

(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2011-522094

(P2011-522094A)

(43) 公表日 平成23年7月28日 (2011.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 67/00 (2006.01)	C O 8 L 67/00	4 J 0 0 2
C O 8 L 33/26 (2006.01)	C O 8 L 33/26	4 J 0 2 6
C O 8 L 75/04 (2006.01)	C O 8 L 75/04	4 J 1 0 0
C O 8 F 20/54 (2006.01)	C O 8 F 20/54	
C O 8 F 283/00 (2006.01)	C O 8 F 283/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁)

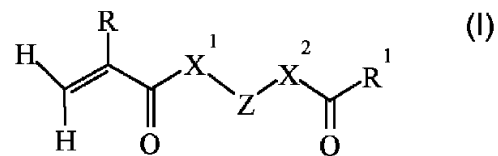
(21) 出願番号	特願2011-512048 (P2011-512048)	(71) 出願人	390009128
(86) (22) 出願日	平成21年4月23日 (2009.4.23)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(85) 翻訳文提出日	平成23年2月7日 (2011.2.7)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/054862		E v o n i k R o e h m G m b H
(87) 国際公開番号	W02009/146977		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開日	平成21年12月10日 (2009.12.10)		ルシェンアレー (番地なし)
(31) 優先権主張番号	102008002257.8		K i r s c h e n a l l e e , D - 6 4 2
(32) 優先日	平成20年6月6日 (2008.6.6)		9 3 D a r m s t a d t , G e r m a n
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		y
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも1つのアルキド樹脂を含む水性分散体

(57) 【要約】

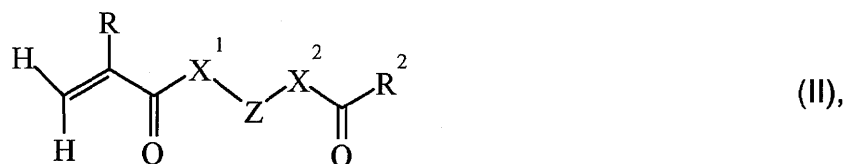
本発明は、少なくとも1つのアルキド樹脂と、式 (I) [式中、Rは水素またはメチル基であり、X¹およびX²は、互いに独立して、酸素または式NR'の基であり、R'は、水素、または1～6個の炭素原子を有する基であり、X¹およびX²基の少なくとも1つが式NR'の基であり、R'は、水素、または1～6個の炭素原子を有する基であり、Zは結合基であり、R¹は、9～25個の炭素原子を有する不飽和基である]によるモノマーAから誘導された反復基を含む少なくとも1つのポリマーとを含む水性分散体に関する。



復単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 10 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 12】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーが、一般式 (II) 【化 2】



10

[式中、R は水素またはメチル基であり、
X¹および X²は、独立して、酸素または式 NR' の基であり、
R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、
X¹および X²基の少なくとも 1 つが式 NR' の基であり、R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、
Z は結合基であり、
R²は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する飽和基である]
のモノマー B から誘導された反復基を有することを特徴とする、請求項 1 から 11 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

20

【請求項 13】

前記ポリマーが、モノマー A および B と異なるエステル基含有モノマー C から誘導された反復単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 12 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 14】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーが、
0.1 質量% ~ 50 質量% のモノマー A、
0.1 質量% ~ 50 質量% のモノマー B、
30 質量% ~ 95 質量% のエステル基含有モノマー C、
0 質量% ~ 10 質量% の酸基含有モノマー、
0 質量% ~ 50 質量% のスチレンモノマー、および
0 質量% ~ 50 質量% のさらなるコモノマー
を含むモノマー混合物の反応によって得られることを特徴とする、請求項 1 から 13 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

30

【請求項 15】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーの少なくとも一部がアルキド樹脂に共有結合されていることを特徴とする、請求項 1 から 14 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 16】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーの少なくとも一部がアルキド樹脂に非共有結合されていることを特徴とする、請求項 1 から 15 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

40

【請求項 17】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーが、1 ~ 500 nm の範囲の粒子半径を有する重合体であることを特徴とする、請求項 1 から 16 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 18】

少なくとも 1 つの (メタ) アクリレート部を有する重合体が、コア - シェル構造を有することを特徴とする、請求項 17 に記載の水性分散体。

【請求項 19】

前記コアが、(メタ) アクリレートから誘導された単位を 50 質量% ~ 100 質量% 含

50

むことを特徴とする、請求項 18 に記載の水性分散体。

【請求項 20】

式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーが、重合体 100 g 当たり 5 ~ 40 g の範囲のヨウ素価を有することを特徴とする、請求項 1 から 19 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 21】

固形分に対して、分散体 100 g 当たり 2 ~ 100 g の範囲のヨウ素価を有することを特徴とする、請求項 1 から 20 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 22】

固形分に対して、分散体 100 g 当たり 0.1 ~ 100 g の範囲の酸価を有することを特徴とする、請求項 1 から 21 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

10

【請求項 23】

アルキド樹脂と、式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーとの質量比が、それぞれの成分の乾燥質量に対して 20 : 1 ~ 1 : 20 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 から 22 までの少なくとも一項に記載の水性分散体。

【請求項 24】

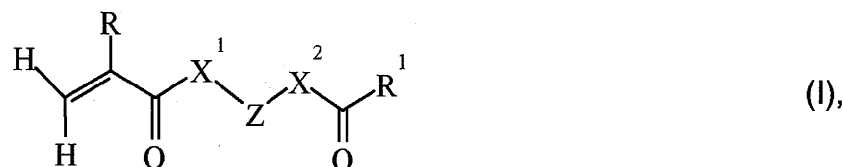
式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーの水性分散体を製造し、アルキド樹脂と混合することを特徴とする、請求項 1 から 23 までの少なくとも一項に記載の水性分散体を製造するための方法。

【請求項 25】

請求項 1 から 23 までの少なくとも一項に記載の水性分散体を製造するための方法において、アルキド樹脂を製造し、式 (I)

20

【化 3】



[式中、R は水素またはメチル基であり、

X¹ および X² は、独立して、酸素または式 NR' の基であり、

R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、

X¹ および X² 基の少なくとも 1 つが式 NR' の基であり、R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、

Z は結合基であり、

R¹ は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する不飽和基である]

のモノマー A と反応させることを特徴とする、前記製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つのアルキド樹脂を含む水性分散体に関する。本発明は、さらに、これらの分散体を製造するための方法に関する。

40

【0002】

塗料材料、特に塗料およびワニスは、長年にわたって合成により製造されてきた。これらの塗料材料の多くは、概して、多価酸、アルコールおよび脂肪酸および / または脂肪酸誘導体を使用して製造されるアルキド樹脂と呼ばれるものに基づく。これらのアルキド樹脂の 1 つの特定のグループは、酸素に曝露されると架橋膜を形成し、架橋は、不飽和器が関与する酸化によって生じる。これらのアルキド樹脂の多くは、樹脂を薄膜の形で塗料要素に塗布することを可能にするための有機溶媒または分散媒体を含む。しかし、環境保護および職業安全の理由から、これらの溶媒の使用を断念せざるを得ない。したがって、水性媒体に基づいて、対応する樹脂が開発されたが、それらの貯蔵安定性は限られている。

50

また、多くのアルキド樹脂の特性は、決して最適でない。例えば、吸水性がしばしば強すぎる。また、多くの用途では、耐溶媒性または硬度が低すぎる。

【0003】

よって、以上に略述した従来のアルキド系塗料材料に取って代わるべく試みがなされてきた。ビニルモノマーに基づく溶液ポリマーに基づく塗料組成物が、例えばDE-A-10106561に記載されている。しかし、その組成物は、高比率の有機溶媒を含む。

【0004】

さらに、(メタ)アクリレートポリマーに基づく水性分散体も既知である。例えば、文献DE-A-4105134には、結合剤として塗料材料に使用できる水性分散体が記載されている。しかし、それらの結合剤の製造は、中和後に乳化重合に使用される溶液重合体が最初に製造されるいくつかの段階にわたって行われる。

10

【0005】

また、DE-A-2513516には、そのいくつかが不飽和アルコール残基を含む(メタ)アクリレートに基づくポリマーを含む水性分散体が記載されている。記載されている分散体の特定の短所は、それらの製造が高コストで不便なことであり、ポリマーは、溶液重合により(メタ)アクリレートに基づいて得られる。その場合、これらのポリマーは、溶液ポリマーに対して5質量%~20質量%の範囲の高比率の酸基を有する。

【0006】

文献DE-A-2638544には、使用される(メタ)アクリレートのいくつかが不飽和アルコール残基を有する(メタ)アクリレートに基づくエマルジョンポリマーを含む酸化乾燥性水性分散体が記載されている。しかし、エマルジョンポリマーを製造するのに連鎖移動剤が使用されたため、エマルジョンポリマーの溶解度が高い。

20

【0007】

また、酸化乾燥性ポリマーを含む水性分散体は、F.-B.Chen, G. Bufkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autooxidation II", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4551-4570 (1985)に記載されている。それらのポリマーは、不飽和長鎖アルコール残基を有する(メタ)アクリレートから誘導された2質量%~8質量%の単位を含む。しかし、これらのポリマーは酸基を含むモノマーの重合によって得られる単位を含まない。多くの用途に対して、これらの分散体の保存特性および塗料の硬度が不十分である。

30

【0008】

さらに、文献US5,750,751、EP-A-1044993およびWO2006/013061には、室温で架橋することが可能なビニルモノマー系ポリマーを含む塗料材料が記載されている。それらのポリマーを溶液重合によっても乳化重合によっても得ることができる。重合のためのモノマー混合物は、なかでも、そのアルコール残基が不飽和脂肪酸で変性された(メタ)アクリレートを含むことができる。(メタ)アクリレートに基づくポリマーを含む上記塗料材料の短所は、それらが高価なことである。また、上記塗料材料から得られる塗料は、硬度が低いことが多い。これらの文献には、アルキド樹脂におけるこれらのポリマーの使用が言及されていない。

40

【0009】

また、日本公開JP59011376には、(メタ)アクリレートに基づくエマルジョンポリマーが記載されている。この文献に記載されている分散体の短所は、保存寿命が短いことである。また、得られた塗料が、すべての溶媒に関する高度な要件に対して十分な安定性を有さないことがわかる。

【0010】

また、US6,599,972には、そのアルコール残基が不飽和脂肪酸誘導体から誘導される(メタ)アクリレートに基づくポリマーに基づく塗料組成物が開示されている。そこに明記されている塗料組成物の短所は、それらの保存寿命、および記載の組成物から得られる塗料の安定性である。

50

【 0 0 1 1 】

また、先行技術には、(メタ)アクリレートに基づくポリマーの他に、アルキド樹脂を含むこともできる分散体も開示されている。文献 W O 9 8 / 2 2 5 4 5 には、例えば、不飽和アルコール残基を有する(メタ)アクリレートから誘導された単位を有するポリマーが記載されている。これらのポリマーをアルキド樹脂と一緒に使用することができる。しかし、記載のポリマーから塗料材料を製造するために溶媒が使用される。W O 0 9 / 2 2 5 4 5 には水性分散体が記載されていない。よって、これらの組成物は、上記短所が支障となっている。

【 0 0 1 2 】

さらに、U S 4 , 0 1 0 , 1 2 6 には、(メタ)アクリレートポリマーによって変性され、後に乳化重合に使用されるアルキド樹脂を含む組成物が開示されている。記載の組成物は、いくつかの工程で製造され、それは、記載の樹脂の製造が非常に高コストで不便であることを意味する。

10

【 0 0 1 3 】

また、文献 E P - A - 0 2 6 7 5 6 2 には、変性アルキド樹脂を含む分散体が記載されている。アルキド樹脂は、特に、(メタ)アクリレートおよび不飽和脂肪酸の溶液重合によって得られるコポリマーを使用して製造される。この場合、これらの脂肪酸は、それらの二重結合を介してコポリマーに組み込まれる。これらの樹脂は、いくつかの工程で製造されるため、特に大量の溶媒が使用される。また、分散体を得るために大量のエチレングリコールモノブチルエーテルが必要である。同様の分散体が、D E - A - 3 4 3 2 4 8 2 にも記載されているが、E P - A - 0 2 6 7 5 6 2 に記載されているものと同じ短所を有する。

