

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6272872号
(P6272872)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00
C09D 5/02	(2006.01)	C09D 5/02
C09D 7/40	(2018.01)	C09D 7/12
C09D 133/00	(2006.01)	C09D 133/00

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2015-532157 (P2015-532157)
(86) (22) 出願日	平成25年9月18日 (2013.9.18)
(65) 公表番号	特表2015-537057 (P2015-537057A)
(43) 公表日	平成27年12月24日 (2015.12.24)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/060267
(87) 国際公開番号	W02014/047094
(87) 国際公開日	平成26年3月27日 (2014.3.27)
審査請求日	平成28年9月1日 (2016.9.1)
(31) 優先権主張番号	61/702,435
(32) 優先日	平成24年9月18日 (2012.9.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAGNY アメリカ合衆国 19426 ペンシルベニア州 カレッジビル, アルコラ ロード 400
(74) 代理人	110000589 特許業務法人センダ国際特許事務所
(72) 発明者	ネイダー・エヌ・カ梅ル アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 18902 ドイルスタウン エミリー・ドライブ 5802

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水性コーティング組成物およびそれから形成されるグレア防止コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0.60～0.99 μm の平均直径を有する多段屈折率分布型 (grin) 組成物コポリマー粒子、0.60～0.99 μm の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度 (Tg) が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第 1 固体ポリマー粒子と、

2～20 μm の平均直径を有する多段屈折率分布型 (grin) 組成物コポリマー粒子、2～20 μm の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度 (Tg) が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第 2 固体ポリマー粒子と、

-60～-120 の理論 Tg および 50 nm～500 nm の平均粒子直径を有する第 3 固体ポリマー粒子と、を含む水性コーティング組成物であって、

前記第 1 固体ポリマー粒子の前記第 2 固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が 0.25 : 1～2 : 1 であり、前記第 1 固体ポリマー粒子と前記第 2 固体ポリマー粒子との合計の前記第 3 固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が 0.15 : 1～1.0 : 1 であり、前記第 2 固体ポリマー粒子が 1.9 E + 1.0 N / m² 未満の K10 値を有し、前記第 2 固体ポリマー粒子の外面の屈折率と前記第 3 固体ポリマー粒子の屈折率との差が 1.0 E - 4～1.0 E - 2 であり、そして前記水性コーティング組成物が 1.0 体積 % 未満の無機エキスタンダーパーティクルを含む、水性コーティング組成物。

【請求項 2】

10

20

前記第1固体ポリマー粒子が、アクリル多段コポリマー粒子、ビニル多段コポリマー粒子、多段合成ゴムコポリマー粒子、多段ウレタンコポリマー粒子、水分散性グラフトコポリマー粒子、それらの混合物、それらの組み合わせ、および単段架橋(コ)ポリマーとのそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の水性コーティング組成物。

【請求項3】

前記第1固体ポリマー粒子、前記第2固体ポリマー粒子、および前記第3固体ポリマー粒子がアクリルポリマーである、請求項1に記載の水性コーティング組成物。

【請求項4】

前記第3固体ポリマー粒子が2段アクリルエマルジョンコポリマー粒子である、請求項3に記載の水性コーティング組成物。

10

【請求項5】

顔料粒子をさらに含む、請求項1に記載の水性コーティング組成物。

【請求項6】

コーティングを提供するための方法であって：

- (a) 請求項1に記載の前記水性コーティング組成物を形成し、
- (b) 前記水性コーティング組成物を基体に施用し、そして
- (c) 前記水性コーティング組成物を乾燥するか、または乾燥させることを含み、

前記提供されたコーティングが前記第一ポリマー粒子の平均直径の0.8~3倍の乾燥フィルム厚を有する、方法。

20

【請求項7】

前記コーティングが5~25の60°鏡面光沢度を有する、請求項6に記載の方法によつて形成されるコーティング。

【請求項8】

顔料粒子をさらに含む、請求項7に記載のコーティング。

【請求項9】

前記コーティングがその臨界顔料体積濃度以下である、請求項8に記載のコーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、水性コーティング組成物、それからコーティングを提供するための方法、およびグレア防止ポリマーコーティングに関する。特に、本発明は、0.60~0.99μmの平均直径を有する多段屈折率分布型(grin)組成物コポリマー粒子、0.60~0.99μmの平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度(Tg)が20またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第1固体ポリマー粒子と、2~20μmの平均直径を有する多段屈折率分布型(grin)組成物コポリマー粒子、2~20μmの平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度(Tg)が20またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第2固体ポリマー粒子と、-60~120の理論Tgおよび50nm~500nmの平均粒子直径を有する第3固体ポリマー粒子とを含む水性コーティング組成物であつて、第1固体ポリマー粒子の第2固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が0.25:1~2:1であり；第1固体ポリマー粒子と第2固体ポリマー粒子の合計の第3固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が0.15:1~10:1であり、第2固体ポリマー粒子が1.9E+10N/m²未満のK10値を有し、第2固体ポリマー粒子の外面の屈折率と第3固体ポリマー粒子の屈折率との間の差が10E-4~10E-2であり、そして水性コーティング組成物が10体積%未満の無機エキスタンダーパーラー粒子を含む、水性コーティング組成物に関する。

40

【背景技術】

【0002】

50

本発明は、グレア防止コーティングに有用であり、基体上に施用される厚さが薄いコーティングに特に有益であるポリマーコーティング組成物に関する。グレア防止コーティングは、基体上に施用される場合に低い表面光沢を提供し、プラスチック、ガラス、木およびセメント系材料上のコーティング用に通常用いられる。コーティング分野ではエキステンダーとしても知られる、シリカまたはケイ酸塩粒子などの無機粒子材料、艶消し剤 (flattening agent)、およびマット仕上げ剤 (matting agent) を含むコーティングを使用して、グレア防止特性を提供することは非常によく見られる。
 グレア防止コーティングのいくつかの使用では、コーティングが乾燥した後に、基体を観察する人が下にある基体を明らかに見ることができるように、コーティングは高度の接触色鮮明度 (contact color clarity) も提供することが非常に望ましい。グレア防止と光学的鮮明度との組み合わせは、販売および宣伝のために特に重要である。例えば、店舗照明にさらされる店舗中の棚上および冷蔵庫ユニット内に置かれたパッケージは、光沢があり高反射性であるように見える場合があり、その結果、製造業者またはパッケージ中の製品の種類などの製品の明細を買物客が認識することが困難である。グレア防止コーティングでの無機エキステンダーの使用は、パッケージのグレアを低減し、買物客が製品の明細を特定する手助けに役立つ。しかしながら、無機エキステンダーの使用は 2 つの態様で問題がある。まず、無機エキステンダーの屈折率は、結合ポリマーの屈折率とは著しく異なり得るか、または無機材料の分散は不良である可能性があり、この結果、どちらの場合もコーティングにおいて混濁が発生し、これもまた製品の明細、すなわちパッケージの内容物に関連する情報の抹消の原因となる。次に、無機エキステンダーは特徴的には硬く、この結果、感触または手触りが本質的に粗いコーティングが得られる。グレア防止パッケージングの最適美的価値は、コーティングにおいて無機エキステンダーを使用して得ることはできない。

