

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5020956号
(P5020956)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012. 9. 5)

(24) 登録日 平成24年6月22日 (2012. 6. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 12/40 (2006. 01)

C O 8 G 12/40

C O 9 D 161/28 (2006. 01)

C O 9 D 161/28

C O 9 D 175/04 (2006. 01)

C O 9 D 175/04

請求項の数 20 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2008-529622 (P2008-529622)	(73) 特許権者	500286643
(86) (22) 出願日	平成18年9月5日 (2006. 9. 5)		アクゾ ノーベル コーティングス インターナショナル ビー ヴィ
(65) 公表番号	特表2009-507121 (P2009-507121A)		オランダ アルンヘム 6 8 2 4 ベー
(43) 公表日	平成21年2月19日 (2009. 2. 19)		エム フェルベルウェッヒ 7 6
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/066022	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02007/028792		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成19年3月15日 (2007. 3. 15)	(74) 代理人	100095360
審査請求日	平成21年7月21日 (2009. 7. 21)		弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	11/221, 129	(74) 代理人	100120134
(32) 優先日	平成17年9月7日 (2005. 9. 7)		弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104282
(31) 優先権主張番号	05108691. 6		弁理士 鈴木 康仁
(32) 優先日	平成17年9月21日 (2005. 9. 21)	(74) 復代理人	100156476
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 潮 太朗

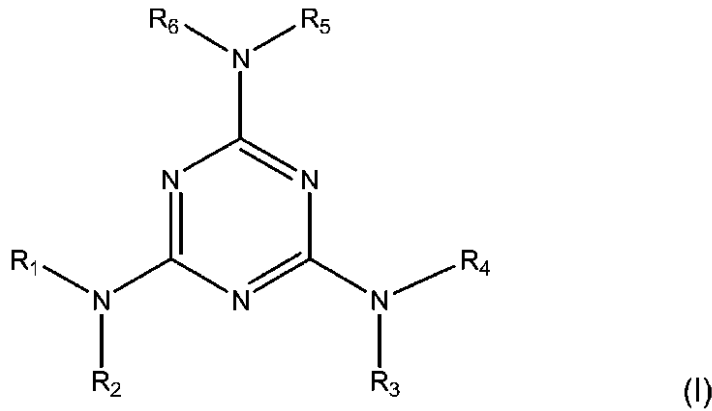
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メラミンポリオールおよびそのコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 式 (I) を有する少なくとも 1 のメラミンアルデヒド樹脂
【化 1】



ここで、R₁ ~ R₆ は各々、- H、- CH₂ OH、- CH₂ OR₇ から選択され、それらは同じでも異なってもよく、ただし R₁ ~ R₆ のすべてが - H ではなく、R₇ は C₁ ~ C₅ アルキル基である、

(b) 少なくとも1の , - ジオールであって、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールである , - ジオール、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物 (c)

の反応生成物を含むメラミンポリオール、ただし、ジオール (b) および樹脂 (a) は、ジオール (b) のヒドロキシル基の数と樹脂 (a) の $R_1 \sim R_6$ 基の総数との比が $1.25 \sim 2.25$ の範囲にあるような相対量で反応される。

【請求項2】

$R_1 \sim R_6$ が同一であることを特徴とする請求項1記載のメラミンポリオール。

【請求項3】

$R_1 \sim R_6$ が各々 - CH_2OCH_3 であることを特徴とする請求項2記載のメラミンポリオール。

【請求項4】

メラミンポリオールが $700 \sim 4000$ の数平均分子量を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のメラミンポリオール。

【請求項5】

化合物 (c) が1価アルコールであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のメラミンポリオール。

【請求項6】

メラミンアルデヒド樹脂、ジオール、および化合物 (c) が、ヒドロキシル基および上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基と $R_1 \sim R_6$ 基の総数との比が $1.25 \sim 2.25$ の範囲にあるような量で互いに反応されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のメラミンポリオール。

【請求項7】

(a) 式 (I) を有する少なくとも1のメラミンアルデヒド樹脂、

(b) 少なくとも1の , - ジオール成分であって、 , - ジオールが 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールである , - ジオール成分、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物
を酸触媒の存在下で反応させることによる、請求項1～6のいずれか1項記載のメラミンポリオールを製造する方法。

【請求項8】

酸触媒が、ブロックされたまたはブロックされていない酸触媒であることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】

酸触媒がパラトルエンスルホン酸であることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】

(a) 式 (I) を有する少なくとも1のメラミンアルデヒド樹脂、
(b) 少なくとも1の , - ジオールであって、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールである , - ジオール、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物
を酸触媒の存在下で $50 \sim 130$ の温度で反応させることを含む、請求項1～6のいずれか1項記載のメラミンポリオールを製造する方法。

【請求項11】

(i) (a) 式 (I) を有する少なくとも1のメラミンアルデヒド樹脂、
(b) 少なくとも1の , - ジオールであって、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオールである , - ジオール、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望によ

10

20

30

40

50

り他の官能基を含む化合物

を酸触媒の存在下で 50 ~ 80 の温度で反応させること、

(i i) 反応混合物の温度を 85 ~ 130 に上げること、および

(i i i) 反応混合物を蒸留して実質的に全ての残留アルコールを除去することを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のメラミンポリオールを製造する方法。

【請求項 1 2】

工程 (i) と (i i) の間で中和剤を添加して酸触媒を少なくとも部分的に中和する、請求項 1 1 記載の方法。

【請求項 1 3】

中和剤がジメチルエタノールアミンである、請求項 1 2 記載の方法。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のメラミンポリオールおよび架橋剤を含むコーティング組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のメラミンポリオール、架橋剤およびヒドロキシル官能性バインダーを含むコーティング組成物。

【請求項 1 6】

架橋剤が、ブロックされたまたはブロックされていないポリイソシアネートである、請求項 1 4 または 1 5 に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 7】

請求項 1 4、1 5 または 1 6 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組成物。

20

【請求項 1 8】

請求項 1 4、1 5 または 1 6 のいずれかに記載のコーティング組成物を自動車の表面の少なくとも一部に施与することを含む、自動車のコーティング方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 4、1 5 または 1 6 のいずれかに記載のコーティング組成物を、修理を受ける自動車の表面の少なくとも一部に施与することを含む、自動車の修理方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 4、1 5 または 1 6 のいずれかに記載のコーティング組成物をプラスチック基体の少なくとも一部に施与することを含む、プラスチック基体のコーティング方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な低粘度のオリゴマー性ポリオールおよびコーティング組成物におけるその使用に関する。上記新規な低粘度オリゴマー性ポリオールは、少なくとも 1 のメラミンアルデヒド樹脂および少なくとも 1 の、 - ジオール、 - ジオールまたはそれらの混合物を反応させることにより製造される。

【背景技術】

【0002】

現在使用されている高固形分の自動車コーティングの多くは、ポリエステルに基づくまたはポリアクリルに基づくポリオールを含むバインダーおよびそのための架橋剤で構成されたポリマー系に基づく。これらのコーティングは一般に、「1 パック」または「2 パック」系として供給される。

40

【0003】

典型的な 1 パック系では、コーティング成分の全てが一緒にされて 1 の貯蔵安定な混合物にされている。施与後にポリオール成分が、一般にアミノプラスト樹脂（例えばメラミン樹脂）またはブロックされたイソシアネートで、通常 120 以上の熱硬化条件下で、架橋される。典型的な 2 パック系では、施与の直前にポリオール成分が架橋剤、一般にはイソシアネート、と一緒にされ、硬化が環境温度および / または高められた温度で行われる

50

。

【 0 0 0 4 】

自動車の塗装および最初の塗装の修理に使用されるコーティングは、良好な物理的特性、例えば硬度、機械的強度ならびに水、酸および溶剤に対する耐性、を有することが望ましい。上記コーティングはまた、良好な外観特性を有して、滑らかな膜および高い光沢および像の高い識別性を付与することが望ましい。また、そのようなコーティングは、洗車、引掻きおよび汚れに対する優れた耐性を有することが望ましい。

