

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4759136号
(P4759136)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int.Cl. F I
CO9D 151/00 (2006.01) CO9D 151/00
CO9D 7/12 (2006.01) CO9D 7/12

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-555985 (P2000-555985)	(73) 特許権者	505396349 ヌプレクス レジンス ビー. ブイ. オランダ国, 4612 アールビー ベル ゲン オブ ツーム, シンセゼバーン 1
(86) (22) 出願日	平成11年6月22日 (1999.6.22)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(65) 公表番号	特表2002-518575 (P2002-518575A)	(72) 発明者	ブター, ロエロフ オランダ国, 6952 エイチティー ディーレン, シュリンクホフ 1
(43) 公表日	平成14年6月25日 (2002.6.25)	(72) 発明者	ロエロフス, アンドレアス, ヘンリカス, ヨハネス オランダ国, 6845 エイチブイ ア ンヘム, カディエ エン ケールパッド 16
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/004340		
(87) 国際公開番号	W01999/067339		
(87) 国際公開日	平成11年12月29日 (1999.12.29)		
審査請求日	平成18年6月14日 (2006.6.14)		
(31) 優先権主張番号	98111529.8		
(32) 優先日	平成10年6月23日 (1998.6.23)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加ポリマー及びレオロジー変性剤を含む水性コーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) を含有するフィルム形成性バインダー組成物の 90 - 99 重量% 及びレオロジー変性付加ポリマーディスパーション (II) の 1 - 10 重量% の混合物を含む水性コーティング組成物、但し、フィルム形成バインダー組成物及びディスパーション (II) について表示された重量% の合計は、常に 100 重量% である、ここで、ポリマーディスパーション (I) は、乳化重合により 2 以上の工程によって製造され、かつ、

(1)

(i) 65 - 100 モル% の下記のモノマーからなる混合物、

(a) 10 - 98 モル% の、(シクロ)アルキル基が 4 - 12 の炭素原子を含む (シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、

(b) 0 - 55 モル% のスチレン、

(c) 2 - 15 モル% のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及び

(d) 0 - 20 モル% の、(シクロ)アルキル基が 4 - 12 の炭素原子を含むジ(シクロ)アルキルマレイン酸エステル及び/又はジ(シクロ)アルキルフマール酸エステル、

ここでモノマー (a)、(b)、(c)、及び (d) について示されたモル% の合計は、常に 100 モル% である、及び

(ii) 0 - 35 モル% の、上記 (a)、(b)、(c) 及び (d) 以外の共重合可能

なモノエチレン性不飽和モノマー、

ここで成分 (i) 及び (i i) について示されたモル%の合計は、常に 100 モル%である、からなる 60 - 95 重量部 (付加ポリマー (I) の合計 100 重量部に基いて計算) のモノマー混合物 (A) を最初の工程で共重合し、
次の工程で、

(2)

(e) 1 - 10 モル%の (メタ) アクリル酸、

(f) 2 - 20 モル%のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、

(g) 0 - 55 モル%のスチレン及び

(h) 15 - 97 モル%の、上記 (e)、(f) 及び (g) 以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、

ここで (e)、(f)、(g)、及び (h) のモノマーについて示されたモル%の合計は、常に 100 モル%である、

からなる 5 - 40 重量部 (付加ポリマー (I) の合計 100 重量部を基準にして計算) のモノマー混合物 B を共重合させることにより得られ、但し、(メタ) アクリル酸から誘導されたカルボン酸基は少なくとも部分的に中和される、

結果として非架橋性付加ポリマー I を生じ、ここで、付加ポリマー (I) の合計 100 部中の (メタ) アクリル酸の総重量は 1 . 75 重量%より少ない、

そして、ここで、ポリマーディスパーション (I I) は、乳化重合により製造され、かつ、

(i i i)

(j) 10 - 80 重量%の (シクロ) アルキル (メタ) アクリレート、

(k) 20 - 50 重量%の (メタ) アクリル酸、

(m) 0 - 20 重量%のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、及び

(n) 0 - 20 重量%の、上記 (j)、(k) 及び (m) 以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー

ここでモノマー (j)、(k)、(m)、及び (n) について示された重量%の合計は、常に、100 重量%である、からなる 99 . 5 - 99 . 99 重量部 (付加ポリマー (I I) の合計 100 重量部に基いて計算) のモノマー混合物 C 及び

(i v) 少なくとも二つの不飽和基を有する化合物、0 . 01 - 0 . 5 重量部 (付加ポリマー (I I) の合計 100 重量部に基いて計算)

を共重合させて得られる、但し、(メタ) アクリル酸から誘導されたカルボン酸基は少なくとも部分的に中和されている。

【請求項 2】

、モノマー混合物 A が、

(i) 80 - 100 モル%の下記モノマーの混合物、

(a) 30 - 95 モル%の、(シクロ) アルキル基が 4 - 12 の炭素原子を含む (シクロ) アルキル (メタ) アクリレート、

(b) 0 - 50 モル%のスチレン、

(c) 5 - 12 モル%のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート及び

(d) 0 - 8 モル%の、(シクロ) アルキル基が 4 - 12 の炭素原子を含むジ (シクロ)

アルキルマレイン酸エステル及びノ又はジ (シクロ) アルキルフマル酸エステル、及び

(i i) 0 - 20 モル%の、上記 (a)、(b)、(c) 及び (d) 以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー

からなることを特徴とする請求項 1 記載の水性コーティング組成物。

【請求項 3】

モノマー混合物 B が、

(e) 5 - 8 モル%の (メタ) アクリル酸、

(f) 5 - 12 モル%のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、

(g) 0 - 30 モル%のスチレン及び

10

20

30

40

50

(h) 50 90モル%の、上記(e)、(f)及び(g)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーからなることを特徴とする請求項1-2のいずれか一つに記載の水性コーティング組成物。

【請求項4】

付加ポリマー(I)の合計100部中の(メタ)アクリル酸の総量が0.5 1.4重量%の間であることを特徴とする請求項1-3いずれか一つに記載の水性コーティング組成物。

【請求項5】

モノマー混合物Cが下記のモノマーからなることを特徴とする請求項1-4のいずれか一つに記載の水性コーティング組成物

(j) 50 70重量%の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、

(k) 30 40重量%の(メタ)アクリル酸、

(m) 0 5重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び

(n) 0 5重量%の、上記(j)、(k)及び(m)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー。

【請求項6】

ポリマーディスペーション(II)が、

(iii) 99.85 99.95重量部のモノマー混合物C及び

(iv) 0.05 0.15重量部の少なくとも二つの不飽和基を有する化合物

の乳化重合によって製造されることを特徴とする請求項1-5のいずれか一つに記載の水性コーティング組成物。

【請求項7】

少なくとも二つの不飽和基を有する化合物が少なくとも一つのアリル基を有することを特徴とする請求項1-6のいずれか一つに記載の水性コーティング組成物。

【請求項8】

少なくとも二つの不飽和基を有する化合物がジアリルフタレート、アリルメタクリレート及びトリアリルイソシアヌレートから選ばれることを特徴とする請求項7記載の水性コーティング組成物。

