

(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2010-514874

(P2010-514874A)

(43) 公表日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 201/00	4 G O 7 2
<b>C08L 53/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L 53/00	4 J O O 2
<b>C08K 3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 K 3/36	4 J O 3 8
<b>C09D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 7/12	
<b>C09D 133/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 133/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-543461 (P2009-543461)	(71) 出願人	505396349
(86) (22) 出願日	平成19年12月21日 (2007.12.21)		ヌブレクス レジンス ビー. ブイ.
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月26日 (2009.8.26)		オランダ国, 4 6 1 2 アールビー ベル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/064518		ゲン オブ ツーム, シンセゼバーン 1
(87) 国際公開番号	W02008/080908	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	06127312.4	(72) 発明者	シュッタイサー, ヤン アンドレ ヨゼフ
(32) 優先日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		オランダ国, 6 9 5 2 2 ジェイジェイ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ディーレン, ベヴェルオデラーン 3 2
		(72) 発明者	ヴィヴェルベルグ, コルネリス アンドリ
			アヌス マリア
			オランダ国, 4 6 6 1 ダブリューケイ
			ハルステレン, ゴウデンレゲンストラート
			2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 修飾されたナノ粒子を含んでいる膜形成組成物および修飾されたナノ粒子を膜形成組成物中に使用する方法

## (57) 【要約】

【課題】膜形成組成物、特にコーティング組成物のための、コーティングの引っかかり抵抗を高め、従来技術で修飾されたナノ粒子の不利点をより低度にするかまたは全く有さず、また使用するのが簡単でありかつ高価でない、ナノ粒子に基づいた添加物の必要性が依然として存在する。

【解決手段】本発明は、樹脂と、修飾されたナノ粒子とを含んでいる膜形成組成物であって、該修飾されたナノ粒子が、ナノ粒子と、該ナノ粒子上に吸着されたセグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーを含んでおり、該セグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーが、吸着セグメントと疎水性表面活性セグメントとを含んでいる膜形成組成物において、該吸着セグメントが、ナノ粒子上に吸着する1以上の官能基を有し、かつ、該疎水性セグメントが該樹脂よりも疎水性であることによってナノ粒子の表面移行をもたらす、上記の膜形成組成物に関する。本発明は、新規な修飾された粒子、および特定のセグメント化コポリマーの特定の修飾された粒子を膜形成組成物中に、改良された表面特性、たとえば引っかかり抵抗をそれに付与するために使用する方法にも関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂と、修飾されたナノ粒子とを含んでいる膜形成組成物であって、該修飾されたナノ粒子が、ナノ粒子と、該ナノ粒子上に吸着されたセグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーを含んでおり、該セグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーが、吸着セグメントと疎水性表面活性セグメントとを含んでいる膜形成組成物において、該吸着セグメントが、ナノ粒子上に吸着する 1 以上の官能基を有し、かつ、該疎水性セグメントが該樹脂よりも疎水性であることによってナノ粒子の表面移行をもたらす、上記の膜形成組成物。

## 【請求項 2】

ブロックコポリマーが GPC によって測定された重量平均分子量 1000 ~ 10000 g / モル、好ましくは 2000 ~ 5000 g / モルを有する、請求項 1 に従う膜形成組成物。

## 【請求項 3】

ナノ粒子が、可視光中で目に見えないものであり、平均直径 1 ~ 400 ナノメートルを有し、かつ該組成物が、顔料を本質的に含んでいない、ならびに好ましくはオリゴまたはポリジメチルシロキサンおよびオリゴまたはポリフルオル化合物を本質的に含んでいないクリアコーティング組成物である、請求項 1 または 2 に従う膜形成組成物。

## 【請求項 4】

ナノ粒子が、コーティングに引っかき抵抗を備える無機ナノ粒子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に従う膜形成組成物。

## 【請求項 5】

修飾されたナノ粒子がコロイドシリカナノ粒子であり、かつセグメント化コポリマーが 1 以上の塩基性官能基、好ましくは三級アミノ基を吸着セグメント中に含んでいる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に従う膜形成組成物。

## 【請求項 6】

ナノ粒子上のセグメント化コポリマーの量が、ナノ粒子の合計固形分重量に対して最大で 100 重量%、好ましくは 10 ~ 50 重量%である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に従う膜形成組成物。

## 【請求項 7】

樹脂が、好ましくは架橋性の、アクリル樹脂および / またはポリエステル樹脂ならびに修飾されたナノ粒子を含んでおり、セグメント化ブロックコポリマー上の疎水性セグメントが、疎水性セグメントの重量当たり (メタ) アクリル酸の C4 ~ C23 アルキルエステル 20 重量% ~ 90 重量%、好ましくは (メタ) アクリル酸の C6 ~ C23 アルキルエステル 10 重量% ~ 60 重量%、好ましくは 2 - エチルヘキシルメタクリレートおよび / またはラウリルメタクリレート 10 ~ 60 重量%を含んでいる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に従う膜形成組成物。

## 【請求項 8】

セグメント化コポリマーが、段階 A : ラジカル重合開始剤を任意的に使用して、少なくとも 1 のエチレン性不飽和モノマーを、触媒的連鎖移動剤のような金属錯体、または付加開裂型連鎖移動剤、好ましくはアルファメチルスチレン二量体の存在下において、または高温条件において精密重合して、表面活性疎水性セグメントマクロモノマーを形成する段階、および段階 B 当該マクロモノマーを、官能基を有する少なくとも 1 の共重合性不飽和モノマーを含んでいるモノマー混合物中において共重合して、吸着セグメントを形成する段階、を含む方法によって製造されたものである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に従う膜形成組成物。

## 【請求項 9】

非晶質シリカナノ粒子の上に吸着されたセグメント化コポリマー、好ましくはブロックコポリマーを有する非晶質シリカナノ粒子を含んでいる修飾されたナノ粒子であって、該セグメント化コポリマー、好ましくはブロックコポリマーが吸着セグメントおよび疎水性

10

20

30

40

50

表面活性セグメントを含んでいる修飾されたナノ粒子において、該吸着セグメントが１以上の塩基性官能基、好ましくは三級アミノ基を有する、上記の修飾されたナノ粒子。

【請求項１０】

修飾されたナノ粒子の上に吸着されたセグメント化コポリマー、好ましくはブロックコポリマーを有する修飾されたナノ粒子であって、該セグメント化コポリマー、好ましくはブロックコポリマーが吸着セグメントおよび疎水性表面活性セグメントを含んでいる修飾されたナノ粒子において、該吸着セグメントが、該ナノ粒子上に吸着する１以上の官能基を有し、ナノ粒子上のコポリマーの量がナノ粒子の合計固形分重量に対して最大で１００重量％、好ましくは７０重量％未満、最も好ましくは１０～５０重量％である、上記の修飾されたナノ粒子。

10

【請求項１１】

ナノ粒子が非晶質シリカナノ粒子であり、セグメント化コポリマーが、表面活性疎水性セグメントを形成する疎水性マクロモノマーブロック、および吸着セグメントを形成する、１以上の塩基性官能基、好ましくは三級アミノ基を有するブロック、を製造する精密ラジカル重合によって製造されたＡ－Ｂ型ブロックコポリマーである、請求項１０に従う修飾されたナノ粒子。

【請求項１２】

セグメント化コポリマーが架橋性基を含んでいる、請求項９～１１に従う修飾されたナノ粒子。

【請求項１３】

請求項１～８のいずれか１項に従う膜形成組成物または請求項９～１２のいずれか１項に従う修飾されたナノ粒子を含んでいる、引っかかり抵抗性のコーティング、好ましくはクリアコーティングであって、修飾されたナノ粒子がコーティングの表面において多く存在する、引っかかり抵抗性のコーティング、好ましくはクリアコーティング。

20

【請求項１４】

樹脂およびナノ粒子を含んでいる膜形成組成物中のナノ粒子の表面移行を改良するためにセグメント化コポリマーを使用する方法であって、該セグメント化コポリマーが吸着セグメントおよび疎水性表面活性セグメントを含んでいる方法において、該吸着セグメントが、ナノ粒子上に吸着する１以上の官能基を有し、かつ該疎水性セグメントが樹脂よりも疎水性である、上記の方法。

30

【請求項１５】

樹脂を含んでいるコーティングに引っかかり抵抗を備えるために、修飾されたナノ粒子、好ましくは請求項９～１２のいずれか１項に従う修飾されたナノ粒子を使用する方法であって、該修飾されたナノ粒子が、ナノ粒子の上に吸着された、吸着セグメントおよび疎水性表面活性セグメントを含んでいるセグメント化コポリマーを有するところのナノ粒子を含んでおり、該吸着セグメントが、ナノ粒子上に吸着する１以上の官能基を有し、かつ該疎水性セグメントが樹脂よりも疎水性である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、樹脂および修飾されたナノ粒子を含んでいる膜形成組成物に関する。ナノ粒子は修飾されて、膜中におけるナノ粒子の表面移行を改良する。本発明は、新規な修飾されたナノ粒子、および修飾されたナノ粒子を膜形成組成物中に、特にクリアコーティング組成物中に、表面特性、特に引っかかり抵抗を改良するために使用する方法にも関する。

40

【背景技術】

【０００２】

特許文献１は、表面張力を低くする化合物で修飾されたナノ粒子を記載している。ナノ粒子はコーティングの表面に濃縮される。シランカップリング剤、たとえばオクチルトリエトキシシラン、パーフルオロオクチルトリエトキシシラン、およびたとえばアミノプロピルトリエトキシシランとエポキシエイコサンとの反応生成物を使用することによって、

50

該粒子は化学的に修飾されて、不可逆性共有化学結合がもたらされる。しかし、このような共有結合的化學処理は、高価なシラン化学品に基づいている。その上、化学修飾の際に、必ずしもすべてのシラン物質が粒子に結合されるわけではなくて、一部は（また、オリゴマーとして）修飾されたナノ粒子の溶液中に溶解されたままとなる。さらに、貯蔵の間に、シラノール基のような反応性基を有するこれらのオリゴマー化学種のゆっくりとした反応が生じ、これは貯蔵安定性の問題、たとえば透明性の減失および分散物の粘度増加を引き起こす。このような古い分散物は、コーティングに、とりわけクリアコーティングへの使用にもはや適していない。他の不利点は、膜形成および硬化の際に、表面活性な粒子および残留する表面活性な結合されていないシラン物質の双方が、コーティングの表面への移行において競合することになることである。より低い分子量のシラン化学種が、より高い易動度の故により速く移行する。

10

#### 【0003】

特許文献2は、架橋されたポリシロキサンで化学修飾されたナノ粒子を記載している。該粒子は表面活性であり、硬化された膜形成樹脂の表面における粒子の濃縮をもたらす。濃縮は、TEM（すなわち、透過型電子顕微鏡写真）および/またはTOF-SIMS（すなわち、飛行時間型二次イオン質量分析法）を用いて示される。この修飾の不利点は、それが比較的高価であることである。

#### 【0004】

特許文献3は、ポリマー性分散剤によって分散されたアルミナ粉体のような結晶性ナノ粒子を含んでいる膜形成組成物を記載している。ポリマー性分散剤は、ナノ粒子をその一次粒子サイズまで分散させるのを促進し、凝集を防ぐ。界面活性化学品、たとえばシリコンまたはフルオルタイプのもの（フッ素化物）をさらに添加すると、これらの分散されたナノ粒子は表面に移行する。分散されたナノ粒子の表面活性は、界面活性化学品とポリマー性分散剤との相互作用によって生じると言われている。これはコーティングの表面へのナノ粒子の移行を可能にし、改良された引っかかり抵抗をもたらす。このような手法の欠点は、分散剤および界面活性剤の双方を使用する故に、それが取扱いにくく、不安定であり、かつ高価であることである。このような界面活性剤が、他の目的のために、たとえば良好な膜外観を得るために膜形成組成物に通常添加される湿潤剤または平滑化剤と干渉することを防ぐことは困難である。

20

#### 【先行技術文献】

30

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】国際公開第03/102089号パンフレット

【特許文献2】国際出願番号第PCT/EP2006/061826号（国際公開第2006/114420号パンフレット）

【特許文献3】国際出願番号第PCT/US2005/018656号（国際公開第2005/119359号パンフレット）

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

40

膜形成組成物、特にコーティング組成物のための、コーティングの引っかかり抵抗を高め、従来技術で修飾されたナノ粒子の上記の不利点をより低度にするかまたは全く有さず、また使用するのが簡単でありかつ高価でない、ナノ粒子に基づいた添加物の必要性が依然として存在する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明に従うと、樹脂と、修飾されたナノ粒子とを含んでいる膜形成組成物であって、該修飾されたナノ粒子が、ナノ粒子と、該ナノ粒子上に吸着されたセグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーを含んでおり、該セグメント化コポリマー、好ましくはセグメント化ブロックコポリマーが、吸着セグメントと疎水性表面活性セ

50

グメントとを含んでいる膜形成組成物において、該吸着セグメントが、ナノ粒子上に吸着する１以上の官能基を有し、かつ、該疎水性セグメントが該樹脂よりも疎水性であることによってナノ粒子の表面移行をもたらす、上記の膜形成組成物が提供される。

【０００８】

樹脂とは、膜形成組成物のバインダーを形成する１の樹脂または１以上の樹脂を含んでいる樹脂混合物を意味する。ナノ粒子の表面移行とは、組成物のバルク内から膜形成組成物の膜の表面に向かって、すなわち基材上のコーティングの基材とは逆の表面に向かってのナノ粒子の移行を意味する。表面移行は、たとえば溶媒の蒸発または硬化の間に、膜（またはコーティング）がまだ液状であるときに起こり、そして膜が固化されたときに止む。表面移行の証拠は、基材とは逆の膜の表面におけるナノ粒子の濃縮の形で認められる。「疎水性表面活性セグメント」中の「表面活性」の語は、疎水性セグメントが樹脂よりも疎水性であり、これによって、修飾されたナノ粒子に表面移行特性を与えることを意味する。

