

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 24 年 2 月 16 日 (2012.2.16)

【公表番号】特表 2008-514767 (P2008-514767A)

【公表日】平成 20 年 5 月 8 日 (2008.5.8)

【年通号数】公開・登録公報 2008-018

【出願番号】特願 2007-533784 (P2007-533784)

【国際特許分類】

C 0 9 D 175/06 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 175/06

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 D 7/12

B 0 5 D 7/24 3 0 2 T

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 23 年 12 月 21 日 (2011.12.21)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、

B) 遊離イソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート架橋剤と、
を含む水性塗料組成物であって、
成分 A) が、

A 1) I) 以下のモノマー：

a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 20 ～ 65 重量%と、

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 5 ～ 20 重量%と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 0 ～ 15 重量%と、

d) 少なくとも 1 種の他の重合性不飽和モノマー 5 ～ 70 重量%と、

(但し、成分 a) ～ d) の重量%は 100 重量%になる)

を第 1 の工程で重合させるとともに、

II) 以下のモノマー：

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 15 ～ 40 重量%と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 5 ～ 30 重量%と、

d) 他の重合性不飽和モノマー 30 ～ 80 重量%と、

(但し、成分 b) ～ d) の重量%は 100 重量%になる)

を少なくとも 1 つの更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重

合によって得られる、 $60 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価と $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性（メタ）アクリルコポリマー $40 \sim 95$ 重量％と、

（但し、（メタ）アクリレート A 1）コポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は $1:0.1 \sim 1:1.2$ であり、前記第二級ヒドロキシル基の少なくとも 80% はモノマー a）から生じる）

A 2）少なくとも 1 種の水希釈性ポリエステルオリゴマー $5 \sim 60$ 重量％と、
を含み、成分 A 1）および A 2）の重量％の合計が 100 重量％になり、成分 A 1）の製造のためのラジカル重合が成分 A 2）の存在下で少なくとも部分的に行われ、および／または成分 A 2）が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の塗料組成物を用いて基材上に多層被膜を製造し、前記被膜を硬化させる方法。

【請求項 3】

外側顔料入りトップコート層および外側透明クリアコート層からなる群から選択された被膜層の塗布および硬化を含む多層被膜の被膜層として被膜層を製造する方法であって、請求項 1 に記載の塗料組成物からの前記被膜層が被着される方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0004

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0004】

EP 626432 号明細書には、ポリイソシアネート架橋剤を有する 2 成分塗料の中で用い得るポリエステル／ポリアクリレート混成結合剤が記載されている。この結合剤は、ポリエステルオリゴマーの存在下で疎水性部分と親水性部分を有するアクリレートコポリマーを製造することによりこの場合得られる。疎水性部分は、ここでは不飽和カルボン酸と第二級ヒドロキシル基のエステルに基づいており、親水性部分は不飽和カルボン酸と第一級ヒドロキシル基のエステルおよび不飽和酸官能性モノマーに基づいている。ここで、アクリレート部分の中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は $1:1.5 \sim 1:2.5$ である。これらの配合物の欠点は、従来の疎水性ポリイソシアネートとの不満足な相溶性または混和性しか得られないことである。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0006

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0006】

本発明は、

A）少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、

B）遊離イソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート架橋剤と、
を含む水性塗料組成物であって、

成分 A）が

A 1）I）以下のモノマー：

a）モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 $20 \sim 65$ 重量％、好ましくは $30 \sim 60$ 重量％と、

b）成分 a）とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー $5 \sim 20$ 重量％、好ましくは $10 \sim 20$ 重量％と、

c）不飽和酸官能性モノマー $0 \sim 15$ 重量％、好ましくは $0 \sim 5$ 重量％と、

d）少なくとも 1 種の他の重合性不飽和モノマー $5 \sim 70$ 重量％、好ましくは

25～45重量%と、

(但し、成分a)～d)の重量%は100重量%になる)

