

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6916881号
(P6916881)

(45) 発行日 令和3年8月11日(2021.8.11)

(24) 登録日 令和3年7月20日(2021.7.20)

| | | |
|--------------------|------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| CO8F 212/06 | (2006.01) | CO8F 212/06 |
| CO8F 220/10 | (2006.01) | CO8F 220/10 |
| CO8F 220/36 | (2006.01) | CO8F 220/36 |
| CO8F 212/14 | (2006.01) | CO8F 212/14 |
| CO9D 125/08 | (2006.01) | CO9D 125/08 |

請求項の数 12 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-530123 (P2019-530123)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月29日 (2016.12.29)
 (65) 公表番号 特表2020-514429 (P2020-514429A)
 (43) 公表日 令和2年5月21日 (2020.5.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2016/112926
 (87) 国際公開番号 W02018/119835
 (87) 国際公開日 平成30年7月5日 (2018.7.5)
 審査請求日 令和1年10月23日 (2019.10.23)

(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, エイチ エイチ ダウ
 ウェイ 2211

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19426 ペンシルバ
 ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード
 400

(74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリマー分散液およびそれを含む水性コーティング組成物

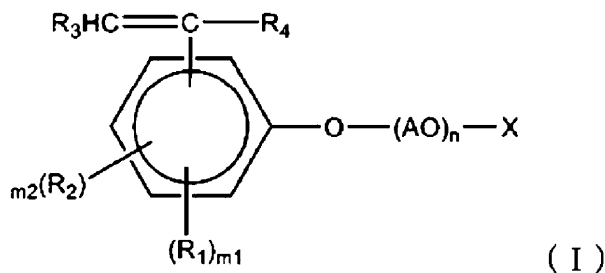
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

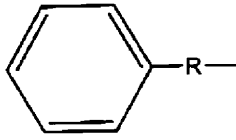
水性ポリマー分散液であって、前記ポリマーが、重合単位として、前記ポリマーの重量に基づいて、

- (a) 10重量%～60重量%のスチレンまたは置換スチレンと、
- (b) 0.2重量%～3.0重量%のリン含有(メタ)アクリレートと、
- (c) 0.2重量%～1.2重量%のウレイドモノマーと、
- (d) 式(I)の構造を有する、

【化1】



式中、 R_1 は、
【化 2】



であって式中 R は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 m_1 は、1、2 または 3 であり、 R_2 は、 $C_1 - C_4$ アルキルまたは置換 $C_1 - C_4$ アルキルであり、 m_2 は、0 または 1 であり、 R_3 は、水素または $C_1 - C_4$ アルキル基であり、 R_4 は、水素またはメチル基であり、 A は、2 個の炭素原子を有するアルキレン基または置換アルキレン基を表し、 n は、1 ~ 100 の範囲の整数であり、 X は、水素、または $-(CH_2)_a - SO_3M$ 、 $-(CH_2)_b - COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-P(Z)O_2M$ 、もしくは $-CO-CH_2-CH(SO_3M)-COOM$ から選択されるアニオン性親水性基を表し、式中、 a および b は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数であり、 Z は、一般式 (I) から X を除いて得られる残余を表し、各 M は、水素、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアンモニウム残基を表す、0.5 重量% を超える重合性界面活性剤と、

10

(e) 10 重量% ~ 60 重量% の、(メタ)アクリル酸の $C_3 - C_{20}$ アルキルエステルもしくはそれらの混合物から選択される軟質モノマーと、を含む、水性ポリマー分散液

20

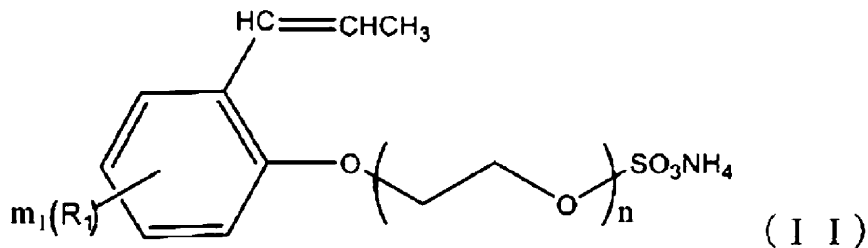
【請求項 2】

前記ポリマーが、重合単位として、前記ポリマーの重量に基づいて 0.6 重量% ~ 4 重量% の前記重合性界面活性剤を含む、請求項 1 に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 3】

前記重合性界面活性剤が、以下の構造を有する、

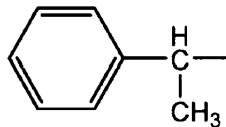
【化 3】



30

式中、 R_1 は、

【化 4】



40

であり、 m_1 は、1、2、または 3 であり、 n は、3 ~ 50 の範囲の整数である、請求項 1 または 2 に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 4】

前記ポリマーが、20 ~ 60 のガラス転移温度を有する、請求項 1 または 2 に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項 5】

50

前記リン含有(メタ)アクリレートが、ホスホエチル(メタ)アクリレート、ホスホプロピル(メタ)アクリレート、およびホスホブチル(メタ)アクリレートからなる群から選択される、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

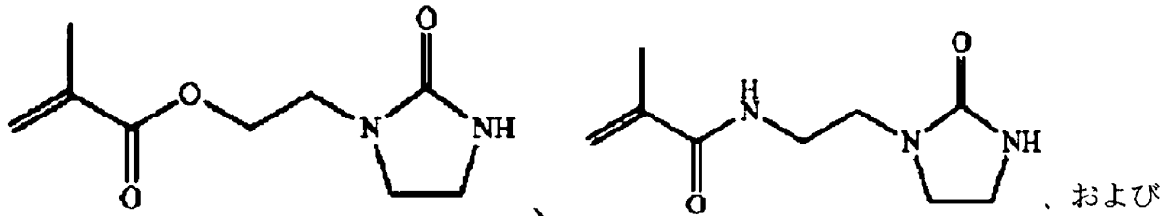
【請求項6】

前記ポリマーが、重合単位として、前記ポリマーの重量に基づいて0.5重量%~2.0重量%の前記リン含有(メタ)アクリレートを含む、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

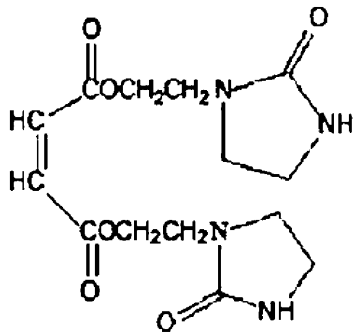
【請求項7】

前記ウレイドモノマーが、

【化5】



10



20

からなる群から選択される、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項8】

前記ポリマーが、重合単位として、前記ポリマーの重量に基づいて0.5重量%~1.0重量%の前記ウレイドモノマーを含む、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項9】

前記軟質モノマーが、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-デシルメタクリレート、およびイソブチルアクリレートからなる群から選択される、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項10】

前記ポリマーが、重合単位として、(メタ)アクリロニトリル、シクロヘキシルメタクリレート、メタシクロヘキシルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、およびメチルメタクリレートからなる群から選択される追加の硬質モノマーをさらに含む、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

40

【請求項11】

前記ポリマーが、重合単位として、前記ポリマーの重量に基づいて、

(a) 10重量%~60重量%のスチレンと、

(b) 0.5重量%~2.0重量%のホスホアルキル(メタ)アクリレートと、

(c) 0.4重量%~1.2重量%の前記ウレイドモノマーと、

50

- (d) 0.6重量% ~ 1.5重量%の前記重合性界面活性剤と、
 (e) ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-デシルメタクリレート、およびイソブチルアクリレートからなる群から選択される20重量% ~ 50重量%の前記軟質モノマーと、
 (f) 0 ~ 40重量%の追加の硬質モノマーと、を含む、請求項1または2に記載の水性ポリマー分散液。

【請求項12】

請求項1 ~ 11のいずれか1項に記載の水性ポリマー分散液を含む、水性コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性ポリマー分散液およびそれを含む水性コーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂、ポリウレタン、またはアルキル樹脂を含む溶媒含有コーティング組成物は、その耐食性能、耐久性、外観、および光沢のために、金属保護コーティングに広く使用されている。水性アクリルポリマー分散液は、溶媒含有分散液よりもはるかに環境的に懸念が少なく、通常、軽 ~ 中程度の金属保護のために使用される。