【発明の効果】

【０００９】

修飾されたナノ粒子は、膜形成組成物またはコーティング組成物中にその引っかかり抵抗を改良するための添加物として導入されることができる。表面活性セグメント化コポリマーが吸着されて、低い表面張力を有する修飾されたナノ粒子をもたらし、該修飾されたナノ粒子がコーティングまたは膜の形成の間に表面に移行することによって、ナノ粒子の修飾は実現される。ＳＩＭＳまたは透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）のような手法を用いて、このような修飾されたナノ粒子が、コーティングの表面に濃縮された量で存在することが示されることができる。従来技術で使用されるシリコンもしくはフルオルに基づいた高価な界面活性化学品を用いた修飾（またはこれらの別途の添加）をしないで、非常に良好な引っかかり抵抗特性が、コーティングに得られることができることが初めて発見された。他の利点は、セグメント化コポリマーが表面活性のみならず、有機溶液中または樹脂溶液中における貯蔵の間のナノ粒子分散物の安定性をも備えさせることである。ナノ粒子はセグメント化コポリマーによって立体的にも安定化され、非常に良好な引っかかり抵抗特性が、ナノ粒子の凝集を防ぐための特別の対策を必要としないで初めて得られることができた。本発明に従いブロックコポリマーで修飾された最も好まれるナノシリカ粒子は、有機クリアコーティングの透明性の維持を許す。

【００１０】

物品、たとえばオートバイ、自動車、列車、バス、トラック、および飛行機の仕上げ塗装における顔料非含有トップコーティングまたはクリアコーティングとなるべきコーティング組成物中に使用されるために、修飾されたナノ粒子は優れた特性を有することが発見された。金属表面のみならずプラスチック物品表面も、本発明に従うコーティング組成物でコーティングされることができるとことが発見された。

【００１１】

欧州特許第１２９５９２２号は、構造制御重合手法によってつくられたマクロモノマー、および分散媒体（溶媒）中の顔料粒子の分散を改良するための、顔料粒子に結合することができる官能基を含んでいる顔料分散樹脂を開示している。該顔料分散樹脂は、表面活性疎水性セグメントを含んでおらず、表面活性でなく、かつコーティングまたは膜中の粒子の表面移行を改良しない。特に、この従来技術は、コーティングまたは膜、特にクリアコーティングの引っかかり抵抗を改良するための修飾されたナノ粒子については記載していない。

【００１２】

国際公開第２００６／１１７４７６号は、両親媒性ブロックポリマーによって安定化された有機疎水性媒体中の、特に油中の鉱物粒子分散物を記載しており、該両親媒性ブロックポリマーは、該粒子の表面との相互作用を発現するための基、および該分散物の有機媒体との親和性を有する疎水性ブロックを有する。この検討された粒子分散物は、特に化粧品組成物において、媒体中に、好ましくは極性および非極性の双方の媒体中に粒子を安定

的に分散させる問題への対応を目的としている。これは、膜形成組成物中へのナノ粒子の使用についても、表面濃縮についても記載していない。

#### 【0013】

欧州特許第1295922号は、1,000～150,000の範囲内の重量平均分子量を有する顔料分散樹脂を検討しており、これは(a)少なくとも1のエチレン性不飽和モノマーを、触媒的連鎖移動剤としての金属錯体、または付加開裂型連鎖移動剤、および必要に応じてラジカル重合開始剤の存在において重合することによって得られたマクロモノマーであって、50mg KOH/g未満の樹脂酸価を有するマクロモノマー、ならびに(b)少なくとも1の共重合性不飽和モノマーを含んでいるモノマー混合物を共重合することによって得られ、この場合に当該マクロモノマー(a)を構成する1または複数のエチレン性不飽和モノマーの中の少なくとも1のモノマー、および1または複数の共重合性不飽和モノマー(b)が、置換または非置換のアミノ基、4級アンモニウム塩基、スルホン酸基、リン酸基およびカルボキシル基から選択された官能基を有する。この検討された技術は、膜形成組成物中のナノ粒子については記載していない。

10

#### 【0014】

国際公開第2005/070820号および国際公開第2006/114181号は、ポリマー中の紫外線安定剤として適している、ポリマー修飾されたナノ粒子であって、a)疎水性基を有する1のモノマーと親水性基を有する少なくとも1のモノマーとの統計コポリマーから、ナノ粒子のための1またはいくつかの水溶性前駆体を含む逆エマルションまたは溶融物を製造する段階、およびb)粒子を生成する段階を有する方法によって得られることができるもの、ならびにこれらをポリマー中に対紫外線保護のために使用する方法を検討している。使用されたコポリマーは統計コポリマーである。本発明は、本明細書の比較例9において実証されるように統計コポリマーと比較して改良された結果を示す。

20

#### 【0015】

米国特許出願公開第2007/0026143号は、無機粒子の水性懸濁物またはゾルを、有機液体、および該無機粒子上に吸着する官能基を有するポリマーまたはオリゴマーと混合することを含む、無機粒子のオルガノゾルを調製する方法を検討している。同様に検討されているのは、該方法によってつくられたポリマー組成物またはコーティング組成物である。使用されたポリマーはランダムコポリマーである。本発明は、本明細書の比較例9において実証されるようにランダムコポリマーと比較して改良された結果を示す。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0016】

本発明に従うセグメント化コポリマーでは、表面活性疎水性セグメントの組成は、想定される膜形成組成物中の樹脂の組成を考慮して、疎水性セグメントの疎水性が樹脂の疎水性よりも高くなるように選択される。疎水性セグメントに適したモノマーはメタクリル酸のC4～C23エステルである。該C4～C23エステルは、4～23の炭素原子を含んでいるアルキル、アリール、またはアルキルアリールエステルであることができるが、好ましくはアルキルエステル基である。好まれるモノマーはメタクリル酸のC5～C15エステルである。

40

#### 【0017】

セグメント化コポリマー(および得られる修飾されたナノ粒子)の疎水性、したがって表面活性は、ラウリルメタクリレートおよび2-エチルヘキシルメタクリレートのような疎水性モノマーの相対量を、ブチルメタクリレートのようなより低級の疎水性モノマーの量に対して変えることによって調整可能である。コポリマーの疎水性セグメントの組成を調整することによって、樹脂の疎水性よりも大きい疎水性を付与することが可能である。疎水性は樹脂の疎水性よりも大きくなるように微調整されて、その結果、その上にコポリマーが吸着されるところの粒子はコーティング組成物の表面に向かって移行することになる。このようにして、硬化されたコーティングの表面における粒子の濃縮が達成されて、そこに引っかかり抵抗を付与する。疎水性セグメントの疎水性は、樹脂との非相容性および

50

膜形成組成物中の修飾されたナノ粒子の凝集を防ぐために、あまりにも高く選定されてはならない。樹脂が、好ましくは架橋性のアクリル樹脂および／またはポリエステル樹脂ならびに修飾されたナノ粒子を含んでおり、その場合にセグメント化ブロックコポリマー上の疎水性セグメントが、（疎水性セグメントの重量当たり）（メタ）アクリル酸のC4～C23アルキルエステル20重量％～90重量％；好ましくは（メタ）アクリル酸のC6～C23アルキルエステル、好ましくは2-エチルヘキシルメタクリレートおよび／またはラウリルメタクリレート10重量％～60重量％を含んでいる膜形成組成物において、良好な結果が得られた。（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味し、メタクリルが最も好まれる。

#### 【0018】

セグメント化コポリマーは、従来技術の界面活性添加剤とは対照的に、オリゴまたはポリジメチルシロキサンおよびオリゴまたはポリフルオル化合物を本質的に含んでいないことが好まれる。「本質的に含んでいない」とは、セグメント化コポリマーが、当該疎水性アルキル末端ポリもしくはオリゴジメチルシロキサンまたはフルオル含有ラジカル重合性モノマーを理想的には0重量％（セグメント化コポリマーの合計重量に対するSiまたはFの重量％）含んでいることを意味するが、好ましくは5重量％未満、より好ましくは3重量％未満、さらにより好ましくは2重量％未満、最も好ましくは1重量％未満含んでいることができる。上記の理由から、最も好ましくは、セグメント化コポリマーはケイ素およびフルオル原子を本質的に全く含んでいないが、主にはこれらの化合物が高価である理由からである。

#### 【0019】

セグメント化コポリマーは、さらに架橋性基、好ましくはヒドロキシ基を含んでいることがさらに好まれ、該架橋性基は、膜形成組成物中の樹脂と、すなわち樹脂とまたは架橋剤とともに樹脂と一緒に反応することができ、その結果、完全な硬化の後、修飾されたナノ粒子は硬化された樹脂中に化学結合され、そして網状組織の形成に参加する。好ましくは、疎水性セグメントは架橋性基を含んでいる。

#### 【0020】

架橋性基は、好ましくは吸着セグメント中の官能基とは異なるように選択される。表面移行を高める良好な特性および他方において硬化後の樹脂との結合の双方を保持する観点から、セグメント化コポリマーは、架橋性基、好ましくはヒドロキシ基を0.5～35％（セグメント化コポリマー中の反応性基を有するモノマーのパーセント）、しかし好ましくは30％未満、より好ましくは25％未満の量で含んでいる。疎水性セグメント化が疎水性モノマーおよびヒドロキシモノマーの双方を含んでいる場合には、OH価は好ましくは0～100mg KOH / セグメント化コポリマーgである。好適なヒドロキシモノマーの例は、ヒドロキシエチルメタクリレート、1-または2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ダイセル化学工業社からPlace1 FMの商標名下に入手可能な、カプロラクトンで修飾されたヒドロキシエチルメタクリレートおよびCardura E10とメタクリル酸との1：1モル付加物である。セグメント化コポリマーの疎水性セグメント中に親水性反応性基を含めると、表面活性が低くなる。十分な表面活性を保持するために、親水性反応性基の存在は、通常の低級疎水性モノマー（すなわち、そのエステル基が1～6の炭素を有するところの（メタ）アクリルエステルモノマー）の他に、ラウリルメタクリレートおよび2-エチルヘキシルメタクリレートのような高級の疎水性モノマーを、親水性モノマーのモル量の0.1～2倍の量で含めることによって補償される。高度に疎水性のモノマーは、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、およびイソデシル（メタ）アクリレート、オクタデシルメタクリレートである。

#### 【0021】

親水性基、特にヒドロキシ基がセグメント化コポリマー中に存在しない場合には、疎水

10

20

30

40

50

性セグメントが、そのエステル基が3～6の炭素を有するところのアクリルエステルモノマーを含んでいるならば、ほとんどの膜形成組成物について十分な表面活性が得られる。たとえば、C4アクリルエステルのみを使用して、良好な結果が得られる。ヒドロキシ含有モノマーがセグメント化コポリマー当たり0～100mg KOH/gの量で存在する場合には、上述の高度に疎水性のメタクリレートモノマーもまた存在することが好ましい。ヒドロキシ基の量が高ければ高いほど（またはmg KOH/g 価が高ければ高いほど）、高度に疎水性のモノマーを導入する必要がそれだけ高くなるだろう。100mg KOH/gのヒドロキシ価において十分な表面活性を得るためには、（セグメント化コポリマーの重量に対して）少なくとも5重量%の量の当該高度に疎水性のモノマーを含めることが好まれる。

10

#### 【0022】

セグメント化コポリマーは、1以上の疎水性セグメントブロックと1以上の吸着セグメントブロックとを含んでいるブロックコポリマー構造、または骨格の吸着セグメントとペンダントのグラフトされた疎水性セグメントとを有する、もしくは骨格の疎水性セグメントとペンダントのグラフトされた吸着セグメントとを有するグラフトコポリマー構造を有することができる。好ましくは、セグメント化コポリマー中において、少なくとも疎水性セグメントは、エチレン性不飽和モノマーの制御されたラジカル重合（精密ラジカル重合）によってつくられたマクロモノマー（マクロマーとも呼ばれる。）である。その利点は、このようなマクロモノマーが低い分子量および狭い分子量分布を有することであり、このことはセグメント化コポリマーを、修飾されたナノ粒子をつくるのに使用するために好まれる。典型的には分子量分散度（ $M_w/M_n$ ）は2未満、好ましくは1.75未満、より好ましくは1.5未満である。典型的には当該マクロモノマーまたはセグメント化コポリマーの数平均分子量（GPCによって測定された $M_n$ ）は、1000～10000g/molである。好ましくは、 $M_n$ は1500～7000g/mol、より好ましくは1500～5000g/mol、最も好ましくは2000～5000g/molである。 $M_n$ は好ましくは、良好な表面活性および分散特性を有するのに十分なほど高く選択されるのみならず、ほとんどまたは好ましくはすべてのセグメント化コポリマーがナノ粒子上に吸着することができ、その結果、遊離の（結合されていない）セグメント化コポリマーが膜形成組成物中にほとんどまたはまったく存在しなくなることを確実にするのに十分なほど低く選択されることも見出された。

20

30

#### 【0023】

好ましくは、吸着セグメントおよび疎水性セグメントの双方とも、エチレン性不飽和モノマーの精密ラジカル重合によって以下の段階においてつくられる。

#### 【0024】

好適なポリマー構造制御重合手法は、基移動重合（GTP）、原子移動ラジカル重合（ATRP）、ニトロキシル媒介重合（NMP）および可逆的付加開裂連鎖移動（RAFT）重合である。RAFTは、チオ化合物を使用するS-RAFT、および二重結合を有する連鎖移動剤、たとえば2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（またはアルファメチルスチレン二量体、すなわちAMSD）を使用するC-RAFTに細分されることができる。触媒的コバルト連鎖移動剤および高温高圧重合プロセスもマクロモノマー、したがってセグメント化コポリマーを製造するのに適した手法である。最後の三つの手法が、工業的規模において最も適した手法であるので、好まれる。最も好まれる精密重合手法は、連鎖移動剤としてアルファメチルスチレン二量体を使用する可逆的付加開裂プロセスである。

