

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4690227号  
(P4690227)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 33/06 (2006.01)** CO8L 33/06  
**CO8L 83/04 (2006.01)** CO8L 83/04  
**CO9D 183/04 (2006.01)** CO9D 183/04  
**CO9D 133/00 (2006.01)** CO9D 133/00  
**CO9D 7/12 (2006.01)** CO9D 7/12

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-69449 (P2006-69449)  
 (22) 出願日 平成18年3月14日 (2006.3.14)  
 (65) 公開番号 特開2007-246614 (P2007-246614A)  
 (43) 公開日 平成19年9月27日 (2007.9.27)  
 審査請求日 平成21年2月27日 (2009.2.27)

(73) 特許権者 000211020  
 中央理化工業株式会社  
 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地  
 (74) 代理人 100074206  
 弁理士 鎌田 文二  
 (74) 代理人 100087538  
 弁理士 鳥居 和久  
 (74) 代理人 100112575  
 弁理士 田川 孝由  
 (74) 代理人 100117400  
 弁理士 北川 政徳  
 (72) 発明者 小森 寿一  
 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 中  
 央理化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散液及びこれを用いた塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルガノシロキサン又はその加水分解物(A)、及びガラス転移温度 - 30 ~ 70 の (メタ)アクリル系重合体(B)を含有する分散液であり、この分散液中には、両イオン性成分(C)を有し、

上記(C)成分は、上記(B)成分を構成する構成単位(C2)を含有し、

上記(B)成分は、少なくとも(メタ)アクリル酸シクロヘキシルを含有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、及び重合によって上記(C2)成分が構成される重合性二重結合を有する両イオン性モノマーを有するモノマー群の共重合体である水性分散液。

【請求項2】

上記(C)成分は、両イオン性界面活性剤(C1)を含む請求項1に記載の水性分散液。

【請求項3】

上記重合性二重結合を有する両イオン性モノマーの両イオン性基が、ベタイン系両イオン性基である請求項1に記載の水性分散液。

【請求項4】

上記の少なくとも(メタ)アクリル酸シクロヘキシルを含有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、及び重合によって上記(C2)成分が構成される重合性二重結合を有する両イオン性モノマーの混合割合が、重量比で、(メタ

）アクリル酸エステル系モノマー／カルボキシル基含有モノマー／重合性二重結合を有する両イオン性モノマーで99.4/0.5/0.1～80/10/10である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項5】

上記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分に加えて、コロイド状シリカ(D)を、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量に対して3～40重量%含有する請求項1乃至4のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれかに記載の水性分散液を用いた水性塗料。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

この発明は、オルガノシロキサン又はその加水分解物を用いた水性分散液及びこれを用いた塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保全および安全衛生のため、塗料の無公害化が強く要望されており、従来の溶剤型塗料の水系化が行なわれつつある。たとえば、水性(メタ)アクリル系エマルジョン型塗料は、取扱いが容易で、溶剤臭がなく、引火爆発の危険性がなく、湿潤面に直接塗布でき、さらに、比較的安価であるという特徴をもっている。しかしながら、水性(メタ)アクリル系エマルジョン型塗料の場合、用途によっては、耐候性が不十分とされたり、溶剤型塗料と比較して光沢が劣っていたり、乾燥が比較的遅い等の問題を有している。

20

【0003】

また、溶剤型シリコンアクリル共重合樹脂塗料は、フッ素樹脂塗料について耐候性、撥水性、耐汚染性にすぐれているため、広範囲に使用されているが、この塗料の水系化も強く要望されている。しかし、水性化すると、樹脂に含まれるアルコキシシリル基が加水分解してシラノール基が生成し、この生成したシラノール基が経時的に縮合して、塗料の粘度が上昇したり、ゲル化する場合があるという問題がある。

【0004】

これらの問題を解決するために、アルコキシシリル基を有さないポリマーのエマルジョンを調製したのちアルコキシシラン化合物を添加して、それを加水分解させることによって安定なエマルジョンを得る方法(特許文献1)や、アルコキシシリル基を有さないポリマーのエマルジョンを調製したのちアルコキシシラン化合物を添加して加水分解させ、さらに縮合反応させることにより水性塗料用エマルジョンを得る方法(特許文献2)、重合性二重結合を含有する反応性シランモノマーとエチレン性不飽和モノマーとのラジカル共重合、および線状シロキサン前駆体モノマーのカチオン重合を同時に行なって得た水性エマルジョン(特許文献3)等が提案されているが、いずれのエマルジョンも安定性が劣るという問題点を有する。

