

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年9月28日(2006.9.28)

【公開番号】特開2004-162030(P2004-162030A)

【公開日】平成16年6月10日(2004.6.10)

【年通号数】公開・登録公報2004-022

【出願番号】特願2003-294235(P2003-294235)

【国際特許分類】

<i>C 09 D 133/00</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>B 05 D 7/24</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 08 F 8/32</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 08 F 220/18</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 5/02</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 125/00</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 131/00</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 133/02</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 133/06</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 133/14</i>	<i>(2006.01)</i>
<i>C 09 D 175/04</i>	<i>(2006.01)</i>

【F I】

<i>C 09 D 133/00</i>	
<i>B 05 D 7/24</i>	<i>3 0 1 F</i>
<i>B 05 D 7/24</i>	<i>3 0 2 P</i>
<i>C 08 F 8/32</i>	
<i>C 08 F 220/18</i>	
<i>C 09 D 5/02</i>	
<i>C 09 D 125/00</i>	
<i>C 09 D 131/00</i>	
<i>C 09 D 133/02</i>	
<i>C 09 D 133/06</i>	
<i>C 09 D 133/14</i>	
<i>C 09 D 175/04</i>	

【手続補正書】

【提出日】平成18年8月10日(2006.8.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボン酸基および/またはカルボキシレート基を有する少なくとも1種のコポリマー(P)を含む水性結合剤分散液であって、該コポリマー(P)が、脂環式構造を持つカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステルの構造単位を有し、分散液中におけるコポリマー(P)のカルボン酸基の少なくとも25モル%が、トリエタノールアミンで中和された形態で存在する、水性結合剤分散液。

【請求項2】

(M1)(メタ)アクリル酸の脂環式エステルまたはこれらの混合物、(M2)ヒドロキ

シル官能性ラジカル重合性モノマー、(M3)カルボキシル官能性ラジカル重合性モノマーおよび(M5)アルコール部分中にC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>炭化水素基を有するヒドロキシルおよびカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステル、および/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、並びに任意に(M4)ホスフェート/ホスホネート基またはスルホン酸/スルホネート基を有するラジカル重合性モノマーを反応させてコポリマー(P)を生じさせ、合成されたコポリマー(P)を分散により水相に移すことを含んでなり、コポリマー(P)は、カルボン酸基を有し、該カルボン酸基の少なくとも25モル%を、分散の前またはその間に、トリエタノールアミンで中和する、請求項1に記載の水性結合剤分散液の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載の結合剤分散液および少なくとも1種の架橋剤を含む、水性塗料物質。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

欧洲特許出願公開第557 844号明細書(EP-A 557 844)は、親水性ポリイソシアネートと、実際にカルボキシレート基を有さず、外部乳化剤により安定化されているヒドロキシ官能性エマルジョンコポリマーとをベースとする水性二成分ポリウレタン塗料を記載している。或る適用に対してそのような塗料系は、該ポリマーの高分子量、および外部乳化剤を使用した場合における永続する親水性の故に、耐水性、顔料のぬれ、特に塗膜の光学的特性において不都合を有する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明は、カルボン酸基および/またはカルボキシレート基を有する少なくとも1種のコポリマー(P)を含む水性結合剤分散液に関し、該コポリマー(P)は、脂環式構造を持つカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステルの構造単位を有し、分散液中におけるコポリマー(P)のカルボン酸基の少なくとも25モル%は、トリエタノールアミンで中和された形態で存在する。

本発明は、さらに、本発明の水性結合剤分散液の製造方法に関する。本発明は、さらに、本発明の水性結合剤分散液を含む水性塗料物質、および該水性塗料物質によりその少なくとも一部が塗装されている基材に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

従って本発明は、カルボン酸基および/またはカルボキシレート基を有する少なくとも1種のコポリマー(P)を含む水性結合剤分散液を提供し、該コポリマー(P)は、脂環式構造を持つカルボキシル無含有アクリル酸および/またはメタクリル酸エステルの構造単位を有し、分散液中におけるコポリマー(P)のカルボン酸基の少なくとも25モル%、ある場合には少なくとも40モル%は、トリエタノールアミンで中和された形態で存在する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の水性結合剤分散液がベースとするコポリマー(P)は、ラジカル開始剤を使用して一段階または多段階法におけるオレフィン性不飽和モノマー(M1)～(M5)のラジカル重合により製造される。本発明の1つの実施態様においてコポリマー(P)は：

