性樹脂組成物 (R_Y) は、多価ヒドロジド化合物 (Z) を含有する。多価ヒドロジド化合物 (Z) は、1 分子中にヒドロジド基を 2 個以上有する化合物である。多価ヒドロジド化合物 (Z) は、ヒドロジド基を 2 個以上有するため、塗層 (X) 及び塗層 (Y) に含まれる各共重合体中のカルボニル基 (アルド基及びノ又はケト基) と架橋反応を生じうる。そのため、塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜においては、水性樹脂組成物 (R_Y) に含有されていた多価ヒドロジド化合物が塗層 (Y) のみならず、一部が塗層 (X) に含まれるように構成されてもよい。また、複層膜は、塗層 (X) 及び塗層 (Y) を明確に区別できない均質構造であってもよい。

10

【0066】

多価ヒドロジド化合物 (Z) は、入手の容易さの観点から、ジカルボン酸ジヒドロジドを含むことが好ましい。ジカルボン酸ジヒドロジドとしては、例えば、しゅう酸ジヒドロジド、マロン酸ジヒドロジド、コハク酸ジヒドロジド、グルタル酸ジヒドロジド、アジピン酸ジヒドロジド、及びセバシン酸ジヒドロジド等の炭素原子数が 2 ~ 18 の飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドロジド；フタル酸ジヒドロジド、テレフタル酸ジヒドロジド、及びイソフタル酸ジヒドロジド等の芳香族ジカルボン酸ジヒドロジド；並びにマレイン酸ジヒドロジド、フマル酸ジヒドロジド、及びイタコン酸ジヒドロジド等のモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドロジド等を挙げることができる。それらのうちの 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。それらのなかでも、アジピン酸ジヒドロジド、及びイソフタル酸ジヒドロジドがより好ましく、アジピン酸ジヒドロジドがさらに好ましい。

20

【0067】

水性樹脂組成物 (R_Y) 中の多価ヒドロジド化合物 (Z) の含有量は、前述のカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の最低限必要な量に対して、モル比で 1 以上であることを要する。単量体 (A_Y) の最低限必要な量は、前述の通り、重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たり 0.1 質量部であるから、多価ヒドロジド化合物 (Z) の上記含有量は、次の通りである。すなわち、重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たり 0.1 質量部に相当するカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の物質量 (mol) に対する、重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たりの多価ヒドロジド化合物 (Z) の物質量 (mol) のモル比が、1 以上であることを要する。

30

【0068】

上記の「重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たり 0.1 質量部に相当するカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の物質量 (mol)」は、単量体 (A_Y) の最低限必要な量のモル数を表す。これは、単量体 (A_Y) の種類に固有の値をとり、単量体 (A_Y) の分子量に基づいて算出することができる。例えば、単量体 (A_Y) がジアセトンアクリルアミド (DAAM) の場合、その分子量を 169.2 として、単量体 (B_Y) 100 g 当たり 0.1 g に相当する DAAM の物質量は、0.1 / 169.2 = 0.59 mmol と算出することができる。また、例えば、単量体 (A_Y) がアセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM) の場合、その分子量を 214.2 として、単量体 (B_Y) 100 g 当たり 0.1 g に相当する AAEM の物質量は、0.1 / 214.2 = 0.47 mmol と算出することができる。

40

【0069】

一方、上記の「重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たりの多価ヒドロジド化合物 (Z) の物質量 (mol)」は、水性樹脂組成物 (R_Y) 中の重合性単量体 (B_Y) 100 質量部当たりの多価ヒドロジド化合物 (Z) の含有量 (質量部) と、多価ヒドロジド化合物

50

の分子量に基づいて算出することができる。例えば、水性樹脂組成物（ R_Y ）中、単量体（ B_Y ）100g当たり、多価ヒドロジド化合物（ Z ）としてアジピン酸ジヒドロジド（ ADH ）が Z g使用された場合の ADH の物質量（モル数）は、 ADH の分子量を174.2として、 $Z/174.2$ により算出することができる。また、例えば、水性樹脂組成物（ R_Y ）中、単量体（ B_Y ）100g当たり、多価ヒドロジド化合物（ Z ）としてイソフタル酸ジヒドロジド（ IDH ）が Z g使用された場合の IDH の物質量（モル数）は、 IDH の分子量を194.2として、 $Z/194.2$ により算出することができる。

【0070】

したがって、上記のモル比は、 $\{（単量体（ B_Y ）100質量部に対する多価ヒドロジド化合物の質量部数）/多価ヒドロジド化合物の分子量\} \div \{0.1質量部/単量体（ A_Y ）の分子量\}$ により算出することができる。水性樹脂組成物（ R_Y ）が多価ヒドロジド化合物を2種以上含有する場合、上記のモル比を算出する式の分数における分子を、それぞれの多価ヒドロジド化合物について算出した値の和として、モル比を算出することができる。また、水性樹脂組成物（ R_Y ）が単量体（ A_Y ）を2種以上含有する場合、上記のモル比を算出する式の分数における分母中の「単量体（ A_Y ）の分子量」を、単量体（ A_Y ）として用いた各単量体の分子量に単量体（ A_Y ）中の当該単量体の質量分率を乗じて得た値の合算として、モル比を算出することができる。

10

【0071】

上記のモル比は、1.5以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましい。また、上記モル比の上限は、特に限定されず、例えば3500以下とすることができ、上記モル比を1～3500とすることができる。上記モル比は、250以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、50以下であることがさらに好ましく、20以下であることがよりさらに好ましい。

20

【0072】

さらには、水性樹脂組成物（ R_Y ）中の多価ヒドロジド化合物（ Z ）の含有量は、前述の単量体成分（ M_Y ）100質量部に対し、0.05～50質量部であることが好ましく、0.1～25質量部であることがより好ましく、0.5～10質量部であることがさらに好ましい。

【0073】

水性樹脂組成物（ R_Y ）は、前述の通り、水性媒体を含有することが好ましい。水性媒体は、少なくとも水を含む液状媒体であり、水のみを使用してもよいし、水、及び水と混じり合うことができる有機溶剤のうちの1種又は2種以上を含む混合溶剤を用いてもよい。水には、脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチルカルビトール、及びN-メチルピロリドン等を挙げることができるが、これらに限定されない。水性媒体としては、水を主成分として用いることが好ましく、水性媒体の全質量を基準として、水を50～100質量%用いることがより好ましい。

30

【0074】

水性媒体の含有量は、特に限定されない。水性樹脂組成物（ R_Y ）の一態様において、水性媒体の含有量は、水性樹脂組成物（ R_Y ）の全質量を基準として、10～90質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましく、30～60質量%であることがさらに好ましく、35～55質量%であることがよりさらに好ましい。

40

【0075】

水性樹脂組成物（ R_Y ）は、必要に応じて、各種の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、顔料及び染料等の着色剤、金属化合物、溶剤、可塑剤、分散剤、界面活性剤、発泡剤、滑剤、ゲル化剤、造膜助剤、凍結防止剤、架橋剤、pH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、防黴剤、殺菌剤、防錆剤、難燃剤、湿潤剤、消泡剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、帯電防止剤、及びブロッキング防止剤等を挙げることができる。

【0076】

50

水性樹脂組成物 (R_Y) の製造方法は特に限定されない。好ましくは、前述の共重合体 (P_Y) を含有する組成物を製造すること；及び当該組成物に前述の多価ヒドロジド化合物を添加すること；を含む製造方法によって、水性樹脂組成物 (R_Y) を得ることができる。

