

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6258968号  
(P6258968)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO9D 201/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 201/00
<b>CO9D 123/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 123/04
<b>CO9D 123/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 123/10
<b>CO9D 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 5/02
<b>CO9D 7/40</b>	<b>(2018.01)</b>	CO9D 7/12

請求項の数 8 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-550450 (P2015-550450)  
 (86) (22) 出願日 平成25年12月13日(2013.12.13)  
 (65) 公表番号 特表2016-507614 (P2016-507614A)  
 (43) 公表日 平成28年3月10日(2016.3.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/075071  
 (87) 国際公開番号 W02014/105466  
 (87) 国際公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)  
 審査請求日 平成28年9月13日(2016.9.13)  
 (31) 優先権主張番号 13/729,073  
 (32) 優先日 平成24年12月28日(2012.12.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 0  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (72) 発明者 ジェイ・ディー・ロミック  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48640  
 ミッドランド フォード・コート 15  
 78

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物およびそれから作製される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コーティング組成物であって、  
 40～80重量パーセント(重量%)の、非官能化エチレンポリマー、非官能化プロピレン/エチレンコポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される基剤ポリマーと、

5～15重量%の、150 において80000センチポイズ未満の熔融粘度を有するポリマーカップリング剤と、

10～30重量%のポリマー安定剤と、

5～35重量%の、100 未満の熔融指数値を有するポリマー性能改善剤と、

前記ポリマー安定剤を部分的または完全に中和する中和剤と、

流体媒体と、を含み、前記パーセント値が、前記コーティング組成物の前記基剤ポリマー、前記ポリマーカップリング剤、前記ポリマー安定剤、および存在する場合、前記ポリマー性能改善剤の総重量に基づき、かつ合計して100重量%の値になる、コーティング組成物。

【請求項2】

前記非官能化エチレンポリマーが、ポリエチレン、ポリエチレン-コポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】

前記非官能化エチレンポリマー、または非官能化プロピレン/エチレンコポリマーが、

10

20

100 ~ 230 の結晶融点を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項4】

前記ポリマー安定剤が、10重量% ~ 25重量%の範囲の官能基を有するエチレン - アクリル酸コポリマーおよび10重量% ~ 25重量%の範囲の官能基を有するエチレン - メタクリル酸コポリマーから選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項5】

前記ポリマーカップリング剤が、官能化ポリプロピレン、官能化ポリエチレンホモポリマー、カルボン酸基で修飾されたコポリマー、無水物基で修飾されたコポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項6】

前記ポリマー性能改善剤が、官能化ポリエチレン、官能化ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンの非官能化コポリマー、ならびにこれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項7】

前記ポリマー安定剤の酸基が、前記中和剤で中和される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項8】

前記中和剤が、揮発性塩基である、請求項1に記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティング組成物およびそれから作製される物品に関する。

【背景技術】

【0002】

腐食を抑制または阻害するための種々の処理液剤および前処理液剤の金属への適用は、確立されている。これは、食品および飲料の金属缶ならびに非食品金属容器の分野において、特に当てはまる。コーティングは、内容物が容器の金属部分に接触するのを防止するために、このような容器の内部に適用される。金属と、食品または飲料ならびに非食品物質との接触は、金属容器の腐食を引き起こす可能性があり、次いで、このような金属容器の食品もしくは飲料または非食品内容物を汚染させ得る。腐食は、食品および飲料製品が、ルパーベースの製品またはアイソトニック飲料などの、高い酸性質であるか、および/または高い塩分含有量を有する場合、特に問題である。また、染髪剤などの非食品物質の強アルカリ性内容物も、容器の金属部分、例えば、アルミニウム部分と反応し得る。例えば、食品および飲料缶の内部に適用されたコーティングはまた、食品製品の充填ラインと缶の蓋との間の領域である、缶のヘッドスペースにおける腐食の防止も補助する。コーティングは、外部環境に対する保護を提供するため、または充填剤および/もしくは顔料を含む装飾層を提供するために、金属容器の外部に適用されてもよい。腐食保護に加えて、食品および飲料缶へのコーティングは、非毒性および不活性であるべきであり、内部表面に適用される場合は、缶中の食品または飲料の食味または外観、例えば色に悪影響を与えてはならない、または缶の内容物の汚染に寄与してはならない。「発砲」、「白化」、および/または「水疱形成」に対する抵抗もまた、所望される。ある特定のコーティングは、そこから缶の末端が作成されるコイル状金属ストック、「缶エンドストック」およびバルブカップ、例えば、エアロゾル缶の末口などのコイル状金属ストック上の適用に対して特に適用可能である。缶エンドストックにおいて使用するために設計されたコーティングは、コイル状金属ストックの末端が切断され、型抜きされる前に適用されるため、それらはまた、典型的には、可撓性があり、および/または伸長可能である。例えば、缶エンドストックは、典型的には、両側にコーティングされる。その後、コーティングされた金属ストックは穿孔され、さらに溶接または屈曲され得る。それはまた、「ポップトップ」オープニングのためにスコアが刻まれ、次いで、別々に製造されたピンを用いてポップトップリングが付着され得る。次いで、末端は、エッジ圧延プロセスによって、缶本体に付

10

20

30

40

50

着される。したがって、缶エンドストックに適用されるコーティングは、典型的には、上で考察された他の望ましい特徴のいくつかまたはすべてに加えて、広範な成形加工プロセスに耐え得るような、ある特定の度合いの強靱性および可撓性を有する。エポキシベースおよびポリビニルクロライドベースの、例えば、オルガノゾル型のコーティングなどの種々のコーティングが、金属缶の内部をコーティングし、腐食を防止するために過去に使用された。しかしながら、腐食性媒体中の分解に対する耐性ならびに適切な水準の可撓性を有するように改善された特性を提供する食品および飲料缶ライナーならびに非食品容器ライナーの必要性が存在する。

【発明の概要】

【0003】

本開示は、40～80重量パーセント(重量%)の基剤ポリマーと、5～15重量%のポリマーカップリング剤と、10～30重量%のポリマー安定剤と、0～35重量%のポリマー性能改善剤と、ポリマー安定剤を部分的または完全に中和する中和剤と、流体媒体と、を含み、そのパーセント値が、コーティング組成物の基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、ポリマー安定剤、および存在する場合、ポリマー性能改善剤の総重量に基づき、かつ合計して100重量%の値になる、コーティング組成物を提供する。

【0004】

本開示の実施形態に関して、基剤ポリマーは、非官能化エチレンポリマー、非官能化プロピレンポリマー、非官能化プロピレン/エチレンコポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択され得る。例えば、非官能化エチレンポリマーは、ポリエチレン、  
ポリエチレン-コポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択され得る。非官能化エチレンポリマー、非官能化プロピレンポリマー、または非官能化エチレン/プロピレンコポリマーは、100～230の結晶融点を有し得る。本開示の実施形態に関して、基剤ポリマーはまた、非官能化プロピレンポリマーでもあり得る。

【0005】

本開示の実施形態に関して、ポリマー安定剤は、10重量%～25重量%の範囲の官能基を有するエチレン-アクリル酸およびエチレン-メタクリル酸コポリマーであり得る。ポリマーカップリング剤は、官能化ポリプロピレン、官能化ポリエチレンホモポリマー、カルボン酸基で修飾されたコポリマー、無水物基で修飾されたコポリマー、およびこれらの組み合わせから成る群から選択され得る。ポリマー性能改善剤は、官能化ポリエチレン、官能化ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンの非官能化コポリマー、ならびにこれらの組み合わせから成る群から選択され得る。中和剤は、揮発性塩基であり得る。本開示の実施形態に関して、揮発性塩基は、N,N-ジメチルエタノールアミンであり得る。

【0006】

本開示の実施形態に関して、コーティング組成物を使用して、コーティング層を形成することができる。1つの実施形態では、コーティング層は、基材上にある。基材は、金属、ポリウレタン、硬化エポキシ、セメント、またはこれらの組み合わせから成る群から選択され得る。

【0007】

本開示の実施形態はまた、コーティング組成物を基材に適用することであって、そのコーティング組成物が、40～80重量パーセント(重量%)の基剤ポリマーと、5～15重量%のポリマーカップリング剤と、10～30重量%のポリマー安定剤と、0～35重量%のポリマー性能改善剤と、ポリマー安定剤を部分的または完全に中和する中和剤と、流体媒体と、を含み、そのパーセント値が、コーティング組成物の基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、ポリマー安定剤、および存在する場合、ポリマー性能改善剤の総重量に基づき、かつ合計して100重量%の値になる、適用することと、基材上のコーティング組成物を乾燥させて、コーティング層を形成することと、を含む、コーティング層を形成する方法も含む。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、およびそれから作製されるコーティング物品を提供する。

【0009】

1つの実施形態では、本発明は、(a)分散液の総固形分に基づいて、50～99重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルであって、第1のポリエステルの総固形分に基づいて、15未満、例えば、10未満、もしくは代替例では、5未満の範囲の酸価を有する、1つ以上の第1のポリエステル、(b)分散液の総固形分に基づいて、少なくとも1つの第2のポリエステルを含む、1～50重量パーセントの1つ以上の安定剤であって、該第2のポリエステルが、第2のポリエステルの固形分に基づいて、カルボン酸基および15を超える、例えば、20を超える酸価を有する、安定剤、(c)1つ以上の中和剤、ならびに(d)分散液の総重量に基づいて、15～90重量パーセントの水、の溶融ブレンド生成物を含み、分散液の総重量に基づいて、10～85パーセントの固形分を有する、水性分散液を提供する。

10

【0010】

代替の実施形態では、本発明は、(1)第1のポリエステルの総固形分に基づいて、15未満、例えば、10未満、もしくは代替例では、5未満の範囲の酸価を有する1つ以上の第1のポリエステルを選択するステップと、(2)第2のポリエステルの総固形分に基づいて、15を超える、例えば、20を超える酸価を有する少なくとも1つの第2のポリエステルを含む、1つ以上の安定剤を選択するステップと、(3)1つ以上の中和剤を選択するステップと、(4)該1つ以上の第1のポリエステル、水の存在下で1つ以上の安定剤、および1つ以上の中和剤を溶融ブレンドするステップと、(4)それにより、分散液の総重量に基づいて、10～85パーセントの固形分を有する水性分散液を生成するステップと、を含む、水性分散液を生成する方法をさらに含む。

20

【0011】

別の代替の実施形態では、本発明は、(a)上に記載される本発明の水性分散液、(b)1つ以上の架橋剤、(c)任意に1つ以上の、ポリオレフィン分散液、アクリルラテックス、エポキシ樹脂分散液、ポリウレタン分散液、アルキド分散液、ビニルアセテート分散液、およびエチレンビニルアセテート分散液から成る群から選択されるものを含む、コーティング組成物をさらに含む。

【0012】

別の代替の実施形態では、本発明は、上に記載される本発明のコーティング組成物から導かれる少なくとも1つ以上のフィルム層を含む、コーティング層をさらに含む。

30

【0013】

別の代替の実施形態では、本発明は、(1)1つ以上の基材、(2)上に記載される本発明のコーティング組成物から導かれる少なくとも1つ以上のコーティング層を含む、コーティング物品をさらに含む。

【0014】

別の代替の実施形態では、本発明は、(1)基材を選択するステップと、(2)上に記載される本発明のコーティング組成物を選択するステップと、(3)該コーティング組成物を該基材の少なくとも1つの表面に適用するステップと、(4)該コーティング組成物から水の少なくとも一部分を除去するステップと、(5)それにより、該基材と会合している1つ以上のコーティング層を形成するステップと、(6)それにより、該コーティングされた基材をコーティング物品に形成するステップと、を含む、コーティング物品を作製するための方法をさらに含む。

40

【0015】

別の代替の実施形態では、本発明は、(1)基材を選択するステップと、(2)該基材を物品に形成するステップと、(3)上に記載されるコーティング組成物を選択するステップと、(4)該コーティング組成物を該物品の少なくとも1つの表面に適用するステップと、(5)該コーティング組成物から水の少なくとも一部分を除去するステップと、(6)それにより、該物品の少なくとも1つの表面と会合している1つ以上のコーティング

50

層を形成するステップと、(7)それにより、該コーティング物品を形成するステップと、を含む、コーティング物品を作製するための方法をさらに含む。

【0016】

代替の実施形態では、本発明は、第1のポリエステルが、少なくとも30、例えば、少なくとも40、または代替例では少なくとも50、または代替例では少なくとも60、または代替例では少なくとも70のガラス転移温度( $T_g$ )を有することを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

【0017】

代替の実施形態では、本発明は、基材が事前コーティングされた基材であることを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

10

【0018】

代替の実施形態では、本発明は、基材が、金属、木、紙、プラスチック、ガラス、皮革、および/またはコンクリートであることを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

【0019】

代替の実施形態では、本発明は、分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物が、触媒をさらに含むことを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

20

【0020】

代替の実施形態では、本発明は、第1のポリエステルが、50を超えるガラス転移温度および5mg KOH/g未満の酸価を有する直鎖飽和芳香族ポリエステルであり、第2のポリエステルが、5ミクロン未満の体積平均粒径を有する分散液が生成されるように、第1のポリエステルと相溶性があることを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

【0021】

代替の実施形態では、本発明は、水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物が、アクリルラテックス、ビニルアクリルラテックス、スチレンアクリルラテックス、ビニルアセテートエチレンラテックス、ポリウレタン分散液、アルキド分散液、エポキシ分散液、ポリオレフィン分散液、およびそれらの組み合わせなどの1つ以上の結合剤組成物、任意に1つ以上の充填剤、触媒、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤などの任意に1つ以上の添加剤、脂肪酸エステル蠟、シリコン系蠟、フッ素系蠟、ポリエチレンもしくはあらゆる他の類似ポリオレフィン蠟、カルナバ蠟、ラノリン蠟などの任意に1つ以上の潤滑剤、アルミニウムおよび亜鉛などの任意に1つ以上の腐食防止剤、任意に1つ以上の顔料、例えば二酸化チタン、硫酸バリウム、雲母、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、アルミニウム三水和物、タルク、三酸化アンチモン、飛散灰、および粘土など、任意に1つ以上の共溶剤、例えばグリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、アルコール、ミネラルスピリット、芳香族溶媒、およびベンゾエートエステルなど、任意に1つ以上の分散剤、例えばアミノアルコールおよびポリカルボキシレート、任意に1つ以上の界面活性剤、任意に1つ以上の保存剤、例えば、殺生物剤、防カビ剤、殺菌剤、殺藻剤、およびそれらの組み合わせ、任意に1つ以上の増粘剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系増粘剤、疎水性修飾アルカリ溶解性乳剤(UCAR POLYPHOBETR-116などのHASE増粘剤)、および疎水性修飾エトキシ化ウレタン増粘剤(HEUR)、または任意に1つ以上の追加の中和剤、

30

40

50

例えば、水酸化物、アミン、アンモニア、および炭酸塩、任意に1つ以上の溶媒または融合助剤をさらに含むことを除いて、前述の実施形態のうちのいずれかに従って、水性分散液、コーティング組成物、コーティング層、コーティング物品、それらを生成する方法を提供する。

#### 【0022】

##### 水性分散液

本発明に従う水性分散液は、(a)分散液の総固形分に基づいて、50～99重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルであって、第1のポリエステルの総固形分に基づいて、15未満、例えば、10未満、もしくは代替例では、5未満の範囲の酸価を有する、1つ以上の第1のポリエステル、(b)分散液の総固形分に基づいて、少なくとも1つの第2のポリエステルを含む、1～50重量パーセントの1つ以上の安定剤であって、該第2のポリエステルが、第2のポリエステルの固形分に基づいて、カルボン酸基および15またはそれ以上、例えば、20を超える酸価を有する、安定剤、(c)1つ以上の中和剤、ならびに(d)分散液の総重量に基づいて、15～90重量パーセントの水、の溶融ブレンド生成物を含み、該分散液は、分散液の総重量に基づいて、10～85パーセントの固形分を有する。

10

#### 【0023】

##### 第1のポリエステル

水性分散液は、水性分散液の固形分の総重量に基づいて、50～99重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルを含む。50～99重量パーセントのすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、重量パーセントは、50、55、60、65、または70重量パーセントの下限から、60、65、70、75、80、85、90、95、または99重量パーセントの上限であり得る。例えば、水性分散液は、水性分散液の固形分の総重量に基づいて、55～95重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルを含み得るか、または代替例では、水性分散液は、水性分散液の固形分の総重量に基づいて、60～90重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルを含み得るか、または代替例では、水性分散液は、水性分散液の固形分の総重量に基づいて、65～90重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルを含み得るか、または代替例では、水性分散液は、水性分散液の固形分の総重量に基づいて、75～95重量パーセントの1つ以上の第1のポリエステルを含み得る。水性分散液は、少なくとも1つ以上の第1のポリエステルを含む。第1のポリエステルは、熱硬化性ポリエステルである。本発明における使用に適した熱硬化性ポリエステル(疎水性ポリエステル)としては、中～高分子量(5000 g/mol  $M_w$ 超、好ましくは10,000 g/mol  $M_w$ 超、および最も好ましくは、20,000 g/mol  $M_w$ 超)ポリエステルを有するヒドロキシル官能性ポリエステルが挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、熱硬化性ポリエステルのヒドロキシル価は、少なくとも3 mg KOH/g(樹脂固形分に基づいて)、および好ましくは少なくとも5 mg KOH/gであるだろう。熱硬化性ポリエステルは、典型的には、15 mg KOH/g未満(樹脂固形分に基づいて)、好ましくは10 mg KOH/g未満、および最も好ましくは5 mg KOH/g未満の酸価を有するだろう。好ましいポリエステル熱硬化性樹脂は、少なくとも約30、好ましくは50 を超える、および最も好ましくは70 を超えるガラス転移温度( $T_g$ )を有する。

