

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-197101

(P2004-197101A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 201/00

4 J O 3 8

C O 9 D 5/00

C O 9 D 5/00

Z

C O 9 D 5/02

C O 9 D 5/02

C O 9 D 9/00

C O 9 D 9/00

C O 9 D 133/06

C O 9 D 133/06

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-420520 (P2003-420520)

(22) 出願日 平成15年12月18日 (2003.12.18)

(31) 優先権主張番号 60/435002

(32) 優先日 平成14年12月19日 (2002.12.19)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPAN Y

アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9

ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ

ンディペンデンス モール ウェスト 1

O O

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔

(74) 代理人 100101281

弁理士 辻永 和徳

(74) 代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除去可能なコーティング組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】放射線硬化可能であり、かつ除去可能であって、1以上の従来の化学ストリッピング剤と反応して、コーティングを基体から除去させる化学的に反応性の官能基をコーティング中に含む多段エマルジョンポリマーを含むコーティング組成物を提供する。

【解決手段】放射線硬化可能なコーティング組成物は、(a)カルボン酸官能基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー; (b)グリシジル基を有するアクリルモノマー; (c)アルキルアクリレートモノマー (d) 共重合可能な他のモノマーから重合される多段エマルジョンポリマーからなり、除去剤は基体の表面上あるいはそれ自体が基体の表面上に堆積されるベースコートの表面上に施用される1以上の層中に含まれる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

放射線硬化可能かつ除去可能であり、1以上の化学ストリッピング剤と反応して、基体からのコーティングの除去を行う化学的に反応性の官能基をコーティング中に含む多段エマルジョンポリマーを含むコーティング組成物。

【請求項 2】

多段エマルジョンポリマーが重合モノマー単位として、(a)ポリマーの重量を基準にして0～60パーセントの、カルボン酸官能基を含有するモノエチレン性不飽和モノマー；(b)ポリマーの重量を基準にして1～80%の、モノエチレン性不飽和モノエポキシド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジルイタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルおよびペンダントビニル基を含む他のアクリレートの1以上から選択される官能基を含有する(メタ)アクリルモノマー；(c)ポリマーの重量を基準にして20～80パーセントの1以上の(C₁～C₂₀)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー；およびポリマーの重量を基準にして0～10パーセントの1以上の他の共重合可能なモノマーを含む請求項1記載のコーティング。

10

【請求項 3】

UV硬化可能、除去可能な組成物が、基体上に施用された1以上の層中に含まれる請求項1記載のコーティング。

【請求項 4】

UV硬化可能、除去可能な組成物が、ベースコートの表面上に施用された1以上の層中に含まれ、該ベースコートが基体の表面上に堆積される請求項1記載のコーティング。

20

【請求項 5】

基体が、その上にコーティングが施用される垂直、水平または傾斜した任意の表面であり、床、壁、天井、タイル材、ビニル製フロアタイル、シーラーまたはプライマーでコートされたタイル、セラミックタイル、木材、金属、大理石、スレートおよび模造天然石から選択される請求項3または4記載のコーティング。

【請求項 6】

UV硬化し、高度に架橋したコーティングを1以上の層として基体に施用し、続いて全てのコーティング層を基体から除去する方法であって：

30

(a)硬化可能、除去可能な多段エマルジョンポリマーを含む1以上のコーティング層を施用し；

(b)組成物を紫外線に暴露することにより組成物を硬化させて、高度に架橋したコーティングを基体上に形成し；

(c)コーティングを1以上の化学ストリッピング剤に暴露することによりすべてのコーティング層を基体から除去する工程を含む方法。

【請求項 7】

硬化可能、除去可能な多段エマルジョンポリマーが、重合モノマー単位として、(a)ポリマーの重量を基準にして0～60パーセントの、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；(b)ポリマーの重量を基準にして1～80パーセントの、モノエチレン性不飽和モノエポキシド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジルイタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルおよび他のペンダントビニル基を含有するアクリレートの1以上から選択される官能基を含有する(メタ)アクリルモノマー；(c)ポリマーの重量を基準にして20～80パーセントの(C₁～C₂₀)アルキル(メタ)アクリルエステルモノマー；および(e)ポリマーの重量を基準にして0～10パーセントの1以上の他の共重合可能なモノマーを含む請求項6記載の方法。

40

【請求項 8】

UV硬化可能および除去可能な多層コーティングを調製する方法であって、(a)1以上

50

のベースコート層を基体上に施用し（ここにおいて、ベースコートはアセトンおよびテトラヒドロフランの1以上から選択される溶媒中、0.3～0.95のゲル分率を有するポリマー生成物を含み、ベースコートは1以上の独立した適用法において施用される）；（b）硬化可能、除去可能な多段エマルジョンポリマーを含む1以上のコーティング層を施用することを含む方法。

【請求項9】

硬化可能、除去可能な多段エマルジョンポリマーが、重合モノマー単位として、（a）ポリマーの重量を基準にして0～60パーセントのカルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）ポリマーの重量を基準にして1～80パーセントの、モノエチレン性不飽和モノエポキシド、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジルイタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルおよび他のペンダントビニル基を含有するアクリレートの1以上から選択される官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）ポリマーの重量を基準にして20～80パーセントの1以上の（C₁～C₂₀）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー；および（e）ポリマーの重量を基準にして0～10パーセントの1以上の他の共重合可能なモノマーを含む請求項8記載の方法。

10

【請求項10】

基体が、その上にコーティングが施用される垂直、水平または傾斜した任意の表面であり、床、壁、天井、タイル材、ビニル製フロアタイル、シーラーまたはプライマーでコートされたタイル、セラミックタイル、木材、金属、コンクリート、大理石、スレートおよび模造天然石からなる群から選択される請求項8または9記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保護層または基体にコーティングを施用した後に容易に除去することができる1以上のコーティング層中に含まれる硬化可能な組成物に関する。特に、ポリマーの放射線硬化により調製されるフロアコーティング、化学反応性ポリマーまたは基体からのコーティングの剥離を引き起こさせる化学反応性官能基を有するポリマーを含むフロアコーティング、除去可能な放射線硬化組成物を含む床仕上げ剤系、除去可能な放射線硬化したコーティングを基体に施用するプロセス、コーティングを基体から化学的に除去するその後のプロセス、除去可能な放射線硬化可能な組成物の処方において有用な多官能性ポリマーおよびその調製法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来の高度に架橋したコーティング組成物は、典型的には従来のストリッピング操作（たとえば、溶媒およびアンモニアまたはアミンでの処理）を用いて容易に除去可能なコーティングを提供しない。高度に架橋したコーティングは、向上された耐久性（長期摩耗および擦傷耐性など）のために望ましく、典型的には架橋を誘発するために外部エネルギー（UV、電子線）を必要とする二成分（反応性）系に基づき、その結果として得られるコーティングは典型的な化学膨潤剤に暴露された場合に大きく膨潤せず、基体から容易に除去可能になるために十分な程度までフィルム統合性が破壊されない。1回の施用中に空气中で直ちに乾燥し、硬化し、コーティングを基体に施用した後に容易に除去することができる、基体（たとえば、ビニルフローリング、コンクリート）に施用されるフロアコーティング組成物を提供するのが望ましい。一般に、コーティングおよび仕上げ剤は、従来の化学ストリッピング組成物をストリッピングパッドまたはブラシと組み合わせて用いて施用された床から容易に除去することができない。コンクリートなどの基体に施用された高度に架橋したUV硬化したポリマーコーティングおよび仕上げ剤も、従来の化学フロアストリッピング技術を用いて除去できない。典型的には、コーティングは、サンドペーパーがけをはじめとする研磨プロセスにより除去され、その結果、コンクリート表面に非回

40

50

復性損傷を生じ得る。

【0003】

米国特許第6,197,844B1号は、(b)ヒドロキシアルキルアクリレートおよび(c)ターシャリアミンアルコールと反応できる(a)少なくとも3つの末端反応性イソシアノ官能基を有するポリ(イソシアヌレート)オリゴマーを、a:b:cが約1:1.1~2.5:0.5~2のモル比(ここにおいて、b+cは少なくとも3であり、(a)の末端反応性基の合計量以下である)において含む硬化可能なコーティング組成物を開示している。しかしながら、ポリ(イソシアヌレート)組成物から調製される硬化可能なコーティングは多くの制限があり、安全性、健康および環境問題をもたらす。イソシアノ官能基は化学的に反応性であり、かかる化合物の使用者に対して本質的に有毒である。ポリ(イソシアヌレート)組成物は長時間貯蔵するのが困難であり;イソシアノ官能基は容易に水(すなわち、水蒸気、湿度の形態)と反応する。ストリップされた物質は取扱中の使用者に対して有害である可能性があり、廃棄に際して環境に悪影響を及ぼす。加えて、ストリップされた物質はその取り扱いおよび改善に関連した別の毒性問題を有する。ポリ(イソシアヌレート)組成物をアクリルエマルジョンポリマーと混合する際に、二成分の不適合性およびさらなる工程の負担および非効率性を含む問題が生じるであろう。ポリ(イソシアヌレート)材料は、ラテックスポリマーに添加される前に予備乳化されなければならない場合がある。不適切な予備乳化は最終的なUV硬化コーティングにおける欠陥の原因となる。硬化したコーティングにおける色の外観および/または黄変と呼ばれるコートされた基体の色の变化、コーティングの硬化中のモノマーの注目に値する臭い、なら

10

20

【0004】

同様に、ポリウレタンタイプおよび他の潜在架橋メカニズムに基づくシングルパッケージの架橋可能なコーティング処方(たとえば、多成分系)は、向上された耐久特性(表面損傷、擦過傷または引掻耐性)を有するが、要望に応じて容易に除去可能であるという利点はない。これらが本質的に容易に除去可能でないために、これらの非常に耐久性の高いコーティングは典型的には木製床コーティングおよび工業的メンテナンス用コーティングなどの、工場で施用されるコーティングおよび特定の最終使用者市場への使用が制限される。

30

【0005】

【特許文献1】米国特許第6,197,844B1号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高度に架橋したコーティングの向上された耐久性と従来の耐久性の低いコーティング組成物の容易に除去可能であることの両方の利点を有するコーティング組成物を提供することが望ましい。フロア基体に容易に施用されるか、または基体の表面上の1以上のコーティング層内に含まれ、空気中で低強度の放射線に暴露されると不快な臭気なく硬化し、貯蔵中および使用者の取扱中にほとんどまたは全く有毒でなく、硬化したコーティングをストリップし廃棄する際に環境への影響が最小限であり、観察可能な色が実質的にない保護コーティングを提供し、適当な化学ストリッピング組成物により床から容易に除去される高度に架橋した組成物を含む、床仕上げ剤としての使用に好適な、硬化可能でありながら除去可能であるコーティングを提供することの必要性は、長年望まれていながら、未だに解決されていない。本発明により取り扱われる問題は、従来のコーティング組成物においては以前に得られなかったこれらの組み合わせされた利点を有するコーティング組成物を提供することである。本発明者らは、ポリマーの少なくとも1段中に1以上の多官能性モノマーを含む放射線硬化性エマルジョンポリマー組成物は、放射線で硬化するが除去可能であるコーティングとして顕著な有用性を有することを見いだした。除去可能な放射線硬化可能な組成物を含む仕上げ剤は、低強度のUV線に暴露されると急速に硬化することがで

40

50

き、耐久性の保護コーティングを基体上に提供する。コーティング中の官能基は、従来の化学ストリッピング剤に暴露されると化学的に活性化されて、コーティングを迅速に除去することができる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

従って、除去可能な放射線硬化可能な組成物の処方において有用な多官能性ポリマーが提供され、該ポリマーは (a) 複数のエチレン性不飽和基および (b) 複数の化学的に反応性の官能基を含み；基体上または基体の表面上に施用された 1 以上の層内に高度に架橋したコーティングを形成し；コーティング中に含まれる化学的に反応性の官能基は、基体からコーティングを除去させる 1 以上の化学ストリッピング剤と反応する。

10

【0008】

放射線硬化可能であり、かつ除去可能であり、基体からコーティングを除去させる 1 以上の化学ストリッピング剤と反応する化学的に反応性の官能基をコーティング中に含むエマルジョンポリマーを含むコーティング組成物が提供される。一態様において、コーティングは基体に直接施用される。別の態様において、コーティングは放射線硬化可能であり、かつ除去可能であって、基体の表面上に施用された 1 以上の層内に組み入れられたエマルジョンポリマーを含む。別の態様において、コーティングは放射線硬化可能であり、かつ除去可能であって、ベースコートの上表面上に施用されるエマルジョンポリマーを含む。