40

#### 【0025】

セグメント化コポリマーはさらに、ナノ粒子上に吸着する官能基を含んでいる吸着セグメントを含んでいる。疎水性セグメントは好ましくは、このような官能基を本質的に含んでいない。好ましくは、セグメント化コポリマーは吸着セグメントを（セグメント化コポリマー重量に対して）最大でも40重量%、好ましくは最大でも30重量%、最も好ましくは最大でも25重量%含んでおり、セグメント化コポリマーの残部は疎水性セグメント

50



である。ナノ粒子とセグメント化コポリマーとの間の吸着は、非共役結合による、好ましくはイオンもしくは極性結合による、または錯化もしくは配位もしくは水素結合によるものであり、したがって以下においてより詳細に記載されるように膜形成組成物の調製の現場において (in-situ) さえも容易に形成されることができる。セグメント化コポリマーの吸着セグメント中の官能基の種類は、ナノ粒子上の官能基の種類を考慮して結合が生じることができるように選択される。好ましくは、官能基は、酸塩基反応によってナノ粒子とセグメント化コポリマーとの間のイオン結合を形成するための酸性または塩基性の基である。

#### 【0026】

好まれる実施態様では、酸性基を含んでいるナノ粒子、好ましくはシリカ粒子の膜形成樹脂中における表面移行を改良するために、セグメント化コポリマーは吸着セグメント中の官能基として塩基性基、好ましくはアミノ基、好ましくは二級、さらにより好ましくは三級アミノ基を含んでいる。三級アミンが最も好まれる。何故ならば、これはその後の反応、たとえばコーティングの硬化における架橋反応とほとんど干渉を示さないからである。他の実施態様では、塩基性基を含んでいるナノ粒子、好ましくはアルミナナノ粒子の膜形成樹脂中における表面移行を改良するために、セグメント化コポリマーは吸着セグメント中の官能基として酸を含んでいる。好ましくは、吸着セグメントは塩基性または酸性の(メタ)アクリレート、かつ疎水性セグメントは(メタ)アクリレート環式、分枝状または直鎖状アルキルエステルを含んでいる。最も好ましくは、吸着セグメントはアミノ基、好ましくは三級アミノ基、最も好ましくはN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(MADAM)を有するエチレン性不飽和モノマーを含んでいる。

10

20

#### 【0027】

できる限り多くのセグメント化コポリマーがナノ粒子上に吸着しかつそれに結合して、膜形成組成物中における遊離のセグメント化コポリマーを防止することが重要であると見出された。したがって、吸着セグメントは好ましくは2以上の官能基を含んでいる。他方において、親水性官能基の量は高すぎてはいけない。表面活性特性を低下させないために、かつ1のセグメント化コポリマー分子が1より多いナノ粒子に結合する可能性を排除するために、吸着セグメント上の官能基の数は高すぎてはいけないし、また吸着セグメントは長すぎてはいけない。好ましくは、吸着セグメントの分子量(Mn)は3000g/mol未満、より好ましくは2500未満、さらにより好ましくは2000未満、最も好ましくは1500未満であり、また官能基の数はセグメント化コポリマー当たり好ましくは20官能基未満、より好ましくは15未満、最も好ましくは10未満である。好ましくは、疎水性マクロモノマーと、官能基を含んでいるモノマー、たとえばアクリル酸およびメタクリル酸を(モノマー混合物中のモノマーの合計重量に対して)少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%含んでいるモノマー混合物とを共重合することによって、吸着セグメントは形成される。

30

#### 【0028】

好ましくは、セグメント化コポリマーは、段階A:ラジカル重合開始剤を任意的に使用して、少なくとも1のエチレン性不飽和モノマーを、触媒的連鎖移動剤としての金属錯体、または付加開裂型連鎖移動剤の存在において、または高温条件において精密重合して、表面活性疎水性セグメントマクロモノマーを形成する段階、および(段階B)官能基を有する少なくとも1の共重合性不飽和モノマーを含んでいるモノマー混合物中において当該マクロモノマーを共重合して、吸着セグメントを形成する段階、を含むプロセスにおいて調製される。任意的に、マクロモノマー疎水性セグメントの後修飾によって、セグメント化コポリマーはつくられることもできる。好ましくは、精密重合プロセスは、メタクリレートモノマーとともにアルファメチルスチレン二量体を使用してマクロモノマー疎水性セグメントを形成し、そして次に該マクロモノマーを塩基性または酸性メタクリレートモノマーと共重合して吸着セグメントを形成する可逆的付加開裂プロセスである。

40

#### 【0029】

上記のセグメント化コポリマーは、修飾されたナノ粒子を調製するために使用され、該

50

修飾されたナノ粒子は膜形成組成物中に使用されると、コーティングまたは膜の表面に濃縮される。したがって、本発明は、その上に吸着された本発明に従うセグメント化コポリマーを有するところのナノ粒子を含んでいる修飾されたナノ粒子にも関する。ナノ粒子は1～500nmの平均粒子サイズを有し、かつ表面において基を、好ましくは酸性または塩基性の基を有し、これはセグメント化コポリマーの官能基に結合することができる。以下により詳細に記載されるように最も好まれる実施態様では、ナノ粒子はコロイドシリカナノ粒子であり、またセグメント化コポリマーは吸着セグメント中に1以上の塩基性官能基を含んでいる。

#### 【0030】

セグメント化コポリマーの量は好ましくは、遊離の、結合されていないセグメント化コポリマーが膜形成組成物中に残ってしまうのを防ぐためにあまり高すぎないように選択される。好ましくは、ナノ粒子上のセグメント化コポリマーの量は(ナノ粒子の合計固形分重量に対して)最大でも100重量%、好ましくは10～80重量%、好ましくは10～70重量%、好ましくは10～60重量%、最も好ましくは10～50重量%である。

#### 【0031】

ブロックコポリマーによる修飾のために好まれるナノ粒子は、有機媒体中に十分に分散することができ、好ましくは表面活性でなく、かつ樹脂配合物およびコーティングと完全に相容性であるナノ粒子である。このようなナノ粒子のコロイド分散物は好ましくは本質的に透明であり、かつ凝集物を本質的に含んでいない。非晶質シリカに基づいたナノ粒子が、商業的に十分入手可能でありまたは水性コロイドシリカから公知の溶媒転化経路を経由してつくるのが容易であるので好まれる。表面活性でない非晶質ナノシリカの透明分散物が適している。何故ならば、表面に酸性シラノール基を含んでいるからである。酸性シラノール基は、塩基性ブロックコポリマーの吸着、したがって表面活性の導入を許す。

#### 【0032】

修飾されたナノ粒子は、様々な異なった様式で、たとえばセグメント化コポリマーをナノ粒子と接触させる段階によって、修飾されたナノ粒子の別途の調製において、またはセグメント化コポリマーとナノ粒子とを他の膜形成組成物成分と一緒に混合することによる膜形成組成物調製プロセスにおいて現場で、調製されることができる。修飾されたナノ粒子の好まれる調製方法は、以下により詳細に記載されるように、セグメント化コポリマーを、有機溶媒中の好ましくは非晶質のナノシリカの(好ましくは透明～乳白色の)コロイド分散物に添加する段階を含む。非晶質ナノシリカが好まれる。何故ならば、これはセグメント化コポリマーと結合するためのより反応性のシラノール基を粒子の表面に有するからである。

#### 【0033】

本発明はさらに、樹脂および本発明に従う修飾されたナノ粒子を含んでいる膜形成組成物、特にコーティング組成物に関し、その場合にセグメント化コポリマーの表面活性疎水性セグメントは膜形成組成物の樹脂よりも疎水性である。膜形成組成物は、コーティングまたは膜をつくるために使用される。コーティングは常に基材上に形成されかつ基材上に留まり、他方、膜は必ずしも基材上に形成されるわけではなくまた必ずしも基材上に留まるわけでもない。好ましくは、膜形成組成物はコーティング組成物、好ましくは架橋性樹脂およびまた任意的な架橋剤も含んでいる水または溶媒で媒体された分散物である。膜形成組成物は、膜をつくるための熱可塑性ポリマー組成物であることもできる。樹脂は、バインダーまたはバインダー樹脂とも呼ばれる。膜形成組成物は、様々な様式で、たとえば樹脂と別途に調製された修飾されたナノ粒子とを混合することによって、ナノ粒子と樹脂およびセグメント化コポリマーの別途に調製された混合物とを混合することによって、セグメント化コポリマーと樹脂およびナノ粒子の別途に調製された混合物とを混合することによって、または樹脂、ナノ粒子およびセグメント化コポリマーを直接混合することによって製造されることができる。

#### 【0034】

セグメント化コポリマー、たとえばブロックコポリマー(ABC等)およびグラ

10

20

30

40

50

フトコポリマー (A - g - B) は、ポリマー構造制御重合手法によって形成されることができる。このような手法の範囲は基移動重合 (GTP)、すなわちメタクリレートモノマーを使用する擬似アニオン法である (O. W. Webster, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1987年、第7巻、580~588ページ、H. F. Marks, N. M. Bikales, C. G. Overger, G. Menges 編、米国、ニューヨーク州、Wiley Interscience 社刊を参照せよ。)。原子移動ラジカル重合 (ATRP) は、開始剤としてのハロゲン基原子および銅触媒を使用する精密ラジカル重合法である (K. Matyjaszewski, J. Xia, Chem. Rev., 2001年、第101巻、2910~2990ページを参照せよ。)。アクリル、メタクリルおよびスチレンモノマーが ATRP を用いて共重合されることができる。ニトロキシル媒介重合 (NMP) は ATRP と同じモノマーを使用する。この手法では、開始剤はニトロキシルラジカルであり、これは重合後にポリマー鎖の末端から、たとえば反応温度を上げることによって除かなければならない (C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Hart, Chem. Rev., 2001年、第101巻、3661~3688ページを参照せよ。)。可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合はもう一つの精密ラジカル重合法である。RAFT は、チオ化合物を使用する S - RAFT、および二重結合を有する連鎖移動剤、たとえば 2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン (またはアルファメチルスチレン二量体、すなわち AMSD) を使用する C - RAFT に細分されることができる。G. Moadら、Polym. Int., 2000年、第49巻、993~1001ページおよび S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2005年、第43巻、5347~5393ページを参照せよ。触媒的コバルト連鎖移動剤および高温高压重合プロセスは、C - RAFT 法の他に、ビニル末端基を有するマクロモノマー、したがってセグメント化コポリマーをもたらす手法である。最後の三つの手法が、工業的規模において最も適した手法であるので、好まれる。欧州特許第 1295922 号には、触媒的コバルト連鎖移動剤または AMSD を使用するマクロモノマーの合成およびセグメント化コポリマーの連続的調製がより詳しく記載されている。国際公開第 2006/024669 号に記載された高温プロセスがさらに参照され、これはマクロモノマーおよび続けてセグメント化コポリマーを調製するために使用されることができる。AMSD 経路は、高温が要求されずかつ毒性のコバルト化合物の除去が必要でないので最も好まれる経路である。C - RAFT 精密重合手法として AMSD を用いると、最初にマクロモノマーをつくり、そして次に共重合条件に応じてブロックか、あるいはグラフトポリマーをつくることによって、セグメント化コポリマーは得るのが比較的容易である。たとえば反応器中に、(AMSD および一組のメタクリレートモノマー A からつくられた) マクロモノマー、官能基を含んでいる一組のメタクリレートモノマー B、およびラジカル開始剤を供給すると、AB ブロックコポリマーセグメント化コポリマーが生じることになる。

#### 【0035】

AB ブロックコポリマーは、本発明に従うセグメント化コポリマーとして十分に機能を発揮するようである。これは好ましくは、もともとはマクロモノマーである表面活性ブロック A、および 1 以上の、好ましくは少なくとも平均して 2 の、塩基性または酸性または他の基を有しナノ粒子に結合することができるブロック B を含んでおり、数平均分子量 10000~5000、好ましくは 1000~7000、より好ましくは 1500~6000、最も好ましくは 2000~4000 を有する。セグメント化コポリマーの分子量の選択は、想定されるコーティング組成物の樹脂の種類に依存する。高すぎる分子量は、コーティング樹脂との不十分な相容性およびその結果として不満足なコーティング特性をもたらすことがある。マクロモノマーの低すぎる分子量は、ナノ粒子の不十分な安定化および表面移行の低い改良をもたらすことがある。ナノシリカを使用するときは、AB ブロックコポリマーのブロック B 中に塩基性アミノ基を存在させると、該シリカの表面に存在する酸性シラノール基上への吸着を実現するために非常に適している。好ましくは二級または

10

20

30

40

50

より好ましくは三級アミノ基が使用される。何故ならば、これらは硬化反応と干渉しないからである。アミノ基の取り込みは、アミノ含有エチレン性不飽和モノマーを用いて実現されることができ、該アミノ含有エチレン性不飽和モノマーは、好ましくは一般式  $C(H_2)C(XH)C(O)OR-NR_1R_2$  を有し、この式で、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  は独立の炭化水素基であり、好ましくは 1 ~ 4 の炭素原子（「 $C1 \sim C4$ 」と示される。）を有し、 $X = H$  または  $CH_3$  である。最も好ましくはこれらのモノマーは  $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノエチルメタクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノエチルメタクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノプロピルメタクリレート、 $N$ -*t*-ブチルアミノエチルメタクリレートおよび  $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノブチルメタクリレートである。