【0077】

共重合体 (P_Y) を含有する組成物としては、前述の通り、水性媒体中に共重合体 (P_Y) が乳化分散しているエマルションが好ましい。このエマルションの製造方法としては、エマルションに通常含有される水等の水性媒体中で前述の単量体成分 (M_Y) を共重合させることが好ましいが、それに限定されない。例えば、水性媒体とは別途に製造された共重合体 (P_Y) を、強制乳化や自己乳化等の方法によって後乳化させることで、エマルションを得ることもできる。エマルションが容易に得られる生産性の観点から、水性媒体中で界面活性剤及び重合開始剤の存在下、単量体成分 (M_Y) を乳化重合法により共重合させることが好ましい。

10

【0078】

具体的には、水性媒体、単量体成分 (M_Y)、重合開始剤、及び界面活性剤等を一括混合して乳化重合を行う方法；水性媒体、単量体成分 (M_Y)、及び界面活性剤を含有する単量体乳化物 (プレエマルション) を用いて乳化重合を行う方法等を採用することができる。これらのなかでも、プレエマルションを用いて乳化重合を行う方法が好ましい。より具体的には、水性媒体、単量体成分 (M_Y)、及び界面活性剤を予め混合して調製したプレエマルションと、重合開始剤とをそれぞれ、別途用意された水性媒体に滴下し、その水性媒体中で単量体成分 (M_Y) を乳化重合させることがより好ましい。プレエマルションや重合開始剤等の添加 (滴下) 方法も特に限定されず、例えば、一括添加法、連続添加法、及び多段添加法等の方法を採用することができ、これらの添加方法を適宜組み合わせてもよい。

20

【0079】

共重合体 (P_Y) を得る際の重合温度及び重合時間等の重合条件は、使用する単量体、及び重合開始剤等の種類並びにそれらの使用量等に応じて、適宜決めることができる。例えば、重合温度は、20 ~ 100 程度の範囲が好ましく、より好ましくは40 ~ 90 程度の範囲であり、また、重合時間は、1 ~ 15 時間程度の範囲が好ましい。

【0080】

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、カチオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤がより好ましい。界面活性剤の使用量は、上記の単量体成分 (M_Y) の総量100質量部に対して、0.1 ~ 10質量部であることが好ましく、0.2 ~ 8質量部であることがより好ましい。

30

【0081】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム；等を挙げることができる。また、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム、及びポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム等の反応性アニオン性界面活性剤等を挙げることができる。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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ステアリルエーテル、及びポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン誘導體；並びにポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、及びポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル等の反応性ノニオン性界面活性剤等を挙げることができる。

40

50

【 0 0 8 2 】

重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、及び過酸化水素等の過酸化物、並びにアゾ化合物等を挙げることができ、1種又は2種以上の重合開始剤を用いることができる。重合開始剤の使用量は、上記の単量体成分 (M_Y) の総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 1 質量部程度とすることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

過硫酸塩の具体例としては、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等のアルカリ金属の過硫酸塩、並びに過硫酸アンモニウム等を挙げることができる。有機過酸化物の具体例としては、過酸化ベンゾイル及びジラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、*t*-ブチルクミルパーオキシド及びジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシラウレート及び*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、クメンヒドロパーオキシド及び*t*-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類等を挙げることができる。アゾ化合物の具体例としては、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩及び4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等を挙げることができる。

10

【 0 0 8 4 】

共重合体 (P_Y) を合成する際には、その当該共重合体の分子量を調整するために、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、ヘキシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、及び*n*- , 又は*t*-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類等を用いることができる。

20

【 0 0 8 5 】

エマルションを製造する際には、上記の単量体成分 (M_Y) を共重合させて共重合体 (P_Y) を得た後、中和剤を添加することが好ましい。中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム及び炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、及びジエレントリアミン等の有機アミン類等を挙げることができる。1種又は2種以上の中和剤を用いてもよい。

【 0 0 8 6 】

以上のようにして得られた共重合体 (P_Y) 及び水性媒体を含有するエマルションに、特定量の多価ヒドラジド化合物を添加することにより、好適な水性樹脂組成物 (R_Y) を得ることができる。

30

【 0 0 8 7 】

水性樹脂組成物 (R_Y) のpHは、6.0 ~ 10.0であることが好ましく、6.5 ~ 9.5であることがより好ましく、7.0 ~ 9.0であることがさらに好ましい。水性樹脂組成物 (R_Y) のpHは、JIS K 6833 - 1 : 2008の規定に準拠して測定される値をとることができ、25 °Cでの値である。

【 0 0 8 8 】

水性樹脂組成物 (R_Y) の不揮発分(固形分)は、10 ~ 90質量%であることが好ましく、30 ~ 80質量%であることがより好ましく、40 ~ 70質量%であることがさらに好ましく、45 ~ 65質量%であることがよりさらに好ましい。本明細書において、水性樹脂組成物 (R_Y) の不揮発分(固形分)は、JIS K 6833 - 1 : 2008の規定に準拠して測定される値をとることができる。

40

【 0 0 8 9 】

水性樹脂組成物 (R_Y) の25 °Cでの粘度は、水性樹脂組成物 (R_Y) が用いられる用途や環境に応じて、適宜調整することが可能である。例えば、水性樹脂組成物 (R_Y) の粘度を、25 °C及び回転速度12 rpmの条件で5 ~ 50000 mPa · sの範囲で調整することが好ましい。水性樹脂組成物 (R_Y) の粘度は、JIS K 6833 - 1 : 2008の規定に準拠し、回転粘度計を用いて測定することができる。

50

【0090】

上述した水性樹脂組成物 (R_Y) は、塗層 (Y) の形成に用いられるものであるが、その塗層 (Y) は、塗層 (X) と互いに重なることで塗層 (X) とともに複層膜を構成するものである。そのため、水性樹脂組成物 (R_Y) は、塗層 (X) と互いに重なる塗層 (Y) とを含む複層膜における塗層 (Y) の形成に用いられるものである。その点で、水性樹脂組成物 (R_Y) は、複層膜を得るために用いられるものであるといえ、また、そのために塗層 (X) とともに用いられるものであるともいえる。

【0091】

塗層 (X) は、前述の通り、カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) 及び重合性単量体 (B_X) を、単量体 (B_X) 100質量部に対して単量体 (A_X) を0.1質量部以上の割合で含有する単量体成分 (M_X) が共重合した共重合体 (P_X) を含有する。そのため、共重合体 (P_X) は、単量体 (A_X) に由来する構造単位 (U_{A_X}) と、単量体 (B_X) に由来する構造単位 (U_{B_X}) とを上記の割合で有することができる。

10

【0092】

共重合体 (P_X) の原料である単量体成分 (M_X) に使用されるカルボニル基含有重合性単量体 (A_X) は、好ましい具体例、及び単量体成分 (M_X) 中の含有量を含めて、前述のカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) と同様に説明されるものである。例えば、単量体 (A_X) としては、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、及びアセトアセトキシエチル (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、D A A M 及び A A E M の少なくとも一方がより好ましい。また例えば、単量体成分 (M_X) 中のカルボニル基含有重合性単量体 (A_X) の含有量は、重合性単量体 (B_X) 100質量部に対して0.1~900質量部であることが好ましく、単量体成分 (M_X) の全質量を基準として0.1~90質量%であることが好ましい。

