

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4380827号
(P4380827)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.		F 1
C09D 5/29	(2006.01)	C09D 5/29
C09D 5/02	(2006.01)	C09D 5/02
C09D 7/14	(2006.01)	C09D 7/14
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00

請求項の数 16 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-359001	(73) 特許権者	501352505
(22) 出願日	平成10年12月17日(1998.12.17)		シグマ・コーティングス・ベー・ブイ
(65) 公開番号	特開2000-178479(P2000-178479A)		オランダ・エヌエルー1422エイデイ
(43) 公開日	平成12年6月27日(2000.6.27)		ワイトホルン・アムステルダムセベーク14
審査請求日	平成17年11月18日(2005.11.18)	(74) 代理人	110000741
			特許業務法人小田島特許事務所
		(74) 代理人	100103311
			弁理士 小田嶋 平吾
		(72) 発明者	シルビア・ブレマー-マシユース
			オランダ・1501エイケイ ザーンダム
			・カッテガト26
		(72) 発明者	コルネリス・バン・デル・コルク
			オランダ・1962イージエイ ヘームス
			ケルク・ロツシストラート118
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多色塗料のための水性多相分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性多相分散液の製造方法であって、
エマルションペイントの各々が、異なる色をもつ1種以上のエマルションペイントを提供する工程；

ホウ酸イオンによって不溶化することができる少なくとも1種の線状コロイドおよび少なくとも1種の親水性無機クレーを、前記エマルションペイントの各々に添加して基礎ペイントを形成する工程；

少なくとも1種の親水性無機クレーを含有する水性媒体を提供する工程；

前記水性媒体中に、前記基礎ペイント、ホウ酸イオンおよび少なくとも1種の乳化結合剤

を、連続して添加する工程；および

水性多相分散液を回収する工程；

から本質的になる方法。

【請求項2】

ホウ酸イオンによって不溶化することができる線状コロイドが、ガラクトマンノグリカンである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ガラクトマンノグリカンが、グアガムである請求項2に記載の方法。

【請求項4】

親水性無機クレーが、合成クレーである請求項1～3のいずれかの一つに記載の方法。

10

20

【請求項 5】

合成クレーが、合成スメクタイトである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

合成クレーが、合成ヘクトライトである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

各基礎ペイント中の線状コロイドの全量が、基礎ペイントの 0.5 ~ 2 重量%である請求項 1 ~ 6 のいずれかの一つに記載の方法。

【請求項 8】

各基礎ペイント中の親水性無機カレーの全量が、基礎ペイントの 0.4 ~ 1.5 重量%である請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 9】

提供される水性媒体中の親水性無機クレーの全量が、水性多相分散液の 0.6 ~ 3 重量%である請求項 1 ~ 8 のいずれかの一つに記載の方法。

【請求項 10】

提供される水性媒体中の親水性無機クレーの全量が、水性多相分散液の 1 ~ 2 重量%である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

各基礎ペイントが、少なくとも 1 種の親水性無機クレーの少なくとも一部を含有する水性媒体の全量に対して、順次添加される、請求項 1 ~ 10 のいずれかの一つに記載の方法。

20

【請求項 12】

水性媒体が、親水性無機クレーの全量を含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

水性媒体が、親水性無機クレーの少なくとも一部のみを含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加されるが、該クレーの追加量は、いくつかの基礎ペイントが添加された後に添加される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

ホウ酸イオンが、ホウ砂の添加を通して導入される請求項 1 ~ 13 のいずれかの一つに記載の方法。

30

【請求項 15】

ホウ酸イオンの全量が、多相分散液の 0.01 ~ 0.2 重量% (ホウ砂として算出) である請求項 1 ~ 14 のいずれかの一つに記載の方法。

【請求項 16】

平均分子量 1,000 ~ 20,000 を有するナトリウムカルボキシメチロースの 0.01 ~ 0.2 重量% (全組成物に関して) を添加する さらなる段階を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかの一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペイント、特に多色ペイントに関する。