【0009】

従って、除去可能で硬化可能なコーティングとベースコート組成物を含む床仕上げ系が提供され、ここにおいてベースコートはさらに、基体と接触し、1 以上の化学ストリッピング剤を用いて基体から除去可能である従来のコーティング組成物を含み、除去可能で硬化可能なコーティングはベースコート組成物と接触している。別の態様において、基体と接触し、1 以上の化学ストリッピング剤を用いて基体から除去可能である、除去可能で硬化可能なコーティングを含む床仕上げ系が提供される。

20

【0010】

1 以上の層として高度に架橋したコーティングを基体に施用し、続いて全てのコーティング層を基体から除去する方法であって：

(a) 硬化可能で除去可能なエマルジョンポリマーを含むコーティングの 1 以上の層を施用し；

30

(b) 組成物を紫外線に暴露することにより組成物を硬化させて、基体上に高度に架橋したコーティングを形成し；

(c) コーティングを 1 以上の化学ストリッピング剤に暴露することにより基体から全てのコーティング層を除去することを含む方法も提供される。

【0011】

本発明はさらに、UV 硬化可能で、除去可能な多層コーティング組成物を調製する方法であって、(a) 第一コーティング組成物を基体に施用し（ここにおいて、第一コーティング組成物はアセトンおよびテトラヒドロフランの 1 以上から選択される溶媒中、0.3 ~ 0.95 のゲル分率を有するポリマー生成物を含み、第一コーティング組成物は 1 回以上の塗布により施用され、各施用後に第一コーティング組成物を乾燥させる）；および (b) 硬化可能で除去可能なエマルジョンポリマーを含むコーティングの 1 以上の層を施用することを含む方法も提供する。

40

【0012】

本発明はさらに、多層コーティングを有する基体を含むコートされた表面組成物であって、(a) 基体上に配置された第一コーティング組成物（ここにおいて、第一コーティング組成物は、アセトン中 0.3 ~ 0.95 のゲル分率を有するポリマー生成物を含む）；および (b) 第一コーティング組成物上に配置された第二コーティング組成物（ここにおいて、第二コーティング組成物は、硬化可能で除去可能なエマルジョンポリマーを含む）を含む組成物を提供し、基体は床、壁、天井およびタイル材の 1 以上から選択される。

【0013】

50

ポリッシュの形態の従来の容易に除去可能な保護コーティングは典型的には、基体の通常の使用に際して生じる傷、汚損、擦傷、摩耗および掻き傷を受容し、抵抗することにより、下にある基体を保護するための犠牲コーティングとして意図され、保護コーティングの有効期間または美的寿命が満了した場合、ポリッシュは基体から容易に除去されて、新規コーティングと交換できる。典型的には、(i) 過剰のフリーカルボキシル基を含むポリマー中に金属イオン架橋剤を組み入れて、金属イオン架橋剤が残存するカルボキシル基（たとえば、重合したアクリルまたはメタクリル酸から得られるもの）と反応させるか、または(i i) 処方添加物としてアルカリ可溶性樹脂(A S R)を含む高レベルの酸の使用によりこれらのフロアポリッシュに除去可能性がもたらされてきた。比較的過剰のフリーカルボキシル基は、化学膨潤剤（たとえば、水性アンモニアまたはアミン）に暴露された場合にこれらのコーティング組成物を膨潤させ、したがって、ストリッピングプロセスに付した場合にコーティングを容易に除去可能にし；膨潤現象が基体に対するコーティングの密着性および接着性を妨害して、フィルム一体性を破壊し、かくして、たとえば床、天井、壁およびタイルなどの硬質表面などの基体からのコーティングの除去を促進する。しかしながら、適当な長期除去可能性を得るために十分な酸官能基がポリッシュポリマーまたはポリマー処方に添加されるならば、ポリッシュフィルムのアルカリ性洗剤溶液に対する耐性または耐久性は著しく減少する。別法として、強烈な洗浄操作を可能にするためにポリッシュポリマー中の酸官能基または処方中の A S R の量を減少させるならば、除去可能性の長期にわたる容易性は損なわれる。本発明者らは、基体に施用した後に容易に除去される非常に耐久性のコーティングを提供する新規解決法を見いだした。本発明者らは、あるエマルジョンポリマーから調製される高度に架橋したUV硬化コーティングは向上された耐久性を有し、従来のストリッピング条件下で容易に除去されることを見いだした。

10

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本明細書において使用されているように、次の用語は特に明記しない限り示された定義を有する。「アルキル(メタ)アクリレート」なる用語は、対応するアクリレートまたはメタクリレートエステルのいずれかを意味する；同様に、「(メタ)アクリル」なる用語は、アクリルまたはメタクリル酸のいずれか、および対応する誘導体、たとえばエステルまたはアミドを意味する。「コポリマー」なる用語は、2以上の異なるモノマー単位を含むポリマー組成物を意味する。コーティング組成物に関連した「放射線硬化可能」なる用語は、紫外線、可視光または電子線などの放射線に暴露されると硬化したコーティングを形成するコーティング組成物を意味する。「紫外線」および「UV線」なる用語は、交換可能に用いられ、約180～400ナノメートルの範囲の波長を有する光のスペクトルを意味し；可視光は、約400～800ナノメートルの範囲の波長を有する光のスペクトルを意味する。「コーティング組成物」なる用語は、基体に施用でき、その後（たとえば、放射線、空気硬化、架橋後または周囲温度乾燥により）凝固させて、基体上に硬化したコーティングを形成する水性または溶媒性液体組成物を意味する。

30

【0015】

「基体」なる用語は、本発明のコーティング組成物がその上に施用され得る任意の表面（たとえば床、壁、天井および階段などの垂直、水平または傾斜した表面）を意味し、たとえば、床、壁、天井およびタイル材、たとえば、ビニル製フロアタイル（任意にシーラーまたはプライマーでコートされていてもよいタイルを包含する）、セラミックタイル、木材、金属、コンクリート、大理石、スレートおよび模造天然石を包含する。好ましくは、床、壁、天井およびタイル材はビニルポリマー、コンクリート、大理石、セラミックおよび木材からなる群の1以上から選択される。

40

【0016】

「ゲル分率値」なる用語は、有機溶媒中のポリマーの膨潤性および従来のストリッピング条件下での対応するコーティング組成物の除去の容易性に関連する指数を意味し；0.95より大きいゲル分率値は無視できる膨潤性を示し、0.95より低い値を有するポリ

50

マーは膨潤可能であると考えられる。「シーラー」および「ベースコート」および「プライマー」なる用語は交換可能に用いられ、基体に直接施用され、本発明の方法において用いられるコーティング組成物の施用前に乾燥されるコーティング組成物を意味し；ベースコートまたはシーラー組成物は、本発明の目的に関して従来のストリッピング条件下で除去可能であると考えられる。

【0017】

全ての百分率は、特に記載しない限り関連するポリマーまたは組成物の合計重量に基づいて重量百分率(%)で表される。次の略語が本明細書において用いられる：g = グラム、cm = センチメートル、cm² = 平方センチメートル、mJ = ミリジュール。特に記載しない限り、記載された範囲は両端を含み、組み合わせ可能であると解釈されるべきであり、温度は摂氏度()である。

10

【0018】

本発明の目的に関して、従来のストリッピング条件とは、アミンまたはアンモニアを含む溶液(水性、水性-アルコールまたは溶媒含有混合物)の存在下で、ある形態の機械的摩擦(たとえば、ワイピング、ブラッシング、モッピングまたはスクラビング)を使用して(典型的には少なくとも10~30分の接触時間)、コートされた基体から全コーティングを除去することを意味する。

【0019】

本発明の一態様において、除去可能な放射線硬化可能なコーティングは、少なくとも1つの多官能性モノマーを含む多段エマルジョンポリマーを含む。多段エマルジョンポリマーは容易に基体に施用され、低強度の放射線に暴露されることにより硬化して、耐久性の高度に架橋したコーティングを提供する。多段エマルジョンポリマー中に組み入れられる多官能性モノマーは、基体から高度に架橋したコーティングの容易な除去をもたらす化学反応性官能基を含む。加えて、除去可能で硬化可能なコーティングは不快な臭気がなく基体上に施用され、硬化して、任意に透明なコーティングを基体上に形成し、従来の化学ストリッピング剤を用いて基体から容易に除去される。

20

【0020】

本発明のポリマーは、米国特許第5,306,744号および第5,409,971号に記載されている少なくとも2つの互いに不相溶性のコポリマーから構成される多段ラテックス粒子である。結果として得られるポリマーは多官能性である。多官能性ポリマーとは、複数のエチレン性不飽和基と複数の化学的に反応性の基を有するポリマーを意味する。本明細書において用いられる「ラテックス」とは、たとえば乳化重合などの従来の重合技術により調製することができる水不溶性ポリマーの分散液を意味する。これらの相互に不相溶性のコポリマーは次のような形態構造において存在し得る：たとえば、コア/シェル、シェル段がコアを不完全に封入するコア/シェル粒子、複数のコアを有するコア/シェル粒子、複数のシェルを有するコア/シェル粒子、相互侵入網目粒子など。これらの場合すべてにおいて、粒子の表面積の大部分は少なくとも1つの外段(outer stage)により占められ、粒子の内部は少なくとも1つの内段(inner stage)により占められる。

30

【0021】

相互に不相溶性の2つのコポリマー組成物は、当該分野において知られた様々な方法で測定することができる。たとえば、相または段の外観の差を強調するための染色技術を用いた走査型電子顕微鏡は、このような技術の1つである。

40

【0022】

本発明の官能化多段ラテックスポリマーは、「第一段」および「第二段」を含むと記載されるべきである。本明細書において用いられる「第二段」とは、1以上のポリマーが第一段ポリマーと第二段ポリマーの前の間に挟まれるかまたは第一段ポリマー上に形成され得る可能性を排除することを意味しない。加えて、「第一段」および「第二段」はポリマーがどんな順序で形成されるかを意味するために使用されない。

【0023】

50

第一段ポリマーは約 10 重量%未満の少なくとも 1 つの架橋モノマー、好ましくは約 1 重量%の第一段モノマーから約 5 重量%の第一段モノマーのレベルを含むモノマーの混合物から形成することができる。

【0024】

本明細書において用いられる「架橋モノマー」とは、その初期形成中にポリマー組成物を架橋する多エチレン性不飽和モノマーまたはエチレン性不飽和モノマーの混合物を意味する。その後の乾燥または他の硬化技術は必要ない。このタイプのモノマーは周知であり、均一な架橋が起こるように官能基が実質的に等しい反応性を有するものであるモノマーを包含する。典型的には、このようなモノマーは少なくとも 2 つのさらなる重合可能なビニリデン基を含み、2 - 6 エステル基を含む多価アルコールの、 - エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルである。適当な架橋モノマーとしては、アルキレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートおよびトリエチレングリコールジメチルアクリレート；1, 3 - グリセロールジメタクリレート；1, 1, 1 - トリメチロールプロパンジメタクリレート；1, 1, 1 - トリメチロールエタンジアクリレート；ペンタエリスリトールトリメタクリレート；1, 2, 6 - ヘキサントリアクリレート；ソルビトールペンタメタクリレート；メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリ 20 アリルシアヌレート、ジビニルアセチレン、ジビニルエタン、ジビニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルシアナミド、エチレングリコールジビニルエーテル、ジアリルフタレート、ジビニルジメチルシラン、グリセロールトリビニルエーテル、ジビニルアジペート；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート；ジシクロペンテニルオキシ（メタ）アクリレート；グリコールモノジシクロペンテニルエーテルの不飽和エステル；アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなどをはじめとする末端エチレン性不飽和を有する、 - 不飽和モノ - およびジカルボン酸のアリルエステルが挙げられる。「（メタ）アクリレート」なる用語は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。アリルメタクリレートが好ましい。一態様において、多段ポリマーは第一段またはコアとして高度に架橋したポリマーを含む。

【0025】

第一段ポリマーの残りは、様々なモノマーまたはモノマーの混合物から形成することができる。これらのモノマーは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、第二ブチルアクリレート、t - ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ボルニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ミリスチルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、ステアリルアクリ 40 レートなどをはじめとするアクリル酸エステルモノマー；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ボルニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、ペンタデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレートなどをはじめとするメタクリル酸エステルモノマー；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、スチレン、置換スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニルなどを用いることができる。

【0026】

10

20

30

40

50

疎水性モノマー、たとえば、ブチルアクリレートおよびスチレンが、除去可能な放射線硬化可能なコーティングに耐水性および耐久性を賦与するための第一段ポリマーの残りとして好ましいモノマーである。

【0027】

本発明の第二段ポリマーは、多段ポリマーが放射線により硬化を受けることを可能にする、
- 不飽和カルボニル官能基を含む。適当なモノエチレン性不飽和官能基は、(メタ)アクリレート、フマレート、マレエート、シンナメートおよびクロトネートを包含する。(メタ)アクリレート官能基が好ましい。アルカリ可溶性エマルジョン(ASE)ポリマーおよび疎水的に修飾されたアルカリ可溶性エマルジョン(HASE)ポリマーは、従来の化学ストリッピング剤を用いて高度に架橋したコーティングの容易な除去をもたらすためのポリマーの第二段またはシェルの残りである。