【0003】

グレア防止コーティングの無機エキステンダーの使用の代替案は、グレア防止コーティングにおけるポリマー粒子の使用である。1 ~ 20 μm の粒子直径を有するポリマー粒子がグレア防止適用のために特に有用である。有機ポリマーの利点は、表面を艶消しできること、潜在的に結合ポリマーに屈折率がよく一致していること、および若干の圧力が加えられた後にその最初の寸法に戻る際に変形可能であることに基づく。

【0004】

米国特許第 7,829,626 号は、バインダー成分と、1 ~ 20 ミクロンの平均直径を有するあるコポリマー艶消し粒子とを含む、皮革用の艶消しコーティングを開示する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

我々が本発明で解決した課題は、サイズが異なる 2 つのポリマー粒子とコーティングのバインダーとして機能する第 3 ポリマー粒子との特定のブレンドの使用によって様々なコーティング厚さにわたってグレア防止特性を有するコーティングを提供できることである。

【0006】

グレア防止コーティングの重要な目標には、フィルムを形成できることと、基体、特にポリオレフィン基体を、特に 1.4 ~ 1.6 lb/realm (2.19 ~ 2.5 μm) などのコート重量目標の下限で浸潤できることとが含まれる。グレア防止艶消しコーティングの光沢目標は、典型的には 60° で測定して、5 ~ 25 である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第 1 の態様において、0.60 ~ 0.99 μm の平均直径を有する多段屈折率分布型 (grin) 組成物コポリマー粒子、0.60 ~ 0.99 μm の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度 (T_g) が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コボリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第 1 固体ポリマー粒子と、

10

20

30

40

50

2 ~ 20 μm の平均直径を有する多段屈折率分布型 (grin) 組成物コポリマー粒子、
 2 ~ 20 μm の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度 (T_g) が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第2固体ポリマー粒子と、-60 ~ 120 の理論 T_g および 50 nm ~ 500 nm の平均粒子直径を有する第3固体ポリマー粒子とを含む水性コーティング組成物であって、前記第1固体ポリマー粒子の前記第2固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が 0.25 : 1 ~ 2 : 1 であり、前記第1固体ポリマー粒子と前記第2固体ポリマー粒子との合計の前記第3固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が 0.15 : 1 ~ 10 : 1 であり、前記第2固体ポリマー粒子が 1.9 E + 10 N / m² 未満の K10 値を有し、前記第2固体ポリマー粒子の外面の屈折率と前記第3固体ポリマー粒子の屈折率との間の差が 10 E - 4 ~ 10 E - 2 であり、そして前記水性コーティング組成物が 10 体積 % 未満の無機エキステンダー粒子を含む、水性コーティング組成物が提供される。
 10

【0008】

本発明の第2の態様において、コーティングを提供するための方法であって、(a) 本発明の第1の態様の前記水性コーティング組成物を形成し；(b) 前記水性コーティング組成物を基体に施用し；そして(c) 前記水性コーティング組成物を乾燥するか、または乾燥させることを含み、前記提供されたコーティングが前記の平均直径の 0.8 ~ 3 倍の乾燥フィルム厚を有する方法が提供される。

【0009】

本発明の第3の態様において、前記コーティングが 5 ~ 25 の 60 ° 鏡面光沢度を有する、本発明の第2の態様の方法によって形成されるコーティングが提供される。
 20

【0010】

本発明の水性コーティング組成物は、0.60 ~ 0.99 μm の平均直径を有する多段屈折率分布型 (grin) 組成物コポリマー粒子、0.60 ~ 0.99 μm の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度 (T_g) が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物を含む。本明細書では、「水性」によって、組成物の連続相が主に水、好ましくは 70 重量 % を超える水であり、連続相の他の成分が水溶性溶媒、オリゴマー、ポリマー、およびその他であることを意味する。

【0011】

本発明の水性コーティング組成物は、第1固体ポリマー粒子と第2固体ポリマー粒子と第3固体ポリマー粒子とを含む。本明細書中では「固体ポリマー粒子」によって、ポリマー粒子が、乾燥した場合、1 以上の空隙を含まないことを意味する。
 30

【0012】

第1固体ポリマー粒子は、0.60 ~ 0.99 μm の平均直径、好ましくは 0.80 ~ 0.90 μm の平均直径を有する。好ましくは、第1固体ポリマー粒子は、たとえば、コア - シェルまたはマルチローバル (multilobal) 構造などの他の多段形態を有する多段ポリマーである。多段第1固体ポリマー粒子は、ポリマーコア相および 1 以上のポリマーシェル相を含み、屈折率分布型 (grin) 組成物であり得る。コアは様々なビニルモノマーから調製することができ、ゴム状またはガラス状ポリマーであってよい。コアは、ジオレフイン類、たとえばブタジエンまたはイソブレン；ビニル芳香族モノマー、たとえばスチレンまたはクロロスチレン；ビニルエステル、たとえば酢酸ビニルまたは安息香酸ビニル；アクリロニトリル；メタクリロニトリル；(メタ)アクリレートエステル、たとえばメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、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、およびベンジルアクリレート；塩化ビニル；ならびにフリー-ラジカル開始によって重合可能な他のモノマーなどのモノマーの重合または共重合から調製することができる。好ましくは、主成分で記述される は、アクリル多段コポリマー粒子、ビニル多段コポリマー粒子、多段オレフィンポリマー粒子、多段ポリシロキサン粒子、多段合成ゴムコポリマー粒子、多段ウレタンコポリマー粒子、水分散性グラフトコポリマー粒子、それらの混合物、それらの組み合わせ、および単段架橋 (コ) ポリマーとのそれらの混合物である。魅力的なコストで
 40
 50

のそれらの熱、水分およびUV安定性のために、アクリル多段コポリマー粒子が特に好ましい。

【0013】

1つの実施形態において、第1固体ポリマー粒子は、ゴム状コアを有する多段ポリマー、すなわち、20もしくはそれ以下、または10もしくはそれ以下の理論Tgを有するコアポリマーである。ゴム状コアは、合成もしくは天然ゴム、または好ましくはアクリルゴムを含み得る。アクリルゴムコアは、コモノマーの総重量基準で0～15重量%、好ましくは0～10重量%の1以上のクロスリンク率、コモノマーの総重量基準で0～15重量%、好ましくは0～10%の1以上のグラフト率、およびコモノマーの総重量基準で0～50重量%の1以上の共重合性エチレン性不飽和モノマーと共に重合したアルキルアクリレートコポリマーであって、アルキル基が2～8個の炭素原子を有するものを含む。アクリルゴムを取り囲む1以上のポリマーシェルのうち、最外シェルポリマーは第2固体ポリマー粒子と熱力学的に適合性である。シェル（複数可）は0～40重量%の多段粒子を含み得る。10

【0014】

ゴム状コアポリマーにおいて、好ましいアルキルアクリレートは、t-ブチルアクリレートまたはn-ブチルアクリレートである。共重合性エチレン性不飽和モノマーは、モノエチレン性不飽和モノマー、例えばアルキルメタクリレートおよびモノエチレン性不飽和アレーン、例えばスチレンであり得る。エチレン性不飽和アレーンとしては、本明細書中で用いられる場合、スチレン、メチルスチレンおよびエチルスチレンなどのアルキルスチレン、置換基が重合を妨害しない他の置換ビニルベンゼンなどのモノエチレン性不飽和芳香族モノマー、ならびに類似のビニル多環式芳香族モノマーが挙げられる。コアポリマーの屈折率および第2ポリマー粒子の屈折率は、場合によって、ほぼ完全に透明な組成物を得るためにぴったり一致していてもよい。20