20

【0093】

また、単量体成分 (M_X) に使用される重合性単量体 (B_X) は、好ましい具体例、及び単量体成分 (M_X) 中の含有量を含めて、前述の重合性単量体 (B_Y) と同様に説明されるものである。例えば、単量体 (B_X) は、ビニル基含有重合性単量体 (B_{X1}) として、(メタ) アクリル酸エステル、スチレン系単量体、及びニトリル基含有単量体からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、親水性基含有重合性単量体 (B_{X2}) を含んでいてもよい。また、例えば、単量体成分 (M_X) 中の単量体 (B_X) の含有量は、単量体成分 (M_X) の全質量を基準として、10~99.9質量%であることが好ましい。

30

【0094】

塗層 (X) は、共重合体 (P_X) を含有する水性樹脂組成物 (R_X) から形成されるものであることが好ましい。水性樹脂組成物 (R_X) は、水性液体状の形態 (水溶液、水分散液、エマルジョン、平均粒子径、及び水性媒体等) に関する構成について、前述の水性樹脂組成物 (R_Y) の説明で述べた構成と同様であることが好ましい。また、この水性樹脂組成物 (R_X) も、前述の多価ヒドロジド化合物を含有していてもよい。さらに、水性樹脂組成物 (R_X) も、前述の水性樹脂組成物 (R_Y) に含有されていてもよい。その他の成分を含有していてもよい。

40

【0095】

水性樹脂組成物 (R_X) の製造方法は、特に限定されない。好ましくは、上記の共重合体 (P_X) を含有する組成物を製造することを含む製造方法によって、水性樹脂組成物 (R_X) を得ることができる。水性樹脂組成物 (R_X) の製造方法における共重合体 (P_X) を含有する組成物を製造することは、前述の水性樹脂組成物 (R_Y) の製造方法における、共重合体 (P_Y) を含有する組成物を製造することと同様に説明されうる方法によって、行うことができる。多価ヒドロジド化合物を含有する水性樹脂組成物 (R_X) を製造する場合には、上記の共重合体 (P_X) を含有する組成物に、多価ヒドロジド化合物を添加すればよい。水性樹脂組成物 (R_X) の性状 (pH、不揮発分、及び粘度等) についても、前述の水性樹脂組成物 (R_Y) の性状の説明で述べた範囲と同様であることが好まし

50

い。

【0096】

上述の通り、塗層(X)に含有される共重合体(P_X)の原料となる単量体成分(M_X)には、塗層(Y)に含有される共重合体(P_Y)の原料に使用される単量体成分(M_Y)と同様のものを用いる。そのため、共重合体(P_X)のガラス転移温度(T_{gX})も、単量体成分(M_X) (特にそれに含まれる重合性単量体(B_X))の種類を選択及びその使用量により、所望の値となるように設計することが可能である。例えば、共重合体(P_X)のガラス転移温度(T_{gX})も、前述の共重合体(P_Y)のガラス転移温度(T_{gY})と同様、 $-80 \sim 80$ とすることができる。

【0097】

共重合体(P_X)及び前述の共重合体(P_Y)のそれぞれのガラス転移温度(T_g)に関しては、水性樹脂組成物(R_X 、 R_Y)が用いられる用途や環境に応じて、適宜決定しうる。一態様においては、塗層(X)及び塗層(Y)のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている共重合体(P_X 又は P_Y)のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている共重合体(P_Y 又は P_X)のガラス転移温度以下であることが好ましい。これにより、素地(基材)が例えばプラスチック、布、及び紙製等のシート状又はフィルム状等のフレキシブルな基材等である場合に、当該基材に対する下塗り層の追従性を高めやすくなり、また、上塗り層の耐汚染性等の性能を高めやすくなる。

【0098】

また、一態様においては、塗層(X)及び塗層(Y)のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている共重合体(P_X 又は P_Y)のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている共重合体(P_Y 又は P_X)のガラス転移温度以上であることも好ましい。これにより、下塗り層を形成する水性樹脂組成物(R_X 又は R_Y)の凝集力を高めやすくなり、当該下塗り層を、例えば、DIY用、木部用、サイディングボード用、及びコンクリート面等の基材に含浸させるシーラーとしてより好適に用いることができる。下塗り層をシーラーとして用いることにより、シーラーを介して、基材と上塗り層との密着性を高め、また、上塗り層を形成する水性樹脂組成物(R_Y 又は R_X)の過度な吸い込みを抑えることが可能となる。

【0099】

上述の用途に応じた効果の観点と、塗層(X)と塗層(Y)との層間密着性がより高まる観点から、共重合体(P_X)のガラス転移温度(T_{gX})と共重合体(P_Y)のガラス転移温度(T_{gY})との差の絶対値($|T_{gX} - T_{gY}|$)は、 $0 \sim 80$ であることが好ましく、 $0 \sim 70$ であることがより好ましく、 $0 \sim 60$ であることがさらに好ましい。

【0100】

以上詳述した通り、本発明の一実施形態の水性樹脂組成物(R_Y)は、塗層(X)との密着性に優れ、かつ、塗層(X)との間の膨れが抑制された塗層(Y)を形成することが可能である。よって、互いに重なる複数の塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層間の膨れを抑制することが可能な複層膜の形成に有用である、環境負荷の小さい水性樹脂組成物を提供することができる。したがって、水性樹脂組成物(R_Y)は、塗料、インク、コーティング剤、接着剤、粘着剤、及び含浸剤等として利用されることが好ましく、塗料として利用されることがより好ましく、建築物の外装用塗料として利用されることがさらに好ましい。水性樹脂組成物(R_Y)の上記用途から、塗層としては、塗料による塗膜、インクによるインク層、コーティング剤によるコート層、接着剤による接着剤層、粘着剤による粘着剤層、及び含浸剤による基材・含浸剤一体層等を挙げることができる。また、複層膜は、特に限定されないが、好適な例として、複層塗膜、及び多層フィルム等を挙げることができる。なかでも、建築物の外装用の複層塗膜、建材用サイディングボード用の複層塗膜等をより好適な例として挙げることができる。

【0101】

<複層膜>

10

20

30

40

50

上述の通り、水性樹脂組成物 (R_Y) を用いることにより、本発明の一実施形態の複層膜を提供することが可能である。その複層膜は、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む。複層膜における塗層 (X) は、下記 (1) に示す水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含む。複層膜における塗層 (Y) は、下記 (2) に示す水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含む。

【0102】

(1) ; 水性樹脂組成物 (R_X) は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_X) と、カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) 以外の重合性単量体 (B_X) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{X2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{X1}) を少なくとも含む) と、含有する単量体成分 (M_X) が共重合した共重合体 (P_X) を含有する。上記単量体成分 (M_X) 中のカルボニル基含有重合性単量体 (A_X) の含有量は、重合性単量体 (B_X) 100質量部に対して、0.1質量部以上である。

10

【0103】

(2) ; 水性樹脂組成物 (R_Y) は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) と、カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) 以外の重合性単量体 (B_Y) (ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体 (B_{Y2}) 以外のビニル基含有重合性単量体 (B_{Y1}) を少なくとも含む) と、含有する単量体成分 (M_Y) が共重合した共重合体 (P_Y)、並びにヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物 (Z) を含有する。上記単量体成分 (M_Y) 中のカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の含有量は、重合性単量体 (B_Y) 100質量部に対して、0.1質量部以上である。また、重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たり0.1質量部に相当するカルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の物質量 (mol) に対する、重合性単量体 (B_Y) 100質量部当たりの多価ヒドラジド化合物 (Z) の物質量 (mol) のモル比は、1以上である。

