

(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2010-520338

(P2010-520338A)

(43) 公表日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 51/00 (2006.01)	C08L 51/00	4J002
C09D 133/04 (2006.01)	C09D 133/04	4J026
C09D 133/14 (2006.01)	C09D 133/14	4J038
C09D 151/00 (2006.01)	C09D 151/00	
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-552086 (P2009-552086)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年2月16日 (2008.2.16)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月30日 (2009.10.30)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/001204		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02008/107069	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102007010660.4	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成19年3月2日 (2007.3.2)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリアクリレート分散体に基づく結合剤組み合わせ

(57) 【要約】

本発明は、疎水性共溶媒を含むポリアクリレート水性分散体、その製造方法および膨れない被覆物を製造するためのバインダーとしての使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I) 構造モノマーとして、

I a) アルコール部分中に $C_{11} \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(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、および

I b) ヒドロキシ官能性モノマー、

を含むヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、ならびに

II) 構成成分として、

II a) アルコール部分中に $C_{11} \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(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、

II b) ヒドロキシ官能性モノマー、および

II c) 酸官能性モノマー

を含むヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から合成されるコポリマー(P)、および溶媒(C)として、 $170 \sim 250$ の初期沸点(ASTM D86-05に従う)および $200 \sim 280$ の乾燥点(ASTM D86-05に従う)を有する少なくとも1つの疎水性の水不混和性炭化水素から構成される共溶媒のみを含んでなる、ポリアクリレート水性分散体。

【請求項 2】

水混和性炭化水素は、 $180 \sim 230$ の初期沸点(ASTM D86-05に従う)および $200 \sim 260$ の乾燥点(ASTM D86-05に従う)を有することを

【請求項 3】

コポリマー(P)の一部としてのモノマー I a) / II a) の割合が 23 重量% ~ 89.4 重量%であり、コポリマー(P)の一部としてのモノマー I b) / II b) の割合が 10 重量% ~ 65 重量%であり、コポリマー(P)の一部としてのモノマー (II c) の割合が 0.6 重量% ~ 12 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリアクリレート水性分散体。

【請求項 4】

酸官能性モノマー II c) を、コポリマー(P)が $5 \sim 55 \text{ mg KOH/g}$ 固体の酸価を有するような量で使用することを特徴とする、請求項 1 に記載のポリアクリレート水性分散体。

【請求項 5】

コポリマー(P)の一部としてのヒドロキシ官能性疎水性グラフトベース I) の割合が 50 重量% ~ 95 重量%であり、グラフトコポリマー(P)の一部としてのヒドロキシ官能性親水性コポリマー II) の割合が 5 重量% ~ 50 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリアクリレート水性分散体。

【請求項 6】

第 1 工程(i)において、モノマー I a) および I b) を用いて、 $12 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ 固体の OH 価を有するヒドロキシ官能性疎水性グラフトベース I) を製造し、第 2 工程(ii)において、ヒドロキシ官能性親水性ポリマー II) を、工程(i)から得られたグラフトベース I) の溶液中でモノマー II a) ~ II c) から製造し、ここで該ヒドロキシ官能性親水性ポリマーは $20 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ 固体の OH 価および $50 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ 固体の酸価を有しており、およびモノマー混合物 I) および II) のフリーラジカル開始共重合を共溶媒(C)中で実施し、次いで分散に必要なイオン基を生成させるための中和剤を該コポリマーの製造後に添加し、次いで該コポリマー(P)への水の添加および/または水性初期投入原料へのコポリマー(P)の移動による分散工程を行うことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリアクリレート水性分散体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のポリアクリレート分散体を含んでなる、水性被覆組成物。

【請求項 8】

プライマー、サーフェイサー、着色されたまたは透明なトップコート材料、ならびに単一コート塗料および自動車のOEM用および補修用の材料を製造するための、請求項1に記載のポリアクリレート分散体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性共溶媒を含むポリアクリレート水性分散体、その製造方法およびブリスターのない被覆物を製造するためのバインダーとしての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