40

【0002】

【従来の技術】

多色ペイントは、長い間市販されてきた；それらは、連続媒体中に分散する小球 (globule) からなる。用語「多色」は、当該技術分野で使用されるものであって、乾燥コーティングが、少なくとも 2 色を表すような方式において、一般に、小球と連続媒体が彩色されることからきている；例えば、小球が、すべて同じ色をもち、そして連続媒体が、透明である場合の単色ペイントは、また、本明細書に使用される単色ペイントの定義に含まれる。

【0003】

50

多色ペイントの乾燥塗膜は、一般に、1種以上の付加的な色の小斑点、縞または染みをもつ1種の主要な色を示し、壁紙様の外観を創造することができる。壁紙よりも低コストで普通に適用されることに加えて、多色ペイントは、壁紙を、例えば不規則なまたはラフな表面にするか、または外部に適用することが、不可能であったり、実用的でない基材に適用することができる。

【0004】

一般に、連続媒体は、溶剤に基づいており、水-溶剤の不相容性は、種々の色を分離させておく。しかしながら、環境上の理由では、水性に基づく多色ペイントが、長い間望まれてきた。

【0005】

HARLOWに対する英国特許第1286951号(=米国特許第3950283号)は、多色ペイントの製造方法を開示しているが、その多色ペイントでは、各々ポリビニルアルコールを含有する少なくとも2種の異なる色の水性の膜形成ポリマーエマルジョンが、ポリビニルアルコールを不溶化する物質の水溶液とともに組み入れられていて、その結果、外側の連続相としての不溶化する物質の水溶液中に、内側の分散相としての独立した異なる色の膜形成ポリマーエマルジョン粒子を含んでなる多色ペイント分散液が形成される。ポリビニルアルコールを不溶化する物質として、pH7を超えるpHをもつホウ酸塩溶液の使用が開示されている。チキソトロピー剤、特に英国特許第1054111号および同第1155595号に開示されているようなクレーが使用されてもよい。

【0006】

ZOLAに対する米国特許第3458328号は、水性の膜形成剤の独立した小球からなり、その中に親水性コロイドを含有する、少なくとも1種の分散相からなる2種以上の相を含む水性多色コーティング組成物であって、その分散相が、水性の分散媒体中に分散されている組成物を開示している。また、着色剤を含有する水性の流動親水性コロイド膜形成剤および不溶化剤を含有する水性の流動分散媒体を互いに添加することを含む、該組成物の製造方法が開示されている。ZOLAに対する米国特許第4376654号は、水性媒体中、水性小球の分散液の製造方法を開示しているが、その分散液では、水相が、コロイド性イオン反応物、好ましくは反対の電荷をもつ高分子多価電解質の、別々の相における存在によって、互いに不溶化されるか、非親和性にされている。しかしながら、溶媒含量は、減少させられても完全に除去できない。

【0007】

先行技術の水性の多色ペイントは、以下に示す2つの一般的欠点の少なくとも1つをもっている：

- 小球のサイズ分布が、不規則であって、多色コーティングの不規則なパターンを与える、そして/または
- 小球は、機械的(適用の間、機械的に抵抗性であること)および化学的(色の間の分離を確実にすること)の両方にしなくてはならない十分な抵抗性を欠く。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、小球が規則的なサイズ分布をもつ、水性の多色ペイントの製造方法を提供することである。

【0009】

本発明のその他の目的は、小球が、正常な噴霧条件下の適用に対して機械的抵抗性をもつ、水性の多色ペイントの製造方法を提供することである。

【0010】

本発明のなおその他の目的は、すべての色の分離が、小球間で確実に行われている、水性の多色ペイントの製造方法を提供することである。

【0011】

前述のように、環境上の関心から、溶剤を含有しないペイントへのニーズが喚起された。水性のペイントは、溶剤を含有しないペイントよりも少ない溶剤を含有するけれども、そ

10

20

30

40

50

れらは、通常はなお、若干の溶剤を含有している。したがって、溶剤を含有せずに製剤化できる水性の多色ペイントに対する技術上のニーズが存在する。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明のさらなる目的は、必須の工程として、

- エマルションペイントの各々が、異なる色をもつ1種以上のエマルションペイントを提供すること；

- ホウ酸イオンによって不溶化することができる少なくとも1種の線状 (l i n e a r) コロイドおよび少なくとも1種の親水性無機クレーを、該ペイントの各々に添加して基礎ペイントを形成すること；