【0003】

20

US 6,756,459 B2は、重合単位として、28 ~ 29%のスチレン、36 ~ 37%のエチルヘキシルアクリレート、31 ~ 32%のメチルメタクリレート、および2.5 ~ 3%のホスホエチルメタクリレートを含む水性エマルジョンコポリマーを開示している。そのような水性エマルジョンコポリマーは、例えば、ASTM B-117-97方法に従って塩水噴霧に少なくとも7日間曝露した後に、20%以下の錆または「M」以下のプリスター評価を示す、金属基材に適用した場合、コーティングに改善された光沢および耐食性を提供することができる。一般的な工業用仕上げおよび農業用建設機器のコーティングなどのいくつかのコーティング用途では、約40 ~ 50 μmまたはさらにはそれ以下の乾燥フィルム厚さで少なくとも240時間の塩水噴霧試験を維持するために、より優れた耐食性能を有するコーティングが必要である。

30

【0004】

コーティング組成物は、貯蔵中の粘度増加を避けるために熱老化安定性である、例えば50で10日間の貯蔵後の粘度変化が10クレプス単位(KU)以下である必要がある。さらに、多くの用途における水性コーティングは、工業要件を満たすために十分な耐水性および基材への接着性を有することが要求される。

【0005】

したがって、上記の耐食性ならびに他の望ましい特性を有するコーティングを提供する、熱老化安定性コーティング用途に適した水性ポリマー分散液を提供する必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

40

【0006】

本発明は、新規水性ポリマー分散液、およびそれを含む水性コーティング組成物を提供することによって、上記の耐食性を達成する。水性コーティング組成物は、50で7日間の熱老化後に10KU以下のクレプス単位(KU)の変化 KUによって示されるように良好な熱老化安定性を有する。水性コーティング組成物はまた、冷間圧延鋼などの腐食し易い基材上にコーティングした場合、塩水噴霧に少なくとも240時間曝露した後に、50 ± 10 μmの乾燥フィルム厚さで5%未満の錆および「2F」以上のプリスター評価を呈する。水性コーティング組成物はまた、冷間圧延鋼などの腐食し易い基材上にコーティングした場合、50 ± 10 μmの乾燥フィルム厚さで「4B」以上の接着評価および/または「2F」以上の耐水性レベルを示し得る。上記の特性は、以下の実施例のセクショ

50

ンに記載される試験方法に従って測定された。

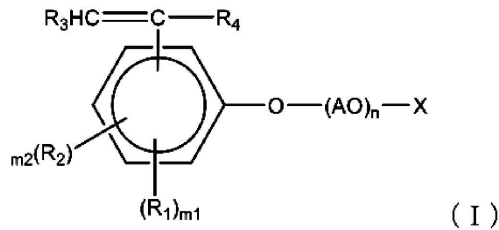
【0007】

第1の態様では、本発明は、水性ポリマー分散液であり、ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、

- (a) 10重量%～60重量%のスチレンまたは置換スチレンと、
- (b) 0.2重量%～3.0重量%のリン含有(メタ)アクリレートと、
- (c) 0.2重量%～1.2重量%のウレイドモノマーと、
- (d) 式(I)の構造を有する、

【0008】

【化1】



10

【0009】

式中、 R_1 は、フェニル基またはフェニル置換アルキル基であり、 m_1 は、0、1、2、3、または4であり、 R_2 は、アルキルまたは置換アルキルであり、 m_2 は、0または1であり、 R_3 は、水素または $C_1 - C_{20}$ アルキル基であり、 R_4 は、水素または $C_1 - C_{20}$ アルキル基であり、Aは、2～4個の炭素原子を有するアルキレン基または置換アルキレン基を表し、 n は、0～1,000の範囲の整数であり、Xは、水素、または $-(CH_2)_a - SO_3M$ 、 $-(CH_2)_b - COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-P(Z)O_2M$ 、もしくは $-CO - CH_2 - CH(SO_3M) - COOM$ から選択されるアニオン性親水性基を表し、式中、 a および b は、それぞれ独立して、0～4の整数であり、Zは、一般式(I)からXを除いて得られる残余を表し、各Mは、水素、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム残基、またはアルカノールアミン残基を表す、0.5重量%を超える重合性界面活性剤と、

20

- (e) 10重量%～60重量%の軟質モノマーと、を含む。

30

【0010】

第2の態様では、本発明は、第1の態様の水性ポリマー分散液を含む水性コーティング組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明における「アクリル(Acrylic)」とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アルキルアクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、および(メタ)ヒドロキシアルキルアクリレートなどのそれらの改質形態を含む。この文書全体を通して、「(メタ)アクリル」という語の断片は、「メタクリル」および「アクリル」の両方を指す。例えば、(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸およびアクリル酸の両方を指し、メチル(メタ)アクリレートとは、メチルメタクリレートおよびメチルアクリレートの両方を指す。

40

【0012】

本明細書では、ガラス転移温度(T_g)は、以下の線形方程式を使用することによって計算される T_g 、例えば、

$$T_g = W_a * T_{g_a} + W_b * T_{g_b} + W_c * T_{g_c}$$

を指し、

式中、 T_{g_a} 、 T_{g_b} 、および T_{g_c} は、それぞれモノマーa、モノマーb、およびモノマーcのホモポリマーの T_g を指し、 W_a 、 W_b 、および W_c は、モノマーの総重量に基づいて、それぞれモノマーa、モノマーb、およびモノマーcの重量分率を指す。

【0013】

50

本発明に有用なポリマーは、重合単位として、スチレン、置換スチレン、またはそれらの混合物を含むことができる。置換スチレンは、例えば、ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、ブチルスチレン、メチルスチレン、p-メトキシスチレン、またはそれらの混合物を含み得る。ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上、25重量%以上、またはさらには30重量%以上、かつ同時に60重量%以下、50重量%以下、さらには45重量%以下のスチレン、置換スチレン、またはそれらの混合物を含むことができる。本発明における「ポリマーの重量」は、ポリマーの乾燥重量または固形重量を指す。

【0014】

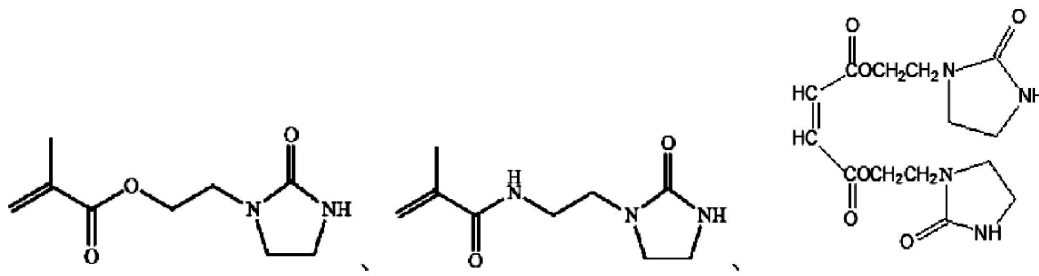
本発明に有用なポリマーは、重合単位として、1つ以上のリン含有(メタ)アクリレートを含むことができる。好適なリン含有(メタ)アクリレートの例としては、ホスホエチル(メタ)アクリレート、ホスホプロピル(メタ)アクリレート、ホスホブチル(メタ)アクリレート、それらの塩、およびそれらの混合物などのホスホアルキル(メタ)アクリレート； $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - (\text{R}_1\text{O})_n - \text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (式中、 $\text{R} = \text{H}$ または CH_3 、 $\text{R}_1 = \text{アルキル}$ 、かつ $n = 2 \sim 6$ であり、例えばSIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200、およびSIPOMER PAM-300は全て、Solvayから入手可能である)；ホスホエチレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホトリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどのホスホアルコキシ(メタ)アクリレート、それらの塩、およびそれらの混合物が挙げられる。好ましいリン含有(メタ)アクリレートは、リン酸二水素モノマーであり、2-ホスホエチル(メタ)アクリレート、2-ホスホプロピル(メタ)アクリレート、3-ホスホプロピル(メタ)アクリレート、3-ホスホ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、SIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200、SIPOMER PAM-300、またはそれらの混合物を含む。より好ましくは、リン含有(メタ)アクリレートは、ホスホエチルメタアクリレートである。本発明に有用なポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、0.2重量%以上、0.5重量%以上、またはさらには1.0重量%以上、かつ同時に3.0重量%以下、2.5重量%以下、2.0重量%以下、またはさらには1.5重量%以下のリン含有(メタ)アクリレートを含むことができる。

【0015】

本発明に有用なポリマーは、重合単位として、1つ以上のウレイドモノマーをさらにも含む。本明細書で使用される場合、「ウレイドモノマー」という用語は、環式ウレイド基(すなわち、イミダゾリジン-2-オン基)を含むエチレン性不飽和化合物を指す。好ましいウレイドモノマーは、ウレイド基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。好適なウレイドモノマーの例を以下に例示する。

