

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4104547号
(P4104547)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年4月4日(2008.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1
B05D 7/14	(2006.01)
B05D 1/36	(2006.01)
B05D 3/00	(2006.01)
C09D 4/00	(2006.01)
C09D 7/12	(2006.01)
B05D	7/14
B05D	1/36
B05D	3/00
C09D	4/00
C09D	7/12

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-516703 (P2003-516703)
(86) (22) 出願日	平成14年7月23日 (2002.7.23)
(65) 公表番号	特表2004-536707 (P2004-536707A)
(43) 公表日	平成16年12月9日 (2004.12.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/024044
(87) 国際公開番号	W02003/011480
(87) 国際公開日	平成15年2月13日 (2003.2.13)
審査請求日	平成17年6月23日 (2005.6.23)
(31) 優先権主張番号	09/919,576
(32) 優先日	平成13年7月31日 (2001.7.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(72) 発明者	フォルカー レコウスキ ドイツ 44892 ボーフム イーム ステンケルケン 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーティング層の作製方法であって、

(a) 樹脂固形分がオレフィン二重結合のラジカル重合によって硬化可能なバインダー系を含むコーティング剤であって、光安定剤として、3, 3, 5, 5 - 多置換によって立体的に妨害されるモルホリン - 2 - オン誘導体を、樹脂固形分を基準として0.1 ~ 4 重量%含むコーティング剤から基材上にコーティング層を適用する工程と、

(b) 適用されたコーティング層を熱硬化する工程と
を含み、

前記コーティング剤が、熱活性化可能なラジカル開始剤を含有する
ことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法で作製されたコーティング層でコーティングされた基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系二重結合のラジカル重合によって硬化するコーティング剤を用いたコーティング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

紫外線(ＵＶ)照射により硬化可能なコーティング剤やラジカル重合可能なバインダーを基礎としたコーティング剤を使用することは、自動車塗装や工業用塗装において既知である米国特許公報(特許文献1)および米国特許公報(特許文献2)。こうして作製されたコーティングの特徴は、外面トップコート、透明コートまたは封止層として特に望ましい優れた耐薬品性、耐擦傷性を有することである。

【0003】

屋外用途または高品位な屋内用途向けのコーティング層の作製に用いられるコーティング剤には、作製されるコーティング層の長期にわたる有効寿命を保証するために、立体的に妨害されるピペリジン類(いわゆるHALS化合物で、HALSとはヒンダードアミン光安定剤を指す)の群から選択されるラジカル捕獲剤を基礎とした光安定剤が通常はUV吸收剤と一緒に含まれている。これは、UV照射下でラジカル重合可能なコーティング剤にもあてはまる。

【0004】

ラジカル重合可能で、HALS光安定剤を含有するコーティング剤は、UV照射のもとで何の問題もなく硬化するが、一方、熱によるラジカル重合の場合は硬化がどうしても少々不完全になる。コーティング剤中にHALS光安定剤がなくても熱硬化は可能であるが、そのような場合、特に屋外用途においては紫外線の作用のもとでコーティングの有効寿命に限界がある。

【0005】

もし、有効寿命に限界があるという問題がなければ、コーティング中でオレフィン系二重結合のラジカル重合によって熱硬化するコーティング剤を、特に工業用塗装、例えば自動車塗装に使用することが本来は望ましい。それは、このコーティング剤を用いて作製されるコーティング層が優れた特性を有すること、さらに、熱硬化性コーティング剤を適用するように装備された従来のコーティングプラントで上記のコーティング剤を使用できるという可能性があるからである。簡潔に言えば、UV硬化技術を駆使する必要もなく、オレフィン系二重結合のラジカル重合によりUV照射下で化学的に架橋した耐候性コーティングの卓越した技術的特性範囲を有するコーティングを、基材、特に自動車の車体のような工業生産による基材に設けることができるということである。

【0006】

米国特許公報(特許文献3)より、3,3,5,5-多置換モルホリン-2-オン誘導体は、コーティング剤において、特に光安定剤として知られている。このコーティング剤は、UV照射下でラジカル重合可能なコーティング剤でもよい。

