

(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2010-540762
(P2010-540762A)

(43) 公表日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.

C08F 220/12

(2006.01)

F 1

C08F 220/12

テーマコード(参考)

C08F 220/28

(2006.01)

C08F 220/28

4 J 1 O O

C08F 220/04

(2006.01)

C08F 220/04

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-528374 (P2010-528374)
 (86) (22) 出願日 平成20年10月6日 (2008.10.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年6月7日 (2010.6.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/063356
 (87) 國際公開番号 WO2009/047234
 (87) 國際公開日 平成21年4月16日 (2009.4.16)
 (31) 優先権主張番号 102007048192.8
 (32) 優先日 平成19年10月8日 (2007.10.8)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 390009128
 エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
 ット ベシュレンクテル ハフツング
 E v o n i c k R o e h m G m b H
 ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
 ルシェンアレー (番地なし)
 K i r s c h e n a l l e e , D - 6 4 2
 9 3 D a r m s t a d t , G e r m a
 n y
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】乳化重合体、水性分散液およびそれらを製造するための方法

(57) 【要約】

本発明は、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された1~30質量%の単位と、酸基を含むモノマーから誘導された1~10質量%の単位と、アルキル基に1~6個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された50~98.9質量%の単位とを含む少なくとも1つの(メタ)アクリレートセグメントを含む乳化重合体(各質量百分率は、(メタ)アクリレートセグメントの質量に関する)に関する。本発明によると、乳化重合体は少なくとも50nmの粒子半径を有する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートから誘導された 1 質量 % ~ 30 質量 % の単位と、酸基含有モノマーから誘導された 0.1 質量 % ~ 10 質量 % の単位と、アルキル基に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートから誘導された 50 質量 % ~ 98.9 質量 % の単位とを、それぞれの場合において (メタ) アクリレートセグメントの質量に対して含む少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートセグメントを含む乳化重合体であって、少なくとも 50 nm の粒子半径を有することを特徴とする、乳化重合体。

【請求項 2】

(メタ) アクリレートセグメントが、コモノマーから誘導された 2 質量 % ~ 30 質量 % の単位を (メタ) アクリレートセグメントの質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の乳化重合体。

【請求項 3】

5 ~ 40 g / 100 g 乳化重合体の範囲のヨウ素価を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の乳化重合体。

【請求項 4】

アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートが、少なくとも 1 つの不飽和脂肪酸と、アルコール残基に少なくとも 1 つの反応性基を有する少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートとを反応させることによって得られることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 5】

アルコール残基に少なくとも 1 つの反応性基を有する (メタ) アクリレートが、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートまたは少なくとも 1 つのエポキシ基を有する (メタ) アクリレートであることを特徴とする、請求項 4 に記載の乳化重合体。

【請求項 6】

アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートが、不飽和脂肪酸とグリシジル (メタ) アクリレートとを反応させることによって得られることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の乳化重合体。

【請求項 7】

(メタ) アクリレートセグメントが、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステル、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルおよび / または (メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 8】

(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された単位に対する、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された単位の質量比が、1 以上であることを特徴とする、請求項 7 に記載の乳化重合体。

【請求項 9】

(メタ) アクリレートセグメントが、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された少なくとも 40 質量 % の単位を、アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートから誘導された単位の質量に対して含むことを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の乳化重合体。

【請求項 10】

(メタ) アクリレートセグメントが、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された 45 質量 % ~ 80 質量 % の単位を、アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレ-

10

20

30

40

50

トから誘導された単位の質量に対して含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の乳化重合体。

【請求項 1 1】

(メタ) アクリレートセグメントが、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された少なくとも 10 質量 % の単位を、アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する(メタ) アクリレートから誘導された単位の質量に対して含むことを特徴とする、請求項 8 から 10 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 1 2】

(メタ) アクリレートセグメントが、(メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された 15 質量 % ~ 45 質量 % の単位を、アルキル基に少なくとも 1 つの二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する(メタ) アクリレートから誘導された単位の質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 1 に記載の乳化重合体。

10

【請求項 1 3】

(メタ) アクリレートセグメントが、スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレンおよび / またはハロゲン化スチレンから誘導された 30 質量 % を超えない単位を(メタ) アクリレートセグメントの質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

20

【請求項 1 4】

(メタ) アクリレートセグメントが、飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する少なくとも 1 つの(メタ) アクリレートとを反応させることによって得られる(メタ) アクリレートから誘導された 10 質量 % を超えない単位を(メタ) アクリレートセグメントの質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

20

【請求項 1 5】

(メタ) アクリレートセグメントが、飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する少なくとも 1 つの(メタ) アクリレートとを反応させることによって得られる(メタ) アクリレートから誘導された 0.1 質量 % ~ 3 質量 % の単位を(メタ) アクリレートセグメントの質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 4 に記載の乳化重合体。

30

【請求項 1 6】

飽和脂肪酸が、10 ~ 26 個の炭素原子を有することを特徴とする、請求項 1 4 または 15 に記載の乳化重合体。

【請求項 1 7】

(メタ) アクリレートが、飽和脂肪酸とグリシジル(メタ) アクリレートとを反応させることによって得られることを特徴とする、請求項 1 4 から 16 までのいずれか 1 項に記載の水性分散液。

30

【請求項 1 8】

(メタ) アクリレートセグメントが、コア上にグラフトされるか、またはコア上に重合されていることを特徴とする、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

40

【請求項 1 9】

コアが、(メタ) アクリレートから誘導された 50 質量 % ~ 100 質量 % の単位を含むことを特徴とする、請求項 1 8 に記載の乳化重合体。

【請求項 2 0】

コアが、アクリレートから誘導された単位およびメタクリレートから誘導された単位を含むことを特徴とする、請求項 1 8 または 19 に記載の乳化重合体。

【請求項 2 1】

コアが、架橋されていることを特徴とする、請求項 1 8 から 20 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

50

【請求項 2 2】

(メタ) アクリレートセグメントが、アルキル基に少なくとも 1 つ の二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートから誘導された 15 質量 % ~ 28 質量 % の単位を含むことを特徴とする、請求項 18 から 21 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 3】

(メタ) アクリレートセグメントが、酸基含有モノマーから誘導された 1 質量 % ~ 5 質量 % の単位を (メタ) アクリレートセグメントの全質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 4】

(メタ) アクリレートセグメントが、アルキル基に少なくとも 1 つ の二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する (メタ) アクリレートから誘導された 10 質量 % ~ 20 質量 % の単位を (メタ) アクリレートセグメントの全質量に対して含むことを特徴とする、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 5】

(メタ) アクリレートセグメントが、アクリレートから誘導された単位およびメタクリレートから誘導された単位を含むことを特徴とする、請求項 1 から 24 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 6】

乳化重合体の 2 質量 % ~ 60 質量 % が 20 でテトラヒドロフランに可溶であることを特徴とする、請求項 1 から 25 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 7】

20 にてテトラヒドロフラン (THF) 中で少なくとも 1000 % の膨潤度を示すことを特徴とする、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体。