#### 【0036】

セグメント化コポリマー中の疎水性セグメント（ブロックコポリマー中のブロック A）は表面活性を提供し、好ましくは AMSD ならびにメタクリル酸の  $C1 \sim C24$  の直鎖状、分枝状または環式アルキルエステル、たとえばブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、およびヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートのようなヒドロキシアルキルメタクリレートから成る。

#### 【0037】

ヒドロキシ含有モノマーはブロックコポリマー中に含まれて、膜形成組成物と反応性である基を備えさせることができる。このような親水性ヒドロキシモノマーの存在を補償して、ブロック A 中に十分な疎水性および表面活性を得るために、高級の疎水性モノマー、たとえばラウリルメタクリレートおよび 2-エチルヘキシルメタクリレートが、低級の疎水性モノマー、たとえばブチルメタクリレートの代わりに含まれることができる。

#### 【0038】

修飾された粒子においては、該粒子は好ましくは平均直径 1 ~ 400 ナノメートルを有するナノ粒子である。平均直径とは、球状粒子の場合には直径を、板状粒子の場合には厚さを、および針状粒子の場合には断面直径を意味し、可視光の最低波長である 400 nm より低くなければならない。ナノ粒子は可視光中で目に見えないので、クリアコーティング中に使用されることができる。さらに、ナノ粒子はコーティングの表面により容易に移行し、そこに引っかかり抵抗を備えさせるためにより効果的である。これらを考慮すると、粒子は平均直径 1 ~ 150 ナノメートルを有することがより好まれる。ナノ粒子はクラスター（凝集体）を形成することがある。このようなナノ粒子クラスターが目に見えるようになり、クリアコーティング中にヘイズ（曇り）を生じるのを防ぐために、ナノ粒子は平均直径 1 ~ 50 ナノメートルを有することが最も好まれる。

#### 【0039】

ナノ粒子の種類は、その意図される用途を考慮して選択される。本発明に従うセグメント化コポリマーは、より効果的である場所である表面に粒子を運ぶ。クリアトップコーティング中のヘイズの恐れなしに同一の効果レベルを得るために、必要とされるナノ粒子の量がより少ない。該粒子は、ポリマーマトリクスを風化、磨耗、紫外線、酸化、泥汚れ、および落書きから保護するための特性を有しまたは化合物を含有することができ、または外部から到達可能である必要がある化合物、たとえば顔料もしくはレーザーマーキング化合物のようなマーキング化合物を含有することができる。膜またはコーティングに特定のバリア特性を付与する観点から、粒子の種類は選択されることができる。粒子は、反射を高めるための高い屈折率、または反射を低めるための低い反射を有する化合物を含有することができる。粒子は有機質または無機質であることができる。引っかかり抵抗を改良するために、粒子は好ましくは無機ナノ粒子であり、好ましくはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、1 の種類の無機酸化物の核であってその上に他の種類の無機酸化物が堆積されているもの、これらの混成物および/または混合物、ガラス、鉱物クレーまたは合成クレー、ゼオライト、ならびにその表面上にヒドロキシ基を有する有機粒子の群から選択される。本発明のコーティング組成物に適した無機ナノ粒子は、好ましくは本質的に無色であって、顔料着色されないときにコーティング組成物の光透過特性と深刻に干渉しな

10

20

30

40

50

い。粒子は、その表面にセグメント化コポリマーと結合することができる基を有し、その結果、吸着されたセグメント化コポリマーが膜形成組成物中のナノ粒子上に留まらなければならない。ナノ粒子と、吸着されたセグメント化コポリマーとの間の結合は非共役であり、好ましくはイオン、極性、錯化、配位または水素結合によるものである。

#### 【0040】

コーティングの高い透明度において高い引っかかり抵抗および洗車抵抗を得る観点から、修飾された粒子における粒子は好ましくはシリカ粒子である。本発明の組成物のための無機ナノ粒子の特に好まれる部類は、好ましくは非プロトン性有機溶媒中の非晶質シリカのコロイド溶液（以後、オルガノゾル）である。シリカのオルガノゾルは、約1～約150ナノメートル（nm）、好ましくは約1～約100nm、最も好ましくは約3.5～約50nmの範囲の平均粒子直径を有する。

10

#### 【0041】

オルガノゾルは商業的に入手可能でもある。たとえば、日産化学社は様々なタイプのオルガノシリカゾルの周知の供給者である。たとえば、日産化学社のオルガノシリカゾル（商標）MIBK-STはメチルイソブチルケトン中の1タイプであり、PMA-STはDowanol PMA中の1タイプである。またClariant社も同じようなオルガノゾル（Highlink NanOG）を販売している。オルガノゾルが入手可能でなければ、プロトン性オルガノゾルにおいて、たとえばエタノール中のエトキシ化粒子分散物においてプロトン性溶媒を非プロトン性溶媒で、たとえば蒸留によって置き換えることによって調製されることができる。

20

#### 【0042】

アルコール中のコロイドシリカのこのような分散物を調製する技術は公知であり、たとえば国際出願番号第PCT/EP2006/061826号を参照せよ。アルコールに水性シリカゾルの制御された添加をし、好ましくは同時に、たとえば、アルコールのヒドロキシル基と、粒子上のヒドロキシル基、好ましくは粒子がシリカである場合にはコロイドシリカのシラノール基（Si-OH）との間の化学反応をある程度達成するのに少なくとも十分なほど高い温度における共沸蒸留によって水を除くことによって、このようなコロイド分散物は調製されることができる。生成物は時にはアルコゾルと呼ばれ、化学的に修飾された表面を有する（シリカ）粒子を含有している。モノアルコールを用いて部分的にエステル化する他の方法は、ジアルコキシケタール、たとえばジメトキシプロパンを使用してナノシリカアクアゾルを、アルコールおよびケトンを液状担体として含んでいるオルガノゾルに転化する方法である。

30

#### 【0043】

好まれる非プロトン性溶媒はケトン（たとえば、2-ヘプタノン）、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（=Dowanol PMA）、キシレンであり、すべて、適用される反応物よりも高い温度において沸騰する。沸点の要件の観点から、好ましくは最大でも4の炭素原子を有するアルコールが使用される。エステル化されたナノシリカの良好な相容性、したがって良好なコロイド安定性をもたらす観点から、また、さらにその上第二段階においてコロイド安定性の減失なしに疎水性表面活性ブロックコポリマーによるさらなる誘導体化を許す観点から、非プロトン性溶媒は選択される。この文脈においては、2-ヘプタノンが非常に好適な非プロトン性溶媒のようである。好適なオルガノゾルは、吸着段階前には表面活性も示さず、したがってコーティングの表面に移行する傾向も有さないが、コーティング中に施与されると、均一に分配されることが注記されなければならない。

40

#### 【0044】

水性媒体中の非晶質シリカゾル（ヒドロゾル、アクアゾルまたはコロイドシリカとも呼ばれる。）は、たとえばアルカリ金属シリケート、普通にはナトリウムシリケートの水性溶液を、酸を用いて典型的にはpH約8～約9まで部分的に中和することによって調製されることができ、その結果、得られた溶液のナトリウム含有量は、酸化ナトリウム基準で普通には約1重量パーセント未満である。やや異なった、より低度に普通の手法は、水性

50

ナトリウムシリケート溶液を十分な酸と反応させて酸性ゾルとし、そして強酸性媒体中でナトリウム塩を沈降させることを含む。この代替的手法は、ポリケイ酸がpH約2において一時的に安定であること、およびナトリウムシリケートを中和するために使用される酸のナトリウム塩が十分に不溶性であるならばこれは沈降され分離されることができる、という特性を利用している。塩が酸性ゾルから分離されてしまえば、ゾルはアルカリ化されてコロイド粒子を成長させそして生成物を安定化することができ、または所望のサイズまでシリカ粒子を成長させる他の公知の方法に用いられることができる。

#### 【0045】

好適なコロイド分散物またはアクアゾルは、たとえばAkzo Nobel社によってBindzilおよびNyacolの商標名下に市販されている。Nyacol 2034 DIは、固形分含有量34%およびpH2.5を有する、ナノシリカの乳白色アクアゾルである。比表面積は $180 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒子範囲は $10 \sim 20 \text{ nm}$ であり平均直径 $16 \text{ nm}$ を有する。シリカ上の $\text{nm}^2$ 当たりシラノール基4.6個が期待されるので、シラノール基約 $1.45 \text{ ミリモル/固形ナノシリカ g}$ が表面に存在すると計算される。また、日産化学社はSnowtexの商標名で水性コロイドシリカを販売している。タイプOは粒子範囲 $11 \sim 14 \text{ nm}$ を有し、これもコロイドゾルの調製に十分に適している。

#### 【0046】

好適な量の水およびアンモニアを含有するアルコール媒体中の低級アルコキシシラン、たとえばテトラアルキルオルトシリケートを加水分解することによっても、制御された粒子サイズの均一な球状シリカ粒子を有するシリカゾルは調製されることができる。この方法はStoberらによって、JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACIAL SCIENCE、1968年、第26巻、62～69ページに記載されており、この開示は引用によって本明細書に取り込まれる。

#### 【0047】

セグメント化コポリマー、とりわけAMSD経路によって優先的につくられるABブロックコポリマーは、溶媒で媒体された条件下にいくつかの様式でナノ粒子上への吸着に使用されることができる。第一の一般的な経路は、ブロックコポリマーとナノ粒子とを何らかのさらなるバインダーまたは架橋剤の不存在において混合することである。第二の一般的な経路は、セグメント化コポリマーを、溶媒で媒体されたバインダー溶液中にすでに分散されているナノ粒子に、架橋剤を任意的に存在させて添加することである。第三の一般的な経路は、セグメント化コポリマーを、溶媒で媒体されたバインダー溶液に、架橋剤を任意的に存在させて添加し、そしてその後NP（ナノ粒子）を混ぜ込むことである。すべての成分を1の製造段階において混合することによって、膜形成組成物のコーティングは調製されることもできる。本発明のセグメント化コポリマーの重要な利点が、膜形成組成物中のナノ粒子が多く異なる様式で形成され、従来技術のプロセスよりも多くのプロセス柔軟性を許すことができることであることを、このことは例示する。第一の一般的な経路は、ブロックコポリマーをプロトン性有機溶媒中に分散されたナノ粒子に導入し、次にその後プロトン性溶媒をより高沸点の非プロトン性溶媒に蒸発によって交換する可能性も包含する。エタノールおよびブタノールのようなアルコールは、たとえば2-ヘプタノンによって交換するのが容易である。

#### 【0048】

オルガノゾル中の粒子の平均サイズに応じて、セグメント化コポリマーの好まれる量は様々であることができる。平均粒子サイズが低ければ低いほど、所要の相対量はそれだけ高くなることになる。何故ならば、平均比表面積（固形物質g当たりの $\text{m}^2$ 単位の面積）は、粒子サイズが低いほど増加するからである。 $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の平均直径を有するナノ粒子の場合、平均 $\text{Mn } 2000 \sim 6000$ 、好ましくは $2000 \sim 5000 \text{ g/モル}$ を有する、ナノ粒子g当たり $50 \sim 1000 \text{ mg}$ 、好ましくは $100 \sim 500 \text{ mg}$ 、最も好ましくは $100 \sim 350 \text{ mg}$ の固形セグメント化コポリマーが、吸着のために添加されて、クリアコーティングの表面における粒子の十分な濃縮が該コーティングの透明性を

損なうことなく達成される。酸性表面を有するナノシリカの場合、ブロックコポリマー上の三級アミノ基の平均量は、0.5～2.0ミリモル/固形ブロックコポリマーg、好ましくは0.5～1.5ミリモル/g、最も好ましくは0.8～1.5ミリモル/gの範囲にあることになる。多すぎるアミノ基は、ナノシリカ上に吸着されるブロックコポリマーのチキソトロピー性溶液をもたらす、他方、少なすぎるとクリアコーティング中に使用されたときにコーティングのヘイズをもたらす。

#### 【0049】

本発明はさらに、上記の方法によって得られることができる修飾されたナノ粒子、このような修飾された粒子のコロイド分散物、特に修飾されたコロイドシリカ粒子分散物に関する。修飾されたナノ粒子のコロイド分散物の特別の利点は、それが、粒子の凝集の恐れなくコーティング組成物に容易に転化されることができることである。たとえば、好まれる実施態様では、ブロックコポリマーで被覆された粒子のコロイド分散物は、架橋性バインダーの溶液とブレンドされ、好ましくは「コールドブレンド」されて、透明～乳白色の外観を有する長期安定コロイド分散物になる。この分散物は、しかるべき時までには架橋剤、さらなる溶媒および添加剤をさらに配合されて、コーティング組成物を形成することができる。

10

#### 【0050】

本発明は、本発明に従うセグメント化コポリマーで修飾された粒子をポリマー組成物に使用方法にも関し、また特にポリマー物質および本発明に従う修飾された粒子を含んでいるポリマー組成物に関する。ポリマー物質は熱可塑性ポリマー（すなわち、架橋性でないポリマー）であることができるが、膜形成特性の観点から好ましくは架橋性ポリマーである。本発明は、より特にはポリマーバインダー系、架橋剤および本発明に従う修飾された粒子を含んでいるコーティング組成物に関する。

20

#### 【0051】

ポリマーバインダー系は、好ましくは溶媒で媒体されたコーティング組成物であるが、ポリマーバインダー物質の水性エマルジョンまたは分散物であって任意的に架橋剤を有するもの、または粉体コーティング組成物であることもできる。特に、本発明は、クリアトップコーティング仕上げ塗装または再仕上げ塗装をするための、顔料を本質的に含んでいないクリアコーティング組成物に関する。顔料を本質的に含んでいないとは、（コーティング組成物中の合計固形分に対して）顔料10重量%未満、好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満を意味する。