30

【0005】

さらに、重合性二重結合を含有しないアルコキシシランの存在下で、重合性二重結合を含有する反応性シランモノマーとエチレン性不飽和モノマーとの重合および縮合を同時に行い、得られたエマルジョンを有機溶剤で転相することによりマイクロゲル分散液を製造すること(特許文献4)が提案されているが、塗料の無公害化つまり、溶剤系から水系化への移行に逆行し、しかも工程が複雑であるという点で不十分である。

40

【0006】

また、重合性二重結合を含有しないアルコキシシラン、重合性二重結合をもつ反応性シランモノマー、エチレン性不飽和モノマーおよびカルボキシル基をもつエチレン性不飽和モノマーを同時に共重合させて得られたエマルジョンを種子粒子として、エチレン性不飽和モノマーおよびカルボキシル基をもつエチレン性不飽和モノマーを共重合させてエマルジョンを調製する方法(特許文献5)が提案されているが、この方法で調製したエマルジ

50

ヨンの場合、製造方法が複雑な上にエマルジョンの安定性が不十分であり、造膜性がよくなく、造膜助剤を多く必要とし、したがって塗膜の耐汚染性が低下するという点で不十分である。

【 0 0 0 7 】

さらに、エチレン性不飽和モノマーおよびカルボキシル基をもつエチレン性不飽和モノマーを共重合させて得られたエマルジョンを種子粒子として、重合性二重結合を含有しないアルコキシシラン、重合性二重結合をもつ反応性シランモノマー、エチレン性不飽和モノマーおよびカルボキシル基をもつエチレン性不飽和モノマーを同時に共重合させてエマルジョンを調製する方法（特許文献6）が提案されているが、やはり製法が複雑な上に、この方法で得られたエマルジョンは安定性が不十分であり、造膜性がよくないために造膜助剤を多く必要とし、したがって塗膜の耐汚染性が低下するという点で不十分である。

10

【 0 0 0 8 】

また、コロイド状シリカ粒子を添加し、塗膜表面を親水性にして、耐汚染性を向上させる方法（特許文献7）も提案されているが、コロイド状シリカ粒子の配合量が多く、塗膜の光沢が低下したり、塗膜が硬くなったりして、耐凍害性が悪化するという問題点を有していた。

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開平4 - 173807号公報

【特許文献2】特開平4 - 57868号公報

【特許文献3】特開平2 - 67324号公報

【特許文献4】特開昭60 - 181173号公報

【特許文献5】特開平5 - 93071号公報

【特許文献6】特開平4 - 175343号公報

【特許文献7】特開平11 - 116885号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は前記のごとき問題を解決し、すぐれた耐汚染性及び耐凍害性を発揮し、エマルジョン安定性の高い水性分散液、及びこれを用いた塗料を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

この発明は、オルガノシロキサン又はその加水分解物（A）、及びガラス転移温度 - 30 ~ 70 の（メタ）アクリル系重合体（B）を含有する分散液であり、この分散液中に、両イオン性成分（C）を有する水性分散液を用いることにより、上記課題を解決したのである。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

この発明にかかる水性分散液は、（A）成分による耐光性、（B）成分による耐凍害性及び（C）成分による耐汚染性の改良効果を高いレベルで調和させ、かつ、エマルジョン安定性が良好で、光沢の良好な塗膜を与えることができるものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

以下、この発明の実施形態を説明する。

この発明にかかる水性分散液は、オルガノシロキサン又はその加水分解物（以下、「（A）成分」と称する。）及び所定の（メタ）アクリル系重合体（以下、「（B）成分」と称する。）を含有する分散液であり、この分散液中には、両イオン性成分（以下、「（C）成分」と称する。）を有する。