【 0 0 0 5 】

多数の自動車および輸送車両は、着色されていないクリアコートが、着色されたベースコートの上に施与されるところの多層トップコート系でコーティングされる。溶媒系および水系の両方のクリアコートおよびベースコートが使用されている。いわゆるメタリックベースコートは、金属フレークを含む。

10

【 0 0 0 6 】

環境上の理由のために、低い溶液粘度を有するポリマー系を開発することがますます重要になってきている。これは、噴霧に適する低い施与粘度を有する高固形分コーティングの生成を可能にする。高固形分コーティング（一般には50重量%以上の固形分）は、コーティングの乾燥/硬化後に大気に入る揮発性有機化合物（VOC）の量を著しく減少させる。

【 0 0 0 7 】

より低い溶剤含量を達成するための1つの方法は、いわゆる高固形分組成物を使用することである。そのような組成物は、比較的高いレベルの不揮発性物質、例えば膜形成性ポリマー、顔料およびフィラー、および比較的低いレベルの有機溶剤を含む。高固形分コーティング組成物を作るときの問題点は、そのような組成物が、慣用の膜形成性ポリマーの高い分子量故に許容されないほどの高い粘度を有することである。高い粘度は、噴霧施与において、劣った塗料霧化および流動性、およびその結果、低い光沢レベルおよび劣った外観を伴う問題を生じる。

20

【 0 0 0 8 】

低分子量の膜形成性ポリマーの使用は、十分な施与粘度をもたらす。しかし、この種の樹脂に基づくコーティング組成物は一般に、許容される膜特性を有するために架橋剤を使用する。しかし、引掻きおよび汚れに対する耐性は、負の影響を受け得る。2Kコーティング組成物では特にそうである。

30

【 0 0 0 9 】

引掻き耐性コーティングを改善するために、コーティング組成物において、ポリウレタンポリオール、例えば米国特許第6,753,386号に記載されたもの、が現在使用されている。

【 0 0 1 0 】

しかし、これらのポリウレタンポリオールは、高コストのポリイソシアネートに基づいて製造するには高価であり得る。さらに、これらのポリウレタンポリオールは低温で有効であるが、低い焼成系でより高い反応性を有するポリオールを有することが望ましい。

【 0 0 1 1 】

多くのコーティング用途において、メラミンホルムアルデヒド樹脂が架橋剤として使用されている。しかし、これらの樹脂は、その反応性故に、自己凝縮の傾向があり、それらの使用を困難にする。さらに、メラミンホルムアルデヒド架橋剤は一般に、高い焼成系のために使用される。

40

【 0 0 1 2 】

欧州特許出願EP-A-0199605には、顔料分散剤および所望により有機溶剤を含む、主として塗料およびインクでの使用のための、顔料ペーストが開示されている。顔料分散剤は、トリアジン型のアミノ化合物、ホルムアルデヒド、ジオールおよび1価アルコールを共凝縮することにより得られ得る。

【 0 0 1 3 】

50

国際出願公開WO 2 0 0 3 / 0 9 1 3 4 7は、高分岐構造を有するポリマー性の分散添加剤および変性されたまたは変性されていない高分岐ポリウレタンの使用に関する。

【 0 0 1 4 】

国際出願公開WO 2 0 0 3 / 0 2 9 3 1 8は、1以上の親水性基を含むポリウレタンブロックコポリマーおよびそのようなコポリマーの、着色剤調製物のための架橋可能な分散添加剤としての使用に関する。

【 0 0 1 5 】

米国特許第4, 2 7 1、2 8 6号は、アミノトリアジン1モルにつき0.6n~2nのメチロール基を有するアルカノールで30%~60%の程度にエーテル化されたメチロールアミノトリアジンの製造方法に関する(nはアミノトリアジン中のアミノ基の数である)

10

【 0 0 1 6 】

英国特許第1 4 6 5 4 2 6号は、ヒドロキシル含有樹脂との使用のための、実質的に50%~80%の平均メチロール化度を有するエーテル化されたメチロールアミノトリアジンの低粘度混合物に関する。

【 0 0 1 7 】

米国特許第3, 2 9 3, 2 1 2号は、ヘキサメチロールメラミンおよびビスフェノールのヘキサアルキルエーテルの反応生成物に関する。

【 0 0 1 8 】

独国特許第1 6 2 0 2 1 7号は、メラミン混合物中の残留グリコールを除去するための洗浄プロセスに関する。

20

【 0 0 1 9 】

米国特許第4, 5 2 8, 3 4 4号は、4 5 0 0未満の分子量を有する、ゲル化されていない、架橋可能な、ヒドロキシル基含有樹脂を開示している。これは、2 3 0未満の分子量を有する非芳香族ポリオールとアミノプラストとの反応生成物である。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

本発明の目的は、コーティング組成物中での使用のための、低粘度のオリゴマー性ポリオールを提供することである。

30

【 0 0 2 1 】

本発明のさらなる目的は、良好な施与および性能特性を付与しながら、環境のおよび強制された乾燥条件下で硬化するであろうコーティング組成物中での使用のための低粘度のオリゴマー性ポリオールを提供することである。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の目的は、低VOCを有するコーティング組成物中での使用のための低粘土のオリゴマー性ポリオールを提供することである。

【 0 0 2 3 】

さらに、本発明の目的は、アクリルポリオールおよびポリイソシアネート化合物を含むコーティング組成物から製造されたコーティングと特に比較して改善された引掻き耐性を有する乾燥され硬化されたコーティングをもたらすコーティング組成物中での使用のための低粘度のオリゴマー性ポリオールを提供することである。

40

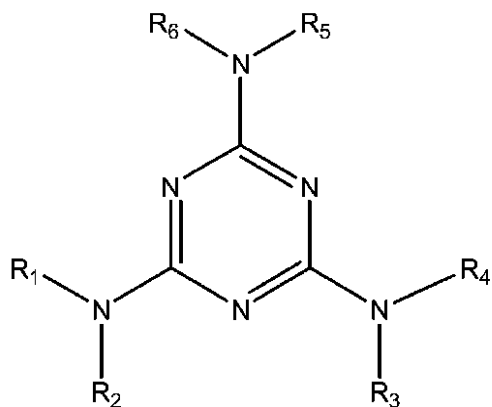
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、低粘度のオリゴマー性ポリオール(以降、メラミンポリオールという)が、下記:

(a)式(I)を有する少なくとも1のメラミンアルデヒド樹脂

【化 1】



10

(I)

ここで、 $R_1 \sim R_6$ は各々、 $-H$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_7$ から選択され、それらは同じでも異なってもよく、ただし $R_1 \sim R_6$ のすべてが $-H$ ではなく、 R_7 は $C_1 \sim C_5$ アルキル基である、

(b) 少なくとも 1 の $-$ ジオール、 $-$ ジオールまたはそれらの混合物、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物 (c)

20

の反応生成物を含む。ここで、ジオール (b) および樹脂 (a) は、ジオール (b) のヒドロキシル基の数と樹脂 (a) の $R_1 \sim R_6$ 基の総数との比が $1.25 \sim 2.25$ の範囲にあるような相対量で反応される。

【0025】

得られるメラミンポリオールは、低い多分散度 (polydispersity)、例えば M_w / M_n 3.5 、または 2.5 、または 2 、を有する。

【0026】

本発明のメラミンポリオールは、下記：

(a) 上記式 (I) を有する少なくとも 1 のメラミンアルデヒド樹脂、

30

(b) 少なくとも 1 の $-$ ジオール、 $-$ ジオールまたはそれらの混合物、および所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物 (c)

を酸触媒の存在下で反応させることにより製造される。

【0027】

さらに、本発明は、下記：

(a) 上記式 (I) を有する少なくとも 1 のメラミンアルデヒド樹脂、

(b) 少なくとも 1 の $-$ ジオール、 $-$ ジオールまたはそれらの混合物、および所望により

40

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物 (c)