- 少なくとも1種の親水性無機クレーを含有する水性媒体を提供すること；

- 該水性媒体中に、該基礎ペイント、ホウ酸イオンおよび少なくとも1種の乳化結合剤を、連続して添加すること；

- 水性多相分散液を回収すること、

を含む。

【 0 0 1 3 】

エマルションペイントおよび乳化結合剤は、当該技術分野で周知であり、本明細書に記述する必要はない。代表的な教科書的引用文献は、次のものである：

- Surface Coatings, vol. 1, Oil and Colour Chemists' Association, Chapman and Hall, 1983: 特に

16. Emulsion polymerization theory (pages 158-163)

17. Emulsion properties 1: effect of monomer composition (164-170)

18. Emulsion properties 2: effect of water phase and particles size (171-174)

19. Emulsion properties 3: film formation (175-183)

20. Emulsion polymers: manufacture and testing (184-193)

- Organic Coatings: Science and Technology, vol. 1, chapter V, pages 64-82, Wicks Jones & Pappas, Wiley, 1992;

- Water-Borne Coatings, Doeren Freitag & Stoye, Hanser, 1994.

代表的な特許は、米国特許第4968741号および同第5122566号である。広範囲のエマルションが使用できる。使用されるエマルションはどれも、形成機構において障害にはならないけれども、このことは、特に、小球構造を妨げない連続相において使用されるさらなる乳化結合剤にとっては重要である。

【 0 0 1 4 】

ホウ酸イオンによって不溶化できる線状コロイドは、技術上は以前から知られていた（例えば、米国特許第3458328号、参照）。それらは、ガラクトマンノグリカン、ポリオキシエチレンおよびポリビニルアルコールの種々のコポリマーを包含する。ガラクトマンノグリカンが好適であり、そしてその中では、グアガムが、もっとも好適である。

【 0 0 1 5 】

ガラクトマンノグリカンは、当該技術分野で周知であり、本明細書に記述する必要はない（例えば、Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A25, Ppages 54-57, VCH Verlagsgesellschaft, 1994; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 7, pages 597-599 and vol. 13 page 120, wiley, 1987 and 1988、参照）；それらは、天然のガラクトマンノグリカンおよびそれらの誘導体を包含する。典型的な例は、イナゴマメ（ローカストビーン）ガム (c a r o b g u m)、タラ (t a r a) ガムおよびグアガムである。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法において、特に有用である親水性無機クレーは、隣接する結晶層間に水を吸収することによって膨潤する性質、およびコロイド状ゾルを形成できる荷電断片に分割する性質を特徴とする。それらのクレーは、モンモリロナイト、モンモリロノイドおよびスメクタイトのような種々の一般名をつけられている；この群は、鉱物モンモリロナイト、

10

20

30

40

50

バイデライト、サポナイト、ステベンサイト、ノントロナイトおよびヘクトライトを包含する。

【0017】

合成クレーは、特に、有利であることが分かっており、したがって好適である。もっとも好適なクレーは、合成スメクタイトおよび特にヘクトライトである。

【0018】

少なくとも1種の親水性無機クレーを含有する水性媒体は、コロイド状クレー分散液（または「溶液」）の形態で提供される。その粘度は、好ましくは、27 s未満（D I N E N I S O 2 4 3 1 標準によりD I N c u p 3）、もっとも好ましくは、22 s以下でなくてはならない。

10

【0019】

コロイド状クレー分散液の製造は、一般に、水溶性無機燐酸塩、特に、ピロリン酸四ナトリウムの使用によって容易になる。好適なグレードは、ピロリン酸四ナトリウム約5%（より好ましくは、10%未満）を含有する。

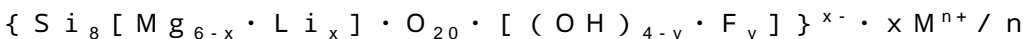
【0020】

合成スメクタイトの中で、好適なものは、典型的な乾燥重量分析：SiO₂ 59.5%、MgO 27.5%、Li₂O 0.8%、Na₂O 2.8%、強熱減量8.2%をもつ含水ケイ酸ナトリウムリチウムマグネシウムである；それは、その乾燥状態でP₂O₅ 4.1重量%を含有するグレードを使用するのが、より好適である。