30

#### 【0052】

本発明に従うコーティング組成物が、（コーティング中の固形分の合計重量に対して）修飾されたナノ粒子0.1～20重量%を含んでいるならば、良好な結果が得られることができる。好ましくは、コーティング組成物は、本発明に従う被覆された粒子0.1～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%、さらにより好ましくは0.1～7重量%、最も好ましくは0.1～5重量%を含んでいる。3重量%未満の非常に低い量においてまたは2重量%未満においてさえも、良好な結果がなお得られることができる。

#### 【0053】

膜形成バインダー系は、好ましくは架橋性樹脂および架橋剤を含有する。架橋性樹脂は、本質的に溶媒に基づいた有機コーティング組成物中に使用されるのに適した任意の架橋性樹脂であることができる。しばしばこのような架橋性樹脂は、「熱硬化性樹脂」と呼ばれる。本明細書で使用される「架橋性樹脂」の語は、熱をかけられると架橋される能力がある樹脂のみならず、熱をかけられなくても架橋される能力がある樹脂をも包含することが意図される。このような架橋性樹脂の例は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基および前記のいずれかの混合物から選択された1以上の官能基を有する、一般的に知られた熱硬化性アクリル樹脂およびポリエステルを含む。

40

#### 【0054】

アクリル樹脂とは、アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのエステル誘導体、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、ならびにアクリロニトリルおよびメタクリロニ

50

トリルの一般的に知られた付加ポリマーおよびコポリマーを言う。

【0055】

ポリエステル樹脂は一般的に知られており、多価アルコールおよびポリカルボン酸を使用する慣用の技術によって調製される。さらに、ポリエステルは、脂肪酸または脂肪酸のグリセリド油を用いて修飾されたポリエステル（すなわち、慣用のアルキド樹脂）を包含することが意図される。

【0056】

好適な架橋性樹脂の非限定的な例は、アミノ樹脂組成物（すなわち、1 K 配合物）および/またはポリイソシアネート架橋性コーティング組成物（2 K 配合物）に慣用される任意のポリヒドロキシ基含有ポリマーである。

【0057】

特に好適なポリマー物質は、ポリオール、ペンダントまたは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ペンダントまたは末端ヒドロキシ官能基を有するヒドロキシ官能性ポリエステル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタン、ポリウレタン修飾ポリエステルポリオール、ポリウレタン修飾ポリアクリレートポリオール、およびこれらの混合物を包含する。ポリヒドロキシ基含有ポリマーは、分子当たり平均して少なくとも2の、好ましくは2超のヒドロキシ基を有する。好まれるポリヒドロキシ基含有ポリマーは、アクリルまたはポリエステル骨格を有するものである。

【0058】

ポリヒドロキシ基含有ポリマーは、好ましくは少なくとも1,000~約2,000,000の重量平均分子量を有する。通常、重量平均分子量は2,000~1,000,000、より好ましくは2,000~800,000、最も好ましくは2,500~100,000である。重量平均分子量は用途の要件に依存し、また分子量をそれに応じて修飾する方法は当業者に知られている。

【0059】

好ましくは、コーティング組成物は20~300 mg KOH / ポリマー g、より好ましくは60~200 mg KOH / ポリマー g のヒドロキシ価を有するポリマーを含んでいる。このようなポリヒドロキシ含有ポリマーは商業的に入手可能である。

【0060】

コーティング組成物はエポキシ官能性バインダーおよびエポキシ基と反応性のポリ酸架橋剤も含んでいることができる。エポキシ樹脂は一般に知られており、1より多い1,2-エポキシ基を有する化合物または化合物の混合物を言う。ポリエポキシドは飽和もしくは不飽和の、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式であることができる。

【0061】

コーティング組成物はカルバメート官能性バインダーおよびカルバメート基と反応性のメラミン架橋剤も含んでいることができる。エチレン性不飽和モノマーをカルバメート官能性ビニルモノマー、たとえばメタクリル酸のカルバメート官能性アルキルエステルと共重合することによって、カルバメート官能基はポリマーバインダー物質中に取り込まれることができる。カルバメート樹脂およびその製造は一般に知られており、1より多いカルバメート基を有する化合物または化合物の混合物を言う。米国特許第3,479,328号は引用によって本明細書に取り込まれる。また、ヒドロキシル官能性アクリルポリマーはイソシアネートと反応されて、ペンダントのカルバメート基をもたらしすることができる。同様に、ヒドロキシル官能性アクリルポリマーは尿素と反応されて、ペンダントのカルバメート基をもたらしすることができる。

【0062】

一般的に知られた架橋剤が、特に架橋性樹脂が、活性水素官能基を有する熱硬化性樹脂を含んでいる場合には、本発明の組成物中に取り込まれることができる。当業者には理解されるように、架橋剤の選択は様々な因子、たとえば膜形成樹脂との相容性、膜形成樹脂上の官能基の特定の種類等に依存する。架橋剤の代表的な例は、保護されたおよび/または保護されていないジイソシアネート、ポリイソシアネート、ジエポキシド、アミノプラ

10

20

30

40

50



スト、トリスアルコキシカルボニルトリアジンカルバメート、環式カーボネートの基、および酸無水物基を含む。ヒドロキシ含有バインダーを有する 1 K（すなわち、1 パック）配合物のためのこのような化合物の例は、メラミンホルムアルデヒド樹脂（たとえば、モノマー性またはポリマー性メラミン樹脂および部分的にまたは完全にアルキル化されたメラミン樹脂）を含む。

#### 【0063】

アミノプラストはイミノ基およびメチロール基を有し、また特定の場合にはメチロール基の少なくとも一部がアルコールでエーテル化されて硬化応答性が修飾される。この目的のために、メタノール、エタノール、n-ブチルアルコール、イソブタノール、およびヘキサノールを含む任意の一価アルコールが用いられることができる。たとえば、Setamine（商標）US 138 BB-70 は、Nuplex Resins 社からのブチル化ホルムアルデヒド/メラミン樹脂である。さらなる有用な架橋剤はポリマー性メラミンであり、これはメタノールで少なくとも部分的にエーテル化され、メタノールもしくはエタノールをまたは（イソ）ブタノールを混合されたエーテルである。2 K（すなわち、2 パック）配合物の場合には、ポリイソシアネートが普通、使用される。たとえば、（Rhodia 社からの）Tolonate HDT LV は商業的に入手可能なポリイソシアネートである。

10

#### 【0064】

コーティング組成物において、最も好まれるポリマーバインダーは、架橋剤、好ましくはさらにイソシアネート、アミノプラストまたはメラミンと組み合わせられたヒドロキシル官能性アクリルポリマーである。

20

#### 【0065】

任意的に、コーティング組成物は、他の添加剤、たとえば触媒、垂れ抑制剤、紫外線吸収剤、流れ促進剤、膜形成改良剤、例として湿潤・平滑化剤等を含んでいることができる。好まれる実施態様では、本発明に従うコーティング組成物はさらに、垂れ抑制剤、好ましくはたとえば、蘭国特許第 7613121 号および欧州特許第 192304 号に開示されている（ポリ）イソシアネートとモノアミンとの反応生成物を含んでいる。本発明の好まれる実施態様では、本発明に従う被覆された粒子が垂れ抑制剤、好ましくは（ポリ）イソシアネートとモノアミンとの反応生成物と組み合わせられると、得られたコーティング組成物の安定性（貯蔵寿命）が、たぶん、非常に低いせん断条件下の粒子の易動度が低減される故に、増加することが見出されている。本発明に従う被覆された粒子を垂れ抑制剤と混合すると、官能性および/または効率の低下が被覆された粒子についておよびことによると垂れ抑制剤についても生じることが予想されるかも知れないけれども、本発明に従う被覆された粒子は好都合であることが発見された。何故ならば、該粒子は垂れ抑制剤、特に（ポリ）イソシアネートとモノアミンとの上述の反応生成物によって深刻には妨害されないからである。

30

#### 【0066】

コーティング組成物は、硬化反応を促進するのに適した公知の触媒または保護された触媒を含んでいることができる。触媒は該反応を促進するのに十分な量で存在する。触媒は、コーティング組成物を形成する他の成分に添加されたときに、コーティング組成物を形成する成分の樹脂固形分の合計重量当たり 0.1 ~ 5.0 重量パーセントの範囲の量で存在することができ、典型的には 0.5 ~ 1.5 重量パーセントの範囲の量で存在する。

40

#### 【0067】

他の実施態様では、前記のコーティング組成物の形成の際にさらなる成分が存在することができる。これらのさらなる成分は、可撓性付与剤、可塑剤、平滑化剤（たとえば、Byk Chemie 社によって、たとえば Byk 358 の商標名下に市販されているポリアクリレート）、チキソトロピー剤、耐ガス剤、有機共溶媒、流れ調節剤、ヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤または色合剤を包含するが、これらに限定されるものではなく、また従来技術で慣用の類似した添加剤、ならびに前記のいずれかの混合物がコーティング組成物に含められることができる。これらのさらなる成分は

50

、コーティング組成物を形成する他の成分に添加されたときに、コーティング組成物を形成する成分の樹脂固形分の合計重量当たり40重量パーセントまでの量で存在することができる。

【0068】

本発明のコーティング組成物は、十分に低い粘性液体状態にあって、たとえば容易なスプレー塗布を可能にすることが望ましいので、有機溶媒を含んでいることができる。有用な有機溶媒の例は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、n-アミルアセテート、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、キシレン、n-ブチルアセテート、n-ブタノール、またはSolvents 100のような芳香族炭化水素のブレンドを含む。溶媒は好ましくは60重量パーセント未満、より好ましくは最大でも約50重量パーセントの量で存在することができる。

10

【0069】

本発明のコーティング組成物は、溶媒に基づいたコーティング組成物、水に基づいたコーティング組成物（たとえば、水で媒体された二次エマルジョン）、または固形粒子形態にあるもの、粉体コーティング組成物、または粉体スラリーもしくは水性分散物の形態にあるものであることができる。本発明の硬化された組成物を形成するために使用される本発明の成分は、有機溶媒中に溶解されまたは分散されることができる。好適な粉体クリアコートは、米国特許第5,663,240号に記載されており、この内容は引用によって本明細書に取り込まれ、エポキシ官能性アクリルコポリマーおよびポリカルボン酸硬化剤を含む。本発明のさらなるコーティング組成物は、溶媒に基づいたものではないが液状であるコーティング組成物、たとえば紫外線硬化性アクリル化樹脂またはモノマーおよび過酸化物硬化性不飽和（無水マレイン酸）に基づいたポリエステル/スチレンブレンドであることができる。

20

【0070】

当該本発明に従うコーティング組成物は硬化後に、高い膜硬度、良好な鏡面仕上げ性、良好な耐水および耐有機溶媒性、良好な耐久性、ならびに良好な耐酸食性を有する透明な膜を生じる。硬化された透明膜中の、本発明に従う被覆された粒子の主要な利点は、乾燥および/または湿潤引っかかり抵抗が、少ない量の被覆された粒子で、5重量%未満という低さでさえも、ときには被覆された粒子2重量%未満の非常に少ない量のみでさえも有意に改良されることである。表面におけるナノ粒子の濃縮が、引っかかり抵抗について重要な役割を演じるようである。

30

【0071】

本発明に従う硬化性コーティング組成物は、コーティング、たとえば自動車コーティング、一般工業コーティング、焼付けエナメル、および木材塗装に有用性を有する。これらは成形品および接着組成物としておよび光データ記憶装置のコーティング用としても有用である。とりわけ、本発明は当該コーティング組成物を物品、たとえばノブ、ハンドル、スイッチ等、オートバイ、自動車の内装および外装、列車、バス、トラック、ならびに飛行機の仕上げ塗装または再仕上げ塗装における顔料を含まないトップコートまたはクリアコートとして使用する方法に関する。また、顔料を含んでいるソリッドトップコートにも、硬化性組成物は適用可能である。

40

【0072】

本発明の組成物は、複合カラー・プラス・クリアコートの一部として顔料入りベースコート上のクリアおよび/または無色のコーティング組成物として施与可能である。このような複合コーティングはその色の深さおよび液状つや出し仕上げの表面外観で人気がある。自動車コーティングの分野において、これらは特に広く受け入れられている。

【0073】

本発明のコーティング組成物は、従来技術で周知の多数の手法のうちの任意のものによって、物品の上にコーティングされることができる。これらは、たとえばスプレーコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング等を含む。自動

50

車ボディーパネルの場合、スプレーコーティングが好まれる。基材とコーティング組成物とを接触させた後、溶媒が部分的に自然蒸発して、基材上に均一なコーティングが生成される。その後、組成物はコーティング層を硬化する条件に付されることができる。

#### 【0074】

架橋の化学の種類および施与の種類に応じて、硬化の様々な方法が使用されることができる。たとえば、自動車の場合コーティングされた物品を放射熱源によって主にもたらされる高められた温度に曝露することによって、熱硬化が実施される。硬化温度は、アミノプラストまたはポリイソシアネートおよび使用される官能性ポリマーに応じて様々であることができるが、一般に70 ~ 190、好ましくは110 ~ 160、最も好ましくは125 ~ 150の範囲にある。硬化時間は、使用される特定の成分および物理的パラメータ、たとえば層の厚さに応じて様々であることができるが、典型的な硬化時間は15 ~ 60分間の範囲にある。ポリイソシアネートが架橋剤として大抵は使用される乗用車の再仕上げ塗装の場合、強制乾燥条件、たとえば60において20 ~ 60分間および環境温度において7日間が通常の硬化条件である。