【請求項9】

フィルム形成性バインダー組成物が、アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスペーション(I)に加えて、少なくとも一つの水希釈可能な物質を含有することを特徴とする請求項1-8いずれか一つに記載の水性コーティング組成物。

【請求項10】

フィルム形成性バインダー組成物が0.1から99.9重量%のアルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスペーション(I)及び99.9から0.1重量%の少なくとも一つの水希釈可能な物質を含有し、該ディスペーション(I)と該水希釈可能な物質の重量%の合計が常に100重量%であることを特徴とする請求項9記載の水性コーティング組成物。

【請求項11】

水希釈可能物質がアルキド樹脂、ポリエステル、ポリウレタン及びそれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項9又は10記載の水性コーティング組成物

【請求項12】

水希釈可能物質がポリウレタンであることを特徴とする請求項11記載の水性コーティング組成物。

【請求項13】

請求項1-12のいずれか一つに記載の水性コーティング組成物を含有するベースコート組成物。

【請求項14】

自動車の再塗装仕上げ、トラック、バス、列車及び航空機の塗装仕上げ、及び自動車の塗装仕上げにおいて請求項13記載のベースコート組成物を使用する方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、付加ポリマーのディスパーション及びレオロジー変性剤の混合物に基づく水性コーティング組成物に関する。好ましくは、この水性コーティング組成物は、金属外観を呈するコーティングが得られるようにアルミニウムのような金属顔料又は金属酸化物被覆雲母のような顔料と混合される。このようにして、“フロップ(flop)”と称される異方(differential)光反射効果が得られる。金属外観を有するコーティング系の課題は、高い光沢のみならず高フロップを得ることである。

【0002】

高フロップを得るためには、コーティング組成物の塗布に際して金属顔料の配向が十分でありそして持続されるべきである。高光沢を得るためには金属顔料含有コーティングが、顔料が添加されていない、いわゆるクリアコートを備えられることである。この系は、一般に“ベースコート/クリアコート”系と呼ばれる。実施において、ベースコートはベースコートの前硬化なしに(“ウエット ウエット”)クリアコートを噴霧される。通常、クリアコートは有機溶媒を含んでいるから、クリアコート中の有機溶媒によってベースコートが弱体化されること(“ストライク イン”)によりベースコート中の金属顔料の配向性が失われることを妨げる措置をとる必要がある。

【0003】

EP A 0038127により水性ベースコート組成物、即ち、架橋コア/シェルディスパーションであって、それによりシェルが、膨潤したとき望ましいレオロジー特性を与える組成物が知られている。架橋はストライク インを減少させる。しかしながら、この系の欠点はそのコーティング組成物が劣ったフィルム形成性を有し、劣った機械特性を示すことである。

【0004】

EP A 0287144により、他の水性ベースコート組成物、即ち、シェル中の(メタ)アクリル酸の量が10 - 60モル%である膨潤可能な架橋されていないコア/シェルディスパーションが知られている。付加ポリマー100部中(メタ)アクリル酸を2重量%より多く有する膨潤可能な非架橋コア/シェルディスパーションが代表例として挙げられる。この態様においてもストライク インの減少が観察される。

【0005】

EP A 0038127及びEP A 0287144で開示された両系は、望ましいレオロジー特性を与えるためにアミンにより中和された多くのカルボキシル基をシェル中にふくんでいる。しかしながら、この多量の中和塩基のために、これらの組成物をベースとするコーティングは特に周囲温度で塗布及び硬化されたときに劣悪な耐水性を示す。

【0006】

本発明は、良好な機械性能、高フロップ性、高光沢、実際に無ストラク インの及び高い耐水性を有する、ベースコート/クリアコート系においてベースコートとして用いられる水性コーティング組成物をここに提供する。本発明の水性コーティング組成物を用いて高い固形分を達成することができるので、乾燥時間及び塗装の回数の減少が可能になる。本発明の水性コーティング組成物は、これら一つ以上の特性の点で、EP A 0038127及びEP A 0287144で記載されたものに対し改良を示している。

【0007】

本発明に基づく水性コーティング組成物は、アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション(I)を含有するフィルム形成性バインダー組成物の90 - 99重量%及びレオロジー変性付加ポリマーディスパーション(II)の1 - 10重量%の混合物を含む水性コーティング組成物、但し、フィルム形成バインダー組成物及びディスパーション(II)について表示された重量%の合計は、常に100重量%である、ここで、ポリマーディスパーション(I)は、乳化重合により2以上の工程によって製造され、かつ、

(1)

10

20

30

40

50

(i) 6 5 1 0 0 モル%の下記のモノマーからなる混合物、
 (a) 1 0 - 9 8 モル%の、(シクロ)アルキル基が4 - 1 2の炭素原子を含む(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、
 (b) 0 - 5 5 モル%のスチレン、
 (c) 2 - 1 5 モル%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及び
 (d) 0 - 2 0 モル%の、(シクロ)アルキル基が4 - 1 2の炭素原子を含むジ(シクロ)アルキルマレイン酸エステル及び/又はジ(シクロ)アルキルフマル酸エステル、
 ここでモノマー(a)、(b)、(c)、及び(d)について示されたモル%の合計は、常に100モル%である、及び

10

(i i) 0 3 5 モル%の、上記(a)、(b)、(c)及び(d)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、
 ここで成分(i)及び(ii)について示されたモル%の合計は、常に100モル%である、からなる60 9 5重量部(付加ポリマー(I)の合計100重量部に基いて計算)のモノマー混合物(A)を最初の工程で共重合し、
 次の工程で、

(2)

(e) 1 - 1 0 モル%の(メタ)アクリル酸、
 (f) 2 - 2 0 モル%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、
 (g) 0 - 5 5 モル%のスチレン及び
 (h) 1 5 - 9 7 モル%の、上記(e)、(f)及び(g)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、
 ここで(e)、(f)、(g)、及び(h)のモノマーについて示されたモル%の合計は、常に100モル%である、
 からなる5 - 4 0重量部(付加ポリマー(I)の合計100重量部を基準にして計算)のモノマー混合物Bを共重合させることにより得られ、但し、(メタ)アクリル酸から誘導されたカルボン酸基は少なくとも部分的に中和される、
 結果として非架橋性付加ポリマーIを生じ、ここで、付加ポリマー(I)の合計100部中の(メタ)アクリル酸の総重量は1 . 7 5重量%より少ない、

20

そして、ここで、ポリマーディスパーション(II)は、乳化重合により製造され、かつ、

30

(i i i)

(j) 1 0 - 8 0重量%の(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、
 (k) 2 0 - 5 0重量%の(メタ)アクリル酸、
 (m) 0 - 2 0重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及び
 (n) 0 - 2 0重量%の、上記(j)、(k)及び(m)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー
 ここでモノマー(j)、(k)、(m)、及び(n)について示された重量%の合計は、常に、100重量%である、からなる99 . 5 - 99 . 9 9重量部(付加ポリマー(II)の合計100重量部に基いて計算)のモノマー混合物C及び