【0015】

コアポリマーでの使用に好適な架橋性モノマーは概して、エチレン性不飽和基がほぼ等しい反応性を有する、他のコアモノマーと共に重合可能な二または多エチレン性不飽和モノマー、例えば、ジビニルベンゼン（DVB）；例えば、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,2-エチレングリコールジメタクリレート、および1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどのグリコールジ-およびトリ-（メタ）アクリレート；トリオールトリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、およびその他である。好ましい架橋性モノマーはブチレングリコールジアクリレートである。30

【0016】

コアポリマーでの使用に好適なグラフト結合性モノマーは概して、他のコアモノマーと共に重合可能で、かなりの残存不飽和がコアポリマー中に残留することを可能にするために不飽和基の1つの反応性が充分低い、二または多エチレン性不飽和モノマー、例えば、アリルメタクリレート（ALMA）、アリルアクリレート、ジアリルマレート、アリルアクリルオキシプロピオネートおよびその他である。好ましいグラフト結合性モノマーはALMAである。40

【0017】

多段ポリマー粒子のコアを取り巻くのはポリマーの1以上のシェルである。シェルポリマーは、全粒子重量基準で約0.1～約40%、好ましくは約5～約40%、さらに好ましくは約15～約35%であり得る。

【0018】

多段第1固体ポリマー粒子の外側シェルポリマーは、好ましくは第2固体ポリマー粒子の表面のポリマーと熱力学的に適合性である。例えば、例えば、ポリ（メチルメタクリレート）のシェルは、ポリ（メチルメタクリレート）またはポリ（塩化ビニル）の第2ポリマーと熱力学的に適合性である。第1および第2固体ポリマー粒子についての他のそのような適合性ポリマーの組み合わせは当業者に公知であり、そして他のものは、たとえば、提案された第1および第2固体ポリマー粒子のブレンドを調製し、混濁がないこと、1つ50

のガラス転移温度が存在することなどのような適合性の証拠についてブレンドを試験することによる日常の実験によって容易に決定することができる。

【0019】

0.60～0.99 μmの平均粒子直径を有する粒子を提供することができる任意の方法によって第1固体ポリマー粒子を作製することができる。第1固体ポリマー粒子は、例えば、乳化重合、播種成長法 (seeded growth process)、および懸濁重合法などの当該技術分野で公知の方法によって形成することができる。そのようなポリマーは、例えば米国特許第4,403,003号；同第7,768,602号；および同第7,829,626号で記載され、本明細書中でも例示されている。ポリマーは、多相粒子、すなわち粒子全体にわたる組成の勾配について相が混じり合う粒子をもたらし得るコア／シェル法、または組成を1以上の段階の間に変える勾配法などの多段法で作製することができる。10

【0020】

好ましくは、第1固体ポリマー粒子を乳化重合によって形成する。本発明の好ましい実施形態において、コアまたは単段(コ)ポリマーのいずれかの少なくとも1つのモノマー成分の水性乳化重合によって第1固体ポリマー粒子を調製して、エマルジョン(コ)ポリマーまたはオリゴマーシード粒子を形成し、続いてシード粒子をコアの1以上のモノマー成分で、たとえば吸収により膨潤させ、そしてエマルジョンシード粒子内の1以上のモノマーを重合させて、所望の平均直径を有し、好ましくは狭い粒子サイズ分布を有する粒子を得る。粒子が所望のコアまたは単段(コ)ポリマーサイズに成長するまで膨潤および重合ステップを繰り返してもよい。シード粒子があらかじめ作製される場合、適切なサイズの膨潤性(コ)ポリマーまたはオリゴマーシードを使用することによって、第1固体ポリマー粒子としての使用に好適な様々なサイズおよび組成の粒子を製造することができる。シード粒子は、通常の乳化(共)重合によって作製することができる。作製のための好適なシードポリマー前駆体には、例えば、30～500 nmの範囲内のオリゴマーエマルジョンポリマー粒子が含まれ得る。膨潤および重合ステップの1以上または全部は、結果として得られる(コ)ポリマーの分子量を制限する条件の非存在下、たとえば連鎖移動剤の非存在下で実施してもよい。しかしながら、最初に形成されるエマルジョン(コ)ポリマーシード粒子は、結果として得られる(コ)ポリマーの分子量を制限する条件下で形成される、後続の全分子量が低い大きな粒子ほど容易に膨潤しない。少なくとも最終(共)重合段階は、特徴的にはポリマー分子量を制限しない条件下で実施される。20

【0021】

さらに好ましくは、コア(コ)ポリマーは、たとえばメルカプタンなどの連鎖移動剤を重合混合物中に含めて、さらに容易に膨潤可能なエマルジョンオリゴマーまたは(コ)ポリマーを形成することによって、形成される(コ)ポリマーの分子量を制限する条件を用いてモノマーを乳化重合することによって作製することができる。したがって、膨潤および重合ステップの1以上または全部は、ポリマー分子量を制限する条件を用いて実施することができ、そのようなステップは、結果として得られる(コ)ポリマーの分子量を制限する条件の非存在下で実施することができる膨潤および重合ステップの前または後に交互に実施してもよい。さらに好ましくは、コアまたは単段(コ)ポリマーは、たとえばメルカプタンなどの連鎖移動剤を重合混合物中に含めて、さらに容易に膨潤可能なエマルジョンオリゴマーまたは(コ)ポリマーを形成することによって、形成される(コ)ポリマーの分子量を制限する条件を使用してモノマーを乳化重合することによって作製することができる。したがって、膨潤および重合ステップの1以上または全部は、ポリマー分子量を制限する条件を用いて実施することができ、そのようなステップは、結果として得られる(コ)ポリマーの分子量を制限する条件の非存在下で実施することができる膨潤および重合ステップの前または後に交互に実施してもよい。40

【0022】

あるいは、乾燥ポリマー粒子を所望のサイズに加工することができ、次に、水分散可能である場合、すなわちヒドロキシル、カルボキシルまたはアミン基などの親水性基を含む50

場合、水中に分散させることができ、あるいは乳化させて、水中油エマルジョンを形成することができる。例えば、室温または25よりも高いT_gを有する乾燥粒子を、たとえばジェットミリングによって粉碎してもよく、必要ならば、粒子分級機に通して、所望の平均直径および、所望により狭い粒子サイズ分布を創出することができる。乾燥ゴム状または熱可塑性粒子を低温粉碎し、分級機に通して所望の平均直径を創出することができる。

【0023】

エマルジョン(コ)ポリマーまたは(コ)ポリマーコアを製造するための他の代替技術は、例えば、単官能性および多官能性モノマーの混合物を重合し、続いて高濃度の多官能性モノマー、油溶性開始剤をあらかじめ形成されたシード上にステージングして微細顆粒を形成することを含むグローアウト(growth)法を記載する日本国特開昭和62-84156号などの文献で開示されている。10

