(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5091117号
(P5091117)

(45)発行日　平成24年12月5日(2012.12.5)　(24)登録日　平成24年9月21日(2012.9.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 5/00	(2006.01)	C09D	5/00	D
C08F 2/22	(2006.01)	C08F	2/22	
C09D 151/00	(2006.01)	C09D	151/00	
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24	301F

請求項の数 1　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願2008-509146 (P2008-509146)
(86)(22)出願日	平成18年4月27日 (2006.4.27)
(65)公表番号	特表2008-539321 (P2008-539321A)
(43)公表日	平成20年11月13日 (2008.11.13)
(86)国際出願番号	PCT/US2006/016110
(87)国際公開番号	WO2006/118974
(87)国際公開日	平成18年11月9日 (2006.11.9)
審査請求日	平成21年4月22日 (2009.4.22)
(31)優先権主張番号	60/676,346
(32)優先日	平成17年4月29日 (2005.4.29)
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	11/273,834
(32)優先日	平成17年11月15日 (2005.11.15)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性バインダーラテックスの生成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性コーティング組成物を水系ベースコートとして使用するベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成方法であって、前記水性コーティング組成物が、次の連続するステップを含む水相中での多段階乳化重合により製造される水性バインダーラテックスを用いて製造される前記生成方法。

１）少なくとも１つの酸基を混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および０．５～５重量％の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの混合物Ａを水相でラジカル重合するステップと、

２）工程ステップ１）で生成されたポリマーの酸基を中和するステップと、

３）工程ステップ２）で得られた生成物の存在下で、少なくとも１つの酸基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれの酸価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、少なくとも１つのヒドロキシル基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれのヒドロキシル価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれに対して０．５～５重量％の比率の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも１つの混合物Ｂをラジカル重合するステップと

を含み、

混合物Ａと少なくとも１つの混合物Ｂの重量比が１５：８５～８５：１５であり、混合

物Ａのモノマーの少なくとも９０重量％の重合が完了するまで、工程ステップ２）における中和を開始しない。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、水性バインダーラテックスの生成方法、その方法を使用して生成された水性バインダーラテックス、および水性コーティング組成物中のバインダーとしてのその使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

欧州特許出願公開第３００　６１２号（Ａ１）明細書は、架橋されたコアと、ベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成に有用な水系ベースコート中のバインダーとして使用可能な塩の基を含む安定化シェルとを含む水性コアシェルポリマー粒子を開示する。欧州特許出願公開第３００　６１２号（Ａ１）明細書の実施例のセクションから明らかなように、コアシェルポリマー粒子は、最初に、オレフィン性多不飽和モノマーを含むが酸官能性モノマーを含まない、ラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマー混合物を乳化重合し、次いで得られたエマルジョンポリマーの存在下で、酸官能性モノマーを含むがオレフィン性多不飽和モノマーを含まないモノマー混合物を乳化重合し、続いて酸基を中和することによって生成される。

【０００３】

国際公開第０１／７２９０９号パンフレットは、ベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成に有用な水系ベースコート中のバインダーとして使用可能な水性エマルジョンポリマーであって、オレフィン性不飽和酸官能性モノマーを含むがオレフィン性多不飽和モノマーを含まない第１のモノマー混合物の乳化重合、このようにして得られたエマルジョンポリマーの酸基の中和、続いて先に生成したエマルジョンポリマーの存在下でオレフィン性多不飽和モノマーを含む第２のモノマー混合物の乳化重合によって生成されたエマルジョンポリマーを開示する。

【０００４】

米国特許第５，４０３，８９４号明細書は、コアシェルポリマー粒子をセメント改質剤としての使用に適した再分散性粉末の形で単離することができる水性コアシェルポリマー分散液を開示する。水性コアシェルポリマー分散液は、オレフィン性多不飽和モノマーおよびオレフィン性不飽和酸官能性モノマーを含む第１のモノマー混合物の乳化重合、このようにして得られたエマルジョンポリマーの酸基の中和、続いて先に生成したエマルジョンポリマーの存在下で第２のモノマー混合物の乳化重合によって生成される。第２のモノマー混合物は、この場合はオレフィン性多不飽和モノマーを含まない。水性コアシェルポリマー分散液を、ベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成に有用な水系ベースコート中のバインダーとして使用できることは記載も示唆もされていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

今回、前記エマルジョンポリマーが多段階乳化重合で生成され、オレフィン性多不飽和モノマーが乳化重合のすべての段階で共重合され、酸基を含むオレフィン性不飽和モノマーが乳化重合の第１段階で共重合され、乳化重合の第１段階の終了後に、酸基が中和される場合に、ベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成に有用な水系ベースコート中のバインダーとして特に適切なエマルジョンポリマーを得ることができることがわかった。乳化重合のすべての段階でオレフィン性多不飽和モノマーを使用すると、乳化重合の各段階で生成されたポリマー生成物が、架橋された構造、またはゲル構造さえも示すことが確実になる。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明は、水相中での多段階乳化重合による水性バインダーラテックスの生成方法であって、

次の連続するステップ：

１）少なくとも１つの酸基を混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および０．５～５重量％の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの混合物Ａの水相におけるラジカル重合と、

