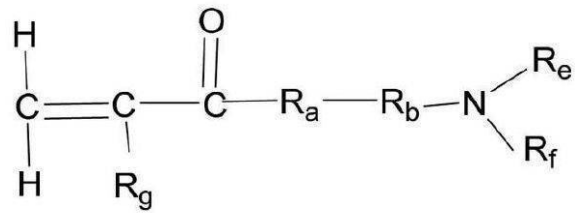
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】令和5年9月8日(2023.9.8)

【国際公開番号】WO2020/068890
【公表番号】特表2022-501488(P2022-501488A)
【公表日】令和4年1月6日(2022.1.6)
【出願番号】特願2021-517482(P2021-517482)
【国際特許分類】
C09D201/00(2006.01)
C09D 5/02(2006.01)
C09D133/00(2006.01)
C09D179/02(2006.01)
C09D 7/61(2018.01)
C09D 7/45(2018.01)
C09D 5/14(2006.01)
C08F290/06(2006.01)
【ＦＩ】
C09D201/00
C09D 5/02
C09D133/00
C09D179/02
C09D 7/61
C09D 7/45
C09D 5/14
C08F290/06

【誤訳訂正書】
【提出日】令和5年8月30日(2023.8.30)
【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】
水性媒体中のポリマー分散物組成物であって、
ａ）水性媒体中の５０から２０００ナノメートルの光散乱法による数平均粒子サイズを有する水性媒体中の、１０から７５重量％のアニオン性コロイド状安定化コポリマー分散物と、
ｂ）不飽和モノマーの重合生成物からの繰り返し単位を含む、０．１から１０重量％の水希釈性ポリアミン添加剤と、を含み、
（１）前記水希釈性ポリアミン添加剤の前記繰り返し単位の約３０から９０重量％は、式A_1およびA_2からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからのものであり、

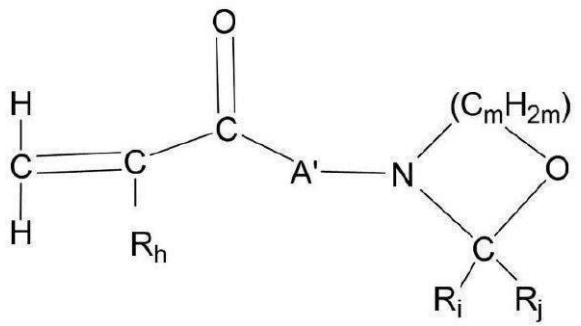
【化１０】



式A_1

および

【化１１】

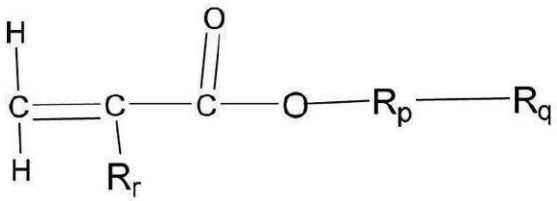


式A_2

［式中R_aはＯまたはＮR_kであり、R_bはC_1～C_6アルキレンであり、R_eはC_1～C_4アルキルであり、R_fはC_1～C_4アルキルであり、R_gはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_hはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_kはＨ、C_1～C_4アルキル、またはC_1～C_4アシル基であり、Ａ’は数平均分子量が８８～３４８ｇ／モルのポリ（オキシ－C_2H_4および／またはC_3H_6アルキレン）ホモポリマーまたはコポリマーであり、ｍは２または３であり、R_iは、R_jに直接結合されてアルキレン基を形成しない場合、水素、フェニル基、ベンジル基、およびC_1～C_{12}アルキル基を含む群から選択され、R_jは、R_iに直接結合されていない場合、水素、C_1～C_4アルキル基を含む群から選択され、必要に応じてR_iおよびR_jは、互いに共有結合して、それらが結合されたＣ原子と共に５または６員環を形成するC_4またはC_5アルキレン基を形成することができる］

（２）前記水希釈性ポリアミン添加剤の前記繰り返し単位の約１０から６０重量％は、以下式の重合性アルキレンオキシドモノマーＢからのものであり、

【化１２】



Ｂ

［式中、R_pは、約８８から約１２００、より望ましくは約１３２から１１００の数平均分子量のポリアルキレンオキシドであり、前記ポリアルキレンオキシドは、アルキレン基あたり２つまたは３つまたは４つの炭素（より望ましくは、前記アルキレンオキシド基の少なくとも９０重量％がエチレンオキシドである）を有し、R_qは、ＨまたはC_1～C_5アルキレン基であり、より好ましくは、メチルまたはエチルであり、R_rは、Ｈまたはメチルまたはエチルである］

（３）前記水希釈性ポリアミン添加剤の繰り返し単位の約０から約６０重量％は、モノマーＡ$_1$、Ａ$_2$およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからのものであり、
前記ポリマー分散物組成物のｐＨは、７．５から１２．５の間である、ポリマー分散物組成物。

【請求項２】
前記アニオン性コロイド状安定化コポリマー分散物は、少なくとも５０重量％の繰り返し単位が、１から１２個の炭素原子を有するアルカノールと、３から６個の炭素原子を有する３－モノエチレン性不飽和モノカルボン酸および／または不飽和ジカルボン酸のエステルである（メタ）アクリレートモノマーの重合から誘導される、請求項１に記載のポリマー分散物組成物。

【請求項３】
前記ポリマー分散物組成物は顔料または充填剤をさらに含み、水性媒体中の前記ポリマー分散物は８から１１のｐＨを有する、請求項１または２に記載のポリマー分散物組成物。

【請求項４】
前記水希釈性ポリアミン添加剤の前記繰り返し単位の少なくとも８０重量％が、Ａ$_1$およびＡ$_2$からなる群の重合から誘導され、前記Ａ$_1$モノマーである、請求項１から３のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項５】
前記アニオン性コロイド状安定化コポリマー分散物は、ポリマー分散物組成物の重量に基づいて、０．５から約２．５重量％の揮発性アミン（２５℃で水よりも揮発性の高いアミンとして定義される）を含む、請求項１から４のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項６】
Ｒ$_q$がメチルまたはエチルである、請求項１から５のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項７】
不透明なコーティングを作製するために二酸化チタンと組み合わせて使用される、請求項１から６のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項８】
屋根のコーティングとしての使用のための、請求項１から７のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項９】
前記屋根のコーティングが、空気乾燥後に１０から１００ミルの膜厚を有する、請求項８に記載のポリマー分散物組成物。

【請求項１０】
前記屋根のコーティングが、空気乾燥後に４０ミル超の膜厚を有する、請求項９に記載のポリマー分散物組成物。

【請求項１１】
前記ポリマー分散物組成物のポリマーの少なくとも５０重量％が、（メタ）アクリル酸のＣ$_4$からＣ$_{12}$アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、請求項１から７のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項１２】
前記ポリマー分散物組成物の前記ポリマーの少なくとも７５重量％が、（メタ）アクリル酸のＣ$_4$からＣ$_{12}$アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、請求項１１に記載のポリマー分散物組成物。

【請求項１３】
前記ポリマー分散物組成物の少なくとも６０重量％がポリウレタンである、請求項１から７のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。

【請求項１４】

前記ポリマー分散物組成物の前記ポリマーは、ポリウレタンとポリアクリレートのハイブリッドである、請求項１３に記載のポリマー分散物組成物。
【請求項１５】
前記ポリマー分散物組成物は、５０から３００ナノメートルのレーザー光散乱による数平均粒子サイズを有する、請求項１から７のいずれかに記載のポリマー分散物組成物。
【請求項１６】
前記ポリマー分散物組成物は、ポリマー分散物１００部あたり少なくとも３重量部のTiO_2と殺生物剤とをさらに含む、請求項１５に記載のポリマー分散物組成物。
【請求項１７】
前記ポリマー分散物組成物の前記ポリマーの少なくとも５０重量％が、（メタ）アクリル酸のC_4からC_{12}アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、請求項１５または１６に記載のポリマー分散物組成物。
【請求項１８】
前記ポリマー分散物組成物の前記ポリマーの少なくとも７５重量％が、（メタ）アクリル酸のC_4からC_{12}アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、請求項１５または１６に記載のポリマー分散物組成物。
【請求項１９】
前記水希釈性ポリアミンは、５５から８５重量％の、式A_1またはA_2からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからの繰り返し単位、１５から４５重量％の、重合性アルキレンオキシドモノマーＢからの繰り返し単位、０から３０重量％の、モノマーA_1、A_2およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからの繰り返し単位を含む、請求項１７または１８に記載のポリマー分散物組成物。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、コーティングまたはフィルムとして、雨または他の水源による洗い流しおよび損傷に対する耐性の早期の発現を示す、ポリアミン添加剤を有するアニオン性コロイド状安定化ポリマー分散物に関する。本開示のポリアミン添加剤は、製造中または塗料を使用する直前に配合塗料に添加することができ、当該配合塗料の長い貯蔵寿命をもたらす。建設および屋根ふき産業では、予期しない降雨または他の水への暴露にさらされる可能性のある新たに塗布された塗料表面への損傷を最小限に抑えるため、コーティングの耐水性の早期発現が望ましい。
【背景技術】
【０００２】
ポリアミン硬化剤は、連続媒体中の結合剤、顔料などの分散物を凝集材料、連続フィルム、または乾燥フィルムに迅速に変換するのに有用な能力を有するとして道路標示業界で知られている。
【０００３】
米国特許第５，５２７，８５３号（ＥＰ０４０９４５９と同等）は、多官能性アミンおよび揮発性塩基を使用する常温保存高速硬化水性コーティング組成物を開示している。
【０００４】
米国特許第５，７０５，５６０号は、陰イオン特性を有するラテックス、モノマーを含む少なくとも２０重量％のアミン官能基を含むモノマー混合物から形成される水溶性ポリマー、およびｐＨを上げるための揮発性塩基を使用する水性コーティング組成物を開示している。

【０００５】
米国特許第７，８９２，１３１号は、亜リン酸官能性ポリマー成分、多官能性アミン成分、および揮発性塩基を有するアニオン性安定化結合剤を含む組成物から道路標示を作製するのに使用するのに適した速乾性水性組成物を開示している。
ＢＡＳＦによるＵＳ２０１５／０２５９５５９は、アニオン性安定化コポリマー分散物、揮発性塩基、およびアニオン性安定化コポリマー分散物の硬化時間を短縮するように機能する誘導体化ポリアミンを含む組成物を開示している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】米国特許第５，５２７，８５３号明細書
【特許文献２】米国特許第５，７０５，５６０号明細書
【特許文献３】米国特許第７，８９２，１３１号明細書
【特許文献４】米国特許出願公開第２０１５／０２５９５５９号明細書
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００７】
各種多官能性アミンが、アニオン性安定化ポリマー分散物およびエマルジョンと共に、速乾性の道路標示の硬化剤として使用されてきた。特定の分子量の側鎖ポリ（アルキレンオキシド）のポリアミンに繰り返し単位を組み込むことにより、他のコーティングの多官能性アミン添加剤の改善が可能である。側鎖ポリ（アルキレンオキシド）を含む繰り返し単位は、コーティングの缶内安定性を向上させ（保管中のポリアミン添加剤とポリマー結合剤粒子間の望ましくない反応を最小限に抑える）、従来のポリアミン添加剤よりも乾燥工程での分散ポリマーの初期凝集後の透水性と蒸発速度を向上させる。
【０００８】
ポリアミン添加剤は、カルボン酸などのアニオン基と相互作用し、複数のポリマー粒子を凝集体に凝集させて、ポリマー粒子分散物のコロイド不安定化を促進し、耐水性フィルム表面を（エマルジョンを含む分散物により）形成することにより、アニオン性安定化ポリマー分散物およびエマルジョンと共に機能する。ポリアミンのアミン基の反応は、ｐＨを変えることによって促進される（乾燥中の揮発性アミンの揮発による塩基の蒸発に関連する場合が多い）。異なるアミン基（例えば、一級、二級、三級、および四級化アミン基）は、異なる反応速度でアニオン基と反応し、耐久性の異なる結合（アミド、塩など）を形成する。
【０００９】
現在開示されているポリアミン添加剤のポリ（アルキレンオキシド）側鎖は、フィルム形成プロセスの適切な時間まで、ポリアミンの窒素とポリマー粒子の表面アニオン基との相互作用を遅くする。これは、ポリアルキレンオキシドがアミンを粒子上のアニオン基から物理的に分離する立体構造上の要因に起因する可能性がある。コーティング組成物中に存在する揮発性塩基がフィルムの乾燥中にフィルム界面でより不足するようになると、ポリアミン添加剤は、周囲の空気によってフィルム表面で最も速く起こる、塩基性ｐＨから中性またはわずかに酸性のｐＨへのより速いｐＨ変化のために、表面下の層よりもフィルムの表面でより活性になる。
【００１０】
ポリアミン添加剤が凝集体を形成した後、ポリマー粒子上のポリアミン添加剤とアニオン基との間の結合はイオン相互作用または共有結合であるため、雨による水の添加は粒子を脱凝集させず、凝集したポリマー粒子は表面から水をはじき、その下のコーティング組成物（またはフィルム）が希釈されたり、雨や水で洗い流されたりするのを防ぐ。同時に、ポリアミン添加剤内の側鎖ポリ（アルキレンオキシド）は、フィルムのコーティング組成物からの水蒸気に対して多孔性であり、フィルムからの蒸発が有効な速度で進行することを可能にし、フィルムを迅速に乾燥させる。本開示のポリアミン添加剤がない場合、乾