【0007】

【特許文献1】米国特許第5,425,970号明細書

【特許文献2】米国特許第5,486,384号明細書

【特許文献3】米国特許第6,140,326号明細書

【非特許文献1】「洗車による自動車のトップコートの耐引撃性を評価するための画一的な実験室試験方法の開発(Development of a uniform laboratory test method for assessing the car-wash scratch resistance of automotive top coats)」Th.クリマッシュ(Th. Kl imma sch)およびTh.エンゲベルト(Th. Engber t)著、1997年4月29日および30日ケルンで開催されたセミナーの議事録、テヒノロギー・ターゲー(Technologie-Tage)DFO議事録32、pp.59-66、アーデルシュトラーセ94、40215デュッセルドルフのドイチェフォルシュングスゲゼルシャフトフュアオーバーフレッヒエンベハンドルングe.V.(Deutsche Forschungsgesellschaft fuer Oberflaechenbehandlung e.V., Adressstrasse 94, 40215 Duesseldorf)出版。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0008】

驚くべきことに、特定の立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体を光安定剤として含むラジカル重合可能なコーティング剤でコーティング層を適用し熱硬化すると、紫外線に曝されても長期にわたる有効寿命を有するコーティング層が作製される可能性がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、コーティング層の作製方法であって、

(a)樹脂固形分がオレフィン二重結合のラジカル重合によって硬化可能なバインダー系を含むコーティング剤であって、光安定剤として、3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体を、樹脂固形分を基準として0.1~4重量%含むコーティング剤から基材上にコーティング層を適用する工程と、

(b)適用されたコーティング層を熱硬化する工程とを含む方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明による方法の工程a)において適用されたコーティング剤は、以後単に「コーティング剤」と呼ぶこともある。コーティング剤の樹脂固形分は、i)オレフィン二重結合のラジカル重合によって化学的に架橋可能なバインダー系(以後、単に「ラジカル重合可能なバインダー系」と呼ぶこともある)からなり、さらに任意にii)ラジカル重合しない成分を含んでいてもよい。樹脂固形分は、C=C当量で300~10,000、好ましくは350~3,000、より好ましくは400~1,500相当のオレフィン二重結合分を含む。

【0011】

ラジカル重合可能なバインダー系は、ラジカル重合が可能な1種以上のバインダーからなり、さらに任意にラジカル重合可能な1種以上の反応性シンナーを含んでもよい。ラジカル重合しない任意な含有成分とは、ラジカル重合しない1種以上のバインダー、ラジカル重合しない1種以上の反応性シンナー、および/またはラジカル重合しない1種以上の硬化剤である。

【0012】

ラジカル重合可能なバインダー系とは、オレフィン系二重結合のラジカル重合によりUV照射下で化学的に架橋するコーティング剤に従来からも使用されている種類のバインダー系である。そのようなバインダー系はこの分野の当業者には既知である。このバインダー系は、ラジカル重合可能なオレフィン系二重結合を有する1種以上のバインダーを含む。ラジカル重合可能なオレフィン系二重結合を有する適切なバインダーとしては、例えば、オレフィン系二重結合のラジカル重合により架橋することができる当業者に既知のバインダーをすべて含む。これらのバインダーは、1個の分子につき1以上、好ましくは平均して2~20、特に好ましくは3~10のラジカル重合可能なオレフィン二重結合を含むポリマー やオリゴマーのようなプレポリマーである。

【0013】

重合可能な二重結合は、例えば(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基、マレイン酸エステル基および/またはフマル酸エステル基の形で存在していてもよい。ラジカル重合可能な二重結合は、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、および/またはマレイン酸エステル基の形での存在が特に好ましい。

【0014】

プレポリマーまたはオリゴマーの例として、(メタ)アクリロイルを官能基とした(メタ)アクリル共重合体、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートおよびエポキシ樹脂(メタ)アクリレートで、数平均分子質量が例えば500~10,000、好ましくは500~5,000のものが挙げられる。

【0015】

10

20

30

40

50

オレフィン二重結合のラジカル重合によって化学的に架橋可能なバインダー系は、ラジカル重合可能なオレフィン二重結合を有する1種以上の反応性シンナーを含んでもよい。反応性シンナーは、分子質量が500未満の低分子量化合物である。反応性シンナーは一価不飽和、二価不飽和またはポリ不飽和でもよい。一価不飽和の反応性シンナーの例としては、(メタ)アクリル酸およびそのエステル類、マレイン酸およびその半エステル類、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、スチレン、ビニルトルエンが挙げられる。二価不飽和反応性シンナーの例としては、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタン1,3-ジオールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類を含む。ポリ不飽和反応性シンナーの例としては、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリートールテトラ(メタ)アクリレートが含まれる。