20

30

40

#### 【0024】

ヒドロキシル官能性熱硬化性ポリエステルは、例えば、Zeno W. Wicks, Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas, "Organic Coatings, Science and Technology," pp 246-257 (John Wiley & Sons, 1999, second edition)およびその参考文献、またはHouben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Makromolekulare Stoffe, Polyester," pp 1405-1429 (Georg Thi

50

eme Verlag, Stuttgart 1987) およびその参照文献に記載されるものなどの従来の重縮合技術によって形成され得る。1つの実施形態では、ジオールまたはポリオールおよびジカルボン酸またはポリカルボン酸を従来の重合容器に投入し、約150 ~ 280 で数時間反応させる。任意に、反応時間を減少させるために、エステル化触媒が使用されてもよい。一般に、ヒドロキシル基末端ポリエステルの形成を確実にするために、少し過剰のジオールを使用することができる。また、ポリエステルを調製するために、ジメチルエステルまたはポリカルボン酸の無水物などのエステル化可能なポリカルボン酸の誘導体を使用することができることも理解されたい。

【0025】

本発明の1つの実施形態では、熱硬化性ポリエステルは、直鎖飽和ポリエステルである。しかしながら、いくつかの場合において、いくつかの分岐点がポリエステルの導入されることが望ましい。トリオールまたはポリオールまたは多酸を使用して、分岐鎖ポリエステルを提供することができる。

10

【0026】

熱硬化性ポリエステルを形成するために使用され得る好適および典型的なジカルボン酸もしくはポリカルボン酸またはそれらに相当するアルキルエステルとしては、限定されないが、例えば、イソフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチル-1,6-ヘキサン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ドデカンジオン酸、フタル酸、無水フタル酸、5-tertブチルイソフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、無水テトラクロロフタル酸、クロレンド酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサン-ジカルボン酸、ダイマー-脂肪酸、もしくはこれらの酸のうちのいずれかの無水物、またはそれらの混合物などの飽和ならびに不飽和ジカルボン酸が挙げられる。

20

【0027】

熱硬化性ポリエステルを形成するために使用され得る好適なジオールおよびポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび高次のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールおよび高次のポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび他のブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび他のペンタンジオール、ヘキサンジオール、デカンジオールおよびドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、シクロヘキサンジメタノール、ジペンタエリスリトール、1,2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ベンジルジメタノール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、イソプロピリデンビス(p-フェニレン-オキシプロパノール-2)、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジフェニルプロパン、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール(またはシスもしくはトランスであり得る1,3および1,4シクロヘキサンジメタノールの混合物)、ソルビトール、またはそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

【0028】

好適な熱硬化性ポリエステルは、例えば、DYNAPOL(登録商標)の商標名でEVONIKから入手可能である。

【0029】

1つの実施形態では、ヒドロキシル官能性の第1のポリエステルは、まず、ヒドロキシル-官能性ポリエステル-カルバメートポリマーを生成するために、例えば、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(H12MDI)、および1,3もしくは1,4-ビス(イソシネートメチル)シクロヘキサン、またはそれらの混合物などの1つ

50

以上の多官能性イソシアネートと反応させられ得る。

【0030】

別の実施形態では、ヒドロキシル官能性熱硬化性ポリエステルは、まず、1つ以上の部分的にブロックされたイソシアネートまたはポリイソシアネートと反応させられ得る。好ましい実施形態では、部分的にブロックされたイソシアネートは、少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有する、トリマーなどのポリイソシアネート化合物である。より好ましくは、ブロックされたイソシアネートは、少なくとも2個のブロックされていないイソシアネート基を有する。少なくとも部分的にブロックされたポリイソシアネートのブロックされたイソシアネート基は、非ブロック化可能および/または非ブロック化不可能なイソシアネート基の任意の組み合わせであり得る。非ブロック化可能なイソシアネート基を形成するために好ましいブロッキング剤としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ジイソプロピルアミン(DIPA)、メチルエチルケトオキシム(MEKO)、および/またはそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。非ブロック化不可能なイソシアネート基を形成するために好ましいブロッキング剤としては、グリシドール、ヒドロキシエチルアクリレート、アルコール、およびグリコールが挙げられるが、これらに限定されない。1つの好ましい実施形態では、非ブロック化可能なイソシアネート基は、50未満の温度で明らかに非ブロック化せず、より好ましくは、イソシアネート基は、100未満の温度で明らかに非ブロック化しない。

10

【0031】

第2のポリエステルを含む安定剤

水性分散液は、安定した分散液の形成を促進するために、1つ以上の第2のポリエステルを含む少なくとも1つ以上の安定剤をさらに含む。第2のポリエステルは、カルボン酸基および15またはそれ以上、例えば、20を超える酸価を有する。水性分散液は、分散液の固形分の総重量に基づいて、1~50重量パーセントの1つ以上の安定剤を含む。1~50重量パーセントのすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量パーセントは、1、3、5、10重量パーセントの下限から、15、25、35、45、または50重量パーセントの上限であり得る。例えば、分散液は、分散液の固形分の総重量に基づいて、1~25重量パーセント、または代替例では1~35重量パーセント、または代替例では1~40重量パーセント、または代替例では1~45重量パーセントの1つ以上の安定剤を含み得る。

20

30

【0032】

第2のポリエステルは、第1のポリエステル樹脂を分散させるための主要な安定剤として使用される高酸水分散性親水性ポリエステルである。第2のポリエステルは、典型的には、15mg KOH/gまたはそれ以上(樹脂固形分に基づいて)、例えば、20~80mg KOH/g(樹脂固形分に基づいて)の範囲の酸価を有する。第2のポリエステルのカルボン酸官能基は、本発明に対して極めて重要である。水性分散液の生成において、第2のポリエステルの酸官能基は、コロイド安定性を提供するために好適な無機または有機塩基で中和される。高酸安定化ポリエステルもまた、ヒドロキシル官能基を有し得るが、これは必須ではない。好ましくは、高酸安定化ポリエステルは、少なくとも2mg KOH/g(樹脂固形分に基づいて)、好ましくは5mg KOH/g以上、および最も好ましくは20mg KOH/g以上のOH価を有する。高酸安定化ポリエステルは、例えば、Zeno W. Wicks, Jr, Frank N. Jones, S. Peter Pappas "Organic Coatings, Science and Technology," pp 246-257 (John Wiley & Sons, 1999, second edition) およびその参考文献、またはHouben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie, Band E20, Makromolekulare Stoffe, Polyester" pp 1405-1429. (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987) およびその参考文献に記載されるものなどの従来の重縮合技術によって生成され得る。1つの実施形態では、ジオールまたはポリオールおよびジカルボン酸またはポ

40

50



リカルボン酸を従来の重合容器に投入し、約 150 ~ 280 で数時間反応させる。任意に、反応時間を減少させるために、エステル化触媒が使用されてもよい。2ステッププロセスを使用して、カルボキシル官能性ポリエステルを提供することが好ましい場合がある。1つの実施形態では、まず、存在したとしてもわずかな遊離カルボン酸および/またはカルボキシレート官能基しか存在しないようにOH-官能性ポリエステルが調製され、次いで、後続のステップで、開環およびモノエステル-形成反応において、それを環状無水ジカルボン酸と反応させ、次いで、遊離カルボン酸および/またはカルボキシレート基が形成される。第1のステップの樹脂中のOH官能基の過剰量は、多酸官能性分子との反応後の最終樹脂が、酸価が、典型的には、15 mg KOH / g またはそれ以上（樹脂固形分に基づいて）、例えば、20 ~ 80 mg KOH / g（樹脂固形分に基づいて）の範囲であるカルボキシル末端ポリエステル樹脂を提供するような方法において設計される。

10

## 【0033】

高酸安定化ポリエステルのカルボン酸成分は、少なくとも2個のCOOH官能基を有する1つ以上の脂肪族、脂環式、芳香族脂肪族、および/もしくは芳香族カルボン酸、またはそれらの無水物を含有し得る。高酸安定化ポリエステルを形成するために使用され得る好適および典型的なジカルボン酸もしくはポリカルボン酸またはそれらに相当するアルキルエステルとしては、例えば、限定することなく、マレイン酸、無水マレイン酸、マロン酸、フマル酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチル-1,6-ヘキサン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ドデカンジオン酸、フタル酸、無水フタル酸、5-tertブチルイソフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、アゼライン酸、フマル酸、セバシン酸、無水テトラクロロフタル酸、クロレンド酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサン-ジカルボン酸、およびそれらの混合物などの飽和ならびに不飽和ジカルボン酸が挙げられるが、これらに限定されない。

20

## 【0034】

高酸安定化ポリエステルのグリコール成分は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび/または高次ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールおよび/または高次ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび他のブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび/または他のペンタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオールおよび/またはドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、シクロヘキサジメタノール、約500以下の分子量を有するポリエチレンまたはポリプロピレングリコール、ジペンタエリスリトール、1,3-ブチルエチルプロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ベンジルジメタノール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、イソプロピリデンビス(p-フェニレン-オキシプロパノール-2)、ならびにそれらの混合物であり得る。いくつかの実施形態では、脂肪族グリコールは、2~8個の炭素原子の1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール（またはシスもしくはトランスであり得る1,3および1,4シクロヘキサジメタノールの混合物）、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール（シス、トランス、またはそれらの混合物であり得る）4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジフェニルプロパン、またはそれらの混合物を含有し得る。

30

40

## 【0035】

組成物の高酸安定化ポリエステル（第2のポリエステル）は、第1のポリエステルとの良好な相溶性を呈するように選択されなければならない。相溶性が不良である場合、小さい粒径（典型的には、約5ミクロン未満の体積平均粒径直径）を有する良好な水性分散液および良好な安定性が、生成されない可能性がある。さらに、このような分散液から生じるコーティングは、相溶性の欠如のために、不良な外観を有し得、コーティング評価試験

50

において低減された性能を示し得る。例えば、脂肪族高酸ポリエステル（第2のポリエステル）を使用して、芳香族疎水性の第1のポリエステルを分散させた場合、不良な分散液は、典型的には、大きい粒径（典型的には、5ミクロンを超える体積平均粒径直径）をもたらすだろう。相溶性を評価する1つの手段は、それらのそれぞれの融点を超える温度で、第1のポリエステルと第2のポリエステルとを融解混合することである。良好な相溶性を有するブレンドが、典型的には、比較的透明または半透明なブレンドをもたらす一方、不相溶性のブレンドは、典型的には、不透明または曇った白色の溶融ブレンドをもたらすだろう。ブレンドの光学顕微鏡法または透過電子顕微鏡法による形態決定などの相溶性を決定するための他の方法も存在し得る。

【0036】

選択される実施形態では、安定剤は、任意に、界面活性剤を含み得る。使用され得る他の安定剤としては、12~60個の炭素原子を有する長鎖脂肪酸、脂肪酸塩、または脂肪酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されない。他の実施形態では、長鎖脂肪酸または脂肪酸塩は、12~40個の炭素原子を有し得る。

【0037】

本発明の実践において有用であり得る追加の安定剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、または非イオン性界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。アニオン性界面活性剤の例としては、スルホネート、カルボキシレート、およびフォスフェートが挙げられるが、これらに限定されない。カチオン性界面活性剤の例としては、四級アミンが挙げられるが、これらに限定されない。非イオン性界面活性剤の例としては、エチレンオキシドを含有するブロックコポリマー、およびシリコン界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の実践において有用な安定剤は、外部界面活性剤または内部界面活性剤のいずれかであり得る。外部界面活性剤は、分散調製の間基剤ポリマーへと化学反応しない界面活性剤である。本明細書において有用な外部界面活性剤の例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸の塩およびラウリルスルホン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。内部界面活性剤は、分散調製の間基剤ポリマーへと化学的に反応する界面活性剤である。本明細書において有用な内部界面活性剤の例としては、2,2-ジメチロールプロピオン酸およびその塩を含む。本発明の実践において有用な追加の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、またはそれらの組み合わせが挙げられる。それぞれRTD Hallstarから入手可能であるOP-100（ナトリウムステアレート）、OPK-1000（カリウムステアレート）、およびOPK-181（カリウムオレエート）、Baker Petroliteから入手可能であるUNICID 350、それぞれCognisから入手可能であるDISPONIL FES 77-IS、DISPONIL TA-430、Disponil FES-32、およびDiponil FES-993、それぞれRhodiaから入手可能であるRHODAPEX CO-436、SOPROPHOR 4D384、3D-33、および796/P、RHODACAL BX-78およびLDS-22、RHODAFAC RE-610およびRM-710、ならびにSUPRAGIL MNS/90、ならびにそれぞれThe Dow Chemical Company, Midland, Michiganから入手可能であるTRITON QS-15、TRITON W-30、DOWFAX 2A1、DOWFAX 3B2、DOWFAX 8390、DOWFAX C6L、TRITON X-200、TRITON XN-45S、TRITON H-55、TRITON GR-5M、TRITON BG-10、およびTRITON CG-110、ならびにそれぞれEthox Chemicals, LLCから入手可能であるESPERSEグレードE-100、E-506、E-328、E-355、およびE-600を含む、種々の市販の界面活性剤が、本明細書で開示される実施形態において使用され得る。

【0038】

使用され得る追加の安定剤は、アクリル酸および/またはメタクリル酸ならびにそれらの(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)エステルまたはアミド、アクリルアミド/メタクリルアミドならびに

10

20

30

40

50

それらのN-置換誘導体、アクリロニトリル、スチレンおよび置換スチレン誘導体などのエチレン性不飽和モノマーからなる溶液または懸濁液ポリマーである。

【0039】

例となるポリマー安定剤としては、両親媒性コポリマー組成物が挙げられるが、これらに限定されず、そのコポリマーは、(i) 5~95重量%の1つ以上の親水性モノマーと、(ii) 5~95重量%の1つ以上の共重合可能なエチレン性不飽和疎水性モノマーとの反応生成物を含む。これらの材料は、特に、中和すると水溶性または乳化性であり、コロイド安定剤として作用し得る。例となる安定剤としては、例えば、ブチルアクリレートおよびラウリルメタクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】

両親媒性コポリマー組成物の生成に適した代表的な非イオン性水溶性モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルメチルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、t-ブチルアクリルアミド、Nメチロールアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、およびエチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート、エチレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジ-イソブチルエチレン、ビニルアセテート、およびN-ビニルピロリドンなどのビニルモノマー、ならびにアリル(メタ)アクリレートなどのアリルモノマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

両親媒性コポリマー組成物の生成に適した代表的なカチオン性水溶性モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルメチルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、t-ブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリブチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレートTB A E M A、DMAEMA、DMA PMAM、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、メチルアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド(APTAC)、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ポリクオタニウム-11、およびポリクオタニウム-4などの四級アンモニウム塩のアミン官能化モノマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

両親媒性コポリマー組成物の生成に適した「アニオン性」または「酸含有モノマー」としては、カルボン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、スルフィン酸、およびスルホン酸基を含有するエチレン性不飽和モノマーが挙げられるが、これに限定されない。好適な例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、ビニルホスホン酸、およびビニルスルホン酸が挙げられる。

【0043】

代替の実施形態では、1つ以上の安定剤は、アクリル樹脂またはアクリルモノマーと反応して、ポリエステルアクリレート、ポリアミドアクリレート エポキシ樹脂アクリレートを形成し得る、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂に基づくものでよい。

【0044】

安定剤であるポリエステルアクリレートは、ポリエステルの存在下での共重合可能なエチレン性不飽和モノマーの原位置重合により形成され得る。例としては、反応流体の存在下またはその存在なしでポリエステルと一緒にあった、エチレン性不飽和単官能性もしくは多官能性酸、エチレン性不飽和単-もしくは多官能性酸エステル、アミド、ニトリル、ならびにビニルモノマーおよびビニルエステルが挙げられる。溶媒中のポリエステルアクリレートは、当業者に既知の好適な方法に従って乾燥させることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