を酸触媒の存在下で約 $50 \sim 130$ の温度で反応させることを含むメラミンポリオールの製造法 (A) に関し、ここで、ジオール (b) および樹脂 (a) は、ジオール (b) のヒドロキシル基の数と樹脂 (a) の $R_1 \sim R_6$ 基の総数との比が $1.25 \sim 2.25$ の範囲にあるような相対量で反応される。

【0028】

本発明はまた、

(i) (a) 上記式 (I) を有する少なくとも 1 のメラミンアルデヒド樹脂、

(b) 少なくとも 1 の $-$ ジオール、 $-$ ジオールまたはそれらの混合物、およ

50

び所望により

(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物

を酸触媒の存在下で約 50 ~ 80 の温度で反応させること、

(ii) 反応混合物の温度を 85 ~ 130 の温度に上昇させること、および

(iii) 反応混合物を蒸留して実質的に全ての残留アルコールを除去すること

を含むメラミンポリオール(B)に関し、ここで、ジオール(b)および樹脂(a)は、ジオール(b)のヒドロキシル基の数と樹脂(a)の R₁ ~ R₆ 基の総数との比が 1.25 ~ 2.25 の範囲にあるような相対量で反応される。

【0029】

本発明はまた、これらの新規なメラミンポリオールを含むコーティング組成物に関する。

【0030】

得られる分子量およびヒドロキシル値によって示されるように、驚くべきことに、上記メラミンアルデヒド樹脂が、メラミン樹脂の自己縮合を含む多くの潜在的副反応にもかかわらず、上記ジオール、主として単一末端(single ended)、と反応することが分かった。

【0031】

さらに、予期しなかったことに、インシチューで上記ジオールおよび上記メラミンアルデヒド樹脂から製造されるコーティング組成物はコーティングにおける著しい収縮をもたらすことも分かった。これは、本発明のメラミンポリオールがインシチューで同じ割合では作られ得ないことを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

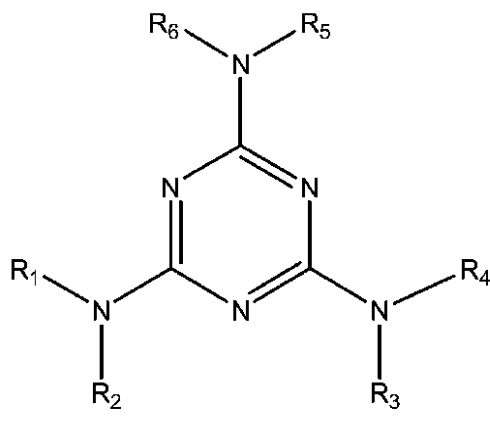
【0032】

メラミンポリオール

本発明の新規なメラミンポリオールは、コーティング組成物のための有用性が大きく、そして下記：

(a) 式(I)を有する少なくとも1のメラミンアルデヒド樹脂

【化2】



(I)

ここで、R₁ ~ R₆ は各々、-H、-CH₂OH、-CH₂OR₇ から選択され、それらは同じでも異なってもよく、ただし R₁ ~ R₆ のすべてが -H ではなく、R₇ は C₁ ~ C₅ アルキル基である、

(b) 少なくとも1の , -ジオール、 , -ジオールまたはそれらの混合物、および所望により

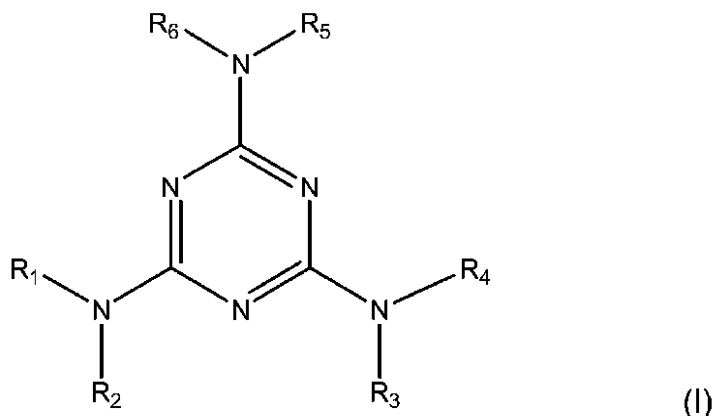
(c) 上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および所望により他の官能基を含む化合物

の反応生成物を含む。ここで、ジオール(b)および樹脂(a)は、ジオール(b)のヒドロキシル基の数と樹脂(a)の R₁ ~ R₆ 基の総数との比が 1.25 ~ 2.25 の範囲にあるような相対量で反応される。

【 0 0 3 3 】

本発明の反応のために有用なメラミンアルデヒド樹脂は、式 (I) を有する。

【 化 3 】



10

ここで、 $R_1 \sim R_6$ は各々、 $-H$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_7$ から選択され、それらは同じでも異なってもよく、ただし $R_1 \sim R_6$ のすべてが $-H$ ではなく、 R_7 は $C_1 \sim C_5$ アルキル基である。 1 実施態様では、 R_7 が $-CH_3$ または $-C_4H_9$ から選択される。別の実施態様では、 $R_1 \sim R_6$ が各々、 $-CH_2OCH_3$ である。

20

【 0 0 3 4 】

式 (I) のメラミンアルデヒド樹脂は公知であり、多くが市販されている。適する市販のメラミンアルデヒド樹脂の例は、それらに限定されないが、ヘキサメトキシメチル (H M M) 型メラミン樹脂、例えば Cytec Industries Inc. の Cymel 303 および Cymel 303LF、および Surface Specialties の Resimene747 および Resimene CE7103 を包含する。

【 0 0 3 5 】

メラミンアルデヒド樹脂は、 \quad , \quad - ジオールまたは \quad , \quad - ジオール、またはそれらの混合物と反応される。

【 0 0 3 6 】

1 実施態様では、 \quad , \quad - ジオールまたは \quad , \quad - ジオールが 2 ~ 18 の炭素原子を有する。別の実施態様では、2 ~ 15 の炭素原子を有する。さらに別の実施態様では、2 ~ 10 の炭素原子を有する。適するジオールの例は、それらに限定されないが、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチルブタン - 1, 3 - ジオール、シクロペンテン - 1, 3 - ジオール、1, 2 - ヘキサンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール (E H D O)、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール (B E P D)、2, 4, 4 - トリメチルヘキサン - 3, 4 - ジオール、1, 2 - デカンジオール、2, 3, 4, 5 - テトラメチルヘキサン - 3, 4 - ジオール、および 1, 2 - オクタデカンジオールを包含する。

30

【 0 0 3 7 】

所望により、新規なメラミンポリオールを製造するために、第 3 の化合物 (c) が使用され得る。これらの化合物は、上記メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基を含み (c 1)、またはこれらの化合物は、メラミンアルデヒド樹脂と反応することができる単一の官能基および他の官能基を含む (c 2)。

40

【 0 0 3 8 】

化合物 (c 1) の例は、1 価アルコールである。化合物 (c 2) の他の官能基の例は、カルボキシル官能基、エチレンオキシド官能基、エチレン性不飽和基、メルカプト官能基、アセトアセテート官能基、およびそれらの混合物を包含する。また、化合物 (c 1) および (c 2) の混合物が使用され得る。

【 0 0 3 9 】

50

例えば、水還元性用途のための安定な低分子量親水性メラミンポリオールは、カルボキシルまたはエチレンオキシド官能性化合物と上記メラミンアルデヒド樹脂およびジオールとの反応によって製造され得る。そのような化合物の例は、2,2-ビス(ヒドロキシルメチル)プロピオン酸である。UV硬化用途のために、エチレン性不飽和化合物、例えば無水物官能性化合物、例えば無水マレイン酸、またはヒドロキシル官能性(メタ)アクリレートモノマーがメラミンアルデヒド樹脂およびジオールと反応され得る。メルカプト官能性メラミンポリオールは、上記メラミンアルデヒド樹脂およびジオールとメルカプト官能性化合物との反応により設計され得る。メルカプト官能性メラミンポリオールを含むコーティング組成物は、ポリイソシアネートおよびエポキシ樹脂と低温で反応し得る。良好な接着性および腐食耐性を要求する用途、例えばプライマー、およびさらに低い粘度を要求する用途のために、アセトアセテートモノマーが、メラミンポリオール中に組み入れられ得る。そのような化合物の例はメトキシアセテートである。