40

(i v) 少なくとも二つの不飽和基を有する化合物、0 . 0 1 - 0 . 5重量部(付加ポリマー(II)の合計100重量部に基いて計算)を共重合させて得られる、但し、(メタ)アクリル酸から誘導されたカルボン酸基は少なくとも部分的に中和されている。

【 0 0 0 8 】

好ましくは、ポリマーディスパーション(I)を製造する最初の工程において、
 (i) 8 0 - 1 0 0 モル%、より好ましくは100モルの下記モノマーの混合物、
 (a) 3 0 - 9 5 モル%の、(シクロ)アルキル基が4 - 1 2の炭素原子を含む(シクロ)アルキル(メタ)アクリレート、
 (b) 0 - 5 0 モル%のスチレン、

50

(c) 5 - 12 モル%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及び
 (d) 0 - 8 モル%の、(シクロ)アルキル基が4 - 12の炭素原子を含むジ(シクロ)アルキルマレイン酸エステル及び/又はジ(シクロ)アルキルフマル酸エステル、
 及び

(ii) 0 - 20 モル%、より好ましくは、0 モル%の、上記(a)、(b)、(c)及び(d)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーからなるモノマー混合物Aが用いられる。

【0009】

モノマー混合物Aにおける使用に好適なそして炭素原子4 - 12の(シクロ)アルキル基を有する(シクロ)アルキル(メタ)アクリレートの例として、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ドデシルアクリレート、ドデシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、及びそれらの混合物が挙げられる。ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート及びそれらの混合物が好ましい。

10

【0010】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの例としては、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、6 - ヒドロキシヘキシルアクリレート、p - ヒドロキシシクロヘキシルアクリレート、p - ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンエチレングリコール(メタ)アクリレート及びそれらの混合物が挙げられる。2 - ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

20

【0011】

炭素原子4 - 12の(シクロ)アルキルを有し、モノマー混合物Aにおける使用に適するマレイン酸及び/又はフマル酸ジ(シクロ)アルキルの例としては、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸2 - エチルヘキシル、フマル酸2 - エチルヘキシル、マレイン酸オクチル、マレイン酸イソボルニル、マレイン酸ドデシル、マレイン酸シクロヘキシル及びそれらの混合物が挙げられる。

【0012】

モノマー混合物Aに用いられる適切な共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーとしては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート等のアルキル基が4より少ない炭素原子を有するアルキル(メタ)アクリレート；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル及びマレイン酸ジプロピル等のアルキル基が4より少ない炭素原子を有するマレイン酸及びフマル酸アルキル；2 - メトキシエチルメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート及び3 - メトキシプロピルアクリレート等のエーテル基を有する(メタ)アクリレート；ビニルトルエン、メチルスチレン、及びビニルナフタレン等のモノビニル芳香族炭化水素；アクリルアミド、メタクリルアミド；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等のニトリル；N - イソプロピルアクリルアミド、N - イソプロピルメタクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - t - オクチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート等のN - アルキル(メタ)アクリルアミド；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルピロリドン等のモノマー及び、例えば、1モルのイソシアナトエチルメタクリレートと1モルのブチルアミン、1モルのブタノール、1モルの2 - エチルヘキサノールまたは1モルのメタノールとの反応生成物等の一つ以上の尿素又はウレタン基を含むモノマーが挙げられる。これらの化合物の混合物も又用いることができる。

30

40

【0013】

好ましくは、ポリマーディスペーション(I)の製造の第2工程において下記のモノ

50

マーからなるモノマー混合物 B が用いられる。

(e) 5 8 モル%の(メタ)アクリル酸、

(f) 5 1 2 モル%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、

(g) 0 3 0 モル%のスチレン及び

(h) 5 0 9 0 モル%の、上記(e)、(f)及び(g)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー。

【 0 0 1 4 】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの例は上記の通りである。好ましいのは、2ヒドロキシエチルメタクリレートである。

【 0 0 1 5 】

モノマー混合物 B で使用される共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーの例としては、モノマー混合物 A で使用される共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーについて上記された例が含まれる。炭素原子 4 1 2 の(シクロ)アルキル基を有する(シクロ)アルキル(メタ)アクリレートも含まれる。その具体例も上記されている。これらの混合物も用いられる。好ましくは、その共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート及びその混合物から選択される。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、ポリマーディスパーション(I)は、(1) 7 0 - 9 0、好ましくは 7 5 - 8 5 重量部のモノマー混合物 A 及び(2) 1 0 - 3 0、好ましくは 1 5 - 2 5 重量部のモノマー混合物 B の乳化重合によって製造される。任意に、異なるモノマー混合物 A 及び/又は B を逐次に用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

付加ポリマー(I)は架橋されていないので、モノマー混合物 A 及び B におけるモノマーは、不飽和結合以外の官能基が付加ポリマーの製造用の反応条件においてお互いに反応できないように選択される。

【 0 0 1 8 】

付加ポリマー(I)の合計 1 0 0 部中の(メタ)アクリル酸の総量は 1 . 7 5 重量%未満、好ましくは 1 . 5 重量%未満、更に好ましくは 0 . 5 - 1 . 4 重量%の間である。このようにして、ポリマーディスパーション(I)は非膨潤性である。その酸価は 3 から 1 0 m g K O H / g、好ましくは 5 から 8 m g K O H / g である。

【 0 0 1 9 】

該付加ポリマー(I)は、5 0、0 0 0 から 2、0 0 0、0 0 0、好ましくは 1 0 0、0 0 0 から 1、0 0 0、0 0 0 の M n を有する。

【 0 0 2 0 】

好ましくは、ポリマーディスパーション(I I)の製造に使用されるモノマー混合物 C は下記のモノマーからなる。

(j) 5 0 7 0 重量%の(シクロ)アルキル(メタ)クリレート

(k) 3 0 4 0 重量%の(メタ)アクリル酸

(m) 0 5 重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び

(n) 0 5 重量%の、上記(j)、(k)及び(m)以外の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、ポリマーディスパーション(I I)は、

(i i i) 9 9 . 8 5 9 9 . 9 5 重量部のモノマー混合物 C 及び

(i v) 0 . 0 5 0 . 1 5 重量部の少なくとも二つの不飽和基を有する化合物の乳化重合により製造される。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、モノマー混合物 C における(シクロ)アルキル(メタ)アクリレートは炭素原子 1 - 4 のアルキル基を有する。例としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n* ブチルアクリレート、*n* ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec* ブチルアクリレート、*sec* ブチルメタクリレート、*t* ブチルアクリレート、*t* ブチルメタクリレート及びその混合物が含まれる。好ましいのは、メチルアクリレート、エチルメタクリレート及びプロピルアクリレートである。

【0023】

モノマー混合物Cに用いられるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマーの例はモノマー混合物A及びBについての例として上記により示されている。