10

【0028】

除去可能な放射線硬化可能なコーティングは、好ましくは高度に架橋したコアまたは第一段およびアルカリ可溶性ポリマーシェルまたは未処理のエチレン性不飽和基を有する第二段を含む多段エマルジョンポリマーを含む。別の態様において、除去可能な放射線硬化可能なコーティングは、高度に架橋したコアまたは第一段および多官能性モノマーとその後反応して未処理のエチレン性不飽和基を有する後官能化されたシェルを提供するアルカリ可溶性ポリマーシェルを含む多段エマルジョンポリマーを含む。

【0029】

本明細書において用いられる場合、アクリレートおよびメタクリレートは「(メタ)アクリレート」と称し、アクリロイル基およびメタクリロイルは「(メタ)アクリロイル」と称し、アクリル酸およびメタクリル酸は「(メタ)アクリル酸」と称する。「モノマー」とは、少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な基を有する任意の化学種(エチレン性不飽和化合物、たとえばアクリレート、メタクリレート)を意味する。

20

【0030】

官能化多段ラテックスポリマーエマルジョンは、約25%~約50%、好ましくは約35%~約45%のレベルの固形分を有し得る。

【0031】

、
- 不飽和カルボニル官能基は、第二段ポリマーが約30重量%~約60重量%、好ましくは約35重量%~約45重量%の酸含有コモノマーまたはその混合物から形成される多段ポリマーを用いることにより、第二段ポリマー中に組み入れられることができる。有用な酸含有コモノマーは、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸などのカルボン酸官能基を有するコモノマー；ホスホエチルメタクリレートなどを包含する。

30

【0032】

酸官能基は、適当な塩基、たとえば、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを用いて少なくとも部分的に中和される。加えて、四級アンモニウム相転移剤、たとえば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシドなどを添加することができる。もし四級アンモニウム相転移剤が存在するならば、塩基を酸に対して約10モル%~約15モル%のレベルで添加する。もし四級アンモニウム相転移剤が存在しないならば、塩基を酸に対して約30モル%の量で添加する。

40

【0033】

第二段において部分的に中和された酸官能基を有する多段ポリマーを次に多官能性モノマーと反応させる。多官能性モノマーとは、少なくとも1つのエチレン性不飽和基と少なくとも1つの化学的に反応性の官能基を有するモノマーを意味する。適当な多官能性モノマーとしては、これらに限定されないが、モノエチレン性不飽和モノエポキシド、モノエチレン性不飽和アミン、モノエチレン性不飽和ジアミンおよびモノエチレン性不飽和アルコールおよびポリオールが挙げられる。

【0034】

50

適当なモノエチレン性不飽和モノエポキシドとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジリタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルなどが挙げられる。好ましい態様において、第二段において部分的に中和された官能基を有する多段ポリマーを次にモノエチレン性不飽和モノエポキシドと反応させる。

【0035】

多官能性モノマーを含むポリマー段と残りのポリマー段の重量比は、20:80~70:30である。一態様において、本発明の官能化された多段ラテックスポリマーは、第一段ポリマーと第二段ポリマーの重量比が約20:80~約70:30であり、好ましくは約30:70~約50:50である。

10

【0036】

一態様において、アクリルベースのポリマー生成物は、重合モノマー単位として：(a)ポリマーの重量を基準にして0~60%の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；(b)ポリマーの重量を基準にして1~80、好ましくは5~70%の、モノエチレン性不飽和モノエポキシド、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジリタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルおよびペンダントビニル基を含む他のアクリレートの1以上から選択される官能基を含む(メタ)アクリルモノマー；(c)ポリマーの重量を基準にして0~70%まで、好ましくは10~40%の1以上のビニル芳香族モノマー；(d)ポリマーの重量を基準にして0~90%まで、好ましくは20~80%の1以上の(C₁~C₂₀)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー；および(e)ポリマーの重量を基準にして0~10%までの1以上の他の共重合可能なモノマーを含む。好ましくは、ポリマー生成物は、ポリマー生成物が重合モノマー単位としてメタクリル酸、グリシジルメタクリレートおよび1以上の(C₁~C₂₀)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー、好ましくはブチルアクリレートおよびメチルメタクリレートの1以上から選択されるものを含む放射線硬化可能な組成物である。ポリマーの調製に関するさらなる一般的および具体的詳細については米国特許第5,306,744号および第6,197,844号を参照することができる。任意に、ポリマーは第一ポリマーのカルボン酸基の当量を基準にして0~90%まで、好ましくは5~80、さらに好ましくは20~75%の多価金属イオン、好ましくは亜鉛、カルシウム、マグネシウムおよびジルコニウムからなる群の1以上から選択されるものを含む。金属架橋剤のさらなる一般的および具体的詳細については、米国特許第4,150,005号、第4,517,330号、第5,149,745号および第5,676,741号を参照することができる。

20

30

【0037】

別の態様において、多段エマルジョンポリマーのシェルまたは外段は、アルカリ可溶性エマルジョンポリマーまたは疎水的に修飾されたエマルジョンポリマーを含む。アルカリ可溶性/膨潤可能エマルジョン(ASE)ポリマーは米国特許第3,035,004号および第4,384,096号(HASEポリマー)ならびに英国特許第870,994号に開示されている酸含有エマルジョンポリマーベースの高分子電解質である。本発明者らは、最適な電荷密度を達成するためにASEポリマー中の酸モノマーおよびコモノマーの種類およびレベルを中和度とあわせて調節すると、比較的高イオン強度の水性系において低い膨潤度を有し、不溶性である安定なポリマーが得られることを見いだした。本発明において有用に用いられるポリマーは、部分的中和から完全な中和までの様々な程度のカ

40

【0038】

適当なモノエチレン性不飽和モノアミンとしては、これらに限定されないが、(メタ)

50

アクリルアミド、アミノアルキル（メタ）アクリレート、たとえばアミノエチルアクリレート、アミノジアルキルアクリレート、たとえばN，N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N - ジメチル - アミノプロピル（メタ）アクリレート、およびN，N - ジメチル - アミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。適当なモノエチレン性不飽和ジアミンとしては、たとえば、エチレンジアミンアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。適当なモノエチレン性不飽和アルコールとしては、たとえば、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびポリエチレングリコールの（メタ）アクリルエステルが挙げられる。

【0039】

コーティング処方が約5．0重量％未満、さらに好ましくは約3．0重量％未満、最も好ましくは約0．5重量％未満の、無機塩をはじめとする水溶性物質ならびにモノエチレン性不飽和モノエポキシドの加水分解の残存モノマー副生成物、たとえば、グリシジルメタクリレートの加水分解から得られるジヒドロキシプロピルメタクリレートおよびヒドロキシプロピルメタクリレートのさらなる加水分解から得られるグリセロールとメタクリル酸を含むのが好ましい。5．0重量％未満のこれらの副生成物を有する乾燥したコーティング処方は、水に対して向上された耐性を有する。水溶性物質を除去するための適当な方法としては、イオン交換樹脂による処理、濾過などが挙げられる。

【0040】

0．95以上から0．99までのゲル分率値を有するポリマーベースのものをはじめとする、通常トップコートとして有用な他の適当な耐久性の高い除去不可能な組成物は、本発明に従って除去可能にできる。トップコーティング組成物は、水ベースまたは溶媒ベースであってもよい。理論に束縛されることを望まないが、耐久性の高いトップコーティング組成物は、従来のストリッピング操作において用いられる成分（溶媒またはアミン）に対してある程度の透過性を有しているべきと考えられ、それ故1．0未満のゲル分率値を有し、したがって、ストリッピング溶液の一部がベースコーティング組成物（その上にトップコーティング組成物が配置されている）に達することができ、多層コーティング組成物全体を膨潤させ、その後除去する。

【0041】

本発明の方法において耐久性の高いトップコート組成物として使用するのに適当な他の組成物は、たとえば次に記載するポリマーを包含する：

【0042】

（I）（1）重合モノマー単位として（a）第一段ポリマーの重量を基準にして0．1～30％の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）第一段ポリマーの重量を基準にして0～60％までの、ビニル、エポキシ、ヒドロキシ、チオール、アセトアセトキシおよびアミノ基から選択される1以上のペンダント反応性官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）第一段ポリマーの重量を基準にして0～70％までの1以上のビニル芳香族ポリマー；（d）第一段ポリマーの重量を基準にして0～90％までの1以上の（C₁～C₂₀）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー；および（e）第一段ポリマーの重量を基準にして0～10％までの1以上の他の共重合可能なモノマーを含む第一段ポリマーを；（2）イソシアネート、カルボジイミド、アジリジニル、ビニル、ヒドロキシ、チオール、アセトアセトキシ、アミノおよびエポキシ基の1以上から選択されるペンダント官能基を含む多官能性架橋剤と組み合わせることから得られるアクリルベースのポリマー生成物（ここにおいて、第一段ポリマーは5，000以上から2，000，000までの数平均分子量を有し；多官能性架橋剤は第一段ポリマーにおける対応するペンダント反応性官能基の当量あたり0．2～10当量のペンダント官能基を提供するために十分な量で使用される）。

ポリマー（I）の一態様は、（1）重合モノマー単位として（a）第一段ポリマーの重量を基準にして1～20％の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）第一段ポリマーの重量を基準にして2～60％の、1以上のペンダント反応性ヒドロキシ官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）第一段ポリマーの重量を基準にし

10

20

30

40

50

て 0 ~ 20 % までの 1 以上の (C₁ ~ C₂₀) アルキル (メタ) アクリレートエステルモノマーを含む第一段ポリマーを ; (2) ペンダントイソシアネート官能基を含む多官能性架橋剤と組み合わせることから得られるポリマー生成物に代表される。

【0043】

(II) 少なくとも 1 つのポリオールとポリイソシアネート反応物質との反応生成物であるポリウレタンポリマーであって、重合単位として : (a) ポリウレタンポリマーの重量を基準にして 0 ~ 20 % までのカルボン酸官能基を含むポリオール ; (b) ポリウレタンポリマーの重量を基準にして 10 ~ 80 % の、飽和および不飽和多価アルコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリカーボネートポリオールの 1 以上から選択されるポリオール ; (c) ポリウレタンポリマーの重量を基準にして 10 ~ 30 % の、芳香族、脂環式および脂肪族ポリイソシアネートの 1 以上から選択されるポリイソシアネート反応物質 ; および (d) ポリウレタンポリマーの重量を基準にして 0 ~ 40 % までの、キャップされたポリアルキレングリコールおよびポリエーテルポリオールの 1 以上から選択されるポリエーテルを含むポリマー。

10

【0044】

好ましくは、ポリウレタンポリマーは、水中分散液の形態において提供される。適当なポリオール反応物質としては、たとえば、飽和および不飽和多価アルコール (たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオールおよびシクロヘキサジ - メタノール)、飽和および不飽和多価アルコールと飽和および不飽和多価カルボン酸 (たとえば、マレイン酸、イタコン酸、琥珀酸、テレフタル酸、無水フタル酸およびジメチルテレフタレート) との反応から得られるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール (たとえば、ポリアルキレン - グリコール) およびポリカーボネートポリオール (たとえば、多価アルコールとジアルキルカーボネートとの反応から形成されるもの) のうちの 1 以上から選択されるポリオールである。任意に、カルボン酸官能基を含むポリオール、たとえば多価ヒドロキシカルボン酸、たとえば 2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、2, 2 - ジメチロール酪酸および 2, 2 - ジメチロール吉草酸も用いることができる。任意に、キャップされたポリアルキレングリコール (モノヒドロキシ化合物) をポリオールに加えて用いることができる。たとえば、ポリエーテル含量をポリウレタンに導入するために、ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルを用いることができる。典型的には、ポリオール反応物質の一部はイオンまたは親水性基を含むポリオールから得られる。

20

30

【0045】

適当なポリイソシアネート反応物質としては、たとえば、芳香族、脂環式および脂肪族ポリイソシアネート、たとえば 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン (HDI)、4, 4' - ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ジイソシアネートブタン、2, 4 - および 2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4' - ジイソシアネートジフェニルエーテル、メチレン - ビス (4 - フェニルイソシアネート)、m - フェニレンジイソシアネートおよび 1, 2, 4 - ベンゼントリイソシアネートが挙げられる。

【0046】

たとえば、典型的なポリウレタンポリマーは、10 ~ 80 %、好ましくは 30 ~ 70 % のポリオール成分 ; 5 ~ 40 %、好ましくは 10 ~ 30 % のポリイソシアネート成分 ; および任意に 0 ~ 40 %、好ましくは 10 ~ 30 % のポリエーテル成分を含む。