を第1の工程で重合させるとともに、

II)以下のモノマー：

b)成分a)とは異なる少なくとも1種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー
15～40重量%、好ましくは25～30重量%と、

c)不飽和酸官能性モノマー5～30重量%、好ましくは10～25重量%
と、

d)他の重合性不飽和モノマー30～80重量%、好ましくは50～60重
量%と、

(但し、成分b)～d)の重量%は100重量%になる)

を少なくとも1つの更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重
合によって得られる、60～250mg KOH/g、好ましくは80～170mg KOH
/gのヒドロキシル価と5～50mg KOH/g、好ましくは10～35mg KOH/g
の酸価を有する少なくとも1種の水希釈性ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルコポリマー
40～95重量%、好ましくは55～75重量%と、

(但し、(メタ)アクリレートコポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキ
シル基の比は1:0.1～1:1.2、好ましくは1:0.2～1:1.1であり、前記
第二級ヒドロキシル基の少なくとも80%はモノマーa)から生じる)

A2)好ましくは200～4000g/モルの計算分子量を有する少なくとも1種の水希
釈性ポリエステルオリゴマー5～60重量%、好ましくは25～45重量%と、
を含み、成分A1)およびA2)の重量%の合計が100重量%になり、成分A1)の製
造のためのラジカル重合が成分A2)の存在下で少なくとも部分的に行われ、および/ま
たは成分A2)が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物を提供する。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0021

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0021】

更なる可能な成分a)は、炭素原子数12以下の第三脂肪酸とエピクロロヒドリンの反
応生成物である。成分a)は第二級ヒドロキシル基を有するヒドロキシ官能性重合性反応
生成物であり、(メタ)アクリルコポリマーの製造の過程に形成させることが可能であ
る。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0022

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0022】

成分b)は成分a)とは異なるヒドロキシ官能性オレフィン系不飽和モノマーに関連が
ある。成分b)の例は、
- オレフィン系不飽和モノカルボン酸から誘導された第一
級ヒドロキシル基または第二級ヒドロキシル基を有するヒドロキシアルキルエステルであ
る。これらは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸および/またはイソクロ
トン酸からのヒドロキシアルキルエステルを含むことが可能である。(メタ)アクリル酸
から誘導されたヒドロキシアルキルエステルは好ましい。ヒドロキシアルキル基は、例え
ば1～10個の炭素原子、好ましくは2～6個の炭素原子を含むことが可能である。第一
級ヒドロキシル基を有する
- オレフィン系不飽和モノカルボン酸の適するヒドロキ
シアルキルエステルの例は、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピ
ル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアミル(

メタ) アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ) アクリレートである。第二級ヒドロキシル基を有する適するヒドロキシアルキルエステルの例は、2 - 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) アクリレートである。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0078

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0078】

その後、スターラー、還流コンデンサおよび添加漏斗ならびに温度コントロールを有する三口フラスコに6.4gのエトキシプロパノール、7.4gの「カルデュラ(Cardura)」(登録商標)E10(シェル(SHELL AG))および6.3gのポリエステル1を導入し、145℃に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、2.15gのアクリル酸、8.33gのスチレンおよび2.76gのヒドロキシエチルアクリレートのモノマー混合物を2.0gのエトキシプロパノールに溶解させた0.25gの過酸化ジクミルに2.5時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に30分にわたり継続して重合した。その後、1.55gのアクリル酸、8.68gのイソブチルアクリレートおよび4.36gのヒドロキシエチルアクリレートからなる第2の工程に関するモノマー混合物を0.15gの過酸化ジクミルおよび1.2gのエトキシプロパノールの開始剤溶液に2.5時間にわたり同じ温度で同時に配分した。混合物は添加の完了後に3時間にわたり継続して重合した。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を80℃に冷却し、1.5gのジメチルエタノールアミンで中和した。その後、46gの水を添加した。以下の特性を有する溶媒のない分散液を得た。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1：0.5