【0016】

【化2】



【0017】

またはそれらの混合物。ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、0.2重量%以上、0.3重量%以上、0.4重量%以上、またはさらには0.5重量%以

10

20

30

40

50

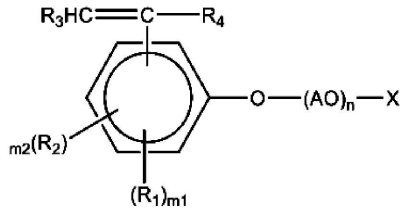
上、かつ同時に 1.2 重量%以下、1.0 重量%以下、0.9 重量%以下、0.8 重量%以下、またはさらには 0.75 重量%以下のウレイドモノマーを含むことができる。

【0018】

本発明に有用なポリマーは、重合単位として、1つ以上の重合性界面活性剤をさらにも含む。重合性界面活性剤は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含有し得る。重合性界面活性剤は、以下の式(I)の構造を有し得、

【0019】

【化3】



10

【0020】

式中、 R_1 はフェニル基またはフェニル置換アルキル基であり、

m_1 は、0 ~ 4 の整数、例えば 0、1、2、3、または 4、好ましくは 1 ~ 3 であり、

R_2 は、アルキルまたは置換アルキル、好ましくは $C_1 - C_4$ アルキルまたは置換 $C_1 - C_4$ アルキルであり、

20

m_2 は、0 または 1 であり、

R_3 は、水素、またはメチルなどの $C_1 - C_{20}$ もしくは $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

R_4 は、水素、またはメチルなどの $C_1 - C_{20}$ もしくは $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

A は、2 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基または置換アルキレン基を表し、

n は、アルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、0 ~ 1,000、1 ~ 100、2 ~ 60、3 ~ 50、または 4 ~ 40 の範囲の整数であり、

X は、水素、または $-(CH_2)_a - SO_3M$ 、 $-(CH_2)_b - COOM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-P(Z)O_2M$ 、もしくは $-CO-CH_2-CH(SO_3M)-COOM$ (式中、a および b は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数である) から選択されるアニオン性親水性基を表し、Z は、一般式 (I) から X を除いて得られる残余を表し、各 M は、水素、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウム残基、またはアルカノールアミン残基を表す。

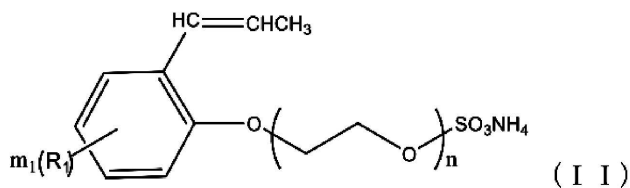
30

【0021】

一実施形態では、重合性界面活性剤は、以下の式(II)の構造を有し、

【0022】

【化4】



40

【0023】

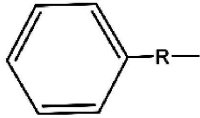
式中、 R_1 、 m_1 、および n は、式 (I) において上で定義した通りである。

【0024】

式 (I) または (II) において、好ましい R_1 は、

【0025】

【化5】

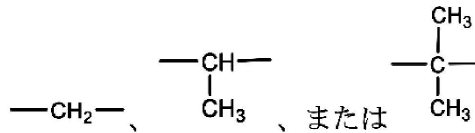


【0026】

の構造を有し、式中、Rは、1～4個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を有するアルキレン基、例えば、

【0027】

【化6】



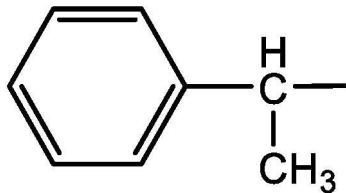
10

【0028】

などである。好ましいm1は3である。好ましい一実施形態では、式(II)において、mは、1、2、3、または4、好ましくは3であり、nは、4～40の範囲であり、R₁は

【0029】

【化7】



20

【0030】

である。

【0031】

ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、0.5重量%超(>0.5重量%)の重合性界面活性剤、例えば、0.6重量%以上、0.7重量%以上、0.8重量%以上、またはさらには1.0重量%以上、かつ同時に4重量%以下、3重量%以下、2.5重量%以下、2.0重量%以下、またはさらには1.5重量%以下の重合性界面活性剤を含むことができる。

30

【0032】

本発明に有用なポリマーはまた、重合単位として、1つ以上の軟質モノマーを含んでもよい。本明細書で使用される場合、「軟質モノマー」という用語は、そのホモポリマーのT_gが25未満である化合物を指す。軟質モノマーは、好ましくは、0以下、-20以下、-50以下、またはさらには-60以下のT_gを有する。軟質モノマーは、(メタ)アクリル酸のC₃-C₂₀アルキルエステル、またはそれらの混合物から選択することができる。軟質モノマーの例としては、パーサチック酸、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、ラウリルメチルアクリレート、n-デシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ステアリルメタクリレート、イソデシルアクリレート、またはそれらの混合物が挙げられる。好ましい軟質モノマーは、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、またはそれらの混合物などの(メタ)アクリル酸のC₃-C₂₀アルキルエステルである。ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、10重量%以上、20重量%以上、またはさらには30重量%以上、かつ同時に60重量%以下、50重量%以下、さらには40重量%以下の軟質モノマーを含むことが

40

50

できる。

【0033】

本発明に有用なポリマーは、重合単位として、1つ以上の追加の硬質モノマーをさらに含んでもよい。本明細書で使用される場合、「追加の硬質モノマー」という用語は、そのホモポリマーが25より高い T_g を有する、上記のスチレンおよび置換スチレンを除く化合物を指す。追加の硬質モノマーは、好ましくは50以上、80以上、またはさらには100以上の T_g を有する。ホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publishersにより編集された「Polymer Handbook」に見出すことができる。追加の硬質モノマーは、シクロアルキル(メタ)アクリレート、 α -エチレン性不飽和カルボン酸またはそれらの塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、エチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、メタクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート；(メタ)アクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレート、またはそれらの混合物から選択され得る。好適なシクロアルキル(メタ)アクリレートの例としては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メタシクロヘキシルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート、またはそれらの混合物が挙げられる。追加の硬質モノマーとしての好適なエチレン性不飽和カルボン酸およびそれらの塩の例としては、(メタ)アクリル酸、イタコール酸、もしくはフマル酸；または、そのような酸基(無水物、(メタ)アクリル酸無水物、または無水マレイン酸など)を生じるか、もしくはそれに後に変換可能な酸形成基を有するモノマー；*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム塩(SSS)；またはそれらの混合物が挙げられる。

【0034】

本発明に有用な好ましい追加の硬質モノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、メチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、アクリロニトリル、またはそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロニトリル、またはそれらの混合物が使用される。ポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、0~40重量%、10重量%~30重量%、15重量%~25重量%の追加の硬質モノマーを含み得る。

【0035】

一実施形態では、重合単位としてのスチレンもしくは置換スチレン、リン含有(メタ)アクリレート、ウレイドモノマー、重合性界面活性剤、および軟質モノマーに加えて、残りのポリマーは、追加の硬質モノマーの重合単位である。ポリマーの重合単位の総重量濃度は100%に等しい。

【0036】

本発明において有用なポリマーは、10,000~300,000、20,000~200,000、または40,000~150,000の重量平均分子量を有し得る。重量平均分子量は、ポリスチレン標準で較正したゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。

【0037】

重合時にポリマーの重合単位を構成するモノマーの種類およびレベルは、ポリマーに異なる用途に適した T_g を与えるように選択することができる。本発明に有用なポリマーの T_g は、20以上、30以上、またはさらには35以上、かつ同時に60以下、55以下、またはさらには50以下であり得る。

【0038】

好ましくは、本発明に有用なポリマーは、重合単位として、ポリマーの重量に基づいて、

(a) 10重量%~60重量%のスチレンと、

(b) ホスホエチル(メタ)アクリレート、ホスホプロピル(メタ)アクリレート、ホ

10

20

30

40

50

スホブチル(メタ)アクリレート、またはそれらの混合物など、0.2~3.0重量%のホスホアルキル(メタ)アクリレートと、

(c) 0.2重量%~1.2重量%のウレイドモノマーと、

(d) 0.6重量%~1.5重量%の重合性界面活性剤と、

(e) ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、n-デシルメタクリレート、イソブチルアクリレート、またはそれらの混合物など、20重量%~50重量%の軟質モノマーと、

(f) (メタ)アクリロニトリル、シクロヘキシルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、またはそれらの混合物など、0~40重量%の追加の硬質モノマーと、を含む。

