

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4833465号
(P4833465)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月30日 (2011. 9. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 283/02 (2006. 01)

C O 8 F 283/02

C O 8 F 2/44 (2006. 01)

C O 8 F 2/44

C

C O 9 D 5/02 (2006. 01)

C O 9 D 5/02

C O 9 D 151/08 (2006. 01)

C O 9 D 151/08

C O 9 D 167/08 (2006. 01)

C O 9 D 167/08

請求項の数 17 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-500685 (P2001-500685)
 (86) (22) 出願日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)
 (65) 公表番号 特表2003-501499 (P2003-501499A)
 (43) 公表日 平成15年1月14日 (2003. 1. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/014557
 (87) 国際公開番号 W02000/073361
 (87) 国際公開日 平成12年12月7日 (2000. 12. 7)
 審査請求日 平成19年4月20日 (2007. 4. 20)
 (31) 優先権主張番号 09/321, 610
 (32) 優先日 平成11年5月28日 (1999. 5. 28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 501241564
 モメンティブ・スペシャルティ・ケミカル
 ズ・インコーポレイテッド
 Momentive Specialty
 Chemicals Inc.
 アメリカ合衆国43215オハイオ州コロ
 ンバス、イースト・ブロード・ストリート
 180番
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル変性水性アルキド又はウラルキド分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンの重合生成物を含んでなる潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドであって、少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマーを、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させて得られ、かつ、生成潜在酸化的官能基変性水性アルキド又はウラルキドが、支持体に適用した際に潜在酸化的官能基アルキド又はウラルキドの酸化的架橋を増加させるのに利用可能なアリル、ビニル及びアセトアセチルからなる群から選択される、潜在酸化的官能性基を有する潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

10

【請求項 2】

前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる群から選択される、請求項1に記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エ

20

チルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ - n - ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸 t - ブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、N, N' - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリル酸 2 - t - ブチルアミノエチル、アクリル酸 N, N' - ジメチルアミノエチル、N - (2 - メタクリロイルオキシ - エチル) エチレンウレア及びメタクリルアミドエチルエチレンウレアからなる群から選択される、請求項 1 に記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

【請求項 4】

前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン及びクロロメチルスチレンからなる群から選択される、請求項 3 に記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

【請求項 5】

水及び少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンの重合生成物を含む潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドを含んでなる水性ラテックスであって、少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマーを、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させて得られ、かつ、潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが、ラテックスを支持体に適用した際に潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドの酸化的架橋を増加させるのに利用可能なアリル、ビニル及びアセトアセチルからなる群から選択される、潜在酸化的官能性基を有する水性ラテックス。

【請求項 6】

前記潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが、ラテックスの全固体基準で 5 ~ 60 重量%の溶媒性アルキド又はウラルキド及びラテックスの全固体基準で 40 ~ 95 重量%の潜在酸化的官能性モノマーを含んでなる、請求項 5 に記載の水性ラテックス。

【請求項 7】

共界面活性剤を更に含み、前記溶媒性アルキド又はウラルキドが、ラテックスの全固体の 5 ~ 35 重量%を含んでなる、請求項 5 に記載の水性ラテックス。

【請求項 8】

前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ (アリルグリシジリエーテル) からなる群から選択される、請求項 5 に記載の水性ラテックス。

【請求項 9】

前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ - n - ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸 t - ブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、N, N' - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリル酸 2 - t - ブチルアミノエチル、アクリル酸 N, N' - ジメチルアミノエチル、N - (2 - メタクリロイルオキシ - エチル) エチレンウレア及びメタクリルアミドエチルエチレンウレアからなる群から選択される、請求項 5 に記載の水性ラテックス。

【請求項 10】

請求項 5 に記載の水性ラテックス並びにレオロジー剤、フロー調節剤、増量剤、反応性融着助剤、可塑剤、艶消剤、顔料、湿潤及び分散剤、界面活性剤、紫外線 (UV) 吸収剤、UV 光安定剤、ティンティング顔料、着色剤、脱泡剤、消泡剤、沈降防止、だれ止め及

10

20

30

40

50

び増粘剤、皮張り防止剤、色わかれ防止剤、色むら防止剤、殺生物剤、殺菌剤、カビ駆除剤、腐食防止剤、増粘剤及び融着剤からなる群から選択された少なくとも1種の添加剤を含んでなる塗料組成物。

【請求項11】

少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンを重合する工程を含んでなる、水性ラテックスの製造方法であって、少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマーが、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させて得られ、かつ、前記重合工程を、生成ラテックスの潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが当該ラテックスを支持体に適用した際に前記潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドの酸化的架橋を増加させるのに利用可能なアリル、ビニル及びアセトアセチルからなる群から選択される、潜在酸化的官能基を有するように、前記酸化的官能基を残存させる条件下で実施する方法。

10

【請求項12】

前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる群から選択される、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

重合が乳化重合である請求項11に記載の方法。

20

【請求項14】

溶媒性アルキド又はウラルキドを、アリル、ビニル及びアセトアセチルからなる群から選択された潜在酸化的官能性基を有する、少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマーと接触させて、モノマー/アルキド混合物を形成せしめる工程(但し、前記溶媒性アルキド又はウラルキドは、前記潜在酸化的官能性モノマー中に可溶性であり、かつ少なくとも1種の潜在酸化的官能性モノマーを、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させて得られる)、

前記モノマー/アルキド混合物を水性媒体中に分散させて、プレエマルジョンを形成せしめる工程、

前記プレエマルジョンを剪断して、ミニエマルジョンを形成せしめる工程及び前記ミニエマルジョンを重合する工程

30

を含んでなる水性ラテックスの製造方法。

【請求項15】

前記水性媒体が水及び界面活性剤を含んでなる、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記ミニエマルジョンが、サイズが50～500nmの範囲内の小滴を含んでなる、請求項14に記載の方法。

【請求項17】

前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる群から選択される、請求項14に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、水中のアクリル変性水性(water borne)アルキド又はウラルキド分散液の水(water-based)ラテックスに関する。本発明は、また、非水性(non-water borne)又は溶媒性(solvent-borne)アルキド又はウラルキドをベースにする水ラテックスに関する。このようなハイブリッド樹脂は、

50

種々の塗料（又は被覆）組成物に有用である。

関連技術の説明

近年、低又はゼロVOC含有塗料（又は被覆）配合物を開発するためのかなりの努力が、塗料工業によって払われてきた。工業用塗料のVOC含有量を規制する法律は、自動車、電気器具、一般金属、家具等のような工業的溶媒塗料操作からの溶媒放出を減少させることに向けられた新規な技術を探求するための研究及び開発を奨励してきた。一つの技術には、有機溶媒を水で置き換えることが含まれ、入手性、費用及び環境受容性の明らかな理由のために特に関心があるものである。しかしながら、有機溶媒組成物から水組成物への移動は、健康及び安全利益をもたらすが、水素塗料組成物は、溶媒組成物から期待される性能規格に適合するか又はこれを越えなくてはならない。このような性能規格に適合するか又はこれを越えるための必要性は、水素塗料組成物で使用される水性ポリマー分散液の特徴及び特性にプレミアムを付ける。

10

【0002】

水性ポリマー分散液は、3種の主な工業的フィルム形成性ポリマー、即ち、ポリエステル、アクリル樹脂及びアルキド樹脂のそれぞれから製造されてきた。この3種のポリマーの内、水性アルキド樹脂は、水性ポリエステル又はアクリル樹脂よりも顕著に高い貯蔵安定性及び塗料安定性を示す。更に、水性アルキド樹脂は、その低い分子量のために、最終塗膜（又は被覆）中の非常に高い光沢に転換する、例外的なフィルム形成能力を示す。アルキドフィルムの自動酸化架橋により、従来の溶媒性アルキドのような耐性が展開する。しかしながら、水性アルキドポリマーは、兆候を示し、これを示し続けるが、これらは、特に周囲温度で、比較的遅い「乾燥」及び／又は硬化時間を有する。このような問題に取り組む試みに於いて、水性アルキド及び比較的高い分子量のアクリルポリマーのハイブリッドは、かなりの注意を受け入れ、ある場合には、水性アルキド系単独を越えた利点を殆ど示さなかった。

20

【0003】

米国特許第4,413,073号には、予備形成したポリマー及び少なくとも1種のその場で(in-situ)形成されたポリマーを含むフィルム形成性ポリマーの粒子(「マルチポリマー粒子」)の水分散液の製造が記載されている。この分散液は、少なくとも8の親水親油性バランス(HLB)を有し、その親油性部分が少なくとも1個のエチレン性不飽和を含む両性(amphipathic)安定化化合物の存在下で製造される。この水分散液は、塗料組成物のフィルム形成性成分として有用である。

30

【0004】

米国特許第4,451,596号には、水希釈性ラッカー系において使用する水希釈性アルキド及びアクリル酸樹脂が記載されている。アルキド及びアクリル酸樹脂をベースにする水希釈性樹脂配合物の製造方法も記載されている。

【0005】

ヨーロッパ特許第0555903号には、不飽和脂肪酸官能化ポリエステルの水分散性ハイブリッドポリマーが記載されている。更に、固体含有量の高い水系塗料組成物において使用する、このようなハイブリッドポリマーの水分散液及びこのような塗料組成物を使用することによって製造されたフィルムが記載されている。

40

【0006】

WO第95/02019号には、水中に分散された空気乾燥樹脂のエマルジョン及びこのようなエマルジョンの製造が記載されている。アルキド樹脂及びアクリル酸樹脂のハイブリッドエマルジョンも記載されている。

【0007】

米国特許第5,538,760号には、アルキド/アクリルラテックスの使用による、硬質表面への保護光沢のクリーニング及び付与のための一般的な方法が記載されている。このアルキド/アクリルラテックスは、アルキド樹脂及び少なくとも1種のモノエチレン性不飽和モノマーの水エマルジョンから製造される。この水エマルジョンを加熱すると、次いで硬質表面に適用できるアルキド/アクリルラテックスが形成される。

50

【 0 0 0 8 】

従来のハイブリッドのアクリルポリマーは、非反応性であるか又は高温でメラミンホルムアルデヒド樹脂のようなアミノプラストと共にそして高温のみで、アルキド樹脂中に存在する類似の基と同様に反応するプロセス反応性基（例えば、ヒドロキシル基）である。

【 0 0 0 9 】

ウラルキド樹脂もまた、種々の塗料組成物中に使用されている。米国特許第 4 , 1 7 8 , 4 2 5 号及び同第 4 , 1 8 0 , 6 4 5 号には、高い固体含有量を有するウラルキド含有塗料組成物が記載されている。更に特に、米国特許第 4 , 1 7 8 , 4 2 5 号及び同第 4 , 1 8 0 , 6 4 5 号には、それぞれ、(1) 有機ポリイソシアナート、イソシアナート変性乾性油又はウレタン油及びウラルキドからなる群の一員、(2) アクリル酸ジシクロペンテニルオキシアルキル及びメタクリル酸ジシクロペンテニルオキシアルキルからなる群から選択された、少なくとも 1 種の非揮発性反応性液体モノマー並びに(3) 有効量の、(1) 及び(2) の硬化に触媒作用する多価金属含有錯体又は塩をベースにする自動酸化塗料組成物が記載されている。

10

【 0 0 1 0 】

米国特許第 4 , 2 2 2 , 9 1 1 号には、ポリエステルジオール伸展 (e x t e n d e d) ウラルキド樹脂を含有する塗料組成物が記載されている。このポリエステルジオール伸展ウラルキド樹脂は、油変性アルキド樹脂、約 8 0 0 ~ 約 4 0 0 0 の範囲内の数平均分子量を有するポリエステルジオール及びジイソシアナートを反応させることによって製造される。