20

【 0 0 1 4 】

加えて、E P - A - 1 5 7 8 8 6 4 には、(メタ)アクリレートポリマーで変性された水性アルキド樹脂が開示されている。(メタ)アクリレートポリマーは、大量の不飽和脂肪酸を使用して製造された。しかし、これらの分散体の複雑な製造が短所である。また、記載の分散体は、比較的低硬度の塗料をもたらす。

【 0 0 1 5 】

そこで、先行技術に鑑みて、本発明の目的は、優れた特性を有する塗料材料および塗料を提供することである。特に、塗料材料は、残留モノマー含有量が非常に小さくなければならない。したがって、また、本発明の目的は、特に長い保存寿命および貯蔵寿命を有する分散体を提供することであった。また、目的は、塗料材料から得られる塗料の硬度を広範囲に変更可能とすることであった。本発明の特定の形態によれば、目的は、特に、非常に硬い耐引掻性の塗料をもたらす組成物を提供することであった。

30

【 0 0 1 6 】

さらなる目的は、塗料材料から得られる塗料が高耐溶剤性を有することであった。この文脈において、多くの異なる溶媒に対して安定性が高くないとではない。さらなる目的を、揮発性有機溶媒を含まない塗料材料の提供に見いだすことができる。水性分散体から得られる塗料は、高度な耐候性、特に高度なUV安定性を有するべきである。また、塗料材料から得られる膜は、短時間の後に低粘着力を示さなければならない。さらに、本発明の塗料材料は、容易かつ安価に製造することが可能でなければならない。

40

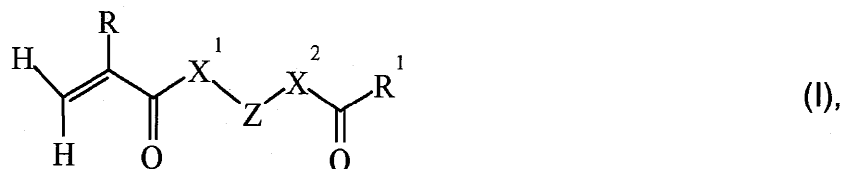
【 0 0 1 7 】

これらの目的、および明記されていないが、序文に記載されている状況から容易に推測および推論可能である他の目的は、請求項1の特徴のすべてを有する水性分散体によって達成される。本発明の分散体の適切な変性が従属請求項で保護されている。製造方法に関しては、請求項24および25が基本的な目的に対する解決策を提供する。

【 0 0 1 8 】

よって、本発明は、少なくとも1つのアルキド樹脂と、
式(I)

【化 1】



〔式中、Rは水素またはメチル基であり、X¹およびX²は、独立して、酸素または式NR'の基であり、R'は、水素、または1～6個の炭素原子を有する基であり、X¹およびX²基の少なくとも1つが式NR'の基であり、R'は、水素、または1～6個の炭素原子を有する基であり、Zは結合基であり、R¹は、9～25個の炭素原子を有する不飽和基である〕

のモノマーAから誘導された反復基を含む少なくとも1つのポリマーとを含む水性分散体を提供する。

【0019】

本発明による手段を通じて、以下の利点を含む利点を得ることがさらに可能である。

【0020】

本発明の分散体は、残留モノマー含有量が非常に小さい。

【0021】

本発明の分散体から得られる塗料の硬度を広範囲に変更することができる。したがって、特に、非常に硬い耐引掻性の塗料を得ることが可能である。本発明の分散体から得られる塗料は、特に、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アンモニア溶液またはエタノールを用いた試験で明らかにされる意外にも高耐溶剤性を発揮する。例えば、得られた塗料は、特に、DIN68861-1調度試験(Moebeltest)による実験の文脈で優れた等級を示す。

【0022】

本発明の分散体は、好ましくは、揮発性有機溶媒を含まない。また、本発明の分散体は、高度な貯蔵安定性、長い貯蔵寿命および非常に良好な貯蔵特性を示す。特に、凝集体が実質的に形成されない。

【0023】

該水性分散体から得られる塗料は、高度な耐候安定性、特に高度なUV安定性を示す。該水性分散体から得られる膜は、また、短時間の後に低粘着性を示す。

【0024】

本発明の分散体を大規模に安価で製造することができる。本発明の分散体は、環境に優しく、安全に、かつ大きなコストおよび複雑さを伴うことなく製造および処理され得る。この点において、本発明の分散体は、非常に高い剪断安定性を示す。

【0025】

本発明の水性分散体は、少なくとも1つのアルキド樹脂を含む。アルキド樹脂は、長年にわたって既知であり、その用語は、一般には、多価カルボン酸と多価アルコールを縮合することによって得られる樹脂を指し、これらの化合物は、一般には、例えば、長鎖アルコール(脂肪アルコール)、脂肪酸、または脂肪酸、脂肪もしくは油を含む化合物によって変性される(DIN55945; 1968)。アルキド樹脂は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版(CD-ROM)に記載されている。これらの従来のアルキド樹脂の他に、同様の特性を有する樹脂を使用することも可能である。これらの樹脂も同様に、例えば、以上に記載した長鎖アルコール(脂肪アルコール)、脂肪酸、または脂肪酸、脂肪もしくは油を含む化合物から誘導される高度な基を特徴とする。しかし、これらの誘導体は、多価カルボン酸を必ずしも含まず、その代わりに例えばポリオールとイソシアネートを反応させることによって得られ得る。使用できるアルキド樹脂を、好ましくは水で希釈するか、または水と混合することができる。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明の分散体に使用することが好適であるアルキド樹脂を製造するための好適な多価カルボン酸としては、ジカルボン酸およびトリカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、5 - (ナトリウムスルホ) イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、ブタンジオン酸、マレイン酸、フマル酸、セバシン酸、アジピン酸およびアゼライン酸が挙げられる。これらの酸を無水物として製造に使用することもできる。芳香族ジカルボン酸を使用してアルキド樹脂を製造することが特に好ましい。多価カルボン酸の比率は、樹脂の製造のための反応混合物に使用される反応物質の質量に対して、好ましくは2質量% ~ 50質量%、より好ましくは5質量% ~ 40質量%の範囲である。

【0027】

アルキド樹脂の製造に多価アルコールも使用される。これらのアルコールとしては、なかでも、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキシジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール、トリメチロールモノアリルエーテル、トリメチロールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2, 2' - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン(水素化ビスフェノールA)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロールおよびソルビトールが挙げられる。これらのうち、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびソルビトールが特に好ましい。特定の一態様によれば、3つ、または3つより多いヒドロキシ基を有するアルコールが特に好ましい。多価アルコールの比率は、樹脂の製造のための反応混合物に使用される反応物質の質量に対して、好ましくは2質量% ~ 50質量%、より好ましくは5質量% ~ 40質量%の範囲である。

【0028】

また、特に、上記アルキド樹脂を製造するために脂肪酸を使用することが可能である。この文脈において、特に、飽和および不飽和脂肪酸を使用することが可能であり、不飽和脂肪酸を含む混合物が特に好ましい。好適な脂肪酸は、6 ~ 30個、より好ましくは10 ~ 26個、極めて好ましくは12 ~ 22個の炭素原子を有する。脂肪酸の比率は、樹脂の製造のための反応混合物に使用される反応物質の質量に対して、好ましくは2質量% ~ 90質量%、より好ましくは10質量% ~ 70質量%の範囲である。

【0029】

好適な飽和脂肪酸としては、なかでも、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、パルミトレイン酸およびステアリン酸が挙げられる。

【0030】

好適な不飽和脂肪酸としては、なかでも、ウンデシレン酸、パルミトレン酸、オレイン酸、エライジン酸、パクセン酸、イコセノン酸、セトレン酸、エルシン酸、ネルボン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、チムノドン酸、クルバノドン酸およびノまたはセルボン酸が挙げられる。

【0031】

また、上記脂肪酸をそれらのエステル、例えばトリグリセリドの形で使用することもできる。

【0032】

また、上記アルキド樹脂は、さらなる成分を有することができる。これらは、例えば、一塩基カルボン酸、一価アルコール、または樹脂に乳化性基をもたらす化合物、例えば、

10

20

30

40

50

ポリエチレンオキシドを含む。アルキド樹脂は、また、ヒドロキシカルボン酸、例えば、2 - 、3 - および4 - ヒドロキシ安息香酸、リジノレン酸、ジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシ安息香酸、2 , 2 - ジメチロール酢酸、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 - ジメチロールペンタノン酸を含むことができる。

【0033】

また、樹脂、特にロジン、スチレンポリマー、アクリルポリマー、エポキシド、ウレタン、ポリアミドおよび／またはシリコンで変性された変性アルキド樹脂を使用することも可能である。これらの変性は、上記特許文献およびUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版(CD-ROM)を含む文献に記載されている。これらの実施形態を通じて、特に、初期乾燥、接着強度、耐候安定性、貯蔵特性、耐薬品性、通し硬化、湿性膜の安定性および耐摩耗性を改変することが可能である。

10

【0034】

例として、好ましくは、遊離ラジカル付加重合によって得られるポリマーで変性されたアルキド樹脂を使用することが可能である。この種の樹脂は、文献US 5,538,760、US 6,369,135およびDE-A-19957161を含む出典から既知である。出願番号第446,130号で1995年5月22日に米国特許庁(USPTO)に出願された文献US 5,538,760に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。出願番号第08/696,361号で1996年8月13日に米国特許庁(USPTO)に出願された文献US 6,369,135 B1に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。出願番号DE 19957161.9で1999年11月27日にドイツ特許商標庁に出願された文献DE-A-19957161に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。

20

【0035】

文献US 5,538,760およびUS 6,369,135によれば、変性アルキド樹脂を得ることができる方法の1つは、アルキド樹脂の存在下でモノマー混合物を重合することである。この場合におけるモノマー混合物とアルキド樹脂の質量比は、好ましくは100:1~1:4、より好ましくは5:1~1:1である。

【0036】

特に適切な樹脂としては、DE-A-19957161に記載されているアクリレート変性アルキド樹脂が挙げられる。これらのアルキド樹脂は、アルキドコアに加えて、(メタ)アクリレートを重合することによって得られる基を有する。

30

【0037】

これらのアクリレート変性アルキド樹脂は、最初に、少なくとも1つの水溶性ジオールの存在下で、

(1) その全量に対して、0.1質量%~10質量%の懸垂および／または末端アリルオキシ基を含む少なくとも1つのアルキド樹脂を水に分散させて分散体1を与え、

(2) メタクリル酸と少なくとも1つのさらなるカルボキシル非含有オレフィン性不飽和モノマーとの混合物を分散体1中にてグラフト共重合して分散体2を与え、

40

(3) 1回またはn回にわたって、

(3.1) 少なくとも1つの酸基非含有オレフィン性不飽和モノマーをグラフト共重合し、かつ／または

(3.2) 少なくとも1つの酸基含有オレフィン性不飽和モノマーと少なくとも1つの酸基非含有オレフィン性不飽和モノマーとの少なくとも1つの混合物を、処理工程(3)またはその繰返し(3)から(n)において、酸基が、合計で処理工程(2)にて組み込まれた酸基の量の90モル%を超えない量で組み込まれることを前提として、それぞれの先行処理工程(2)または(2)から(n-1)から得られる分散体2または2~n-1中にてグラフト共重合することによって製造可能である。

【0038】

50

上記の懸垂および／または末端アリルオキシ基は、それぞれの場合にアルキド樹脂に対して、0.1質量％～10質量％、好ましくは0.2質量％～9質量％、より好ましくは0.3質量％～8質量％、特に好ましくは0.4質量％～7質量％、極めて好ましくは0.5質量％～6質量％、特に0.6質量％～5質量％の量でアルキド樹脂に存在することができる。アリルオキシ基の酸素原子は、アリル基をアルキド樹脂の主鎖に結合させるウレタン基、エステル基またはエーテル基の一部であってよい。