10

【0024】

少なくとも2個の不飽和基を有する化合物の例としては、ジビニルトルエン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキサン-1,3-ジメタクリレート、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、グリセリン、ペンタエリトリール、ソルビトール、蔗糖、及びレゾルシン等の多価水酸化化合物のアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート等のポリイソシアネート化合物のアリルエーテル、ジビニル-ケトン、ジビニル-スルフィド、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルフタレート、ジアリルスクシネート、ジアリルカーボネート、マロン酸ジアリル、蔞酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、酒石酸ジアリル、珪酸ジアリル、クエン酸トリアリル、リン酸トリアリル及びN,N'-メチレンジ(メタ)アクリルアミドが挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の不飽和基を有し、その内の一つがアリル性基である化合物である。より好ましくは、ジアリルフタレート、アリルメタクリレート及びトリアリルシアヌレートである。

20

【0025】

付加ポリマー(II)は、175から350mg KOH/g、好ましくは200から300mg KOH/gの酸価、及び0から150mg KOH/g、好ましくは0から100mg KOH/gの水酸価を有する。

【0026】

ここで、乳化重合とは、水溶性又は水不溶性開始剤及び0.1-5重量%、好ましくは、0.3-2.5重量%(全モノマー混合物を基準に計算)の乳化剤の存在下で水中でのエチレン性不飽和モノマーのモノマー混合物の重合を意味する。ポリマーディスペーション(I)は、EP-A 0287144で開示された乳化重合によって製造されうる。ポリマーディスペーション(II)は、GB 870994で開示された乳化重合によって製造されうる。

30

【0027】

乳化重合で好ましく用いられる乳化剤は、アニオン及び/又は非イオン性のものである。アニオン性乳化剤の例としては、ラウリル酸カリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、デシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、及びロジン酸ナトリウムが含まれる。非イオン性の乳化剤の例として、直鎖及び分岐のアルキル及びアルキルアリールポリエチレングリコール及びポリエチレングリコールエーテル及びチオエーテル、1モルのノニルフェノール及び3-12モルのエチレンオキシドの付加物等のアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール；1モルのドデカノール及び3-12モルのエチレンオキシドの付加物のようなアルキル基が8-18の炭素原子を有するアルキル(エチレンオキシ)エタノールを含む。アニオン性及び非イオン性基を含有する乳化剤の例は、1モルのノニルフェノール及び3-12モルのエチレンオキシドの付加物等のアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールのスルフェートのアンモニア又はナトリウム塩、1モルのC₁₂₋₁₄のアルコール及び3-12モルのエチレンオキシドの付加物等の、アルキル基中に8-18の炭

40

50

素原子を有するアルキル（エチレンオキシ）エタノールのスルフェートのアンモニウム又はナトリウム塩が挙げられる。好ましくは、1モルの C_{12-14} アルコール及び3-12モルのエチレンオキサイドとの付加物の硫酸アンモニウム又はナトリウム塩である。

【0028】

また、乳化重合において、従来のラジカル開始剤が通常用量で用いられる。好適なラジカル開始剤の例として、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、及び t -ブチルヒドロパーオキサイド等の水溶性開始剤、及びビス（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ n -ブチルパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパービバレート、クメンヒドロパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、及び2,2-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）等の水不溶性開始剤が含まれる。例えば、ヒドロパーオキサイドと組み合わせ用いられうる好適な還元剤として：アスコルビン酸、ナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、チオサルフェート、ビスルフェート、ヒドロサルフェート、水溶性アミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テラエチレンペンタミン、 N,N' -ジメチルエタノールアミン、及び N,N -ジエチルエタノールアミン、及びコバルト、鉄、ニッケル、及び銅の硫酸塩等の還元剤が挙げられる。任意に、鎖長調節剤、例えば、 n -オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン及び3-メルカプトプロピオン酸もまた用いられる。

10

【0029】

モノマー混合物の共重合は、一般に窒素等の不活性ガスの雰囲気下で、40-100、好ましくは60-90の温度における大気圧のもとで行われる。しかしながら、任意に加圧においても行われる。しかし、モノマー混合物A及びBの反応条件は、不飽和結合以外のモノマー混合物に存在する官能基がお互いに反応できないように選択される。

20

【0030】

本発明に従い、アクリル酸及び/又はメタクリル酸から誘導されるカルボン酸基は、中和剤の添加により少なくとも40-100%が中和されている。カルボン酸用の好ましい中和剤は、アンモニア及び N,N' -ジメチルエタノールアミン、 N,N' -ジエチルエタノールアミン、2-(ジメチル)-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリエチルアミン、及びモルホリン等のアミンが挙げられる。カルボン酸基の中和は、重合の後に行われるのが好ましい。

30

【0031】

本発明に基づくコーティング組成物は、好ましくは92-95重量%の、アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション(I)を含有するフィルム形成性バインダーと5-7.5重量%のレオロジー変性付加ポリマーディスパーション(II)との混合物からなる。

【0032】

本発明のコーティング組成物は、本質的に水を含む水性コーティング組成物である。しかし、該コーティング組成物の液体含量の約20重量%は、有機溶媒であってよい。好ましい有機溶媒としては、ヘキシルグリコール、ブトキシエタノール、1-メトキシ-プロパノール-2、1-エトキシ-プロパノール-2、1-プロポキシ-プロパノール-2、1-ブトキシ-プロパノール-2及び1-イソブトキシ-プロパノール-2、のようなエーテル基含有アルコール；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、及びヘキサノール等のアルコール；エチレングリコール、及びジエチレングリコール等のジオールが挙げられる。

40

【0033】

本発明に基づくコーティング組成物は、物理的乾燥によって硬化されうる。しかしながら、あるいは、該コーティング組成物は、ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基と反応する硬化剤の存在下で硬化される。

【0034】

好適な硬化剤の例として、アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒドを、メラミン、例えば

50

、サイテック社製のサイメル (C y m e l) 3 2 8、尿素、N , N ´ エチレンウレア、ジシアノジアミド及びベンゾグアナミン等のアミノ又はアミド基含有化合物と反応させて得られるN メチロール及びノ又はN メチロールエーテル基含有アミノプラストが含まれる。その結果生ずる化合物は、好ましくは、メタノール、エタノール、n プロパノール、イソプロパノール、n ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、又はそれらの混合物等の1 6の炭素原子を有するアルコールで全体的に又は部分的にエーテル化される。特に、メラミン1分子当り4 6個のメチル基を有し、少なくとも3個のメチロール基がブタノールでエーテル化されているメチロールメラミン、又はホルムアルデヒドとN , N ´ エチレンジウレアとのブタノールエーテル化縮合生成物を使用したとき、好ましい結果が得られる。他の好ましい硬化剤の例としては、ポリイソシアネート又は水分散性のブロックされたポリイソシアネート、例えば、メチルエチルケトキシムでブロックされた、イソシアネート基含有の例えば、ジメチロールプロピオン酸などのヒドロキシカルボン酸及び脂肪族又は芳香族カルボジイミドへのポリイソシアネート付加物が含まれる。