20

【 0 0 1 1 】

米国特許第 3 , 7 7 8 , 3 9 5 号には、カラーボディ及び酸化ビヒクルを含有する印刷インクが記載されている。この酸化ビヒクルは、アルキドプレポリマーとポリイソシアナートとの反応生成物を含む変性ウラルキドをベースにしている。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 5 , 4 2 2 , 3 9 2 号には、ポリウレタン又はポリエステルオリゴマーとエチレン性モノマーとの付加コポリマーマトリックスポリマーをベースにする水性環境乾燥ペイント塗料が記載されている。この塗料は、有機融着溶媒を含有していない。

【 0 0 1 3 】

R U 第 2 0 1 7 7 8 0 号には、N , N - 置換脂肪族アミンで変性したウラルキド樹脂、乾燥剤、シクロヘキサノンオキシム及び有機溶媒を含有する保護塗料組成物が記載されている。S U 第 9 2 4 1 8 4 号には、電気泳動的に製造されたポリマー塗料中に於ける、フェノールホルムアルデヒド樹脂及びアルキド、アルキド - エポキシド又はウラルキド樹脂をベースにする水溶性混合物の使用が記載されている。

30

【 0 0 1 4 】

S U 第 5 3 7 0 9 9 号には、迅速乾燥ウラルキド樹脂が記載されている。このようなウラルキド樹脂は、変性オリゴエステルをイソシアナートと、脂肪族アルコール及び N , N - 二置換脂肪族アミンの存在下に反応させることによって製造される。S U 第 5 3 7 1 0 4 号には、エーロゾル形での下塗りとしてウラルキド樹脂を使用することが記載されている。このウラルキド樹脂は、トルエンジイソシアナートと脱水したひまし油で変性したエトリフタルオリゴエステル (e t h r i p h t h a l i c o l i g o e s t e r) との反応生成物をベースにしている。

40

【 0 0 1 5 】

種々の塗料組成物が、ポリマーエマルジョン分散液から製造されてきた。米国特許第 4 , 0 1 1 , 3 8 8 号には、少なくとも 1 種のポリマー（例えば、セルロース化合物）の水分散液と少なくとも 1 種のモノマー（例えば、アクリル、メタクリル、スチレン）とを重合して、少なくとも 2 種のポリマーの実質的に均質なブレンド物のエマルジョンを生成することによる、水系ポリマーエマルジョンの製造方法が記載されている。

【 0 0 1 6 】

50

米国特許第 5,686,518 号には、水、界面活性剤、モノマー又はこれらの混合物及びポリマー共界面活性剤として機能する少なくとも 1 種のポリマーを含有する本質的に安定なモノマーミニエマルジョンが記載されている。このモノマーミニエマルジョンは、小さいモノマー小滴サイズによって特徴付けられる。このようなミニエマルジョンは、ポリマーラテックスに重合させることができる。

【0017】

米国特許第 5,569,715 号には、疎水的に変性したエマルジョン及び変性したエマルジョンポリマーの形成方法が記載されている。このエマルジョンポリマーは、疎水性ポリマー化合物と、
- エチレン性不飽和モノマーとを一緒にして混合物を形成し、次いでこの混合物を高剪断に付して、疎水性ポリマー及びモノマーの界面活性剤安定化粒子を形成することによって形成される。この粒子の
- エチレン性不飽和基は、共重合させて、疎水的に変性されたコアポリマーを形成することができる。少なくとも 1 種の
- エチレン性不飽和親水性モノマーを含む少なくとも 1 種のモノマーの添加及び続く乳化重合によって、疎水的に変性されたエマルジョンポリマーになる。

【0018】

非水希釈性 (non-water reducible)、即ち、溶媒性アルキド又はウラルキドは、それらを水性系の中に含有させることが困難であったために、あまり注意を払われなかった。従って、溶媒性アルキド又はウラルキドに水希釈性を与える方法について、当該技術分野に於ける要求がなお存在している。

発明の要約

本発明の一面は、アクリル変性アルキド又はウラルキド樹脂の水ラテックスである。このアクリル変性アルキド又はウラルキド樹脂は、得られるハイブリッド樹脂が潜在酸化性 (lateut oxidatively) 官能基を有するように、水性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性 (LOF) アクリルモノマーの重合から得られるハイブリッド樹脂である。このアクリル変性アルキド又はウラルキド樹脂は、得られるハイブリッド樹脂が潜在酸化性官能基を有するように、溶媒性アルキド又はウラルキドと少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性 (LOF) アクリルモノマーとの剪断ミニエマルジョンの重合から得られるハイブリッド樹脂であってもよい。また、本発明は、得られるハイブリッドポリマーが潜在酸化性官能基を有するように、水性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも 1 種の LOF アクリルモノマーの重合から得られるハイブリッド樹脂を重合させることによる、このような水ラテックスの製造方法を提供する。さらに、本発明は、溶媒性アルキド又はウラルキドを少なくとも 1 種の LOF アクリルモノマー中に溶解させ、得られる混合物を水媒体中に分散させてプレエマルジョンを形成させ、このプレエマルジョンを剪断してミニエマルジョンを形成させ、次いでこのミニエマルジョンを、得られるハイブリッドポリマーが潜在酸化性官能基を有するように重合することによる、水ラテックスの製造方法を提供する。なお更に、本発明は、本発明に水ラテックスを含有する塗料組成物を提供する。

発明の詳細な説明

本発明は、アクリル変性水性アルキド若しくはウラルキド樹脂又はハイブリッド樹脂の水ラテックスを提供する。一つの態様に於いて、ラテックスは、アクリルモノマーが、フィルム形成後に又はフィルム形成の際に、他の LOF 基又はアルキド若しくはウラルキド官能基との次の反応のために十分な量の LOF 基を保有するように、水性アルキド又はウラルキドの保存下での、少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性 (LOF) アクリルモノマーの重合から得られるハイブリッド樹脂の安定なエマルジョンを与える。他の態様に於いて、本発明のラテックスは、溶媒性アルキド又はウラルキドからも製造することができる、本発明のアクリル変性水性アルキド又はウラルキド樹脂をベースにしている。

【0019】

本発明のラテックスは、室温の又は室温よりも適度に高い温度で貯蔵するとき安定である。本発明のラテックスは、フィルム形成の際に架橋に影響することができる。このようなラテックスフィルム又は塗膜は、周囲温度で、熱的に又は光化学的に硬化させることがで

きる。

【0020】

本発明の水ラテックスに於いて、ハイブリッド樹脂は一般的に、水中に分散した粒子として存在する。この粒子は、一般的に形状が球状である。この粒子は構造化されているか又は構造化されていなくてよい。構造化された粒子には、これらに限定されないが、コア/シェル粒子及び勾配粒子が含まれる。また、コア/シェルポリマー粒子は、多葉形、ピーナッツ殻、ドングリ形又はラズベリー形で製造することもできる。このような粒子に於いて、コア部分に、粒子の全重量の約20～約80重量%が含まれ、シェル部分に、粒子の全重量の約80～約20重量%が含有されていることが更に好ましい。

【0021】

ハイブリッドラテックスの平均粒子サイズは、約25～約500nmの範囲とすることができる。好ましい粒子サイズは、約50～約300nm、更に好ましくは約100～約250nmの範囲である。ハイブリッドラテックス粒子は一般的に球形状を有する。

【0022】

本発明によるハイブリッド樹脂のアクリル部分のガラス転移温度(T_g)は、約100以下である。周囲温度でのラテックスのフィルム形成が望ましい、本発明の好ましい態様に於いて、このガラス転移温度は、好ましくは約70以下、最も好ましくは約0～約60、更に好ましくは30～60である。

【0023】

水性アルキド又はウラルキドから誘導されるハイブリッド樹脂は、アクリルモノマーの十分な潜在酸化性官能基が、重合工程の後でも残存するように、水性アルキド又はウラルキドの存在下での、少なくとも1種の潜在酸化的官能性(LOF)アクリルモノマーの重合によって製造することができる。当該技術分野で公知の任意の重合方法を使用することができる。この重合は、一段階又は多段階供給(feed)として起こり得る。多段階供給を使用する場合、1個又は2個以上の段階にLOFアクリルモノマーが含有されていてよく、1個又は2個以上の段階にアルキド又はウラルキド樹脂が含有されていてよい。異なった段階で、異なったLOFモノマー及び/又はアルキド若しくはウラルキド樹脂を使用することができる。変性アルキド又はウラルキドのアクリル部分としてコポリマーを使用することができ、これは他のエチレン性不飽和モノマーをLOFアクリルモノマーと共重合させることによって製造することができる。

【0024】

好ましくは、水性アルキド又はウラルキドのハイブリッド樹脂を製造するために、エマルジョン重合方法を使用することができる。エマルジョン重合によって、低い粘度で高分子量ポリマーの製造が可能になる。潜在酸化性官能基を含有する得られるハイブリッド樹脂は、環境、熱的及び光化学的のような種々の硬化条件下で架橋する塗料組成物のための一つの可能性のある解決である。

【0025】

好ましくは、溶媒性アルキド又はウラルキドをベースにするハイブリッド樹脂を製造するために、ミニ乳化重合方法を使用することができる。ミニ乳化条件下で、溶媒性アルキド又はウラルキドを少なくとも1種の潜在酸化的官能性(LOF)アクリルモノマー中に溶解させ、これを一段又は多段階供給物として添加して混合物を形成し、次いでこれを水性媒体中に分散させて、下記に示すようにプレエマルジョンを形成することができる。次いで、このプレエマルジョンを剪断して、ミニエマルジョンを形成する。次いで、このミニエマルジョンを、前記のように、アクリルモノマーの十分な潜在酸化性官能基が、重合工程の後でも存続するように、重合させることができる。前記のようなミニエマルジョンは、米国特許第5,686,518号及びWang等、「アルキド樹脂の存在下でのアクリルモノマーのエマルジョン及びミニ乳化共重合」、Journal of Applied Polymer Science、第60巻、第2069-2076頁(1996年)(これらのそれぞれを、その全部を参照して本明細書に含める)に記載されているようにして重合させることができる。

10

20

30

40

50

水性アルキド又はウラルキド樹脂

本発明の水ラテックス中に使用するための水性アルキド又はウラルキド樹脂は、当該技術分野で公知の任意の水性アルキド又はウラルキド樹脂であってもよい。本発明に従って、アルキド又はウラルキド樹脂は、それぞれ、当業者によって理解されているような任意のアルキド又は任意のウレタンアルキド（即ち、ウラルキド）樹脂であってよい。水性アルキド又はウラルキドには、水性アルキド又はウラルキドに、水消散性、水分散性又は水希釈性（即ち、水の中に染み込むことができる）を与えるための側鎖スルホネート基が含まれていないという条件で、任意の水消散性、水分散性又は水希釈性アルキド又はウラルキド樹脂が含まれる。本発明で有用な水性アルキド又はウラルキドは、例えば、水消散性、水分散性又は水希釈性を与えるための他の基を有するものである。このような基には、これらに限定されないが、側鎖カルボン酸基及びその塩又は無水物、側鎖ポリエチレングリコール基並びに他の側鎖親水性基が含まれる。水性アルキドは、また、当該技術分野で公知のような界面活性剤を使用して、水の中に消散、分散又は希釈させることができる。このようなアルキド樹脂の例は、米国特許第3,979,346号、同第3,894,978号、同第4,299,742号、同第4,301,048号及び4,497,933号（これらの全てを、参照して本明細書に含める）に記載されている。ウラルキド水性電気泳動及び陽極移動（anaphoretic）塗料の例は、Lakokras, Mater. Ikh. Primen., 第3号、第16-18頁（1985年）及びLakokras, Mater. Ikh. Primen., 第6号、第9-11頁（1987年）に記載されている。