【0024】

任意の(コ)ポリマーの架橋およびコア(コ)ポリマーのシェルポリマーへの任意のグラフト結合は、1以上の共重合性架橋性および/またはグラフト結合性モノマーを重合性モノマー混合物中に含めることに起因する。別法として、コアポリマーを架橋させてもよく、また、たとえばペンダント過酸化物基を有するモノマーからコポリマーを形成し、次いで重合で用いられるよりも高い温度に加熱することによって過酸化物を活性化することによるなど、後硬化反応などの他の公知技術を使用して、コアポリマーをシェルポリマーにグラフト結合させてもよい。活性化された過酸化物基は、コア/シェルポリマー成分のグラフト結合および架橋を促進するであろう。別の例では、架橋またはグラフト結合は、初期重合温度で安定であり、光または高温で活性化される第2のフリーラジカル開始剤を重合に加え、続いて開始剤を活性化させることによって、後硬化を達成することができる。20

【0025】

高熱または高圧の条件でそれらの寸法を保持するために、勾配多段第1固体ポリマー粒子は変形に対する耐性および低熱可塑性を有することが好ましい。寸法の減少により、所望の鏡面光沢度よりも高くなる可能性がある。粒子の寸法安定性を増強するために、多段粒子は、多段粒子の重量基準で0.1~20%、好ましくは2~10%、さらに好ましくは4~10重量%の共重合多価架橋性モノマーを含む。不十分な寸法安定性を有する粒子は、熱または圧力にさらされると変形または平坦化し、その結果、コーティング表面の光沢がすべての反射角で増加する。30

【0026】

多段第1または第2固体ポリマー粒子はマルチローバルポリマー粒子であり得る。第2固体ポリマー粒子の場合、外側ポリマーすなわちロープ(lobe)はフィルム形成性でなければならない。マルチローバルは、異なる比較的不適合性のコアおよびロープ(コ)ポリマー組成物から、形成され、相互作用パラメータX_{c-l}が約0.05を超える程度まで変化する。相互作用パラメータは、Krause et al., J. Chem. Physics, 43, 2144 (1965)の方法によってロープおよびコアポリマーについて算出することができる。算出に必要なHildebrand可溶性値の適切な値は、Van Krevelen, "Properties of Polymers," Elsevier Publishers (New York), 1976で見いだすことができる。マルチローバルは、レドックス対または還元剤単独の初期増分を添加し、適切なロープ形成モノマーの漸次添加フィードと、モノマーフィードと同時にレドックス対の漸次添加を開始することによって形成することができ、この際、重合は同じまたはより高い添加速度で完了するまで進行し、この場合、増加したレベルの1以上の界面活性剤をロープ形成モノマーとともに、新しい粒子が開始されるレベルを少しだけ下回るレベルまで添加する。本明細書におけるマルチローバル粒子の平均直径は、等しい体積の球の直径と見なされる。40

【0027】

10

20

30

40

50

水性コーティング組成物中の第1固体ポリマー粒子を安定化させて、分離または沈降を最小限に抑えることが好ましい。これは、例えば、水性コーティング組成物中に組み込まれた、アルカリ溶解性エマルジョンポリマー、疎水的に改質されたアルカリ溶解性ポリマー、疎水的に増強されたウレタン樹脂、および粘土系組成物などの増粘または粘度上昇材料(viscosity-building material)の使用によって達成することができる。

【0028】

本発明の水性コーティング組成物は、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の平均直径を有する多段屈折率分布型(grain)組成物コポリマー粒子； $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の平均直径を有し、かつ理論ガラス転移温度(T_g)が 20 またはそれ以下のゴム状コアを有する多段コポリマー粒子、およびそれらの混合物からなる群から選択される第2固体ポリマー粒子を含み、第2固体ポリマー粒子は $1.9E + 10 \text{ N/m}^2$ 未満のK10値を有し、第2固体ポリマー粒子の外面の屈折率と第3固体ポリマー粒子の屈折率との間の差は $10E - 4 \sim 10E - 2$ である。第2固体ポリマー粒子の組成パラメータおよび形成方法は、粒子の平均直径の範囲を除いて前述のものから独立して選択される。および第2固体ポリマー粒子はどちらも望ましくは無孔性、すなわち空隙がない。

【0029】

第2固体ポリマー粒子は、 $1.9E + 10 \text{ N/m}^2$ 未満のK10値(10%圧縮でのK値)；好ましくは $1.9E + 10 \text{ N/m}^2$ 未満のK10値および 1.5 超のK0/K10比(K0は完全圧縮でのK)、さらに好ましくは $1.9E + 10 \text{ N/m}^2$ 未満のK10値および 3.0 超のK0/K10比を必要とする。(K値は、“Investigation for Surface Morphology and Mechanical Property Variations of Single Polymer Particles”, Journal of Applied Polymer Science, Volume 104 (4) 2007, Dong Ok Kim, Jeong Hee Jinで開示され、本明細書におけるすべてのK値は、 0.79 グラム重/秒の圧縮速度で測定されるものである)。本発明の1つの実施形態において、は独立して 2.5 未満のK0/K10比を有する。

【0030】

グレア防止コーティングのためのいくつかの使用には、第2固体ポリマー粒子の直径と比較して、薄いコーティング厚さ、または低い施用コーティング重量が必要である。これは、コーティング乾燥時間およびコーティングされた基体重量をはじめとする理由から重要である。これは、例えば、パッケージング、皮革トップコート、装飾および保護コーティングなどの水性コーティングに特に重要である。特定の理論に拘束されないが、多くのコーティング適用技術を用いて低コーティング重量のグレア防止を達成するために、コーティングで使用される硬質材料の寸法は、コーティングを基体に供給するために用いられる装置開口部および突起(process)よりも小さなサイズのものである必要があると考えられる。例えば、ある種類のドラッギング(dragging)技術(すなわち、ドローダウンまたはワイヤーロッド技術)を使用してコーティングを施用する場合、装置のギャップサイズよりも大きな硬質粒子が基体から引きずられやすく、グレア防止特性が欠けたコーティングが得られやすい。必要とされるK10値は、第2固体ポリマー粒子がコーティング構造の一部として残存するために充分変形可能であることを確実にする。

【0031】

さらに、第2固体ポリマー粒子の外面の屈折率と第3固体ポリマー粒子の屈折率との差は $10E - 4 \sim 10E - 2$ である。本明細書中では第2固体ポリマー粒子の外面の屈折率は、Zeiss Jenaval Interference顕微鏡を用いて $21 \sim 23$

で測定されるものである。本明細書における第3固体ポリマー粒子の屈折率は、Abbe屈折計(ナトリウムD線光源を使用)を用いて $21 \sim 23$ で測定されるものである。

【0032】

本発明の水性コーティング組成物は、 $-60 \sim 120$ の理論 T_g および $50 \text{ nm} \sim$

10

20

30

40

50

500 nmの平均粒子直径を有する第3固体ポリマー粒子を含む。

【0033】

第3固体ポリマー粒子のポリマーは、本明細書中で「第3ポリマー」とも呼ばれ、典型的には、少なくとも1つの非イオン性共重合エチレン性不飽和モノマー、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、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、ウレイド官能性(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリル酸のアセトアセテート、アセトアミドまたはシアノアセテートをはじめとする(メタ)アクリル酸エステルモノマー；スチレンまたは置換スチレン；エチレン；ビニルトルエン；ブタジエン；たとえば米国特許第5,162,10,415号で教示されているモノエチレン性不飽和アセトフェノンまたはベンゾフェノン誘導体；酢酸ビニルまたは他のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、およびN-ビニルピロリドン(N-vinyl pyrrolidone)などのビニルモノマー；(メタ)アクリロニトリル；N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを含む。本開示全体にわたって用いられる場合、(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリルアミドなどの、その後に別の語が続く「(メタ)」という用語の使用は、アクリレートまたはアクリルアミドならびにメタクリレートおよびメタクリルアミドの両方を指す。第3ポリマーはウレタンポリマーも含み得る。第3ポリマーは実質的に非架橋であり、すなわち、第3ポリマーはポリマーの重量基準で、1重量%未満、好ましくは0.2重量%未満、さらに好ましくは0%の共重合多エチレン性不飽和モノマーを含む。多エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、およびジビニルベンゼンが挙げられる。20

