

明 細 書

発明の名称：

水性塗料用組成物、水性塗料用キットおよび塗膜を有する物品

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料用組成物および水性塗料用キット、ならびに水性塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 塗膜に汚れ防止または易洗浄性といった自己浄化機能を付与するために、塗膜の表面を親水性かつ撥油性にし得る低汚染化剤を塗料用組成物に添加することが行われている。また、環境上の配慮から、有機溶媒の含有量が少ない水性塗料で自己浄化機能を実現できることが望まれている。

[0003] 水性塗料用低汚染化剤を含む水性塗料用組成物としては、下記のもので提案されている。

(1) 合成樹脂エマルジョンと、水性塗料用低汚染化剤として、アルコキシシランの変性縮合物とを含む水性塗料用組成物（特許文献1）。

(2) 合成樹脂水分散体と、水性塗料用低汚染化剤として、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレート単位と、ポリ（アルキレンオキシド）鎖を有する（メタ）アクリレート単位と、ジアルキルアミノ基を有する（メタ）アクリレート単位とを有する含フッ素共重合体とを含む水性塗料用組成物（特許文献2）。

[0004] しかし、(1)の水性塗料用組成物は、反応性が比較的高いアルコキシシランの変性縮合物を含むため、貯蔵安定性に問題がある。

(2)の水性塗料用組成物は、貯蔵安定性が良好であるものの、合成樹脂水分散体として含フッ素樹脂水分散体を含む場合、低汚染化剤である含フッ素共重合体が塗膜の表層に移行しにくく、自己浄化機能の付与が不十分となる。特に、硬化剤としてイソシアネート系化合物を含む場合、含フッ素共重合体が塗膜の表層に移行する途中でイソシアネート系化合物と反応してしま

い、含フッ素共重合体が塗膜の表層にさらに移行しにくくなる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3073775号公報

特許文献2：特開2012-077225号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、合成樹脂水分散体として含フッ素樹脂水分散体を配合した場合や硬化剤としてイソシアネート系化合物を含有する場合においても十分な自己浄化機能を有する塗膜を形成できる水性塗料用組成物；該水性塗料用組成物を得ることができる水性塗料用キット；および、十分な自己浄化機能を有する塗膜を有する物品を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の水性塗料用組成物は、合成樹脂水分散体とウレタンポリオールとを含有し、該ウレタンポリオールが、分岐アルキレン基の一端に酸素原子が結合した構造のオキシアルキレン基を単位として有するポリオキシアルキレンジオールと脂肪族ジイソシアネートの反応生成物であることを特徴とする。

[0008] 前記オキシアルキレン基はオキシプロピレン基であることが好ましい。

前記ウレタンポリオールは、オキシプロピレン基数が2～6のポリプロピレングリコールとアルキレン基の炭素数が4～10のアルキレンジイソシアネートとの反応生成物であることが好ましい。

前記アルキレンジイソシアネートのアルキレン基は分岐アルキレン基であることが好ましい。

[0009] 前記ウレタンポリオールの数平均分子量は1000～30000であり、水酸基価が50～500mg KOH/gであることが好ましい。

前記ウレタンポリオールの含有量は、前記合成樹脂水分散体中の固形分1

00質量部に対して、0.5～30質量部であることが好ましい。

[0010] 前記合成樹脂水分散体中の合成樹脂の少なくとも一部は含フッ素樹脂であることが好ましい。

[0011] 前記含フッ素樹脂水分散体中の含フッ素樹脂は、

下記単量体 (m1) に基づく構成単位と、下記単量体 (m2) に基づく構成単位と、下記単量体 (m3) に基づく構成単位とを有する含フッ素共重合体 (A1p)、

または、

下式 (a1) で表される構成単位の40～60モル%と、下式 (a2) で表される構成単位の3～50モル%と、下式 (a3) で表される構成単位の4～30モル%と、下式 (a4) で表される構成単位の0.4～7モル% (ただし、式 (a1) で表される構成単位、式 (a2) で表される構成単位、式 (a3) で表される構成単位、式 (a4) で表される構成単位の合計は80～100モル%である。) を有する含フッ素共重合体 (A2p) であることが好ましい。

[0012] 単量体 (m1) : フルオロオレフィン。

単量体 (m2) : 親水性部位を有するマクロモノマー。

単量体 (m3) : 下式 (m3) で表される水酸基含有単量体。



ただし、 R^1 はラジカル重合性不飽和基を有する基であり、 R^2 は n -ノニレン基またはシクロヘキサノ-1,4-ジメチレン基である。

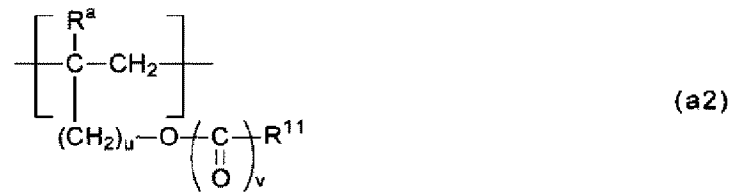
[0013] [化1]



ただし、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子であり、 X^3 は水素原子、塩素原子、フッ素原子または $-CY^1Y^2Y^3$ であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子

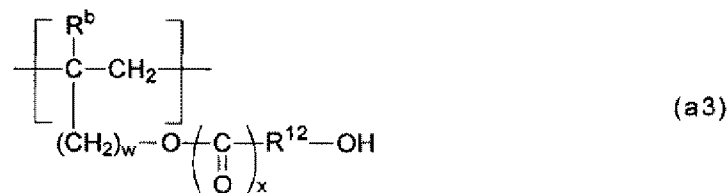
である。

[0014] [化2]



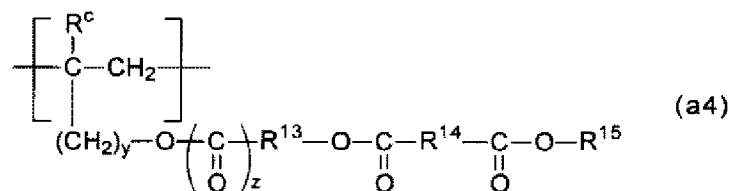
ただし、 R^a は水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数4～10の1価の脂環式基であり、 u は0～8の整数であり、 v は0または1である。

[0015] [化3]



ただし、 R^b は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 w は0～8の整数であり、 x は0または1である。

[0016] [化4]



ただし、 R^c は水素原子またはメチル基であり、 R^{13} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{14} は炭素数2～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{15} は水素原子または $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～6のヒドロキシアルキル基であり、少なくとも一部の R^{15} は $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 y は0～8

の整数であり、 z は0または1である。

[0017] 前記含フッ素樹脂水分散体は、硬化剤をさらに含有することが好ましい。

前記硬化剤はイソシアネート系化合物であることが好ましい。

[0018] 本発明の物品は、本発明の水性塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有することを特徴とする。

[0019] 本発明の水性塗料用キットは、本発明の水性塗料用組成物と、イソシアネート系化合物の水溶液または水分散液とからなることを特徴とする。

さらに、また、本発明の物品は、前記水性塗料用キットを用いて形成された塗膜を有することを特徴とする。

[0020] 本発明の水性塗料調整用キットは、前記水性塗料用組成物を調製するのに用いられるキットであって、前記合成樹脂水分散体と、前記ウレタンポリオールの水溶液または水分散液とからなることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明の水性塗料用組成物は、合成樹脂水分散体として含フッ素樹脂水分散体を配合した場合や硬化剤としてイソシアネート系化合物を含有する場合においても十分な自己浄化機能を有する塗膜を形成できる。

本発明の水性塗料用キットによれば、前記効果を発揮できる水性塗料用組成物を得ることができる。

本発明の物品は、十分な自己浄化機能を有する塗膜を有するものとなる。

発明を実施するための形態

[0022] 本明細書における以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「構成単位」とは、単量体が重合することによって形成された該単量体由来する単位を意味する。重合反応によって直接形成された単位であってもよく、重合体を処理することによって該単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。

「単量体」とは、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物を意味する。

「(メタ) アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートのい

ずれか一方または両方を意味する。

「水性媒体」とは、水を含み、有機溶媒の含有量が3質量%以下である液体を意味する。

「マクロモノマー」とは、片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーを意味する。

「親水性部位」とは、親水性基を有する部位、親水性の結合を有する部位、またはこれらの組み合わせからなる部位を意味する。

[0023] <水性塗料用組成物>

本発明の水性塗料用組成物は、合成樹脂水分散体と、水性塗料用低汚染化剤としてウレタンポリオールとを含有するものである。

本発明の水性塗料用組成物は、たとえば、合成樹脂水分散体とウレタンポリオールとを配合することによって得られる。

[0024] (ウレタンポリオール)

本発明におけるウレタンポリオールは、分子内にウレタン結合を有し、かつ水酸基を2つ以上有する化合物である。

本発明におけるウレタンポリオールは、水性塗料用組成物が塗膜を形成する際に塗膜の表面に移行して、塗膜表面を親水化して塗膜に自己浄化機能を付与すると考えられる。

本発明の水性塗料用組成物が含有するウレタンポリオールは、本発明の効果が充分に発揮される点から、分岐アルキレン基の一端に酸素原子が結合した構造のオキシアルキレン基を単位として有するポリオキシアルキレンジオールと脂肪族ジイソシアネートの反応生成物である。

以下、本発明における上記ウレタンポリオールをウレタンポリオール(X)ともいい、上記ポリオキシアルキレンジオールをポリオキシアルキレンジオール(Y)ともいい、分岐アルキレン基の一端に酸素原子が結合した構造のオキシアルキレン基を分岐オキシアルキレン基ともいう。

[0025] ポリオキシアルキレンジオール(Y)は、分岐アルキレン基の一端に酸素原子が結合した構造のオキシアルキレン基を単位として有するポリオキシア

ルキレンジオールである。ポリオキシアルキレンジオール（Y）中のオキシアルキレン基は、分岐オキシアルキレン基のみからなってもよく、分岐オキシアルキレン基とともに、分岐オキシアルキレン基以外のオキシアルキレン基（以下、直鎖オキシアルキレン基ともいう）を有していてもよい。好ましくは、ポリオキシアルキレンジオール（Y）中のオキシアルキレン基は、分岐オキシアルキレン基のみからなる。

分岐オキシアルキレン基の炭素数は3～6が好ましく、3または4がより好ましい。直鎖オキシアルキレン基の炭素数は2～6が好ましく、2または6がより好ましい。

オキシアルキレン基は、環状エーテルの開環により形成されるか、または、アルキレンジオールの多量化により形成されるものが好ましい。環状エーテルとしてはアルキレンオキシドが好ましい。

分岐オキシアルキレン基を形成するアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド（すなわち、1，2－エポキシプロパン）、1，2－エポキシブタン、2，3－エポキシブタンなどが挙げられる。特に好ましい分岐オキシアルキレン基は、プロピレンオキシドが開環して形成されるオキシプロピレン基である。