10

【0040】

1実施態様では、化合物(c)が1価アルコールである。モノ官能性アルコールは、直鎖状または分岐状、環状または非環状であり得、上記アルコールは、第1級、第2級または第3級である。1実施態様では、脂肪族C₁~₂₄の1価アルコールが使用される。別の実施態様では、C₆~₂₀の1価アルコールが使用される。例として、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ステアリルアルコール、4-t-ブチルシクロヘキサノール、およびそれらの混合物が挙げられる。化合物(c)は、分岐した1価アルコール、例えばゲルベアルコールであり得る。ゲルベアルコールは、分岐した第1級のモノ官能性アルコールであり、2つの線状炭素鎖を有し、常に第2炭素位置に分岐点を有する。ゲルベアルコールは、化学的には2-アルキル-1-アルカノールとして記載される。ゲルベアルコールの例は、2-エチル-1-ヘキサノール、2-ヘキシル-1-デカノール、2-オクチル-1-デカノール、2-オクチル-1-ドデカノール、2-ヘキシル-1-ドデカノールおよびそれらの混合物を包含する。ゲルベアルコールは、Sasol Chemie GmbHからIsofol(商品名)アルコールとして市販されている。

20

【0041】

化合物(c)が使用されるとき、メラミンアルデヒド樹脂、ジオール、および化合物(c)が、ヒドロキシル基および化合物(c)のメラミンアルデヒド樹脂と反応することができ単一の官能基とR₁~R₆基の総数との比が典型的には0.5~3、または1~2.5、または1.25~2.25の範囲にあるような量で互いに反応される。

30

【0042】

1実施態様では、本発明のメラミンポリオールが、700~4000の数平均分子量を有する。別の実施態様では、1500~3000の数平均分子量を有する。メラミンポリオールの分子量は、上記反応のために使用されるジオールの選択により、これらの範囲内でカスタマイズされる。1実施態様では、メラミンポリオールが低い多分散度、例えばMw/Mn 3.5、または2.5、または2、を有する。本発明のメラミンポリオールは、75~350のヒドロキシル当量を有し、1実施態様では、100~300の範囲である。

40

【0043】

メラミンポリオールの製造

メラミンアルデヒド樹脂および、-ジオールまたは、-ジオールが酸触媒の存在下で反応され得る。酸触媒は、ブロックされていてもいなくてもよい。適する触媒の例は、これらに限定されないが、鉱酸、例えば塩酸、硝酸および硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸(DDBSA)、ジニルナフタレンスルホン酸(DNNSA)、シュウ酸、ヘキサミン酸、リン酸、アルキルリン酸エステル、フタル酸、共重合されたアクリル酸、および金属塩触媒、例えば臭化マグネシウムを包含する。硝酸亜鉛または硝酸マグネシウムも使用され得るが、約120より高い温度では変色が起こり得る。鉱酸は、コーティング特性に負の影響を及ぼし得るが、スルホン酸、例えばパラトルエンスルホン酸(PTSA)は

50

、装置への腐食性が小さい。もちろん、触媒の種および量の特定の選択は、多数の因子、例えば反応される選択された成分および選択された反応条件に応じて決定されるであろう。これらおよび他の因子は当業者に周知であり、当業者はそれに応じて適切に選択することができる。当業者はまた、反応混合物中の残留ジオールを制限するであろう触媒の種類および量を選択し得る。さらに、メラミン樹脂の自己凝縮への傾向故に、触媒は、使用される反応温度に基づいて選択されるべきである。

【0044】

1実施態様では、酸触媒が、固体上に0.001～5重量%の範囲の量で、別の実施態様では0.01～7.5重量%、さらに別の実施態様では0.1～5重量%の範囲の量で存在する。

【0045】

所望により、溶剤が本発明の反応に添加され得る。適する溶剤は、これらに限定されないが、ケトン、エステルアセテート、アルコールおよび芳香族化合物を包含する。水混和性溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドンおよびジプロピレングリコールジメチルエーテルが使用され得る。1実施態様では、溶剤が酢酸ブチルである。

【0046】

反応の後に中和剤が添加されて酸触媒を中和し得る。例えば、トリエチルアミン、2-(ジメチルアミノ)-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-イミノ-2-フェニル-3-チアゾリジンエタノール、ジエチレントリアミン、ジメチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、モルホリン、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N-エチルモルホリン、ピペリジン、ピリジン、トリエタノールアミンおよびトリメチルヘキサレンジアミンが挙げられる。

【0047】

製造は、窒素ブランケット下で行われ得る。

【0048】

本発明の新規なメラミンポリオールは、得られるメラミンポリオールの所望の分子量および固形含量特性に応じて3つの方法の1によって少なくとも製造され得る。

【0049】

方法A

1実施態様では、メラミンアルデヒド樹脂が、触媒の存在下で、約50～約130の温度範囲で、2～3時間の間、ジオール成分中に供給され、そのような供給が完了した後、更なる時間、保持される。その後、中和剤が添加されて酸触媒を中和し得る。1実施態様では、反応が、約95～130の温度で行われる。別の実施態様では15～120である。得られるメラミンポリオールは、本発明に従う他のメラミンポリオールに対して、約2000～3000の高い数平均分子量を有する。そのようなメラミンポリオールはまた、低い粘度、例えば約25cps～700cpsの粘度(25で40%固形含量、スピンドル#4および20RPMで測定されたブルックフィールド粘度)を有し、このことは、上記メラミンポリオールを、噴霧施与されるコーティング組成物のために特に有用なものにする。

【0050】

方法B

別の実施態様では、メラミンアルデヒド樹脂が、約50～約80の温度で、典型的には2～3時間、ジオール成分中に供給され、次いで酸触媒の中和および約85～約130の温度でのアルコール蒸留が行われる。次いで、別の量の中和剤が添加されて酸触媒をさらに中和し得る。この方法Bの反応生成物であるメラミンポリオールは、本発明の他のメラミンポリオールに対して、低い数平均分子量、例えば約1500～2000の数平均分子量、を有する。そのようなメラミンポリオールは、70%固形含量で上述したように測定されるブルックフィールド粘度が25で約1500cps～1800cpsである。

【0051】

方法 C

あるいは、上記方法は、減圧下で行われ得る。そのとき、メラミンアルデヒド樹脂が、約 50 ~ 約 80 の温度で 50 ~ 100 mbar の減圧下、1 実施態様では 2 ~ 3 時間、ジオール成分中に供給され、次いで酸触媒の中和および約 50 ~ 約 80 の温度、50 ~ 100 mbar の減圧下でのアルコール蒸留が行われる。次いで、別の量の中和剤が添加されて酸触媒をさらに中和し得る。

【0052】

メラミンポリオールを含むコーティング組成物

本発明はまた、少なくとも 1 のメラミンポリオールおよび少なくとも 1 の架橋剤を含むコーティング組成物に関する。

【0053】

メラミンポリオールとともに使用され得る多種類のヒドロキシル基反応性架橋剤がある。例えばポリイソシアネート、ブロックされたポリイソシアネートおよび/またはアミノプラスト樹脂である。