10

【0039】

本発明に有用なポリマーを調製するプロセスは、当該技術分野で周知の重合技術を含むことができる。ポリマーは、水性ポリマー分散液を形成するための連鎖移動剤の存在下で、ポリマーを調製するために使用されるモノマーのフリーラジカル重合によって水性媒体中で調製することができる。上記のモノマーのエマルジョン重合が好ましいプロセスである。モノマーとは、ポリマーを作製するために、すなわち重合後にポリマーの重合単位を形成するために使用される上記の化合物またはモノマーを指す。ポリマーを調製するためのモノマーは、上記のスチレンもしくは置換スチレン、リン含有(メタ)アクリレート、重合性界面活性剤、ウレイドモノマー、軟質モノマー、および任意選択的に追加の硬質モノマーを含むことができる。一実施形態では、スチレンもしくは置換スチレン、リン含有酸モノマー、重合性界面活性剤、ウレイドモノマー、軟質モノマー、および任意選択的に追加の硬質モノマーの総重量濃度は100%に等しい。モノマーの総重量に基づく各モノマーの重量含有量は、上述のポリマーの重量に基づく重合単位のようなモノマーの重量含有量と実質的に同じであってもよい。ポリマーを調製するためのモノマーの総重量濃度は100%に等しい。ポリマーを調製するためのモノマーの混合物を、そのままもしくは水中エマルジョンとして添加するか、あるいは1回以上の添加で、またはポリマーを調製する反応期間にわたって、連続的に、直線的に、もしくは非直線的に、またはそれらの組み合わせで添加され得る。エマルジョン重合プロセスに好適な温度は、100未満、30~95の範囲、または50~90の範囲であり得る。少なくとも2つの段階が連続的に形成され、かつ通常少なくとも2つのポリマー組成物を含む多段ポリマーの形成をもたらす、上記のモノマーを使用する多段フリーラジカル重合を使用することができる。フリーラジカル重合の各段階は、上記モノマーのエマルジョン重合によって行うことができる。

20

30

【0040】

本発明に有用なポリマーを調製する重合プロセスでは、フリーラジカル開始剤を使用することができる。ポリマーの重合プロセスは、熱開始または酸化還元開始エマルジョン重合であってよく、好ましくは、多段重合プロセスが使用される場合には各段階で行われる。好適なフリーラジカル開始剤の例としては、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、アンモニウム過硫酸塩および/またはアルカリ金属過硫酸塩、過ホウ酸ナトリウム、過リン酸、およびそれらの塩；過マンガン酸カリウム、およびペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩またはアルカリ金属塩が挙げられる。フリーラジカル開始剤は、典型的には、モノマーの総重量に基づいて、0.01~3.0重量%のレベルで使用され得る。好適な還元剤と結合した上記の開始剤を含む酸化還元系は、重合プロセスで使用され得る。好適な還元剤の例としては、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、イオウ含有酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩(亜硫酸、重亜硫酸、チオ硫酸、ヒドロ亜硫酸、硫化物、硫化水素または亜ジチオン酸、ホルマジンスルフィン酸(formadinesulfonic acid)、重亜硫酸アセトン、グリコール酸、ヒドロキシメタンスルホン酸、グリオキシル酸水

40

50

和物、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、および前述の酸の塩など)が挙げられる。鉄、銅、マンガン、銀、白金、バナジウム、ニッケル、クロム、パラジウム、またはコバルトの金属塩を使用して酸化還元反応を触媒してもよい。金属用のキレート剤が、任意選択的に使用されてもよい。

【0041】

本発明に有用なポリマーを調製する重合プロセスでは、非重合性界面活性剤を使用することができる。非重合性界面活性剤は、モノマーまたはそれらの組み合わせの重合前もしくは重合中に添加され得る。界面活性剤の一部はまた、重合後に添加されてもよい。界面活性剤は、多段重合が使用される場合には、両方の段階または第1段階においてのみ使用され得る。そのような界面活性剤は、アニオン性および/または非イオン性乳化剤を含み得る。好適な非重合性界面活性剤の例としては、アルキル、アリール、またはアルキルアリールスルフェート、スルホネート、もしくはホスフェートのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩；アルキルスルホン酸；スルホコハク酸塩；脂肪酸；エチレン性不飽和界面活性剤モノマー；およびエトキシ化アルコールまたはフェノールが挙げられる。いくつかの好ましい実施形態では、アルキル、アリール、またはアルキルアリールスルフェート界面活性剤のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が使用される。使用される非重合性界面活性剤の複合量は、本発明の水性ポリマー分散液を調製するために使用されるモノマーの総重量に基づいて、通常0.1重量%~6重量%、または0.5重量%~1.5重量%である。

【0042】

本発明に有用なポリマーを調製する重合プロセスでは、エマルジョンポリマーの分子量を低減するために、および/または任意のフリーラジカル生成開始剤(複数可)を用いて他の方法で得られた場合とは異なる分子量分布を提供するために、1つ以上の連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤は、テトラプロモメタンなどのハロゲン化合物；アリル化合物；またはアルキルチオグリコレート、アルキルメルカプト、およびC₄-C₂直鎖または分枝アルキルメルカブタンなどのメルカブタンから選択することができる。n-ドデシルメルカブタンおよびt-ドデシルメルカブタンなどの直鎖または分枝C₄-C₂₂アルキルメルカブタンが好ましい。連鎖移動剤は、1回以上の添加において、あるいは連続的に、直線的に、もしくは非直線的に反応期間全体の大部分もしくは全部にわたって、または反応期間の限定された部分(複数可)の間に、例えばケトル充填中および残存モノマー段階の還元中に添加されてもよい。連鎖移動剤は、ポリマーを形成するために使用されるモノマーの総重量に基づいて、0~5重量%または0.2~1重量%の量で使用され得る。

【0043】

重合後、得られたポリマーは中和剤として1つ以上の塩基を使用することによって中和することができる。好適な塩基の例としては、アンモニア；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物もしくはアルカリ土類金属化合物；トリエチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、モノイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ヘキシルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミン、ジ-nプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、ジメトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリン、エチレンジアミン、2,2-ジエチルアミノエチルアミン、2,3-ジアミノプロパン、1,2-プロピレンジアミン、ネオペンタンジアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,9-ジオキサドデカン-1,12-ジアミン、ポリエチレンジアミン、もしくはポリビニルアミンなどの第1級、第2級、および第3級アミン；水酸化アルミニウム；またはそれらの混合物が挙げられる。

【0044】

本発明の水性ポリマー分散液中のポリマーの平均粒径は、BI-90 Particle Size Analyzerによって測定して、50ナノメートル(nm)~150

10

20

30

40

50

nmまたは70nm～120nmであってもよい。

【0045】

本発明の水性ポリマー分散液は、水をさらに含む。水の濃度は、水性分散液の総重量に基づいて、30%～90%または40%～80%であってもよい。本発明の水性分散液は、例えば、海洋および保護コーティング、一般工業仕上げ、金属保護コーティング、木材コーティング、建築コーティング、路面塗料、紙コーティング、皮革コーティング、および建築用コーティングを含む多くの用途において有用であり得る。本発明はまた、上記水性ポリマー分散液を含む水性コーティング組成物を提供する。本発明の水性コーティング組成物中の水性ポリマー分散液は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、10固形分重量%以上、13固形分重量%以上、またはさらには15固形分重量%以上、かつ同時に70固形分重量%以下、50固形分重量%以下、またはさらには35固形分重量%以下の量で存在し得る。

10

【0046】

本発明の水性コーティング組成物はまた、着色コーティング組成物を形成するための顔料および/または増量剤(「塗料配合物」としても知られる)を含んでもよい。「顔料」という用語は、コーティングの不透明度または隠蔽機能に実質的に寄与することができる粒子状無機材料を指す。そのような材料は、典型的には1.8より大きい屈折率を有し、例えば、二酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛、酸化鉄、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸バリウム、およびリン酸亜鉛、リン酸カルシウム錯体などの防食顔料、またはそれらの混合物を含む。「増量剤」という用語は、1.8以下かつ1.3より大きい屈折率を有する粒子状無機材料を指す。好適な増量剤の例としては、タルク(水和ケイ酸マグネシウム)、シリカ、炭酸カルシウム、粘土、硫酸カルシウム、アルミノケイ酸塩、ケイ酸塩、ゼオライト、雲母、ケイソウ土、固形もしくは中空ガラス、セラミックビーズ、霞石閃長岩、長石、ケイソウ土、焼成ケイソウ土、アルミナ、カオリン、パイロフィライト、パーライト、バライト、ウォラストナイト、The Dow Chemical Companyから入手可能なROPAQUE(商標)Ultra E(ROPAQUEはThe Dow Chemical Companyの商標である)などの不透明なポリマー、またはそれらの混合物が挙げられる。そのような顔料コーティング組成物は、0～40%または10～30%の範囲の顔料体積濃度(PVC)を有する。PVCは以下の方程式に従って計算される。