燥コーティングフィルム上の表皮は、多孔性をほとんど有さず、フィルムのより深い部分から表面への水の蒸発を遅らせ得る。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

様々な好ましい特徴および実施形態が、非限定的な例示として以下に説明される。

【００１２】

記載される各化学成分の量は、特に指示がない限り、市販の材料に通常存在し得るあらゆる溶媒または希釈油を除いて、つまり活性化学物質に基づいて示される。しかしながら、特に指示がない限り、本明細書で言及する各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商業グレードに存在すると通常理解される他のそのような材料を含有し得る、商業グレードの材料であると解釈されるべきである。モノマーまたは繰り返し単位での（メタ）の使用は、メチル（メタ）アクリレートなどの任意のメチル基を示す。

【００１３】

本明細書における化学名での（メタ）の使用は、メチル置換基が任意に存在することを示すことを意味する。したがって、「（メタ）アクリレートモノマー」という用語は、アクリレート、メタクリレート、ジアクリレート、およびジメタクリレートモノマーを含む。

【００１４】

上記の物質のいくつかは、最終的な配合において相互作用し得ることが既知であるため、最終的な配合の成分は最初に添加されるものと異なり得る。例えば、ポリアミン種は反応して、ポリマー分散物と結合した材料を形成することができる。ポリマー分散物は凝集し、連続相の揮発に伴って最密充填され、フィルムなどのポリマー塊に融合する可能性がある。それにより形成された、本発明の組成物をその意図する用途において使用して形成された生成物を含む生成物は、簡単に説明されない場合がある。それにもかかわらず、そのような修飾物および反応生成物は全て、本発明の範囲内に含まれ、本発明は、上記の成分を混合することにより調製される組成物を包含する。

【００１５】

本開示では、ポリマー分散物という用語を使用して、約５０ナノメートルから約１０マイクロメートルまでの数平均粒子サイズを有するポリマーの分散物を説明する。このサイズは、より望ましくは、ポリマー分散物が、予め合成されたポリマーを水性媒体に分散させることによって作製されたか、または乳化重合プロセスによってポリマー分散物を形成することによって作製されたかに関係なく、光散乱によって８０ナノメートルから５ミクロンである。これらの粒子サイズは多くの異なるタイプのポリマーに共通であり、ブラウン運動は一般にこれらのサイズのポリマー粒子を水性媒体中にランダムに分布させるのに十分であるため、各粒子に良好な立体的または静電的障壁が提供されれば、ポリマーの密度が水相よりも低く、そうでなくとも（粒子の直径が大きい場合）入れ物または容器の上部にクリーム状となる可能性がある場合でも、長期間コロイド的に安定することができる。ポリマー分散物とポリマーエマルジョンは独自の理由で区別して説明されることもあるが、本開示では、ポリマー分散物という用語は、水性媒体にポリマーを分散させることによって作製されるポリマー分散物および乳化重合によって作製されるポリマー分散物を意味する。

【００１６】

ポリマー分散物およびエマルジョンに添加される添加剤／硬化剤は、配合者が組成物にフィルムを形成させることを望む時まで、配合物（組成物）中で不活性のままであるべきであることがコーティング配合者の意図である。添加剤／硬化剤が、フィルム形成前の組成物の貯蔵中に分散ポリマーとの化学反応を介して相互作用しないことが配合者の要望である。ポリマー分散物および充填剤、顔料、およびコーティングへの他の分散成分の分散物のコロイド安定性は、数ヶ月、場合によっては１年の間コロイド安定性を維持する（貯蔵寿命の制約または遅い在庫回転率によるコーティング配合物の無駄を最小限に抑える）ことが望ましい。ただし、硬化剤は、保管中およびコロイド安定性の低下時にポリマー分

散物と相互作用する傾向があり、保管中にポリマー粒子の凝集を引き起こす可能性がある。

【００１７】

理論に拘束されることを望みものではないが、本明細書で指定された量でポリアミン添加剤に組み込まれた場合、分子量が約１３２から約１１００ｇ／モルの側鎖ポリ（アルキレンオキシド）を有する繰り返し単位は、連続水相内の本開示のポリアミン添加剤のアミン基のための環境を提供し、ここで、組成物が７を超える、より望ましくは７．５または８．５から１２．５、好ましくは８．５または９から１０．５または１１の高ｐＨにある間、アミン基が分散ポリマー相上のアニオン性コロイド安定化基と相互作用することを部分的に立体障害されている。保管時間がより長いと、ｐＨ値がより高いことが奏功する。ポリアミン添加剤がコーティング組成物の使用の数時間または数日前にのみ添加される場合、ｐＨ値は下限に非常に近くなり得る。配合された塗料は、配合されていないポリマー分散物よりも低いｐＨ値のポリアミン添加剤を許容する。ポリアミンの主鎖に組み込まれたポリ（アルキレンオキシド）鎖は、一般に、側鎖またはペンダントポリ（アルキレンオキシド）鎖と同じ環境を提供しない。分子量が１３２未満または１１００ｇ／モルを超えるポリ（アルキレンオキシド）鎖は、ポリアミンのアミン基とポリマー分散物上のアニオン性安定化基との相互作用に対するこの立体効果に最適な環境を提供しない。終点を含めて分子量が１３２から１１００のポリ（アルキレンオキシド）は、ｐＨが低下したときに、添加剤のアミン基と粒子表面のアニオン基との相互作用を可能にし、本開示のポリアミン添加剤で配合されたコーティング組成物がフィルムとして表面に適用される場合、耐水性コーティング表面を形成するのを助けることが理論化されている。この添加効果は、コーティングが雨に濡れたり、他の理由により水しぶきを浴びたりした場合に、コーティング組成物からのフィルムを汚れから保護し、コーティングを水から保護する。

【００１８】

したがって、本開示のポリアミン添加剤の利点は、アニオン性安定化、または部分的にアニオン性安定化、および部分的に非イオン性安定化された、コロイド状に安定化されたポリマー分散物またはそのようなポリマー分散物を含むコーティング組成物に配合されると、室温（任意に２２～２５℃）で、または４８．９℃（１２０°Ｆ）などの倉庫の高温でさえ、非常に長い保存安定性を有することができることである。本開示のポリアミン添加剤はまた、ポリマー分散物および／またはそのようなポリマー分散物を含むコーティング組成物に、アミン添加剤を含まない同一のポリマー分散物またはコーティング組成物よりも短い時間内に耐水性フィルム表面を形成させることができる（迅速なフィルムの形成を促し、耐水性および／またはフィルムまたはコーティングの汚れへの耐性を向上させる）。いくつかの配合物中のポリアミン添加剤は、コーティング組成物が金属表面上で乾燥するときに、フラッシュ錆防止剤として作用する（さび色の汚れおよび／または金属表面での腐食の形成を最小限に抑える）ものと見られる。

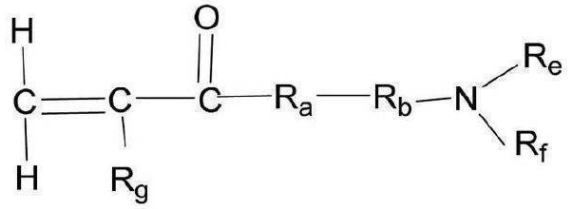
【００１９】

本開示のアミン添加剤は、少なくとも２つの異なるモノマーの重合から誘導され、任意選択で他の共重合可能なモノマーからの繰り返し単位を含むポリアミン添加剤である。第１のモノマーは、式A_1またはA_2のフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーまたはそれらのブレンドであり得る。第三級アミンモノマーは、望ましくは、アミン添加剤の約３０から約９０重量％、より望ましくは約５５から約８５重量％、好ましくはアミン添加剤の約６０から約８０重量％、より好ましくは、約６５から７５重量％の量の繰り返し単位として存在する。

【００２０】

A_1モノマーは、以下の式によるものである。

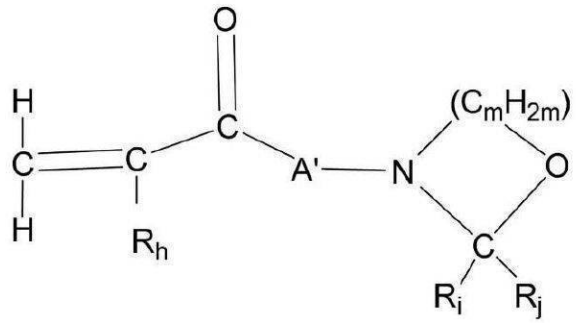
【化１】



A_1

A_2モノマーは、以下の式によるものである。

【化２】



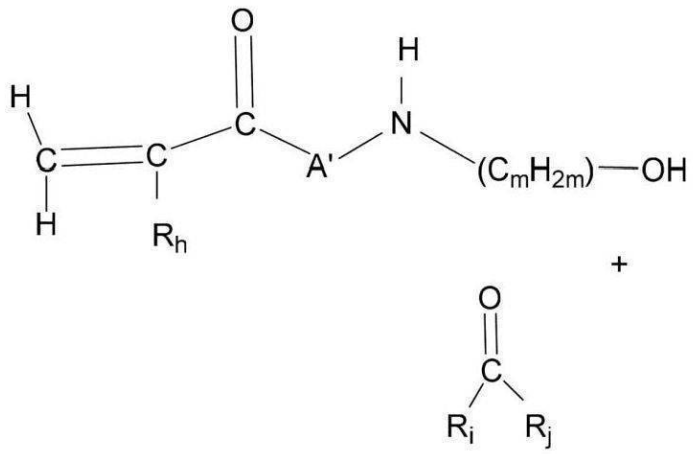
A_2

式中R_aはOまたはNR_kであり、R_bはC_1～C_6アルキレンであり、R_eはC_1～C_4アルキルであり、R_fはC_1～C_4アルキルであり、R_gはHまたはメチルまたはエチルであり、R_hはHまたはCH_3であり、R_kはH、C_1～C_4アルキル、またはC_1～C_4アシル基であり、A’は数平均分子量が８８～３４８ｇ／モルのポリ（オキシ－C_2H_4および／またはオキシC_3H_6）ホモポリマーまたはコポリマーであり、ｍは２または３であり、R_iは、R_jに直接結合されてR_iおよびR_jに接続されているＣ原子と共に環を形成しない場合、水素、フェニル基、ベンジル基、およびC_1～C_{12}アルキル基を含む群から選択され、R_jは、R_iに直接結合されていない場合、水素、C_1～C_4アルキル基を含む群から選択され、任意でR_iおよびR_jは、化学共有結合で共に結合し、それらが上記構造A_2内で結合されたＣ原子と共に５または６員環を形成するC_4またはC_5アルキレン基を形成することができる。

【００２１】

A_2モノマーおよびA_2のモノマーからの繰り返し単位の興味深い特徴は、水と反応することができ、第三級アミン基が第二級アミンとなり、当該モノマーまたは繰り返し単位はヒドロキシル末端となり、ケトン基（脱離基）が形成される点である。指定された形態でA_2を使用することが本開示の著者の意図であるが、ある部分（A_2モノマーの５、１０、２０、３０または５０重量％など）が、以下に示す形式、またはこのモノマーの重合から誘導された明らかな繰り返し単位であってもよい。

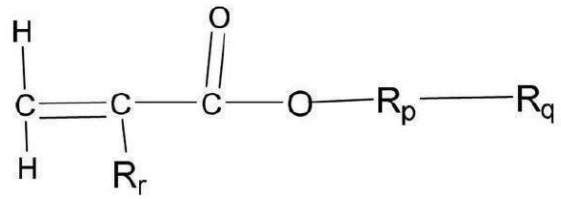
【化３】



【００２２】

もう一つの必要なモノマー（Ｂ）は、ポリ（アルキレンオキシド）モノマーまたはこのモノマーの繰り返し単位である。これらは、ＧＥＯ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．からＢｉｓｏｍｅｒの商標で市販されており、またはアクリル酸もしくは（アルク）アクリル酸をポリ（アルキレンオキシド）でエステル化することによって製造できる。

【化４】



Ｂ

式中、R_pは、約８８から約１２００ｇ／モル、より望ましくは約１３２から１１００の数平均分子量のポリアルキレンオキシドであり、アルキレン基あたり２つまたは３つまたは４つの炭素（より望ましくは、アルキレンオキシド基の少なくとも９０重量％がエチレンオキシドである）を有し、R_qは、ＨまたはＣ$_1$～Ｃ$_8$アルキレン基であり、より望ましくは、Ｈ、メチルまたはエチルであり、R_rは、Ｈまたはメチルまたはエチルである。

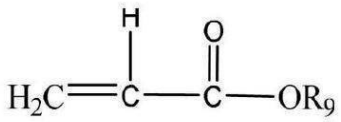
【００２３】

Ｂモノマーから重合された繰り返し単位（側鎖ポリ（アルキレンオキシド）モノマー）は、望ましくは、本開示のアミン添加剤の約１０から約６０重量％、より望ましくは約１５から約４５重量％、好ましくはアミン添加剤の約２０から約４０重量％、より好ましくは、約２５から約３５重量％で存在する。