10

【 0 0 3 5 】

アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) に加えて、フィルム形成性バインダー組成物は、アルキド樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、及びその混合物等の水希釈可能物質を含んでもよい。好ましくは、該水希釈可能物質はポリウレタンである。フィルム形成性バインダー組成物は、0 . 1 から1 0 0 重量%のアルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) 及び9 9 . 9 から0 重量%の少なくとも一つの水希釈可能物質を含有し、ディスパーション (I) 及び水希釈可能物質について示される重量%の合計は常に1 0 0 重量%である。更に好ましくは、フィルム形成性バインダー組成物は、1 から9 9 重量%のアルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) 及び9 9 から1 重量%の少なくとも一つの水希釈可能物質を含有する。最も好ましくは、フィルム形成性バインダー組成物は、2 5 7 5 重量%のアルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) 及び7 5 2 5 重量%の少なくとも一つの水希釈可能物質を含有する。

20

【 0 0 3 6 】

加えて、本コーティング組成物は、顔料、分散剤、染料、及び硬化反応のための促進剤等の従来の添加剤及び補助剤を含んでもよい。適用可能な顔料は、酸性、中性、又は塩基性の性質を有する。任意に、顔料はその性質を変えるために前処理されることがある。好適な顔料の例としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属顔料；鉄酸化物及びノ又はチタン二酸化物等の金属酸化物等でコートした雲母等の真珠光沢顔料；チタン二酸化物、鉄酸化物、カーボンブラック、シリカ、カオリン、タルク、硫酸バリウム、珪酸鉛、クロム酸ストロンチウム及びクロム酸化物等の無機顔料；及びフタロシアニン顔料のような有機顔料が包含される。

30

【 0 0 3 7 】

本コーティング組成物の固形分は、5 - 6 0 重量%の範囲であり、好ましくは1 0 4 0 重量%の範囲である。これは、金属顔料が使われているか否かに左右される。金属顔料の存在は、非金属性顔料の存在した場合に比べ、より低い固形分に帰結する。しかしながら、従来の水性ベースコート系に比較して、本コーティング組成物の固形分は双方の場合において、より高い。

40

【 0 0 3 8 】

好ましくは、本発明に基づくコーティング組成物は、高光沢金属外観を提供するいわゆるベースコート/クリアコート系におけるベースコートとして使用される。この目的に対し、本発明のコーティング組成物は、いわゆる“ノンリーフィング (n o n l e a f i n g) ”アルミニウムペースト又はある種の他の金属顔料を含有する。本発明のコーティング組成物のベースコートとしての使用は、それで噴霧した後、ベースコートがクリアコートで軟化するのを防止し、結果として金属効果が失われないこととなる。

【 0 0 3 9 】

50

ベースコート/クリアコート系に用いられるクリアコートは、例えば、従来のポリアクリレート/メラミン組成物のクリア焼き付けラッカーでもよい。

クリアコートは、二成分ポリエステル又はポリアクリレート/ポリイソシアネート組成物でもよい。このポリイソシアネートは、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体である。

【0040】

本発明に基づくコーティング組成物は、ローラーコーティング、噴霧、ブラッシング、振りかけ、フロウコーティング、浸漬、静電塗装又は電気泳動被覆、好ましくは噴霧等の任意の望ましい態様で基材に塗布される。

【0041】

好ましい基材は、木材、金属及び合成材料でできていてよい。硬化は、周囲温度、又は任意に、硬化時間を減少させるため上昇させた温度で遂行されうる。任意に、本コーティング組成物は、より高温、例えば、60から160の範囲でベーキングオープン内で10から60分に亘り焼き付けされうる。クリアコートは、ベースコート上にウエットオンウエットの状態ですら塗布されうる。任意に、ベースコートは、クリアコートを塗布する前に部分的に硬化されうる。又、ベースコートはクリアコートの塗布前に完全に硬化されうる。

【0042】

本組成物は、自動車及び移動乗り物を修理するための再塗装工業において、特に自動車車体修理工場において、又列車、トラック、バス、及び航空機等の大型移動乗り物の塗装仕上げにおいて金属基材の塗装に特に好ましい。本発明の組成物は、又、自動車の第一仕上げにも用いられる。

【0043】

本発明は、次の実施例で更に詳細に記載されるが、これは本発明の範囲を制限するものと解釈してはならない。

【0044】

【実施例】

本実施例で用いられる試験方法は、下記の通りである。

ディスパーションの平均粒径は、動的光散乱により測定され、但しディスパーションを水で希釈して固形分を約0.1重量%にした。

【0045】

粘度は、ブルックフィールド粘度計により定量した。

【0046】

固形分は、ASTM法 D 1644 59に従い、30分に亘り130において加熱して定量した。

【0047】

金属薄片の配向性は、分光ゴニオメーターにより測定することができる。角度においての反射光の強度が、与えられた入射角について測定される。いわゆるフロップは、二つの異なる角度における反射の強度(L値)の測定によって得られる。

フロップ = $L(\theta_1) - L(\theta_2)$

ここで、 $L(\theta_1) = \pm 110$ 度の角度における反射光線の強度

$L(\theta_2) = \pm 25$ 度の角度における反射光線の強度

銀色の陰影を帯びた低固形分金属ベースコート/クリアコート系は、このようにして測定されるとき、金属グレードに応じて約55から75のフロップ値を示す。

【0048】

耐湿性は、試験後のプリスターの存在により肉眼で判定することが出来る。

【0049】

次の化合物が用いられた。

【0050】

トリゴノックス(Trigonox) AW70(商標)、水中70重量% t ブチル

10

20

30

40

50

ヒドロパーオキサイド、アクゾ ノーベル ケミカルズ社製
 アベックス (A b e x) J K B (商標)、エトキシ化アルキルアルコールの硫酸アンモ
 ニウム塩、固形分 29.3 重量%、ローヌプーラン社製、
 パーランクロール (P e r l a n k r o l) E P 3 6 (商標)、1モルのドデカノール
 及び6モルのエチレンオキサイド付加物の硫酸ナトリウム塩、固形分 29.2 重量%、ア
 クロス社製、
 ローダベックス (R h o d a p e x) A B / 2 0 (商標)、1モルの C₁₂₋₁₄ アル
 コール及び9モルのエチレンオキサイドの付加物の硫酸ナトリウム塩、固形分 28.7 重
 量%、ローヌプーラン社製、
 セタール (S e t a l) E P C 4 6 7 3、ポリエステルポリオール、アクゾ ノーベル 10
 レジズ社製、
 サイメル (C y m e l) 3 2 8 (商標)、メラミン架橋剤、サイテック社製
 【0051】
 アルカリ非膨潤性コア/シェル付加ポリマーディスパーション (I) の製造
 【実施例 1】
 A : 工程 1 におけるモノマー混合物 A の共重合体 A の製造
 攪拌装置、温度計、還流冷却器、及び滴下漏斗 A 及び B を備えた 2 リットルフラスコに 4
 35.0 g の脱塩水及び 12.0 g の乳化剤 パーランクロール E P 3 6 を充填した。
 滴下漏斗 A に 280.0 g のモノマー混合物 I (表 I 参照) を充填した。
 滴下漏斗 B に 140.0 g の脱塩水及び 1.4 g の過硫酸ナトリウムの均一混合物を充填 20
 した。
 【0052】
 脱気した後、フラスコ及び滴下漏斗の内容物は窒素雰囲気下に置かれ、フラスコの内容物は
 80 に加熱された。次に、滴下漏斗 B の内容物は 3 分間にわたりそのフラスコに導入
 された。フラスコの内容物が再び 80 に戻された後、滴下漏斗 A の内容物が 2.5 時間
 にわたり一定の速度で導入された。その後、フラスコの内容物は 80 で更に 1.5 時間
 維持された。
 【0053】
 B : 工程 2 におけるポリマーディスパーション (I) の製造
 滴下漏斗 A に、70.0 g のモノマー混合物 I I (表 I 参照) を充填し及び滴下漏斗 B に 30
 35.0 g の脱塩水及び 0.35 g の過硫酸ナトリウムの均一混合物を充填した。
 【0054】
 滴下漏斗 B の内容物は、3 分間にわたり共重合体 A を含むフラスコに導入された。フラス
 コの内容物は、再び 80 に戻され、そして滴下漏斗 A の内容物は 1 時間にわたり一定の
 速度でフラスコに導入された。その後フラスコの内容物は更に 2 時間 80 において維持
 された。反応は窒素雰囲気下で遂行された。
 【0055】
 反応の終了後にフラスコ内容物は 70 に冷却され、その後、N,N ジメチルエタノー
 ルアミンの 10 重量%の水溶液 41.3 g を滴下して加えた。
 引き続き、フラスコ内容物は周囲温度に冷却し、そして 30 µm 口布でろ過した。 40
 ディスパーションの特質は表 I I で与えられている。
 【0056】
 【実施例 2】
 次の点を除いて実施例 1 が繰り返された。
 A : 工程 1 におけるモノマー混合物 A の共重合体 A の製造
 滴下漏斗 A に、モノマー混合物 I の代わりに 280.0 g のモノマー混合物 I I I (表 I
 参照) が充填された。
 【0057】
 B : 工程 2 におけるポリマーディスパーション (I) の製造
 滴下漏斗 A に、I I の代わりに 70.0 g のモノマー混合物 I V が充填された。 50