【0039】

懸垂および／または末端アリルオキシ基を導入するための好適な化合物の例は、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、3-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルもしくはジアリルエーテル、グリセロールモノアリルもしくはジアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリル、ジアリルもしくはトリアリルエーテル、マンニトールモノアリル、ジアリル、トリアリルもしくはテトラアリルエーテル、ジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸もしくは2,2-ジメチロールペンタン酸のアリルエステルまたはアリルウレタンであり、これらのうちトリメチロールプロパンモノアリルエーテルが有利である。アクリレートの変性では、分散体1を1つの段階(2)で、メタクリル酸および少なくとも1つのさらなるオレフィン性不飽和モノマーとグラフト共重合することが可能である。それらのオレフィン性不飽和二重結合の他に、さらなるオレフィン性不飽和モノマーは、カルボキシル基を除く反応性官能基をさらに含むことができ、反応性官能基の例は、イソシアネート反応性基、カルバメート反応性基、N-メチロールもしくはN-メチロールエーテル反応性基またはアルコキシカルボニルアミノ反応性基である。この文脈において、所定の反応条件および本発明の分散体の後の貯蔵下で、これらの反応性官能基は、メタクリル酸のカルボキシル基または存在する他の反応性官能基と反応しないことが最も重要である。これらの要件を満たす反応性官能基の一例は、ヒドロキシル基である。これらのモノマーは、それ自体が既知であり、例はDE 1 995 716 1に記載されている。それらは、特に、20個までの炭素原子をアルキル基に有するアクリル酸、メタクリル酸もしくは別のアルファ、ベータオレフィン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸のエステル、メタクリル酸、クロトン酸もしくはエタクリル酸のエステルを含む。

【0040】

文献US 5,096,959に従って得られるアルキド樹脂がさらに好適である。出願番号第609,024号で1990年10月30日に米国特許庁(USPTO)に出願されたUS 5,096,959 B1に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれている。これらのアルキド樹脂は、脂環式ポリカルボン酸で変性され、シクロヘキサンジカルボン酸およびシクロペンタンジカルボン酸が、その変性に特に好適である。

【0041】

また、ポリエチレングリコールで変性されたアルキド樹脂を使用することが可能である。多くの特許明細書には、ポリエチレングリコール(PEG)による変性による水乳化性アルキド樹脂の製造が記載されている。多くの方法では、約10％～約30％のPEGが、エステル交換またはエステル化によってアルキド樹脂に直接組み込まれる(とりわけ米国特許明細書第2,634,245号;同第2,853,459号;同第3,133,032号;同第3,223,659号;同第3,379,548号;同第3,437,615号;同第3,437,618号;同第1,034,442,835号;同第3,457,206号;同第3,639,315号;独国特開明細書第1,495,032号;または英国特許明細書第1,038,696号および同第1,044,821号参照)。

【0042】

ポリエチレングリコールで変性された好適なアルキド樹脂としては、文献EP-A-0 029 145から既知のものが挙げられる。出願番号EP 80 106 672.1で1980年10月30日に欧州特許庁に出願された文献EP-A-0 029 145に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。その文献によれば、最初に、ポリエ

チレングリコールと、エポキシ基を含むカルボン酸とを反応させることが可能である。次いで、得られた反応生成物を、アルキド樹脂を製造するために反応混合物に使用することができる。アルキド樹脂を変性するための好適なポリエチレングリコールは、例えば 500 ~ 5000 g / モルの数平均分子量を有する。

【0043】

また、特に好適なポリエチレングリコール変性アルキド樹脂を、メタクリル酸、不飽和脂肪酸ならびにビニルおよび / またはビニリデン化合物を重合することによって得られるコポリマーで変性することができる。

【0044】

ウレタン基で変性されたアルキド樹脂も適切である。この種のアルキド樹脂は、WO 2006 / 092211 および EP - A - 1533342 を含む出典に記載されている。

【0045】

適切な一実施形態によれば、不飽和脂肪酸 A 1、オレフィン二重結合を含まない脂肪族または芳香族または芳香族 - 脂肪族モノカルボン酸 A 2、脂環式ジカルボン酸 A 3 またはそれらの無水物、少なくとも三価、好ましくは少なくとも四価アルコール A 4、芳香族または脂肪族多官能性、特に二官能性イソシアネート A 5 から誘導された単位を含む EP - A - 1533342 に記載のウレタンアルキド樹脂を使用することが可能である。ウレタンアルキド樹脂は、好ましくは 2 段階反応で製造され、そのうちの第 1 の段階では、成分 A 1 ~ A 4 がエステル化され、第 1 の段階の生成物の酸価が好ましくは 10 mg / g を超えず、特に好ましくは 5 mg / g を超えない。第 2 の段階では、第 1 の段階によるヒドロキシル含有生成物を、分子拡大を含む反応において少量（第 1 の段階の生成物の質量の 1 % まで、好ましくはその質量の 0.5 % まで）の三級アミンの添加によりイソシアネート A 5 と反応させる。好適なウレタンアルキド樹脂は、23 にてクロロホルム中で測定されたシュタウディング指数が少なくとも 9 cm³ / g、好ましくは少なくとも 11 cm³ / g である。

【0046】

出願番号 EP 04026511.8 で 2004 年 11 月 9 日に欧州特許庁に出願された文献 EP - A - 1533342 に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。

【0047】

好ましくは、多価アルコール A'、変性脂肪酸 B'、脂肪酸 C' および多価イソシアネート D' を反応させることによって得られるウレタンアルキド樹脂を使用することが可能である。変性脂肪酸 B' を、不飽和脂肪酸 B 1' と不飽和カルボン酸 B 2' とを反応させることによって製造することができる。これらのウレタンアルキドは、WO 2006 / 092211 を含む出典から既知である。出願番号 PCT / EP 2006 / 001503 で 2006 年 2 月 20 日に欧州特許庁に出願された文献 WO 2006 / 092211 に記載されている樹脂は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。変性脂肪酸 B' は、好ましくは、少なくとも 80 mg / g の酸価を有する。特に好ましくは、グラフトの結果としての酸価の増加が、80 mg / g ~ 250 mg / g の範囲、極めて好適には 100 mg / g ~ 150 mg / g の範囲にあり、酸価は、DIN EN ISO 2114 に従って測定可能である。ウレタンアルキド樹脂を製造するのに使用される脂肪酸 C' のヨウ素価は、好ましくは少なくとも 80 g / 100 g、より好ましくは少なくとも 120 g / 100 g である。WO 2006 / 092211 に記載されているウレタンアルキド樹脂を製造するために、概して、第 1 の成分 A'、B' および C' を反応させ、縮合体は、好ましくは、少なくとも 1.9、より好ましくは少なくとも 2 のヒドロキシ官能価を有する。縮合体は、多価カルボン酸から誘導された基、特に、上記ジカルボン酸およびトリカルボン酸から誘導された基をさらに含むことができる。続いて、この縮合体を多価イソシアネートと反応させる。好適な多価イソシアネートとしては、トリレン 2,4 - および 2,6 - ジイソシアネートならびにそれらの技術的混合物、ビス(4 - イソシアナトフェニル)メタン、イソホロンジイソシアネート、ビス(4 - イソシアナトシクロヘキシル)メタンおよび 1,6

10

20

30

40

50

- ジイソシアナトヘキサン、ならびにそれらから誘導されたイソシアヌレート、アロファネートおよびピウレットが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

以上に記載され、一般にポリカルボン酸を使用して製造される従来のアルキド樹脂の他に、以上に既に記載されているように、さらなるアルキド樹脂を使用することが可能である。当該さらなるアルキド樹脂としては、特に、例えば多価アルコールと多価イソシアネートとを反応させることによって得られるウレタンアルキド樹脂が挙げられる。好適なウレタン樹脂は、例えば、EP - A - 1 1 2 9 1 4 7 から既知である。それらを、例えば、アミドエステルジオールとポリオールおよび多価イソシアネートとを反応させることによって得ることができる。EP - A - 1 1 2 9 1 4 7 に従って使用するためのアミドエステルジオールを、植物油とN, N - ジアルカノールアミンとを反応させることによって得ることができる。

10

【 0 0 4 9 】

本発明の好適な一態様によれば、アルキド樹脂は、D I N 5 3 2 4 1 によるヨウ素価が少なくともヨウ素 1 g / 1 0 0 g、好ましくは少なくともヨウ素 1 0 g / 1 0 0 g、より好ましくは少なくともヨウ素 1 5 g / 1 0 0 g であってよい。本発明の特定の一態様によれば、アルキド樹脂のヨウ素価は、アルキド樹脂 1 0 0 g 当たりヨウ素 2 ~ 1 0 0 g、より好ましくはアルキド樹脂 1 0 0 g 当たりヨウ素 1 5 ~ 5 0 g の範囲であってよい。ヨウ素価を分散体から測定することができ、その数字は固形分を指す。

20

【 0 0 5 0 】

適切には、アルキド樹脂は、0 . 1 ~ 1 0 0 m g K O H / g の範囲、好ましくは 1 ~ 4 0 m g K O H / g、極めて好ましくは 2 ~ 1 0 m g K O H / g の範囲の酸価を有することができる。酸価をD I N E N I S O 2 1 1 4 に従って分散体から測定することができ、その数字は固形分を指す。

【 0 0 5 1 】

アルキド樹脂のヒドロキシ価は、好ましくは 0 ~ 4 0 0 m g K O H / g、特に好ましくは 1 ~ 2 0 0 m g K O H / g、極めて好ましくは 3 ~ 1 5 0 m g K O H / g の範囲であってよい。ヒドロキシ価をD I N E N I S O 4 6 2 9 に従って分散体から測定することができ、その数字は固形分を指す。

30

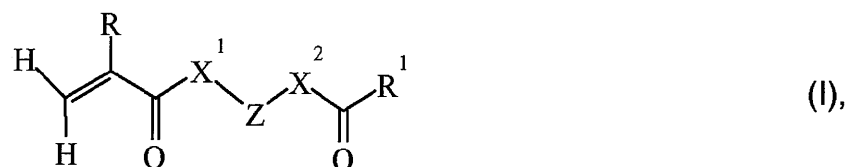
【 0 0 5 2 】

アルキド樹脂の製造は、十分に確立されており、上記アルコールと酸を縮合させることによって遂行され、この縮合の最中および縮合後に任意の変性を生じさせることが可能である。この文脈において、特に、上記文献が参照される。

【 0 0 5 3 】

本発明の水性媒体は、式 (I)

【 化 2 】



40

[式中、

R は水素またはメチル基であり、X¹およびX²は、独立して、酸素または式N R'の基であり、R'は、水素、または1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、X¹およびX²基の少なくとも1つが式N R'の基であり、R'は、水素、または1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、Zは結合基であり、R¹は、9 ~ 2 5 個の炭素原子を有する不飽和基である] のモノマーAから誘導される反復単位を含む少なくとも1つのポリマーをさらに含む。

【 0 0 5 4 】

ポリマーという用語は、分散体が、モノマーA同士またはモノマーAと他のモノマーと

50

を反応させることによって得ることができる化合物を含み、この反応を１つの工程で、または段階的に生じさせることが可能である。ポリマーは、モノマー A またはコモノマーから誘導され得る好ましくは少なくとも２個、より好ましくは少なくとも５個、極めて好ましくは少なくとも１０個の反復単位を含むことができる。反復単位の数の上限は、反応の性質に左右される。乳化重合の場合は、 10^7 を超える数の反復単位を得ることも可能である。よって、ポリマーという用語は、本発明の文脈において、オリゴマーとしばしば称する化合物を含むため、包括的に理解されるべきである。

【００５５】

分散体は、モノマー A から誘導された反復単位を含む１つ以上のポリマーを含むことができる。これらのポリマーは、例えば、モノマー A の分率もしくは鎖長、溶解挙動または他の特性が異なり得る。