多様な出版物および特許から、ポリアクリレート分散体をベースとする分散体は水希釈性の塗料および被覆物系に用いることができることが知られている。

【0003】

EP-A947557には、アクリレート中の共溶媒として疎水性の水不混和性不鹼化溶媒および水混和性もしくは水溶性の不鹼化溶媒からなる「特別な溶媒混合物」の使用が記載されている。

【0004】

任意の所望の被覆材料を基材に適用する際、空気は塗膜中に溶解形態でまたは微小気泡として含まれる。塗料が乾燥し、溶媒および/または水が蒸発するにつれて、気泡が生成するかまたは存在する微小気泡は大きくなる。これら気泡の一部は被膜を形成するポリマー中に再び溶解し、他の気泡は、被膜の表面に上昇し、逃れる(上昇および破裂モデル)。特定の被膜厚みでは、気泡の一部はもはや完全に逃れることができず、膨れ、ピンホールおよびクレーターなどの目に見える塗膜欠陥が生じる。この現象が起こる被膜厚みは、膨れのない被膜厚みまたははじけ限界と称される。この膨れのない被膜厚みは、被覆材料の加工信頼性に対する主要な品質の特徴である。

【0005】

先行技術による水性2成分(2K)ポリウレタン(PUR)被覆材料の膨れのない被膜厚みは、60~80 μ mである(W. HovestadtおよびE. Juergens、1999年、Blasenfreie Applikation waessriger 2K-PUR-Lacke、Farbe & Lack 8/99中、30-37およびWO-A2002/079296を参照)。しかし、特に3次元成分の被覆においては、流れ作用は、記載の60~80 μ mを超える塗膜厚みが生じる領域が常に存在することを意味する。先行技術による水性2K PUR被覆材料を用いる場合、被覆材料中に気泡が生じることがあり、被膜表面に敏感な欠陥が生じ、従って被覆された成分の価値が低下する結果になる。

【0006】

その結果、膨れのない被膜厚みが比較的大きい2K PUR被覆材料に加工することができる水性分散体が緊急に必要であった。これらの被覆材料のための基礎は、反応性基によって室温でさえ適当な架橋剤で高品質被覆物へと硬化することができる分散体によって形成されるべきである。さらに、該分散体は、分散体としてだけでなく被覆材料においても、高い固形分および優れた貯蔵安定性を有しているべきである。さらに、その塗膜は、溶媒、水および環境の影響に対して非常に良好な耐性を示すべきである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】欧州特許出願公開第947557号明細書

【特許文献2】国際公開第2002/079296号パンフレット

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】W. HovestadtおよびE. Juergens、Blasenf

10

20

30

40

50

reie Applikation waessriger 2K-PUR-Lacke
、1999年、Farbe & Lack 8/99、第30～37頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、膨れのない被膜厚みが比較的大きい水性2KPUR被覆材料に加工することができ、および上記の特性を満たすポリマー水性分散体を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

驚くべきことに、特定の疎水性炭化水素を共溶媒として含むポリアクリレートポリオール分散体は、膨れのない被膜厚みが著しく大きい水性2KPUR被覆材料を製造するのに際立って適していることを見出した。

【0011】

このことは、例えば水希釈性コポリマーを記載するDE-A-3022824には、水不混和性溶媒は結合剤に悪影響を及ぼすため、このような溶媒の添加はあまり望ましくないことが記載されているので予期することができなかった。該偏見はまた、上記の先行文献において、記載の溶媒がいかなる実施例においても用いられていないということによって明らかに示されている。

【発明を実施するための形態】

20

【0012】

従って、本発明は、

(I) 構造モノマーとして、

(Ia) アルコール部分に $C_{11} \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(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、および

(Ib) ヒドロキシ官能性モノマー、
を含むヒドロキシ官能性疎水性ポリマー、ならびに

(II) 構造成分として、

(IIa) アルコール部分に $C_{11} \sim C_{18}$ 炭化水素基を有する(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、

