

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7544695号  
(P7544695)

(45)発行日 令和6年9月3日(2024.9.3)

(24)登録日 令和6年8月26日(2024.8.26)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40	
C 0 8 G 18/42 (2006.01)	C 0 8 G 18/42	
C 0 8 G 18/62 (2006.01)	C 0 8 G 18/62	0 1 6
C 0 9 D 175/02 (2006.01)	C 0 9 D 175/02	
C 0 9 D 175/04 (2006.01)	C 0 9 D 175/04	
請求項の数 19 (全31頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-525184(P2021-525184)	(73)特許権者	518326445 オルネクス ネザーランズ ビー・ヴィ・ オランダ国 4 6 1 2 R B ベルヘン オ ブゾーム スインテーセバーン 1
(86)(22)出願日	令和1年11月5日(2019.11.5)	(74)代理人	110000855 弁理士法人浅村特許事務所
(65)公表番号	特表2022-507043(P2022-507043 A)	(72)発明者	デウォルフ、エルウィン オランダ王国、ペーペー ホーヘルハイ デ、スポールバーン 2
(43)公表日	令和4年1月18日(2022.1.18)	(72)発明者	ゴージェブーレ、マリヌス オランダ王国、シント - アナラント、 ホーエンデルベク 2 5
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/080228	審査官	引 智子
(87)国際公開番号	WO2020/094636		
(87)国際公開日	令和2年5月14日(2020.5.14)		
審査請求日	令和4年10月31日(2022.10.31)		
(31)優先権主張番号	18204610.2		
(32)優先日	平成30年11月6日(2018.11.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 外観を改善した非水性架橋性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

・ 1, 0 0 0 ~ 4, 0 0 0 ダルトンの重量平均分子量 Mw、6 0 0 ~ 2, 5 0 0 ダルトンの数平均分子量 Mn、8 0 ~ 3 0 0 mg KOH / g 樹脂の間のヒドロキシル価、及び M e t t l e r D S C 8 2 2 E 熱量計を使用して、D E N E N I S O 1 6 8 0 5 及び I S O 1 1 3 5 7 に従って測定される、- 4 ~ 7 のガラス転移温度 Tg を有するポリオール a 1) 少なくとも 3 5 重量%と、  
・ レオロジー剤としてポリ尿素生成物 a 2) 0 . 1 ~ 1 0 重量%と  
を含むポリオール成分。

【請求項 2】

ポリオール a 1) が、3, 0 0 0 ダルトンより低い Mw を有する、請求項 1 に記載のポリオール成分。

【請求項 3】

ポリオール a 1) が、ポリエステルポリオール、(メタ)アクリルポリオール、及びそれらの混合物又はハイブリッドから選択される、請求項 1 又は 2 に記載のポリオール成分。

【請求項 4】

ポリオール a 1) が、1, 5 0 0 ~ 4, 0 0 0 ダルトンの重量平均分子量 Mw 及び 9 0 0 ~ 2, 5 0 0 ダルトンの数平均分子量 Mn を有する(メタ)アクリルポリオールである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 5】

ポリオール a 1 ) が、

- ・ スチレン又は置換スチレンモノマー 5 ~ 50 重量%、
- ・ ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリルモノマー 10 ~ 50 重量%、
- ・ 1 ~ 6 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル (メタ) アクリレートモノマー 10 ~ 70 重量%、
- ・ 7 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル (メタ) アクリレートモノマー 0 ~ 20 重量%、
- ・ (メタ) アクリル酸 0 ~ 5 重量%

から得られる (メタ) アクリルポリオールである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 6】

ポリオール a 1 ) が、1,000 ~ 3,000 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  及び 1,500 ダルトンより低い数平均分子量  $M_n$  を有するポリエステルポリオールである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 7】

ポリオール a 1 ) が、

- ・ 少なくとも二官能性のカルボン酸、その C 1 ~ C 4 アルキルエステル及び / 又はその無水物の 1 種又は複数 5 ~ 58 重量%、
- ・ 少なくとも二官能性のヒドロキシ化合物 42 ~ 95 重量%、さらに詳細には、
  - ・ 二官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 40 重量%、
  - ・ 三官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 49 重量%、及び
  - ・ 四官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 10 重量%、

並びに、

- ・ 4 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐の単官能性カルボン酸及び / 又はヒドロキシ化合物 0 ~ 50 重量%、

の重合により得られるポリエステルポリオールである、請求項 1 ~ 3 又は 6 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 8】

ポリ尿素生成物 a 2 ) が、ポリイソシアナート又はそのイソシアヌレート、ピウレット若しくはウレトジオン誘導体と少なくとも 1 種のモノアミンの反応により形成される尿素生成物である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 9】

ポリイソシアナートが、ヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアナート (HMDI)、そのイソシアヌレート 3 量体又はそのピウレット、trans - シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイソシアナート、パラ - 及びメタ - キシリレンジイソシアナート、並びにトルエンジイソシアナートの群から選択され、且つ / 或いはモノアミンが、n - 脂肪族アミン；シクロヘキシルアミン；ベンジルアミン；3 - メトキシプロピルアミン；S - アルファ - メチルベンジルアミン及び 2 - フェネチルアミン、並びにそれらの混合物から選択される第一級アミンである、請求項 8 に記載のポリオール成分。

【請求項 10】

ポリ尿素生成物 a 2 ) が、ポリオール a 1 ) の存在下で調製される、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 11】

ポリオール成分 a ) 中のポリオール a 1 ) の量が 50 ~ 90 重量%であり、ポリオール a 1 ) と異なるポリオール R を、ポリオール a 1 )、ポリオール R ) 及びポリ尿素化合物 a 2 ) の全重量に対して 40 重量%未満含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリオール成分。

【請求項 12】

- a ) 請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の少なくとも 1 種のポリオール成分 a ) と、
- b ) 任意選択で、ポリオール a 1 ) と同じでも、異なってもよく、少なくとも 2 個の遊

10

20

30

40

50

離 - O H 基を有する少なくとも 1 種のポリオール b ) と、  
 c ) ポリオール a 1 ) 及び / 又は b ) と反応可能な架橋剤と、  
 d ) 任意選択で、ポリオール a 1 ) 及び / 又は b ) の - O H 基と架橋剤 c ) との間の反応を触媒するための触媒と  
 を含む架橋性組成物。

【請求項 13】

ポリオール b ) が存在し、700 ~ 10,000 ダルトンの Mw 及び - 80 ~ 90 の間のガラス転移温度 Tg を有する、請求項 12 に記載の架橋性組成物。

【請求項 14】

ポリオール b ) が、ポリエステルポリオール及び (メタ) アクリルポリオール、それらのポリアクリレートポリエステルポリオールハイブリッド及び混合物から選択される、請求項 12 又は 13 に記載の架橋性組成物。

10

【請求項 15】

架橋剤 c ) が、アミノ架橋剤樹脂、イソシアナート若しくはブロックイソシアナート、又はアミノ架橋剤樹脂と (ブロック) イソシアナートの混合物から選択される、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の架橋性組成物。

【請求項 16】

A S T M D 4 2 8 7 に従ってレオメータで決定される、25 で測定して 1000 s - 1 のせん断速度で 20 ~ 200 m P a . s の間の適用粘度で少なくとも 50 重量 % の固形分を有する、請求項 12 ~ 15 のいずれかに記載の架橋性組成物。

20

【請求項 17】

ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) (存在する場合) の全量に対して、

- ・ポリ尿素生成物 a 2 ) 0 . 1 ~ 10 重量 %、
- ・ポリオール a 1 ) + ポリオール b ) 10 ~ 89 重量 %、
- ・架橋剤 c ) 10 ~ 89 重量 %、
- ・任意選択で、触媒 d ) 0 . 001 ~ 10 重量 %、

を含む、請求項 12 ~ 16 のいずれかに記載の架橋性組成物。

【請求項 18】

請求項 12 ~ 17 のいずれかに記載のコーティング組成物を運搬車両の少なくとも一部分に適用するステップと、適用されたコーティング組成物を 5 ~ 180 の範囲の温度で硬化するステップとを含む、コーティングを提供する方法。

30

【請求項 19】

第 1 の水性着色層を、電着層を任意選択で含む金属に適用し、次に 90 より低い温度での蒸発分離、次いで水性ベースコート層の適用、90 より低い温度での別の蒸発分離、その後、請求項 12 ~ 17 のいずれかに記載のコーティング組成物を含むクリアコート層の適用を行い、次にすべての層に対して 1 つの高温焼付硬化ステップを同時に 80 ~ 180 の範囲の温度で行うステップを含む、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、架橋剤と反応することができる遊離ヒドロキシル基を有するポリオールと、任意選択で、この反応を触媒する触媒と、ポリ尿素レオロジー剤とを含み、外観を改善し、VOC を低減した架橋性組成物、並びにコーティングにおけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

OEM クリアコーティングの場合、流動挙動の制御、すなわち垂れ落ちとレベリングの競合過程が、それらの配合物のおそらく最も重要で最も困難な側面である。この問題は、塗料を垂直に配置された表面に噴霧したいとき、特に厳しい。コーティングは、外観を悪化させる表面不整又は波打ちを最小限に抑え、自動車仕上げに求められている必要な外観

50

特性を生じるために平滑化することができなければならない。この間に、垂れ落ちが起こる。垂れ落ち及びレベリングを支配している因子は必ず互いに対立するので、完全なレベリングで系を設計すると、深刻な垂れ落ちを生じることになるのに対して、完全な垂れ落ち制御によっては、ほとんどレベリングを生じない。その結果、垂れ落ち及びレベリングに影響を及ぼすそれらの因子のバランスを保つことによって妥協しなければならない。通常、レオロジー剤、特にポリ尿素生成物をベースにしたレオロジー剤が、バランスを見出す助けとなるために使用される。ポリ尿素ベースのレオロジー剤及びポリオールにおけるそれらの使用が、例えば欧州特許第0192304号、米国特許第4851294号、同第4311622号及び米国特許出願公開第20140378587号に記載されている。

#### 【0003】

レベリング及びますます改善された外観は、今日の自動車OEM市場において最も重要である。クリアコートコーティングの仕様書はますます厳格であるだけでなく、ますますより粗く、より安価な基材が使用されている。さらに、非クリアコート層のフラッシュ及び乾燥時間が低減され、その結果最適なレベリングが達成されないことが多い。したがって、クリアコートコーティング組成物が、金属基材の粗さを隠すための特性も有することがますます重要である。クリアコートの収縮が大きいほど、基材粗さのこの移りは顕著になりうる。ことが、米国特許出願公開第20080146720号及びBasics of Coating technologyのBASFハンドブック、333~334頁から公知である。収縮を減らす解決策があるとすれば、配合物の固形分を増加させることである。これは、放射線硬化性コーティング配合物において周知である。しかし、温度硬化性噴霧可能配合物の場合、これは、あまり明白でない。固形分を上げ、高固形物クリアコート組成物を配合することは、結合剤の分子量を低減することによって達成することができる。しかし、分子量が低くなると、結合剤T<sub>g</sub>が、より高価でより硬質のモノマーで補償されない場合に低くなる。その結果、分子量を下げると、コーティング性能に厳しい影響を及ぼす(Epple & Vogel, European Coating Journal, 07-08/2005, 49頁)。さらに、分子量が低くなると、結合剤の粘度も低くなり、その結果垂れ落ちが多くなる。尿素ベースのレオロジー剤を含む高固形物クリアコートコーティングのなかには、以前に記載されたものもある。

#### 【0004】

米国特許第4528319号には、ウレタン結合剤、メラミン硬化剤、及びウレタン-尿素ポリマーとシリカ粒子とからなる流動制御系を含む高固形物噴霧可能クリアコートが記載されている。しかし、本特許の図1に示した垂れ落ちデータにより、これらのコーティングは、垂れ落ち挙動及び今日の標準に従って許容されるバランスをもたらさないことが示される。