20

【0104】

複層膜は、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) の組み合わせを少なくとも一つ含んでいればよく、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) の組み合わせを複数備えていてもよい。また、複層膜は、互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含んでいれば、塗層 (X) を複数備えていてもよいし、塗層 (Y) を複数備えていてもよい。例えば、一つの塗層 (X) に別の一つの塗層 (X) が積層されていてもよいし、一つの塗層 (Y) に別の一つの塗層 (Y) が積層されていてもよい。

30

【0105】

前述の通り、複層膜においては、多価ヒドラジド化合物におけるヒドラジド基が、塗層 (X) における共重合体 (P_X) 及び塗層 (Y) における共重合体 (P_Y) 中の各カルボニル基と架橋していることが好ましい。その場合、複層膜において、水性樹脂組成物 (R_Y) に含有されていた多価ヒドラジド化合物が、塗層 (Y) のみならず、一部が塗層 (X) に含まれるように構成されてもよく、塗層 (X) 及び塗層 (Y) が明確に区別できない均質構造であってもよい。これらの点を考慮すると、塗層 (X) は、主として、水性樹脂組成物 (R_X) から形成される皮膜であるといえ、塗層 (Y) は、主として、水性樹脂組成物 (R_Y) から形成される皮膜であるといえる。そのため、本明細書では、複層膜において、塗層 (X) は、水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含み、塗層 (Y) は、水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含むということとする。

40

【0106】

< 複層膜の製造方法 >

複層膜は、例えば、以下の本発明の一実施形態の製造方法によって、製造することができる。すなわち、本発明の一実施形態の複層膜の製造方法は、上記「(1)」に示す水性樹脂組成物 (R_X) を塗布して、水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含む塗層 (X) を形成すること；及び上記「(2)」に示す水性樹脂組成物 (R_Y) を塗布して、水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含む塗層 (Y) を形成すること；を含む。

50

【 0 1 0 7 】

複層膜において、塗層（ X ）及び塗層（ Y ）は、いずれが相対的に上塗り層及び下塗り層であってもよいことから、水性樹脂組成物（ R_X ）及び水性樹脂組成物（ R_Y ）のそれぞれが塗布される順序は、特に限定されない。互いに重なる塗層（ X ）及び塗層（ Y ）を含む複層膜の製造方法であるから、先に塗布された水性樹脂組成物（ R_X 又は R_Y ）、又は当該水性樹脂組成物によって形成された塗層（ X 又は Y ）の上に、もう一方の水性樹脂組成物（ R_Y 又は R_X ）を塗布することができる。

【 0 1 0 8 】

各水性樹脂組成物（ R_X 又は R_Y ）の塗布方法としては、水性樹脂組成物の用途に応じて、各種の塗装方法、印刷方法、及びコーティング方法等の塗布方法をとることができる。塗布方法としては、例えば、ロールコート、バーコート、スクリーンコート、ダイコート、スピコート、ナイフコート、ブレードコート、スプレーコート、ディップコート、グラビアコート、及び刷毛塗り等の各種手法を挙げることができる。

10

【 0 1 0 9 】

水性樹脂組成物（ R_X 、 R_Y ）を塗布した後、固化させることにより、水性樹脂組成物（ R_X 、 R_Y ）の皮膜を含む塗層（ X 、 Y ）を形成することができる。好適な固化の方法としては、乾燥及び/又は硬化反応等の常法の固化方法をとることができ、水性樹脂組成物であることから、少なくとも乾燥を含むことが好ましい。水性樹脂組成物（ R_X 、 R_Y ）を塗布した後の乾燥温度も、特に限定されず、複層膜の用途や塗層の厚さ等に応じて、適宜決めることができる。例えば、乾燥温度は、50～100程度でよく、常温（20

20

【 0 1 1 0 】

複層膜（複層膜における下塗り層を構成する塗層（ X 又は Y ）を素地（基材）に設ける場合、基材としては、特に限定されず、例えば、各種のプラスチック材、木材、ガラス材、金属材、紙材、及びコンクリート材等を挙げることができる。

【 0 1 1 1 】

以上詳述した通り、本技術は、以下の構成をとることが可能である。

[1] 共重合体（ P_X ）を含有する塗層（ X ）と互いに重なる塗層（ Y ）の形成に用いられる水性樹脂組成物であって、

30

前記共重合体（ P_X ）は、アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）と、前記カルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）以外の重合性単量体（ B_X ）（ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体（ B_{X2} ）以外のビニル基含有重合性単量体（ B_{X1} ）を少なくとも含む）とを、前記重合性単量体（ B_X ）100質量部に対して前記カルボニル基含有重合性単量体（ A_X ）0.1質量部以上の割合で含有する単量体成分（ M_X ）が共重合した共重合体であり、前記水性樹脂組成物は、

アルド基及びケト基からなる群より選択される少なくとも1種を有するカルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）と、前記カルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）以外の重合性単量体（ B_Y ）（ただし、任意成分である親水性基含有重合性単量体（ B_{Y2} ）以外のビニル基含有重合性単量体（ B_{Y1} ）を少なくとも含む）と、を含有する単量体成分（ M_Y ）が共重合した共重合体（ P_Y ）、並びに

40

ヒドラジド基を2個以上有する多価ヒドラジド化合物（ Z ）を含有し、

前記単量体成分（ M_Y ）中の前記カルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）の含有量が、前記重合性単量体（ B_Y ）100質量部に対して、0.1質量部以上であり、

前記重合性単量体（ B_Y ）100質量部当たり0.1質量部に相当する前記カルボニル基含有重合性単量体（ A_Y ）の物質質量（mol）に対する、前記重合性単量体（ B_Y ）100質量部当たりの前記多価ヒドラジド化合物（ Z ）の物質質量（mol）のモル比が、1以上である、水性樹脂組成物。

50

[2] 前記モル比が、1 ~ 3 5 0 0 である上記 [1] に記載の水性樹脂組成物。

[3] 前記単量体成分 (M_Y) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) の含有量が、前記重合性単量体 (B_Y) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 9 0 0 質量部である上記 [1] 又は [2] に記載の水性樹脂組成物。

[4] 前記共重合体 (P_Y) のガラス転移温度 (T_{g_Y}) が、- 8 0 ~ 8 0 である上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[5] 前記単量体成分 (M_X) 中の前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) の含有量が、前記重合性単量体 (B_X) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 9 0 0 質量部である上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[6] 前記塗層 (X) 及び前記塗層 (Y) のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_X 又は P_Y) のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_Y 又は P_X) のガラス転移温度以下である上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

10

[7] 前記塗層 (X) 及び前記塗層 (Y) のうち、相対的に下塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_X 又は P_Y) のガラス転移温度が、相対的に上塗り層を構成する方に含有されている前記共重合体 (P_Y 又は P_X) のガラス転移温度以上である上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[8] 前記共重合体 (P_X) のガラス転移温度 (T_{g_X}) と共重合体 (P_Y) のガラス転移温度 (T_{g_Y}) との差の絶対値 (| T_{g_X} - T_{g_Y} |) は、0 ~ 8 0 である上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