10

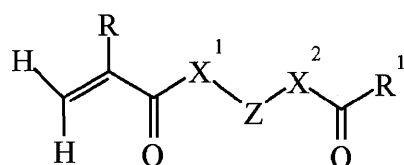
【００５６】

ポリマーを好ましくは遊離ラジカル付加重合によって得ることができる。よって、「反復単位」という用語は、ポリマーを製造するために採用されたモノマーの産物である。

【００５７】

本発明の分散体は、一般式（Ⅰ）

【化３】



(I),

20

[式中、

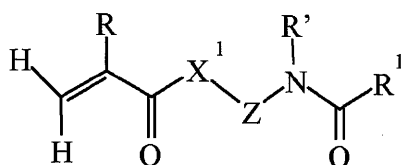
R は水素またはメチル基であり、 X^1 および X^2 は、独立して、酸素または式 NR' の基であり、 R' は、水素、または１～６個の炭素原子を有する基であり、 X^1 および X^2 基の少なくとも１つが式 NR' の基であり、 R' は、水素、または１～６個の炭素原子を有する基であり、Z は結合基であり、 R^1 は、９～２５個の炭素原子を有する不飽和基である] のモノマー A から誘導された反復単位を有する少なくとも１つのポリマーを含む。

【００５８】

好適な一実施形態によれば、ポリマーの反復単位の少なくとも一部は、一般式（Ⅱ）

30

【化４】



(II),

40

[式中、

R は水素またはメチル基であり、 X^1 は、酸素または式 NR' の基であり、 R' は、水素、または１～６個の炭素原子を有する基であり、Z は結合基であり、 R' は、水素、または１～６個の炭素原子を有する基であり、 R^1 は、９～２５個の炭素原子を有する不飽和基である]

のモノマー A から誘導される。

【００５９】

「１～６個の炭素原子を有する基」という表現は、１～６個の炭素原子を含む基を表す。それは、芳香族および複素芳香族基、ならびにアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルケニル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基および複素脂肪族基を包含する。上記の基は、分枝状または非分枝状であってよい。また、これらの基は、置換基、特にハロゲン原子またはヒドロキシ基を含むことができる。

50

【 0 0 6 0 】

好ましくは、ラジカル R' はアルキル基である。好適なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1 - ブチル基、2 - ブチル基、2 - メチルプロピル基および tert - ブチル基が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

Z 基は、好ましくは、1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 5 個、極めて好ましくは 2 ~ 3 個の炭素原子を含む結合基を表す。当該基としては、特に、直鎖状または分枝状の脂肪族または脂環式基、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、n - ブチレン、イソブチレン、tert - ブチレンまたはシクロヘキシレン基が挙げられ、エチレン基が特に好適である。

【 0 0 6 2 】

式 (I) における R¹ 基は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する不飽和基である。これらの基は、特に、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルケノキシ基、シクロアルケノキシ基、アルケノイル基および複素脂肪族基を包含する。これらの基は、さらに、置換基、特にハロゲン原子またはヒドロキシ基を含むことができる。好適な基としては、特に、アルケニル基、例えば、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペンタデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンイコセニル、ドコセニル、オクタン - ジエン - イル、ノナン - ジエン - イル、デカン - ジエン - イル、ウンデカン - ジエン - イル、ドデカン - ジエン - イル、トリデカン - ジエン - イル、テトラデカン - ジエン - イル、ペンタデカン - ジエン - イル、ヘキサデカン - ジエン - イル、ヘプタデカン - ジエン - イル、オクタデカン - ジエン - イル、ノナデカン - ジエン - イル、エイコサン - ジエン - イル、ヘンエイコサン - ジエン - イル、ドコサン - ジエン - イル、トリコサン - ジエン - イルおよび / またはヘプタデカン - トリエン - イル基が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

式 (I) または (III) の好適なモノマー A としては、なかでも、ヘプタデセニロイルオキシ - 2 - エチル - (メタ) アクリルアミド、ヘプタデカン - ジエン - イルオイルオキシ - 2 - エチル - (メタ) アクリルアミド、ヘプタデカン - トリエン - イルオイルオキシ - 2 - エチル - (メタ) アクリルアミド、ヘプタデセニロイルオキシ - 2 - エチル - (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - パルミトールアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - オレアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - イコセンアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - セトレアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - エルカミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - リノールアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - エチル - リノレンアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - パルミトールアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - オレアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - イコセンアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - セトールアミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - エルカミド、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - リノールアミドおよび (メタ) アクリロイルオキシ - 2 - プロピル - リノレンアミドが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

「(メタ) アクリル」という用語は、アクリルおよびメタクリル基を表し、メタクリル基が好適である。式 (I) および (III) の特に好適なモノマー A は、メタクリロイルオキシ - 2 - エチル - オレアミド、メタクリロイルオキシ - 2 - エチル - リノールアミドおよび / またはメタクリロイルオキシ - 2 - エチル - リノレンアミドである。

【 0 0 6 5 】

本発明の特定の一実施形態によれば、ポリマーを製造するために使用される式 (I) のモノマー A は、ヨウ素 50 ~ 300 g / 100 g の範囲、好ましくはヨウ素 100 ~ 200 g / 100 g の範囲のヨウ素価を有することが可能である。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

特に、ポリマーを製造するのに使用される式 (I) のモノマー A の少なくとも一部が不飽和基 R^1 にちょうど 1 つの二重結合を有するため、特定の利点を達成することができる。本発明のさらなる態様によれば、ポリマーを製造するのに使用される式 (I) のモノマー A の少なくとも一部は、不飽和基 R^1 に 2 つ以上の二重結合を含むことができる。モノマー A の混合物を使用することが好適であり、これらの混合物は、 R^1 基にちょうど 1 つの二重結合を有するモノマー A ばかりでなく、 R^1 基に 2 つ以上の二重結合を有するモノマー A を含むことが可能である。この場合、不飽和基 R^1 にちょうど 1 つの二重結合を含む式 (I) のモノマー A と、不飽和基 R^1 に 2 つ以上の二重結合を含む式 (I) のモノマー A との質量比は、100 : 1 ~ 1 : 10 の範囲、好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 5 の範囲であり得る。

10

【0067】

式 (I) および (III) のモノマー A を特に多段階プロセスによって得ることができる。第 1 の段階において、例えば、1 つ以上の不飽和脂肪酸または脂肪酸エステルと、アミン、例えばエチレンジアミン、エタノールアミン、プロピレンジアミンまたはプロパノールアミンとを反応させてアミドを形成することができる。第 2 の段階において、アミドのヒドロキシ基またはアミン基を (メタ) アクリレート、例えば (メタ) アクリル酸メチルと反応させて、それぞれ式 (I) または (III) のモノマーを得る。これらのモノマーの製造に対する有用な指標を、本明細書の実施例を含む出典に見いだすことができる。したがって、 X^1 が式 NR' の基であり、 R' が水素、または 1 ~ 6 の炭素原子を有する基であり、 X^2 が酸素であるモノマーの製造のために、最初に、(メタ) アクリル酸アルキル、例えば (メタ) アクリル酸メチルと上記アミンの 1 つとを反応させて、ヒドロキシ基をアルキル基に有する (メタ) アクリルアミドを得て、続いてそれを不飽和脂肪酸と反応させて、式 A のモノマーを得ることが可能である。

20

【0068】

アルコールと (メタ) アクリレートのエステル交換または (メタ) アクリルアミドの製造は、また、出願番号 P 2 1 2 9 4 2 5 . 7 で 1 9 7 1 年 6 月 1 4 日にドイツ特許庁に出願された C N 1 3 5 5 1 6 1、D E 2 1 2 9 4 2 5、出願番号 P 3 4 2 3 4 4 3 . 8 で 1 9 8 4 年 6 月 2 6 日にドイツ特許庁に出願された D E 3 4 2 3 4 4 3、または出願番号 E P 9 2 3 0 8 4 2 6 . 3 で 1 9 9 2 年 9 月 1 6 日に欧州特許庁に出願された E P - A - 0 5 3 4 6 6 6 に記載されており、それらの文献に記載されている反応条件、ならびにそれらに記載されている触媒等は、開示の目的で本明細書に組み込まれる。また、これらの反応は、"Synthesis of Acrylic Esters by Transesterification", J. Haken, 1967 に記載されている。

30

【0069】

この文脈において、得られた中間体を精製することが可能であり、例は、アルキル基にヒドロキシ基を含むカルボキサミドである。本発明の特定の一実施形態によれば、高コストかつ不便な精製を行うことなく、得られた中間体を反応させて、式 (I) によるモノマー A を得ることが可能である。

【0070】

式 (I) の本モノマー A を製造するのに使用できる好適な不飽和脂肪酸としては、なかでも、ウンデシレン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、イコセノン酸、セトレン酸、エルシン酸、ネルボン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキドン酸、チムノドン酸、クルパノドン酸および / またはセルボン酸が挙げられる。これらの酸を好ましくは、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコールのエステルとして、例えばエチル、プロピル、ブチルおよび特にメチルエステルの形で使用することができる。

40

【0071】

脂肪酸または脂肪酸エステルの反応のための好適なアミンとしては、特に、エチレンジアミン、エタノールアミン、プロパノールアミンおよびプロピレンジアミンが挙げられる。

【0072】

50

不飽和基 R^1 に 17 ~ 21 個の炭素原子を有するモノマー A をモノマー混合物の全質量に対して、少なくとも 2 質量%、好ましくは少なくとも 5 質量%、より好ましくは少なくとも 10 質量% 有するモノマー混合物を使用して得られるポリマーを用いて、当業者に本質的に自明でない利点を達成することができる。

【0073】

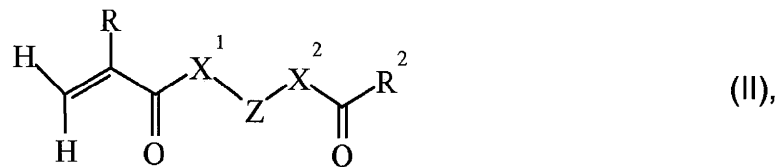
上記モノマー A の少なくとも 1 つから誘導された反復単位他に、本発明の分散体に存在する好適なポリマーは、さらなるモノマーから誘導された反復単位を含むことが可能である。

【0074】

好適なポリマーは、特に、一般式 (II)

10

【化5】



[式中、R は水素またはメチル基であり、 X^1 および X^2 は、独立して、酸素または式 NR' の基であり、 R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、 X^1 および X^2 基の少なくとも 1 つが式 NR' の基であり、 R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、Z は結合基であり、 R^2 は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する飽和基である]

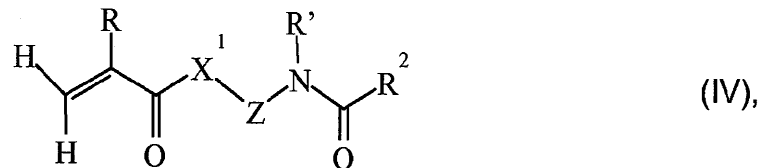
20

のモノマー B から誘導された反復単位を含む。

【0075】

発明の使用のためのポリマーを製造するために、この文脈において、好ましくは、一般式 (IV)

【化6】



30

[式中、

R は水素またはメチル基であり、 X^1 は、酸素または式 NR' の基であり、 R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、Z は結合基であり、 R' は、水素、または 1 ~ 6 個の炭素原子を有する基であり、 R^2 は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する飽和基である]

のモノマー B を採用することが可能である。

【0076】

40

式 (II) に記載の R' 基および Z 基は、式 (I) のモノマー A に関連して以上に記載されているため、式 (II) のモノマー B を説明する目的でそれらを参照する。

【0077】

式 (II) および (IV) における R^2 基は、9 ~ 25 個の炭素原子を有する飽和基を表す。これらの基は、特に、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アルカノイル、アルコキシカルボニル基ならびに複素脂肪族基を含む。また、これらの基は、置換基、特にハロゲン原子またはヒドロキシ基を含むことができる。好適な基としては、特にアルキル基、例えば、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシルおよびドコシル基が挙げられる。

50

【0078】

式(II)および(IV)の好適なモノマーBとしては、なかでも、ペンタデシロイルオキシ-2-エチル-(メタ)アクリルアミド、ヘプタデシロイルオキシ-2-エチル-(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル-ラウラミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル-ミリスタミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル-パルミタミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル-ステアラミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピル-ラウラミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピル-ミリスタミド、(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピル-パルミダミドおよび(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピル-ステアラミドが挙げられる。