【0054】

アミノプラスト樹脂は一般的には、メラミン、ウレア、ベンゾグアナミンまたは同様の化合物のアルデヒド縮合生成物である。最も一般に使用されるアルデヒドはホルムアルデヒドである。これらの縮合生成物は、メチロールまたは同様のアルキロール基を含み、これらのアルキロール基は通常、アルコール、例えばメタノールまたはブタノール、で少なくとも部分的にエーテル化されてアルキル化エーテルを形成する。架橋剤樹脂は、硬化されたコーティングの望ましい最終特性に応じて、実質的にモノマーまたはポリマーであり得る。モノマー性メラミン樹脂は、比較的高い固形含量を有するコーティングの形成を可能にする。ポリマー性のメラミンは、強酸触媒の使用が避けられるべきところのコーティングにおいて有用である。上述した種類の容易に入手できるアミノ架橋剤の例は、ヘキサメトキシメチルメラミン、例えば Cytec Industries, Inc. の Cymel 303; 混合されたエーテルメトキシノブトキシメチルメラミン、例えば Cytec の Cymel 1135; ポリマー性ブトキシメチルメラミン、例えば Cook Composites and Polymers の M-281-M; および高イミノポリマー性メトキシメチルメラミン、例えば Cytec の Cymel 325 を包含する。このリストは、重合度、イミノ含量、遊離メチロール含量、およびエーテル化のために使用されるアルコールの割合が異なる多くの他の架橋剤を包含する。

【0055】

これらのアミノプラスト架橋剤は、メラミンポリオールとアミノプラストとの広範囲の重量比で、一般には約 90 : 10 ~ 40 : 60、1 実施態様では約 90 : 10 ~ 50 : 50 の重量比で使用され得る。

【0056】

ポリイソシアネート化合物は、ヒドロキシ基と反応する架橋剤である。ポリイソシアネートは、1 分子につき 2 以上のイソシアネート基を有する化合物であり、コーティング分野では周知である。適するポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、例えばトリメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、 α - ジプロピルエーテルジイソシアネート、およびトランスビニリレンジイソシアネート; 脂環式ポリイソシアネート、例えば 1, 3 - シクロペンチレンジイソシアネート、1, 2 - シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4 - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、ノルボルナンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネート; 芳香族ポリイソシアネート、例えば m - および p - フェニレンジイソシアネート、1, 3 -

10

20

30

40

50

および 1, 4 - ビス (イソシアネートメチル) ベンゼン、1, 5 - ジメチル - 2, 4 - ビス (イソシアネートメチル) ベンゼン、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4 - および 2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4, 6 - トルエントリイソシアネート、
 , , ' , ' - テトラメチル o - , m - および p - キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニレンジイソシアネートメタン、4, 4' - ジフェニレンジイソシアネート、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジフェニレンジイソシアネート、およびナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート；および上記ポリイソシアネートの混合物である。

【0057】

また、そのような化合物は、ポリイソシアネートの付加物、例えばビウレット、イソシアヌレート、アロフォネート、ウレトジオン、ポリイソシアネートのプレポリマー、およびそれらの混合物であり得る。そのような付加物の例は、ジオール、例えばエチレングリコール、ヘのヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートの 2 分子の付加物、1 分子の水への 3 分子のヘキサメチレンジイソシアネートの付加物、3 分子のイソホロンジイソシアネートへの 1 分子のトリメチロールプロパンの付加物、3 モルの m - , , ' , ' - テトラメチルキシレンジイソシアネートと 1 モルのトリメチロールプロパンとの反応性生物、4 分子のトルエンジイソシアネートへの 1 分子のペンタエリスリトールの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、Bayer から Desmodur N3390 および Desmodur LS2025 の商品名で入手可能、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン、Bayer から Desmodur N3400 の商品名で入手可能、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロフォネート、Bayer から Desmodur LS2101 の商品名で入手可能、1 モルのトリメチロールプロパンへの 3 モルのトルエンジイソシアネートの付加物、Bayer から Desmodur L の商品名で入手可能、およびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート、Huls から Vestanat T1890 の商品名で入手可能、である。さらに、イソシアネート官能性モノマー、例えば , ' - ジメチル - m - イソプロペニルベンジルイソシアネート、の (コ) ポリマーが使用に適する。

【0058】

上述のイソシアネートおよびそれらの付加物は、当業者に公知であるように、ブロックされたイソシアネートの形で存在し得る。ブロックされたポリイソシアネートのためのブロック剤は、ケトキシマー、アルコール、フェノール性化合物、マロン酸エステルまたはアセトアセテートであり得る。

【0059】

ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基とコーティング組成物中のヒドロキシ基の総数との比が 0.5 ~ 3 の範囲、1 実施態様では 0.8 ~ 2、であるような量で使用される。

【0060】

コーティング組成物はまた、触媒を含み得る。イソシアネート - ヒドロキシ反応のための触媒の例は、ジブチルスズジラウレート、トリエチルアミンなどを包含する。一般に、コーティング組成物の不揮発性含量に基づいて、0.1 ~ 5 重量%の活性触媒が使用される。

【0061】

メラミン硬化される組成物における架橋反応の速度を高めるために、酸触媒が使用される。一般に、コーティング組成物の不揮発性含量に基づいて、0.1 ~ 5 重量%の活性触媒が使用される。これらの酸は、適する化合物によってブロックされ得、その結果、触媒は、コーティングが焼成されるまで不活性である。所望により、触媒は、ブロックされていない形で使用され得る。それは、2 成分コーティングの調製を必要とし得る。使用され得る酸の例は、リン酸、アルキル酸ホスフェート、スルホン酸および置換されたスルホン酸およびマレイン酸またはアルキル酸マレエートを包含する。容易に入手できる触媒の例は、パラ - トルエンスルホン酸 (PTSA)、例えば Cytek からの Cycat 4040；ドデシルベンゼンスルホン酸 (DDBSA)、例えば Stepan からの Bio-Soft 5-100；フェニル酸ホスフェート (PAP)；アミンブロックされた DDBSA、例えば King Industries からの Nac

10

20

30

40

50

ure 5226およびNacure XP-158；アミンブロックされたPTSA，例えばByk-MallinckrodtからのVP-451；ジノニルナフタレンジスルホン酸（DNND SA）；およびマレイン酸を包含する。このリストは、当業者に公知の多数の更なる触媒（ブロックされたおよびされていない）を包含し得る。使用される触媒の種類は、所望の焼成計画によって決定される。

【0062】

コーティング組成物はまた、顔料を含み得る。無機および有機の顔料が使用され得る。組成物はさらに、慣用の添加剤、例えば安定剤、界面活性剤、フィラー、UV-吸収剤、触媒ブロッカー、酸化防止剤、顔料分散剤、流動添加剤、レオロジー制御剤、均染剤、および溶剤、を含み得る。溶剤は、公知の任意の溶剤、すなわち脂肪族および/または芳香族炭化水素、であり得る。例として、Solvesso（商品名）100、トルエン、キシレン、ブタノール、イソプロパノール、酢酸ブチル、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルエチルケトン、エーテル、エーテルアルコールおよびエーテルエステル、またはこれらの任意の混合物が挙げられる。

10

【0063】

メラミンポリオールおよび架橋剤に加えて、他の化合物が本発明に従うコーティング組成物中に存在し得る。そのような化合物は、主にバインダーおよび/または反応性希釈剤であり得る。例として、ヒドロキシル官能性バインダー、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、セルロースアセトブチレート、ヒドロキシル官能性エポキシ樹脂、アルキド、およびデンドリマー性ポリオールが挙げられる。これらのヒドロキシル官能性バインダーは、メラミンポリオールとヒドロキシル官能性バインダーとの広範囲の重量比、一般には約10：90～90：10、1実施態様では約25：75～75：25の重量比、の範囲で使用され得る。

20

【0064】

1実施態様では、コーティング組成物が組成物全体に基づいて500g/リットル未満の揮発性有機溶媒を含む。別の実施態様では、480g/リットル未満であり、さらに別の実施態様では420g/リットル未満である。1実施態様での固形含量は50重量%より高く、別の実施態様では52重量%より高く、さらに別の実施態様では58重量%より高い。