直鎖オキシアルキレン基を形成するアルキレンオキシドとしてはエチレンオキシドが挙げられ、直鎖オキシアルキレン基を形成するアルキレンオキシド以外の環状エーテルとしては、オキセタン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。好ましい直鎖オキシアルキレン基は、エチレンオキシドが開環して形成されるオキシエチレン基である。

[0026] ポリオキシアルキレンジオールは、オキシアルキレン基を2個以上有し、かつ水酸基を2個有する化合物である。ポリオキシアルキレンジオールは、アルキレンオキシドに水を反応させる方法、2価の開始剤にアルキレンオキシドを開環付加させる方法などのより製造される。

アルキレンオキシドに水を反応させる方法により、アルカンジオールの多量体であるポリオキシアルキレンジオールが生成する。本発明において、ア

ルカンジオールの多量体であるポリオキシアルキレンジオールのオキシアルキレン基数は、アルカンジオール残基の数をいう。たとえば、プロピレングリコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのアルカンジオールのオキシアルキレン基数は1であり、その多量体のオキシアルキレン基数は2以上である。具体的には、たとえば、ジプロピレングリコールのオキシプロピレン基数は2、トリプロピレングリコールのオキシプロピレン基数は3、テトラプロピレングリコールのオキシプロピレン基数は4である。

2価アルコールなどの2価の開始剤にアルキレンオキシドを開環付加させる方法により、2価の開始剤の残基とオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレンジオールが生成する。2価の開始剤がアルカンジオールの場合、2価の開始剤の残基はオキシアルキレン基とし、2価の開始剤がアルカンジオールの多量体の場合、2価の開始剤の残基は上記の数のオキシアルキレン基を有するものとする。開始剤がプロピレングリコールやジプロピレングリコールなどのプロピレングリコール単量体や多量体である場合、その開始剤にプロピレンオキシドを開環付加させることにより、上記プロピレングリコールの多量体と同様の構造のポリオキシプロピレンジオールが生成する。

[0027] ポリオキシアルキレンジオール(Y)は、単独のポリオキシアルキレンジオールであってもよく、2種以上のポリオキシアルキレンジオールの混合物であってもよい。混合物である場合、ポリオキシアルキレンジオールの分岐アルキレン基の割合や水酸基価などは平均値を意味する。

ポリオキシアルキレンジオール(Y)は、2個以上のアルキレン基を有し、かつアルキレン基の総数の半数以上が分岐アルキレン基からなることが好ましい。特に、アルキレン基の総数の数にして75~100%が分岐アルキレン基からなることが好ましい。

ポリオキシアルキレンジオール(Y)の1分子あたり平均のオキシアルキレン基数は、塗膜表面への移行性に優れる点から、2~10が好ましく、2~7がより好ましく、2~5が特に好ましい。

[0028] ポリオキシアルキレンジオール(Y)としては、オキシプロピレン基数が

2～6のポリプロピレングリコールが好ましく、オキシプロピレン基数が2～4のポリプロピレングリコールがより好ましい。具体的なポリプロピレングリコールとしては、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどが挙げられる。

ポリプロピレングリコールは、通常、プロピレンオキシドに水を反応させて得られる。この反応により、プロピレングリコールとともに上記のようなポリプロピレングリコールが生成し、必要により各生成物を分離して製造される。ポリオキシアルキレンジオール（Y）としては、多量化度の異なるポリプロピレングリコールの混合物であってもよく、ポリプロピレングリコールの1種以上とプロピレングリコールの混合物であってもよい。

[0029] 脂肪族ジイソシアネートは、2つのイソシアネート基の間に分岐状または直鎖状のアルキレン基を有する化合物である。アルキレン基の炭素数は4～10が好ましい。ウレタンポリオール（X）の原料としては、塗膜表面に移行した際の塗膜硬度が高いという点から、分岐状アルキレン基を有する脂肪族ジイソシアネートが好ましい。また、ウレタンポリオール（X）の原料としては、2種以上の脂肪族ジイソシアネートを使用することができる。

分岐状アルキレン基を有する脂肪族ジイソシアネートとしては、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、ペンタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 5-ジイソシアネート、トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネートなどが挙げられる。直鎖状アルキレン基を有する脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0030] ウレタンポリオール（X）は、ポリオキシアルキレンジオール（Y）と脂肪族ジイソシアネートを、水酸基に対するイソシアネート基の数の割合が1未満となる条件で反応させて得られる反応生成物である。水酸基に対するイソシアネート基の数の割合の100倍はイソシアネートインデックスと呼ばれている。したがって、ウレタンポリオール（X）は、ポリオキシアルキレンジオール（Y）と脂肪族ジイソシアネートを、イソシアネートインデック

スが100未満の条件で反応させて得られる反応生成物である。

通常、イソシアネートインデックスが100により近い条件で反応させて得られる反応生成物ほど、高分子量のウレタンポリオールが得られ、逆にイソシアネートインデックスが100からより離れた条件で反応させて得られる反応生成物ほど、低分子量のウレタンポリオールが得られる。したがって、イソシアネートインデックスを制御することにより、得られるウレタンポリオールの平均分子量を調整することができる。また、ウレタンポリオール(X)は、ポリオキシアルキレンジオール(Y)と脂肪族ジイソシアネートの反応生成物であることより、ウレタンポリオール(X)は水酸基数2のウレタンポリオールとなる。

ウレタンポリオール(X)における脂肪族ジイソシアネート残基の数は5～15が好ましく、塗膜の平滑性に優れ、塗膜にはじきが発生しにくいという点から、6～14がより好ましく、7～13が特に好ましい。その場合のポリオキシアルキレンジオール(Y)の残基の数は、通常、脂肪族ジイソシアネート残基の数プラス1となる。

[0031] ウレタンポリオール(X)の数平均分子量は、1000～30000が好ましく、2000～20000がより好ましい。ウレタンポリオール(X)の数平均分子量が1000以上であれば、塗膜表面に移行した際に、塗膜がべとつくことがない。ウレタンポリオール(X)の数平均分子量が3000以下であれば、塗膜表面に移行しやすく、かつ塗膜の耐衝撃性に優れる。

ウレタンポリオール(X)の数平均分子量は、NMR分析によって特定されたウレタンポリオール(X)の構造から、計算によって求める。

[0032] ウレタンポリオール(X)の水酸基価は、50～500mg KOH/gが好ましく、100～400mg KOH/gがより好ましい。ウレタンポリオール(X)の水酸基価が50mg KOH/g以上であれば、塗膜表面が親水性化しやすい。ウレタンポリオール(X)の水酸基価が500mg KOH/g以下であれば、台風等の激しい雨で、ウレタンポリオール(X)自体が流れ落ちにくく、長期にわたって、塗膜を親水性化しやすい。

ウレタンポリオール (X) の水酸基価は、JIS K 1557-1 (2007) に準拠した方法で測定できる。

[0033] (他の成分)

ウレタンポリオール (X) は、通常、ウレタンポリオール (X) が水性媒体に溶解した溶液またはウレタンポリオール (X) が水性媒体に分散した分散液の状態を提供される。

該溶液または分散液は、本発明の効果を損なわない範囲で、ウレタンポリオール (X)、水性媒体以外の他の成分を含んでもよい。

該溶液または分散液は、水性塗料用組成物に配合されることから、該溶液または分散液中の有機溶媒の含有量は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0034] (ウレタンポリオール (X) の含有量)

ウレタンポリオール (X) の含有量は、合成樹脂水分散体中の固形分10質量部に対して、0.5〜3.0質量部が好ましく、5〜20質量部がより好ましい。ウレタンポリオール (X) の含有量が5質量部以上であれば、ウレタンポリオール (X) による効果が十分に発揮される。ウレタンポリオール (X) の量が20質量部以下であれば、塗膜の耐水性を確保できる。

[0035] (合成樹脂水分散体)

合成樹脂水分散体としては、たとえば、公知のアクリル樹脂水分散体、アクリルシリコン樹脂水分散体、含フッ素樹脂水分散体等が挙げられる。合成樹脂水分散体は、硬化剤と組み合わせて使用される二液型であってもよい。合成樹脂水分散体としては、本発明の効果が十分に発揮される点から、含フッ素樹脂水分散体が好ましい。

[0036] (含フッ素樹脂水分散体)

含フッ素樹脂水分散体は、水性媒体に含フッ素重合体が分散または溶解したものである。

含フッ素重合体としては、含フッ素単量体に基づく構成単位を有する重合体、または、含フッ素単量体に基づく構成単位と、含フッ素単量体と共重合

可能な他の単量体に基づく構成単位とを有する重合体が挙げられる。

[0037] 含フッ素単量体としては、たとえば、フルオロオレフィン（フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等）、含フッ素（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、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ペルフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート等）等が挙げられる。

含フッ素単量体としては、これらの中でもフルオロオレフィンが好ましく、フルオロオレフィンの中でも、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンがより好ましい。

含フッ素単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、アクリル系単量体、アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体等が挙げられる。

[0038] 含フッ素樹脂水分散体としては、後述する含フッ素樹脂水分散体（A 1）、含フッ素樹脂水分散体（A 2）または含フッ素樹脂水分散体（A 3）が好ましく、塗膜にクラックが入りにくく、かつ、貯蔵時の防かび性や防藻性に優れるという点から、含フッ素樹脂水分散体（A 1）または含フッ素樹脂水分散体（A 2）がより好ましい。

[0039] 含フッ素樹脂水分散体の製造方法としては、たとえば、乳化重合によって含フッ素樹脂水分散体を得る方法、溶液重合によって含フッ素共重合体を得た後、含フッ素共重合体を水性媒体に分散させて含フッ素樹脂水分散体を得る方法等が挙げられる。

[0040] 乳化重合は、バッチ重合で行ってもよく、モノマー滴下重合で行ってもよく、乳化モノマー滴下重合で行ってもよい。

乳化重合に用いる乳化剤としては、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、両性乳化剤、ノニオンーカチオン性乳化剤、ノニオンーアニオン性乳化剤等が挙げられる。耐水性の向上を目的として、反応性基を有する乳化剤を用いてもよい。乳化剤は、1種を単独で用いてもよく、2

種以上を併用してもよい。

- [0041] 乳化重合に用いる重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤が挙げられ、具体的には、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム塩等）、レドックス開始剤（過酸化水素と亜硫酸水素ナトリウム等との組み合わせ等）、これらに無機系開始剤（第一鉄塩、硝酸銀等）を混合させた系、二塩基酸過酸化物（ジコハク酸ペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド等）、有機系開始剤（アゾビスブチロニトリル等）等が挙げられる。

重合開始剤の量は、たとえば、単量体100質量部に対して0.01～5質量部程度である。

- [0042] 乳化重合の際には、乳化物のpH調整のために、無機塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム等）、有機塩基（トリエチルアミン、トリエタノールアミン等）を添加してもよい。