#### 【0075】

硬化されたコーティングは好ましくは少なくとも1.5、より好ましくは少なくとも2、さらにより好ましくは少なくとも5、最も好ましくは少なくとも10の粒子濃縮係数を有する。粒子濃縮係数は、実施例1Bに記載されたTOF-SIMSを用いて測定される。本発明に従う修飾されたナノ粒子を含んでいる硬化されたコーティングは、好ましくは少なくとも85GUの初期光沢および最大でも40HUのヘイズ、および（修飾されたナノ粒子を有さない同じコーティングと比較して）少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%、より好ましくは少なくとも30%、最も好ましくは少なくとも50%の（本明細書に記載されたクロック試験に従う）引っかき抵抗の改良度を有する。最も好ましくは、本発明に従う修飾されたナノ粒子を含んでいる硬化されたコーティングは、好ましくは（本明細書に記載されたクロック試験に従う）引っかき抵抗試験後の光沢保持率60%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも80%を有する。本発明に従う修飾されたナノ粒子を用いて、少なくとも85GUの初期光沢および最大でも40HUのヘイズおよび70%超の（本明細書に記載されたクロック試験に従う）引っかき抵抗試験後の光沢保持率を有する、最も好まれる硬化されたコーティングが提供されることができる。

#### 【0076】

本発明は、以下の非限定的実施例によって例示される。

#### 【0077】

コーティング組成物は、電着鋼板上または市販のプライマーおよび市販の濃青色ベースコートをコーティングされたQパネル上にスプレーによって施与された。ベースコートは2層において、層の間に1分間のフラッシュオフを置いて施与された。コーティング組成物も2層において、5分間のフラッシュオフ後に施与された。10分間のフラッシュオフ後に、完成した系が140において30分間焼付けされた。

#### 【0078】

Dr. Lange光沢計LMG 070またはByk Haze-Gloss 4601光沢計（ISO 2813に準拠）を使用する慣用の様式で、光沢が測定された。光沢は光沢度（GU）で表され、ヘイズは曇度（HU）で表される。クリアコートの光沢の所要のレベルは、他のパラメータ（たとえば、ゆず肌および凸凹模様）の中でもとりわけバインダー・架橋剤系の種類に依存する。ほとんどの実用的な目的のためには、架橋剤としてイソシアネートに基づいた2K系は85GU以上の20°光沢を有さなければならず、他方、メラミン架橋剤に基づいた1K系は普通、90GU以上の20°光沢を有する。クリアコートのヘイズは、できる限り低くなければならない。ヘイズは40HU未満、より好ましくは20HU未満、最も好ましくは15HU未満でなければならない。

#### 【0079】

洗車抵抗は、Renault規格RNUR 2204-C.R.PON°2204に

従う小型洗車装置を用いて測定された。この試験では、コーティングされたパネルが10分間、商業的洗車で使用されるものと類似した回転洗車ブラシに付される。この操作の間、仏国、パリ、ProLabo社からの酸化アルミニウムペーストDurmax 24Hのスラリーが、パネル全面に連続的にスプレーされる。光沢の減失が、洗車抵抗の尺度としてとられる。光沢減失観察値は以下のように、すなわち光沢減失観察値 = (初期光沢 - 最終光沢) / 初期光沢 \* 100%と定義される。初期光沢は、硬化されたコーティングの洗車試験前の光沢と定義される。最終光沢は、硬化されたコーティングの洗車試験後の光沢と定義される。Byk Gardner社からのヘイズ光沢測定器を使用するISO 2813に従って、光沢は測定された。洗車試験と光沢減失測定との間の経過時間は、約1~3時間であった。洗車試験と光沢測定との間、全てのサンプルは室温で保存された。

10

#### 【0080】

乾燥条件下の研磨抵抗または引っかかり抵抗は、クロックメータを使用しても試験された。50mm x 50mm平方の3M研磨紙(グレード281Q、9ミクロン)が、同様のサイズのフェルト上に該研磨紙の研磨面が外側を向くように置かれた。この二つの正方形が研磨試験器の指上に取付けられる。環状クランプが使用されて、二つの正方形が指上に固定された。試験前に試験表面の20°光沢が測定され、次に試験表面が10回の往復研磨に付された。試験後、研磨された領域の20°光沢が、研磨試験器の研磨ストロークと平行な方向で測定された。研磨抵抗は光沢保持パーセントとして表される。

#### 【0081】

モノアルコールでエステル化されたナノ粒子のコロイド分散物

20

#### 【0082】

調製物A . 2 - ヘプタノン中のブチル - ナノシリカ

#### 【0083】

Nyacol 2034 DIの100gが、エタノール300gおよびn - ブタノール200gと一緒にされた。混合物から、30における減圧下の共沸蒸留によって水が除去されて、最後にコロイド分散物の150gの一体物となった。次にヘプタノン150gが添加され、該一体物は再び150gまで濃縮された。もう一度同じ操作が実施されて、(140において1時間後の)固形分含有量22.7%を有する、2 - ヘプタノン中のブチル - シリカの透明~乳白色のコロイド分散物が得られた。元素分析によって、乾燥されたブチル - シリカの炭素含有量が1.5%であると測定され、これはシラノール基がブトキシ - ケイ素基に部分的に転化されたことを示す。

30

#### 【0084】

調製物B . 2 - ヘプタノン中のブチル - ナノシリカ

#### 【0085】

エタノール60部および1 - ブタノール40部の混合物250gがフラスコに入れられ、80まで加熱される。Nyacol 2034 DIの125gが次にエタノール / 1 - ブタノール混合物の60 / 40混合物375gと混合され、そしてこれが次に該フラスコ中のアルコール混合物に滴下され、反応器中の量が一定に保たれる。これは、蒸留によって共沸混合物を常圧で同時に除去することによって行われる。Nyacol溶液を完全に添加した後、最初は常温でそして次に減圧で、より低沸点の共沸混合物を、そしてその後M AK (2 - ヘプタノン) を、同時に除去しながら、ヘプタノン300gが徐々に添加され、そして最後に(140において1時間後の)固形分含有量27%を有する、M AK中ブチル - シリカの透明分散物170gが得られる。

40

#### 【0086】

調製物C . 2 - ヘプタノン中のブチル - ナノシリカ

(BoZ社からのSetalux X11682 PP10)

#### 【0087】

日産化学アクアゾルSnowtex - Oから出発し、かつ調製物Bに記載された手順を辿りながら、2 - ヘプタノン中のブチルシリカがつくられた。

#### 【0088】

50

## セグメント化コポリマーの調製

## 【0089】

最初にマクロモノマーブロックを合成しそして引き続いてその上に吸着セグメントブロックを形成することによって、セグメント化コポリマーとしてA Bブロックコポリマーが調製された。

## 【0090】

## マクロモノマーの調製

## 【0091】

アクリル樹脂を生成するための反応容器に、攪拌機、熱電対および還流冷却管が装備され、アルファメチルスチレン二量体 (AMSD) 60.5 g、ブチルメタクリレート (BUMA) 24.27 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA) 21.27 g、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA) 24.26 gの均一混合物が仕込まれた。反応容器の内部雰囲気窒素置換しながら、容器は攪拌下に加熱され145 にされた。5時間にわたって温度を145 に維持しながら、ブチルメタクリレート218.1 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート190.6 g、エチルヘキシルメタクリレート218.06 g、およびPerkadox AMBN (すなわち、2,2-アゾジ(2-メチルブチロニトリル)) 11.4 gの混合物が配量された。その後、30分間で2-ヘプタノン30.74 g中に溶解されたPerkadox AMBN 1.14 gが添加される。マクロモノマーはそれから室温まで冷却される。M-20である。GPCおよび標準物質としてのポリスチレンを用いて、Mn、MwおよびPdが測定された。表1にM-20についてのGPCの結果が含まれている。さらに、NMRを用いて、取り込まれたAMSDのパーセントが測定される。全てのマクロモノマーについて、これは少なくとも92%であった。

## 【表1】

表1 マクロモノマーの組成および特性

マクロモノマー番号	構成モノマーの部						
	AMSD	BUMA	EHMA	HPMA	Mw	Mn	D
M-35	8	100	0	0	3540	2360	1.5
M-51	8	69.6	-	30.4	5870	2960	2.0
M-19	8	52.2	17.4	30.4	3820	2310	1.7
M-20	8	34.8	34.8	30.4	4074	2533	1.6
M-21	8	17.4	52.2	30.4	4206	2525	1.6
M-22	8	0	69.6	30.4	3900	2580	1.5
	AMSD	BUMA	LMA	HPMA	Mw	Mn	D
M-542	8	34.8	34.8	30.4	4867	2714	1.8

LMA=ラウリルメタクリレート

## 【0092】

## A Bブロックコポリマーの合成

## 【0093】

マクロモノマーの合成について上記されたのと同じ装置中に、マクロモノマーM-20の289.41 gが入れられる。容器が攪拌下に加熱され、反応容器の内部雰囲気窒素置換しながら145 まで加熱された。5時間にわたって温度を145 に維持しながら、Perkadox AMBN 3.63 gおよび2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (MADAM) 72.41 gの混合物が配量された。その後、2-ヘプタノン9.65 g中のPerkadox 0.36 gが30分間で添加され、そして1時間後145 とされた。この物質は冷却され、そしてブロックコポリマーM-20/MAD-20の50%溶液を得るために、2-ヘプタノン344.6 gが添加された。セグメント化コポリ

マー当たりの官能基の平均数は6である。この重合条件において、すべてのAMSDが転化された。しかし、GPCによる測定は、サイズ排除カラム上へのMADAM塩基性基の吸着の故に、誤ったデータを示した。経験から、ブチルメタクリレートのようなモノマー20部をマクロモノマー80部に添加するとMnを25%増加することが知られている。表2は典型的な手順に従ってつくられたABブロックコポリマーの組成を列挙している（部は、合計セグメント化コポリマー重量に対する重量%を意味する。）。

【表2】

表2 ABブロックコポリマーの組成および特性

ブロックコポリマー 番号	使用されたマクロ モノマーの種類	使用されたマクロモノマー の部	使用された MADAMの部	OH価 (KOH/g)	アミン価 (モル当量/g)
M-35/MAD20	M-35	80	20	78	1.3
M-51/MAD20	M-51	80	20	78	1.3
M-19/MAD20	M-19	80	20	78	1.3
M-20/MAD20	M-20	80	20	78	1.3
M-21/MAD20	M-21	80	20	78	1.3
M-22/MAD10	M-22	90	10	68	0.65
M-22/MAD20	M-22	80	20	78	1.3
M-22/MAD30	M-22	70	30	88	1.95
M-542/MAD29	M-542	80	20	78	1.3

10

20

## 【0094】

ブロックコポリマーで修飾されたナノシリカのMAK中のコロイド分散物

## 【0095】

この実施例では、アルコールによるアクアゾルを2-ヘプタノンオルガノゾル相へ転化する間にブロックコポリマーを添加することによって、修飾されたナノシリカが調製される。

## 【0096】

調製物AA1～5：2-ヘプタノン中の修飾されたブチル-ナノシリカ

30

## 【0097】

（シリカナノ粒子固形分34gを含有する）Nyacol2034 DIの100gが、エタノール300gおよびn-ブタノール200gと一緒にされた。混合物から、40における減圧下の共沸蒸留によって水が除去されて、最後にコロイド分散物150gの一体物となった。次に2-ヘプタノン150gが添加され、そして混合後、MAK中50%のブロックコポリマーM35/MAD20の20.4gが混ぜ込まれた。一体物は再び150gまで濃縮された。もう一度2-ヘプタノン150gが添加され、そして蒸留が実施されて、番号AA-1を有し（140において1時間後の）固形分含有量35.6%を有する、2-ヘプタノン中の修飾されたナノシリカの青みがかったコロイド分散物が得られた。

40

## 【0098】

上記の別のブロックコポリマーを使用して、同じ様式でサンプルAA-2～4が作られた。修飾されたナノシリカ組成物が下の表3にまとめられている。すべての場合に、シリカナノシリカ100部に対してブロックコポリマー固形分30部の量が使用された。

【表 3】

表3 修飾されたナノ粒子

修飾されたナノシリカの番号	ブロックコポリマーの種類	MAK中の固形分含有量 (重量%)
AA-1	M-35/MAD20	35.6
AA-2	M-20/MAD20	28.2
AA-3	M-21/MAD20	27.1
AA-4	M-22/MAD20	27.7

10

## 【0099】

調製物BB、2-ヘプタノン中の修飾されたブチル-ナノシリカ

## 【0100】

(固形分33gを含有する)Snowtex Oの165gがエタノール600gおよびn-ブタノール400gと一緒にされた。混合物から、40における減圧下の共沸蒸留によって水が除去されて、最後にコロイド分散物150gの一体物となった。次に2-ヘプタノン150gが添加され、そして混合後、MAK中50%のブロックコポリマーM51/MAD20の19.8gが混ぜ込まれた。一体物は再び150gまで濃縮された。2-ヘプタノン150gが添加され、そして蒸留が実施されて、(140において1時間後の)固形分含有量19.8%を有する、2-ヘプタノン中の修飾されたナノシリカの青みがかったコロイド分散物が得られた。

20

## 【実施例1】

## 【0101】

コーティング組成物の実施例1A

## 【0102】

2-ヘプタノン中M-19/MAD20のブロックコポリマー50%溶液3.58gが2-ヘプタノン22gでさらに希釈され、そして攪拌下に(手順Bに従って調製された)2-ヘプタノン中ブチル-ナノシリカ22gが添加される。ブロックコポリマーで修飾されたナノシリカの透明かつ薄い粘性の16.3%分散物が得られる。ブロックコポリマー対シリカの使用比は、それぞれ、30固形部対100固形部であった。