【0079】

式(II)および(IV)の特に好適なモノマーBとしては、メタクリロイルオキシ-2-エチル-パルミタミドおよびメタクリロイルオキシ-2-エチル-ステアラミドが挙げられる。

【0080】

本発明の特定の一変形形態によれば、 R^2 基に15~17個の炭素原子を有する式(II)のモノマーBを使用することが、発明の使用のためのポリマーを製造するのに好適である。

【0081】

ポリマーを製造するのに使用される式(II)の2つ以上のモノマーBを、 R^2 基における炭素原子の数が異なるモノマー混合物で使用することが好適である。ここでは、 R^2 基に15および17個の炭素原子を有する式(II)のモノマーBを含む混合物が好ましい。飽和 R^2 基に15個の炭素原子を含む式(II)のモノマーBと、飽和 R^2 基に17個の炭素原子を含む式(II)のモノマーBとの質量比は、好ましくは100:1~1:10の範囲、より好ましくは10:1~1:2の範囲である。

【0082】

本発明の特定の一実施形態において、飽和 R^2 基に11~17個の炭素原子を有するモノマーBを、モノマー混合物の全質量に対して少なくとも0.5質量%、好ましくは少なくとも1質量%、特に好ましくは少なくとも3質量%含むモノマー混合物を使用してポリマーを製造することができる。

【0083】

式(II)のモノマーBを、飽和脂肪酸または脂肪酸エステルを使用することを除いては、式(I)の上記モノマーAと同様に製造することができる。好適な脂肪酸としては、なかでも、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸およびステアリン酸が挙げられる。これらの酸を、好ましくは1~4個の炭素原子を有するアルコールのエステルの形で、例えば、エチル、プロピル、ブチルおよび特にメチルエステルの形で使用することもできる。

【0084】

モノマーAとモノマーBを混合することによって、式(I)のモノマーAおよび式(II)のモノマーBを含むモノマー混合物を得ることができる。好ましくは、また、これらの混合物を、不飽和および飽和脂肪酸および/または脂肪酸エステルを含む脂肪酸混合物または脂肪酸エステル混合物と、アミンとを上記の方法で反応させた後、(メタ)アクリレート、またはアルキル基にヒドロキシ基を有する(メタ)アクリルアミドと反応させることによって得ることが可能である。

【0085】

モノマーAの他にモノマーBをも含むモノマー混合物を用いて好適なポリマーを得ることができる。モノマーAとモノマーBの質量比は、本質的に重要でない。しかし、モノマーAとモノマーBの質量比が100:1~1:10の範囲、好ましくは10:1~1:3の範囲、より好ましくは3:1~1:1の範囲である場合に、驚くべき利点を得ることができる。

【0086】

式(I)および(II)の上記モノマーの他に、発明の使用のためのポリマーを製造するためのモノマー混合物は、モノマーAおよびBと共重合性を有するさらなるモノマーを含むことができる。

【0087】

これらの共重合性モノマーとしては、酸基を有するモノマー、式IまたはIIのモノマーと異なるエステル基含有モノマーC、およびスチレンモノマーが挙げられる。

【0088】

酸基を含むモノマーは、上記モノマーAおよびBと好ましくは遊離ラジカル共重合することができる化合物である。それらは、例えば、スルホン酸基を有するモノマー、例えばビニルスルホン酸；ホスホン酸基を有するモノマー、例えばビニルホスホン酸；および不飽和カルボン酸、例えばメタクリル酸、アクリル酸、フマル酸およびマレイン酸を含む。メタクリル酸およびアクリル酸が特に好適である。酸基を含むモノマーを個々に、または酸基を含む2つまたは3つ以上のモノマーの混合物として使用することができる。

【0089】

エステル基を含む好適なモノマーCとしては、特に、モノマーAまたはBと異なる(メタ)アクリレート、フマレート、マレエートおよび/または酢酸ビニルが挙げられる。(メタ)アクリレートという表現は、メタアクリレートおよびアクリレートならびにその両方の混合物を包含する。これらのモノマーは広く知られている。

【0090】

これらのモノマーとしては、特に、アルキル基に1~6個の炭素を有し、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチルおよび(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル；(メタ)アクリル酸シクロアルキル、例えば、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル；ならびに不飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリル酸2-プロピル、(メタ)アクリル酸アリルおよび(メタ)アクリル酸ビニルが挙げられる。

【0091】

メタアクリレートおよびアクリレートを含む混合物を使用することが特に好ましい。したがって、特に、メタクリル酸メチルと、2~6個の炭素原子を有するアクリレート、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよびアクリル酸ヘキシルとの混合物を使用することが可能である。

【0092】

加えて、これらのコモノマーは、アルキル基に少なくとも7個の炭素原子を有し、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-tert-ブチルヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸3-イソプロピルヘプチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸5-メチルウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸5-メチルトリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸2-メチルヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸5-イソプロピルヘプタデシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルオクタデシル、(メタ)アクリル酸5-エチルオクタデシル、(メタ)アクリル酸3-イソプロピルオクタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸セチルエイコシル、(メタ)アクリル酸ステアリルエイコシル、(メタ)アクリル酸ドコシルおよび/または(メタ)アクリル酸エイコシルテトラトリアコンチル；(メタ)アクリル酸シクロアルキル、例えば、(メタ)アクリル酸3-ビニルシクロヘキシル、(

メタ) アクリル酸ボルニル、(メタ) アクリル酸シクロアルキル、例えば、(メタ) アクリル酸 2, 4, 5 - トリ - t - ブチル - 3 - ビニルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2, 3, 4, 5 - テトラ - t - ブチルシクロヘキシル；複素環式(メタ) アクリレート、例えば、(メタ) アクリル酸 2 - (1 - イミダゾリル) エチル、(メタ) アクリル酸 2 - (4 - モルホリニル) エチルおよび 1 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ピロリドン；(メタ) アクリル酸のニトリルおよび他の窒素含有メタアクリレート、例えば、N - (メタクリロイルオキシエチル) ジイソブチルケチミン、N - (メタクリロイルオキシエチル) ジヘキサデシルケチミン、メタクリロイルアミドアセトニトリル、2 - メタクリロイルオキシエチルメチルシアンアミド、メタクリル酸シアノメチル；(メタ) アクリル酸アリール、例えば、(メタ) アクリル酸ベンジルまたは(メタ) アクリル酸フェニル(アリール基の各々を無置換とするか、または 4 回まで置換することが可能である)；2 つ以上の(メタ) アクリル基を含む(メタ) アクリレート、グリコールジ(メタ) アクリレート、例えば、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラおよびポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸 1, 3 - ブタンジオール、(メタ) アクリル酸 1, 4 - ブタンジオール、ジ(メタ) アクリル酸 1, 6 - ヘキサジオール、ジ(メタ) アクリル酸グリセロール；エトキシ化ビスフェノール A のジメタクリレート；3 つ以上の二重結合を有する(メタ) アクリレート、例えば、トリ(メタ) アクリル酸グリセロール、トリ(メタ) アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ) アクリル酸ペンタエリスリトールおよびペンタ(メタ) アクリル酸ジペンタエリスリトールを含む。

10

20

【0093】

エステル基を含むモノマー C は、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル；マレイン酸誘導体、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸のエステル、例えば、マレイン酸ジメチル、無水メチルマレイン酸；およびフマル酸誘導体、例えばフマル酸ジメチルをさらに含む。

【0094】

コモノマーのさらなる好適な基は、スチレンモノマー、例えば、スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば、 α - メチルスチレンおよび α - エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、例えば、ビニルトルエンおよび p - メチルスチレン、ならびにハロゲン化スチレン、例えば、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリプロモスチレンおよびテトラプロモスチレンである。

30

【0095】

上記モノマーの他に、モノマー混合物の重合によって得られる発明のポリマーは、さらなるモノマーを含むことが可能である。これらは、例えば、複素環式ビニル化合物、例えば、2 - ビニルピリジン、3 - ビニルピリジン、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、3 - エチル - 4 - ビニルピリジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9 - ビニルカルバゾール、3 - ビニルカルバゾール、4 - ビニルカルバゾール、1 - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピロリドン、N - ビニルピロリジン、3 - ビニルピロリジン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム、ビニルオキサラン、ビニルフラン、ビニルチオフエン、ビニルチオラン、ビニルチアゾールおよび水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾールおよび水素化ビニルオキサゾール；

40

マレイミド、メチルマレイミド；

ビニルエーテルおよびイソプレニルエーテル；ならびに

ハロゲン化ビニル、例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを含む。

【0096】

発明の使用のためのポリマーを製造するための好適なモノマー混合物は、

0.1 質量% ~ 100 質量%、好ましくは 0.5 質量% ~ 50 質量%、より好ましくは 1

50

質量% ~ 30 質量% のモノマー A ;

0 質量% ~ 50 質量%、好ましくは 0.5 質量% ~ 30 質量% のモノマー B ;

0 質量% ~ 99 質量%、好ましくは 30 質量% ~ 95 質量%、より好ましくは 40 質量% ~ 90 質量% のエステル基 C を有するモノマー ;

0 質量% ~ 10 質量%、好ましくは 1 質量% ~ 8 質量% の酸基を有するモノマー ;

0 質量% ~ 50 質量% のスチレンモノマー ; および

0 質量% ~ 50 質量% のさらなるコモノマーを含み、それらの数字は、それぞれの場合にモノマーの全量に基づく。

【0097】

発明の使用のためのポリマーのヨウ素価は、DIN 53241-1 に従って測定された場合に、好ましくはポリマー 100 g 当たりヨウ素 1 ~ 150 g の範囲、より好ましくはポリマー 100 g 当たりヨウ素 2 ~ 100 g、極めて好ましくはポリマー 100 g 当たりヨウ素 5 ~ 40 g である。ヨウ素価を、特に、本発明の分散体に基づいて測定することができる。

【0098】

適切には、発明の使用のためのポリマーは、0.1 ~ 40 mg KOH / g の範囲、好ましくは 1 ~ 20 mg KOH / g、極めて好ましくは 2 ~ 10 mg KOH / g の範囲の酸価を有することができる。酸価も DIN EN ISO 2114 に従って分散体から測定することができる。

【0099】

発明の使用のためのポリマーのヒドロキシ価は、好ましくは 0 ~ 200 mg KOH / g の範囲、より好ましくは 1 ~ 100 mg KOH / g、極めて好ましくは 3 ~ 50 mg KOH / g の範囲であり得る。ヒドロキシ価も DIN EN ISO 4629 に従って分散体から測定することができる。

【0100】

好ましくは、発明の使用のためのポリマーは、20 でテトラヒドロフラン (THF) に可溶である部分が、エマルジョンポリマーの質量に対して、2 質量% ~ 60 質量%、より好ましくは 10 質量% ~ 50 質量%、極めて好ましくは 20 質量% ~ 40 質量% であり得る。可溶部分を測定するために、酸素の不在下で乾燥させたポリマーのサンプルを、サンプルの質量に対して 200 倍の量の溶媒中にて 20 で 4 時間貯蔵する。酸素が存在しないようにするために、サンプルを例えば窒素下または減圧下で乾燥させることができる。続いて、溶液を例えば濾過によって不溶部分から分離する。溶媒を蒸発させた後に、残渣の質量を測定する。例えば、減圧下で乾燥させたエマルジョンポリマーの 0.5 g のサンプルを 150 ml の THF 中にて 4 時間貯蔵することができる。