20

【0021】

合成ヘクトライトは、英国特許出願公開第1054111号、同第1155595号および米国特許出願公開第4049780号に記述されている。典型的な一般式は：



[式中、Mは、原子価nが1～3のカチオンであり、xは、0を超え6未満であり、そしてyは、1～4未満である]

である。

【0022】

親水性無機クレーは、各相において使用される；これは、当該技術分野で以前より既知であり、それによると、これが、望ましい性質を欠いている小球を生成するであろうという偏見とは反対である。

30

【0023】

ホウ酸イオンは、好ましくは、ホウ砂を添加することによって導入される；さもなくば、それらは、例えば、ホウ酸と、水酸化ナトリウムのような強塩基との反応によるか、または他の既知の方法によって製造されてもよい。

【0024】

ペイント成分の各々そしてどの成分も、当該技術分野で周知である。理論に拘束されることを望まないが、本発明の核は、小球形成の3つの特定の機構、すなわち：(i) 親水性クレーと、基礎ペイント中の線状コロイドとの相互作用に基づく機構；

(ii) 連続相中および各分散相中の親水性クレーの存在による機構；

そして

40

(iii) 線状コロイドとホウ酸イオン間の反応に基づく機構、

の間の相乗作用にあると信じられる。

【0025】

なおも理論に拘束されることを望まないが、上記組み合わせは、安定な彩色小球、すなわち、収縮することもないし、また滲むこともない（滲みまたは色の移行は、着色顔料が、1つの相、例えば小球から、他の相、例えば連続相中に達する場合に起きる）彩色小球を得ることが必須であると信じられる。明らかに、機構(i)は、基礎ペイントにおける強い構造上の骨格に寄与するであろうし、機構(ii)は、色を効果的に固定し、それらを分離するであろうし、そして機構(iii)は、スプレーの間、小球を十分強く抵抗性にさせるであろう。

50

【0026】

本発明によって得られた小球の安定性は、缶の中の小球の形状、サイズおよび色が、本質的に、スプレー工程によって変化されないような安定性である。かくして、本発明は、ここに、基材上に均一なスプレーパターンを実現すること（特に、濡れたペイントから受ける印象によれば、塗装者にとって明らかな得策）を可能にさせた。

【0027】

ホウ酸イオンによって不溶化され得る少なくとも1種の線状コロイド（好ましくは1種）および少なくとも1種の親水性無機クレー（好ましくは1種）が、1種以上の基礎ペイントを形成する（それらが小球を形成するであろう）ために、1種以上のエマルジョンペイントの各々に添加されねばならない。添加は、通常、溶解槽中で実施され、線状コロイドとして使用された場合のガラクトマンノグリカンは、溶解工程を促進するために、好ましくは「溶液」として添加される。該線状コロイドおよび親水性無機クレーの量は、多色ペイントの所望の性質に応じて、広く変えることができる；好適な実施態様によれば、各基礎ペイント中の該線状コロイドの全量は、基礎ペイントの0.5～2wt%（好ましくは0.7～1wt%）であり、そして各基礎ペイント中該クレーの全量は、基礎ペイントの0.4～1.5wt%（好ましくは0.7～1wt%）である。

10

【0028】

基礎ペイントは、エマルジョンペイントの技術分野で常法である顔料や染料を用いて着色される；これらは、通常、ペーストまたはインキとして導入されるが、場合によっては、さらに増量剤（filler）および/または添加剤を含有することができる。したがって、得られる種々の効果は、技術上周知である（例えば、米国特許第4376654号、第7欄、1-32行、参照）。使用できる顔料の代表例は、無機顔料、例えば二酸化チタン、レッド酸化鉄、イエロー酸化鉄、酸化鉄ブラックおよび金属酸化物ブラウン、および有機顔料、例えばフタロシアニンブルーおよびフタロシアニングリーンを包含する。