【 0 0 5 8 】

反応終了後、N, N ジメチルエタノールアミンの10重量%水溶液43.5gを加えた。生じたディスパージョンの特性は表IIに示される。

【 0 0 5 9 】

【実施例3】

A：工程1におけるモノマー混合物Aの共重合体Aの製造

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下漏斗A及びBを備えた2リットルフラスコに

339.0gの脱塩水及び8.0gの乳化剤ローダペックス AB/20を充填した。

滴下漏斗Aに93.3gの脱塩水、5.4gのローダペックス AB/20及び280.0gのモノマー混合物III(表1参照)からなる378.7gのモノマープレエマルジョン(pre emulsion)を充填した。

10

滴下漏斗Bに140.0gの脱塩水及び1.4gの過硫酸アンモニウムの均一混合物を充填した。

【 0 0 6 0 】

脱気の後、フラスコ及び滴下漏斗両方の内容物は窒素雰囲気下に置かれ、そしてフラスコ内容物は50℃に加熱され、その後滴下漏斗Aの内容物の5%は2分間にわたりフラスコに導入された。

【 0 0 6 1 】

次に、フラスコ内容物は80℃に加熱され、滴下漏斗Bの内容物の30%がフラスコ内容物に加えられた。フラスコ内容物は、15分間、80℃に

20

維持し、そして引き続き滴下漏斗A及びBの残部が2.5時間にわたり一定の速度でフラスコに導入された。その後、フラスコの内容物を更に1時間にわたり80℃に維持した。

【 0 0 6 2 】

B：工程2におけるポリマーディスパージョン(I)の製造

滴下漏斗Aには70.0gのモノマー混合物IV(表1参照)が充填され及び滴下漏斗B

には35.0gの脱塩水及び0.35の過硫酸アンモニウムの均一混合物が充填された。

【 0 0 6 3 】

両滴下漏斗内容物が共重合体Aを含むフラスコに1時間にわたり一定速度で導入され、その後フラスコ内容物は更に1時間80℃に維持された。

【 0 0 6 4 】

30

反応終了後にフラスコ内容物は70℃に冷却された。その後、N, N ジメチルエタノールアミン10重量%水溶液43.5gが滴下された。引き続き、フラスコ内容物は周囲温度に冷却され、30µm口布でろ過された。ディスパージョンの特性は表IIに示される。

【 0 0 6 5 】

【実施例4】

実施例3が次の点を除き繰り返された。

A：工程1におけるモノマー混合物Aの共重合体Aの製造

フラスコに338.0gの脱塩水及び13.4gの乳化剤ローダペックス AB/20が充填された。

40

B：工程2におけるポリマーディスパージョン(I)の製造

滴下漏斗Aに70.0gのモノマー混合物V(表I参照)が充填された。

ディスパージョンの特性は表IIに示される。

【 0 0 6 6 】

【実施例5】

実施例4が、次の点を除き繰り返された。

A：工程1におけるモノマー混合物Aの共重合体Aの製造

モノマープレエマルジョンが、モノマー混合物IIIの代わりに280gのモノマー混合物VI(表I参照)から組成された。

そのディスパージョンの特性は表IIに示される。

50

【 0 0 6 7 】

【実施例 6】

実施例 4 が次の点を除いて繰り返された。

B：工程 2 におけるポリマーディスパーション（I）の製造

滴下漏斗 A にモノマー混合物 V の代わりに 70.0 g のモノマー混合物 V I I（表 I 参照）が充填された。

ディスパーションの特性は表 I I に示される。

【 0 0 6 8 】

【実施例 7】

A：工程 1 におけるモノマー混合物 A の共重合体 A の製造

攪拌装置、温度計、還流冷却器、及び滴下漏斗 A 及び B を備えた 3 リットルフラスコに 621.1 g の脱塩水及び脱塩水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20 重量% 溶液 5.4 g を充填した。

滴下漏斗 A に 507.1 g のモノマー混合物 V I I I（表 I 参照）、脱塩水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20 重量% 溶液 10.0 g、及び 166.7 の脱塩水からなる 683.8 g のプレ エマルションを充填した。

滴下漏斗 B に 53.3 g の脱塩水及び 2.02 g の過硫酸ナトリウムの均一な混合物 55.3 g を充填した。

【 0 0 6 9 】

脱気の後、フラスコ及び滴下漏斗両方の内容物は窒素雰囲気に入れられ、フラスコ内容物は 50 に加熱された。滴下漏斗 A の内容物 9.6 g が 1 分間にわたりフラスコに導入され、フラスコ内容物は 83 に加熱された。次に、滴下漏斗 B の内容物の 25% がフラスコ内容物に加えられた。その後、フラスコ内容物は、15 分間 83 に維持された。引き続き、滴下漏斗 A 及び B の内容物の残部が 3 時間にわたり一定の速度でフラスコに導入された。その後、フラスコの内容物は更に 30 分にわたり 83 に維持され、引き続き 143.3 g の脱塩水で希釈された。

【 0 0 7 0 】

B：工程 2 におけるポリマーディスパーション（I）の製造

滴下漏斗 A に 126.7 g のモノマー混合物 I X（表 I 参照）が充填され及び滴下漏斗 B に 33.3 g の脱塩水及び 0.51 g の過硫酸ナトリウムの均一混合物を充填した。