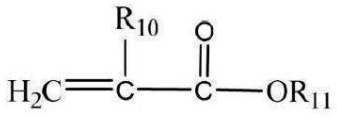
【００２４】

指定された量の第三級アミン繰り返し単位およびポリ（アルキレンオキシド）モノマーが上記のように存在する場合、（Ｃ）として定義される任意の第３、第４などの繰り返し単位またはモノマー（複数可）がアミン添加剤中に存在し得る。任意の第３以降のモノマーは、望ましくは、前記アミン添加剤の繰り返し単位の約０から約６０重量％、より望ましくはフリーラジカル重合性モノマーからの他の繰り返し単位の約０から約３０重量％、好ましくは前記繰り返し単位の約０から約１０または２０重量％、より好ましくは、モノマーＡ$_1$および／またはＡ$_2$およびモノマーＢ、フリーラジカル開始剤片、連鎖移動分子片以外の前記アミン添加剤の繰り返し単位の約０から約５重量％で存在する。

【００２５】
全体的な開示の一実施形態において、Ｃ繰り返し単位またはＣ繰り返し単位を形成するモノマーは、それがｎ－ビニルピロリドンであるか、または本開示のアミン添加剤においてｎ－ビニルピロリドンからの繰り返し単位が１０重量％以上で存在しない場合、望ましい。
【００２６】
好適なポリアミン硬化添加剤は、様々な分子量および窒素誘導体化の程度を有することができる。例えば、ポリアミン硬化添加剤は、５００から５，０００，０００ダルトンの間、好ましくは１，０００から５００，０００ダルトンの間の平均分子量を有することができる。いくつかの実施形態において、ポリアミン硬化添加剤は、アニオン性コロイド状安定化コポリマーの乾燥重量に基づいて、０．１重量％から５重量％の間でコーティング組成物中に存在する。
【００２７】
様々な追加のモノマーを任意選択でプレポリマーと共重合させることができる。例えば、アクリルポリマーまたはコポリマーは、アクリレート、アルキル（アルク）アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、およびブタジエンなどのジエンなどの様々な不飽和モノマーから誘導することができる。各種アクリル酸アルキル（またはアクリル酸のエステル）の式は次のとおりである。
【化５】



式中、R_9は、１から約１５個の炭素原子を含むアルキル基、合計１から約８、９または１０個の炭素原子を含むアルコキシアルキル基、１から約１０個の炭素原子を含むシアノアルキル基、または１から約１８個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基である。アルキル構造は、一次、二次、または三次炭素配置を含むことができ、通常、１から約１０個の炭素原子を含み、２から８個の炭素原子が好ましい。そのようなアクリルエステルの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－メチルペンチルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－デシルアクリレート、ｎ－ドデシルアクリレート、ｎ－オクタデシルアクリレートなどが挙げられる。好ましい例には、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレートなどが含まれる。
【００２８】
各種アルキルアルクアクリレート（またはアルクアクリル酸のエステル）の式は次のとおりである。
【化６】



式中、R_{10}は、ＨまたはＣ$_{1\sim2}$アルキルであり、R_{11}は、１から約１５個の炭素原子を含むアルキル基、合計１から約８、９または１０個の炭素原子を含むアルコキシアルキル基、１から約１０個の炭素原子を含むシアノアルキル基、または１から約１８個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基である（上述のとおり）。各種アルキル（アルク）アクリレートの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メトキシメ

チルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。誘導体には、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などが含まれる。上記のモノマーのうちの２つ以上の混合物も利用できる。

【００２９】

不飽和カルボン酸含有モノマーは、ポリアミン添加剤では意図的に使用されていない。意図的に含まれていないこれらのモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、２－カルボキシエチルアクリラートなどが挙げられる。上記のジカルボン酸のハーフエステルは、モノマーとして使用されるポリアミン添加剤に意図的に添加されておらず、エステル部分は、望ましくは１から約１０個の炭素原子を有するアルキルであり、特定の例では、マレイン酸モノメチル、フメリン酸モノメチル、イタコン酸モノメチルなどが含まれる。

【００３０】

他の共重合性（エチレン性不飽和）モノマーを利用して、スチレン系モノマー（アミン添加剤のコモノマーとして）、塩化ビニル系のモノマー、アクリロニトリル系のモノマー、各種ビニルエステルモノマー、各種アクリルアミドモノマー、各種アルキノールアクリルアミドなどを含むコポリマーを製造することができる。スチレンモノマー（スチレン－ブタジエンポリマーの主モノマーまたはアクリレートポリマーのコモノマーの両方として）を検討すると、これらはしばしばビニル置換芳香族化合物（スチレンモノマー）と呼ばれ、スチレン、アルキル置換スチレン１－ビニルナフタレン、　２－ビニルナフタレン、ならびにそれらのアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリルおよびアラルキル誘導体であって、結合された置換基中の炭素原子の総数は、一般に、８から約１２である。そのような化合物の例としては、３－メチルスチレンビニルトルエン、α－メチルスチレン、４－ｎ－プロピルスチレン、４－ｔ－ブチルスチレン、４－メトキシ－スチレン、４－ジメチルアミノスチレン、３，５－ジフェノキシスチレン、４－ｐ－トリルスチレン、４－フェニルスチレン、４，５－ジメチル－１－ビニルナフタレン、３－ｎ－プロピル－２－ビニル－ナフタレンなどが挙げられる。通常、スチレンが好ましい。

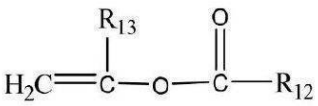
【００３１】

塩化ビニル系のモノマーには、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【００３２】

ビニルエステルは、一般に次の式で表すことができる。

【化７】

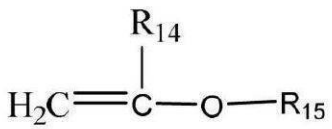


式中、R_{13}は、ＨまたはC_{1-2}アルキルであり、R_{12}は、一般に１から約１０または１２個の炭素原子を有し、約１から約６個の炭素原子が好ましいアルキル基である。したがって、適切なビニルエステルには、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、吉草酸ビニルなどが含まれる。大きなR_{12}基を有するビニルエステルは、Ｖｅｏ　ＶＡ－Ｐ、Ｖｅｏ　Ｖａ－１０、およびＶｅｏ　Ｖａ－１１のようなバーサティック酸ビニルモノマーが挙げられる。

【００３３】

各種ビニルエーテルは、下記の式で表すことができる。

【化８】



式中、R_{14}は、HまたはC$_{1-2}$アルキルであり、R_{15}は、望ましくは１から約１０個の炭素原子を有するアルキルである。具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる、メチルビニルエーテルが好ましい。

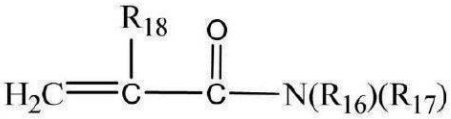
【００３４】

利用できるアクリロニトリル系モノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられる。

【００３５】

重合してコポリマーを形成することができるアクリルアミドモノマーは、一般に、以下の式を有する。

【化９】



式中、R_{18}は、HまたはC$_{1-2}$アルキルであり、R_{16}およびR_{17}はそれぞれ、水素原子または１から約１８個の炭素原子を含むアルキル基（直鎖または分岐）を表す。具体例としては、アクリルアミド、エチルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ｔｅｒｔ－オクチルアクリルアミド、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【００３６】

官能化されたアクリルアミドも利用できる。そのようなアクリルアミドの例としては、ＡＭＰＳ、すなわち、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ＤＭＡＰＭＡ、すなわち、ジメチルアミノプロピルメタクリアミドなどが挙げられる。

【００３７】

カルボニル含有不飽和コモノマーは、上記のモノマーと共重合して、アクリルまたはビニルポリマーを製造し得る。考えられるカルボニル含有モノマーの例としては、アクロレイン、メタクロレイン、ジアセトン－アクリルアミド、クロトンアルデヒド、４－ビニルベンズアルデヒド、ビニルメチルケトンなどの４～７個の炭素原子のビニルアルキルケトン、ならびにアクリロキシ－およびメタクリロキシ－アルキルプロパノールが挙げられる。さらなる例には、アクリルアミドドピバルアルデヒド、メタクリルアミドピバルアルデヒド、３－アクリルアミドメチル－アニスアルデヒド、ジアセトンアクリレート、アセトニルアクリレート、ジアセトンメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、およびブタンジオラクリラートアセチルアセテートが含まれる。

【００３８】

ここでは、ビニルピロリドンおよび関連する環状窒素含有モノマーについて言及する必要がある。

【００３９】

本発明を可能にするために、水性ベースのコーティング組成物の通常の乾燥メカニズムでは、フィルムおよび／またはコーティングの分散相（ポリマー結合剤および粒子相（存在する場合））が互いに近接し、フィルムまたはコーティングの表面全体にわたって連続的な凝集体を形成し始めるまで、連続相をフィルムまたはコーティングの表面から蒸発させる。この大きな連続凝集体は、十分な連続相が蒸発して、分散相が互いに非常に密接に接触し、分散相の各種粒子間の立体的および／またはイオン性バリアを圧縮した場合にのみ形成される。次に、分散相の粒子上のコロイド安定化層が、隣接相のコロイド安定化層を相互浸透し始め、各分散相上のバリア層は、そのバリア効果を失い、粒子の凝集を促進する。粒子は、フィルム形成温度で可能な範囲で変形して、可能な限り効率的に塊となる。立体的および／またはイオン性バリアは、バリア層と各粒子の内容物との間の非互換性のために、ある程度は変化のないままである。フィルムの一部の領域では、バリア層が界面から押し出され、分散相の粒子が分散相の他の粒子と直接接触する。これは、粒子を一

緒にマージし、表面活性分子を他の表面との界面（フィルムの上部、フィルムと基板の間の界面など）に押し出すことによって付加収縮が達成されるフィルム形成の凝集段階である。ある程度、バリア層の分子量および粘度は、バリア層の界面への完全な移動を妨げ、粒子からのバリア層の一部は、様々な形態でフィルムに閉じ込められる。

【００４０】

これまでアミン添加剤の非存在下での上記の段落でのフィルム形成を説明した。次に、本開示の活性アミン添加剤の存在下でのアニオン性（部分的または完全）安定化ポリマー分散物のフィルム形成を説明する。通常、組成物は、揮発性塩基を用いて７以上にｐＨ調整されているであろう。蒸発が起こると、揮発性塩基がフィルムの表面から蒸発し、ｐＨが７近くに落ちると、アミン添加剤のアミン基と粒子のアニオン安定化のアニオン基（カルボキシルなど）との反応性がより有利になる。アミン添加剤は、高度に水膨潤または水に溶解し、分散相の粒子間を橋渡しする。揮発性塩基は水相の水よりも揮発性が高いため、フィルムまたはコーティングと空気との界面（フィルムの界面）でｐＨがより速く低下する。膨潤または溶解したアミン添加剤に含まれる水相が粒子を互いに分離して粒子間のバリアを維持するために利用できないため、フィルムの表面の粒子は、アミン添加剤を含まない同等の組成物よりも低い固形分で凝集する。アミン添加剤と分散相の表面のアニオン基との相互作用は、アミン添加剤の非存在下での同等の分散相粒子の衝突よりも凝集を促進する。基本的に、アミン添加剤が表面のｐＨで粒子を結合し始めるとすぐに、フィルム（表皮）の表面で粒子の連続的な凝集体が形成される。アミン添加剤の高いポリ（アルキレンオキシド）含有量は、表皮の表面の下から水を吸収し続け、この水をフィルムの表面（表皮）に輸送し、そこで水性分子が蒸発させることができる。

【００４１】

したがって、アミン添加剤は、アミン添加剤が存在する場合、連続相の蒸発の早い段階でフィルムまたはコーティング組成物のスキニングプロセスを促進する。このスキニングにより、（雨などからの）水がフィルムに入り、粒子と結合剤が再分散するのを防ぐ。これは、コーティングが、乾燥プロセスの初期（蒸発が十分に進行して、乾燥プロセス中に粒子を互いに従来どおり圧縮することによって粒子の通常の凝集を引き起こす前）の分散相の粒子の再分散に耐性があることを意味する。

【００４２】

フィルムの乾燥は、水相の蒸発が遅い温度（１５、２０、２５℃などの低温）でフィルムが生成されている場合、乾燥温度での空気の含水率が高く、空気が部分的または完全に水で飽和しているため（世界の湿気の多い地域や湿気の多い日など）水分蒸発が遅くなる場合、コーティング組成物が非常に厚く（＞４０ミルまたは＞５０ミルなど）塗布され、（金属や木材のコーティングに使用される薄いフィルムと比較して）フィルムまたはコーティングの限られた露出表面積を通して、比較的大量の水を蒸発させる必要がある（フィルムの深さのため）場合に問題となる。これは、１回の塗布で厚いコートを塗り、複数回の塗布を避け、水の浸透、ＵＶ劣化、および摩耗に対するより厚いバリアを得ることが望ましい屋根コーティングでよく発生する。ミル（ｍｉｌ）は、英語で０．００１インチの測定スケールの略語である。各ミルは０．０２５４ミリメートルに相当する。

【００４３】

アミン添加剤は、水酸化アンモニアなどの揮発性塩基や、沸点が１００℃未満（したがって、水相が蒸発する前に蒸発する）の低分子量水溶性アミンと組み合わせると特に効果的である。

【００４４】

ポリアミン硬化添加剤を含む本明細書に記載のコーティング組成物はまた、揮発性塩基を含む。揮発性塩基は、水に可溶であり、通常の貯蔵条件下で水性コーティング組成物中に残り、適切な乾燥条件下で、乾燥温度で水よりも速く（ｐＨを塩基性のｐＨから中性のｐＨまたはさらに酸性のｐＨに向かってシフトするように）水性コーティング組成物から蒸発する塩基性物質である。