20

【0029】

基礎ペイントは、提供される水性媒体に関して全量0.5～7wt%（好ましくは1.0～5wt%、もっとも好ましくは3.0～4.0wt%）において、少なくとも1種の親水性クレーを含有する水性媒体中にそれ自体導入される；あるいはまた、基礎ペイントは、該親水性クレーを少なくとも0.5wt%、好ましくは少なくとも1wt%を含有する水性媒体中に導入され、その残りが、基礎ペイントの後で添加されてもよい。多色ペイント中の基礎ペイント量は、広く変えることができる（非常に少なくとも40～60wt%）けれども、最良の仕様は、約50wt%において得られる。

30

【0030】

混合段階は、慣用の混合装置を用いて実施できる。本発明の方法の好適な実施態様によれば、溶解槽が、基礎ペイントを製造するために使用され、そして/または混合機が、次の段階のために使用される。

【0031】

本発明によれば、各基礎ペイントは、順次、少なくとも1種の親水性無機クレーを含有する水性媒体に添加される。この実施態様は、次のようないくつかの方法で実施できる：

- 水性媒体は、クレーの全量を含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加される；または好ましくは、
- 水性媒体は、クレー全量の一部のみを含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加されるが、クレーの追加量は、いくつかの基礎ペイントか、1つ1つの基礎ペイントの後で添加される。

40

【0032】

次いで、本発明の方法は、ホウ酸イオンと少なくとも1種の乳化結合剤の添加とともに継続する。

【0033】

上記の小球が安定であるので、連続相が透明である場合には、「見たとおりのものが得られる（what you see is what you get）」という効果が期

50

待できる。しかしながら、該「見たとおりのものが得られる」効果が得られなくても、透明でない（例えば半透明の）乳化結合剤またはエマルジョンペイントでさえ使用することができる。

【0034】

透明な連続相を得るためには、(i)親水性無機クレーを含有する水性媒体と、(ii)該少なくとも1種の乳化結合剤の、両方が透明であることが、本質的に要求される。

【0035】

完全に水和され、分散されたクレーのサイズが、十分に小さい、典型的には、0.025 mm (直径) × 1 nm (厚さ) のオーダーである場合には、コロイド状クレー分散液は透明である。

10

【0036】

当該技術分野で周知の様に、乳化結合剤は、粒子サイズが、十分に小さい、典型的には、60 nm 以下である場合には、半透明（または、より良好には透明）である。

【0037】

半透明（または好ましくは透明）で、無色の連続相を用いることは、明るい色が得られるという付加的利点をもつ。

【0038】

ホウ酸イオンは、多色ペイントに関してホウ砂 0.01 ~ 0.6 wt % (好ましくは 0.02 ~ 0.3 wt %、より好ましくは 0.03 ~ 0.2 wt %、もっとも好ましくは約 0.1 wt %) に対応する量において添加される。

20

【0039】

エマルジョンペイントまたは乳化結合剤の成分として導入されるすべての添加剤に加えて、場合によっては、さらに1種以上の添加剤が、少なくとも1種の水性無機クレーを含有する該水性媒体中に、本発明の方法の終了までのいかなる時点でも導入できる。使用できる代表的添加剤は、安定剤、缶保存剤、殺菌・殺かび剤および殺バクテリア剤である。安定剤は、光の影響を中和する化学薬剤である。缶保存剤は、スチール缶の内側のさび形成を防ぐ化学薬剤である。殺菌・殺かび剤は、水性多相分散液中、またはそれによって作成された乾燥多色コーティングにおける菌・かび類の増殖を防ぐ化学薬剤である。殺バクテリア剤は、水性多相分散液中でバクテリアの増殖を防ぐ化学薬剤である。

【0040】

本発明の方法においては、溶剤を必要としないので、溶剤を含有しない組成物 (ASTM D-3271-87 標準法によって規定されるような) を製剤化することが可能である。次には、溶剤不含の乳化結合剤、添加剤組成物およびインキを使用することに留意しなければならない。また、一方で有機溶剤中に溶液として添加されたかもしれない高分子成分の完全溶解を確実にすることに注意すべきである。

30

【0041】

本発明の方法によって得られる組成物は、多色ペイントの技術において、通常のように適用することができる；ペイントの粘度およびチキソトロピーは、適用方法に対して適合されねばならないことは、当該技術分野で周知である。