【請求項 2 8】

請求項 1 から 27 までのいずれか 1 項に記載の乳化重合体を含む水性分散液。

【請求項 2 9】

1 ~ 80 mPa s の範囲の動粘度を有することを特徴とする、請求項 28 に記載の水性分散液。

【請求項 3 0】

20 質量 % ~ 60 質量 % の範囲の固形分を有することを特徴とする、請求項 28 または 29 に記載の水性分散液。

【請求項 3 1】

水相およびモノマー含有相を含む混合物を製造し、モノマー含有相のモノマーを重合することを特徴とする、請求項 28 から 30 までのいずれか 1 項に記載の水性分散液を製造するための方法であって、

アルキル基に少なくとも 1 つ の二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する 1 質量 % ~ 30 質量 % の (メタ) アクリレートと、

0.1 ~ 10 質量 % の酸基含有モノマーと、

アルキル基に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する 50 質量 % ~ 98.9 質量 % の (メタ) アクリレートと

を含むモノマー混合物を使用することを特徴とする水性分散液を製造するための方法。

【請求項 3 2】

モノマー混合物が、1 質量 % ~ 5 質量 % の酸基含有モノマーを含むことを特徴とする、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 3 3】

アルキル基に少なくとも 1 つ の二重結合および 8 ~ 40 個の炭素原子を有する 10 質量 % ~ 20 質量 % の (メタ) アクリレートを含むモノマー混合物を使用することを特徴とする、請求項 31 または 32 に記載の方法。

【請求項 3 4】

10

20

30

40

50

第1に、アルキル基に1～6個の炭素原子を有する50質量%～100質量%の(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物を用いてコアを製造することを特徴とする、請求項31から33までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項35】

コアを製造するためのモノマー混合物が、アクリレートおよびメタクリレートを含むことを特徴とする、請求項34に記載の方法。

【請求項36】

アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する15質量%～28質量%(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物をコア上にグラフトするか、またはコア上に重合することを特徴とする、請求項34および35のいずれかに記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳化重合体、およびこれらの乳化重合体を含む水性分散液に関する。本発明は、さらに、これらの分散液および乳化重合体を製造するための方法に関する。

【0002】

塗料材料、特にペンキおよびワニスは、長き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、多塩基酸、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、不飽和基が係わる酸化によって生じる。これらのアルキド樹脂の多くは、樹脂を塗料要素に薄膜で塗布することを可能にするための有機溶媒または分散液媒体を含む。しかし、環境保護や労働上の安全性の理由で、これらの溶媒の使用を中止するべきである。したがって、対応する樹脂が、水性分散液に基づいて開発されたが、それらの保存安定性は限定される。また、多くのアルキド樹脂の吸水性が強すぎ、またはそれらの耐溶剤性もしくはそれらの硬度が低すぎる。よって、以上に概略説明した従来のアルキド系塗料材料を修正または置き換えるための試みが実施された。

20

【0003】

例えば、U.S.4,010,126には、(メタ)アクリレート重合体で変性され、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るため、記載の樹脂は、製造するのに非常に高コストかつ不便である。

30

【0004】

ビニルモノマーに基づく溶液重合体に基づく塗料組成物は、例えば、D.E.-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。

【0005】

さらに、(メタ)アクリレート重合体に基づく水性分散液も知られている。例えば、文献D.E.-A.-4105134には、塗料材料にバインダとして使用できる水性分散液が記載されている。しかし、それらのバインダの製造は、数段階で実施され、最初に溶液重合体が製造され、それが中和後に乳化重合に使用される。

40

【0006】

また、D.E.-A.-2513516には、(メタ)アクリレートの一部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重合体を含む水性分散液が記載されている。記載の分散液の特別の短所は、それらの製造が高コストかつ不便であることであり、重合体は、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、これらの重合体は、溶液重合体に対して5質量%～20質量%の範囲の高比率の酸基を有する。

【0007】

文献D.E.-A.-2638544には、使用される(メタ)アクリレートの一部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乳化重合体を含む酸化性乾燥水性

50

分散液が記載されている。しかし、乳化重合体を製造するために連鎖移動剤が使用されているため、乳化重合体の溶解度が高い。

【0008】

また、酸化性乾燥重合体を含む水性分散液は、F. - B. Chen, G. Buffkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autoxidation II", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4551 - 4570 (1985) に記載されている。該重合体は、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、これらの重合体は、酸基を含むモノマーの重合によって得られた単位を含まない。多くの用途について、これらの分散液の保存寿命および塗料の硬度が不十分である。

10

【0009】

さらに、文献 U.S. 5,750,751 には、室温で架橋することが可能なビニルモノマー系重合体が記載されている。該重合体を溶液重合および乳化重合の両方によって得ることができる。重合のためのモノマー混合物は、そのアルコール残基が不飽和脂肪酸で変性された(メタ)アクリレート等を含むことができる。変性(メタ)アクリレートの溶液重合および乳化重合によって得られた重合体は、連鎖移動剤が使用されるため、高い溶解性を示す。しかし、U.S. 5,750,751 に記載の塗料材料の短所は、環境上の理由により回避すべきである可塑化溶媒を添加する必要があることである。

20

【0010】

この点における改善は、文献 E.P.-A.-1-044993 の教示を通じて達成される。この文献には、(メタ)アクリレートに基づく水性分散液が記載されている。重合のための混合物は、不飽和脂肪酸によって変性された(メタ)アクリレートを含む。この溶液の重要な側面は、分子量の数平均が 300 ~ 3000 g/mol の範囲内にある特に広い分子量分布を有する重合体の使用である。しかし、これらの系の短所は、得られた膜が多くの用途にとって軟質すぎることである。

20

【0011】

さらに、文献 WO 2006/013061 には、(メタ)アクリレートに基づく粒子を含む分散液が記載されている。該粒子を製造するのに使用されるモノマー混合物は、不飽和脂肪酸によって変性された(メタ)アクリレートを含む。しかし、実施例では、酸基を含むモノマーが重合されていない。また、不飽和脂肪酸で変性された(メタ)アクリレートの比率が非常に高い。WO 2006/013061 に記載されている分散液の短所は、特に、それらの製造が複雑であること、および残留モノマーの比率が高いことである。この文献には、可溶性乳化重合体の最小比率が記載されていない。

30

【0012】

また、先行技術には、(メタ)アクリレートに基づく重合体の他にアルキド樹脂を含むこともできる分散液も開示されている。文献 WO 98/22545 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重合体が記載されている。これらの重合体をアルキド樹脂とともに使用することができる。しかし、記載の重合体から塗料材料を製造するために溶媒が使用される。WO 98/22434 には、水性分散液が記載されていない。よって、これらの組成物は、上記短所によって阻害される。

40

【0013】

また、日本国公開 J.P. 59011376 には、(メタ)アクリレートに基づく乳化重合体が記載されている。該分散液は、約 40% の固形分では、少なくとも 200 mPa s の動粘度を有する。この文献には粒径が特定されていない。しかし、分散液の粘度が高いために、乳化重合体は、40 nm 未満の粒径を有するものと想定することができる。この文献に記載されている分散液の短所は、それらの保存寿命が短いことである。

【0014】

そこで、先行技術に鑑み、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に

50

加工することができる乳化重合体を提供することである。特に、分散液および乳化重合体は、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、特に長い貯蔵および保存寿命を有する分散液を提供することであった。また、乳化重合体を有する塗料材料から得られる塗料の硬度を広範に変化させることを目的とする。特に、目的は、特に硬質の引っ掻き抵抗性の塗料を得ることを可能にすることであった。揮発性有機溶媒を含まない塗料材料を得るために使用することができる乳化重合体の提供にさらなる目的を見いだすことができる。水性分散液から得られる塗料は、高い耐候安定性、特に高いUV安定性を有することが必要である。また、水性分散液から得られる膜は、短時間の後の低接着力を特徴とする必要がある。