２）工程ステップ１）で生成されたポリマーの酸基の中和と、

３）工程ステップ２）で得られた生成物の存在下で、少なくとも１つの酸基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれの酸価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、少なくとも１つのヒドロキシル基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれのヒドロキシル価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれに対して０．５～５重量％の比率の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも１つの混合物Ｂのラジカル重合と

を含み、

混合物Ａと少なくとも１つの混合物Ｂの重量比が１５：８５～８５：１５であり、混合物Ａのモノマーの少なくとも９０重量％の重合が完了するまで、工程ステップ２）における中和を開始しない方法に関する。

【０００７】

「水性バインダーラテックス」は、ラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーを乳化重合することによって調製され、水系コーティング組成物、具体的にはベースコート／クリアコート仕上げの水系ベースコート中のフィルム形成バインダーとして使用可能な水分散エマルジョンポリマー、すなわち水分散ポリマー粒子を意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００８】

本発明による方法では、水性バインダーラテックスは、多段階、好ましくは２段階乳化重合で生成される。すなわち、ラジカル重合させるオレフィン性不飽和モノマーの混合物ＡおよびＢを、水性乳濁液中で行われるラジカル重合の、当業者に周知の通常の条件下で、すなわち１つまたは複数の乳化剤を使用し、ラジカルに熱解離する１つまたは複数の開始剤を添加して重合する。乳化重合の各段階で生成されたポリマー生成物中で、架橋された構造、またはゲル構造さえも形成することを確実にするために、オレフィン性多不飽和モノマーを乳化重合の各段階で使用し、共重合する。乳化重合時間（混合物ＡおよびＢを水性初期仕込みに分配するのにかかる時間＋工程ステップ２）の中和操作の時間＋後重合相の時間）は、例えば１～１０時間である。水相での重合温度は、例えば５０～９５℃である。

【０００９】

乳化剤は、混合物ＡおよびＢの重量の合計に対して一般的に全量で例えば０．１～３重量％が使用され、混合物ＡおよびＢの構成成分として最初に導入かつ／または添加されてもよく、かつ／あるいは混合物ＡおよびＢの分配と並行して添加されてもよい。使用可能な乳化剤の例は、例えば塩化セチルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルなど、乳化重合の場合に使用可能な通常のカチオン性、アニオン性、および非イオン性の乳化剤である。確実に、カチオン性およびアニオン性の乳化剤を互いと共に使用しないように注意しなければならない。

【００１０】

ラジカルに熱解離する開始剤（ラジカル開始剤）は、混合物ＡおよびＢの重量の合計に対して一般的に全量で例えば０．０２～２重量％が使用され、混合物ＡおよびＢの分配と同時に添加され得る。水溶性ラジカル開始剤を、そのまま、混合物ＡおよびＢの構成成分として、具体的には水溶液として添加することができる。しかし、モノマーの添加が完了

すると、ラジカル開始剤の一部分を最初に導入かつ／または添加することができる。混合物ＡおよびＢの分配の前に、開始剤を完全に添加することも可能である。ラジカル開始剤は、好ましくは水溶性である。使用可能なラジカル開始剤の例は、過酸化水素、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムなどのペルオキソ二硫酸塩、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）のアンモニウム塩、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－１，１－ビス（ヒドロキシメチル）エチル）プロピオンアミド、２，２’－アゾビス（２－メチル－Ｎ－２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、ならびに鉄、銅、またはクロム塩などの触媒金属塩と場合によっては組み合わせた過酸化水素／アスコルビン酸など、当業者に周知の通常のレドックス開始剤系である。

【００１１】

工程ステップ１）および３）に従ってラジカル重合させるモノマー混合物ＡおよびＢは、乳化重合でよくあるように、一般にすでに重合温度に調整された水性初期仕込みに分配、すなわち添加される。工程ステップ１）および３）は、したがって混合物ＡおよびＢの分配を含み、特定の分配の開始から始まる。混合物ＡおよびＢは、連続する工程ステップ１）および３）に従って次々に分配され、１つまたは複数の混合物Ｂの分配は、早ければ工程ステップ２）の完了後、すなわち早ければ混合物Ａのモノマーの少なくとも９０重量％の重合が完了し、工程ステップ２）に従って中和が行われると工程ステップ３）で始まる。重合を完了する程度は、固形分を決定することによって容易に決定することができる。したがって、少なくとも１つの混合物Ｂの水性初期仕込みへの分配は、混合物Ａの９０％の分配、続いて中和剤の工程ステップ２）での添加後に早ければ始まることができる。これは、実質的に瞬間重合変換率が１００％である非常に速い重合速度の場合に対応する。しかし、一般に、混合物Ａ）はその全体を工程ステップ１）中に最初に分配され、その後、混合物Ａ）モノマーが少なくとも９０％、好ましくは完全に重合されると、中和剤を工程ステップ２）で添加し、その後になって始めて、工程ステップ３）中に、少なくとも１つの混合物Ｂを分配する。

【００１２】

工程ステップ１）で得られたポリマーの酸基は、アンモニア、特に例えばトリエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、および２－アミノ－２－メチル－１－プロパノールなど、アミンならびに／またはアミノアルコールなど、通常の塩基性中和剤を使用して中和する。