30

【0065】

コーティング組成物は、系における架橋剤および触媒の選択に応じて、1-、2-または3-成分系に調製される。

【0066】

本発明のコーティング組成物は、任意の基体に施与され得る。基体は、例えば、金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミックまたは他のコーティング層であり得る。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物で構成され得、または異なるコーティング組成物であり得る。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、着色されたトップコート、プライマー、およびフィラーとして特定の有用性を示す。本発明の1実施態様は、本発明のコーティング組成物のクリアコートとしての使用である。コーティング組成物がクリアコートである場合には、ベースコートが、コーティング分野で公知の慣用のベースコートであり得る。クリアコート組成物はそのとき、ベースコートの表面に施与され、次いで硬化される。ベースコートのための中間硬化工程が導入され得る。

40

【0067】

コーティング組成物は、慣用の手段、例えばスプレーガン、ブラシまたはローラー、によって施与され得る。硬化温度は、1実施態様では0～200℃であり、別の実施態様では20～100℃である。

【0068】

上記組成物は、コーティングされた金属基体の製造において、例えば再仕上げ産業において、例えば自動車修理工場において、自動車および輸送車両を修理するために、および大

50

きい輸送車両、例えば列車、トラック、バスおよび飛行機、の仕上げにおいて、特に適する。新規メラミンポリオールを含むコーティング組成物は、コーティングされたプラスチックの製造においても好ましい。プラスチックは、自動車産業における増加しつつある内装および外装用途、例えばエアバッグカバー、バンパー、計器盤、フェンダー、サイドミラー、ドアパネル、パネルフード、パネルルーフ、パネルトランクリッド、において使用される。別の実施態様では、本発明に従うコーティング組成物が、コイルおよび木材を含む広範囲の工業コーティング用途のために使用され得る。

【0069】

次に、本発明を下記実施例によってさらに説明する。

【実施例】

【0070】

方法

下記に示す実施例において、下記方法が使用された。

ブルックフィールド粘度 (CPS) は、25、スピンドル # 4 および 20 RPM で測定された。

数平均および重量平均分子量は、ポリスチレン標準 1940 を使用して測定された。

固形含量は、ASTM D2369 を使用して測定された。

熱安定性は、120 °F (50) で6週間、試験された。

接着性は、ASTM D 3359-95、テープ試験により接着性を測定するための標準試験法に従って碁盤目試験として試験された。

ペルソ (Persoz) 硬度は、ASTM D 4366-95、振り子減衰試験による有機コーティングの硬度のための標準試験法、試験法 B - ペルソ振り子硬度試験にしたがって試験された。

Tukon 硬度は、ASTM 1474 にしたがって試験された。

MEK ダブルラビング試験 (double rub test) は、溶剤耐性を決定するための従来公知の標準試験である。上記試験は、布をメチルエチルケトンで飽和させ、コーティング表面上での1回の完全な往復運動によりコーティングパネルをこすることを含む。

膜厚は Fisher Permascope を用いて測定された。

【0071】

メラミンポリオールの調製

実施例 1 ~ 3 および比較例 A および B (方法 A)

HMMM 型のメラミン樹脂を、 α -ジオールまたは β -ジオールと (実施例 1、2 および 3) および 1,4- および 1,6- ジオールと (比較例 A および B) 反応させた。全ての試験に関して、1.67 倍当量の下記で特定されたジオール (したがって、ジオールの OH 基の数と樹脂の OCH₃ 基の数との比 [OH : OCH₃ 比] が 1.67 であった)、固形分に基づいて、全部で 40 重量% の酢酸 n-ブチルおよび 0.5 重量% のパラトルエンスルホン酸を含む適する反応器中に、105.7 g の Resimene CE 7103 が 120 で 2 ~ 3 時間供給され、供給後さらに 1 時間保持された。1,4- および 1,6- ジオールの使用は、 α -ジオールおよび β -ジオールと比較して、反応中にゲル化を生じた。本発明に従うメラミンポリオールの 40 重量% 固形分でのブルックフィールド粘度および分子量が決定され、それを表 1 に示す。

【0072】

10

20

30

40

【表 1】
表 1

実施例	ジオールの種類	粘度	Mw	Mn	D (Mw/Mn)
1	エチレングリコール	100	2003	817	2.45
2	2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール	45	3361	1802	1.865
3	1,3-ブタンジオール	60	5575	1723	3.23
A	1,4-ブタンジオール	ゲル化	n.d.	n.d.	n.d.
B	1,6-ヘキサンジオール	ゲル化	n.d.	n.d.	n.d.

10

【0073】

実施例 4 (方法A)

322gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、100gの酢酸ブチルおよび2.5gのパラトルエンスルホン酸の混合物に130gのCymel 303 LFを2~3時間にわたって120~130℃で添加することにより、メラミンポリオールが調製された。OH:OCH₃比は2:1であった。供給が終わった後、反応がさらに1時間保持された。

20

【0074】

得られたメラミンポリオールは2167のMn、5680のMwおよび2.62の分散度 (dispersity) を有する。固形含量は43%であった。ブルックフィールド粘度は38cpsであった。理論上のOH当量は160である。

【0075】

実施例 5 (方法A)

1200gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、690gの酢酸ブチルおよび9.6gのパラトルエンスルホン酸の混合物に720gのCymel 303を2時間にわたって115~120℃で添加することにより、メラミンポリオールが調製された。OH:OCH₃比は1.34:1であった。供給が終わった後、反応がさらに1時間保持された。

30

【0076】

得られたメラミンポリオールは2680のMn、8043のMwおよび3の分散度を有する。固形含量は60%であった。ブルックフィールド粘度は445cpsであった。実験上のOH当量は240である。

【0077】

実施例 6 (方法B)

1409gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、200gの酢酸ブチルおよび11gのパラトルエンスルホン酸の混合物に853gのCymel 303を2時間にわたって70℃で添加することにより、メラミンポリオールが調製された。OH:OCH₃比は1.34:1であった。供給が終わった後、反応がさらに1時間、70℃で保持された。7.8gのN,N-ジメチルベンジルアミンを添加してパラトルエンスルホン酸を中和した。次いで、温度を105℃に上げて、85%の収率に達するまでメタノールを蒸留した。

40

【0078】

得られたメラミンポリオールは1997のMn、5372のMwおよび2.69の分散度を有する。固形含量は70%であった。ブルックフィールド粘度は1570cpsであった。実験上のOH当量は225である。

【0079】

50

実施例 7 ~ 10

メラミンポリオールが調製され、熱安定性が試験された。固形含量、粘度および分子量が4つのポリオールについて、初期（表 2 -A）および6週間後（表 2 -B）に測定された。

【 0 0 8 0 】

実施例 7 に従うメラミンポリオールが、実施例 5 に記載された方法（方法A）と同様の方法で調製された。実施例 8 に従うメラミンポリオールは、実施例 7 に従うメラミンポリオールであったが、反応が完了した後にトリエチルアミンが中和剤として添加された（方法A）。

実施例 9 に従うメラミンポリオールは、実施例 6 に記載された方法と同様の方法で調製された（方法B）。実施例 10 に従うメラミンポリオールは、実施例 9 に従うメラミンポリオールであったが、反応が完了した後にトリエチルアミンが中和剤として添加された（方法B）。

【 0 0 8 1 】**【表 2 - A】****表 2-A: 初期**

実施例 No.	固形含量 (%)	ブルックフィールド粘度	Mn/Mw	分散度
7	60.8	690	2121/7290	3.43
8	60.4	660	2121/7290	3.43
9	68.2	1545	1858/5962	3.2
10	68.0	1540	1858/5962	3.2

【 0 0 8 2 】**【表 2 - B】****表 2-B: 6週間後**

実施例 No.	固形含量 (%)	ブルックフィールド粘度	Mn/Mw	分散度
7	61.8	1420	3366/10998	3.27
8	59.7	590	2369/7542	3.2
9	68.7	1735	2260/8074	3.57
10	68.1	1510	1964/6016	3.06