#### 【0005】

米国特許第8148460号には、ピスマス触媒の存在下でベンジルアミン及びヘキサメチレンジイソシアナートをベースにしたレオロジー剤を含む高固形物クリアコートが記載されている。データは提示されていないが、配合物が良好なバランスをもたらすと主張された。しかし、組成物を130で45分間焼き付ける必要があり、これは、今日の標準に従って許容できない。

#### 【0006】

米国特許第8207268号及び国際公開第2006/074895号には、ポリ尿素ベースのレオロジー剤を含む、高固形物で配合されたクリアコートコーティングが開示されている。しかし、この固形分では、粘度が噴霧適用に高すぎ、引落適用のみ可能になった。さらに、配合物は、予想される良好なバランスをもたらさなかった。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

したがって、改善されたレベリング及び外観、優れた垂れ落ち防止性、並びに硬度、耐化学薬品性、柔軟性及び耐久性などのバランスの取れた他の関連性のあるコーティング特

10

20

30

40

50

性をもたらす、クリアコート組成物、特に高固形物又は低VOC組成物が明らかに求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願人は、前述の組成物の欠点を克服し、上記の特性の組合せをもたらすポリオール成分及びコーティング組成物を見出した。したがって、本発明は、1,000~4,000ダルトンの重量平均分子量Mw、600~2,500ダルトンの数平均分子量Mn、80~300mg KOH/g樹脂の間のヒドロキシル価(OH値)及び-10~90のガラス転移温度Tgを有するポリオールa1)少なくとも35重量%と、レオロジー剤としてポリ尿素生成物a2)0.1~10重量%を含むポリオール成分a)、並びに架橋性組成物におけるその使用に関する。

10

【0009】

本出願人は、架橋性コーティング組成物、特に高固形物又は低VOC組成物における本発明による特定のポリオール成分の使用により、改善されたレベリング及び外観、優れた垂れ落ち防止性、並びに硬度、耐化学薬品性、柔軟性及び耐久性などのバランスの取れた他の関連性のあるコーティング特性をもたらすことができることを見出した。したがって、本発明はまた、本発明によるポリオール成分が、コーティング組成物又は配合物において少なくとも1種の他の架橋性オリゴマー又はポリマー及び少なくとも1種の架橋剤と一緒に添加される方法にも関する。

【0010】

したがって、本発明はさらに、

a) 下記のa1)とa2)とを含むポリオール成分、

a1) 1,000~4,000ダルトンの重量平均分子量Mw、600~2,500ダルトンの数平均分子量Mn、80~300mg KOH/g樹脂の間のOH値及び-10~90の間のガラス転移温度Tgを有するポリオールa1)少なくとも35重量%と、

a2) レオロジー剤としてのポリ尿素生成物a2)0.1~10重量%、

b) 任意選択で、ポリオールa1)と同じでも、異なってもよく、少なくとも2個の遊離-OH(ヒドロキシル)基を有する少なくとも1種のポリオールb)、

c) ポリオールa1)及び/又はb)と反応可能な架橋剤、

d) 任意選択で、前記ポリオールa1)及び/又はb)の-OH基と前記架橋剤c)との間の反応を触媒するための触媒

30

を含む架橋性組成物にも関する。

本発明の一態様を以下に示すが、本発明はそれに限定されない。

〔発明1〕

・1,000~4,000ダルトンの重量平均分子量Mw、600~2,500ダルトンの数平均分子量Mn、80~300mg KOH/g樹脂の間のヒドロキシル価、及び-10~90のガラス転移温度Tgを有するポリオールa1)少なくとも35重量%と、

・レオロジー剤としてポリ尿素生成物a2)0.1~10重量%と

を含むポリオール成分。

〔発明2〕

ポリオールa1)が、3,000ダルトンより低いMw及び-5より高いガラス転移温度Tgを有する、発明1に記載のポリオール成分。

40

〔発明3〕

ポリオールa1)が、ポリエステルポリオール、(メタ)アクリルポリオール、及びそれらの混合物又はハイブリッドから選択される、発明1又は2に記載のポリオール成分。

〔発明4〕

ポリオールa1)が、1,500~4,000ダルトンの重量平均分子量Mw及び900~2,500ダルトンの数平均分子量Mnを有する(メタ)アクリルポリオールである、発明1~3のいずれかに記載のポリオール成分。

〔発明5〕

50

ポリオール a 1) が、

- ・スチレン又は置換スチレンモノマー 5 ~ 50 重量%、
  - ・ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルモノマー 10 ~ 50 重量%、
  - ・1 ~ 6 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートモノマー 10 ~ 70 重量%、
  - ・7 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートモノマー 0 ~ 20 重量%、
  - ・(メタ)アクリル酸 0 ~ 5 重量%
- から得られる(メタ)アクリルポリオールである、発明 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 6 ]

ポリオール a 1) が、1,000 ~ 3,000 ダルトンの重量平均分子量 Mw 及び 1,500 ダルトンより低い数平均分子量 Mn を有するポリエステルポリオールである、発明 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 7 ]

ポリオール a 1) が、

- ・少なくとも二官能性のカルボン酸、その C 1 ~ C 4 アルキルエステル及び/又はその無水物の 1 種又は複数 5 ~ 58 重量%、
- ・少なくとも二官能性のヒドロキシ化合物 4.2 ~ 9.5 重量%、さらに詳細には、
  - ・二官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 40 重量%、
  - ・三官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 4.9 重量%、及び
  - ・四官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 1.0 重量%、

並びに、

- ・4 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐の単官能性カルボン酸及び/又はヒドロキシ化合物 0 ~ 50 重量%、
- の重合により得られるポリエステルポリオールである、発明 1 ~ 3 又は 6 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 8 ]

ポリ尿素生成物 a 2) が、ポリイソシアナート又はそのイソシアヌラート、ビウレット若しくはウレトジオン誘導体と少なくとも 1 種のモノアミンの反応により形成される尿素生成物である、発明 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 9 ]

ポリイソシアナートが、ヘキサメチレン - 1, 6 - ジイソシアナート (HMDI)、そのイソシアヌラート 3 量体又はそのビウレット、trans - シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイソシアナート、パラ - 及びメタ - キシリレンジイソシアナート、並びにトルエンジイソシアナートの群から選択され、且つ/或いはモノアミンが、n - 脂肪族アミン、特にヘキシルアミンなどの n - アルキルアミン；シクロヘキシルアミン；ベンジルアミン；3 - メトキシプロピルアミン；S - アルファ - メチルベンジルアミン及び 2 - フェネチルアミン、並びにそれらの混合物から選択される第一級アミンである、発明 8 に記載のポリオール成分。

[ 発明 10 ]

ポリ尿素生成物 a 2) が、ポリオール a 1) の存在下で調製される、発明 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 11 ]

ポリオール成分 a) 中のポリオール a 1) の量が 50 ~ 90 重量%であり、ポリオール a 1) と異なるポリオール R を、ポリオール a 1)、ポリオール R) 及びポリ尿素化合物 a 2) の全重量に対して 40 重量%未満含む、発明 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリオール成分。

[ 発明 12 ]

a) 発明 1 ~ 11 のいずれかに記載の少なくとも 1 種のポリオール成分 a) と、

10

20

30

40

50

b) 任意選択で、ポリオール a 1) と同じでも、異なってもよく、少なくとも 2 個の遊離 - OH 基を有する少なくとも 1 種のポリオール b) と、

c) ポリオール a 1) 及び / 又は b) と反応可能な架橋剤と、

d) 任意選択で、ポリオール a 1) 及び / 又は b) の - OH 基と架橋剤 c) との間の反応を触媒するための触媒と

を含む架橋性組成物。

[ 発明 1 3 ]

ポリオール b) が存在し、700 ~ 10,000 ダルトンの Mw 及び - 80 ~ 90 の間のガラス転移温度 Tg を有する、発明 1 2 に記載の架橋性組成物。

[ 発明 1 4 ]

ポリオール b) が、ポリエステルポリオール及び (メタ) アクリルポリオール、それらのポリアクリレートポリエステルポリオールハイブリッド及び混合物から選択される、発明 1 2 又は 1 3 に記載の架橋性組成物。

[ 発明 1 5 ]

架橋剤 c) が、アミノ架橋剤樹脂、イソシアナート若しくはブロックイソシアナート、又はアミノ架橋剤樹脂と (ブロック) イソシアナートの混合物から選択される、発明 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載の架橋性組成物。

[ 発明 1 6 ]

適用粘度で少なくとも 50 重量%、好ましくは 55 重量% より高い固形分を有する、発明 1 2 ~ 1 5 のいずれかに記載の架橋性組成物。

[ 発明 1 7 ]

ポリオール a 1)、ポリ尿素生成物 a 2)、ポリオール b)、架橋剤 c)、及び触媒 d) (存在する場合) の全量に対して、

・ポリ尿素生成物 a 2) 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 ~ 3 重量%、より好ましくは 0.3 ~ 2 重量%、

・ポリオール a 1) + ポリオール b) 10 ~ 89 重量%、好ましくは 20 ~ 80 重量%、より好ましくは 30 ~ 70 重量%、

・架橋剤 c) 10 ~ 89 重量%、好ましくは 20 ~ 80 重量%、

・任意選択で、触媒 d) 0.001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.002 ~ 5 重量%、より好ましくは 0.005 ~ 1 重量%

を含む、発明 1 2 ~ 1 6 のいずれかに記載の架橋性組成物。

[ 発明 1 8 ]

発明 1 2 ~ 1 7 のいずれかに記載のコーティング組成物を運搬車両の少なくとも一部分に適用するステップと、適用されたコーティング組成物を 5 ~ 180 の範囲の温度で硬化するステップとを含む、コーティングを提供する方法。

[ 発明 1 9 ]

第 1 の水性着色層を、電着層を任意選択で含む金属に適用し、次に 90 より低い温度での蒸発分離、次いで水性ベースコート層の適用、90 より低い温度での別の蒸発分離、その後、発明 1 2 ~ 1 7 のいずれかに記載のコーティング組成物を含むクリアコート層の適用を行い、次にすべての層に対して 1 つの高温焼付硬化ステップを同時に 80 ~ 180 の範囲の温度で行うステップを含む、発明 1 8 に記載の方法。

【発明を実施するための形態】

【0011】

重量平均分子量 Mw 及び数平均分子量 Mn は、ASTM D 3593 に従って、ポリスチレン標準物質を使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、さらに詳細にはサイズ排除クロマトグラフィーを使用して決定される。

【0012】

Tg は、Mettler DSC 822E 熱量計を使用して、DEN EN ISO 16805 及び ISO 11357 に従って測定される。

【0013】

10

20

30

40

50

ヒドロキシル価は、ASTM E 222 - 17法に従って測定される。

【0014】

そのようなポリオール成分及び架橋性組成物の使用によって、良好な垂れ落ち防止性を維持しながら、改善されたレベリング及び外観を有するコーティング組成物を得ることができることを見出された。組成物は、揮発性有機成分が低含有量で、高固形物、特に50重量%より高い固形分で配合するのに極めて適している。さらに、得られた架橋材料は、化学薬品及び日光に対して良好な耐性をもたらし、耐久性があり、良好な機械的特性及び優れた外観を有する。この架橋性組成物では、ポリオールa1)の低分子量にもかかわらず良好な硬度及び耐化学薬品性が得られたこと、架橋性組成物が、外観、垂れ落ち防止性、硬度及び耐化学薬品性のよりよいバランスをもたらすことは特に驚きである。

10

【0015】

本発明による組成物は、好ましくはいわゆる非水性組成物であり、一般に10%未満の水、好ましくは5%未満の水、より好ましくは1%未満の水を含み、又は水を実質的に含まないことさえある組成物である。