【0026】

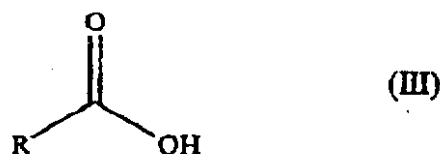
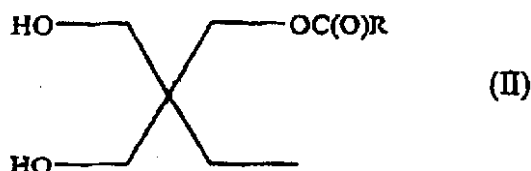
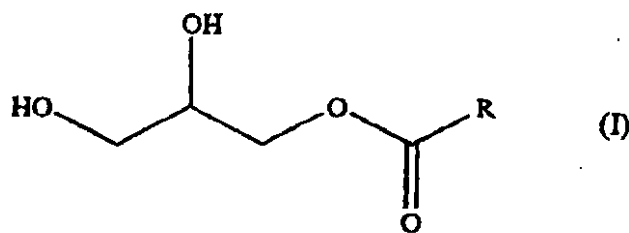
一般的に、水性アルキド樹脂は、一塩基脂肪酸、脂肪エステル又は天然に産する部分鹸化油；グリコール又はポリオール及びポリカルボン酸を反応させることによって製造することができる。

【0027】

一塩基脂肪酸、脂肪エステル又は天然に産する部分鹸化油は、好ましくは、式（I）、（II）及び（III）：

【0028】

【化1】



10

20

30

40

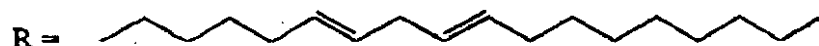
50

【 0 0 2 9 】

(式中、R基は、 $C_8 \sim C_{20}$ アルキル基である)
から選択される。更に好ましくは、R基は、下記のもの：

【 0 0 3 0 】

【化2】



リノール



リノレン



オレイン

【 0 0 3 1 】

の一つである。

【 0 0 3 2 】

一塩基脂肪酸、脂肪エステル又は天然に生じる部分鹼化油は、好ましくは、脂肪酸又は脂肪油をポリオールと反応させることによって製造される。適当な油の例には、これらに限定されないが、ひまわり油、カノラ油 (canola)、脱水ひまし油、ヤシ油、トウモロコシ油、綿実油、魚油、亜麻仁油、オイチシカ油、大豆油、きり油、動物油、ひまし油、ラード、パーム核油、落花生油、えの油、サフラワー油、獣脂油、クルミ油などが含まれる。単独、又は油の成分としての、脂肪酸の適当な例には、これらに限定されないが、獣脂 (牛脂) 酸、ダイズ酸、ミリスチン酸、亜麻仁酸、クロトン酸、ベルサト酸 (versatic acid)、ヤシ酸、トール油脂肪酸、ロジン酸、ネオデカン酸、ネオペンタン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、綿実酸などが含まれる。

【 0 0 3 3 】

グリコール又はポリオールは、好ましくは、脂肪族、脂環式及びアリアルアルキルグリコールから選択される。グリコールの適当な例には、これらに限定されないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール、デカエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2-エチル-ヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジメチル-1,2-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-テトラメチル-1,6-ヘキサンジオール、チオジエタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、p-キシレンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、1,10-デカンジオール、水素化ビフェノールA、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、エリトリトール、トレイトール、ジペンタエリトリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、トリメリト酸無水物、ピロメリト酸二無水物、ジメチロールプロピオン酸などが含まれる。

【 0 0 3 4 】

ポリカルボン酸は、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸無水物（酸）、アジピン酸、テトラクロロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデカンジオン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸無水物（酸）、フマル酸、コハク酸無水物（酸）、2,6-ナフタレンジカルボン酸、グルタル酸及びこれらのエステルからなる群から選択される。

【0035】

好ましい工程に従って脂肪酸、脂肪エステル又は天然に産する部分鹸化油と反応されるポリオールの量に加えて、追加量のポリオール又はポリカルボン酸のような他の枝分かれ剤を使用して、水性アルキド樹脂の分子量及び枝分かれを増加させることができる。これらの枝分かれ剤は、好ましくは、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、エリトリール、トレイトール、ジペンタエリトリール、ソルビトール、グリセリン、トリメリト酸無水物、ピロメリト酸二無水物、ジメチロールプロピオン酸及びトリメチロールプロパンから選択される。

【0036】

ウラルキド、即ち、油変性ウレタン樹脂は、ポリカルボン酸をジイソシアナート（例えば、トルエンジイソシアナート）で全部又は部分的に置き換えた以外は、上記のようなアルキドと同様の方法で製造することができる。このイソシアナートは、脂肪族又は芳香族イソシアナートであってよい。Wicks等、有機塗料：科学と技術（Organic Coatings: Science and Technology）、第I巻：塗膜形成、成分及び外観（Film Formation, Components, and Appearance）、改訂、John Wiley & Sons, Inc.、第200-201頁（1992年）；Solomon、有機塗膜形成剤の化学（The Chemistry of Organic Film Formers）、改訂、John Wiley & Sons, Inc.、第212-218頁及び第330頁（1967年）。適当なウラルキドの例は、米国特許第4,026,850号、同第4,116,902号、同第4,222,911号及び同第4,609,706号（これらのそれぞれを、その全部を参照して本明細書に含める）に記載されている。

【0037】

ハイブリッドラテックス中の（酸化的カップリングによる）反応性フィルム形成助剤として機能し、架橋したポリマーフィルムの中に含有されるようになるためのアルキド又はウラルキド樹脂のために、アルキド又はウラルキドは幾つかの限定された油長 - 長い、中間の又は短い油長を有することが好ましい。この限定された油長又は油含有量は、一般的に、アルキド又はウラルキド樹脂の全重量基準で、アルキド又はウラルキド組成物中で約20重量%～約90重量%である。「長い」油アルキド又はウラルキドは、アルキド又はウラルキド樹脂の全重量基準で約60～90重量%の油長又は油含有量を有する。「中間の」油アルキド又はウラルキドは、アルキド又はウラルキド樹脂の全重量基準で約40～60重量%の油含有量を有する。「短い」油アルキド又はウラルキドは、アルキド又はウラルキド樹脂の全重量基準で約20～40重量%の油長又は油含有量を有する。「長い」乃至「中間の」油アルキド/ウラルキドが好ましい。また、好ましい態様に於いて、アルキド又はウラルキドは、約20より小さい、更に好ましくは、約15より小さい、最も好ましくは、約5より小さい酸価を有する。この酸価は、得られるラテックスで所望される特性に基づいて変えることができる。

溶媒性アルキド又はウラルキド樹脂

本発明の水ラテックス中に使用する溶媒性アルキド又はウラルキド樹脂は、当該技術分野で公知の任意の溶媒性アルキド又はウラルキド樹脂であってよい。水性アルキド又はウラルキドとは違って、下記のように、溶媒性アルキド又はウラルキドは、1種又は2種以上の安定剤（例えば、アニオン性及び/又は非イオン性界面活性剤）を、アルキド又はウラルキド及び安定剤を小滴の中に分散させるために幾らかのレベルの剪断を伴って添加しない限り、水消散性、水分散性又は水溶解性（即ち、水の中に染み込むことができる）では

ないものである。一般的に、本発明に従って、溶媒性アルキド又はウラルキドは、普通、塩（例えば、カルボン酸塩、アミン塩、スルホン酸塩又は有機酸塩）を含有せず、側鎖親水性官能基（例えば、カルボキシル、アミン、スルホネート、ポリエチレングリコール又はその他）のレベルも、溶媒性アルキド又はウラルキドを、他の安定化部分を添加することなく、水消散性、水分散性又は水溶解性にするように十分に高くはない。水性アルキド又はウラルキドのように、溶媒性アルキド又はウラルキドは、幾つかの限定された油長（長い、中間の又は短い）を有し、前記のような酸価を有する。

潜在酸化的官能性（LOF）アクリルモノマー

本発明の水性ラテックスの製造に使用される潜在酸化的官能性（LOF）アクリルモノマーは、少なくとも1個の潜在酸化的官能性（LOF）基を有する任意のアクリルモノマーであってよい。LOF基は、(i)重合工程の後でも残存することができ、かつ(ii)変性アルキド又はウラルキドの酸化的架橋に関与するか又はこれを促進することができる任意の側鎖部分であってよい。LOFアクリルモノマーの重合の後に、ハイブリッド樹脂は、通常アルキド又はウラルキド樹脂中に見られる架橋度を増加させるか又は増幅するために十分なLOF基を有する。換言すると、アルキド又はウラルキドの有効な架橋を増加させるために十分なLOF基が残留する。

【0038】

ハイブリッド樹脂上のLOF基の存在によって、フィルム形成の際又はフィルム形成後の架橋が可能になる。ハイブリッド樹脂で、架橋は、アクリルモノマー（群）のLOF基の間、アクリルモノマーのLOF基とアルキド又はウラルキドのエチレン性不飽和官能基との間又はアルキド又はウラルキドのエチレン性不飽和官能基群の間で起こる。LOF基粒子は、酸化反応を受けることができるか又は遊離基流を発生するための遊離基の源として酸化架橋を促進する。好ましくは、LOF基は、これらに限定されないが、アリル及びビニル基のようなエチレン性不飽和である。また、LOF基は、好ましくは、アセトアセチル部分又はエナミン部分であってよい。アセトアセチル基からのエナミンの製造は米国特許第5,296,530号、同第5,494,975号及び同第5,525,662号（参照して本明細書に含める）に記載されている。

【0039】

潜在酸化的官能性（LOF）基を有するアクリルモノマーの例には、これらに限定されないが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリル又はジアリルエステル、ポリ（アリルグリシジルエーテル）などが含まれる。

【0040】

アクリル変性アルキド又はウラルキドのアクリル部分は、ホモポリマー又はコポリマーであってよい。LOFアクリルモノマーは、モノマーの単一種類として、LOFアクリルモノマーの混合物として又はLOFアクリルモノマー（群）と1種又は2種以上のエチレン性不飽和コモノマーとの混合物として添加することができる。適当なエチレン性不飽和コモノマーの例には、これらに限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレンなどのようなスチレン系モノマー；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジオクチルなどのようなエチレン性不飽和種並びにメタクリル酸t-ブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリル酸2-t-ブチルアミノエチル、アクリル酸N,N'-ジメチルアミノエチル、N-(2-メタクリロイルオキシ-エチル)エチレンウレア及びメタクリルアミドエチルエチレンウレアを含む窒素含有モノマーが含まれる。好ましくは、LOFアクリルモノマーは、少なくとも1種のLOFア

10

20

30

40

50

クリルモノマーとエチレン性不飽和モノマーとの混合物として添加される。更に好ましくは、エチレン性不飽和モノマーはスチレン系モノマーである。

水性ラテックス

本発明の水ラテックスは、前記のような水性アルキド又はウラルキドの水分散液の存在下で、少なくとも1種の潜在酸化的官能性（LOF）アクリルモノマーを重合させることによって製造することができる。本発明の水ラテックスは、また、それぞれ前記のような溶媒性アルキド又はウラルキドから製造することもできる。

【0041】

本発明の水性ラテックスは、従来の未変性水性アルキド又はウラルキドから製造したラテックスと同じpHで安定である。しかしながら、従来の未変性水性アルキド又はウラルキドのハイブリッドラテックスとは違って、本発明の水性アルキド又はウラルキドベースのハイブリッドラテックスは、pH 7で安定である。

10

【0042】

前記のように、本発明の水ラテックスには、この水ラテックスから形成されるフィルムの酸化的架橋を可能にするために十分なLOF基が含有されている。LOF基は、アルキド又はウラルキドの有効な架橋を増加させる機能をするので、十分なLOF基の重合後の存続は、フィルム形成時の又はその後の、他のLOF基及び/又は水性アルキド若しくはウラルキド官能基とのこれらの共反応性を可能にするのみならず、アルキド又はウラルキド官能基群の間の同様の酸化的架橋を促進することができる。このようなLOF基及び/又はアルキド若しくはウラルキド官能基群の間の共反応性の結果、より良いフィルム特性が得られる。