【 0 0 1 4 】

（（A）成分）

（A）成分を構成するオルガノシロキサン又はその加水分解物は、耐候性改良の目的で

50

使用される化合物である。このオルガノシロキサン又はその加水分解物としては、アルキルアルコキシシラン、又は部分的に加水分解縮合したアルキルアルコキシシラン（以下、あわせて、単に「アルキルアルコキシシラン」と称する。）等があげられる。このようなアルキルアルコキシシランの例としては、モノアルコキシシランとして、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン等があげられ、ジアルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等があげられ、また、トリアルコキシシランとして、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、i - プロピルトリメトキシシラン等があげられる。これらのアルコキシシランは、さらにアミノ基やメルカプト基等の置換基を有してもよい。

10

## 【 0 0 1 5 】

なお、上記オルガノシロキサンの加水分解物は、上記オルガノシロキサンを水又は酸・アルカリ等を含む水等を用いて加水分解することにより得られる。

## 【 0 0 1 6 】

## ( (B) 成分 )

上記 (B) 成分を構成する (メタ) アクリル系重合体は、この発明にかかる水性分散液の基材となる樹脂であり、(メタ) アクリル系単量体を含む単量体の単独重合体又は共重合体をいう。なお、この明細書において、「(メタ) アクリル」は、「アクリル又はメタクリル」を意味する。

## 【 0 0 1 7 】

上記 (メタ) アクリル系重合体の例としては、(メタ) アクリル系樹脂、(メタ) アクリル・スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル・(メタ) アクリル共重合体、塩ビ・(メタ) アクリル共重合樹脂、シリコーン含有 (メタ) アクリル樹脂等があげられる。

20

## 【 0 0 1 8 】

上記 (メタ) アクリル系重合体を構成する単量体としては、(メタ) アクリル酸エステル系モノマー、スチレン又はその誘導体、(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、その他のビニル系モノマー、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン等のジエン系モノマー等が挙げられる。これらの単量体は、(メタ) アクリル系モノマーだけを使用してもよく、また、他のコモノマーの一種又は二種以上を選択して使用してもよい。また、これらの単量体を乳化重合する際には、生成したエマルジョン粒子を安定化するため、親水基を有するラジカル重合性モノマーを用いて共重合することが好ましい。

30

## 【 0 0 1 9 】

上記 (メタ) アクリル酸エステル系モノマーとしては、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 の (メタ) アクリル酸 (シクロ) アルキルエステルが好ましく例示される。具体的には、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 i - ブチル、(メタ) アクリル酸 t - ブチル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 n - オクチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

上記スチレン又はその誘導体の具体例としては、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 1 】

上記のその他のビニル系モノマーの具体例としては、(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、塩化ビニル等があげられる。

## 【 0 0 2 2 】

また、上記シリコーン含有 (メタ) アクリル樹脂は、アルキルアルコキシシランやその部分加水分解物等の存在下で、(メタ) アクリル酸アルキルエステル等の (メタ) アクリル系単量体を乳化重合する等の方法によって製造される。

## 【 0 0 2 3 】

上記親水基を有するラジカル重合性モノマーとしては、アニオン性、カチオン性、ノニ

50

オン性の単量体等があげられる。

【 0 0 2 4 】

上記アニオン性モノマーとしては、分子内にカルボキシル基を有するカルボキシル基含有モノマー、分子内にスルホン基を有するスルホン基含有モノマー、分子内に燐酸基を有する燐酸基含有モノマー等があげられる。これらのアニオン性モノマーは、アンモニア、トリメチルアミンやモノエタノールアミン等の有機アミン、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩として用いる事もできる。

【 0 0 2 5 】

上記カルボキシル基含有モノマーとしては、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等があげられる。また、上記スルホン基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、(メタ)アクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸2-エチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミド2-メチルスルホン酸等があげられる。さらに、上記燐酸基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルリン酸エステル等があげられる。

10

【 0 0 2 6 】

次に、上記カチオン性モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミドジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド等があげられる。

20

【 0 0 2 7 】

上記ノニオン性モノマーとしては、(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,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、ビニルオキサゾリドン、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等があげられる。

【 0 0 2 8 】

これらの親水基を有するラジカル重合性モノマーの使用量が少なすぎると、エマルジョンの安定性が低下し、また多すぎると乾燥後の皮膜の耐水性が悪くなるため、全モノマーに対して通常、0.5~10重量%程度、好ましくは1~5重量%程度の範囲で用いるのがよい。