【0016】

本発明によるポリオール成分は、好ましくは10%未満の水、より好ましくは5%未満の水、最も好ましくは1%未満の水を含み、又は水を実質的に含まないことさえある。

【0017】

本発明によるポリオール成分及び/又は組成物において使用されるポリオールa1)及びb)は、通常、-OH基を少なくとも2個、好ましくは2個より多く含むポリマーである。好ましくは、ポリオールa1)及び/又はb)は、平均して少なくとも2.2個の-OH基、より好ましくは平均して少なくとも2.5個の-OH基を含む。ポリオールb)は、ポリオールa1)と同じポリオール、及び/又はポリオールa1)と比べて異なるポリオールを含むことができる。

20

【0018】

ポリオールa1)及びb)は、好ましくはポリエステルポリオール、(メタ)アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、並びにそれらの混合物及びハイブリッドから選択される。そのようなポリマーは、一般に当業者に公知であり、市販されている。

【0019】

ポリオールa1)は、好ましくは、以下にさらに記載されるポリエステルポリオール及び(メタ)アクリルポリオール、並びにそれらの混合物及びハイブリッドから選択される。

30

【0020】

多種多様な潜在的に好適なポリオールa1)及びb)のうち、ポリエステルポリオール及び(メタ)アクリルポリオール、それらのハイブリッド及び混合物が好ましい。好適なポリエステルポリオールは、例えば、1種又は複数の二官能性及び/又はそれ以上の官能性のヒドロキシ化合物を、1種又は複数の二官能性及び/又はそれ以上の官能性のカルボン酸、そのC1~C4アルキルエステル及び/又は無水物と、任意選択で、1種又は複数の単官能性カルボン酸及び/若しくはそのC1~C4アルキルエステル、並びに/又は単官能性ヒドロキシ化合物と組み合わせて重縮合することによって得ることができる。モノカルボン酸の非限定的な例は、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸及びイソノナン酸など、4~30個の炭素原子を含む直鎖又は分岐アルキルカルボン酸である。非限定的な例として、二官能性及び/又はそれ以上の官能性のヒドロキシ化合物は、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリヒドロキシエチルイソシアヌレート及びペンタエリトールから選択される1種又は複数のアルコールとすることができる。非限定的な例として、二官能性及び/又はそれ以上の官能性のカルボン酸は、アジピン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、コハク酸、及びそれらの官能的等価物からなる群から選択される1種又は複数である。ポリエステルポリオールは、二官能性及び/又はそれ以上の官能性のヒドロキシ化合物と、カルボン酸並びに/又は酸の無水物及び/若しくはC1~C4アルキルエステルとから調製すること

40

50

ができる。

【0021】

好適な(メタ)アクリルポリオールは、例えばヒドロキシ官能性(メタ)アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーをフリーラジカル開始剤の存在下で(共)重合することによって得ることができる。非限定的な例として、(メタ)アクリルポリオールとしては、例えばヒドロキシアクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸のポリプロピレングリコールエステル、並びに(メタ)アクリル酸の混合ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールエステルなど、(メタ)アクリル酸の1種又は複数のヒドロキシアシルエステルの重合により形成される残基を挙げることができる。(メタ)アクリルポリオールは、さらに好ましくはメチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、(置換)シクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などの、ヒドロキシ基を含まないモノマーを含む。(メタ)アクリルポリオールは、任意選択で、スチレン、ビニルトルエン又は他の置換スチレン誘導体、(分岐)モノカルボン酸のビニルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、及びマレイン酸のモノアルキルエステルなどの非(メタ)アクリレートモノマーを含む。

10

【0022】

本発明によるポリオール成分及び組成物において使用されるポリオールa1)は、好ましくは3,500ダルトン未満、より好ましくは3,250ダルトン未満、最も好ましくは3,000ダルトン未満の重量平均分子量Mwを有する。

20

【0023】

ポリオールa1)の数平均分子量Mnは、好ましくは2,000ダルトンより低い。

【0024】

本発明において使用されるポリオールa1)は、好ましくは1より高い、より好ましくは1.1~6.6、最も好ましくは1.4~4の多分散度Mw/Mnを有する。

【0025】

ポリオールa1)のガラス転移温度Tgは、好ましくは-5より高い。ポリオールa1)のガラス転移温度は、好ましくは75を超えない。

30

【0026】

本発明によるポリオール成分及び組成物において使用されるポリオールa1)は、ヒドロキシ価が、ASTM E222-17に従って決定して、ポリオールa1)1グラム当たり80~300mg KOHの範囲、好ましくはポリオールa1)1グラム当たり100~250mg KOHの範囲、より好ましくはポリオールa1)1グラム当たり120~180mg KOHの範囲である。

【0027】

本発明によるポリオールa1)は、いかなる酸価でも有することができる。20mg未満KOH/ポリオールa1)1グラム、より好ましい10mg未満KOH/ポリオールa1)1グラム、最も好ましい8mg未満KOH/ポリオールa1)1グラムの酸価を有するポリオールa1)が好ましい。酸価は、ISO 3682-1996に従って決定することができる。

40

【0028】

本発明の好ましい実施形態によれば、ポリオールa1)は、(メタ)アクリルポリオールであり、さらに詳細には1,500~4,000ダルトン、より好ましくは1,500~3,500ダルトンの重量平均分子量Mwを有し、好ましくは900~2,500ダルトン、より好ましくは2,000ダルトンより低い数平均分子量Mnを有する(メタ)アクリルポリオールである。そのような(メタ)アクリルポリオールa1)は、いかなるモノマー組成物でも有することができる。下記から得られる(メタ)アクリルポリオールが好ましい：

50

- ・スチレン又は置換スチレンモノマー 5 ~ 50 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 重量%、
- ・ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルモノマー 10 ~ 50 重量%、より好ましくは 20 ~ 45 重量%、
- ・1 ~ 6 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートモノマー 10 ~ 70 重量%、より好ましくは 15 ~ 60 重量%、
- ・7 ~ 20 個の炭素原子を含むアルキル基を有する直鎖又は分岐アルキル(メタ)アクリレートモノマー 0 ~ 20 重量%、
- ・(メタ)アクリル酸 0 ~ 5 重量%。

## 【0029】

すべての量は、モノマーの全重量に対する量である。

## 【0030】

本発明の別の好ましい実施形態によれば、ポリオール a 1) は、1,000 ~ 3,000 ダルトン、より好ましくは 1,100 ~ 2,800 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  を有し、好ましくは 600 ~ 1,500 ダルトン、より好ましくは 1,500 ダルトンより低い、最も好ましくは 650 ~ 1,400 ダルトンの数平均分子量  $M_n$  を有するポリエステルポリオールである。そのようなポリエステルポリオール a 1) は、いかなるモノマー組成物でも有することができる。好ましいポリエステルポリオール a 1) は、

- ・少なくとも二官能性のカルボン酸、その C 1 ~ C 4 アルキルエステル及び/又はその無水物の 1 種又は複数 5 ~ 58 重量%、より好ましくは 10 ~ 50 重量%と、

- ・少なくとも二官能性のヒドロキシ化合物 42 ~ 95 重量%、さらに詳細には、

- ・二官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 40 重量%、より好ましくは 0 ~ 30 重量%、

- ・三官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 49 重量%、より好ましくは 15 ~ 45 重量%、

及び

- ・四官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 10 重量%と、

- ・4 ~ 20 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐の単官能性カルボン酸及び/又は単官能性ヒドロキシ化合物 0 ~ 50 重量%、より好ましくは 0 ~ 30 重量%と

の重合により得られるものである。

## 【0031】

すべての量は、モノマーの全重量に対する量である。より好ましくは、二官能性、三官能性、及び任意選択で四官能性ヒドロキシ化合物の全量は、42%より高い。

## 【0032】

少なくとも二官能性のカルボン酸、それぞれヒドロキシ化合物とは、少なくとも2つの酸、それぞれ少なくとも2個のOH基を含む化合物であると理解される。

## 【0033】

別の好ましい実施形態によれば、ポリオール a 1) は、1種より多いポリオール a 1) の混合物、特に上記の好ましい実施形態で記載される少なくとも1種の(メタ)アクリルポリオール a 1) と少なくとも1種のポリエステルポリオール a 1) との混合物を含む。さらに詳細には、ポリオール a 1) は、1,500 ~ 4,000 ダルトン、より好ましくは 1,500 ~ 3,500 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  を有し、好ましくは 900 ~ 2,500 ダルトン、より好ましくは 900 ~ 2,000 ダルトンの数平均分子量  $M_n$  を有する(メタ)アクリルポリオールと、1,000 ~ 3,000 ダルトン、より好ましくは 1,100 ~ 2,800 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  を有し、好ましくは 600 ~ 1,500 ダルトン、より好ましくは 650 ~ 1,400 ダルトンの数平均分子量  $M_n$  を有する少なくとも1種のポリエステルポリオールとの混合物である。ポリアクリレートとポリエステルとの比はいずれでも可能である。ポリオール a 1) の全量に対して、(メタ)アクリルポリオール 15 ~ 85 重量%、特に 15 ~ 65 重量%とポリエステルポリオール 15 ~ 85 重量%、特に 35 ~ 85 重量%との混合物が好ましい。

## 【0034】

別の実施形態によれば、ポリオール a 1) は、(メタ)アクリルポリオールがポリエス

10

20

30

40

50

テルポリオールにおいて現場調製される、いわゆるハイブリッドポリアクリレートポリエステルポリオールである。(メタ)アクリルポリオール及びポリエステルポリオールは、好ましくは(メタ)アクリルポリオール及びポリエステルポリオールについて以上に記載されたものと同じモノマーで得られる。

**【0035】**

ハイブリッドポリアクリレートポリエステルポリオールは、好ましくは以上に記載された重量平均分子量 $M_w$ 及び数平均分子量 $M_n$ を有する。ハイブリッドポリオールは、好ましくは1,500~3,500ダルトンの $M_w$ を有する。ハイブリッドポリオールは、好ましくは2,000ダルトン未満の $M_n$ を有する。好ましいハイブリッドポリアクリレートポリエステルポリオールは、(メタ)アクリルポリオール15~85重量%、特に15~65重量%及びポリエステルポリオール15~85重量%、特に35~85重量%を含む。

10

**【0036】**

本発明による組成物において使用されるポリオールb)は、好ましくは少なくとも700ダルトン、より好ましくは少なくとも1,000ダルトンの重量平均分子量 $M_w$ を有する。本発明による組成物において使用されるポリオールb)は、好ましくは10,000ダルトン未満、より好ましくは9,000ダルトン未満の重量平均分子量 $M_w$ を有する。ポリオールb)の数平均分子量 $M_n$ は、好ましくは600ダルトンより高く、より好ましくは1,000ダルトンより高い。ポリオールb)の数平均分子量 $M_n$ は、好ましくは最大で6,000ダルトン、より好ましくは最大で5,000ダルトンである。

20

**【0037】**

ポリオールb)のガラス転移温度 $T_g$ は、好ましくは-80より高く、より好ましくは-70より高く、最も好ましくは-60より高い。ポリオールb)のガラス転移温度は、通常90を超えず、好ましくは75を超えない。

**【0038】**

本発明による組成物において使用されるポリオールb)は、好ましくはポリオールb)1グラム当たり40~400mg KOHの範囲、より好ましくはポリオールb)1グラム当たり50~300mg KOHの範囲、最も好ましくはポリオールb)1グラム当たり80~250mg KOHの範囲のヒドロキシル価を有する。

**【0039】**

ポリオールb)は、ポリオールa1)と同じでもよく、異なってもよい。ポリオールb)は、ポリオールa1)について以上に記載されたポリオールb)の混合物を含んでもよい。

30

**【0040】**

ポリ尿素生成物a2)は、典型的には、ポリイソシアナート若しくはそのイソシアヌレート、ピウレット又はウレトジオン誘導体と少なくとも1種のモノアミンの反応、或いは代替的に事実上モノイソシアナート(選択的に片側で反応されたジイソシアナートを含む)とポリアミンの反応によって調製される。ポリイソシアナート及びポリアミンの接頭辞「ポリ」の使用は、記載の官能基の少なくとも2つが各「ポリ」化合物に存在することを示す。アミンとポリイソシアナートの反応生成物により、ポリ尿素生成物が調製されるとき、ジ尿素生成物又はトリ尿素生成物を調製することが好ましいと認められている。