20

【0043】

前記のように、LOFアクリルモノマーは、少なくとも1種のLOFアクリルモノマーの混合物として又は少なくとも1種のLOFアクリルモノマーとエチレン不飽和モノマーとの混合物として添加することができる。1種より多くのLOFアクリルモノマーを添加する場合、モノマーは同一か又は異なっていてよい。LOFアクリルモノマーの添加は、一段方法又は多段（例えば、コア-シェル）方法で行われる。好ましくは、LOFアクリルモノマーは一段方法で添加される。LOFアクリルモノマー又はモノマー群を一段方法に於いて添加することにより、十分な数の、フィルム形成時に又はその後に、他のLOF基又はアルキド若しくはウラルキド官能基と反応することができるか又はアルキド若しくはウラルキドの官能基群の間の反応を促進することができるLOF基（例えば、アリル、ビニル）を含有する均質なアクリルポリマー（即ち、単純なターポリマー）が製造される。多段方法に於いてLOFアクリルモノマーを添加することによって、不均質なアクリルポリマーが製造される。例えば、二段方法に於いて、添加の第一段によって、好ましくはアクリルポリマー又はスチレン/アクリルポリマーのコアポリマーを製造することができ、このコアポリマーは、しばしばトリアクリル酸トリメチロールプロパンのような多官能性モノマーと予備架橋される。添加の第二段階によって、好ましくは、高レベルの反応性アリル及び/又はビニル部分のようなLOF基を含有するスチレン/アクリルポリマーのシェルポリマー製造される。このような一段又は多段重合方法で使用するためのモノマーは、米国特許第5,539,073号（参照して本明細書に含める）に記載されている。LOF基は、ポリマーの末端に並びにポリマー主鎖に沿って配置されていてよい。

30

40

【0044】

前記のように、好ましくは、水性アルキド又はウラルキドをベースにする本発明の水性ラテックスは、乳化重合条件下で製造される。一般的に、LOFアクリルポリマー組成物の乳化重合の際に、重合を受けるのは、主としてアクリルのエチレン性不飽和部分であって、LOF基ではない。LOF基が重合に関与する場合には、重合条件は、他のLOF基及び/若しくはハイブリッド樹脂官能基と酸化的に架橋するために並びに/又はフィルム形成の際若しくはその後でハイブリッド樹脂官能基群の間の酸化的架橋を促進するのに十分なLOF基が残存するようなものである。重合の際の、アリル又はビニル部分のようなLOF基の残存は、エチレン性不飽和基の反応性に於ける差異を操作することによって達成

50

できる。例えば、アリル又はビニル官能化アクリルモノマーのエチレン性不飽和アクリル部分は、スチレン系モノマーとの重合の際に、L O F アリル又はビニル単位よりも大きい反応性を有している。その結果、得られるポリマーには、L O F 基が含有される。乳化重合の際のアリル部分の残存を促進するためのアリル官能化アクリルポリマー組成物の操作の記載は、米国特許第 5, 539, 073 号（参照して本明細書に含める）中に存在する。ビニル官能化アクリルポリマー組成物は、アリル官能化アクリルポリマー組成物に適用されるものと同様の方法で操作できる。

【 0 0 4 5 】

アクリルポリマーの L O F 基が、アセトアセトキシ部分であるとき、乳化重合条件下で、重合するものはエチレン性不飽和部分である。このアセトアセトキシ部分は、重合方法によって影響を受けず、それで存続する。

10

【 0 0 4 6 】

好ましくは、溶媒性アルキド又はウラルキドをベースにする水性ラテックスは、ミニ乳化重合条件下で製造される。このような条件下で、溶媒性アルキド又はウラルキドを、それぞれ前記したような少なくとも 1 種の L O F アクリルモノマー中に溶解させる。本発明に従って、溶媒性アルキド又はウラルキドを少なくとも 1 種の L O F アクリルモノマーに添加し、次いで攪拌した後、放置した際に明らかな相分離を起こすことなく、透明乃至僅かに濁った溶液混合物が形成される（即ち、溶液は均質に見える）場合に、溶媒性アルキド又はウラルキドは、少なくとも 1 種の L O F アクリルモノマー中に「溶解された」又は可溶性であると考えられる。次いで、得られた混合物を水性媒体中に分散させて、プレエマルジョンを形成させる。この水性媒体は、例えば、水ノ界面活性剤溶液のような、このような重合条件下で使用される当該技術分野で公知の任意の水性媒体であってもよい。適当な界面活性剤の例には、これらに限定されないが、ドデシル硫酸ナトリウム、テルギトール（T E R G I T O L）15 S - 40、エーロゾル（A E R O S O L）O T - N V 及びダウファックス（D O W F A X）2 A 1 が含まれる。次いで、このプレエマルジョンを、高剪断装置を使用して剪断して、ミニエマルジョンを形成させる。重合の前に小さい小滴を形成するためにエマルジョンを剪断することによって、優勢な核生成部位及び次の重合部位が小滴内で生じることを確実にする。その結果、小滴及び溶媒性アルキド又はウラルキドの沈澱からのモノマーの移動が防止される。本質的に、以前の溶媒性システムは、今や前記のように水性である。好ましくは、ミニエマルジョンの小滴は、サイズが約 50 ~ 約 500 nm の範囲内である。次いで、このミニエマルジョンを、前記のようにフィルムの酸化的架橋を可能にするために十分な L O F 基が残留するように、水性アルキド又はウラルキドをベースにするラテックスの場合のようにして重合させることができる。

20

30

【 0 0 4 7 】

ハイブリッドラテックスを製造する重合方法では、また、開始剤、還元剤又は触媒が必要であろう。適当な開始剤には、過硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、硫酸アンモニウム又はアルカリ、過酸化ジベンゾイル、過酸化ラウリル、過酸化ジ-*t*-ブチル、2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどのような一般的な開始剤が含まれる。

【 0 0 4 8 】

適当な還元剤は、重合速度を上昇させるものであり、これには、例えば、重亜硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸及びこれらの混合物が含まれる。

40

【 0 0 4 9 】

適当な触媒は、重合反応条件下で重合開始剤の分解を促進し、それによって重合速度を上昇させるこれらの化合物である。適当な触媒には、遷移金属化合物及び乾燥剤が含まれる。このような触媒の例には、これらに限定されないが、硫酸第一鉄七水和物、塩化第一鉄、硫酸第二銅、塩化第二銅、酢酸コバルト、硫酸第一コバルト及びこれらの混合物が含まれる。

【 0 0 5 0 】

50

任意に、一般的な界面活性剤又は界面活性剤の組合せを、本発明のハイブリッドラテックスの懸濁又は乳化重合製造に於いて、アニオン性又は非イオン性乳化剤のような共安定剤又は共界面活性剤として使用することができる。好ましい界面活性剤の例には、これらに限定されないが、アルキル硫酸アルカリ若しくはアンモニウム、アルキルスルホン酸若しくは脂肪酸、オキシエチル化アルキルフェノール、スルホコハク酸塩及び誘導体又はアニオン性若しくは非イオン性界面活性剤の任意の組合せが含まれる。更に好ましい界面活性剤モノマーは、エーロゾルOT NV（登録商標）（サイテック・インダストリーズ社（Cytec Industries）、ニュージャージー州ウエスト・パターンソン（West Patterson）から市販されている界面活性剤）である。適当な界面活性剤のリストは、専門書、マックカッチェオンの乳化剤及び洗剤（McCutcheon's Emulsifiers & Detergents）、北米版、MC Publishing Co.、ニュージャージー州グレン・ロック（Glen Rock）、1997年（参照して本明細書に含める）で入手できる。好ましくは、ハイブリッド樹脂のアルキド又はウラルキド部分が、ラテックスの全固体の約35重量%以下、一般的に約5～20重量%を表すとき、一般的な界面活性剤又は界面活性剤の組合せが使用される。好ましくは、界面活性剤は小滴／粒子安定性を与えるが、最小の水相核生成になる（ミセル状又は均質）。

【0051】

得られるハイブリッドラテックスをアルキド又はウラルキド塗料で典型的に使用される乾燥剤塩と配合し、LOF部分がハイブリッドのアクリル部分中に存在する場合、他の性質の中で、ラテックスゲル分率及び膨潤比（それぞれ、LGF及びLSR）に於ける顕著な改良が観察された。本発明のハイブリッドラテックスのアルキド又はウラルキド部分は、ハイブリッドラテックスを安定化すること及びフィルム形成を改良することの両方に於いて重要な役割を演じるけれども、より良い物理的及び機械的フィルム特性を可能にするものは、ハイブリッドのLOFアクリル部分の存在である。この改良された特性は、LOFアクリルを含有しないハイブリッド樹脂について観察されるものよりも大きい架橋密度に関係している。

【0052】

一般的に、ハイブリッドラテックスのアルキド又はウラルキド部分は、ラテックスの全固体の約5～60重量%、好ましくは約10～50重量%、更に好ましくは約20～40重量%を表し、他方、ハイブリッドラテックスのアクリル部分は、ラテックスの全固体の約30～90重量%、好ましくは約50～80重量%、更に好ましくは約60～80重量%を表す。このようなハイブリッドラテックスは、塗料組成物で更に使用することができる。

【0053】

本発明の塗料組成物には、本発明のハイブリッド樹脂分散液のラテックスが含有されており、これは、例えば、米国特許第4,698,391号、同第4,737,551号及び同第3,345,313号（これらのそれぞれを、その全部を参照して本明細書に含める）のような当該技術分野で公知の技術によって製造することができる。このような塗料組成物の例には、例えば、建築用塗料、保全用塗料、工業用塗料、自動車用塗料、織物用塗料、インキ、接着剤並びに紙、木材及びプラスチック用の塗料が含まれる。本発明の塗料組成物には、1重量%及びゼロのように低いVOC含有量のために25重量%より低い顕著に少ない溶媒が含有されている。このハイブリッド樹脂のアルキド又はウラルキド部分は、樹脂のLOFアクリル部分が、環境温度でハイブリッドアルキド又はウラルキド樹脂の酸化的架橋能力を与えるか又は増強しながら、アルキド又はウラルキドの望ましい特性を保持している。本発明の塗料組成物は、高い光沢、速い硬化並びに良好な酸及び苛性耐性を有する皮膜を作る。

【0054】

この塗料組成物は、支持体（substrate）上に塗布し、当該技術分野で公知の技術（例えば、金属パネルの上に3～4ミルの湿潤皮膜をスプレー適用し、150の強制

10

20

30

40

50

空気オーブン内で30分間加熱することによる)を使用して硬化させることができる。支持体は、紙、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリエステルフィルム、アルミニウム及びスチールのような金属、ガラス、ウレタンエラストマー並びに下塗りした(塗装した)支持体などのような任意の一般的な支持体であってよい。本発明の塗料組成物は、室温で(自然硬化)、高温度で(熱硬化)又は光化学的に硬化させることができる。

【0055】

本発明の塗料組成物は、更に、塗料添加剤を含有することができる。このような塗料添加物の例には、これらに限定されないが、1種又は2種以上の、シリコン、フルオロカーボン若しくはセルロース系物質のようなレベリング、レオロジー及びフロー調節剤；増量剤；米国特許第5,349,026号(参照して本明細書に含める)に記載されているもののような反応性融着助剤；可塑剤；艶消剤；顔料湿潤及び分散剤及び界面活性剤；紫外線(UV)吸収剤；UV光安定剤；ティンティング顔料；着色剤；脱泡及び消泡剤；沈降防止、だれ止め及び増粘剤；皮張り防止剤；色わかれ防止及び色むら防止剤；殺生物剤、殺菌剤及びカビ駆除剤；腐食防止剤；増粘剤又は融着剤が含まれる。このような添加剤の具体例は、米国ペイント及び塗料協会(National Paint & Coatings Association)、1500 Rhode Island Avenue, N.W., ワシントン・ディーシー(Washington, D.C.)20005、により刊行された、「原材料インデックス(Raw Materials Index)」に記載されている。このような添加剤及び乳化重合方法論の別の例は、米国特許第5,371,148号(参照して本明細書に含める)に記載されている。