30

【 0 0 2 9 】

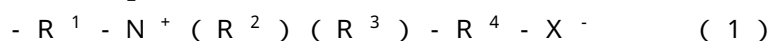
さらに、上記親水基を有するラジカル重合性モノマーとして、重合性二重結合を有する両イオン性モノマーを用いることができる。この重合性二重結合を有する両イオン性モノマーを用いるとことにより、特に、耐汚染性の向上という特徴を発揮することができる。なお、この両イオン性モノマーを用いた(メタ)アクリル系重合体における、当該両イオン性モノマーからなる構成単位は、後記する(C)成分のうちの(C2)成分に該当する。

【 0 0 3 0 】

上記重合性二重結合を有する両イオン性モノマーが有する両イオン性基の例としては、ベタイン系両イオン性基等があげられる。上記ベタイン系両イオン性基とは、下記化学式(1)で示される基をいう。

40

【 0 0 3 1 】



上記式(1)において、 $R^1$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキレン基、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を示す。また、 $X^-$ は、 $COO^-$ 又は $SO_3^-$ を示す。

【 0 0 3 2 】

上記重合性二重結合を有する両イオン性モノマーの具体例としては、N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム-カルボキシベタイン(GLBT)

50

、N,N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン(SPE)等があげられる。

【0033】

上記(メタ)アクリル系重合体を構成する全単量体中の、上記重合性二重結合を有する両イオン性モノマーの含有割合は、0.1重量%以上がよく、0.5重量%以上が好ましい。0.1重量%より少ないと、耐汚染性改良効果が不十分となる傾向がある。一方、含有割合の上限は、10重量%がよく、5重量%が好ましい。10重量%より多いと、耐水性が低下する傾向がある。

【0034】

(B)成分として、最も好ましい重合体としては、上記の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、及び重合によって上記(C2)成分が構成される重合性二重結合を有する両イオン性モノマーを有するモノマー群の共重合体があげられる。

10

【0035】

上記の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、及び重合によって上記(C2)成分が構成される重合性二重結合を有する両イオン性モノマーの混合割合は、重量比で、アクリル酸エステル系モノマー/カルボキシル基含有モノマー/重合性二重結合を有する両イオン性モノマーで、99.4/0.5/0.1~80/10/10がよく、98.5/1.0/0.5~90/5.0/5.0が好ましい。この範囲を逸脱すると、耐水性、耐凍害性、耐汚染性をバランスよく満足することが困難となる。

20

【0036】

上記(B)成分のガラス転移温度(Tg)は、-30以上がよく、0以上が好ましい。-30より低いと、塗膜の表面がベタつきやすくなり、汚染物質が付着する傾向となる。一方、Tgの上限は、70がよく、50が好ましい。70より高いと、造膜性を保つために造膜助剤を多く用いる必要が生じて、やはり耐汚染性が悪化しやすくなる。

【0037】

上記の(メタ)アクリル系重合体は、例えば、通常の懸濁重合法、分散重合法、乳化重合法によって得ることができる。その中でも、環境に配慮した点から、乳化重合が好ましい。この乳化重合反応は乳化剤の存在下において、水媒体中で攪拌下に所定温度で上記の単量体及び重合開始剤を一括であるいは連続的に供給することにより行われる。

30

【0038】

なお、上記のTgは、下記式(1)により算出される値を意味する。

$$1/Tg = Wa/Tga + Wb/Tgb + \dots \quad (1)$$

なお、式(1)中、Tgは、共重合体のガラス転移温度(K)、Tga及びTgbは、それぞれ、単量体a及び単量体bのホモポリマーのガラス転移温度(K)、Wa及びWbは、それぞれ、単量体a及び単量体bの重量分率(%)を示す。

【0039】

上記乳化剤は、通常、重合モノマー全量に対して、0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で用いられる。この乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性の界面活性剤を用いることができる。そして、これらの乳化剤は、1種又は2種以上を選択して用いることができる。

40

【0040】

上記のアニオン性界面活性剤の具体例としては、オレイン酸カリウム、ラウリル酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカン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、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリ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燐酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリル燐酸エステル等の非反応性界面活性剤、及びアルキルアリルスルホコハク酸塩(例えば三洋化成(株)製:エレミノール(登録商標)JS-2、例えば花王(株)製:

50

ラテムル（登録商標）S - 180A、S - 180等があげられる。）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（例えば第一工業製薬（株）製：アクアロン（登録商標）HS - 10、HS - 5、BC - 10、BC - 5等があげられる）、 - スルホ - - （1 - （ノニルフェノキシ）メチル - 2 - （2 - プロペニルオキシ）エトキシ） - ポリ（オキシ - 1、2 - エタンジイル）アンモニウム塩（例えば旭電化工業（株）製：アデカリアソープ（登録商標）SE - 10、SE - 1025A等があげられる）、ポリオキシエチレン - 1 - （アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（例えば第一工業製薬（株）製：アクアロン（登録商標）KH - 10等があげられる）、 - スルホ - - （1 - （アルコキシ）メチル - 2 - （2 - プロペニルオキシ）エトキシ） - ポリ（オキシ - 1、2 - エタンジイル）アンモニウム塩（例えば旭電化工業（株）製：アデカリアソープ（登録商標）SR - 10、SR - 1025等があげられる）、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塩（例えば花王（株）製：ラテムル（登録商標）PD - 104等があげられる）等の反応性界面活性剤等があげられる。

10

## 【0041】

上記のカチオン性界面活性剤の具体例としては、ステアリルアミン塩酸塩、ラウ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非反応性界面活性剤等が挙げられる。

## 【0042】

上記のノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピルブロックポリマー、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非反応性界面活性剤、 - ヒドロ - - （1 - アルコキシメチル - 2 - （2 - プロペニルオキシ）エトキシ） - ポリ（オキシ - 1、2 - エタンジイル）（旭電化工業（株）製：アデカリアソープER - 10、ER - 20、ER - 30、ER - 40）、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル（第一工業製薬（株）製：アクアロンRN - 20、RN - 30、RN - 50）、ポリオキシアルキルアルケニルエーテル（花王（株）製：ラテムルPD - 420、PD - 430、PD - 450）等の反応性界面活性剤等があげられる。

20

## 【0043】

さらに、上記乳化剤としては、上記したもの以外に、両イオン性成分として、両イオン性の界面活性剤を用いることができる。この両イオン性界面活性剤を用いることにより、特に、耐汚染性の改良という特徴を発揮することができる。なお、この両イオン性界面活性剤は、後記する（C）成分のうちの（C1）成分に該当する。

30

## 【0044】

上記両イオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、2 - ラウリル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、2 - ステアリル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ステアリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ酸アミドプロピルベタイン、ラウリルヒドロキシルホベタイン、ステアリルヒドロキシルホベタイン等の非反応性界面活性剤があげられる。

40

## 【0045】

この発明にかかる水性分散液の固形分量に対する、上記両イオン性界面活性剤の含有割合は、0.5重量%以上がよく、1.0重量%以上が好ましい。0.5重量%より少ないと、耐汚染性が不足することがある。一方、含有割合の上限は、10重量%以上がよく、5重量%以上が好ましい。10重量%より多いと、耐水性が不十分となりやすい。

## 【0046】

上記乳化剤の他にも、水溶性高分子のポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル共重合体、スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合体等も単独もし

50

くは上記の乳化剤と併用して用いることができる。

【0047】

重合時の単量体濃度は、通常30～70重量%、好ましくは35～65重量%とすればよく、重合開始剤としては一般的に用いられるラジカル重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等の過酸化物系重合開始剤等を用いることができる。

【0048】

ラジカル重合開始剤の使用量は、仕込み単量体の合計量に対し0.05～10重量%程度、好ましくは0.05～8重量%程度とすればよい。

10

【0049】

反応時間は、通常2～16時間程度とすればよく、重合時の温度は通常60～100程度とすればよい。

【0050】

((C)成分)

上記(C)成分を構成する両イオン性成分は、耐汚染性改良の目的で使用される成分である。この(C)成分は、この発明にかかる水性分散液中に有すればよく、その存在形態は問われない。例えば、上記した両イオン性界面活性剤(C1)成分を、上記水性分散液中に混合させてもよく、上記(B)成分を構成する構成単位(C2)成分であってもよく、若しくはその他の両イオン性を含む成分であってもよく、又は(C1)成分と(C2)成分の両方を含む複数の成分であってもよい。上記(C)成分が、上記(B)成分を構成する構成単位(C2)成分の場合、重合によって上記(C2)成分が構成される、上記した重合性二重結合を有する両イオン性モノマーが共重合される単量体の一部として用いられる。