安定剤を生成するための好適なエポキシ樹脂は、当業者に周知の従来の手順に従って、ポリエポキシドを好適な多求核剤 (poly nucleophile) と反応させることによって、得ることができる。好適なエポキシドとしては、グリシジルエーテル、および他のエポキシ基を含有する分子が挙げられるが、これらに限定されない。好適な多求核剤としては、多価フェノール、およびポリフェノール、ポリチオール、脂肪族ポリアルコール、または多塩基酸、またはポリアミンが挙げられるが、これらに限定されない。例となる好適なエポキシとしては、例えば、溶媒の存在の有無に関わらず、昇温において、従来の触媒の存在下の、多価ポリフェノール中に少なくとも2個のヒドロキシル基を含有する多価フェノール (例えば、少なくとも二価フェノールまたはジフェノール) を有する、ポリグリシジルエーテル分子1個当たり少なくとも2個のグリシジルエーテル基を含有するグリシジルエーテル (例えば、少なくともジグリシジルエーテル) が挙げられるが、これに限定されない。溶媒の存在の有無に関わらず、昇温において、従来の触媒の存在下で、例えば、ポリグリシジルエーテル分子1個当たり少なくとも2個のグリシジルエーテル基を含有するポリグリシジルエーテル (例えば、少なくともジグリシジルエーテル) を、多塩基酸分子1個当たり少なくとも2個のカルボキシル基を含有する多塩基酸 (例えば、少なくとも二塩基性ポリカルボン酸) と反応させることによる、当業者に周知の従来の手順に従って、別のクラスのエポキシ樹脂を得ることができる。

10

## 【 0 0 4 6 】

安定剤を生成するためのエポキシアクリレートは、エポキシ樹脂の存在下での共重合可能なエチレン性不飽和モノマーの原位置重合により形成され得る。例としては、反応流体の存在下またはその存在なしでエポキシ樹脂と一緒にあった、エチレン性不飽和単 - もしくは多官能性酸、エチレン性不飽和単 - もしくは多官能性酸エステル、アミド、ニトリル、ならびにビニルモノマーおよびビニルエステルが挙げられるが、これらに限定されない。あるいは、好適な触媒の存在下でポリマー酸官能性アクリル樹脂をエポキシ樹脂と反応させて、エポキシアクリレートを形成することができる。溶媒中のエポキシアクリレートは、当業者に既知の好適な方法に従って乾燥させることができる。1つの実施形態では、酸官能化ポリエステルが使用されてもよく、エポキシを、例えば、酸官能性ポリエステルの過剰量と反応させる。

20

## 【 0 0 4 7 】

中和剤

安定剤は、中和剤を用いて部分的または完全に中和されてもよい。ある特定の実施形態では、安定剤である第2のポリエステル中和は、モル基準で50~250パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~200パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~150パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~120パーセントであり得る。例えば、中和剤は、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムなどの塩基であり得る。他の中和剤としては、例えば、水酸化リチウムが挙げられ得る。別の代替例では、中和剤は、例えば、カーボネートであり得る。別の代替例では、中和剤は、例えば、モノエタノールアミンまたは2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール (AMP) などの任意のアミンであり得る。本明細書で開示される実施形態において有用なアミンには、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、および TRIS アミノ (商標) (それぞれ Angus から入手可能)、NEUTROL (商標) TE (BASF から入手可能)、ならびにトリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、および N, N - ジメチルエタノールアミン (それぞれ、The Dow Chemical Company, Midland, MI から入手可能) が挙げられる。他の有用なアミンには、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ - n - プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチル n - プロピルアミン、N - メタノールアミン、N - アミノエチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N, N - ジメチル

30

40

50

プロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1,2-ジアミノプロパン、トリス(ヒドロキシメチル)-アミノメタン、エチレンジアミンN,N,N'-N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、3-メトキシプロピルアミン、イミノビス-プロピルアミンなどが挙げられる。いくつかの実施形態では、アミンの混合物またはアミンおよび他の界面活性剤の混合物を使用することができる。1つの実施形態では、中和剤は、ポリマーアミン、例えば、ジエチレントリアミンであり得る。当業者であれば、適切な中和剤の選択が配合される特定の組成物によって左右されること、およびこのような選択が、当業者が備えている知識の範囲内であることを理解するであろう。1つの実施形態では、250

10

#### 【0048】

##### 流体媒体

水性分散液は、流体媒体をさらに含む。流体媒体は、任意の媒体であり得、例えば、流体媒体は、水であり得る。水性分散液は、分散液の重量に基づいて、15~90重量パーセントの水を含み、例えば、分散液は、分散液の重量に基づいて、20~85重量パーセントの水、または代替例では、分散液の重量に基づいて、30~75重量パーセントの水、または代替例では、分散液の重量に基づいて、40~75重量パーセントの水、または代替例では、分散液の重量に基づいて、40~65重量パーセントの水を含む。分散液の水分含量は、好ましくは、固形分(1つ以上の第1のポリエステルに第2のポリエステルを含む安定剤を加える)が、分散液の重量に基づいて、10~85重量パーセントの範囲

20

30

#### 【0049】

流体媒体は、任意に、1つ以上の好適な溶媒を含有し得る。例えば、1つ以上の任意の溶媒としては、例えば、グリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、アルコール、ケトン、グリコールエーテル

40

#### 【0050】

##### 追加分

本発明の水性分散液は、任意に、アクリルラテックス、ビニルアクリルラテックス、スチレンアクリルラテックス、ビニルアセテートエチレンラテックス、エポキシ分散液、ポリウレタン分散液、アルキド分散液、ポリオレフィン分散液、およびそれらの組み合わせなどの1つ以上の結合剤組成物、任意に1つ以上の充填剤、触媒、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、

50

顔料湿潤ノ分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤などの任意に1つ以上の添加剤、脂肪酸エステル蠟、シリコン系蠟、フッ素系蠟、ポリエチレンまたはあらゆる他の類似ポリオレフィン蠟、カルナバ蠟、ラノリン蠟などの任意に1つ以上の潤滑剤、アルミニウムおよび亜鉛などの任意に1つ以上の腐食防止剤、任意に1つ以上の顔料、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、雲母、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、アルミニウム三水和物、タルク、三酸化アンチモン、飛散灰、および粘土など、任意に1つ以上の共溶剤、例えば、グリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、アルコール、ミネラルスピリット、芳香族溶媒、およびベンゾエートエステルなど、任意に1つ以上の分散剤、例えば、アミノアルコールおよびポリポリカルボキシレート、任意に1つ以上の界面活性剤、任意に1つ以上の保存剤、例えば、殺生物剤、防カビ剤、殺菌剤、殺藻剤、およびそれらの組み合わせ、任意に1つ以上の増粘剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系増粘剤、疎水性修飾アルカリ溶解性乳剤（UCAR POLYPHOBE TR-116などのHASE増粘剤）、および疎水性修飾エトキシ化ウレタン増粘剤（HEUR）、または任意に1つ以上の追加の中和剤、例えば、ヒドロキシド、アミン、アンモニア、およびカーボネート、任意に1つ以上の溶媒または融合助剤とブレンドされ得る。

10

## 【0051】

さらに、水性分散液は、1つ以上の分散液、乳剤、懸濁液、コロイド懸濁液などとブレンドされ得る。例えば、本発明の水性分散液は、ポリウレタン分散液、アルキド分散液、エポキシ分散液、ビニルアセテート乳剤、アクリル乳剤、ポリオレフィン分散液、ビニルアセテートエチレン乳剤、および/または同等物とブレンドされ得る。本明細書に記載される追加成分の添加は、分散液を作製するためのプロセスの一部として達成され得る、すなわち、追加成分は、水性分散液を生成する間に添加されるか、または代替例では、追加成分は、水性分散液生成後に添加され得る、すなわち、追加成分は、分散液が生成された後に水性分散液中に添加されるか、または代替例では、それらの組み合わせ、すなわち、追加成分は、分散液を作製するためのプロセス時に添加され得、さらに、このような追加成分は、分散液生成後にも同様に添加される。

20

## 【0052】

架橋剤

水性分散液は、任意に、架橋を促進するための少なくとも1つ以上の架橋剤、およびまたは、架橋の速度を上昇させるための1つ以上の触媒をさらに含み得る。このような触媒は一般的に既知であり、好適な触媒の選択は、典型的には、架橋剤の選択およびこのような架橋の条件などの他の要因に左右され得る。このような触媒としては、強酸性、弱酸性、または金属を含有する化合物といった架橋剤の種類に応じて、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジ-ノニルナフタレンジスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸、またはアンモニウムもしくはホスホニウム塩などの弱酸、またはスズ、ビスマス、ジルコニウム、もしくはアルミニウムキレート化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。例となる触媒としては、King Industriesから入手可能なNACURE（商標）、K-Kure（商標）、およびK-Kat（商標）、Cytec IndustriesのCYCAT（商標）、ならびに/またはArkema IncのFASCAT（商標）が挙げられるが、これらに限定されない。本発明の水性分散液は、分散液の固形分の総重量に基づいて、0.5~50重量パーセントの1つ以上の架橋剤を含む。0.5~50重量パーセントのすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量パーセントは、0.5、1、3、5、10、15、または20重量パーセントの下限から、10、12、15、18、20、25、30、35、40、45、または50重量パーセントの上限であり得る。例えば、分散液は、分散液の固形分の総重量に基づいて、1~18重量パーセント、または代替例では、1~15重量パーセント、または代替例では、1~12重量パーセント、または代替例では、1~10重量パーセント、または代替例では、1~20重量パーセント、または代替例では、1~30重量パーセント、または代替例では、1~40重量パーセ

30

40

50

ント、または代替例では、1～45重量パーセント、または代替例では、1～50重量パーセントの1つ以上の架橋剤を含み得る。選択される実施形態では、架橋剤は、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられるが、これらに限定されないアミノ-ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、無水樹脂、エポキシ樹脂などのエポキシ基を含有する樹脂、エポキシ基を含有するポリエステルもしくはアクリル系樹脂、およびブロックされた、もしくはブロックされていないイソシアネート樹脂、ならびにこのような架橋剤の組み合わせが相溶性を有することを条件とするそれらの2つ以上の組み合わせであり得る。

【0053】

10

架橋剤は、分散液配合中に含有される反応性官能基と反応する化合物であってもよく、それにより、それらの架橋を促進する。このような官能基は、第1のポリエステル、ならびに第2のポリエステルを含む安定剤の両方に存在し得る。

【0054】

例えば、反応性官能基としては、遊離形態もしくは中和形態の、カルボン酸基などの酸性基、または、アルコール基、アミノ基、エポキシ基、または同類のものなどの別の成分による別の活性水素を有する、任意の官能基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0055】

架橋剤中の架橋性官能基は、第1のポリエステル、または第2のポリエステルを含む安定剤の反応性官能基と反応することができる基である。例えば、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基、エポキシ基、メチロール基、アルデヒド基、酸無水物基、ヒドロキシ基、アジリジニル基、シラン基が、架橋剤中で使用され得る。

20

【0056】

架橋酸官能基の別の可能性は、前述の酸性基と、酸化亜鉛などの多価金属イオンを含有する物質との反応による、多価金属イオンの使用によるものである。

【0057】

カルボン酸も、強酸の触媒作用下で多官能性オレフィン不飽和物質との反応において架橋され得る。多官能性炭酸塩も、カルボン酸と反応して、エステル結合に二酸化炭素の遊離を与えることができる。

【0058】

30

代替例では、架橋は、過酸化物の添加によって、または放射線、例えば、電子ビームにより開始されるフリーラジカル架橋により実現され得る。

【0059】

架橋性官能基に関しては、1つ以上が、架橋剤中に存在し得る。代替例では、2つ以上の架橋性官能基が、単一分子中に存在し得る。

【0060】

上に記載された架橋性官能基を有する架橋剤は、水分散された、または水分散性の、または水溶性の物質であり得る。1つの実施形態では、例となる架橋剤としては、分子1個当たり、2個以上のオキサゾリン基、カルボジイミド基、エポキシ基、イソシアネート基、メチロール基など、もしくはこれらのうちのいくつかを含有する水性モノマーまたはポリマー物質が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0061】

一例となるオキサゾリン架橋剤は、その分子中に2つ以上のオキサゾリン基を有する水性ポリマーであり、物質は、オキサゾリン基含有モノマー、および必要に応じて、エチレン不飽和モノマーを重合することによって得ることができる。あるいは、オキサゾリン架橋剤は、ニトリル基とアミノエタノール基との間の反応、ヒドロキシルアルキルアミド基の脱水、および同様のものからも得ることができる。

【0062】

2つ以上のカルボジイミド基を有する架橋剤は、ジイソシアネート化合物の脱炭酸反応が付随する縮合反応によって、ジイソシアネート化合物から生成され得る。ジイソシアネ

50

ート化合物の例としては、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、およびテトラメチルキシリレンジイソシアネート、ならびに同様のものが挙げられるが、これらに限定されない。これらの化合物を、混合物として使用してもよい。

【0063】

単官能性イソシアネートは、樹脂の分子鎖長を制御するために含まれ得、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、およびナフチルイソシアネートが有用である。

10

【0064】

ジイソシアネート物質は、ヒドロキシル基、イミノ基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、エポキシ基などを有する、脂肪族化合物、脂環式化合物、または芳香族化合物と、部分的に反応し得る。

【0065】

ジイソシアネート化合物の脱炭酸が付随する縮合反応において、カルボジイミド化触媒を使用することができる。このような触媒として使用可能なものは、例えば、1 - フェニル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、3 - メチル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、1 - エチル - 2 - ホスホレン - 1 - オキシド、およびこれらの3 - ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドである。

20

【0066】

カルボジイミド基含有ポリマーを水性ポリマーへと転換するために、カルボジイミド基含有ポリマーの分子構造内に親水性セグメントが提供される。例えば、カルボジイミド基を含有する水性ポリマーは、イソシアネート基との反応性を有する官能基を有する親水性セグメントを提供することによって得ることができる。親水性セグメントとして使用可能なものは、ジアルキルアミノアルキルアミンの四級アンモニウム塩（例えば、2 - ジメチルアミノエタノールの四級アンモニウム塩）、ジアルキルアミノアルキルアミンの四級塩（例えば、3 - ジメチルアミノ - n - プロピルアミン）、少なくとも1個の反応性ヒドロキシル基を有するアルキルスルホン酸塩（例えば、ナトリウムヒドロキシプロパンスルホネート）、アルコキシ基でその末端がキャップされているポリエチレンオキシドもしくはポリエチレンオキシドと、ポリプロピレンオキシド（例えば、メトキシ基またはエトキシ基でその末端位置がキャップされているポリエチレンオキシド）との混合物である。

30

【0067】

エポキシ基を含有する水性架橋剤としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリ（エチレングリコール）ジグリシジルエーテル、ポリ（プロピレングリコール）ジグリシジルエーテル、フェノールエチレンオキシドグリシジルエーテル、およびラウリルアルコールエチレンオキシドグリシジルエーテルなどが例示される。上記に加え、例として言及されるものは、ポリオキシエチレンポリオール化合物と酸無水物化合物との間の反応を介して得られるカルボキシ化合物と、その分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、を反応させることによって得られる、水溶性エポキシ樹脂、ならびに水溶性エポキシ樹脂と、その分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、を混合することによって得られる、自己乳化性エポキシ樹脂組成物である。このような樹脂は、例えば、XZ 92533.00、XZ 92598.00、およびXZ 92446.00の商品名で、The Dow Chemical Company, Midland, MIから得ることができる。無水物化合物の例としては、好ましくは、無水フタル酸、無水トリメリット酸、および無水ピロメリット酸などの芳香族無水物；ならびに、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水テトラヒドロフタ

40

50



ル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルナド酸、アルケニル無水コハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、および無水メチルヘキサヒドロフタル酸などの環式脂肪族無水物が挙げられるが、特にこれらに限定されない。その分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に制限はなく、2つ以上のエポキシ官能基を有するすべての既知のエポキシ樹脂を使用してよい。例としては、フェノールノボラック、およびクレゾールノボラックビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシノール、ヒドロキノン、またはカテコールなどの、エピクロロヒドリンおよび多価化合物から得られるポリグリシジルエーテル、アルキレンオキシド付加ビスフェノールA、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、シクロヘキサジメタノールなどのポリアルコール、ならびに、アジピン酸、フタル酸、ダイマー酸などのポリカルボン酸のポリグリシジルエステルおよびポリグリシジリアミンである。

10

## 【0068】

イソシアネート基を含有する水性架橋剤は、例えば、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン(urethodione)基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン(urethodione)基/イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、ピウレット基含有ポリイソシアネート、カルボジイミド基含有ポリイソシアネート、およびウレトジオン(urethodione)基含有ポリイソシアネート(これらのそれぞれは原材料として1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび/またはイソホロンジイソシアネートを含有する)から成る群から選択される、少なくとも1つのメンバーを主に含有する、ポリイソシアネート、ならびに、イソシアネート基と反応し得る少なくとも1個の活性水素基を有する親水性界面活性剤、または少なくとも3つのポリ-エチレンオキシド単位を含有するポリエチレンエーテルアルコールを、脂肪酸および原材料としてのヒドロキシルを含有する化合物の炭素の数の合計が8個以上であり、かつイソシアネート基と反応し得る少なくとも1つの活性水素基を有する脂肪酸エステルと反応させることによって得られる、自己乳化性ポリイソシアネートである。上記に加え、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび/もしくはイソホロンジイソシアネートと、活性水素基含有化合物との間の反応によって得られるウレタン基含有ポリイソシアネート、または、これらのジイソシアネート化合物のアロファネート化反応、カルボジイミド化反応、ウレトジオン化反応、およびピウレット化反応によって得られるポリイソシアネートに言及することができる。

20

30

## 【0069】

アルデヒドを含有する好適な架橋剤の例としては、水分散された、または水分散性の、または水溶性のフェノールホルムアルデヒド樹脂、アミノホルムアルデヒド樹脂、またはそれらの組み合わせである。