30

(I Ib) ヒドロキシ官能性モノマー、および

(I Ic) 酸官能性モノマー

含むヒドロキシ官能性親水性ポリマー

から合成されるコポリマー(P)、および溶媒C)として、 $170 \sim 250$ 、好適には $180 \sim 230$ の初期沸点(ASTM D86-05に従う)および $200 \sim 280$ 、好適には $200 \sim 260$ の乾燥点(ASTM D86-05に従う)を有する少なくとも1つの疎水性の水不混和性炭化水素から構成される共溶媒のみを含んでなるポリアクリレート水性分散体を提供するものである。

【0013】

適切な場合には、コポリマーP)は、さらなる重合段階として、ヒドロキシ官能性および/または非官能性の(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をベースとするヒドロキシ官能性疎水性コポリマーII')を構造成分としてさらに含み得る。これは、コポリマーII)の製造に続いて、モノマーの共重合によってその場で実施される。

40

【0014】

適当なモノマーIa)/IIa)は、例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、-メチルスチレンおよびこれらと他のモノマーとの混合物である。好適な(メタ)アクリル酸エステルa

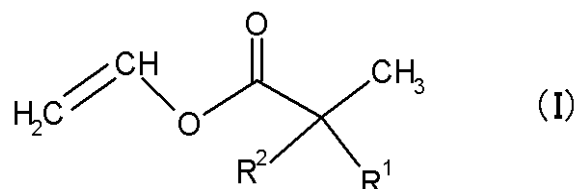
50

）は、1～18個、より好適には1～8個の炭素原子を有する、直鎖または分枝状の脂肪族炭化水素基を有するものである。必要に応じて、ビニルエステルを用いることも可能である。

【0015】

さらに、適当なモノマーI a / I I a) は、ビニルアルコールと直鎖または分枝状の脂肪族カルボン酸とのエステル化生成物、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、デカン酸ビニル、ドデカン酸ビニル(ラウリン酸ビニル)またはステアリン酸ビニルなどである。一般式(I)：

【化1】



10

〔式中、R¹およびR²は、共に6、7または8個の炭素原子を含有する飽和アルキル基であり、化合物VeovaTM 9、10および11に相当する〕
で示される分枝状脂肪族カルボン酸のビニルエステルは好適である。

【0016】

20

挙げたモノマーは、そのホモポリマーのガラス転移温度について異なる：

モノマー	T _g [°C]
Veova TM 9	+ 70
Veova TM 10	- 3
Veova TM 11	- 40

【0017】

必要に応じて、フリーラジカル共重合が可能なさらなるモノマーをコポリマー(I)の製造において成分I a / I I a) の化合物として使用することもできる。これらは、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルなどであってよい。ビニルエーテルまたは酢酸ビニルも可能である。少量で使用するためのさらなる成分I a / I I a) として適しているのは、2以上の官能価を有するビニルモノマーおよび/または(メタ)アクリレートモノマー、例えば、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートまたはジビニルベンゼンなどである。鎖延長されたまたはアルキレンオキシドで修飾された、数平均分子量が3000g/mol以下、好適には500g/mol以下である重合可能なヒドロキシ官能性モノマーをI a / I I a) において同様に用いることが可能である。この目的に用いるアルキレンオキシドは、好適には、単独または混合物の状態のエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドである。

30

40

【0018】

適するヒドロキシ官能性モノマーI b) / I I b) の例は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートである。好適なモノマーb) は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートまたは4-ヒドロキシブチルアクリレートおよびこれら化合物の混合物である。

【0019】

適するオレフィン性不飽和の酸官能性モノマーI I c) は、スルホン酸またはカルボン酸の官能価を有するモノマー、好適には、アクリル酸、メタクリル酸、-カルボキシエ

50

チルアクリレート、クロトン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、または二塩基酸もしくは無水物のモノアルキルエステル、例えばマレイン酸モノアルキルエステルなどのようなカルボン酸官能価を有するモノマーであり、アクリル酸またはメタクリル酸は好適である。