20

30

$PVC(\%) = \text{顔料および増量剤の総体積} / \text{コーティング組成物の総乾燥体積}$ 。

【0047】

本発明の水性コーティング組成物は、1つ以上の消泡剤をさらに含む。消泡剤は、本明細書では、泡の形成を減少させ、妨げる化学添加剤を指す。消泡剤は、シリコン系消泡剤、鉱油系消泡剤、エチレンオキシド/プロピレンオキシド系消泡剤、アルキルポリアクリレート、またはそれらの混合物であってもよい。消泡剤は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、0～1重量%、0.01～0.8重量%、または0.03重量%～0.5重量%の量で存在することができる。

【0048】

本発明の水性コーティング組成物は、「レオロジー改質剤」としても知られる1つ以上の増粘剤をさらに含む。増粘剤としては、ポリビニルアルコール、粘土材料、酸誘導体、酸コポリマー、ウレタン会合型増粘剤、ポリエーテル尿素ポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、またはそれらの混合物を挙げることができる。好適な増粘剤の例としては、ナトリウムまたはアンモニウムで中和されたアクリル酸ポリマーなどのアルカリ膨潤性エマルジョン(ASE);疎水性修飾アクリル酸コポリマーなどの疎水性修飾アルカリ膨潤性エマルジョン(HASE);疎水性修飾エトキシ化ウレタン(HEUR)などの会合性増粘剤;ならびにメチルセルロースエーテル、ヒドロキシメチルセルロース(HMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、疎水性修飾ヒドロキシエチルセルロース(HMHEC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(SCMC)、カルボキシメチル2-ヒドロキシエチルセルロースナトリウム、2-ヒドロキシプロピルメチルセルロー

40

50

ス、2-ヒドロキシエチルメチルセルロース、2-ヒドロキシブチルメチルセルロース、2-ヒドロキシエチルエチルセルロース、および2-ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース増粘剤が挙げられる。好ましくは、増粘剤はHEURである。増粘剤は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、0~3重量%、0.05重量%~2重量%、または0.1重量%~1重量%の量で存在することができる。

【0049】

本発明の水性コーティング組成物は、1つ以上の湿潤剤をさらに含む。「湿潤剤」は、本明細書では、コーティング組成物の表面張力を低減し、水性コーティング組成物を基材の表面上により容易に広げ、または浸透させる化学添加剤を指す。湿潤剤は、ポリカルボキシレート、アニオン性、両性イオン性、または非イオン性であり得る。湿潤剤は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、0~2.5重量%、0.1重量%~2重量%、または0.2重量%~1重量%の量で存在することができる。

10

【0050】

本発明の水性コーティング組成物は、1つ以上の造膜助剤をさらに含む。「造膜助剤」は、本明細書では、周囲条件下でポリマー粒子を連続フィルムに融着させる遅い蒸発性溶媒を指す。好適な造膜助剤の例としては、テキサノール、2-n-ブトキシエタノール、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、またはそれらの混合物が挙げられる。好ましい造膜助剤としては、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、n-ブチルエーテル、またはそれらの混合物が挙げられる。造膜助剤は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、0~10重量%、0.1重量%~9重量%、または1重量%~8重量%の量で存在することができる。

20

【0051】

本発明の水性コーティング組成物は、水をさらに含む。水の濃度は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、30重量%~90重量%、40重量%~80重量%、または60重量%~70重量%であってもよい。

30

【0052】

上記の成分に加えて、本発明の水性コーティング組成物は、以下の添加剤：衝剤、中和剤、分散剤、湿潤剤、防カビ剤、殺生物剤、皮張り防止剤、着色剤、流動剤、酸化防止剤、可塑剤、均染剤、チキソトロピー剤、接着促進剤、および粉碎展色剤(*grind vehicles*)のうちのいずれか1つまたは組み合わせをさらに含む。これらの添加剤は、水性コーティング組成物の総重量に基づいて、0~10重量%、0.001重量%~10重量%、または0.01重量%~2重量%の複合量で存在することができる。水性コーティング組成物の固形分含有量は、30体積%~55体積%であってもよい。

【0053】

本発明の水性コーティング組成物は、コーティング分野で知られている技術を用いて調製することができる。本発明の水性コーティング組成物を調製するプロセスは、水性ポリマー分散液を上記の他の任意の成分と混和することを含むことができる。水性コーティング組成物中の成分は、本発明の水性コーティング組成物を提供するために任意の順序で混合され得る。上述の任意選択的な成分のうちのいずれかはまた、水性コーティング組成物を形成するために、混合中または混合前に組成物に添加され得る。例えば、任意選択的に、少なくとも1つの顔料を、COWLESミキサーによって与えられるような高剪断下で水性媒体中によく分散させるか、または代替例では、少なくとも1つの予め分散した顔料を使用することができる。次いで、水性ポリマー分散液を、上記のような他の任意選択的な成分と一緒に低剪断撹拌下で添加する。

40

50

【0054】

本発明の水性コーティング組成物は、以下の実施例のセクションに記載される試験方法に従って50で7日間の熱老化後に10KU以下のKUによって示されるように良好な熱老化安定性を有する。水性コーティング組成物はまた、冷間圧延鋼などの腐食し易い基材上にコーティングした場合、塩水噴霧に少なくとも240時間曝露した後に、 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ の乾燥フィルム厚さで5%未満の錆および「2F」以上のプリスター評価を呈する。塩水噴霧試験は、ASTM B-117-2011方法に従って行うことができる。水性コーティング組成物はまた、冷間圧延鋼などの腐食し易い基材上にコーティングした場合、 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ の乾燥フィルム厚さで、ASTM D3359-2009方法に従って「4B」以上、もしくはさらには「5B」の接着評価、または以下の実施例のセクションに記載される試験方法に従って「2F」以上の耐水性レベルを示し得る。

10

【0055】

本発明はまた、金属などの腐食し易い基材の耐食性を改善する方法を提供する。この方法は、本発明の水性コーティング組成物を提供することと、水性コーティング組成物を金属基材に適用することと、水性コーティング組成物を乾燥するかまたは乾燥させてコーティングを形成することと、を含む。「耐食性を改善する」とは、コーティングが改善した耐食性を有することを意味し、すなわち、 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ の厚さを有するコーティングは、ASTM B-117-2011方法に従って、塩水噴霧への少なくとも240時間の曝露後に、5%未満の錆および「2F」以上のプリスター評価を呈する。

20

【0056】

本発明の水性コーティング組成物は、金属、下塗りされた表面、および予め塗装された表面などの基材に適用され、接着され得る。基材上の水性コーティング組成物を、5~25で、または高温、例えば35~60で乾燥するか、または乾燥させてフィルムを形成する（これは、コーティングである）。

【0057】

本発明はまた、コーティングを調製する方法も提供する。この方法は、本発明の水性コーティング組成物を形成することと、水性コーティング組成物を基材に適用することと、適用したコーティング組成物を乾燥するかまたは乾燥させてコーティングを形成することと、を含み得る。

30

【0058】

本発明はまた、本発明の水性コーティング組成物を使用するプロセスに関する。本プロセスは、水性コーティング組成物を基材に適用することと、適用したコーティング組成物を乾燥するかまたは乾燥させることと、を含み得る。

【0059】

本発明の水性コーティング組成物は、ブラッシング、浸漬、圧延、および噴霧を含む、義務的手段によって、基材に適用され得る。水性コーティング組成物は、好ましくは噴霧によって適用される。空気霧化噴霧、空気噴霧、無気噴霧、大容量低圧噴霧、および静電適用などの静電噴霧などの噴霧のための標準噴霧技術および装置、ならびに手動または自動のいずれかの方法を使用することができる。

40

【0060】

水性コーティング組成物は、海洋保護コーティング、一般工業仕上げ、金属保護コーティング、木材コーティング、建築コーティング、路面塗料、紙コーティング、皮革コーティングなどの様々なコーティング用途に適している。水性コーティング組成物は、金属保護コーティングに特に好適である。水性コーティング組成物は、プライマーとして、トップコート、ワンコート直接金属コーティングとして、または他のコーティングと組み合わせて使用して、多層コーティングを形成することができる。