40

【0047】

典型的には、ポリウレタンポリマーは、ポリオールを触媒 (たとえば、0.01 ~ 0.06 % のジブチルスズジラウレートまたはスズオクトエート) とともに、溶媒 (たとえば、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエンおよびその混合物) の存在下で反応容器に添加し、混合物を 70 ~ 100 °C で連続的または間欠的に約 0.5 ~ 4 時間にわたってポリイソシアネート反応物質を添加しながら加熱することにより形成される。ポリイソシアネート反応物質の添加完了後、反応混合物を 80 ~ 100 °C に維持して (典型的には 2 ~ 4 時間)、未処理のイソシアネート含量をポ

50

リマーの重量を基準にして約 8 % 以下に減少させる。反応混合物を次に冷却し、弱塩基（たとえば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンまたはジメチルアミノプロパノール）を添加することにより反応生成物中に存在する任意のイオン基を中和する。反応混合物を次に水中に分散させ、典型的には最終ポリマー固形分レベルが分散液の全重量を基準にして約 20 ~ 60 % であるポリウレタン分散液を形成する。任意に、二官能性アミン化合物（たとえば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンまたはその混合物）またはポリアジリジニル架橋剤が水媒体中に含まれることができ、ポリウレタンの鎖長をのばすことができる。別法として、追加の架橋剤が導入され得、空気酸化硬化を介して他のコーティング処方成分を生じさせる。トップコーティング組成物として有用なポリウレタン分散液の調製に関するさらなる一般のおよび具体的詳細については米国特許第 6,384,131 号を参照することができる。

10

【0048】

(III) (1) 重合モノマー単位として：(a) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 20 % まで、好ましくは 1 ~ 5 % のカルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；(b) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0.5 ~ 100 %、好ましくは 1 ~ 40 %、さらに好ましくは 5 ~ 20 % の 1 以上のペンダント反応性アセトアセトキシ官能基を含む(メタ)アクリルモノマー；(c) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 95 % まで、好ましくは 40 ~ 90 % の 1 以上の(C₁ ~ C₂₀)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー；(d) 第一ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 10 % までの 1 以上の他の共重合可能なモノマーを含む第一段ポリマーを；(2) ポリアミンおよびアミノシラン反応物質からなる群の 1 以上から選択されるアミン含有反応物質と、第一段ポリマーにおけるアセトアセトキシ基の当量あたり 0.1 ~ 1.5、好ましくは 0.3 ~ 1.0 当量のアミノ官能基を提供するために十分な量において組み合わせ；ポリマー生成物をジアミンまたはシロキサン結合基の形成により架橋することにより得られるアクリルベースのポリマー生成物。

20

【0049】

ポリマー(III)を含むトップコーティング組成物の調製において有用な適当なポリアミン反応物質としては、たとえば、2 ~ 100 個の炭素原子を含むポリアミン（ここにおいて、少なくとも 2 つのアミノ基は一級アミン基である）が挙げられる。

【0050】

ポリマー(7)を含むトップコーティング組成物の調製において有用な適当なアミノシラン反応物質としては、たとえば、トリメトキシシリルプロピル-ジエチレントリアミン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノ-プロピルメチルジメトキシシラン、アミノエチルアミノ-プロピルトリメトキシシラン、アミノ-プロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ポリマーアミノ-アルキルシリコン、アミノエチルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノ-プロピルトリメトキシシラン、メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシランおよびオリゴマーアミノアルキルシランが挙げられる。好ましくは、アミノシラン反応物質は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノ-プロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、およびアミノエチル-アミノプロピルメチルジメトキシシランの 1 以上から選択される。好ましくは、ポリマー生成物は、(1) 重合モノマー単位として：(a) 第一段ポリマーの重量を基準にして 1 ~ 5 % の、カルボン酸基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；(b) 第一段ポリマーの重量を基準にして 5 ~ 20 % の、1 以上のペンダント反応性アセトアセトキシ官能基を含む(メタ)アクリルモノマー；および(c) 第一段ポリマーの重量を基準にして 40 ~ 90 % の 1 以上の(C₁ ~ C₂₀)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマーを含む第一段ポリマーを；(2) アミノシラン反応物質とを、第一段ポリマー中のアセトアセトキシ基の当量あたり 0.3 ~ 1.0 当量のアミノ官能基を提供するために十分な量において組み合わせることにより得られる。ポリマー(III)の代表的なアミノシ

30

40

50

ラン修飾ポリマーの調製に関するさらに一般のおよび具体的な詳細について米国特許第 5, 426, 142 号を参照することができる。

【0051】

ポリマー (I ~ III) の代表的な、好適なモノマー成分は、すでに記載されているポリマーおよび基体上のベースコート形成のために用いられるポリマー (ポリマー IV ~ VI) の対応するモノマー成分と同じである。

【0052】

本発明のコーティングおよび本発明の方法において有用なコーティング組成物の水性分散可能なポリマーの調製法は当該分野においてよく知られている。単一および多段ポリマーの両方は、溶液、分散液またはエマルジョンポリマーであってもよく；好ましくはポリマーはエマルジョンポリマーである。乳化重合の実施は、D. C. Blackley、Emulsion Polymerization (Wiley、1975) において詳細に議論されている。適当なモノマーを、陰イオン性または非イオン性分散剤；たとえば用いられる全モノマーの重量を基準にして 0.5% ~ 10% の分散剤で乳化することができる。酸性モノマーは水溶性であり、用いられる他のモノマーの乳化を助ける分散剤としての役割を果たす。過硫酸アンモニウムまたはカリウムなどのフリーラジカルタイプの重合開始剤を単独または促進剤、たとえばメタ重亜硫酸カリウムまたはチオ硫酸ナトリウムと組み合わせて用いることができる。開始剤および促進剤は一般的に触媒と呼ばれ、それぞれ共重合されるモノマーの重量を基準にして 0.1% ~ 2% の割合において用いることができる。重合温度は典型的には周囲温度から 90 °C までである。乳化重合に適した乳化剤の例としては、たとえば、アルキル、アリール、アルカリルおよびアルアルキルスルホネート、スルフェート、ポリエーテルスルフェートのアルカリ金属およびアンモニウム塩、ならびに脂肪酸、エステル、アルコール、アミン、アミドおよびアルキルフェノールのアルコキシ化誘導体が挙げられる。ポリマーの分子量を調節するために、メルカプタン、ポリメルカプタンおよびポリハロゲン化合物をはじめとする連鎖移動剤を重合混合物において用いることができる。

10

20

【0053】

適当な第二コーティング組成物のなかには、放射線硬化可能な組成物、架橋剤を含む多成分組成物、およびコーティングフィルムを形成する高度に予備架橋された組成物がある。放射線硬化可能なコーティングの代表例は、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートと反応する少なくとも 3 つの末端反応性基を有する多官能性イソシアヌレートの重合単位を含む組成物であり；このタイプのコーティング組成物の使用に関するさらなる一般のおよび具体的な詳細については米国特許第 6, 197, 844 号を参照することができる。

30

【0054】

硬化可能な組成物の光重合は、光開始剤の存在下でのエチレン性不飽和化合物の放射線への暴露を含み、ここにおいて「光開始剤」とは、フリーラジカル重合を開始するのに適当なフリーラジカルを生じるために光と相互作用する任意の物質または物質の組み合わせを意味する。光重合は、フリーラジカル重合可能な反応系の紫外線 (UV) または可視光放射線、あるいはその組み合わせによりラジカルが生じる場合に起こる。光重合は、金属、紙、木材およびプラスチック基体の保護コーティングの形成において適用することができる。典型的な用途は、光重合および架橋と、多不飽和モノマーの使用により達成される架橋との組み合わせを含む。適当な系としては、アクリレート、不飽和ポリエステルおよびスチレンベースの組成物が挙げられる。

40

【0055】

さらに、UV 硬化可能な保護コーティングは、シート製造プロセス中にビニルフローリングに適用することができる、光沢および摩耗耐性を提供する。これらのコーティング組成物の硬化は、硬化プロセスに対する酸素の有害な影響を最小限に抑えるために不活性雰囲気中で高強度の光を用いて行われる。基体に施用した後、これらの保護コーティングは典型的には、従来のストリッピング法、たとえばストリッピングパッドまたはブラシを用いて化学ストリッピング組成物を塗布することなどを用いて、これらが施用されたフロー

50

リングから容易にストリップすることができない。

【0056】

処方されたコーティングは任意に紫外光開始剤を含んでもよい。任意に用いることができる光開始剤の量が少ないことは本発明のさらなる利点である。光開始剤は組成物に、全不揮発性分の約0.2重量%から全不揮発性分の約1.0重量%で添加することができる。有用な光開始剤としては、開裂型開始剤、ハロゲン化多核ケトン、たとえばクロロスルホン化ベンズアントン、クロロスルホン化フルオレノン、-ハロアルキル化ベンズアントロン、および-ハロアルキル化フルオレノン（これは米国特許第3,827,957号および第3,827,959号に開示されている）；ベンゾイン、そのエーテル、たとえばメチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、オクチルエーテルなど；カルボニル化合物、たとえばジアセチル、ベンジルなど；硫黄化合物、たとえばジフェニルスルフィド、ジチオカーバメートなど；-クロロメチルナフタレンおよびアントラセンが挙げられる。他の有用な光開始剤としては、米国特許第3,759,807号に開示されているアルキルフェノンおよびベンゾフェノンが挙げられる。着色されたコーティングに適した光開始剤は、米国特許第3,915,824号および第3,847,771号において示唆されている。

10

【0057】

処方されたコーティングは、コーティングが熱により硬化するならば熱開始剤を、あるいはコーティングが自己酸化により硬化するならば触媒を含み得る。熱開始剤は、全不揮発性分の約0.5重量%から全不揮発性分の約2重量%で組成物に添加される。有用な熱開始剤としては、アゾ化合物、たとえばアゾビスイソブチロニトリルなど；有機過酸化物、たとえばケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、アルキルペルオキシド、アシルペルオキシド、ペルオキシエステルなど；および無機ペルオキシド、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などが挙げられる。自己酸化的硬化に有用な触媒としては、コバルトの塩、たとえば、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルトなどが挙げられる。

20

【0058】

加えて、従来のコーティング成分、たとえば、顔料、分散剤、界面活性剤、造膜助剤（たとえばグリコールエーテルをはじめとする揮発性有機溶媒）、可塑剤（たとえばジブチルフタレートをはじめとする不揮発性有機化合物）、湿潤剤、レオロジー改良剤、増粘剤、乾燥遅延剤、消泡剤、着色料、ワックス、保存料、熱安定剤、紫外線安定剤などを本発明において用いることができる。

30

【0059】

放射線硬化可能なコーティングを適用するための技術としては、ローラーコーティング、ナイフコーティング、スキージング、カーテンコーティング、スプレー、モッピングなどが挙げられる。

【0060】

処方されたコーティングは、ほとんどまたは全部の水が混合物から蒸発した後に、放射線を適用するかまたは加熱するかのいずれかにより硬化または架橋させることができる。有用な放射線としては、電離放射線、電子線および紫外線が挙げられる。紫外線源としては、太陽光、水銀ランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプなどが挙げられる。中圧水銀蒸気ランプが好ましい。

40

【0061】

「紫外線」および「UV線」は本明細書において交換可能に用いられ、約180nm～400nmの範囲内の波長を含む光のスペクトルを意味する。「コート可能な組成物」とは、基体に施用でき、その後（たとえばUV硬化により）凝固して、基体上に硬化したコーティングを形成できる液体組成物を意味する。コート可能な組成物に関して「放射線硬化可能」とは、コート可能な組成物がUVまたは可視光（たとえば180～800nm）などの放射線に暴露されると硬化したコーティングを形成することを意味する。「基体」とは、本発明のコート可能な組成物がその上に施用される任意の表面を意味し、これらに

50

限定されないが、ビニル製フロアタイル（あらかじめフロアシーラーなどでコートされたタイルを含む）、コンクリート、セラミックタイル、木材、大理石などを包含する。

【0062】

本発明のコーティングを適当な基体に施用する際に、前記時間制限内での組成物の硬化を促進するために、約1.3ミリメートル以下の厚さのコーティングを形成する様な方法で組成物が施用されるのが好ましい。この厚さのコーティングは、多くの公知施用技術、たとえば、ロールコーティング、スキージング、ナイフコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティング、モッピングなどのいずれかにより得ることができる。前記組成物を基体に施用する際、適当な基体としては、従来のフロアタイルが挙げられ、あらかじめコートまたはシールされていてもよい。コートされる基体がビニルタイルなどである場合、UV硬化可能な本発明の組成物を基体に施用する前に、基体はまずプライマーまたはシーラーで処理されることが好ましい。基体をプライマー処理することにより、例えばUV硬化したコーティングが続いてタイルまたは他の基体から化学ストリッピング処方により除去される容易さが助長される。コート可能な組成物の基体への接着性を促進するために、アクリル化ラテックスプライマーが最も好ましい。本発明において有用なアクリル化ラテックス組成物は、各ラテックス粒子にペンダントな、少なくとも1つ、好ましくは1以上のフリーラジカル重合可能な基を有していなければならない。ラテックスは本来疎水性であるが、いくつかの親水性基を有していてもよい。