40

**【0041】**

ポリイソシアナートは、好ましくは脂肪族、脂環式のアラルキレン、及びアリーレンポリイソシアナートからなる群、より好ましくは置換又は非置換の直鎖脂肪族ポリイソシアナート(及びそのイソシアヌレート、ピウレット、ウレトジオン)、置換又は非置換アラルキレン、及びシクロヘキシレンポリイソシアナートからなる群から選択される。任意選択で、ポリイソシアナートは、例えばエーテル官能基、エステル官能基又はウレタン官能基などの他の官能基を含んでもよい。

**【0042】**

ポリイソシアナートは、通常、NCO基間に2~40個、好ましくは4~12個の炭素

50

原子を含む。ポリイソシアナートは、好ましくは最大で4つのイソシアナート基、より好ましくは最大で3つのイソシアナート基、最も好ましくは2つのイソシアナート基を含む。対称的な脂肪族又はシクロヘキシレンジイソシアナートを使用することがいっそうより好ましい。

**【0043】**

ジイソシアナートの好適な例は、好ましくは、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート、ペンタメチレン-1,5-ジイソシアナート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート(HMDI)、trans-シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート、1,5-ジメチル-(2,4'-ジイソシアナトメチル)ベンゼン、1,5-ジメチル(2,4'-ジイソシアナトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリメチル(2,4'-ジイソシアナトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリエチル(2,4'-ジイソシアナトメチル)ベンゼン、メタ-キシリレンジイソシアナート、パラ-キシリレンジイソシアナート、ジシクロヘキシル-ジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート、及びジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート(MDI)からなる群から選択される。

10

**【0044】**

別の好適なポリイソシアナートは、好ましくはウレトジオン、ピウレット、イソシアヌラート(3量体)、及び非対称的な3量体など、HMDIの縮合誘導体を含めてHMDIをベースにしたポリイソシアナートからなる群から選択され、それらの多くは、Desmodur(登録商標)N並びにTolonate(登録商標)HDB及びTolonate(登録商標)HDTとして販売されている。特に好ましいポリイソシアナートは、HMDI、そのイソシアヌラート3量体、そのピウレット、trans-シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアナート、パラ-及びメタ-キシリレンジイソシアナート、並びにトルエンジイソシアナートからなる群から選択される。

20

**【0045】**

最も好ましくは、HMDI又はそのイソシアヌラートが選択される。

**【0046】**

当業者によって理解されるように、ブロック化剤が開裂後に本発明によるレオロジー改変物質の形成を妨げない限り、2つ以上のイソシアナートを現場で発生するブロックポリイソシアナートを慣例的に使用することも可能である。本明細書全体にわたって「ポリイソシアナート」という用語は、すべてのポリイソシアナート及びポリイソシアナート発生化合物を称するために使用される。

30

**【0047】**

本発明の好ましい実施形態によれば、ポリ尿素生成物a2)を調製するために使用されるアミンはモノアミンを含む。ポリ尿素反応生成物を生成するために、多くのモノアミンをポリイソシアナートと組み合わせて使用することができる。脂肪族及び芳香族のアミンを使用することができ、第一級及び第二級のアミンを使用することができる。

**【0048】**

好ましくは、第一級アミンが使用される。これらのうち、n-アルキルアミン及びエーテル置換n-アルキルアミンが本発明において特に有用である。任意選択で、アミンは、ヒドロキシ基、エステル基、ウレタン基など他の官能基を含んでもよい。好ましいモノアミンとしては、n-脂肪族アミン、特にヘキシルアミンなどのn-アルキルアミン；シクロヘキシルアミン；ベンジルアミン；3-メトキシプロピルアミン；S-アルファ-メチルベンジルアミン及び2-フェネチルアミン、並びにそれらの混合物が挙げられる。特に好ましいポリ尿素生成物a2)は、HMDI(の誘導体)とベンジルアミンの付加体及びHMDI(の誘導体)と3-メトキシプロピルアミンの付加体である。モノアミンの隣の成分としてのジアミン(例えば、エチレンジアミン)の使用も、高融点ポリ尿素を生成する選択肢でありうる。ポリ尿素生成物a2)を調製するために使用されるモノアミン又はモノアミンの一部は、キラルなモノアミンとすることができ、米国特許第820726

40

50

8号に記載されているポリ尿素生成物は、本発明の一部であるとみなされる。

【0049】

ポリ尿素形成反応は、不活性溶媒、例えばアセトン、メチルイソブチルケトン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、若しくは石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、アルコール、及び水、又はそれらの混合物の存在下で、或いは最終組成物のための結合剤又は他のいずれかのコーティング配合物成分の存在下で実施することができる。ここで、「不活性」という用語は、溶媒がポリ尿素形成のプロセスに著しく干渉することはないことを示し、溶媒が存在するとき形成されるポリ尿素の量が、溶媒が存在しないとき生成される量の少なくとも80%であることを意味する。

【0050】

結合剤がアミン又はイソシアナートと極めて反応性が高い場合、結合剤とその特定の感受性化合物を予混合できないことは明らかである。ここで「極めて反応性が高い」という用語は、感受性アミン又はイソシアナートの30%超が、ポリ尿素生成物a2)を調製するためにアミンとイソシアナートを混合する前に結合剤と反応することを意味する。

【0051】

本発明の好ましい実施形態によれば、ポリ尿素生成物a2)は、ポリオールa1)の存在下で調製される。これは、ポリオールa1)とイソシアナートの混合物をアミンと混合する、又はイソシアナートをポリオールa1)とアミン成分の混合物と混合する、又はポリオールa1)とアミン成分及びポリオールa1)とNCO成分の2つの混合物を混合する、又はそれぞれイソシアナート及びアミンをポリオールa1)と同時に混合することによって行うことができる。

【0052】

少量の共反応性成分が、ポリ尿素生成物a2)の調製反応において結晶化調節剤として作用し、さらに詳細には沈殿時の結晶サイズ又は得られた結晶のコロイド安定性を改変するために意図的に使用することも可能である。同様に、分散剤及び他のアジュバントが、これらの導入ステップのいずれにおいても存在することができる。ポリ尿素生成物a2)の調製は、一般にバッチ又は連続プロセスで反応物を激しく攪拌して、いずれか好都合な形で実施することができる。アミン成分をイソシアナートに添加することでも、イソシアナートをアミン成分に添加することでも、最も好都合な方を行うことができる。

【0053】

或いは、ポリ尿素生成物a2)を別個の反応で形成し、通常適切な攪拌下でポリオールa1)と混合して、ポリオール成分a)を形成することができる。

【0054】

アミン/イソシアナートの相対モル比は、通常0.9~1.1の間、好ましくは0.95~1.05の間である。

【0055】

ポリ尿素生成物a2)の粒径は、ISO 1524により決定して、好ましくは15µm未満である。

【0056】

本発明によるポリオール成分a)は、揮発性有機化合物a3)の1種又は複数を任意選択で含むことができる。一般に、これらは、大気圧で沸点が200以下である化合物である。通常、揮発性有機成分a3)の量は64.9重量%未満である。好ましくは、成分a)の質量の全量に対する揮発性有機化合物a3)の量は、40%未満、より好ましくは35%未満である。

【0057】

好適な揮発性有機化合物a3)の例は、トルエン、キシレンなどの炭化水素又はその混合物、Solvesso 100、Solvesso 150、ケトン、ジペンテン又はパイン油などのテルペン；ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；酢酸エチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル；酢酸メトキシプロピル、酢酸ブチルグリコール及びプロピオン酸エトキシ

10

20

30

40

50

エチルなどのエーテルエステル；n-ブタノールや2-エチルヘキサノールなどのアルコールである。これらの化合物の混合物も使用することができる。

【0058】

ポリオール成分a)は、他の化合物、特にコーティング組成物においてよく使用される添加剤又は補助物をさらに含有することができる。これらは、いくつかの重要な塗料特性を改善するためにより少量、通常5重量%未満でよく使用される添加剤を含むことができる。これらの添加剤は、大気圧で沸点が200以下の溶媒を含む揮発性部分及び不揮発性部分を含むことができる。そのような添加剤の例は、界面活性剤、顔料分散助剤、レベリング剤、湿潤剤、クレーター防止剤、消泡剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤及び酸化防止剤である。

10

【0059】

そのような化合物の量は、通常、ポリオールa1)、ポリ尿素生成物a2)、及び揮発性有機化合物a3)(存在する場合)の全量の0~5重量%、好ましくは0~3重量%、最も好ましくは0~1重量%である。

【0060】

ポリオール成分a)は、好ましくは、実質的な量の、以上に定義されたポリオールa1)と異なるポリオール(以降、ポリオールRと呼ぶ)、特に4,000ダルトンより高いMw及び/又は2,500ダルトンより高いMnを有するポリオールは含有しない。特に、本発明によるポリオール成分a)におけるポリオールa1)と異なるポリオールRの量は、ポリオールa1)の量より少ない。本発明によるポリオール成分a)におけるポリオールRの量は、ポリオールa1)、ポリオールR及びポリ尿素生成物a2)の全量の好ましくは40重量%未満、より好ましくは30重量%未満、最も好ましくは15重量%未満である。

20

【0061】

本発明によるポリオール成分a)におけるポリオールa1)の量は、通常、ポリオールa1)及びポリ尿素成分a2)の全重量に対して90~99.9重量%、好ましくは90~98重量%である。

【0062】

本発明によるポリオール成分a)におけるポリオールa1)の量は、通常、35~95重量%、好ましくは50~90重量%、最も好ましくは50~80重量%である。ポリオールa1)の量は、好ましくは少なくとも55重量%、より好ましくは少なくとも60重量%である。

30

【0063】

ポリオール成分におけるポリ尿素生成物a2)の量は、好ましくは0.3~10重量%の間、より好ましくは1~10重量%の間である。ポリオール成分a)におけるポリ尿素生成物a2)の量は、最も好ましくは少なくとも2.0重量%である。

【0064】

ポリオールa1)50~80%、ポリ尿素生成物a2)0.3~10%、及び揮発性有機化合物a3)15~40%を含むポリオール成分が特に好ましい。

【0065】

本発明による架橋性組成物は、以上に記載された本発明による1種又は複数のポリオール成分a)に加えて、任意選択で、少なくとも1種のポリオールb)及び少なくとも1種の架橋剤成分c)を含む。本発明による架橋性組成物は、好ましくは特に以上に記載された少なくとも1種のポリオールb)を含む。本発明による架橋性組成物は、より好ましくはポリエステルポリオール及び(メタ)アクリルポリオール、ポリアクリレートポリエステルポリオールハイブリッド、並びにそれらの混合物から選択されるポリオールb)を少なくとも含む。

40

【0066】

好ましい実施形態によれば、架橋性組成物は、少なくとも2種のポリオールa1)、さらに詳細には(メタ)アクリルポリオール、及びポリエステルポリオールを含むポリオー

50

ル成分 a )、又はハイブリッドポリアクリレートポリエステルポリオールを含むポリオール成分 a ) を含み、或いは少なくとも 2 種のポリオール成分 a )、特に (メタ) アクリルポリオール a 1 ) を含むポリオール成分 a ) 及び上記の好ましい実施形態で記載されるポリエステルポリオール a 1 ) を含むポリオール成分 a ) を含むさらに詳細には、1, 500 ~ 4, 000 ダルトン、より好ましくは 1, 500 ~ 3, 500 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  を有し、好ましくは 900 ~ 2, 500 ダルトン、より好ましくは 900 ~ 2, 000 ダルトンの数平均分子量  $M_n$  を有する (メタ) アクリルポリオール、及び 1, 000 ~ 3, 000 ダルトン、より好ましくは 1, 100 ~ 2, 800 ダルトンの重量平均分子量  $M_w$  を有し、好ましくは 600 ~ 1, 500 ダルトン、より好ましくは 650 ~ 1, 400 ダルトンの数平均分子量  $M_n$  を有するポリエステルポリオール。いずれの比も可能である。ポリオール a 1 ) の全量が (メタ) アクリルポリオール 15 ~ 85 重量%、特に 15 ~ 65 重量% 及びポリエステルポリオール 15 ~ 85 重量%、特に 35 ~ 85 重量% を含むようなポリオール成分 a ) 又はポリオール a 1 ) の混合物が好ましい。