【実施例】

【0061】

本発明のいくつかの実施形態は、以下の実施例においてここに記載され、全ての部およびパーセンテージは、他に特定されない限り、重量による。

50

【0062】

以下の材料を、実施例において水性ポリマー分散液を調製する際に使用する。

スチレン(「ST」)、2-エチルヘキシルアクリレート(「2-EHA」)、メタクリル酸(「MAA」)、およびメチルメタクリレート(「MMA」)は全て、Oriental Companyから入手可能である。

アクリロニトリル(「AN」)は、Shanghai Huayi Companyから入手可能である。

過硫酸アンモニウム(「APS」)およびアンモニアは、Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd (SCRC)からのものである。

Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.から入手可能なHITENOL AR-1025(「AR-1025」)界面活性剤は、トリスチリルフェノールエトキシレート重合性界面活性剤である。

シクロヘキシルメタクリレート(「CHMA」)は、BASFから入手可能である。

ホスホエチルメタクリレート(「PEM」)およびメタクリロエチレン尿素(「MEUR」)は両方とも、The Dow Chemical Companyから入手可能である。

Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.から入手可能なn-ドデシルメルカプタン(「n-DDM」)は連鎖移動剤として使用される。

Solvayから入手可能なRHODAFAC RS-610(「RS-610」)界面活性剤は、リン酸塩界面活性剤として使用される。

DISPONIL FES-32(「FES-32」)界面活性剤は、BASFから入手可能である。

KATHON(商標)XL 1.5%殺生物剤は、The Dow Chemical Companyから入手可能である(KATHONは、The Dow Chemical Companyの商標である)。

NOPCO NDW消泡剤はSan Nopcoから入手可能である。

【0063】

実施例では、以下の標準的な分析装置および方法を使用する。

【0064】

熱老化安定性

ストーマー粘度計を使用して、ASTM D562方法に従ってコーティング組成物の粘度を試験した。コーティング組成物を調製した後、コーティング組成物の初期中間剪断粘度、初期クレプス単位(KU)を室温で試験し、次いでコーティング組成物を室温で一晩平衡させた。次いで、コーティング組成物を50のオープンに7日間入れた。次いで、貯蔵後のコーティング組成物の粘度を試験し、最終KUとして記録した。初期KUと最終KUの差を粘度変化 KUと定義した。KU値が小さいほど、熱老化安定性は良好である。10KU以下のKUを示すコーティング組成物は合格と見なされる。さもなければ、KUが10KUより大きい場合、コーティング組成物は熱老化安定性試験に不合格であった。

【0065】

コーティングフィルムの耐食性、接着性、および耐水性を、以下の試験方法に従ってコーティングされたパネルについて評価した。冷間圧延された鋼基材上にコーティング組成物を延伸することによってパネルを調製し、23 / 50%相対湿度の制御された温度室で7日間乾燥させて、50 ± 10 μmの乾燥フィルムの厚さを有するパネルを得た。得られたコーティングされたパネルを以下の試験方法に従って評価した。

【0066】

塩水噴霧試験

耐食性は、ASTM B-117-2011方法に従って、調製したままのパネルを塩水噴霧環境(5%塩化ナトリウム霧)に曝露することによって試験した。曝露前に、冷間圧延された鋼をテープ(3Mプラスチックテープ#471)で被覆した。カミソリ刃で作

10

20

30

40

50

製されたスクライブマークは、曝露の直前に上で得たパネルの下半分に刻まれた。パネルを塩水噴霧環境に240時間曝露し、次いで塩水噴霧環境から取り出してブリストアおよび錆を評価した。結果をブリストア/錆評価として提示した。ブリストア評価は、ASTM D714-02(2009)方法に従って実施され、表1に示されるように、数字および1つ以上の文字を含んでいた。文字は気泡の密度の定性的表示である。数字は、ブリストアのサイズを指し、2は最大サイズ、8は最小サイズ、10はブリストアなしである。数が大きいほど、ブリストアのサイズは小さくなる。略語F、M、MD、およびDは気泡の密度を表す。錆評価は、ASTM D610-2001試験方法に従って、表2に示されるように、パネル上の錆のパーセンテージとして示された。したがって、8F/3%錆の結果は、いくつかの非常に小さなブリストアが存在し、パネルの3%が錆で覆われていたことを意味する。ブリストア評価が2F以上、かつ錆が5%未満のパネルが許容される。

【0067】

【表1】

表1 ブリストア評価基準

| ブリストアの密度 | 略称 | ブリストアのサイズ | 評点 |
|----------|----|-----------|----|
| 小さい | F | かなり大きな気泡 | 2 |
| 中程度 | M | 大きな気泡 | 4 |
| 中密度 | MD | 小～中の気泡 | 6 |
| 高密度 | D | 非常に小さな気泡 | 8 |
| | | 気泡なし | 10 |

【0068】

【表2】

表2 錆評価基準

| 錆の程度 | 錆面積、% |
|-------|-------|
| 無し | 0 |
| ごくわずか | 1 |
| わずか | 5 |
| 少しの錆 | 15 |
| かなりの錆 | 50 |
| 全て錆びた | 100 |

【0069】

接着試験

調製されたままのパネルをASTM D3359-2009方法に従って接着性について評価した。フィルムを貫通してパネルの基材にXカットを施し、次いで感圧テープをカット上に適用してから取り除いた。表3に示すように、基材へのフィルムの接着は、除去されたフィルムの領域に従って0～5の尺度で評価され、したがって5Bが最良であり、0Bが最低である。評価が4B以上のパネルは、基材に対して許容できる接着性を有する。

【0070】

【表 3】

表 3

| 除去された領域 | 評点 |
|--------------------------------|-----|
| 剥離または除去なし | 5 B |
| 切込みに沿ってまたはそれらの交点で剥離または除去の痕跡 | 4 B |
| 最大 1. 6 mm の切込みに沿ったギザギザの除去 | 3 B |
| 最大 3. 2 mm の大部分の切込みに沿ったギザギザの除去 | 2 B |
| テープの下の X の大部分の領域からの除去 | 1 B |
| X の領域を超えた除去 | 0 B |

10

【 0 0 7 1 】

耐水性

調製されたままのパネルを脱イオン (D I) 水に浸し、パネル上のプリスターおよび鍍の領域を異なる間隔時間で観察した。300 時間後のパネルの耐水性は、表 1 に示されるプリスター評価および表 2 に示される鍍評価に基づいて評価された。300 時間後の耐水性評価が 2 F 以上であれば、許容できる耐水性を示す。そうでなければ、2 F より低い耐水性は許容できない。

【 0 0 7 2 】

実施例 (E x) 1

モノマーエマルジョンは、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (5 2 . 0 0 g 、 2 5 % 活性) を D I 水 (4 5 5 . 0 0 g) に溶解し、次いで、攪拌しながら 2 - E H A (5 6 0 . 9 5 g) 、 M E U R (3 . 2 0 g 、 5 0 % 固形分) 、 S T (5 6 6 . 8 0 g) 、 C H M A (3 4 3 . 9 3 g) 、 M A A (3 0 . 5 0 g) 、 n - D D M (7 . 5 0 g) 、 および P E M (2 2 . 7 0 g) と混合することによって調製した。

20

【 0 0 7 3 】

熱電対、冷却コンデンサー、および攪拌器を備えた四つ口の 5 リットル丸底フラスコに、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (4 0 . 0 0 g 、 2 5 % 活性) および D I 水 (1 0 7 5 . 0 0 g) を含有する溶液を添加し、窒素下で 8 5 に加熱した。炭酸ナトリウム水溶液 (3 8 g の D I 水中 1 . 4 g の炭酸ナトリウム) 、過硫酸アンモニウム (A P S) 開始剤水溶液 (1 5 g の D I 水中 1 . 4 g の A P S) 、および 4 . 1 % のモノマーエマルジョンをフラスコに添加した。約 5 分以内に、重合の開始は、3 の温度増加、および反応混合物の外観の変化によって確認された。熱の生成が終了した後、残りのモノマーエマルジョンを、攪拌しながら 9 0 分間にわたって徐々にフラスコに添加した。重合反応温度を、8 7 ~ 8 9 で維持した。添加が完了した後、モノマーエマルジョンを含有していた容器およびフラスコに通じる供給管を、3 0 g の D I 水ですすぎ、すすぎ液をフラスコに戻した。反応混合物を 8 5 で 1 0 分間保持し、次いで 8 0 に冷却した。触媒 (7 . 9 9 g の t - プチルヒドロペルオキシド) および還元剤 (3 . 6 8 g のイソアスコルビン酸) を一緒に添加して、モノマーを 3 0 分間にわたって追跡した。追跡段階の後、反応物を 5 0 に冷却し、アンモニアによって p H 7 . 0 ~ 8 . 0 に中和した。反応混合物を 4 5 ~ 5 0 で 1 0 分間保持し、次いで 3 . 6 7 g の K A T H O N X L 1 . 5 % 殺生物剤および 0 . 3 8 g の N O P C O N D W 消泡剤を 1 0 分間にわたって添加した。反応物を室温に冷却して、水性ポリマー分散液を得た。