- [0043] 溶液重合によって得られた含フッ素共重合体を水に分散させて使用する場合には、残存する有機溶媒は、留去してもよい。水分散性を高めるために、溶液重合によって得られた含フッ素共重合体に親水性基を導入してもよく、溶液重合の際に乳化剤を用いたりしてもよい。

- [0044] （含フッ素樹脂水分散体（A1））

含フッ素樹脂水分散体（A1）は、水性媒体に含フッ素共重合体（A1p）を含む合成樹脂が分散または溶解したものである。

含フッ素共重合体（A1p）は、単量体（m1）に基づく構成単位と、単量体（m2）に基づく構成単位と、単量体（m3）に基づく構成単位とを有する。

- [0045] 単量体（m1）：

単量体（m1）は、フルオロオレフィンである。

フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

フルオロオレフィンとしては、炭素数2～4のフルオロオレフィンが好ま

しく、ペルハロオレフィンが特に好ましい。

[0046] 単量体 (m 2) :

単量体 (m 2) は、親水性部位を有するマクロモノマーである。

単量体 (m 2) としては、主鎖に2つ以上の構成単位を有し、片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、残りの末端、ペンダント基または主鎖に親水性部位を有する化合物が挙げられる。構成単位の数、構成単位の種類によって異なるが、重合性、耐水性等の点から、通常、100以下が好ましい。

[0047] 含フッ素樹脂水分散体 (A 1) においては、含フッ素共重合体 (A 1 p) が、単量体 (m 2) に基づく構成単位を有することが重要である。含フッ素樹脂水分散体 (A 1) が、単量体 (m 2) に基づく構成単位を有する含フッ素共重合体 (A 1 p) を含むことによって、含フッ素樹脂水分散体 (A 1) の機械的、化学的安定性が改善されるばかりでなく、含フッ素樹脂水分散体 (A 1) の造膜性、塗膜の耐水性等も向上する。

[0048] 親水性部位を構成する親水性基は、イオン性、ノニオン性、両性およびこれらの組み合わせのいずれであってもよい。含フッ素樹脂水分散体 (A 1) の化学的安定性の点からは、親水性部位がイオン性の親水性基を有する部位のみからよりも、イオン性の親水性基を有する部位とノニオン性または両性の親水性基を有する部位と組み合わせる、またはイオン性の親水性基を有する部位と親水性の結合を有する部位とを組み合わせることが好ましい。

[0049] 単量体 (m 2) としては、たとえば、下記のマクロモノマーが挙げられる。

単量体 (m 2 1) : 主鎖にポリオキシアルキレン鎖またはポリエステル鎖を有し、片末端にラジカル重合性不飽和基を有するマクロモノマー。

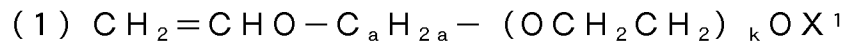
単量体 (m 2 2) : 親水性のエチレン性不飽和モノマーがラジカル重合した鎖を有し、片末端にラジカル重合性不飽和基 (ビニルオキシ基またはアリルオキシ基) を有するマクロモノマー。

[0050] 単量体 (m 2 1) におけるポリオキシアルキレン鎖およびポリエステル鎖はノニオン性の親水性基を有する部位である。

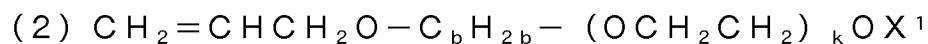
親水性のポリオキシアルキレン鎖はポリオキシエチレン鎖である。ポリオキシエチレン鎖以外のポリオキシアルキレン鎖は疎水性である。ポリオキシエチレン鎖中にはオキシエチレン基以外のオキシアルキレン基が存在していてもよいが、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基は疎水性であり、その割合が高くなるとポリオキシエチレン鎖の親水性を低下させる。親水性のポリオキシアルキレン鎖としては、全オキシアルキレン基の総数に対するオキシエチレン基の数の割合は70～100%が好ましく、90～100%がより好ましい。

オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基としては、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。親水性のポリオキシアルキレン鎖がオキシエチレン基以外のオキシアルキレン基が存在する場合、そのオキシアルキレン基としてはオキシプロピレン基が好ましい。

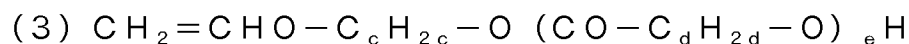
[0051] 単量体 (m 2 1) としては、たとえば、下記のもの挙げられる。



ただし、aは1～10の整数であり、kは2～20の整数であり、X¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基（以下、低級アルキル基と記す。）である。



ただし、bは1～10の整数であり、kは2～20の整数であり、X¹は水素原子または低級アルキル基である。



ただし、cは1～10の整数であり、dは1～10の整数であり、eは1～30の整数である。



ただし、cycloC₆H₁₀はシクロヘキシレン基であり、kは2～20の整数であり、X¹は水素原子または低級アルキル基である。

なお、上記式中の(OCH₂CH₂)_kで表されるポリオキシエチレン鎖は、

前記のように少数のオキシエチレン基以外のオキシアルキレン基を有していてもよい。その場合、 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k$ は、 k 個のオキシエチレン基の一部がオキシエチレン基以外のオキシアルキレン基で置換された構造となる。

[0052] 単量体 (m 2 1) としては、単量体 (m 1) との共重合性に優れている点から、片末端がビニルエーテル型の構造を有するものが好ましく、親水性に優れている点から、ポリオキシアルキレン鎖部分が、オキシエチレン基のみからなるものが特に好ましい。

単量体 (m 2 1) としては、安定性等の諸性質を十分に発揮させる点から、オキシエチレン基を2つ以上有するものが好ましい。なお、オキシエチレン基の数が多すぎると、塗膜の耐水性、耐候性等が低下するおそれがある。

[0053] 単量体 (m 2 1) は、水酸基を有するビニルエーテルもしくはアリルエーテルに、アルキレンオキシドを開環付加させる方法等により製造できる。

[0054] 単量体 (m 2 2) は、たとえば、下記の方法により製造できる。

縮合可能な官能基を有する開始剤および連鎖移動剤の存在下に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、縮合可能な官能基にグリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法（山下ら，*Polym. Bull.*，5，335（1981））。縮合可能な官能基としては、カルボキシ基、水酸基、アミノ基などが挙げられる。

[0055] 親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、多価アルコールのアクリレート、多価アルコールのメタクリレート、ビニルピロリドン等が挙げられる。

[0056] 縮合可能な官能基を有する開始剤としては、4, 4' -アゾビス-4-シ

アノバトリアン酸、2, 2' -アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、過

硫酸カリウム、過硫酸アモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化

ベンゾイル等が挙げられる。

[0057] 単量体 (m3) :

単量体 (m3) は、下式 (m3) で表される水酸基含有単量体である。



ただし、 R^1 はラジカル重合性不飽和基を有する基であり、 R^2 は n -ノニ

レン基またはシクロヘキサ-1, 4-ジメチレン基である。

[0058] 含ツツ素樹脂水分散体 (A1) においては、含ツツ素共重合体 (A1p)

が、単量体 (m3) に基づく構成単位を有することが重要である。含ツツ素

共重合体 (A1p) が単量体 (m3) 以外の水酸基含有単量体に基づく構成

単位を有する場合、含ツツ素共重合体 (A1p) の製造時、貯蔵時または塗

料化時に、含ツツ素共重合体 (A1p) が凝集してしまうことがある。

[0059] R^1 は、ラジカル重合性不飽和基と、必要に応じてラジカル重合性不飽和基

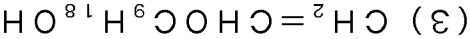
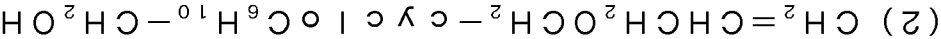
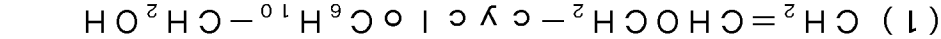
と R^2 とを連結する連結基とを有する。ラジカル重合性不飽和基としては、ビ

ニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メ

タクリロイル基等が挙げられる。連結基としては、エーテル結合が好ましい

。

[0060] 単量体 (m3) としては、たとえば、下記のもものが挙げられる。



[0061] 単量体 (m3) としては、単量体 (m1) との交互共重合性に優れ、塗膜

の耐候性が良好となる点から、ビニルエーテル型の構造を有するものが好ま

しい。

[0062] 単量体 (m4) :

含フッ素共重合体 (A 1 p) は、単量体 (m 1) ~ (m 3) の他に、これらと共重合可能な他の単量体 (単量体 (m 4)) に基づく構成単位を有していてもよい。

単量体 (m 4) としては、オレフィン (エチレン、プロピレン等)、ビニルエーテル (エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等)、ビニルエステル (ブタン酸ビニルエステル、オクタン酸ビニルエステル等)、芳香族ビニル化合物 (スチレン、ビニルトルエン等)、アリル化合物 (エチルアリルエーテル等)、アクリロイル化合物 (ブチルアクリレート等)、メタクリロイル化合物 (エチルメタクリレート等) 等が挙げられる。

[0063] 単量体 (m 4) としては、オレフィン、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステルが好ましい。

オレフィンとしては、炭素数 2 ~ 10 のオレフィンが好ましい。

ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類としては、炭素数 2 ~ 15 の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有するものが好ましい。

単量体 (m 4) は、炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されたものであってもよい。

[0064] 構成単位の割合：

単量体 (m 1) に基づく構成単位の割合は、すべての構成単位のうち、20 ~ 80 モル% が好ましく、30 ~ 70 モル% がより好ましい。単量体 (m 1) に基づく構成単位が 20 モル% 以上であれば、耐候性が充分に発揮される。単量体 (m 1) に基づく構成単位が 80 モル% 以下であれば、含フッ素共重合体 (A 1 p) の水分散性が良好となる。

[0065] 単量体 (m 2) に基づく構成単位の割合は、すべての構成単位のうち、0.1 ~ 25 モル% が好ましく、0.3 ~ 20 モル% がより好ましい。単量体 (m 2) に基づく構成単位が 0.1 モル% 以上であれば、含フッ素共重合体

(A 1 p) の水分散性が良好となる。単量体 (m 2) に基づく構成単位が 25 モル%以下であれば、塗膜の耐候性、耐水性が良好となる。単量体 (m 2) に基づく構成単位の割合が前記範囲内であれば、造膜性に極めて優れる。

[0066] 単量体 (m 3) に基づく構成単位の割合は、すべての構成単位のうち、1 ~ 40 モル%が好ましい。

単量体 (m 3) に基づく構成単位の割合は、含フッ素共重合体 (A 1 p) の水酸基価が 20 mg KOH / g 以上となるような割合であることが好ましく、40 mg KOH / g 以上となるような割合であることがより好ましい。含フッ素共重合体 (A 1 p) の水酸基価が 20 mg KOH / g 以上であれば、硬化剤との反応によって、塗膜の耐溶剤性等が格段に向上する。