20

[9] 前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_X) 及び前記カルボニル基含有重合性単量体 (A_Y) は、いずれも、ジアセトンアクリルアミド及びアセトアセトキシエチルメタクリレートと少なくとも一方を含む上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[1 0] 前記多価ヒドロジド化合物は、ジカルボン酸ジヒドロジドを含む上記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[1 1] 互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜であって、
前記塗層 (X) は、上記 (1) に示す水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含み、
前記塗層 (Y) は、上記 (2) に示す水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含む、複層膜。

[1 2] 互いに重なる塗層 (X) 及び塗層 (Y) を含む複層膜の製造方法であって、
上記 (1) に示す水性樹脂組成物 (R_X) を塗布して、前記水性樹脂組成物 (R_X) の皮膜を含む前記塗層 (X) を形成すること；及び

30

上記 (2) に示す水性樹脂組成物 (R_Y) を塗布して、前記水性樹脂組成物 (R_Y) の皮膜を含む前記塗層 (Y) を形成すること；を含む複層膜の製造方法。

【実施例】

【 0 1 1 2 】

以下、実施例及び比較例を挙げて、前述の一実施形態のさらなる具体例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の文中において、「部」又は「%」とあるのは、特に断りのない限り、質量基準（「質量部」又は「質量%」）である。

40

【 0 1 1 3 】

[実施例 1 ~ 3 0 及び比較例 1 ~ 9]

各例において、後記表 1 ~ 5 に示す 1 層目水性樹脂組成物 (R₁) 及び 2 層目水性樹脂組成物 (R₂) を調製した。各例では、後述する試験において、1 層目水性樹脂組成物 (R₁) を 1 層目の下塗り層用の水性樹脂組成物として用い、2 層目水性樹脂組成物 (R₂) を 2 層目の上塗り層用の水性樹脂組成物として用い、後述する評価用の複層膜試料を製造した。

【 0 1 1 4 】

後記表 1 ~ 5 に示す重合性単量体混合物中の各単量体の表記は、以下の通りである。以下の括弧内の T_g は、当該単量体の単独重合体のガラス転移温度を表し、それらの値を、

50

合成した共重合体のFOX式によるTgの算出に用いた。

ST：スチレン (Tg：100)

2EHA：2-エチルヘキシルアクリレート (Tg：-70)

MMA：メチルメタクリレート (Tg：105)

AN：アクリロニトリル (Tg：105)

AAc：アクリル酸 (Tg：106)

MAAc：メタクリル酸 (Tg：185)

DAAM：ジアセトンアクリルアミド (Tg：77、分子量169.2)

AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート (Tg：8、分子量214.2)

【0115】

後記表1～5に示す多価ヒドラジド化合物の表記は、以下の通りであり、表中の多価ヒドラジド化合物の使用量(質量部)は、当該化合物(有効成分、固形分)としての使用量を表す。

ADH：アジピン酸ジヒドラジド(分子量174.2)

IDH：イソフタル酸ジヒドラジド(分子量194.2)

【0116】

後記表1～5の1層目水性樹脂組成物(R₁)欄及び2層目水性樹脂組成物(R₂)欄には、それら水性樹脂組成物の調製で得られた共重合体(それぞれ共重合体(P₁)及び共重合体(P₂))のFOX式によるガラス転移温度(Tg)を示した。また、表1～5には、「モル比」との表記として、多価ヒドラジド化合物及び単量体(A₁又はA₂)が配合された水性樹脂組成物について、単量体(B₁、B₂)100部当たり0.1部に相当する単量体(A₁、A₂)の物質質量に対する、単量体(B₁、B₂)100部当たりの多価ヒドラジド化合物の物質質量のモル比を示した。

【0117】

<水性樹脂組成物の調製>

(実施例1における1層目水性樹脂組成物(R₁)の調製)

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下ロートを取り付けた四ツ口セパラブルフラスコに、脱イオン水30部、アニオン性界面活性剤0.3部(日本乳化剤株式会社製の商品名「ニューコール 707-SF」(有効成分=ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩30%)1部)を仕込み、攪拌しながら内温を80℃まで昇温させた。

一方、上記セパラブルフラスコとは別に、2EHA60部、MMA38部、及びAAc2部からなる単量体(B₁)成分(総量100部)と、DAAM2部からなる単量体(A₁)成分との重合性単量体混合物(M₁)、アニオン性界面活性剤1.5部(日本乳化剤株式会社製の商品名「ニューコール 707-SF」(有効成分=ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩30%)5部)、並びに脱イオン水50部を、ホモディスペーで乳化させ、プレエマルションを調製した。

次に、上記セパラブルフラスコ内の内温を80℃に維持しながら、そのセパラブルフラスコ内の脱イオン水に、調製したプレエマルションを滴下ロートから3時間かけて均一に滴下し、これと同時に、5%過硫酸カリウム(KPS)水溶液(KPSとして0.4部)を、3時間かけて均一に滴下した。それらの滴下終了後、80℃で3時間熟成して反応(重合)を終了させた。次いで、室温(23±2℃)まで冷却後、5%アンモニア水を添加して中和し、pHを8.5に調整した。このようにして重合された共重合体(P₁)を粒子(液滴)状に含有するアクリル系樹脂エマルションを得た。この樹脂エマルションに、ADHを1部添加し、固形分が50%の1層目水性樹脂組成物(R₁)を得た。

【0118】

(実施例1における2層目水性樹脂組成物(R₂)の調製)

実施例1における1層目水性樹脂組成物(R₁)の調製で用いた重合性単量体混合物(M₁)を、表1に示す重合性単量体混合物(M₂)に変更したこと、及びADHを用いなかったこと以外は、1層目水性樹脂組成物(R₁)の調製方法と同様に行った。このようにして重合された共重合体(P₂)を粒子(液滴)状に含有するアクリル系樹脂エマルシ

10

20

30

40

50

オンとして、2層目水性樹脂組成物 (R_2) を得た。また、2層目水性樹脂組成物 (R_2) には、最低造膜温度が0以下になるように造膜助剤(テキサノール)を添加した。2層目水性樹脂組成物 (R_2) に最低造膜温度が0以下になるように造膜助剤を添加したのは、2層目水性樹脂組成物 (R_2) による第2塗層におけるクラック(割れ)の発生を防止し、後述する層間の膨れ及び層間密着性をより適切に評価するためである。

【0119】

(その他の実施例及び比較例における水性樹脂組成物の調製)

実施例2~30及び比較例1~9では、1層目樹脂組成物 (R_1) における重合性単量体混合物 (M_1) (単量体 (B_1) 及び単量体 (A_1))、2層目樹脂組成物 (R_2) における重合性単量体混合物 (M_2) (単量体 (B_2) 及び単量体 (A_2))、並びに多価ヒドロジド化合物のそれぞれの種類及び使用量を後記表1~5に示す通りとしたこと以外は、実施例1と同様の方法により、エマルジョン型の1層目樹脂組成物 (R_1) 及び2層目樹脂組成物 (R_2) を調製した。また、造膜助剤を添加する前に最低造膜温度が0超の樹脂組成物 (R_1 、 R_2) については、上述の実施例1における2層目水性樹脂組成物 (R_2) と同様に、造膜助剤(テキサノール)を添加して最低造膜温度を0以下に調整した。