30

40

【 0 0 7 4 】

実施例 2

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加した A R - 1 0 2 5 界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例 1 の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、実施例 2 の水性ポリマー分散液を調製した。

【 0 0 7 5 】

モノマーエマルジョンは、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (2 6 . 0 0 g 、 2 5 % 活性) を

50

D I 水 (4 5 5 . 0 0 g) に溶解し、次いで、攪拌しながら 2 - E H A (5 6 0 . 9 5 g)、M E U R (4 5 . 7 0 g、5 0 % 固形分)、S T (5 6 9 . 0 0 g)、C H M A (3 4 3 . 3 9 g)、M A A (5 1 . 6 0 g)、n - D D M (7 . 5 0 g)、および P E M (3 . 2 0 g) と混合することによって調製した。

【 0 0 7 6 】

モノマーエマルジョンを添加する前に、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (3 5 . 0 0 g、2 5 % 活性) および D I 水 (1 0 7 5 . 0 0 g) を含有する溶液をフラスコに添加した。

【 0 0 7 7 】

実施例 3

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加した A R - 1 0 2 5 界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例 1 の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、実施例 3 の水性ポリマー分散液を調製した。

10

【 0 0 7 8 】

モノマーエマルジョンは、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (2 6 . 0 0 g、2 5 % 活性) を D I 水 (4 5 5 . 0 0 g) に溶解し、次いで、攪拌しながら 2 - E H A (5 6 0 . 9 5 g)、M E U R (2 1 . 0 8 g、5 0 % 固形分)、S T (5 4 9 . 0 0 g)、C H M A (3 4 3 . 3 9 g)、M A A (5 0 . 2 0 g)、n - D D M (7 . 5 0 g)、および P E M (3 . 2 0 g) と混合することによって調製した。

【 0 0 7 9 】

モノマーエマルジョンを添加する前に、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (3 5 . 0 0 g、2 5 % 活性) および D I 水 (1 0 7 5 . 0 0 g) を含有する溶液をフラスコに添加した。

20

【 0 0 8 0 】

実施例 4

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加した A R - 1 0 2 5 界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例 1 の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、実施例 4 の水性ポリマー分散液を調製した。

【 0 0 8 1 】

モノマーエマルジョンは、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (2 6 . 0 0 g、2 5 % 活性) を D I 水 (4 5 5 . 0 0 g) に溶解し、次いで、攪拌しながら 2 - E H A (5 6 0 . 9 5 g)、M E U R (2 1 . 0 8 g、5 0 % 固形分)、S T (5 4 9 . 0 0 g)、C H M A (3 4 3 . 3 9 g)、M A A (8 . 0 0 g)、n - D D M (7 . 5 0 g)、および P E M (4 6 . 0 0 g) と混合することによって調製した。

30

【 0 0 8 2 】

モノマーエマルジョンを添加する前に、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (3 5 . 0 0 g、2 5 % 活性) および D I 水 (1 0 7 5 . 0 0 g) を含有する溶液をフラスコに添加した。

【 0 0 8 3 】

実施例 5

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加した A R - 1 0 2 5 界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例 1 の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、実施例 5 の水性ポリマー分散液を調製した。

40

【 0 0 8 4 】

モノマーエマルジョンは、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (1 4 . 0 0 g、2 5 % 活性) を D I 水 (4 5 5 . 0 0 g) に溶解し、次いで、攪拌しながら 2 - E H A (5 6 . 9 5 g)、M E U R (2 1 . 0 8 g、5 0 % 固形分)、S T (5 4 9 . 0 0 g)、C H M A (3 4 3 . 3 9 g)、M A A (2 3 . 0 0 g)、n - D D M (7 . 5 0 g)、および P E M (3 1 . 0 0 g) と混合することによって調製した。

【 0 0 8 5 】

モノマーエマルジョンを添加する前に、A R - 1 0 2 5 界面活性剤 (3 5 . 0 0 g、2 5 % 活性) および D I 水 (1 0 7 5 . 0 0 g) を含有する溶液をフラスコに添加した。

【 0 0 8 6 】

50

比較 (Comp) 例 A

モノマーエマルジョンは、FES-32界面活性剤(16.50g、31%活性)をDI水(1075g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(560.95g)、MMA(343.39g)、ST(527.00g)、MAA(52.75g)、およびPEM(22.70g)と混合することによって調製した。

【0087】

熱電対、冷却コンデンサー、および攪拌器を備えた四つ口の5リットル丸底フラスコに、RS-610界面活性剤(35.00g、25.0%活性)およびDI水(1075g)を含有する溶液を添加し、窒素下で85に加熱した。炭酸ナトリウム水溶液(38gのDI水中1.4gの炭酸ナトリウム)、APS開始剤水溶液(15gのDI水中1.4gのAPS)、および4.1%のモノマーエマルジョンをフラスコに添加した。約5分以内に、重合の開始は、3の温度増加、および反応混合物の外観の変化によって確認された。熱の生成が終了した後、残りのモノマーエマルジョンを、攪拌しながら90分間にわたって徐々にフラスコに添加した。重合反応温度を、87~89で維持した。添加が完了した後、モノマーエマルジョンを含有していた容器およびフラスコに通じる供給管を、30gのDI水ですすぎ、すすぎ液をフラスコに戻した。反応混合物を85で10分間保持し、次いで80に冷却した。触媒(8.00gのt-ブチルヒドロペルオキシド)および還元剤(4.80gのイソアスコルビン酸)と一緒に添加して、モノマーを30分間にわたって追跡した。追跡段階の後、反応物を50に冷却し、アンモニアによってpH7.0~8.0に中和した。反応混合物を45~50で10分間保持し、次いで3.67gのKATHON XL 1.5%殺生物剤および0.38gのNOPCO NDW消泡剤を10分間にわたって添加した。反応物を室温に冷却して、水性ポリマー分散液を得た。

【0088】

比較例 B

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加したAR-1025界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例1の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Bの水性ポリマー分散液を調製した。

【0089】

モノマーエマルジョンは、AR-1025界面活性剤(28.00g、25%活性)をDI水(450.00g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(453.0g)、MMA(47.00g)、ST(500.00g)、AN(23.00g)、およびMAA(52.75g)と混合することによって調製した。

【0090】

モノマーエマルジョンを添加する前に、AR-1025界面活性剤(40.00g、25%活性)およびDI水(1050.00g)を含有する溶液をフラスコに添加した。

【0091】

比較例 C

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加したRS-610界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、比較例Aの水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Cの水性ポリマー分散液を調製した。

【0092】

モノマーエマルジョンは、FES-32界面活性剤(16.50g、31%活性)をDI水(1075.00g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(560.95g)、MMA(343.39g)、ST(527.00g)、MAA(52.75g)、およびMEUR(21.08g、50%固形分)と混合することによって調製した。

【0093】

モノマーエマルジョンを添加する前に、RS-610界面活性剤(35.00g、25.0%活性)およびDI水(1075.00g)を含有する溶液をフラスコに添加した。

【0094】

10

20

30

40

50

比較例 D

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加したAR-1025界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例1の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Dの水性ポリマー分散液を調製した。

【0095】

モノマーエマルジョンは、AR-1025界面活性剤(26.00g、25%活性)をDI水(455.00g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(595.00g)、MMA(47.00g)、ST(505.00g)、MAA(50.00g)、およびAN(235.00g)と混合することによって調製した。

【0096】

モノマーエマルジョンを添加する前に、AR-1025界面活性剤(26.00g、25%活性)およびDI水(455.00g)を含有する溶液をフラスコに添加した。

【0097】

使用したモノマーエマルジョンフラスコに直接添加したRS-610界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、比較例Aの水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Eの水性ポリマー分散液を調製した。

【0098】

モノマーエマルジョンは、FES-32界面活性剤(16.50g、31%活性)をDI水(1075.00g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(560.95g)、CHMA(343.39g)、ST(527.00g)、MAA(40.75g)、n-DDM(7.50g)、およびPEM(21.08g)と混合することによって調製した。

【0099】

モノマーエマルジョンを添加する前に、RS-610界面活性剤(26.00g、25.0%活性)およびDI水(1050.00g)を含有する溶液をフラスコに添加した。

【0100】

比較例 F

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加したAR-1025界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例1の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Fの水性ポリマー分散液を調製した。