【0034】

第3ポリマーは、典型的には5~100の酸価を有し、これは、第1ポリマー中1グラム当たりの酸のミリ当量数を決定し、そして水酸化カリウムの分子量をかけることによって算出される。酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、および無水マレイン酸などのカルボン酸モノマー；ならびにイオウおよびリン含有酸モノマーが挙げられる。好ましい酸モノマーはカルボン酸モノマーである。さらに好ましいモノマーは(メタ)アクリル酸である。30

【0035】

第3ポリマーの理論ガラス転移温度(「Tg」)は、-60~100、好ましくは-60~25、さらに好ましくは-60~0、そして最も好ましくは-60~-10である。本明細書においてポリマーの「理論Tg」は、Fox式(T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, page 123 (1956))を使用することによって算出されるものであり、すなわちモノマーM1およびM2のコポリマーのTgの計算については40

【0036】

$$1/Tg(\text{calc.}) = w(M1)/Tg(M1) + w(M2)/Tg(M2)$$

【0037】

式中

Tg(calc.)はコポリマーについて算出されたガラス転移温度であり、

w(M1)は、コポリマー中のモノマーM1の重量分率であり、

w(M2)は、コポリマー中のモノマーM2の重量分率であり、

Tg(M1)はM1のホモポリマーのガラス転移温度であり、

Tg(M2)はM2のホモポリマーのガラス転移温度であり、

全ての温度は。Kである。

【0038】

ホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、“Polymer Handbook”, edited by J. Brandrup and E.H. Immergut, Interscience Publishersで見出すことができる。本明細書中で T_g を算出する際、共重合グラフト結合モノマーの寄与を除外する。多段第3固体ポリマー粒子について、本明細書において理論 T_g は粒子の全体的組成から算出されたものである。

【0039】

そのような第3固体ポリマー粒子を典型的には乳化重合によって調製するために用いられる重合技術は、例えば、米国特許第4,325,856号；同第4,654,397号；および同第4,814,373号で開示されているように、当該技術分野で周知である。例えれば、アルカリ金属またはアンモニウムアルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸、脂肪酸、およびオキシエチル化アルキルフェノールなどのアニオン性および／または非イオン性乳化剤などの通常の界面活性剤を用いてもよい。使用される界面活性剤の量は、通常、全モノマーの重量基準で0.1重量%～6重量%である。熱またはレドックス開始プロセスのいずれかを用いてもよい。例えれば、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、アンモニウムおよび／または過硫酸アルカリなどの通常のフリーラジカル開始剤を、典型的には全モノマーの重量基準で0.01%～3.0重量%のレベルで使用してもよい。例えれば、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸、硫酸ヒドロキシルアミンおよび重亜硫酸ナトリウムなどの好適な還元剤と結合した同じ開始剤を使用するレドックス系を、場合によって例えれば鉄および銅などの金属イオンと組み合わせ、場合によって金属の錯化剤をさらに含めて類似したレベルで使用することができる。レドックスプロセスが好まれる。ある段階のためのモノマー混合物をニートで添加してもよいし、または水中エマルジョンとして添加してもよい。ある段階のためのモノマー混合物を1回以上で添加してもよいし、または均一もしくは様々な組成を用いて段階のために割り当てられた反応期間にわたって連続して添加してもよく、好ましいのは、第1および／または第2ポリマーモノマーエマルジョンを1回の添加として添加することである。たとえば、フリーラジカル開始剤、酸化剤、還元剤、連鎖移動剤、中和剤、界面活性剤、および分散剤などのさらなる成分を、段階のいずれかの前、最中、またはその後に添加してもよい。

【0040】

多段乳化重合法の結果、通常、少なくとも2つの相互に非適合性のポリマー組成物が形成され、それによって少なくとも2つの相が形成される。2つポリマー組成物の相互非適合性およびポリマー粒子の結果としての多相構造は、当該技術分野で公知の様々な方法で判定することができる。たとえば、相間の差異を強調するために染色技術を用いる走査電子顕微鏡法の使用がそのような技術である。多段エマルジョンポリマーは、コア／シェルポリマーと称される場合がある。ポリマー粒子は、たとえば、コア／シェルまたはコア／シース粒子、シェル相がコアを不完全に封入するコア／シェル粒子、および複数のコアを有するコア／シェル粒子などの様々な形状の2以上の相を含む。

【0041】

第3固体ポリマー粒子の平均粒子直径は50～500ナノメートルである。例えれば米国特許第4,384,056号および同第4,539,361号で開示されているものなど、多峰性粒子サイズ分布をもたらす方法を用いてもよい。

【0042】

本発明の水性コーティング組成物において、第1固体ポリマー粒子と第2固体ポリマー粒子の合計の第3固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比は、0.15：1～10：1、好ましくは0.5：1～5：1であり、の第2固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比は0.25：1～2：1、好ましくは0.5：1～1.5：1であり、そして水性コーティング組成物は、10体積%未満、好ましくは5体積%未満、さらに好ましくは2体積%未満、最も好ましくは0体積%の無機エキステンダー粒子を含む。本明細書における「無機エキステンダー粒子」は、1.8未満、典型的には1.3以上の屈折率を有する。無機エキ

10

20

30

40

50

ステンダー粒子としては、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、粘土、焼成粘土、長石、霞石、閃長岩、珪灰石、珪藻土、アルミナシリケート、非フィルム形成性ポリマー粒子、酸化アルミニウム、シリカ、およびタルクが挙げられる。

【0043】

水性コーティング組成物を、コーティング分野で周知の方法によって調製する。第1、第2、および第3固体ポリマー粒子を、所望により他のコーティングアジュバントとともに低剪断攪拌下で添加する。水性コーティング組成物は、第1、第2、および第3ポリマー粒子に加えて、第1、第2、または第3固体ポリマー粒子のパラメータの範囲内ではないフィルム形成性または非フィルム形成性溶液またはエマルジョンポリマーを、第1、第2、および第3固体ポリマー粒子、顔料、ならびに通常のコーティングアジュバント、例えば、乳化剤、融合助剤(*c o a l e s c i n g a g e n t*)、不凍液、硬化剤、緩衝液、中和剤、増粘剤、レオロジー改良剤、保湿剤、湿潤剤、可塑剤、消泡剤、UV吸収剤、蛍光像白剤、光または熱安定剤、殺生物剤、キレート化剤、分散剤、着色剤、着色剤分散液、ワックス、撥水剤、顔料、エキスタンダー、および抗酸化剤の合計の0～100重量%の量で含んでもよい。10

