

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-513191**(P2005-513191A)**

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.Cl.⁷**C09D 157/06****C09D 7/12****C09D 157/10****C09D 175/04**

F I

C O 9 D 157/06

C O 9 D 7/12

C O 9 D 157/10

C O 9 D 175/04

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2003-552884 (P2003-552884)
 (86) (22) 出願日 平成14年9月16日 (2002.9.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年7月6日 (2004.7.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/029486
 (87) 国際公開番号 W02003/052015
 (87) 国際公開日 平成15年6月26日 (2003.6.26)
 (31) 優先権主張番号 10/017, 442
 (32) 優先日 平成13年12月14日 (2001.12.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591020700
 ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーション
 BASF Corporation
 アメリカ合衆国 07828-1234
 ニュージャージー マウント オリーブ
 コンチネンタル ドライヴーノース 3000
 3000 Continental Drive-North, Mount olive, NJ 07828-1234,
 U. S. A
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された付着性を有するクリアコート組成物

(57) 【要約】

後に施与される被覆層に対する改善された被膜間付着性、及び改善された可撓性を有する、自動車の外部被覆のためのクリアコート被覆組成物は、(a) 非官能性モノマーを約35質量%以下含むモノマー混合物から製造された、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基を含有する第一のビニルコポリマー、その際、ヒドロキシル官能基の少なくとも一部は、少なくとも約6個の炭素原子を有する分枝鎖であってよいアルキル基を含むモノマー単位上に存在する；(b) ヒドロキシル官能基、有利に1級ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルコポリマー；及び(c) 少なくとも1種のアミノプラスト架橋剤、及び場合によりポリイソシアネート硬化剤を含む架橋剤成分を含有する。ポリイソシアネート硬化剤は有利に、硬化反応の間揮発するブロッキング剤でブロックされており、反応性イソシアネートを再生する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クリアコート被覆組成物において、以下

(a) 非官能性モノマーを約 35 質量% 以下含むモノマー混合物から製造された第一のビニルコポリマー、但し、前記の第一のビニルコポリマーは、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基を含有しており、その際、前記のヒドロキシル官能基の少なくとも一部は、少なくとも約 6 個の炭素原子を有する分枝鎖であってよいアルキル基を含むモノマー単位上に存在する；

(b) ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルコポリマー；及び

(c) 少なくとも 1 種のアミノプラスト硬化剤を含有する硬化剤成分を含有することを特徴とするクリアコート被覆組成物。

10

【請求項 2】

第二のビニルコポリマーのヒドロキシル官能基が、少なくとも部分的に 1 級ヒドロキシル官能基である、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 3】

硬化剤成分が更にポリイソシアネート硬化剤を含有する、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 4】

ポリイソシアネート硬化剤がブロックされている、請求項 3 記載のクリアコート被覆組成物。

20

【請求項 5】

カルバメート官能基が 1 級カルバメート官能基である、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 6】

前記のヒドロキシル官能基を有する第一のビニルコポリマーのモノマー単位の全てが、少なくとも約 6 個の炭素原子を有する分枝鎖であってよいアルキル基を含む、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 7】

第一のビニルコポリマーが、非官能性モノマー約 20 質量% 以下を含むモノマー混合物から製造されている、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

30

【請求項 8】

第一のビニルコポリマーが、非官能性モノマー約 10 質量% 以下を含むモノマー混合物から製造されている、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 9】

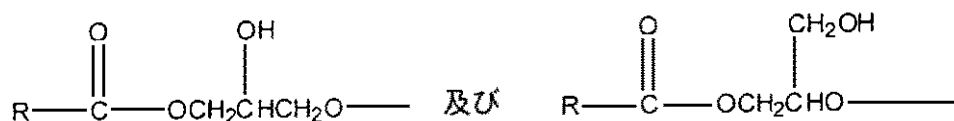
第一のビニルコポリマーのモノマー単位の少なくとも約 65 質量% が、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基の少なくとも 1 つを有する、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 10】

第一のビニルコポリマーのヒドロキシル官能基の少なくとも一部が、以下：

【化 1】

40



[式中、R は、約 6 ～ 約 17 個の炭素原子を有するアルキル基又はシクロアルキル基である] から成る基から選択された構造を有する成分の一部である、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

50

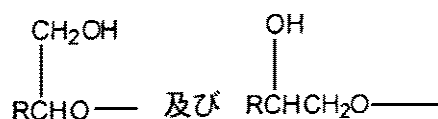
【請求項 1 1】

R が分枝鎖である、請求項 1 0 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 1 2】

第一のビニルポリマーのヒドロキシル官能基の少なくとも一部が、以下：

【化 2】



10

[式中、R は、約 4 ～ 約 1 8 個の炭素原子を有するアルキル基又はシクロアルキル基である] から成る基から選択された構造を有する成分の一部である、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 1 3】