【0101】

モノマーエマルジョンは、AR-1025界面活性剤(30.00g、25%活性)をDI水(455.00g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(560.00g)、MEUR(21.08g、50%固形分)、ST(569.00g)、CHMA(343.39g)、MAA(51.60g)、n-DDM(7.50g)、およびPEM(70.50g)と混合することによって調製した。

【0102】

モノマーエマルジョンを添加する前に、AR-1025界面活性剤(26.00g、25%活性)およびDI水(1075.00g)を含有する溶液をフラスコに添加した。

【0103】

比較例 G

使用したモノマーエマルジョンおよびフラスコに直接添加したAR-1025界面活性剤の用量が以下の通りであることを除いて、実施例1の水性ポリマー分散液の調製と同じ手順に基づいて、比較例Gの水性ポリマー分散液を調製した。

【0104】

モノマーエマルジョンは、AR-1025界面活性剤(35.0g、25%活性)をDI水(1075g)に溶解し、次いで、攪拌しながら2-EHA(560.95g)、MEUR(3.20g、50%固形分)、ST(550.00g)、CHMA(343.39g)、MAA(30.50g)、n-DDM(7.50g)、およびPEM(22.70g)と混合することによって調製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 5 】

モノマーエマルジョンを添加する前に、AR-1025界面活性剤（16.5g、25%活性）およびDI水（455g）を含有する溶液をフラスコに添加した。

【 0 1 0 6 】

得られた水性ポリマー分散液の特性を表4に示す。

【 0 1 0 7 】

【表4】

表4

| ポリマー分散液 | pH | 固形分 (%) | 粘度 ¹ (c p) | 粒径 ² (nm) |
|---------|------|---------|-----------------------|----------------------|
| 実施例1 | 7.41 | 40.18 | 30 | 77 |
| 実施例2 | 8.33 | 42.54 | 40 | 103 |
| 実施例3 | 8.13 | 42.24 | 46 | 100 |
| 実施例4 | 7.64 | 42.72 | 27 | 85 |
| 実施例5 | 7.18 | 43.03 | 39 | 84 |
| 比較例A | 7.75 | 42.06 | 46 | 92 |
| 比較例B | 7.82 | 42.32 | 48 | 95 |
| 比較例C | 7.68 | 41.98 | 45 | 94 |
| 比較例D | 8.12 | 41.92 | 44 | 89 |
| 比較例E | 7.84 | 41.78 | 36 | 93 |
| 比較例F | 7.57 | 41.66 | 32 | 95 |
| 比較例G | 7.19 | 41.08 | 32 | 93 |

¹粘度はブルックフィールド粘度計により測定した。

²粒径は、BI-90 Plus Particle Size Analyzerによって測定された平均粒径である。

【 0 1 0 8 】

塗料1～5および比較塗料A～G

上で得られた水性ポリマー分散液を結合剤として使用して、表5に示される配合物および表6に示される結合剤の種類に基づいて、塗料1～5および比較塗料A～Gの塗料配合物を調製した。DB、BYK-190、酸化鉄ブラック、ブラックカーボン、HALOX SZP-391、およびTalc 800を含む表5に列挙された成分を、高速Cowles分散機を使用して1500rpmで混合して粉碎物を形成した。次いで、水、結合剤、DB、亜硝酸ナトリウム（15%）、AMP-95、およびBYK-024を粉碎物に加え、実験室用ミキサーを使用して500rpmで30分間混合した。

【 0 1 0 9 】

10

20

30

【表 5】

表 5

| 塗料配合 | | | |
|------------------------------------|-------|----------|--------------------------|
| 原材料 | キログラム | 機能 | 供給元 |
| 粉砕 | | | |
| ジエチレングリコールモノブチルエーテル(「DB」) | 12.00 | 造膜助剤 | The Dow Chemical Company |
| BYK-190 酸ブロックコポリマー | 1.00 | 分散剤 | BYK |
| 酸化鉄ブラック | 3.00 | 耐食顔料 | Bayer |
| PRINTEX ブラックカーボン | 0.50 | ブラックカーボン | Evonik |
| HALOX SZP-391 | 4.00 | 耐食顔料 | Halox |
| Talc 800 | 7.00 | 増量剤 | Jiaoling Chemical |
| 減少 | | | |
| 水 | 5.00 | | |
| 結合剤 | 60.00 | 結合剤 | |
| DB | 4.00 | 造膜助剤 | The Dow Chemical Company |
| 亜硝酸ナトリウム (15%) | 0.20 | フラッシュ防食剤 | Sinopharm Chemical |
| AMP-95 (商標) (2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール) | 0.12 | pH 調整剤 | ANGUS Chemical Company |
| BYK-024 ポリシロキサン | 0.10 | 消泡剤 | BYK Chemical |
| 合計 | 96.92 | | |

10

20

【 0 1 1 0 】

上で得られた塗料を上記の試験方法に従って評価し、結果を表 6 に示す。表 6 に示されるように、本発明の塗料 1 ~ 5 は全て熱安定性試験に合格し、プリスター評価が 2 F 以上であり、塩水噴霧試験により決定されるように 5 % 未満の錆、良好な接着性 (評価: 5 B)、および 10 の耐水性レベル (300 時間) の良好な耐食性を示した。対照的に、比較塗料 A ~ F は全て、低い耐食性を示した。加えて、比較例 A ~ C の結合剤は、AR-1025 または PEM の重合単位を含まず、その結果、基材へのコーティングフィルムの接着性は低い (比較塗料 A および B) か、または耐水性が低かった (比較塗料 B および C)。比較塗料 F はさらに熱安定性試験に不合格であり、耐水性が低いことを示した。比較塗料 G は、50 で 7 日間加熱した後に粗粒を示し、これは熱老化安定性が低いことを示す。

30

【 0 1 1 1 】

【表 6】

表 6

| 塗料 | 結合剤 | SSR (240時間) | 接着性 | 耐水性 (300時間) | 熱老化安定性 |
|--------|-------|----------------|-----|----------------|--------|
| 塗料 1 | 実施例 1 | 4 F / 1 % 錆 | 5 B | 1 0 | 合格 |
| 塗料 2 | 実施例 2 | 2 F / 3 % 錆 | 5 B | 1 0 | 合格 |
| 塗料 3 | 実施例 3 | 8 F / 錆なし | 5 B | 1 0 | 合格 |
| 塗料 4 | 実施例 4 | 4 F / 4 % 錆 | 5 B | 1 0 | 合格 |
| 塗料 5 | 実施例 5 | 2 F / 1 % 錆 | 5 B | 1 0 | 合格 |
| 比較塗料 A | 比較例 A | 4 MD / 1 0 % 錆 | 3 B | 6 F | 合格 |
| 比較塗料 B | 比較例 B | 4 D / 5 % 錆 | 3 B | 8 M | 合格 |
| 比較塗料 C | 比較例 C | 2 M / 5 % 錆 | 4 B | 6 M | 合格 |
| 比較塗料 D | 比較例 D | 2 MD / 1 0 % 錆 | 4 B | 6 F | 合格 |
| 比較塗料 E | 比較例 E | 8 M / 3 % 錆 | 4 B | 1 0 - | 合格 |
| 比較塗料 F | 比較例 F | 4 M / 5 % 錆 | 5 B | 8 M | 不合格 |
| 比較塗料 G | 比較例 G | 6 F / 2 % 錆 | 4 B | 1 0 | 粗粒 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 D 133/04 (2006.01) C 0 9 D 133/04

(72)発明者 シュジュン・シュー
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー 9 3 6

(72)発明者 ユージアン・ワン
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー 9 3 6

(72)発明者 バオキン・ツェン
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー 9 3 6

(72)発明者 ジア・タン
 中華人民共和国 シャンハイ 2 0 1 2 0 3 ジャンジアン・ハイ - テック・パーク ジャン・ヘン・ロード ナンバー 9 3 6

審査官 吉田 早希

(56)参考文献 特開2006-089589(JP,A)
 特開平06-279733(JP,A)
 特開2004-307544(JP,A)
 特開2015-040259(JP,A)
 特開2005-120164(JP,A)
 中国特許出願公開第105294925(CN,A)
 特開平04-053802(JP,A)
 米国特許第05332854(US,A)
 国際公開第2013/108588(WO,A1)
 米国特許出願公開第2009/0326142(US,A1)
 米国特許出願公開第2012/0214928(US,A1)
 米国特許第6756459(US,B2)
 米国特許第6566472(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
 C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
 C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

DB名 CAplus/REGISTRY(STN)