【 0 0 8 3 】

実施例 11：モノアルコール変性されたメラミンポリオール（方法B）

1512 g の 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、530 g の酢酸ブチル、591.5 g の 2 - エチル - 1 - ヘキサノールおよび 17.4 g のパラトルエンスルホン酸の混合物に 1365 g の Cymel 303 を 1 ~ 3 時間にわたって 90 で添加することにより、モノアルコール変性されたメラミンポリオールが調製された。供給が終わった後、反応がさらに 30 分間、90 で保持された。次いで、12.5 g の N , N - ジメチルベンジルアミンを添加してパラトルエンスルホン酸を中和した後、温度を 105 に上げた。全部で 350 g の留出物が集められた。

【 0 0 8 4 】

得られたメラミンポリオールは1673のMn、4520のMwおよび2.7の分散度を有する。固形含量は72.2%であった。

【0085】

実施例12：水還元性メラミンポリオール（方法A）

350gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、46.9gの2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、50gのN-メチル-2-ピロリジオン、100gのジプロピレングリコールジメチルエーテルおよび3gのパラトルエンスルホン酸の混合物に245.7gのCymel 303を1.5時間にわたって95℃で添加することにより、水還元性メラミンポリオールが調製された。供給が終わった後、反応がさらに30分間、95℃で保持された。そのバッチを冷却し、35gのトリエチルアミンを添加してパラトルエンスルホン酸を中和した。

10

【0086】

得られたメラミンポリオールは2037のMn、7691のMwおよび3.78の分散度を有する。固形含量は60.1%であった。

【0087】

実施例13：アセトアセテート変性されたメラミンポリオール（方法B）

1057gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、143gの酢酸ブチル、255gのメトキシアセテートおよび10.9gのパラトルエンスルホン酸の混合物に856.6gのCymel 303を1.5時間にわたって90~95℃で添加することにより、アセトアセテート変性されたメラミンポリオールが調製された。供給が終わった後、反応がさらに30分間、90℃で保持された。次いで、7.5gのN,N-ジメチルエタノールアミンを添加してパラトルエンスルホン酸を中和した後、温度を105℃に上げた。約80%の収率が達成されるまでメタノールが集められた。

20

【0088】

得られたメラミンポリオールは1636のMn、4859のMwおよび2.97の分散度を有する。固形含量は64.5%であった。

【0089】

実施例14：減圧下でのメラミンポリオールの調製（方法C）

281.8gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールおよび2.2gのパラトルエンスルホン酸の混合物に170.6gのCymel 303を約3時間にわたって55~60℃で80mbarで添加することにより、メラミンポリオールが調製された。OH:OCH₃比は1.49であった。供給が終わった後、反応がさらに1時間、65℃で保持された。そのバッチを冷却し、そして1.8gのN,N-ジメチルベンジルアミンを添加してパラトルエンスルホン酸を中和した。次いで、温度を80mbarで60℃に上げてメタノールを蒸留した。

30

【0090】

得られたメラミンポリオールは2534のMn、9995のMwおよび3.94の分散度を有する。固形含量は95%超であった。

【0091】

実施例15：メラミンポリオールの調製（方法B）

機械的攪拌機、熱モニターを有する熱電対、加熱マントル、ディーンスタークトラップ(dean stark trap)、ならびにMasterflexポンプおよび#16Viton管が取り付けられた追加の口を供えた12リットルのフラスコに、窒素ブランケット下で、4931.5gの2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、700gの酢酸n-ブチルおよび38.5gのパラトルエンスルホン酸の混合物が充填された。上記混合物を70℃に加熱し、そしてジオールが熔融され均一な溶液を形成するまで保持した。150RPMの混合速度および70℃で、2985.5gのCymel303および850gの酢酸n-ブチルが1~2時間にわたってMasterflexポンプを使用して滴下された。

40

【0092】

Cymel 303混合物の添加が完了した後、反応混合物が70℃で1時間保持された。次いで

50

、18.07 gのジメチルエタノールアミンが添加され、温度が105 に上げられた。メタノール蒸留が±95 で始まった。所望量のメタノールが集められるまで温度が105 で保持された(集められ得るメタノールの理論量は985 gである)。これは1~2時間を要した。そのバッチを60 に冷却した。ジメチルエタノールアミンを添加して、測定される酸価に基づいて酸を中和した(100%の酸中和)。

【0093】

得られたメラミンポリオールは1518のMn、3912のMwおよび2.6の分散度を有する。

【0094】

実施例16~19

メラミンポリオールが調製され、熱安定性が試験された。分子量が4つのポリオールについて、3週間後に測定された(表3)。

【0095】

実施例16に従うメラミンポリオールは、実施例15に従って調製されたが、反応後に酸は中和されなかった(0%の酸中和)。実施例17に従うメラミンポリオールは、実施例15に従って調製されたが、反応後に酸が50%中和された。実施例18に従うメラミンポリオールは、実施例15に従って調製された。実施例19に従うメラミンポリオールは、実施例15に従って調製されたが、反応後に酸が150%中和された。初期分子量はMn1518およびMw3912であった。

【0096】

【表3】

表 3

実施例 No.		Mn/Mw	分散度
16	0% の酸中和	1659/4535	2.73
17	50% の酸中和	1615/4290	2.66
18	100% の酸中和	1571/4086	2.6
19	150% の酸中和	1559/4065	2.6

【0097】

コーティング組成物

実施例20および21および比較例C

実施例4および5にしたがって調製された2つのメラミンポリオールを使用して、架橋剤としてのCymel 303を、総固形分に基づいて80重量%のメラミンポリオールおよび20重量%の架橋剤の量で有し、総固形分に基づいて1%の触媒、すなわちドデシルベンゼンスルホン酸、を有する1Kコーティング組成物を調製した。比較例Cは、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールおよびDesmodur N3300(Bayer製)から2:1のOH:NCO当量比で調製したポリウレタンポリオール(PUPO)を使用した。420g/リットル未満のVOCの全3種類のコーティング調製物が低温ロール鋼上にコーティングされ、250°Fで30分間硬化された。Tukon硬度が72時間後に測定され、MEDダブルラッピングが24時間後に試験された。

【0098】

【表 4】

表 4

実施例 No.	ポリオールの種類	Tukon 硬度	MEK ダブルラビング
20	実施例 4	10.8	100+
21	実施例 5	13.0	100+
C	PUPO	16.9	100+

10

【0099】

上記表 4 に見られるように、100 回のダブルラビングの後、試験パネルの全てに変化がなかった。すなわち、本発明のメラミンポリオールは、良好な化学耐性および良好な膜硬度を有する 1 K コーティングを生じた。

【0100】

実施例 22 および比較例 D

実施例 5 にしたがって調製されたメラミンポリオールを使用して、架橋剤としての Desmodur N3300 を 1 . 2 : 1 の N C O : O H の当量比で有する 2 K コーティング組成物を調製した。比較例 D は、上述の P U P O を使用した。上記 2 つのコーティング組成物 (4 2 0 g / リットル未満の V O C) が低温ロール鋼上にコーティングされ、180 ° F (8 0) で 3 0 分間硬化された。乾燥膜厚は 1 . 4 ~ 1 . 5 m i l であった。Tukon 硬度が 1 時間後、24 時間後および 72 時間後に測定され、M E D ダブルラビングが 72 時間後に試験された。

20

【0101】

【表 5】

表 5

実施例 No.	ポリオールの種類	Tukon 硬度			MEK ダブルラビング
		1 時間	24 時間	72 時間	
22	実施例 5	2.3	7.2	12.3	100+
D	PUPO	5.42	9.73	10.1	100+

30

【0102】

上記表 5 に見られるように、100 回のダブルラビングの後、試験パネルの全てに変化がなかった。すなわち、本発明のメラミンポリオールは、良好な化学耐性および良好な膜硬度を有する 2 K コーティングを生じた。