10

【0120】

<複層膜の製造>

各例で調製した1層目水性樹脂組成物 (R_1) 及び2層目水性樹脂組成物 (R_2) を用い、基材と、基材上に設けられた1層目水性樹脂組成物 (R_1) による第1塗層と、第1塗層上に設けられた2層目水性樹脂組成物 (R_2) による第2塗層とからなる複層膜試料を製造した。各例につき、以下に示す条件1~4の4通りの評価用の複層膜を製造した。各水性樹脂組成物の塗布は、刷毛により行った。

20

【0121】

(条件1)

温度23、相対湿度50%の環境下において、基材として、JIS K6718:2015に規定されるメタクリル樹脂板(長さ100mm、幅70mm、厚さ2mm)に、1層目水性樹脂組成物 (R_1) をWET膜厚150 μ mで塗布し、2時間後、さらにその上から、2層目水性樹脂組成物 (R_2) をWET膜厚150 μ mで塗り重ね、24時間養生し、評価用の複層膜試料1を得た。

30

【0122】

(条件2)

条件1と同条件にて、1層目水性樹脂組成物 (R_1) 及び2層目水性樹脂組成物 (R_2) を塗布し、2層目水性樹脂組成物 (R_2) の塗布から3時間の養生後、得られた複層膜試料を23の水に24時間浸漬させた後に引き上げ、表面の水分を拭き取り、評価用の複層膜試料2を得た。

【0123】

(条件3)

条件1と同条件で1層目水性樹脂組成物 (R_1) を塗布し、24時間後、さらにその上から、2層目水性樹脂組成物 (R_2) をWET膜厚150 μ mで塗り重ね、24時間養生し、評価用の複層膜試料3を得た。

40

【0124】

(条件4)

条件1と同条件で1層目水性樹脂組成物 (R_1) を塗布し、24時間後、さらにその上から、2層目水性樹脂組成物 (R_2) をWET膜厚150 μ mで塗り重ね、3時間の養生後、得られた複層膜試料を23の水に24時間浸漬させた後に引き上げ、表面の水分を拭き取り、評価用の複層膜試料4を得た。

【0125】

<評価>

(層間の膨れの抑制)

50

各例につき、条件 1 ~ 4 で作製した複層膜試料 1 ~ 4 の外観を目視にて観察することにより、塗層における膨れの発生有無を確認した。そして、膨れの発生が確認された場合、その膨れの発生箇所について、膜（塗層）をカットすることで、第 1 塗層と第 2 塗層との間（層間）の膨れの有無を確認し、以下の評価基準にしたがって、層間の膨れの抑制効果を評価した。

○：層間の膨れが確認されない。

×：層間の膨れが確認される。

【 0 1 2 6 】

（層間密着性）

各例につき、条件 1 ~ 4 で作製した複層膜試料 1 ~ 4 を用いて、複層膜が基材に対して密着しているところを評価対象とし、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 : 1 9 9 9 に規定されるクロスカット法（2 mm 間隔のカット）に準じて試験を行った。そして、以下の評価基準にしたがって、複層膜試料における層間密着性（第 1 塗層と第 2 塗層との間の密着性）を評価した。以下の評価基準において、A 及び B を合格とし、C を不合格と判断した。

A：クロスカット部分で影響を受けるのは 5 % を上回ることはない。

B：クロスカット部分で影響を受けるのは 5 % を超えるが 1 5 % を上回ることはない。

C：クロスカット部分で影響を受けるのは 1 5 % を上回る。

【 0 1 2 7 】

以上の評価結果を表 1 ~ 5 の下段に示す。

【 0 1 2 8 】

10

20

表1

				実施例								
				1	2	3	4	5	6	7		
2層目水性樹脂組成物 (R ₂)	エマルジョンの原料(部)	重合性単量体混合物 (M ₂)	単量体 (B ₂)	ST								
				2EHA	40	40	40	40	40	40	40	
				MMA	58	58	58	58	58	58	58	
				AN								
				AAc	2	2	2	2	2	2	2	
		MAAc										
		単量体 (A ₂)	DAAM	2	2	2	2	2	2	2		
			AAEM									
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH		1	0.5					
				IDH								
	造膜助剤(テキサノール)				6	6	6	6	6	6	6	
	共重合体(P ₂)のFOX式によるT _g (°C)				9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	
	樹脂組成物(R ₂)の固形分 (%)				50	50	50	50	50	50	50	
モル比				-	9.7	4.9	-	-	-	-		
1層目水性樹脂組成物 (R ₁)	エマルジョンの原料(部)	重合性単量体混合物 (M ₁)	単量体 (B ₁)	ST				10	10			
				2EHA	60	60	60	59	53	60	60	
				MMA	38	38	38	29	30	38	40	
				AN					5			
				AAc	2	2	2	2	2			
		MAAc						2				
		単量体 (A ₁)	DAAM	2	2	2	2	2	2	2		
			AAEM									
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH	1		0.5	1	1	1	1	
				IDH								
	造膜助剤(テキサノール)								2			
	共重合体(P ₁)のFOX式によるT _g (°C)				-22.4	-22.4	-22.4	-21.2	-12.4	-21.9	-22.4	
	樹脂組成物(R ₁)の固形分 (%)				50	50	50	50	50	50	50	
モル比				9.7	-	4.9	9.7	9.7	9.7	9.7		
評価	層間の膨れの抑制	条件1(複層膜試料1)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件2(複層膜試料2)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件3(複層膜試料3)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件4(複層膜試料4)		○	○	○	○	○	○	○		
	層間密着性	条件1(複層膜試料1)		A	A	A	A	A	A	A		
		条件2(複層膜試料2)		A	A	A	A	A	A	A		
		条件3(複層膜試料3)		A	A	A	A	A	A	A		
		条件4(複層膜試料4)		A	A	A	A	A	A	A		

10

20

30

40

表2

				実施例									
				8	9	10	11	12	13	14			
2 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₂)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₂)	単量体 (B ₂)	ST									
				2EHA	60	46	40	40	30	20	40		
				MMA	38	52	58	58	68	78	58		
				AN									
				AAc	2	2	2	2	2	2	2		
		MAAc											
		単量体 (A ₂)	DAAM	2	2	2	2	2	2	2			
			AAEM										
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH									
				IDH									
	造膜助剤(テキサノール)					4	6	6	8	13	6		
	共重合体(P ₂)のFOX式によるT _g (°C)				-22.4	-1.1	9.2	9.2	28.2	49.9	9.2		
樹脂組成物(R ₂)の固形分(%)				50	50	50	50	50	50	50			
モル比				-	-	-	-	-	-	-			
1 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₁)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₁)	単量体 (B ₁)	ST									
				2EHA	40	90	75	46	60	60	60		
				MMA	58	8	23	52	38	38	38		
				AN									
				AAc	2	2	2	2	2	2	2		
		MAAc											
		単量体 (A ₁)	DAAM	2	2	2	2	2	2				
			AAEM							2			
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH	1	1	1	1	1	1	1		
				IDH									
	造膜助剤(テキサノール)				6			4					
	共重合体(P ₁)のFOX式によるT _g (°C)				9.2	-58.5	-41.9	-1.1	-22.4	-22.4	-23.3		
樹脂組成物(R ₁)の固形分(%)				50	50	50	50	50	50	50			
モル比				9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	12.3			
評 価	層間の 膨れの 抑制	条件1(複層膜試料1)		○	○	○	○	○	○	○			
		条件2(複層膜試料2)		○	○	○	○	○	○	○			
		条件3(複層膜試料3)		○	○	○	○	○	○	○			
		条件4(複層膜試料4)		○	○	○	○	○	○	○			
	層間 密着性	条件1(複層膜試料1)		A	A	A	A	A	B	A			
		条件2(複層膜試料2)		B	B	A	A	B	B	A			
		条件3(複層膜試料3)		A	A	A	A	A	B	A			
		条件4(複層膜試料4)		B	B	A	A	B	B	A			