酸価(AV)：29mg KOH / g 固体樹脂

OHV：149mg KOH / g 固体樹脂

中和度：70%

Mw / Mn：45000 / 4000

SC：42%

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0081

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0081】

その後、スターラー、還流コンデンサおよび添加漏斗ならびに温度コントロールを有する三口フラスコに0.6gのエトキシプロパノール、10.6gの「カルデュラ(Cardura)」(登録商標)E10(シェル(SHELL AG))および26.01gのポリエステル2を導入し、145℃に加熱した。その後、1.9gのアクリル酸、7gのスチレンおよび2.7gのヒドロキシエチルメタクリレートのモノマー混合物を0.8gのエトキシプロパノールに溶解させた0.2gの過酸化ジクミルに2.5時間にわたり同時に配分した。添加の完了後に重合を30分にわたり続けた。その後、2.2gのアクリル酸、4.2gのイソブチルアクリレートおよび2.2gのヒドロキシエチルアクリレートからなる第2の工程に関するモノマー混合物を0.1gの過酸化ジクミルおよび0.6gのエトキシプロパノールの開始剤溶液に2.5時間にわたり同時に配分した。添加の完了後に重合を3時間にわたり続けた。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を80℃に冷却し、1.6gのジメチルエタノールアミンで中和した。その後、39.3gの水を添加した。以下の特性を有する溶媒のない水性分散液を得た。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1：1.1

SC : 50 %

AV : 29 mg KOH / g 固体樹脂

OHV : 190 mg KOH / g 固体樹脂

中和度 : 70 %

Mw / Mn : 23000 / 2900

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0082

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0082】

実施例3～4（比較例）

EP626432号明細書に対応するアクリレートコポリマー3およびポリエステル1からの比較シードポリマー3の製造

スターラー、還流コンデンサ、添加漏斗および温度コントロールを有する三口フラスコ内に6.3gのジエチレングリコールモノブチルエーテル、17.7gの「カルデュラ（Cardura）」（登録商標）E10および7.0gのポリエステルの初期的に導入し、145 に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、6.92gのアクリル酸、2.44gのラウリルアクリレート、2.44gのスチレン、4.9gのイソブチルメタクリレート、4.96gのブタンジオールモノアクリレートおよび7.63gのイソブチルメタクリレートのモノマー混合物を0.28gの「トリゴノックス（Trigonox）」Bおよび1.68gの「トリゴノックス（Trigonox）」21に5時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に2時間にわたり継続して重合した。樹脂を80 に冷却し、1.75gのジメチルエタノールアミンで中和した。その後、36gの水を添加した。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1：2

AV : 26 mg KOH / g 固体樹脂

OHV : 129 mg KOH / g 固体樹脂

中和度 : 70 %

SC : 56 %

【誤訳訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0083

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0083】

アクリレートコポリマー4およびポリエステル1からの比較シードポリマー4の製造

スターラー、還流コンデンサ、添加漏斗および温度コントロールを有する三口フラスコ内に6.1gのエトキシプロパノール、7.04gの「カルデュラ（Cardura）」（登録商標）E10および5.93gのポリエステルの初期的に導入し、145 に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、2.03gのアクリル酸、7.66gのスチレンおよび2.6gのヒドロキシエチルアクリレートのモノマー混合物を1.9gのエトキシプロパノールに溶解させた0.46gの「トリゴノックス（Trigonox）」Bに2.5時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に30分にわたり継続して重合した。その後、1.46gのアクリル酸、7.7gのイソブチルアクリレート、3.0gのヒドロキシプロピルアクリレートおよび1.43gのヒドロキシエチルアクリレートからなる第2の工程に関するモノマー混合物を0.28gの「トリゴノックス（Trigonox）」Bおよび1gのエトキシプロパノールの開始剤溶液に2.5時間にわたり同じ温度で同時に配分した。添加の完了後に重合を3時間にわたり続けた。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を80 に冷却し、1.21gのジメチルエタノールアミンで