## 【0070】

フェノールホルムアルデヒド架橋剤としては、アルデヒドとフェノールとの反応生成物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドであるが、限定されない。限定するわけではないが、フェノール、クレゾール、p-フェニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、シクロペンチルフェノール、クレゾール酸、ビスフェノール-A、ビスフェノール-Fなど、およびそれらの組み合わせなどの多種多様なフェノールを使用することができる。また、酸官能性フェノールもフェノールホルムアルデヒド樹脂の作製に使用することができる。架橋剤は、アルコールまたはポリオールで、脱エーテル化もしくはエーテル化されてもよい。これらのフェノールホルムアルデヒド樹脂は、水中で可溶性もしくは自己乳化性であり得るか、またはポリビニルアルコールなどのコロイド安定剤の使用によって安定化され得る。

40

## 【0071】

アミノホルムアルデヒド架橋剤としては、アルデヒドと、アミノまたはアミノ基を含有する分子との反応生成物が挙げられるが、これに限定されない。例となるアルデヒドとし

50

ては、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドが挙げられるが、これらに限定されない。限定するわけではないが、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、グリコールウリルなどの多種多様なアミノ基またはアミド基を含有する分子を使用することができる。好適なアミノ架橋樹脂としては、メラミン - ホルムアルデヒド、尿素 - ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド、アセトグアナミン - ホルムアルデヒド、グリコールウリル - ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。アミノホルムアルデヒド樹脂のメチロール基も、メタノールおよびノまたはn - ブタノールなどの一価脂肪族アルコールの基のうちの少なくとも1つで、部分的もしくは完全にエーテル化され得る。これらのアミノホルムアルデヒド樹脂は、水中で可溶性もしくは自己乳化性であり得るか、アミノホルムアルデヒド分散液を安定化するために使用され得る、ポリビニルアルコールなどのコロイド安定剤の使用によって安定化され得る。

10

#### 【0072】

水溶性または水分散性であり、本目的に有用な市販のアミノ - ホルムアルデヒド樹脂としては、Cymel (商標) 301、Cymel (商標) 303、Cymel (商標) 370、およびCymel (商標) 373 (すべてCyttec Surface Specialties, Brussels, Belgiumの製品である) が挙げられる。アミノ化合物と反応して樹脂材料を形成するために使用される他のアルデヒドは、クロトンアルデヒド、アクロレイン、またはヘキサメチレン - テトラミン、パラアルデヒド、および同様のものなどのアルデヒドを生成する化合物である。

#### 【0073】

カルボン酸基に関する別のクラスの架橋剤は、ビス(N, N' - ジヒドロキシエチル)アジパミドなどの水溶性ヒドロキシアルキルアミド架橋剤である。このような化合物は、SwitzerlandのEMS - PRIMIDから、PRIMID (商標) 架橋剤樹脂、例えば、PRIMID (商標) XL - 522、PRIMID (商標) SF - 4510、およびPRIMID (商標) QM - 1260の商品名で市販されている。

20

#### 【0074】

1つ以上の架橋剤は、水性分散液配合プロセスの一部として水性分散液に添加されてもよく、または代替例では、1つ以上の架橋剤は、分散液配合プロセスの後に水性分散液に添加され得る。

#### 【0075】

1つの実施形態では、コーティングされた容器内に含有されている食品または飲料の種類、および必要とされるコーティング特性に応じて、いくつかの架橋剤を組み合わせることが有益であり得るか、またはいくつかの架橋剤が他のものよりもより適している場合がある。いくつかの架橋剤は、すべての用途に適していない場合がある。いくつかの架橋剤は、適切な硬化のために触媒の添加を必要とする場合がある。

30

#### 【0076】

架橋剤は、例えば、架橋剤を含有しない同一の配合と比較してより高いMEK二重摩擦値によって示される、熱硬化性ネットワークの構築を補助するだろう。

#### 【0077】

##### 分散液の形成

水性分散液は、当業者に理解されるいくつかの方法によって形成することができる。分散装置は、バッチ式、セミバッチ式、または連続方式で動作させることができる。混合器の例としては、ローター固定子、マイクロフルイダイザー、高圧ホモジナイザー、超音波、衝突噴流、Cowles (商標) ブレード、遊星形混合器、および押出機などの溶融混練装置が挙げられる。

40

#### 【0078】

1つの実施形態では、1つ以上の第1のポリエステル、1つ以上の第2のポリエステルを含む安定剤は、水と、アンモニア、水酸化カリウム、アミン、または2つ以上の組み合わせなどの任意に1つ以上の中和剤とともに押出機内で溶融混練され、分散液を形成する。別の実施形態では、1つ以上の第1のポリエステル、1つ以上の第2のポリエステルを

50

含む安定剤は、化合され、次いで、水および任意に1つ以上の中和剤の存在下で、押出機内で溶融混練されて、それにより、分散液を形成する。いくつかの実施形態では、分散液は、まず、1~20重量パーセント、例えば、1~5重量パーセントまたは1~3重量パーセントの水を含有するように希釈され、次に続いて、分散液の重量に基づいて、15~90重量パーセントの水を含むようにさらに希釈される。1つの実施形態では、さらなる希釈は、溶媒によって実現され得る。1つの実施形態では、分散液は、あらゆる溶媒を含まない。

#### 【0079】

当技術分野で既知の任意の溶融混練方法が使用されてもよい。いくつかの実施形態では、混練機、BANBURY（登録商標）混合器、単軸押出機、または多軸押出機、例えば、二軸押出機、ローター固定子と接続された溶解ポンプが使用される。本発明に従って分散液を生成するためのプロセスは、特に制限されない。例えば、ある特定の実施形態において、押出機、例えば、二軸押出機は、背圧調節器、溶融ポンプ、またはギアポンプと連結される。例となる実施形態はまた、塩基貯蔵器および初期貯水器も提供し、そのそれぞれは、ポンプを含む。所望の量の塩基および初期水は、それぞれ、塩基貯蔵器および初期貯水器から提供される。任意の好適なポンプを使用することができるが、いくつかの実施形態では、例えば、240パールの圧力で約150cc/分の流量を提供するポンプを使用して、押出機に塩基および初期水を提供する。他の実施形態では、注液ポンプが、2000パールで300cc/分または133パールで600cc/分の流量を提供する。いくつかの実施形態では、塩基および初期水は、予熱器内で予熱される。

#### 【0080】

例えば、ペレット、粉末、または薄片の形態の1つ以上の第1のポリエステルが、供給機から押出機の注入口に供給され、ここで、樹脂が溶融または化合される。1つ以上の追加成分は、任意に、1つ以上の第1のポリエステルと同時に、押出機内に供給機を介して供給されてもよく、または代替例では、1つ以上の追加成分は、1つ以上の第1のポリエステルに化合され、次いで、押出機内に供給機を介して供給されてもよい。代替例では、追加の1つ以上の追加成分は、任意に、乳化区画が1つ以上の第1のポリエステルを含む溶融化合物になる前に、注入口を介してさらに計量されてもよい。いくつかの実施形態では、第2のポリエステルを含む安定剤は、第1のポリエステルを通して、およびそれとともに1つ以上の第1のポリエステルに添加され、他の実施形態では、第2のポリエステルを含む安定剤は、二軸押出機に別々に提供される。次いで、樹脂溶融物は、押出機の混合および搬送区画から乳化区画に送達され得、ここで、水および塩基貯蔵器からの初期量の水および塩基が注入口を通して添加される。いくつかの実施形態では、第2のポリエステルを含む安定剤は、水流に追加的または排他的に添加され得る。いくつかの実施形態では、さらなる希釈水が、水注入口を介して、貯水器から押出機の希釈および冷却区画へ添加され得る。典型的には、分散液は、冷却区画において、少なくとも30重量パーセントの水に希釈される。さらに、希釈混合物は、所望の希釈水準が達成されるまで、複数回希釈されてもよい。いくつかの実施形態では、分散液は、押出機から出た後、好適な熱交換器の使用によってさらに冷却される。他の実施形態では、水は、二軸押出機ではなくむしろ、溶融物が押出機から出た後に、その樹脂溶融物を含有する流れに添加される。この方法では、押出機内の蒸気圧の蓄積が排除され、ローター固定子混合器などの二次混合装置内で分散液が形成される。

#### 【0081】

別の実施形態では、水性分散液は、溶融混練押出機を使用せずに、連続高剪断混合器において形成することができる。この実施形態では、1つ以上の液体または溶融した第1のポリエステルを含む第1の流れが、好適な液体ポンプ、例えば、シリンジポンプ、ギアポンプ、またはプログレッシブキャピティポンプから連続高剪断混合器に供給される。第1の流れは、第1の導管を通して流れ、連続して、第2の導管を通して流れる連続水相を含有する第2の流れと合流する。第1の流れおよび第2の流れは、第2のポリエステルを含む安定剤および任意に中和剤の存在下で分散機内に合流する。薬剤は、第1の流れもしく

10

20

30

40

50

は第2の流れのいずれかに、または別の流れとして、添加することができる。水を含む第3の流れが、分散機から下流に添加されてもよい。流れの流速を調節し、所望の量のポリマー相および固形分率を有する分散液を得る。分散機は、いくつかの連続インライン混合器のうちのいずれか、例えば、I K A高剪断混合器、O a k e sローター固定子混合器、R o s s混合器、S i l v e r s o n混合器、または遠心ポンプであり得る。分散機のrpm設定を使用して、分散液中の分散された疎水相の粒径の制御を補助することができる。系は、ポンプ操作のために好適な粘度でポリマーおよび中和剤成分を提供するように加熱されてもよい。蒸気形成は、プロセスの出口付近で背圧調整器、ギアポンプ、計量ポンプ、または他の好適な装置を使用して、圧力を制御することにより、低減される。いくつかの実施形態では、分散液は、分散機から出た後、好適な熱交換器の使用によってさらに冷却される。

10

## 【0082】

別の実施形態では、水性分散液をバッチ式またはセミバッチ式高剪断混合器で形成することができ、混合器は、例えば、蒸気形成を低減させるために、例えば、加圧タンク内に配置され得る。分散液のすべてまたは少なくとも一部分は、プロセス中にタンクから除去され、好適な熱交換器の使用によって、任意に冷却される。

## 【0083】

水性分散液の調製時に、任意に1つ以上の充填剤、触媒、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤などの任意に1つ以上の添加剤、脂肪酸エステル蠟、シリコン系蠟、フッ素系蠟、ポリエチレンまたはあらゆる他の類似ポリオレフィン蠟、カルナバ蠟、ラノリン蠟などの任意に1つ以上の潤滑剤、アルミニウムおよび亜鉛などの任意に1つ以上の腐食防止剤、任意に1つ以上の顔料、例えば、二酸化チタン、雲母、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、アルミニウム三水和物、タルク、三酸化アンチモン、飛散灰、および粘土など、任意に1つ以上の染料、任意に1つ以上の共溶剤、例えばグリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、アルコール、ミネラルスピリット、およびベンゾエートエステルなど、任意に1つ以上の分散剤、例えばアミノアルコールおよびポリポリカルボキシレート、任意に1つ以上の界面活性剤、任意に1つ以上の消泡剤、任意に1つ以上の保存剤、例えば殺生物剤、防カビ剤、殺菌剤、殺藻剤、およびそれらの組み合わせ、任意に1つ以上の増粘剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系増粘剤、疎水性修飾アルカリ溶解性乳剤(U C A R P O L Y P H O B E T R - 1 1 6 などのH A S E増粘剤)、および疎水性修飾エトキシ化ウレタン増粘剤(H E U R)、もしくは任意に1つ以上の追加の中和剤、例えば、ヒドロキシド、アミン、アンモニア、およびカーボネートが、水性分散液配合物に添加され得るか、または代替例では、分散液配合プロセス後に分散液に添加され得る。

20

30

## 【0084】

水性分散液の調製時に、1つ以上の架橋剤は、水性分散液配合物に添加されてもよく、または代替例では、分散液配合プロセス後に分散液に添加されてもよい。

## 【0085】

任意に、1つ以上の第1のポリエステル分散時に、別のポリマー分散液または乳剤が、分散液の水相の一部として使用されてもよい。例としては、アクリル、エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリアミド、アルキドなどを含有する分散液、乳剤、懸濁液、コロイド懸濁液が挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【0086】

1つの実施形態では、本発明の水性分散液を生成するための方法は、(1)15未満、例えば、10未満、もしくは代替例では、5未満の範囲の酸価を有する1つ以上の第1のポリエステルを選択するステップと、(2)15またはそれ以上、例えば、20を超える酸価を有する少なくとも1つの第2のポリエステルを含む、1つ以上の安定剤を選択するステップと、(3)1つ以上の中和剤を選択するステップと、(4)水および1つ以上の

50

中和剤の存在下で、該1つ以上の第1のポリエステル、1つ以上の安定剤を溶融ブレンドするステップと、(4)それにより、分散液の総重量に基づいて、10~74パーセントの固形分を有する水性分散液を生成するステップと、を含む。

【0087】

コーティング適用およびコーティングされた容器または閉栓装置の形成

水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、金属、木、紙、プラスチック、皮革、ガラス、コンクリートなどが挙げられるが、これらに限定されない任意の好適な基材上で使用され得る。1つの実施形態では、水性分散液および/またはそれに由来するコーティングは、例えば、容器、例えば、缶、コーティング適用、または閉栓装置コーティング適用において、使用され得る。このようなコーティングされる容器装置としては、缶、例えば、飲料缶、食品缶、非食品製品、例えば、ヘアスプレー、髪染め、またはカラスプレーラッカーのためのものなどのエアロゾル容器、ドラム、たる、手桶、装飾的缶、オープントレー、管、ボトル、一体鋳造品などが挙げられるが、これらに限定されない。閉栓装置などのコーティング物品としては、キャップ、ヨーグルトおよびバター容器用の薄いアルミホイルベースの蓋などの蓋、または王冠コルク、ロールオン式栓、真空栓、ピルファープルーフ栓などのガラス瓶およびボトル用の栓、缶の栓用のイージーピール蓋、ならびに缶用のイージーオープンエンドまたは従来のエンドが挙げられるが、これらに限定されない。缶は、2ピース缶または3ピース缶であり得る。飲料缶としては、ビール缶、炭酸清涼飲料缶、エネルギー飲料缶、アイソトニック飲料缶、水用缶、ジュース缶、茶用缶、コーヒー缶、牛乳用缶などが挙げられるが、これらに限定されない。食品缶としては、野菜缶、果物缶、食肉缶、スープ缶、調理済み食品缶、魚缶、食用油缶、ソース缶など挙げられるが、これらに限定されない。このような缶は任意の形状を有し得、例えば、このような缶は、円筒形状、立方体、球体、半球体、ボトル形状、細長い立方体形状、低背もしくは高背形状、円形もしくは長方形形状、または任意の他の好適な形状を有し得る。本発明による容器装置などのコーティング物品は、任意の従来の方法によって形成され得る。例えば、コーティングされる容器装置は、スタンピング、引き抜き、再引き抜き、壁しごき、屈曲加工、ビーディング、エンボス加工、デボス加工、フランジング、ネッキング、延伸加工、ブロー延伸加工、および任意の他の好適な従来の方法により形成され得る。このような方法は、全体的に当業者に既知である。水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、例えば、基材、例えば、金属シートまたは金属ホイルに適用され得、次に、コーティングされた基材は、コーティングされた容器装置またはコーティングされた閉栓装置に形成され得る。代替例では、基材は、容器装置または閉栓装置に形成され得、次に、その容器装置または閉栓装置が、1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物でコーティングされ、コーティングされた容器装置またはコーティングされた閉栓装置を形成する。コーティングは、任意の方法、例えば、ローラーコーティング、スプレーコーティング、粉末コーティング、浸漬コーティング、電着塗装コーティング、印刷、洗浄コーティング、フローコーティング、カーテンコーティングにより適用され得る。

【0088】

基材は、アルミニウムおよびアルミニウム合金、電解ブリキ板冷延低炭素軟鋼(「ETP」)、電解クロム/酸化クロム被コーティング冷延低炭素軟鋼(ECCS)、ならびに任意の他の事前処理済み鋼が挙げられるが、これらに限定されない1つ以上の金属、または1つ以上のポリオレフィン、例えば、ポリエチレンおよび/もしくはポリプロピレンなどの1つ以上のポリマーを含む。事前処理としては、初期腐食保護および改善した接着力などの理由のための、リン酸、リン酸ジルコニウム、リン酸クロムなど、ならびにシランを用いる処理が挙げられるが、これらに限定されない。基材は、シート、切片、またはコイルを含み得る。基材は、1つ以上の層を含み得、各層は、0.01 $\mu$ m~2mm、例えば、0.01 $\mu$ m~1.5mm、または代替例では、0.01 $\mu$ m~1mm、または代替例では、0.01 $\mu$ m~0.5mm、または代替例では、0.01 $\mu$ m~0.2mm、または代替例では、0.01 $\mu$ m~0.1mm、または代替例では、0.01 $\mu$ m~100