10

【0063】

本発明の別の態様において、UV硬化可能なコーティングを基体を覆うベースコート上に堆積させる。ベースコートを基体に施用する際、連続フィルムを基体の表面上に得るために必要に応じてプライマーの固形分を調節して、所望の接着特性を有するバリア層を得るために必要な最小量のベースコートを用いてこのようなフィルムを提供するのが望ましい。典型的には、コーティング上にひと塗りする（例えば手で）ために必要なベースコートの固形分含量は、約2～約40重量%の間、好ましくは約2～約30%の間、さらに好ましくは約4～約25%の間である。湿潤剤または消泡剤をラテックスエマルジョンに添加して、コーティング特性を向上させることができる。このような添加剤のレベルは、基体の性質およびラテックスエマルジョンの濃度に依存する。

20

【0064】

本発明においてベースコートとして使用するのに好ましいラテックスエマルジョンは、Rohm and Haas Company (Philadelphia, Pa) から「ROSHIELD 3120」の商品名で商業的に入手可能なアクリル化エマルジョンである。このエマルジョンは、約40.5重量%の固形分含量で入手可能であり、適当なベースコートは約20:1（水：エマルジョン）までの希釈重量比で濃縮エマルジョンを希釈することにより調製することができる。別のベースコートは、前記ROSHIELD 3120アクリル化ラテックスと第二のポリマー、好ましくはスチレン無水マレイン酸（SMA）コポリマーのアンモニウム塩（Atchem, Inc. (Malvern, Pa) から「SMA 1000A」の商品名で38.5%の固形分含量で商業的に入手可能）とのブレンドを含む水性処方である。SMAはベースコートに添加され、レベリング助剤として働く。プライマー中のアクリレートとSMAコポリマーの重量比は、好ましくは約3:1～約15:1の間である。少量の界面活性剤をベースコート中に含めることもできる。好ましいベースコートは約10重量%の固形分含量を有するものであり、約24.4重量%のROSHIELD 3120アクリル化ラテックス、約73.2重量%の水、約2.4重量%のSMA 1000Aコポリマーおよび約0.02重量%の界面活性剤または湿潤剤、例えば、Mason Chemical Company (Arlington Heights, IL) から「MASURF FS-230」の商品名で商業的に入手可能なものを含む。

30

40

【0065】

任意の適当な方法、例えばワイピング、ブラッシング、スプレー、モッピングなどによりベースコートを基体に施用することができる。ラテックスを、典型的には周囲条件下で

50

乾燥させ、本発明のUV硬化可能な組成物を次いでその上に施用し、本明細書に記載したようにして硬化させることができる。例えば本発明のUV硬化可能な多段ポリマーでコートされたPVCタイルなどの基体は、従来の化学ストリッピング剤を用いて容易にストリップされる。前記アクリル化ラテックスベースコートでコートされ、次いでUV硬化可能なアクリレート（例えば、コート可能な組成物）でコートされた基体は、従来の化学ストリッパー、例えば以下の実施例に記載されたものを用いて容易にストリップすることができる。ストリップされたタイルは非常に良好な外観をもたらし、ストリッピングはタイルの表面で起こるようである。ベースコートを含まないかまたはポリマーI～IIIでコートされた対応するタイルは、ストリップされるのが遅く、一般にきれいにストリップされない（例えば、基体表面で）。

10

【0066】

前記態様において、ベースコートはベースコートならびに本明細書に記載したコート可能な組成物の両方を含む床仕上げ剤系の成分を含み得る。前記ROSHIELD 3120アクリル化ラテックス（SMAコポリマーが添加されていてもいなくてもよい）を含むベースコートが好ましいが、他の商業的に入手可能な物質もPVC組成物フロアタイル上などのある種の基体上でベースコートまたはフロアポリッシュとして使用できる。いくつかの適当なベースコートとしては、様々な商業的なフロアシーラーおよびフロアポリッシュ、例えば、「CORNERSTONE」（Minnesota Mining and Manufacturing Company、St. Paul、Minn.）、「TOPLINE」（これもMinnesota Mining and Manufacturing Company）、「TECHNIQUE」（S. C. Johnson、Milwaukee、Wis.）、「CASTLEGUARD」（Buckeye International、Inc.、Maryland Heights、MO）、「HIGH NOON」（The Butcher Company、Marlborough、MA）および「SIGNATURE」（S. C. Johnson Professional、Racine、WI）の商品名で入手可能なものが挙げられる。前記ベースコート、特にROSHIELD 3120アクリル化ラテックスを含むベースコートは、様々なUV重合可能なポリマー（例えば、前記コート可能な組成物以外）の任意のものを基体に施用するための床仕上げ分野以外の他の用途において用いることができると考えられる。従って、ベースコートの使用は、UV硬化可能なポリマーおよび他の耐久性で高度に架橋したポリマーで様々な基体をコートする系および方法を提供する。かかる系および方法において、結果として得られるコーティングは基体によく接着し、適当なストリッパー組成物により基体からさらに容易に除去することができる。非アクリル化ラテックスプライマーを用いる場合、少なくとも40ダイン/cmの表面張力を有するベースコートを用いるのが好ましい。

20

30

【0067】

本発明の硬化したコーティングは、施用された基体から適当なストリッパーを適用することによりストリップすることができる。従来のストリッピング条件とは、アミンまたはアンモニアを含む溶液（水性、水性-アルコールまたは溶媒含有混合物）の存在下で（典型的な接触時間は少なくとも10～30分）ある形態の機械的摩擦（例えば、ワイピング、ブラッシング、モッピングまたはスクラビング）を使用して、コートされた基体から全コーティングを除去することを意味する。他の適当なストリッパーは、溶媒、カップリング剤（例えば、屈水性誘発剤）および水を含むpH中性処方である。色素、香料および増粘剤を所望によりストリッパー組成物に添加することができる。本発明の床仕上げ剤組成物の有効なストリッパー処方は、以下の試験法に記載するものを包含する。

40

【0068】

本発明の放射線硬化可能な組成物を含む処方されたコーティングは、トップコート、中間コートおよびベースコートとして用いることができる。コーティングは、例えば木材用ラッカーをはじめとする塗料；接着剤；スクリーン印刷インクならびにグラビアおよびフレキソグラフ印刷インクをはじめとするインク；ビニルシート、ビニルフローリングおよ

50

びポリ塩化ビニルフローリングをはじめとするプラスチック；繊維；紙および厚紙用加刷ワニスを含む紙；プリント配線板および電子部品；コンクリート；タイルをはじめとするセラミックフローリング；皮革；マスク、プリントプレートおよびUV硬化を用いる他のコンポジットなどの水性ベースの、放射線硬化可能な処方の臭気、毒性および粘度が低減されることが要求される用途において有用である。コーティングは、木材、例えばキャビネット、家具およびフローリング上への施用に特に有用である。

【0069】

除去可能な、硬化可能なコーティングおよびベースコート組成物を含む床仕上剤系が提供され、ここにおいてベースコートはさらに、基体と接触し、1以上の化学ストリッピング剤を用いて除去可能な従来のコーティング組成物を含み、除去可能で硬化可能なコーティングはベースコート組成物と接触している。

10

【0070】

本発明の除去可能な、放射線硬化性組成物を用いることにより、処方されたコーティングにおける独立したモノマー成分の必要性がなくなる。モノマーレベルが減少または排除されることにより、未硬化および硬化コーティング処方の安全性、健康および環境の影響が改善され、例えば混合および分散問題などの独立したモノマー成分を有するコーティングの処方に関連する問題が解消される。官能基が多段ラテックスポリマー中に直接組み入れられ、モノマーレベルが減少または排除された一成分系が提供される。

【0071】

容易に除去可能なベースコーティング組成物としての使用に好適な他の組成物は、有機溶媒中のゲル分率値が0.30~0.95、好ましくは0.4~0.9、さらに好ましくは0.5~0.8であるものであり；第一コーティング組成物は水性ベースまたは溶媒ベースであってもよい。本発明のベースコートフロアポリッシュ組成物は、典型的には酸官能性残基を含む1以上の水不溶性エマルジョンポリマーと任意に多価金属イオンまたは複合架橋剤の水性懸濁液または分散液を含む。かかるベースコート組成物としては、例えば、以下に記載の1以上のポリマー（IV）、（V）および（VI）から選択されるアクリルベースのポリマー生成物が挙げられる。

20

【0072】

（IV）重合モノマー単位として（a）第一ポリマーの重量を基準にして3~90、好ましくは6~30、さらに好ましくは10~15%の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）第一ポリマーの重量を基準にして0~40まで、好ましくは0~25まで、さらに好ましくは0~15%までの、ビニルおよびヒドロキシ基から選択される1以上のペンダント反応性官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）第一ポリマーの重量を基準にして0~80%までの1以上のビニル芳香族モノマー；（d）第一ポリマーの重量を基準にして0~97まで、好ましくは20~90、さらに好ましくは60~80%の1以上の（C₁~C₂₀）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー；（e）第一ポリマーの重量を基準にして0~10%までの1以上の他の共重合可能なモノマー；および（f）第一のポリマーのカルボン酸基の当量を基準にして0~90まで、好ましくは5~80、さらに好ましくは20~75%の多価金属イオン、好ましくは亜鉛、カルシウム、マグネシウムおよびジルコニウムからなる群の1以上から選択されるものを含む第一ポリマー。ポリマー（IV）の代表的な第一コーティング組成物の調製に関するさらなる一般的小および具体的詳細については米国特許第4,150,005号、第4,517,330号、第5,149,745号および第5,676,741号を参照することができる。

30

40

【0073】

（V）重合モノマー単位として（a）第二ポリマーの重量を基準にして3~30、好ましくは5~20%の、アミノ官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）第二ポリマーの重量を基準にして0.2~9、好ましくは0.2~1.5、さらに好ましくは0.4~1%のビニル、エポキシおよびアセトアセトキシ基から選択される1以上のペンダント反応性官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）第二ポリマーの重量を基準に

50

して 0 ~ 80 % までの 1 以上のビニル芳香族モノマー；(d) 第二ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 97 % までの 1 以上の ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー；および(e) 第二ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 10 % までの 1 以上の他の共重合可能なモノマーを含む第二ポリマー。ポリマー(V)の代表的な第一コーティング組成物の調製に関するさらなる一般のおよび具体的詳細については、米国特許第 5,676,741 号を参照することができる。

【0074】

(VI)(i) 重合モノマー単位として(a) 第一段ポリマーの重量を基準にして 5 ~ 50 % の、カルボン酸、スルホン酸およびホスホン酸基の 1 以上から選択される酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；(b) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 60 % までの、ヒドロキシ、チオールおよびアミノ基から選択される 1 以上のペンダント反応性官能基を含む(メタ)アクリルモノマー；(c) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 70 % までの 1 以上のビニル芳香族モノマー；(d) 第一段ポリマーの重量を基準にして 15 ~ 90 % の 1 以上の ($C_1 \sim C_{20}$) アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマー；および(e) 第一段ポリマーの重量を基準にして 0 ~ 10 % までの 1 以上の他の共重合可能なモノマーを含む第一段ポリマーを、(ii) イソシアネート、カルボジイミド、アジリジニルおよびエポキシの 1 以上から選択されるペンダント官能基を含む多官能性架橋剤と組み合わせることにより得られる第三ポリマーであって、第一段ポリマーが 5,000 以上、2,000,000 までの数平均分子量を有し、多官能性架橋剤が、第一段ポリマーにおいて対応するペンダント反応性官能基の当量当たり 0.2 ~ 5 当量のペンダント官能基を提供するために十分な量において用いられる第三ポリマー。第一段ポリマーのカルボン酸官能基は、前記の「対応するペンダント反応性官能基」に含まれる。