中和した。その後、94.4 g の水を添加した。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1：1.5

AV：29 mg KOH / g 固体樹脂

OHV：149 mg KOH / g 固体樹脂

中和度：70%

Mw / Mn：17800 / 3600

SC：39.6%

【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0093

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0093】

		硬度	膨潤
10	完全	貫入なし	膨潤なし
9	優		
8	優良	極僅かな貫入	極僅かな膨潤
7	良～優良		
6	良	僅かな貫入	僅かな膨潤
5	完全には許容でない良		
4	並	中程度に強い貫入	中程度に強い膨潤
3	劣並		
2	劣	強い貫入	強い膨潤
1	超劣		
0	不可	極めて強い貫入	極めて強い膨潤

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. A) 少なくとも1種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、

B) 遊離イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート架橋剤と、
を含む水性塗料組成物であって、
成分A)が、

A 1) I) 以下のモノマー：

a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 20～65
重量%と、

b) 成分a)とは異なる少なくとも1種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 5
～20重量%と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 0～15重量%と、

d) 少なくとも1種の他の重合性不飽和モノマー 5～70重量%と、

(但し、成分a)～d)の重量%は100重量%になる)

を第1の工程で重合させるとともに、

II) 以下のモノマー：

b) 成分a)とは異なる少なくとも1種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー
15～40重量%と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 5～30重量%と、

d) 他の重合性不飽和モノマー 30～80重量%と、

(但し、成分b)～d)の重量%は100重量%になる)

を少なくとも1つの更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重

合によって得られる、 $60 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価と $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性（メタ）アクリルコポリマー $40 \sim 95$ 重量％と、

（但し、（メタ）アクリレート A 1）コポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は $1:0.1 \sim 1:1.2$ であり、前記第二級ヒドロキシル基の少なくとも 80% はモノマー a）から生じる）

A 2）少なくとも 1 種の水希釈性ポリエステルオリゴマー $5 \sim 60$ 重量％と、

を含み、成分 A 1）および A 2）の重量％の合計が 100 重量％になり、成分 A 1）の製造のためのラジカル重合が成分 A 2）の存在下で少なくとも部分的に行われ、および／または成分 A 2）が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物。

2. 前記（メタ）アクリルコポリマー A 1）が $80 \sim 170 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価と $10 \sim 35 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

3. 前記ポリエステルオリゴマー A 2）が $200 \sim 4000$ の計算分子量、 $80 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価および $0 \sim 35 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

4. 前記ヒドロキシ官能性結合剤 A）が $120 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価および $20 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

5. （メタ）アクリレートコポリマー A 1）が、

a）モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 $20 \sim 50$ 重量％と、

b） α,β -オレフィン系不飽和モノカルボン酸から誘導された少なくとも 1 種のヒドロキシアルキルエステル $10 \sim 30$ 重量％と、

c）少なくとも 1 種の不飽和酸官能性モノマー $5 \sim 15$ 重量％と、

d 1）少なくとも 1 種のビニル芳香族重合性不飽和モノマー $15 \sim 25$ 重量％と、

d 2）（メタ）アクリル酸と炭素原子数 $1 \sim 20$ の脂肪族一価の分岐または直鎖および環式アルコールの少なくとも 1 種のエステル $5 \sim 30$ 重量％と、

を含む、上記 1 に記載の塗料組成物。

6. 上記 1 に記載の塗料組成物を用いて基材上に多層被膜を製造し、前記被膜を硬化させる方法。

7. 外側顔料入りトップコート層および外側透明クリアコート層からなる群から選択された被膜層の塗布および硬化を含む多層被膜の被膜層として被膜層を製造する方法であって、上記 1 に記載の塗料組成物からの前記被膜層が被着される方法。

8. 前記基材が自動車車体、自動車車体の部品またはそれらの混合品を含む、上記 6 に記載の方法。

9. 前記基材が自動車車体、自動車車体の部品またはそれらの混合品を含む、上記 7 に記載の方法。