10

20

30

40

50

μm、または代替例では、0.01 μm ~ 50 μm、または代替例では、1 μm ~ 50 μm、または代替例では、1 μm ~ 15 μmの範囲の厚さを有し得る。基材は、1つ以上の事前コーティング組成物で事前にコーティングされ得る。このような事前コーティング組成物としては、任意に、1つ以上の樹脂結合剤、1つ以上の樹脂架橋剤、1つ以上の溶媒、1つ以上の添加剤、および1つ以上の顔料が挙げられ得るが、これらに限定されない。例となる樹脂結合剤としては、エポキシ、ポリエステル、ポリビニルクロライドを含有するオルガノゾル/ビニル、フェノール類、アルキド、オレオレジン、アクリル樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。例となる架橋剤としては、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド、ベンゾグアナミンホルムアルデヒドを含むが、これらに限定されないアミノ-ホルムアルデヒド樹脂、無水物樹脂、ブロックされたイソシアネート樹脂、ならびにエポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリエステル、アクリル樹脂、ビニル樹脂を含むが、これらに限定されないエポキシ基含有樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。例となる溶媒および希釈剤としては、グリコールエーテル、アルコール、芳香族化合物、例えば、芳香族炭化水素、ホワイトスピリット、分岐状ケトン、およびエステルが挙げられるが、これらに限定されない。例となる添加剤としては、触媒、潤滑剤、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤が挙げられるが、これらに限定されない。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、亜鉛、およびアルミニウムが挙げられるが、これらに限定されない。基材は、1つ以上の事前コーティングされた薄板組成物で事前にコーティングされてもよい。このような組成物は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエステル組成物を含み得、フィルム積層プロセスまたは溶融押出コーティングプロセスのいずれかにより、金属表面上に適用され得る。

#### 【0089】

基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、任意の従来の乾燥方法によって乾燥させる。このような従来の乾燥方法としては、空気乾燥、対流式オープン乾燥、熱風乾燥、および/または赤外線オープン乾燥が挙げられるが、これらに限定されない。乾燥プロセス時に、1つ以上の架橋剤を含む1つ以上の基剤ポリマー、安定剤、またはそれらの組み合わせの架橋が生じ得る。追加の硬化は、放射線硬化、例えば、電子ビーム硬化によって生じ得る。基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、任意の温度で乾燥され得る。例えば、第1のポリエステルの融点温度またはそれ以上の範囲の温度で乾燥され得るか、または代替例では、第2のポリエステルを含む安定剤の融点未満の範囲の温度で乾燥され得る。基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、約60°F(15.5)~約700°F(371)の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、または10分未満、または5分未満、または2分未満、または1分未満、または20秒未満の期間にわたって、乾燥され得る。約60°F(15.5)~約700°F(371)のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、約60°F(15.5)~約500°F(260)の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、または10分未満、または5分未満、または2分未満、または1分未満の期間にわたって乾燥され得、または代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、約60°F(15.5)~約450°F(232.2)の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、または10分未満、または5分未満、または2分未満、または1分未満の期間にわたって乾燥され得る。基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約40分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度またはそれ以上の範囲の温度に上昇され得る。約40分

10

20

30

40

50

未満のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約20分未満の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度またはそれ以上の範囲の温度に上昇され得るか、または代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約5分未満の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度またはそれ以上の範囲の温度に上昇され得るか、または別の代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約0.5～300秒の範囲の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度またはそれ以上の範囲の温度に上昇され得る。別の代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、40分未満の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度未満の範囲の温度に上昇され得る。約40分未満のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約20分未満の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度未満の範囲の温度に上昇され得るか、または代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約5分未満の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度未満の範囲の温度に上昇され得るか、または別の代替例では、基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物の温度は、約0.5～300秒の範囲の期間にわたって、第1のポリエステル融点温度未満の範囲の温度に上昇され得る。

10

20

**【0090】**

コーティングされた基材は、1つ以上の従来のコーティング組成物でさらにコーティングされ得るか、または1つ以上の他の層にさらに積層され得る。このような従来のコーティング組成物は、当業者に全体的に既知であり、それらには、エポキシ樹脂コーティング組成物、アクリレート系コーティング組成物、およびポリエステル系コーティング組成物が挙げられ得るが、これらに限定されない。積層プロセスは、全体的に既知であり、例となる積層の層には、ポリエステル薄板、ポリプロピレン薄板などのポリオレフィン系薄板が挙げられ得るが、これらに限定されない。

30

**【0091】**

基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物、例えば、1つ以上の架橋されたコーティング層として事前コーティングされた基材は、レトルトの前に、ASTM-D 3359-08に従って測定された少なくとも3B、例えば、4Bまたは5Bの碁盤目接着試験評定を有し得る。1つ以上の架橋されたコーティング層として基材の少なくとも1つの表面に適用される1つ以上の水性分散液および/またはそれに由来するコーティング組成物は、Gardner「COVERALL」Bend Tester IG1125によって測定された少なくとも50パーセント、例えば、少なくとも70パーセント、または代替例では、少なくとも80パーセント、または代替例では、少なくとも90パーセントのくさび曲げ通過評定(wedge bend pass rating)を有し得る。

40

**【0092】**

本開示は、エポキシコーティングと比較して改善された特徴を有する水性ポリオレフィン系コーティング層をさらに含む。エポキシコーティングは、産業用途(すなわち、特にタンクライナー、コイル、およびパイプコーティング)のための金属コーティングにおいて有用である。例えば、エポキシコーティングは、それらの高度な架橋構造のため、非常に良好な酸および塩基抵抗を有する。それらの高度な架橋構造はまた、かなり強固なフィルムを有するエポキシコーティングをもたらす。しかしながら、この強固なフィルムは、あまり耐久性が優れていない(損傷許容性があまり優れていない)。例えば、温度サイ

50

クルは、エポキシコーティングおよび下層基材（例えば、金属タンク）の両方の熱膨張および収縮によって、エポキシコーティングに著しいストレスを与えることがある。最終的に、これらの構造の熱膨張および収縮は、エポキシコーティングの不具合をもたらす。さらに、コーティングへの衝撃またはコーティングの屈曲は、フィルム完全性の不具合をもたらす得る。

#### 【0093】

エポキシコーティングとは対照的に本開示のコーティング層は、優れた酸および塩基抵抗、金属基材への良好な接着力、ならびに良好な可撓性を有するコーティング層を提供する。例えば、実施例の章において提供されるように、本開示のコーティング組成物で形成されるコーティング層は、金属基材への良好な接着力を維持しながら、50 ~ 78.5 の多くの熱サイクルに耐えることができる。結果として、本開示のコーティング組成物から形成されたコーティング層は、他の用途よりも、タンクライナーとして、またはパイプコーティングとして有用であり得る。

10

#### 【0094】

本明細書で考察されるように、本開示のコーティング組成物は、40 ~ 80重量パーセント（重量%）の基剤ポリマーと、10 ~ 30重量%のポリマー安定剤と、5 ~ 15重量%のポリマーカップリング剤と、0 ~ 35重量%のポリマー性能改善剤と、ポリマー安定剤を部分的または完全に中和する中和剤と、流体媒体と、を含み、これらの重量%値は、基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、ポリマー安定剤、および存在する場合、ポリマー性能改善剤の総重量に基づく（本明細書において使用される場合、基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、ポリマー安定剤、および存在する場合、ポリマー性能改善剤のこの総重量は、コーティング組成物の「固形分」と称され得る）。本明細書に提供される重量%値は、コーティング組成物の固形分の総重量に基づき、かつ合計して100重量%の値になる。

20

#### 【0095】

本明細書に提供されるように、本開示のコーティング層の利点は、その酸および塩基抵抗、可撓性、ならびに様々な基材表面（例えば、特に、金属、エポキシ、ポリウレタン、セメント表面）へのその接着力の組み合わせである。他の利点が、本明細書で考察される。

#### 【0096】

##### 基剤ポリマー

コーティング組成物は、40 ~ 80重量%の基剤ポリマーを含み、その重量%は、本明細書で定義されるように、コーティング組成物の固形分の総重量に基づく。40 ~ 80重量%のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量%は、40、45、または50重量%の下限から、70、75、または80重量%の上限であり得る。例えば、コーティング組成物は、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、40 ~ 75重量%、または40 ~ 70重量%、または45 ~ 80重量%、または45 ~ 75重量%、または45 ~ 70重量%、または50 ~ 80重量%、または50 ~ 75重量%、または50 ~ 70重量%の基剤ポリマーを含み得る。コーティング組成物は、少なくとも1つ以上の基剤ポリマーを含み得る。例えば、コーティング組成物は、本明細書で考察されるように、2つ以上の基剤ポリマーを含み得る。そのため、本明細書において使用される場合、「基剤ポリマー」または「基剤ポリマー」は、「2つ以上の基剤ポリマー」で置換えられてもよい。

30

40

#### 【0097】

基剤ポリマーは、非官能化エチレンポリマー、非官能化プロピレンポリマー、非官能化プロピレン/エチレンコポリマー、およびそれらの組み合わせから成る群から選択され得る。例えば、基剤ポリマーは、本明細書で考察される非官能化ポリマーのうちの2つ以上を含み得る。本明細書において使用される場合、「非官能化」とは、ポリマー上の反応性極性基の不在を意味する。

#### 【0098】

50



非官能化エチレンポリマーは、ポリエチレン、エチレン-コポリマー、およびそれらの組み合わせから成る群から選択され得る。エチレン-コポリマーの例としては、非官能化プロピレン/エチレンコポリマーが挙げられる。プロピレン/エチレンコポリマーは、プロピレン-エチレン交互コポリマーを含み得る。このような非官能化エチレンポリマーおよび非官能化プロピレン/エチレンコポリマーの例としては、VERSIIFY(商標)DP-4000.01、すべてThe Dow Chemical Companyから入手可能であるVERSIIFY(商標)4200、VERSIIFY(商標)4000、VERSIIFY(商標)3200、VERSIIFY(商標)3000、およびVERSIIFY(商標)3300、The Dow Chemical Companyから入手可能であるENGAGE(商標)8407、The Dow Chemical Companyから入手可能であるINFUSE(商標)9807、Vistamaxx(商標)プロピレン系エラストマー(ExxonMobil Chemicalから入手可能である)、限定されないが、すべてThe Dow Chemical Companyから入手可能であるDMDA-8007 NT 7(溶融指数8.3、密度0.965)、DMDA-8910 NT 7(溶融指数10、密度0.943)、DMDA-1210 NT 7(溶融指数10、密度0.952)、HDPE 17450N(溶融指数17、密度0.950)、DMDA-8920 NT 7(溶融指数20、密度0.954)、DMDA-8940 NT 7(溶融指数44、密度0.951)、DMDA-8950 NT 7(溶融指数50、密度0.942)、DMDA-8965-NT 7(溶融指数66、密度0.952)、DMDA-8940 HDPE(およそ40~48g/10分の溶融指数)などの市販の高密度ポリエチレンが挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

## 【0099】

また、例となる非官能化エチレンポリマーとしては、例えば、米国特許第3,645,992号に記載される均一ポリマー、例えば、米国特許第4,076,698号に記載される高密度ポリエチレン(HDPE)、不均一分岐した線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、不均一分岐した線状超低密度ポリエチレン(ULDPE)、均一分岐した線状エチレン/オレフィンコポリマー、例えば、米国特許第5,272,236号および同第5,278,272号に開示されるプロセスによって調製することができる均一分岐した実質的に線状のエチレン/オレフィンポリマー、(それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる)、ならびに低密度ポリエチレン(LDPE)またはエチレンビニルアセテートポリマー(EVA)などの高圧フリーラジカル重合エチレンポリマーおよびコポリマーも挙げられ得る。非官能化エチレンポリマーは、100~230の結晶融点を有する。結晶融点が熱量測定によって測定される、他の値が可能である。

30

## 【0100】

非官能化プロピレンポリマーの例としては、6D43ポリプロピレン(Braskemから入手可能)が挙げられ得るが、これらに限定されない。概して、非官能化プロピレンポリマーは、実質的にアイソタクティックなプロピレン配列を有するものと特徴付けられ得る。「実質的にアイソタクティックなプロピレン配列」は、 $^{13}\text{C}$  NMRによって測定された、約0.85超、代替例では約0.90超、別の代替例では約0.92超、別の代替例では約0.93超のアイソタクティックな三連構造(mm)を、配列が有することを意味する。アイソタクティックな三連構造は当技術分野において周知であり、例えば、米国特許第5,504,172号および国際公開第WO00/01745号に開示されており、これらは、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルによって決定されるコポリマー分子鎖内の三連構造単位の観点から、アイソタクティックな配列に言及している。

40

## 【0101】

基剤ポリマーの他の例としては、エチレンエチルアクリレートコポリマー、エチレンメチルメタクリレート、エチレンブチルアクリレート、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0102】

基剤ポリマーは、ASTM D972によって測定される少なくとも0.88グラム/

50

モルの密度を有し得る。具体的な例としては、0.88グラム/モル～1.0グラム/モルまたは0.88グラム/モル～0.98グラム/モルが挙げられるが、これらに限定されない。基剤ポリマーは、Differential Scanning Calorimetry (DSC) を使用して測定される少なくとも100の結晶融点を有する。

#### 【0103】

##### ポリマー安定剤

コーティング組成物は、コーティング組成物の形成時に、安定した分散液の形成を促進するためのポリマー安定剤をさらに含む。ポリマー安定剤は、好ましくは、外部安定剤であり得る。コーティング組成物は、本明細書で定義されるように、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、10～30重量%のポリマー安定剤を含む。コーティング組成物はまた、本明細書で定義されるように、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、5～50重量%のポリマー安定剤も含む。5～50重量%のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量%は、5、10、または15重量%の下限から、30、40、または50重量%の上限であり得る。例えば、コーティング組成物は、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、5～40重量%、または5～30重量%、または10～30重量%、または10～40重量%、または10～50重量%、または15～30重量%、または15～40重量%または15～50重量%のポリマー安定剤を含み得る。コーティング組成物はまた、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、20～24重量%のポリマー安定剤も含み得る。

#### 【0104】

ポリマー安定剤は、100またはそれ以上、110を超える、またはいくつかの実施形態に関しては、140を超える酸価を有し得る。ポリマー安定剤は、極性ポリマー、例えば、モノマーまたはグラフト化モノマーのいずれかとして極性基を含むものであり得る。いくつかの実施形態では、ポリマー安定剤は、1つ以上の極性ポリオレフィン、例えば、モノマーまたはグラフト化モノマーのいずれかとして極性基を有するものを含み得る。酸価（滴定によって測定される際、酸官能基を中和するために必要なmg KOH/g ポリマー内のKOHの量）は、ASTM D-1386に従って測定することができる。

#### 【0105】

ポリマー安定剤の例としては、10重量%～25重量%の範囲の官能基を有するエチレン-アクリル酸およびエチレン-メタクリル酸コポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。官能基値（樹脂の重量パーセントとして表される官能性モノマーの量）は、ASTM D 4094または同等物によって決定することができる。このようなポリマー安定剤の例としては、ともにThe Dow Chemical Companyから市販されている、PRIMACOR（商標）5980iまたはPRIMACOR（商標）5990iなどのPRIMACOR（商標）の商品名で入手可能なもの、E. I. Du Pont de Nemoursから市販されているNUCREL（商標）、およびExxonMobil Chemical Companyから市販されているESCOR（商標）、ならびに米国特許第4,599,392号、同第4,988,781号、および同第5,938,437号に記載されているものが挙げられ、そのそれぞれが、参照により全体として本明細書に組み込まれる。また、他のエチレン-カルボン酸コポリマーを使用してもよい。当業者であれば、いくつかの他の有用なポリマーを使用してもよいことを理解するであろう。例としては、CERAMER 1608などのBaker-Hughes Companyの商品名CERAMERおよびChevron-Phillips CompanyのPA-18ポリ無水物コポリマーの製品が挙げられる。

#### 【0106】

##### ポリマーカップリング剤

コーティング組成物は、ポリマーカップリング剤をさらに含む。ポリマーカップリング剤は、コーティング組成物の形成を補助することができ、例えば、より均一な分散液を提供すること、および/または硬化コーティング組成物の特性を改善することを補助し得る

。コーティング組成物は、本明細書で定義されるように、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、5～15重量%のポリマーカップリング剤を含む。5～15重量%のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量%は、5または6重量%の下限から、8、9、または15重量%の上限であり得る。例えば、コーティング組成物は、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、5～8重量%、または5～9重量%、または5～15重量%、または6～8重量%、または6～9重量%、または6～15重量%のポリマーカップリング剤を含み得る。

#### 【0107】

ポリマーカップリング剤は、150において80000センチポイズ(cP)未満、150において40000cP未満、150において20000cP未満、またはいくつかの実施形態については、150において10000cP未満の溶解粘度を有し得る。溶解粘度は、例えば、Brookfield回転式粘度計を使用するワックス粘度の測定法である、DIN 53019またはASTM D-1986によって決定することができる。いくつかの実施形態について、ポリマーカップリング剤は100未満の酸価を有し得る。