10

20

30

40

表3

				実施例								
				15	16	17	18	19	20	21		
2層目水性樹脂組成物 (R ₂)	エマルジョンの原料 (部)	重合性単量体混合物 (M ₂)	単量体 (B ₂)	ST								
				2EHA	40	40	40	40	40	40	40	
				MMA	58	58	58	58	58	58	58	
			AN									
			AAc	2	2	2	2	2	2	2		
			MAAc									
		単量体 (A ₂)	DAAM	2	0.1	0.3	2	2	2	2		
			AAEM									
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物 (部)				ADH							
					IDH							
	造膜助剤(テキサノール)				6	6	6	6	6	6	6	
	共重合体(P ₂)のFOX式によるT _g (°C)				9.2	8.2	8.3	9.2	9.2	9.2	9.2	
樹脂組成物(R ₂)の固形分 (%)				50	50	50	50	50	50	50		
モル比				-	-	-	-	-	-	-		
1層目水性樹脂組成物 (R ₁)	エマルジョンの原料 (部)	重合性単量体混合物 (M ₁)	単量体 (B ₁)	ST								
				2EHA	60	60	60	60	60	59	48	
				MMA	38	38	38	38	38	39		
			AN									
			AAc	2	2	2	2	2	2	2		
			MAAc									
		単量体 (A ₁)	DAAM	2	0.1	0.3	10	20	50	50		
			AAEM									
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物 (部)				ADH		1	1	1	1	1	
					IDH	1						
	造膜助剤(テキサノール)								2	5	2	
	共重合体(P ₁)のFOX式によるT _g (°C)				-22.4	-23.8	-23.6	-17.1	-11.3	3.8	-13.0	
樹脂組成物(R ₁)の固形分 (%)				50	50	50	40	40	40	40		
モル比				8.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	19.4		
評価	層間の膨れの抑制	条件1(複層膜試料1)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件2(複層膜試料2)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件3(複層膜試料3)		○	○	○	○	○	○	○		
		条件4(複層膜試料4)		○	○	○	○	○	○	○		
	層間密着性	条件1(複層膜試料1)		A	B	A	A	A	A	A		
		条件2(複層膜試料2)		A	B	B	A	A	A	A		
		条件3(複層膜試料3)		A	B	A	A	A	A	A		
		条件4(複層膜試料4)		A	B	B	A	A	A	A		

10

20

30

40

表4

				実施例										
				22	23	24	25	26	27	28	29	30		
2 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₂)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₂)	単量体 (B ₂)	ST										
				2EHA	40	40	40	40	40	40	40	8	40	
				MMA	58	58	58	58	58	58	58		58	
				AN										
				AAc	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
			MAAc											
		単量体 (A ₂)	DAAM	2	2	0.1	2	2	2	2	90	2		
			AAEM											
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH								35		
				IDH										
	造膜助剤(テキサール)				6	6	6	6	6	6	6	12	6	
	共重合体(P ₂)のFOX式によるT _g (°C)				9.2	9.2	8.2	9.2	9.2	9.2	9.2	58.3	9.2	
樹脂組成物(R ₂)の固形分(%)				50	50	50	50	50	50	50	18	50		
モル比				-	-	-	-	-	-	-	3400	-		
1 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₁)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₁)	単量体 (B ₁)	ST										
				2EHA	18	8	60	60	60	59	59	60	60	
				MMA			38	38	38	39	39	38	38	
				AN										
				AAc	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
			MAAc											
		単量体 (A ₁)	DAAM	80	90	0.1	2	2	50	50	2	0.1		
			AAEM											
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	多価ヒドロキシ化合物(部)			ADH	1	1	0.1	0.104	10	0.104	25		5	
				IDH										
	造膜助剤(テキサール)				11	15				5	5			
	共重合体(P ₁)のFOX式によるT _g (°C)				37.1	58.3	-23.8	-22.4	-22.4	3.8	3.8	-22.4	-23.8	
樹脂組成物(R ₁)の固形分(%)				40	40	50	50	50	40	25	50	50		
モル比				48.6	97.1	1.0	1.0	97.1	1.0	242.8	-	48.6		
評 価	層間の 膨れの 抑制	条件1(複層膜試料1)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		条件2(複層膜試料2)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		条件3(複層膜試料3)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		条件4(複層膜試料4)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	層間 密着性	条件1(複層膜試料1)		A	A	B	B	A	A	A	A	A		
		条件2(複層膜試料2)		A	A	B	B	A	A	A	A	A		
		条件3(複層膜試料3)		A	A	B	B	A	A	A	A	A		
		条件4(複層膜試料4)		A	A	B	B	A	A	A	A	A		

10

20

30

40

表5

				比較例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9		
2 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₂)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₂)	単量体 (B ₂)	ST										
				2EHA	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
				MMA	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
				AN										
				AAc	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		MAAc												
		単量体 (A ₂)	DAAM		2		2			2		0.05	2	
			AAEM											
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	多価ヒドランジド化合物(部)				ADH									
					IDH									
	造膜助剤(テキサール)				6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	共重合体(P ₂)のFOX式によるT _g (°C)				8.1	9.2	8.1	9.2	8.1	9.2	8.1	8.1	9.2	
樹脂組成物(R ₂)の固形分(%)				50	50	50	50	50	50	50	50	50		
モル比				-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1 層目 水性 樹脂 組成 物 (R ₁)	エマルジョン の原料 (部)	重合性 単量体 混合物 (M ₁)	単量体 (B ₁)	ST										
				2EHA	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
				MMA	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
				AN										
				AAc	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		MAAc												
		単量体 (A ₁)	DAAM	2			2	2				0.05	2	
			AAEM											
		アニオン性界面活性剤				1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
		重合開始剤				0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	多価ヒドランジド化合物(部)				ADH	1	1	1				1	0.01	
					IDH									
	造膜助剤(テキサール)													
	共重合体(P ₁)のFOX式によるT _g (°C)				-22.4	-23.8	-23.8	-22.4	-22.4	-23.8	-23.8	-23.8	-22.4	
樹脂組成物(R ₁)の固形分(%)				50	50	50	50	50	50	50	50	50		
モル比				9.7	-	-	-	-	-	-	9.7	0.1		
評 価	層間の 膨れの 抑制	条件1(複層膜試料1)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		条件2(複層膜試料2)		×	×	×	×	×	×	×	×	×		
		条件3(複層膜試料3)		○	○	○	○	○	○	○	○	○		
		条件4(複層膜試料4)		×	×	×	×	×	×	×	×	×		
	層間 密着性	条件1(複層膜試料1)		C	C	C	C	C	C	C	B	C		
		条件2(複層膜試料2)		C	C	C	C	C	C	C	C	C		
		条件3(複層膜試料3)		C	C	C	C	C	C	C	B	C		
		条件4(複層膜試料4)		C	C	C	C	C	C	C	C	C		

10

20

30

40

【0133】

[実施例31]