【0056】

艶消剤の例には、これらに限定されないが、ダブリュー・アール・グレース社(W.R. Grace & Company)のデイビソン・ケミカル・ディビジョン(Davison Chemical Division)からサイロイド(SYLOID)(登録商標)商品名で入手できる合成シリカ；ハーキュレス社(Hercules Inc.)からハーコフラット(HERCOFLAT)(登録商標)商品名で入手できるポリプロピレン；ジェイ・エム・フーバー社(J.M. Huber Corporation)からゼオレックス(ZEOLEX)(登録商標)商品名で入手できる合成ケイ酸塩が含まれる。

【0057】

分散剤及び界面活性剤の例には、これらに限定されないが、ビズ(トリデシル)スルホコハク酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジシクロヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、ジアミルスルホコハク酸ナトリウム、ジイソブチルスルホコハク酸ナトリウム、イソデシルスルホコハク酸ジナトリウム、スルホコハク酸のエトキシ化アルコール半エステルジナトリウム、アルキルアミドポリエトキシスルホコハク酸ジナトリウム、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-N-オクタデシルスルホスクシンアミド酸テトラナトリウム、N-オクタスルホスクシンアミド酸ジナトリウム、硫酸化エトキシ化ノニルフェノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなどが含まれる。

【0058】

粘度、懸濁及び流れ調節剤の例には、これらに限定されないが、燐酸ポリアミノアミド、ポリアミンアミドの高分子量カルボン酸塩及び不飽和脂肪酸のアルキレンアミン塩が含まれ、全てBYK・ヘミー米国社(BYK Chemie U.S.A.)からアンチテラ(ANTI TERRA)商品名で入手できる。別の例には、ポリシロキサンコポリマー、ポリアクリレート溶液、セルロースエステル、ヒドロキシエチルセルロース、疎水性に変性したヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアミドワックス、ポリオレフィンワックス、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキシド、グアールガムなどが含まれる。増粘剤の他の例には、例えば、ユニオン・カーバイド社(Union Carbide)によるUCARポリフォブ(UCAR POLYPHOB) (登録商標)及びペンシルベニア州フ

ィラデルフィア (Philadelphia) のローム・アンド・ハース社 (Rohm and Haas) から入手できるアクリゾル (ACRYSOL) RM 825 のような、メチレン/エチレンオキシド会合増粘剤及び水溶性カルボキシル化増粘剤が含まれる。

【 0059 】

幾つかの専売の消泡剤が市販されており、これには、例えば、バックマン・ラボラトリーズ社 (Buckman Laboratories Inc.) のバブリーク (BUBBLEAK) (登録商標)、BYK・ヘミー米国社の BYK (登録商標)、ヘンケル社/コーティング・ケミカルズ (Henkel Corp. / Coating Chemicals) のフォームスター (FOAMASTER) (登録商標) 及びノブコ (NOPCO) (登録商標)、アシュランド・ケミカル社 (Ashland Chemical Company) のドリュー・インダストリアル・ディビジョン (Drew Industrial Division) のドリュープラス (DREWPLUS) (登録商標)、トロイ・ケミカル社 (Troy Chemical Corporation) のトライゾル (TRYSOL) (登録商標) 及びトロイキッド (TROYKID) (登録商標) 並びにユニオン・カーバイド社のサグ (SAG) (登録商標) が含まれる。

10

【 0060 】

殺菌剤、カビ駆除剤及び殺生物剤の例には、これらに限定されないが、4, 4 - ジメチルオキサゾリジン、3, 4, 4 - トリメチルオキサゾリジン、変性メタ硼酸バリウム、N - ヒドロキシメチル - N - メチルジチオカルバミン酸カリウム、2 - (チオシアノメチルチオ) ベンゾチアゾール、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、アダマンタン、N - (トリクロロメチルチオ) フタルイミド、2, 4, 5, 6 - テトラクロロイソフタロニトリル、オルトフェニルフェノール、2, 4, 5 - トリクロロフェノール、デヒドロ酢酸、ナフテン酸銅、オクトエ酸銅、有機砒素、酸化トリブチル錫、ナフテン酸亜鉛及び8 - キノリン酸銅が含まれる。

20

【 0061 】

UV 吸収剤及び UV 光安定剤の例には、とりわけ、アメリカン・サイアナミド社 (American Cyanamid Company) からサイアソルブ (CYASORB) UV 商品名で入手できる置換ベンゾフェノン、置換ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン及びヒンダード安息香酸塩、並びにジエチル - 3 - アセチル - 4 - ヒドロキシ - ベンジル - ホスホン酸塩、4 - ドデシルオキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン及び安息香酸レゾルシノールが含まれる。

30

【 0062 】

溶媒及び融着剤の例は公知であり、これには、これらに限定されないが、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール n - ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリメチルペンタンジオールモノイソブチラート、エチレングリコールモノオクチルエーテル、ジアセトンアルコール、テキサノール (TEXANOL) (登録商標) エステルアルコール (イーストマン・ケミカル社 (Eastman Chemical Company)) などが含まれる。このような溶媒及び融着助剤には、また、フタル酸ジアリル、モンサント社 (Monsanto) からのサントリンク (SANTOLINK) XI - 100 (登録商標) ポリグリシジルアリルエーテル並びに米国特許第 5, 349, 026 号及び同第 5, 371, 148 号 (参照して本明細書に含める) に記載されているような他のもののような反応性溶媒及び融着助剤が含まれる。

40

【 0063 】

本発明により予見される塗料組成物中に使用するために適した顔料は、表面塗料の技術分野の当業者に公知の典型的な有機及び無機顔料であり、特に、American Association of Textile Chemists and Colorists と共同で Society of Dyers and Colourists により

50

発行された、カラーインデックス、第3版第2改訂、1982年に記載されているものである。例には下記のものが含まれるが、これらに限定されない。二酸化チタン、パライト、クレー又は炭酸カルシウム、C I ピグメントホワイト6（二酸化チタン）；C I ピグメントレッド101（ベンガラ）；C I ピグメントイエロー42；C I ピグメントブルー15，15：1，15：2，15：3，15：4（銅フタロシアニン類）；C I ピグメントレッド49：1；及びC I ピグメントレッド57：1。フタロシアニンブルー、モリブデートオレンジ、カーボンブラック又はタイピュア（T I P U R E）R - 746（デラウェア州ウィルミントン（W i l m i n g t o n）のデュポン・ケミカル社（D u p o n t C h e m i c a l , I n c .）から入手可能なチタン純粋スラリー）も、本発明の塗料組成物用に適している。

10

【0064】

本発明の種々の塗料組成物の例では、上記しなかった下記の材料が使用される。

【0065】

サイテック・インダストリーズ社、ニュージャージー州ウエストパターソンからの、エーロゾルOT - NV界面活性剤。

【0066】

OMG社、オハイオ州クリーブランドによって販売されている、コバルトハイドロキユアII乾燥剤。

【0067】

ダウ・ケミカル社（D o w C h e m i c a l）、ミシガン州ミッドランド（M i d l a n d）からのダウファックス2A1界面活性剤。

20

【0068】

ライヒホルド・ケミカル社（R e i c h h o l d C h e m i c a l）、ノースカロライナ州リサーチ・トライアングル・パーク（R e s e a r c h T r i a n g l e P a r k）によって販売されている、ケルゾン（K E L S O L）3960 - B2G - 75，3922 - G - 80，3964 - B2G - 70及び3904 - B G 4 - 75水希釈性アルキド。

【0069】

ユニオン・カーバイド・ケミカル・アンド・プラスチック社（U n i o n C a r b i d e C h e m i c a l a n d P l a s t i c s C o .）、コネチカット州ダンバリー（D a n b u r y）により販売されている、テルギトール15 - S - 40。

30

【0070】

イーストマン・ケミカル社、テネシー州キングSPORT（K i n g s p o r t）により販売されている、テキサノール・エステルアルコール。

【0071】

本発明により製造した塗膜及びフィルムを評価するために、下記の方法を使用した。

耐メチルエチルケトン性

耐メチルエチルケトン（M E K）性は、M E K摩擦（r u b）（後進及び前進の一組）として報告した。M E K摩擦は、多重層のチーズクロスを、16オンス（454g）のボールピンハンマーの丸い頭の上に固定することによって測定した。次いで、このハンマーを、ハンマーを前後に移動させる機械装置に取り付ける。チーズクロスはM E Kで飽和させる。パネルを、染み込んだクロスで、最初に支持体に突き抜ける点まで摩擦する。

40

振り子硬度

振り子硬度は、ガードナー振り子硬度試験機を使用して測定した。

ツーコン（T U K O N）硬度

ツーコン硬度は、A S T M D 1 4 7 4 - 9 2に従って決定した。

フィルムゲル分率／膨潤比

フィルム膨潤比（F S R）は、アセトン中に膨潤した不溶性ポリマー重量部分（重量による）の、乾燥フィルムサンプル中の不溶性重量部分の乾燥重量に対する比を決定することによって得た。

50

【 0 0 7 2 】

使用した手順は下記の通りである。各サンプル決定のために、4 インチ × 4 インチの 3 2 5 メッシュスチール網及び金属秤量ボートをオープン内で焼き、3 0 分間冷却し、秤量した（それぞれ W 1 及び W 2 ）。ラテックスフィルムを乾燥させ、必要な日数の間室温で保持した後、フィルムの片を切断し、秤量し（W 3 ）、アルミニウムのパンの中に入れ、傍らに置いた。他のフィルムサンプルを切断し、秤量し（W 4 ）、浸透機浴の上の過剰の溶媒が入ったねじ蓋付きジャーの中に、一定温度で 1 6 時間入れた。この溶液プラス湿潤固体を、網を通して注ぐことによってフィルムゲルを回収し、網プラス残留湿潤固体を秤量した（W 5 ）。この時点で、網プラス固体及びフィルムサンプルを、真空オープン内のアルミニウムボート内で 8 0 分で一定重量まで乾燥させ、網プラス乾燥固体（W 6 ）及びアルミニウムボート内のフィルムサンプル（W 7 ）についての重量を得た。計算を下記に示す。

10

【 0 0 7 3 】

【数 1】

$$F G F = (W 6 - W 1) / [W 4 * ((W 7 - W 2) / W 3)]$$

$$F S R = (W 5 - W 1) / (W 6 - W 1)$$

【 0 0 7 4 】

20

実施例 1 ～ 8 : ケルゾルアルキド / アクリルハイブリッドの製造

一連のアルキド / アクリルハイブリッドを、表 1 に示すケルゾル分散性アルキド樹脂を使用して製造した。このハイブリッドは、L O F レベル、アルキドレベル及びアルキドの種類が異なっている。

【 0 0 7 5 】

これらの材料の製造のための一般的手順は、下記の通りである。5 0 0 mL の反応器に、適当量の脱イオン水及びアルキドを、pH 8 . 0 に調節するために十分な量の水酸化アンモニウムと一緒に添加した。これらの反応器内容物を 8 2 ℃ に加熱し、この時点で、2 2 g の水中の 2 . 0 6 g のダウファックス 2 A 1（ダウ・ケミカル社から入手できるドデシルジフェニルオキシドジスルホン酸ナトリウム）及び 0 . 9 3 g の過硫酸アンモニウムを、2 4 0 分間かけて反応器に添加した。同時に、1 7 6 g の表 2 に示すモノマー混合物を 2 2 5 分間かけて添加した。2 2 5 分間の終わりに、9 g のメタクリル酸メチルを 1 5 分間かけて添加した。添加が完了した後、反応器を 8 2 ℃ で 1 時間保持し、次いで室温にまで冷却した。最後に、2 . 7 5 g の水中の 0 . 2 g の tert - ブチルヒドロペルオキシド及び 2 . 7 5 g の水中の 0 . 2 g のホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを、ラテックスに混合しながら添加した。次いで、このラテックスを、1 0 0 メッシュの金網を通して濾過した。得られたハイブリッドラテックスの粒子サイズ、pH 及び固体パーセントを、表 2 に示す。