【００４５】

一般に、１つ以上の揮発性塩基は、コーティング組成物のｐＨを７．５から１２．５の範囲または８または８．５から１１の範囲に維持するために有効量で組成物に組み込まれる。いくつかの実施形態において、１つ以上の揮発性塩基は、コーティング組成物の重量に基づいて、０．１重量％から５．０重量％の間で組成物に組み込まれる。いくつかの実施形態において、１つ以上の揮発性塩基は、０．５重量％から２．５重量％の間で組成物に組み込まれる。

【００４６】

適切な揮発性塩基は、それらの塩基性および揮発性を含むいくつかの要因に基づいて選択することができる。例示的な揮発性塩基には、アンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン、およびジエチルアミンなどの低級アルキルアミン、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、モルホリン、アミノプロパノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、２－ジメチルアミノエタノール、およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、揮発性塩基はアンモニアである。場合によっては、アンモニアがコーティング組成物中に存在する唯一の揮発性塩基である。あるいは、アンモニアは、他の揮発性塩基、アルカリ金属水酸化物などの不揮発性塩基、またはそれらの組み合わせと混合して組み込むことができる。

【００４７】

本開示のポリアミン添加剤と組み合わせた揮発性塩基は、分散ポリマー相の少なくともいくらかのアニオン性（例えば、カルボン酸）安定化を使用するかまたは使用できる任意のポリマー材料に一般に基づくコーティングの硬化および乾燥を容易にするのに有用である。これには、様々なアクリル結合剤（多くの塗料に共通）およびウレタンポリマー分散物（多くの塗料にも共通）が含まれる。分散物／コーティングのポリマーに組み込まれる陰イオンベースの表面活性分子（例えば、界面活性剤）、表面活性オリゴマーまたはポリマー（例えば、支持樹脂）、または表面活性繰り返し単位の量は、望ましくは、コーティング中の分散した結合剤と分散した粒子状物質の重量に基づいて約０．５から約５重量％である。

【００４８】

本明細書のアミン添加剤は、コーティングの表面に凝集粒子を形成するための成分としてインクおよびコーティング組成物において有用であるため、コーティングはより疎水性であり、雨水および他の水の供給源によるポリマー、顔料、および充填剤の再分散または希釈に対する耐性がある。コーティングのポリマー分散物は、望ましくは、アミン添加剤のアミン基と相互作用することができる粒子の表面上に少なくともいくらかの陰イオン官能基を有する。好ましい陰イオン官能基は、カルボン酸基である。アミン添加剤は、雨に対してより迅速に耐性があり、汚れに対してより迅速に耐性があり、アミン添加剤を含まない同等のコーティング配合物よりも迅速に取り扱いまたは包装することができるコーティングを提供する。これは、アミン添加剤が、アミン添加剤がない場合よりも早い時期に、フィルムまたはコーティングの表面に凝集したポリマー／粒子表皮の形成を促進するためである。ポリマー用のいくつかの添加剤は、より多孔性の低いフィルムを作るが（例えば、乾燥フィルム内からの水および極性溶媒の蒸発を遅らせることがある結合剤の架橋のために）、本開示のアミン添加剤は、側鎖ポリ（アルキレンオキシド鎖）を有し、これが、乾燥フィルムの表面に親水性領域を形成して、フィルムを通しておよびフィルム表面からの水蒸気放出を促進し、コーティングの最終乾燥を通常の速度で、またはアミン添加剤がない場合よりもわずかに速く進行させることができる。

【００４９】

アミン添加剤がコーティングに対して何をするかを述べたが、アミン添加剤を含まない同じフィルムまたはコーティングと比較して、フィルムまたはコーティングの最終的なバリア特性を大幅に低下させることはない。したがって、アミン添加剤は（５℃を超えるほとんどの温度で水に分散または溶解するものの）、最終的な乾燥フィルムまたはコーティングの、水またはほとんどの極性または水性の汚れの原因となる材料（ケチャップ、マスタードなど）に対する耐性を低下させない。コーティングは、基板を水および極性の汚れ

の原因となる材料から保護するために材料に適用されることが多く、したがって、アミン添加剤を含むコーティングは、アミン添加剤を除いた同じ組成物にバリア特性を提供することにおいて実質的に同等に機能する。アミン添加剤は、最初の表皮形成時間を短縮するだけである（したがって、コーティングはより短い時間で雨や水に耐性を持つ）。

【００５０】

アミン添加剤は、水性媒体中での何らかの殺生物活性（生物学的成長をある程度最小限に抑える）にも有用である。アミン添加剤は、水性媒体中のいくつかのアニオン性帯電分散相の凝固剤としても機能する。

【００５１】

アミン添加剤がコーティング組成物に使用される場合、このコーティング組成物は、１つ以上のアニオン性コロイド状安定化ポリマーを含む。ポリアミン添加剤の量は、組成物中の他の全ての成分（アニオン性安定化（コ）ポリマー分散物、水、充填剤、顔料、消泡剤など）の重量に基づいて約０．１から約１０重量％である。より望ましくは、ポリアミン添加剤の量は、組成物の約０．２または０．５から約５、６または８重量％である。アニオン性安定化（コ）ポリマー分散物の量は、コーティング中の成分の約１０から約７５重量％であり、より望ましくは、約２０から約６５重量％である。他の成分（一般に、組成物の約１５から９０、２５から７９．５もしくは８０、または３０から７５重量％）には、コーティング組成物に一般的な充填剤、顔料、消泡剤、殺生物剤、防腐剤などが含まれる。アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、３～２３個の炭素原子および２～６個の酸素原子を有する（メタ）アクリレートモノマー、８～１４個の炭素原子を有するビニル芳香族モノマー、２から１２個の炭素原子を有するジエンを含むエチレン性不飽和脂肪族モノマー、４から１６個の炭素原子を有するビニルエステルモノマー、および各種の他のエチレン性不飽和モノマーおよびそれらの組み合わせを含む、１つ以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導することができる。いくつかの実施形態において、アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、純粋なアクリルコポリマー、スチレンアクリルコポリマー、ビニルアクリルコポリマー、またはカルボキシル化または非カルボキシル化スチレンブタジエンコポリマーを含み得る。好ましい実施形態において、アニオン性コロイド状安定化コポリマーは、－７０℃から８０℃の間で測定されたＴｇを有する。

【００５２】

いくつかの実施形態において、アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、アクリルベースのコポリマーを含む。アクリルベースのコポリマーには、１つ以上の（メタ）アクリレートモノマーから誘導されたコポリマーが含まれる。アクリルベースのコポリマーは、純粋なアクリルポリマー（すなわち、（メタ）アクリレートモノマーのみから誘導されたポリマーまたはコポリマー）、スチレン－アクリルポリマー（すなわち、スチレンおよび１つ以上の（メタ）アクリレートモノマーから誘導されたコポリマー）、またはビニル－アクリルポリマー（すなわち、１つ以上のビニルエステルモノマーおよび１つ以上の（メタ）アクリレートモノマーから誘導されたコポリマー）であり得る。

【００５３】

アクリルベースのコポリマーは、前記ポリマー分散物の前記アニオン性コロイド状安定化ポリマー中のモノマーの総重量に基づいて、５０重量％以上または５５重量％以上の１つ以上の（メタ）アクリレートモノマー（例えば、６５重量％以上、７５重量％以上、８０重量％以上、８５重量％以上、８８重量％以上、９０重量％以上、９１重量％以上、９２重量％以上、９３重量％以上、９４重量％以上、または９５重量％以上の（メタ）アクリレートモノマー）から誘導することができる。いくつかの実施形態において、（メタ）アクリレートモノマーは、３から６個の炭素原子を有するα、（３－モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸と、１から１２個の炭素原子を有するアルカノールとのエステル（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、またはイタコン酸と、C_1～C_{20}、C_1～C_{12}、C_1～C_8、またはC_1～C_4アルカノールとのエステル）を含み得る。

【００５４】

アクリルベースのコポリマーは、モノマーの総重量に基づいて、０重量％または０．２重量％超から５重量％の１つ以上のカルボン酸含有モノマーから誘導することができる。例示的なカルボン酸モノマーには、α、β－モノエチレン性不飽和モノおよびジカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ジメタクリル酸、エチルアクリル酸、アリル酢酸、ビニル酢酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、シトラコン酸、およびそれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。特定の実施形態において、アクリルベースのコポリマーは、０．２重量％から５重量％、または０．２重量％から２．５重量％のアクリル酸、メタクリル酸、またはそれらの組み合わせから誘導される。

【００５５】

アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、例えば、ＡＳＴＭ　３４１８／８２に記載されているように、－７０℃と８０℃の間の中間点温度を使用する示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって測定されるように、ガラス転移温度（Ｔｇ）を有することができる。特定の例では、アニオン性コロイド状安定化コポリマーは、－７０℃を超える（例えば、－６０℃を超える、－５０℃を超える、－４０℃を超える、－３０℃を超える、－２０℃を超える、－１０℃を超える、または０℃を超える）測定されたＴｇを有する。場合によっては、アニオン性コロイド状安定化コポリマーは、８０℃未満、より望ましくは７０℃未満、好ましくは６０℃以下の測定されたＴｇを有する。場合によっては、エラストマーコーティングが必要であり、アニオン性コロイド状安定化コポリマーは、１５℃未満（例えば、１０℃未満、０℃未満、－１０℃未満、－２０°未満、－３０℃未満、－４０℃未満、－５０℃未満）の測定されたＴｇを有する。エラストマーコーティングの特定の実施形態では、アニオン性コロイド状安定化コポリマーは、－６０℃～１５℃、－５５℃～１０℃、または－５０℃～０℃の測定されたＴｇを有する。ハードコーティングを必要とするいくつかの実施形態では、アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、２５℃から８０℃のＴｇを有することができる。これらの実施形態では、コーティング組成物は、アニオン性コロイド状安定化ポリマーのＴｇをフィルム形成範囲に押し下げるのに適した合体剤をさらに含むことができる。

【００５６】

アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、例えば、フリーラジカル乳化重合、懸濁重合、およびミニ乳化重合を含む異相重合技術によって調製することができる。いくつかの例では、アニオン性コロイド状安定化ポリマーは、フリーラジカル乳化重合を使用してモノマーを重合することによって調製される。乳化重合温度は、１０℃から１３０℃または５０℃から９０℃の範囲とすることができる。重合媒体は、水のみ、または水と、メタノール、エタノール、またはテトラヒドロフランなどの水混和性液体との混合物を含むことができる。いくつかの実施形態では、重合媒体は有機溶媒を含まず、水のみを含み、これは、水相の重量に基づいて、好ましくは２重量％未満、より望ましくは１重量％未満、好ましくは０．２重量％未満の水相に可溶な有機成分を意味する。

【００５７】

乳化重合は、バッチプロセスとして、セミバッチプロセスとして、または連続プロセスの形態で実施することができる。いくつかの実施形態において、モノマーの一部は、重合温度に加熱され、部分的に重合され得、そしてモノマーバッチの残りは、その後、連続的に、段階的に、または濃度勾配の重ね合わせにより、重合ゾーンに供給され得る。いくつかの実施形態では、コポリマーは、単一段階で生成される（すなわち、コア／シェル粒子などの多段階ポリマー粒子を生成するために、異なるモノマー組成を有する別個の供給物を含まない）。

【００５８】

乳化重合は、水溶性開始剤や調整剤など、様々な助剤を使用して実行できる。乳化重合のための水溶性開始剤の例は、ペルオキソ二硫酸のアンモニウム塩およびアルカリ金属塩、例えば、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、過酸化水素または有機過酸化物、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシドである。還元酸化（レドックス）開始剤システムは、乳

化重合の開始剤としても適している。レドックス開始剤システムは、少なくとも１つの、通常は無機の還元剤と、１つの有機または無機の酸化剤から構成される。酸化性成分は、例えば、乳化重合について上で既に指定された開始剤を含む。還元成分は、例えば、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸のアルカリ金属塩、亜硫酸水素ナトリウム、二亜硫酸ナトリウムなどの二亜硫酸塩のアルカリ金属塩、アセトン重亜硫酸などの脂肪族アルデヒドおよびケトンとの亜硫酸水素塩付加化合物、またはヒドロキシメタンスルフィン酸およびその塩、またはアスコルビン酸などの還元剤などである。レドックス開始剤システムは、その金属成分が複数の原子価状態で存在することができる可溶性金属化合物のメーカーで使用することができる。

【００５９】

重合において、重合されるモノマーの１００重量部に基づいて、例えば、０から０．８重量部の量の分子量調節剤または連鎖移動剤を使用して、コポリマーの分子量を低減することが可能である。適切な例としては、ｔｅｒｔ－ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチルアクリル酸エステル、メルカプトエタノール、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、およびｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタンなどのチオール基を有する化合物が含まれる。さらに、テルピノレンなどのチオール基のないレギュレーターを使用することも可能である。

【００６０】

界面活性剤などの分散剤を重合中に添加して、水性媒体中のモノマーの分散を維持するのを助けることもできる。例えば、重合物は、３重量％未満または１重量％未満の界面活性剤を含み得る。いくつかの実施形態では、重合物は、界面活性剤を実質的に含まず、０．０５重量％未満または０．０１重量％未満の１つ以上の界面活性剤を含み得る。