20

【0051】

((D)成分)

この発明にかかる水性分散液には、上記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分に加えて、耐汚染性改良の目的で、(D)成分であるコロイド状シリカを添加することができる。この(D)成分は、シリカの微細粒子が水媒体に分散された粒子であり、このシリカのコロイド状水分散液は、水分散液の状態で酸性を示すものと、塩基性を示すものがあるが、いずれでもよい。また、通常、負電荷を有してアニオン性であるシリカ粒子表面を、正電荷を有するように特殊処理したカチオン性コロイダルシリカを使用することもできる。

30

【0052】

酸性を示すシリカのコロイド状水分散液の具体例としては、例えば、スノーテックスO(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックスOL(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックスOUP(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：15%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20Q(商品名、旭電化工業(株)製、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、カタロイドSN(商品名、触媒化成工業(株)製、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、シリカドール-20A(商品名、日本化学工業(株)製、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)等があげられる。

40

【0053】

また、塩基性を示すシリカのコロイド状水分散液の具体例としては、例えば、スノーテックス30(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分30%)、スノーテックスC(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックスN(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックスS(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：30%)、スノーテックスUP(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックス20L(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%)、スノーテックスCM(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：30%)、スノーテックスXL(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%)、スノーテックスYL(商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%)、スノーテ

50



ックスZL（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%）、スノーテックスMP-1040（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%）、スノーテックスMP-2040（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%）、スノーテックスMP-3040（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%）（以上は日産化学工業（株）製）、アデライトAT-20（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）、アデライトAT-20N（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）、アデライトAT-20A（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）（以上は旭電化工業（株）製）、カタロイドS-20H（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）、カタロイドSI 30（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：30%）、カタロイドSI 80P（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：40%）、カタロイドSA（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：30%）（以上は触媒化成工業（株）製）、シリカドール-20（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分20%）、シリカドール-20B（商品名、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）（以上は日本化学工業（株）製）等が挙げられる。

10

## 【0054】

また、カチオン性を示すシリカのコロイド状水分散液としては、スノーテックスAK（商品名、日産化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub>固形分：18%）、アデライトCT-100（商品名、旭電化工業（株）製、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）、シリカドール-20P（商品名、日本化学工業（株）製、SiO<sub>2</sub>固形分：20%）等があげられる。

## 【0055】

このような（D）成分であるコロイド状シリカ粒子は、単独でも二種類以上を組み合わせ用いてもよい。二種類以上組み合わせる場合は、同じイオン性のもの同士でも、異なるイオン性のものを併用しても構わない。

20

## 【0056】

上記（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量に対する、上記（D）成分の使用量は、3重量%以上がよく、5重量%以上が好ましい。3重量%より少ないと、耐汚染性が不十分となる傾向がある。一方、上記混合量の上限は、40重量%がよく、30重量%が好ましい。40重量%より多いと、耐凍害性、光沢性及び塗膜形成性が悪化する傾向がある。

## 【0057】

## （水性分散液）

この発明にかかる水性分散液は、上記のとおり、（A）成分～（C）成分、かつ、必要に応じて、（D）成分からなるが、上記（B）成分の製造の際に、上記（C）成分が、乳化剤として、単量体として、又は乳化剤及び単量体として用いられることがある。これに対し、（A）成分及び（D）成分は、通常、（B）成分の製造の際に直接的に使用されない。この（A）成分及び（D）成分の添加時期は、（B）成分の製造の際であってもよく、製造の後であってもよい。

30

## 【0058】

このようにして得られた水性分散液は、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、顔料や他の各種添加剤等を配合することにより、水性塗料として使用することができる。上記顔料としては、着色顔料や体質顔料等があげられる。また、各種添加剤としては、分散剤、増粘剤、タレ止め剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、有機溶剤等があげられる。

## 【0059】

上記水性分散液に含まれる各成分の固形分量の合計を100重量部としたとき、上記顔料の配合量は、30重量部以上がよく、50重量部以上が好ましい。30重量部より少ないと、隠蔽性が良くない。一方、上記顔料の配合量の上限は、140重量部であり、120重量部が好ましい。140重量部より多いと、光沢の低下が著しい。