【0015】

これらの目的、および明記されていないが、序論に記載されている状況から容易に推断または推論可能な他の目的は、請求項1のすべての特徴を有する乳化重合体によって達成される。本発明の乳化重合体の適切な変更が従属請求項に保護されている。

【0016】

したがって、本発明は、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された1質量%～30質量%の単位と、酸基含有モノマーから誘導された0.1質量%～10質量%の単位と、アルキル基に1～6個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された50質量%～98.9質量%の単位とを、それぞれの場合において(メタ)アクリレートセグメントの質量に対して含む少なくとも1つの(メタ)アクリレートセグメントを含む乳化重合体であって、少なくとも50nmの粒子半径を有することを特徴とする、乳化重合体を提供する。

【0017】

本発明による手段を通じて、以下を含む利点を得ることがさらに可能である。

【0018】

本発明の分散液および乳化重合体は、残留モノマー含有量が非常に小さい。

【0019】

本発明の乳化重合体を有する分散液から得られる塗料の硬度を広範囲に変化させることができる。1つの適切な実施形態において、本発明によれば、特に硬い耐引っ掻き性の塗料を得ることが可能である。本発明の分散液および乳化重合体から得られる塗料は、特に、メチルイソブチルケトン(MIBK)またはエタノールを用いた試験で証明される驚くほど高い耐溶剤性を示す。例えば、得られた塗料は、特に、DIN68861-1調度試験による実験において優れた等級を示す。この場合、結果的に塗料を不可逆的に損傷させずに、非極性溶媒、特に洗浄用ベンジンで塗料を洗浄することがさらに可能である。

【0020】

本発明の乳化重合体を使用して得られる塗料材料は、一般には、揮発性有機溶媒を必要としない。また、本発明の分散液は、高い貯蔵安定性、長い保存寿命および非常に良好な貯蔵特性を示す。特に、実質的に凝集物が形成されない。

【0021】

該水性分散液から得られる塗料は、高い耐候安定性、特に高いUV安定性を示す。また、該水性分散液から得られる膜は、短時間の後の低接着力を特徴とする。また、本発明の塗料材料は、高い湿性膜安定性および長い開放時間を示す。

【0022】

また、多くの基板上において、本発明の分散液から得られる塗料は、特に高い接着強度、耐摩耗性および耐久性を示す。好適な塗料、および本発明の塗料で塗装された基板を、塗料亀裂をもたらさずに特に高い機械的負荷に曝すことができる。

【0023】

本発明の分散液および乳化重合体を安価に大規模に製造することができる。本発明の分散液および乳化重合体は、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わずに製造および加工され得る。この点において、本発明の分散液は、非常に高い剪断安定

10

20

30

40

50

性を示す。

【0024】

本発明の乳化重合体は、少なくとも1つの(メタ)アクリレートセグメントを含む。「乳化重合体」という表現は、本明細書において、乳化重合によって得ることができる高分子化合物を指す。「セグメント」という用語は、乳化重合体が、反復(メタ)アクリレート単位を有する少なくとも1つの部分を含むことを示す。この点において、乳化重合体は、そのように構成された1つのセグメントで構成されていてもよいし、さらなるセグメントを有していてもよい。乳化重合体を、好ましくは、遊離基付加重合によって得ができる。

【0025】

よって、単位の質量比率は、重合体を製造するのに使用される、対応するモノマーの質量比率の積である。(メタ)アクリレートセグメントの質量比率は、乳化重合体の質量に對して、好ましくは少なくとも10質量%、より好ましくは少なくとも20質量%である。乳化重合体は、好ましくは少なくとも40質量%、より好ましくは少なくとも60質量%、非常に好ましくは少なくとも90質量%の(メタ)アクリレートを含む。

【0026】

(メタ)アクリレートセグメントは、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された1~30質量%、好ましくは5質量%~25質量%、より好ましくは10質量%~20質量%の単位を(メタ)アクリレートセグメントの全質量に對して含む。

【0027】

(メタ)アクリレートという表現は、メタ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。アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートは、そのアルコール残基が少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリル酸のエステルである。アルキル基またはアルコール残基は、好ましくは10~30個、より好ましくは12~20個の炭素原子を含むことができ、この基は、ヘテロ原子、特に酸素、窒素または硫黄原子を含むことができる。アルコール残基は、1つ、2つまたは3つ以上の二重結合を有することができる。乳化重合体が製造される重合条件は、好ましくは、重合中に保持されるアルコール残基の二重結合の比率を最大にするように選択される。これを、例えば、アルコール残基に存在する二重結合を立体阻害することによって行うことができる。

【0028】

乳化重合体を製造するために使用され、アルキル基に少なくとも1つの2重結合および8~40個の炭素原子を含む(メタ)アクリレートのヨウ素価は、(メタ)アクリレート100g当たりヨウ素が好ましくは少なくとも40g、より好ましくは少なくとも80g、非常に好ましくは少なくとも140gである。

【0029】

この種の(メタ)アクリレートは、概して、式(I)

【化1】



[式中、

基Rは、水素またはメチルを表し、

R¹は、少なくとも1つの二重結合を含む、8~40個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状基を表す]に従う。

【0030】

10

20

30

40

50

アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートを、例えば、(メタ)アクリル酸のエステル化、ハロゲン化(メタ)アクリロイルの反応、(メタ)アクリレートと少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有するアルコールとのエステル交換によって得ることができる。これらの反応は、例えば、Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th edition on CD-ROMまたはF.-B. Chen, G. Buffkin, "Crosslinkable Emulsion Polymers by Autoxidation II", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571-4582 (1985)に記載されている。10

【0031】

この目的に好適なアルコールとしては、オクテノール、ノネノール、デセノール、ウンデセノール、ドデセノール、トリデセノール、テトラデセノール、ペンタデセノール、ヘキサデセノール、ヘプタデセノール、オクタデセノール、ノナデセノール、エイコセノール、ドコセノール、オクタン-ジエン-オール、ノナン-ジエン-オール、デカン-ジエン-オール、ウンデカン-ジエン-オール、ドデカン-ジエン-オール、トリデカン-ジエン-オール、テトラデカン-ジエン-オール、ペンタデカン-ジエン-オール、ヘキサデカン-ジエン-オール、ヘプタデカン-ジエン-オール、オクタデカン-ジエン-オール、ノナデカン-ジエン-オール、エイコサン-ジエン-オールおよび/またはドコサン-ジエン-オール等が挙げられる。これらの所謂脂肪アルコールは、場合によっては商業的に入手可能であり、または脂肪酸から得ることが可能であり、その反応は、例えば、F.-B. Chen, G. Buffkin, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4571-4582 (1985)に記載されている。20

【0032】

この方法によって得られる好適な(メタ)アクリレートとしては、特に、オクタデカン-ジエン-イル(メタ)アクリレート、オクタデカン-トリエン-イル(メタ)アクリレート、ヘキサデセニル(メタ)アクリレート、オクタデセニル(メタ)アクリレートおよびヘキサデカン-ジエン-イル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0033】