(M1)(メタ)アクリル酸の脂環式エステルまたはこれらの混合物10～50質量%、ある場合には15～40質量%、

(M2)ヒドロキシル官能性ラジカル重合性モノマー20～60質量%、ある場合には25～50質量%、

(M3)カルボキシル官能性ラジカル重合性モノマー1～5質量%、ある場合には1.5～4質量%、

(M4)ホスフェート／ホスホネート基またはスルホン酸／スルホネート基を有するラジカル重合性モノマー0～10質量%、並びに

(M5)アルコール部分中にC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>炭化水素基を有するヒドロキシルおよびカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステル、および／またはビニル芳香族化合物および／またはビニルエステル10～60質量%、ある場合には20～50質量%を含むモノマー(M)の群から製造されており、該成分の合計は100質量%である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

所望により、モノマー(M4)を使用することができる。その適当な例は、例えば国際公開第00/39181号パンフレット(第8頁第13行～第9頁第19行)に記載されているような、ホスフェートおよび／またはホスホネート基またはスルホン酸および／またはスルホネート基を有する不飽和ラジカル重合性化合物を含む。本発明の1つの実施態様において(M4)は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を含む。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

重合を、最初から反応容器に装填されている溶剤または溶剤／水混合物の存在下で行うこともできる。適当な有機溶剤は、ペイント技術で典型的に使用されている既知のあらゆる溶剤を含み、その非限定期例は、水性分散液中で補助溶剤として通常使用されるもの、例えばアルコール、エーテル、エーテル官能性アルコール、エステル、ケトン、N-メチルピロリドン若しくは非極性炭化水素、またはこれら溶剤の混合物である。溶剤は、完成分散液中の溶剤含有量が、0～12質量%、ある場合には2～10質量%であるよな量で使用される。必要な場合、特に低有機溶剤含有量が要求される場合、使用溶剤を、幾分、蒸留により元の状態に除去することもできる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0021】

さらに重合を、例えば欧洲特許出願公開第543 228号明細書第4欄第9~18行および第5欄第38行~第8欄第13行に記載されているような、溶剤または溶剤/水混合物で希釈されていても良い疎水性コポリマーの存在下またはポリエステルの存在下で行うことができる。

ラジカル重合に関して反応性が低いモノマーもまた、それらの組込みの程度を上昇させるために、反応容器への初期充填中に含めることができる。

共重合は、一般に40~180、ある場合には80~160で行われる。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0023】

コポリマー(P)の数平均分子量( $M_n$ )を、操作パラメーター、例えばモノマー/開始剤のモル比、反応時間または温度を慎重に選択することにより制御することができる。コポリマー(P)の $M_n$ は、一般に500~30,000の間、ある場合には1,000~15,000の間、他の場合で1,500~10,000の間である。100%形態のコポリマー(P)のOH含有量は、一般に3.5~7.5質量%、ある場合には3.8~6質量%であり、使用するヒドロキシ官能性モノマーの相対量、およびまた、適切な場合に、初期装填に含まれる疎水性コポリマーまたはポリエステルの相対量により定められる。カルボキシル/カルボキシレート、ホスフェート/ホスホネートおよびスルホン酸/スルホネート基の合計を形成する、100%形態のコポリマーの酸性基量は、5~100 meq/100g、ある場合には10~80 meq/100gであり、これらは、使用する酸官能性モノマー(M3)および(M4)の相対量により、およびまた適切な場合に、初期装填に含まれられる疎水性コポリマーまたはポリエステル中の少量の酸性基により定められる。100%形態のコポリマーの酸価は、15~40 mg KOH/g、ある場合には18~30 mg KOH/gであり得る。所望により、親水化の目的のためにコポリマー(P)は、酸性基に加えて、アルキレンオキシド単位を有するモノマーを組込んだ形態で部分的に有することができ、または外部乳化剤を含有することができる。しかしながら本発明の1つの実施態様においてコポリマー(P)は、酸性基だけにより、ある場合にはカルボン酸基(またはそのアニオン)だけにより親水化されている。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0024】