40

## 【0060】

上記水性塗料は、建材等に通常用いられる被塗工物に塗装して塗膜を形成できる。そのような塗装方法としては、刷毛塗り、ローラー塗装、噴霧塗装、浸漬塗装等の方法を使用できる。また、上記被塗物としては、木材、コンクリート系材料、セメント系材料、ケイ酸カルシウムやその他の窯業系材料等があげられる。

## 【実施例】

50

## 【 0 0 6 1 】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。まず、試験方法及び原材料を下記に示す。

## [ 固形分の測定 ]

接着剤組成物を、J I S K 6 8 3 3 に記載の方法に従って測定した。

## 【 0 0 6 2 】

## [ ガラス転移温度 ( T g ) ]

下記式 ( 1 ) にしたがって算出した。

$$1 / T g = W a / T g a + W b / T g b + \dots \dots \quad ( 1 )$$

なお、式 ( 1 ) 中、T g は、共重合体のガラス転移温度 ( K )、T g a 及び T g b は、それぞれ、単量体 a 及び単量体 b のホモポリマーのガラス転移温度 ( K )、W a 及び W b は、それぞれ、単量体 a 及び単量体 b の重量分率 ( % ) を示す。

10

## 【 0 0 6 3 】

## [ 放置安定性 ]

得られた塗料を 1 0 0 m l のポリ容器に入れ、5 0 乾燥機に 7 日間放置し、放置前後での粘度の変化やゲル化の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：変化なし

：増粘がみられる

×：ゲル化した

20

## 【 0 0 6 4 】

## [ 凍害性試験 ]

水性シーラーを塗布した 1 5 0 m m × 7 0 m m × 5 m m のスレート板に、得られた塗料を、塗布量 2 5 0 g / m <sup>2</sup> となるように塗布し、2 3 、5 0 % R H の条件下で 7 日間、乾燥・養生をした。次いで、これを、次の凍害試験サイクルに従い、塗膜にクラックが発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準で評価した。

凍害 1 サイクル = ( 2 3 の水に 1 2 時間浸漬 ) × ( - 2 0 雰囲気下で 1 2 時間静置 )

## ・評価

：1 0 サイクル以上の試験で塗膜外観に変化なし

：5 サイクル以上 1 0 サイクル未満で、塗膜表面にクラック ( 割れ ) が生じた

×：5 サイクル未満で、塗膜表面にクラック ( 割れ ) が生じた

30

## 【 0 0 6 5 】

## [ 耐雨垂れ汚染性 ]

水性シーラーを塗布した 1 5 0 m m × 7 0 m m × 5 m m のスレート板に、得られた塗料を塗布量が 2 5 0 g / m <sup>2</sup> となるように塗布し、2 3 、5 0 % R H 条件下、7 日間乾燥・養生した。次いで、塗装面が北向き・垂直になるように屋外に設置し、1 か月間暴露させて、暴露前後の雨筋数を数え、下記の基準で評価した。

：雨筋数 0 本

：雨筋数 1 ~ 2 本

：雨筋数 3 ~ 5 本

×：雨筋数 6 本以上

40

## 【 0 0 6 6 】

## ( 使用原料 )

## [ ( A ) 成分 ]

・K C 8 9 S ... メチルトリメトキシシランオリゴマー、信越化学工業 ( 株 ) 製：K C - 8 9 S ( 商品名 )

## 【 0 0 6 7 】

[ ( B ) 成分を製造するための単量体 ( ( C 2 ) 成分が構成される単量体を除く ) ]

50

- ・メタクリル酸シクロヘキシル...旭化成工業(株)製、以下、「CHMA」と略する。
- ・メタクリル酸メチル...三菱レイヨン(株)製、以下、「MMA」と略する。
- ・アクリル酸2-エチルヘキシル...三菱化学(株)製、以下、「2EHA」と略する。
- ・メタクリル酸ヒドロキシエチル...三菱レイヨン(株)製、以下、「HEMA」と略する。

・アクリル酸...三菱化学(株)製、以下、「AA」と略する。

【0068】

[乳化剤((C1)成分を除く)]

・ポリオキシエチレンアルキルプロピルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩...第一工業製薬(株)製：アクアロンBC-10(商品名)、以下、「BC10」と略する。