【0020】

さらに、例えばWO-A00/39181(第8頁第13行～第9頁第19行)に記載された、ホスフェートおよび/またはホスホネート、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フリーラジカル重合可能な不飽和化合物も、成分IIc)の化合物として適当である。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸は好適である。

【0021】

コポリマーP)の一部としてのモノマーIa)/IIa)の割合は、23重量%～89.4重量%、好適には48重量%～85.3重量%、より好適には56.5重量%～81.5重量%であり、コポリマーP)の一部としてのモノマーIb)/IIb)の割合は、10重量%～65重量%、好適には13.5重量%～46.5重量%、より好適には17重量%～40重量%であり、コポリマーP)の一部としてのモノマーIIc)の割合は、0.6重量%～12重量%、好適には1.2重量%～5.5重量%、より好適には1.5～3.5重量部である。

10

【0022】

酸官能性モノマーIIc)は、コポリマーP)が、5～55mg KOH/g 固体、好適には10～35mg KOH/g 固体、より好適には12.5～27.5mg KOH/g 固体の酸価を有するような量で使用する。

20

【0023】

コポリマーP)の一部としてのヒドロキシ官能性疎水性グラフトベースI)の割合は、50重量%～95重量%、好適には75重量%～90重量%であり、コポリマーP)の一部としてのヒドロキシ官能性親水性ポリマーII)の割合は、5重量%～50重量%、好適には10重量%～25重量%である。

【0024】

不飽和モノマーを重合する方法は、当業者にそれ自体よく知られている。典型的には、疎水性の水不混和性炭化水素混合物Cを反応容器に投入し、供給工程において、フリーラジカル開始剤を用いて不飽和モノマーを重合させることを含む。

30

【0025】

本方法の好ましい態様においては、記載した順序でモノマー混合物I)およびII)の2段階の添加および重合が存在する。該方法においては、第1工程(i)において、モノマーIa)およびIb)を用いて、12～250mg KOH/g 固体、好ましくは50～200mg KOH/g 固体のOH価を有するヒドロキシ官能性疎水性グラフトベースI)を製造する。それに続く工程(ii)において、ヒドロキシ官能性親水性ポリマー(II)を、工程(i)から得られたグラフトベース(I)の溶液中で、モノマー(IIa)～(IIc)から製造し、ここで該ヒドロキシ官能性親水性ポリマーは、20～250mg KOH/g 固体、好ましくは120～220mg KOH/g 固体のOH価および50～250mg KOH/g 固体、好ましくは110～200mg KOH/g 固体の酸価を有する。

40

【0026】

コポリマーP)は、有機溶媒混合物C)中のモノマー混合物I)およびII)のフリーラジカル開始共重合によって製造される。有機溶媒C)の量は、得られるコポリマーの溶液が95重量%～60重量%、好ましくは92.5重量%～80重量%の固形分を有するように算出される。

【0027】

適当な共溶媒C)は、170～250、好適には180～230の初期沸点(ASTM D86-05に従う)および200～280、好適には200～260の乾燥点(ASTM D86-05に従う)を有する脂肪族または芳香族の炭化水素で

50

ある。

【 0 0 2 8 】

【 表 1 】

表 1 : 共溶媒 C)

炭化水素溶媒 C)	型	初期沸点 (ASTM D86-05) [°C]	乾燥点 (ASTM D86-05) [°C]
Solvesso(登録商標) 200 ^{a)}	芳香族	218	265
Isopar(登録商標) K ^{a)}	脂肪族	178	197
Isopar(登録商標) L ^{a)}	脂肪族	189	207
Isopar(登録商標) M ^{a)}	脂肪族	223	254
Soltrol(登録商標) 10 ^{b)}	脂肪族	204	219
Varsol(登録商標) 60 ^{a)}	芳香族	195	245
Varsol(登録商標) 80 ^{a)}	芳香族	176	217

a) Exxon-Chemie、Esso Deutschland GmbH

b) Chevron Phillips Chem. Comp.、米国

10

【 0 0 2 9 】

好適な共溶媒 C) は Isopar(登録商標) L、Isopar(登録商標) M、Soltrol(登録商標) 10、Varsol(登録商標) 60、Varsol(登録商標) 80 であり、特に好適には Isopar(登録商標) L および Isopar(登録商標) M である。