30

## 【0103】

Nuplex Resins社からのポリアクリレートポリオールSetalux 1770(商標)90gが、エチル-3-エトキシプロピオネート7gで(攪拌下に)希釈される。このSetalux 1770溶液に16.3%の修飾されたナノシリカ8.5gが添加される。得られたナノシリカの透明なバインダー分散物に、続いてSolveso-100の30g、ブチル化ホルムアルデヒド/メラミンSetamine(商標)US138 BB-70Aの38.6gおよびNacure(商標)5225(King Industries社からの、アミンで保護された強酸)の1.8gが添加される。2-ヘプタノン中Byk 358(すなわち、1種のポリブチルアクリレート)10%溶液の8gが最後に平滑化剤として添加される。合計樹脂固形分当たり、修飾されたナノシリカ固形分基準1重量%が施与された。

40

## 【0104】

実施例1Aにおける配合物からの膜がQパネル上およびガラス板上に引かれ、室温で10分間のフラッシュオフ後、140において24分間硬化された。

## 【0105】

コーティング組成物の実施例1B~1E

50

## 【 0 1 0 6 】

上記と同じように M - 1 9 / M A D 2 0、M - 2 0 / M A D 2 0、M - 2 1 / M A D 2 0、M - 2 2 / M A D 2 0、R V - 5 1 / M A D 2 0 のブロックコポリマーが実施例 1 B ~ 1 E において試験され、そしてブロックコポリマーで修飾されていないナノシリカである参照と比較された。TOF - S I M S を用いて、コーティング表面における（ナノシリカを表す）ケイ素強度の最大値対バルク中のケイ素強度が測定される。S i 表面最大値をバルク S i 強度で割った比は、濃縮係数である。1 未満の濃縮係数は、表面がナノシリカで枯渇されていることを意味する。1 超の濃縮係数は、表面がナノシリカで濃縮されている、すなわちバルクよりも高いナノシリカ含有量を有することを意味する。すべてのサンプルは透明であった。TOF - S I M S の結果については表 4 を参照せよ。

10

## 【表 4】

表 4 表面濃縮を示す TOF-SIMS の結果

実施例 1	ナノシリカを修飾する ブロックコポリマー	Byk358 の使用	TOF-SIMS による濃縮係数	
A	M-19/MAD20	あり	25	
B	M-20/MAD20	あり	34	
C	M-20/MAD20	なし	19	
D	M-21/MAD20	あり	34	
E	M-22/MAD20	あり	17	
参照	なし	あり	< 1	

20

## 【実施例 2】

## 【 0 1 0 7 】

コーティング組成物の実施例 2

## 【 0 1 0 8 】

2 - ヘプタノン中の M - 1 9 / M A D 2 0 のブロックコポリマー 5 0 % 溶液 3 . 5 8 g が 2 - ヘプタノン 2 2 g でさらに希釈され、そして手順 B に従って調製された 2 - ヘプタノン中ブチル - ナノシリカ 2 2 g が攪拌下に添加される。その上に吸着されたブロックコポリマーを有するところの修飾されたナノシリカの透明かつ薄い粘性の 1 6 . 3 % 分散物が得られる。ブロックコポリマー対シリカの使用比は、それぞれ、3 0 固形部対 1 0 0 固形部であった。

30

## 【 0 1 0 9 】

Nuplex Resins 社からのポリアクリレートポリオール Setalux 1 7 6 0 ( 商標 ) V B - 6 4 の 1 0 0 g が、( 攪拌下に ) 2 - ヘプタノン 3 0 g で希釈される。この Setalux 1 7 6 0 溶液に、上記の 1 6 . 3 % の修飾されたナノシリカの 7 . 0 g が添加される。得られたナノシリカの透明なバインダー分散物に、その後ブチル化ホルムアルデヒド / メラミン Setamine ( 商標 ) U S 1 3 8 B B - 7 0 A の 3 9 . 2 g が添加される。合計樹脂固形分当たり、修飾されたナノシリカ固形分基準 1 % が施与された。7 . 0 g の代わりに修飾されたナノシリカ 3 5 g を使用すると、実施例 2 B において、合計樹脂当たり修飾されたナノシリカ 6 % が得られる。

40

## 【 0 1 1 0 】

膜が Q パネル上およびガラス板上に引かれ、室温で 1 0 分間のフラッシュオフ後、1 4 0 において 2 4 分間硬化された。TOF - S I M S によって透明な膜が試験された。結果が表 5 に示されている。



## 【表 5】

表 5

実施例 2	ナノシリカを修飾する ブロックコポリマー	合計樹脂固形分当たりの 修飾されたナノシリカの%	TOF-SIMS による濃縮係数	
A	M-20/MAD20	1	33	
B	M-20/MAD20	6	8	
参照	ポリマーなし	1	< 1	

10

## 【実施例 3】

## 【0111】

## コーティング組成物の実施例 3

## 【0112】

ポリアクリレートポリオール Setalux 1770 (商標) VS-70 の 90 g、エチル-3-エトキシプロピオネート 9 g および調製手順 A に従って調製された MAK 中ブチル-ナノシリカ 4.4 g の透明な予混合物が作られた。表 1 からのブロックコポリマーの 5 重量% 溶液が表 5 に示された量で、予混合物 10.34 g に添加されて、ブロックコポリマー 10 ~ 15 部を有するシリカ 100 部の充填量での配合物 3A ~ 3F が得られた。各配合物に、さらに Solvesso の 3 g、Setamine (商標) US138 BB-70A の 3.86 g、Nacure (商標) 5225 の 180 mg および 2-ヘプタノン中 Byk 358 の 10% 溶液 400 mg が添加された。すべての配合物および膜は透明であった。表 6 は、組成および TOF-SIMS の結果をまとめている。

20

## 【表 6】

表 6

実施例 3	ナノシリカ/バインダー溶液に 添加された 5 重量% ブロック コポリマーの Mg 数	シリカ 100 部 当たりの コポリマーの部	合計樹脂固形分 当たりの修飾された ナノシリカの%	TOF-SIMS による濃縮係数
参照	ポリマーの 0 mg	なし	1	< 1
A	M-20/MAD20 の 300 mg	15	1	16
B	M-22/MAD20 の 300 mg	15	1	12
D	M-22/MAD20 の 200 mg	10	1	4
E	M-51/MAD20 の 200 mg	10	1	< 1

30

40

## 【0113】

この表から、修飾をしないと、または十分に表面活性でないブロックコポリマー M51/MAD20 を用いて修飾すると、表面濃縮が得られないと結論付けることができる。

## 【実施例 4】

## 【0114】

## コーティング組成物の実施例 4

## 【0115】

この実施例では、2 の異なった種類の AB ブロックコポリマー、すなわちブロック B 中

50

のMADAM長さが異なりかつ部分Aの表面活性が同一であるM-22/MAD20およびM-22/MAD30が、(Snowtex Oに基づいた)調製物Cのブチル-ナノシリカと組み合わせられて施与された。表7に、修飾されたブチル-ナノシリカサンプルS2~S7の組成および特性が記載されている。MAK中22%ブチル-シリカの11.4gをMAK中M-22/MAD30の50%溶液と一緒に混合することによって、修飾されたブチル-ナノシリカが調製された。次に、Setalux 1760をMAK(=2-ヘプタノン)で希釈し、修飾されたナノシリカ溶液を次に導入し混合し、そしてSetamine US-138およびByk添加剤を添加し混合することによって、修飾されたナノシリカがSetalux 1760 1K系中に導入された。量は表7に示されている。合計樹脂固形分当たりの固形の修飾されたナノシリカのパーセントは1.15~1.45%の範囲にある。

10

#### 【0116】

コーティング組成物A~Fおよび参照物(シリカ0%)が、市販のプライマーおよび市販の濃青色ベースコートにコーティングされたQパネル上にスプレー塗布された。ベースコートは2層において、層の間に1分間のフラッシュオフを置いて施与された。コーティング組成物も2層において、5分間のフラッシュオフ後に施与された。10分間のフラッシュオフ後に、完成した系が140において30分間焼付けされた。クロックメータを用いて(該方法は上記のように実施された。)得られた乾燥引っかかり抵抗の結果が表8に示されている。すべてのケースにおいて、修飾されたナノシリカは改良された引っかかり抵抗を示す。しかし、最高の光沢保持率および最良の外観(参照物のレベルにあるヘイズ)は、M-22/MAD20ブロックコポリマーに基づいている組成物A、Bおよび

20

組成物			参照	A	B	C	D	E	F
ブロックコポリマー x%で修飾された ナノシリカ			参照	15%	30%	45%	15%	30%	45%
		%		M-22/ MAD20			M-22/ MAD30		
Setalux 1760 VB-64			54.7	54.6	54.5	54.3	54.6	54.5	54.3
MAK --» 固形分含有量 = 49%			25.6	24.4	24.4	24.3	24.4	24.4	24.3
S2		23.7		2.43					
S3		25.3			2.57				
S4		26.6				2.73			
S5		23.7					2.43		
S6		25.3						2.57	
S7		26.6							2.73
Setamine US-138 BB-70			21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
BYK(商標)-310 (MAK中10%)			0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BYK(商標)-315			0.1						
	合計:		102.0	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1	103.1
	固形分 含有量:		49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0
クロックメータの結果									
初期 20° 光沢			97.2	96.2	95.5	95.9	84.2	80.3	84.4
ヘイズ			10	14	9	9	149	177	149
最終 20° 光沢			25.4	61.2	80.9	78.7	47.1	52.1	51.6
光沢保持率%			26.1	63.6	84.7	82.1	55.9	64.9	61.1

10

20

30

Cについて得られる。塩基性アミノ基を有するより長いブロックのBは、ここでは劣った外観をもたらす。

【表 7】

表7 実施例4のための、ブロックコポリマーで修飾されたナノシリカサンプル S2 ～ S7

シリカ／ブロックコポリマーの番号 →			S2	S3	S4	S5	S6	S7
シリカ上のブロックコポリマー% →			15%	30%	45%	15%	30%	45%
			M-22/ MAD20	M-22/ MAD20	M-22/ MAD20	M-22 / MAD30	M-22 / MAD30	M-22 / MAD30
MAK中ブチルシリカ(固形分含有量22%) の施与されたg数 →			11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
MAK中M-22/MAD20(固形分含有量 50%)の添加されたg数 →			0.75	1.50	2.25			
MAK中M-22/MAD30(固形分含有量 50%)の添加されたg数						0.75	1.50	2.25
	合計:		12.1	12.9	13.6	12.1	12.9	13.6
	固形分 含有量:		23.7	25.3	26.6	23.7	25.3	26.6

10

【表 8】 実施例 4 についてのコーティング組成物 A ～ F およびクロックメータの結果

## 【実施例 5】

20

## 【0117】

## コーティング組成物の実施例 5

## 【0118】

最もよく知られたブロックコポリマー (M - 51 / MAD20) で修飾された (調製物 BB による) ナノシリカが、様々な含有量で実施例 4 についてと同じように Setalux 1760 1K 中で試験された。いくつかの改良が高い含有量において認められたけれども、この修飾されたナノシリカは、実施例 4 のより疎水性に修飾された M - 22 / MAD20 よりも低度好まれるようである。組成物および試験結果が表 9 にまとめられている。

【表 9】

表 9: 実施例 5 のコーティング組成物の組成および試験結果

組成物			参照	A	B	C	D
合計樹脂固形分当たりの ブロックコポリマー M-51/MAD20で 修飾されたシリカ固形分%	→		0%	0.5%	1%	5%	20%
		固形分 含有量 %					
Setalux 1760 VB-64 の g 数		64	36.46	36.38	36.30	35.68	33.33
MAK の g 数 → 固形分含有量 = 49%			17.04	16.09	15.08	6.95	
調製物 BB の g 数		19.8		1.09	2.19	10.94	43.77
Setamine US-138 BB-70 の g 数		70	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29
BYK-310 (MAK 中 10%) の g 数			0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
BYK-315 の g 数			0.07				
	合計:		68.0	68.0	68.0	68.0	91.6
	固形分含有量		49.0	49.2	49.5	51.5	43.7
クロックメータの結果							
初期 20° 光沢			97.2	97.2	97.3	96.7	94.2
ヘイズ			9	9	9	11	13
最終 20° 光沢			27.5	35.1	28.8	34.3	56.4
光沢保持率%			28.2	30.6	26.2	31.6	55.3

## 【実施例 6】

## 【0119】

## コーティング組成物の実施例 6

## 【0120】

調製物 A A 1 ~ A A 5 の修飾されたナノシリカが Setalux 1760 1K 樹脂中に配合され、実施例 4 におけるのと同じように試験された。組成、クロックメータの結果およびさらに洗車試験の結果が表 10 および 11 に提示されている。洗車試験は、上記の Renault 法に従って実施された。

【表 10】

表10: 実施例6の配合物についての組成およびクロックメータの結果

実施例6の組成物		参照	A	B	C	D	E
合計樹脂固形分当たりの ブロックコポリマーで 修飾されたシリカ固形分%		参照0	0.5%	0.5%	0.5%	20%	0.5%
調製物		なし	AA-2	AA-3	AA-4	AA-4	AA-1
ブロックコポリマーの種類		-	M- 20/MA 20	M- 21/MA 20	M- 22/MA 20	M- 22/MA 20	M- 35/MA 20
g数	固形分 含有量%						
Setalux 1760 VB-64	64	36.46	36.38	36.38	36.38	33.46	36.46
MAK -->>> 固形分含有量 = 49%		17.05	16.77	16.74	16.75	2.60	16.93
AA-2	28.2		0.77				
AA-3	27.1			0.80			
AA-4	27.7				0.78	31.22	
AA-1	35.6						0.60
Setamine US-138 BB-70	70	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29
BYK-310 (MAK 中10%)		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
BYK-315		0.07					
	合計:	68.0	68.4	68.4	68.4	81.7	68.4
	合計固形分:	33.33	33.50	33.50	33.50	40.06	33.55
	固形分 含有量:	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0
クロックメータの結果							
初期 20° 光沢		97.4	96.4	96.1	95.9	91.9	94.7
ヘイズ		9	9	9	9	9	9
最終 20° 光沢		33.3	80.0	82.6	84.2	85.4	84.3
光沢保持率%		34.2	82.9	85.9	87.8	92.0	89.0