本発明に従い、少なくとも25%、ある場合には少なくとも40%のカルボキシル基の中和度に対応する量のトリエタノールアミンが使用される。所望により、コポリマー(P)のさらなる酸性基を、異なる塩基で中和し得る。この目的のために適当なものは、有機アミンまたは水溶性無機塩基、例えば溶解性金属水酸化物である。適当なアミンの非限定例は、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ブタノールアミン、モルホリン、2-アミノメチル-2-メチルプロパノールまたはイソホロンジアミンである。混合物中で、部分的にアンモニアを使用することもできる。中和アミンは、全体で、存在する中和度、即ち中和剤対酸のモル比が、40~150%、ある場合には60~120%であるような量で添加される。本発明の水性結合剤分散液のpHは、6.0~10.0、ある場合には6.5~9.0である。

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明の水性結合剤分散液は、固形分25～65質量%、ある場合には35～60質量%、および有機溶剤含有量0～12質量%、ある場合には2～12質量%を有する。

コポリマー(P)の他に本発明の結合剤分散液は、適切な場合に、他の結合剤または分散液を含むこともでき、これらの他の結合剤または分散液は、非限定例としてポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエボキシドまたはポリアクリレート、および所望により、ペイント産業において既知の顔料並びに他の助剤および添加剤をベースとする。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明の結合剤分散液は、水性塗料物質に加工することができる。

本発明は、本発明の結合剤分散液と、少なくとも1種の架橋剤、ある場合にはポリイソシアネート架橋剤、他の場合で遊離NCO基を有するポリイソシアネート架橋剤とを含む水性塗料物質も提供する。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

ポリイソシアネートのための適当なブロック化剤の例は、一価アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、オキシム、例えばアセトオキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサンオキシム、ラクタム、例えば-カプロラクタム、フェノール、アミン、例えばジイソプロピルアミンまたはジブチルアミン、ジメチルピラゾールまたはトリアゾール、およびまたジメチルマロネート、ジエチルマロネートまたはジブチルマロネートを含むが、これらに限定されない。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

水溶性または水分散性ポリイソシアネートは、例えばカルボキシレート、スルホネートおよび/またはポリエチレンオキシド基および/またはポリエチレンオキシド/プロピレンオキシド基での変性により得ることができる。ポリイソシアネートを、それらと、例えば不足当量の一価親水性ポリエーテルアルコールとを反応させることにより、親水性にすることができる。そのような親水化ポリイソシアネートの製造は、例えば欧州特許出願公開第0540985号明細書(第3頁第55行～第4頁第5行)に記載されている。非常に適切なものはまた、欧州特許出願公開第959087号明細書(第3頁第39～51行)に記載されているアロファネート基含有ポリイソシアネートであり、低モノマー含有量ポリイソシアネートと、ポリエチレンオキシドポリエーテルアルコールとを、アロファネート化条件下において反応させることにより製造される。また適当なものは、独国特許出願公開第10007821号

明細書（第2頁第66行～第3頁第5行）に記載されている水希釈性トリイソシアナトノナンベースポリイソシアネート混合物、およびまた、例えば獨国特許出願公開第100 24 624号明細書（第3頁第13～33行）に記載されているようなイオン性基（スルホネート、ホスホネート基）で親水化されているポリイソシアネートである。親水化は、通常の市販乳化剤を添加することによっても同様に可能である。

当然、異なる架橋剤樹脂の混合物の使用は、基本的に可能である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本発明の水性結合剤分散液の製造前、その間またはその後に、ペイント技術の通常の助剤および添加剤、例えば脱泡剤、増粘剤、顔料、分散助剤、触媒、皮張り防止剤、沈降防止剤または乳化剤を添加することができる。

これらの助剤および添加剤を、本発明の水性結合剤分散液を含む塗料物質にも添加し得る。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

塗膜を、様々なあらゆる吹付技術、例えば空気圧、無気または静電吹付技術により、一成分、または適切な場合に二成分吹付単位を使用して製造することができる。しかしながら、他の方法、例えばはけ塗、ローリングまたはナイフ塗布を使用して、本発明の結合剤分散液を含むペイントおよび塗料を適用することもできる。

本発明は、さらに少なくとも1種の本発明の結合剤分散液を含む塗料物質で塗装されている基材を提供する。

本発明およびその好ましい態様は、以下のとおりである。

(1) カルボン酸基および／またはカルボキシレート基を有する少なくとも1種のコポリマー(P)を含む水性結合剤分散液であって、該コポリマー(P)が、脂環式構造を持つカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステルの構造単位を有し、分散液中におけるコポリマー(P)のカルボン酸基の少なくとも25モル%が、トリエタノールアミンで中和された形態で存在する、水性結合剤分散液。