20

【 0 0 3 0 】

グラフトベース I) の製造のためのモノマー I a) および I b) の共重合に続いて、ポリマー I I) を、グラフトベース I) の存在下でモノマー I I a)、I I b) および I I c) を共重合することによって製造する。該生成物は、本発明のポリアクリレート分散体中に存在するコポリマー P) である。

【 0 0 3 1 】

ポリマー I I) 中における共重合によって組み込まれたカルボキシル基は、有機アミンまたは水溶性無機塩基を用いて中和することができる。N - メチルモルホリン、トリエチルアミン、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、トリエタノールアミンおよびエチルジイソプロピルアミンが好適である。同様に適するのは、ジエチルエタノールアミン、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。

30

【 0 0 3 2 】

中和剤を、塩の生成度がカルボキシル基の 7 0 % ~ 1 3 0 %、好ましくは 9 0 % ~ 1 0 5 % であるような量で添加し、特に好適には、全てのカルボキシル基が塩形態に変換された後に、遊離中和剤がなお存在するような量の中和剤の添加である。このことは、> 1 0 0 % の中和度に相当する。このことによって、分散安定性、被覆安定性、顔料湿潤および光学被膜特性において著しい改善が得られることがわかった。

【 0 0 3 3 】

水性分散体の pH は、6 . 0 ~ 1 1 . 0、好適には 7 . 9 ~ 1 0 . 0 である；固形分は 3 5 重量 % ~ 6 5 重量 %、好適には 4 0 重量 % ~ 5 5 重量 % である。

40

【 0 0 3 4 】

本発明のポリアクリレート水性分散体は、必要に応じて、例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエポキシドまたはポリアクリレートに基づく他のバインダーまたは分散体と一緒に、架橋剤樹脂と適切な場合には、被覆工業において、または被覆物質または被覆組成物として既知の顔料および他の補助剤および添加剤と組み合わせて用いる。

【 0 0 3 5 】

個々の成分のブレンドによる水性バインダー組み合わせの製造前、製造中または製造後

50

に、ならびに 1 成分加工するための被覆組成物の調製の場合に、被覆技術の通常の補助剤およびアジュバント、例えば消泡剤、増粘剤、顔料、分散補助剤、触媒、皮張り防止剤、沈降防止剤または乳化剤などを添加することが可能である。

【 0 0 3 6 】

本発明は、本発明の水性ポリアクリレート分散体を含む被覆組成物を同様に提供する。

【 0 0 3 7 】

本発明の水性ポリアクリレート分散体を含む被覆組成物は、強化された特性プロファイルを有する水性の塗料および被覆系が用いられる全ての使用分野に適当であり、その例は、建築材料の鋳物表面の被覆、木材および木材ベース材料の上塗りおよび封止、金属表面の被覆；アスファルトまたはビチューメン路面の被覆および塗装、あるいは種々のプラスチック表面の塗装および封止である。

10

【 0 0 3 8 】

本発明のポリアクリレート水性分散体をベースとする被覆材料または被覆組成物は、プライマー、サーフェイサー、着色されたもしくは透明のトップコート材料、ならびに単一被覆塗料であり、これらは、個々の用途および一連の用途において、例えば工業被覆ならびに自動車の O E M および補修被覆の分野において使用することができる。

【 0 0 3 9 】

溶液中に存在するかおよび / または水中に分散している本発明のコポリマー P) を、室温 ~ 1 8 0 °C で金属表面またはプラスチックを被覆または塗装するために、好適にはポリイソシアネートと組み合わせ、および / または特に好適には、親水性および / または疎水性のポリイソシアネートの混合物と組合せて、または 1 1 0 ~ 1 8 0 °C で単一被覆塗料の形態でまたはトップコート材料として金属表面を被覆および塗装するためにアミノプラスチック架橋剤樹脂と組合せて用いる。