R が分枝鎖である、請求項 1 2 記載のクリアコート被覆組成物。

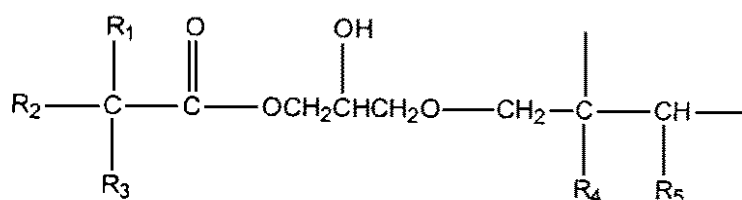
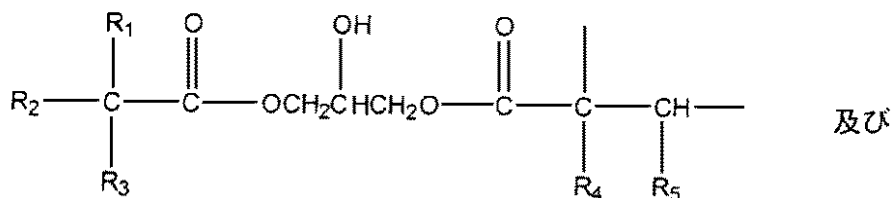
【請求項 1 4】

第一のビニルポリマーのヒドロキシル官能基の少なくとも一部が、置換されていてよいシクロヘキセンオキシドとカルボン酸基との反応により製造されている、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 1 5】

ヒドロキシル官能基を有する第一のビニルポリマーのモノマー単位の少なくとも一部が、以下：

【化 3】



30

[式中、R₁、R₂ 及び R₃ は、それぞれ独立してアルキル基であり、ここで R₁、R₂ 及び R₃ はまとめて、合計で少なくとも 8 個の炭素原子を有し、更にここで、R₄ 及び R₅ は両方共 H であるか、又は、R₄ 及び R₅ のうち一方がメチル基であり、他方が H である] から成る基から選択された構造を有する、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。

40

【請求項 1 6】

R₁、R₂ 及び R₃ の少なくとも 1 つがメチルである、請求項 1 5 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 1 7】

R₁、R₂ 及び R₃ がまとめて、約 1 6 個までの炭素原子を有する、請求項 1 5 記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 1 8】

R₁、R₂ 及び R₃ がまとめて、8 個の炭素原子～約 1 0 個の炭素原子を有する、請求項 1 5 記載のクリアコート被覆組成物。

50

【請求項 19】

第二のビニルコポリマーが、1当量当たり約250～約400グラムのヒドロキシル当量を有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 20】

ビヒクルの質量に対して第一のビニルポリマーを約50質量%～約85質量%含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 21】

ビヒクルの質量に対して第二のビニルポリマーを約5質量%～約40質量%含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 22】

更にカルバメート官能性化合物を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 23】

更に、

(1) 1級カルバメート基及びヒドロキシル基を含有する化合物と、

(2) 化合物(1)の複数の分子のヒドロキシル基と反応性であるが、しかし化合物(1)のカルバメート基とは反応性でない化合物

との反応生成物であるカルバメート官能性化合物を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 24】

化合物(1)が、ヒドロキシエチルカルバメート、ヒドロキシプロピルカルバメート及びヒドロキシブチルカルバメートから成る群から選択された要素である、請求項23記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 25】

化合物(2)が、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート及びヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートから成る群から選択された要素である、請求項23記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 26】

更に、少なくとも2つの官能基を有し、該官能基の少なくとも1つはカルバメート基又は尿素基であり、

(1) エポキシ基を有する化合物と有機酸基を有する化合物との開環反応により得られる第一の化合物のヒドロキシル基と、

(2) シアン酸又はカルバメート基もしくは尿素基を含有する化合物

との反応生成物であるカルバメート官能性又は尿素官能性材料を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 27】

更に、

(1) カルバメート基又は尿素基及び(2)と反応性である活性水素基を含有する化合物と

(2) ラクトン又はヒドロキシカルボン酸

との反応生成物であるカルバメート官能性又は尿素官能性材料を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 28】

更に、

(A)

(1) 1級カルバメート基又は1級尿素基及びヒドロキシル基を含有する化合物と、

(2) ラクトン又はヒドロキシカルボン酸

との反応生成物と、

(B) 化合物(A)の複数の分子のヒドロキシル基と反応性であるが、しかし化合物(A)のカルバメート基又は尿素基とは反応性でない化合物

との反応生成物であるカルバメート官能性又は尿素官能性材料を含有する、請求項1記載

10

20

30

40

50

のクリアコート被覆組成物。

【請求項 29】

更に、

(A)