【００１３】

塩基性中和剤を、例えば１０～１００％の中和度に一致させて添加する。中和度１００％は、この場合は混合物Ａに起因するポリマー中の各酸基の化学量論的中和に対応する。例えば、中和度は、本発明による方法の完了後に得られる水性バインダーラテックスの固形分に応じて、さらに混合物Ａの酸価にも応じて選択される。一般に、低い中和度は、高い酸価および高い固形分の場合に選択され、逆の場合も同様である。

【００１４】

混合物ＡおよびＢに関連して使用される用語「混合物」は、特定のモノマーの個別の分配を除外しない。すなわち、モノマーを、個別に、またはモノマーのほんの一部の異なる２つ以上の混合物として分配することもできる。しかし、実際の混合物ＡおよびＢを分配することが好ましい。混合物ＡおよびＢを、プレエマルジョンの形で分配することもできる。

【００１５】

混合物Ａと少なくとも１つの混合物Ｂの重量比は、１５：８５～８５：１５である。

【００１６】

混合物Ａは、少なくとも１つの酸基を具体的には混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率で含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマー、および０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーを含む。

【００１７】

少なくとも１つの酸基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの例は、具体的には例えば（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アコニット酸、マレイン酸、およびフマル酸、マレイン酸およびフマル酸の半エステル、（メタ）アクリル酸のカルボキシアルキルエステル、例えばアクリル酸β－カルボキシエチル、ならびにヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートとカルボン酸無水物との付加物、例えばフタル酸モノ－２－（メタ）アクリロイロキシエチルエステルなど、カルボキシル基を含むオレフィン性不飽和モノマーである。（メタ）アクリル酸が好ましい。

【００１８】

本明細書および特許請求の範囲で用語「（メタ）アクリル酸の」を使用する。これは、「アクリル酸の」および／または「メタクリル酸の」を意味する。

【００１９】

ラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーの例は、ジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリラート、エチレンおよびプロピレングリコールジ（メタ）アクリラート、１，３－および１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリラート、ビニル（メタ）アクリラート、アリル（メタ）アクリラート、ジアリルフタラート、グリセロールトリ（メタ）アクリラート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリラート、ペンタエリトリトールテトラ（メタ）アクリラート、ジ－およびトリ－プロピレングリコールジ（メタ）アクリラート、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミドである。別の例は、補完的化合物の縮合、または好ましくは付加反応によって生成することができ、いずれの場合にも、１つまたは複数のオレフィン性二重結合に加えて、１分子当たり１つまたは複数の別の官能基を含む化合物である。個々の補完的化合物の別の官能基は、相互補完的な反応性基の対、具体的には起こり得る縮合または付加反応のために互いと反応することができる基を含む。

【００２０】

縮合反応によって生成されたラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーの例は、アルコキシシラン官能性（メタ）アクリルモノマーから、加水分解、アルコールの脱離反応、およびシロキサン架橋の形成の後に生成された反応生成物である。別の例は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートと、イソシアナトアルキル（メタ）アクリラートやｍ－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアナートなど、イソシアナート基がブロックされたオレフィン性不飽和イソシアナートとから、ブロッキング剤の脱離反応およびウレタン基の形成で生成された反応生成物である。

【００２１】

付加反応によって生成されたラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートと、イソシアナトアルキル（メタ）アクリラートやｍ－イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアナートなどのオレフィン性不飽和イソシアナートとから、ウレタン基の形成で生成された付加生成物、または例えばグリシジル（メタ）アクリラートと（メタ）アクリル酸から生成された付加生成物など、不飽和酸のカルボキシル基への不飽和エポキシ化合物のエポキシ基の開環付加およびエステル基とヒドロキシル基の形成によって形成された反応生成物である。

【００２２】

少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーおよび少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーのほかに、混合物Ａは、１つまたは複数の別のラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーも含む。これらは官能基を含んでも含まなくてもよく、また組み合わせて使用することもできる。

【００２３】

混合物Ａで使用可能な、官能基を含まないラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの例は、スチレン、ビニルトルエンなどのモノビニル芳香族化合物；ビニルエーテル、および酢酸ビニル、ベルサチン酸ビニルなどのビニルエステル；マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸のジアルキルエステル、具体的にはメチル（メタ）アクリラート

、エチル（メタ）アクリラート、プロピル（メタ）アクリラート、ブチル（メタ）アクリラート、イソブチル（メタ）アクリラート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリラート、ヘキシル（メタ）アクリラート、シクロヘキシル（メタ）アクリラート、エチルヘキシル（メタ）アクリラート、デシル（メタ）アクリラート、ドデシル（メタ）アクリラート、ヘキサデシル（メタ）アクリラート、ラウリル（メタ）アクリラート、およびイソボルニル（メタ）アクリラートなどの（シクロ）アルキル（メタ）アクリラートである。

【００２４】

官能基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの挙げることができる例は、具体的にはアリルアルコールなど、少なくとも１つのヒドロキシル基を含むオレフィン性不飽和モノマー、具体的には例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリラート、およびヒドロキシル基の位置に関して異性体を示すヒドロキシプロピル（メタ）アクリラート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリラートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリラートである。別の例は、グリセロールモノ（メタ）アクリラート、例えばベルサチン酸グリシジルエステルなど、モノエポキシドへの（メタ）アクリル酸付加物、および例えば酢酸やプロピオン酸などのモノカルボン酸へのグリシジル（メタ）アクリラート付加物である。