また、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートを、不飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する(メタ)アクリレートとを反応させることによって得ることもできる。反応性基としては、特に、ヒドロキシル基およびエポキシ基が挙げられる。よって、例えば、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3,4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオール(メタ)アクリレート、あるいはグリシジル(メタ)アクリレートを例とするエポキシ基含有(メタ)アクリレートを、前記(メタ)アクリレートを製造するための反応物質として利用することが可能である。30

【0034】

前記(メタ)アクリレートの反応のための好適な脂肪酸は、多くの場合に、商業的に入手可能であり、天然源から得られる。それらの脂肪酸としては、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、エイコセン酸、セトレイン酸、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、イワシ酸および/またはセルボン酸等が挙げられる。40

【0035】

この方法によって得られる好適な(メタ)アクリレートとしては、特に、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-リノール酸エステル、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-リノレン酸エステルおよび(メタ)アクリロイルオキ

シ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルが挙げられる。

【0036】

不飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する(メタ)アクリレートとの反応は、それ自体既知であり、例えば、D E - A - 4 1 0 5 1 3 4、D E - A - 2 5 1 3 5 1 6、D E - A - 2 6 3 8 5 4 4 およびU S 5 , 7 5 0 , 7 5 1 に記載されている。

【0037】

以上に記載されている、少なくとも1つの二重結合を有する(メタ)アクリレートを個々に、または2つ以上の(メタ)アクリレートの混合物として使用することができる。

【0038】

特に、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された高比率の単位を含む(メタ)アクリレートセグメントによって驚くべき利点が示される。これにより、特に、比較的高い耐引っ掻き性の耐溶剤性塗料を得ることが可能であり、塗料材料は、特に加工が容易であり、驚くほど高い貯蔵安定性を有する。

【0039】

これらの利点は、特に、(メタ)アクリロリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された少なくとも20質量%、好ましくは少なくとも40質量%、非常に好ましくは少なくとも50質量%の単位を、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された単位の質量に対して含む(メタ)アクリレートセグメントを用いて得ることが可能である。好ましくは、(メタ)アクリレートセグメントは、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された45質量%~80質量%、より好ましくは55質量%~70質量%の単位を、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された単位の質量に対して含む。

【0040】

本発明のさらなる態様によれば、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された少なくとも5質量%、好ましくは少なくとも10質量%、より好ましくは少なくとも15質量%の単位を、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された単位の質量に対して含む(メタ)アクリレートセグメントが好適である。好ましくは、重合体は、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された15質量%~45質量%、より好ましくは20質量%~35質量%の単位を、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された単位の質量に対して含む。

【0041】

また、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - オレイン酸エステルから誘導された単位に対する、(メタ)アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル - リノール酸エステルから誘導された単位の質量比が1以上である場合に特別の向上を達成することができ、この質量比は、より好ましくは、8:1~1:1の範囲であり、特に好ましくは5:1~3:2である。

【0042】

また、本発明の乳化重合体の(メタ)アクリレートセグメントは、酸基含有モノマーから誘導された0.1質量%~10質量%、好ましくは0.5質量%~8質量%、より好ましくは1質量%~5質量%の単位を(メタ)アクリレートセグメントの全質量に対して含む。

【0043】

酸基含有モノマーは、好ましくは、上記(メタ)アクリレートと遊離基共重合することができる化合物である。例えば、それらのモノマーとしては、例えばビニルスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノマー、例えばビニルホスホン酸などのホスホン酸基を有するモノマー、ならびに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など

10

20

30

40

50

の不飽和カルボン酸が挙げられる。メタクリル酸およびアクリル酸が特に好適である。酸基含有モノマーを個々に、または2つもしくは3つ以上の酸基含有モノマーの混合物として使用することができる。

【0044】

本発明の乳化重合体の(メタ)アクリレートセグメントは、さらに、アルキル基に1~6個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された50質量%~98.9質量%、好ましくは60質量%~95質量%、より好ましくは70質量%~90質量%の単位を(メタ)アクリレートセグメントの全質量に対して含む。

【0045】

この種の(メタ)アクリレートは、一般には、式(I)

【化2】



[式中、

基Rは、水素またはメチルを表し、

R²は、1~6個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状基を表す]に従う。

【0046】

これらのモノマーとしては、特に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレートおよびペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレートなどの、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレート；シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート；ならびに2-ブロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレートおよびビニル(メタ)アクリレートなどの、不飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0047】

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、メチルメタクリレートと、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびヘキシルアクリレートなどの、2~6個の炭素原子を有するアクリレートとの混合物を使用することが可能である。

【0048】

以上に挙げた単位に加えて、本発明の乳化重合体の(メタ)アクリレートセグメントは、コモノマーから誘導された単位を有することができる。これらのコモノマーは、以上に記載されている乳化重合体の単位と異なるが、上記モノマーと共に重合され得る。

【0049】

例えば、それらのコモノマーとしては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルヘプチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、5-メチルウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-メチルドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、5-メチルトリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-メチルヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、5-イソプロピルヘプタデシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルオクタデシル(メタ)アクリレート、5-エチ

10

20

30

40

50

ルオクタデシル(メタ)アクリレート、3-イソプロピルオクタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、セチルエイコシル(メタ)アクリレート、ステアリルエイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレートおよび/またはエイコシルテトラトリアコンチル(メタ)アクリレートなどの、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；3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート、ポルニル(メタ)アクリレート、2,4,5-トリ-t-ブチル-3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレートなど
10
シクロアルキル(メタ)アクリレート；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ニアミド、シアノメチルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸のニトリルおよび他の窒素含有メタクリレート；アリール基の各々を非置換とするか、または4回まで置換することが可能であるベンジル(メタ)アクリレートまたはフェニル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート；2つ以上の(メタ)アクリル基を含む(メタ)アクリレート、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)アクリレートなどのグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAのジメタクリレート；グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの、3つ以上の二重結合を有する(メタ)アクリレート；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などのハロゲン化ビニル；2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2-(4-モルホリニル)エチル(メタ)アクリレートおよび1-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-ピロリドンなどの複素環式(メタ)アクリレート；
20
30

酢酸ビニルなどのビニルエステル；

スチレン、例えば-メチルスチレンおよび-エチルスチレンなどの、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、ビニルトルエンおよびp-メチルスチレンなどの、環上にアルキル置換基を有する置換スチレン、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ブロモスチレンなどのハロゲン化スチレン；

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-ビニカルバゾール、3-ビニカルバゾール、4-ビニカルバゾール、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、ビニルオキソラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、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などの複素環式ビニル化合物、ビニルオキサゾールおよび水素化ビニルオキサゾール；ビニルエーテルおよびイソブレニルエーテル；
40

例えば無水マレイン酸などのマレイン酸誘導体、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、マレイミド、メチルマレイミド；ならびにフマル酸ジメチルなどのフマル酸誘導体が挙げられる。

【0050】

コモノマーから誘導される単位の比率を意図する用途および重合体の特性のプロファイルに従って変えることができる。概して、この比率を、(メタ)アクリレートセグメントの全質量に対して、0質量%～45質量%、好ましくは2質量%～30質量%、より好ま