【0101】

本発明の好適な一変形形態によれば、使用のためのポリマーは、テトラヒドロフラン THF 中にて 20 で少なくとも 1000%、より好ましくは少なくとも 1400%、極めて好ましくは少なくとも 1600% の膨潤度を発揮することができる。膨潤度の上限は、本質的に重要でなく、膨潤度は、好ましくは 5000% を超えず、より好ましくは 3000% を超えず、極めて好ましくは 2500% を超えない。膨潤度を測定するために、酸素の不在下で乾燥させたエマルジョンポリマーのサンプルを 200 倍の量の THF 中にて 20 で 4 時間貯蔵する。その結果、サンプルが膨潤する。膨潤サンプルを上澄み溶媒から分離する。続いて、溶媒をサンプルから除去する。例えば、溶媒の大部分を室温 (20) で蒸発させることができる。溶媒残留物を、一般には 1 時間にわたって乾燥炉 (140) で除去することができる。サンプルに吸収された溶媒の質量および乾燥サンプルの質量から、膨潤度を求める。また、膨潤度の実験前のサンプルの質量と、膨潤度の実験後の乾燥サンプルの質量との差から、エマルジョンポリマーの可溶部分が求められる。

【0102】

発明の使用のためのポリマーの粒子半径は、広範囲にあり得る。したがって、特に、1 ~ 500 nm、好ましくは 1 ~ 100 nm、より好ましくは 5 ~ 59 nm の範囲の粒子半

径を有するエマルジョンポリマーを使用することが可能である。本発明のさらなる一態様によれば、粒子の半径は、好ましくは60nm～500nm、より好ましくは70nm～150nm、極めて好ましくは75～100nmの範囲である。粒子の半径をPCS（光子相関分光）によって求めることができ、得られるデータは、d50値（粒子の50%がより小さく、50%がより大きい）に関連する。これを、例えばBeckman Coulter N5サブミクロン粒径分析装置を使用して実施することができる。

【0103】

ポリマーのガラス転移温度は、好ましくは-30～70の範囲、より好ましくは-20～40の範囲、極めて好ましくは0～25の範囲である。ガラス転移温度は、ポリマーを製造するのに使用するモノマーの性質および分率により左右され得る。重合体のガラス転移温度T_gを、示差走査熱量測定（DSC）を用いて既知の方法で側定することができる。さらに、ガラス転移温度T_gをフォックス式により予め概略的に計算することもできる。Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, p. 123 (1956)によれば、

10

【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

[式中、

20

x_nはモノマーnの質量分率（質量%/100）を表し、

T_{gn}は、モノマーnのホモポリマーのガラス転移温度（ケルビン）を示す]

が成り立つ。当業者は、さらなる有用な情報を、最も一般的なホモポリマーのT_g値を示すPolymer Handbook, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975)に見いだすことができる。この文脈において、ポリマーは、1つまたは複数の異なるガラス転移温度を有することができる。したがって、これらの数字は、本発明のモノマー混合物の重合によって得られる部分に適用される。

【0104】

多くの用途および特性については、ポリマーの構造は重要でない。したがって、ポリマー、特にエマルジョンポリマーは、ランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、ブロックコポリマーおよび/またはグラフトコポリマーをさらに含むことができる。例えば、連鎖成長時にモノマー組成を不連続的に変化させることによってブロックコポリマーおよびグラジエントコポリマーを得ることができる。本発明の好適な一態様によれば、エマルジョンポリマーは、モノマー組成が重合を通じて実質的に一定であるランダムコポリマーである。しかし、モノマーは異なる共重合パラメータを有し得るため、厳密な組成は、ポリマーのポリマー鎖により変動し得る。

30

【0105】

ポリマー、好ましくはエマルジョンポリマーは、例えば水性分散体において、一定の組成を有する粒子を形成する均質なポリマーを構成することができる。この場合、エマルジョンポリマーは、例えば、上記モノマーまたはモノマー混合物を重合することによって得られる1つ以上の部分で構成され得る。

40

【0106】

別の実施形態によれば、ポリマーは、2つ以上の部分を含むことができる。例えば、1つ、2つまたは3つ以上のシェルを有することができるコア-シェル構造を有するエマルジョンポリマーを使用することが可能である。この場合、上記モノマー混合物を重合することによって得られる部分は、好ましくは、コアシェルポリマーの最外シェルを形成する。シェルを共有結合によってコアまたは内部シェルに結合させることができる。さらに、シェルをコアまたは内部シェル上に重合することもできる。本実施形態において、多くの場合において、上記モノマーまたはモノマー混合物を重合することによって得られる部分を好適な溶媒によりコアから分離および隔離することができる。

50

【0107】

上記モノマー混合物を重合することによって得られる部分とコアとの質量比は、好ましくは、2:1~1:6、より好ましくは1:1~1:3の範囲であってよい。

【0108】

コアは、好ましくは、(メタ)アクリレートから誘導された単位を50質量%~100質量%、好ましくは60質量%~90質量%含むポリマーで形成され得る。ここでは、そのアルコール残基が好ましくは1~30個の炭素原子、より好ましくは1~20個の炭素原子、極めて好ましくは1~10個の炭素原子を含む(メタ)アクリル酸のエステルが好ましい。当該(メタ)アクリレートとしては、特に、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチルおよび(メタ)アクリル酸ヘキシルが挙げられる。

10

【0109】

本発明の特定の一実施形態によれば、メタクリレートおよびアクリレートを含む混合物を使用してコアを製造することができる。したがって、特に、メタクリル酸メチルと、2~6個の炭素を有するアクリレート、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよびアクリル酸ヘキシルとの混合物を使用することが可能である。

【0110】

また、コアのポリマーは、上記モノマーを含むことができる。好適な一変形態によれば、コアを架橋することができる。この架橋を、2つまたは3つ以上の遊離ラジカル重合性二重結合を有するモノマーの使用により達成することができる。

20

【0111】

その使用が好適であるエマルジョンポリマーのシェルは、 R^1 基に少なくとも1つの二重結合を有する式(I)のモノマーAから誘導された単位を好ましくは15質量%~50質量%含むことができる。

【0112】

特定の一態様によれば、コアは、好ましくは-30~200の範囲、より好ましくは-20~150の範囲のガラス転移温度を有することができる。シェルは、好ましくは-30~70の範囲、より好ましくは-20~40の範囲、極めて好ましくは0~25の範囲のガラス転移温度を有することができる。本発明の特定の一態様によれば、コアのガラス転移温度は、シェルのガラス転移温度より高くてもよい。適切には、コアのガラス転移温度は、シェルのガラス転移温度より少なくとも10、好ましくは少なくとも20高くてもよい。

30

【0113】

式(I)のモノマーAから誘導された反復単位を含む上記ポリマーを、例えば溶液重合、バルク重合またはエマルジョン重合などによって既知の方法で製造することができ、これらの重合法の傍系、例えばATRP(原子移動ラジカル重合)、NMP(窒素酸化物媒介重合)またはRAFT(可逆的付加開裂連鎖移動)法も可能である。重合は、好ましくは、乳化重合として実施される。

40

【0114】

乳化重合法は、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第5版を含む出典に記載されている。これらの方法について、一般的な手法は、水の他に典型的な添加剤、特に乳化剤、およびエマルジョンを安定化するための保護コロイドを含むことができる水相を調製することである。

【0115】

次いで、この水相をモノマーと混合し、重合を水相にて実施する。均質なポリマー粒子を製造する際に、ここではモノマー混合物をバッチ式で、または時間間隔にわたって連続的に添加することができる。

【0116】

50

乳化重合を、例えば、ミニエマルジョンまたはマイクロエマルジョンとして実施することができる。これらは、Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, A. M. van Herk (Editor), Blackwell Publishing, Oxford 2005およびJ. O'Donnell, E. W. Kaler, Macromolecular Rapid Communications 2007, 28(14), 1445-1454により詳細に記載されている。ミニエマルジョンは、通常、共安定剤または膨潤剤の使用によって特徴づけられ、長鎖アルカンまたはアルカノールがしばしば使用される。ミニエマルジョンの場合における液滴サイズは、好ましくは0.05~20 μ mの範囲である。マイクロエマルジョンの場合における液滴サイズは、好ましくは1 μ m未満であるため、50nm未満の粒径の粒子を得ることが可能になる。

10

【0117】

マイクロエマルジョンの場合は、付加界面活性剤を使用することが一般的であり、その例はヘキサノールおよび同様の化合物である。

【0118】

既知の薬剤を使用して、モノマー相を水相に分散させることができる。これらは、特に、機械的方法および超音波の適用を含む。

【0119】

均質なエマルジョンポリマーの製造において、好ましくは、10質量%~40質量%の式(I)のモノマーAを含むモノマー混合物を使用することが可能である。

20

【0120】

コアシェルポリマーを製造する際に、モノマー混合物の組成を段階的に変化させることが可能であり、組成が、それぞれの場合に使用するモノマー混合物の全質量に対して少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも95質量%の変換率まで変化する前に重合が行われることが好ましい。各工程における重合反応の進行を、例えば重量測定またはガスクロマトグラフィーなどの既知の方法で監視することができる。

【0121】

コアを製造するためのモノマー混合物は、好ましくは(メタ)アクリレート50質量%~100質量%含み、アクリレートとメタクリレートの混合物の使用が特に好ましい。コアを製造した後に、好ましくは、15質量%~40質量%の式(I)のモノマーAを含むモノマー混合物をコア上にグラフトまたは重合することが可能である。

30

【0122】

乳化重合は、好ましくは0~120の範囲、より好ましくは30~100の範囲の温度で実施される。この文脈において特に好適であることが証明された重合温度は、60超から90未満の範囲、適切には70超から85未満、好ましくは75超から85未満の範囲の温度である。

【0123】

重合は、乳化重合に通例の開始剤を用いて開始される。好適な有機開始剤は、例えば、tert-ブチルヒドロペルオキシドまたはクメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシドである。好適な無機開始剤は、過酸化水素ならびにペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、特に、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ナトリウムおよびカリウムである。好適な酸化還元開始剤系は、例えば、三級アミンと、過酸化物または二硫酸ナトリウムならびにペルオキシ二硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、特にペルオキシ二硫酸ナトリウムおよびカリウムとの組合せである。さらなる詳細を技術文献、特に、H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967またはKirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, p. 386ff, J. Wiley, New York, 1978から知ることができる。有機および/または無機開始剤の使用が、本発明の文脈において特に好ましい。

40

50

【 0 1 2 4 】

記載の開始剤を個々に、または混合物で使用することができる。それらは、好ましくは、それぞれの段階のモノマーの全質量に対して、0.05質量%～3.0質量%の量で使用される。好ましくは、遊離ラジカルの流量を重合の過程にわたって、かつ異なる重合温度で一定に維持するために、異なる半減期を有する異なる重合開始剤の混合物を用いて重合を実施することも可能である。

【 0 1 2 5 】

バッチの安定化を、好ましくは、乳化剤および/または保護コロイドを用いて遂行する。好ましくは、低い分散体粘度を得るために、エマルジョンを乳化剤によって安定化する。乳化剤の全量は、使用するモノマーの全質量に対して、好ましくは0.1質量%～15質量%、特に1質量%～10質量%、より好ましくは2質量%～5質量%である。本発明の特定の一態様によれば、重合中に乳化剤の一部を添加することが可能である。

10

【 0 1 2 6 】

特に好適な乳化剤は、陰イオン性または非イオン性乳化剤またはそれらの混合物、特に、

- アルキル硫酸塩、好ましくは、アルキル基に8～18個の炭素原子を有するアルキル硫酸塩、アルキル基に8～18個の炭素原子、および1～50個のエチレンオキシド単位を有するアルキルおよびアルキルアリアルエーテル硫酸塩；

- スルホン酸塩、好ましくは、アルキル基に8～18個の炭素原子を有するアルキルスルホン酸塩、アルキル基に8～18個の炭素原子を有するアルキルアリアルスルホン酸塩、アルキル基に4～15個の炭素原子を有するスルホコハク酸と一価アルコールまたはアルキルフェノールとのエステルおよびモノエステル（適切な場合、これらのアルコールまたはアルキルフェノールは、1～40個のエチレンオキシド単位でエトキシ化されていてもよい）；

20

- リン酸部分エステルならびにそれらのアルカリ金属およびアンモニウム塩、好ましくは、アルキルまたはアルキルアリアル基に8～20個の炭素原子、および1～5個のエチレンオキシド単位を有するアルキルおよびアルキルアリアルリン酸塩；

- 好ましくは、アルキル基に8～20個の炭素原子、および8～40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルポリグリコールエーテル；