10

#### 【0108】

ポリマーカップリング剤は、修飾された、例えば、官能化ポリオレフィンなどの官能化されたポリマーを含み得る。例えば、ポリマーカップリング剤は、官能化ポリプロピレン、官能化ポリエチレンホモポリマー、カルボン酸基で修飾されたコポリマー、無水物基で修飾されたコポリマー、およびそれらの組み合わせから成る群から選択され得る。ポリマーカップリング剤はまた、反応性極性基を有する低分子量化合物から選択され得る。ポリマーカップリング剤の例としては、修飾オレフィンポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。修飾オレフィンポリマーは、プロピレン-無水マレイン酸グラフトコポリマーなどのグラフトコポリマーおよび/またはブロックコポリマーを含み得る。ポリマーを修飾することができる群の例としては、酸無水物、カルボン酸、カルボン酸誘導体、一級および二級アミン、ヒドロキシル化合物、オキサゾリンおよびエポキシド、およびイオン性化合物、ならびにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0109】

ポリマーを修飾することができる群の具体的な例としては、不飽和環式無水物およびそれらの脂肪族ジエステル、ならびに二酸誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。例えば、無水マレイン酸、ならびにC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖および分枝鎖ジアルキルマレート、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖および分枝鎖ジアルキルマレート、無水イタコン酸、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖および分枝鎖イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ならびにこれらの組み合わせから選択される化合物。ポリマーカップリング剤の市販の例としては、LICOENE(登録商標)6452(例えば、LICOENE(登録商標)PPMA 6452)およびLICOENE(登録商標)4351(例えば、LICOENE(登録商標)PEMA 4351)などの、Clariant CorporationからLICOENE(登録商標)またはLICOLUBE(登録商標)の商品名で入手可能なポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマーであるAC-575(商標)ならびに高密度酸化ポリエチレンであるAC-392(商標)およびAC-395(商標)などの、Honeywell Corporationからの商品名A-C(商標)Performance Additivesのポリマー、Baker-Hughes Companyからの商品名CERAMERの製品、ExxonMobil Chemical CompanyのEXXELOR(商標)ならびにWestlake Chemical CompanyのEpoleneが挙げられるが、これらに限定されない。

30

40

#### 【0110】

##### ポリマー性能改善剤

コーティング組成物は、ポリマー性能改善剤をさらに含む。ポリマー性能改善剤は、い

50

くつかのコーティング用途にとって望ましい、コーティングされた物品の特定の外観特性ならびに特定の機械的および化学的耐性特性などの、特定の性能特質を同時に提供することを補助することができる。コーティング組成物は、本明細書で定義されるように、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、0～35重量%のポリマー性能改善剤を含む。0～35重量%のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、その重量%は、0、5、または10重量%の下限から、15、20、または35重量%の上限であり得る。例えば、コーティング組成物は、コーティング組成物の固形分の総重量に基づいて、0～15重量%、または0～20重量%、または0～35重量%、または5～15重量%、または5～20重量%、または5～35重量%、または10～15重量%、または10～20重量%、または10～35重量%のポリマー性能改善剤を含み得る。

10

## 【0111】

ポリマー性能改善剤は、60未満、50未満、またはいくつかの実施形態については、42未満の酸価を有し得る。酸価は、例えばASTM D-1386によって決定することができる。酸価は、滴定によって測定されたときに酸官能基を中和するために必要なmg KOH/gポリマー内のKOHの量を指す場合がある。あるいは、パーセント官能基は、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)によって決定することができる。

## 【0112】

ポリマー性能改善剤は、100未満、70未満、またはいくつかの実施形態については、30未満の溶融指数値を有し得る。溶融指数値は、例えば、ASTM D-1238によって決定することができる。本明細書において使用される場合、溶融指数値は、例えば、ポリエチレン系ポリマーについては190 および2.16kgの荷重、ならびにポリプロピレン系ポリマーについては230 および2.16kgのプランジャー荷重を有する、加熱されたシリンジを通過する、dg/分(またはg/10分)におけるポリマー溶融物の量として定義することができる。

20

## 【0113】

本開示の実施形態は、ポリマー性能改善剤が、官能化ポリエチレン、官能化ポリプロピレン、エチレンおよびプロピレンの非官能化コポリマー、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択され得ることを規定する。官能化ポリエチレンの例としては、高密度ポリエチレンなどの無水マレイン酸官能化ポリエチレンが挙げられるが、これらに限定されない。無水マレイン酸官能化ポリエチレンコポリマー、ターポリマー、およびブレンド物を使用してもよい。グラフト化または他の反応法によって、無水マレイン酸官能基をポリマー内に組み込むことができる。グラフト化の際、無水マレイン酸組み込みのレベルは、典型的に、ポリマーの重量に基づいて、3重量パーセントを下回る。無水マレイン酸官能化ポリエチレンの市販の例としては、特に、The Dow Chemical Companyから入手可能な、AMPLIFY(商標)GR-204などのAMPLIFY(商標)の商品名で入手可能なものが挙げられる。Amplify GR-204は、2,5-フランジオン修飾エチレン/ヘキセン-1ポリマーである。無水マレイン酸官能化ポリエチレンの他の例は、特に、FUSABOND(商標)E-100、FUSABOND(商標)E-158、FUSABOND(商標)E265、FUSABOND(商標)E528、FUSABOND(商標)E-589、FUSABOND(商標)M-603などの、E.I. du Pont de Nemours and Companyから入手可能なFUSABOND(商標)の商品名で入手可能であり、他の無水マレイン酸グラフト化ポリエチレンポリマー、コポリマー、およびターポリマーは、特に、POLYBOND(商標)3009およびPOLYBOND(商標)3029などのChemturaから入手可能なPOLYBOND(商標)、特にOREVAC(商標)18510PなどのARKEMAから入手可能なOREVAC(商標)、PLEXAR(商標)PX-2049などのLyondell Chemical CompanyのPLEXAR(商標)、また、YPAREX 8305などのB.V. DSM Engineering P

30

40

50

lasticsからYPAREXの商品名で入手可能な等級、ならびにExxelor(商標)PE 1040などのEXXELOR(商標)の商品名で入手可能なポリマーを含み得る。他の例としては、ARKEMAから入手可能なエチレン、アクリルエステル、および無水マレイン酸のランダムターポリマーであるLOTADER 4210が挙げられる。グリシジルメタクリレートで官能化された追加のポリエチレンを使用してもよい。ポリマー性能改善剤の他の例としては、すべてThe Dow Chemical Companyから入手可能なVERSIFY(商標)4200、VERSIFY(商標)4000、VERSIFY(商標)3200、VERSIFY(商標)3000、およびVERSIFY(商標)3300などの、VERSIFY(商標)の商品名で入手可能な非官能化ポリマーが挙げられる。

10

## 【0114】

中和剤

ポリマー安定剤の酸基は、中和剤で部分的または完全に中和され得る。ある特定の実施形態では、安定剤の中和は、モル基準で25~200パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~165パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~150パーセントであり得、または代替例では、モル基準で50~120パーセントであり得る。

## 【0115】

好適な中和剤の例には、揮発性塩基が挙げられる。本明細書において使用される場合、揮発性塩基は、100~200の範囲の温度で、1気圧の範囲の圧力で、蒸発(液体から気体または蒸気への変換)され得る塩基である。このような揮発性塩基の例としては、N,N-ジメチルエタノールアミン、アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソブチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、モルホリン、ピペラジン、エチレンジアミン、および1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)が挙げられるが、これらに限定されない。コーティング層の形成の際の揮発性塩基の蒸発は、酸形態へ戻るポリマー安定剤の官能基をもたらし、基材の表面へのコーティング層の接着の促進を補助することができる。

20

## 【0116】

他の中和剤としては、例えば、モノエタノールアミンなどのアミンまたは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)を挙げることができる。本明細書で開示される実施形態において有用なアミンとしては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、およびTRISAMINO(商標)(それぞれ、Angusから入手可能)、NEUTROL(商標)TE(BASFから入手可能)、ならびにトリエタノールアミンおよびジイソプロパノールアミン(それぞれ、The Dow Chemical Companyから入手可能)が挙げられ得る。他の有用なアミンとしては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジメチルn-プロピルアミン、N-メタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、1,2-ジアミノプロパン、トリス(ヒドロキシメチル)-アミノメタン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、3-メトキシプロピルアミン、イミノビス-プロピルアミンなどが挙げられ得る。いくつかの実施形態では、アミンの混合物またはアミンおよび界面活性剤の混合物を使用することができる。1つの実施形態では、中和剤は、ポリマーアミン、例えば、ジエチレントリアミンであり得る。当業者であれば、適切な中和剤の選択が配合される特定の組成物によって左右されること、およびこのような選択が、当業者が備えている知識の範囲内であることを理解するであろう。1つの実施形態では、250未満の沸点を有するアミンが中和剤として使用され得る。

30

40

## 【0117】

流体媒体

50

コーティング組成物は、流体媒体をさらに含む。流体媒体は、例えば、水であってもよく、または代替例では、流体媒体は、水と1つ以上の有機溶媒との混合物、例えば、1つ以上の水混和性溶媒もしくは1つ以上の水非混和性溶媒、またはそれらの組み合わせであってもよい。本開示のコーティング組成物は、コーティング組成物の総重量に基づいて、15～99重量パーセントの流体媒体を含む。具体的な実施形態では、流体媒体含有量は、コーティング組成物の総重量に基づいて、30～80体積パーセント、または代替例では、35～75体積パーセント、または代替例では、40～70体積パーセントの範囲であり得る。

【0118】

コーティング組成物の流体媒体含有量は、好ましくは、固形分（基剤ポリマー（複数可）、ポリマー安定剤（複数可）、ポリマーカップリング剤、および任意にポリマー性能改善剤（複数可））が、コーティング組成物の15重量パーセント～99重量パーセントであるように制御され得る。具体的な実施形態では、固形分範囲は、コーティング組成物の15重量パーセント～85重量パーセントであり得る。他の具体的な実施形態では、固形分範囲は、コーティング組成物の30重量パーセント～80重量パーセントであり得る。他の具体的な実施形態では、固形分範囲は、コーティング組成物の35重量パーセント～75重量パーセントである。ある特定の他の実施形態では、固形分範囲は、コーティング組成物の40重量パーセント～70重量パーセントである。

【0119】

本開示のコーティング組成物は、任意に、PCT公開第WO/2011/011707号に記載されるものなどの1つ以上の架橋剤とブレンドされてもよい。これらの架橋剤は、性質が有機または無機（すなわち、亜鉛ナノ粒子）であり得る。本開示のコーティング組成物はまた、任意に、アクリルラテックス、ビニルアクリルラテックス、スチレンアクリルラテックス、ビニルアセテートエチレンラテックス、およびそれらの組み合わせなどの1つ以上の結合剤組成物、任意に1つ以上の充填剤、触媒、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤などの任意に1つ以上の添加剤、脂肪酸エステル蠟、シリコン系蠟、フッ素系蠟、ポリエチレンまたはあらゆる他の類似ポリオレフィン蠟、カルナバ蠟、ラノリン蠟などの任意に1つ以上の潤滑剤、アルミニウムおよび亜鉛などの任意に1つ以上の腐食防止剤；任意に1つ以上の顔料、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、雲母、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、アルミニウム三水和物、タルク、三酸化アンチモン、飛散灰、および粘土など、任意に1つ以上の共溶剤、例えば、グリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート、アルコール、ミネラルスピリット、芳香族溶媒、およびベンゾエートエステルなど、任意に1つ以上の分散剤、例えば、アミノアルコールおよびポリポリカルボキシレート、任意に1つ以上の界面活性剤、任意に1つ以上の保存剤、例えば、殺生物剤、防カビ剤、殺菌剤、殺藻剤、およびそれらの組み合わせ、任意に1つ以上の増粘剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系増粘剤、疎水性修飾アルカリ溶解性乳剤（UCAR POLYPHOBE TR-116などのHASE増粘剤）、および疎水性修飾エトキシ化ウレタン増粘剤（HEUR）、または任意に1つ以上の追加の中和剤、例えば、ヒドロキシド、アミン、アンモニア、およびカーボネート、任意に1つ以上の溶媒もしくは融合助剤とブレンドされてもよい。

【0120】

さらに、コーティング組成物は、1つ以上の分散液、乳剤、懸濁液、コロイド懸濁液などとブレンドされ得る。

【0121】

コーティング組成物は、当業者に理解されるいくつかの方法によって形成することができる。分散装置は、バッチ式、セミバッチ式、または連続方式で動作させることができる。分散液中で使用される混合器の例としては、ローター固定子、マイクロフルイダイザー、高圧ホモジナイザー、超音波、衝突噴流、Cowlesブレード、遊星形混合器、およ

10

20

30

40

50

び押出機などの溶融混練装置が挙げられる。

【0122】

1つの実施形態では、基剤ポリマーおよびポリマー安定剤は、押出機内で流体媒体（例えば、水）および任意に中和剤とともに溶融混練され、分散液を形成する。別の実施形態では、基剤ポリマーおよびポリマー安定剤は、化合され、次いで、流体媒体（例えば、水）および任意に中和剤の存在下で、押出機内で溶融混練され、それにより、分散液を形成する。いくつかの実施形態では、分散液は、まず、1～20重量%、例えば、1～5重量%または1～3重量%の流体媒体を含有するように希釈され、次に続いて、25重量%を超える流体媒体を含むようにさらに希釈される。1つの実施形態では、さらなる希釈は、本明細書に提供されるように水および/または溶媒によって実現され得る。

10

【0123】

当技術分野で既知の溶融混練方法が使用され得る。いくつかの実施形態では、混練機、BANBURY（登録商標）混合器、単軸押出機、または多軸押出機、例えば、二軸押出機が使用される。好適な押出機システムの一例は、「Extruder Screw」と題されたPCT公開第WO2011/068525号に提供されており、それは参照により本明細書に組み込まれる。

【0124】

本開示に従ってコーティング組成物を生成するためのプロセスは、特に制限されない。例えば、ある特定の実施形態において、押出機、例えば、二軸押出機は、背圧調節器、溶融ポンプ、またはギアポンプと連結される。例となる実施形態はまた、中和剤貯蔵器および初期流体媒体貯蔵器も提供し、そのそれぞれはポンプを含む。所望の量の中和剤および初期流体媒体が、それぞれ、中和剤貯蔵器および初期流体媒体貯蔵器から提供される。任意の好適なポンプを使用することができ、いくつかの実施形態では、例えば、240パールの圧力で1分当たり約150立方センチメートル（cc/分）の流量を提供するポンプを使用して、中和剤および初期流体媒体を押出機に提供する。他の実施形態では、注液ポンプは、200パールで300cc/分または133パールで600cc/分の流量を提供する。いくつかの実施形態では、中和剤および初期流体媒体は、予熱器内で予熱される。

20

【0125】

ペレット、粉末、または薄片の形態の基剤ポリマーが、供給機から押出機の注入口に供給され、ここで、基剤ポリマーが溶融または化合される。ポリマー安定剤、ポリマーカップリング剤、およびポリマー性能改善剤はまた、供給機を介して基剤ポリマーと同時に押出機中に供給されてもよく、または代替例では、ポリマー安定剤は、基剤ポリマーに化合され、次いで、供給機を介して押出機中に供給されてもよい。代替例では、ポリマー安定剤は、乳化区画が基剤ポリマーを含む溶融化合物になる前に、注入口を介して計量されてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー安定剤は、基剤ポリマーとともに添加され、他の実施形態では、ポリマー安定剤は、二軸押出機に別々に提供される。次いで、溶融されたポリマーは、押出機の混合および搬送区画から乳化区画に送達され、ここで、流体媒体および中和剤貯蔵器からの初期量の流体媒体および中和剤が注入口を通して添加される。いくつかの実施形態では、ポリマーカップリング剤およびポリマー性能改善剤は、追加的または排他的に流体媒体の流れに添加され得る。

30

40

【0126】

いくつかの実施形態では、さらなる流体媒体が、流体媒体注入口を介して、流体媒体貯蔵器から押出機の希釈区画および冷却区画へ添加され得る。典型的には、分散液は、冷却区画において、少なくとも30重量パーセントの流体媒体に希釈される。さらに、希釈混合物は、所望の希釈水準が達成されるまで、複数回希釈されてもよい。いくつかの実施形態では、分散液は、押出機から出た後、好適な熱交換器の使用によってさらに冷却される。他の実施形態では、流体媒体は、二軸押出機ではなくむしろ、溶融物が押出機から出た後に、その樹脂溶融物を含有する流れに添加される。この方法では、押出機内の蒸気圧力（例えば、蒸気圧）の蓄積が排除され、ローター固定子混合器などの二次混合装置内で水

50

性分散液が形成される。

【0127】

別の実施形態では、コーティング組成物は、溶融混練押出機を使用せずに、連続高剪断混合器において形成することができる。この実施形態では、1つ以上の液体または溶融した基剤ポリマーを含む第1の流れが、好適な液体ポンプ、例えば、シリンジポンプ、ギアポンプ、またはプログレッシブキャビティポンプから連続高剪断混合器に供給される。第1の流れは、第1の導管を通して流れ、連続して、第2の導管を通して流れる流体媒体を含有する第2の流れと合流する。第1の流れおよび第2の流れは、ポリマー安定剤、ポリマーカップリング剤、およびポリマー性能改善剤ならびに中和剤の存在下で、分散機内に合流する。薬剤は、第1の流れもしくは第2の流れのいずれかに、または別の流れとして、添加することができる。流体媒体（例えば、水）を含む第3の流れが、分散機から下流に添加されてもよい。流れの流速を調節し、所望の量のポリマー相および固形分率を有する分散液を得る。分散機は、いくつかの連続インライン混合器のうちのいずれか、例えば、I K A高剪断混合器、O a k e sローター固定子混合器、R o s s混合器、S i l v e r s o n混合器、または遠心ポンプであり得る。分散機の回転毎分（rpm）設定を使用して、分散液中の分散された疎水相の粒径の制御を補助することができる。系は、ポンプ操作のために好適な粘度でポリマーおよび中和剤成分を提供するように加熱されてもよい。蒸気形成は、プロセスの出口付近で背圧調整器、ギアポンプ、計量ポンプ、または他の好適な装置を使用して、圧力を制御することにより、低減される。いくつかの実施形態では、分散液は、分散機から出た後、好適な熱交換器の使用によってさらに冷却される。