(2) 分散液中におけるコポリマー(P)のカルボン酸基の少なくとも40モル%が、トリエタノールアミンで中和された形態で存在することを特徴とする、上記(1)項に記載の水性結合剤分散液。

(3) コポリマー(P)が、

(M1) (メタ)アクリル酸の脂環式エステルまたはこれらの混合物10～50質量%、

(M2) ヒドロキシル官能性ラジカル重合性モノマー20～60質量%、

(M3) カルボキシル官能性ラジカル重合性モノマー1～5質量%、

(M4) ホスフェート／ホスホネート基またはスルホン酸／スルホネート基を有するラジカル重合性モノマー0～10質量%、並びに

(M5) アルコール部分中にC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>炭化水素基を有するヒドロキシルおよびカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステル、および／またはビニル芳香族化合物および／またはビニルエステル10～60質量%

を含むモノマー(M)の群から製造されており、該成分の合計が100質量%である上記(1)項に記載の水性結合剤分散液。

(4) コポリマー(P)が、

(M1) (メタ)アクリル酸の脂環式エステルまたはこれらの混合物10~50質量%、  
(M2) ヒドロキシル官能性ラジカル重合性モノマー20~60質量%、

(M3) カルボキシル官能性ラジカル重合性モノマー1~5質量%、

(M4) ホスフェート/ホスホネート基またはスルホン酸/スルホネート基を有するラジカル重合性モノマー0~10質量%、並びに

(M5) アルコール部分中にC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>炭化水素基を有するヒドロキシルおよびカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステル、および/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル10~60質量%

を含むモノマー(M)の群から製造されており、該成分の合計が100質量%である上記(2)項に記載の水性結合剤分散液。

(5) モノマー(M1)が、イソボルニルアクリレートおよびイソボルニルメタクリレートの少なくとも1つを含む、上記(3)項に記載の水性結合剤分散液。

(6) モノマー(M1)が、イソボルニルアクリレートおよびイソボルニルメタクリレートの少なくとも1つを含む、上記(4)項に記載の水性結合剤分散液。

(7) 100%の形態におけるコポリマー(P)のOH含有量が、3.5~7.5質量%である上記(1)項に記載の水性結合剤分散液。

(8) 100%の形態におけるコポリマー(P)の酸価が、15~40mg KOH/gである上記(1)項に記載の水性結合剤分散液。

(9) (M1) (メタ)アクリル酸の脂環式エステルまたはこれらの混合物、(M2) ヒドロキシル官能性ラジカル重合性モノマー、(M3) カルボキシル官能性ラジカル重合性モノマーおよび(M5) アルコール部分中にC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>炭化水素基を有するヒドロキシルおよびカルボキシル無含有(メタ)アクリル酸エステル、および/またはビニル芳香族化合物および/またはビニルエステル、並びに任意に(M4) ホスフェート/ホスホネート基またはスルホン酸/スルホネート基を有するラジカル重合性モノマーを反応させてコポリマー(P)を生じさせ、合成されたコポリマー(P)を分散により水相に移すことを含んでなり、コポリマー(P)は、カルボン酸基を有し、該カルボン酸基の少なくとも25モル%を、分散の前またはその間に、トリエタノールアミンで中和する、上記(1)項に記載の水性結合剤分散液の製造方法。

(10) 上記(1)項に記載の結合剤分散液および少なくとも1種の架橋剤を含む、水性塗料物質。

(11) 架橋剤が、遊離NCO基を有するポリイソシアネート架橋剤である、上記(10)項に記載の水性塗料物質。

(12) 上記(10)項に記載の水性塗料物質を基材の少なくとも一部に適用することを含む、基材の塗装方法。

(13) ブライマー、サーフェ-サー、着色トップコート物質、透明トップコート物質、クリアコート物質、高光沢塗料物質、およびシングルコート塗料物質からなる群から選択される1つまたはそれ以上の塗料物質の形態である、上記(10)項に記載の水性塗料物質。

(14) 上記(1)項に記載の結合剤分散液を含む塗料物質で、少なくとも一部が塗装されている基材。