- 好ましくはアルキルまたはアルキルアリアル基に8～20個の炭素原子、および8～40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルアリアルポリグリコールエーテル；

30

- エチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、好ましくは、8～40個のエチレンおよび/またはプロピレンオキシド単位を有するブロックコポリマーである。

【 0 1 2 7 】

特に好適な陰イオン性乳化剤としては、特に、脂肪アルコールエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ジイソオクチル、硫酸ラウリル、C-15パラフィンスルホン酸塩が挙げられ、これらの化合物を一般にアルカリ金属塩、特にナトリウム塩の形で使用することが可能である。これらの化合物は、特に、Cognis GmbH、Cytec Industries, Inc. およびBayer AGからDisponil（登録商標）FES32、Aerosol（登録商標）OT75、Texapon（登録商標）K1296およびStatexan（登録商標）K1の商品名で市販されている。

40

【 0 1 2 8 】

適切な非イオン性乳化剤としては、30個のエチレンオキシド単位を有するtert-オクチルフェノールエトキシレート、ならびに好ましくはアルキル基に8～20個の炭素原子、および8～40個のエチレンオキシド単位を有する脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテルが挙げられる。これらの乳化剤は、Triton（登録商標）X305（Fluka）、Tergitol（登録商標）15-S-7（Sigma-Aldrich Co.）、Marlipal（登録商標）1618/25（Sasol Germany）およびMarlipal（登録商標）O13/400（Sasol Germany）の商品名で市販されている。

50

【0129】

好ましくは、陰イオン性乳化剤と非イオン性乳化剤の混合物を使用することが可能である。陰イオン性乳化剤と非イオン性乳化剤の質量比は、適切には、20 : 1 ~ 1 : 20、好ましくは2 : 1 ~ 1 : 10、より好ましくは1 : 1 ~ 1.5の範囲であり得る。特に適切であることが証明された混合物は、陰イオン性乳化剤として、硫酸塩、特に脂肪アルコールエーテル硫酸塩、ラウリル硫酸またはスルホン酸塩、特にスルホコハク酸ジイソオクチルまたはパラフィンスルホン酸塩、ならびに非イオン性乳化剤として、それぞれの場合にアルキル基に好ましくは8 ~ 20個の炭素原子、および8 ~ 40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルフェノールエトキシレートまたは脂肪アルコールポリエチレングリコールエーテルを含む混合物である。

10

【0130】

適切であれば、乳化剤を保護コロイドとの混合物で使用することもできる。好適な保護コロイドは、部分加水分解ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチル-、メチル-、ヒドロキシエチル-およびヒドロキシプロピル-セルロース、デンプン、タンパク質、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸、メラミン-スルホン酸ホルムアルデヒド、ナフタレン-スルホン酸ホルムアルデヒド、スチレン-マレイン酸およびビニルエーテル-マレイン酸コポリマーを含む。保護コロイドが使用される場合は、それらは、モノマーの全量に対して好ましくは0.01質量% ~ 1.0質量%の量で使用される。保護コロイドを、重合の開始前に初期充填物に含めるか、または計量導入することができる。開始剤を初期充填物に含めるか、または計量導入することができる。また、開始剤の一部を初期充填物に含め、残りを計量導入することも可能である。

20

【0131】

重合は、好ましくは、バッチを重合温度に加熱し、開始剤を好ましくは水溶液に計量導入することによって開始される。乳化剤およびモノマーの計量供給を個別に、または混合物として実施することができる。乳化剤とモノマーの混合物の計量添加の場合は、重合反応器の上流のミキサーで乳化剤とモノマーを予備混合する手法が採用される。好ましくは、初期充填物に含められなかった乳化剤とモノマーの残留物を、重合の開始後に、互いに別々に計量導入する。好ましくは、重合開始の15 ~ 35分後に計量供給を開始することが可能である。

30

【0132】

その使用が好適であり、不溶性ポリマーの比率が高いエマルジョンポリマーを、上記の方法で得ることが可能であり、高分子量を得るための反応パラメータが既知である。したがって、この文脈において特に、分子量調整剤の使用を省くことが可能である。

【0133】

粒子半径の調整に影響を与えることができる方法の1つは、乳化剤の比率によるものである。特に重合の開始時において、この比率が高いほど、得られる粒子が小さい。

【0134】

本発明の水性分散体を製造するために、水性アルキド樹脂と上記ポリマーとを混合することができる。また、最初にアルキド樹脂分散体を導入し、続いて、式(I)のモノマーAから誘導された反復単位を含むポリマーを製造することも可能である。

40

【0135】

この場合、式(I)のモノマーAから誘導された反復単位を含むポリマーの少なくとも一部をアルキド樹脂に共有結合させることができる。本発明のさらなる態様によれば、式(I)のモノマーAから誘導された反復単位を含むポリマーの少なくとも一部をアルキド樹脂に非共有結合させることができる。ポリマーとアルキド樹脂との共有結合を、遊離ラジカル重合性二重結合を有するアルキド樹脂の使用により達成することができる。例えば、これを達成するために、アルキド樹脂の製造中に懸垂および/または末端アリルオキシ基を導入するために(メタ)アクリル酸または上記化合物を使用することができる。

【0136】

50

アルキド樹脂の製造後に、例えば、式 (I) の少なくとも 1 つのモノマー A を含む組成物を反応させることが可能である。この場合、モノマー A をアルキド樹脂上にグラフトするか、またはアルキド樹脂の一部にシェルの形で重合することができる。また、最初に、式 (I) のモノマー A を含むポリマーを製造することも可能である。このポリマーを含む分散体において、続いてアルキド樹脂を製造することが可能である。水性分散体において、モノマー A の反応を、特に、以上に記載した水溶性開始剤を用いて実施することができる。モノマーとアルキド樹脂の反応に関する有用な情報を、US 5,538,760、US 6,369,135 および DE-A-19957161 を含む出典に見いだすことができる。

【0137】

アルキド樹脂と、式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーとの質量比は、特性の所望のプロファイルに広く適応することができる広い範囲内であってよい。好ましくは、アルキド樹脂と、式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーとの質量比は、それぞれの成分の乾燥質量に対して、20 : 1 ~ 1 : 20、より好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5、極めて好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 の範囲である。アルキド樹脂に共有結合されるポリマーの部分の有する分散体の場合は、これらの数字は、分散体を製造するのに使用されるそれぞれの化合物の比率に関する。

【0138】

本発明の方法によって得られる水性分散体を塗料材料として使用することができる。水性分散体は、好ましくは 10 質量 % ~ 70 質量 %、より好ましくは 20 質量 % ~ 60 質量 % の範囲の固形分を有する。

【0139】

本発明の分散体を製造するために、好ましくは、25 で DIN EN ISO 2555 (Brookfield) に従って測定した動的粘度が 0.1 ~ 180 mPa s、好ましくは 1 ~ 80 mPa s、極めて好ましくは 10 ~ 50 mPa s の範囲内であるポリマー分散体を使用することが可能である。

【0140】

水、および式 (I) のモノマー A から誘導された反復単位を含むポリマーおよび上記アルキド樹脂の他に、本発明の分散体は、塗料材料の特性を特定要件に適應させるための添加剤またはさらなる成分を含むことができる。これらのさらなる物質は、特に、乾燥剤として既知の乾燥助剤、ならびに流動向上剤、顔料および染料を含むことができる。

【0141】

本発明の塗料材料は、乾燥剤を必要としないが、乾燥剤は、組成物における任意の成分として存在してよい。特に好ましくは、乾燥剤を水性分散体に添加することが可能である。これらの乾燥剤は、特に、有機金属化合物、例えばコバルト、マンガン、鉛およびジルコニウムなどの遷移金属の金属石鹸；例えばリチウム、カリウムおよびカルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む。挙げることができる例は、コバルトナフタレートおよび酢酸コバルトである。乾燥剤を個々に、または混合物として使用することができ、その場合は特に、コバルト塩、ジルコニウム塩およびリチウム塩を含む混合物が特に好ましい。

【0142】

本発明の塗料材料は、好ましくは、DIN ISO 2115 に従って測定することができる最低膜形成温度が好ましくは 50 を超えない、特に好ましくは 35 を超えない、極めて好ましくは 25 を超えない。

【0143】

本発明の好適な一態様によれば、本発明の水性分散体は、少なくとも 1 g ヨウ素 / 100 g、好ましくは少なくとも 10 g ヨウ素 / 100 g、より好ましくは少なくとも 15 g ヨウ素 / 100 g の DIN 53241 によるヨウ素価を有することが可能である。本発明の特定の一実施形態によれば、水性分散体のヨウ素価は、水性分散体 100 g 当たりヨウ素 2 ~ 100 g、より好ましくは水性分散体 100 g 当たりヨウ素 15 ~ 50 g であって

10

20

30

40

50

よい。ヨウ素価を分散体から測定することができ、その数字は、固形分に基づく。

【0144】

水性分散体は、適切には、0.1～100 mg KOH / g の範囲、好ましくは1～40 mg KOH / g、極めて好ましくは2～10 mg KOH / g の範囲の酸価を有することができる。酸価を DIN EN ISO 2114 に従って分散体から測定することができ、その数字は固形分に基づく。

【0145】

本発明の水性分散体のヒドロキシ価は、好ましくは0～400 mg KOH / g、より好ましくは1～200 mg KOH / g、極めて好ましくは3～150 mg KOH / g の範囲であってよい。ヒドロキシ価を DIN EN ISO 4629 に従って分散体から測定することができ、その数字は固形分に基づく。

10

【0146】

本発明の水性分散体を、特に、塗料材料またはそれらの添加剤として使用することができる。当該材料としては、特に、塗料およびワニス、含浸組成物、接着剤および/またはプライマー系が挙げられる。特に好ましくは、木および/または金属に塗布するための塗料、ワニスまたは含浸組成物を製造するために、水性分散体を採用することができる。

【0147】

本発明の塗料材料から得られる塗料は、高耐溶剤性を示し、特に、塗料から溶媒に溶解する部分のごくわずかである。好適な塗料は、特にメチルイソブチルケトン (MIBK) に対して強い抵抗性を示す。したがって、MIBK で処理した後の質量損失量は、好ましくは50質量%を超えず、より好ましくは35質量%を超えない。MIBK の吸収率は、使用する塗料の質量に対して、好ましくは300質量%を超えず、特に好ましくは250質量%を超えない。これらの値は、少なくとも4時間の露出時間にわたって約25の温度で測定され、測定される塗料は、完全に乾燥された塗料である。この乾燥は、架橋を可能にするために、例えば、酸素、空気の下で行われる。

20

【0148】

本発明の塗料材料から得られる塗料は、高度な機械安定性を示す。DIN ISO 1522 に従って測定された振り子硬度は、好ましくは少なくとも15 s、より好ましくは少なくとも25 s である。

【0149】

実施例および比較例により本発明を以下により詳細に説明するが、それらによって本発明を限定する意図はない。

30

実施例

採用するメタクリロイルオキシ - 2 - エチル - 脂肪酸アミド混合物の調製

攪拌ジャケットおよび攪拌モータを有するサーベル攪拌機、窒素導入口、液相温度計ならびに蒸留ブリッジを備えた四口丸底フラスコに206.3 g (0.70 モル) の脂肪酸メチルエステル混合物、42.8 g (0.70 モル) のエタノールアミンおよび0.27 g (0.26 %) の LiOH を充填した。脂肪酸メチルエステル混合物は、6質量%の飽和 C12～C16 脂肪酸メチルエステル、2.5質量%の飽和 C17～C20 脂肪酸メチルエステル、5.2質量%の一不飽和 C18 脂肪酸メチルエステル、1.5質量%の一不飽和 C20～C24 脂肪酸メチルエステル、3.6質量%の多不飽和 C18 脂肪酸メチルエステルおよび2質量%の多不飽和 C20～C24 脂肪酸メチルエステルを含んでいた。

40

【0150】

反応混合物を150 に加熱した。2時間にわたって、19.5 ml のメタノールを蒸留によって除去した。得られた反応生成物は、86.5%の脂肪酸エタノールアミドを含んでいた。得られた反応混合物を精製することなくさらに処理した。