30

【 0 0 7 6 】

【表 1】

40

表 1 . ケルゾル分散性アルキド樹脂

ケルゾルアルキド	固体パーセント	酸価
3922-G-80	80	52-58
3960-B2G-75	75	37-41
3964-B2G-70	70	38-42
3904-BG4-75	75	38-42

50

【 0 0 7 7 】

【表 2】

ラテックス	ケルゾール アルキド [*] 種類	アルキド [*] 重量% ¹	モノマー混合物比 MMA/BA/AAEM ²	粒子 サイズ [*] (nm)	pH	Tg (°C)	スクラップ [*] (gm)	固体 %
1	3922-G-80	9.1	60/40	60	6.0	27	14.5	47.1
2	3922-G-80	9.1	55/35/10	68	5.4	37	2.3	44.8
3	3922-G-80	9.1	50/30/20	82	5.5	38	5.9	47.0
4	3922-G-80	16.7	55/35/10	48	6.0	31	1.4	44.9
5	3922-G-80	23.1	55/35/10	41	6.2	29	2.9	44.9
6	3960- B2G-75	9.1	55/35/10	92	5.7	-	22.1	44.9
7	3964- B2G-70	9.1	55/35/10	78	5.5	-	4.6	44.9
8	3904- BG4-75	9.1	55/35/10	85	5.7	-	4.8	45.1

¹ 全ポリマー固体基準の重量%² MMAーメタクリル酸メチル; BAーアクリル酸ブチル; AAEMーメタクリル酸アセトアセトキシエチル

【 0 0 7 8 】

実施例 9 : 実施例 1 ~ 8 のフィルムゲル分率及びフィルム膨潤比

実施例 1 ~ 8 の各ラテックスについて、50 g のラテックスに、0.32 g の 28 % 水酸化アンモニウム、2.7 g の、テルギトール (TERGITOL) 15-S-40 の 25 % 水溶液、1.1 g のテキサノール (TEXANOL) 及び 0.45 g のコバルトヒドロキシアリを添加した。フィルムを流延し、室温で 1 週間空気乾燥させた。フィルムゲル分率 (FGF) 及びフィルム膨潤比 (FSR) を、溶媒としてアセトンの代わりにテトラヒドロフラン (THF) を使用した以外は、前記のようにして求めた。その結果を表 3 に要約する。

【 0 0 7 9 】

非機能対照としての例 1 は、LOF として AAEM を含有する系よりも遙かに高い FSR 及び遙かに低い FGF を有していた。最高レベルの LOF を有していた実施例 3 は、最低の FSR 及び最高の FGF を有していた。

【 0 0 8 0 】

【表 3】

表 3. 実施例 1～8 のフィルム膨潤比及びフィルムゲル分率

ラテックス例	フィルム膨潤比	フィルムゲル分率
1	33.9	0.36
2	8.7	0.80
3	3.9	0.89
4	6.6	0.81
5	6.3	0.82
6	17.1	0.57
7	15.3	0.62
8	9.2	0.76

10

【 0 0 8 1 】

実施例 10：アルキド樹脂の製造

機械式攪拌機、スチームジャケット付き部分凝縮器、ディーンシュタルクトラップ、窒素入口及び水凝縮器を取り付けた 3 リットルの三口丸底フラスコの中に、ネオペンチルグリコール（343.9 g、3.31 モル）、無水フタル酸（491.9 g、3.33 モル）、ペンタエリトリトール（246.7 g、1.81 モル）、パモリン（PAMOLYN）200（トール油脂肪酸、ハーキュレス社、デラウェア州ウィルミントンから入手可能）（1040.1 g、3.59 モル）、ファスキャット（FASCAT）4100（1.66 g）及びキシレン（85.0 g）を装入した。反応温度を、1.5 時間かけて 180 まで、次いで更に 1.5 時間かけて 230 まで徐々に上昇させた。3 の酸価が得られるまで、反応を継続させた。得られたアルキド樹脂を冷却し、続いて単離した。

20

実施例 11～24：剪断した LOF アクリル変性アルキドハイブリッド樹脂からラテックスを製造するための一般的手順

実施例 11～24 のそれぞれについて、凝縮器、窒素パージ及び液面下供給管を取り付けた 1000 mL の樹脂ケトルからなる反応器に、148 g の水を添加した。窒素パージを開始し、内容物を加熱し、80 に維持した。例 10 のアルキド又は市販のアルキド（例えば、デュラマック（Duramac）HS57-5866、マックフーター・テクノロジーズ社（McWhorter Technologies Inc.）、イリノイ州シカゴ；ランバー（Ranbar）4495-100、ランバー・テクノロジーズ社（Ranbar Technology Inc.）、ペンシルベニア州グレンショウ（Glenshaw））をモノマー混合物（表 4 参照）に添加し、溶解させて、モノマー/アルキド混合物を形成させた。水及び界面活性剤（群）を予備混合し、次いでモノマー/アルキド混合物を添加して、プレエマルジョンを形成させた。このプレエマルジョンを、IKA（モデル SD-45）ローター/ステーターホモジナイザーを使用し、100% 出力で運転するホモジナイザーで、剪断装置（約 3 分間の滞留時間）を取り巻くフローセルを通してポンプ輸送することによって剪断して、ミニエマルジョンを形成させた。ミニエマルジョンの一部（74.8 g、10%）を、反応器に装入した。過硫酸アンモニウム（0.53 g）を水（10 g）中に混合し、反応器に装入した。15 分後に、残りのミニエマルジョンを、180 分間かけて反応器に供給した。同時に、水（70.0 g）、過硫酸アンモニウム（0.73 g）及び炭酸アンモニウム（0.73 g）から構成された開始剤供給物も、180 分間かけて 0.40 g/分で供給した。供給が終わった後、反応器を 80 で 15 分間保持し、次いで水（6.5 g）、イソアスコルビン酸（1.32 g）及び 0.5% 硫酸鉄七水和物（1.60 g）からなる還元剤溶液を、反応器に添加した。次いで、水（10.50 g）及び 70% t-ブチルヒドロペルオキシド（1.46 g）の溶液を、45 分

30

40

50

間かけて供給した。次いで、この反応混合物を冷却した。ある場合には、非イオン性界面活性剤（テルギトール 15 - S - 40）を後添加した（表 4 参照）。次いで、ラテックスを、100 メッシュの金網を通して濾過し、濾過可能な固体又はスクラップを集めた。得られた水性アルキド/アクリルハイブリッド樹脂ラテックスのミニエマルジョンの小滴サイズ、粒子サイズ、粘度（ブルックヘイブン（Brookhaven））及び pH を求めた。小滴及び粒子サイズは、ミクトロトラック（Mictrotrac）UPA レーザー光散乱装置（180° 後方散乱）を使用して測定した。小滴を、モノマー飽和水溶液中に約 1 : 50 で希釈した。粒子を、水中に約 1 : 50 で希釈した。ラテックス特性を表 5 に要約する。

比較例 1：剪断しない L O F アクリル変性アルキドハイブリッド樹脂からラテックスを製造する一般の手順

凝縮器、窒素パージ及び液面下供給管を取り付けた 1000 mL の樹脂ケトルからなる反応器に、水（50 g）を添加した。窒素パージを開始し、内容物を 80 に加熱した。例 10 から得られたアルキドをモノマー混合物（表 4）に添加し、溶解させて、モノマー/アルキド混合物を形成させた。水及び界面活性剤（群）を予備混合し、次いでモノマー/アルキド混合物を添加して、プレエマルジョンを形成させた。ミニエマルジョンを形成するために、このプレエマルジョンは剪断させなかった。プレエマルジョン（54.0 g、10%）を、反応器に装入した。過硫酸アンモニウム（0.20 g）及び炭酸アンモニウム（0.29 g）を水（4.0 g）中で混合し、反応器に装入した。15 分後に、残りのプレエマルジョンを、180 分間かけて反応器に供給した。同時に、水（35.0 g）及び過硫酸アンモニウム（0.21 g）から構成された開始剤供給物も、0.20 g/分で供給した。供給が終わった後、反応器を 15 分間保持し、次いで水（2.75 g）、イソアスコルビン酸（0.28 g）及び 0.5% 硫酸鉄七水和物（0.40 g）からなる還元剤溶液を、反応器に添加した。次いで、水（5.00 g）及び 70% t - ブチルヒドロペルオキシド（0.20 g）の溶液を、30 分間かけて供給した。次いで、この反応混合物を冷却した。ラテックスを、100 メッシュの金網を通して濾過し、濾過可能な固体又はスクラップを集めた。アルキドの顕著な部分の沈澱のために、非常に高いレベルのスクラップ（表 5）が生じた。従って、予備形成したアルキドのような疎水性ポリマーを含有する安定なラテックスを形成するために、エマルジョンの均質化が必要である。

【0082】

【表 4】

10

20

30

表 4

実施例	モ/マ-重量% (BOM)	界面活性剤(群) 重量% (BOM+アムキト)	非イオン性アムキト 15S-40 (70%) の後添加	アムキト 種類	アムキト 重量% (BOM+アムキト)
11	MMA/BA/AAEM/MAA 55.5/41.5/0.0/3.0	トデシル硫酸ナトリウム 1.0%、 テルギトール15S-40 (70%) 2.2%	n/a	例10	25.6
12	Sty/EHA/AAEM/MAA 50.0/27.0/20.0/3.0	トデシル硫酸ナトリウム 1.0%	17.2g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	25.6
13	Sty/EHA/AAEM/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	エーロジール10T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	デューマック HS57-5866	20.0
14	MMA/BA/AAEM/MAA 44.5/32.5/20.0/3.0	タウ777/2A1 1.1%	12.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	デューマック HS57-5866	25.6
15	Sty/EHA/AAEM/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	エーロジール10T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	46.0
16	Sty/EHA/AAEM/MAA 56.2/19.8/20.0/4.0	エーロジール10T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	46.0
17	Sty/EHA/ALMA/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	エーロジール10T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	46.0
18	Sty/EHA/ALMA/MAA 68.5/27.5/0.0/4.0	エーロジール10T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	デューマック HS57-5866	46.0

【 0 0 8 3 】

【 表 5 】

10

20

30

40

表 4 (つづき)

実施例	モノマー重量% (BOM)	界面活性剤(群) 重量% (BOM+7Lキト)	非イオン性キトール 15S-40 (70%) の後添加	7Lキトの種類	7Lキト重量% (BOM+7Lキト)
19	Sty/EHA/ALMA/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	デュラマック HS57-5866	46.0
20	Sty/EHA/AAEM/MAA 62.3/23.7/10.0/4.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	46.0
21	Sty/EHA/AAEM/MAA 50.0/16.0/30.0/4.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	例10	46.0
22	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 33.3/33.3/28.4/0.0/5.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	ランバー 4495-100	46.0
23	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 30.2/30.2/24.6/10.0/5.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	ランバー 4495-100	46.0
24	Sty/MMA/EHA/AAEM/MAA 27.2/27.2/20.7/20.0/5.0	I-07' M0T-NV 1.5%	17.6g (希釈1:1 水:界面活性剤)	ランバー 4495-100	46.0
比較例 1	MMA/Sty/BA/MAA 31.8/31.8/31.8/4.6	ドデシル硫酸ナトリウム 1.1%	n/a	例10	23.1

BOM=モノマー基準; BOM+アルキド=モノマー+アルキド基準; 全固体=40%;