(1) 1級カルバメート基又は1級尿素基及びヒドロキシル基を含有する化合物と、

(2) ラクトン又はヒドロキシカルボン酸

との反応生成物と、

(B) (A)のヒドロキシル基をカルバメート基へと変換する化合物、又は、ヒドロキシル基及びカルバメート基又は尿素基又はカルバメートもしくは尿素へと変換され得る基と反応性である基を含有する化合物

との反応生成物であるカルバメート官能性又は尿素官能性材料を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

10

【請求項 30】

更に、

(1) 少なくとも1種のポリイソシアネートを含む混合物と活性水素を含有する鎖長延長剤との反応生成物である第一の材料と

(2) 前記の第一の材料と反応性である基、及びカルバメート基、又はカルバメート基へと変換され得る基を含有する化合物

との反応生成物であるカルバメート官能性材料を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

20

【請求項 31】

更に、少なくとも2つのカルバメート基及び約24～約72個の炭素原子を有する炭化水素成分を有する材料を含有する、請求項1記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 32】

更なる材料が2～4つのカルバメート基を有する、請求項31記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 33】

更なる材料が2つのカルバメート基を有する、請求項31記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 34】

炭化水素成分が約36～約72個の炭素原子を有する、請求項31記載のクリアコート被覆組成物。

30

【請求項 35】

炭化水素成分が約36～約54個の炭素原子を有する、請求項31記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 36】

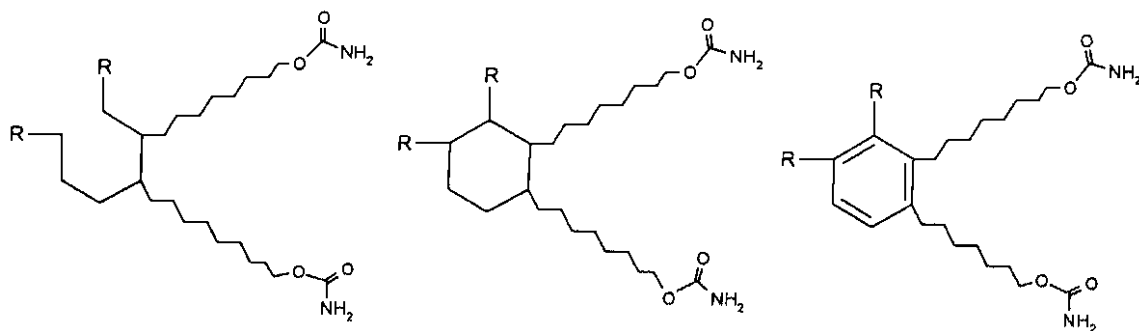
炭化水素成分が約36個の炭素原子を有する、請求項31記載のクリアコート被覆組成物。

【請求項 37】

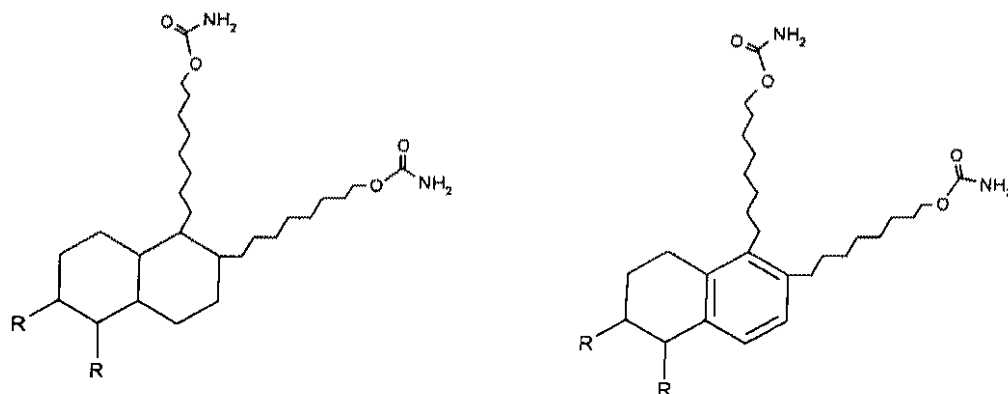
以下：

40

【化 4】



10



20

$R = C_5 - C_8$

[式中、それぞれの R 基は独立して 5 ～ 8 個の炭素原子のアルキルである] から成る群から選択される構造を有する更なる材料を含有する、請求項 1 記載のクリアコート被覆組成物。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本発明は、2000年9月29日に出願された米国特許出願第09/677,063号の一部継続出願であり、該文献の開示を引用することによりここに取り入れるものとする。