【0042】

かくして、本発明の方法によって得られるペイントを適用するために、好ましくはないけれども、刷毛、パッドまたはローラーを使用することは可能であるが、それによって得られる影響は、適用する道具の方向性せん断および/または幾何学的構造から生じる。

40

【0043】

好適な方法は、噴霧、もっとも好ましくは慣用のエアースプレー (Chapter III, pages 19-23, in "Application of paints and coatings", S. Levinson, Federation of Societies for Coatings Technology, 1988) である。本発明の方法によって得られるペイントを噴霧する場合には、小球の凝集増加が、コーティングにおける均一な空間関係においてそれらを出現させることになる。

【0044】

50

さらに驚くべきことに、最終水性多色ペイントに、少量の低分子量の陰イオン性多糖の塩を添加することが、それらの安定性に好ましい効果をもつことが見いだされた。該塩の好適な姿は、単独でも、またはいかなる組み合わせにおいても、(i)少なくとも0.01wt% (多色ペイントに関して)、好ましくは約0.1wt%、もっとも好ましくは0.2wt%までの量、(ii)ナトリウム塩、(iii)カルボキシメチル化多糖、(iv)多糖としてセルロース、および(v)平均分子量1,000~20,000またはややそれ以上(もっとも好ましくはMw約10,000)である。その効果は、最終水性多色ペイントが、既に、高分子量の陰イオン性多糖の塩を含有している場合でも得られる。

【0045】

本発明のその他の実施態様は、通常の当業者にとっては明白である。例えば、各基礎ペイントが、別々の該水性媒体の部分に添加される実施態様を使用することが可能である；次いで、別々の混合液が、いずれも組み合わせられ、次いで、本発明の方法が、ホウ酸イオンと、さらに乳化結合剤の添加により継続するか、あるいは、次に組み合わせられるホウ酸イオンの添加のために別々に保たれ、本発明の方法が、さらなる乳化結合剤の添加により続くか、あるいは、次に組み合わせられるホウ酸イオンとさらなる乳化結合剤の添加のために別々に保持することができる。

10

【0046】

【実施例】

実施例において、数字は、特定しない限り、重量部(pbw)で与えられる。操作温度は、明らかに異なるか、別に特定しない限り、20である。

20

【0047】

保存が必要な場合は、殺生物剤(biocide)/殺菌・殺かび剤約0.3wt%が、全水溶液に添加された。

【0048】

乳化結合剤の製造

反応物を、大部分の水に乳化した。エマルションの一部分を、水の残りとは混合し、そして内部温度が約80に達するまで攪拌しながら加熱した。温度が上がるにつれて、混合液が還流を始め、重合を起こした。還流が沈下した時、エマルションの残りを、さらに添加した。添加が終了した後、混合液を約97に加熱して、重合を完了させた。次いで、再開する系を添加する前に約60に冷却した。次いで、得られる乳化結合剤を室温まで冷却し、そして濾過した。

30

【0049】

基礎ペイントの製造

水を、ステンレススチール溶解槽に導入した。下記の成分を、次の成分を添加する前に、各成分が完全に溶解するか分散するように注意して、示された順序で導入した：

- 水酸化ナトリウム；
- 添加剤；
- 増量剤；
- 二酸化チタン(必要であれば)；
- グアガム溶液(別の容器で製造された)；
- 乳化結合剤(上記のように製造された)；
- Laponite™ RDS分散液(水中10wt%、別の容器で製造された)。

40

【0050】

得られる分散液を、一夜放置した。

【0051】

所望であれば、次いで、分散液を、彩色インキ、すなわち結合剤なしの顔料ペーストを添加することによって着色した。

【0052】

彩色ペーストの製造

製造方法は、各実施例に記述される。

50

【 0 0 5 3 】

得られるペイントは、室温で保存した。

【 0 0 5 4 】

ペイントおよびコーティングの性質

ペイントは、慣用のエアースプレー技術を用いて適用された；装置は、空気圧 0 . 0 7 5 M P a、ペイントコンテナーでの圧力 0 . 1 7 M P aを用いる、2 . 5 m m ノズルと 3 . 0 m m キャップをもつ O p t i m a s e t H . V . L . P . 噴霧器であった。噴霧特性（特に噴霧速度）が評価された。