【００２５】

混合物Ａが、少なくとも１つのヒドロキシル基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーを少なくとも１つ含み、これが有利となり得る場合、混合物Ａ中でのその比率は、混合物Ａのヒドロキシル価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、具体的には５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する範囲にある。

【００２６】

例えば、混合物Ａは、

ａ）０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、

ｂ）混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率（重量％）、例えば１超～２０重量％の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｃ）５５～９８．５重量％未満の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｄ）混合物Ａのヒドロキシル価０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）、例えば０～２０重量％の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと

からなることができ、重量百分率は合計１００重量％になる。

【００２７】

具体的には、混合物Ａは、

ａ）０．５～３重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、

ｂ）１超～１０重量％の範囲で、同時に混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｃ）７７～９７．５重量％未満の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｄ）１超～１０重量％の範囲で、同時に混合物Ａのヒドロキシル価５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと

からなることができ、重量百分率は合計１００重量％になる。

【００２８】

本明細書および特許請求の範囲には、少なくとも１つの混合物Ｂが記載されている。１つより多い混合物Ｂを使用する場合、これらを同時にまたは連続的に分配することができる。好ましくは、単独の混合物Ｂのみを使用し、この場合、本発明による方法は２段階乳

化重合であり、混合物Ａを工程ステップ１）で重合し、混合物Ｂを工程ステップ３）で重合する。

【００２９】

好ましくはたった１つの混合物Ｂ、または２つ以上の混合物Ｂの場合、混合物Ｂのそれぞれは、混合物の酸価５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマー、混合物のヒドロキシル価５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマー、および０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーを含む。混合物Ｂまたは複数の混合物Ｂは、好ましくは少なくとも１つの酸基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーも少なくとも１つのヒドロキシル基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーも含まない。

【００３０】

ラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマー、および少なくとも１つの酸基または少なくとも１つのヒドロキシル基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの例は、混合物Ａに関連して記載されたものと同じである。

【００３１】

少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマー、および考え得るが不在であることが好ましい、少なくとも１つの酸基または少なくとも１つのヒドロキシル基を含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーのほかに、少なくとも１つの混合物Ｂは、官能基を含まない少なくとも１つの別のラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーを含む。このような官能基を含まないラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの例は、混合物Ａに関連して記載されたものと同じである。

【００３２】

例えば、混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれは、

ａ）０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、

ｂ）混合物Ｂの酸価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）、例えば０～１重量％未満の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｃ）混合物Ｂのヒドロキシル価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）、例えば０～２重量％未満の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、

ｄ）９２超～９９．５重量％の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと

からなることができ、重量百分率は合計１００重量％になる。

【００３３】

具体的には、混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれは、

ａ）０．５～３重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、

ｂ）９７～９９．５重量％の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと

からなることができ、重量百分率は合計１００重量％になる。

【００３４】

本発明による方法によって、固形分が例えば３０～６０重量％の水性バインダーラテックスの生成が可能になる。

【００３５】

水性バインダーラテックスから生成された乾燥層の厚さ約９０ｎｍのミクロトーム切片の電子顕微鏡写真に基づいて、個々のラテックス粒子が一般に数字の８の様相と類似した直接相互連結した２つの気泡の構造を有することを確立できることを示した。この粒子形

態は、本発明による水性バインダーラテックスの顕著なレオロジー特性の根本的原因であると考えられる。これらのバインダーラテックスは、実際には明白な擬似塑性を明白なチキソトロピー特性とも組み合わせて発現する。

【００３６】

本発明による水性バインダーラテックスを使用して、特定のレオロジー特性を特徴とする水性コーティング組成物を配合することができる。実際には、水性コーティング組成物は、優れた垂れ特性、すなわち低い垂れ傾向を特徴とする。水性コーティング組成物が、特殊効果顔料（効果フレーク顔料）を含有するコーティング組成物である場合、これらの組成物は、特殊効果（優れたフレーク配向）、例えば優れた金属効果の優れた発現を特徴とする。斑点形成（曇りの形成）の傾向が事実上完全にないこと、または完全にないことが顕著である。

【００３７】

例えば、ベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成に適した水系ベースコートを、本発明による水性バインダーラテックスで配合することができる。

【００３８】

水系ベースコートは、顔料を本発明による水性バインダーラテックス、ならびにいずれの場合にも次の任意の構成成分：別のバインダー、架橋剤、充填剤（延長剤）、通常のコーティング添加剤および有機溶媒と混合することによって生成される。