10

20

30

40

【表 1 1】

表 11: 実施例 6 の配合物についての組成および洗車結果

実施例 6 の組成物		参照	A	D	E
合計樹脂固形分当たりの ブロックコポリマーで修飾 されたシリカ固形分%		参照	0.5%	20%	20%
調製物		なし	AA-4	AA-4	AA-1
ブロックコポリマーの種類		-	M- 22/MA 20	M- 22/MA 20	M- 35/MA 20
g 数	固形分 含有量 %				
Setalux 1760 VB-64	64	36.46	36.38	33.46	33.48
MAK -->>> 固形分含有量 = 49%		17.05	16.75	2.60	9.62
AA-2	28.2				
AA-3	27.1				
AA-4	27.7		0.78	31.22	
AA-1	35.6				24.07
Setamine US-138 BB-70	70	14.29	14.29	14.29	14.29
BYK-310 (MAK 中 10%)		0.17	0.17	0.17	0.17
BYK-315		0.07			
	合計:	68.0	68.4	81.7	81.6
	合計固形分:	33.33	33.50	40.06	40.0
	固形分 含有量:	49.0	49.0	49.0	49.0
洗車結果					
初期 20° 光沢		97.4	95.9	91.9	85.0
ヘイズ		9	9	9	9
最終 20° 光沢		72.8	77.7	76.7	78.3
光沢保持率%		25.3	19.0	16.5	7.9

【実施例 7】

【0 1 2 1】

コーティング組成物の実施例 7

【0 1 2 2】

実施例 4 におけるように、3 種類の物質 Z 1 ~ Z 3 が樹脂である Setalux 1760 1 K 中において試験され、そしてナノシリカなしの参照と比較された。Z 1 および Z 2 ではブロックコポリマーの種類は同じであったが、Z 2 では市販の日産化学 M I B K

10

20

30

40

50

- S T オルガノゾルが吸着のためのベース物質として使用され、また Z 1 では調製物 C による M A K 中ブチル - シリカが使用された。Z 1 および Z 3 は同じ種類のナノシリカを含んでいるが、M - 2 0 / M A D 2 0 および M - 5 4 2 / M A D 2 0 を、それぞれ含有している。後者がより疎水性である。表 1 2 および 1 3 は組成およびクロックメータの結果を示す。本実施例においても、修飾されたシリカ 1 . 3 % を使用して引っかかり抵抗のかなりの改良が可能であった。

【表 1 2】

表 12: 実施例 7 についての吸着されたブロックコポリマーで修飾されたナノシリカサンプル

シリカ/ブロックコポリマーの番号 →			Z1	Z2	Z3
固形シリカ上の固形ポリマー% →			30%	30%	30 %
種類			M-20/ MAD20	M- 20/MAD20	M- 542/MAD20
MAK 中ブチル-シリカ (固形分含有量 22%) の施与された g 数			22.7		22.7
日産化学 MIBK -ST (固形分含有量 30.5 %) の施与された g 数				16.4	
MAK 中 M-20/MAD20 (固形分含有量 50%) の施与された g 数			3.0	3.0	
MAK 中 M-542/MAD20 (固形分含有量 50%) の施与された g 数					3.0
MAK			0.3	6.6	0.3
	合計:		26.0	26.0	26.0
	固形分 含有量:		25.0	25.0	25.0

10

20



【表 13】

表 13: 実施例 7 についての組成およびクロックメータの結果

組成物		参照	A	B	C
合計樹脂固形分中の固形の修飾されたナノシリカ 1.3 %					
Setalux 1760 VB-64		54.7	54.5	54.5	54.5
MAK --» 固形分含有量 = 49%		25.6	24.3	24.3	24.3
Z1			2.60		
Z2				2.60	
Z3					2.60
Setamine US-138 BB-70		21.4	21.4	21.4	21.4
BYK(商標) -310 (MAK 中 10%)		0.25	0.25	0.25	0.25
BYK(商標) -315		0.1			
	合計:	102.0	103.1	103.1	103.1
	固形分含有量:	49.0	49.0	49.0	49.0
クロックメータの結果					
初期 20° 光沢		96.9	96.9	96.2	93.2
ヘイズ		9	9	9	29
最終 20° 光沢		17.8	37.3	57.6	70.9
光沢保持率 %		18.4	38.5	59.9	76.1

## 【実施例 8】

## 【0123】

コーティング組成物の実施例 8

## 【0124】

この実施例では、コーティング組成物は、Setamine US138、ならびに 2 の異なった種類のブロックコポリマー、すなわち M - 19 / MAD20 および M - 20 / MAD20 で修飾された、MAK 中の修飾されたナノシリカ X1 および X2 とともに、コーティング樹脂 Setalux 1770 を含んでいる。スプレー塗布されそして硬化された組成物についての組成およびクロックメータの結果が、表 14 および 15 に示されている。

【表 1 4】

表14 実施例8についての吸着されたブロックコポリマー／ナノシリカサンプル

シリカ／ブロックコポリマーの番号 →			X1	X2
固形シリカ上の固形ポリマー % →			30%	30%
種類			M-19/ MAD20	M- 20/MAD20
MAK中ブチル－シリカ (固形分含有量 22%) の施与された g 数			22.7	22.7
MAK中M-19/MAD20 (固形分含有量 50%) の施与された g 数			3.0	
MAK中M-20/MAD20 (固形分含有量 50%) の施与された g 数				3.0
	合計：		25.7	25.7
	固形分 含有量：		25.3	25.3

10

【表 1 5】

表 15 実施例8についての組成およびクロックメータの結果

組成物	参照	A	B
合計樹脂固形分中の固形の修飾されたナノシリカ 1.3 %			
Setalux 1770 VS-70	56.0	49.8	49.8
MAK --> 固形分含有量 = 51%	26.3	25.0	25.0
X1		2.57	
X2			2.57
Setamine US-138 BB-70	21.4	21.4	21.4
Nacure 5225	0.50	0.50	0.50
BYK(商標) -310 (MAK 中10%)	0.25	0.25	0.25
BYK(商標) -315	0.1		
合計：	98.5	99.5	99.5
固形分含有量：	50.7	50.7	50.7
クロックメータの結果			
初期 20° 光沢	92.0	89.4	88.9
ヘイズ	8	8	9
最終 20° 光沢	56.4	83.2	83.7
光沢保持率%	61.3	93.0	94.1

20

30

40

【 0 1 2 5】

コーティング組成物の比較例 9

【 0 1 2 6】

この比較例は、ランダム / 統計ポリマーよりもセグメント化ポリマーが優れていること

50

を例示する。

【 0 1 2 7 】

セグメント化ポリマーは、ランダムコポリマーと比較したときにコーティングに改良された引っかかり抵抗および改良された外観を備えさせることが発見された。理論に縛られることを望むわけではないが、改良の源は、セグメント化コポリマーによるナノ粒子のより効率的な立体的安定化からもたらされると考えられる。より大きい安定化は、より少ない凝集傾向をもたらす。ランダムコポリマーでは、吸着官能基は鎖全体にわたって分配されており、その結果、2以上の粒子間の架橋がより容易に生じて粒子の凝集に至ることがある。

【 0 1 2 8 】

10

比較例 9 に使用されるランダムコポリマーの調製

【 0 1 2 9 】

アクリル樹脂を生成するための反応容器に、攪拌機、熱電対および還流凝縮管が装備され、アルファメチルスチレン二量体 (AMSD) 61.35 g、ブチルメタクリレート (BuMA) 29.63 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA) 18.04 g、2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA) 9.91 g および 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (MADAM) 12.66 g の均一混合物が仕込まれた。反応容器の内部雰囲気窒素置換しながら、容器は攪拌下に加熱され 145 にされた。5 時間にわたって温度を 145 に維持しながら、ブチルメタクリレート 267.14 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 155.58 g、エチルヘキシルメタクリレート 89.13 g、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (MADAM) 113.94 g、および Perkadox AMBN (すなわち、2,2-アゾジ(2-メチルブチロニトリル)) 11.62 g の混合物が配量された。その後、30 分間で 2-ヘプタノン 31.90 g 中に溶解された Perkadox AMBN 1.17 g が添加された。該物質は冷却され、そしてランダムポリマーの 50% 溶液を得るために 2-ヘプタノン 738.3 g が添加された。このランダムにつくられたコポリマーはそれから室温まで冷却された。これは、KOH/g の量で表された OH 価 78 およびアミン価 1.3 ミリ当量/g を有している。このようにして調製されたランダムコポリマーの様々なモノマーの含有量および種類は、ブロックコポリマー M-19/MAD20 についてのものと同じであるが、アミン含有モノマーはこの場合ポリマー中にランダムに分配されている。

20

30

【 0 1 3 0 】

コーティング組成物の比較例 9

【 0 1 3 1 】

Setamine US138、ならびに 2 の異なった種類のコポリマー、すなわち M-19/MAD20 ブロックコポリマーおよび上記のランダムコポリマーで修飾された、MAK 中の修飾されたナノシリカ w1 および w2 とともに、コーティング樹脂 Setalux 1770 を含んでいるコーティング組成物がつくられた。スプレー塗布されそして硬化された組成物についての組成およびクロックメータの結果が、表 16 および 17 に示されている。ランダムコポリマーを使用するとブロックコポリマーと比較して、より低い引っかかり抵抗のみならず、より劣った膜外観も認められることがこれらの表に明らかに示されている。

40

【表 1 6】

表16 実施例9についての吸着されたブロックコポリマー／ナノシリカサンプル対  
吸着されたランダムコポリマー／ナノシリカサンプル

シリカ／コポリマーの番号 →			W1	W2
固形シリカ上の固形ポリマー% →			30%	30%
種類			M-19/ MAD20	Random copolymer
MAK中ブチルーシリカ (固形分含有量 22%) の施与された g 数			22.7	22.7
MAK中M-19/MAD20 (固形分含有量 50%) の施与された g 数			3.0	
MAK中ランダムポリマー (固形分含有量 50%) の施与された g 数				3.0
MAK			6.8	6.8
	合計：		32.5	32.5
	固形分 含有量：		20.0	20.0

10

【表 1 7】

表 17 実施例9についての組成およびクロックメータの結果

20

組成物	A	B
合計樹脂固形分中の固形の修飾されたナノシリカ 1.3 %		
Setalux 1770 VS-70	49.8	49.8
MAK → 固形分含有量 = 51%	23.8	23.8
W1	3.25	
W2		3.25
Setamine US-138 BB-70	21.4	21.4
Nacure 5225	0.50	0.50
BYK(商標) -310 (MAK 中10%)	0.25	0.25
合計：	99	99
固形分含有量：	51	51
クロックメータの結果		
初期 20° 光沢	90	91
ヘイズ	6	12
最終 20° 光沢	85.1	67.1
光沢保持率%	93.1	70.3

30

40

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/064518

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09C3/10 C09D7/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/070820 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KOCH MATTHIAS [DE]; KHRENOV VICTOR [DE]; KLAPP) 4 August 2005 (2005-08-04) claims 1-3,5,18,20 page 11, paragraph 3 - paragraph 4	9,10
X	WO 2006/114181 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KOCH MATTHIAS [DE]; KHRENOV VICTOR [DE]; SCHWA) 2 November 2006 (2006-11-02) claims 1,4,171-19	10
X	DATABASE WPI Week 200461 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-626486 XP002442729 & CN 1 462 773 A (UNIV BEIJING CHEM IND) 24 December 2003 (2003-12-24) abstract	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 June 2008		04/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Niaounakis, Michael

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2007/064518

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 200530 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-285964 XP002442728 & CN 1 554 713 A (UNIV SOUTH-EAST) 15 December 2004 (2004-12-15) abstract	1
A	EP 1 717 278 A (NUPLEX RESINS B V [NL]) 2 November 2006 (2006-11-02) cited in the application claims 1,13	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/064518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005070820 A	04-08-2005	AT 376978 T CA 2554331 A1 JP 2007526934 T KR 20060127929 A US 2007154709 A1	15-11-2007 04-08-2005 20-09-2007 13-12-2006 05-07-2007
WO 2006114181 A	02-11-2006	DE 102005019391 A1	26-10-2006
CN 1462773 A	24-12-2003	NONE	
CN 1554713 A	15-12-2004	NONE	
EP 1717278 A	02-11-2006	CN 101166795 A WO 2006114420 A1 KR 20080002921 A	23-04-2008 02-11-2006 04-01-2008

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード ( 参考 )
<b>C 0 9 D 167/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 167/00		
<b>C 0 1 B 33/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 B 33/18	C	
<b>C 0 9 D 153/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 153/00		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ブリンクフェイス, リカルド ヘンドリクス ゲリット  
 オランダ国, 8 0 1 1 ジェイエックス ツウォール, グロート ウェツェンランド 3 3  
 Fターム(参考) 4G072 AA25 AA28 AA41 CC11 EE07 GG02 JJ47 LL11 MM02 MM31  
 TT01 UU30  
 4J002 BP031 DJ016 GH01 HA09  
 4J038 CG131 CG142 CQ002 DA162 DD001 DD002 DG262 GA03 GA07 HA446  
 KA03 KA15 KA20 NA01 NA11 PA06 PA19 PB07 PC02 PC08