【 0 0 5 5 】

乾燥コーティングは、D I N 5 3 7 7 8 p a r t 2 標準法にしたがって耐水洗性と耐スクラブ性（s c r u b a b i l i t y）に関して試験された。 10

【 0 0 5 6 】

また、コーティングは、下記の特性に関して、肉眼的に試験された：

- 色、特に白の部分の整合；
- 彩色間の明確な分離；
- 各彩色パッチの形成；
- パターンの規則性。

【 0 0 5 7 】

（例 1）

乳化結合剤 A： 20

水	5 0	
アクリル酸ブチル	2 4	
スチレン	2 2	
アクリル酸	1	
アクリルアミド	0 . 4	
界面活性剤	1 . 4	
ペルオキシ二硫酸カリウム	0 . 2	
再開始系（r e i n i t i a t i n g s y s t e m）	0 . 1	
アンモニア（2 5 %）	0 . 5	
添加剤	0 . 4	30

乳化結合剤 B：

水	6 5	
アクリル酸ブチル	2 0	
スチレン	9	
メタアクリル酸	1 . 5	
アクリルアミド	0 . 2	
界面活性剤	3	
ペルオキシ二硫酸カリウム	0 . 1	
再開始系	0 . 1	
アンモニア（2 0 %）	0 . 8	40
添加剤	0 . 3	

白色基礎ペイント：

水	3 6 . 7	
添加剤	2	
水酸化ナトリウム	0 . 0 5	
二酸化チタン	2 0	
シリカ増量剤	2 . 5	
グアガム溶液	2 . 7 5	
（プロピレングリコール中 0 . 7 5 p b w）		
乳化結合剤 A	2 8	50

Laponite™分散液	8	(水中0.8pbw)	
インキ(顔料ペースト):			
- 赤・褐色:			
レッド酸化物	61.5		
グリコール	17.5		
水	9.5		
添加剤	10		
増量剤	1.5		
- 黄色:			
イエロー酸化鉄	56		10
グリコール	15		
水	16		
添加剤	10		
増量剤	3		
- 黒色:			
ブラック顔料	8.5		
グリコール	26		
水	22		
添加剤	14.3		
増量剤	29.2		20
- 明黒色:			
ブラック顔料	1.6		
グリコール	32		
水	18.1		
添加剤	14.3		
増量剤	34		
灰色基礎ペイント:			
白色基礎ペイント	98.2		
黄色インキ	0.9		
黒色インキ	0.8		30
赤・褐色インキ	0.1		
サーモン色基礎ペイント:			
白色基礎ペイント	99.52		
黄色インキ	0.4		
赤・褐色インキ	0.05		
明黒色インキ	0.05		

多色ペイントの製造

下記の成分を、示された順序で、連続的に攪拌しながらステンレススチール混合機中に導入した:

水	19.2		40
Laponite™RDS分散液	3	(水中0.3pbw)	
灰色基礎ペイント	3.7		
Laponite™RDS分散液	1	(水中0.1pbw)	
サーモン色基礎ペイント	6.6		
Laponite™RDS分散液	6.8	(水中0.68pbw)	
白色基礎ペイント	39.7		
Laponite™RDS分散液	7.2	(水中0.72pbw)	
ホウ砂溶液	3	(水中ホウ砂0.03pbw)	
乳化結合剤B	5		
ナトリウムカルボキシメチルセルロース	3	(水中NaCMC0.18pbw)	50

(Mw 約10,000)

水 1
 添加剤 0.8

得られるペイントは、密度1.09g/ml、粘度158.6dPa.s (Haake VT181粘度計におけるBrookfield spindle 2, speed 32) または8.3 (spindle 2, speed 1) をもっていた。

【0058】

噴霧：

多色ペイントを、ペイント100pbwに対して水10pbwを添加することによって希釈した。流速は、約1.1kg/minであり、そして被覆範囲は、約27s/m²に対応する約3.2m²/Lであった。湿隠蔽力は良好であった。