【 0 0 7 1 】

両滴下漏斗の内容物は、共重合体 A を含むフラスコに 1 時間にわたり一定速度で導入された。その後フラスコ内容物は更に 1 時間 80 を持続させた。

【 0 0 7 2 】

反応終了後にフラスコ内容物は周囲温度に冷却され、80 μm の口布でろ過され、その後脱塩水に溶解した N, N ジメチルエタノールアミンの 30 重量% 溶液 13.5 g を滴下して加えた。ディスパーションの特性は表 I I に示される。

【 0 0 7 3 】

【実施例 8】

実施例 7 が次の点を除き実施された。

A：工程 1 におけるモノマー混合物 A の共重合体 A の製造

モノマープレ エマルションは、モノマー混合物 V I I I の代わりに 507.1 g のモノマー混合物 X から作られた。滴下漏斗 B について、過硫酸ナトリウムの代わりに過硫酸アンモニウムが用いられた。

B：工程 2 におけるポリマーディスパーション（I）の製造

モノマー混合物は、モノマー混合物 I X の代わりに 126.7 g のモノマー混合物 X I から作られた。

【 0 0 7 4 】

反応の終了後にディスパーションを、脱塩水に溶解した N, N ジメチルエタノールアミンの 30 重量% の溶液 13.5 g の代わりに同溶液 11.7 g で中和した。ディスパーシ

10

20

30

40

50

ヨンの特性は表 I I に示される。

【 0 0 7 5 】

【実施例 9】

実施例 8 が次の点を除き繰り返された。

A : 工程 1 におけるモノマー混合物 A の共重合体 A の製造

フラスコには 6 2 6 . 0 g の脱塩水及び 3 . 7 g の乳化剤パーラクロール EP 3 6 が充填された。

滴下漏斗 A に 5 0 7 . 1 g のモノマー混合物 X (表 I 参照)、6 . 8 5 g の乳化剤パーラクロール EP 3 6 及び 1 6 6 . 7 g の脱塩水からなる 6 8 0 . 7 g のプレ エマルションが充填された。

10

【 0 0 7 6 】

B : 工程 2 におけるポリマーディスパーション (I) の製造

反応の終了後にディスパーションを、脱塩水に溶解した N , N ジメチルエタノールアミンの 3 0 重量 % 溶液 1 1 . 7 g の代わりに同溶液 1 2 . 8 g で中和した。ディスパーションの特性は表 I I に示される。

【 0 0 7 7 】

レオロジー変性付加ポリマーディスパーション (I I) の製造

【実施例 1 0】

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下漏斗を備えた 2 リットルフラスコに 4 6 0 . 0 g の脱塩水及び 2 . 6 4 g のアベックス J K B を充填した。

20

【 0 0 7 8 】

滴下漏斗 A に 1 5 0 . 0 g の脱塩水、1 2 . 0 g のアベックス J K B

及び 2 6 0 . 0 g のモノマー混合物 X I I (表 I 参照) よりモノマープレ エマルション 4 2 2 . 0 g を充填した。

滴下漏斗 B に 2 5 . 0 g の脱塩水及び 0 . 3 8 g の過硫酸アンモニウムの均一混合物を充填した。

滴下漏斗 C に 3 0 . 0 g の脱塩水及び 0 . 1 4 g の過硫酸アンモニウムの均一混合物を充填した。

【 0 0 7 9 】

脱気した後、フラスコ及び滴下漏斗双方の混合物は窒素雰囲気下に置かれ、そしてフラスコ内容物は 8 5 に加熱された。その後、滴下漏斗 A の内容物 2 0 g 及び滴下漏斗 B の内容物はフラスコ中に導入された。フラスコ内容物は 1 5 分間、8 5 に維持された。

30

【 0 0 8 0 】

引き続き、滴下漏斗 A の内容物の残部及び滴下漏斗 C の内容物は 9 0 分間にわたり一定速度でフラスコにて導入された。それから滴下漏斗 A は 6 0 g の脱塩水ですすがれ、これがフラスコに導入された後でフラスコ内容物は更に 3 0 分 8 5 に維持された。

【 0 0 8 1 】

一方、滴下漏斗 D には 3 0 . 0 g の脱塩水及び 0 . 6 0 g のトリゴノックス A W 7 0 の均一混合物が充填され、滴下漏斗 E に 3 0 . 0 g の脱塩水及び 0 . 2 5 g のホルムアルデヒドスルホン酸ナトリウムの均一混合物を充填した。

40

【 0 0 8 2 】

フラスコ内容物が 6 3 に冷却された後、滴下漏斗 D の内容物がフラスコに導入され、1 0 分後滴下漏斗 E の内容物が 3 0 分に亘り一定速度でフラスコに導入された。引き続き、フラスコの内容物が周囲温度に冷却され、そして 3 0 μ m の口布でろ過された。ディスパーションの特性は表 I I I に示される。

【 0 0 8 3 】

【実施例 1 1】

実施例 1 0 は次の点を除き繰り返された。

滴下漏斗 A にモノマー混合物 X I I の代わりにモノマー混合物 X I I I (表 I 参照) 2 6 0 . 0 g が充填された。ディスパーションの性質は表 I I I に示される。

50

【0084】

【実施例12】

実施例10は次の点を除いて繰り返された。

滴下漏斗Aに、260.0gのモノマー混合物XIV（表I参照）がモノマー混合物XIの代わりに充填された。ディスペーションの性質は表IIIに示される。

【0085】

【実施例13】

実施例10は次の点を除き繰り返された。

フラスコに279.7gの脱塩水及び1.0gのアベックス JKBが充填された。ディスペーションの性質は表IIIに示される。

10

【0086】

ベースコート組成物

【実施例14 19及び比較例A及びB】

ベースコート組成物は次のように製造された。

22gのアルミニウムペースト（脂肪族/芳香族炭化水素中65%固体、シルバーライン社製、アクアベックス スパークル シルバー（Aquavex Sparkle Silver）E5000AR）、及び28gのブトキシエタノールの混合物が実施例1-6記載のポリマーディスペーション（I）190g及び実施例10-12記載のポリマーディスペーション（II）14gの混合物に攪拌しながら加えられた。

20

【0087】

このベースコート組成物を、N,Nジメチルエタノールアミンの添加によりpH7.5-8.0に調整し、噴霧粘度（DINカップNo.4で流出時間35秒）になるよう水で希釈した。全てのベースコート組成物の固形分は、14-16重量%の範囲である。

【0088】

65%の相対湿度を有する環境下で本発明のベースコート組成物は、10-25μm（乾燥状態で）のフィルム厚さでプライマー被覆スチールテストパネルに噴霧された。加えて、二つのテストパネルが従来のアクリル/メラミン系に基づく慣用の低固形分の溶媒由来のベースコート（比較例A）及びEP-A0287144の実施例5記載の水性コア/シェルディスペーション（比較例B）で調製された。

30

【0089】

周囲温度で乾燥してマット状にした後、パネルは粘着が無い状態になった。次に、テストパネルは部分的に覆われ、残りの部分が従来のクリアコート、即ち二成分系のポリエステル/ポリイソシアネートコーティング組成物、ここでポリイソシアネートは1,6ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体である、をスプレーすることにより再塗装された（乾燥状態で50-60μmのフィルム厚さ）。

