

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5443526号
(P5443526)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 A

C O 8 L 101/02 (2006. 01)

C O 8 L 101/02

C O 8 G 59/02 (2006. 01)

C O 8 G 59/02

C O 9 D 133/04 (2006. 01)

C O 9 D 133/04

C O 9 D 163/00 (2006. 01)

C O 9 D 163/00

請求項の数 2 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-33569 (P2012-33569)
 (22) 出願日 平成24年2月20日 (2012. 2. 20)
 (65) 公開番号 特開2012-180516 (P2012-180516A)
 (43) 公開日 平成24年9月20日 (2012. 9. 20)
 審査請求日 平成24年4月24日 (2012. 4. 24)
 (31) 優先権主張番号 61/447, 866
 (32) 優先日 平成23年3月1日 (2011. 3. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/490, 382
 (32) 優先日 平成23年5月26日 (2011. 5. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 O O
 (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 ゲイリー・ウィリアム・ドムブロウスキ
 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州・19
 382、ウェスト・チェスター、アップル
 ゲート・ドライブ・118

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂吸収ポリマー粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 抗凝集性基で官能化されたポリマーの安定な水性分散物を形成するのに十分な条件
 下で抗凝集性基を含むエチレン性不飽和モノマーの水性分散物を重合する工程；および

b) 抗凝集性基で官能化されたポリマーと、かかるポリマーに吸収される熱硬化性化合
 物であって少なくとも2つのオキシラン基を有する熱硬化性化合物とを混合して、60
 で10日間熱老化安定である、50～400nmの範囲の重量平均粒子サイズを有する吸
 収ポリマー粒子の安定な水性分散物を形成する工程；
 を含む方法であって、

前記抗凝集性基が、アミド基、アセトアセトキシ基、共役塩基を形成するようにpH調
 節される強プロトン酸、またはこれらの組み合わせから選択され、

前記熱硬化性化合物が、ノボラック樹脂、ジ -、トリ - もしくはテトラグリシジルエー
 テル、またはジ -、トリ - もしくはテトラグリシジエステルのから選択され、並びに

前記熱硬化性化合物がマイクロ化された水性分散物として混合される方法。

【請求項 2】

a) 前記熱硬化性化合物がビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノール
 Fのジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘ
 キサンジオールジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジエステルの、ヘキサヒドロ
 フタル酸のジグリシジエステルの、もしくはノボラック樹脂であり；

b) 抗凝集性官能基が、アクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ア

10

20

セトアセトキシエチルメタクリラートエナミン、p - スチレンスルホン酸ナトリウム、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸もしくはその塩、ホスホエチルメタクリラートもしくはその塩、またはこの組み合わせの官能基であり；

c) 前記熱硬化性化合物の濃度が前記熱可塑性ポリマー粒子および前記熱硬化性化合物の全重量を基準にして30重量%～50重量%であり；

d) 前記吸収ポリマー粒子の安定な水性分散物の粒子サイズが、150nm～350nmの範囲の重量平均粒子サイズを有し；並びに

e) 抗凝集性官能基の濃度が前記ポリマー粒子の重量を基準にして0.5～10重量パーセントである；

請求項1に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ポリマーラテックスは典型的には外部アニオン性界面活性剤によって安定化される。安定性は多くの場合、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸並びにその塩のようなモノマーの重合により生じるカルボン酸またはカルボキシラート基の構造単位のパリマー中への組み込みによってさらに増強される。これら酸含有モノマーの使用はラテックスの商業的な製造に必須であると考えられているが、最適濃度を見いだすことが重要である：多すぎる酸モノマーは結果的に膜のプリスター形成、増大した会合性増粘剤の要求、および親水性溶媒に対する劣った耐性を生じさせる。少なすぎるのはラテックスの不安定性を生じさせる。そういうわけで、一般的に産業用途に使用されるラテックスは、その粒子に安定性を付与するのに必要な最少量の酸モノマーを含む。

20

【0002】

ヤング (Young) はエポキシ樹脂をラテックス粒子に組み込むことが、揮発性有機化合物 (VOC) についての必要性を低減させるかまたはさらには除去しつつ、「修飾されていないラテックス配合物よりも有利な取り扱い性、並びに湿潤および化学的強さ」を向上させることを報告してきた。(ヤング G. C. 「Modifying Latex Emulsions with Epoxy Resin Dispersions (エポキシ樹脂分散物でのラテックスエマルジョンの修飾)」Adhesives Age, 24～27ページ(1996)。) にもかからわず、カルボン酸塩の安定化の利点はこれら熱硬化性化合物に向かうその反応性によって相殺される。しかし、カルボン酸塩とこれら熱硬化性化合物との反応性がラテックス粒子不安定性を生じさせる。ヤングは酸基の反応性がエポキシ樹脂の導入前にポリマーのpHを低くすることによって抑制されうること示唆するが、ラテックスのコロイド安定性が低いpHで低下させられるであろうことを当業者は認識するであろう。意義深いことには、ヤングは20%までのエポキシ樹脂がラテックス粒子に組み込まれることができることのみ(実施例では10%までの組み込みのみ)を教示し、そして組み込まれたエポキシ樹脂を伴うラテックスのパーセント固形分を言及していない。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

40

【0003】

【非特許文献1】ヤング G. C. 「Modifying Latex Emulsions with Epoxy Resin Dispersions (エポキシ樹脂分散物でのラテックスエマルジョンの修飾)」Adhesives Age, 24～27ページ(1996)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

その結果、10%を超える熱硬化性化合物を高固形分(40～60重量パーセント)ポリマー粒子分散物に吸収させ、そして標準的な産業プロトコル、すなわち熱老化安定性試

50

験の下で粒子安定性を維持することに対する要求が依然としてある。よって、当該技術分野においては、比較的高濃度の熱硬化性化合物の組み込みを可能にする熱老化安定硬化性ラテックス２パックシステムを見いだすことが進歩である。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

第１の形態においては、本発明は、少なくとも２つのオキシラン基を有する熱硬化性化合物を吸収した熱可塑性ポリマー粒子の安定な水性分散物を含む組成物であって、このポリマー粒子は凝集に対してラテックスを安定化するのに十分な濃度の抗凝集性官能基を有することにより特徴付けられ、この組成物は硬化剤を実質的に含まない。

【０００６】

第２の形態においては、本発明は a) 請求項 １～７のいずれか １項に記載の組成物を硬化剤と接触させて、硬化性組成物を形成する工程、 b) 前記硬化性組成物を基体に適用する工程、および c) 適用された組成物を硬化させる工程を含み、前記工程 a) と b) とが逐次的であるかまたは同時に起こる、硬化した複合体を形成する方法に関する。

【０００７】

第３の形態においては、本発明は

a) 抗凝集性基 (anti-agglomerating group) で官能化されたポリマーの安定な水性分散物を形成するのに十分な条件下で、抗凝集性基を含むエチレン性不飽和モノマーの水性分散物を重合する工程、および

b) 前記抗凝集性基で官能化されたポリマーと、少なくとも２つのオキシラン基を有する熱硬化性化合物とを混合して、60 で 10 日間熱老化安定である、50 ~ 400 nm の範囲の重量平均粒子サイズを有する吸収ポリマー粒子の安定な水性分散物を形成する工程を含む方法である。

【０００８】

本発明は、有用なコーティング、接着剤、シーラント、プライマー、コーキング剤または充填剤を提供する組成物を形成するのに十分な水準の低分子量熱硬化性化合物を吸収した熱老化安定なポリマーラテックスを提供することにより、当該技術分野における必要性に取り組む。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

第１の形態においては、本発明は、少なくとも２つのオキシラン基を有する熱硬化性化合物を吸収した熱可塑性ポリマー粒子の安定な水性分散物を含む組成物であって、このポリマー粒子は凝集に対してラテックスを安定化するのに十分な濃度の抗凝集性官能基を有することにより特徴付けられ、この組成物は硬化剤を実質的に含まない。

【００１０】

吸収された熱硬化性化合物は好ましくは複数のオキシラン基を有し、より好ましくはこの熱硬化性化合物はノボラック樹脂、ジ - 、トリ - もしくはテトラグリシジルエーテル、またはジ - 、トリ - もしくはテトラグリシジルエステルである。

【００１１】

適切な熱硬化性化合物の例には、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、1, 4 - シクロヘキサンドメタノールジグリシジルエーテル、1, 3 - シクロヘキサンドメタノールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、およびノボラック樹脂、並びにこの組み合わせが挙げられる。商業的に入手可能な熱硬化性化合物は D. E. R. (商標) 331 液体エポキシ樹脂 (ザダウケミカルカンパニーもしくはその関連会社の商標) である。

【００１２】

熱可塑性ポリマー粒子の水性分散物はフリーラジカル乳化もしくは懸濁付加重合によって、またはあらかじめ形成されたポリマーの水性媒体中へのせん断下での分散によって達

10

20

30

40

50

成されうる。適切なラテックスの例には、アクリル、スチレン - アクリル、スチレン - ブタジエン、ウレタン、エステル、オレフィン、塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル、およびポリ酢酸ビニルベースのラテックスが挙げられ、アクリルおよびスチレン - アクリルラテックスが好ましい。

【 0 0 1 3 】

抗凝集性官能基を含むことにより熱可塑性ポリマー粒子はさらに特徴付けられ、抗凝集性官能基とは、ラテックス粒子が 6 0 で 1 0 日間熱老化安定なように十分にオキシラン基（および、存在する場合には、エステル基）と非反応性である親水性基を言う。用語「6 0 で 1 0 日間熱老化安定」とは、本明細書において、6 0 で 1 0 日間の熱老化安定性かけられるラテックスの粒子サイズがその熱老化試験前の粒子サイズより 3 0 % を超えて大きくならないことを意味するように使用される。

10

【 0 0 1 4 】

抗凝集性官能基は、抗凝集性官能基を含むモノマー（抗凝集性モノマー）を用いてポリマー粒子に組み込まれうるが、グラフト化によりこの基を組み込むことも可能である。抗凝集性基は親水性でかつ熱老化条件下でオキシラン基と非反応性であるので抗凝集性基は有効であると考えられる。この基の一般的な種類には、アミド基、アセトアセトキシ基および強プロトン酸が挙げられ、これらはその共役塩基を形成するように p H 調節される。

【 0 0 1 5 】

抗凝集性モノマーの具体例には、アクリルアミド、ホスホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸ナトリウム、アセトアセトキシエチルメタクリレート、およびアクリルアミド - メチル - プロパンスルホナートが挙げられる。これらモノマーから形成される対応する抗凝集性官能基（構造単位とも称される）は以下に示される：

20

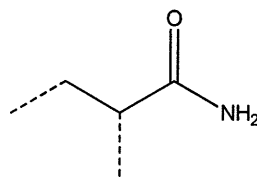
【 0 0 1 6 】

【表 1】

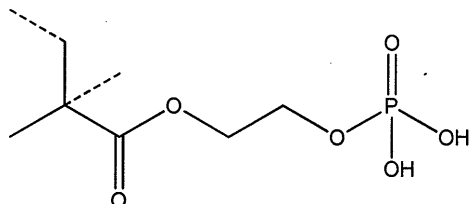
抗凝集性モノマー

抗凝集性官能基

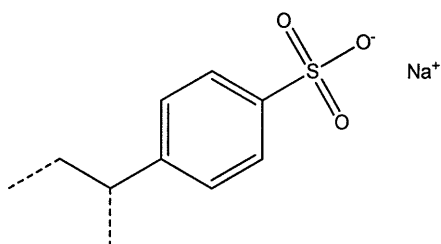
アクリルアミド



ホスホエチルメタクリレート

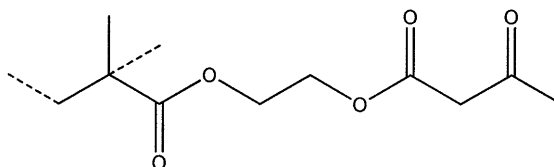


10

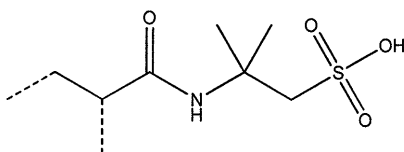
p-スチレンスルホン酸ナトリウム

20

アセトアセトキシエチルメタクリレート



アクリルアミド-メチルプロパンスルホナート



30

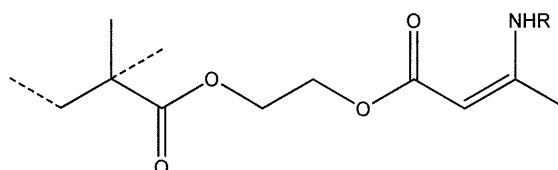
【0017】

上記破線はポリマーへの抗凝集性官能性モノマーの結合点を表す。ホスホエチルメタクリレートおよびアクリルアミド-メチル-プロパンスルホナート基は好ましくは主としてその共役塩基形態（すなわち、塩形態）で存在することに留意されるべきである。AAEMはそのエナミンとしてより安定であり、このエナミンはそのポリマーを好ましくは化学量論量の第一級アミン（ $R-NH_2$ ）（式中、 R はHもしくはアルキル基である）またはアンモニアと反応させることにより重合後に製造されることができる：

40

【表 2】

アセトアセトキシエチルメタクリレートエナミン



【0018】

カルボン酸含有モノマーは抗凝集性ではないが、驚くべきことに、熱老化条件下でラテックス安定性を維持するのに十分な量の抗凝集性基をポリマーが含みかつpHが十分に高

50

い場合には、カルボン酸基はポリマー粒子に組み込まれうることが見いだされた。

【0019】

理論に拘束される訳ではないが、抗凝集性基は親水性であってかつ熱老化条件下でエポキシ基に対して非反応性であるので、抗凝集性基はポリマーを安定化するのに有効であると考えられる。抗凝集性基が強酸官能基を含むモノマー（ホスホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸ナトリウムおよびアクリルアミド - メチル - プロパンスルホナート）から生じる場合には、ラテックスのpHをポリプロトン酸（例えば、ホスホエチルメタクリレート）の第一pK_aより上の値にまたはモノプロトン酸（例えば、スチレンスルホン酸ナトリウムおよびアクリルアミド - メチル - プロパンスルホナート）のpK_aより上の値に調節することにより、コロイドおよび熱老化安定性が達成されることが見いだされた。このpHが低すぎる場合には、酸触媒オキシラン開環が起こる場合があり、より高いpHにおいては、このメカニズムは利用できず、そして熱老化条件下で共役塩基は非求核性である。

10

【0020】

ポリマー中の抗凝集性官能基の濃度は、熱老化条件下で熱可塑性ポリマーを安定化するのに十分なものであり、好ましくはポリマーの重量を基準にして0.5重量パーセントから、より好ましくは1重量パーセントから、好ましくは10重量パーセントまで、より好ましくは5重量パーセントまでである。好ましくは、カルボン酸基の濃度はポリマーの重量を基準にして20重量パーセント以下、より好ましくは0.1~5重量パーセントでありうる。

20

【0021】

本発明の別の形態においては、ラテックスは抗凝集性官能基の構造単位を含むアクリルラテックスである。アクリルラテックスの製造に適切なモノマーには、アクリレートおよびメタクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、およびメタクリル酸2-エチルヘキシル並びにこれらの組み合わせが挙げられる。ラテックスの製造において連鎖移動剤を含むことが有利である場合がある。連鎖移動剤の例には、これに限定されないが、ドデシルメルカプトタン、ブチルメルカプトプロピオナート、メチルメルカプトプロピオナート、メルカプトプロピオン酸などが挙げられる。

【0022】

30

前述のように、1種以上の酸モノマーの構造単位、最も注目すべきはアクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が含まれてもよい。さらに、アクリルラテックスは他のモノマー、例えば、スチレンおよびアクリロニトリル、並びに補助硬化性（co-curable）官能基を付与できるモノマー、例えば、グリシジルアクリレートおよびメタクリレートの構造単位を含むこともできる。

【0023】

ある実施形態においては、共重合された多エチレン性不飽和モノマー基をポリマーに組み込むことも有利である場合がある。多エチレン性不飽和モノマーには、例えば、（メタ）アクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、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。このモノマー基を不均一にポリマーに組み込んで、多相ポリマー粒子を形成して、コア-シェル、半球もしくは閉塞形態を造り出すことが特に有利である場合がある。

40

【0024】

ある実施形態においては、Langmuir 2005, 21, 1096-1102においてデューダ（Duda）らにより開示されるもののような多相ポリマー粒子を使用することが有利な場合がある。これら形態の製造は当該技術分野において周知である。多段階乳化重合プロセスは、通常、少なくとも2つの相互に混和可能でないポリマー組成物の形成をもたらす、それにより少なくとも2つの相の形成をもたらす。2以上のポリマー組成物の相互非混和性および得られるポリマー粒子の多相構造は、これら相間の差異を強調

50

する染色技術を使用する走査型電子顕微鏡観察をはじめとする様々な方法で決定されうる。

【0025】

多相ポリマー粒子はコア/シェルもしくはコア/シース粒子、シェル相がコアを不完全に封入しているコア/シェル粒子、および複数のコアを有するコア/シェル粒子をはじめとする様々な形態のものであり得る。これらラテックスの最終的な特性は多くの場合、個々の相のモノマー組成およびその相対的比率のバランスを取ることによって達成されうる。本発明のためには、全く異なるもしくは類似のT_g、および類似のもしくは全く異なる疎水性を使用することが有利であり得る。ラテックスの最終使用用途は、通常、各ポリマー相の特性を決定づける。

10

【0026】

ホストラテックスの形態は厳密に有機材料に限定されない。無機相もしくはドメインを埋め込んだもしくは吸着したポリマーを使用することが有利である場合があり；例えば、コーティング組成物はポリマー封入された不透明化顔料粒子を含むことができ、このポリマー封入された不透明化顔料粒子はi) 100 nm ~ 500 nmの範囲の直径および少なくとも1.8の屈折率を有する、二酸化チタン粒子のような不透明化顔料粒子；ii) 封入用ポリマー；並びにiii) 封入された不透明化顔料粒子および前記ポリマーのためのポリマー系分散剤を含む。このポリマー封入された不透明化顔料粒子は、例えば、米国特許出願公開第2010/0298483A1号に記載されている。別の例においては、コーティング組成物は国際公開第2007/112503A1号に記載されたようなポリマー封入された不透明化顔料粒子を含むことができる。

20

【0027】

吸収したラテックスは、熱硬化性化合物とは別に、従来の乳化重合技術を用いて有利に製造され、次いで、そのままであるかまたは水性分散物の形態でありうる、好ましくは水性分散物として、より好ましくはマイクロ化された水性分散物としての熱硬化性化合物と組み合わせられる。熱硬化性化合物が水性分散物として添加される場合には、エマルションは安定化する量の界面活性剤で、好ましくは約0.5 ~ 約5重量%の範囲の濃度で安定化される。非イオン性界面活性剤が好ましく、例えば、APEOを含まない、非イオン性湿潤剤、例えば、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマー、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、グルコシドアルキルエーテル、脂肪酸エステル、グリセロールアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステルおよびポリオキシエチレングリコールアルキルフェノールエーテルが挙げられ、例えば、商業的に入手可能な湿潤剤、例えば、TRITON(トライトン)X-405オクチルフェノールエトキシラート(ザダウケミカルカンパニーもしくはその関連会社の商標)が挙げられる。熱硬化性化合物がそのままの化合物としてラテックスと組み合わせられる場合には、室温以上での攪拌によって吸収は促進される。

30

【0028】

高固形分の吸収ラテックス(imbibed latex)、すなわち、ラテックスの全重量を基準にして少なくとも40重量パーセント、特に45 ~ 60重量パーセントの固形分量のラテックスが本発明の組成物を用いて達成可能である。さらに、これら吸収ラテックスは、先行技術のものとは異なり、熱可塑性粒子および熱硬化性化合物の重量を基準にして典型的には20 ~ 60重量パーセント、または30 ~ 50重量パーセントの、驚くほど高レベルの熱硬化性化合物を含むように改変されうる。これら吸収ラテックスは溶媒を使用することなく製造されることができ、よってVOCの実際上の非存在を達成することができる。

40

【0029】

吸収ラテックス組成物はツーパック配合物の1つのパートとして有用であり、第2のパートは熱硬化性化合物を硬化させるために使用する前に添加される硬化剤である。よって、本発明の吸収ラテックス組成物は実質的に硬化剤を含まず、すなわち、オキシラン環を開いて熱硬化性化合物を不安定化するのを促進するのに不十分な濃度の化合物が存在する

50

。好ましくは吸収ラテックス組成物は0.05%以下、より好ましくは0.005%以下、および最も好ましくは0%の硬化剤を含む。

【0030】

吸収ラテックス組成物は水適合性外部硬化剤で硬化される。組成物から除かれる硬化剤の例には、アミン、アミドアミン、ヒドラジン、無水物、イソシアナート、フェノール性樹脂、ポリアミドおよびポリメルカプタンが挙げられる。使用される硬化剤の量は、一般的に、求核試薬当量（例えば、アミン当量）：オキシラン当量で約1：0.75～1：1.5で変動する。

【0031】

適切な硬化剤の例には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレン・ペンタミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1-エチル-1,3-プロパンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、1,2-ジアミノ-4-エチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシル-3,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロン-ジアミン、ノルボルアンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル-プロパン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3-アミノ-1-シクロヘキサン-アミノ-プロパン、1,3-および1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリアミドアミン、並びに尿素およびメラミンとアルデヒドとの反応によって形成されるアミノプラスト樹脂が挙げられる。

【0032】

水適合性硬化剤の市販の例には、Epi-cure(エピ-キュア)8535、8536、8537、8290および8292硬化剤；Anquamine(アンクアミン)401硬化剤；Casamid(カサミド)360および362硬化剤；Epilink(エピリンク)381硬化剤、DP660硬化剤、硬化剤HZ350、92-113および92-116；Beckopox(ベコボックス)EH659W、EH623W、VEH2133W硬化剤；並びにEpotuf(エポタフ)37-680および37-681硬化剤が挙げられる。

【0033】

吸収ラテックス組成物は熱硬化性樹脂を硬化させるのに効果的な時間で、広い温度範囲にわたって硬化させられうる。別の形態においては、本発明は、a)吸収ラテックスを含む組成物、例えば、塗料を硬化剤と接触させて、硬化性組成物を形成する工程、b)この硬化性組成物を基体に適用する工程、およびc)適用された組成物を硬化させる工程を含み、前記工程a)とb)とが逐次的であるかまたは同時に起こる、硬化した複合体を形成する方法である。同時添加はデュアルノズルスプレイングを用いて簡単に行われうる。基体の例には、金属、プラスチック、コンクリート、木材、アスファルト、髪、紙、皮革、ゴム、発泡体または布地が挙げられる。

【0034】

粒子サイズは沈降に関連する問題がない安定な吸収ラテックスを提供する範囲である。吸収ラテックスの重量平均粒子サイズは、適用における吸収される熱硬化性樹脂の濃度に応じて変化するが、典型的には150nm～350nmの範囲である。

【0035】

本発明に従うコーティング組成物は1種以上の以下の添加剤をさらに含むことができる：溶媒；充填剤；顔料、例えば、二酸化チタン、マイカ、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、三水和アルミナ、タルク、三酸化アンチモン、フライアッシュ、およ

10

20

30

40

50

びクレイ；ポリマー封入顔料、例えば、ポリマー封入もしくは部分封入二酸化チタン、酸化亜鉛もしくはリトポン；二酸化チタンのような顔料の表面に吸着もしくは結合しているポリマーもしくはポリマーエマルション；中空顔料、例えば、１以上の空隙を有する顔料；分散剤、例えば、アミノアルコールおよびポリカルボキシラート；界面活性剤；脱泡剤；防腐剤、例えば、殺生物剤、殺カビ剤、殺真菌剤、殺藻剤、およびこれらの組み合わせ；流動剤；レベリング剤；並びに追加の中和剤、例えば、水酸化物、アミン、アンモニアおよび炭酸塩。

【実施例】

【００３６】

以下の実施例は例示目的だけのためのものであり、本発明の範囲を限定することを意図していない。

【００３７】

【表３】

略語

アクリル酸ブチル	BA	スチレンスルホン酸Na塩	SSS
アクリル酸2-エチルヘキシル	EHA	アセトアセトキシエチルメタクリラート	AAEM
メタクリル酸メチル	MMA	アクリルアミド	AM
メチルエチルケトン	MEK	n-ドデシルメルカプタン	nDDM
アクリル酸	AA	t-ブチルヒドロペルオキシド、70%	tBHP
アクリル酸エチルヘキシル	EHA	イソアスコルビン酸	IAA
アクリル酸エチル	EA	過硫酸ナトリウム、99%	NaPS
アクリル酸イソプロピル	IPA	過硫酸アンモニウム、99%	APS
メタクリル酸	MAA	アルキルポリエトキシスルファートNa塩(31%)	界面活性剤 A
ホスホエチルメタクリラート	PEM	エチレンジアミン四酢酸	EDTA

【００３８】

比較中間体１：抗凝集性モノマーを有さないラテックスの製造

脱イオン水（５２１．８ｇ）、界面活性剤A（６３．８ｇ）、BA（９５７．６ｇ）、MMA（９１９．３ｇ）、およびMAA（３８．３ｇ）を容器内で混合することによりモノマーエマルションが製造された。別のフラスコに脱イオン水（９９５ｇ）を入れ、次いでN₂ パージ下で８８ にした。このフラスコにAPS（２５ｇの脱イオン水中２．９ｇ）の溶液およびポリマーシードA（５３％EA／４７％MMA、４５％固形分量、４５nm粒子サイズ、２９．５ｇ）を入れた。反応器の温度を８５ に維持しつつ、モノマーエマルションが１２．５ｇ／分の速度で１０分間にわたって、次いで２６．４ｇ／分に上げて１００分間反応器に供給された。この反応器に、モノマーエマルションフィードと同時に、７２．０ｇの脱イオン水中の２．９ｇのAPSの混合物が０．７５ｇ／分の速度で添加された。

【００３９】

添加完了後、モノマーエマルションラインは脱イオン水（２０ｇ）ですすがれ、反応器は８０ に冷却された。８０ で、脱イオン水（１０ｇ）中の硫酸鉄七水和物（１０mg）の溶液が添加され、次いで、tBHP（３０ｇ脱イオン水中１．２ｇ）およびIAA（３０ｇ脱イオン水中０．９ｇ）の別々の溶液が３０分間にわたって共供給された。次いで、この反応器は６５ に冷却され、第二のレドックス対がこのラテックスに３０分間にわたって添加された。次いで、このケトルの内容物は４０ に冷却され、KORDEK（商標）LX5000殺生物剤（ザダウケミカルカンパニーまたはその関連会社の商標；１０ｇの水中で４．０ｇ）が添加され、次いで、脱イオン水（５０ｇ）ですすがれた。このラテックスは１００および３２５メッシュスクリーンを通して、固形分、pHおよび粒子

サイズの特性を明らかにした（表１）。

【 0 0 4 0 】

比較中間体 1 について詳述されたのと実質的に同じ手順を用いて、ラテックスポリマー中間体 1 ～ 4 および比較中間体 2 が製造された。使用された個々のモノマーの重量は表 1 に詳述される。重量平均粒子サイズは光散乱を用いて決定された。

【 0 0 4 1 】

【表 4】

表1－中間体ラテックス

	比較中間体 1	比較中間体 2	中間体 1	中間体 2	中間体 3	中間体 4
DI 水 (g)	521.8	521.8	471.9	471.9	471.9	521.8
界面活性剤 A (g)	63.8	63.8	57.7	57.7	57.7	63.8
BA (g)	957.6	957.6	866.1	866.1	796.8	957.6
MMA (g)	919.3	919.3	831.5	831.5	848.8	896.3
MAA (g)	38.3					
AA (g)		38.3				
SSS (g)				34.6		
AM (g)			34.6			
PEM (g)						61.3
AAEM (g)					86.6	
粒子サイズ (nm)	234	236	252	194	244	233
ラテックス固形分	50.5%	50.3%	50.4%	50.2%	49.1%	50.3%
pH	1.7	1.6	2.3	2.5	9.5	1.1

【 0 0 4 2 】

比較例 1 ～ 2 および実施例 1 ～ 4 : エポキシ樹脂を吸収されたラテックスの製造

以下の手順は本方法を説明し、他に示されない限りは報告される例の全てについて使用された。DER - 331 液体エポキシ樹脂、脱イオン水、およびトライトン (T R I T O N (商 標)) X - 405 界面活性剤は表 2 に示される量でガラスジャー内で混合された。(実施例 4 については、エポキシ樹脂の添加の前にラテックスの pH はアンモニア溶液の添加によって調節された。) この混合物は磁気攪拌装置で ~ 15 分間攪拌され、次いで P r o 250 携帯型ホモジナイザー (プロサイエンティフィック (P r o S c i e n t i f i c) I n c .) を用いて ~ 10 秒間均質化された。次いで、中間体ラテックス (比較中間体 1 および 2、並びに中間体 1 ～ 4) はエポキシエマルジョンに攪拌しつつ 2 分間にわたって添加された。このブレンドは 30 分間攪拌され、30 分の時点でさらなる脱イオン水 (110 g) が添加された。攪拌は 30 分間続けられ、そしてサンプルは一晩置いておかれた。

【 0 0 4 3 】

コロイド安定性およびエポキシ樹脂の相分離 (目に見える分離があるかないか) に関する評価が行われた。このサンプルを 60 のオープン中で 10 日間おくことによって熟老化安定性が決定された。

【 0 0 4 4 】

【表 5】

表2. ハイブリッドバインダー製造例

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
DI 水 (g)	221.7	218.6	125	116	140	145
TRITON X-405 (g)	29.3	28.9	25.8	25	28.3	22.2
エポキシ樹脂(g)	203.6	206.5	176	175	198	145
ラテックス ID	比較中間体 1	比較中間体 2	中間体 1	中間体 2	中間体 3	中間体 4
ラテックス質量 (g)	902	923.6	780	780	900	660
pH	1.7	1.6	2.3	2.5	9.5	3.9
DER 後のサイズ	256	255	255	194	251	255
熱老化後のサイズ	NA	NA	253	195	258	256
コメント	オープン内で 固化	オープン内で 固化	合格	合格	合格	合格

(NA = 不適用)

表 2 が示すように、比較例 1 および 2 は熱老化安定性条件下では不合格であった。

【 0 0 4 5 】

実施例 5 ~ 7 : エポキシ樹脂を吸収した P E M / M A A ラテックスの製造

脱イオン水 (5 7 0 g)、界面活性剤 A (5 0 . 5 g)、B A (1 1 1 3 . 7 g)、M M A (1 0 4 2 . 5 g)、P E M (1 7 . 8 g ~ 7 1 . 3 g)、M A A (0 g ~ 5 3 . 5 g)、n D D M (2 1 . 2 g) およびデクエスト (D e q u e s t) 2 0 1 6 キレート剤 (c h e l a n t) を容器内で混合することによりモノマーエマルション混合物が製造された。フラスコに脱イオン水 (9 6 0 g) および界面活性剤 A (2 . 2 g) を入れ、次いで N₂ パージ下で 8 3 に加熱した。このフラスコに脱イオン水中の A P S (5 . 5 g) の混合物およびモノマーエマルション混合物の一部 (1 3 7 . 5 g) を入れた。反応器の温度を 8 5 に維持しつつ、1 0 分後、フラスコの内容物は 1 7 . 1 g / 分の速度で 2 0 分間にわたって反応器に供給され、同時に脱イオン水 (9 8 g) 中の A P S (2 . 3 5 g) の溶液を 0 . 6 3 g / 分の速度で添加し ; 次いで、これら供給速度はそれぞれ、3 9 . 8 3 g / 分および 1 . 4 6 g / 分に上げられて 6 0 分間供給された。

【 0 0 4 6 】

添加完了後、モノマーエマルションラインは脱イオン水 (6 0 g) ですすがれ、反応器は 8 0 に冷却された。この反応器に脱イオン水 (1 5 g) 中の水酸化アンモニウム (7 . 3 g) が添加され、次いで、脱イオン水 (1 1 g) 中の硫酸鉄七水和物 (1 5 m g) および E D T A (1 0 m g) の溶液が添加され、次いで、脱イオン水 (1 5 g) 中の t B H P (1 . 9 5 g) および脱イオン水 (1 5 g) 中の I A A (1 . 3 g) の別々の溶液が同時に添加された。この反応器は 7 5 に冷却され、第二のレドックス対がこの混合物に 3 0 分間にわたって添加された。この反応器の内容物は 5 0 に冷却され、脱イオン水 (3 0 g) 中の水酸化アンモニウム (4 2 g) の溶液が 1 0 分間にわたってこの混合物に供給され、次いで脱イオン水 (2 0 g) でのすすぎが行われた。次いで、この反応器は室温まで冷却されて、水 (1 2 . 5 g) 中の R O C I M A (商 標) (ロシマ) B T 2 S 殺生物剤 (ザダウケミカルカンパニーまたはその関連会社の商標 ; 1 0 . 5 8 g) が添加され、次いで、脱イオン水 (1 0 g) ですすがれた。得られたラテックスは 1 0 0 および 3 2 5 メ

ッシユスクリーンを通して、固形分、pHおよび粒子サイズの特性を明らかにした。次いで、このラテックスはD．E．R．（商標）331液体エポキシ樹脂と一緒にされて、上述の熱老化安定性試験にかけられた。

【0047】

表3に示されるように、全てのサンプルは、比較的多量のMAAを含むものでさえ、分離に対して安定でありかつ熱老化安定であった。

【0048】

【表6】

表3—エポキシ樹脂を吸収したPEMおよびPEM/MAAラテックス

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
DI水 (g)	570	570	570
界面活性剤A (g)	50.5	50.5	50.5
BA (g)	1113.7	1113.7	1113.7
MMA (g)	1042.5	1042.5	1042.5
MAA (g)	0	17.8	53.5
PEM (g)	71.3	53.5	17.8
最終中和量 (g)	42	42	0
粒子サイズ (nm)	160	154	151
固形分	50.5%	50.2%	50.8%
pH	9.0	9.3	4.5
DER後のサイズ (nm)	169	161	162
熱老化後のサイズ (nm)	169	167	182

【0049】

中間体5

脱イオン水（1085g）および界面活性剤A（18.5g）をフラスコに入れ、次いでN₂パージ下で87℃に加熱した。さらに、このフラスコに脱イオン水（25g）中のAPS（2.9g）の溶液、およびポリマーシードA（29.5g）を入れ、次いで、水すすぎ（10.6g）を行った。脱イオン水（521.8g）、界面活性剤A（45.3g）、BA（957.6g）、MMA（900.2g）、MAA（38.3g）、AM（19.1g）およびnDDM（9.6g）を容器内で混合することにより製造されたモノマーエマルジョン混合物が、12g/分の速度でこのフラスコに供給され、同時に、脱イオン水（72g）中のAPS（2.9g）の溶液が0.74g/分の速度で添加された。85℃の反応器温度を維持しつつ、10分後に、モノマーエマルジョン供給速度は90分間25g/分に上げられた。

【0050】

添加完了後、モノマーエマルジョンラインは脱イオン水（25g）ですすがれ、反応器は70℃に冷却された。次いで、脱イオン水（10g）中の硫酸鉄七水和物（10mg）の溶液がこの反応器に添加され、次いで、脱イオン水（30g）中のtBHP（1.2g）およびAPS（1.2g）の溶液と、脱イオン水（30g）中のNaBS（1.2g）の溶液とが30分間にわたって同時に添加された。次いで、この反応器は60℃に冷却さ

れ、脱イオン水（30 mL）中のt B H P（1.20 g）の溶液と、脱イオン水（30 g）中のNa P S（1.3 g）の溶液とが30分間にわたって同時に共供給された。次いで、反応器の内容物は室温まで冷却され、脱イオン水（15 g）中のK O R D E K（商標）L X 5 0 0 0 殺生物剤（ザダウケミカルカンパニーまたはその関連会社の商標）（4 g）の溶液がこのエマルジョンに10分間にわたって供給され、次いで5 g すすぎが行われた。このラテックスは100および325メッシュスクリーンを通して、50.8%固形分、pH = 1.9および230 nm粒子サイズを有すると特徴付けられた。

【0051】

実施例8：D. E. R.（商標）331液体エポキシ樹脂を吸収したAM/MAAラテックスの製造

機械式攪拌装置、N₂ インレットおよび凝縮器を備えた5 Lの四つ口フラスコにD. E. R.（商標）（165 g）、T R I T O N（トライトン）X - 4 0 5 界面活性剤（23.8 g）および脱イオン水（159.3 g）を入れた。この混合物が15分間攪拌され、次いで60 に加熱された。中間体5（734.2 g）をこのフラスコに添加し、温度を50 で1時間保持した。この混合物は室温まで冷却され、加熱老化の前に一晩置いておかれた。少量の液体エポキシ樹脂がこのジャーの底に相分離したことが観察された。最終サンプルは50.2%固形分およびpH = 5.6を有すると決定された。

【0052】

実施例9～11は、表4に示されること以外は実施例8に記載されるのと実質的に同じ手順を用いて製造された。表4は、AMおよびMAAの組み合わせを用いて、非常に異なるpH値で熱老化安定ラテックスが製造されうること示す。

【0053】

【表7】

表4—エポキシ樹脂を吸収したAM/MAAラテックス

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
DI 水 (g)	186.3	186.3	50.0	34.8
TRITON X-405 (g)	23.8	23.8	23.8	16.6
エポキシ樹脂(g)	165	165	165	115
ラテックス	中間体6	中間体6	中間体6	中間体6
ラテックス質量(g)	735.8	735.8	735.8	512.8
分離に対して 安定か？	安定	安定	安定	安定
pH	9.2	2.5	2.4	9.2
エポキシ樹脂後の 粒子サイズ(nm)	282	277	285	279
熱老化後の 粒子サイズ(nm)	268	265	273	268
コメント	合格	合格	合格	合格

【0054】

実施例12：D. E. R.（商標）331液体エポキシ樹脂を吸収したE H A / M A A ラテックスの製造

脱イオン水(800g)、界面活性剤A(43.6g)、EHA(477.3g)、MMA(758.2g)、スチレン(462.5)、AAEM(92.5)およびPEM(59.2g)を容器内で混合することによりモノマーエマルションが製造された。別のフラスコに脱イオン水(600g)および界面活性剤A(0.9g)を入れ、次いでN₂パージ下で87 にした。このフラスコに50gの脱イオン水中のAPS(5.8g)とモノマーエマルション混合物の一部分(60.0g)との混合物を入れた。10分後、フラスコの内容物は12.1g/分の速度で10分間にわたって反応器に供給され、同時に脱イオン水(125g)中のAPS(2.5g)の溶液を0.54g/分の速度で添加し、次いで、86 の反応器温度を維持しつつ、これら供給速度はそれぞれ24.2g/分および1.09g/分に上げられ、100分間継続された。

10

【0055】

添加完了後に、モノマーエマルションラインは脱イオン水(40g)ですすがれ、フラスコの内容物は86 で15分間保持され、そして反応器は80 に冷却された。水酸化アンモニウム(20g)がこの反応器に添加され、次いで脱イオン水(14g)中の硫酸鉄七水和物(18mg)およびEDTA(19mg)の溶液が添加され、次いで、脱イオン水(15g)中のtBHP(1.3g)の溶液が添加され、次いで脱イオン水(20g)中のIAA(0.9g)の溶液が15分間にわたって供給された。この反応器は65 に冷却され、第2のレドックス対(10gの脱イオン水中の0.8gのtBHP、10gの脱イオン水中の0.56gのIAA)がすべて一度に添加され、そしてこの容器は65 で15分間保持された。反応器の内容物は45 に冷却され、そして水酸化アンモニウムの溶液(32g)が5分間にわたってこの混合物に供給され、次いで脱イオン水(5g)ですすがれた。次いで、この反応器は室温まで冷却され、そして40gの脱イオン水が添加された。得られたラテックスは100および325メッシュスクリーンを通して、固形分(49.8%)、pH(9)および粒子サイズ(178nm)について特徴付けられた。次いで、このラテックスはD.E.R.(商標)331液体エポキシ樹脂と一緒にされ、実施例1~4において上述した様な熱老化安定性試験にかけられ、48.8%の最終固形分を達成した。

20

【0056】

実施例13: D.E.R.(商標)331液体エポキシ樹脂を吸収した、グリジジルメタクリラートを使用したコア-シェルラテックスの製造

30

脱イオン水(244g)、界面活性剤A(20g)、BMA(206.3g)、MMA(585.8g)、およびグリジジルメタクリラート(33.0g)を容器内で混合することにより第1のモノマーエマルションが製造された。脱イオン水(245.3g)、界面活性剤A(20.0g)、BA(453.8g)、MMA(344.9g)、およびPEM(15.8g)を混合することにより第2のモノマーエマルションが製造された。別のフラスコに脱イオン水(691.2g)を入れ、次いでN₂パージ下で87 にした。このフラスコに44.6gの脱イオン水中のAPS(5.2g)とポリマーシードA(87.5g)との混合物を入れた。86 の反応器温度を維持しつつ、第一のモノマーエマルションは13.6g/分の速度で10分間にわたって反応器に供給され、同時に脱イオン水(40.1g)中のAPS(2.2g)の溶液の0.53g/分の速度での添加が行われ、次いで、これら供給速度はそれぞれ27.2g/分および1.06g/分に増大せられ、45分間この供給速度を継続した。

40

【0057】

第一のモノマーエマルションの添加完了後に、タンクおよびラインは脱イオン水(17.8g)ですすがれ、フラスコの内容物は86 で15分間保持された。この保持期間の終わりに、10gの水酸化アンモニウム溶液(30%)がこの反応器に添加された。次いで、第2のモノマーエマルションをこの反応器に24.2g/分の速度で供給し、これと同時に0.9g/分の速度で脱イオン水(40.1g)中のAPS(2.1g)の溶液を添加した。第2のモノマーエマルションの添加の完了時に、ラインは35.7gの脱イオン水ですすがれ、温度が86 で15分間保持された。この反応器は80 に冷却され、

50

脱イオン水（13 g）中の硫酸鉄七水和物（17 mg）およびEDTA（17 mg）の溶液が添加され、次いで、脱イオン水（15 g）中のtBHP（1.2 g）の溶液が添加され、次いで脱イオン水（20 g）中のIAA（0.8 g）の溶液が15分間にわたって供給された。この反応器は65 に冷却され、第2のレドックス対（13 gの脱イオン水中の0.7 gのtBHP、13 gの脱イオン水中の0.5 gのIAA）がすべて一度に添加され、そしてこの容器は65 で10分間保持された。反応器の内容物は45 に冷却され、Kathon（ケーソン）LX（商標）（21 gの脱イオン水中の7.0 g）の溶液が5分間にわたってこの混合物に供給され、次いで脱イオン水（5 g）でのすすぎが行われた。次いで、この反応器は室温まで冷却され、そして脱イオン水（36 g）が添加された。得られたラテックスは100および325メッシュスクリーンを通して、固形分（51%）、pH（6.4）および粒子サイズ（184 nm）について特徴付けられた。

10

【0058】

このラテックス（1100 g）は反応器に入れられ、60 に加熱され、次いでDisponil（ディスボニル）AFX-4070乳化剤（36 g）および脱イオン水（96 g）で均質化されたD.E.R.（商標）331液体エポキシ樹脂（251 g）と一緒にされて、次いで脱イオン水（193 g）のすすぎを行った。反応器の内容物は50 で1時間保持され、次いで室温まで冷却された。この複合体粒子は49.9%の固形分、および196 nmの粒子サイズを有していた。このサンプルは60 のオープン内に10日間置かれた。粒子サイズが再測定され（198 nm）、安定性を確認した。

【0059】

20

実施例14：金属コーティングにおけるエポキシ樹脂を吸収したラテックスの適用

金属への直接コーティング（direct-to-metal coating）のための実施例12の吸収ラテックスを使用するこの2成分（2k）配合物が表5に示される。ベンチトップオーバーヘッドミキサーを使用してパートAが配合された。このpHは14%アンモニア水溶液で7~8.5に調節された。この粘度はストーマー粘度計を用いて測定された。パートBはコーレス溶解機（Cowless dissolver）を用いてグラインドすることにより配合された。Byk（ビック）-019脱泡剤および35%Anquamine（アंकアミン）401硬化剤が攪拌を伴ってグラインドポット（grind pot）内に入れられた。次いで、Ti-Pure（タイ・ピュア）R-706顔料が添加され、コーレス溶解機を約2500 RPMまで増大させた。25分後、ヘグマン（Hegman）7+評価が観察され、そのときに追加の硬化剤が、TERGITOL（テルジトル）TMN-3界面活性剤（ザダウケミカルカンパニーまたはその関連会社の商標）および水と共に添加された。このブレンドはさらに15分間攪拌された。次いで、パートBがパートAに添加され、そしてこのブレンドが15分間攪拌され、その時点で最終塗料配合物についてのpHおよびストーマー粘度が測定された。