【0075】

前記ポリマー(IV)、(V)および(VI)に関して、適当なカルボン酸モノマーとしては、モノエチレン性不飽和($C_3 \sim C_9$)カルボン酸モノマー、例えば不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸モノマーが挙げられる。例えば、不飽和モノカルボン酸としては、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、 α -エタクリル酸、 β -ジメチルアクリル酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、エチリジン酢酸、プロピリジン酢酸、クロトン酸、アクリルオキシプロピオン酸およびその対応するアルカリおよび金属塩が挙げられる。適当な不飽和ジカルボン酸モノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸およびその対応するアルカリおよび金属塩が挙げられる。他の適当な酸性モノエチレン性不飽和モノマーとしては、不飽和脂肪族ジカルボン酸の部分エステル(アルカリ半エステル)；例えば、アルキル基が 1 ~ 6 個の炭素原子を含むイタコン酸、フマル酸およびマレイン酸のアルキル半エステル(メチル酸イタコネート、ブチル酸イタコネート、エチル酸フマレート、ブチル酸フマレートおよびメチル酸マレエート)が挙げられる。好ましくは、モノエチレン性不飽和($C_3 \sim C_9$)カルボン酸モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸およびその対応するアルカリおよび金属塩の 1 以上から選択される。

【0076】

前記ポリマー(IV)、(V)および(VI)に関して、ペンダント反応性官能基を含む適当な(メタ)アクリルモノマーとしては、次のものが挙げられる：ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルモノマー、例えば、ヒドロキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル(メタ)アクリレート、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートおよびヒドロキシプロピルアクリレート - 好ましくは、ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルモノマーはヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)；アミノ官能性またはアミノ基含有(メタ)アクリルモノマー、例えば、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびメチルアミノエチルアクリレート；チオール官能性(メタ)アクリルモノマー、例えば、2-メルカプトプロピルメタクリレート；ビニル含有モノマー、例えばアリル

メタクリレートおよびグリシジル(メタ)アクリレート;エポキシ(メタ)アクリルモノマー、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート;およびアミン反応性および空気硬化可能な(メタ)アクリルモノマー、例えば、アセトアセトキシ基を含むもの、例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート、(2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート)、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アセトアセトキシプロピルメタクリレート、アセトアセトキシブチルアクリレート、アセトアセトキシブチルメタクリレート、2,3-ジ(アセトアセトキシ)プロピルアクリレートおよび2,3-ジ(アセトアセトキシ)プロピルメタクリレートである。前記に加えて、ペンダント反応性官能基を含む非(メタ)アクリルモノマー、例えばジビニルベンゼンおよびアリルアセトアセテートを用いることができる。

10

【0077】

前記ポリマー(1)、(2)および(3)に関して、適当なビニル芳香族モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレンおよび置換スチレン、例えば、ビニルトルエン、2-プロモスチレン、4-クロロスチレン、2-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、 α -シアノスチレン、アリルフェニルエーテルおよびアリルトリルエーテルが挙げられる。存在する場合には、ビニル芳香族モノマーは好ましくはスチレンである。

【0078】

前記ポリマー(1)、(2)および(3)に関して、適当な($C_1 \sim C_{20}$)アルキル(メタ)アクリレートエステルモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、セカンダリーブチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレートおよびイソブチルメタクリレート、ヘキシルおよびシクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート(ラウリル(メタ)アクリレートとも称する)、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート(ミリスチル(メタ)アクリレートとも称する)、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート(セチル(メタ)アクリレートとも称する)、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート(ステアリル(メタ)アクリレートとも称する)、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレートおよびこれらの組み合わせが挙げられる。典型的には、($C_1 \sim C_{20}$)アルキル(メタ)アクリレートエステルは、($C_1 \sim C_8$)アルキル(メタ)アクリレートエステルであり、好ましくは、($C_1 \sim C_8$)アルキルアクリレートエステルであり;さらに好ましくは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートから選択される($C_1 \sim C_8$)アルキルアクリレートエステルであり、最も好ましくは、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートから選択されるアクリレートエステルである。

20

30

40

【0079】

前記ポリマー(IV)、(V)および(VI)に関して、適当な他の共重合可能なモノマーとしては、例えば、ブタジエン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチレン、メチルビニルチオエーテルおよびプロピルビニルチオエーテル、ビニルアルコールのエステル(例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルおよびビニルパーサテート)、ポリ(アルキレンオキシド)ジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレン性不飽和($C_3 \sim C_6$)カルボ

50

ン酸のアミド、窒素において1または2の($C_1 \sim C_4$)アルキル基で置換されたエチレン性不飽和($C_3 \sim C_6$)カルボン酸のアミド、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびN-メチロール(メタ)アクリルアミド;スルホン酸またはホスホン基を含むモノエチレン性不飽和モノマー(例えば、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタアリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、3-スルホプロピルアクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、スルホメチルアクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミドおよびホスホエチルメタクリレート);およびその他すでにポリマー組成物中に存在していないアセトアセトキシ含有、カルボキシル含有、ビニル含有、アミノ含有、エポキシ含有、チオール含有およびヒドロキシ含有モノマーが挙げられる。

10

【0080】

前記ポリマー(IV)に関して、適当な多価金属イオンとしては、例えば、亜鉛、カドミウム、ニッケル、ジルコニウム、ストロンチウム、スズ、カルシウム、マグネシウムおよび銅が挙げられ;好ましくは多価金属イオンは、亜鉛、カルシウム、マグネシウムおよびジルコニウムからなる群の1以上から選択される。使用される場合、多価金属イオンおよび任意の塩基性水酸化物またはアルカリ金属の塩の量は、ポリマー中の酸残基の当量の5~80%である。適当な一価アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウムイオンが挙げられる。多価金属イオンと架橋した水性ベースのエマルジョンポリマーの調製に関するさらなる一般的小および具体的詳細については米国特許第4,517,330号および第5,149,745号を参照することができる。任意の多価金属イオンは、典型的には酸化物、水酸化物、アンモニアまたはポリアミン複合体、および対応する金属イオンの炭酸塩または重炭酸塩、例えば $CaCO_3$ 、 ZnO および $Mg(OH)_2$ の水性スラリーとしてコーティング組成物の水性媒体(pH4~8)に添加される。多価金属イオンはその処方上の任意の段階でコーティング組成物中に組み入れることができる。同様に、アルカリ金属の塩基性塩はコーティング組成物の処方上の任意の段階で多価金属イオンと共に組み入れることができる。

20

30

【0081】

前記ポリマー(VI)に関して、適当な多官能性架橋剤としては、イソシアネート、カルボジイミド、アジリジニルおよびエポキシ基から選択される1以上のペンダント官能基を含むものが挙げられる。ペンダント官能基がイソシアネート基である場合、これは第一段ポリマーにおける対応する反応性ヒドロキシまたはチオール官能基と反応するであろう。ペンダント官能基がカルボジイミド基である場合、これは第一段ポリマー中の対応するカルボキシル反応性官能基と反応するであろう。ペンダント官能基がアジリジニルまたはエポキシ基である場合、これらは第一段ポリマー中の対応するチオールまたはアミノ反応性官能基と主に反応するであろう。

【0082】

適当なポリイソシアネート、ポリカルボジイミド、ポリアジリジニルおよびポリエポキシ架橋剤は、所望のペンダント官能基で適当に置換された任意の脂肪族、芳香族(またはその混合物)主鎖ポリマーベースであってもよい。例えば、主鎖ポリマーは、従来のビニル重合または縮合重合反応により調製することができ、ここにおいてペンダント官能基がポリマー形成中または後反応により組み入れられる。典型的には、前記タイプ(3)ポリマーの調製において第一段ポリマーに対して用いられる多官能性架橋剤の量は、第一段ポリマー中の対応するペンダント反応性官能基の当量当たり0.2~5、好ましくは0.4~4、さらに好ましくは0.6~2当量のイソシアネート、カルボジイミド、アジリジニルまたはエポキシ官能基を提供するために十分な量であろう。典型的には、これは第一段ポリマーの重量を基準にして、1~90%、好ましくは5~75%、さらに好ましくは1

40

50

0 ~ 50 % の多官能性架橋剤に相当する。

【0083】

多官能性架橋剤のペンダント官能基がカルボジイミド、アジリジニルまたはエポキシ基である場合、主鎖ポリマーは対応する官能基または後反応してカルボジイミド、アジリジニルまたはエポキシ基と結合できる反応性基を有する任意の適当なビニルモノマー（例えば、グリシジルメタクリレート）ベースである。別法として、イソシアネート、カルボジイミド、アジリジニルまたはエポキシ官能性基に基づく多官能性架橋剤は、非ポリマー物質が架橋効率の点で「多官能性」である限り非ポリマー物質から得ることができる。適当なポリエポキシ架橋剤としては、例えば、(C₄ ~ C₈) ジエポキシアルカンおよびジエポキシアルアルカン、たとえば 1, 2, 3, 4 - ジエポキシブタン、1, 2, 4, 5 - ジエポキシペンタン、1, 2, 5, 6 - ジエポキシヘキサン、1, 2, 7, 8 - ジエポキシオクタン、1, 4 - および 1, 3 - ジビニルベンゼンジエポキシド、(C₆ ~ C₁₅) ポリフェノールポリグリシジルエーテル（例えば、4, 4' - イソプロピリデン - ジフェノールジグリシジルエーテル（ビスフェノール A ジグリシジルエーテルとも称する）およびヒドロキノンジグリシジルエーテル）、(C₂ ~ C₆) アルカンポリオールおよびポリ（アルキレングリコール）のポリグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテルおよびトリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテルおよびブタンジオールジグリシジルエーテル、およびエリスリトールのポリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。

10

20

【0084】

適当なポリアジリジニル架橋剤としては、例えば、(C₂ ~ C₆) アルカンポリオールのポリアジリジニル誘導体、例えばペンタエリスリトール - トリス [- (N - アジリジニル) - プロピオネート]、トリメチロールプロパン - トリス [- (N - アジリジニル) プロピオネート]、ペンタエリスリトール - ビス [- (N - アジリジニルプロピオネート)] およびトリメチロールプロパン - ビス - [- (N - アジリジニル) プロピオネート] が挙げられる。

【0085】

多官能性架橋剤のペンダント官能基がイソシアネート基である場合、架橋剤は典型的にはポリイソシアネートと称し、例えば Bayer Corporation（例えば、Bayhydur（商標）XP - 7063、XP - 7148、および XP - 7165 ポリイソシアネート）、Miles Corporation または Rhodia Corporation から商業的に入手可能な水分散性ポリイソシアネートおよびポリイソシアネートの混合物をはじめとする。多官能性架橋剤として使用できる適当な水分散可能に親水性修飾されたポリイソシアネートに関するさらなる一般のおよび具体的詳細については米国特許第 5, 252, 696 号を参照することができる。適当なポリイソシアネートとしては、例えば、1, 4 - ジイソシアネートブタン、1, 6 - ジイソシアネートヘキサン (HDI)、1, 5 - ジイソシアネート - 2, 2 - ジメチルペンタン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン、1, 10 - ジイソシアネートデカン、1, 3 - ジイソシアネートシクロヘキサン、1, 4 - ジイソシアネートシクロヘキサン、1 - イソシアネート - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアネートメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、IPDI）、4, 4' - ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン、トリイソシアネート（例えば 2, 4, 4' - トリイソシアネートジフェニルエーテル、4, 4', 4'' - トリイソシアネートトリフェニルメタンおよび三量体 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン）および二量体 1, 6 - ジイソシアネートヘキサンが挙げられる。好ましくは、多官能性架橋剤として用いられるポリイソシアネートは 1, 6 - ジイソシアネートヘキサンの親水性に修飾された誘導体をベースとする。さらなるポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネートベースのもの、例えば、2, 4 - および 2, 6 - トリレンジイソ

30

40

50

シアネート、m - フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネートが挙げられ；好ましくは多官能性架橋剤として用いられるポリイソシアネートは芳香族イソシアネート誘導体を実質的に含まない。すなわち、多官能性架橋剤の重量を基準にして0 ~ 5 %未満、さらに好ましくは0 ~ 1 %未満、最も好ましくは0 ~ 0.5 %未満である。

【0086】

ベースコーティング組成物としての使用に適した前記(IV)、(V)および(VI)アクリルベースのポリマー生成物に加えて、酸官能化ポリウレタンポリマーも用いることができる。例えば、第一コーティング組成物は、少なくとも2のポリオール反応物質と、ポリイソシアネート反応物質の反応生成物であるポリウレタンポリマーであってもよく、重合単位として(a)ポリウレタンポリマーの重量を基準にして2 ~ 50、好ましくは5 ~ 15 %の、カルボン酸官能基を含むポリオール；(b)ポリウレタンポリマーの重量を基準にして2 ~ 80、好ましくは30 ~ 70 %の、飽和および不飽和多価アルコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリカーボネートポリオールの1以上から選択されるポリオール；(c)ポリウレタンポリマーの重量を基準にして20 ~ 70、好ましくは30 ~ 50 %の、芳香族、脂環式および脂肪族ポリイソシアネートの1以上から選択されるポリイソシアネート反応物質；および(d)ポリウレタンポリマーの重量を基準にして0 ~ 40 %までの、キャップされたポリアルキレングリコールおよびポリエーテルポリオールの1以上から選択されるポリエーテルを含み；ここにおいて、カルシウムイオン架橋剤は、対応するカルボン酸官能基1当量当たり0.05 ~ 0.9、好ましくは0.3 ~ 0.6当量のカルシウムイオンを提供するために十分な量で存在する。