【0090】

周囲温度で1日硬化した後、テストパネル14-19は高光沢の金属性被覆を示した。周囲温度で1週間経過後は、テストパネル14-19の耐溶媒及び耐水性は優れていてテストパネルAおよびBと同等である。

【0091】

ベースコート及び、クリアコートを備えたベースコート双方のフロップが測定された（表IV参照）。本発明に基づくコーティング組成物を基にしたベースコートのフロップ値は優れていてテストパネルA及びBと同等である。クリアコートの塗布によるフロップの減少（ストライクイン）は事実上零であり、その結果、優れたフロップが維持されている。しかしながら、テストパネルA及びBのベースコート/クリアコートのフロップ値は有意差のあるほどに低く、かなりのストライクイン効果を示した。

40

【0092】

【実施例20-22及び比較例C】

ベースコート組成物は次のように製造された。

20gのアルミニウムペースト（65重量%シルバーライン社製の、アクアベックス ス

50

パークル シルバー E5000AR)、25.6gのブトキシエタノール、30.2gのSetal EPC4673、23.5gのCymel328(商標)、97.8gの水及びN,Nジメチルエタノールアミンの30重量%水溶液7.2gの混合物を、実施例79記載の133.3gのポリマーディスパーション(I)、90.7gの水及び実施例13記載の13.3gのポリマーディスパーション(II)の混合物に攪拌しながら加えた。

【0093】

ベースコート組成物はN,Nジメチルアミンエタノールアミンの添加によりpH7.58.0に調整し、水で希釈して噴霧粘度(DINカップNo.4、28秒の流量時間)にした。固形分は20重量%であった。

10

【0094】

ベースコート組成物は、スチールテストパネルにフィルム厚さ1218μm(乾燥状態)で噴霧された。23で2分間及び80で8分間のフラッシュオフ(flash off)期間の後、テストパネルは従来のクリアコートで、乾燥状態で4045μmのフィルム厚さで再塗料がなされた。

【0095】

クリアコートはいわゆる一成分系ポリアクリレート/アミノプラストコーティング組成物である。アミノプラストは高分子メラミンタイプ樹脂である。140において24分間で硬化の後、良好な外観のメタルコートが得られた。

【0096】

テストパネルは、参照水性ベースコート(EPA0287144記載の実施例5;比較例C)と比較して耐湿性が試験された。テストパネル20乃至22の耐湿性はテストパネルCの耐湿性と比較して優秀であった。表Vに試験の結果が示されている。

20

【0097】

【表1】

表 1

モノマー組成物

	wt. %		mole %
I	30	スチレン	36,05
	45	ブチルメタクリレート	39,61
	20	ブチルアクリレート	19,53
	5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4,81
II	40	メチルメタクリレート	45,55
	6	メタクリル酸	7,95
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	8,76
	16	ブチルメタクリレート	12,83
	28	ブチルアクリレート	24,91
III	40	スチレン	47,10
	47	ブチルメタクリレート	40,53
	8	ブチルアクリレート	7,66
	5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4,71
IV	40	メチルメタクリレート	44,92
	6	メタクリル酸	7,84
	44	ブチルアクリレート	38,60
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	8,64
V	30	メチルメタクリレート	34,54
	6	メタクリル酸	8,03
	54	ブチルアクリレート	48,57
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	8,86
VI	40	スチレン	46,57
	35	ブチルメタクリレート	29,85
	20	ブチルアクリレート	18,92
	5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	4,66
VII	20	メチルメタクリレート	23,62
	64	ブチルアクリレート	59,05
	6	メタクリル酸	8,24
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	9,09
VIII	20	ブチルアクリレート	21,54
	70	ブチルメタクリレート	67,86
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10,60
IX	39	メチルメタクリレート	43,91
	45	ブチルアクリレート	39,58
	10	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	8,66
	6	メタクリル酸	7,85
X	20	ブチルアクリレート	20,11
	50,5	ブチルメタクリレート	45,72
	20	スチレン	24,76
	9,5	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	9,41

10

20

30

40

表 I (続 き)

モノマー組成物

	wt. %		mole %
XI	41	メチルメタクリレート	46,68
	35,45	ブチルアクリレート	31,53
	10,00	ブチルメタクリレート	8,01
	9,25	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	8,10
	4,30	メタクリル酸	5,69
XII	64,00	エチルアクリレート	60,53
	35,85	メタクリル酸	39,41
	0,15	ジアリルフタレート	0,058
XIII	64,10	エチルアクリレート	60,58
	35,85	メタクリル酸	39,38
	0,05	アリルメタクリレート	0,037
XIV	64,10	エチルアクリレート	60,59
	35,85	メタクリル酸	39,39
	0,05	トリアリルイソシアヌレート	0,019

10

20

【表 2】

表 II

付加ポリマーディスパージョンの特性

実施例	モノマー組成物	固形分 (重量%)	粘度 (Pa.s)	pH	平均粒径 (nm)	OH 価	COOH 価
1	I/II	35.2	20	8.1	83	25.9	7.8
2	III/IV	35.2	25	8.1	83	25.9	7.8
3	III/IV	35.2	36	8.2	93	25.9	7.8
4	III/IV	34.5	23	8.4	90	25.9	7.8
5	VI/IV	35.3	20	8.3	91	25.9	7.8
6	III/VII	35.3	22	8.5	91	25.9	7.8
7	VIII/IX	38.3	18	8.0	128	43	7.8
8	X/XI	38.5	24	8.1	92	40	5.6
9	X/XI	38.2	23	8.0	89	41	7.8

30

40

【表 3】

表 III

レオロジー変性剤ディスパージョンの性能

実施例	モノマー組成物	固形分 (重量%)	粘度 (Pa.s)	pH	平均粒子径 (nm)
10	XII	25	8	3.0	70
11	XIII	25	8	2.8	70
12	XIV	25	8	2.6	71
13	XII	30	10	2.7	121

10

【表 4】

表 IV フロップ価

実施例 記載の ベースコート	実施例 記載の ポリマー ディスパージョン	ベースコートの フロップ	ベースコート/ クリアコート のフロップ	ストライク ーイン
A	----	64	60	4
B	----	66	62	4
14	1/10	64	63	1
15	2/10	66	66	0
16	3/11	66	66	0
17	4/11	65	65	0
18	5/12	64	63	1
19	6/12	65	64	1

20

【表 5】

表 V
耐湿性結果

実施例記載の ベースコート	実施例記載のポリマー ディスパージョン	試験後のプリスター の存在
C	---	有り (中程度/微細)
20	7/13	無し
21	8/13	無し
22	9/13	無し

40

フロントページの続き

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 英国特許出願公開第00870994 (GB, A)

特開平06-033565 (JP, A)

特開平10-072510 (JP, A)

国際公開第94/004581 (WO, A1)

特開昭57-063318 (JP, A)

特開昭59-210918 (JP, A)

特開昭56-049760 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 ~ 10/00

101/00 ~ 201/10