【0002】

発明の分野

40

本発明は、特に自動車両用の熱硬化性クリアコート組成物に関する。

【0003】

背景技術

クリアコート - ベースコート複合被覆は被覆技術において幅広く使用されており、かつ、所望の光沢、色の深み、像の明瞭さ及び / 又は特別なメタリック効果が顕著である。複合系は、有利な視覚的効果、殊に鮮明度の高いレベルを達成するために殊に自動車工業により利用される。しかしながら、クリアコートにおける鮮明度の高いレベルにより欠点が見え易くなる。環境的腐食によって生じる欠陥は殊に不利である。環境的腐食は、クリアコートの上又は中の点、印として現れる現象であり、これはクリアコートの損失を伴ってのみ除去される。

50

【 0 0 0 4 】

カルバメート官能性アクリルポリマーを含有するクリアコート組成物は、環境的腐食の問題の解決策として当業者により開示されてきた。そのようなポリマー及びそのようなポリマーを含有する組成物は先行技術に対して著しい改善をもたらすが、幾つかの範囲での改善が依然として望まれている。殊に、プラスの環境的腐食及びカルバメート官能性アクリル性樹脂の性能特性を残しつつ、改善された付着性を示すポリマーを提供することが有利であると考えられる。後で施与される１種以上の被覆（この被覆は、小さな欠陥又はキズを修復するために施与されることが出来る）に対するポリマー含有組成物の付着性に関する改善が望まれている。元のクリアコート層と後で施与された被覆との間の結合が弱いことから生じた接着破壊（被膜間接着破壊（intercoat adhesion failure）としても公知である）は、殊に自動車ＯＥＭクリアコートにとって望ましくない。

10

【 0 0 0 5 】

ＵＳ特許第５，４１２，０４９号には、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとヒドロキシアルキルカルバメートの（メタ）アクリレートエステルとのアクリルコポリマー（場合により９０質量％までの量の他のモノマーを伴う）が開示されている。しかしながら、ＵＳ特許第５，４１２，０４９号には被膜間付着性の改善法は開示されていない。ＵＳ特許第５，３５６，６６９号にも、カルバメート官能性アクリルポリマーが記載されている。ＵＳ特許第５，３５６，６６９号のアクリルポリマーは、非官能性モノマーを１０～９０重量％含有してよい。該刊行物でもまた、被膜間付着性の改善法は議論されていない。

20

【 0 0 0 6 】

クリアコートを可撓性下地、例えば車両バンパー上に施与する場合、可撓性もまた重要な特性である。耐環境的腐食性のために最適化されたクリアコート組成物は、しばしば、殊にアミノプラスト硬化剤で硬化されるカルバメート官能基を有するアクリルポリマーのために望ましい可撓性のレベルをもたらさない。

【 0 0 0 7 】

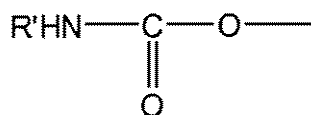
発明の概要

本発明の自動車の外部被覆のためのクリアコート被覆組成物は、後に施与される被覆層に対する被膜間付着性をもたらし、また、先行の耐環境的腐食性クリアコート上の改善された可撓性をもたらし。本発明のクリアコート組成物は、非官能性モノマー約３５質量％以下を含むモノマー混合物から製造された第一のビニルコポリマーを含有する。"非官能性モノマー"とは、架橋剤又は硬化剤成分と反応性である官能基を有しないモノマーである。第一のビニルコポリマーは、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基を有する。本発明によるカルバメート基は、以下の構造式：

30

【 0 0 0 8 】

【 化 １ 】



40

[式中、Ｒ' はＨ又はアルキルである] により表すことができる。有利に、Ｒ' はＨ又は１～約４個の炭素原子のアルキルであり、更に有利に、Ｒ' はＨである（１級カルバメート）。ヒドロキシル基を有するモノマー単位の数なくとも一部、有利に全部は、少なくとも約６個の炭素原子を有する、分枝鎖であってよいアルキル基を含む。

【 0 0 0 9 】

クリアコート組成物は更に、ヒドロキシル官能基、有利に１級ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルコポリマーを含む。本発明による１級ヒドロキシル官能基は、炭素原子１つのみに結合している炭素に結合しているヒドロキシル基である。

【 0 0 1 0 】

50

クリアコート組成物は、少なくとも１種のアミノプラスト硬化剤及び場合によりポリイソシアネート硬化剤を含む硬化剤成分をも有する。ポリイソシアネート硬化剤は有利に、硬化反応の間揮発するブロッキング剤でブロックされており、反応性イソシアネートを再生する。