MMA=メタクリル酸メチル、Sty=スチレン、BA=アクリル酸ブチル、

EHA=アクリル酸2-エチルヘキシル、AAEM=メタクリル酸アセトアセトキシエチル、

ALMA=メタクリル酸アリル、MAA=メタクリル酸;

デュラマックHS57-5866=マックフーターアルキド(ミネラルスピリット中90%固体)、長油(ひまわり油);

ランバー4495-100=ランバーアルキド(100%固体)、長油(TOFA)。

【 0 0 8 4 】

【 表 6 】

表5. 例11～24からのラテックスの特性データ

実施例	小滴サイズ (nm)	粒子サイズ (nm)	pH	粘度 (cps)	スクラップ (ppm)
11	225	175	5.0	<10	34
12	270	132	4.6	<10	3
13	450	210	4.5	<10	31
14	250	270	4.4	<10	100
15	320	180	4.5	<10	16
16	340	170	4.5	<10	88
17	360	170	3.7	<10	3
18	500	180	4.8	<10	12
19	420	220	4.2	<10	3
20	340	174	4.2	<10	56
21	320	170	4.2	<10	5
22	350	220	4.2	<10	7
23	320	200	4.5	<10	2
24	340	220	4.2	<10	11
比較例1	n/a	n/a	-	-	>10,000

【0085】

実施例25～38：ペイント用の配合（群）

実施例25～38のペイントを、それぞれ、実施例11～24で得られたラテックスの各々から製造した。このペイント配合及びペイント特性を、表6及び表7に要約する。実施例25及び26のペイントは、対応するラテックス（65.8g）を添加し、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節し、そしてタイピュア-746（23.9g、チタン純粋スラリー、デュポン社）、PMアセテート（10.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イーストマン社）、アクロゾルRM-825（1.5g、増粘剤）及びハイドロキュアII（1.0g、OMG、5%Co金属触媒）を添加することによって配合した。

【0086】

実施例27のペイントは、実施例13のラテックス（65.8g）を添加し、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節し、そしてタイピュア-746（23.9g、チタン純粋スラリー、デュポン社）、50：50イーストマンEB：イーストマンDB（7.9g）、サンティサイザー（SANTICIZER）160（1.3g、可塑剤、モンサント社、ミズーリ州セントルイス（St. Louis））、アクロゾルRM-825（0.5g、増粘剤）及びSER-ADFA379（0.25g、フラッシュ錆防止剤、ヒュールス・アメリカ社（Huls America Inc.）、ニュージャージー州サマセット（Somerset））を添加することによって配合した。実施例28のペイントは、実施例14のラテックス（65.8g）を添加し、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節し、そしてタイピュア-746（23.9g、チタン純粋スラリー、デュポン社）、PMアセテート（10.0g、融着剤）、アクロゾルRM-825（0.9g、増粘剤）及びマレイン酸ジエチル（1.28g、融着剤、アルドリッチ（Aldrich））を添加することによって配合した。実施例27及び28のいずれの

ペイントにも触媒を含有させなかった。

【0087】

実施例29～38のペイントは、実施例15～24の対応するラテックス(65.8g)を添加し、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節し、そしてタイプUAR-746(23.9g、チタン純粋スラリー、デュポン社)、50:50イーストマンEB:イーストマンDB(5.3g)、アクロゾルRM-825(0.5g、増粘剤)、ハイドロキュアII(0.5g、OMG、5%Co金属触媒)及びSER-ADF379(0.25g、フラッシュ錆防止剤、ヒュールス・アメリカ社)を添加することによって配合した。

【0088】

表6に示すように、実施例25～30及び36～38により、潜在酸化的官能性モノマーとしてメタクリル酸アセトアセトキシ(AAEM)を含有させるとMEKダブルラブに於ける顕著な改良になることが明らかになる。実施例29～30及び36～38により、更に、AAEMが存在するとき、MEKダブルラブが改良されるのみならず、硬度が実質的に高いことが示される。実施例29及び30により、更に、AAEMが存在するとき、ペイントを60の水中に1時間浸漬し、次いでペイントを3時間回復させることによって耐水性について試験したサンプルについて、硬度が増加したことが示される。

【0089】

表7に示すように、実施例29及び31～33のペイントにより、メタクリル酸アリル(ALMA)を含有させると、また、特にペイントをベークしたとき、MEKダブルラブに於ける顕著な改良になることが示される。硬度に於ける改良も、ALMAの存在によって実現される。

実施例39～42：透明フィルムのための配合(群)

表8に示すように、それぞれ実施例15, 16, 20及び21のラテックス(実施例10に於けるアルキドで製造した)をベースにする実施例39～42の各透明フィルムについて、潜在酸化的官能性モノマーの含有によって、ゲル分率が増加し(そして膨潤比が減少し)、そうしてフィルム形成後の架橋を増大させることへのLOFモノマーの効果が示される。各透明フィルムのゲル分率/膨潤比測定は、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節することによって行った。触媒は使用しなかった。全てのフィルムを約1ミリ厚さで引き取り、環境条件で1週間及び/又は2週間硬化させた。ベークしたフィルムは、環境条件で2週間硬化させた後、このようにした。次いで、これらに対流オープン内に150で30分間置いた。

【0090】

【表7】

10

20

30

表 6. ペイント配合

ペイント 実施例	ラテックス 実施例	7Hキド [®] 種類	7Hキド [®] レベル (BOM+ 7Hキド [®])	AAEM レベル	MEK DR		硬度			ペン			振り子			鉛筆			耐水性	
					1週	2週	1週	2週	3週	1週	2週	3週	1週	2週	3週	1週	2週	3週	1週	2週
25	11	実施例 10	25	0	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	12	実施例 10	25	20	-	52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	13	デュラマック 57-5866	20	0	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	14	デュラマック 57-5866	25	20	-	137	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	15	実施例 10	46	0	3	4	4	4	4	3.0	3.7	8.4	27	32	59	3B	3B	3B	3B	3B
30	16	実施例 10	46	20	17	6	133	6	133	3.7	5.6	10.6	38	40	81	B	B	HB	B	B
36	22	ランバ [®] - 4495-100	46	0	5	4	4	4	4	4.2	4	10.1	31	35	63	-	-	-	-	-
37	23	ランバ [®] - 4495-100	46	10	37	16	75	16	75	6.1	6	12.4	35	39	73	-	-	-	-	-
38	24	ランバ [®] - 4495-100	46	20	14	50	206	50	206	6.4	6.6	12.6	42	46	69	-	-	-	-	-

BOM=モノマー基準；BOM+アルキド=モノマー+アルキド基準；AAEM=メタクリル酸アセトアセト
キシエチル、デュラマック57-5866=マックフーターアルキド(ミネラルスピリット中90%固体)、
長油(ひまわり油)；ランバ[®]-4495-100=ランバ[®]-アルキド(100%固体)、長油(TOFA)。

【 0 0 9 1 】

【 表 8 】

表 7. ペイント配合

ペイント 実施例	ラテックス 実施例	アルキド 種類	アルキドレール (BOM+ アルキド)	ALMA レール	MEK DR			硬度			ツェン			振り子		
					1週	2週	2週 ベーク	1週	2週	2週 ベーク	1週	2週	2週 ベーク	1週	2週	2週 ベーク
29	15	実施例 10	46	0	3	4	4	3.0	3.7	8.4	27	32	59			
31	17	実施例 10	46	10	4	4	103	2.1	2.6	6.9	17	22	54			
32	18	デュラマック 57-5866	46	0	4	3	5	4.2	4.4	7.7	30	36	56			
33	19	デュラマック 57-5866	46	10	8	11	87	4.8	5.9	11.6	30	33	52			

BOM+アルキド=モノマー+アルキド基準

ALMA=メタクリル酸アリル

デュラマックHS57-5866=マックフターアルキド
(ミネラルスピリット中90%固体)、長油(ひまわり油)

【 0 0 9 2 】

【 表 9 】

10

20

30

40

表 8. 透明フィルム

透明フィルム 実施例	ラテックス 実施例	アルキド種類	アルキドレベル (BOM+アルキド)	AAEMレベル	ゲル分率			膨潤比		
					1週	2週	2週 バッチ	1週	2週	2週 バッチ
39	15	実施例10	46	0	2	19	42	80	48	12
40	20	実施例10	46	10	25	46	85	92	37	10
41	16	実施例10	46	20	48	64	88	27	20	8
42	21	実施例10	46	30	40	55	86	33	17	7

BOM+アルキド=モノマー+アルキド基準
AAEM=メタクリル酸アセトキシエチル

【 0 0 9 3 】

実施例 4 3 ~ 4 6 : 剪断 L O F アクリル変性ウラルキドハイブリッド樹脂からのラテックスの製造の一般的手順

実施例 4 3 ~ 4 6 のラテックスそれぞれについて、凝縮器、窒素パージ及び液面下供給管を取り付けた 1 0 0 0 mL の樹脂ケトルからなる反応器に、1 4 8 g の水を添加した。窒素パージを開始し、内容物を加熱し、8 0 に維持した。市販のアルキド（例えば、ノースカロライナ州リサーチ・トライアングル・パークのライヒホールド・ケミカル社から入手できるスペンケル（S P E N K E L）F 8 7 - M 8 0 及びイリノイ州シカゴのマックフー

10

20

30

40

50

ター・テクノロジーズ社から入手できるカルバマック (CARBAMAC) 57-5794) をモノマー混合物 (表9参照) に添加し、溶解させて、モノマー/ウラルキド混合物を形成させた。水及び界面活性剤 (群) を予備混合し、次いでモノマー/ウラルキド混合物を添加して、プレエマルジョンを形成させた。このプレエマルジョンを、IKA (モデルSD-45) ローター/ステーターホモジナイザーを使用し、100%出力で運転するホモジナイザーで、切断装置 (約3分間の滞留時間) を取り巻くフローセルを通してポンプ輸送することによって切断して、ミニエマルジョンを形成させた。ミニエマルジョンの一部 (74.8 g、10%) を、反応器に装入した。過硫酸アンモニウム (0.53 g) を水 (10 g) 中に混合し、反応器に装入した。15分後に、残りのミニエマルジョンを、180分間かけて反応器に供給した。同時に、水 (70.0 g)、過硫酸アンモニウム (0.73 g) 及び炭酸アンモニウム (0.73 g) から構成された開始剤供給物も、180分間かけて0.40 g/分で供給した。供給が終わった後、反応器を80℃で15分間保持し、次いで水 (6.5 g)、イソアスコルビン酸 (1.32 g) 及び0.5%硫酸鉄七水和物 (1.60 g) からなる還元剤溶液を、反応器に添加した。次いで、水 (10.50 g) 及び70% t-ブチルヒドロペルオキシド (1.46 g) の溶液を、45分間かけて供給した。次いで、この反応混合物を冷却した。ある場合には、非イオン性界面活性剤 (テルギトール15-S-40) を後添加した (表9参照)。次いで、ラテックスを、100メッシュの金網を通して濾過し、濾過可能な固体又はスクラップを集めた。得られた水性ウラルキド/アクリルハイブリッド樹脂ラテックスのミニエマルジョンの小滴サイズ、粒子サイズ、粘度 (ブルックハイブン) 及びpHを求めた。小滴及び粒子サイズは、ミクトロトラックUPAレーザー光散乱装置 (180°後方散乱) を使用して測定した。小滴を、モノマー飽和水溶液中に約1:50で希釈した。粒子を、水中に約1:50で希釈した。ラテックス特性を表10に要約する。