実施例1で調製した1層目水性樹脂組成物(R₁)及び2層目水性樹脂組成物(R₂)を、それぞれ、1層目及び2層目に加えて、3層目(水性樹脂組成物(R₁))及び4層目(水性樹脂組成物(R₂))にも用い、評価用の複層膜試料の製造条件1~4を、それぞれ以下の条件1'~4'に変更した。

【0134】

すなわち、条件1'では、上記条件1における2層目水性樹脂組成物(R₂)の塗布及び養生後、さらにその上に、3層目として水性樹脂組成物(R₁)をWET膜厚150μ

50

mで塗布及び2時間養生し、さらにその上に、4層目として水性樹脂組成物(R₂)をWET膜厚150μmで塗布及び2時間養生し、評価用の4層膜試料1を得た。

条件2'では、上記条件2における2層目水性樹脂組成物(R₂)の塗布及び養生後、さらにその上に、3層目として水性樹脂組成物(R₁)をWET膜厚150μmで塗布及び2時間養生し、さらにその上に、4層目として水性樹脂組成物(R₂)をWET膜厚150μmで塗布及び2時間養生した後、得られた4層膜試料を23の水に24時間浸漬させた後に引き上げ、表面の水分を拭き取り、評価用の4層膜試料2を得た。

条件3'では、上記条件3における2層目水性樹脂組成物(R₂)の塗布及び養生後、さらにその上に、3層目として水性樹脂組成物(R₁)をWET膜厚150μmで塗布及び24時間養生し、さらにその上に、4層目として水性樹脂組成物(R₂)をWET膜厚150μmで塗布及び24時間養生し、評価用の4層膜試料3を得た。

条件4'では、上記条件4における2層目水性樹脂組成物(R₂)の塗布及び養生後、さらにその上に、3層目として水性樹脂組成物(R₁)をWET膜厚150μmで塗布及び24時間養生し、さらにその上に、4層目として水性樹脂組成物(R₂)をWET膜厚150μmで塗布及び24時間養生した後、得られた4層膜試料を23の水に24時間浸漬させた後に引き上げ、表面の水分を拭き取り、評価用の4層膜試料4を得た。

【0135】

実施例31で得られた評価用の4層膜試料1~4を用いて、上述した「塗層の膨れの抑制」及び「層間密着性」の評価を行った。その結果、評価用の4層膜試料1~4の全てにおいて、塗層の膨れの抑制の結果はであり、層間密着性はAであった。

【0136】

[実施例32]

(顔料ペーストの製造)

イオン交換水23部、顔料分散剤(サトマー・ジャパン株式会社製の商品名「SMA-1440H」、固形分35%)9部、消泡剤(サンプロ株式会社製の商品名「SNデフォーマー373」、固形分58%)0.5部、25%アンモニア水0.5部、及びルチル型酸化チタン(石原産業株式会社製の商品名「CR-50」)67部を混合してプレミックスした後、攪拌機(ピーズミル)で十分に混合し、ツブゲージで50μm以下となるまで顔料分散を行い、顔料ペーストAを得た。

【0137】

(塗料組成物の製造)

実施例1で調製した1層目水性樹脂組成物(R₁)及び2層目水性樹脂組成物(R₂)のそれぞれについて、以下のようにして1層目の塗料組成物及び2層目の塗料組成物を調製した。すなわち、水性樹脂組成物(R₁又はR₂)57部、顔料ペーストA42部、エチレングリコール0.5部、消泡剤(サンプロ株式会社製の商品名「SNデフォーマー373」、固形分58%)0.2部、及び増粘剤(株式会社ADEKA製の商品名「アデカノールUH-420」、固形分30%)0.3部を、ディスペーで攪拌しながら順次加え、顔料容積濃度(PVC)が20体積%の塗料組成物を得た。PVCは、以下の計算式により計算した。

$$PVC = \text{顔料容積} / (\text{顔料容積} + \text{樹脂容積})$$

【0138】

実施例32の1層目及び2層目の塗料組成物を用いて、上述した「塗層の膨れの抑制」及び「層間密着性」の評価を行った。その結果、評価用の複層膜試料1~4の全てにおいて、塗層の膨れの抑制の結果はであり、層間密着性はAであった。

【0139】

[実施例33]

実施例1で調製した1層目水性樹脂組成物(R₁)及び2層目水性樹脂組成物(R₂)のそれぞれについて、以下のようにして1層目の塗料組成物及び2層目の塗料組成物を調製した。すなわち、水性樹脂組成物(R₁又はR₂)15部、顔料分散剤(サンプロ株式会社製の商品名「ノプロサントK」、固形分33%)1部、消泡剤(サンプロ株式会

10

20

30

40

50

社製の商品名「SNデフォーマー 373」、固形分58%)0.5部、25%アンモニア水0.2部、重質炭酸カルシウム(石原産業株式会社製の商品名「スーパーS」)80部、及び増粘剤(ダウ・ケミカル日本株式会社製の商品名「セロサイズQP-4400H」、固形分2%)3.5部を、ディスパーで攪拌しながら順次加え、顔料容積濃度(PVC)が80体積%の塗料組成物を得た。

【0140】

実施例33の1層目及び2層目の塗料組成物を用いて、上述した「塗層の膨れの抑制」及び「層間密着性」の評価を行った。その結果、評価用の複層膜試料1~4の全てにおいて、塗層の膨れの抑制の結果はであり、層間密着性はAであった。

【0141】

以上の実施例1~33の結果より、本発明の一実施形態の水性樹脂組成物によれば、互いに重なる複数の塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層の膨れを抑制することが可能な複層膜の形成に有用であることが確認された。

10

【要約】

【課題】互いに重なる複数の塗層間の密着性に優れ、かつ、塗層間の膨れを抑制することが可能な複層膜の形成に有用な水性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】共重合体(P_x)を含有する塗層(X)と互いに重なる塗層(Y)の形成に用いられる水性樹脂組成物(R_y)を提供する。上記の共重合体(P_x)は、カルボニル基含有重合性単量体(A_x)と、それ以外の重合性単量体(B_x)とを、単量体(B_x)100質量部に対して単量体(A_x)0.1質量部以上の割合で含有する単量体成分(M_x)が共重合したものである。上記の水性樹脂組成物(R_y)は、カルボニル基含有重合性単量体(A_y)と、それ以外の重合性単量体(B_y)とを含有する単量体成分(M_y)が共重合した共重合体(P_y)、並びに多価ヒドラジド化合物(Z)を含有する。上記の単量体成分(M_y)中の単量体(A_y)の含有量は、単量体(B_y)100質量部に対して、0.1質量部以上である。単量体(B_y)100質量部当たり、0.1質量部に相当する単量体(A_y)の物質質量に対する、多価ヒドラジド化合物(Z)の物質質量のモル比は、1以上である。

20

【選択図】なし

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 0 5 D 7/02 (2006.01) B 0 5 D 7/02
B 0 5 D 1/36 (2006.01) B 0 5 D 1/36 B

(72) 発明者 須田 直久
埼玉県さいたま市南区辻7丁目14番2号 サイデン化学株式会社内
(72) 発明者 小川 寛之
埼玉県さいたま市南区辻7丁目14番2号 サイデン化学株式会社内

審査官 松原 宜史

(56) 参考文献 特開2000-212509(JP, A)
特開2020-062588(JP, A)
特開2003-286450(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0