【００３９】

水系ベースコートは、固形分が例えば１０～４５重量％、好ましくは１５～３５重量％である。顔料含有量と樹脂固形分の重量比は、いずれの場合にも固形分の重量に対して、例えば０．０５：１～２：１であり、特殊効果水系ベースコートの場合は、例えば好ましくは０．０６：１～０．６：１であり、ソリッドカラー（単色）水系ベースコートの場合は、好ましくはより高く、例えば０．０６：１～２：１である。水、少なくとも１つの顔料；本発明による水性バインダーラテックスによって導入された少なくとも１つのバインダー、場合によっては１つまたは複数のそれとは異なる別のバインダー、および場合によっては１つまたは複数の架橋剤を含む樹脂固形分；場合によっては１つまたは複数の充填剤、ならびに場合によっては１つまたは複数の有機溶媒のほかに、水系ベースコートは、一般に１つまたは複数の通常のコーティング添加剤も含有する。本発明による水性バインダーラテックスによって導入された少なくとも１つのバインダー、およびそれとは異なる別の任意のバインダーは、バインダー固形分を形成する。語句「場合によってはそれとは異なる別のバインダー」には、バインダー樹脂だけでなく、顔料粉砕樹脂も包含される。本発明による水性バインダーラテックスによって導入されたバインダーは、唯一のバインダーとすることができる。本発明による水性バインダーラテックスによって導入された少なくとも１つのバインダーに加えて、それとは異なる別のバインダーも存在する場合、バインダー固形分中のその比率は、例えば２０～８０重量％である。

【００４０】

本発明による水性バインダーラテックスによって導入されたバインダーとは異なるバインダーの例は、水希釈性ポリエステル樹脂、水希釈性（メタ）アクリル酸コポリマー樹脂、または水希釈性ポリエステル／（メタ）アクリル酸コポリマーハイブリッド、および水希釈性ポリウレタン樹脂もしくはポリウレタン／（メタ）アクリル酸コポリマーハイブリッドなど、当業者に周知の通常のフィルム形成水希釈性バインダーである。これらは、反応性または非官能性の樹脂とすることができる。

【００４１】

水系ベースコートは、自己乾燥（物理的乾燥）、自己架橋、または外部架橋することができる。したがって、水系ベースコートは、例えば遊離もしくはブロック型ポリイソシアナート、またはアミノ樹脂、例えばメラミン樹脂などの架橋剤を含有することができる。場合によっては使用される架橋剤の選択は、バインダーの架橋性基のタイプに応じて異なり、当業者に周知である。架橋剤は、個別にまたは組み合わせて使用することができる。架橋剤固形物とバインダー固形物の混合比は、例えば１０：９０～４０：６０、好ましく

は２０：８０～３０：７０になる。

【００４２】

水系ベースコートは、通常のコーティング顔料、例えば特殊効果顔料、ならびに／または白色、有色、および黒色の顔料から選択された顔料を含有する。

【００４３】

特殊効果顔料の例は、例えばアルミニウム、銅、または他の金属で作製された金属顔料、例えば金属酸化物被覆金属顔料、例えば酸化鉄被覆アルミニウムなどの干渉顔料、例えば二酸化チタン被覆マイカなどの被覆マイカ、グラファイト効果をもたらす顔料、フレーク形の酸化鉄、液晶顔料、被覆酸化アルミニウム顔料、被覆二酸化ケイ素顔料など、観測角に依存するカラーおよび／または明度フロップをコーティングに付与する通常の顔料である。

【００４４】

白色、有色、および黒色の顔料の例は、例えば二酸化チタン、酸化鉄顔料、カーボンブラック、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ピロロピロール顔料、ペリレン顔料など、当業者に周知の通常の無機または有機顔料である。

【００４５】

水系ベースコートは、充填剤を、例えば樹脂固形分に対して０～３０重量％の比率で含有することもできる。充填剤は、顔料含有量の一部分とならない。例は、硫酸バリウム、カオリン、タルカム、二酸化ケイ素、層状ケイ酸塩である。

【００４６】

特殊効果顔料を、一般にまず通常の市販水性または非水性のペーストの形で導入し、場合によっては、好ましくは水希釈性有機溶媒および添加剤と組み合わせ、次いで水性バインダーと混合する。粉末の特殊効果顔料を、最初に好ましくは水希釈性有機溶媒および添加剤と処理して、ペーストを得ることができる。

【００４７】

白色、有色、および黒色の顔料、ならびに／または充填剤を、例えば水性バインダーの一部分中で粉砕することができる。粉砕を、好ましくは特殊な水希釈性ペースト樹脂中で行うこともできる。次いで、配合物を、残部の水性バインダー、または水性ペースト樹脂で作製する。

【００４８】

水系ベースコートは、通常のコーティング添加剤を通常の量、その固形分に対して例えば０．１～５重量％で含有することができる。例は、中和剤、消泡剤、濡れ剤、接着促進剤、触媒、レベリング剤、クレーター防止剤、増粘剤、および光安定剤である。

【００４９】

水系ベースコートは、通常のコーティング溶剤を例えば好ましくは２０重量％未満、特に好ましくは１５重量％未満の比率で含むことができる。これらは、通常のコーティング溶剤であり、例えばバインダーの生成に由来することがあり、または別に添加される。このような溶媒の例は、１価または多価アルコール、例えばプロパノール、ブタノール、ヘキサノール；グリコールエーテルまたはエステル、例えばジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル（いずれの場合にもＣ１～６アルキルを含む）、エトキシプロパノール、エチレングリコールモノブチルエーテル；グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、およびそのオリゴマー；例えばＮ－メチルピロリドンなどのＮ－アルキルピロリドン；メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン、ならびに芳香族または脂肪族の炭化水素である。

【００５０】

ベースコート／クリアコートの２層コーティング内でカラーおよび／または特殊効果を付与するコーティング層を生成するために、水系ベースコートを使用することができる。水系ベースコートは、通常の方法で塗布することができる。これらを、好ましくは例えば８～４０μｍの乾燥膜厚に噴霧塗布する。特殊効果水系ベースコートの場合、乾燥膜厚は、例えば８～２５μｍであり、ソリッドカラー水系ベースコートの場合、好ましくはより