10

20

【0128】

別の実施形態では、コーティング組成物は、高剪断混合器を使用するバッチまたはセミバッチプロセスで形成することができ、混合器は、例えば、蒸気形成を低減させるために、例えば、加圧タンク内に配置され得る。分散液のすべてまたは少なくとも一部分は、プロセス中にタンクから除去され、好適な熱交換器の使用によって、任意に冷却される。

【0129】

コーティング組成物の調製時に、任意に1つ以上の充填剤、触媒、架橋剤、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤などの任意に1つ以上の添加剤、脂肪酸エステル蠟、シリコン系蠟、フッ素系蠟、ポリエチレンまたはあらゆる他の類似ポリオレフィン蠟、カルナバ蠟、ラノリン蠟などの任意に1つ以上の潤滑剤、アルミニウムおよび亜鉛などの任意に1つ以上の腐食防止剤、任意に1つ以上の顔料、例えば、二酸化チタン、雲母、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、酸化亜鉛、粉碎ガラス、アルミニウム三水和物、タルク、三酸化アンチモン、飛散灰、および粘土など、任意に1つ以上の染料、任意に1つ以上の共溶剤、例えば、グリコール、グリコールエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート、アルコール、ミネラルスピリット、およびベンゾエートエステルなど、任意に1つ以上の分散剤、例えば、アミノアルコール、およびポリポリカルボキシレート、任意に1つ以上の界面活性剤、任意に1つ以上の消泡剤、任意に1つ以上の保存剤、例えば、殺生物剤、防カビ剤、殺菌剤、殺藻剤、およびそれらの組み合わせ、任意に1つ以上の増粘剤、例えば、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系増粘剤、疎水性修飾アルカリ溶解性乳剤（UCAR POLYPHOBETR-116などのHASE増粘剤）、および疎水性修飾エトキシ化ウレタン増粘剤（HEUR）、または任意に1つ以上の追加の中和剤、例えば、ヒドロキシド、アミン、アンモニア、およびカーボネートが、コーティング組成物配合物に添加され得るか、または代替例では、分散液配合プロセス後に分散液に添加され得る。

30

40

【0130】

コーティング組成物の調製時に、ポリマー安定剤もまた、分散液配合プロセス後に分散液に添加され得る。

【0131】

50



任意に、基剤ポリマーの分散時に、別のポリマー分散液または乳剤が、分散液の水相の一部として使用されてもよい。例としては、アクリル、エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリアミドなどを含有する分散液、乳剤、懸濁液、コロイド懸濁液が挙げられるが、これらに限定されない。

**【 0 1 3 2 】**

コーティング組成物は、特に、例えば、金属コーティング、パイプコーティング、コイルコーティング、タンクライナーコーティングにおいて、非鉄基材（すなわち、エポキシ、ポリウレタン）上で、または金属基材へ直接使用され得る。本開示のコーティング層の1つの利点は、その酸および塩基抵抗、可撓性、ならびに様々な基材表面（例えば、金属、エポキシ、ポリウレタン、セメント基材）へのその接着力の組み合わせである。

10

**【 0 1 3 3 】**

このような基材表面の例としては、金属基材が挙げられるが、これらに限定されない。金属基材としては、アルミニウムおよびアルミニウム合金、電解ブリキ板冷延低炭素軟鋼（「ETP」）、電解クロム/酸化クロム被コーティング冷延低炭素軟鋼（ECCS）、および任意の他の事前処理鋼鉄が挙げられるが、これらに限定されない1つ以上の金属が挙げられる。事前処理としては、初期腐食保護および改善した接着力などの理由のための、リン酸、リン酸ジルコニウム、リン酸クロムなど、ならびにシランを用いる処理が挙げられるが、これらに限定されない。金属基材は、シート、切片、またはコイルを含み得る。

**【 0 1 3 4 】**

金属基材は、1つ以上の事前コーティング組成物で事前にコーティングされてもよい。このような事前コーティング組成物としては、任意に、1つ以上の樹脂結合剤、1つ以上の樹脂架橋剤、1つ以上の溶媒、1つ以上の添加剤、および1つ以上の顔料が挙げられるが、これらに限定されない。例となる樹脂結合剤としては、エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルクロライドを含有するオルガノゾル/ビニル、フェノール、アルキド、オレオレジン、アクリル樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。例となる架橋剤としては、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド、ベンゾグアナミンホルムアルデヒドを含むが、これらに限定されないアミノ-ホルムアルデヒド樹脂、無水物樹脂、ブロックされたイソシアネート樹脂、ならびにエポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリエステル、アクリル樹脂、ビニル樹脂など

20

30

**【 0 1 3 5 】**

例となる溶媒および希釈剤としては、グリコールエーテル、アルコール、芳香族化合物、例えば、芳香族炭化水素、ホワイトスピリット、分岐状ケトン、およびエステルが挙げられるが、これらに限定されない。例となる添加剤としては、触媒、潤滑剤、湿潤剤、消泡剤、フロー剤、離型剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、硫黄染色をマスクするための添加剤、顔料湿潤/分散剤、沈降防止剤、UV安定剤、接着促進剤が挙げられるが、これらに限定されない。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、亜鉛、およびアルミニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

40

**【 0 1 3 6 】**

基材は、1つ以上の事前コーティングされた薄板組成物で事前にコーティングされてもよい。このような組成物は、例えば、ポリエチレン、エポキシ、ポリウレタン、ポリプロピレン、またはポリエステル組成物を含み得、フィルム積層プロセスまたは溶融押出コーティングプロセスのいずれかにより、金属表面上に適用され得る。

**【 0 1 3 7 】**

金属基材に加えて、本開示のコーティング組成物はまた、特に、ポリマー表面（例えば、ポリウレタン、硬化エポキシ）、セメント表面、セルロース系表面、鋳物系表面、および/またはセラミック表面、ならびにそれらの組み合わせ上で使用することもできる。

**【 0 1 3 8 】**

50

個々のコーティング層は、様々な方法を介して、例えば、例えば、ローラーコーティング、スプレーコーティング、粉末コーティング、浸漬コーティング、電着塗装コーティング、印刷、洗浄コーティング、フローコーティング、カーテンコーティングにより適用され得る。結果として生じるコーティング層の厚さは、0.01マイクロメートル( $\mu\text{m}$ ) ~ 250  $\mu\text{m}$ の範囲であり得る。0.01  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ のすべての個々の値および部分範囲は、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、コーティング層の厚さは、0.01  $\mu\text{m}$ 、0.02  $\mu\text{m}$ 、または0.03  $\mu\text{m}$ の下限から、150  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、または250  $\mu\text{m}$ の上限であり得る。例えば、コーティング組成物は、0.01  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$ 、または0.01  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$ 、または0.01  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ 、または0.02  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$ 、または0.02  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$ 、または0.02  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ 、または0.03  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$ 、または0.03  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$ 、または0.03  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ を含み得る。1つ以上のコーティング層が、基材に適用され得る。

10

**【0139】**

金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物は、従来の乾燥方法によって乾燥され、コーティング層を形成し得る。このような従来の乾燥方法としては、空気乾燥、対流式オープン乾燥、熱風乾燥、および/または赤外線オープン乾燥が挙げられるが、これらに限定されない。金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物は、例えば、基剤ポリマーの融点温度もしくはそれ以上の範囲の温度で乾燥され得るか、または代替例では、基剤ポリマーの融点未満の範囲の温度で乾燥され得る。

20

**【0140】**

金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物は、100 ~ 230の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、または10分未満、または5分未満、または2分未満、または1分未満、または20秒未満にわたって、乾燥され得る。100 ~ 230のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物は、120 ~ 210の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、もしくは10分未満、もしくは5分未満、もしくは2分未満、もしくは1分未満にわたって、乾燥され得るか、または代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物は、140 ~ 200の範囲の温度で、約40分未満、例えば、20分未満、もしくは10分未満、もしくは5分未満、もしくは2分未満、もしくは1分未満の期間にわたって、乾燥され得る。

30

**【0141】**

金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約40分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度またはそれ以上の範囲の温度に上昇され得る。約40分未満のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約20分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度もしくはそれ以上の範囲の温度に上昇され得、または代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約5分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度もしくはそれ以上の範囲の温度に上昇され得、または別の代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約0.5 ~ 300秒の範囲の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度もしくはそれ以上の範囲の温度に上昇され得る。別の代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、40分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度未満の範囲の温度に上昇され得る。約40分未満のすべての個別の値および部分的範囲が、本明細書中に包含され、本明細書において開示され、例えば、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約20分未満の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度未満の範囲の温度に上昇され得、または代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約5分未満の期間にわたって、基

40

50

剤ポリマーの融点温度未満の範囲の温度に上昇され得、または別の代替例では、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物の温度は、約0.5～300秒の範囲の期間にわたって、基剤ポリマーの融点温度未満の範囲の温度に上昇され得る。

【実施例】

【0142】

以下の実施例は、本開示を図示するが、本開示の範囲を制限することを意図するものではない。本開示の実施例は、金属基材の少なくとも1つの表面に適用されるコーティング組成物が、改善されたコーティング層の可撓性、ならびに金属基材へのコーティング層の接着力を提供することを示す。

【0143】

コーティング層の調製および硬化

10ミルギャップ(0.0254ミリメートル(mm)に等しい)を有するドロウダウンバーを使用して、コーティングされていない冷延鋼または鉄リン酸化鋼基材(Q-Lab CorporationおよびACT Test Panel Technologies)上にコーティング層を調製する。本発明の実施例5および実施例6ならびに200で10分間硬化した比較例Aを除いて、すべてのコーティング組成物を140で10分間硬化し、比較例GおよびHは、室温(23)で7日間硬化する。コーティング層の厚さは、1.9～5.8ミルの範囲であった。

【0144】

実施例1～5のコーティング組成物から、ポリウレタン、熱可塑性オレフィン(TPO)、エポキシ、および繊維/セメント基材上にコーティング層を調製し、接着力を試験する。10ミルギャップバーを使用してコーティング組成物のフィルムをキャストする。10ミルギャップバーを使用して、冷延鋼パネル上に、Sherwin Williamsから入手可能なV66V27触媒とブレンドされたPOLANE(商標)Bポリウレタンエナメルを適用することによってポリウレタン基材を調製し、そのパネルを室温で(23)一晩硬化し、続いて、80で40分間硬化させる。

【0145】

エポキシ基材は、ACT Test Panel Technologiesから入手可能なe-コーティングされたパネルであった。TPO基材は、Custom Precision R&D Testing Panels, Inc.から入手可能である。水/セメント/セルローズ/繊維/非晶性シリカ/炭酸カルシウム基材から成る30cm×60cm×3～4mmの繊維/セメントパネルは、Etex Groupから入手可能である。

【0146】

厚さ測定

Positector(商標)6000コーティング厚ゲージを使用して、ASTM-D1186-93、鉄基材に適用された非磁性コーティングの非破壊測定に従ってコーティング層の厚さを測定した。あらゆるコーティングを有しない標準パネルを較正のために使用した。コーティングされたパネル上のコーティング層の厚さは、最低4の測定値平均であった。測定された厚さをミル(25ミクロン/ミル)で報告した。

【0147】

接着力

ASTM-D3359-08に従ってクロスハッチ接着力を試験する。隣接する切り込みと1mm間隔で各方向に10個の切り込みを有する正方格子パターンを作製する。切り込み領域に感圧テープを適用し、基材表面と並行にテープを引く。5Bが基材への完全な接着を示し、0Bが基材からコーティングの完全な除去が存在することを示す、0B～5Bの尺度を使用して接着力を評価する。

【0148】

[表]

10

20

30

40

5B	切り込みの縁が完全に滑らかであり、格子の正方が1つも脱離しない。
4B	交点においてコーティングの小さな薄片が脱離し、面積の5%未満が影響を受ける。
3B	縁に沿って、かつ切り込みの交点においてコーティングの小さな薄片が脱離する。影響を受ける面積は、格子の5~15%である。
2B	コーティングが縁に沿って、かつ格子の部分上で剥離した。影響を受ける面積は、格子の15~35%である。
1B	切り込みの縁に沿って大きなリボン状にコーティングが剥離し、かつ格子全体が脱離した。影響を受ける面積は、格子の35~65%である。
0B	剥離および脱離が、1Bのものよりも重度である。

10

## 【0149】

## 粒径測定

Coulter LS-230またはCoulter LS-13-320粒径分析器(Beckman Coulter Corporation)を使用して、粒径を測定する。

## 【0150】

## 固形分率の測定

マイクロ波固形分分析器または赤外線固形分分析器を使用して、固形分率を測定する。

## 【0151】

## 酸/塩基抵抗

98% (質量分率) 硫酸、37% (kg HCl / kg) 塩酸、氷酢酸(12規定)、および50% (kg NaOH / kg) 水酸化ナトリウムに対するコーティング層の抵抗を試験する。コーティング表面上への酸または塩基のそれぞれの滴を置き、蒸発を阻害するために酸/塩基の上にプラスチックキャップを置いた。コーティングの曝露を維持するために、必要に応じて、酸または塩基を添加した。試料を室温で(23) 7日間保持し、次いで、水で完全にすすいだ。試料が乾燥した後、接着力を試験し、曝露後のコーティングの接着力に基づいて、5が無傷のコーティングを示し、1が完全に腐食したコーティングを示す、1~5に評定する。

20

## 【0152】

## 凍結/融解耐久性

加熱のサイクルおよび冷却処理後のそれらの基材への接着力を測定することによって、温度変動に対するコーティングの許容度を測定する。1つのサイクルは、50で、30分間オープン中で加熱し、続いて、ドライアイス(固体二酸化炭素、-78.5、大気圧で)中で30分間の浸漬である。5および10サイクルの凍結/融解処理の後、本明細書に記載されるクロスハッチ接着手順に従って、接着力を測定する。

30

## 【0153】

## 溶媒抵抗(MEK二重摩擦値)

メチルエチルケトン(MEK)を使用してASTM D4752に従って、溶媒抵抗を試験する。一切れの綿製チーズクロスを使用して、銅ワイヤを1.5ポンドハンマーに付け、試料を試験する。チーズクロスはMEKに浸し、コーティング上に置く。ハンマーを前方に押し、次いで、1サイクルあたりおよそ1秒の速度で戻す。20二重摩擦サイクル毎に、損傷または離層のあらゆる徴候に関して、コーティング層を目視で検査する。この手順を、裸のパネルが現れるまで(これを試料に対するMEK DR結果として記録する)、または合計で200二重摩擦に達した後まで繰り返す。あるいは、DJH Designから入手可能な自動試験機を使用してよい。自動試験機は、約2.21lb/in<sup>2</sup>を加える荷重ブロックに付けられた綿パッドを動かすことによって半自動様式で、コーティングされたパネルを横切る後退および前進運動で作動する。各後退および前進は、1つの二重摩擦と称される。

40

## 【0154】

## 衝撃抵抗

50

ASTM D-2794に従ってGardner落錘衝撃試験機を使用して、コーティング層衝撃抵抗を測定する。直接および間接の両方の様式で窪みを測定する。測定単位は、インチ-lbsである。

【0155】

マンドレルくさび曲げ

ASTM D522-93aに従い円錐形マンドレルを使用して、コーティング層のマンドレルくさび曲げ可撓性を試験する。測定値は、マンドレルの小さい方の末端から、亀裂が停止したところまでのミリメートルである。

【0156】

実施例：

実施例1：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例1を調製する。基剤ポリマーは、およそ21~29g/10分(ASTM D1238、230/2.16Kg)の溶融指数を有するプロピレン/エチレンコポリマーであるVERSIFY(商標)DP-4000.01(The Dow Chemical Company、CAS番号9010-79-1)を使用し、ポリマーカップリング剤は、約41の酸価を有するプロピレン-無水マレイン酸グラフトコポリマーであるLICOENE(商標)6452(CLARIANT、CAS25722-45-6)を使用し、ポリマー安定剤は、19.5~21.5重量パーセントの範囲のアクリル酸含有量およびおよそ300g/10分(ASTM D1238、190/2.16Kg)の溶融指数を有するエチレンアクリル酸コポリマーであるPRIMACOR(商標)5980i(The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

【0157】

基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤を、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機(押出機速度、およそ500回転毎分(rpm))に供給する。初期水およびN,N-ジメチルエタノールアミン(DMEA、100%) (中和剤、CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ150に上昇させる。DMEAおよび水を一緒に混合し、初期水導入ポイントで押出機に供給する。希釈水を、第2のポンプを介して、押出機の希釈区画に供給する。初期水および希釈水を、任意に、およそ140に予熱した。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機パレル内部を好適な圧力に調節する。結果として生じるコーティング組成物を冷却し、200ミクロン濾過器を通して濾過する。