10

## 【0067】

全組成物において使用されるポリオール成分 a ) の全量は、通常、組成物が、ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) (存在する場合) の全量に対してポリオール a 1 ) 5 ~ 60 重量%、好ましくは 5 ~ 50 重量%、最も好ましくは 10 ~ 30 重量% を含むような全量である。

## 【0068】

本発明による組成物において使用されるポリオール成分 a ) の量は、好ましくは、ポリ尿素生成物 a 2 ) の重量百分率が、ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) (存在する場合) の全量の 0.1 ~ 3% の間、より好ましくは 0.2 ~ 2.5% の間、最も好ましくは 0.3 ~ 2% の間の範囲である。

20

## 【0069】

組成物中に存在するポリオール a 1 ) 及び b ) の総和は、好ましくは、ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) (存在する場合) の全量に対して 10 ~ 89 重量パーセント、より好ましくは 20 ~ 80 重量パーセント、最も好ましくは 30 ~ 70 重量パーセントの範囲である。

## 【0070】

架橋性組成物は、好ましくは、実質的な量の、ポリ尿素成分及び以上に定義されたポリオール a 1 ) と異なるポリオール R、特に 4, 000 ダルトンより高い  $M_w$  及び / 又は 2, 500 ダルトンより高い  $M_n$  を有するポリオールを含むポリオール成分 (ポリオール成分 R) は含有しない。特に、全組成物において使用される本発明によるポリオール成分 a ) と異なるポリオール成分 R の量は、ポリオール R ) の量がポリオール a 1 ) の量より少ないような量である。好ましくは、ポリオール成分 R の量は、ポリオール R の量が、ポリオール a 1 )、ポリオール R 及びポリ尿素生成物 a 2 ) の全量の 40 重量% 未満、より好ましくは 30 重量% 未満、最も好ましくは 15 重量% 未満であるような量である。

30

## 【0071】

架橋剤成分 c ) は、一般にポリオール a ) 及び / 又は b ) と反応可能な少なくとも 2 つの官能基を有するオリゴマー又はポリマー化合物を含む。架橋剤 c ) は、好ましくはメラミン - ホルムアルデヒド樹脂及びホルムアルデヒド不含ベースの樹脂などのアミノ架橋剤、イソシアナート又はブロックイソシアナート、又はアミノ架橋剤と (ブロック) イソシアナートの混合物から選択される。

40

## 【0072】

メラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、とてもよく知られており、以前から商品化されており、allnex社からCYMEL (登録商標) 及びSETAMINE (登録商標) の販売名で得ることができる。これらのメラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、任意選択で対応する有機溶媒中の溶液として、様々なメチロール化度、エーテル化度又は縮合度 (単環式又は多環式) の生成物を含む。好ましいアミノ架橋剤樹脂は、CYMEL 202、CYMEL 232、CYMEL 235、CYMEL 238、CYMEL 254、CY

50

MEL 266、CYMEL 267、CYMEL 272、CYMEL 285、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 325、CYMEL 327、CYMEL 350、CYMEL 370、CYMEL 701、CYMEL 703、CYMEL 736、CYMEL 738、CYMEL 771、CYMEL 1141、CYMEL 1156、CYMEL 1158、CYMEL 1168、CYMEL NF 3041、CYMEL NF 2000、CYMEL NF 2000A、SETAMINEUS - 132 BB - 71、SETAMINEUS - 134 BB - 57、SETAMINEUS - 138 BB - 70、SETAMINEUS - 144 BB - 60、SETAMINEUS - 146 BB - 72、SETAMINEUS - 148 BB - 70、及びそれらの混合物の名称で販売されている。SETAMINEUS - 138 BB - 70、CYMEL 327、CYMEL NF 2000及びCYMEL NF 2000A、及びそれらの混合物が特に好ましい。

10

#### 【0073】

架橋剤成分c)は、少なくとも2つの遊離-NCO(イソシアナート)基を有するイソシアナート化合物も含むことができる。イソシアナート架橋剤は周知であり、当技術分野で広範に記載されてきた。イソシアナート化合物は、通常、少なくとも2つの-NCO基を含む脂肪族、脂環式、及び芳香族ポリイソシアナート、及びそれらの混合物から選択される。次いで、架橋剤c)は、好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,2-シクロヘキシレンジイソシアナート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアナート、4,4-ジシクロヘキシレンジイソシアナートメタン、3,3-ジメチル-4,4-ジシクロヘキシレンジイソシアナートメタン、ノルボルナンジイソシアナート、m-及びp-フェニレンジイソシアナート、1,3-及び1,4-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、キシリレンジイソシアナート、 $\text{C}_6\text{H}_4$ -テトラメチルキシリレンジイソシアナート(TM XD I)、1,5-ジメチル-2,4-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、2,4-及び2,6-トルエンジイソシアナート、2,4,6-トルエントリイソシアナート、4,4-ジフェニレンジイソシアナートメタン、4,4-ジフェニレンジイソシアナート、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4-イソシアナートメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアナート、並びに上記のポリイソシアナートの混合物から選択される。他の好ましいイソシアナート架橋剤は、ポリイソシアナートの付加体、例えば、ピウレット、イソシアヌラート、イミノ-オキサジアジンジオン、アロファナート、ウレトジオン、及びそれらの混合物である。そのような付加体の例は、ヘキサメチレンジイソシアナート又はイソホロンジイソシアナートの2分子のエチレングリコールなどのジオールへの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートの3分子の水の1分子への付加体、トリメチロールプロパンの1分子のイソホロンジイソシアナートの3分子への付加体、ペンタエリトリールの1分子のトルエンジイソシアナートの4分子への付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌラート(DES MODUR(登録商標)(E)N3390又はTOLONATE(登録商標)HDT-LV、TOLONATE(登録商標)HDT-90という販売名で入手可能)、DES MODUR(登録商標)N3400という販売名で入手可能なウレトジオンとヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌラートの混合物、DES MODUR(登録商標)LS 2101という販売名で入手可能なヘキサメチレンジイソシアナートのアロファナート、及びVESTANAT(登録商標)T1890という販売名で入手可能なイソホロンジイソシアナートのイソシアヌラートである。さらに、 $\text{C}_6\text{H}_4$ -ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアナートなどのイソシアナート官能性モノマーの(コ)ポリマーが使用に適している。希望するなら、特定の特性をコーティングに付与するために疎水的又は親水的に改質されたポリイソシアナートを使用することも可能である。

20

30

40

#### 【0074】

架橋剤成分c)は、十分に低い脱ブロック化温度を有するブロック化剤を使用して、上記のポリイソシアナート架橋剤成分c)のいずれかをブロックするとき、ブロックイソシ

50

アナートも含むことができる。その場合には、架橋剤成分 c ) は、非ブロックイソシアナート基を含む化合物を実質的に含まず、架橋性組成物を一成分配合物として配合することができる。ブロックイソシアナート成分を調製するために使用することができるブロック化剤は、当業者に周知である。

【 0 0 7 5 】

一般に、組成物におけるポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤成分 c ) 及び触媒 d ) (存在する場合) の総和に対する架橋剤成分 c ) の重量百分率は、10 ~ 89 % の間、好ましくは 20 ~ 80 % の間である。

【 0 0 7 6 】

架橋性組成物は、任意選択で、ポリオール a 1 ) 及び / 又は b ) の - O H 基と架橋剤 c ) との間の反応を触媒するための触媒 d ) を含むことができる。当業者は、触媒 d ) のタイプが一般に架橋剤成分のタイプに依存することを知っている。一実施形態において、触媒 d ) は、有機酸、さらに詳細にはスルホン酸、カルボン酸、リン酸及び / 又は酸性リン酸エステルから選択される有機酸である。スルホン酸は好ましい。好適なスルホン酸の例は、ドデシルベンゼンスルホン酸 ( D D B S A )、ジニルナフタレンジスルホン酸 ( D N N S A )、パラ - トルエンスルホン酸 ( p T S A ) である。酸触媒は、ブロックされた形でも使用することができる。その結果、公知のように、例えばブロックされた触媒を含む組成物の貯蔵寿命の改善が得られる。酸触媒をブロックするのに適した作用剤の例は、好ましくは第三級アルキル化又はヘテロ環式アミンなどのアミンである。ブロックスルホン酸触媒は、例えばブロック D D B S A、ブロック D N N S A 又はブロック p - T S A とすることができる。スルホン酸触媒のこのブロック化は、例えば同様に好ましくは第三級アルキル化又はヘテロ環式アミンなど、例えば 2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール、ジイソプロパノールアミン、ジメチルオキサゾリジン又はトリメチルアミンなどのアミンを介して行われる。或いは、有機溶媒又は水に任意選択で溶解した N H <sub>3</sub> を使用して、スルホン酸触媒をブロックすることができる。共有結合ブロックスルホン酸触媒の使用も可能である。この場合、ブロック化は、例えばエポキシ化合物又はエポキシ - イソシアナート化合物などの共有結合ブロック化剤を使用して行われる。これらの種類のブロックスルホン酸触媒については、米国特許第 5 , 1 0 2 , 9 6 1 号に詳述されている。触媒は、例えば C Y C A T (登録商標) ( a l l n e x 社製) 又は N A C U R E (登録商標) という販売名で入手可能であり、本発明の組成物においてそのまま使用することができる。

【 0 0 7 7 】

別の実施形態において、触媒 d ) は、金属ベースの触媒である。金属ベースの触媒における好ましい金属としては、スズ、ビスマス、亜鉛、ジルコニウム及びアルミニウムが挙げられる。好ましい金属ベースの触媒 d ) は、上記の金属のカルボキシラート又はアセチルアセトナート複合体である。本発明において任意選択で使用される好ましい金属ベースの触媒 d ) は、スズ、ビスマス及び亜鉛カルボキシラートであり、さらに詳細には、ジメチルスズジラウラート、ジメチルスズジパーサート、ジメチルスズジオレアート、ジブチルスズジラウラート、ジオクチルスズジラウラート、及びスズオクタート、亜鉛 2 - エチルヘキサノアート、亜鉛ネオデカノアート、ビスマス 2 - エチルヘキサノアート、ビスマスネオデカノアートが好ましい。ジアルキルスズマレアート及びジアルキルスズアセタートも好適である。金属ベースの触媒の混合物及び組合せ、(ブロック)酸触媒の混合物及び金属ベースの触媒と(ブロック)酸触媒の混合物を使用することも可能である。

【 0 0 7 8 】

典型的には、触媒 d ) は、ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c ) 及び触媒 d ) の全量の 0 ~ 10 重量%、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 5 重量%、より好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 5 重量%、最も好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 1 重量% の間の量で本発明による組成物中に存在する。

【 0 0 7 9 】

本発明による組成物は、揮発性有機化合物 e ) の 1 種又は複数を任意選択で含むことができる。好適な揮発性有機化合物 e ) は、以上に記載された a 3 ) で記載されたもののう