[0067] 含フッ素樹脂水分散体 (A 1) の製造：

含フッ素樹脂水分散体 (A 1) は、乳化重合によって製造される。

乳化剤を用いなくても分散安定性が良好な含フッ素樹脂水分散体 (A 1) が得られるが、乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマー等が挙げられる。アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。

[0068] 乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行われる。

重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤が挙げられ、水溶性開始剤が好ましい。具体的には、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム塩等）、レドックス開始剤（過酸化水素と還元剤（亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等）との組み合わせ等）、これらに無機系開始剤（鉄、第一鉄塩、硫酸銀等）を共存させた系、二塩基酸過酸化物（ジコハク酸ペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド等）、有機系開始剤（アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩

、アゾビスイソブチロニトリル等）等が挙げられる。

重合開始剤の量は、その種類、乳化重合条件等に応じて適宜変更でき、通常、単量体 100 質量部に対して 0.005～0.5 質量部程度である。

重合開始剤は、一括添加してもよく、分割添加してもよい。

[0069] 乳化物の pH を上昇させる目的で、pH 調整剤を用いてもよい。pH 調整剤としては、無機塩基（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム等）、有機塩基（トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等）等が挙げられる。

pH 調整剤の量は、乳化重合に用いる水性媒体 100 質量部に対して、通常、0.05～2 質量部程度であり、0.1～2 質量部が好ましい。乳化物の pH が高い方が、重合速度が速くなる傾向にある。

[0070] 乳化重合の開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定され、通常、0～100℃程度であり、10～90℃が好ましい。

乳化重合の際の圧力は、適宜選定でき、通常、0.1～10MPa 程度であり、0.2～5MPa が好ましい。

[0071] 乳化重合の際には、単量体、水性媒体、乳化剤、重合開始剤等を一括で仕込んで重合してもよく、含フッ素共重合体（A1p）の粒子径を小さくして含フッ素樹脂水分散体（A1）の安定性、塗膜の光沢等の諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前にホモジナイザー等の攪拌機を用いて前乳化させ、その後に重合開始剤を添加して重合してもよい。単量体は、分割して添加しても、連続して添加してもよい。分割または連続で添加する場合、単量体組成を変化させてもよい。

[0072] 他の合成樹脂：

含フッ素樹脂水分散体（A1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素共重合体（A1p）以外の他の合成樹脂を含んでいてもよい。他の合成樹脂としては、含フッ素樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレ

タン、アクリル系樹脂等が挙げられる。

含フッ素共重合体（A 1 p）の割合は、含フッ素樹脂水性分散体（A 1）に含まれるすべての合成樹脂のうち、50質量%以上が好ましく、100質量%がより好ましい。

合成樹脂の固形分濃度は、含フッ素樹脂水分散体（A 1）中、10～100質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。

[0073] 他の成分：

含フッ素樹脂水分散体（A 1）は、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素共重合体（A 1 p）、他の合成樹脂、水性媒体以外の他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、後述するものが挙げられる。

含フッ素樹脂水分散体（A 1）は水性塗料用組成物に配合されることから、含フッ素樹脂水分散体（A 1）中の有機溶媒の含有量は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0074] （含フッ素樹脂水分散体（A 2））

含フッ素樹脂水分散体（A 2）は、水性媒体（好ましくは水）に含フッ素共重合体（A 2 p）を含む合成樹脂が分散または溶解したものである。

含フッ素共重合体（A 2 p）は、構成単位（a 1）と、構成単位（a 2）と、構成単位（a 3）と、構成単位（a 4）とを有する。

含フッ素樹脂水分散体（A 2）としては、後述のとおり、溶液重合法により得られた含フッ素共重合体（B）にカルボキシ基を導入し、該カルボキシ基を塩基性化合物で中和して、水に分散させて得られたものが好ましい。

[0075] 構成単位（a 1）：

構成単位（a 1）は、下式（a 1）で表される、フルオロオレフィン系化合物に基づく構成単位である。

[0076]

[化5]



[0077] ただし、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子であり、 X^3 は水素原子、塩素原子、フッ素原子または $-\text{C}\text{Y}^1\text{Y}^2\text{Y}^3$ であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。

[0078] フルオロオレフィン系化合物としては、フルオロエチレン、フルオロプロペンが挙げられる。

フルオロエチレンとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等が挙げられる。

フルオロプロペンとしては、 $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}=\text{CFCl}$ 、 $\text{CFCl}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CCl}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$ 等が挙げられる。

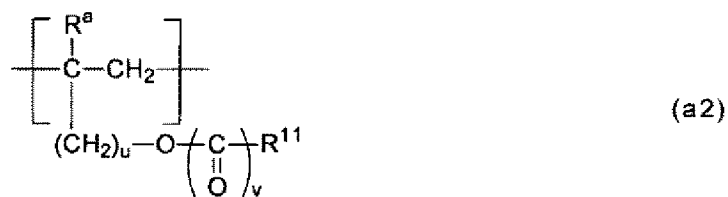
フルオロオレフィン系化合物としては、塗膜の耐候性が優れる点で、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

[0079] 構成単位 (a2) :

構成単位 (a2) は、下式 (a2) で表される、アルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル、アルキルアリルエーテル、アルキルアリルエステル等に基づく構成単位である。これらの中から所望の塗膜物性（硬度、光沢、顔料分散性等）に応じた構成単位が適宜選択される。含フッ素共重合体 (A2') は、2種以上の構成単位 (a2) を有していてもよい。

[0080]

[化6]



[0081] ただし、 R^a は水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数4～10の1価の脂環式基であり、 u は0～8の整数であり、 v は0または1である。

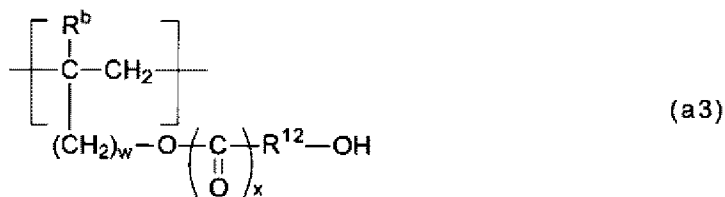
[0082] 構成単位(a2)としては、 u が0であり、 v が0または1である、アルキルビニルエーテルまたはアルキルビニルエステルに基づく構成単位が好ましい。アルキルビニルエーテルまたはアルキルビニルエステルとしては、エチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられる。

構成単位(a2)としては、構成単位(a1)との交互共重合性がよく、含フッ素共重合体(A2p)のガラス転移温度を調整しやすい点から、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが好ましい。

[0083] 構成単位(a3)：

構成単位(a3)は、下式(a3)で表される、水酸基含有ビニルエーテル、水酸基含有ビニルエステル、水酸基含有アリルエーテル、水酸基含有アリルエステル等に基づく構成単位である。

[0084] [化7]



[0085] ただし、 R^b は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 w は0～8の整数であり、 x は0または1である。

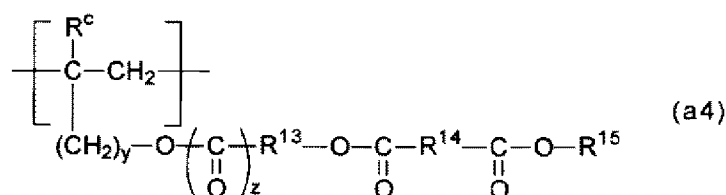
[0086] 構成単位 (a 3) としては、2-ヒドロキシアルキルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチル-4-ビニロキシメチルシクロヘキサン、または4-ヒドロキシブチルビニルエステルに基づく構成単位が挙げられる。

構成単位 (a 3) としては、重合性、架橋性等の点から、ヒドロキシアルキルビニルエーテルに基づく構成単位が好ましい。

[0087] 構成単位 (a 4) :

構成単位 (a 4) は、下式 (a 4) で表される構成単位である。

[0088] [化8]



[0089] ただし、 R^c は水素原子またはメチル基であり、 R^{13} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{14} は炭素数2～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{15} は水素原子または $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～6のヒドロキシアルキル基であり、少なくとも一部の R^{15} は $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 y は0～8の整数であり、 z は0または1である。

R^{15} のうち、 $-NHZ^1Z^2Z^3$ である割合は、30～100モル%が好ましく、50～100モル%がより好ましい。

R^c 、 R^{13} 、 y および z は、含フッ素共重合体 (A 2') の製造のしやすさの点から、構成単位 (a 3) の R^b 、 R^{12} 、 w および x と同じであることが好ましい。

[0090] 他の構成単位 :

含フッ素共重合体 (A 2 p) は、構成単位 (a 1) ～ (a 4) 以外の他の構成単位を有していてもよい。

他の構成単位としては、エチレン性単量体に基づく構成単位が挙げられる。
。

[0091] 構成単位の割合：

構成単位（a 1）の割合は、すべての構成単位のうち、40～60モル％であり、45～55モル％が好ましい。構成単位（a 1）の割合が前記範囲内であれば、塗膜の耐候性が充分になり、含フッ素共重合体（A 2 p）のガラス転移温度が高くなりすぎず、非晶質で良好な塗膜が得られる。

[0092] 構成単位（a 2）の割合は、すべての構成単位のうち、3～50モル％であり、20～45モル％が好ましい。構成単位（a 2）の割合が前記範囲内であれば、水中に分散しやすく、貯蔵中に含フッ素共重合体が沈降しにくい。
。

[0093] 構成単位（a 3）の割合は、すべての構成単位のうち、4～30モル％であり、8～25モル％が好ましい。構成単位（a 3）の割合が4モル％以上であれば、架橋をした際、架橋密度が充分に高くなる。構成単位（a 3）の割合が30モル％以下であれば、塗膜にしたときの耐水性の低下が抑えられる。

[0094] 構成単位（a 4）の割合は、すべての構成単位のうち、0.4～7モル％であり、1.4～6モル％が好ましい。構成単位（a 4）の割合が前記範囲内であれば、水性媒体への分散性に優れ、水性媒体中での安定性に優れる。

[0095] 構成単位（a 1）～（a 4）の合計は、80～100モル％であり、95～100モル％が好ましい。

他の構成単位の割合は、20モル％以下であり、5モル％以下が好ましい。
。

[0096] 含フッ素共重合体（A 2 p）としては、構成単位（a 1）の45～55モル％と、構成単位（a 2）の14～45.6モル％と、構成単位（a 3）の8～25モル％と、構成単位（a 4）の1.4～6モル％とからなり、他の構成単位を有しないものが好ましい。

[0097] 含フッ素樹脂水分散体（A 2）の製造：

含フッ素樹脂水分散体（A 2）は、工程（ α ）～工程（ δ ）を有する方法により製造できる。

（ α ）含フッ素共重合体（B）を製造する工程。

（ β ）含フッ素共重合体（B）と二塩基性酸無水物とを有機溶媒中で反応させることにより、構成単位（a 3）における水酸基の一部をエステル化し、カルボキシ基を導入する工程。