【００６１】

アニオン性および非イオン性界面活性剤は、重合中に使用することができる。適切な界面活性剤には、３から５０または４から３０のエトキシル化度を有するエトキシル化C_8～C_{36}またはC_{12}～C_{18}の脂肪アルコール、３から５０のエトキシル化度を有するエトキシル化モノ－、ジ－、およびトリ－C_4からC_{12}またはC_4からC_9のアルキルフェノール、スルホコハク酸のジアルキルエステルのアルカリ金属塩、C_8からC_{12}のアルキル硫酸塩のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、C_{12}からC_{18}のアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、およびC_9からC_{18}のアルキルアリールスルホン酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩が含まれる。

【００６２】

本明細書に記載のコーティング組成物は、１つ以上のポリアミン硬化添加剤をさらに含む。ポリアミン硬化添加剤は、乾燥／フィルム形成プロセスの早い段階で水や雨にさらされた場合に、コーティングが結合剤、顔料、充填剤などの可溶化に抵抗するのを助けるように機能する。

【００６３】

ポリアミン硬化添加剤を含む本明細書に記載のコーティング組成物はまた、揮発性塩基を含む。揮発性塩基は、水に可溶であり、通常の貯蔵条件下で水性コーティング組成物中に残り、適切な乾燥条件下で水性コーティング組成物から蒸発する塩基性物質である。

【００６４】

いくつかの実施形態では、組成物は、溶液または分散物の形態で１つ以上の追加のポリマーをさらに含むことができる。これらの追加のポリマーは、コーティング組成物または最終コーティングにおいて様々な機能を実行することができる。しかし、追加のポリマーは、本開示の本質的な特徴に必須の成分ではない。

【００６５】

水性コーティング組成物は、顔料、充填剤、分散剤、合体、ｐＨ変更剤、可塑剤、消泡剤、界面活性剤、増粘剤、殺生物剤、共溶媒、およびそれらの組み合わせを含む１つ以上の添加剤をさらに含むことができる。組成物中の添加剤の選択は、アニオン性ポリマー分散物の性質およびコーティング組成物の使用目的を含む多くの要因によって影響を受ける

であろう。

【００６６】

適切な顔料の例には、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、またはそれらの組み合わせなどの金属酸化物が含まれる。特定の実施形態では、組成物は二酸化チタン顔料を含む。市販の二酸化チタン顔料の例としては、Ｋｒｏｎｏｓ　ＷｏｒｌｄＷｉｄｅ，Ｉｎｃ．（ニュージャージー州クランベリー）から入手可能なＫＲＯＮＯＳ（登録商標）２１０１、ＫＲＯＮＯＳ（登録商標）２３１０。デュポン（デラウェア州ウィルミントン）から入手可能なＴＩ－ＰＵＲＥ（登録商標）Ｒ－９００、またはＭｉｌｌｅｎｉｕｍ　Ｉｎｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから市販されているＴＩＯＮＡ（登録商標）ＡＴ１が挙げられる。二酸化チタンは、濃縮分散物の形でも入手できる。二酸化チタン分散物の例としては、Ｋｒｏｎｏｓ　ＷｏｒｌｄＷｉｄｅ，Ｉｎｃ．からも入手可能なＫＲＯＮＯＳ（登録商標）４３１１が挙げられる。

【００６７】

適切な充填剤の例には、炭酸カルシウム、ネフェリンシエナイト（２５％ネフェリン、５５％ナトリウム長石、および２０％カリウム長石）、長石（アルミノケイ酸塩）、珪藻土、焼成珪藻土、タルク（水和ケイ酸マグネシウム）、アルミノケイ酸塩、シリカ（二酸化ケイ素）、アルミナ（酸化アルミニウム）、粘土（水和アルミニウムシリケート）、カオリン（カオリナイト、水和アルミニウムシリケート）、マイカ（含水アルミニウムカリウムシリケート）、パイロフィライト（アルミニウムシリケートヒドロキシド）、パーライト、バライト（硫酸バリウム）、ウォラストナイト（メタケイ酸カルシウム）、およびそれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、組成物は炭酸カルシウム充填剤を含む。

【００６８】

適切な分散剤の例は、ポリ酸分散剤および疎水性コポリマー分散剤である。ポリ酸分散剤は、典型的には、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸などのポリカルボン酸であり、それらは、部分的または完全に、それらのアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、または低級アルキル第四級アンモニウム塩の形態である。疎水性コポリマー分散剤には、アクリル酸、メタクリル酸、またはマレイン酸と疎水性モノマーとのコポリマーが含まれる。特定の実施形態では、組成物は、ＢＡＳＦ　ＳＥから市販されているピグメントディスパーサーＮなどのポリアクリル酸タイプの分散剤を含む。

【００６９】

乾燥中の膜形成を助ける適切な合体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【００７０】

適切な増粘剤の例には、疎水性修飾エチレンオキシドウレタン（ＨＥＵＲ）ポリマー、疎水性修飾アルカリ可溶性エマルジョン（ＨＡＳＥ）ポリマー、疎水性修飾ヒドロキシエチルセルロース（ＨＭＨＥＣ）、疎水性修飾ポリアクリルアミド、およびそれらの組み合わせが含まれる。ＨＥＵＲポリマーは、疎水性炭化水素基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドとのジイソシアネートの線形反応生成物である。ＨＡＳＥポリマーは、（メタ）アクリル酸のホモポリマー、または（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレートエステル、または疎水性ビニルモノマーで修飾されたマレイン酸のコポリマーである。ＨＭＨＥＣには、疎水性アルキル鎖で修飾されたヒドロキシエチルセルロースが含まれる。疎水性修飾ポリアクリルアミドには、アクリルアミドと疎水性アルキル鎖で修飾されたアクリルアミド（Ｎ－アルキルアクリルアミド）のコポリマーが含まれる。特定の実施形態では、コーティング組成物は、疎水的に修飾されたヒドロキシエチルセルロース増粘剤を含む。

【００７１】
消泡剤は、コーティング組成物の混合および／または塗布中の泡立ちを最小限に抑えるのに役立つ。適切な消泡剤としては、ポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル修飾ポリシロキサン、およびそれらの組み合わせなどのシリコーン油消泡剤が挙げられる。例示的なシリコーンベースの消泡剤としては、ＢＹＫ　ＵＳＡ　Ｉｎｃ．（コネチカット州ウォリングフォード）から入手可能なＢＹＫ（登録商標）－０３５、Ｅｖｏｎｉｋ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ（バージニア州ホープウェル）から入手可能なＴＥＧＯ（登録商標）シリーズの消泡剤、およびＡｓｈｌａｎｄ　Ｉｎｃ．（ケンタッキー州コビントン）から入手可能なＤＲＥＷＰＬＵＳ（登録商標）シリーズの消泡剤が挙げられる。
【００７２】
適切な殺生物剤を組み込んで、貯蔵中のコーティング組成物中の細菌および他の微生物の増殖を阻害することができる。例示的な殺生物剤としては、２－［（ヒドロキシメチル）アミノ］エタノール、２－［（ヒドロキシメチル）アミノ］２－メチル－１－プロパノール、ｏ－フェニルフェノール、ナトリウム塩、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＭＩＴ）、５－クロロ２－メチルおよび－４－イソチアゾリン－３－オン（ＣＩＴ）、２－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン（ＯＴＴ）、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－３－イソチアゾロン、ならびに許容される塩およびそれらの組み合わせが挙げられる。　適切な殺生物剤には、コーティング中のカビまたはその胞子の成長を阻害する殺カビ剤も含まれる。殺カビ剤の例としては、２－（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール、３－ヨード－２－プロピニルブチルカルバメート、２，４，５，６－テトラクロロイソフタロニトリル、２－（４－チアゾリル）ベンズイミダゾール、２－Ｎ－オクチル４－イソチアゾリン－３－オン、ジヨードメチルｐ－トリルスルホン、ならびに許容される塩およびそれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、コーティング組成物は、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オンまたはその塩を含む。このタイプの殺生物剤には、Ａｒｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．（ジョージア州アトランタ）から市販されているＰＲＯＸＥＬ（登録商標）ＢＤ２０が含まれる。
【００７３】
例示的な共溶媒および可塑剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、およびそれらの組み合わせが挙げられる。
【００７４】
上記のコーティング組成物は、３０～８５％または３０または４０～７５％の固形分を有する水性分散物として提供することができる。
【００７５】
本明細書に記載のコーティング組成物から形成されたコーティング、ならびにこれらのコーティングを形成する方法も提供される。一般的に、コーティングは、本明細書に記載のコーティング組成物を表面に塗布し、これを乾燥させてコーティングを形成することによって形成される。得られる乾燥コーティングは、典型的には、少なくとも、アニオン性コロイド状安定化ポリマーおよびポリアミン硬化添加剤を含む。乾燥コーティングは、上記のように、１つ以上の添加剤（例えば、顔料および／または充填剤）をさらに含むことができる。
【００７６】
コーティング組成物は、噴霧、圧延、ブラッシング、または伸展を含む任意の適切なコーティング技術によって表面に塗布することができる。コーティング組成物は、必要に応じて、単一のコート、または複数の連続したコート（例えば、２つのコートまたは３つのコート）で塗布することができる。コーティングは、硬化促進剤と同時塗布して、表面へのコーティングの硬化時間を短縮することができる。適切な硬化促進剤には、揮発性塩基を消費し、コーティング硬化時間を短縮する酸などの化合物が含まれる。例えば、硬化促進剤は、酢酸またはクエン酸などの希酸であり得る。硬化促進剤は、コーティング塗布前に表面に塗布するか、コーティング組成物と同時に塗布するか、または表面に塗布した後

、特定の塗布分を乾燥する前にコーティングに塗布することができる。一般的に、コーティング組成物は、周囲条件下で乾燥させることができる。しかしながら、特定の実施形態では、コーティング組成物は、例えば、加熱することによって、および／またはコーティング上に空気を循環させることによって乾燥させることができる。

【００７７】

コーティングの厚さは、コーティングの用途によって異なり得る。例えば、コーティングは、エラストマーコーティングに関して、特にコーティングが基板の亀裂を埋める必要がある場合、少なくとも１または１０ミル（例えば、少なくとも１５ミル、少なくとも２０ミル、少なくとも２５ミル、少なくとも３０ミル、または少なくとも４０ミル）の乾燥厚さを有することができる。そのようなエラストマーの例では、コーティングは、１００ミル未満（例えば、９０ミル未満、８０ミル未満、７５ミル未満、６０ミル未満、５０ミル未満、４０ミル未満、以下、３５ミル未満、または３０ミル未満）の乾燥厚さを有する。いくつかのエラストマーの実施形態では、コーティングは、１０ミルから１００ミルの間の乾燥厚さを有する。いくつかのエラストマーの実施形態では、コーティングは、１０ミルから４０ミルの間の乾燥厚さを有する。金属コーティングなど、エラストマーコーティングが少なく、Ｔｇが１５または２５～８０℃となり得る場合、コーティングの厚さは１～１０または１～５ミルの乾燥厚さなど薄くなる傾向がある。

【００７８】

いくつかの実施形態では、コーティングは、交通用塗料として路面に塗布される。これらの実施形態では、路面は、例えば、アスファルトまたはコンクリートであり得る。コーティングが交通用塗料として塗布される場合、コーティングには反射性充填剤などの充填剤が含まれる場合がある。

【００７９】

特定の実施形態では、コーティングは、太陽放射を反射するために表面に塗布される。これらの場合、コーティングには通常、二酸化チタンなどの太陽エネルギーを反射する１つ以上の顔料が含まれる。太陽の熱を反射することにより、コーティングは表面を冷却するのに有用である。屋根などの建築表面にコーティングを施す場合、屋根コーティングは建物の内部温度を下げ、冷却コストを削減するのに有用である。

【００８０】

特定の実施形態では、コーティングはエラストマー屋根コーティングである。特定の実施形態では、コーティングは、一般に、「屋根に使用される液体塗布アクリルコーティングの標準仕様」と題されたＡＳＴＭ　Ｄ６０８３－０５の要件を満たす。特定の実施形態では、コーティングは、ＡＳＴＭ　Ｄ－２３７０によれば、１０００時間の加速風化後、２００ｐｓｉを超える引張強度、および１００％を超える破断点伸びを有する。

【００８１】

ポリアミン硬化添加剤はまた、アニオン性コロイド状安定化ポリマーまたはコポリマーを含む他のタイプの組成物に硬化剤として組み込むことができる。特に、ポリアミン硬化添加剤を利用して、迅速な硬化および／または耐雨性が望ましい他の組成物の水または雨による損傷を低減し得る。例えば、ポリアミン硬化添加剤を従来の接着剤（例えば、建設用接着剤）、グラウト、コーキング、シーラント、および外部断熱仕上げシステム（ＥＩＦＳ）に添加して、硬化または乾燥プロセスの早い段階でより多くの耐水性および耐雨性製品を提供できる。

【００８２】

コーティングの厚さは、コーティングの用途によって異なり得る。例えば、コーティングは、エラストマーコーティングに関して、特にコーティングが基板の亀裂を埋める必要がある場合、少なくとも１または１０ミル（例えば、少なくとも１５ミル、少なくとも２０ミル、少なくとも２５ミル、少なくとも３０ミル、または少なくとも４０ミル）の乾燥厚さを有することができる。そのようなエラストマーの例では、コーティングは、１００ミル未満（例えば、９０ミル未満、８０ミル未満、７５ミル未満、６０ミル未満、５０ミル未満、４０ミル未満、以下、３５ミル未満、または３０ミル未満）の乾燥厚さを有する