10

20

【0087】

典型的には、酸官能化ポリウレタンポリマーは、ジオール化合物（例えば、ポリプロピレングリコール）、ジイソシアネート化合物（例えばイソホロンジイソシアネート）およびポリヒドロキシカルボン酸（例えば、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸）の有機溶媒中塩基触媒の存在下での反応から形成されたプレポリマーとして調製され、さらにプレポリマーを鎖延長剤、例えばポリアミンと反応させる。適当なポリオール、酸官能化ポリオールおよびポリイソシアネート反応物質のさらなる例は、ポリマー(6)の議論において見いだすことができる。

【0088】

好ましくは、酸官能化ポリウレタンはポリウレタン繰り返し単位当たり2 ~ 20の酸官能基を有する。カルシウム架橋を形成するために有用な適当なカルシウム化合物としては、例えば、酸化カルシウム、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムが挙げられる。第一コーティング組成物として有用な酸官能化ポリウレタンポリマーの調製に関するさらなる一般的小および具体的詳細については米国特許第5, 912, 298号を参照することができる。

30

【0089】

本発明の一態様において、シーラーまたはベースコート組成物は、基体に直接施用することができ、第一コーティング組成物の施用前に乾燥することができ、従って第一コーティング組成物が結合できる層を基体上に提供する。適当なベースコート組成物は、例えば、約2 ~ 約40 %、好ましくは4 ~ 25 %の固形分含量を有するアクリルポリマーラテックスを含む。好ましくは、アクリルポリマーラテックスは本来疎水性であるが、いくつかの親水性基を含有してもよい。適当なプライマー組成物としては、Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA, USA) から商業的に入手可能なもの、例えば、約40重量%のポリマー固形分含量を有するROSHIELD (商標) 3120 エマルジョンが挙げられ；好ましくはベースコートとして施用する前にこのエマルジョン濃縮物を水で希釈する(1部のエマルジョンあたり1 ~ 20部までの水の割合)。前記ROSHIELD (商標) 3120 エマルジョンを含むプライマー処方が好ましいが、他の商業的に入手可能な物質も前記のようにベースコートまたはシーラーとして用いることができる。

40

50

【0090】

ベースコート処方は、任意の適当な方法、例えば、ワイピング、ブラッシング、モッピングおよびスプレーにより基体に施用することができる。ラテックスを、典型的には周囲条件下で乾燥させ、本発明において用いられるベースコート組成物を次いで施用し、乾燥させて、凝固させることができる。

【0091】

ゲル分率の測定値は、ポリマーの膨潤性およびストリッピング条件下での相対的な除去の容易性の指標として用いられる。未架橋アモルファスポリマー、軽度に架橋したポリマー、または十分な程度の分子間架橋を受けていないものは、適当な溶媒により高度に溶媒和され、従って「膨潤可能」である。その自由体積が減少しているために、分子間で十分に架橋したポリマーはあまり可溶化されず、これは膨潤性が減少したことを示す。これらのあまり可溶化されないポリマー分子は膨潤して軟質ゲルを形成し、これは有機溶媒溶液から遠心分離により析出させることができる。他の変数、例えばポリマー分子量、ポリマー組成、選択された溶媒の組成、およびポリマーと溶媒の互いの親和性はゲル分率に影響を及ぼすであろう。主要モノマーとしてアクリルエステルおよびスチレンベースのポリマーについて、テトラヒドロフラン（THF）はゲル分率を測定するための適当な溶媒である。さらに親水性のポリマー、例えば、若干高レベルの酸性または非イオノゲン親水性モノマーベースのものはアセトンにより容易に溶媒和される。試験されるポリマーの組成に応じて他の溶媒を適宜選択することができるが、ポリマーは水性エマルジョンから溶媒に添加されるので、溶媒は水と混和性または相溶性であるのが好ましい。ポリマーのゲル分率値の測定に関するさらなる一般のおよび具体的詳細については米国特許第5,676,741号を参照することができる。

【0092】

典型的には、ゲル分率値は、遠心管中、既知の固形分含量（ W_s ）を有する、秤量したポリマーエマルジョンのサンプル（ W_p ）に、秤量した溶媒のアリコート（ W_v ）を添加することにより測定することができる。混合物を次に一夜攪拌し、超遠心機にかける。上清溶液の秤量したアリコートを次に蒸発乾固させて、固体分率（ S_s ）を決定する。可溶物分率およびゲル分率は次のようにして計算される：

$$\text{可溶物分率} = [S_s (W_v + W_p - W_s)] / W_s$$

$$\text{ゲル分率} = [1 - \text{可溶物分率}]$$

【0093】

本発明の一態様は、本発明の方法により多層保護コーティングを調製することにより提供されるコートされた表面組成物を含む。好ましいコートされた表面組成物としては、たとえば、第一コーティング組成物が重合モノマー単位として：（a）ポリマーの重量を基準にして3～90%の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）ポリマーの重量を基準にして0～40%までのビニルおよびヒドロキシ基から選択される1以上のペンダント反応性官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）ポリマーの重量を基準にして0～80%までの1以上のビニル芳香族モノマー；（d）ポリマーの重量を基準にして0～97%までの1以上の（ $C_1 \sim C_{20}$ ）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー；（e）ポリマーの重量を基準にして0～10%までの1以上の他の重合可能なモノマー；および（f）ポリマーのカルボン酸基の当量を基準にして0～90%までの多価金属イオンを含むアクリルベースのポリマー生成物である多層コーティング組成物を有する基体が挙げられる。さらなる好ましいコートされた表面組成物としては、たとえば、第二コーティング組成物が重合モノマー単位として：（a）ポリマーの重量を基準にして0～30%の、カルボン酸官能基を含むモノエチレン性不飽和モノマー；（b）ポリマーの重量を基準にして1～80%の、イソシアヌレート、ペンダントビニル、ペンダントアセトアセトキシおよびペンダントアミノ基の1以上から選択される官能基を含む（メタ）アクリルモノマー；（c）ポリマーの重量を基準にして0～70%までの1以上のビニル芳香族モノマー；（d）ポリマーの重量を基準にして0～90%までの1以上の（ $C_1 \sim C_{20}$ ）アルキル（メタ）アクリレートエステルモノマー；および（e）ポリ

マーの重量を基準にして 0 ~ 10 % までの 1 以上の他の共重合可能なモノマーを含むアクリルベースのポリマー生成物である多層コーティング組成物を有する基体が挙げられる。

【0094】

別の態様において、高度に架橋したコーティングを 1 以上の層として基体に施用し、その後、全てのコーティング層を基体から除去する方法であって：

(a) 硬化可能で除去可能なエマルジョンポリマーを含むコーティングの 1 以上の層を施用する工程；

(b) 紫外線に組成物を暴露することにより組成物を硬化させて、高度に架橋したコーティングを基体上に形成する工程；および

(c) コーティングを 1 以上の化学ストリッピング剤に暴露することにより基体から全てのコーティング層を除去する工程を含む方法が提供される。 10

【0095】

本発明はさらに、多層コーティング組成物の調製法であって、(a) 第一コーティング組成物を基体に施用し（ここにおいて、第一コーティング組成物はアセトンおよびテトラヒドロフランの 1 以上から選択される溶媒中 0.3 ~ 0.95 のゲル分率を有するポリマー生成物を含み、第一コーティング組成物は 1 回以上の独立した塗布で施用され、第一コーティング組成物は各塗布後に乾燥させる）；および (b) 硬化可能で除去可能なエマルジョンポリマーを含むコーティングの 1 以上の層を施用することを含む方法も提供する。

【0096】

本発明の方法を次の記述により説明する。基体を、従来のストリッピング条件下で容易に除去可能であるベースコートでコートする。ここにおいて第一コーティング組成物は有機溶媒中のゲル分率値が 0.30 ~ 0.95 である。ベースコートは典型的には一回の工程で施用され、乾燥させ；任意にベースコーティングを複数の工程で施用してもよく、各施用は次の施用前に乾燥させる；複数回施用する場合において、2 ~ 5 回の独立した施用が典型的に用いられ、続いて最終乾燥工程でベースコーティングを硬化させる。本発明において有用なコーティング組成物は、10 の低い温度で容易に乾燥する。本発明の目的において、「乾燥させる」（「各施用は次の施用前に乾燥させる」のような場合）とは、表面が軽く指で押すともはや柔らかくもなく、粘着性もない時点までコーティング組成物を乾燥または硬化させることを意味する。 20

【0097】

ベースコーティングを表面上に施用した後、除去可能で UV 硬化可能なコーティングを乾燥されたベースコート組成物上に施用する。トップコート組成物は有機溶媒中 0.95 以上 0.99 までのゲル分率値を有する。ベースコーティング組成物の施用についてすでに記載したのと同様に、除去可能で UV 硬化可能な組成物を 1 以上の独立した施用において施用することができ、各施用は次の施用前に乾燥させ、続いて最終乾燥工程でトップコーティング組成物を乾燥させ、硬化させる。一態様において、トップコーティング組成物はそれ自体非常に耐久性で、従来のストリッピング条件下で除去可能である。他の態様において、トップコーティング組成物はそれ自体非常に耐久性であり、硬質表面基体に直接、あるいは任意に基体に施用されたプライマーまたはシーラー層上に施用されるならば、従来のストリッピング条件下で除去に対して耐性である（「非除去可能」）。しかしながら、結果としてられる、第一コーティング組成物上に施用された第二コーティング組成物を含む本発明の多層コーティング組成物は、向上された耐久性および耐洗剤性を提供し、なおかつ従来のストリッピング条件下で容易に除去可能である。 40

【実施例】

【0098】

本発明のいくつかの態様を次の実施例において詳細に説明する。特に明記しない限り、全ての比、部およびパーセントは重量で表され、用いられる全ての試薬は良好な商業的品質のものである。実施例および表において用いられる略語を対応する説明と共に以下に記載する：

B A = ブチルアクリレート

M M A = メチルメタクリレート

G M A = グリシジルメタクリレート

A A = アクリル酸

M A A = メタクリル酸

H E M A = ヒドロキシエチルメタクリレート

S T = スチレン

B H M R = ブラックヒールマーク耐性 (% 被覆)

[N C O] = イソシアネート濃度 [当量]

[O H] = ヒドロキシルまたはヒドロキシ基濃度 [当量]

【 0 0 9 9 】

試験法

表面損傷抵抗 (m a r r e s i s t a n c e) : この試験は、硬質物質を用いて浅い角度でコーティングを一撃 (s t r i k i n g) することに基づく ; 実施例において、物質とは試験を実施する個人の爪であった。この試験は、コーティングがいかにコーティングの光沢の低下につながる表面損傷に対して耐性であるかの目安を示す。

【 0 1 0 0 】

コーティングを基体に施用し、硬化させた後、コートされた基体をテーブル面などの固体表面上に置き、実施者の指の爪で打った。実施者の指の爪をコートされた表面に対して平行に保ち、衝突角は表面の垂線から 4 5 ° 以上にし、コーティングのマーキングの可能性を増大させる。

【 0 1 0 1 】

コーティングを比較する際、同じ実施者が試験を実施することが重要であった。この試験は、相対的差を目立たせるために設計された。

【 0 1 0 2 】

次の評価体系を使用した :

評点	外観
1 - 優秀 (E x c)	認知できる傷はない
3 - 良好	細いひっかき傷のような傷 (< 1 m m)
5 - 不良	太い傷 (> 1 m m)

【 0 1 0 3 】

ブラックヒールマーク耐性 (B H M R) : 商業的に入手可能なゴム靴ヒールを推奨される 5 . 0 8 c m (2 インチ) ゴムキューブの代わりに用いる以外は C h e m i c a l S p e c i a l t y M a n u f a c t u r e s A s s o c i a t i o n B u l l e t i n N o . 9 - 7 3 に記載されたブラックヒールを測定する方法を用いた。さらに、コートされた基体を主観的に採点する代わりに、ブラックヒールマークで覆われたコートされた基体面積のパーセンテージを測定した ; これは透明なグラフ用紙を用いて行うのが好都合であった。ブラックヒールマークはコーティング上または内部へのゴムの実際の堆積である。

【 0 1 0 4 】

耐洗剤性 : 耐洗剤性の測定法は、 “ A n n u a l B o o k o f A S T M S t a n d a r d s ”、第 1 5 項、第 1 5 . 0 4 巻、試験法 A S T M D 3 2 0 7 (2 0 0 0) に記載されている。ただし、F o r w a r d (商標) (S . C . J o h n s o n a n d S o n s , I n c . 、 R a c i n e 、 W I) の水中 1 / 2 0 希釈液を試験洗剤溶液として用い、1 0 0 0 g の重りをブラシアセンブリーに加えた。