10

20

30

40

50

しくは 3 質量 % ~ 10 質量 % の範囲内とすることができます。

【 0 0 5 1 】

特に、塗料材料および／または乳化重合体におけるスチレンモノマーの比率の低減により塗料の耐候性を向上させることができるために、特に UV 安定性塗料を、スチレンのない塗料材料によって得ることができる。本発明の特定の変形形態によれば、少なくとも 1 つの（メタ）アクリレートセグメントを有する乳化重合体は、スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換スチレン、環上にアルキル置換基を有する置換スチレンおよび／またはハロゲン化スチレンから誘導された好ましくは 30 質量 % を超えない、より好ましくは 15 質量 % を超えない単位を（メタ）アクリレートセグメントの全質量に対して含む。

【 0 0 5 2 】

特に、少なくとも 1 つの（メタ）アクリレートセグメントを有する乳化重合体が、飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する少なくとも 1 つの（メタ）アクリレートとを反応させることによって得られるメタ（アクリレート）から誘導された 10 質量 % を超えない単位を（メタ）アクリレートセグメントの全質量に対して含む場合は、特に耐引つ搔き性および耐溶剤性の塗料を得ることができる。特に、飽和脂肪酸と、アルコール残基に反応性基を有する少なくとも 1 つの（メタ）アクリレートとを反応させることによって得られる（メタ）アクリレートから誘導された好ましくは 0.05 質量 % ~ 5 質量 % 、より好ましくは 0.1 質量 % ~ 3 質量 % の単位を（メタ）アクリレートセグメントの全質量に対して含む乳化重合体を有するこれらの塗料によって驚くべき向上が示される。この点において、好ましくは、アルコール残基に反応性基を有する（メタ）アクリレートとしてグリシジル（メタ）アクリレートを使用することが可能である。アルコール残基に少なくとも 1 つの反応性基を含む（メタ）アクリレート、好ましくはグリシジル（メタ）アクリレートと反応することができる飽和脂肪酸は、10 ~ 26 個、より好ましくは 12 ~ 22 個の炭素原子を含む。10 ~ 26 個の炭素原子を有する飽和脂肪酸としては、特に、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、アラキドン酸、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。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、乳化重合体は、20 度でテトラヒドロフラン（THF）に溶解可能な乳化重合体の質量に対して、2 質量 % ~ 60 質量 % 、より好ましくは 10 質量 % ~ 50 質量 % 、非常に好ましくは 20 質量 % ~ 40 質量 % であり得る。該可溶部を測定するために、酸素の不在下で乾燥させた、少なくとも 1 つの（メタ）アクリレートセグメントを有する重合体のサンプルを、サンプルの質量に対して 200 倍の量の溶媒中にて 20 度で 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、溶液を濾過によって例えば不溶部から分離する。溶媒を蒸発させた後、残渣の質量を測定する。例えば、減圧下で乾燥された乳化重合体の 0.5 g サンプルを 150 ml の THF 中で 4 時間貯蔵することができる。

【 0 0 5 4 】

本発明の 1 つの好適な変形形態によれば、乳化重合体は、20 度にてテトラヒドロフラン（THF）中で少なくとも 1000 % 、より好ましくは少なくとも 1400 % 、非常に好ましくは少なくとも 1600 % の膨潤度を示すことができる。膨潤度の上限は、それ自体重要でなく、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、非常に好ましくは 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、乳化重合体のサンプルを 200 倍の量の THF 中にて 20 度で 4 時間貯蔵する。結果として、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 度）で蒸発させることができる。溶媒残渣を、一般には 1 時間にわたって、乾燥オーブン（140 度）にて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と、乾燥サンプルの質量とから膨潤度を求める。また、膨潤実験前のサンプルの質量と膨潤実験後の乾燥サンプルの質量との差によって、乳化重合体の可溶部が求められる。

10

20

30

40

50

【0055】

乳化重合体の粒子半径は、少なくとも50nmである。粒子の半径は、好ましくは、60nm~500nm、より好ましくは70~150nm、非常に好ましくは75~100nmの範囲にある。粒子の半径をP C S(光子相関分光)によって測定することができ、得られたデータは、d₅₀値に関連する(粒子の50%がより小さく、50%がより大きい)。これを、例えば、Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzerを使用して実施することができる。

【0056】

(メタ)アクリレートセグメント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、非常に好ましくは0~25の範囲にある。ガラス転移温度は、(メタ)アクリレートセグメントを製造するのに使用されるモノマーの性質および比率に左右され得る。重合体のガラス転移温度T_gを示差走査熱分析(DSC)により既知の方法で測定することができる。さらに、ガラス転移温度T_gをフォックス方程式によって予め近似的に計算することができる。Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956)によれば、

10

【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g_1}} + \frac{x_2}{T_{g_2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{g_n}}$$

20

[x_nは、モノマーnの質量分率(質量%/100)を表し、T_g_nは、モノマーnの単独重合体のケルビン単位のガラス転移温度を示す]が成り立つ。当業者は、たいていの一般的な単独重合体のT_gを示すPolymer Handbook, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1957)にさらなる有用な情報を見いだすことができる。

【0057】

多くの用途および特性について、乳化重合体/(メタ)アクリレートセグメントの構造は重要でない。よって、乳化重合体/(メタ)アクリレートセグメントは、ランダム共重合体、勾配共重合体、ブロック共重合体および/またはグラフト共重合体を含むことができる。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共重合体および勾配共重合体を得ることができる。本発明の1つの好適な態様によれば、乳化重合体は、重合の過程でモノマー組成が実質的に一定であるランダム共重合体を含む。しかし、モノマーは、異なる共重合体パラメータを有するため、厳密な組成は、乳化重合体/(メタ)アクリレートセグメントの重合体鎖において変動し得る。

30

【0058】

乳化重合体は、例えば、水性分散液において、一貫した組成を有する粒子を形成する均質な重合体を構成することができる。この場合、乳化重合体は、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された1質量%~30質量%の単位と、酸基含有モノマーから誘導された0.1質量%~10質量%の単位と、アルキル基に1~6個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された50質量%~98.9質量%の単位とを(メタ)アクリレートセグメントの質量に対して含む1つ以上の(メタ)アクリレートセグメントで構成されてよい。

40

【0059】

別の実施形態によれば、乳化重合体は、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-シェル重合体を構成することができる。この場合、(メタ)アクリレートセグメントは、好ましくは、コア-シェル重合体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することができる。さらに、シェルをコア上または内部シェル上に重合することができる。本実施形態において、(メタ)アクリレートセグメントを、多くの場合に、好適な溶媒によってコアから分離および隔離することができる。

50

【0060】

(メタ)アクリレートセグメントのコアに対する質量比は、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。

【0061】

コアを、好ましくは、(メタ)アクリレートから誘導された50質量%~100質量%、好ましくは60質量%~90質量%の単位を含む重合体で形成することができる。ここで、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、非常に好ましくは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、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレートおよびヘキシル(メタ)アクリレートなどの、飽和アルコールに由来する(メタ)アクリレートが挙げられる。10

【0062】

本発明の1つの特定の実施形態によれば、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、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびヘキシルアクリレートなどの、2~6個の炭素原子を有するメチルメタクリレートとアクリレートの混合物を使用することが可能である。