10

【0059】

乾燥コーティングの性質：

乾燥コーティングは、耐水洗性と耐スクラブ性についてのDIN53778 part 2 標準試験を通過した。乾燥隠蔽力は良好であった。乾燥コーティングのモチーフは整然としており、彩色パッチは、実質的に円形であり、そして彩色は、元の色に一致し、良好に分離していた。

【0060】

本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0061】

20

1. 水性多相分散液の製造方法であって、必須の工程として、
 - エマルションペイントの各々が、異なる色をもつ1種以上のエマルションペイントを提供すること；
 - ホウ酸イオンによって不溶化することができる少なくとも1種の線状コロイドおよび少なくとも1種の親水性無機クレーを、該ペイントの各々に添加して基礎ペイントを形成すること；
 - 少なくとも1種の親水性無機クレーを含有する水性媒体を提供すること；
 - 該水性媒体中に、該基礎ペイント、ホウ酸イオンおよび少なくとも1種の乳化結合剤を、連続して添加すること；
 - 水性多相分散液を回収すること、
 を含む方法。

30

【0062】

2. ホウ酸イオンによって不溶化することができる線状コロイドが、ガラクトマンノグリカン、好ましくはグアガムである、上記1に記載の方法。

【0063】

3. 親水性無機クレーが、合成クレー、好ましくは合成ヘクトライトである、上記1および2のいずれかに記載の方法。

【0064】

4. 各基礎ペイント中の線状コロイドの全量が、基礎ペイントの0.5~2wt%である、上記1~3のいずれか1つに記載の方法。

40

【0065】

5. 各基礎ペイント中のクレーの全量が、基礎ペイントの0.4~1.5wt%である、上記1~4のいずれか1つに記載の方法。

【0066】

6. 提供される該水性媒体中のクレーの全量が、多色ペイントの0.6~3wt%、好ましくは1~2wt%である、上記1~5のいずれか1つに記載の方法。

【0067】

7. 各基礎ペイントが、該少なくとも1種の親水性クレーの少なくとも一部分を含有する水性媒体の全量に対して、順次添加される、上記1~6のいずれか1つに記載の方法。

【0068】

50

8 . 水性媒体がクレーの全量を含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加される、上記7に記載の方法。

【0069】

9 . 水性媒体が、クレー全量の一部のみを含有し、そして各基礎ペイントが、順次添加されるが、クレーの追加量は、いくつかの基礎ペイントか、1つ1つの基礎ペイントが添加された後で添加される、上記7に記載の方法。

【0070】

10 . 各基礎ペイントが、水性媒体の別々の部分に添加される、上記1～6のいずれか1つに記載の方法。

【0071】

11 . ホウ酸イオンが、ホウ砂の添加を通して導入される、上記1～10のいずれか1つに記載の方法。

【0072】

12 . ホウ酸イオンの全量が、多相分散液の0.1～2wt%（ホウ砂として算出）である、上記1～11のいずれか1つに記載の方法。

【0073】

13 . 少量の低分子量の陰イオン性多糖の塩を添加するというさらなる段階を含む、上記請求の範囲のいずれか1つに記載の方法。

【0074】

14 . 該段階が、平均分子量1,000～20,000をもつナトリウムカルボキシメチルセルロースの0.01～0.2wt%（全組成物に関して）を添加することにおいてなる、上記13に記載の方法。

【0075】

15 . 組成物が、ASTM D-3271-87によって規定されるような溶剤を含有していない組成物である、上記請求の範囲のいずれか1つに記載の方法。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 マルセル・ベバー
オランダ・2015ジエイデイ ハールレム・デイクマンススタート64
- (72)発明者 ヨハネス・バン・シエ
オランダ・2201イーエル ノールトビーク・アクテルゼーベーク72

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第00505664 (EP, A1)
- 特開昭57-105464 (JP, A)
 - 特開平01-016879 (JP, A)
 - 特開昭54-003842 (JP, A)
 - 特開昭57-133170 (JP, A)
 - 特開昭57-126867 (JP, A)
 - 特開平09-208862 (JP, A)
 - 特開平08-151541 (JP, A)
 - 特公昭50-005732 (JP, B1)
 - 特公昭51-006175 (JP, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C09D 1/00-201/10