【００１１】

有利な実施態様の詳細な説明

以下の有利な実施態様の記述は単に例示的なものであるに過ぎず、決して、本発明、その適用又は使用の限定を意図するものではない。

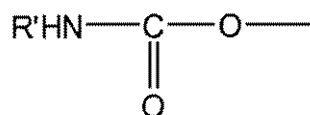
【００１２】

本発明のクリアコート組成物は、非官能性モノマーを約３５質量％以下、有利に約２０質量％以下、殊に有利に約１０質量％以下含むモノマー混合物から製造された第一のビニルコポリマーを含む。第一のビニルコポリマーは、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基を有する。本発明によるカルバメート基は、以下の構造式：

10

【００１３】

【化２】



20

[式中、R' はH又はアルキルである] により表すことができる。有利に、R' はH又は１～約４個の炭素原子のアルキルであり、更に有利に、R' はHである（１級カルバメート）。有利に、ポリマーのモノマー単位の約６５質量％～約１００％は、カルバメート基及びヒドロキシル基の少なくとも１つを有する。

【００１４】

一般に、カルバメート基又は尿素基を有するアクリルポリマーを、２つの方法で製造することができる。第一に、カルバメート基又は尿素基を有するモノマーを使用した重合により、カルバメート基又は尿素基を有するアクリルポリマーを製造することができる。第二に、重合後にカルバメート官能基又は尿素官能基に変換され得るか又はカルバメート官能基又は尿素官能基の付加が可能である官能基を有するモノマーの重合によりアクリルポリマーを製造することができる。US特許６，１６０，０５８号に記載された全ての方法を使用することができ、該文献の開示を引用することによりここに取り入れるものとする。

30

【００１５】

第一の方法において、アクリルポリマーは、カルバメート基又は尿素基を有するモノマーの重合により製造される。例えば、US特許５，４１２，０４９号には、ヒドロキシアルキルカルバメート化合物のヒドロキシル（メタ）アクリレートエステルの反応生成物の重合が開示されており、これを引用することによりここに取り入れる。

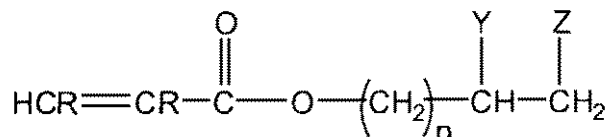
【００１６】

第一の方法の別の実施態様では、アクリルポリマーを、以下の構造式：

40

【００１７】

【化３】



[式中、それぞれのRは水素であるか、又は一方のRが水素であり、かつ他方のRがメチルであり；nは１～約４、有利には１であり；かつY及びZのうち一方はOHであり、か

50

つ他方の Y 及び Z はすでに定義したカルバメート基又は尿素基である] を有する - ヒドロキシカルバメートモノマーと重合させることができる。このようなモノマーの典型的な合成では、反応動態学により Y がヒドロキシルであり、かつ Z がヒドロキシルである化合物の混合物が生じる。Y がヒドロキシル基である場合、モノマーはアクリルポリマーのためのヒドロキシル基も提供する。

【0018】

この構造の - ヒドロキシカルバメートモノマーを製造する 1 つの方法は、グリシジル基を含有する重合性モノマーをまず二酸化炭素と反応させてオキシラン基を環式カーボネート基へと変換し、かつ次いでアンモニア又は 1 級アミンと反応させて環式カーボネート基を - ヒドロキシカルバメート基へと変換させることである。適切なオキシラン基含有の重合性モノマーの例は、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、及びアリルグリシジルエーテルを含むが、これらに限定されない。オキシラン基は CO_2 との反応によりまず環式カーボネート基へと変換することによりカルバメート基へと変換することができる。これは大気圧から超臨界 CO_2 圧までの任意の圧力で行うことができるが、しかし有利には高めた圧力（例えば 60 ~ 150 psi）で行う。この反応のための温度は有利には 60 ~ 150 °C である。有用な触媒にはオキシラン環を活性化する任意の触媒が含まれ、例えば 3 級アミン又は 4 級塩（例えばテトラメチルアンモニウムブロミド）、錯体有機スズハロゲン化物及びアルキルホスホニウムハロゲン化物の組合せ（例えば $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ 、 Bu_4SnI 、 Bu_4PI 及び $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$ ）、カリウム塩（例えば K_2CO_3 、 KI ）、有利にはクラウンエーテル、オクタン酸スズ、オクタン酸カルシウムなどと組み合わせる。環式カーボネート基はアンモニア又は 1 級アミンと反応させる。1 級アミンは有利には 4 つまでの炭素を有し、例えばメチルアミンである。有利には環式カーボネートをアンモニアと反応させる。アンモニアはアンモニア水（つまり NH_4OH ）であってもよい。反応により環式カーボネートが開環され、- ヒドロキシカルバメートモノマーが形成される。