【0063】

また、コアの重合体は、上記の成分を含むことができる。1つの好適な変形形態によれば、コアを架橋することができる。この架橋を、2つ、または3つ以上の遊離基重合性二重結合を有するモノマーの使用を通じて達成することができる。20

【0064】

(メタ)アクリレートセグメントを含む本発明の乳化重合体のシェルは、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8~40個の炭素原子を有する(メタ)アクリレートから誘導された好ましくは15質量%~28質量%の単位を含むことができる。

【0065】

1つの特定の態様によれば、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。好ましくは本発明の乳化重合体の(メタ)アクリレートセグメントによって形成されるシェルは、好ましくは、-30~-70の範囲、より好ましくは-20~40の範囲、非常に好ましくは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1つの特定の態様によれば、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高くてよい。30

【0066】

本発明の乳化重合体のヨウ素価は、DIN 53241-1に従って測定した場合に、好ましくは、乳化重合体100g当たりヨウ素1~150gの範囲、より好ましくは乳化重合体100g当たりヨウ素2~100gの範囲、非常に好ましくは乳化重合体100g当たりヨウ素5~40gである。特に、ヨウ素価を本発明の分散液に基づいて測定することができる。40

【0067】

適切には、乳化重合体は、0.1~40mg KOH/gの範囲、好ましくは1~20mg KOH/g、非常に好ましくは2~10mg KOH/gの範囲の酸価を有することができる。酸価を分散液からDIN EN ISO 2114に従って測定することができる。

【0068】

乳化重合体のヒドロキシル価は、好ましくは0~200mg KOH/gの範囲、より好ましくは1~100mg KOH/g、非常に好ましくは3~50mg KOH/gの範囲にあり得る。ヒドロキシル価を分散液からASTM E222に従って測定すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0069】

本発明の乳化重合体を、 U l l m a n n ' s E n c y c l o p e d i a o f I n d u s t r i a l C h e m i s t r y , F i f t h E d i t i o n を含む出典に記載されている既知の乳化重合法によって得ることができる。これを実施するために、一般的な手法は、水とともに典型的な添加剤、特に、乳化を安定化させるための乳化剤および保護コロイドを含むことができる水相を製造することである。

【0070】

次いで、水相をモノマーと混合し、水相で重合を実施する。均質な重合体粒子を製造する場合は、ここでモノマー混合物をバッチ式で、またはある時間にわたって連続的に添加することが可能である。

【0071】

水相におけるモノマー相の分散は、既知の薬剤を使用して実施され得る。これらとしては、特に、機械的方法および超音波の利用が挙げられる。

【0072】

本発明の乳化重合体を製造するためのモノマー混合物は、好ましくは、アルカリ基において少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する1質量%～30質量%の(メタ)アクリレートと、0.1質量%～10質量%の酸基含有モノマーと、アルキル基に1～6個の炭素原子を有する50質量%～98.9質量%の(メタ)アクリレートとを含む。

【0073】

モノマー混合物は、より好ましくは、1質量%～5質量%の酸基含有モノマーを含む。

【0074】

均質の乳化重合体の製造において、好ましくは、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する10質量%～20質量%の(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物を使用することが可能である。

【0075】

コア-シェル重合体を製造する場合は、モノマー混合物の組成を段階的に変化させることができあり、重合は、好ましくは、組成が変化する前に、それぞれの場合、使用され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%の変換率まで実施される。ここで、コア-シェル重合体は、二段または多段乳化重合によって製造された重合体を指し、コア-シェル構造は、例えば、電子顕微鏡法によって示されていない。各工程における重合反応の進行状況の監視を、例えば、質量測定法またはガスクロマトグラフィーなどの既知の方法で実施することができる。

【0076】

コアを製造するためのモノマー混合物は、好ましくは、50質量%～100質量%の(メタ)アクリレートを含み、アクリレートとメタクリレートの混合物を使用するのが特に好ましい。コアが製造された後に、アルキル基に少なくとも1つの二重結合および8～40個の炭素原子を有する15質量%～28質量%の(メタ)アクリレート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。

【0077】

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。この点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より高く90より低い範囲、適切には70より高く85より低い範囲、好ましくは75より高く85より低い範囲の温度である。

【0078】

重合は、乳化重合について慣習的である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-ブチルヒドロ過酸化物またはクメンヒドロ過酸化物などのヒドロ過酸化物である。好適な無機開始剤は、過酸化水素ならびにペルオキソニ硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、特に、ペルオキソニ硫酸アンモニウム、ナトリウムおよび

10

20

30

40

50

カリウムである。好適なレドックス開始剤系は、例えば、三級アミンと、過酸化物または二亜硫酸ナトリウムならびにペルオキソニ硫酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、特にペルオキソニ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 - Puntingam, Th. Voelker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967 または Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, pages 386 ff, J. Wiley, New York, 1978 から把握することができる。有機および/または無機開始剤を使用することが、本発明の観点で特に好ましい。

【0079】

10

記載の開始剤を個々に使用しても混合物で使用してもよい。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、遊離基の流量を重合の過程にわたって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、かつ異なる重合温度で重合を実施することが可能である。

【0080】

20

バッヂの安定化は、好ましくは、乳化剤および/または保護コロイドを利用して達成される。分散液は、低分散粘度を得るために、好ましくは乳化剤によって安定化される。乳化剤の全量は、使用されるモノマーの全質量に対して、好ましくは0.1質量%~1.5質量%、より好ましくは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1つの特定の態様によれば、重合中に乳化剤の一部を添加することが可能である。

【0081】

30

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個の炭素原子を有するとともに、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ールエーテル硫酸塩；
- 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ールスルホン酸塩、スルホコハク酸と、一価アルコール、またはアルキル基に4~15個の炭素原子を有するアルキルフェノールとのジエステルおよびモノエステル（適宜、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よい）；
- 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ール基に8~20個の炭素原子を有するとともに、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ールリン酸エステル；
- 好ましくは、アルキル基に8~20個の炭素原子を有するとともに、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ール基に8~20個の炭素原子を有するとともに、8~40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルアリールポリグリコールエーテル；
- 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エチレンオキシド/プロピレンオキシド共重合体、好ましくはブロック共重合体である。

【0082】

40

特に好適な非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、C15-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はアルカリ金属塩、より好ましくはナトリウム塩の形で使用することが可能である。これらの化合物を、特に、Cognis GmbH、Cytac Industries, Inc. およびBayer AGの商品名Disponi（登録商

50

標) F E S 3 2、A e r o z o l (登録商標) O T 7 5、T e x a p o n (登録商標) K 1 2 9 6 およびS t a t e x a n (登録商標) K 1 で商業的に得ることができる。

【0083】

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、および好ましくはアルキル基に8~20個の炭素原子を有するとともに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、商品名T r i t o n (登録商標) X 3 0 5 (F l u k a)、T e r g i t o l (登録商標) 1 5 - S - 7 (S i g m a - A l d r i c h C o .)、M a r l i p a l (登録商標) 1 6 1 8 / 2 5 (S a s o l G e r m a n y) およびM a r l i p a l (登録商標) 0 1 3 / 4 0 0 (S a s o l G e r m a n y) で商業的に入手可能である。
10

【0084】

好ましくは、陰イオン性乳化剤と非イオン性乳化剤との混合物を使用することが可能である。陰イオン性乳化剤の非イオン性乳化剤に対する質量比は、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、硫酸ラウリル、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もしく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、好ましくはあるキル基に8~20個の炭素原子を有するとともに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ものである。
20