10

【0069】

[(C)成分]

<(C1)成分>

・ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン...花王(株)製：アンヒトール20BS(商品名)、有効成分30重量%、非反応性カルボキシベタイン、以下、「アンヒトール」と略する。

【0070】

<(C2)成分>

・N,N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-N-(3-スルホプロピル)アンモニウムベタイン...RASCHIG社製：反応性スルホベタイン、以下、「SPE」と略する。

20

・N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウム-カルボキシベタイン...大阪有機化学(株)製：反応性カルボキシベタインモノマー、以下、「GLBT」と略する。

【0071】

[(D)成分を含む水性分散液]

・下記に示すコロイダルシリカを、超音波洗浄機(日本精機製作所(株)製：NS200-6U、28KHz)に20分かけて処理し、コロイダルシリカの水性分散液を得た。

コロイダルシリカ...日産化学工業(株)製：スノーテックスXLを、下記の方法により処理したもの、平均粒子径：79.7nm、電位：-55.31mV(以下、「XL」と称する。)

30

【0072】

(実施例1~8、比較例1~3)

攪拌機、還流冷却機及び原料投入口を備えた1Lフラスコ内に、イオン交換水50.0重量部、及び表1に示す乳化剤を、表1に記載の量だけ仕込み、その内温を75に保ちながら、重合開始剤として、過硫酸アンモニウム(APS)0.3重量部を添加した後、イオン交換水55.0重量部、及び表1に記載の量の乳化剤の混合液に、表1に記載の量の各成分を混合した乳化混合液を滴下液として、3時間かけて滴下した。

滴下終了後、内温を80に昇温し、4時間熟成した。その後、乳化液のpHが7~9となるように、pH調整剤として25重量%アンモニア水を添加し、30に冷却して乳化液を得た。そして、必要に応じて、表1に示す(D)成分を添加し、水性分散液を得た。この水性分散液を用いて、上記の各評価を行った。その結果を表1に示す。

40

【0073】

【表 1】

			実施例								比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	
各成分	釜仕込み	乳 化 剤	BC10 (重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		((C1) 成分)	ア ト ール (重量部)	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	1.5
		触媒	APS (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	滴下液	(A) 成分	KC89S (重量部)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		(B) 成分を 構成する 単量体	CHMA (重量部)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
			MMA (重量部)	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	29.1	31.6	31.6	31.6	29.1	31.6
			2EHA (重量部)	30.9	28.9	30.9	28.9	29.9	30.9	29.9	30.9	31.9	31.9	31.9
			HEMA (重量部)	0	0	0	0	0	2.5	0	0	0	2.5	0
			AA (重量部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		((C2) 成分)	SPE (重量部)	1.0	3.0	0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	0	0
			GLBT (重量部)	0	0	1.0	3.0	1.0	0	1.0	0	0	0	0
	乳 化 剤	BC10 (重量部)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		((C1) 成分)	ア ト ール (重量部)	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0	0	1.5
樹脂のTg (°C)			10.9	13.5	10.9	13.5	12.1	9.9	12.1	10.9	9.6	8.7	9.6	
(D) 成分 (重量部)			0	0	0	0	0	0	0	5.0	0	0	0	
塗 料 物 性	50°C放置安定性 (7days)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	凍害性	評価 (サイクル数)	○ (22)	○ (17)	○ (20)	○ (17)	○ (22)	○ (13)	○ (10)	○ (19)	○ (27)	○ (15)	○ (12)	
	耐雨垂れ汚染性 (1M)	評価 (雨筋数)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	◎ (0)	× (6)	△ (3)	○ (1)	

注：アンヒトールの重量部は、有効成分の重量部を示す。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 5/02 (2006.01) C 0 9 D 5/02

(72)発明者 今城 英樹  
大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 中央理化工業株式会社内

(72)発明者 佐々木 貴彦  
大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 中央理化工業株式会社内

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2002-193756(JP,A)  
特開2005-336098(JP,A)  
国際公開第2003/066747(WO,A1)  
特開2006-342280(JP,A)  
特開2004-209320(JP,A)  
特開平09-188847(JP,A)  
特開2005-113062(JP,A)  
特開2007-084742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 9 D 5 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 0 / 7 0  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )