

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-506432

(P2016-506432A)

(43) 公表日 平成28年3月3日 (2016. 3. 3)

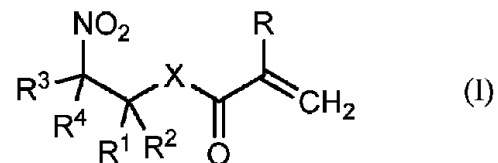
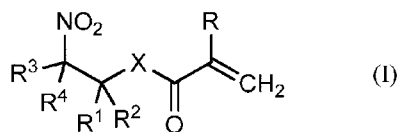
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 33/14 (2006.01)	C08L 33/14	4J002
C08F 220/34 (2006.01)	C08F 220/34	4J038
C09D 133/14 (2006.01)	C09D 133/14	4J100
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-547950 (P2015-547950)	(71) 出願人	591252611
(86) (22) 出願日	平成25年11月13日 (2013. 11. 13)		アンガス ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月28日 (2015. 7. 28)		アメリカ合衆国、イリノイ州 60089
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/069802		、バッファロー グロウプ、イースト レ
(87) 国際公開番号	W02014/092914		イク クック ロード 1500
(87) 国際公開日	平成26年6月19日 (2014. 6. 19)	(74) 代理人	100102978
(31) 優先権主張番号	61/736, 746		弁理士 清水 初志
(32) 優先日	平成24年12月13日 (2012. 12. 13)	(74) 代理人	100102118
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 春名 雅夫
		(74) 代理人	100160923
			弁理士 山口 裕孝
		(74) 代理人	100119507
			弁理士 刑部 俊
		(74) 代理人	100142929
			弁理士 井上 隆一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 バインダー組成物のためのニトロ官能性アクリレートコポリマー

(57) 【要約】

バインダー組成物、ならびに、水系塗料およびコーティング剤ならびに他の用途における該組成物の使用を提供する。バインダー組成物は、(a) 式 I (式中、R、R₁、R₂、R₃、R₄、および X は上記で定義したとおりである) のモノマー単位と共に、アクリル酸もしくはメタクリル酸の 1 種類もしくは複数種類のエステルもしくはアミドまたはそれらの混合物から形成されるコポリマーと、(b) 水とを含み、水性エマルジョンである。

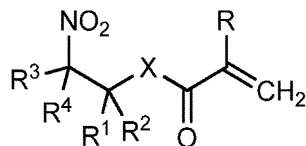


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 式 I

【化 1】



(I)

10

において、

R が H または CH_3 であり、

R^1 および R^2 が、独立して、H であるか、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成し；

R^3 および R^4 が、独立して、H、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、または式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基であり、ここで R^5 は H もしくは $\text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$ であり、または R^3 および R^4 は、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成し；

X が、O または NR^6 であり、ここで R^6 は、H であるか、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^6 は、 $\text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$ である、上記式 I

20

のモノマー単位と共に、アクリル酸もしくはメタクリル酸の 1 種類もしくは複数種類のエステルもしくはアミドまたはそれらの混合物から形成される、コポリマーと；

(b) 水と

を含み、水性エマルジョンである、バインダー組成物。

【請求項 2】

R^1 が H であり、かつ R^2 が、H であるか、または NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルである、請求項 1 に記載のバインダー組成物。

【請求項 3】

30

R^1 および R^2 が、独立して、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 が、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成する、請求項 1 に記載のバインダー組成物。

【請求項 4】

R^3 が H であり、かつ R^4 が、H、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、または式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物。

【請求項 5】

R^3 および R^4 が、独立して、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 が、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物。

40

【請求項 6】

R^3 および R^4 が、独立して式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物。

【請求項 7】

式 I のモノマー単位が、2 - メチル - 2 - ニトロプロピルアクリレート；2 - メチル - 2 - ニトロプロピルメタクリレート；2 - ニトロブチルアクリレート；2 - ニトロブチルメタクリレート；2 - メチル - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジイルジアクリレート；2 - メチル - 2 - ニトロプロパン - 1, 3 - ジイルビス(2 - メチルアクリレート)；3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 2 - ニトロプロピルアクリレート；3 - ヒドロキシ - 2 - メチ

50

ル - 2 - ニトロプロピルメタクリレート ; 2 - エチル - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジ
 イルジアクリレート ; 2 - エチル - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルビス (2 - メチ
 ルアクリレート) ; 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロブチルアクリレート ; 2 - (
 ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロブチルメタクリレート ; 3 - ヒドロキシ - 2 - (ヒドロ
 キシメチル) - 2 - ニトロプロピルアクリレート ; 3 - ヒドロキシ - 2 - (ヒドロキシメ
 チル) - 2 - ニトロプロピルメタクリレート ; 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロプロ
 パン - 1 , 3 - ジイルジアクリレート ; 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロプロパ
 ン - 1 , 3 - ジイルビス (2 - メチルアクリレート) ; 3 - ニトロオクタン - 4 - イルア
 クリレート ; 3 - ニトロオクタン - 4 - イルメタクリレート ; 2 - ((アクリロイルオキ
 シ) メチル) - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルジアクリレート ; 2 - ((メタクリ
 ロイルオキシ) メチル) - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルビス (2 - メチルアクリ
 レート) ; 2 - メチル - 2 - ニトロブチルアクリレート ; 2 - メチル - 2 - ニトロブチル
 メタクリレート ; (1 - ニトロシクロヘキシル) メチルアクリレート ; (1 - ニトロシク
 ロヘキシル) メチルメタクリレート ; 1 - (ニトロメチル) シクロヘキシルアクリレート
 ; 1 - (ニトロメチル) シクロヘキシルメタクリレート ; N - (2 - メチル - 2 - ニトロ
 プロピル) アクリルアミド ; N - (2 - メチル - 2 - ニトロプロピル) メタクリルアミド
 ; N , N - ビス (2 - メチル - 2 - ニトロプロピル) アクリルアミド ; N , N - ビス (2
 - メチル - 2 - ニトロプロピル) メタクリルアミド ; 2 , 5 , 6 - トリメチル - 2 , 6 -
 ジニトロヘプタン - 3 - イルアクリレート ; 2 , 5 , 6 - トリメチル - 2 , 6 - ジニトロ
 ヘプタン - 3 - イルメタクリレート ; N - イソプロピル - N - (2 - ニトロブチル) アク
 リルアミド ; または N - イソプロピル - N - (2 - ニトロブチル) メタクリルアミドを含
 む、請求項 1 に記載のバインダー組成物。

10

20

【請求項 8】

水系塗料もしくはコーティング剤、接着剤、封止剤、下塗剤、コーキング剤、または充
 填剤における使用のための、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のバインダー組成物。

【請求項 9】

(a) グラインド相と、

(b) 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物であるバインダーを含むレットダウ
 ン相と

を含む、水系塗料またはコーティング組成物。

30

【請求項 10】

2 - メチル - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルビス (2 - メチルアクリレート) ;
 3 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 2 - ニトロプロピルアクリレート ; 3 - ヒドロキシ - 2 -
 メチル - 2 - ニトロプロピルメタクリレート ; 2 - エチル - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3
 - ジイルビス (2 - メチルアクリレート) ; 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロブチ
 ルアクリレート ; 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロブチルメタクリレート ; 3 - ヒ
 ドロキシ - 2 - (ヒドロキシメチル) - 2 - ニトロプロピルメタクリレート ; 2 - (ヒド
 ロキシメチル) - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルジアクリレート ; 2 - (ヒドロキ
 シメチル) - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルビス (2 - メチルアクリレート) ; 3
 - ニトロオクタン - 4 - イルアクリレート ; 3 - ニトロオクタン - 4 - イルメタクリレ
 ート ; 2 - ((メタクリロイルオキシ) メチル) - 2 - ニトロプロパン - 1 , 3 - ジイルビ
 ス (2 - メチルアクリレート) ; 2 - メチル - 2 - ニトロブチルアクリレート ; 2 - メチ
 ル - 2 - ニトロブチルメタクリレート ; (1 - ニトロシクロヘキシル) メチルアクリレ
 ート ; (1 - ニトロシクロヘキシル) メチルメタクリレート ; 1 - (ニトロメチル) シクロ
 ヘキシルアクリレート ; 1 - (ニトロメチル) シクロヘキシルメタクリレート ; N - (2
 - メチル - 2 - ニトロプロピル) メタクリルアミド ; N , N - ビス (2 - メチル - 2 - ニ
 トロプロピル) アクリルアミド ; N , N - ビス (2 - メチル - 2 - ニトロプロピル) メタ
 クリルアミド ; 2 , 5 , 6 - トリメチル - 2 , 6 - ジニトロヘプタン - 3 - イルアクリレ
 ート ; 2 , 5 , 6 - トリメチル - 2 , 6 - ジニトロヘプタン - 3 - イルメタクリレート ;
 N - イソプロピル - N - (2 - ニトロブチル) アクリルアミド ; または N - イソプロピル

40

50

- N - (2 - ニトロブチル) メタクリルアミドである化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

関連出願の相互参照

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる 2 0 1 2 年 1 2 月 1 3 日出願の米国仮出願第 6 1 / 7 3 6 , 7 4 6 号の優先権を主張するものである。

【 0 0 0 2 】

本発明は、概して、バインダー組成物、ならびに、水系塗料およびコーティング剤ならびに他の用途における該組成物の使用に関する。さらに詳しくは、本発明は、前記使用のためのニトロ官能性アクリレートポリマーに関する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

今日の社会には、塗料およびコーティング調合物が至る所に存在する。それらは、装飾および防水などのために様々な表面、例えば、金属、木材、プラスチック、レンガ、壁板上などに、化学的および / または物理的な害からの表面保護などの多くの機能のために使用されている。

【 0 0 0 4 】

塗料およびコーティング剤は、典型的には、様々な他の添加剤と共に、バインダー材料、担体または溶媒で構成されている。他の添加剤には、例えば、中和剤、抗菌剤、顔料、紫外線吸収剤などが含まれ得る。バインダーは、他の添加剤が分散および懸濁しているネットワークを提供する。バインダーは、完成したコーティングの下地膜形成成分としても機能し、コーティング膜の整合性および接着性を提供し、全体的に外部環境から基材を保護する。一般的に、バインダーには、水系調合物に使用されるラテックスバインダー、および非水性調合物に使用されるアルキド系バインダーの 2 つのクラスがあり、それらはそれぞれ、最終的にラテックスの塗料およびコーティング剤ならびにアルキドの塗料およびコーティング剤になる。

20

【 0 0 0 5 】

水系塗料およびコーティング剤は、主な担体として有機溶媒の代わりに水を使用する。その結果、それらは揮発性有機含有量 (V O C) の低い材料であり、したがって、低い V O C が望まれるかまたは必要とされるいくつかの用途ならびに分野において好まれている。しかし、水系塗料およびコーティング剤は、それらのアルキド系対応物と同等の特性をもたらすことができない。例えば、それらは、化学的もしくは物理的な害からの同等の保護をもたらさないか、または基材への接着性が劣る場合がある。その結果として、水系塗料およびコーティング剤の特性を改善するための方法を発見する必要性が引き続き存在する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明が取り組む課題は、例えば、硬度および / または耐薬品性の改善を含む、以前のシステムを上回る特性の改善をもたらす、例えば、水系塗料およびコーティング剤に使用するためのバインダー組成物の提供である。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、アクリレートポリマーのニトロ基による官能化が、様々なポリマー特性を改善することをここで見出した。都合のよいことに、ニトロ官能性ポリアクリレートが、水系塗料もしくはコーティング剤または他の調合物においてバインダーとして使用されると、調合物は、良好な硬度、耐薬品性、またはその両方を示し得る。調合物は光沢も改善され得る。

【発明の効果】

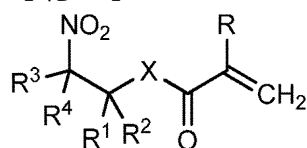
50

【 0 0 0 8 】

一態様において、以下のものを含み、水性エマルジョンであるバインダー組成物を提供する：

(a) 式 I

【 化 1 】



(I)

10

(式中、

R が H または CH_3 であり、

R^1 および R^2 が、独立して、H であるか、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成し；

R^3 および R^4 が、独立して、H、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、または式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基であり、ここで R^5 は H もしくは $\text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$ であり、または R^3 および R^4 は、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成し；

20

X が、O または NR^6 であり、ここで R^6 は、H であるか、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^6 は、 $\text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$ である)

のモノマー単位と共に、アクリル酸もしくはメタクリル酸の 1 種類もしくは複数種類のエステルもしくはアミドまたはそれらの混合物から形成される、コポリマー；ならびに

(b) 水。

【 0 0 0 9 】

別の態様において、担体と、本明細書に記載の組成物であるバインダーとを含む水系塗料またはコーティング剤を提供する。

【 発明を実施するための形態 】

30

【 0 0 1 0 】

特に示さない限り、例えば、「2 ~ 10」のような数値範囲は、その範囲を定義する数（例えば、2 および 10）を含む。

【 0 0 1 1 】

特に示さない限り、比率、パーセンテージおよび部などは重量に基づく。

【 0 0 1 2 】

本明細書で使用する「アルキル」は、示された数の炭素原子を有する直鎖および分枝鎖の脂肪族基を包含する。好ましいアルキル基には、限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、およびヘキシルが含まれる。

40

【 0 0 1 3 】

用語「シクロアルキル」は、示された数の環炭素原子を有する飽和および部分不飽和の環状炭化水素基を指す。好ましくは、シクロアルキルは、3 ~ 8 個の炭素、より好ましくは 3 ~ 7 個の炭素を含む。好ましいシクロアルキル基には、限定されないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘブチル、およびシクロオクチルが含まれる。シクロアルキル基は、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルで置換されていてもよい。

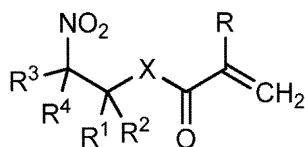
【 0 0 1 4 】

上記のように、一態様において、本発明はバインダー組成物を提供する。この組成物は、水性エマルジョンの形態であり、水と、下記式 I のモノマー単位と共にアクリル酸もし

50

くはメタクリル酸の１種類もしくは複数種類のエステルもしくはアミドまたはそれらの混合物から形成されるコポリマーとを含む：

【化２】



(I)

式中、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および X は、上記で定義したとおりである。

10

【００１５】

いくつかの実施形態において、式 I のモノマー単位中の R^1 は H であり、 R^2 は、H であるか、または NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルである。この実施形態における好ましいアルキルは、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖または分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを含む。いくつかの実施形態において、 R^1 と R^2 の両方は H である。

【００１６】

いくつかの実施形態において、 R^1 および R^2 は、独立して、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 はそれらが結合している炭素原子と共に、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成する。この実施形態における好ましいアルキルは、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖または分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルを含む。好ましいシクロアルキルには、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルが含まれ、より好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチルが含まれる。シクロヘキシルが好ましい。

20

【００１７】

いくつかの実施形態において、 R^3 は H であり、 R^4 は、H、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、または式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基である。この実施形態における好ましいアルキルには、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、あるいはメチルまたはエチルが含まれる。好ましくは、この実施形態において、 R^1 および R^2 は両方とも H である。

30

【００１８】

いくつかの実施形態において、 R^3 および R^4 は、独立して、直鎖もしくは分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 は、それらが結合している炭素原子と共に $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルを形成する。この実施形態における好ましいアルキルには、直鎖または分枝鎖の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、またはより具体的には、メチル、エチル、またはプロピルが含まれる。好ましいシクロアルキルには、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキルが含まれ、より好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、またはシクロオクチルが含まれる。シクロヘキシルが好ましい。

【００１９】

いくつかの実施形態において、 R^3 および R^4 は、独立して、式 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^5$ の基である。この実施形態において、１つまたは両方の R^5 の基は、H であることが好ましい場合がある。両方の R^5 の基は、 $\text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{R}) = \text{CH}_2$ (式中、 R は H または CH_3 である) であることが好ましい場合もある。

40

【００２０】

いくつかの実施形態において、式 I のモノマー単位中の R は H である。いくつかの実施形態において、 R は CH_3 である。

【００２１】

いくつかの実施形態において、 X は O である。

【００２２】

いくつかの実施形態において、 X は NR^6 である。

50

【 0 0 2 3 】

いくつかの実施形態において、 R^6 は H である。

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、 R^6 は、 NO_2 で置換されていてもよい直鎖または分枝鎖の $C_1 \sim C_8$ アルキル、あるいは $C_1 \sim C_6$ アルキル、あるいは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。この実施形態の好ましいアルキルにはイソプロピルが含まれる。

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態において、 R^6 は、 $C(=O) - C(R) = CH_2$ (式中、 R は H または CH_3 である) である。

【 0 0 2 6 】

いくつかの実施形態において、式 I のモノマー単位は、表 1 に示すとおりである。

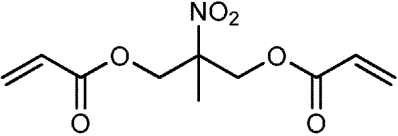
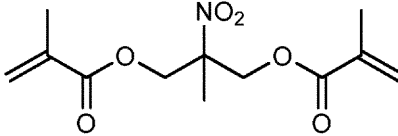
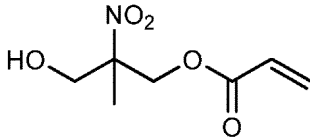
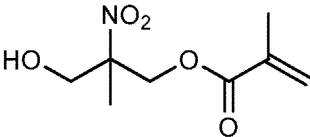
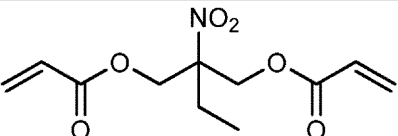
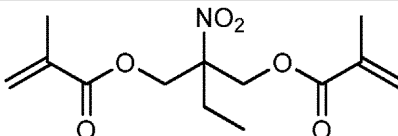
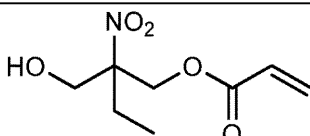
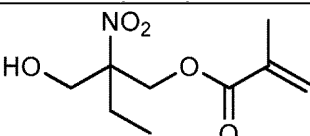
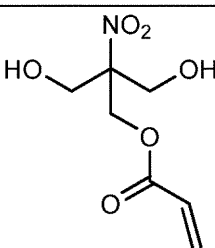
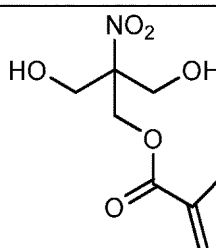
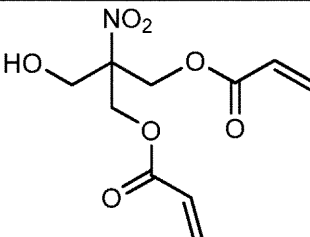
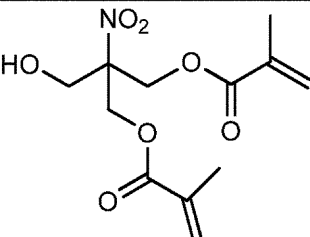
【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

10

20

<p>2-ニトロ-2-メチルプロピルアクリレート</p>	<p>2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート</p>
<p>2-ニトロブチルアクリレート</p>	<p>2-ニトロブチルメタクリレート</p>

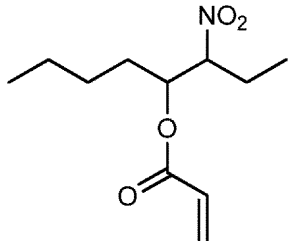
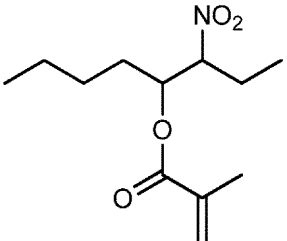
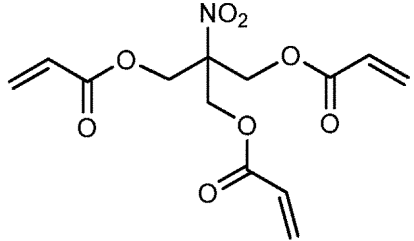
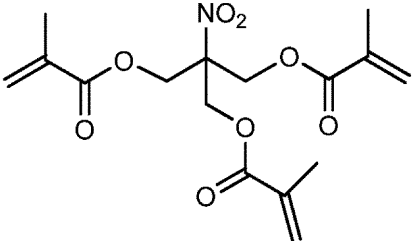
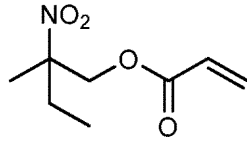
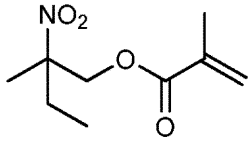
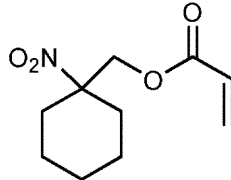
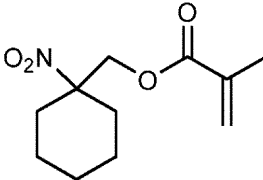
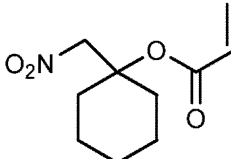
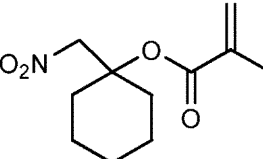
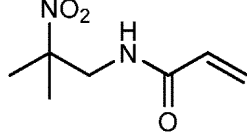
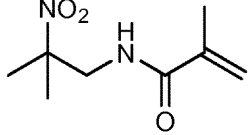
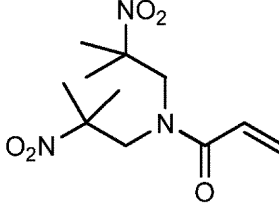
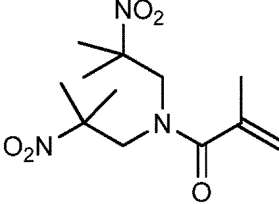
 <p>2-メチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイル ジアクリレート</p>	 <p>2-メチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイル ビス(2-メチルアクリレート)</p>
 <p>3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ニトロ プロピルアクリレート</p>	 <p>3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ニトロ プロピルメタクリレート</p>
 <p>2-エチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイル ジアクリレート</p>	 <p>2-エチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイル ビス(2-メチルアクリレート)</p>
 <p>2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロ プロピルアクリレート</p>	 <p>2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロ プロピルメタクリレート</p>
 <p>3-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)- 2-ニトロプロピルアクリレート</p>	 <p>3-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)- 2-ニトロプロピルメタクリレート</p>
 <p>2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロパン- 1,3-ジイルジアクリレート</p>	 <p>2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロパン- 1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)</p>

10

20

30

40

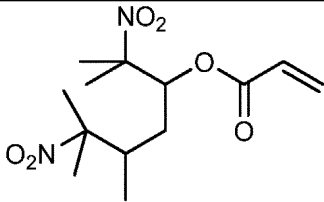
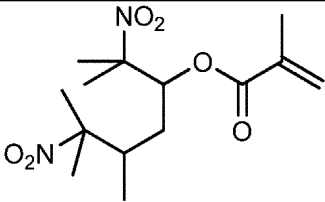
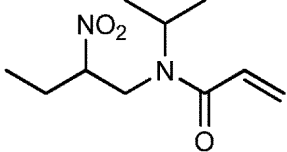
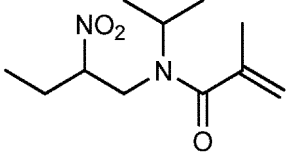
 <p>3-ニトロオクタン-4-イルアクリレート</p>	 <p>3-ニトロオクタン-4-イルメタクリレート</p>
 <p>2-((アクリロイルオキシ)メチル)-2-ニトロ プロパン-1,3-ジイルジアクリレート</p>	 <p>2-((メタクリロイルオキシ)メチル)-2-ニトロ プロパン-1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)</p>
 <p>2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート</p>	 <p>2-メチル-2-ニトロプロピルメタクリレート</p>
 <p>(1-ニトロシクロヘキシル)メチルアクリレート</p>	 <p>(1-ニトロシクロヘキシル)メチルメタクリレート</p>
 <p>1-(ニトロメチル)シクロヘキシルアクリレート</p>	 <p>1-(ニトロメチル)シクロヘキシルメタクリレート</p>
 <p>N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)アクリルアミド</p>	 <p>N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)メタクリルアミド</p>
 <p>N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル) アクリルアミド</p>	 <p>N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル) メタクリルアミド</p>

10

20

30

40

 <p>2,5,6-トリメチル-2,6-ジニトロ ヘプタン-3-イルアクリレート</p>	 <p>2,5,6-トリメチル-2,6-ジニトロ ヘプタン-3-イルメタクリレート</p>
 <p>N-イソプロピル-N-(2-ニトロ ブチル)アクリルアミド</p>	 <p>N-イソプロピル-N-(2-ニトロ ブチル)メタクリルアミド</p>

10

【 0 0 2 8 】

以下の化合物は新規であると考えられる：2-メチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)；3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート；3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ニトロプロピルメタクリレート；2-エチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)；2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロブチルアクリレート；2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロブチルメタクリレート；3-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロピルメタクリレート；2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルジアクリレート；2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)；3-ニトロオクタン-4-イルアクリレート；3-ニトロオクタン-4-イルメタクリレート；2-(メタクリロイルオキシ)メチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルビス(2-メチルアクリレート)；2-メチル-2-ニトロブチルアクリレート；2-メチル-2-ニトロブチルメタクリレート；(1-ニトロシクロヘキシル)メチルアクリレート；(1-ニトロシクロヘキシル)メチルメタクリレート；1-(ニトロメチル)シクロヘキシルアクリレート；1-(ニトロメチル)シクロヘキシルメタクリレート；N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)メタクリルアミド；N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)アクリルアミド；N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)メタクリルアミド；2,5,6-トリメチル-2,6-ジニトロヘプタン-3-イルアクリレート；2,5,6-トリメチル-2,6-ジニトロヘプタン-3-イルメタクリレート；N-イソプロピル-N-(2-ニトロブチル)アクリルアミド；およびN-イソプロピル-N-(2-ニトロブチル)メタクリルアミド。

20

30

【 0 0 2 9 】

式Iのモノマー単位は、標準的なヘンリー反応またはマンニッヒ反応を介してそれぞれ適切なニトロアルコールまたはニトロアミンを形成し、その後、生じた-OH基または-NH基をアクリレート部分またはメタクリレート部分でキャップすることにより容易に調製できる。

40

【 0 0 3 0 】

ヘンリー反応は、典型的には、不活性溶媒(典型的には、水または低級アルコール)中でニトロアルカンと塩基触媒(典型的には、三級アルキルアミン)を混合し、生じた混合物に25~100の温度でアルデヒドを添加することによって行われる。マンニッヒ反応は、典型的には、不活性溶媒(典型的には、水または低級アルコール)中でニトロアルカンとアルデヒドを共に混合し、生じた混合物に25~100の温度でアミンをゆっくり添加することによって行われる。生じた生成物は、蒸留または結晶化などの標準的な方法を用いて単離できる。

【 0 0 3 1 】

50

- O H 部分または - N H 部分のいずれかをアクリレート（メタクリレート）単位でキャップするために用いることができる様々な方法がある。一般的な方法には、塩化アクリロイルまたはアクリル酸無水物とアルコールとの反応が含まれる。

【 0 0 3 2 】

本発明によると、上記に記載の式 I のモノマー単位は、1 種類または複数種類の他のモノマーと共重合して、コポリマーを形成する。共重合に適するモノマーは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルまたはアミド、またはそれらの混合物である。したがって、モノマーは、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸のメチルエステル、ブチルエステル、エチルエステル、および 2 - エチルヘキシルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、もしくはそれらの他の誘導体（例えば、ホスホエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート）、またはそれらの 2 以上の混合物を含むアクリル酸、メタクリル酸、それらのエステル（アクリレートおよびメタクリレート）であり得る。スチレンが挙げられるが、それらに限定されない追加のモノマーもコポリマー中に含まれ得る。

10

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、コポリマー中の式 I のモノマー単位の量は、少なくとも 0 . 5 重量 % であり、残りは、アクリル化合物、メタクリル化合物および誘導体ならびに存在するならばスチレンを含むポリマー中の他のモノマーである。いくつかの実施形態において、コポリマー中の式 I のモノマー単位の量は、80 % 以下、あるいは 50 % 以下である。

20

【 0 0 3 4 】

コポリマーの水性エマルジョンは、典型的には、乳化重合によって調製してもよい。乳化重合は、ポリマー分野で周知の方法によって行うことができ、多段階の重合プロセスを含む。任意で、開始剤、連鎖移動剤、および界面活性剤などの様々な合成補助剤が重合に利用される。一般的に、反応容器に、水と、任意で界面活性剤および他の重合補助剤、ならびに任意でポリマーシードを入れ、その後、ポリマーマトリックス用のモノマーの一部をケトルに添加し、最後に、ポリマーマトリックス用のモノマーの残りをケトルに添加する。ショット法（shot process）として、もしくは複数ショットを用いて、または徐々にモノマーに連続供給することによって、重合を行ってもよい。モノマーを薄めないで添加するか、または適切な界面活性剤と共に水に乳化してもよい。

30

【 0 0 3 5 】

上記のコポリマーは、水系塗料もしくはコーティング剤のための、または接着剤、封止剤、下塗剤、コーキング剤、もしくは充填剤調合物などの他の用途のためのバインダーとして有用である。

【 0 0 3 6 】

塗料またはコーティング剤は、金属、木材、プラスチック、レンガ、壁板などを含む様々な表面の保護用および / または装飾用のバリアを提供するために用いられ得る。例えば、塗料またはコーティング剤は、橋、床、運搬車両、金属および非金属の部品、住宅および他の建物の外装ならびに内装のために用いられ得る。本発明の塗料またはコーティング調合物中のバインダーの量は、通常用いられる量であり得、特定の塗料調合物の保護要件、光沢 / つやの範囲、および固形分濃度により広く変化し得る。非限定的な例としては、バインダー固形分の量は、全調合物重量の約 2 % ~ 約 90 %、あるいは約 5 % ~ 約 80 %、あるいは約 10 % ~ 約 65 %、あるいは約 20 % ~ 約 55 % であり得る。

40

【 0 0 3 7 】

本発明による典型的な塗料またはコーティング剤は、バインダー組成物に加えて、担体を含み得る。有色素塗料またはコーティング剤が望まれる場合には、顔料も含まれ得る。本調合物は、追加のバインダー、中和剤、レベリング剤、界面活性剤および湿潤剤、増粘剤、レオロジー調整剤、プロピレングリコールもしくはエチレングリコールを含むグリコールなどの共溶媒、腐食防止剤、消泡剤、共分散剤、殺生物剤、合体剤、ならびに / または着色剤を含むが、これらに限定されない塗料ならびにコーティング剤に一般的に用いら

50

れる他の添加剤を含み得る。

【0038】

塗料またはコーティング調合物中の担体は、他の配合成分を溶解、分散、および/または懸濁するために存在する。本発明の水系調合物において、担体は、通常水であるが、水・アルコール混合液などの他の水性溶液も使用できる。全ての他の成分が調合物のある割合を占め、水性担体が通常その調合物の残部を構成する。

【0039】

残留酸性部分を中和するか、または場合により約8～10の所望の値までpHを上昇させるために、水系塗料またはコーティング剤中に中和剤が含まれ得る。適切な中和剤は、当業界内で公知であり、限定されないが、アンモニア、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、ジメチルエタノールアミン(DMEA)、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ブチルジエタノールアミン、またはジエチルアミノエタノールが含まれる。

【0040】

顔料は、最終コーティング材料に隠蔽力および所望の色を提供するために含まれてよく、塗料またはコーティング剤にバルクを提供するために使用されてもよい。複数の顔料が最終用途の塗料またはコーティング剤に存在してもよいが、場合によって、酸化チタンなどの白色顔料のみが、おそらく炭酸カルシウムおよび/またはカオリン粘土などの体質顔料と組み合わせて、調合物の形成の初期段階に添加される。様々な色の任意の他の所望の顔料(さらなる白色顔料を含む)を、任意で、配合の後の段階または調合物が完成した後に添加することができる。

【0041】

顔料は有機または無機顔料であり得る。顔料の例としては、二酸化チタン、カオリン粘土、焼成カオリン粘土、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、褐色酸化鉄、赤色キナクリドンならびに金属化および非金属化アゾレッド(例えば、リソール、リソールルビン、トルイジンレッド、ナフトールレッド)を含む有機赤色顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、モノアリライドイエローまたはジアリライドイエロー、ベンズイミダゾロニイエロー、複素環式イエロー、キナクリドンマゼンタ、およびキナクリドンバイオレットなど、ならびにそれらの任意の組み合わせが挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0042】

本発明の塗料およびコーティング調合物は、当業者に周知の従来の塗料製造技術によって製造してもよい。典型的には、本調合物は2ステッププロセスによって製造される。最初に、一般的にグランド相(grind phase)と呼ばれる分散相が、他のほとんどの固体粉末調合物質を含む他のグランド相成分と(存在する場合)乾燥顔料とを、高粘度および高固体混合物を提供するために一定の高剪断撹拌下で混合することによって用意される。プロセスのこの部分は、乾燥材料を効果的に湿潤および分散させ、水性分散液中でそれらを安定化させるように設計される。

【0043】

粘性グランドは、グランド混合物よりも一般的に粘性が低い残りの配合成分で希釈されるので、塗料製造プロセスの第2のステップは、一般的にレットダウン相(lett down phase)または薄化相(thindown phase)と呼ばれる。典型的には、バインダー、予め分散させた任意の顔料、ならびに混合およびおそらく適度な剪断力のみを必要とする任意の他の塗料材料がレットダウン相の間に組み込まれる。レットダウン相は、グランド混合物を含む容器中にレットダウン成分を連続的に添加することによるか、またはラテックス樹脂および他のレットダウン成分のプレミックスを含む容器にグランド混合物を添加し、その後、最終レットダウン成分の逐次添加によって行われてもよい。いずれの場合においても、高剪断の適用は必要とされないが、一定の撹拌が必要である。

【 0 0 4 4 】

本発明のニトロ官能性アクリレート系バインダーは、所望の硬度および／または耐薬品性を含む所望の特性を与えることが判明した。本調合物は、光沢の改善ももたらし得る。いくつかの実施形態において、本発明のアクリレート系バインダーを含むコーティング剤は、基材に適用されると、ASTM D 4 3 6 6 によって測定された場合に、コーティング乾燥の1日後に、少なくとも10秒、あるいは少なくとも16秒、あるいは少なくとも20秒のケーニツヒ硬度または振子硬度を示す。いくつかの実施形態において、本発明のアクリレート系バインダーを含むコーティング剤は、基材に適用されると、コーティング乾燥の7日後に、少なくとも20秒、あるいは少なくとも32秒、あるいは少なくとも38秒のケーニツヒ硬度または振子硬度を示す。

10

【 0 0 4 5 】

本発明のいくつかの実施形態を、以下の実施例で詳細に説明する。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

概要．ニトロ官能性アクリレートモノマーは、様々な技術、例えば、TakahashiらのJ. Appl. Polym. Sci. 1968, 12, 1683-1695に記載の方法を用いて調製してもよい。典型的な調製において、ニトロアルコール化合物と、等モル量またはわずかに過剰な量の塩化アクリロイルもしくは塩化メタクリロイルとを適切な溶媒中で混合する。この混合物を、十分な反応が生じるまで、典型的には12～24時間、高温で攪拌する。反応後、未反応材料を蒸留によって除去し、生成物を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させてもよい。この生成物の精製は、減圧下、蒸留などの公知の技術を用いて行ってもよい。所望の構造をFTIR、¹³Cおよび¹H NMR、またはGC/MSを用いて確認してもよい。

20

【 0 0 4 7 】

実施例1．2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート(NMPMA)の調製

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料として2-ニトロ-2-メチル-1-プロパノールおよび1当量のアクリル酸クロリドを用いて調製してもよい。

【 0 0 4 8 】

実施例2．3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレートの調製

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料として2-ニトロ-2-メチル-1,3-プロパンジオールおよび1当量の塩化アクリロイルを用いて調製してもよい。

30

【 0 0 4 9 】

実施例3．2-メチル-2-ニトロプロパン-1,3-ジイルジアクリレートの調製

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料として2-ニトロ-2-メチル-1,3-プロパンジオールおよび2当量の塩化アクリロイルを用いて調製してもよい。

【 0 0 5 0 】

実施例4．3-ヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)-2-ニトロプロピルメタクリレートの調製

40

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料としてトリス(ヒドロキシメチル)ニトロメタンおよび1当量の塩化メタクリロイルを用いて調製してもよい。

【 0 0 5 1 】

実施例5．1-(ニトロメチル)シクロヘキシルメタクリレートの調製

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料として1-ニトロメチル-シクロヘキサノールおよび1当量の塩化メタクリロイルを用いて調製してもよい。

【 0 0 5 2 】

実施例6．N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)アクリルアミドの調製

100 mLの丸底フラスコに、N,N-ビス(2-メチル-2-ニトロプロピル)アミン(0.01モル、1当量)、ジエチルエーテル(50 mL)およびトリエチルアミン(

50

1.1 g、1.1 当量)を入れる。透明無色溶液を、氷浴を用いて5 まで冷却する。窒素下の攪拌溶液に、5 mL のジエチルエーテルに溶解した塩化アクリロイル(0.9 g、1 当量)を30 分かけて滴加する。さらに2 時間攪拌した後、混合物をろ過し、沈殿したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、透明無色の有機溶液を希塩酸(5 %水溶液、50 mL)、飽和重炭酸ナトリウム水溶液(50 mL)および水(50 mL)で洗浄する。硫酸マグネシウムでの乾燥およびろ過の後に、ロータリーエバポレーター上で溶媒を除去し、淡褐色の固体生成物を得る。GC 分析は、純度が95 %であることを示す。所望の構造を、FTIR、C および H NMR、および GC / MS を用いて確認する。

【0053】

実施例7.2, 5, 6 - トリメチル - 2, 6 - ジニトロヘプタン - 3 - イルメタクリレート
の調製

標題化合物を、実質的に上記と同様の手順により、出発材料として2, 5, 6 - トリメチル - 2, 6 - ジニトロヘプタン - 3 - オールおよび1 当量の塩化メタクリロイルを用いて調製してもよい。

【0054】

実施例8. N - イソプロピル - N - (2 - ニトロブチル)メタクリルアミドの調製

標題化合物を、実質的に実施例6 に記載の手順と同様の手順により、出発材料としてN - イソプロピル - N - (2 - ニトロブチル)アミンおよび1 当量の塩化メタクリロイルを用いて調製してもよい。

【0055】

実施例9. アクリル1 (本発明のコポリマー) の合成

9.8 STY (スチレン) / 29.9 EHA (2 - エチルヘキシルアクリレート) / 47.2 MMA (メチルメタクリレート) / 5 AAEM (アセトアセトキシエチルメタクリレート) / 5 NMPMA (2 - ニトロ - 2 - メチルプロピルメタクリレート) / 3.2 PEM (ホスホエチルメタクリレート) の組成を有するポリマーを以下のように調製する。

【0056】

モノマーエマルジョンを、220.3 g の脱イオン(DI)水、17.6 g (30.4 % 活性) の陰イオン界面活性剤、90.5 g のSTY、276 g のEHA、433.7 g のMMA、45.5 g のAAEM、45.5 g のNMPMA、および29.0 g のPEM を用いて調製する。588.7 g のDI水と、16.1 g のDI水中17.1 g の陰イオン界面活性剤(30.4 % 活性)の溶液を初めに入れ、その後、すすぎ用の5 g のDI水を入れた3 L の4 首丸底フラスコを窒素スイープ(nitrogen sweep)下、87 まで加熱する。一定分量のモノマーエマルジョン(29.6 g)を、すすぎ用の10 g のDI水と共にこのフラスコに添加し、その後、20 g のDI水中3.2 g のAPS (過硫酸アンモニウム)溶液およびすすぎ用の5 g のDI水を添加する。5 分間攪拌した後、残りのモノマーエマルジョンおよび36.7 g のDI水中1.4 g のAPS 溶液を120 分かけてこのフラスコに別々に添加する。モノマーエマルジョンの添加中、この反応フラスコの内容物を86 で維持する。全ての添加が完了した時に、モノマーエマルジョンの容器を44 g のDI水ですすぎ、APS の容器を5 g のDI水ですすぎ、これらを反応フラスコに添加する。この反応フラスコを70 まで冷却し、t - ブチルヒドロペルオキシド / イソアスコルビン酸酸化還元対を添加する。ポリマーをアンモニア水(28 %) で中和する。固形分は45.0 % である。

【0057】

実施例10. アクリル2 (対照(比較)コポリマー) の合成

9.8 STY / 29.9 EHA / 52.2 MMA / 5 AAEM / 3.2 PEM の組成を有するポリマーを以下のように調製する。

【0058】

モノマーエマルジョンを、474 g のDI水、38.5 g (30.4 % 活性) の陰イオン界面活性剤、195 g のSTY、594 g のEHA、1000 g のMMA、97.5 g

10

20

30

40

50

の A A E M、および 62.4 g の P E M を用いて調製する。1360 g の D I 水と、32 g の D I 水中 37.4 g の陰イオン界面活性剤（30.4 % 活性）の溶液を初めに入れ、その後、すすぎ用の 26 g の D I 水を入れた 5 L の 4 首丸底フラスコを窒素スリーブ下、87 °C まで加熱する。一定分量のモノマーエマルジョン（63.7 g）を、すすぎ用の 42 g の D I 水と共にこのフラスコに添加し、その後、42 g の D I 水中 6.8 g の A P S 溶液およびすすぎ用の 10 g の D I 水を添加する。5 分間攪拌した後、残りのモノマーエマルジョンおよび 79 g の D I 水中 2.9 g の A P S 溶液を 120 分かけてこのフラスコに別々に添加する。モノマーエマルジョンの添加中、この反応フラスコの内容物を 86 °C で維持する。全ての添加が完了した時に、モノマーエマルジョンの容器を 42 g の D I 水ですすぎ、A P S の容器を 5 g の D I 水ですすぎ、これらを反応フラスコに添加する。この反応フラスコを 70 °C まで冷却し、t - ブチルヒドロペルオキシド / イソアスコルビン酸酸化還元対を添加する。ポリマーをアンモニア水（28 %）で中和する。固形分は 45.0 % である。

【0059】

実施例 11 . 透明なコーティング調合物および試験

試験法 . B y k - G a r d n e r 社製マイクロトリグロス光沢測定器を用いる A S T M - D 5 2 3 により、コーティングの光沢を決定する。コーティング乾燥の 1 日および 7 日後に、T Q C S P 0 5 0 0 振子硬度計を用いる A S T M D 4 3 6 6 により、ケーニッヒ硬度または振子硬度を測定し、秒単位で報告する。コーティング乾燥の 1 日および 7 日後に、A S T M 試験法 D 3 3 6 3 - 0 5 により鉛筆硬度を決定する。鉛筆は、45°（操作者から離れた方向に向けられる）の角度で膜に対してしっかりと保持され、操作者から 6.5 mm（1/4 インチ）のストロークで押される。このプロセスを最も堅い鉛筆から始め、膜を切断しないかまたは削らない鉛筆まで、硬度のスケールを下げて続ける。用いたこの最後の鉛筆の堅さを、6 B - 5 B - 4 B - 3 B - 2 B - B - H B - F - H - 2 H - 3 H - 4 H - 5 H - 6 H - 7 H - 8 H までの軟から硬までのコーティング剤の鉛筆硬度としてランク付けする。