【0085】

適宜、乳化剤を保護コロイドの混合物に使用することもできる。好適な保護コロイドとしては、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-ホルムアルdehyドスルホン酸塩、ナフタレン-ホルムアルdehyドスルホン酸塩、スチレン-マレイン酸ならびにビニルエーテル-マレイン酸共重合体が挙げられる。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0.01~1.0質量%の量で使用される。保護コロイドを重合の開始前の初期充填物に含めるか、または計量しながら供給することができる。開始剤を初期充填物に含めるか、または計量しながら供給することができる。また、初期充填物に開始剤の一部を含め、残りを計量しながら供給することも可能である。
30

【0086】

重合は、好ましくは、バッチを重合温度に加熱し、開始剤を計量しながら好ましくは水溶液で供給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、乳化剤とモノマーを重合反応器の上流のミキサーで予め混合する手法が採用される。好ましくは、初期充填物に含まれなかった乳化剤およびモノマーの残りは、重合開始後に、互いに個別に計量しながら供給される。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。
40

【0087】

不溶性重合体の比率が高い乳化重合体を上記の方法で得ることができ、高分子量を得るために反応パラメータは既知である。したがって、特にこの点において、分子量調節器の使用を省略することができる。

【0088】

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、乳化剤の比率を介するものである。特に重合の開始点において、この比率が高いほど、得られる粒子が小さくなる。

【0089】

本発明の方法によって得られた水性分散液を塗料材料として使用することができる。よ
50

つて、水性分散液は本発明のさらなる目的である。水性分散液は、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。分散液は適切には、25でDIN EN ISO 2555に従って測定された0.1～180mPas、好ましくは1～80mPas、非常に好ましくは5～20mPasの範囲内である動粘度を有する(Brookfield)。

【0090】

また、本発明の水性分散液を、塗料材料の特性を特定の要件に適応させるための添加剤またはさらなる成分を用いて既知の方法で提供することができる。これらの追加的な物質としては、特に、乾燥剤として既知の乾燥助剤、流動促進剤、顔料および染料が上げられる。

10

【0091】

本発明の塗料材料は、DIN ISO 2115に従って測定することができる温度である最小成膜温度が好ましくは50を超える、特に好ましくは35を超える、非常に好ましくは25を超えない。

【0092】

特に好ましくは、乾燥剤を水性分散液に添加することが可能である。これらの乾燥剤としては、特に、例えはコバルト、マンガン、鉛およびジルコニウムなどの遷移金属；例えはリチウム、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の金属石鹼を例とする有機金属化合物が挙げられる。挙げができる例は、ナフタレン酸コバルトおよび酢酸コバルトを含む。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。

20

【0093】

本発明の水性分散液を、特に、塗料材料として、またはそれらのため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、ペンキおよびワニス、含浸組成物、接着剤および/または下塗り剤系が挙げられる。特に好ましくは、木材および/または金属上に塗布するためのペンキ、ワニスまたは含浸組成物を製造するのに水性分散液を採用することができる。

【0094】

本発明の塗料材料から得られる塗料は、高い耐溶剤性を示し、特に、溶媒によって塗料から溶解する部分はごく少量である。好適な塗料は、特に、メチルイソブチルケトン(MIBK)に対して高い抵抗性を示す。したがって、MIBKでの処理後の質量減少は、好ましくは50質量%を超える、より好ましくは35質量%を超えない。MIBKの吸収量は、採用される塗料の質量に対して、好ましくは300質量%を超える、特に好ましくは250質量%を超えない。これらの値は約25の温度で少なくとも4時間の曝露時間にわたって測定され、測定される塗料は、十分に乾燥された塗料である。この乾燥は、架橋するために、酸素の存在下、例えは空气中で行われる。

30

【0095】

本発明の塗料材料から得られた塗料は、高い機械安定性を示す。DIN ISO 1522に従って測定される振り子硬度は、好ましくは少なくとも20s、より好ましくは少なくとも25sである。

40

【0096】

実施例および比較例を参照しながら本発明を以下に詳細に説明するが、それによって本発明を限定することを意図するものではない。

【0097】

実施例1

最初に、2LのPEビーカーにおいて、172gのブチルアクリレート(BA)、128gのメチルメタクリレート(MMA)、80gのメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-リノール酸エステル、20gのメタクリル酸(MAA)、1.2gのペルオキソニ硫酸アンモニウム(APS)、12.0gのDisp on i l FES(30%型

50

) および 359.18 g の水を、 Ultra-Turrax を使用して 4000 rpm で 3 分間乳化させた。リノール酸とグリシジルメタクリレートとを反応させることによって、メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-リノール酸エステルを得た。

【0098】

水浴加熱装置を有し、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 Disponil FES32 (30%型) を充填し、この初期充填物を 80 に加熱し、10 g の水中 0.3 g のペルオキソニ硫酸アンモニウム (APS) 溶液と混合した。APS の添加の 5 分後に、予め製造したエマルジョンを 240 分間にわたって計量しながら供給した（間隔：3 分間供給し、4 分間休止し、残りを 273 分間にわたって供給した）。

10

【0099】

供給終了後に、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、分散液を、0.09 mm のメッシュサイズの VA スクリーン布を通じて濾過した。

【0100】

製造したエマルジョンは、固体分が 40 ± 1 % であり、pH が 2.6 であり、粘度が 15 mPas であり、 r_{N_5} 値が 83 nm であった。

【0101】

続いて、乳化重合体の THF 中の膨潤率およびそこでの可溶率を確認した。これを、20 にて減圧下で乳化重合体のサンプルを乾燥することによって実施した。乾燥サンプルは、質量が 0.462 g であった。このサンプルを 150 ml の THF 中で 4 時間にわたって貯蔵した後、膨潤したサンプルを布メッシュ（メッシュサイズ 0.09 mm）上で分離した。膨潤したサンプルの質量は、5.795 g であり、該サンプルを最初に室温で乾燥させ、続いて乾燥オーブンで乾燥させた。乾燥サンプルの質量は 0.332 g であった。これは、(0.462 - 0.332) / 0.462 * 100 = 28.1 % の可溶率を示す。膨潤度は、(5.795 - 0.332) / 0.332 * 100 = 1645 % であった。

20

【0102】

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

【0103】

メチルイソブチルケトン (MIBK) を使用して耐溶剤性を測定し、サンプルを MIBK で室温にて 4 時間膨潤させた。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、溶媒を約 140 で 1 時間乾燥させた。溶媒によって除去されたサンプルの比率を質量減少量から計算した。

30

【0104】

未処理の固体松果体の試料（寸法：45 ~ 50 mm × 45 ~ 50 mm × 17 mm）を使用して吸水性を測定することができる。試料にワニスの層を設け、塗装面のみを水に接触させるようにして室温で水に浸した。吸水性を試料の質量増加量から計算する。

【0105】

典型的には、耐引っ掻き性の測度になる塗料の硬度を鉛筆硬度試験および振り子試験で調べた。典型的には、塗料の機械強度の測度になる膜の引張強度を DIN EN ISO 527、第 3 部に従って測定した。