【0044】

複数の成分、特に複数の粒状種を含む水性組成物の場合で一般的なように、有利に相互作用して、個々の成分のコロイド安定性が減少する可能性を低減する、成分の安定性を変更する、または水性コーティング中または任意の乾燥プロセスの間に成分のいずれかを沈殿させる、水性コーティング組成物中に含めるための材料を選択することが有益である。20
1つの態様において、望ましくない混合物は、所望のコーティング光沢を達成するのを妨害する可能性があるゲルまたはグリットの生成を引き起こす可能性がある。別の態様では、望ましくない混合物は、基体上に水性コーティング組成物を施用することができる前にコーティング分離またはゲル化を引き起こす可能性があり、不良な物理的性能の原因となる欠陥を有する乾燥コーティングを作製する可能性がある。たとえば、分散剤、増粘剤、殺生物剤、および溶媒などのコーティング混合物の成分の誤った選択が潜在的な問題を引き起こす可能性があることは当業者には周知である。さらなる検討事項は、第1、第2、および第3固体ポリマー粒子のコロイド適合性である。しばしば、第1、第2、および第3固体ポリマー粒子は、コロイド的に安定化された粒子の水性分散液として提供される。ポリマー粒子が水性コーティング組成物中でコロイド非適合性を示さないことが重要である。これは、同じ電荷の粒子を組み合わせる(すなわち、すべての粒子は負電荷または正電荷のいずれかを含む)ことによって達成することができるが、1つの電荷の粒子(複数可)と、電荷または若干異なる電荷を本質的に有しない粒子(複数可)とを組み合わせることによっても達成することができる。実質的に異なる電荷の粒子のブレンドによって、コロイド非適合性が生じ、これは粒子凝集(もしくは粒子グリット)またはコーティング組成物の完全ゲル化に至る可能性がある。この意味でコロイド的に適合性の混合物は、非ゲル化コーティング組成物またはグリットのないコーティングをもたらすであろう。30

【0045】

ある実施形態では、例えば、米国特許第5,162,415号で教示されているようなベンゾフェノンまたは置換アセトフェノンもしくはベンゾフェノン誘導体などの感光性化合物を添加してもよい。ある実施形態では、本発明の水性コーティング組成物は、コーティング1リットル当り150g未満、あるいは100g/リットル未満、またはさらには0g/リットル～50g/リットルのVOC(揮発性有機化合物)レベルを有する。40

【0046】

水性コーティング組成物の固形分は10体積%～70体積%であり得る。水性コーティング組成物の粘度は、ブルックフィールド粘度計を用いて測定すると50センチポアズ～50,000センチポアズであり得、適切な粘度は施用法によって大幅に異なる。

【0047】

本発明のコーティングを提供するための方法において、水性コーティング組成物を基体に施用し、乾燥するか、または乾燥させる。水性コーティング組成物を典型的には、例え50

ば、木、金属、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニルおよびその他のポリマー組成物、皮革、紙、ボール紙、織布または不織布、例えば、コンクリート、スタッコ、乾式壁、およびモルタルなどのセメント質基体、あらかじめ印刷、塗装もしくは下塗りした面、ならびに風化面に施用する。水性コーティング組成物は、例えば、塗装用はけ、塗装用ローラー、グラビアロール、カーテンコーティングならびに、例えば、エア霧化スプレー（air - atomized spray）、空気アシスト式スプレー（air - assisted spray）、エアレススプレー、高体積低圧スプレー、および空気アシスト式エアレススプレーなどのスプレー法などの通常のコーティング施用方法を使用して基体に施用することができる。

【0048】

10

水性コーティング組成物の乾燥は、たとえば5 ~ 35などの周囲条件下で進行し得るか、またはコーティングをたとえば35 ~ 150などの高温で乾燥することができる。コーティングの乾燥フィルム厚は第一ポリマー粒子の平均直径の0.8 ~ 3倍であることが必要とされる。そのようにして形成されたコーティングは、5 ~ 25、好ましくは9 ~ 12の60°光沢を有する。本発明のコーティングは、着色される場合、好ましくはその臨界顔料体積濃度以下である。

【0049】

特定の理論に束縛されることなく、コーティングは、主に第3固体ポリマー粒子が融合して連続フィルムを形成し、一方、第1および第2固体ポリマー粒子はそれらの微粒子特性を保持するような方法で水性ポリマーコーティングから形成されると考えられる。したがって、第3エマルジョンポリマーのフィルム形成は、融合助剤、熱、およびその他から恩恵を受ける可能性があるが、望ましくは、第1および第2固体ポリマー粒子の粒状物質アイデンティティーおよび寸法の保持を危うくするようなレベルまたは程度ではない。

20

【0050】

以下の実施例は本発明を説明する働きをする。

【0051】

略号

エチルアクリレート	E A
n - ブチルアクリレート	B A
アクリル酸	A A
メタクリル酸	M A A
アリルメタクリレート	A L M A
D I 水 = 脱イオン水	

30

【0052】

粒子サイズの測定。 本明細書における40 nm ~ 500 nmの粒子直径は、Brookhaven Instruments粒子サイズ分析器BI-90 PLUS (Brookhaven Instruments Company 750 Blue Point Road, Holtsville, NY 11742)で測定されるものである。

【0053】

本明細書における0.60ミクロン~0.99ミクロンの粒子直径は、Coulter Corporation Multisizer IIIE粒子サイズ分析器を用いて測定されるものである。

40

【0054】

本明細書において1ミクロンよりも大きな粒子直径は、遠心分離およびスクロース勾配による沈降によってモードを分離するDisc Centrifuge Photose difrometer（「DCP」）(CPS Instruments, Inc.)を使用して測定されるものである。0.1%のラウリル硫酸ナトリウムを含有する10ccのD I水中に1~2滴を添加することによってサンプルを調製した。15ccのスクロール勾配で満たされた回転ディスクに0.1ccのサンプルを注入した。サンプルをポリスチレン較正基準に対して分析した。特定の条件は次のとおりであった：スクロース

50

勾配 2 ~ 8 % ; ディスク速度 1 0 , 0 0 0 r p m ; 較正基準は 8 9 5 n m 直径ポリスチレンであった。

【 0 0 5 5 】

鏡面光沢度の測定 : 2 5 および 5 0 % 相対湿度 (R H) でバードアプリケーターを使用して白色 L e n e t a チャート上にコーティングのドローダウンを調製した。コーティングを 2 4 時間 2 5 および 5 0 % R H にて乾燥した後、光沢測定を実施した。 A S T M D - 5 2 3 法にしたがって B Y K m i c r o - T R I - g l o s s μ 光沢計を使用して光沢値を測定した。各サンプルについての光沢値を 6 0 ° で記録した。

【 0 0 5 6 】

不透明度の測定 : T e c h n i d y n e B L N - 3 O p a c i m e t e r を使用して不透明度を測定した。不透明度はコーティングの透明度に関連し、したがってコーティングを通してみた画像の鮮明さに関連する。 10

【 0 0 5 7 】

サンプル A 。第 3 固体ポリマー粒子の形成

サンプル A 、組成 : 8 0 (9 6 . 5 E A / 3 . 5 A A) // 2 0 M M A を有する 8 0 n m 2 段エマルジョンポリマーの合成 : 1 段の理論 T g は - 1 9 . 0 4 であり、 2 段の理論 T g は 1 0 5 である。