【0019】

カルバメート官能性モノマーを製造するためのもう 1 つの方法は、ヒドロキシル官能性の、エチレン性不飽和モノマーを、尿素の熱分解により形成され得るシアン酸と反応させることによるものである。もう 1 つの方法は、イソシアネート官能性又は酸官能性のエチレン性不飽和モノマーを、ヒドロキシアルキルカルバメート化合物、例えばヒドロキシプロピルカルバメートと、又はヒドロキシ含有エポキシ化合物と反応させることによるものであり、その際、引き続きエポキシ基を上記のとおりカルバメート基へと変換することができる。更に別の方法では、ヒドロキシル官能性のエチレン性不飽和モノマーをエステル交換反応においてアルキルカルバメートと反応させてカルバメート基を導入することができる。カルバメート官能性のエチレン性不飽和モノマーを形成するためのもう 1 つの方法は、酸官能性のエチレン性不飽和モノマーをエピハロヒドリン化合物と反応させ、次いでオキシラン基を二酸化炭素と反応させてカルバメートを形成し、次いでカーボネート環をアンモニア又は 1 級アミンと反応させて 1 級カルバメート又は 2 級カルバメートをそれぞれ形成することである。更に別の技術は、1 級もしくは 2 級アミンもしくはジアミンを環式カーボネート、例えばエチレンカーボネートと反応させることによりヒドロキシアルキルカルバメートを形成することに関する。ヒドロキシアルキルカルバメートのヒドロキシル基を次いでアクリル酸又はメタクリル酸との反応によりエステル化してモノマーを形成する。カルバメート官能基を有するモノマーの合成の更なる詳細は例えば US 特許第 3,479,328 号、同第 3,674,838 号、同第 4,126,747 号、同第 4,279,833 号、同第 4,340,497 号及び同第 5,356,669 号及び WO 94/10211 号に記載されており、これらのそれぞれの開示内容を引用することによってここで取り入れる。

【0020】

第二の方法では、重合後に反応してカルバメート基又は尿素基を生じる官能基を有するビニルポリマーを製造する。US 特許第 4,758,632 号及び同第 5,356,66

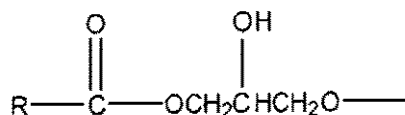
9号には、この方法で少なくとも1つのカルバメート官能基が結合しているポリマー主鎖の製造が記載されており、そのそれぞれの開示内容を引用することによりここで取り入れる。1つの技術は尿素（アンモニア及びHNC Oを生じるために）又はシアヌル酸をヒドロキシ官能性ビニルポリマーの存在下に熱的に分解してカルバメート官能性ビニルポリマーを形成することに関する。もう1つの技術は、ヒドロキシアルキルカルバメートのヒドロキシル基と、アクリルポリマーのイソシアネート基又はカルボン酸基とを反応させることに関する。イソシアネート官能性アクリル樹脂は、不飽和m-テトラメチルキシレンイソシアネート及びイソシアナトエチルメタクリレートを含むイソシアネートビニルモノマーを重合することにより製造する。カルボン酸官能性ビニルポリマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び無水マレイン酸の重合により製造されるものが含まれ、無水マレイン酸は合成後に加水分解される。更に別の技術は、環式カーボネート官能性ポリマーの環式カーボネート基と、アンモニア又は1級アミンとを反応させてカルバメート官能性アクリル樹脂を形成することである。環式カーボネート官能性アクリルポリマーは従来技術において公知であり、かつ例えばUS特許第2,979,514号に記載されており、その開示内容を引用することによりここで取り入れる。その他の技術はヒドロキシ官能性ポリマーをアルキルカルバメートによりカルバメート交換反応させることである。より困難であるが、しかし実行可能なポリマーの製造方法は、ポリマーをヒドロキシアルキルカルバメートによりエステル交換することである。もう1つの方法は、グリシジル基を含有するポリマーを二酸化炭素と反応させて環式カーボネート基を生じ、かつ次いでアンモニア又は1級アミンとを前記のとおり反応させてカルバメート官能基を生じることである。グリシジル基を含有するアクリルポリマーは例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、又はアリルグリシジルエーテルを共重合することにより製造することができる。