【0016】

ラジカル重合可能なバインダーとラジカル重合可能な反応性シンナーはどちらも、オレフィン二重結合に加えて同一または異なる官能基を1個以上さらに含んでもよい。官能基の例として、水酸基、イソシアネート基(任意にブロックイソシアネート基でもよい)、N-メチロール基、N-メチロールエーテル基、エステル基、カルバメート基、エポキシ基、アミノ基(任意にブロックアミノ基でもよい)、アセトアセチル基、アルコキシリル基およびカルボキシル基が挙げられる。

【0017】

ラジカル重合可能なバインダーおよび反応性シンナーが、それぞれにおいて、オレフィン二重結合に加えて官能基として水酸基を有する例をもとに説明をする。例えば(メタ)アクリロイル基と水酸基を有するポリウレタン樹脂は、官能基として水酸基をさらに有するラジカル重合可能なバインダーである。対応の水酸基を有するラジカル重合可能な反応性シンナーとしては、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートまたはペンタエリトリートールトリ(メタ)アクリレートなどの化合物が挙げられる。

【0018】

官能基は、オレフィン二重結合のラジカル重合による化学的架橋のためだけでなく、コーティング剤から適用されるコーティング層の付加的な化学的架橋にも使用されるとよい。付加反応および/または縮合反応が付加的な化学的架橋のメカニズムには適している。ラジカル重合可能なバインダーまたはラジカル重合可能な反応性シンナーに官能基が付いている場合、ラジカル重合可能な個々のバインダーにおいて、あるいは、ラジカル重合可能なバインダー同士および/またはラジカル重合可能な反応性シンナー同士の間で上記の付加反応および/または縮合反応がおこりうるであろう。ラジカル重合による架橋のメカニズムだけでなくこののような化学的架橋のメカニズムが1種以上存在する場合は、二段硬化コーティング剤という用語を使用する。

【0019】

上記のパラグラフに記載の付加反応および/または縮合反応は、当業者には既知であるが、相補的な反応性を有する官能基同士のコーティング化学における架橋反応を指し、例えば、エポキシ基のカルボキシル基への開環付加によるエステルと水酸基の生成、水酸基のイソシアネート基への付加によるウレタン基の生成、任意にブロックされたアミノ基のイソシアネート基への付加による尿素基の生成、水酸基とブロックイソシアネート基との反応によるウレタン基の生成とブロッキング剤の解離、水酸基とN-メチロール基との反応による水の分離、水酸基とN-メチロールエーテル基との反応によるエーテル化アルコールの分離、水酸基とエステル基のエステル交換反応によるエステル化アルコールの分離、水酸基とカルバメート基とのトランスウレタン化反応によるアルコールの分離、カルバメート基とN-メチロールエーテル基との反応によるエーテル化アルコールの分離、アミ

10

20

30

40

50

ノ基のエポキシ基への付加による開環と水酸基の生成、アミノ基またはアセトアセチル基のオレフィン二重結合を有する基、例えばアクリロイル基への付加である。

【0020】

コーティング剤の樹脂固形分は、オレフィン二重結合のラジカル重合によって化学的に架橋可能なバインダー系に加えて、ラジカル重合不可の成分、即ち、ラジカル重合不可のバインダー、ラジカル重合不可の反応性シンナーおよび／またはラジカル重合不可の硬化剤を含んでもよい。

【0021】

ラジカル重合不可のバインダーは、物理的に乾燥するバインダーであればよく、これは適用されたコーティング層から溶媒および／または水を放出させてただ単に硬化するバインダー、および／または付加反応および／または縮合反応、例えば前述のパラグラフに記載した付加反応および／または縮合反応によって化学的に架橋する官能基を有するバインダーでもよい。

10

【0022】

ラジカル重合不可のバインダーの例としては、例えば、それぞれヒドロキシル価が50～250mg KOH / gに相当する水酸基を官能基として有してもよいポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂および／または（メタ）アクリル共重合体樹脂が挙げられる。

【0023】

ラジカル重合不可の反応性シンナーとは、例えば上述のような付加反応および／または縮合反応によってコーティング層中で化学的に結合するような化合物である。例えば、ラジカル重合不可の水酸基を有するバインダーが樹脂固形分の一成分である場合は、1分子中少なくとも2つの水酸基を有し、ヒドロキシル価が250～700mg KOH / gの化合物が水酸基を官能基とする反応性シンナーとして含まれてもよい。例としては、対応のポリエーテルポリオール、オリゴエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびオリゴウレタンポリオールが挙げられる。