【0094】

【表10】

10

20

【 0 0 9 5 】
【 表 1 1 】

表 9

ラテックス 実施例	モ/マ-重量% (BOM)	界面活性剤 重量% (BOM+ウルキド)	非イオン性ポリギトール 15S-40 (70%) の後添加	ウルキドの種類	ウルキド重量% (BOM+ウルキド)
43	Sty/EHA/AAEM/MAA 65.1/30.7/0.0/4.2	I-07 ノト-NV 1.5%	なし	スパンゲルF87-M80	40.0
44	Sty/EHA/AAEM/MAA 54.8/24.3/16.7/4.2	I-07 ノト-NV 1.5%	なし	スパンゲルF87-M80	40.0
45	Sty/EHA/AAEM/MAA 65.1/30.7/0.0/4.2	I-07 ノト-NV 1.5%	なし	カルバマック57-5794	40.0
46	Sty/EHA/AAEM/MAA 44.5/18.0/33.3/4.2	I-07 ノト-NV 1.5%	なし	カルバマック57-5794	40.0

BOM＝モノマー基準；BOM＋ウルキド＝モノマー＋ウルキド基準；
全固体＝40%；
Sty＝スチレン、EHA＝アクリル酸2－エチルヘキシル、
AAEM＝メタクリル酸アセトキシエチル、MAA＝メタクリル酸；

表 10. 実施例 43～46 のラテックスの特性データ

ラテックス 実施例	ラテックス 種類	小滴 サイズ (nm)	粒子 サイズ (nm)	pH	粘度 (cps)	スクラップ (ppm)
43	スペンケル F87-M80	480	200	5.2	<10	94
44	スペンケル F87-M80	410	180	5.2	<10	114
45	カルバマック 57-5794	430	215	4.3	<10	89
46	カルバマック 57-5794	440	195	4.3	<10	117

10

【0096】

実施例 47～50：ペイント用の配合

表 11 に示すように、実施例 47～50 のペイントを、対応するラテックス（65.8 g）を添加し、28%水酸化アンモニウムを使用してpHを8.5に調節し、そしてタイピュア R-746（27.3 g、チタン純粋スラリー、デュポン社）、プロピレングリコールブチルエーテル（PnB）（5.5 g、ダウ・ケミカル社、ミシガン州ミッドランド）、ハイドロキユアII（0.5 g、OMG、5%Co金属触媒）を添加することによって配合した。

20

【0097】

【表 12】

表 11. ペイント配合

ペイント 実施例	ラテックス 実施例	ラテックス 種類	AAEM (BOM)	MEK DR			硬度								
							ツェン			振り子			鉛筆		
				1週	2週	2週	1週	2週	2週	1週	2週	2週	1週	2週	2週
				ペーカ			ペーカ			ペーカ			ペーカ		
47	43	スペンケル F87-M80	0	3	4	3	4.3	6.2	14.4	39	50	88	F	B	B
48	44	スペンケル F87-M80	16.7	4	3	43	5.5	7.0	17.3	53	53	103	HB	HB	F
49	45	カルバマック 57-5794	0	3	2	3	2.7	3.8	11.7	26	42	106	B	B	HB
50	46	カルバマック 57-5794	33.3	4	3	906	2.5	3.7	17	25	45	133	B	B	H

30

40

BOM＝モノマー基準

AAEM＝メタクリル酸アセトアセトキシエチル

【0098】

実施例 51～54：透明フィルムの配合（群）

表 12 に示すように、それぞれ実施例 43～46 のラテックスをベースにする実施例 51

50

～ 5 4 の各透明フィルムについて、潜在酸化的官能性モノマーの含有によって、ゲル分率が増加し（そして膨潤比が減少し）、そうしてフィルム形成後の架橋を増大させることへの L O F モノマーの効果が示される。各透明フィルムのゲル分率 / 膨潤比測定は、28 % 水酸化アンモニウムを使用して pH を 8 . 5 に調節することによって行った。触媒は使用しなかった。全てのフィルムを約 1 ミル厚さで引き取り、環境条件で 1 週間及び / 又は 2 週間硬化させた。ベークしたフィルムは、環境条件で 2 週間硬化させた後、このようにした。次いで、これらに対流オープン内に 150 で 30 分間置いた。

【 0 0 9 9 】

【 表 1 3 】

表 12. 透明フィルム

透明フィルム 実施例	ラテックス 実施例	ウラルキド・種類	ウラルキド・重量％ (BOM+ウラルキド)	AAEMレパール (BOM)	ゲル分率			膨潤比		
					1週	2週	2週 ベーク	1週	2週	2週 ベーク
51	43	スパンケル F87-M80	40.0	0	1.53	1.77	2.07	74.54	15.28	21.91
52	44	スパンケル F87-M80	40.0	16.7	2.12	17.96	74.60	18.79	13.49	7.47
53	45	カルバマック 57-5794	40.0	0	1.14	0.92	1.47	37.33	xx	54.03
54	46	カルバマック 57-5794	40.0	33.3	1.43	1.24	26.95	30.86	46.31	39.14

BOM+ウラルキド (モノマー基準); BOM (モノマー基準)
AAEM=メタクリル酸アセトキシエチル

【0100】

前記の検討及び例は、単に、ある好ましい態様の詳細な説明を表すことが理解されるべきである。それで、種々の修正及び均等方法を、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく行うことができることが、当業者に明らかであろう。前記及び後記に同定した全ての参照、論文及び特許を、その全部を参照して本明細書に含める。

以下に、本発明及びその関連態様を列挙する。

態様 1. 少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンの重合生成物を含んでなる潜在酸化的官能基変

10

20

30

40

50

性アルキド又はウラルキドであって、生成潜在酸化的官能基変性水性アルキド又はウラルキドが、支持体に適用した際に潜在酸化的官能基アルキド又はウラルキドの有効な酸化的架橋を増加させるのに十分に利用可能な潜在酸化的官能性基を有する潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

態様 2 . 前記潜在酸化的官能性基が、アリル、ビニル、アセトアセチル及びエナミンからなる群から選択される、態様 1 記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

態様 3 . 前記潜在酸化的官能性アクリルモノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる群から選択される、態様 1 記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

10

態様 4 . 少なくとも一つの潜在酸化的官能性モノマーを、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させる、態様 1 記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

態様 5 . 前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ - n - ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸 t - ブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、N , N ' - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリル酸 2 - t - ブチルアミノエチル、アクリル酸 N , N ' - ジメチルアミノエチル、N - (2 - メタクリロイルオキシ - エチル) エチレンウレア及びメタクリルアミドエチルエチレンウレアからなる群から選択される、態様 4 記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

20

態様 6 . 前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン及びクロロメチルスチレンからなる群から選択される、態様 5 記載の潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキド。

態様 7 . 水及び少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンの重合生成物を含む潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドを含んでなる水性ラテックスであって、潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが、ラテックスを支持体に適用した際に潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドの有効な酸化的架橋を増加させるのに十分に利用可能な潜在酸化的官能性基を有する水性ラテックス。

30

態様 8 . 前記潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが、ラテックスの全固体基準で 5 ~ 60 重量%の溶媒性アルキド又はウラルキド及びラテックスの全固体基準で 40 ~ 95 重量%の潜在酸化的官能性モノマーを含んでなる、態様 7 記載の水性ラテックス。

態様 9 . 共界面活性剤を更に含み、前記溶媒性アルキド又はウラルキドが、ラテックスの全固体の 5 ~ 35 重量%を含んでなる、態様 7 記載の水性ラテックス。

40

態様 10 . 前記潜在酸化的官能性基が、アリル、ビニル、アセトアセチル及びエナミンからなる群から選択される、態様 7 記載の水性ラテックス。

態様 11 . 前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ(アリルグリシジルエーテル)からなる群から選択される、態様 7 記載の水性ラテックス。

態様 12 . 前記潜在酸化的官能性モノマーを、前記溶媒性アルキド又はウラルキドの存在下に、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーと共重合させる、態様 7 記載の水性ラテックス。

態様 13 . 前記エチレン性不飽和モノマーが、スチレン、 - メチルスチレン、ビニ

50

ルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ - n - ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸 t - ブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、N , N ' - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリル酸 2 - t - ブチルアミノエチル、アクリル酸 N , N ' - ジメチルアミノエチル、N - (2 - メタクリロイルオキシ - エチル) エチレンウレア及びメタクリルアミドエチルエチレンウレアからなる群から選択される、態様 1 2 記載の水性ラテックス。

10

態様 1 4 . 態様 7 記載の水性ラテックス並びにレオロジー剤、フロー調節剤、増量剤、反応性融着助剤、可塑剤、艶消剤、顔料、湿潤及び分散剤、界面活性剤、紫外線 (UV) 吸収剤、UV 光安定剤、ティンティング顔料、着色剤、脱泡剤、消泡剤、沈降防止、だれ止め及び増粘剤、皮張り防止剤、色わかれ防止剤、色むら防止剤、殺生物剤、殺菌剤、カビ駆除剤、腐食防止剤、増粘剤及び融着剤からなる群から選択された少なくとも 1 種の添加剤を含んでなる塗料組成物。

態様 1 5 . 少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマー中に溶解された溶媒性アルキド又はウラルキドを含む剪断ミニエマルジョンを重合する工程を含んでなる、水性ラテックスの製造方法であって、前記重合工程を、生成ラテックスの潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドが当該ラテックスを支持体に適用した際に前記潜在酸化的官能基変性アルキド又はウラルキドの有効な酸化的架橋を増加させるのに十分に利用可能な潜在酸化的官能基を有するように、前記酸化的官能基と残存させるのに十分な条件下で実施する方法。

20

態様 1 6 . 前記潜在酸化的官能性基が、アリル、ビニル、アセトアセチル及びエナミンからなる群から選択される、態様 1 5 記載の方法。

態様 1 7 . 前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ (アリルグリシジルエーテル) からなる群から選択される、態様 1 5 記載の方法。

30

態様 1 8 . 重合が乳化重合である態様 1 5 記載の方法。

態様 1 9 . 溶媒性アルキド又はウラルキドを、少なくとも 1 種の潜在酸化的官能性モノマーと接触させて、モノマー / アルキド混合物を形成せしめる工程 (但し、前記溶媒性アルキド又はウラルキドは、前記潜在酸化的官能性モノマー中に可溶性である)、前記モノマー / アルキド混合物を水性媒体中に分散させて、プレエマルジョンを形成せしめる工程、前記プレエマルジョンを剪断して、ミニエマルジョンを形成せしめる工程及び前記ミニエマルジョンを重合する工程を含んでなる、水性ラテックスの製造方法。

態様 2 0 . 前記水性媒体が水及び界面活性剤を含んでなる、態様 1 9 記載の方法。

態様 2 1 . 前記ミニエマルジョンが、サイズが 5 0 ~ 5 0 0 nm の範囲内の小滴を含んでなる、態様 1 9 記載の方法。

40

態様 2 2 . 前記潜在酸化的官能性基が、アリル、ビニル、アセトアセチル及びエナミンからなる群から選択される、態様 1 9 記載の方法。

態様 2 3 . 前記潜在酸化的官能性モノマーが、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、マレイン酸アリルエステル、マレイン酸ジアリルエステル及びポリ (アリルグリシジルエーテル) からなる群から選択される、態様 1 9 記載の方法。

態様 2 4 . 前記剪断ミニエマルジョンが少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを更に含む態様 1 5 に記載の方法。

態様 2 5 . 前記モノマー / アルキド混合物が少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを更に含む態様 1 9 に記載の方法。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 175/04 (2006.01) C 0 9 D 175/04

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 クラーク, マーク ディー .

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 0 , キングスポート, マッキントッシュ ドライブ 3 5 4
0

(72)発明者 ヘルマー, ブラッドリー ジェイ .

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 0 , キングスポート, ロザーウッド ドライブ 1 0 8 0

(72)発明者 ショアフ, グレン エル .

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 0 - 5 0 1 5 , キングスポート, キングス ベイ ドライブ
2 3 3 6

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 2 1 5 0 6 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 2 7 7 8 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 2 7 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 283/02

C08F 2/44

C09D 5/02

C09D 151/08

C09D 167/08

C09D 175/04