。いくつかのエラストマーの実施形態では、コーティングは、１０ミルから１００ミルの間の乾燥厚さを有する。いくつかのエラストマーの実施形態では、コーティングは、１０ミルから４０ミルの間の乾燥厚さを有する。金属コーティングなど、エラストマーコーティングが少なく、Ｔｇが１５または２５～８０℃となり得る場合、コーティングの厚さは１～１０または１～５ミルの乾燥厚さなど薄くなる傾向がある。

コーティング組成物は、金属、アスファルト、コンクリート、石、セラミック、木材、プラスチック、ポリマー、ポリウレタンフォーム、ガラス、およびそれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない様々な表面に適用することができる。コーティング組成物は、内面または外面に塗布することができる。特定の実施形態では、表面は、屋根、壁、床、またはそれらの組み合わせなどの建築表面である。

【実施例】

【００８３】

成分：

ＤＭＡＰＭＡ － ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

ＨＥＭＡ － メタクリル酸２－ヒドロキシエチル

開始剤Ａ － ４．８ｇの水に１．３７ｇの７０％ＴＢＨＰ

ＴＢＨＰ － ｔ－ブチル過酸化水素

還元剤Ａ － ２４ｇの水に０．９６ｇのエリソルビン酸

硫酸鉄（ＩＩ）七水和物

Ｎａ４－ＥＴＤＡ －エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム

ＡＭＰＳ（商標） ２０４５ － ２－アクリルアミド－２メチルプロパンスルホン酸またはそのナトリウム塩またはアンモニア塩（ＡＭＰＳ）

ＳＬＳ － ラウリル硫酸ナトリウム

Ｂｉｓｏｍｅｒ（商標） ＭＰＥＧ ３５０ＭＡ － メタクリル酸でエステル化された３５０分子量のキャップ付きポリエチレンオキシド。Ｇｅｏから入手可能。

メタクリルアミド

Ｓｉｐｏｍｅｒ ＰＡＭ－１００ － ＳｏｌｖａｙまたはＲｈｏｄｉａから入手可能なポリエチレングリコールメタクリレートのリン酸エステル

ＭＭＡ － メタクリル酸メチル

２－ＥＨＡ － ２－エチルヘキシルアクリレート

ＶＣＮ － アクリロニトリル

ＭＡＡ － メタクリル酸

シランＡ－１７１ － ビニルトリメトキシシラン

ＣＯＰＳ － Ｓｏｌｖａｙから入手可能な１－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホネートナトリウム

スチレン

ＡＡ － アクリル酸

ＡＥ－９６０は、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃ．製の、アニオン性コロイド安定化基を有するアクリルポリマーである。Ｄｏｗ Ｒｈｏｐｌｅｘ（商標） ＥＤ－１７９１、Ｒｈｏｐｌｅｘ（商標） ２８８５、またはＢＡＳＦ Ａｃｒｙｎｏｌ（商標）ＮＳ ５６７などの同様のポリマーが使用可能であり、コーティングと同様の粘度と性能で同様の結果が得られる。

【００８４】

ＨＥＭＡを使用した比較例Ｉ

モノマー組成＝８０ ＤＭＡＰＭＡ／２０ ＨＥＭＡ。水性ポリマーを以下のように調製した。モノマープレミックスを、１２０ｇの水、９６ｇのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（ＤＭＡＰＭＡ）、および２４ｇの２－ヒドロキシルエチルアクリレート（ＨＥＭＡ）を混合することによって作成した。開始剤Ａを、１．３７ｇの７０％ｔ－ブチル過酸化水素（ＴＢＨＰ）を４．８ｇの水に混合して作成した。開始剤Ａを、０．９６ｇのエリソルビン酸を２４ｇの水中に溶解することにより調製した。１リットルの反応容器

に３３６ｇの水、１．６８ｇの０．１５％硫酸鉄（ＩＩ）七水和物、および０．４８ｇの１％エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（Ｎａ４－ＥＴＤＡ）を入れ、次いで適切に撹拌しながら窒素ブランケットの下で６０℃に加熱した。６０℃で、開始剤Ａが反応容器に添加された。約２分後、モノマープレミックスが１２０分以上にわたって反応容器に分配し、還元剤Ａが１５０分以上にわたって反応容器に分配した。還元剤Ａの供給が完了した後、反応容器の温度を６０℃で６０分間維持した。次いで、反応容器を５０℃に冷却した。６ｇの水中の０．４３ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０４ｇの３０％ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）の溶液を反応容器に添加した。５分後、６ｇの水中の０．２５ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を５０℃に維持した。３０分後、６ｇの水中の０．４３ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０４ｇの３０％ラウリル硫酸ナトリウム（ＳＬＳ）の溶液を反応容器に添加した。５分後、６ｇの水中の０．２５ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を約３０分間、５０℃に維持した。次いで、反応容器を室温まで冷却した。ポリマーのｐＨは９．５、固形分は１６．４％、粘度は１５ｃｐｓだった。

【００８５】

ＡＭＰＳ２０４５を使用した比較例ＩＩ

モノマー組成＝８０　ＤＭＡＰＭＡ／２０　ＡＭＰＳ　２０４５。ポリマーは、ＨＥＭＡの代わりに４８ｇの５０％ＡＭＰＳ　２４０５（Ｌｕｂｒｉｚｏ製）を使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは１０．９、固形分は１７．６％、粘度は２９ｃｐｓだった。

【００８６】

メタクリルアミドを使用した比較例ＩＩＩ

モノマー組成＝８０　ＤＭＡＰＭＡ／２０メタクリルアミド。ポリマーは、ＨＥＭＡの代わりに２４ｇのメタクリルアミドを使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは９．９、固形分は１７．８％、粘度は２４ｃｐｓだった。

ポリアミン添加剤の発明例

【００８７】

ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを使用した実施例１

モノマー組成＝８０　ＤＭＡＰＭＡ／２０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ。ポリマーは、ＨＥＭＡの代わりに２４ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡ（ＧＥＯ製）を使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは１０．３、固形分は１７．３％、粘度は３１ｃｐｓだった。

【００８８】

ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを使用した実施例２

モノマー組成＝７０　ＤＭＡＰＭＡ／３０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ。ポリマーは、８４ｇのＤＭＡＰＭＡと３６ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは１０．４、固形分は１８．０％、粘度は１１ｃｐｓだった。

【表１】

表Ｉ：ポリアミン添加剤

ポリアミン	DMAPMA	HEMA	MPEG 350MA	AMPS-2405	TS、%	pH	粘度
比較例Ｉ	80	20	0	0	16.4	9.5	15
実施例１	80	0	20	0	17.3	10.3	31
比較例ＩＩ	80	0	0	20	17.6	10.9	29
実施例２	70	0	30	0	18	10.4	11

【００８９】

ＭＰＥＧ　１００５　ＭＡおよびＶＡ－０８６を使用した実施例３

モノマー組成＝７０　ＤＭＡＰＭＡ／３０　ＭＰＥＧ１００５　ＭＡ。エマルジョンポ

リマーを、以下のように調製した。モノマープレミックスを、１５３ｇの水、１２６ｇのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（ＤＭＡＰＭＡ）、および１０８ｇのＶｉｓｉｏｍｅｒ　ＭＥＧ　１００５ＭＡ　Ｗ（水中５０％、Ｅｖｏｎｉｋ製）を混合することによって作成した。開始剤Ａを、０．９ｇの２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］（アゾＶＡ－０８６、和光製）を１４．４ｇの水中に溶解して作成した。開始剤Ｂを、０．２７ｇのアゾＶＡ－０８６を３６ｇの水中に溶解することにより調製した。１リットルの反応容器に３２４ｇの水を入れ、次いで適切に撹拌しながら窒素ブランケットの下で８５℃に加熱した。８５℃で、開始剤Ａが反応容器に添加され、次に、モノマープレミックスを７５分間にわたって反応容器に分配した。モノマープレミックスの分配開始から約１分後に、開始剤Ｂを、１２０分間にわたって反応容器中に分配した。反応温度を、８５℃に保った。開始剤Ｂの供給が完了した後、反応容器の温度を８５℃で６０分間維持した。次いで、反応容器を５０℃に冷却した。９ｇの水中の０．６４ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０６ｇの３０％ＳＬＳの溶液を反応容器に添加した。５分後、９ｇの水中の０．３８ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を５０℃に維持した。３０分後、９ｇの水中の０．６４ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０６ｇの３０％ＳＬＳの溶液を反応容器に添加した。５分後、９ｇの水中の０．３８ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を約３０分間、５０℃に維持した。次いで、反応容器を室温まで冷却し、１００ミクロンの布で濾過した。ポリマーのｐＨは１０．１、固形分は２２．４％、粘度は５６０ｃｐｓだった。

【００９０】

ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびＰＡＭ－１００を使用した実施例４

モノマー組成＝７０　ＤＭＡＰＭＡ／２０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ／１０　ＰＡＭ－１００。ポリマーは、１８０ｇの水、１８ｇのＳｉｐｏｍｅｒ　ＰＡＭ－１００（Ｓｏｌｖａｙ製）、８．４ｇの２８％水酸化アンモニウム、１２６ｇのＤＭＡＰＭＡ、および３６ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。　ポリマーのｐＨは１０．１、固形分は２３．６％、粘度は１１０４ｃｐｓだった。

【００９１】

ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびメタクリルアミドを使用した実施例５

モノマー組成＝７０　ＤＭＡＰＭＡ／１０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ／２０メタクリルアミド。エマルジョンポリマーを、以下のように調製した。モノマープレミックスを、１６０ｇの水、３２ｇのメタクリルアミド、１１２ｇのジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（ＤＭＡＰＭＡ）、および１６ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを混合することによって作成した。開始剤Ａを、０．８ｇの２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］（アゾＶＡ－０８６、和光製）を２０．５ｇの水中に溶解して作成した。開始剤Ｂを、０．２４ｇのアゾＶＡ－０８６を３２ｇの水中に溶解することにより調製した。１リットルの反応容器に２８０ｇの水を入れ、次いで適切に撹拌しながら窒素ブランケットの下で８５℃に加熱した。８５℃で、開始剤Ａが反応容器に添加され、次に、モノマープレミックスを７５分間にわたって反応容器に分配した。モノマープレミックスの分配開始から約１分後に、開始剤Ｂを、１２０分間にわたって反応容器中に分配した。反応温度を、８５℃に保った。開始剤Ｂの供給が完了した後、反応容器の温度を８５℃で６０分間維持した。次いで、反応容器を５０℃に冷却した。８ｇの水中の０．５７ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０５ｇの３０％ＳＬＳの溶液を反応容器に添加した。５分後、８ｇの水中の０．３４ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を５０℃に維持した。３０分後、８ｇの水中の０．５７ｇの７０％ＴＢＨＰおよび０．０５ｇの３０％ＳＬＳの溶液を反応容器に添加した。５分後、８ｇの水中の０．３４ｇのエリソルビン酸の溶液を、反応容器に添加した。この反応容器を約３０分間、５０℃に維持した。次いで、反応容器を室温まで冷却し、１００ミクロンの布で濾過した。ポリマーのｐＨは１０．３、固形分は２２．３４％、粘度は３７０ｃｐｓだった。

【００９２】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびＡＭＰＳ－２４１１を使用した実施例６
　モノマー組成＝７０　ＤＭＡＰＭＡ／２５　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ／５　ＡＭＰＳ－２４１１。ポリマーは、１６０ｇの水、１６ｇのＡＭＰＳ－２４１１（水中５０％、Ｌｕｂｒｉｚｏｌ製）、１１２ｇのＤＭＡＰＭＡ、および４０ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ３５０ＭＡを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例５と同じように調製した。　ポリマーのｐＨはｐＨ１０．０、固形分は２２．９４．０％、粘度は２６ｃｐｓだった。
【００９３】
ＭＰＥＧ　１００５　ＭＡを使用した実施例７
　モノマー組成＝８５　ＤＭＡＥＭＡ／１５　ＭＰＥＧ１００５　ＭＡ。ポリマーは、１８０ｇの水、１５３ｇのジメチルアミノエチルメタクリレート（ＤＭＡＥＭＡ）、および５４ｇのＶｉｓｉｏｍｅｒ　ＭＥＧ　１００５ＭＡ　Ｗを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。ポリマーのｐＨはｐＨ９．１、固形分は１６．８％、粘度は９９０ｃｐｓだった。
【００９４】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびＭＭＡを使用した実施例８
　モノマー組成＝７０　ＤＭＡＥＭＡ／２０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ／１０ＭＭＡ。ポリマーは、１８０ｇの水、１２６ｇのＤＭＡＥＭＡ、１８ｇのメチルメタクリレート（ＭＭＡ）、および３６ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。ポリマーのｐＨは９．２、固形分は１８．１％、粘度は８０００ｃｐｓだった。
【００９５】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびＤＭＡＥＭＡを使用した実施例９
　モノマー組成＝５０　ＤＭＡＥＭＡ／５０　ＭＰＥＧ　３５０　ＭＡ。ポリマーは、１８０ｇの水、９０ｇのＤＭＡＥＭＡ、および９０ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。
　ポリマーのｐＨは９．２、固形分は１９．５％、粘度は１６５０ｃｐｓだった。
【００９６】
ＭＰＥＧ７５０ＭＡおよびＤＭＡＥＭＡを使用した実施例１０
　モノマー組成＝８０　ＤＭＡＥＭＡ／２０　ＭＰＥＧ　３５０　ＭＡ。ポリマーは、１２８ｇの水、１２８ｇのＤＭＡＥＭＡ、および６４ｇのＶｉｓｉｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　７５０ＭＡ－Ｗ（水中５０％、Ｅｖｏｎｉｋ製）を含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。　ポリマーのｐＨは９．４、固形分は１９．０３％、粘度は５７６ｃｐｓだった。
【００９７】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよびＤＭＡＥＭＡを使用した実施例１１
　モノマー組成＝７５　ＤＭＡＥＭＡ／１５　ＭＰＥＧ　３５０　ＭＡ／１０　ｎ－ＶＰ。ポリマーは、１８０ｇの水、１３５ｇのＤＭＡＥＭＡ、２７ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡ、および１８ｇのｎ－ビニルピロリジノンを含有する混合モノマーを使用したことを除いて、実施例３と同じように調製した。　ポリマーのｐＨは９．３、固形分は１６．６％、粘度は１２８０ｃｐｓだった。
【００９８】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを使用した実施例１２
　モノマー組成＝５０　ＤＭＡＰＭＡ／５０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ。ポリマーは、６０ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよび６０ｇのＤＭＡＰＭＡを使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは１０．３、固形分は１６．２％、粘度は１０ｃｐｓだった。
【００９９】
ＭＰＥＧ　３５０ＭＡを使用した実施例１３