20

【0024】

ラジカル重合不可の硬化剤は、二段硬化コーティング剤にのみ含有される。ラジカル重合不可の硬化剤とは、官能基を有する化合物であり、付加反応および／または縮合反応による化学的架橋に関しては、樹脂固形分中の他の成分の官能基に対して相補的な反応官能性を呈する化合物である。例えば、樹脂固形分に水酸基を官能基とする成分が含まれている場合、水酸基に対して反応性がある適当な化合物が硬化剤として適している。付加によって水酸基と化学的に架橋する硬化剤の例としては、コーティング化学で従来から使用されているポリイソシアネート類が挙げられる。縮合で水酸基と化学的に架橋する硬化剤の例としては、ブロックイソシアネート類、メラミン樹脂のようなアミノプラスチック樹脂、エステル交換架橋剤が挙げられるが、どれもコーティング化学で従来から使用されているものである。

30

【0025】

ラジカル重合可能なバインダー系に加えて、付加反応および／または縮合反応可能な官能基を有するラジカル重合不可の成分もコーティング剤の樹脂固形分に含まれている場合、ラジカル重合不可の個々の成分において付加反応および／または縮合反応による化学的架橋反応が可能である。あるいは、ラジカル重合不可の異なる成分間で、および／またはラジカル重合可能なバインダー系の成分とラジカル重合不可の成分との間で任意に付加反応および／または縮合反応による化学的架橋反応が可能である。これらの可能性のある組み合わせのうちいずれかが存在する場合も、二段硬化コーティング剤という用語を使用する。

40

【0026】

コーティング剤の樹脂固形分は、例えば、60～100重量%のラジカル重合可能なバインダー系と、0～40重量%のラジカル重合不可の成分とからなる。好ましくは、樹脂固形分は、100重量%のラジカル重合可能なバインダー系からなる。

50

【0027】

コーティング剤の樹脂固形分を構成する成分の官能性によっては、コーティング剤は多液型コーティング剤であってもよい。これは早計な化学的架橋が行われないように数種の成分、例えば2成分の場合、1成分ごとに分けて保存するコーティング剤である。適用の直前にこれらの成分を混合して適用できるようにコーティング剤を形成する。

【0028】

コーティング剤は液状または粉体であってもよい。液状コーティング剤は、水および/または有機溶剤を含んでもよいし、あるいは溶剤と水を使用しないいわゆる100%固形分のコーティング系でもよい。水性コーティング剤の場合、十分な水による希釈性を得るために、含有するバインダーをイオン的または非イオン的に安定化させてもよい。上記の方法とは別に、または上記の方法に加えて、外部乳化剤を使って水による希釈性を得ることもできる。

10

【0029】

液状コーティング剤中に任意に含有させる有機溶剤は、従来のコーティング用溶剤である。有機溶剤はバインダーの調製時に使用してもよいし、または別途添加する。好適な溶剤の例としては、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどの一価または多価アルコール類；ジエチレンジコールジアルキルエーテル、ジブロピレンジコールジアルキルエーテル（それぞれ炭素数1～6のアルキル基）、エトキシプロパノール、ブチルグリコールなどのグリコールエーテル類またはエステル類；エチレンジコール、プロピレンジコールおよびこれらのオリゴマーなどのグリコール類、N-メチルピロリドンならびにメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサンなどのケトン類；酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミルのようなエステル類；芳香族炭化水素化合物類、キシレン、「ソルベッソ（Solvesso）100」（芳香族炭化水素化合物の混合物で沸点155～185を有する商品の登録商標）および脂肪族炭化水素化合物類が挙げられる。水性コーティング剤の場合に、さらに有機溶剤も使用するのであれば、水と混和性のある有機溶剤が好ましい。

20

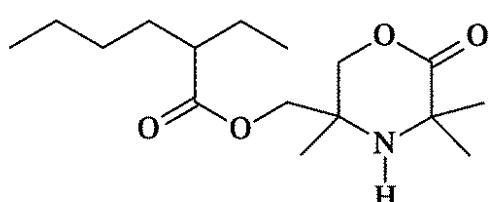
【0030】

本発明で重要なことは、コーティング剤が、光安定剤として、3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体が、樹脂固形分を基準として0.1～4重量%、好ましくは0.5～3重量%含むことである。3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体は、1個以上、例えば1～8個のそうした3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン環を含む化合物である。米国特許公報（特許文献3）には3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体について明確に記載されているが、これに制限するものではない。本発明の方法における工程a)で適用されるコーティング剤には、下記の式（米国特許公報（特許文献3）の実施例A19）に対応する3,3,5,5-多置換モルホリン-2-オン誘導体が光安定剤として含有されることが特に好ましい。