（ γ ）エステル化反応によって導入されたカルボキシ基の少なくとも一部を塩基性化合物で中和する工程。

（ δ ）有機溶媒を除去する工程。

[0098] 工程（ α ）：

含フッ素共重合体（B）は、構成単位（a 1）の40～60モル%と、構成単位（a 2）の3～50モル%と、構成単位（a 3）の4.4～37モル%（ただし、構成単位（a 1）～（a 3）の合計は80～100モル%である。）を有する。

含フッ素共重合体（B）における構成単位（a 3）のモル%は、含フッ素共重合体（A 2'）における構成単位（a 3）のモル%と構成単位（a 4）のモル%の合計に等しい。

[0099] 含フッ素共重合体（B）は、単量体（b 1）、単量体（b 2）および単量体（b 3）を、重合触媒の共存下または非共存下に、重合開始剤、電離性放射線等の重合開始源を作用させて、アルカリ条件下で重合させることによって製造できる。共重合反応系をアルカリ側に保つために、重合反応は塩基性化合物の存在下で行う。

[0100] 単量体（b 1）は、下式（b 1）で表される化合物である。

[0101] [化9]

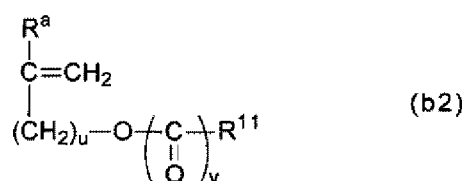


[0102] ただし、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素

原子であり、 X^3 は水素原子、塩素原子、フッ素原子または $-CY^1Y^2Y^3$ であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。

[0103] 単量体 (b 2) は、下式 (b 2) で表される単量体である。

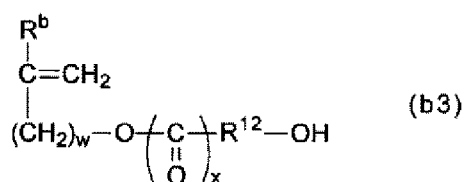
[0104] [化10]



[0105] ただし、 R^a は水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数4～10の1価の脂環式基であり、 u は0～8の整数であり、 v は0または1である。

[0106] 単量体 (b 3) は、下式 (b 3) で表される化合物である。

[0107] [化11]



[0108] ただし、 R^b は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 w は0～8の整数であり、 x は0または1である。

[0109] 単量体 (b 1)、単量体 (b 2)、単量体 (b 3) の仕込みの比率 (モル%) は、含フッ素共重合体 (B) を構成する構成単位 (a 1)、構成単位 (a 2)、構成単位 (a 3) のモル%と同じとする。

[0110] 重合開始剤としては、ペルオキシエステル型過酸化物 (t-ブチルペルオキシアセテート等)、ジアルキルペルオキシジカーボネート (ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等)、ベンゾイルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

重合開始剤の量は、その種類、重合反応条件に応じて適宜変更でき、通常、単量体 100 質量部に対して、0.05～0.5 質量部程度である。

- [0111] 塩基性化合物としては、有機塩基性化合物、無機塩基性化合物が挙げられる。有機塩基性化合物としては、アルキルアミン（トリエチルアミン等）、アルキルホスフィン（トリエチルホスフィン等）等が挙げられる。無機塩基性化合物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩（炭酸カリウム等）、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等）、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物（酸化マグネシウム等）等が挙げられる。

塩基性化合物の量は、単量体 100 質量部に対して、0.01～20 質量%が好ましく、0.1～10 質量%がより好ましい。

- [0112] 重合法としては、溶液重合法が好ましい。有機溶媒としては、アルコール、エステル、ケトン、1つ以上のフッ素原子を有する飽和ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素（キシレン等）等が挙げられる。

溶液重合の際の温度は、10～90℃が好ましい。

溶液重合の際の圧力は、0～2 MPa が好ましく、0～1 MPa がより好ましい。

- [0113] 含フッ素共重合体（B）の質量平均分子量は、3000～200000 が好ましい。含フッ素共重合体（B）の質量平均分子量が3000以上であれば、塗膜にした場合の耐候性が良好となる。含フッ素共重合体（B）の質量平均分子量が200000以下であれば、塗装性が良好となり、塗膜外観が良好となる。

- [0114] 工程（β）：

含フッ素共重合体（B）と二塩基性酸無水物とを有機溶媒中で反応させることにより、構成単位（a3）における水酸基の一部をエステル化し、カルボキシ基を導入する。

二塩基性酸無水物としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水アジピン酸、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸、無水c

i s - 4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸、無水フタル酸、無水 1 , 8 - ナフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

[0115] 有機溶媒としては、アルコール（メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、ペンタノール等）、セロソルブ（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、第2級ブチルセロソルブ等）、プロピレングリコール誘導体（プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等）、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）等が挙げられる。

有機溶媒は、含フッ素重合体（B）および二塩基性酸無水物の溶解性等を勘案して適宜選定される。なお、工程（ α ）で用いた有機溶媒が充分に残留していれば、工程（ β ）において新たに有機溶媒を添加する必要はない。

[0116] 工程（ β ）においては、触媒を併用してもよい。触媒としては、カルボン酸金属塩、水酸化アルカリ、アルカリ金属炭酸塩、4級アンモニウム塩、3級アミン等が挙げられ、3級アミン（トリエチルアミン等）が好ましい。

エステル化反応の温度は、室温～150℃が好ましく、50～100℃がより好ましい。エステル化反応の時間は、数10分から数時間程度である。

[0117] 二塩基性酸無水物の量は、結果的に得られる含フッ素共重合体（A2p）における、構成単位（a4）の割合が0.4～7モル%となり、構成単位（a3）の割合が4～30モル%残存するように調整して決定される。

エステル化反応後の構成単位（a4）の割合は、酸価を測定することによって確認できる。エステル化反応後の酸価が2～35mg KOH/gであれば、構成単位（a4）が0.4～7モル%であることが確認できる。

エステル化反応前の構成単位（a3）の割合は、エステル化反応前の水酸基価から確認できる。構成単位（a3）の割合が4～30モルであるためには、エステル化反応前の水酸基価が20～150mg KOH/gであって、

エステル化反応後の酸価が前記範囲内であることが必要である。

[0118] 工程 (γ) :

工程 (β) で得られた含フッ素共重合体 (B) と二塩基性酸無水物との反応により得られた重合体に塩基性化合物を加え、工程 (β) で導入されたカルボキシ基の少なくとも一部を塩基性化合物で中和する。

構成単位 (a 4) のうち、塩基性化合物で中和する割合は、30～100モル%が好ましく、50～100モル%がより好ましい。

中和反応は、塩基性化合物または塩基性化合物の水溶液を、工程 (β) で得られた含フッ素共重合体 (B) が溶解した有機溶媒に対して、室温で数10分撹拌しながら加えれば、十分に進行する。

[0119] 塩基性化合物としては、塗膜中に塩基性化合物が残留しにくくなる点から、沸点が200℃以下のものが好ましい。

沸点が200℃以下の塩基性化合物としては、アンモニア、アルキルアミン (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、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン等)、アルカノールアミン (モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等)、ジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等)、アルキレンイミン (エチレンイミン、プロピレンイミン等)、ピペラジン、モルホリン、ピラジン、ピリジン等が挙げられる。

[0120] 工程 (γ) においては、工程 (β) で得られた含フッ素共重合体 (B) と二塩基性酸無水物との反応により得られた重合体が溶解した有機溶媒に対して、塩基性化合物を加えるとともに水も加えてもよい。水は、塩基性化合物と同時に加えてもよく、塩基性化合物と別々に加えてもよく、一部を塩基性化合物と同時に加えて残りを塩基性化合物と別々に加えてもよい。一部または全部を塩基性化合物と同時に加える場合には、塩基性化合物の水溶液とす

ることが好ましい。塩基性化合物と別々に加える場合には、塩基性化合物を加える前に水を加えてもよく、塩基性化合物を加える後に水を加えてもよい。中でも、塩基性化合物を加えた後に水を加える方法、塩基性化合物の水溶液を加える方法が好ましい。

水の量は、工程（ γ ）で得られる水分散体の固形分濃度が20～70質量%となる量が好ましく、30～60質量%となる量がより好ましい。

[0121] 工程（ δ ）：

工程（ γ ）の後、有機溶媒を除去する。これにより、有機溶媒が全質量に対して10質量%以下である含フッ素樹脂水分散体（A2）が得られる。有機溶媒は全て除去することが好ましい。

ここで除去すべき有機溶媒としては、工程（ α ）で用いた有機溶媒が残留したもの、工程（ β ）で用いた有機溶媒が残留したものが挙げられる。

有機溶媒の除去は、減圧留去により行うことができる。

工程（ γ ）において必要量の水を加えていない場合、有機溶媒を除去した後に、水を加えてもよい。

水の量は、工程（ δ ）で得られる水分散体の固形分濃度が20～70質量%となる量が好ましく、30～60質量%となる量がより好ましい。

[0122] 他の合成樹脂：

含フッ素樹脂水分散体（A2）は、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素共重合体（A2p）以外の他の合成樹脂を含んでいてもよい。他の合成樹脂としては、含フッ素樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル系樹脂等が挙げられる。

含フッ素樹脂としては、含フッ素樹脂水分散体（A2）の機械的安定性および化学的安定性が改良される点から、特許第2955336号公報に記載された、フルオロオレフィンに基づく構成単位および親水性部位を有するマクロモノマーに基づく構成単位を必須とする含フッ素共重合体が好ましい。

[0123] 含フッ素共重合体（A2p）の割合は、含フッ素樹脂水分散体（A2）に

含まれるすべての合成樹脂のうち、10～100質量%が好ましく、50～100質量%がより好ましい。

他の合成樹脂として、含フッ素樹脂以外の他の合成樹脂を用いる場合は、塗膜に優れた耐候性を付与する点から、含フッ素共重合体（A2p）の割合は、すべての合成樹脂のうち、55質量%以上が好ましい。

合成樹脂の固形分濃度は、含フッ素樹脂水分散体（A2）中、10～100質量%が好ましく、30～80質量%がより好ましい。

[0124] 他の成分：

含フッ素樹脂水分散体（A2）は、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素共重合体（A2p）、他の合成樹脂、水性媒体以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては後述するものが挙げられる。

含フッ素樹脂水分散体（A2）中の有機溶媒の含有量は、10質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、0質量%が特に好ましい。

有機溶媒としては、たとえば、工程（ α ）で用いた有機溶媒が残留したもの、工程（ β ）で用いた有機溶媒が残留したものが挙げられる。

含フッ素樹脂水分散体（A2）は水性塗料用組成物に配合されることから、含フッ素樹脂水分散体（A2）中の有機溶媒の含有量は、3質量%以下が好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0125] （含フッ素樹脂水分散体（A3））