【0021】

本発明によるヒドロキシル基は、有利に、以下の構造式：

【0022】

【化4】

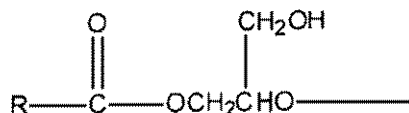


30

又は以下の構造式：

【0023】

【化5】

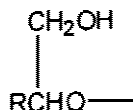


40

[式中、Rは、有利に約6～約17個の炭素原子を有する、置換されていてもよいアルキル基又はシクロアルキル基であり、有利に分枝鎖である]を有する成分の一部である。ヒドロキシル含有成分は、カルボン酸基とエポキシエーテル又はエポキシエステルとの反応により得ることができ、その際、カルボン酸基かエポキシ基のいずれか一方はポリマーに結合している。別の実施態様において、ヒドロキシル基は以下の構造式：

【0024】

【化6】

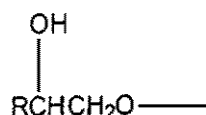


又は以下の構造式：

50

【 0 0 2 5 】

【 化 7 】



[式中、R は、有利に約 4 ～ 約 18 個の炭素原子を有する、置換されていてもよいアルキル基又はシクロアルキル基であり、有利に分枝鎖である] を有する成分の一部である。更に別の実施態様において、置換されていてもよいシクロヘキセンオキシド化合物は、ポリマーに結合したカルボン酸基と反応し、ヒドロキシル官能基が生じる。

10

【 0 0 2 6 】

カルボン酸官能性のエチレン性不飽和モノマー又はグリシジル官能性のエチレン性不飽和モノマーを重合させ、次いでビニルポリマーの酸基とグリシジルエステル又はグリシジルエーテル化合物とを反応させるか、又はビニルポリマーのグリシジル基をカルボン酸と反応させることにより、ヒドロキシル成分を有するモノマー単位を得ることができる。それとは別に、カルボン酸官能性のエチレン性不飽和モノマーを、グリシジルエステル又はグリシジルエーテル化合物と反応させることができ、又は、グリシジル官能性のエチレン性不飽和モノマーは、ビニルポリマーの重合前にカルボン酸と反応させることができる。

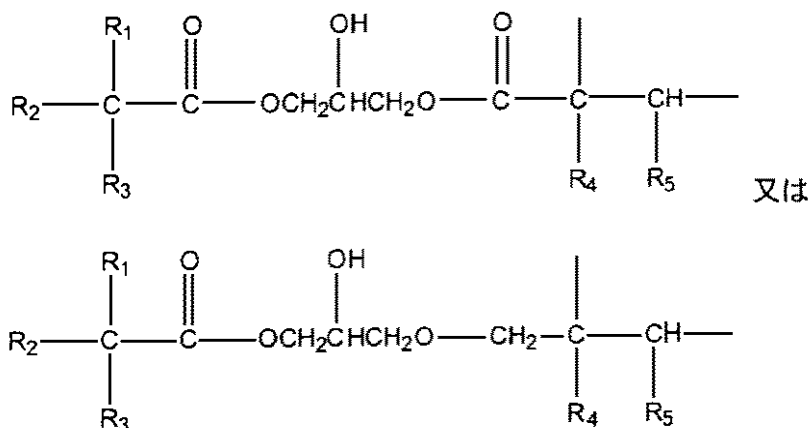
【 0 0 2 7 】

有利な実施態様において、ヒドロキシル成分を有するモノマー単位は、以下の構造式：

20

【 0 0 2 8 】

【 化 8 】



30

[式中、R₁、R₂ 及び R₃ は合計で少なくとも 8 個の炭素原子、有利に約 16 個までの炭素原子、有利に 8 ～ 約 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、有利にこれらのうち少なくとも 1 個はメチルであり；R₄ 及び R₅ は共に H であるか、又は R₄ 及び R₅ の一方はメチル基であり他方は H である] の 1 つを有する。

【 0 0 2 9 】

40

有利な実施態様の 1 つにおいて、モノマー単位は、重合可能な酸と、
- 炭素上に少なくとも 1 個のメチル基を有する 9 ～ 11 個の炭素原子を有する 3 級酸の混合物のグリシジルエステルとの縮合生成物の重合生成物である（例えば、上記構造式の R₁、R₂ 及び R₃ は、合計で 8 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、そのうち少なくとも 1 個はメチル基である）。その他の有利な実施態様の 1 つにおいて、モノマー単位は、重合可能なグリシジルエステル又はエーテルと、
- 炭素上に少なくとも 1 個のメチル基を有する 9 ～ 11 個の炭素原子を有する 3 級酸の混合物との縮合生成物の重合生成物である（例えば、上記構造式の R₁、R₂ 及び R₃ は、合計で 8 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、そのうち少なくとも 1 個はメチル基である）。
- 炭素上に少なくとも 1 個のメチル基を有する 9 ～ 11 個の炭素原子を有する 3 級酸の混合物は VERSATIC（登録商標