40

【0103】

実施例 23 ~ 25

実施例 5 にしたがって調製されたメラミンポリオールを使用して、架橋剤としての DesmodurN75 (Bayer 製) を 1 . 1 : 1 の N C O : O H の当量比で有する 2 K コーティング調製物を製造した。触媒は使用されなかった。鋼パネルを 2 K 調製物 (4 2 0 g / リットル未満の V O C) でコーティングし、種々の温度での硬化に付した。パネルを 24 時間後に膜厚、硬度、M E K および接着性に関して試験した。

【0104】

50

【表 6】

表 6: 温度効果

実施例 No.	硬化条件					
	温度	時間	膜厚 (mils)	硬度 (Persoz)	MEK (ダブルラビング)	接着性
23	環境温度	24 時間	2.16	65	62	10
24	140F	10 分	2.39	55	90	10
25	180F	10 分	2.56	100	100+	10

10

【0105】

上記表 6 に見られるように、本発明に従うメラミンポリオールを含む 2 K コーティングは、硬化温度の範囲で優れた特性を付与した。

20

【0106】

実施例 2 6

実施例 4 にしたがって調製されたメラミンポリオールを使用して、架橋剤としての Desmodur N75 (Bayer 製) を 1 . 1 : 1 の N C O : O H の当量比で有する 2 K コーティングを製造した。触媒は使用されなかった。鋼パネルを 2 K 調製物 (4 2 0 g / リットル未満の V O C) でコーティングし、環境温度での硬化に付した。1 週間後、コーティングの膜厚、硬度および M E K を測定した。

【0107】

【表 7】

30

表 7: 環境温度硬化

実施例 No.	膜厚 (mils)	硬度 (Persoz)	MEK (ダブルラビング)
26	2.02	241	100+

【0108】

上記に見られるように、2 K コーティング調製物は、環境温度硬化で優れた特性を示した。

40

【0109】

実施例 2 7 および 2 8 および比較例 E

3 つの 4 2 0 g / リットル V O C クリアコート調製物が下記表 8 に示されるように調製された。

【0110】

【表 8】

表 8: クリアコート調製物

	実施例 27	実施例 28	比較例 E
原料	重量 %	重量 %	重量 %
実施例 6 のメラミンポリオール	16.14	17.60	-----
ポリアクリレートポリオール Setalux 27-9712	29.43	-----	49.33
ポリエステルポリオール Setal 26-9552	-----	30.12	-----
アクリル性流動制御剤 Coroc A 620 (CCP 製)	0.45	0.50	0.45
10% ジブチルスズジラウレート溶液	0.05	0.06	0.05
1,2- プロパンジオールメチルアセテート	2.74	2.97	2.73
酢酸ブチル	27.24	22.69	27.31
ヘキサメチレン ジイソシアネートの イソシアヌレート (Desmodur N3390)	23.95	26.06	20.13
合計	100.00	100.00	100.00

【0111】

鋼パネルを、黒色の 2 成分 Akzo Nobel AT 331 ベースコートで約 20 ミクロンの乾燥膜厚でコーティングした。上記で調製されたクリアコート組成物が、ベースコート上にウェット - オン - ウェット施与でスプレーガンによって施与された。コーティングを 180 ° F (82 ° C) で 30 分間焼成した。コーティング組成物の特性を、クリアコートがメラミンポリオールを有しない対照の系と比較した。

全ての系が、Tukon 硬度および M E K ダブルラビングによって測定された硬化応答に関して同様の性能であった。

【0112】

本発明に従う組成物が対照のコーティング組成物より優れた性能を示した 1 つの試験は、洗車 (Car Wash) 試験による光沢保持であった。洗車中に遭遇する引掻きに対するコーティングの能力が、O E M 仕様における試験装置として承認されている洗車ベンチテスターにおいてシミュレートされる。試験後の光沢損失 (%) が引掻き耐性の測定値である。その数値が低いほど、引掻き耐性が良好である。

【0113】

この試験の二重試験において、アクリルポリオールに基づく実施例 27 のコーティング組成物は、対照 E よりも光沢低下が約 50 % 少なかった。ポリエステルポリオールに基づく実施例 28 のコーティング組成物は、対照 E よりも光沢低下が約 30 % 少なかった。

【0114】

実施例 29 および比較例 F

実施例 2 にしたがって調製されたメラミンポリオールが、Cymel 303 および 2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール反応体を上記メラミンポリオールの調製に使用されたものと同じ割合で含むコーティング組成物を伴う 1 K クリアコートにおいて評価された。1 K コーティング組成物は、メラミンポリオールまたはその反応体および架橋剤

としてのCymel 303を、総固形分に基づいて80重量%のメラミンポリオールおよび20重量%の架橋剤の量で含み、総固形分に基づいて0.5重量%の触媒、すなわちブロックされたドデシルベンゼンスルホン酸、を含む。

【0115】

これらのコーティング組成物は共に、ASTM 2369 (1時間、110)に従う、ポット中での硬化応答を有したが、比較例Fは、その理論値(%)と比較して不揮発性物の約14%の低下を示した。これは、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールが硬化プロセス中にいくらか揮発したことを示す。これに対して、本発明に従うメラミンポリオールに基づくコーティング組成物は、不揮発性物(%)における理論値と実験値との間に有意な相違はなかった(3%未満)。

10

【0116】

実施例30

クリアコート組成物が、公開されていない特許出願EP05107563.8に開示された実施例4Aにしたがって調製されたポリアクリレートポリオールおよび本発明に従うメラミンポリオールを用いて調製された。上記クリアコート組成物は、下記表9に示すように調製された。

【0117】

【表9】

表 9: クリアコート組成物

20

	実施例 30
原料	重量 %
実施例 15のメラミンポリオール (83% s.c.)	52.1
ポリアクリレートポリオール (実施例 A4) (74% s.c.)	32.2
Byk 331 (12% s.c.)	1.1
安息香酸 (12% s.c.)	14.1
10% ジブチルスズジラウレート溶液	1.5
Tinuvin 292	1.2
Tinuvin 1130	0.7
ブチルグリコールアセテート	4.5
酢酸ブチル	42.1
Tolonate HDT-LV	52.9

30

40

【0118】

クリアコート組成物は、1:1のNCO:OH比を有した。コーティング組成物の固形含量は61.4%であった。VOCは389g/リットルであった。

【0119】

鋼パネルがダークグレイのメタリックな水系ベースコート組成物でコーティングされた。上記で調製されたクリアコートが、ベースコート上にスプレーガンによって施与された。パネルの底部に追加の層を設けてピンホール感度をチェックした。コーティングが60で硬化された。コーティング組成物の特性を表10に示す

【0120】

50

【表 10】

表 10

実施例 No.	粘度 (秒, DC 4)			硬化 60°C		Persoz 硬度			外観
	初期	40 分	90 分	15 分	25 分	2 時間	1 日	7 日	
30	13.8	16.7	22.4	FTH, 非常に べたつく	FTH, べたつく	22	70	87	7, 欠陥なし (ピンホールなし)

フロントページの続き

- (72)発明者 ヤーキンド, アレクサンダー レオ
アメリカ合衆国, ミシガン州 4 8 3 2 3, ウェスト ブルームフィールド, マールウッド ドラ
イブ 4 0 7 8
- (72)発明者 チュー, クエティン
アメリカ合衆国, ミシガン州 4 8 3 2 3, ウェスト ブルームフィールド, スティル メドウ
レーン 4 2 6 8
- (72)発明者 パレク, ドゥルブ プララル
アメリカ合衆国, ミシガン州 4 8 0 8 3, トロイ, ウェイクフィールド ドライブ 3 5 7 7

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特公昭44-016031(JP, B1)
米国特許第04528344(US, A)
特開昭49-132117(JP, A)
特開昭61-246273(JP, A)
特開平06-211955(JP, A)
特表平09-501731(JP, A)
特開昭63-233837(JP, A)
特開平02-269784(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 8/00-16/06
C08L 1/00-101/14
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)