【0060】

表 2 に示すコーティング調合物を調製する。

【0061】

【表 2】

原料	機能	重量%
アクリルポリマー	バインダーまたはポリマー	76.73
水	担体	10.95
Rhoplex WP-1 ¹	可塑剤	3.00
Dowanol DPnB ²	合体剤	3.81
Tego Foamex 1488 ³	消泡剤	0.06
Tego Glide 410 ⁴	グライド、クレーターおよび引っかけ傷防止添加剤	0.25
Dowanol DPM ⁵	溶媒	0.25
Michelman ME-39235 ⁶	ブロッキング防止 引っかけ/擦り/傷防止剤	4.75
Byk 346 ⁷	湿潤剤	0.01
Acrysol RM-825 ⁸	レオロジー調整剤	0.19
合計		100.00

1 . D o w C h e m i c a l 社製の可塑剤；2 . D o w C h e m i c a l 社製の合体剤；3 . E v o n i k 社製の消泡剤；4 . E v o n i k 社製の引っかけ抵抗性を有するグライドおよびクレーター防止添加剤；5 . D o w C h e m i c a l 社製の溶媒；6 . M i c h e l m a n 社製のブロッキング防止および引っかけ / 擦り / 傷防止剤；7 . B Y K C h e m i e 社製の湿潤剤；ならびに 8 . D o w C h e m i c a l 社製のレオロジー調

整剤。

【 0 0 6 2 】

処理したアルミニウム上での試験

10ミルのギャップを有するドロダウナーを使用して、処理したアルミニウムパネル（Q-Lab社製のQパネルタイプA1-412、クロム酸塩で前処理したアルミニウム）にコーティング剤を適用し、約2ミルの厚さの乾燥膜を得る。これらのパネルを空気硬化させ、光沢、ケーニッヒ硬度および振子硬度を測定する。結果を表3に示す。

【 0 0 6 3 】

【表3】

バインダー	アクリル1 (本発明)	アクリル2 (比較)
光沢 - 処理したアルミニウム		
20°	93.3	75.6
60°	116.0	111.0
ケーニッヒ硬度 (秒)		
1日	20.2	15.9
7日	38.6	31.9
鉛筆硬度		
1日	3B	5B
7日	3B	3B

10

【 0 0 6 4 】

カエデ上での化学試験

カエデの板上での化学試験については、コーティング剤を4ウェットミルの厚さで噴霧し、乾燥させ、180グリットのサンドペーパーで磨き、その後、4ウェットミルで同じ材料のトップコートを噴霧する。コーティング剤を7日間、室温で硬化させた後、耐薬品性を試験する。板上に直径23mmのワットマン濾紙を置き、化学物質で飽和させることにより試験を行う。その後、試験中の蒸発を防止/制限するために、化学物質のパドルをキャップで覆う。適切な時間（1時間または16時間）後に、化学物質および濾紙を洗浄し、板を乾燥させる。全ての試料を1～10でランク付けし、10はコーティングの目に見える徴候または軟化が無いことを示し、1は膜の完全な除去/溶解を示す。

20

【 0 0 6 5 】

【表4】

バインダー	アクリル1 (本発明)	アクリル2 (比較)
1時間		
エタノール	8	6
IPA	1	1
酢酸ブチル	1	1
アセトン	8	1
16時間		
水	7	5
ホットコーヒー	10	10
50%エタノール	9	7
409 クリーナー	8	8
IPA	5	3
7%アンモニア	10	10
赤色インク	9	10
レモンジュース	10	10
ブドウジュース	10	10
マスタード	7	7

30

40

【 0 0 6 6 】

まとめ

5%のニトロモノマーNMPMAを含有するアクリルポリマーは、光沢、ケーニッヒ硬

50

度、（初期の硬度を含む）鉛筆硬度、および耐薬品性／耐溶媒性のいくつかの点で対照のポリマーを上回る改善を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2013/069802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F226/02 C09D139/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TAKAHASHI, KUNIHIRO ET AL: "The polymerization and copolymerization of nitroalkyl acrylates and nitroalkyl methacrylates", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 12, no. 7, 1968, pages 1683-1695, XP002718437, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.1968.070120717 -----	1-9
A	TANAKA, ATSUSHI ET AL: "Polymerization of nitroalkyl acrylates", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 8, no. 4, 1964, pages 1787-1799, XP002718438, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.1964.070080428 ----- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2014

Date of mailing of the international search report

14/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2013/069802

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 16 November 1984 (1984-11-16), "CN- 2-Propenoic acid, 3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-nitropropyl ester (CA INDEX NAME). OTHER CA INDEX NAMES:CN - Acrylic acid, 3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-nitropropyl ester (8CI)", XP002721927, Database accession no. RN 21808-93-5 the whole document -----</p>	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2013/069802**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2013/ 069802

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-9

A binder composition as in claim 1

2. claim: 10

The compounds listed in claim 10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 133/02 (2006.01) C 0 9 D 133/02

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100148699

弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506

弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889

弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072

弁理士 川本 和弥

(72)発明者 ブリュット パトリック イー .

アメリカ合衆国 イリノイ州 ブルーミングデール モンタベロ ストリート 3 2 6

(72)発明者 グリーン ジョージ ディー .

アメリカ合衆国 イリノイ州 カリー グローブ レーン 2 4 2 1

(72)発明者 フー チェンウェン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ノース ウェールズ ロウワー ステイト ロード 7 0 0
 アpartment 1 3 ビー 6

(72)発明者 グレイソン エリック シー .

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ブルー ベル ウィンザー ロード 1 7 4 0

(72)発明者 ヘイル アンドリュウ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 ランズデール ハイランド アベニュー 2 3 0

(72)発明者 タン チア

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 フィーニクスビル バクスター ドライブ 2 1 6

F ターム(参考) 4J002 BG071 GH01 GJ01 HA07

4J038 CG031 CG131 CH191 GA08 KA06 MA10 NA01 NA04 NA09

4J100 AB02R AL03P AL04Q AL08S AL08T BA14S BA41T BA62T JA03