含フッ素樹脂水分散体（A3）は、水性媒体に含フッ素重合体（A3p）（ただし、含フッ素共重合体（A1p）および含フッ素共重合体（A2p）を除く。）を含む合成樹脂が分散または溶解したものである。

含フッ素重合体（A3p）は、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種の含フッ素単量体に基づく構成単位を有する。

含フッ素重合体（A3p）は、含フッ素単量体と共重合可能な他の単量体（たとえば、アクリル系単量体、アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体等）に基づく構成単位を有していてもよい。

[0126] 含フッ素樹脂水分散体（A 3）は、塗膜の造膜性や基材への密着性の点から、含フッ素重合体（A 3 p）以外の他の合成樹脂としてアクリル樹脂を含むことが好ましい。

アクリル樹脂は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸およびメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも１種のアクリルモノマーに基づく構成単位を有することが好ましい。

アクリル酸エステルとしては、透明性、造膜性に優れる塗膜が得られるという点で、アルキル基の炭素数が１～１０のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

メタクリル酸エステルとしては、透明性、造膜性に優れる塗膜が得られるという点で、アルキル基の炭素数が１～１０のメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0127] アクリル樹脂を含む含フッ素樹脂水分散体（A 3）は、含フッ素重合体（A 3 p）の分散体と、アクリル樹脂の分散体とを混合することによって調製できる。

含フッ素重合体（A 3 p）とアクリル樹脂との質量比（含フッ素重合体（A 3 p）／アクリル樹脂）は、１０／９０～９０／１０が好ましく、２０／８０～８０／２０がより好ましい。含フッ素重合体（A 3 p）が多すぎると、塗膜の造膜性や基材への密着性が低下する。アクリル樹脂が多すぎると、塗膜の耐候性が低下する。

アクリル樹脂を含む含フッ素樹脂水分散体（A 3）としては、Arkema社製、製品名「Kynar Aquattec FMA-12」（フッ化ビニリデン系重合体／アクリル樹脂＝５０／５０（質量比）、アクリル樹脂＝メタクリル酸メチル単位／メタクリル酸エチル単位／メタクリル酸ブチル単位＝６０／２０／２０（質量比））が挙げられる。

[0128] （硬化剤）

含フッ素樹脂水分散体が含フッ素樹脂水分散体（A 1）の場合、本発明の水溶性塗料用組成物は、硬化剤をさらに含有してもよく、硬化剤を含有しなく

てもよい。

含ツッ素樹脂水分散体が含ツッ素樹脂水分散体 (A2) の場合、本発明の水性塗料用組成物は、硬化剤をさらに含有することが好ましい。

含ツッ素樹脂水分散体が含ツッ素樹脂水分散体 (A3) の場合、本発明の水性塗料用組成物は、硬化剤をさらに含有してもよく、硬化剤を含有しなく

てもよい。

[0129] 本発明の水性塗料用組成物が硬化剤をさらに含有する場合、硬化剤は、後述する水性塗料用キットのうちの1液として用意し、使用直前に他の液と硬化剤とを配合して本発明の水性塗料用組成物を調製することが好ましい。

[0130] 本発明の水性塗料用組成物が硬化剤をさらに含有する場合、合成樹脂水分散体と硬化剤との、不揮発分 (固形分) 基準での質量比 (合成樹脂水分散体/硬化剤) は、50~95/5~50が好ましく、65~90/10~35がより好ましい。

[0131] 硬化剤の種類によっては、常温乾燥でも架橋が可能であり、合成樹脂水分散体と硬化剤とを混合した後に塗布することにより塗膜を形成できる。架橋に加熱が必要な硬化剤の場合は、さらに加熱焼き付けることにより塗膜を形成できる。

[0132] 硬化剤としては、水酸基またはカルボキシ基と反応する官能基を有する、水性または水分散型の硬化剤が好ましい。具体的には、イソシアネート系化合物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂等が挙げられ、耐候性、機械的性質に優れた塗膜が得られやすい点から、イソシアネート系化合物として、機械的に水に分散し得るポリイソシアネート化合物 (C1)、または自己乳化性のポリイソシアネート化合物 (C2) が好ましい。

[0133] ポリイソシアネート化合物 (C1) :
ポリイソシアネート化合物 (C1) としては、脂肪族ポリイソシアネート (ヘキサメチレンジイソシアネート等)、芳香族ポリイソシアネート (m-

または p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-または 2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフトレン-1, 5-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル等)、脂環式ポリイソシアネート(ビス-(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート等)、クルードポリイソシアネート(クルードトリレンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート等)、変性ポリイソシアネート(カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオール変性ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリオール変性ヘキサメチレンジイソシアネート等)等が挙げられる。

[0134] ポリイソシアネート化合物(C 1)は、ビューレット型、イソシアヌレート環型、ウレトジオン型等、2量体または3量体になっているものであってもよく、イソシアネート基をブロック化剤と反応させたブロックポリイソシアネートであってもよい。ブロック化剤としては、アルコール、フェノール、フェノール誘導体、カプロラクタム、オキシム、活性メチレン化合物等が挙げられる。

ブロックポリイソシアネートは、通常、140℃以上でないと硬化しないため、それより低い温度で硬化させる場合には、ブロック化されていないポリイソシアネートが好ましい。

[0135] ポリイソシアネート化合物(C 1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ポリイソシアネート化合物(C 1)は、機械的に水に分散させて用いられる。

ポリイソシアネート化合物(C 1)は、機械的に水に分散させる点から、比較的低粘度のものが好ましい。分散の際に乳化剤を添加すると、より安定な分散体を得られる。乳化剤としては、公知の乳化剤が挙げられ、ポリイソシアネート化合物(C 1)と反応して増粘したり、ポリイソシアネート化合物(C 1)の分散性が低下したりしない点から、イオン性基、特に活性水素

原子を有しないものが好ましい。乳化剤としては、非イオン性乳化剤が好ましく、ポリオキシエチレン鎖を有する乳化剤が特に好ましい。

[0136] ポリイソシアネート化合物 (C 2) :

ポリイソシアネート化合物 (C 2) は、乳化剤なしに水に乳化分散できる自己乳化性のポリイソシアネート化合物である。自己乳化性のポリイソシアネート化合物は、特公平 4 - 1 5 2 7 0 号公報等に記載されている。

[0137] ポリイソシアネート化合物 (C 2) としては、ポリイソシアネート化合物 (C 1) に親水性のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物を反応させたプレポリマー等が挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物としては、イソシアネートと反応し得る基を少なくとも 1 つ有する、数平均分子量が 2 0 0 ~ 4 0 0 0 の化合物が好ましく、分子量が 3 0 0 ~ 1 5 0 0 のポリオキシアルキレンポリオールまたはポリオキシアルキレンモノオールがより好ましい。数平均分子量が 2 0 0 以上であれば、自己乳化性が充分に発揮される。数平均分子量が 4 0 0 0 以下であれば、水中安定性が良好になる。また、結晶性が高くなり、低温での貯蔵安定性が良好となり、濁りが発生しにくい。

ポリオキシアルキレン鎖としては、親水性の点から、オキシアルキレン基のすべてまたは多くがオキシエチレン基であるものが好ましい。

[0138] ポリイソシアネート化合物 (C 1) と、ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物との反応は、触媒 (3 級アミン、アルキル置換エチレンイミン、3 級アルキルホスフィン、金属アルキルアセトネート、有機酸金属塩等) の存在下、必要に応じて助触媒の存在下に、1 0 0 °C 以下で行う。反応に際しては、残存イソシアネート基の量が 1 0 ~ 2 4 質量% となるように調整することが好ましく、残存イソシアネート基の量が 1 5 ~ 2 0 質量% となるように調整することがより好ましい。残存イソシアネート基の量が 1 0 質量% 以上であれば、含フッ素共重合体 (A 1 p) または含フッ素共重合体 (A 2 p) との反応性が良好となる。また、少量のポリイソシアネート化合物 (C 2) であっても、十分な架橋度を達成できるため、塗膜の耐候性が良好となる。残

存イソシアネート基の量が24質量%以下であれば、安定な乳化物が得られる。

[0139] 他の硬化剤：

メラミン樹脂としては、アルキルエーテル化（メチルエーテル化、ブチルエーテル化、イソブチルエーテル化等）されたメラミン樹脂が挙げられ、水溶性の点から、少なくとも一部がメチルエーテル化されたメラミン樹脂が好ましい。

[0140] （他の成分）

本発明の水性塗料用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、合成樹脂水分散体、ウレタンポリオール、硬化剤の他に、他の成分を配合してもよい。

他の成分としては、公知の塗料用添加剤が挙げられ、具体的には、造膜助剤、無機系着色顔料、有機系着色顔料、体質顔料、硬化触媒、可塑剤、防腐剤、防黴剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。本発明の水性塗料用組成物には、他の成分を2種以上配合してもよい。

[0141] （作用効果）

以上説明した本発明の水性塗料用組成物にあっては、親水性の高い基（水酸基等）を有する特定のウレタンポリオールを含有するため、塗膜の表面に自己浄化機能を付与できる。すなわち、親水性の高い基を有するウレタンポリオールによって、塗膜の表面の親水性を向上できる。塗膜の表面の親水性が向上すると、塗膜の表面に付着した汚れが降雨等の水滴で洗い流され易くなる（易洗浄性）。

また、以上説明した本発明の水性塗料用組成物にあっては、ウレタンポリオール（X）を含有するため、水性塗料用組成物に合成樹脂水分散体として含フッ素樹脂水分散体を配合した場合に、ウレタンポリオール（X）が塗膜の表層に移行しやすく、塗膜に自己浄化機能を十分に付与できると考えられる。また、水性塗料用組成物に硬化剤としてイソシアネート系化合物を配合

した場合であっても、ウレタンポリオール (X) が塗膜の表層に移行する塗
中でイソシアネート系化合物と反応しにくく、塗膜の表層へのウレタンポリ
オールの移行が阻害されないため、効果的に塗膜に自己浄化機能を十分に付
与できると考えられる。

また、以上説明した本発明の水溶性塗料用組成物にあっては、ウレタンポリ
オール (X) がたとえばアルコキシラン変性縮合物のように反応性が高く
ないため、ウレタンポリオール (X) を水性塗料用組成物に配合しても、水
性塗料用組成物の貯蔵安定性を損なわない。

また、以上説明した本発明の水溶性塗料用組成物にあっては、有機溶媒の含
有量が少ない水性塗料用組成物であるため、環境上好ましい。

[0142] <水性塗料用キット>

本発明の水溶性塗料用キットは、本発明の水溶性塗料用組成物と、イソシア
ネート系化合物の水溶液または水分散液の２液を、互いに混合されない状態で
備えており、これらを混合することによりイソシアネート系化合物を含有す
る水性塗料用組成物を調製できる。塗料用添加剤を水性塗料用組成物に配合
する場合は、該２液の一方または両方に適宜含有させることができる。