20

【 0 0 4 0 】

被覆物は種々の噴霧法、例えば圧縮空気噴霧法、エアレス噴霧法または静電噴霧法などによって、1 成分または適切な場合には 2 成分の噴霧装置を用いて製造することができる。あるいは、本発明による製造および使用のための塗料および被覆材料は、他の技術によって、例えば延展塗布、ロール塗布またはナイフ塗布などによって塗布することもできる。

【 実施例 】

30

【 0 0 4 1 】

比較例 1 (= E P 9 4 7 5 5 7 の実施例 3)

1 8 6 g のブチルグリコールおよび 1 8 6 g の S o l v e s s o (登録商標) 1 0 0 (芳香族 H C 、 E x x o n - C h e m i e 、 E s s o D e u t s c h l a n d G m b H 、初期沸点 (A S T M D 8 6 - 0 5) 1 6 2 °C) を、攪拌、冷却および加熱設備を備えた 6 L 反応容器に投入し、該初期投入原料を 1 4 5 °C に加熱した。この温度で、7 5 0 g のメチルメタクリレート、1 2 5 g のスチレン、4 4 5 g のヒドロキシエチルメタクリレート、5 3 8 g のブチルアクリレートおよび 8 7 g のブチルメタクリレートの混合物 1) を 3 時間にわたって計量投入し、その直後に、1 2 8 g のメチルメタクリレート、1 8 0 g のヒドロキシエチルメタクリレート、1 0 0 g のブチルアクリレートおよび 6 0 g のアクリル酸の混合物 2) を 1 . 5 時間にわたって計量添加した。これと平行して、5 時間にわたって、ブチルグリコールと S o l v e s s o (登録商標) 1 0 0 の 1 : 1 混合物 7 0 g 中のジ - t e r t - ブチルペルオキシド 8 8 g の溶液を計量投入した。次いで該混合物を 1 4 5 °C で 2 時間攪拌し、次いで 1 0 0 °C に冷却し、N , N - ジメチルエタノールアミン 7 6 g を添加した。3 0 分間の均質化後、8 0 °C で 2 時間にわたって 2 7 0 0 g の水で分散した。以下のデータを有する分散体を得た：

40

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	20 mg KOH/g
固形分	43.8%
粘度	1400 mPas、23℃
pH（水中10%）	8.1
中和度	105%
平均粒度	110 nm
共溶媒：	7.7重量%

【0042】

10

本発明の実施例 2

372 gのSolvesso（登録商標）200を、攪拌、冷却および加熱設備を備えた6 L反応容器に投入し、該初期投入原料を145℃に加熱した。この温度で、750 gのメチルメタクリレート、125 gのスチレン、445 gのヒドロキシエチルメタクリレート、538 gのブチルアクリレートおよび87 gのブチルメタクリレートの混合物1)を3時間にわたって計量投入し、その直後に、128 gのメチルメタクリレート、180 gのヒドロキシエチルメタクリレート、100 gのブチルアクリレートおよび60 gのアクリル酸の混合物2)を1.5時間にわたって計量添加した。これと平行して、5時間にわたって、70 gのSolvesso（登録商標）200中のジ-tert-ブチルペルオキシド88 gの溶液を計量投入した。次いで該混合物を145℃で2時間攪拌し、次いで100℃に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン76 gを添加した。30分間の均質化後、80℃で2時間にわたって2630 gの水で分散させた。以下のデータを有する分散体を得た：

20

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	20 mg KOH/g
固形分	45.0%
粘度	1350 mPas、23℃
pH（水中10%）	8.2
中和度	105%
平均粒度	110 nm
共溶媒：	7.7重量%