厚く、例えば１０～４０μｍである。塗布は、好ましくはウェットオンウェット方法で進行する。すなわち例えば２０～８０℃でのフラッシュオフ段階後、水系ベースコート層をクリアコートで好ましくは３０～６０μｍの乾燥膜厚に上塗りし、後者と共に例えば２０～１５０℃の温度で乾燥または架橋する。乾燥条件は、使用するクリアコート系によって決定する。補修目的には、例えば２０～８０℃の温度が好ましい。量産コーティング目的には、１００℃超、例えば１１０℃超の温度が好ましい。

【００５１】

既知のクリアコートはすべて、原理的にはクリアコートとして適切である。使用可能なクリアコートは、この場合は溶媒含有１成分（１液型）もしくは２成分（２液型）クリアコート、水希釈性１液型もしくは２液型クリアコート、粉末クリアコート、または水性粉末クリアコートスラリーのいずれもである。

【００５２】

このようにして生成された多層コーティングを、様々なタイプの基材に塗布することができる。基材は、一般に金属またはプラスチックである。これらをプレコートすることが多い。すなわち、プラスチック基材は、例えばプラスチックプライマーを施されることがあり、金属基材は、一般に電気泳動塗布されたプライマー、および場合によっては例えばプライマーサーフェーサー層（充填剤層）など、さらに１つまたは複数の別のコーティング層を有する。これらの層は、一般に硬化される。

【００５３】

水系ベースコートを用いて得られた多層コーティングは、現在の自動車コーティングに課せられた通常の要件を満たす。したがって、水系ベースコートは、オリジナルおよび補修の車両コーティングに適しているが、他の部門、例えばプラスチックコーティング、具体的には車両部品コーティングで使用することもできる。

【実施例】

【００５４】

実施例１～１１（水性バインダーラテックスの調製）

反応器に、６８８ｐｂｗ（重量部）の脱イオン水および１６ｐｂｗのＲｈｏｄａｐｅｘＥＳＴ３０（Ｒｈｏｄｉａから入手可能なアニオン性界面活性剤；水中３０重量％）を加えた。水および界面活性剤を窒素雰囲気中で８０℃に加熱し、反応中その温度を保持した。表１に列挙された成分からなる第１の撹拌されたモノマー乳濁液を別に調製した。３．２ｐｂｗのペルオキソ二硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の１００ｐｂｗの脱イオン水溶液を反応器内容物に添加し、次いで、第１のモノマー乳濁液を反応器内容物に徐々に添加した。第１のモノマー乳濁液すべてを入れた後、反応器内容物を８０℃でさらに１時間保持し、その間に、表１に列挙された成分からなる第２の撹拌されたモノマー乳濁液、および１３ｐｂｗの２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（水中９０重量％）の９８ｐｂｗの脱イオン水溶液を別々に調製した。第１のモノマー乳濁液の組成に応じて、下記に記載するａ）またはｂ）に従って、調製をさらに実施した。

【００５５】

ａ）第１のモノマー乳濁液がメタクリル酸を含有した場合、水性２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール溶液を反応混合物に徐々に添加し、次いで１．１ｐｂｗのペルオキソ二硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の７０ｐｂｗの脱イオン水溶液を反応器内容物に徐々に添加した。次いで、第２のモノマー乳濁液を反応器内容物に徐々に添加した。添加が完了した後、反応器内容物を８０℃でさらに１時間保持した。次いで、得られた水性バインダーラテックスを室温に冷却した。

【００５６】

ｂ）第１のモノマー乳濁液がメタクリル酸を含有しなかった場合、１．１ｐｂｗのペルオキソ二硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の７０ｐｂｗの脱イオン水溶液を、反応器内容物に徐々に添加し、次いで第２のモノマー乳濁液を反応内容物に徐々に添加した。添加が完了した後、反応器内容物を８０℃でさらに１時間保持した。次いで、水性２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール溶液を反応器内容物に徐々に添加した。次いで、得られた水性

バインダーラテックスを室温に冷却した。

【００５７】

表１

	1*)	2*)	3*)	4**)	5*)	6**)	7**)	8**)	9**)	10**)	11**)
	第１のモノマー乳濁液の成分（単位：pbw）：										
Rhodapex ES T30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
脱イオン水	349	174	524	349	349	349	349	349	349	349	349
MMA	317	183	451	320	318	320	317	335	335	338	338
BA	317	183	451	321	319	321	317	335	335	339	339
HEA	36	20	52	36	36	36	36	36	36	36	36
MAA	36	20	52	36	36	36	36	--	--	--	--
AMA	7	4	10	--	4	--	7	7	7	--	--
	第２のモノマー乳濁液の成分（単位：pbw)：										
Rhodapex ES T30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
脱イオン水	378	553	203	378	378	378	378	378	378	378	378
MMA	377	527	227	380	370	377	380	359	362	359	362
BA	327	477	177	331	320	327	331	309	313	309	313
MAA	--	--	--	--	--	--	--	36	36	36	36
AMA	7	10	4	--	21	7	--	7	--	7	--