30

【0031】

【化1】



40

【0032】

コーティング剤には、熱により活性化し、その種類によって分解する温度が異なるラジカル開始剤が含まれることが好ましい。このようなラジカル開始剤の例としては、特に有

50

機の過酸化物、有機アゾ化合物または炭素 - 炭素結合切斷開始剤が含まれ、例えば過酸化ジアルキル、ペルオキソカルボン酸、ペルオキソジカーボネート、ペルオキシ酸エステル、ヒドロペルオキシド、ケトン過酸化物、アゾジニトリルまたはベンズピナコールシリルエーテルが挙げられる。ラジカル開始剤の好ましい使用量は、樹脂固形分を基準として0.1 ~ 5重量%である。

【0033】

コーティング剤は、例えば透明コートまたは透明な封止コーティング剤などの無色のコーティング剤、または着色したコーティング剤でもよい。封止コーティング剤という用語については、本願において、例えばコーティングに特定の耐引撃性を与えるために基材の塗装側の外面コーティング層に適用されるコーティング剤を意味すると理解すべきである。

10

【0034】

コーティング剤には、充填剤、および / または透明、着色および / または特別な効果を付与する顔料および / または可溶性染料が含まれてもよい。無機または有機の着色性顔料の例として、二酸化チタン、微粉化二酸化チタン、酸化鉄顔料、カーボンブラック、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドンまたはピロロピロール顔料が挙げられる。特別な効果を付与する顔料の例としては、例えば、アルミニウム、銅または他の金属からなるメタリック顔料；金属酸化物でコーティングしたメタリック顔料、例えば二酸化チタンまたは混合酸化物でコーティングしたアルミニウム、二酸化チタンでコーティングしたマイカのようなマイカをコーティングした顔料などの光干渉顔料、ならびに特別な効果を与えるグラファイト顔料が挙げられる。好適な充填剤としては、シリカ、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムおよびタルクが挙げられる。

20

【0035】

3, 3, 5, 5 - 多置換によって立体的に妨害されるモルホリン - 2 - オン誘導体、および含有すると好ましいラジカル開始剤に加えて、当業者には既知である従来の使用量で、従来のコーティング添加剤を、さらにコーティング剤に樹脂固形分を基準として例えば5重量%まで含有させてもよい。従来のコーティング添加剤の例としては、均展剤、ケイ酸微粒子、層状ケイ酸塩、流動学的に効果的な尿素化合物などの流動性作用剤、例えばカルボキシ基を官能基とした部分架橋ポリマーまたはポリウレタン系の増粘剤、消泡剤、湿润剤、はじき防止剤、ベンゾインなどの脱泡剤、酸化防止剤、UV吸収剤、さらに任意に添加される光開始剤が挙げられる。立体的に妨害されるピペリジン型のHALS化合物は含有させない方が好ましい。

30

【0036】

液状コーティング剤は、従来の方法で個々の構成成分を分散、混合および / または均質化させて調製される。

【0037】

粉体コーティング剤は、例えば、すべての必要成分を乾式混合した処方すみの粉体塗料をペースト状の溶融物状に押出成形し、溶融物を冷却し、粗粉碎、微粉碎を行い、任意に篩分けを行い所望の粉末度に調製すればよい。粉体状のコーティング剤は、水性パウダーコーティングのスラリーとしても使用できる。

40

【0038】

コーティング剤は単層コーティングの作製に使用できる。しかしながら、特に液状コーティング剤の場合には、多層コーティングの1層以上のコーティング層の作製に使用することが好ましい。例えば、プライマー、プライマーサーフェーサー、ベースコート、透明コート、単一層のトップコートおよび / または封止層の作製に使用することが好ましい。コーティング剤は多層コーティングの外面コーティング層の作製、例えば透明コート層または着色した不透明なトップコート層および / または透明な封止層の作製に好ましく用いられる。