モノマー組成＝３０　ＤＭＡＰＭＡ／７０　ＭＰＥＧ３５０　ＭＡ。ポリマーは、８４ｇのＢｉｓｏｍｅｒ　ＭＰＥＧ　３５０ＭＡおよび３６ｇのＤＭＡＰＭＡを使用したことを除いて、比較例Ｉと同じように調製した。ポリマーのｐＨは１０．０、固形分は１８．４％、粘度は４０ｃｐｓだった。

【０１００】

ポリマーの合成

ポリマーＡ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、ＥおよびＦは、表ＩＩに示されるようなモノマー組成を用いて、米国特許第７，９３１，９７２号の実施例＃８に記載されるのと同じ手順で作製された。

【表２】

表ＩＩ：ポリマー

ポリマー	2EHA	MMA	BA	VCN	MAA	Sipomer COPS-1	AA	NaSS	pH	TS、%
A	76.7	10	0	10	2	0	0	0	9.3	55.4
B	76.7	10.7	0	10	1.3	0	0	0	9.3	55.5
C	76.7	10.7	0	10	0.65	0.65	0	0	9.3	54.8
D	76.7	10.7	0	10	0	0	1.3	0	9.3	55.2
E	0	3	83.7	10	3	0	0	0	8.1	55.4
F	0	3	83.2	10	3	0	0	0.5	8.1	55.4

【０１０１】

ポリマー中のポリアミン添加剤の安定性

安定性の調査では、ポリアミンを２倍の脱イオン水で希釈し、次に１重量％のポリアミンを適切な攪拌下で、固固ベースでポリマーに添加した。その後、５０℃のオーブンで４週間熟成させる。結果を表ＩＩＩに要約する。

【表３】

表ＩＩＩ：ポリマー中のポリアミンの安定性

ポリアミン	ポリマー	４週間、５０℃のオーブンの安定性
比較例Ｉ	A	粘度増加
	B	粘度増加
	C	ゲル化
	D	粘度増加
比較例ＩＩ	A	ゲル化
	B	粘度増加
	C	ゲル化
	D	良
実施例１	A	良
	B	良
	C	粘度増加
	D	良

【０１０２】

ポリマーＥとポリマーＦの両方をアンモニアでｐＨ１０に調整し、固固ベースでポリアミン添加剤と混合した。各ポリマーに添加する前に、ポリアミンを等量の脱イオン水と混合した。ポリマーとポリアミンの混合物を、安定性の調査のために６０℃超に置く。結果を以下の表ＩＶおよびＶに示す。

【表４】

表ＩＶ：各種ポリアミンによるポリマーＥの粘度変化

６０℃でのポリマーＥの粘度の結果（Ｖｉｓｃ＝ＫＵ）						
ポリアミン	0.4重量%（24時間）60℃	0.4重量%（48時間）60℃	0.4重量%（4週間）60℃	0.7重量%（24時間）60℃	0.7重量%（48時間）60℃	0.7重量%（4週間）オーブン
実施例１	58.1	54.2	60.4	73.1	55.3	60.4
実施例２	55.3	57.8	65.7	55	87.3	123.6
実施例１２	57	92.7	>141	57.6	82.8	124.5
実施例１３	57.3	64.7	72.2	59.9	63.3	65.7
比較例Ｉ	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
比較例ＩＩ	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
比較例ＩＩＩ	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

【表５】

表Ｖ：各種ポリアミンによるポリマーＦの粘度変化

６０℃でのポリマーＦの粘度の結果（Ｖｉｓｃ＝ＫＵ）						
ポリアミン	0.4重量%（24時間）	0.4重量%（48時間）	0.4重量%（4週間）	0.7重量%（24時間）	0.7重量%（48時間）	0.7重量%（4週間）
実施例２	55.9	55.6	61.9	55.3	54.5	58.6
実施例１２	57	56.2	63.6	55.3	55.3	57
実施例１３	64	63.3	66.8	64.3	62.1	64.3
比較例Ｉ	76.4	81.8	>141	86.6	105.9	ゲル化
比較例ＩＩ	63.6	62.4	101.8	>141	ゲル化	ゲル化
比較例ＩＩＩ	>141	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化

【０１０３】

コーティングの乾燥時間

Ｌｕｂｒｉｚｏｌから市販されているポリマーを配合したポリアミン添加剤を表ＶＩに示す。コーティングの最終ｐＨは調整されていない。市場で主要な速乾性ポリマーが比較目的で使用され、コーティングの最終ｐＨは、ポリマーサプライヤーによる配合ガイドラインに基づいて１０以上に調整される。競合の対照配合は、樹脂メーカーの推奨に基づく。

【表６】

表ＶＩ：コーティングの配合

	T141845-50 AE960	T141845-50 AE960	T141846-51 SA850	競合の対照
成分	重量%			
水	14.62	14.62	15.16	9.65
KTPP				0.12
Solsperse（商標）W100	1.29	1.29	1.28	
Tamol（商標）850				0.40
Surfynol（商標）DF-58	0.26	0.26	0.26	
Nopco（商標）NXZ				0.32
Snowhite（商標）12				34.78
Kadox（商標）515				3.86
Ti-Pure（商標）R-960	6.02	6.02	5.96	5.80
Minex（商標）2	37.42	37.42	37.06	
レットダウン				
アンモニア				0.16
Rhoplex（商標）EC-1791QS				41.81
Carboset（商標）AE-960	36.80	36.80		
Carboset（商標）SA-850			36.77	
ポリアミン　例１０	0.00	2.98	2.92	
Texanol（商標）				0.58
エチレングリコール				2.01
Natrosol（商標）250 MR	0.26	0.26	0.26	
Natrosol（商標）250 MXR				0.35
Skane（商標）M-8				0.17
Acticide（商標）MBS	0.09	0.09	0.09	
Airex（商標）901w	0.26	0.26	0.26	

【０１０４】

配合された塗料の乾燥時間と粘度およびｐＨの安定性を表ＶＩＩに示す。結果に示されているように、ポリアミン添加剤の添加により、乾燥時間が２時間以上短縮された。Ｃａｒｂｏｓｅｔ（商標）ＡＥ－９６０およびＣａｒｂｏｓｅｔ（商標）ＳＡ－８５０は、米国のＬｕｂｒｉｚｏｌ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，　Ｉｎｃ．から市販されているアクリレートエマルジョンである。データは、本開示のポリアミン添加剤が、６０℃で少なくとも４週間塗料中で安定であることを示しており、これは、室温（２５℃）で１年以上の保管に相当すると考えられる。また、データは、ポリアミン添加剤が乾燥時間を短縮することを示している。データはさらに、競合する市場で主要な速乾性製品が、Ｃａｒｂｏｓｅｔ　ＡＥ－９６０およびＳＡ－８５０で使用されるｐＨ値よりも約０．５ｐＨ単位のｐＨ値で市販されていることを示している。多くの消費者や塗料塗布者はアンモニアに敏感であるため、ｐＨの保存／保持値を低くすることが望ましい。アンモニアは、速乾性技術で塗料のｐＨを調整するために一般的に使用される。データは、Ｃａｒｂｏｓｅｔ　ＡＥ－９６０およびＳＡ－８５０を、粘度を上げることなく、ｐＨ値が約９．５または９．７で何週間も保存でき、結果として得られる製品は、速乾性塗料の主要な市場製品と同じくらい速く、またはより速く乾燥することを示している。

【表７】

表ＶＩＩ：コーティングの安定性と乾燥時間

	Carboset AE-960	Carboset AE-960	Carboset SA-850	市場で主要な製品
ポリアミン　例１０	0	2.5	2.5	該当なし
ｐＨ、初期	9.67	9.69	9.49	10.13
ｐＨ、６０℃で４週間	9.57	9.57	9.48	9.92
ＫＵ、初期粘度	108.3	111.3	102.6	97.2
ＫＵ、６０℃で４週間	107	114.9	104.3	95.2
膜厚、ミル	20	20	20	20
乾燥時間、時間	>6	4	3	4

【０１０５】

表ＶＩＩＩに示すように、ポリアミン例１０を市販の塗料に後添加して、ポリアミン添加剤が、安定化メカニズムの一部としてカルボキシル基を有する一般に任意のアニオン性コロイド状安定化塗料組成物で有効であることを示した。市販の塗料は、英国のＳｉｋａ　Ｌｉｑｕｉｄ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ製のＤｅｃａｆｌｅｘ（商標）塗料および米国のＳｉｋａ製のＳｉｋａｇａｒｄ（商標）塗料である。両方の塗料は、速乾性または速硬化性コーティングとして知られている。結果は、ポリアミン添加剤が効果的に乾燥時間を短縮することを示す。

【表８】

表ＶＩＩＩ：市販の塗料に後添加されたポリアミン添加剤

	Decaflex		Sikagard	
ポリアミン　例１０、重量%	0	5	0	5
膜厚、ミル	20	20	20	20
乾燥時間、時間	>6	4.25	>6	4.5

【０１０６】

実施例を除き、または特に明示的に示されている場合を除き、物質の量、反応条件、分子量、炭素原子の数などを指定するこの説明における全ての数量は、「約」という単語によって修飾されるものとして理解されたい。本明細書に記載の量、範囲、および比率の上限および下限は、独立して組み合わせてもよいことを理解されたい。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、任意の他の要素の範囲または量と共に使用され得る。

【０１０７】

本明細書で使用される場合、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」、「含有する（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ）」、または「により特徴付けられる（ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｚｅｄ　ｂｙ）」と同義である移行性用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」は、包括的または無制限であり、追加の、列挙されていない要素、または方法ステップを除外しない。しかしながら、本明細書の「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」の各列挙において、この用語は、代替実施形態として、「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」および「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」という語句も包含することを意図しており、ここで、「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」は、指定されていない任意の要素またはステップを除外し、「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」は、考慮されている組成物または方法の基本的および新規の特徴に実質的に影響を与えない追加の引用されていない要素またはステップを含めることを可能にする。

【０１０８】

主題の発明を説明する目的で、特定の代表的な実施形態および詳細を示してきたが、主題の発明の範囲から逸脱することなく様々な変更および修正を行うことができることは当業者には明らかであろう。これに関して、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲によってのみ制限されるものとする。

例えば、本発明は、以下の項目を提供する。

（項目１）

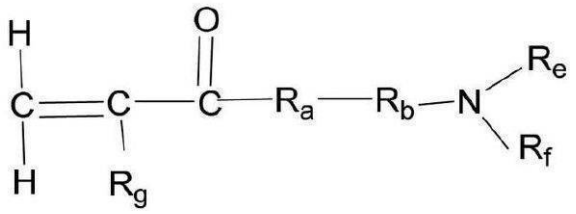
水性媒体中のポリマー分散物であって、

ａ）水性媒体中の５０から２０００ナノメートルの光散乱法による数平均粒子サイズを有する水性媒体中の、１０から７５重量％のアニオン性コロイド状安定化コポリマー分散物と、

ｂ）不飽和モノマーの重合生成物からの繰り返し単位を含む、０．１から１０重量％の水希釈性ポリアミン添加剤と、を含み、

（１）約３０から９０重量％の繰り返し単位は、式A_1およびA_2からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからのものであり、

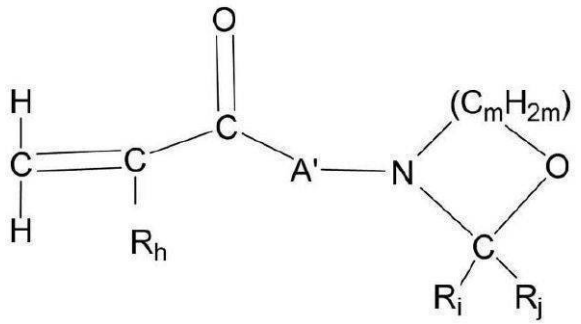
【化１０】



式A_1

および

【化１１】

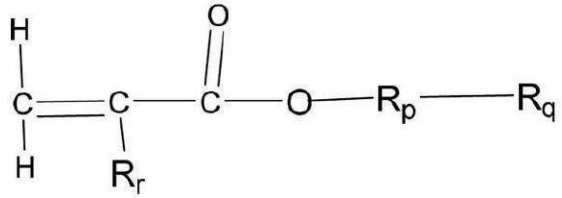


式A_2

［式中R_aはＯまたはNR_kであり、R_bはC_1～C_6アルキレンであり、R_eはC_1～C_4アルキルであり、R_fはC_1～C_4アルキルであり、R_gはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_hはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_kはＨ、C_1～C_4アルキル、またはC_1～C_4アシル基であり、Ａ’は数平均分子量が８８～３４８ｇ／モルのポリ（オキシ－C_2H_4および／またはC_3H_6アルキレン）ホモポリマーまたはコポリマーであり、ｍは２または３であり、R_iは、R_jに直接結合されてアルキレン基を形成しない場合、水素、フェニル基、ベンジル基、およびC_1～C_{12}アルキル基を含む群から選択され、R_jは、R_iに直接結合されていない場合、水素、C_1～C_4アルキル基を含む群から選択され、必要に応じてR_iおよびR_jは、互いに共有結合して、それらが結合されたＣ原子と共に５または６員環を形成するC_4またはC_5アルキレン基を形成することができる］