*)本発明による

**)比較例

ＭＭＡ：メチルメタクリラート

ＢＡ：ブチルアクリラート

ＨＥＡ：ヒドロキシエチルアクリラート

ＭＡＡ：メタクリル酸

ＡＭＡ：アリルメタクリラート

【００５８】

実施例１２（水性ポリウレタンバインダー分散液の調製）

１００５ｇの直鎖ポリエステル（アジピン酸、イソフタル酸、およびヘキサンジオールから構成、ヒドロキシル価１０２ｍｇＫＯＨ／ｇ）を９０℃に加熱し、１．８ｇのトリメチロールプロパン、および３９３ｇのイソホロンジイソシアナートを添加した。ＮＣＯ値が一定になるまで、反応を９０℃で行った。６０℃に冷却した後、３５．３ｇのジメチロールプロピオン酸、２６．１ｇのトリエチルアミン、および２５０ｇのＮ－メチルピロリドンの溶液を添加した。８０℃に加熱した後、ＮＣＯ値が一定になるまで反応温度を維持した。バッチを、ＮＣＯ含有モル量に基づくモル量の脱イオン水と混合し、ＮＣＯがもはや検出されなくなるまで、溶液を８０℃で維持した。次いで、脱イオン水を添加することによって、バッチを固形分３５重量％の水性分散液に変換した。

【００５９】

実施例１３ａ－ｌ（銀色水系ベースコートの調製）：

表２に列挙された構成成分を混合することによって、銀色水系ベースコート１３ａ－ｌを調製した。比率の単位はｐｂｗである。表２は、水系ベースコートについて行われた技術試験の結果も示す。

【００６０】

表２

	水系ベースコート 13										
	a*)	b*)	c*)	d**)	e*)	f**)	g**)	h**)	i**)	k**)	l**)
構成成分:											
BE	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
アルミニウムペースト 1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NMP	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
実施例12のバインダー分散液	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
脱イオン水	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
実施例1の水性バインダーラテックス	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
実施例2の水性バインダーラテックス	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--
実施例3の水性バインダーラテックス	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--	--
実施例4の水性バインダーラテックス	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--	--
実施例5の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--	--
実施例6の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--	--
実施例7の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--	--
実施例8の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--	--
実施例9の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--	--
実施例10の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7	--

【００６１】
表２続き

実施例11の水性バインダーラテックス	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.7
脱イオン水	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
層状ケイ酸塩組成物 2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Maprenal® MF 900 3)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
脱イオン水	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
増粘剤 4)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
10重量%DMEA水溶液	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
BuOH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DEGMBE	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
輝度L*（単位） 5)	145	144	142	136	145	146	145	144	144	145	132
斑点形成 6)	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
垂れ限度（μm） 7)	>40	>40	>40	22	>38	30	29	14	17	15	15
ポッピング限度（μm） 7)	>40	>40	>40	25	>38	32	32	20	22	18	19

*)本発明による
**)比較例
ＢＥ：ブトキシエタノール
ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン
ＢｕＯＨ：ｎ－ブタノール
ＤＥＧＭＢＥ：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

【００６２】

1)５０ｐｂｗのＢＥおよび５０ｐｂｗのＥｃｋａｒｔ製Ｓｔａｐａ Ｈｙｄｒｏｌａｃ（登録商標）ＷＨＨ ２１５４の混合物。

2)３ｐｂｗのＳｕｅｄｃｈｅｍｉｅ製Ｏｐｔｉｇｅｌ（登録商標）ＳＨ、３ｐｂｗのポリプロピレングリコール９００、および９４ｐｂｗの脱イオン水の混合物。

3)Ｓｕｒｆａｃｅ Ｓｐｅｃｉａｌｔｉｅｓ製メラミン樹脂。

4)３３ｐｂｗのＡｌｌｉｅｄ Ｃｏｌｌｏｉｄｓ製Ｖｉｓｃａｌｅｘ ＨＶ ３０、２．５ｐｂｗのＤＭＥＡ、および６４．５ｐｂｗの脱イオン水の混合物。

5)水系ベースコートをそれぞれ、ＥＤＣプライマーおよびプライマーサーフェーサーからなるプレコーティングを設けた鋼試験パネルに１４μｍの乾燥膜厚で塗布した。２０℃で５分間、８０℃でさらに５分間フラッシュオフした後、試験パネルにそれぞれ、市販の２成分ポリウレタンクリアコートを４０μｍの乾燥膜厚で噴霧コーティングし、２０℃で５分間フラッシュオフした後、対象温度１４０℃で２０分間ベーキングした。

照射角が垂直方向に４５度および観測角が鏡面方向に１５度の輝度Ｌ＊（ＣＩＥＬ＊ａ＊ｂ＊、ＤＩＮ ６１７４に準拠）を、Ｘ－Ｒｉｔｅ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ社、Ｇｒａｎｄｅｖｉｌｌｅ, Ｍｉｃｈｉｇａｎ, Ｕ．Ｓ． Ａ．販売の装置Ｘ－Ｒｉｔｅ ＭＡ ６８で測定した。