【 0 0 5 8 】

【表 A . 1】

表A. 1 サンプルAの形成で使用する混合物

混合物	成分	重量部
A	水	238.58
	28%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液	28.99
	30%第2アルコールエトキシレート水溶液 (15.4HLB)	108.21
	EA	783.18
AA		28.41
B	0.15%硫酸鉄7水和物	4.08
C	水 過硫酸アンモニウム	25.49 0.81
D	水 亜ジチオノ酸ナトリウム 水酸化アンモニウム	25.49 1.43 0.41
E	水 t-ブチルヒドロペルオキシド	20 0.46
F	水 2-ヒドロキシ-2-スフィナート酢酸および2-ヒドロキシース フォナート酢酸の二ナトリウム塩、亜硫酸ナトリウム。	20 0.47
G	MMA	202.90
H	水 t-ブチルヒドロペルオキシド	9.18 0.92
I	水 2-ヒドロキシ-2-スフィナート酢酸および2-ヒドロキシース フォナート酢酸の二ナトリウム塩、亜硫酸ナトリウム。	38.74 0.9
J	水 t-ブチルヒドロペルオキシド	35.69 1.53
K	水 2-ヒドロキシ-2-スフィナート酢酸および2-ヒドロキシース フォナート酢酸の二ナトリウム塩、亜硫酸ナトリウム。	35.69 1.33
L	トリエチルアミン 水	17.84 50.98

【0059】

スターーラーおよび凝縮器を備えたリアクターに、1035gのD I水を装入した。窒素を水に30分間吹き込んだ。リアクターを次に窒素で覆い、混合物Aを装入した。20以下のリアクター混合物温度で、混合物B、CおよびDを迅速かつ連続してリアクターに添加した。10分以内に、重合が開始すると温度が上昇し、70付近で最高に達した。ピーク温度の10分後に、混合物E、続いて混合物Fを添加した。リアクター中の材料を60まで冷却させ、そして混合物Gを添加し、続いて混合物HおよびIを添加した。5分後、バッチを冷却しながら、混合物JおよびKをリアクターに30分にわたって別々にはかり入れた。中和剤を次いで添加して重合酸を部分的に中和し、ポリマーサンプルを次いで100メッシュスクリーンを通して濾過して、凝塊を除去した。

【0060】

サンプルB。第1固体ポリマー粒子の前駆体の形成
水性分散液中で第1固体ポリマー粒子を作製するための直径0.045μmの架橋ポリマー粒子の調製。

【0061】

【表B . 1】

表B. 1 サンプルBの形成で用いられる混合物

混合物	成分	重量部
A	D I 水	180
	炭酸ナトリウム	0.40
B	B A	99.3
	A LMA	0.70
	1, 4-ブタンジオールジアクリレート	0.25
	22.5%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	2.22
C	D I 水	40.8
	過硫酸ナトリウム	0.06
	水	11.9

【0062】

スターラーおよび凝縮器を備え、窒素で覆われたリアクターに混合物Aを装入し、83まで加熱した。リアクター内容物に、乳化混合物Bの10%および混合物Cの25%を添加した。温度を83で維持し、混合物を60分間攪拌し、その後、残りの混合物Bおよび混合物Cを攪拌しながら120分にわたってリアクターに添加した。攪拌を83で90分間続け、その後、リアクター内容物を室温まで冷却した。結果として得られるエマルジョンの粒子サイズおよび固形分はそれぞれ0.054μmおよび32.52%であった。

【0063】

サンプルC. 第1固体ポリマー粒子の前駆体の形成

サンプルBの粒子を直径0.21μmまで成長させた。

【0064】

【表C . 1】

表C. 1 サンプルCの形成で用いられる混合物

混合物	成分	重量部
A	炭酸ナトリウム	0.08
	9.76%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.01
	D I 水	156.00
B	30.10%固体エマルジョン—サンプルB	29.80
C	n-ブチルアクリレート	81.80
	スチレン	18.20
	9.76%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	4.53
D	D I 水	57.50
	1-ヘキサンチオール/n-DDM	18.80
	9.76%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.58
E	D I 水	15.00
	過硫酸ナトリウム	0.11
	D I 水	47.40
F	t-ブチルヒドロペルオキシド70%	0.30
	D I 水	15.00
	ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.20
G	水	6.67

【0065】

混合物Aを実施例1のリアクターに添加し、攪拌しながら88まで加熱した。リアクター中の空気を窒素で置換した。リアクター温度が88で安定化したら、混合物Bをリアクター中に装入した。乳化した混合物CおよびD、ならびに混合物Eを次いでリアクターに攪拌しながら300分にわたって添加した。攪拌を88で90分間続けた。リアクター内容物を65まで冷却した。混合物FおよびGを添加し、リアクター内容物を攪拌しながら1時間65で維持し、その後、リアクター内容物を室温まで冷却した。結果として得られたエマルジョン粒子は0.21μmの平均直径を有していた。

【0066】

サンプルD. 第1固体ポリマー粒子の形成

サンプルCの粒子を膨張させて、0.84μmの平均直径を得た。

【0067】

10

20

30

40

【表D.1】

表D. 1 サンプルDの形成で使用される混合物

混合物	成分	重量部
I 段		
A 3	D I 水	138.50
B 3	29.88% 固形分のサンプルC	0.105
C 3	B A	73.60
	A L M A	6.40
	10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.28
	D I 水	33.12
D 3	過オクタン酸 t -ブチル	0.427
	10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.003
	D I 水	2.96
I I 段		
E 3	M M A	19.20
	E A	0.80
F 3	ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.062
	D I 水	6.67
	10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.017
G 3	t -ブチルヒドロペルオキシド 70%	0.089
	D I 水	10.05
	10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.037

【0068】

サンプルCのリアクターにA 3を添加し、これを攪拌しながら90まで加熱した。リアクター中の空気を窒素で置換した。リアクター温度が90で安定化したら、混合物B 3をリアクター中に装入した。混合物C 3をホモジナイザーで乳化させ、リアクター中に装入した。リアクターを60で1時間攪拌した。混合物D 3をホモジナイザーで乳化させ、リアクター中に装入した。1時間60で攪拌した後、リアクターを65~70まで徐々に加熱し、その際、発熱重合が起こった。ピーク温度に達した後、攪拌を続けながら、リアクターを30分で73まで冷却した。混合物F 3の半分を装入した。混合物E 3、F 3の残り、およびG 3を次いでリアクターに2時間にわたって別々に添加した。温度を73~75で維持し、攪拌を1時間続けた後、リアクターを室温まで冷却した。結果として得られる第1固体ポリマー粒子は0.84 μmの直径を有していた。

【0069】

サンプルE . 第2固体ポリマー粒子の形成

2段組成：80(96BA / 4ALMA) // 20(96MMA / 4EA)を有する平均直径5 μmのエマルジョンポリマーの合成；1段(ALMAを含まない)の理論Tgは-54.0であり、2段の理論Tgは97.5である。

【0070】

粒子状ポリマーの調製で使用するためのシードポリマーの形成

10

20

30

40

50

特に断りのない限り、「装入した」または「添加した」という用語は、混合物のすべてを一度に添加することを意味する。以下の混合物を調製した：

【0071】

【表E. 1】

表E. 1 サンプルEのシードポリマーの形成で用いられる反応混合物

混合物	成分	重量部
A	D I 水	208
	炭酸ナトリウム	0.38
B	B A	98
	ブチレングリコールジアクリレート	0.25
	A LMA	2.0
	10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	4.0
	D I 水	40
C	過硫酸カリウム	0.063
	D I 水	35