【0151】

冷却を行った後、1919 g (19.2 モル) のメタクリル酸メチル、3.1 g の LiOH、ならびに500 ppm のヒドロキノンモノメチルエーテルおよび500 ppm のフェノチアジンからなる阻害剤混合物を添加した。

50

【0152】

撈拌しながら、反応装置に窒素を10分間流した。その後、反応混合物を沸騰するまで加熱した。メタクリル酸メチル/メタノール共沸混合物を分離し、次いで過熱温度を段階的に100まで上昇させた。反応の終了後に、反応混合物を約70まで冷却し、濾過した。

【0153】

過剰のメタクリル酸メチルをロータリーエバポレータで分離した。これにより、370gの生成物を得た。

【0154】

発明の分散体の調製

次いで、2LのPEビーカーにて、180gのアクリル酸ブチル(BA)、156gのメタクリル酸メチル(MMA)、60gのメタクリロイルオキシ-2-エチル-脂肪酸アミド混合物、4gのメタクリル酸(MAA)、1.2gのペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)、12.0gのDisponil FES32(30%型)および359.18gの水を、4000rpmにてUltra-Turraxを使用して3分間にわたって乳化させた。

【0155】

水浴加熱機構を有し、ブレード撈拌機を備えた2Lのガラス反応器に230gの水および0.3gのDisponil FES32(30%型)を充填し、この初期充填物を80に加熱し、10gの水中溶液にて0.3gのペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)と混合した。APSの添加の5分後に、予め調製したエマルジョンを240分間(間隔:3分間の供給、4分間の休止、237分間の残留物の供給)にわたって計量導入した。

【0156】

供給の終了後に、パッチを80で1時間撈拌した。その後、それを室温まで冷却し、分散体を0.09mmメッシュサイズのVAスクリーン布で濾過した。

【0157】

調製したエマルジョンは、 $40 \pm 1\%$ の固形分、5.6のpH、37mPa・sの粘度および70~75nmの r_{N5} 値を有していた。

【0158】

既に調製した117.15gの水性エマルジョンと33.7gのPUアルキド樹脂(Worlee E150Wの商品名でWorleeから市販されている)とを混合した。

【0159】

得られた塗料材料の特性を様々な方法によって調べた。乾燥膜に対して、この目的で耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。

【0160】

耐溶剤性を、メチルイソブチルケトン(MIBK)を使用して、サンプルを室温にて4時間にわたってMIBKで膨潤させることによって測定した。その後、サンプルを溶媒から取り出し、過剰の溶媒を除去した。続いて、サンプルを約140で1時間にわたって乾燥させた。溶媒によって除去されたサンプルの比率を質量損失から計算した。

【0161】

表1に示されるエタノールでの膨潤度を、エタノールを溶媒として使用したことを除いては、上記実験の説明と同様にして測定した。その数字は、試験後に得られた塗料の質量に基づいており、その質量は、質量損失の結果として初期サンプルの質量より小さい。

【0162】

吸水性を、未処理の固形松果体(寸法:45~50mm×45~50mm×17mm)の試料を使用して測定した。その試料にワニスの層を設け、塗装面のみが水と接触するようにしてそれを室温の水に入れた。吸水性を、試料の質量の増加から計算する。DIN68861-1調度試験も実施した。

【0163】

耐引掻性を振り子試験で調べた。得られた結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0164】

実施例 2

実施例 1 で調製した 66.29 g の水性分散体と 57.2 g のポリウレタンアルキド樹脂 (E150W の商品名で W o r l e e から市販されている) とを混合したことを除いては、実施例 1 を基本的に繰り返した。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0165】

比較例 1

さらなる実験において、実施例 1 に使用したアルキド樹脂を、上記 (メタ) アクリレート系重合体を添加することなく調べた。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

10

【0166】

比較例 2

最初に、2 L の P E ビーカーにて、216 g のアクリル酸ブチル (B A)、180 g のメタクリル酸メチル (M M A)、4 g のメタクリル酸 (M A A)、1.2 g のペルオキシ二硫酸アンモニウム (A P S)、12.0 g の D i s p o n i l F E S 3 2 (30% 型) および 359.18 g の水を、4000 r p m にて U l t r a - T u r r a x を使用して 3 分間にわたって乳化させた。

【0167】

水浴加熱機構を有し、ブレード攪拌機を備えた 2 L のガラス反応器に 230 g の水および 0.3 g の D i s p o n i l F E S 3 2 (30% 型) を充填し、この初期充填物を 80 に加熱し、10 g の水中溶液にて 0.3 g のペルオキシ二硫酸アンモニウム (A P S) と混合した。A P S の添加の 5 分後に、予め調製したエマルジョンを 240 分間 (間隔: 3 分間の供給、4 分間の休止、237 分間の残留物の供給) にわたって計量導入した。

20

【0168】

供給の終了後に、バッチを 80 で 1 時間攪拌した。その後、それを室温まで冷却し、分散体を 0.09 mm メッシュサイズの V A スクリーン布で濾過した。

【0169】

乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

30

【0170】

実施例 3

実施例 1 で調製した 117.15 g の水性分散体と 33.7 g のウレタン変性共溶媒非含有短油アルキドエマルジョンとを混合したことを除いては、実施例 1 を基本的に繰り返した。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。

【0171】

この場合、さらに、D I N 6 8 8 6 1 - 1 に従って調度試験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【0172】

実施例 4

実施例 1 で調製した 66.29 g の水性分散体と 57.2 g のウレタン変性共溶媒非含有短油アルキドエマルジョンとを混合したことを除いては、実施例 3 を基本的に繰り返した。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

40

【0173】

実施例 5

実施例 1 で調製した 33.7 g の水性分散体と 117.15 g のウレタン変性共溶媒非含有短油アルキドエマルジョンとを混合したことを除いては、実施例 3 を基本的に繰り返した。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

50

【 0 1 7 4 】

比較例 3

さらなる実験において、実施例 3 に使用したアルキド樹脂を、上記（メタ）アクリレート系重合体を添加することなく調べた。乾燥膜に対して、耐溶剤性、吸水性および耐引掻性に関する実験を実施した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 5 】

【表 1】

表 1：特性の調査の結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
振り子 硬度 [s]	68,2	45,3	18,1	17,3
MIBKによる質量損失 [%]	19,7	20,3	15,2	19,4
エタノールにおける膨潤度 [%]	89	97	103	125
6時間後の吸水率	8,7%	10,5%	7,2%	9,0
調度試験EtOH(48%) 1時間	5	5	5	5
調度試験HOAc(15%) 1時間	5	5	5	5
調度試験NH ₃ (10%) 1時間	3	3	3	3

10

20

30

【表 2】

表1：特性の調査の結果（続）

	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
振り子 硬度 [s]	20,1	13,3	7	12,6
MIBKによる質量損失 [%]	19,8	47,7	溶解	59,0
エタノールにおける膨潤度 [%]	139	-	135	281
6時間後の吸水率	10,9%	14,0%	11,2%	16,9%
調度試験EtOH(48%) 1時間	5	-	1	3
調度試験HOAc(15%) 1時間	5	-	3	3
調度試験NH ₃ (10%) 1時間	3	-	1	2

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/054862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L33/14 C08L75/00

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 C09D C08F

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, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 533 342 A (SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA [AT] CYTEC SURFACE SPECIALTIES AT [AT]) 25 May 2005 (2005-05-25) cited in the application examples 1-4 claims	1-25
Y	EP 1 486 545 A (ROHM & HAAS [US]) 15 December 2004 (2004-12-15) paragraph [0019]	1-25
A	EP 0 045 136 A (ROHM & HAAS [US]) 3 February 1982 (1982-02-03) the whole document	1-25

☒ 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

10/08/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/054862

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/092211 A (CYTEC SURFACE SPECIALTIES AT [AT]; REIDLINGER GERHARD [AT]; URBANO EDM) 8 September 2006 (2006-09-08) claims -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054862

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1533342	A	25-05-2005	AT 412782 B	25-07-2005
EP 1486545	A	15-12-2004	AU 2004202390 A1	23-12-2004
			BR PI0401857 A	18-01-2005
			CN 1572834 A	02-02-2005
			DE 602004000082 D1	13-10-2005
			MX PA04005377 A	24-02-2005
EP 0045136	A	03-02-1982	AU 549277 B2	23-01-1986
			AU 7236681 A	07-01-1982
			CA I166788 A1	01-05-1984
			DK 290481 A	03-01-1982
			JP 1614620 C	15-08-1991
			JP 2039533 B	06-09-1990
			JP 57040518 A	06-03-1982
			NZ 197545 A	06-07-1984
			US 4311624 A	19-01-1982
			ZA 8104350 A	28-07-1982
WO 2006092211	A	08-09-2006	CA 2598494 A1	08-09-2006
			CN 101128500 A	20-02-2008
			EP 1705197 A1	27-09-2006
			JP 2008531792 T	14-08-2008
			US 2008319141 A1	25-12-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen

PCT/EP2009/054862

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L33/14 C08L75/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C09D C08F

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, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 533 342 A (SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA [AT] CYTEC SURFACE SPECIALTIES AT [AT]) 25. Mai 2005 (2005-05-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-4 Ansprüche	1-25
Y	EP 1 486 545 A (ROHM & HAAS [US]) 15. Dezember 2004 (2004-12-15) Absatz [0019]	1-25
A	EP 0 045 136 A (ROHM & HAAS [US]) 3. Februar 1982 (1982-02-03) das ganze Dokument	1-25

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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" Altes 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 nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2009

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Andriollo, Giovanni

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054862

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2006/092211 A (CYTEC SURFACE SPECIALTIES AT [AT]; REIDLINGER GERHARD [AT]; URBANO EDM) 8. September 2006 (2006-09-08) Ansprüche -----	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054862

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1533342 A	25-05-2005	AT 412782 B	25-07-2005
EP 1486545 A	15-12-2004	AU 2004202390 A1	23-12-2004
		BR PI0401857 A	18-01-2005
		CN 1572834 A	02-02-2005
		DE 602004000082 D1	13-10-2005
		MX PA04005377 A	24-02-2005
EP 0045136 A	03-02-1982	AU 549277 B2	23-01-1986
		AU 7236681 A	07-01-1982
		CA 1166788 A1	01-05-1984
		DK 290481 A	03-01-1982
		JP 1614620 C	15-08-1991
		JP 2039533 B	06-09-1990
		JP 57040518 A	06-03-1982
		NZ 197545 A	06-07-1984
		US 4311624 A	19-01-1982
		ZA 8104350 A	28-07-1982
WO 2006092211 A	08-09-2006	CA 2598494 A1	08-09-2006
		CN 101128500 A	20-02-2008
		EP 1705197 A1	27-09-2006
		JP 2008531792 T	14-08-2008
		US 2008319141 A1	25-12-2008

フロントページの続き

(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, MK, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 トルベン シュッツ

ドイツ連邦共和国 ゼーハイム - ユーゲンハイム カールシュトラッセ 1 2

(72)発明者 ヨアヒム クネーベル

ドイツ連邦共和国 アルスパッハ - ヘーンライン アルスパッハー シュトラッセ 1 1

(72)発明者 マリオ ゴメス アンドリュウ

ドイツ連邦共和国 プフングシュタット ライファイゼンシュトラッセ 1 3

(72)発明者 クリスティーネ マリア ブライナー

ドイツ連邦共和国 ラウデンバッハ リースリングシュトラッセ 5 3

(72)発明者 マティアス ベラー

ドイツ連邦共和国 ニーンハーゲン クリフシュトラッセ 1 1

F ターム(参考) 4J002 BG04X BG12X BH00X CF01W CK02W GH01 HA07

4J026 AB07 BA38 GA06 GA08

4J100 AL03R AL04R AL05R AL08Q AL08R AL62R AL66R AM21P AM21Q AM21R

AM23P AS13P BA02P BA02R BA08R BA15Q BA34Q BA40R BA46R BC04R

BC43R BC66R BC68R BC79R CA01 CA04 CA05 JA01