【0158】

実施例2：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例1を調製する。第1の基剤ポリマーは、およそ40~48g/10分(ASTM 1238、190/2.16kg)の溶融指数を有する高密度ポリエチレンポリマーであるDMDA-8940HDPE(The Dow Chemical Company、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマー性能改善剤は、およそ9~15g/10分(ASTM 1238、190/2.16kg)の溶融指数およびおよそ1~1.4重量パーセントの無水マレイン酸レベルを有するエチレン-無水マレイン酸グラフトコポリマーであるAMPLIFYGR-204を使用し、ポリマーカップリング剤は、LICOENE(商標)4351(CLARIANT)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR(商標)5980i(The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

【0159】

基剤ポリマー、ポリマー性能改善剤、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する。プロセスの残りは、実施例1に記載される通りである。

10

20

30

40

50

## 【0160】

## 実施例3：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例3を調製した。第1の基剤ポリマーは、DMDA-8940 HDPE (The Dow Chemical Company、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマー性能改善剤は、AMPLIFY GR-204を使用し、ポリマーカップリング剤は、LICOENE (商標)4351 (CLARIANT、CAS番号9006-26-2)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標)5980i (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

## 【0161】

基剤ポリマー、ポリマー性能改善剤、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する。プロセスの残りは、実施例1に記載される通りである。

## 【0162】

## 実施例4：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例4を調製した。基剤ポリマーは、DMDA-8940 HDPE (The Dow Chemical Company、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマーカップリング剤は、およそ35の酸価を有するエチレン無水マレイン酸コポリマー (HONEYWELL INTERNATIONAL, INC.、CAS番号9006-26-2)であるAC575-Pを使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標)5980i (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

## 【0163】

基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する。プロセスの残りは、実施例1に記載される通りである。

## 【0164】

## 実施例5：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例5を調製した。基剤ポリマーは、およそ35g/10分 (ASTM 1238、230 / 2.16kg)の溶解指数を有するポリプロピレンポリマーである6D43 Polypropylene (Braskem、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマーカップリング剤は、LICOENE (商標)6452 (CLARIANT、CAS 25722-45-6)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標)5980i (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

## 【0165】

基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する。プロセスの残りは、初期水および中和剤であるDMEA (100%) (CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ170 に上昇させたことを除いて、実施例1に記載される通りである。

## 【0166】

## 実施例6：

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、実施例6を調製した。基剤ポリマーは、6D43 Polypropylene (Braskem、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマー性能改善剤は、the Dow Chemical Company (CAS番号9010-79-1)から入手可能なVERSIFY (商標)4200を使用し、ポリマーカップリング剤は、LICOENE (商標)6452 (CAS 25722-45-6)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標)5980i (CAS番号9010-77-9)を使用する。

## 【0167】

基剤ポリマー、ポリマー性能改善剤、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(速度、およそ1200rpm)。初期水および希釈水を、任意に、およそ150に予熱した。プロセスの残りは、実施例1に記載される通りである。

## 【0168】

比較例A:

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、比較例Aを調製した。基剤ポリマーは、およそ35g/10分(ASTM 1238、230/2.16kg)の溶融指数を有するポリプロピレンポリマーである6D43 Polypropylene (Braskem、CAS番号9002-88-4)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR(商標)5980i(The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

10

## 【0169】

基剤ポリマーおよびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(押出機速度、およそ500rpm)。初期水導入ポイントでの初期水および中和剤であるDMEA(100%)(CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ150に上昇させる。希釈水を、第2のポンプを介して、押出機の希釈区画に供給する。初期水および希釈水を、任意に、およそ150に予熱した。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機バレル内部の圧力を調節する。希釈水を添加した後、25mm二軸押出機の内容物を、押出機の終わりまでに100未満の温度に冷却する。

20

## 【0170】

比較例B:

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、比較例Bを調製する。基剤ポリマーは、およそ22~38g/10分(ASTM 1238、190/2.16kg)の溶融指数を有するエチレン-オクタンコポリマーであるENGAGE(商標)8407(The Dow Chemical Company、CAS番号26221-73-8)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR(商標)5980i(The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

30

## 【0171】

基剤ポリマーおよびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(押出機速度、およそ500rpm)。初期水導入ポイントでの初期水および中和剤であるDMEA(100%)(CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ130に上昇させる。希釈水を添加した後、25mm二軸押出機の内容物を、押出機の終わりまでに100未満の温度に冷却する。

## 【0172】

DMEAおよび水を一緒に混合し、初期水導入ポイントで押出機に供給する。希釈水を、第2のポンプを介して、押出機の希釈区画に供給する。初期水および希釈水を予熱しなかった。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機バレル内部を好適な圧力に調節する。結果として生じる分散液を冷却し、200ミクロン濾過器を通して濾過する。

40

## 【0173】

比較例C:

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、比較例Cを調製した。基剤ポリマーは、およそ6~10g/10分(ASTM 1238、230/2.16kg)の溶融指数を有するプロピレン/エチレンコポリマーであるVERSIIFY(商標)32

50

00 (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-79-1)を使用し、ポリマーカップリング剤は、LICOCENE (商標) 6452 (CLARIANT、CAS 25722-45-6)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標) 5980i (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

【0174】

基剤ポリマー、ポリマーカップリング剤、およびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(押出機速度、およそ470rpm)。初期水導入ポイントでの初期水および中和剤であるDMEA(100%) (CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ150に上昇させる。希釈水を、第2のポンプを介して、押出機の希釈区画に供給する。初期水および希釈水を、任意に、およそ140に予熱した。希釈水の添加後、混合物を、押出機の終わりまでに100未満の温度に冷却する。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機バレル内部を好適な圧力に調節した。結果として生じる分散液を冷却し、200ミクロン濾過器を通して濾過した。

10

【0175】

比較例D:

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、比較例Dを調製した。基剤ポリマーは、およそ12~18g/10分(ASTM 1238、190/2.16kg)の溶融指数を有するオレフィンブロックコポリマーであるINFUSE (商標) 9807 (The Dow Chemical Company、CAS番号26221-73-8)を使用し、非ポリマー安定剤は、ベヘン酸(界面活性剤、100%活性)を使用する。

20

【0176】

基剤ポリマーおよび非ポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(押出機速度、およそ500rpm)。初期水導入ポイントでの初期水および中和剤である水酸化カリウム(KOH、水中で30重量%) (CAS番号71769-53-4)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ140に上昇させる。希釈水を、第2のポンプを介して、押出機の希釈区画に供給する。初期水および希釈水を、任意に、およそ120に予熱した。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機バレル内部を好適な圧力に調節した。結果として生じる分散液を冷却し、200ミクロン濾過器を通して濾過した。

30

【0177】

比較例E:

表Iに列挙された配合成分に基づいて以下の手順に従い、比較例Eを調製した。基剤ポリマーは、およそ18~24g/10分(ASTM 1238、190/2.16kg)の溶融指数を有するエチレン-エチルアクリレートコポリマーであるAMPLIFY (商標) EA103 (The Dow Chemical Company、CAS 26221-73-8)を使用し、ポリマー安定剤は、PRIMACOR (商標) 5980i (The Dow Chemical Company、CAS番号9010-77-9)を使用する。

40

【0178】

基剤ポリマーおよびポリマー安定剤のそれぞれを、送られて溶融される制御速度供給機によって25mm二軸押出機に供給する(押出機速度、およそ470rpm)。初期水導入ポイントでの初期水および中和剤であるN,N-ジメチルエタノールアミン(100%) (CAS番号108-01-0)の導入前に、押出機温度プロファイルをおよそ160に上昇させる。初期水および希釈水を、任意に、およそ140に予熱した。希釈水の添加後、混合物を、押出機の終わりまでに100未満の温度に冷却する。押出機出口において、作業温度での蒸気形成を低減するために、背圧調整器を使用して押出機バレル

50



内部を好適な圧力に調節した。結果として生じる分散液を冷却し、200ミクロン濾過器を通して濾過した。

【0179】

比較例 F :

表2に列挙された成分の配合に基づいて以下の手順に従い、比較例Fを調製した。基剤ポリマーは、およそ57~59重量固形分率およびおよそ184~204のエポキシ当量を有する水性ノボラックエポキシ分散液であるOudraSperser(商標)WB4001(TheDowChemicalCompany)、ならびにおよそ50重量固形分率および300のアミン水素当量(送達時)を有するポリアミン付加物であるOudraCureWB8001CuringAgent(TheDowChemicalCompany)を使用する。およそ2000rpmで高速混合器を使用して、これら2つの成分をブレンドした。

10

【0180】

比較例 G :

表2に列挙された成分の配合に基づいて以下の手順に従い、比較例Gを調製した。基剤ポリマーは、およそ184~204のエポキシ当量を有するノボラックエポキシ樹脂であり、溶媒であるキシレン(CAS番号1330-20-7)とブレンドされたD.E.N(商標)438(TheDowChemicalCompany)を使用する。70のアミン水素当量(送達時)を有するフェノールを含まない修飾マンニヒ塩基硬化剤であるPOLYPOXIH7016(TheDowChemicalCompany)をD.E.N(商標)438/キシレン混合物に添加し、およそ2000rpmで高速混合器を使用してブレンドする。

20

【0181】

【表1】

表1

実施例	基剤ポリマー (g/分) (重量%)	ポリマー性能改善剤 (g/分) (重量%)	ポリマーカップリン グ剤 (g/分) (重量%)	ポリマー安定剤 (g/分) (重量%)	中和剤 (mL/分)	初期水速 度 (mL/分)	希釈水 速度 (mL/分)	平均粒径 直径 ( $\mu\text{m}$ )	固形 分重 量%
1	VERS 4000.01 (52.9) (70)	(0)	LICOC 6542 (5.67) (7.5)	PRIM 5980i (17.0) (22.5)	DMEA (6.4)	19.1	83	0.77	46.9
2	DMDA- 8940 (192.5) (63.6)	AMPLIF Y GR-204 (40.3) (13.3)	LICOC 4351 (27.5) (9.1)	PRIM 5980i (42.4) (14)	DMEA (31.9)	60.5	360	0.56	45.5
3	DMDA- 8940 (175.5) (58)	AMPLIF Y GR-204 (39.3) (13)	LICOC 4351 (21.2) (7)	PRIM 5980i (66.6) (22)	DMEA (33.2)	66.6	360	0.77	47.9
4	DMDA- 8940 (53) (70)	(0)	Honey AC575- P (7.6) (10)	PRIM 5980i (15.1) (20)	DMEA (5.6)	15.1	85	1.1	45.0
5	6D43 (212) (70)	(0)	LICOC 6542 (23) (7.6)	PRIM 5980i (68) (22.4)	DMEA (26)	70	320	1.0	42.0
6	6D43(1 82)(60)	VERSIFY 4200 (30) (10)	LICOC 6542 (23) (7.6)	PRIM 5980i (68) (22.4)	DMEA (41)	73	256	0.95	45.0
比較 A	6D43 (52.9)	(0)	(0)	PRIM 5890i (22.7)	DMEA (6.07)	20.0	85	2.49	40.8
比較 B	ENGAG E 8407 (64.3)	(0)	(0)	PRIM 5980i (11.3)	DMEA (3.92)	15.1	75	0.72	45.2
比較 C	VERS 3200 (52.9)	(0)	LICOC 6542 (5.67)	PRIM 5980i (17.0)	DMEA (6.42)	16.4	83	1.3	49.0
比較 D	Infuse D9807 (75.6)	(0)	(0)	べへん酸 (2.3)	KOH (1)	2.7	86	1.1	46.2
比較 E	Amplify EA103 (60.5)	(0)	(0)	PRIM 5980i (15.1)	DMEA (5.2)	10.9	70	2.8	52.5

【0182】

【表2】

表2 比較エポキシコーティングの表

	基剤ポリマー (重量%)	硬化剤 (重量%)	溶媒 (重量%)
比較 F	OUDRASPERSE 4001 (52.7)	OUDRACURE 8001 (47.3)	
比較 G	DEN 438 (60.7)	Polypox IH7016 (24.1)	キシレン (15.2)

【0183】

【表 3】

表 3 コーティングされていない冷延鋼における実施例 1～6 および比較例 A～G の性能結果

実施例	フィルム厚 (ミル)	接着力	直接的影響	逆影響	化学抵抗					10 サイクル F/T 接着	マンドレルくさび曲げ(mm)
					MEK 二重摩擦	7日 間 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7日 間 HCl	7日 間 酢酸	7日間 50%NaOH		
1	2.8	5B	60	100	80	4	5	5	5	4	0
2	2.6	5B	140	60	>200	5	5	5	5	5	35
3	2.7	5B	160	120	200	0	5	4	5	5	50
4	2.7	5B	80	40	>200	4	5	4	5	4	38
5	3.0	4B	0	0	200	1	0	3	5	5	50
6	1.6	5B	160	40	>200	0	0	0	-	-	0
A	2.5	2B	0	0	160	5	3	5	5	2	0
B	2.4	0B	0	0	200	0	0	0	0	5	80
C	2.9	2B	120	120	92	0	5	0	5	5	0
D	1.0	0B	40	80	15	0	0	0	0	0	0
E	3.0	2B	0	20	200	0	1	3	5	5	0
F	3.3	5B	20	0	>200	5	5	3	5	5	90
G	5.8	5B	20	20	>200	5	5	3	5	3	90

10

【 0 1 8 4 】

【表 4】

表 4 基材へのコーティング接着力

コーティング組成物	冷延鋼	ポリウレタン	エポキシ	セメント
実施例 1	5B	4B	5B	5B
実施例 2	5B	4B	5B	0B
実施例 3	5B	5B	5B	3B
実施例 4	4B	4B	5B	5B
実施例 5	4B	5B	5B	5B
比較例 A	2B	0B	5B	3B
比較例 B	5B	0B	5B	3B
比較例 C	0B	0B	0B	5B
比較例 D	0B	0B	0B	0B
比較例 E	2B	0B	0B	5B

20

30

【 0 1 8 5 】

## 【表5】

表5 ポリウレタンおよびエポキシ基材上でのコーティング組成物（硬化温度200℃）の接着力、衝撃抵抗、および可撓性

	接着力	直接的影響 (インチ-lb)	逆影響 (インチ-lb)	マンドレルく さび曲げ(mm)	
<b>エポキシ基材</b>					
実施例1	5B	60	160	0	10
実施例2	5B	160	120	0	
実施例3	5B	160	120	0	
実施例5	5B	120	20	0	
<b>ポリウレタン基材</b>					
実施例1	5B	100	40	0	20
実施例2	5B	160	100	0	
実施例3	5B	160	120	0	
実施例5	4B	40	0	0	

## 【0186】

## 【表6】

表6 Primid架橋剤の添加を伴う実施例の性能特性（0.6重量%のPrimid Q M-1260を分散液に添加し、3000rpmで3分間混合した）。

試料	フィ ルム 厚(ミ ル)	MEK	直接的 影響(イ ンチ- lbs)	逆影響 (インチ- lbs)	接着力	7日間 酢酸	7日間 HCl	7日間硫 酸	7日間 50%Na OH	マンドレ ルくさび 曲げ(mm)	
実施 例1	2.9	180	160	160	5B	0B	5B	0B	5B	80	30
実施 例2	1.6	200	160	160	5B	5B	3B	5B	5B	0	
実施 例3	1.8	200	140	120	5B	5B	5B	5B	5B	0	
実施 例4	1.7	200	140	120	5B	5B	5B	3B	5B	40	
実施 例5	3.2	200	160	160	5B	5B	5B	5B	5B	0	
実施 例6	3.0	200	160	160	5B	5B	5B	5B	5B	--	
比較 例A	1.6	200	0	0	0B	0B	0B	0B	5B	0	40
比較 例B	2.4	127	160	160	5B	5B	1B	0B	5B	0	
比較 例C	1.5	120	0	0	3B	1B	0B	3B	1B	80	
比較 例D	1.4	25	60	0	0B	0B	0B	0B	0B	0	
比較 例E	2.1	200	0	0	5B	4B	0B	0B	5B	0	
比較 例F	1.2	150	0	0	0B	0B	0B	0B	0B	0	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 3 2 B 27/32 (2006.01)** B 3 2 B 27/32 A

- (72)発明者 チン・チャン  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19446 ランズデール プレイバーン・テラス 200  
 2
- (72)発明者 デイヴィット・エル・マロトキー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド ウィンターグリーン・ドライブ 38  
 05
- (72)発明者 リチャード・エイ・ランドガード  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド ウィスパーリング・オーク・ドライブ  
 919
- (72)発明者 ジョディ・エム・メッカ  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド マウント・ヴァーノン・コート 32  
 11

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 国際公開第2011/011707(WO, A1)  
 特表2014-506305(JP, A)  
 特開昭62-010164(JP, A)  
 特表2013-532198(JP, A)  
 特開昭63-046273(JP, A)  
 特開2000-007860(JP, A)  
 特開昭52-013539(JP, A)  
 特表2013-531701(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 201/00  
 B32B 27/32  
 C09D 5/02  
 C09D 7/12  
 C09D 123/04  
 C09D 123/10