【 0 1 0 5 】

除去可能性 : ポリッシュの除去可能性の測定法は、 “ A n n u a l B o o k o f A S T M S t a n d a r d s ”、第 1 5 項、第 1 5 . 0 4 巻、試験法 A S T M D - 1 7 9 2 (2 0 0 0) に記載されている。ただし、1 0 0 0 g の重りをボートアセンブリーに加え、商業的なストリッパー溶液 (水中 5 ~ 1 5 % の 2 - ブトキシエタノールと 3 0 ~ 4 0 % のモノエタノールアミン、S e r v i c e M a s t e r C o m p a n y 、 D o w n

10

20

30

40

50

ers Grove、ILから“FloorStar Power Strip”として提供)の1;2水性混合物(1部の商業的ストリッパ溶液/2部の水)をストリッピング溶液として用いた。加えて、水中5~15%の2-ブトキシエタノールと30~40%のモノエタノールアミンの商業的ストリッピング溶液をさらに温水(130~150°F)で希釈し、スクラブサイクルを開始する前、コートされたパネル上に10分間保持した。

【0106】

コーティングの施用および試験:試験する目的でフロアポリッシュ(ベースコートまたはトップコート)を基体に施用する方法は、“Annual Book of ASTM Standards”、第15項、第15.04巻、試験法ASTM D1436(2000)に記載されている。試験法B(エマルジョンフロアポリッシュをハンドアプリケーションで施用)を用いた。

10

【0107】

多層コーティングの調製:ベースコートポリマーポリッシュの2コートと続いてトップコートポリマーの2コートをビニル組成物パネルに、コート間を約1時間あけて施用した。最終コート後、試験前にコートされたパネルを25°Cで24時間硬化させた。表面損傷、ブラックヒールマークおよび耐洗剤性ならびにポリッシュフィルム除去可能性を評価するためにこの形態を用いた。

【0108】

「耐洗剤性」および「除去の容易性」特性の記載において用いられる評点のスケールの位置の指標として次の略語および用語を用いる。ここにおいて、「非常に不良」は最低の評点であり、「優秀」は最高の評点である:

20

VP = 非常に不良

P = 不良

F = 可

G = 良好

VG = 非常に良好

Exc = 優秀

【0109】

ベースコート(第一コーティング)組成物の処方

30

以下の表1に記載する様々な成分を表示した順序で組み合わせることによりベースコートフロアポリッシュを処方した。本発明の多層コーティング組成物のサンプルを調製するために用いられるベースコートポリマーを実施例1に記載する。

【0110】

実施例1

米国特許第4,150,005号に記載するようにして調製された30BA/10.5MMA/5HEMA/4.5MAA//40ST/5MMA/5AAの組成を有するエマルジョンポリマー。ポリマーエマルジョンはさらに40当量%のZn⁺⁺(重炭酸アンモニウム亜鉛として添加)を含んでいた。エマルジョンのpHを9.0に調節し、最終ポリマー固形分含量は38%であった。

40

【0111】

【表 1】

表 1

ベースコートフロアーポリッシュ（下記の添加順序参照）

物質	機能	量 (重量部)
水	希釈剤	31.57
Zonyl(商標)FSJ (1%) ¹	湿潤剤	0.50
Kathon(商標)CG/ICP(1.5%) ²	殺生物剤	0.03
SE-21 ³	消泡剤	0.02
ジエチレングリコール エチルエーテル	造膜助剤	2.04
ジプロピレングリコール メチルエーテル	造膜助剤	2.04
ジブチルフタレート	可塑剤	0.93
トリブトキシエチル ホスフェート	レベリング助剤	0.93
ポリマーエマルジョン (実施例 1)	ビヒクル	45.68
Michem 分散液 MD-915 (30%) ⁴	アルカリ可溶性樹脂	3.86
AC-392N (35%) ⁵	水性ポリエチレン ワックスエマルジョン	6.41
Epolene E-43N (40%) ⁶	水性ポリエチレン ワックスエマルジョン	5.79

10

20

30

1 フルオロ界面活性剤および炭化水素界面活性剤のブレンド（E. I. du Pont de Nemours、Wilmington、DEから入手したZonyl（商標）FSJ）

2 イソチアゾロン混合物（Rohm and Haas Co.、Philadelphia、PA）

3 ポリジメチルシロキサンの水性分散液（Wacker Silicones Corp.、Adrian、MI） 40

4 低分子量陰イオン性ポリマー、水性分散液（Michelman、Morristown、NJ）

5 低分子量非イオン性ポリエチレン、水性分散液（Honeywell、Morristown、NJ）

6 低分子量非イオン性ポリプロピレン、水性分散液（Eastman Chemical、Morristown、NJ）

【0112】

トップコート（第二コーティング）組成物1の処方

以下の表2に示す様々な成分を表示した順序で組み合わせることによりトップコートフ 50

ロアポリッシュを処方した。このフロアポリッシュ処方を調製するために用いられるトップコートポリマーを実施例 2 に記載する。

【0113】

実施例 2

53 MMA / 34 BA / 10 HEMA / 3 MAA (pH = 7.5、最終ポリマー固形分 41%) の組成を有し、エマルジョンポリマーの HEMA 含量基準で [OH] 当量が 3100 であるエマルジョンポリマーを表 2 におけるパート A ポリマーエマルジョン成分として使用した。

【0114】

実施例 2 A

ジイソシアネート誘導体ベースの水分散性ポリイソシアネートは Bayhydur (商標) XP - 7063 ポリイソシアネート (100% 活性成分、17.1% [NCO]、245 g / 当量 [NCO]) として Bayer Corporation、Pittsburgh、PA から入手可能であり、表 2 における成分 B として使用した。

パート B をパート A にゆっくり添加し、続いて 5 ~ 10 分間穏やかに攪拌することによりトップコート処方を調製し、33.6% の固形分を有し、[NCO] : [OH] の化学量論的比が 1.1 : 1 である最終トップコートポリッシュ処方を得た。

【0115】

【表 2】

表 2

トップコートフロアポリッシュ 1 (下記の添加順序参照)

物質	機能	量 (重量部)
<u>パートA:</u>		
ポリマーエマルジョン (実施例 2)	アクリルエマルジョン	62.95
<u>攪拌しながら予備混合し添加:</u>		0.50
水	希釈剤	25.23
ジブロピレングリコール モノメチルエーテル (DPM)	溶媒	1.89
<u>次に添加:</u>		
Byk 346 ¹	流動助剤	0.09
Acrysol (商標) RM-825 ²	レオロジー改良剤	0.19
Tego Glyde (商標) 410 ³ (DPM 中 50%)	表面損傷助剤	0.19
Tego Foamex (商標) 805 ³	消泡剤	0.94
Surfynol (商標) 104DPM ⁴	湿潤助剤	0.47
<u>パートB:</u>		
Bayhydur (商標) XP-7063	ポリイソシアネート	5.50

10

20

30

1 Byk Chemie から入手可能

2 Rohm and Haas Co.、Philadelphia、PA から入手可能

3 Goldschmidt Chemical Corp. から入手可能

4 Air Products & Chemicals, Inc. から入手可能

【0116】

トップコート (第二コーティング) 組成物 2 の処方

40

以下の表 3 に記載した様々な成分を表示した順序で組み合わせることにより放射線硬化可能なトップコートフロアポリッシュを処方した。このフロアポリッシュ処方を調製するために使用したトップコートポリマーを実施例 3 に記載する。

【0117】

実施例 3

37BA / 20MMA / 24GMA / 19ST (典型的な pH = 7.1、最終ポリマー固形分 40 ~ 41%) の組成を有するエマルジョンポリマーを表 3 におけるポリマーエマルジョン成分として使用した。

【0118】

表 3 に記載する成分を混合することによりトップコート処方を調製して、38% の固形

50

分を有し、pH 6.8である最終トップコートポリッシュ処方を得た。

【0119】

トップコート処方2を「コーティングの施用および試験」の項に記載したようにパネルに施用して、乾燥させ、周囲温度で約30分間貯蔵し、続いてUV装置中で硬化させた。硬化系は、Fusion UV-System、HP-6シリーズ（Hバルブ付き、197W（ワット）/cmと評価されている）であった。パネルをUV光下で6回、22cm/秒（44フィート/分）の速度で通過させた。線量を1回の通過につき630mJ/cm²に調節した。サンプルをランプの焦平面を通して通過させた。

【0120】

【表3】

10

表3

トップコートフロアポリッシュ2（下記の添加順序参照）

物質	機能	量 (重量部)
ポリマーエマルジョン (実施例3) 攪拌しながら添加：	アクリルエマルジョン	92.4
Darocur(商標)1173 ¹	光開始剤	0.55
水	希釈剤	5.38
Tego Glyde(商標)410 ² (DPM中50%)	表面損傷助剤	0.23
Surfynol(商標)104DPM ³	湿潤助剤	0.54
Acrysol(商標)RM-825 ⁴	レオロジー改良剤	0.70
Byk 346 ⁵	流動助剤	0.09

20

30

1 Ciba-Geigy Corpから入手可能

2 Goldschmidt Chemical Corp. から入手可能

3 Air Products & Chemicals, Inc. から入手可能

4 Rohm and Haas Co.、Philadelphia、PAから入手可能

5 Byk Chemieから入手可能

【0121】

実験結果

40

実施例4～8に記載されたコーティング組成物の試験は、本発明の多層コーティング組成物を用いたコーティング処方の性能特性の向上を示す。

【0122】

実施例4（比較例）

表1に記載したコーティング処方を用いて試験パネル上にコートされたコーティング組成物（ベースコートのみ）。

【0123】

実施例5（比較例）

表2に記載したコーティング処方を用いて試験パネル上にコートされたコーティング組成物（トップコートフロアポリッシュ1のみ）。

50

【 0 1 2 4 】

実施例 6 (本 発 明)

「コーティングの施用および試験」の項に記載したようにして施用された、表 1 に記載したベースコート処方と表 2 に記載したトップコート処方 1 を用いて試験パネル上にコートされた多層コーティング組成物。

【 0 1 2 5 】

実施例 7 (比 較 例)

表 3 に記載したコーティング処方を用いて試験パネル上にコートされたコーティング組成物 (トップコートフロアポリッシュ 2 のみ) 。

【 0 1 2 6 】

実施例 8 (本 発 明)

「コーティングの施用および試験」の項に記載したようにして施用された、表 1 に記載したベースコート処方と表 3 に記載したトップコート処方 2 を用いて試験パネル上にコートされた多層コーティング。

【 0 1 2 7 】

表 4 および 5 に耐久性および除去の容易性に関する本発明の多層コーティング組成物の性能特性をまとめる。実施例 6 および 8 に記載された本発明の多層コーティング組成物は、個々のトップコート組成物 (実施例 5 および 7) の耐久性の利点 (傷、ブラックヒールマークおよび耐洗剤性) とベースコート組成物 (実施例 4) の除去の容易性を併せ持つが、単独で使用された場合に個々のトップコート組成物の不十分な除去可能性またはベースコート処方の不十分な耐久性はみられない。

【 0 1 2 8 】

【 表 4 】

表 4

	実施例 4*	実施例 5*	実施例 6
ベースコート	有	無	有
トップコート	無	有	有
表面損傷抵抗	3	1	1
BHMR (% 被覆率)	5.7	2.1	1.9
耐洗剤性	良好	優秀	優秀
除去可能性	優秀	不良	良好

10

20

30

40

* = 比較例

【 0 1 2 9 】

【表 5】

表 5

	実施例 4*	実施例 7*	実施例 8
ベースコート	有	無	有
トップコート	無	有	有
表面損傷抵抗	3	1	1
BHMR (% 被覆率)	5.7	2	2
耐洗剤性	良好	優秀	優秀
除去可能性	優秀	不良	良好

10

* = 比較例

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 133/14	C 0 9 D 133/14	
C 0 9 D 157/10	C 0 9 D 157/10	
C 0 9 D 163/00	C 0 9 D 163/00	

(72)発明者 アラン・ウェイン・コール
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 7 3 , シュウェンクスビル , クラウス・ロード・ 5 1 8

(72)発明者 セオドア・ティサック
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 0 2 , アンブラー , ベストリー・ドライブ・ 5 4 2

F ターム(参考) 4J038 CG031 CG061 CG141 CH031 CH041 CH071 CH171 MA08 MA10 NA10
PA17 PB02 PB05 PC02 PC03 PC04 PC06 PC08 RA12

【外国語明細書】

[2004197101000001.pdf](#)

[2004197101000002.pdf](#)

[2004197101000003.pdf](#)