30

【0043】

本発明の実施例 3

372 gのIsopar（登録商標）Lを、攪拌、冷却および加熱設備を備えた6 L反応容器に投入し、該初期投入原料を145℃に加熱した。この温度で、750 gのメチルメタクリレート、125 gのスチレン、445 gのヒドロキシエチルメタクリレート、538 gのブチルアクリレートおよび87 gのブチルメタクリレートの混合物1)を3時間にわたって計量投入し、その直後に、128 gのメチルメタクリレート、180 gのヒドロキシエチルメタクリレート、100 gのブチルアクリレートおよび60 gのアクリル酸の混合物(2)を1.5時間にわたって計量添加した。これと平行して、5時間にわたって70 gのIsopar（登録商標）L中のジ-tert-ブチルペルオキシド88 gの溶液を計量投入した。次いで該混合物を145℃で2時間攪拌し、次いで100℃に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン76 gを添加した。30分間の均質化後、80℃で2時間にわたって2700 gの水で分散させた。以下のデータを有する分散体を得た：

40

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	22 mg KOH/g
固形分	43.7%
粘度	1090 mPas、23°C
pH（水中10%）	8.3
中和度	105%
平均粒度	115 nm
共溶媒：	7.7重量%

【0044】

10

本発明の実施例 4

372 gのIsopar（登録商標）Mを、攪拌、冷却および加熱設備を備えた6 L反応容器に投入し、該初期投入原料を145 に加熱した。この温度で、750 gのメチルメタクリレート、125 gのスチレン、445 gのヒドロキシエチルメタクリレート、538 gのブチルアクリレートおよび87 gのブチルメタクリレートの混合物1）を3時間にわたって計量投入し、その直後に、128 gのメチルメタクリレート、180 gのヒドロキシエチルメタクリレート、100 gのブチルアクリレートおよび60 gのアクリル酸の混合物2）を1.5時間にわたって計量添加した。これと平行して、5時間にわたって70 gのIsopar（登録商標）M中のジ-tert-ブチルペルオキシド88 gの溶液を計量投入した。次いで該混合物を145 で2時間攪拌し、次いで100 に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン76 gを添加した。30分間の均質化後、80 で2時間にわたって2610 gの水で分散させた。以下のデータを有する分散体を得た：

20

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	19 mg KOH/g
固形分	45.3%
粘度	1090 mPas、23°C
pH（水中10%）	8.4
中和度	105%
平均粒度	105 nm
共溶媒：	7.7重量%

30

【0045】

本発明の実施例 5

372 gのVarse1（登録商標）60を、攪拌、冷却および加熱設備を備えた6 L反応容器に投入し、該初期投入原料を145 に加熱した。この温度で、750 gのメチルメタクリレート、125 gのスチレン、445 gのヒドロキシエチルメタクリレート、538 gのブチルアクリレートおよび87 gのブチルメタクリレートの混合物1）を3時間にわたって計量投入し、その直後に、128 gのメチルメタクリレート、180 gのヒドロキシエチルメタクリレート、100 gのブチルアクリレートおよび60 gのアクリル酸の混合物2）を1.5時間にわたって計量添加した。これと平行して、5時間にわたって70 gのSoltr01（登録商標）10中のジ-tert-ブチルペルオキシド88 gの溶液を計量投入した。次いで該混合物を145 で2時間攪拌し、次いで100 に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン76 gを添加した。30分間の均質化後、80 で2時間にわたって2630 gの水で分散させた。以下のデータを有する分散体を得た：

40

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	19 mg KOH/g
固形分	44.9%
粘度	1130 mPas、23°C
pH（水中10%）	8.1
中和度	105%
平均粒度	110 nm
共溶媒：	7.7重量%