（２）約１０から６０重量％の繰り返し単位は、以下式の重合性アルキレンオキシドモノマーＢからのものであり、

【化１２】



B

［式中、R_pは、約８８から約１２００、より望ましくは約１３２から１１００の数平均分子量のポリアルキレンオキシドであり、前記ポリアルキレンオキシドは、アルキレン基あたり２つまたは３つまたは４つの炭素（より望ましくは、前記アルキレンオキシド基の少なくとも９０重量％がエチレンオキシドである）を有し、R_qは、ＨまたはC_1～C_5アルキレン基であり、より好ましくは、メチルまたはエチルであり、R_rは、Ｈまたはメチルまたはエチルである］

（３）約０から約６０重量％の繰り返し単位は、モノマーA_1、A_2およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからのものであり、

前記ポリマー分散物のｐＨは、７．５から１２．５の間である、ポリマー分散物。

（項目２）

前記コポリマーは、少なくとも５０重量％の繰り返し単位が、１から１２個の炭素原子を有するアルカノールと、３から６個の炭素原子を有する３－モノエチレン性不飽和モノカルボン酸および／または不飽和ジカルボン酸のエステルである（メタ）アクリレートモノマーの重合から誘導される、項目１に記載のポリマー分散物。

（項目３）

前記分散物は顔料または充填剤をさらに含み、水性媒体中の前記ポリマー分散物は８から１１のｐＨを有する、項目１または２に記載のポリマー分散物。

（項目４）

前記繰り返し単位の少なくとも８０重量％が、A_1およびA_2からなる群の重合から誘導され、前記A_1モノマーである、項目１から３のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目５）

前記コポリマーは、ポリマー分散物の重量に基づいて、０．５から約２．５重量％の揮発性アミン（２５℃で水よりも揮発性の高いアミンとして定義される）を含む、項目１から４のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目６）

R_2がメチルまたはエチルである、項目１から５のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目７）

不透明なコーティングを作製するために二酸化チタンと組み合わせて使用される、項目１から６のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目８）

屋根のコーティングとしての、項目１から７のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目９）

空気乾燥後の膜厚が１０から１００ミルである、項目８に記載のポリマー分散物。

（項目１０）

空気乾燥後の膜厚が４０ミル超である、項目９に記載のポリマー分散物。

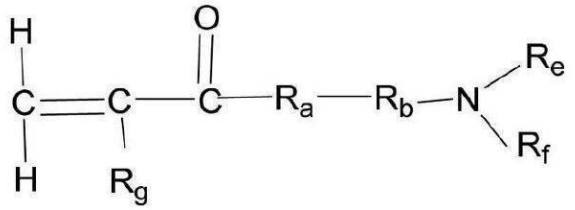
（項目１１）

前記ポリマー分散物のポリマーの少なくとも５０重量％が、（メタ）アクリル酸のC_4からC_{12}アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、項目１から７のいずれかに記載のポリマー分散物。

（項目１２）

前記ポリマー分散物の前記ポリマーの少なくとも７５重量％が、（メタ）アクリル酸の

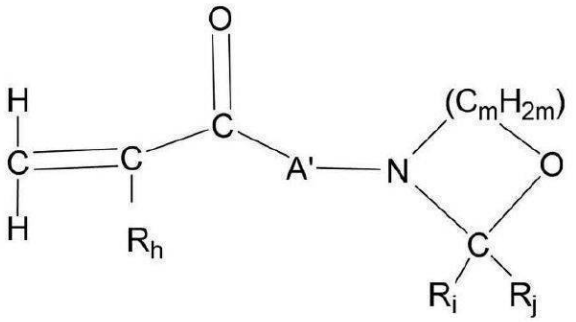
Ｃ$_4$からＣ$_{12}$アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、項目１１に記載のポリマー分散物。
（項目１３）
前記ポリマー分散物の少なくとも６０重量％がポリウレタンである、項目１から７のいずれかに記載のポリマー分散物。
（項目１４）
前記ポリマー分散物の前記ポリマーは、ポリウレタンとポリアクリレートのハイブリッドである、項目１３に記載のポリマー分散物。
（項目１５）
前記ポリマー分散物は、５０から３００ナノメートルのレーザー光散乱による数平均粒子サイズを有する、項目１から７のいずれかに記載のポリマー分散物。
（項目１６）
前記分散物は、ポリマー分散物１００部あたり少なくとも３重量部のＴｉＯ$_2$と殺生物剤とをさらに含む、項目１５に記載のポリマー分散物。
（項目１７）
前記ポリマー分散物の前記ポリマーの少なくとも５０重量％が、（メタ）アクリル酸のＣ$_4$からＣ$_{12}$アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、項目１５または１６に記載のポリマー分散物。
（項目１８）
前記ポリマー分散物の前記ポリマーの少なくとも７５重量％が、（メタ）アクリル酸のＣ$_4$からＣ$_{12}$アルキルエステルの重合からの繰り返し単位である、項目１５または１６に記載のポリマー分散物。
（項目１９）
前記水希釈性ポリアミンは、５５から８５重量％の、式Ａ$_1$またはＡ$_2$からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからの繰り返し単位、１５から４５重量％の、重合性アルキレンオキシドモノマーＢからの繰り返し単位、０から３０重量％の、モノマーＡ$_1$、Ａ$_2$およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからの繰り返し単位を含む、項目１７または１８に記載のポリマー分散物。
（項目２０）
コーティング組成物に耐水性を付与するための水希釈性ポリアミン添加剤の使用であって、前記コーティング組成物はアニオン性安定化ポリマー分散物を含み、前記水希釈性ポリアミンは不飽和モノマーの重合生成物からの繰り返し単位を含み、
ａ）約３０から９０重量％の繰り返し単位は、式Ａ$_1$およびＡ$_2$からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからのものであり、
【化１３】



式Ａ$_1$

および

【化１４】

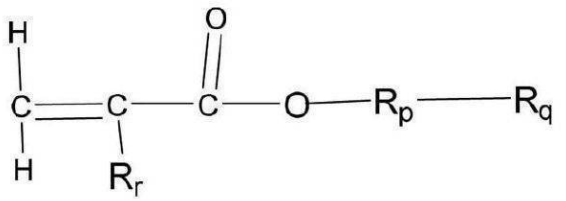


式A_2

「式中R_aはＯまたはＮR_kであり、R_bはC_1～C_6アルキレンであり、R_eはC_1～C_4アルキルであり、R_fはC_1～C_4アルキルであり、R_gはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_hはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_kはＨ、C_1～C_4アルキル、またはC_1～C_4アシル基であり、Ａ’は数平均分子量が８８～３４８ｇ／モルのポリ（オキシ－C_2H_4および／またはC_3H_6アルキレン）ホモポリマーまたはコポリマーであり、ｍは２または３であり、R_iは、R_jに直接結合されてアルキレン基を形成しない場合、水素、フェニル基、ベンジル基、およびC_1～C_{12}アルキル基を含む群から選択され、R_jは、R_iに直接結合されていない場合、水素、C_1～C_4アルキル基を含む群から選択され、必要に応じてR_iおよびR_jは、互いに共有結合して、それらが結合されたＣ原子と共に５または６員環を形成するC_4またはC_5アルキレン基を形成することができる］

ｂ）約１０から６０重量％の繰り返し単位は、以下式の重合性アルキレンオキシドモノマーＢからのものであり、

【化１５】



Ｂ

「式中、R_pは、約８８から約１２００、より望ましくは約１３２から１１００の数平均分子量のポリアルキレンオキシドであり、前記ポリアルキレンオキシドは、アルキレン基あたり２つまたは３つまたは４つの炭素（より望ましくは、前記アルキレンオキシド基の少なくとも９０重量％がエチレンオキシドである）を有し、R_qは、ＨまたはC_1～C_5アルキレン基であり、より好ましくは、メチルまたはエチルであり、R_rは、Ｈまたはメチルまたはエチルである］

ｃ）約０から約６０重量％の繰り返し単位は、モノマーA_1、A_2およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからのものであり、

前記ポリアミンは、前記ポリアミン添加剤を前記コーティング組成物に含み、前記ポリアミンを前記コーティング組成物内で均質化することにより、前記コーティング組成物によるフィルム形成後のより早期に耐水性を前記コーティング組成物に付与する、水希釈性ポリアミン添加剤の使用。

（項目２１）

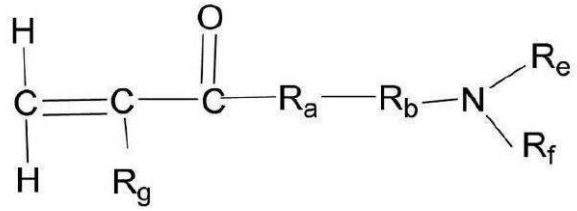
前記ポリアミンが前記コーティング組成物に含まれる場合、前記コーティング組成物は９．５以上のｐＨを有する、項目２０に記載の水希釈性ポリアミン添加剤の使用。

（項目２２）

基板上にフィルム状に形成されたコーティング組成物における耐水性の発現を高める方法であって、前記フィルムの形成前に前記コーティング組成物に水希釈性ポリアミンを組み込むことを含み、このとき前記コーティング組成物は９．５以上のｐＨを有し、その後、前記コーティング組成物が基板上にフィルム状に形成されるまで、前記コーティング組成物のｐＨをｐＨ９．５以上に維持し、基板上にフィルムを形成した後、前記コーティング組成物からの１つ以上のｐＨ塩基性成分の揮発によって前記基板上の前記フィルムのｐＨを９未満に低下させることを含み、ここで、前記コーティング組成物は、アニオン性安定化ポリマー分散物を含み、前記水希釈性ポリアミンは、不飽和モノマーの重合生成物からの繰り返し単位を含み、

ａ）約３０から９０重量％の繰り返し単位は、式A_1およびA_2からなる群から選択されるフリーラジカル重合性第三級アミンモノマーからのものであり、

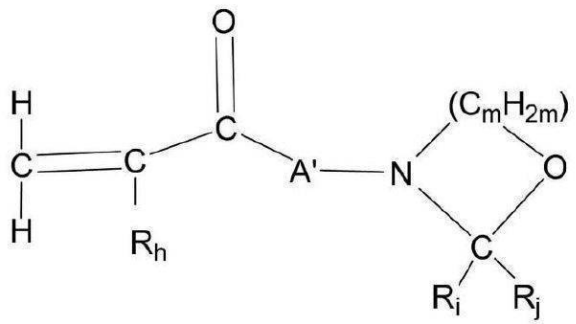
【化１６】



式A_1

および

【化１７】

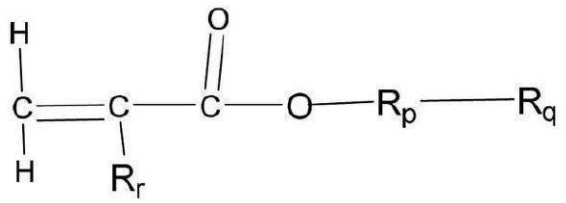


式A_2

［式中R_aはＯまたはＮR_kであり、R_bはC_1～C_6アルキレンであり、R_eはC_1～C_4アルキルであり、R_fはC_1～C_4アルキルであり、R_gはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_hはＨまたはメチルまたはエチルであり、R_kはＨ、C_1～C_4アルキル、またはC_1～C_4アシル基であり、Ａ’は数平均分子量が８８～３４８ｇ／モルのポリ（オキシ－C_2H_4および／またはC_3H_6アルキレン）ホモポリマーまたはコポリマーであり、ｍは２または３であり、R_iは、R_jに直接結合されてアルキレン基を形成しない場合、水素、フェニル基、ベンジル基、およびC_1～C_{12}アルキル基を含む群から選択され、R_jは、R_iに直接結合されていない場合、水素、C_1～C_4アルキル基を含む群から選択され、必要に応じてR_iおよびR_jは、互いに共有結合して、それらが結合されたＣ原子と共に５または６員環を形成するC_4またはC_5アルキレン基を形成することができる］

ｂ）約１０から６０重量％の繰り返し単位は、以下式の重合性アルキレンオキシドモノマーＢからのものであり、

【化１８】



B

［式中、R_pは、約８８から約１２００、より望ましくは約１３２から１１００の数平均分子量のポリアルキレンオキシドであり、前記ポリアルキレンオキシドは、アルキレン基あたり２つまたは３つまたは４つの炭素（より望ましくは、前記アルキレンオキシド基の少なくとも９０重量％がエチレンオキシドである）を有し、R_qは、ＨまたはＣ$_1$～Ｃ$_5$アルキレン基であり、より好ましくは、メチルまたはエチルであり、R_rは、Ｈまたはメチルまたはエチルである］

約０から約６０重量％の繰り返し単位は、モノマーＡ$_1$、Ａ$_2$およびＢ以外の他のフリーラジカル重合性モノマーからのものである、方法。