10

20

【0072】

スターラーおよび凝縮器を備え、窒素で覆われたリアクターに混合物Aを装入し、82まで加熱した。リアクター内容物に混合物Bの15%および混合物Cの25%を添加した。温度を82で維持し、反応混合物を1時間攪拌し、その後、残りの混合物Bおよび混合物Cをリアクターに攪拌しながら90分にわたって測り入れた。攪拌を82で2時間続けた。その後、リアクター内容物を室温まで冷却した。結果として得られたエマルジョン粒子の平均直径は0.2ミクロンであった。

【0073】

30

【表 E . 2】

表E. 2 サンプルEの第2ステップの形成で使用される混合物

混合物	成分	重量部
A 2	炭酸ナトリウム	0.08
	50%メトキシーベーターシクロデキストリン	2.0
	D I 水	153.3
B 2	シードポリマー（上記）	8.41
C 2	BA	82.0
	MMA	17.8
	MAA	0.20
	9.76%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	4.18
	D I 水	22.21
D 2	n-ドデシルメルカプタン	22.00
	9.76%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	2.04
	D I 水	21.65
E 2	過硫酸ナトリウム	0.20
	D I 水	10.0
F 2	t-ブチルヒドロペルオキシド 70%	0.30
	D I 水	15.00
G 2	ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.20
	D I 水	6.67

【0074】

30

混合物 A 2 をリアクターに添加し、攪拌しながら 88 ℃まで加熱した。リアクター中の空気を窒素で置換した。リアクター温度が 88 ℃で安定化したら、混合物 B 2 をリアクター中に装入した。乳化混合物 C 2 および D 2 、ならびに混合物 E 2 を次いでリアクターに攪拌しながら 240 分にわたって添加した。攪拌を 88 ℃で 90 分間続けた。リアクター内容物を 65 ℃まで冷却した。混合物 F 2 および G 2 を添加し、リアクター内容物を攪拌しながら 1 時間 65 ℃で維持し、その後、リアクター内容物を室温まで冷却した。結果として得られるエマルジョン粒子は、Brookhaven Instruments 粒子サイズ分析器 BI - 90 によって測定すると 0.75 ミクロンの直径を有していた。

【0075】

10

20

30

【表E . 3】

表E. 3 第2固体ポリマー粒子の形成で使用される反応物質

混合物	成分	重量部
I段		
A 4	D I 水	1400.0
B 4	第2ステップ（上記）からの水性エマルジョン	9.70
C 4	B A	768.0
	A LMA	32.0
	2 3 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	12.60
D 4	D I 水	324.4
	過オクタン酸 t - ブチル	3.82
	2 3 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	0.16
D 4	D I 水	8.40
II段		
E 4	MMA	191.7
	E A	8.30
	2 3 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	2.43
	D I 水	50.2
F 4	水中 2 % ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	40.0
G 4	4. 4 % の水中 t - ブチルヒドロペルオキシド（70 %）	24.90

【0076】

リアクターに A 4 を添加し、攪拌しながら 76 まで加熱した。リアクター中の空気を窒素で置換した。リアクター温度が 76 で安定化したら、混合物 B 4 をリアクター中に装入した。混合物 C 4 の 20 % をリアクター中に装入した。リアクターを 60 ~ 65 で 0.5 時間攪拌した。混合物 D 4 をリアクター中に装入した。23 分間 60 ~ 65 で攪拌後、発熱重合が起こった。ピーク温度に達した後、攪拌を続けながら、混合物 C 4 の残りの 80 % を 48 分間にわたって添加した。混合物 F 4 の 27.5 % を装入した。混合物 E 4、F 4 の残り、および G 4 を次いでリアクター中に 45 分間にわたって別々に添加した。温度を 75 ~ 80 で維持し、そして攪拌を 1 時間続けた後、リアクターを室温まで冷却した。結果としてのポリマー粒子の分散液に、エマルジョンの総重量基準で 1.5 % の A C R Y S O L (商標) A S E - 60 を添加し、そしてトリエチルアミンの逐次添加によって pH を pH 7 ~ 9 まで増加させた。

【0077】

【表A】

表A K測定値

材料	K (10) [10%圧縮] (N/m ²)	K (0) [完全圧縮] (N/m ²)	K0/K10比
サンプルD (第1ポリマー粒子)	3. 50E+1 1	6. 79E+1 1	1. 94
サンプルE (第2ポリマー粒子)	1. 20E+1 0	4. 12E+1 0	3. 43

30

40

50

【0078】

全サンプルは、0.79グラム重／秒の圧縮速度を用いて評価した。

【0079】

実施例1および比較例A～B。水性コーティング組成物の形成および乾燥コーティングの評価

実施例1および比較例A～Bを、それぞれ第1、第2、または第1および第2固体ポリマー粒子の第3固体ポリマー粒子に対する乾燥重量比が55/45で形成した。量を下記表1.1に提示する。

【0080】

【表1.1】

表1.1 水性コーティング組成物で使用される成分

材料	% 固形分	比較例A	比較例B	実施例1
サンプルE 5 μm平均直径の第2固体ポリマー粒子	31.2	23.07	0.00	11.54
サンプルD 0.84 μm平均直径	36	0.00	21.66	10.83
サンプルA 第3固体ポリマー粒子	34.8	16.93	18.34	17.63
合計		40.00	40.00	40.00

【0081】

水性コーティング組成物を、グラビアシリンダーにより2m i lのMYLAR(商標)(PET)シート上の8インチ×10インチの部分上に約1.51b/realm(2.43gsm)のレベルで施用した。光沢および不透明度の測定値は、表1.2で提示されたコーティング上の様々な位置で得られた5測定値の平均である。

【0082】

【表1.2】

表1.2. 乾燥コーティングの形成

サンプル	シリンダー	適用重量	視覚的評価
比較例A	150Q; 14.8B CM	2.33gsm	不良な湿潤のために光学特性は許容できない
実施例1	150Q; 14.8B CM	2.33gsm	良好なレイダウンおよび光学特性
比較例B	150Q; 14.8B CM	2.25gsm	良好なレイダウンおよび光学特性

【0083】

10

20

30

40

【表1.3】

表1.3 コーティングの評価

	光沢 - 60°	不透明度
比較例A	11.9	27.6
実施例1	10.4	14
比較例B	10.8	19.5

【0084】

10

本発明の実施例1のコーティングは、比較例A～Bのコーティングと比較して、フィルム形成と流出(flow out)と不透明度との最善のバランスを示した。

フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・ラフルール

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 18966 ホーランド ホープ・ロード 33

(72)発明者 パーサ・エス・マジュンダ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19446 ランズデール ブルックサイド・ドライブ 3
9 ビー

(72)発明者 エドウィン・ヒュー・ニュンジェッセ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19044 ホーシャム ブラウンストーン・ドライブ 1
2

審査官 柳引 智子

(56)参考文献 特開2009-197202(JP,A)

特開2008-069247(JP,A)

特開2001-240807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 5/00 - 7/14

C09D 101/00 - 201/10