【0039】

好ましい実施形態によれば、コーティング剤を、着色したベースコート層上の外面透明

50

コート層作製用の透明コート用コーティング剤として使用する。

【0040】

さらに好ましい実施形態によれば、コーティング剤を、透明コートまたはトップコート層上の外面封止層作製用の透明な封止コーティング剤として使用する。

【0041】

さらに好ましい実施形態によれば、コーティング剤を、単層または多層のプレコートされた基材、例えば、プライマーおよび/またはプライマーサーフェーサー層を施した基材上の外面着色トップコート層作製用のトップコートコーティング剤として使用する。

【0042】

多層コーティングの作製においては、少なくとも1つのコーティング層が上記記載のコーティング剤から適用される。上記記載のコーティング剤から適用されないコーティング層は、多層コーティング中の対応のコーティング層の作製において従来使用されている当業者には既知のコーティング剤から適用される。例えば、上記の好ましい実施形態の場合、最初に適用されるコーティング層は、該当するコーティング層の適用に従来使用されている適切なコーティング剤であって、上記のコーティング剤とは異なるもので適用し、対応の外面コーティング層を本発明の方法にしたがって適用する前に任意に硬化させてよい。

10

【0043】

様々な基材にあらかじめ任意にプレコートしておいてもよいが、この基材の表面全体または部分的な領域にコーティング剤を適用することができる。好適な基材としては、感温性または非感温性の基材のいずれのものでもよく、例えば木、木製材料、金属、プラスチックまたは金属とプラスチック部分を混合して構成した基材が含まれる。例えば、自動車の車体や車体の部品、ファサードの部品、窓枠、屋外および屋内の家具、家庭用電気器具の筐体である。

20

【0044】

方法の工程a)におけるコーティング剤の適用は従来の方法に従って行えばよく、作製するコーティング層の種類にもよるが乾燥コーティング厚が例えば10~80μmになるように吹付けコーティングで行なうことが好ましい。

【0045】

本発明のコーティング剤を多層コーティングの作製に使用する場合は、当業者には知られたウェット-イン-ウェット技法でコーティング剤を適用してもよい。この技法では、少なくともあらかじめ乾燥はさせてあるが未硬化である少なくとも1つのコーティング層の上に、本発明のコーティング剤からコーティング層を適用し、上記の未硬化のコーティング層と一緒に硬化させる方法、および/または本発明のコーティング剤から適用し、任意ではあるが、少なくともあらかじめ乾燥させてあるが未硬化なコーティング層の上に、さらに少なくとももう1つのコーティング層を適用し、本発明のコーティング剤から適用されたコーティング層と一緒に硬化させる方法である。

30

【0046】

方法の工程a)の終了後、工程a)で適用されたコーティング層の熱硬化を行う工程b)は即座に続けるとよい。しかしながら、一般に、工程a)から工程b)への間は、例えば2~30分という短い時間がおかれ、その目的は、適用されたコーティング剤の性状にもよるが、例えば、蒸発分離および/または均展(液状コーティング剤の場合)、または溶融と均展(粉体コーティング剤の場合)である。この時間の間隔に行われる上記のようなプロセスを熱の作用で促進させてもよい。例えば、目的温度は20~120である。しかし、いずれの場合でも、温度は化学的架橋が特にラジカル重合によってはっきり認知できるほど引き起こされる温度より下がる。この温度は、特に、方法の工程b)における熱硬化に必要な最低温度より下となる。

40

【0047】

本発明の方法における工程b)では、適用されたコーティング層が加熱によって熱硬化する。こうしている間にラジカル重合を開始し完了させるのに十分なコーティング層温度

50

または目的温度が得られる。熱硬化中の温度曲線は一定か、またはいくつかの段階をたどるとよい。後者の場合、例えば、オレフィン二重結合のラジカル重合によってのみ硬化するコーティング剤ではなく、上記に述べたような二段硬化コーティング剤を使用した場合は特に好都合であろう。方法の工程 b) における目的温度は、例えば 60 ~ 180 である。

【0048】

方法の工程 b) による熱硬化の最中は、例えば、赤外線および / または近赤外線照射、および / または対流および / または誘導加熱（金属製基材の場合）などの従来の方法の内の 1 つ、またはいくつかを組み合わせて加熱すればよい。赤外線照射および / または対流が好ましい。

10

【0049】

方法の工程 b) による熱硬化の前、熱硬化中および / または熱硬化後に紫外線の作用でコーティング層の硬化を促進してもよい。しかしながら、促進用の UV 照射は行わずにすませる方が好ましい。