30

【0060】

【表 8】

表5ーエポキシ樹脂を吸収したラテックスの塗料配合物

	実施例14
パートA	
実施例12の吸収ラテックス (g)	109.12
水 (g)	16.32
Tego Airex 902W 脱泡剤 (g) (テゴエアエックス)	0.88
ACRYSOL™ RM-8W レオロジー調節剤 (g) (アクリゾル)	0.80
合計 A (g)	127.12
pH	8.40
スターマー粘度 (KU 単位)	64.00
パートB	
Byk-019 脱泡剤 (g)	0.40
Anquamine 401 硬化剤 (35%) (g)	25.00
Ti-Pure R-706 (g)	47.90
Anquamine 401 硬化剤 (35%) (g)	5.72
Tergitol TMN-3 界面活性剤(g)	2.12
水 (g)	3.36
最終グラインド	84.48
合計 B	84.78
BをAに添加した後	
スターマー粘度 (KU 単位)	57.00
pH	9.48

【 0 0 6 1 】

実施例 1 4 の光沢、硬度および耐衝撃性特性が表 6 に示される。光沢は試験方法 A S T M D - 5 2 3 - 8 9 (1 9 9 9 年再承認) に従って決定された。上記配合物は、A S T M D - 8 2 3 - 9 5、手順 E に従って 1 0 m i l の湿潤膜厚さで、処理されたアルミニウムパネルに適用されて、約 2 m i l の乾燥膜厚さをもたらした。周囲温度および 5 0 % 相対湿度でのこの塗膜の 1 週間の乾燥 / 硬化後に、2 0、6 0 および 8 5 度での光沢が測定された。同じパネル上で、試験方法 A S T M D 4 3 6 6 - 9 5 を用いて、振幅制限 6 ° ~ 3 ° および振動周期 1 . 4 秒でペンデュラム (P e n d u l u m) (K o e n i n g ; コーニグ) 硬度が試験された。光沢測定のためのと同じであるが、周囲温度および 5 0 % 相対湿度での 2 週間の硬化 / 乾燥後のパネルを用いて、試験方法 A S T M D 3 3 6 3

- 05 を用いて鉛筆強度が決定された。

【0062】

【表9】

表6－実施例14の光沢、硬度および耐衝撃性

	実施例14
光沢(1週間乾燥)	
20° 光沢	60
60° 光沢	86
85° 光沢	97
Koenig 硬度 (1週間乾燥)	75.2
鉛筆硬度 (2週間乾燥)	HB

10

【0063】

化学物質耐性（スポットテスト）は、周囲温度および50%相対湿度でのこの塗膜の1週間の乾燥／硬化後の光沢測定におけるように、処理されたアルミニウムパネル上になされたドロウダウン上で測定された。この試験は以下のように行われた：円形の繊維ディスクが10種類の異なる化学物質に浸漬され、塗膜上に配置され、蓋で覆われた。～1時間後、蓋およびディスクが取り除かれ、そしてそのパネルはワイプで軽く拭かれた。この塗膜は以下の基準を用いて膜のダメージについて評価された：5＝ダメージなし、4＝わずかな膨潤、膨れ、または、しわ、曇り、黄変、3＝中程度の膨潤、膨れ、または、しわ、2＝重度の膨潤、膨れ、または、しわ、1＝溶解、剥離。個々の化学物質および平均の双方についての評価が表7に示される。

20

【0064】

【表 10】

表7ー化学物質耐性およびMEK二重摩擦

	実施例 14
10% HCl	1
10% H ₂ SO ₄	1
10% NaOH	4
28% アンモニア	3
MEK	4
ガソリン	3
ブレーキ液	5
水	5
60% エタノール	4
IPA	4
平均:	4.0

10

20

【0065】

試験方法ASTMB-117-97に従って塩噴霧環境(5%塩化ナトリウム霧)にパネルを曝すことにより耐腐蝕性が試験された。パネルは、塗料を10cm×30cm(4"×12")のサンドブラストホットロールおよびコールドロールスチールパネル上にドロダウンスし、そして24(75°F)/50%相対湿度で2週間乾燥させて、5×10⁻³cm(2mil)の最終乾燥膜厚を生じさせることにより製造された。曝露される金属は、曝露前にテープ(3Mプラスチックテープ#471)で覆われた。曝露直前にパネルの下半分にスクライブマーク(scribe mark)が刻み込まれた。パネルは周期的に取り出されて、錆および膨れを評価した。膨れ評価は試験方法ASTMD714-87(1994年再承認)に従って行われ、数と1以上の文字が割り当てられた。この数は膨れのサイズを示し、1が最も大きなサイズである。この文字は密度の定性的表示であり、「D」は密であることを表し、「VD」が非常に密であることを表し、および「M」は中程度であることを表す。錆評価はパネル上の錆のパーセンテージとして示される。膨れサイズ、錆パーセンテージおよび錆びたスクライブの幅は表8に示される。

30

【0066】

【表 1 1】

表8－実施例14についての耐腐食性、塩噴霧試験

	実施例 14
基体 =CRS	
24 h	
膨れ	なし
錆び	なし
スクライブ	微細
167 h	
膨れ	#8 M, #9 D
錆び	10%
スクライブ	1 - 2 mm
336 h	
膨れ	#8 VD, #9 D
錆び	15%
スクライブ	1 - 2 mm
基体 =HRS	
24 h	
膨れ	なし
錆び	5%
スクライブ	微細
167 h	
膨れ	#9 D
錆び	15%
スクライブ	1 - 2 mm
336 h	
膨れ	#8 D, #9 VD
錆び	20%
スクライブ	2 - 3 mm

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 133/24	(2006.01)	C 0 9 D 133/24	
C 0 9 D 133/14	(2006.01)	C 0 9 D 133/14	
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02	
C 0 9 K 3/10	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	E
		C 0 9 K 3/10	L

- (72)発明者 キャロライン・スローン
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１９００２，アンブラー，ハイランド・アベニュー・５３５
- (72)発明者 チェンウェン・フー
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１９４５４，ノース・ウェールズ，ロアー・ステート・ロード・７００，アパートメント・１３ピー６
- (72)発明者 アンドリュー・シュワルツ
アメリカ合衆国，ペンシルバニア州・１９５２２，フリートウッド，ティモシー・レオ・コート・５３

審査官 小森 勇

- (56)参考文献 特開平８－２７４５１（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
- | | |
|---------|-------------|
| C 0 8 L | 6 3 / 0 0 |
| C 0 8 G | 5 9 / 0 2 |
| C 0 8 L | 1 0 1 / 0 2 |
| C 0 9 D | 5 / 0 2 |
| C 0 9 D | 1 3 3 / 0 4 |
| C 0 9 D | 1 3 3 / 1 4 |
| C 0 9 D | 1 3 3 / 2 4 |
| C 0 9 D | 1 6 3 / 0 0 |
| C 0 9 K | 3 / 1 0 |