【0046】

10

本発明の実施例 6

372 gのIsopar（登録商標）V（脂肪族HC、Exxon-Chemie、Essso Deutschland GmbH、初期沸点（ASTM D86-05）273）を、攪拌、冷却および加熱設備を備えた6 L反応容器に投入し、該初期投入原料を145 に加熱した。この温度で、750 gのメチルメタクリレート、125 gのステレン、445 gのヒドロキシエチルメタクリレート、538 gのブチルアクリレートおよび87 gのブチルメタクリレートの混合物1）を3時間にわたって計量投入し、その直後に、128 gのメチルメタクリレート、180 gのヒドロキシエチルメタクリレート、100 gのブチルアクリレートおよび60 gのアクリル酸の混合物2）を1.5時間にわたって計量添加した。これと平行して、5時間にわたって70 gのIsopar（登録商標）V中のジ-tert-ブチルペルオキシド88 gの溶液を計量投入した。次いで該混合物を145 で2時間攪拌し、次いで100 に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン76 gを添加した。30分間の均質化後、80 で2時間にわたって2450 gの水で分散させた。以下のデータを有する分散体を得た：

20

OH含量（固体、理論的に算出）	3.3%
酸価（固体）	19 mg KOH/g
固形分	48.5%
粘度	1160 mPas、23°C
pH（水中10%）	8.4
中和度	105%
平均粒度	110 nm
共溶媒：	7.7重量%

30

【0047】

応用例：A～F

クリアコート材料を、以下の表に従って調合し、目盛付きドクター刃を用いて塗布した。膨れ限界を、蒸発の30分後、目視で決定した：

【0048】

【表 2】

使用量 (g)	A	B	C	D	E	F
比較例 1	514					
実施例 2		500				
実施例 3			515			
実施例 4				497		
実施例 5					500	
実施例 6						464
Surfynol (登録商標) 104 BC	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
Borchigel (登録商標) PW25	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Baysilon (登録商標) VP AI 3468	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
Bayhydur (登録商標) VP LS 2319	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1	191.1
Butoxyl (登録商標) 中80%						
水	31	45	30	48	45	91
膨れ限界 [μ m]	60	80	90	130	100	65

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/001204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 443 576 A (BHATTACHARYYA BHUPATI R [US] ET AL) 17 April 1984 (1984-04-17) column 1, line 55 - line 65 column 6, line 15	1-8
A	EP 1 229 057 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 7 August 2002 (2002-08-07) paragraph [0034]	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 März 2008

Date of mailing of the international search report

03/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/001204

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4443576	A	17-04-1984	NONE	
EP 1229057	A	07-08-2002	CN 1367194 A	04-09-2002
			DE 60128536 T2	24-01-2008
			JP 2002284956 A	03-10-2002
			KR 20020056822 A	10-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/001204

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L33/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 443 576 A (BHATTACHARYYA BHUPATI R [US] ET AL) 17. April 1984 (1984-04-17) Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 65 Spalte 6, Zeile 15	1-8
A	EP 1 229 057 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 7. August 2002 (2002-08-07) Absatz [0034]	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. März 2008		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/04/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rouault, Yannick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/001204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4443576	A	17-04-1984	KEINE	
EP 1229057	A	07-08-2002	CN 1367194 A	04-09-2002
			DE 60128536 T2	24-01-2008
			JP 2002284956 A	03-10-2002
			KR 20020056822 A	10-07-2002

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 5/02 (2006.01)		C 0 9 D 5/02	
C 0 8 F 257/00 (2006.01)		C 0 8 F 257/00	

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, 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 トーマス・ミュンツマイ

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ロベルト - コッホ - シュトラッセ 2 1 番

(72) 発明者 ザントラ・ハックバルト

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 1 8 1 ベトブルク、ケーテ - コルヴィッツ - シュトラッセ 2 8 番

(72) 発明者 マルティン・メルヒオルス

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、アム・ザントベルク 3 5 番

(72) 発明者 ハイנטツ - ディートマル・ゲヴィス

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 6 8 メーアブッシュ、ヴェーバーガッセ 3 0 番

F ターム (参考) 4J002 BN031 BN121 GH00 HA07

4J026 AA17 AA37 AA38 AA45 AA48 AC09 AC23 AC35 BA05 BA06

BA27 BA30 BB04 BB09 DA05 DB05 DB32 EA06 EA10 GA01

GA02 GA08

4J038 CG141 CH011 CH121 CJ131 JA02 JA03 KA06 MA08 MA10