【0050】

本発明の方法は屋外用途の基材にコーティングを作製するのに適しているが、屋内用途の基材上のコーティングにも適しており、後者は、例えば入射する太陽光の UV 光線または UV 光線を発する室内灯に曝される場合、あるいは UV 光線に対する保護予防策とする場合である。

【0051】

本発明の方法は工業用塗装や自動車用塗装に有利に使用することができ、後者の自動車用塗装の場合、自動車の OEM による仕上げ塗りと塗り替えの両方である。

20

【0052】

基材のなかでも工業的に生産された基材、例えば自動車のボディーに、オレフィン二重結合のラジカル重合により紫外線のもと化学的に架橋した耐候性コーティングのもつ技術的特性の卓越した範囲を有するコーティングが設けられるとよい。UV 硬化技術は使わずに、例えば、工業的な OEM 塗装で従来使用しているベーキングオーブンに入れて、または塗装店用に従来使用されている加熱塗装用ブースに入れて、または従来の赤外線ラジエータを使って硬化させればよい。

【実施例】

30

【0053】

（実施例 1（ポリウレタンアクリレート溶液の調製））

最初に、0.125 モルのネオペンチルグリコールを 65 で酢酸ブチルに溶解させて、酢酸ブチル中にウレタンアクリレートが 80 重量 % となる溶液を調製した。さらに 1 モルのトリメリックヘキサンジイソシアネートを 65 で添加し、バッチを 70 に加熱した。発熱反応終了後、NCO の値が一定になるまで 80 で加熱を続けた。その後、4-メトキシフェノール（抑制剤）とジブチル錫ジラウレート（触媒）を全バッチを基準としてそれぞれ 0.05 重量 % ずつ添加した。温度が 80 を超えることがないようにして 2.75 モルのブタンジオールモノアクリレートを 60 で添加した。NCO の値が < 0.1 となってから、固体分を酢酸ブチルで調整した。

40

【0054】

（外面透明コート層を有する多層コーティングの作製）

（実施例 2（比較））

実施例 1 で得た樹脂溶液を、固体分 50 重量 % になるまで酢酸ブチルで希釈した。97 重量部のこの溶液を、0.1 重量部のラジカル重合可能なシリコーン均展剤、1 重量部の光安定剤（ピペリジン系の HALS 化合物）、0.5 重量部のベンズトリアゾール系の UV 吸収剤、-ヒドロキシケトン類の群から選択された光開始剤を 1 重量部、およびアシルホスフィン酸化物類の群から選択された光開始剤を 0.4 重量部と混合して透明コート用コーティング剤を作製した。

【0055】

50

こうして得た透明コート用コーティング剤を吹付けにより乾燥コーティング厚が 35 μm になるようにテストパネルに適用した。テストパネルは、陰極電着塗装のプライマー、プライマーサーフェーサーおよび水性ベースコート層という 3 層のプレコートが設けられており、最後のベースコート層は 80 で 10 分間乾燥させてあった。60 で 10 分間蒸発分離させた後、透明コート用コーティング層を UV 照射で硬化させた（出力 100 W / cm の中圧水銀放電灯、対象までの距離が 14 cm、ベルトスピード 1.5 m / 分）。

【0056】

（実施例 3（本発明による））

実施例 1 で得た樹脂溶液を、固体分 50 重量 % になるまで酢酸ブチルで希釈した。この溶液 96.5 重量部を、実施例 2 のシリコーン均展剤 0.1 重量部、実施例 2 の UV 吸收剤 0.6 重量部、米国特許公報（特許文献 3）の実施例 A19 による 3, 3, 5, 5 - 多置換モルホリン - 2 - オン誘導体（光安定剤として）1.2 重量部、および易熱性過酸化物系ラジカル開始剤（「トリゴノックス（TrigonoX）（登録商標）21」という商品名でアクゾ社から販売されている）1.6 重量部と混合して透明コート用コーティング剤を作製した。

【0057】

こうして得た透明コート用コーティング剤を吹付けにより乾燥コーティング厚が 35 μm になるようにテストパネルに適用した。テストパネルは、陰極電着塗装のプライマー、プライマーサーフェーサーおよび水性ベースコート層という 3 層のプレコートが設けられており、最後のベースコート層は 80 で 10 分間乾燥させてあった。60 で 10 分間蒸発分離させた後、透明コート用コーティング層を 140 で 20 分間焼いた。