6)水系ベースコートをそれぞれ、ＥＤＣプライマーおよびプライマーサーフェーサーからなるプレコーティングを設けた鋼試験パネル（サイズ：３０ｃｍ×６０ｃｍ）に１４μｍの乾燥膜厚で塗布した。２０℃で５分間、８０℃でさらに５分間フラッシュオフした後、試験パネルにそれぞれ、市販の２成分ポリウレタンクリアコートを４０μｍの乾燥膜厚で噴霧コーティングし、２０℃で５分間フラッシュオフした後、対象温度１４０℃で２０

分間ベーキングした。得られたコーティングを、斑点形成現象（曇りの形成）の発生率について評価した。斑点形成発生：－、斑点形成せず：＋。

【００６３】

[7)]水系ベースコートをそれぞれ、ＥＤＣプライマーおよびプライマーサーフェーサーからなるプレコーティングを設けた有孔鋼試験パネル（サイズ：３０ｃｍ×６０ｃｍ；直径１０ｍｍの穿孔）に、楔状乾燥膜厚勾配０～４０μｍで塗布した。２０℃で５分間、８０℃でさらに５分間フラッシュオフした後、試験パネルにそれぞれ、市販の２成分ポリウレタンクリアコートを４０μｍの乾燥膜厚で噴霧コーティングし、２０℃で５分間フラッシュオフした後、対象温度１４０℃で２０分間ベーキングした。ベースコートの垂れ限度と２層コーティングのポッピング限度とを決定した（単位μｍ）。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1．水相中での多段階乳化重合による水性バインダーラテックスの生成方法であって、

次の連続するステップ：

１）少なくとも１つの酸基を混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および０．５～５重量％の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの混合物Ａを水相でラジカル重合するステップと、

２）工程ステップ１）で生成されたポリマーの酸基を中和するステップと、

３）工程ステップ２）で得られた生成物の存在下で、少なくとも１つの酸基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれの酸価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、少なくとも１つのヒドロキシル基を混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれのヒドロキシル価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む少なくとも１つのモノマー、および混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれに対して０．５～５重量％の比率の少なくとも１つのオレフィン性多不飽和モノマーを含むラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの少なくとも１つの混合物Ｂをラジカル重合するステップと

を含み、

混合物Ａと少なくとも１つの混合物Ｂの重量比が１５：８５～８５：１５であり、混合物Ａのモノマーの少なくとも９０重量％の重合が完了するまで、工程ステップ２）における中和を開始しない方法。

2．混合物Ａが、少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーを混合物Ａのヒドロキシル価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率で含む上記１に記載の方法。

3．混合物Ａが、０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに対応する比率（重量％）の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、５５～９８．５重量％未満の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、混合物Ａのヒドロキシル価０～６０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーとからなり、重量百分率が合計１００重量％になる上記１または２に記載の方法。

4．混合物Ａが、０．５～３重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、混合物Ａの酸価１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇに同時に対応する１超～１０重量％の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、７７～９７．５重量％未満の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、混合物Ａのヒドロキシル価５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇに同時に対応する１超～１０重量％の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーとからなり、重量百分率が合計１００重量％になる上記１または２に記載の方法。

5．ただ１つの混合物Ｂが使用される上記１～４のいずれか一項に記載の方法。

6．混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれが、０．５～５重量％の少なくとも１つのラジカ

ル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、混合物Ｂの酸価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）の少なくとも１つの酸基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、混合物Ｂのヒドロキシル価０～５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満に対応する比率（重量％）の少なくとも１つのヒドロキシル基を含む少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーと、９２超～９９．５重量％の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーとからなり、重量百分率が合計１００重量％になる上記１～５のいずれか一項に記載の方法。

7．混合物Ｂまたは混合物Ｂのそれぞれが、０．５～３重量％の少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性多不飽和モノマーと、９７～９９．５重量％の官能基を含まない少なくとも１つのラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーとからなり、重量百分率が合計１００重量％になる上記１～５のいずれか一項に記載の方法。

8．上記１～７のいずれか一項に記載の方法によって生成された水性バインダーラテックス。

9．上記８に記載の水性バインダーラテックスをバインダーとして使用して生成された水性コーティング組成物。

10．上記９に記載の水性コーティング組成物を水系ベースコートとして使用するベースコート／クリアコートの２層コーティングの生成方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(72)発明者 ヴィレムス トニー
ドイツ連邦共和国 ５１３７３ レヴェルクセン キーフェルンヴェーク １９
(72)発明者 バレール マシュー
ドイツ連邦共和国 ４０２３７ デュッセルドルフ シューマンシュトラーセ ２
(72)発明者 リー コック ファー
ドイツ連邦共和国 ４２２７７ ブッパータール クークックシュトラーセ ３２
(72)発明者 テッサリ フランク
ドイツ連邦共和国 ４２３３７ ブッパータール ガルテルライ ２６
(72)発明者 ヴィッゲルハウス シュテファン
ドイツ連邦共和国 ５８３３２ シュヴェルム グローセ ヴァイデ １５
(72)発明者 ブルイランツ ポール
ベルギー ベー３１９１ ヒーヴァー ヴィンケンラーン ３９
(72)発明者 ハウズ エリック シー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８０３４ サウスフィールド グレンサイド ストリート ２４８３６

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平０６－２１１９４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０７０７４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２８７１０（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５００８１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２４０７９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 5/00-201/10
C08F 2/00- 2/60
C08L 1/00-101/14
C08F 12/00- 34/04
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)