10

20

30

40

50

ちから選択することができる。そのような揮発性有機化合物 e ) の性質は、ポリオール成分 a ) において使用されるものと同じでも異なってもよい。通常、本発明による組成物は、そのような揮発性有機化合物である適用粘度、特に噴霧粘度に希釈することができる。適用粘度は、ASTM D 4287 に従ってレオメータで決定することができる。一般に、組成物中に存在する揮発性有機化合物 a 3 ) + e ) の量は、25 で測定して、 $1000\text{ s}^{-1}$  のせん断速度で  $20 \sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$  の間、好ましくは  $1000\text{ s}^{-1}$  で  $40 \sim 160\text{ mPa}\cdot\text{s}$  の間、より好ましくは  $1000\text{ s}^{-1}$  で  $70 \sim 120\text{ mPa}\cdot\text{s}$  の間の適用粘度を得るような量である。好ましくは、本発明によるコーティング組成物は、適用粘度で全組成物に対して  $500\text{ g/l}$  未満、より好ましくは  $480\text{ g/l}$  未満、最も好ましくは  $420\text{ g/l}$  以下の揮発性有機化合物 a 3 ) + e ) を含む。

10

## 【0080】

本発明によるポリオール成分 a ) 又は架橋性組成物は、反応性希釈剤も含むことができる。反応性希釈剤は、一般に少なくとも1つの -OH 基を含むモノマー又はオリゴマー液体化合物であり、全架橋性組成物の粘度を低減するために使用され、架橋剤 c ) と反応することができる。好ましくは、反応性希釈剤は、揮発性でなく（大気圧で  $200$  より高い沸点を有する）、したがって組成物の全揮発性有機含有量に寄与しない。任意選択で、ポリオール成分 a ) は、ポリオール a 1 )、ポリ尿素化合物 a 2 ) 及び反応性希釈剤の全量に対して  $0 \sim 45$  重量% の間の量の反応性希釈剤を含む。任意選択で、本発明による組成物は、ポリオール a 1 )、ポリ尿素化合物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、触媒 d )（存在する場合）、及び反応性希釈剤の全量に対して  $0 \sim 20$  重量% の間の量の反応性希釈剤を含む。

20

## 【0081】

上記の成分に加えて、他の化合物が本発明による架橋性組成物中に存在することができる。そのような化合物は、前述のポリオール a 1 ) 若しくは b ) 及び / 又は架橋剤 c ) と架橋することができる反応性基を任意選択で含む、ポリオール a 1 ) 又はポリオール b ) 以外の結合剤樹脂 f ) とすることができる。そのような他の化合物の例は、ケトン樹脂、並びにオキサゾリジン、ケチミン、アルジミン、及びジイミンなどの潜在性アミノ官能性化合物である。上記その他の化合物は当業者に公知であり、とりわけ米国特許第  $5214086$  号に記載されている。そのような結合剤の量は、通常  $30$  重量% 未満である。

## 【0082】

架橋性組成物は、コーティング組成物においてよく使用される他の材料、添加剤又は補助物をさらに含んでもよい。これらは、いくつかの重要な塗料特性を改善するためにより少量、通常  $5$  重量% 未満でよく使用される添加剤を含むことができる。これらの添加剤は、大気圧で沸点が  $200$  以下の溶媒を含む揮発性部分及び不揮発性部分を含むことができる。そのような添加剤の例は、例えば界面活性剤、顔料分散助剤、レベリング剤、湿潤剤、クレーター防止剤、消泡剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤及び酸化防止剤である。

30

## 【0083】

架橋性組成物は、顔料含有組成物とすることもできる。その場合には、顔料及び充填剤が組成物中に存在する。顔料は、普通、塗料媒体に対する溶解度が低い固体成分であり、組成物に添加されて、色を与える。充填剤も、普通、塗料媒体に対する溶解度が低い固体成分であり、組成物に添加されて、塗料の体積を増大させる又は耐食性をもたらすなど他の塗料パラメータを改善する。

40

## 【0084】

適用粘度、特に噴霧粘度における本発明による組成物の通常固形分と呼ばれる非揮発分は、全組成物に対して好ましくは少なくとも  $50$  重量%、より好ましくは  $50$  重量% より高く、最も好ましくは  $55$  重量% より高く、又は  $60$  重量% より高いことさえある。ここで、適用粘度における固形分は、式 ( I ) によって算出される。

固形分 = [ ( ポリオール a 1 ) + ポリ尿素生成物 a 2 ) + ポリオール b ) + 架橋剤 c ) + 触媒 d ) + 他の結合剤 f ) + 反応性希釈剤 + 添加剤の不揮発性部分 ) ] の重量の総和 /

50

[ 噴霧可能組成物の全重量 - 顔料の重量 - 充填剤の重量 ] ( I )

【 0 0 8 5 】

本発明によるコーティング組成物は、好ましくは、

ポリオール a 1 )、ポリ尿素生成物 a 2 )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) ( 存在する場合 ) の全量に対して、

・ポリ尿素生成物 a 2 ) 0 . 1 ~ 1 0 重量%、好ましくは 0 . 2 ~ 3 重量%、より好ましくは 0 . 3 ~ 2 重量%、

・ポリオール a 1 ) + ポリオール b ) 1 0 ~ 8 9 重量%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量%、より好ましくは 3 0 ~ 7 0 重量%、

・架橋剤 c ) 1 0 ~ 8 9 重量%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量%、

・任意選択で、触媒 d ) 0 . 0 0 1 ~ 1 0 重量%、好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 5 重量%、より好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 1 重量%

を含む。

【 0 0 8 6 】

コーティング組成物は、好ましくはポリオール成分 a )、ポリオール b )、架橋剤 c )、及び触媒 d ) ( 存在する場合 ) の全量がコーティング組成物の全量に対して 5 0 ~ 9 5 重量%を占める。

【 0 0 8 7 】

したがって、本発明はまた、本発明による少なくとも 1 種のポリオール成分 a ) が、コーティング組成物又は配合物において少なくとも 1 種の他の架橋性オリゴマー又はポリマー及び / 又は少なくとも 1 種の架橋剤と一緒に添加される方法にも関する。

【 0 0 8 8 】

架橋性組成物は、好適には、ポリオール成分 a ) をポリオール b )、架橋剤 c ) 及び触媒 d ) と混合して、一成分組成物にするステップを含む方法によって調製することができる。或いは、架橋性組成物は、ポリオール成分 a ) をポリオール b ) 及び触媒 d ) と混合して、結合剤成分を形成し、前記結合剤成分を架橋剤 c ) と混合して、二成分組成物にするステップを含む方法によって調製することができる。

【 0 0 8 9 】

よくあることだが、架橋剤 c ) がイソシアナート官能性架橋剤であり、架橋性組成物がヒドロキシ官能性結合剤及びイソシアナート官能性架橋剤を含む場合、本発明による組成物は、可使用時間が限定されている。したがって、組成物は、好適には多成分組成物、例えば二成分組成物又は三成分組成物として提供することができ、一方のポリオール成分 a ) 及びポリオール b ) と他方の架橋剤 c ) は、異なる少なくとも 2 種の成分の部分である。したがって、本発明はまた、架橋性組成物を調製するパーツのキットであって、

・少なくとも 1 種のポリオール成分 a )、少なくとも 1 種のポリオール b )、及び任意選択で、少なくとも 1 種の触媒 d ) を含む結合剤モジュール

・少なくとも 1 種の架橋剤 c ) を含む架橋剤モジュール

を含むキットにも関する。

【 0 0 9 0 】

或いは、パーツのキットは、

i . ポリオール成分 a ) 及びポリオール b ) を含む結合剤モジュールと、

i i . 架橋剤 c ) を含む架橋剤モジュールと、

i i i . 揮発性有機希釈剤を含む希釈剤モジュールと

を含む 3 つの構成要素を含んでもよく、触媒 d ) をモジュール i )、i i ) 又は i i i ) にわたって分布させることができ、モジュールの少なくとも 1 つが、任意選択で触媒 d ) を含む。

【 0 0 9 1 】

架橋剤 c ) が貯蔵温度でポリオール a 1 ) 及び / 又はポリオール b ) と容易には反応しない場合、例えば架橋剤 c ) が、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂及び / 又はブロックイソシアナート基を含むとき、すべての成分 a ) ~ d ) を一液として供給することができる。

10

20

30

40

50

架橋性組成物の他の成分は、上記のモジュールが必要とされた貯蔵安定性を示す限り様々な形でモジュールにわたって分布させることができる。貯蔵時に互いに反応する架橋性組成物の成分は、1つのモジュール中で組み合わせないことが好ましい。希望するなら、コーティング組成物の成分を、いっそう多いモジュール、例えば4つ又は5つのモジュールにわたって分布させることができる。

【0092】

本発明の架橋性組成物は、レベリング及び外観を改善したコーティングを提供し、優れた垂れ落ち防止性を提示し、硬度、耐化学薬品性、柔軟性及び耐久性などのバランスの取れた他の関連性のあるコーティング特性をもたらす。

【0093】

本発明の架橋性組成物は、いずれの基材にも適用することができる。基材は、例えば金属、例えば鉄、鋼、ブリキ板及びアルミニウム、プラスチック、木材、ガラス、合成材料、紙、皮革、コンクリート又は別のコーティング層とすることができる。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物を含むことができ、又は異なるコーティング組成物とすることができる。本発明のコーティング組成物は、クリアコート、ベースコート、顔料含有トップコート、プライマー、及び充填剤として特に有用性を示している。

【0094】

本発明による架橋性組成物は、クリアコートとしての使用に非常に適している。クリアコートは、顔料を本質的に含まず、可視光に対して透明である。しかし、クリアコート組成物は、コーティングの光沢レベルを制御するために艶消し剤、例えばシリカベースの艶消し剤を含んでもよい。

【0095】

本発明の架橋性組成物がクリアコートであるとき、好ましくは色及び/又は効果付与ベースコートにわたって適用される。その場合には、クリアコートは、典型的に自動車の外部に適用されるなどの多層ラッカーコーティングの最上層となる。ベースコートは、水系ベースコート又は溶剤系ベースコートとすることができる。本発明の架橋性組成物は、橋、パイプライン、工業プラント若しくは建物、油及びガス設備、又は船舶などの物体をコーティングするための顔料含有トップコートとしても適している。組成物は、自動車、並びに列車、トラック、バス、及び航空機などの大型運搬用車両を仕上げ及び再仕上げするのに特に適している。一般に、本発明の架橋性組成物を噴霧、刷毛塗り、引落又は他のいずれかの方法によって適用して、組成物を基材に移すことができる。

【0096】

したがって、本発明はまた、コーティング、好ましくは運搬用車両の少なくとも一部分のためのコーティング、より好ましくは運搬用車両の外部表面の少なくとも一部分のためのコーティングを提供する方法であって、本発明によるコーティング組成物を運搬用車両の少なくとも一部分に適用するステップと、適用されたコーティング組成物を、好ましくは5~180の温度範囲で硬化させるステップとを含む方法にも関する。当業者は、硬化の温度が架橋剤c)のタイプに依存し、例えば80~180の間、又はより好ましくは100~160の間で実施することができることを知っている。

【0097】

本発明によるコーティング組成物は、高温焼付硬化ステップ数が標準多層コーティング方法と比べて低減される、異なるコーティング層を使用するコーティング方法において使用される架橋性クリアコート組成物における使用に特に適していることがわかった。高温焼付硬化ステップ数が低減されたコーティング方法は、通常プライマー層が電着コーティングに適用され、次に第1の高温焼付硬化ステップ、続いて水性ベースコート層の適用、蒸発分離、クリアコート層の適用及び第2の高温焼付硬化が行われる標準的な適用方式と比べて、塗料及びエネルギー消費に関してより経済的である。高温焼付硬化は、140で、又は160でも行われることが多い。対照的に、高温焼付硬化ステップ数が低減された方法は、プライマー層及び第1の高温焼付硬化ステップをなくすことで特徴づけられることが多い。代わりに、高温焼付硬化ステップ数が低減されたコーティング方法におい