【0058】

（実施例 4（比較））

実施例 3 で使用した 1.2 重量部の光安定剤のかわりに実施例 2 の光安定剤を 1.2 重量部使用した以外は実施例 3 と同じ操作を行った。

【0059】

透明コート層は硬化せず粘着性であった。

【0060】

（実施例 5（比較））

50 重量 % の樹脂溶液を 96.5 重量部から 97.7 重量部にかえたことと、光安定剤の使用をやめたことを除いて実施例 3 と同じ操作を行った。

【0061】

実施例 2、3 および 5 で作製した多層コーティングの技術的評価の結果を表 1 に示す。

【0062】

【表1】

表1:

	実施例2	実施例3	実施例5
残留光沢度(%) ¹⁾	78	78	78
DIN EN ISO1522 による 振り子式硬度 (振動数)	115	114	114
SAE J 1960 による 短期耐候性 5000 時間、CAM 180	良好	良好	不良、 700 時間後光沢の 低下が著しい

10

【0063】

残留光沢(%)を測定した(初期光沢の多層コーティングを引掻いた後の光沢に対する割合で、それぞれ照明の角度を20°で光沢測定した)。アムテックキスラー社(Amtec Kistler)の実験室規模の洗車装置で引掻きをつけた(参考:非特許文献1)。

20

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. コーティング層の作製方法であって、

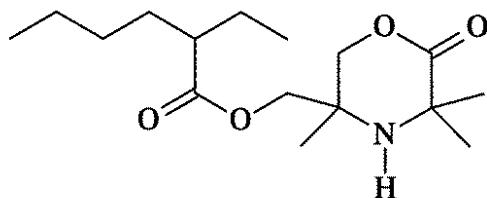
(a)樹脂固形分がオレフィン二重結合のラジカル重合によって硬化可能なバインダー系を含むコーティング剤であって、光安定剤として、3,3,5,5-多置換によって立体的に妨害されるモルホリン-2-オン誘導体を、樹脂固形分を基準として0.1~4重量%含むコーティング剤から基材上にコーティング層を適用する工程と、

(b)適用されたコーティング層を熱硬化する工程と
を含むことを特徴とする方法。

30

2. 前記モルホリン-2-オン誘導体が

【化1】



40

であることを特徴とする1.に記載の方法。

3. 前記コーティング剤が、熱活性可能なラジカル開始剤を含有することを特徴とする
1.または2.に記載の方法。

4. 前記コーティング剤が、水性コーティング剤、溶剤系コーティング剤、無溶剤系液状コーティング剤、水を含まない液状コーティング剤および粉体コーティング剤からなる群から選択されることを特徴とする1.~3.のいずれか一項に記載の方法。

5. 前記コーティング層が、単一層のコーティングとして適用されることを特徴とする1.~4.のいずれか一項に記載の方法。

6. 前記コーティング層が、プライマー、プライマーサーフェーサー、ベースコート、

50

透明コート、単一層のトップコートおよび封止層からなる群から選択される多層コーティングのうちの少なくとも1つのコーティング層として適用されることを特徴とする1.~5.のいずれか一項に記載の方法。

7. 前記コーティング層が、着色ベースコート層上に、外面透明コート層として透明コート用コーティング剤から適用されることを特徴とする6.に記載の方法。

8. 前記コーティング層が、透明コート層とトップコート層とからなる群から選択されるコーティング層上に、封止層として透明な封止コーティング剤から適用されることを特徴とする6.に記載の方法。

9. 前記コーティング層が、プレコートされた基材上に、外面着色トップコート層としてトップコート用コーティング剤から適用されることを特徴とする6.に記載の方法。 10

10. 前記基材が、自動車の車体および車体の部品からなる群から選択される基材であることを特徴とする1.~9.のいずれか一項に記載の方法。

11. 熱硬化は、赤外線照射および対流加熱からなる群から選択される少なくとも1種の加熱方法によって行われることを特徴とする1.~10.のいずれか一項に記載の方法。

12. 1.~11.のいずれか一項に記載の方法で作製されたコーティング層でコーティングされた基材。

フロントページの続き

(72)発明者 オリバー レイス
ドイツ 5 8 4 5 6 ヴィッテン チエストラーセ 3

(72)発明者 クリストイーヌ クルツ
ドイツ 4 2 6 5 9 ゾーリンゲン デュラーヴェーグ 5 テー

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特表2001-516751(JP, A)
特開2001-002958(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B05D 1/00-7/26