イソシアネート系化合物と組み合わされる水性塗料用組成物は、イソシア
ネート系化合物以外の硬化剤を含有していてもよいが、通常は硬化剤を含有
しない水性塗料用組成物が用いられる。

[0143] (作用効果)

以上説明した本発明の水溶性塗料用キットにあっては、本発明の水溶性塗料用
組成物と、イソシアネート系化合物の水溶液または水分散液を備えたもので
あるため、上述した効果を発揮できる、イソシアネート系化合物を含有する
本発明の水溶性塗料用組成物を調製できる。

[0144] <水性塗料調整用キット>

本発明の水溶性塗料調整用キットは、合成樹脂水分散体とウレタンポリオー
ル (X) の溶液または分散液の２液を、互いに混合されない状態で備えてお
り、これらを混合することにより水性塗料用組成物を調製できる。塗料用添

加剤を水性塗料用組成物に配合する場合は、該2液の一方または両方に適宜含有させることができる。

ウレタンポリオール（X）と組み合わせられる合成樹脂水分散体は、あらかじめ硬化剤が配合されてもよく、水性塗料調整用キットの両成分を混合した後に硬化剤を配合してもよく、水性塗料調整用キットの両成分と硬化剤を同時に混合してもよい。また、硬化剤を含有しない水性塗料用組成物を塗布に使用する場合は、水性塗料調整用キットの両成分を混合して硬化剤を含有しない水性塗料用組成物とし、それを塗布に使用することができる。

[0145] 本発明の水性塗料用組成物に硬化剤をさらに配合する場合、合成樹脂水分散体と、硬化剤の水溶液または水分散体と、ウレタンポリオール（X）の溶液または分散液の3液を、互いに混合されない状態で備えることが好ましい。該3液を混合することにより水性塗料用組成物を調製できる。塗料用添加剤を水性塗料用組成物に配合する場合は、該3液のうちの1液以上に適宜含有させることができる。硬化剤としてはイソシアネート系化合物が好ましい。

[0146] ウレタンポリオール（X）の溶液または分散液の量は、合成樹脂水分散体中の固形分100質量部に対して、該溶液または分散液中のウレタンポリオール（X）が0.5～30質量部となる量が好ましく、5～20質量部となる量がより好ましい。

[0147] （作用効果）

以上説明した本発明の水性塗料調整用キットにあっては、合成樹脂水分散体と、ウレタンポリオールを備えたものであるため、上述した効果を発揮できる本発明の水性塗料用組成物を調製できる。

[0148] ＜塗膜を有する物品＞

本発明の物品は、本発明の水性塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有する。

本発明の物品は、基材の表面に本発明の水性塗料用組成物を塗布し、乾燥させて、基材の表面に塗膜を形成することによって製造できる。

[0149] 基材としては、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等が挙げられ、建築物、土木構築物等の躯体が好適である。工場等において、躯体に組み立てる前の建材の表面にプレコートしてもよい。

本発明の水溶性塗料用組成物は、基材に直接塗布してもよく、基材に公知の表面処理（下地処理等）を施した上に塗布してもよい。塗布方法としては、ハケ塗り、スプレー、ローラー、ロールコーター、フローコーター等が挙げられる。

[0150] （作用効果）

以上説明した本発明の物品にあっては、上述した効果を発揮できる本発明の水溶性塗料用組成物からなる塗膜を有するため、十分な自己浄化機能を有する塗膜を有するものとなる。

実施例

[0151] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0152] （塗膜の接触角）

空気中にて塗膜に水の液滴を落とした際の接触角を接触角計（協和界面科学社製、C A - X 型）を用いて測定した。水の接触角が小さいほど親水性が高いことを示す。

[0153] （耐候性試験）

沖縄県那覇市の屋外に、得られた試験板を設置し、設置直前と 1 年後を比較して、塗膜の光沢保持率、塗膜の汚れについて評価した。

[0154] 塗膜の光沢保持率：

塗膜表面の光沢を光沢計（日本電色工業社製、P G - 1 M）を用いて測定し、以下の基準に従って耐候性を評価した。

「○」：光沢保持率が 80% 以上であった。

「×」：光沢保持率が 80% 未満であった。

[0155] 塗膜の汚れ：

以下の基準に従って、目視により、汚れの付着度合いを確認した。

「○」：塗膜の表面に目立った汚れの付着は確認されなかった。

「×」：塗膜の表面の全体に汚れが付着していた。

[0156] (単量体)

単量体 (m 1) :

CTFE : クロロトリフルオロエチレン

単量体 (m 2) :

CM-OVE : $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_k\text{OH}$ (数平均分子量 830)

単量体 (m 3) :

CHMVE : $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$

単量体 (m 4) :

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

2-EHVE : 2-エチルヘキシルビニルエーテル

EVE : エチルビニルエーテル

[0157] 単量体 (b 1) :

CTFE : クロロトリフルオロエチレン

単量体 (b 2) :

EVE : エチルビニルエーテル

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

単量体 (b 3) :

4-HBVE : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

[0158] (ウレタンポリオール)

ウレタンポリオールの溶液として、ウレタンジオールの水溶液（キングインダストリーズ社製、FLEXOREZ（登録商標）UD-350W、固形分濃度：88質量%。ウレタンジオールの脂肪族ジイソシアネートの残基の数の平均値：10、数平均分子量：5500、水酸基価：350mg KOH / g）を用意した。

上記 FLEXOREZ（登録商標）UD-350W は、ジプロピレングリコールと 2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネートの反応生成物からなるウレタンジオールと考えられる。

[0159] （調製例 1）

含フッ素樹脂水分散体（A1-1）の調製：

内容積 2500 mL の攪拌機付きステンレス製オートクレーブ中に、水の 1280 g、CHVE の 415 g、2-EHVE の 230 g、CM-EOVE の 21 g、CHMVE の 34 g、イオン交換水の 1280 g、炭酸カリウムの 3.0 g、過硫酸アンモニウムの 5.4 g、ノニオン性乳化剤（日本乳化剤社製、Newcol（登録商標）-2320）の 33 g、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）の 1.4 g を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスで 0.4 MPa G になるよう加圧し脱気した。この加圧脱気を 2 回繰り返した。0.095 MPa G まで脱気して溶存空気を除去した後、CTFE の 580 g を仕込み、50℃で 24 時間反応を行った。24 時間反応を行った後、オートクレーブを水冷して反応を停止した。この反応液を室温まで冷却した後、未反応単量体をパージし、固形分濃度 50 質量%の含フッ素樹脂水分散体（A1-1）を得た。これに含まれる含フッ素共重合体（A1p-1）の水酸基価は 10 mg KOH/g であった。含フッ素共重合体（A1p-1）の構成単位の比は、CTFE 単位 / CM-EOVE 単位 / CHMVE 単位 / CHVE 単位 / 2-EHVE 単位 = 50 / 0.25 / 2 / 33 / 14.75（モル比）であった。

[0160] （調製例 2）

含フッ素樹脂水分散体（A1-2）の調製：

内容積 2500 mL の攪拌機付きステンレス製オートクレーブ中に、水の 1280 g、EVE の 185 g、CHVE の 244 g、CM-EOVE の 47 g、CHMVE の 194 g、イオン交換水の 1280 g、炭酸カリウムの 2.0 g、過硫酸アンモニウムの 1.3 g、ノニオン性乳化剤（日本乳化剤社製、Newcol（登録商標）-2320）の 33 g、アニオン性乳化剤

(ラウリル硫酸ナトリウム)の1.4 gを仕込み、氷で冷却して、窒素ガスで0.4 MPa Gになるよう加圧し脱気した。この加圧脱気を2回繰り返した。0.095 MPa Gまで脱気して溶存空気を除去した後、CTFEの66.4 gを仕込み、50℃で24時間反応を行った。24時間反応を行った後、オートクレーブを水冷して反応を停止した。この反応液を室温まで冷却した後、未反応単量体をパージし、固形分濃度50質量%の含フッ素樹脂水分散体(A1-2)を得た。これに含まれる含フッ素共重合体(A1p-2)の水酸基価は55 mg KOH/gであった。含フッ素共重合体(A1p-2)の構成単位の比は、CTFE単位/CM-EOVE単位/CHMVE単位/EVE単位/CHVE単位=50/0.5/10/17/22.5(モル比)であった。

[0161] (調製例3)

含フッ素樹脂水分散体(A2-1)の調製:

含フッ素共重合体(B)(旭硝子社製、ルミフロン(登録商標)フレーク、CTFE単位/EVE単位/CHVE単位/4-HBVE単位=50/15/15/20(モル比)、水酸基価:100 mg KOH/g、質量平均分子量:7000)を、メチルエチルケトン(MEK)に溶解させて固形分60質量%のワニスを得た。

このワニスの300 gに、無水こはく酸の4.8 g、触媒としてトリエチルアミンの0.072 gを加え、70℃で6時間反応させエステル化した。反応液の赤外吸収スペクトルを測定したところ、反応前に観測された無水酸の特性吸収(1850 cm^{-1} 、 1780 cm^{-1})が反応後では消失しており、カルボキシ基(1710 cm^{-1})およびエステル結合(1735 cm^{-1})の吸収が観測された。エステル化後の含フッ素共重合体(B)の水酸基価は85 mg/KOH、酸価は15 mg KOH/gであった。

次に、エステル化後の含フッ素共重合体(B)に、トリエチルアミンの4.9 gを加え室温で20分攪拌してカルボキシ基を中和し、イオン交換水の180 gを徐々に加えた。

最後に、アセトンおよびメチルエチルケトンを減圧留去した。イオン交換水を用いて、固形分濃度50質量%の含フッ素樹脂水分散体（A2-1）を調製した。含フッ素共重合体（A2p-1）の構成単位の比は、CTFE単位／EVE単位／CHVE単位／4-HBVE単位／エステル化された4-HBVE単位＝50／15／15／17／3（モル比）であった。エステル化された4-HBVE単位のうち、トリエチルアミンで中和された割合は70モル%であった。

[0162] （調製例4）

顔料組成物の調製：

酸化チタン（堺化学工業社製、D-918）の210質量部、顔料分散剤（ビックケミー社製、Disperbyk（登録商標）190、顔料に親和性のある共重合体、酸価：10mgKOH/g）の21質量部、消泡剤（コグニス社製、デヒドラン（登録商標）1620）の4.5質量部、イオン交換水の64.5質量部、ガラスビーズの300質量部を混合し、分散機を用いて分散し、ガラスビーズを濾過により除去して顔料組成物を調製した。

[0163] （実施例1）

調製例4で得た顔料組成物の55gに、調製例1で得た含フッ素樹脂水分散体（A1-1）の193g、造膜助剤として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノ（2-メチルプロパネート）の15g、増粘剤（アクゾノーベル社製、ベルモドル（登録商標）2150）の0.5g、ウレタンポリオール溶液の15gを加えて混合し、水性塗料用組成物を調製した。ウレタンジオールの量は、含フッ素樹脂水分散体（A1-1）中の固形分100質量部に対して16.3質量部であった。