10

20

30

40

50

て、第1の水性着色層が、電着層を任意選択で含む金属などの基材に適用され、次に、蒸発分離、水性ベースコート層の適用、別の蒸発分離及びクリアコート層の適用が行われ、次にすべての層に対して1つの高温焼付硬化ステップが同時に行われる。ここで、蒸発分離は、通常短時間、典型的には1時間未満であり、より低い温度で、しばしばちょうど80 までで行われる。

#### 【0098】

ポリオール成分a)は、良好な外観、優れた垂れ落ち防止性及び非常に良好な耐化学薬品性をもたらす、高温焼付硬化ステップ数が低減されたコーティング方法における使用のために、架橋剤c)、任意選択でポリオールb)、及び任意選択で触媒d)と組み合わせると、架橋性組成物、さらに詳細にはクリアコート組成物を配合するのに特に適していることが見出された。本発明によるポリオール成分a)の使用により、ポリオールb)、アミノ架橋剤のタイプの架橋剤c)、及びブロックスルホン酸のタイプの触媒d)と組み合わせると、高温焼付硬化ステップ数が低減されたコーティング方法において、良好な外観、優れた垂れ落ち防止性及び非常に良好な耐化学薬品性を有する架橋性組成物、さらに詳細にはクリアコート組成物が得られたことを見出すことは特に驚きであった。

10

#### 【0099】

したがって、本発明はまた、コーティング、好ましくは運搬用車両の表面の少なくとも一部分のためのコーティング、より好ましくは運搬用車両の外部表面の少なくとも一部分のためのコーティングを提供する方法であって、第1の水性着色層を、電着層を任意選択で含む基材、特に金属に適用し、次に蒸発分離、次いで水性ベースコート層の適用、別の蒸発分離、その後、以上に記載された本発明によるコーティング組成物を含むクリアコート層の適用を行い、次にすべての層に対して1つの高温焼付硬化ステップを同時に行うステップを含む方法にも関する。蒸発分離は、通常短時間、好ましくは最大で1時間であり、より低い温度で、しばしばちょうど90 まで、好ましくは80 までで行われる。高温焼付硬化は、少なくとも80 、好ましくは少なくとも120 、最も好ましくは少なくとも140 の温度で行われることが多い。高温焼付硬化は、好ましくは最大で180 で行われる。

20

#### 【0100】

本発明による本方法において、ハイブリッドポリアクリレートポリエステルポリオールa1)又は異なる少なくとも2種のポリオールa1)、特に以上に記載されたポリエステルポリオールa1)及び(メタ)アクリルポリオールa1)を使用することが好ましい。本方法において、少なくとも2種のポリオールb)、特に以上に記載されたポリエステルポリオール及び(メタ)アクリルポリオールを使用することも好ましい。組成物は、より好ましくは、ポリオールa1)及びポリオールb)の全量に対して(メタ)アクリルポリオール15~65重量%及びポリエステルポリオール35~85重量%を含むような、ポリオールa1)及び/又はポリオールb)の混合物を含む。

30

#### 【0101】

本発明はさらに、以上に記載された本発明による組成物又は本発明による方法を使用することによって得られるコーティング及びコーティングされた基材にも関する。そのようなコーティングにより、非常に良好な外観と、硬度、耐化学薬品性、柔軟性及び耐久性などの他の特性が組み合わせられ、自動車用途に特に適したものとなる。

40

#### 【実施例】

#### 【0102】

Tgは、Mettler DSC 822E熱量計を使用して、DEN EN ISO 16805及びISO 11357に従って決定した。7~12mgの試料を、最初にTgを優に超えて120 で加熱した。この温度を5分間維持し、その後温度を10分で予想されるTgを下回る少なくとも60 に下げた。続いて、試料を、10 /分の温度上昇で120 に加熱した。Tgは、熱流対温度のプロットにおいてベースラインの接線と最大負勾配の接線の交点における温度である。

#### 【0103】

50

分子量及び分子量分布は、ASTM D 3593に従って、ポリスチレン標準物質を使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、さらに詳細にはサイズ排除クロマトグラフィーを使用して決定した。使用したサイズ排除装置は、ポンプ、オートサンプラー及びHe脱気装置(Uniflows社のDegasys DG-1210)からなり、PLgel 5 µmのMIXED-C 600×7.5mmのカラム及びPLgel 5 µmのガードカラム(50×7.5mm-Polymer Laboratories社)を装備したAllianceシステムであった。カラムオープン(Separations Analytical Instruments社)を30で設定した。テトラヒドロフラン(THF-Extra Dry, Biosolve 206347)+2%酢酸(Baker 6052)を、溶離液として流速0.8ml/分で使用した。二硫化炭素(Backer社)をマーカーとして使用した。Waters 410屈折率を検出器として使用した。注入量は、濃度1.5mg/mlで100µlであった。ポリスチレン標準物質(Polymer Laboratories社、Easical PS-1、2010-0501(M範囲580g/mol~8,500,000g/mol)及びEasical PS-2、2010-0601(M範囲580g/mol~400,000g/mol))を使用し、三次多項式を使用して校正した。データ分析に使用したソフトウェアはEmpower(Waters社)であった。こうして得られた溶出重量分率対分子量のプロットにおいて、Mnは、分子の50%が溶出した分子量であり、Mwは、全質量の50%が溶出した分子量である。

#### 【0104】

樹脂1:132mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、2.4mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 2,867及びMn 1,303(GPC、ポリスチレン標準物質)及び-4のTgを有する(メタ)アクリルポリオールを、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル及びスチレンの混合物の重合により調製した。(メタ)アクリルポリオールを酢酸ブチルに溶解し、非揮発分78重量%の溶液を得た。

#### 【0105】

樹脂2:120mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、12mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 8,350及びMn 2,640(GPC、ポリスチレン標準物質)及び-4のTgを有する(メタ)アクリルポリオールを、メタクリル酸、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル及びスチレンの混合物の重合により調製した。(メタ)アクリルポリオールをSolveso 100に溶解し、非揮発分70重量%の溶液を得た。

#### 【0106】

樹脂3:92mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、17mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 8,300及びMn 2,560(GPC、ポリスチレン標準物質)及び19のTgを有する(メタ)アクリルポリオールを、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸ブチル及びスチレンの混合物の重合により調製した。この(メタ)アクリルポリオールをSolveso 100に溶解し、非揮発分65重量%の溶液を得た。

#### 【0107】

樹脂4:229mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、4.5mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 2,138及びMn 1,094(GPC、ポリスチレン標準物質)及び7のTgを有するポリエステルポリオールを、ヘキサヒドロフタル酸無水物、イソノナン酸、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン及び無水マレイン酸の混合物の重合により調製した。このポリエステルポリオールを酢酸ブチルに溶解し、非揮発分76重量%の溶液を得た。

#### 【0108】

樹脂5:104mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、10mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 5,000及びMn 1,850(GPC、ポリス

10

20

30

40

50

チレン標準物質)及び - 13 のTgを有するポリエステルポリオールを、無水フタル酸、イソノナン酸、ステアリン酸、グリセロール、ベルサチン酸10のグリシジルエステル、トリメチロールプロパン及び無水マレイン酸の混合物の重合により調製した。このポリエステルポリオールをキシレンに溶解し、非揮発分76重量%の溶液を得た。

【0109】

樹脂6:145mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、3.9mg KOH/g(非揮発分による)の酸価、Mw 3,415及びMn 1,695(GPC、ポリスチレン標準物質)及び - 37 のTgを有する(メタ)アクリルポリオールを、2-エチルヘキシルアクリラートアクリル酸25重量%、ヒドロキシエチルアクリラート30重量%、メタクリル酸ブチル25重量%及びスチレン20重量%の混合物の重合により調製した。(メタ)アクリルポリオールを酢酸ブチルに溶解し、非揮発分72.6重量%の溶液を得た。

10

【0110】

樹脂7:約300mg KOH/g(非揮発分による)のヒドロキシル価、3mg KOH/g(非揮発分による)より低い酸価、Mw 849及びMn 610(GPC、ポリスチレン標準物質)及び - 66 のTgを有するポリエステルポリオールを調製した。

【0111】

(例1)

ポリ尿素化合物を含むポリオール成分I

温度ジャケット及び攪拌機を装備した5リットルのガラス容器に、樹脂1を投入し、30に加熱した。次いで、ベンジルアミンを反応容器に添加し、混合物を10~15分間均質化し、続いて氷水で冷却した。攪拌機速度を750rpmに上げ、酢酸ブチルで希釈したヘキサメチレンジイソシアナートを添加した。反応混合物を30分間攪拌し、酢酸ブチルでさらに希釈して、固形分66.3%にした。ポリオール成分Iは、ポリ尿素生成物4.6重量%及びポリアクリラートポリオール61.7重量%を含有した。ISO 1524法を使用して決定されたポリ尿素付加体の粒径は、15µm未満であることがわかった。

20

【0112】

(比較例2R)

ポリオール成分II

樹脂1を樹脂3で置き換えたということを除いて、例1を繰り返した。ポリオール成分IIは、Solvesso 100及び酢酸ブチルの混合物中で固形分60%であり、ポリ尿素生成物3.8重量%及びポリアクリラートポリオール56.2重量%を含有した。ISO 1524法を使用して決定されたポリ尿素付加体の粒径は、15µm未満であることがわかった。

30

【0113】

(比較例3R)

ポリオール成分III

樹脂1を樹脂5で置き換え、希釈用溶媒としてのブチル酢酸をSolvesso 150(芳香族溶媒の混合物)で置き換えたということを除いて、例1を繰り返した。ポリオール成分IIIは、キシレン及びSolvesso 150の混合物中で固形分52%であり、ポリ尿素生成物2.8重量%及びポリエステルポリオール49.2重量%を含有した。ISO 1524法を使用して決定されたポリ尿素付加体の粒径は、15µm未満であることがわかった。

40

【0114】

(例4)

ポリオール成分IV

樹脂1を樹脂4で置き換えたということを除いて、例1を繰り返した。ポリオール成分IVは、固形分71%であり、ポリ尿素生成物4重量%及びポリエステルポリオール67重量%を含有した。ISO 1524法を使用して決定されたポリ尿素付加体の粒径は、

50

15 μm未満であることがわかった。

【0115】

(例5及び6と比較例7R)

非常に似ている噴霧粘度を有するクリアコート組成物は、表1に示すように例1のポリオール成分又は比較例2を、樹脂1又は樹脂2と、架橋剤、触媒、溶媒及び添加剤と混合することによって調製した。最もバランスの取れた外観、硬度及び耐キシレン性を得るために、個々の配合物のそれぞれの溶媒組成物及びNACURE 5414触媒レベルの量を事前に最適化した。さらに、配合物は、ポリ尿素樹脂の量に対して各塗料の垂れ落ち防止性が同じ程度であるように構成された。Solvesso 100を用いて、塗料を1000 s<sup>-1</sup>で一定の噴霧粘度に希釈した。

【表1】

表1.\*

例	5	6	7R
樹脂1	37.0		
樹脂2		37.8	38.51
例1のポリオール成分I	14.1	13.1	
比較例2Rのポリオール成分II			11.9
SETAMINE(登録商標) US-138 BB-70	23.1	21.5	20.7
酢酸ブチル	2.7	2.5	0.2
NACURE(登録商標) 5414	0.55	0.5	0.25
n-ブタノール	2.9	2.7	2.6
BYK(登録商標) 315N	0.2	0.2	0.2
BYK(登録商標) 310	0.05	0.05	0.05
ブチルグリコールアセタート	2.7	2.5	2.4
TINUVIN(登録商標) 123	0.5	0.5	0.5
TINUVIN(登録商標) 384-2	0.5	0.5	0.5
キシレン	2.2	5.25	7.6
Solvesso 100	13.5	12.9	15.0
固形分(%)	55.3	51.4	49.3
1000 s <sup>-1</sup> での噴霧粘度(mPa.s)	113	111	112

\*すべての値は、別段の指定のない限りグラム単位である

【0116】

SETAMINE(登録商標) US-138 BB-70は、allnex社から供給された、反応性が非常に高く、固形分70%の非可塑化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂

の溶液である。

【0117】

BYK（登録商標）315Nは、2-フェノキシエタノール及び2-メトキシ-1-メチルエチルアセタート中の、ポリエステルで改質されたポリメチルアルキルシロキサンの溶液である。

【0118】

BYK（登録商標）310は、シリコン含有表面添加剤である。

【0119】

NATURE（登録商標）5414は、ポリマーブロックスルホン酸エステル触媒である。

【0120】

SOLVESSO（登録商標）100は、芳香族溶媒の混合物である。

【0121】

固形分は、式（I）に従って算出した。

【0122】

それらの配合物を、静電噴霧適用により室温で市販のソリッドカラー黒色ベースコートに適用した。次いで、バランス値、Wd、長波及び短波などの外観特性を測定した。Gardobond 26S/60/OCパネルに空気圧適用によって噴霧されたクリアコートコーティングについて、硬度、弾性、並びに耐キシレン及び耐酸腐食性を決定した。垂れ落ちは、配合物をブリキ板に空気圧で噴霧することによって決定した。

【0123】

いずれの場合にも、コーティングは、140 で24分の間に硬化した。

【0124】

Wd、長波及び短波は、Byk Wavescan Dualを使用して測定した。バランス値は、Byk Wavescan Dualを用いて得られたWb及びWd値から、式（II）に従って算出した。

【数1】

$$\text{バランス} = 10 * \frac{Wb - (6\sqrt{Wd} + 4)}{6\sqrt{Wd} + 4} \quad (\text{II})$$

【0125】

垂れ落ち限度は、架橋性組成物を47×30cmのブリキ板パネルに噴霧することによって決定した。長さの中途まで、パネルには、直径1cmの穴が、穴間の距離2.5cmで13個あった。そのようなパネルに、層厚さを左から右へ増大させながら架橋性配合物を噴霧した。塗料の硬化後に、穴の下の各引裂の長さ及び各穴の上の層厚さを決定した。続いて、引裂長さをコーティング層厚さに対してプロットした。ここでは、引裂長さ20mmの場合の層厚さを報告する。

【0126】

Persoz硬度は、23 及び相対湿度55 + / - 5%の順応室で測定した。硬度は、ASTM D 4366に記載されている承認されたPersoz振り子を用いて測定した。

【0127】

耐酸腐食性は、10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水性溶液の小滴を硬化コーティングに配置することによって決定した。20分間にわたり、1分ごとに1滴を、最初の液滴がコーティングと20分間接触し、最後の液滴がちょうど1分間接触するように配置した。続いて、酸をすべて、水で洗い流し、損傷がないかコーティングを検査した。最初の損傷の時間を報告した。

【0128】

耐キシレン性は、ISO 2812に従って決定した。

## 【 0 1 2 9 】

弾性は、D I N 5 3 1 5 6 に従って決定した。

## 【 0 1 3 0 】

結果を表 2 に示す。

## 【表 2】

表 2.

例	5	6	7R
バランス値(水平硬化)	0.3	0.7	2.7
Wb (垂直硬化)	23.2	27.7	29.3
長波(垂直硬化)	8.6	7.6	8.9
短波(垂直硬化)	17.1	20.6	23.8
40 $\mu$ m での Persoz 硬度	279	274	284
垂れ(引裂=20mm)( $\mu$ m)	48	46	44
耐キシレン性	優秀	優秀	優秀
耐酸腐食性	非常に良好	非常に良好	非常に良好
弾性	非常に良好	非常に良好	非常に良好

10

20

## 【 0 1 3 1 】

データは、例 5 及び 6 の外観（バランス値、W b、長波及び短波の組合せによって表して）が、例 7 R と比べてはるかに良好であり、すなわち、特にバランス値及び短波がはるかに低いことをはっきりと示す。この改善された外観が、比較例 7 R と比べて例 5 の似ている又は実に改善された垂れ落ち防止性を伴うことは驚きである。P e r s o z 硬度、耐キシレン及び耐酸腐食性、並びに弾性などの他の重要な特性はすべて似ている。結論として、例 5 の配合物は、大いに改善された外観を似ている又は改善された他の特性とともにもたらし、したがって、はるかによりよくバランスの取れたコーティングである。

30

## 【 0 1 3 2 】

(例 8 及び比較例 9 R)

それらの例は、唯一の高温焼付硬化ステップを含む本発明による方法において使用される本発明の利点を示す。

## 【 0 1 3 3 】

それらの例において、クリアコート配合物を表 3 に示すように調製した。

40

## 【 0 1 3 4 】

アプリケーション噴霧粘度を、 $1000\text{ s}^{-1}$  で  $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$  に一定に維持した。例 8 及び 9 R の塗料配合物は、似ている垂れ落ち防止性を示した。

50

## 【表 3】

表 3.

例	8	9R
樹脂 1	39.9	39.1
樹脂 4	64.3	62.9
樹脂 7	134.4	131.5
例 1 のポリオール成分 I	126.9	
比較例 2R のポリオール成分 II		138.9
比較例 3R のポリオール成分 III		187.7
例 4 のポリオール成分 IV	140.7	
CYMEL (登録商標) 327	204.7	200.4
CYMEL (登録商標) NF 2000A	48.6	47.6
CYCAT(登録商標) 600	3.4	3.4
アンモニア(25%水溶液)	2.2	2.2
BYK(登録商標) 315N	2.5	2.4
BYK(登録商標) 310	0.6	0.6
酢酸ブチル	9.5	9.3
Solvesso 150	59.6	
Solvesso 100	43.2	
キシレン	32.2	
ブタノール	33.2	32.5
酢酸ブチル	54.1	141.5

## 【0135】

CYMEL (登録商標) 327 及び CYMEL (登録商標) NF 2000A は、allnex 社から供給されるアミノ架橋剤である。

## 【0136】

CYCAT (登録商標) 600 は、allnex 社から供給される有機酸触媒である。

## 【0137】

高温焼付硬化ステップ数が低減された方法を使用した、基材への組成物の適用：

市販の水系ベース 1 を噴霧し、RT で蒸発分離を 3 分行った後、市販の黒色ベース 2 をウェットオンウェットで適用した。RT で蒸発分離を 7 分行った後、その系を 80 に 10 分間加熱した。続いて、クリアコート配合物を適用し、次に RT で蒸発分離を 10 分行い、続いて完全な系を 140 で 24 分間硬化させた。次いで、Byk Wavescan

10

20

30

40

50

Dualを使用して、バランス値、Wb、無光沢度、DOI及び短波などの外観特性を測定した。さらに、Gardobond 26S/60/OCパネルに空気圧適用によって噴霧されたクリアコートコーティングについて、Persoz硬度を決定した。結果を表4に示す。

【表4】

表4.

例	8	9R
固形分(%)	60.8	59.5
Wb	27.6	30.5
無光沢度	2.1	3.6
バランス値	0.9	1.7
短波	17.6	20.6
DOI	92.2	91.0
43 $\mu\text{m}$ での Persoz 硬度	306	276

10

20

【0138】

データは、本発明によるポリオール成分を含むクリアコート配合物によって、そのより低い無光沢度、より低いWb、より低いバランス値、より高いDOI及びより低い短波によって表されるはるかによりよい外観が得られることをはっきりと示す。例8の外観は、それらの固形分が似ているにもかかわらず改善した。驚いたことに、本発明によらないポリオールを含む配合物と比べて、本発明による配合物のPersoz硬度は似ている又はいっそう高かった。

【0139】

(比較例10R)

ポリオール成分V

樹脂1を樹脂6で置き換えたということを除いて、例1を繰り返した。ポリオール成分Vは、固形分73%を有し、ポリ尿素生成物5.9重量%及びポリアクリレートポリオール67.1重量%を含有した。ISO 1524法を使用して決定されたポリ尿素付加体の粒径は、15  $\mu\text{m}$ 未満であることがわかった。

【0140】

(例11及び比較例12R)

クリアコート配合物を、表5に従って調製した。配合物を噴霧によって適用した。噴霧粘度を、 $1000\text{ s}^{-1}$ で $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ に一定に維持した。表5の3種の配合物の垂れ落ち防止性は似ていた。似ている乾燥層厚さで測定を行った。

30

40

50

【表 5】

表 5.

例	11	12R
樹脂 1	26.3	26.3
樹脂 4	42.3	42.3
樹脂 7	88.4	88.4
例 1 のポリオール成分 I	84.2	
例 4 のポリオール成分 IV	92.1	
比較例 10R のポリオール成分 V		166.6
CYMEL (登録商標) 327	134.7	134.7
CYMEL (登録商標) NF 2000A	32.0	32.0
CYCAT (登録商標) 600	2.3	2.3
アンモニア(25%水溶液)	1.5	1.5
BYK (登録商標) 315N	1.6	1.6
BYK (登録商標) 310	0.4	0.4
酢酸ブチル	111.7	111.7
n-ブタノール	21.8	21.8

## 【0141】

Gardobond 26S/60/OC パネルに空気圧適用によって噴霧されたクリアコートコーティングについて、Persoz 硬度、Erichsen 弾性及び耐キシレン性を決定した。市販の黒色ベースコートに噴霧されたクリアコートについて、20°での光沢度を測定した。例 8 に記載のコーティング方法に従った適用後に、Byk Wavescan Dual を使用して、短波及びバランス値を決定した。

10

20

30

40

50

## 【表 6】

表 6.

例	11	12R
噴霧粘度における固形分(%)	63	64
Persoz 硬度	306	227
Erichsen 弾性(mm)	7.0	6.4
耐キシレン性	良好	中程度
20° での光沢度	90	89
短波(水平硬化)	21	24
バランス値(垂直硬化)	-0.7	-1.3

10

## 【0142】

表 6 のデータから、ポリオール成分 V を含有する比較例 12 R は、本発明によるポリオール成分 I 及び I V を含有する例 1 1 と比べて、はるかに軟らかいコーティングをもたらすことがはっきりと示される。さらに、短波（水平硬化）はより高く、バランスはより思わしくなく、これらは両方とも、外観が例 1 1 と比べて悪化したことを示している。さらに、比較例 1 2 R から得られたコーティングの耐キシレン性は悪化した。

20

## 【0143】

結論として、例 1 1 は、比較例 1 2 R と比べて似ている又はいっそうより高いレベルの他の特性と組み合わせて最良の外観を示す。例 1 1 が、高光沢値及びより高い Persoz 硬度と組み合わせて改善された外観を示したことは特に驚きであった。

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

**B 0 5 D** 7/14 (2006.01)  
**B 0 5 D** 3/02 (2006.01)  
**B 0 5 D** 3/00 (2006.01)  
**B 0 5 D** 7/24 (2006.01)

## F I

B 0 5 D 7/14 L  
 B 0 5 D 3/02 Z  
 B 0 5 D 3/00 D  
 B 0 5 D 7/24 3 0 3 A  
 B 0 5 D 7/24 3 0 2 P  
 B 0 5 D 7/24 3 0 2 S  
 B 0 5 D 7/24 3 0 2 V  
 B 0 5 D 7/24 3 0 2 T  
 B 0 5 D 7/24 3 0 3 E

## (56)参考文献

特表 2 0 1 5 - 5 1 1 9 7 4 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 1 - 5 0 2 0 0 9 ( J P , A )  
 特開昭 6 1 - 1 9 5 1 7 3 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 9 9 5 0 2 ( U S , A 1 )  
 特表平 1 1 - 5 0 6 4 7 7 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 4 0  
 C 0 8 G 1 8 / 4 2  
 C 0 8 G 1 8 / 6 2  
 C 0 9 D 2 0 1 / 0 6  
 C 0 9 D 7 / 4 0  
 C 0 9 D 7 / 6 5  
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 2  
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 4  
 B 0 5 D 7 / 1 4  
 B 0 5 D 3 / 0 2  
 B 0 5 D 3 / 0 0  
 B 0 5 D 7 / 2 4