40

【0106】

得られた結果を第 1 表に示す。

【0107】

実施例 2

80 g のメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-オレイン酸エステルを使用したこと以外は、実質的に実施例 1 を繰り返した。メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオレイン酸エステルをオレイン酸とグリシジルメタクリレートとの反応によって得た。

50

【0108】

製造したエマルジョンは、 固形分が $40 \pm 1\%$ であり、 pH が 2.5 であり、 粘度が 16 mPas であり、 r_{n5} 値が 71 nm であった。

【0109】

上記の分析方法を用いて得られた結果を第1表に示す。

【0110】

比較の目的で、 商業的に入手可能なアルキド樹脂を調べた。比較例1の調査は、 E150W の名称で W o r l e e から商業的に入手可能なアルキド樹脂の調査であり、 比較例2の調査は、 I C I が販売する X y l a d e c o r の調査であった。

【0111】

得られた結果を第1表に示す。

【0112】

比較例3

最初に、 2L の P E ビーカーにおいて、 216g のブチルアクリレート (B A) 、 180g のメチルメタクリレート (M M A) 、 4g のメタクリル酸 (M A A) 、 1.2g のペルオキソニ硫酸アンモニウム (A P S) 、 12.0g の D i s p o n i l F E S (30%型) および 359.18g の水を、 U l t r a - T u r r a x を使用して 4000 rpm で 3 分間乳化させた。

【0113】

水浴加熱装置を有し、 ブレード攪拌機を備えた 2L のガラス反応器に 230g の水および 0.3g の D i s p o n i l F E S 32 (30%型) を充填し、 この初期充填物を 80 に加熱し、 10g の水中 0.3g のペルオキソニ硫酸アンモニウム (A P S) 溶液と混合した。 A P S の添加の 5 分後に、 予め製造したエマルジョンを 240 分間にわたって計量しながら供給した (間隔： 3 分間供給し、 4 分間休止し、 残りを 273 分間にわたって供給した)。

【0114】

供給終了後に、 バッヂを 80 で 1 時間攪拌した。その後、 それを室温まで冷却し、 分散液を、 0.09mm のメッシュサイズの V A スクリーン布を通じて濾過した。

【0115】

乾燥膜に対して、 耐溶剤性、 吸水性および耐引っ掻き性に関する実験を実施した。

【0116】

第1表： 特性調査の結果

10

20

30

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
振り子硬度 [s]	14	13.5	13.3	12.6	7
鉛筆硬度	3H	2H	< 6B	B	-
MIBK中質量減少 [%]	11.7	16.1	47.7	23.5	溶解
エタノール中質量減少 [%]	14.7	18.5	-	24.0	6.3
24時間後の吸水量 (ブランク値38.7%)	22.2%	23.2	45.5%	25.2%	-
引張強度 [MPa]	3.6	2.7			1.9

10

20

30

40

【0117】

実施例3

ミニエマルジョン方法を介して分散液を製造して、実質的に実施例1を繰り返した。この目的で、400gのブチルアセテート、390gのメチルメタクリレート、200gのメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル-リノール酸エステルおよび10gのメタクリル酸を、20gのドデシル硫酸ナトリウムを用いて乳化させた。疎水性薬剤として、4%のヘキサデカンをさらに添加した。75で1%のAINを用いて重合を開始した。得られた分散液は、 r_{n5} 値が51nmであり、pHが4.1であった。分散液から形成された塗料は、MIBK中質量減少が11.7%であり、24時間後の吸水率が22.8%であり、引張強度が5.1MPaであった。

【0118】

実施例4

ミニエマルジョン方法を介して分散液を製造して、実質的に実施例1を繰り返した。この目的で、400gのブチルアセテート、390gのメチルメタクリレート、200gのメタクリロイルオキシ-2-エチル-リノール酸エステルおよび10gのメタクリル酸を、20gのドデシル硫酸ナトリウムを用いて乳化させた。メタクリロイルオキシ-2-エチル-リノール酸エステルをリノール酸とヒドロキシエチルメタクリレートとの反応によって得た。疎水性薬剤として、4%のヘキサデカンをさらに添加した。75で1%のAINを用いて重合を開始した。得られた分散液は、 r_{n5} 値が65nmであり、pHが3.9であった。分散液から形成された塗料は、MIBK中質量減少が13.6%であり、24時間後の吸水率が9.2%であり、引張強度が2.8MPaであった。

【国際調査報告】

61000380002



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/063356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F220/18 C08F220/68
ADD.

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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 044 993 A1 (MICHIGAN MOLECULAR INST [US]) 18 October 2000 (2000-10-18) cited in the application example 1	1-36
A	DE 27 09 981 A1 (BASF FARBEN & FASERN) 14 September 1978 (1978-09-14) example 4	1-36
X	GB 2 053 934 A (KANSAI PAINT CO LTD) 11 February 1981 (1981-02-11) examples	6-30

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 doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *D* 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.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2010

Date of mailing of the international search report

07/05/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentdienst 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

10.8.2010
Friederich, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/063356

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1044993	A1	18-10-2000	JP US	2000319525 A 6177510 B1	21-11-2000 23-01-2001	
DE 2709981	A1	14-09-1978	NONE			
GB 2053934	A	11-02-1981	CA DE FR JP	1168781 A1 3024368 A1 2460313 A1 1405683 C	05-06-1984 08-01-1981 23-01-1981 27-10-1987	
			JP US	56005863 A 62010269 B 4312797 A	21-01-1981 05-03-1987 26-01-1982	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063356

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F220/18 C08F220/68
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff 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.
X	EP 1 044 993 A1 (MICHIGAN MOLECULAR INST [US]) 18. Oktober 2000 (2000-10-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-36
A	DE 27 09 981 A1 (BASF FARBEN & FASERN) 14. September 1978 (1978-09-14) Beispiel 4	1-36
X	GB 2 053 934 A (KANSAI PAINT CO LTD) 11. Februar 1981 (1981-02-11) Beispiele	6-30

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 Älteres Dokument, das jedoch erst an oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig 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 zugeschürt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine minderliche 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 kolliidiert, 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 erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
29. April 2010	07/05/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3015	Bevollmächtigter Bediensteter Friederich, Pierre

4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063356

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1044993	A1	18-10-2000	JP US	2000319525 A 6177510 B1		21-11-2000 23-01-2001
DE 2709981	A1	14-09-1978	KEINE			
GB 2053934	A	11-02-1981	CA DE FR JP JP JP US	1168781 A1 3024368 A1 2460313 A1 1405683 C 56005863 A 62010269 B 4312797 A		05-06-1984 08-01-1981 23-01-1981 27-10-1987 21-01-1981 05-03-1987 26-01-1982

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,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,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 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(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 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 クリストィーネ 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ーセ 53

(72)発明者 ヨアヒム クネーベル

ドイツ連邦共和国 アルスバッハ-ヘーンライン アルスバッハー シュトラーセ 11

(72)発明者 ゲロルト シュミット

ドイツ連邦共和国 アシャッフェンブルク ロートエッカーシュトラーセ 82

(72)発明者 ディーター テスマー

ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット マックス-ラーチョヴ-ヴェーク 20

F ターム(参考) 4J100 AJ01R AJ09R AL03P AL04P AL08P AL65Q AL67Q AL75P AL75Q BA03Q

BC03P BC04P CA05 EA06 EA09 FA03 FA20 JA01