得られた水性塗料用組成物をフィルムアプリケーションタを用いてアルミニウム板（厚さ1mm、表面をクロメート処理）に乾燥膜厚40μmになるよう塗布し、温度23℃、湿度50%にて2週間乾燥し、試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表1に示す。

[0164] （実施例2）

調製例 4 で得た顔料組成物の 55 g に、調製例 2 で得た含フッ素樹脂水分散体 (A 1-2) の 193 g、造膜助剤としてジプロピレングリコールモノ n-ブチルエーテルの 15 g、増粘剤 (アクゾノーベル社製、ベルモドール (登録商標) 2150) の 0.5 g、ウレタンポリオール溶液の 15 g、水分散型イソシアネート硬化剤 (住化バイエル社製、バイヒジュール (登録商標) 3100) の 22.9 g を加えて混合し、水性塗料用組成物を調製した。ウレタンジオールの量は、含フッ素樹脂水分散体 (A 1-2) 中の固形分 100 質量部に対して 16.3 質量部であった。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0165] (実施例 3)

調製例 4 で得た顔料組成物の 55 g に、調製例 3 で得た含フッ素樹脂水分散体 (A 2-1) の 193 g、表面調整剤 (ビッケミー社製、BYK (登録商標) -348) の 1.3 g、増粘剤 (アクゾノーベル社製、ベルモドール (登録商標) 2150) の 0.5 g、ウレタンポリオール溶液の 15 g、水分散型イソシアネート硬化剤 (住化バイエル社製、バイヒジュール (登録商標) 3100) の 25 g を加えて混合し、水性塗料用組成物を調製した。ウレタンジオールの量は、含フッ素樹脂水分散体 (A 2-1) 中の固形分 100 質量部に対して 16.3 質量部であった。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0166] (実施例 4)

調製例 4 で得た顔料組成物の 55 g に、含フッ素樹脂水分散体 (Arkema 社製、製品名「Kynar Aquatex FMA-12」) の 193 g、造膜助剤として 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールモノ (2-メチルプロパネート) の 15 g、増粘剤 (アクゾノーベル社製、ベルモドール (登録商標) 2150) の 0.5 g、ウレタンポリオール溶液の 15 g を加えて混合し、水性塗料用組成物を調製した。ウレタンジオール

の量は、含フッ素樹脂水分散体中の固形分 100 質量部に対して 16.3 質量部であった。

得られた水性塗料用組成物をフィルムアプリータを用いてアルミニウム板（厚さ 1 mm、表面をクロメート処理）に乾燥膜厚 40 μ m になるよう塗布し、温度 23℃、湿度 50% にて 2 週間乾燥し、試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0167] （比較例 1）

ウレタンポリオールを添加しない以外は、実施例 1 と同様にして水性塗料用組成物を調製した。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0168] （比較例 2）

ウレタンポリオールを添加しない以外は、実施例 2 と同様にして水性塗料用組成物を調製した。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0169] （比較例 3）

ウレタンポリオールを添加しない以外は、実施例 3 と同様にして水性塗料用組成物を調製した。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0170] （比較例 4）

ウレタンポリオールを添加しない以外は、実施例 4 と同様にして水性塗料用組成物を調製した。

実施例 1 と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 1 に示す。

[0171] （比較例 5）

調製例 4 で得た顔料組成物の 55 g に、調製例 3 で得た含フッ素樹脂水分

散体（A2-1）の193g、表面調整剤（ビッケミー社製、BYK（登録商標）-348）の1.3g、増粘剤（アクゾノーベル社製、ベルモドル（登録商標）2150）の0.5g、水分散型イソシアネート硬化剤（住化バイエル社製、バイヒジュール（登録商標）3100）の25g、水性塗料用低汚染化剤（旭硝子社製、商品名「SRAgent 2100」、固形分濃度40質量%）の27.6g、アジピン酸ジヒドラジド（10質量%希釈品）の6.9gを加えて混合し、水性塗料用組成物を調製した。

水性塗料用低汚染化剤（旭硝子社製、商品名「SRAgent 2100」）の量は、含フッ素樹脂水分散体（A2-1）中の固形分100質量部に対して14.3質量部であった。

実施例1と同様にして試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表1に示す。

[0172] [表1]

	水接触角	光沢保持率	塗膜の汚れ
実施例1	16.4°	○	○
実施例2	24.7°	○	○
実施例3	8.3°	○	○
実施例4	14.5°	○	○
比較例1	70.1°	○	×
比較例2	67.8°	○	×
比較例3	77.4°	○	×
比較例4	70.3°	○	×
比較例5	70.3°	○	×

[0173] 表1の結果に示されるように、水性塗料用組成物がウレタンポリオールを含まない比較例1～4や従来の水性塗料用低汚染化剤を含む比較例5に比べて、実施例1～4は水接触角が低減した。また、暴露板の汚れ状態についても、実施例1～4の試験板については、ほとんど汚れは付着していなかった。このことから、実施例1～4は比較例1～5に比べて、塗膜の親水性が向上し、塗膜表面の自己浄化機能が向上したことがわかる。

産業上の利用可能性

[0174] 本発明の水性塗料用組成物は、雨風にさらされて埃等の汚れが付着しやす

い建築物等の外装用の塗料等として有用である。

なお、２０１３年５月２７日に出願された日本特許出願２０１３－１１０
８８５号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、
本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

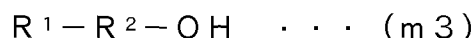
請求の範囲

- [請求項1] 合成樹脂水分散体とウレタンポリオールとを含有し、該ウレタンポリオールが、分岐アルキレン基の一端に酸素原子が結合した構造のオキシアルキレン基を単位として有するポリオキシアルキレンジオールと脂肪族ジイソシアネートの反応生成物であることを特徴とする水性塗料用組成物。
- [請求項2] 前記オキシアルキレン基がオキシプロピレン基である、請求項1に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項3] 前記ウレタンポリオールが、オキシプロピレン基数が2～6のポリプロピレングリコールとアルキレン基の炭素数が4～10のアルキレンジイソシアネートとの反応生成物である、請求項1または2に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項4] 前記アルキレンジイソシアネートのアルキレン基が分岐アルキレン基である、請求項3に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項5] 前記ウレタンポリオールの数平均分子量が1000～30000であり、水酸基価が50～500mg KOH/gである、請求項1～4のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項6] 前記ウレタンポリオールの含有量が、前記合成樹脂水分散体中の固形分100質量部に対して、0.5～30質量部である、請求項1～5のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項7] 前記合成樹脂水分散体中の合成樹脂の少なくとも一部が含フッ素樹脂である、請求項1～6のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物。
- [請求項8] 前記含フッ素樹脂が、下記単量体（m1）に基づく構成単位と、下記単量体（m2）に基づく構成単位と、下記単量体（m3）に基づく構成単位とを有する含フッ素共重合体（A1p）である、請求項7に記載の水性塗料用組成物。

単量体（m1）：フルオロオレフィン。

単量体（m2）：親水性部位を有するマクロモノマー。

単量体 (m 3) : 下式 (m 3) で表される水酸基含有単量体。



ただし、 R^1 はラジカル重合性不飽和基を有する基であり、 R^2 は n -ノニレン基またはシクロヘキサノ-1, 4-ジメチレン基である。

[請求項9]

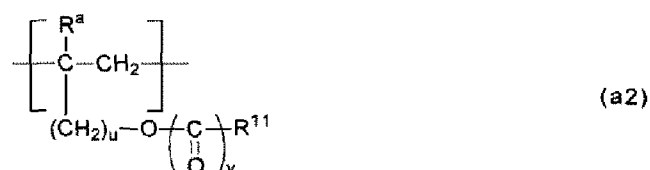
前記含フッ素樹脂水分散体中の含フッ素樹脂が、下式 (a 1) で表される構成単位の40～60モル%と、下式 (a 2) で表される構成単位の3～50モル%と、下式 (a 3) で表される構成単位の4～30モル%と、下式 (a 4) で表される構成単位の0.4～7モル% (ただし、式 (a 1) で表される構成単位、式 (a 2) で表される構成単位、式 (a 3) で表される構成単位、式 (a 4) で表される構成単位の合計は80～100モル%である。) を有する含フッ素共重合体 (A 2 p) である、請求項7に記載の水性塗料用組成物。

[化1]



ただし、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子であり、 X^3 は水素原子、塩素原子、フッ素原子または $-CY^1Y^2Y^3$ であり、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子またはフッ素原子である。

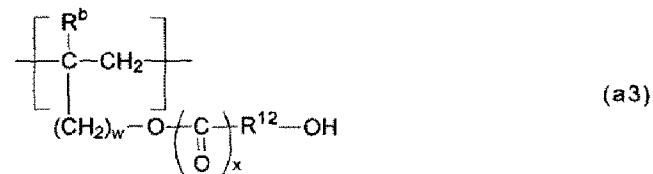
[化2]



ただし、 R^a は水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は炭素数1～12のアルキル基または炭素数4～10の1価の脂環式基であり、 u

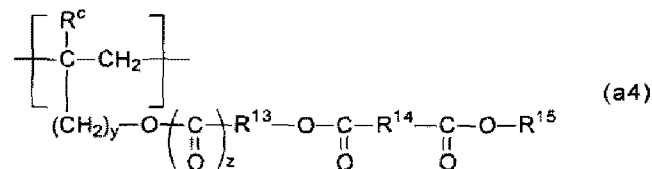
は0～8の整数であり、 v は0または1である。

[化3]



ただし、 R^b は水素原子またはメチル基であり、 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 w は0～8の整数であり、 x は0または1である。

[化4]



ただし、 R^c は水素原子またはメチル基であり、 R^{13} は炭素数1～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{14} は炭素数2～10のアルキレン基または炭素数4～10の2価の脂環式基であり、 R^{15} は水素原子または $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～6のヒドロキシアルキル基であり、少なくとも一部の R^{15} は $-NHZ^1Z^2Z^3$ であり、 y は0～8の整数であり、 z は0または1である。

[請求項10] 硬化剤をさらに含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物。

[請求項11] 前記硬化剤がイソシアネート系化合物である、請求項10に記載の水性塗料用組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物を用いて形成された塗膜を有することを特徴とする物品。

[請求項13] 請求項1～9のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物と、イソシ

アネート系化合物の水溶液または水分散液とからなることを特徴とする水性塗料用キット。

[請求項14] 請求項13に記載の水性塗料用キットを用いて形成された塗膜を有することを特徴とする物品。

[請求項15] 請求項1～11のいずれか一項に記載の水性塗料用組成物を調製するのに用いられるキットであって、

前記合成樹脂水分散体と、前記ウレタンポリオールの水溶液または水分散液とからなることを特徴とする水性塗料調整用キット。