50

）酸なる商標名で入手可能であり、VERSATIC（登録商標）酸（一般にネオデカン酸とも呼称される）のグリシジルエステルはResolution Performance Products, Houston, TXからCARDURA（登録商標）Resin E-10なる商標名で入手可能である。重合可能な酸の例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸、並びに二官能性の酸のモノアルキルエステルが含まれるが、これらに限定されない。重合可能なグリシジルエステル及びエーテルの例には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びアリルグリシジルエーテルが含まれるが、これらに限定されない。

【0030】

ヒドロキシル官能基は、ペンダントカルボン酸基とオレフィンエポキシドとを反応させることにより製造することもできる。オレフィンエポキシドは、二重結合を有する化合物と過氧化物又は過酢酸とを当業者に公知の条件下で反応させることにより製造することができる。有利なオレフィンエポキシドは、少なくとも6個の炭素原子を有する脂肪族（脂環式を含む）化合物である。これらの例には、1,2-ヘキシレンオキシド、1,2-ドデシレンオキシド及びシクロヘキシレンオキシドが含まれるが、これらに限定されない。

10

【0031】

クリアコート組成物は更に、1級ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルコポリマーを含む。第二のビニルコポリマーは、1級ヒドロキシル官能基を有するモノマーを使用して得ることができ、その例には、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート及び4-ヒドロキシブチルメタクリレートが含まれるが、これらに限定されない。

20

【0032】

ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルコポリマーは、有利に、Fox等式を用いて算出された理論的なガラス転移温度-50 ~ 100、更に有利に約0 ~ 約50を有する。第二のビニルコポリマーは、1当量当たり約250 ~ 約400グラムの当量を有するはずである。

【0033】

ヒドロキシル官能基を有するビニルポリマー、及び、カルバメート官能基及びヒドロキシル官能基を有するビニルポリマーは、1種以上のモノマーを使用して重合することができる。このようなモノマーの例には、3 ~ 5個の炭素原子を有する， - エチレン性不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸並びにこれらの酸のエステル；4 ~ 6個の炭素原子を有する， - エチレン性不飽和ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物、モノエステル及びジエステル；ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン及び芳香族もしくは複素環式の脂肪族ビニル化合物といったモノマーが含まれるが、これらに限定されない。アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸の適当なエステルの代表例には、1 ~ 20個の炭素原子を有する飽和脂肪族及び脂環式アルコールとの反応からのエステル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、シクロヘキシル、トリメチルシクロヘキシル、テトラヒドロフルフリル、ステアリル、スルホエチル及びイソボルニルアクリレート、メタクリレート及びクロトネートが含まれるが、これらに限定されない。その他のエチレン性不飽和重合性モノマーの代表例には、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸の無水物、アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール及びt-ブタノールとのモノエステル及びジエステルのような化合物が含まれるが、これらに限定されない。重合ビニルモノマーの代表例には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルエーテル、例えばビニルエチルエーテル、ビニルハロゲン化物及びビニリデンハロゲン化物及びビニルエチルケトンのような化合物が含まれるが、これらに限定されない。芳香族又は複素環式脂肪族ビニル化合物の代表例には、スチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブチルスチレン及び2-ビニルピロリドンといった化合物が含まれるが、これに限定されるものではない。モノマーは任意の組合せで使用する事ができる。

30

40

50

【0034】

ビニルポリマーは、通例の技術を用いて、例えば重合開始剤及び場合により連鎖移動剤の存在でモノマーを加熱することにより製造することができる。重合は有利には溶液中で実施するが、しかしアクリルポリマーを塊状重合することも可能である。適当な重合溶剤にはエステル、ケトン、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル、アルコール及び芳香族炭化水素が含まれるが、これらに限定されない。

【0035】

典型的な開始剤は、有機過酸化物、例えばジアルキルペルオキシド、例えばジ-*t*-ブチルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えば*t*-ブチルペルオクトエート及び*t*-ブチルペルアセテート、ペルオキシジカーボネート、ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、例えば*t*-ブチルヒドロペルオキシド及びペルオキシケタール；アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)及び1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)；及びこれらの組合せである。典型的な連鎖移動剤は、メルカプタン、例えばオクチルメルカプタン、*n*-もしくは*t*-ドデシルメルカプタン；ハロゲン化合物、チオサリチル酸、メルカプト酢酸、メルカプトエタノール及び二量体-メチルスチレンである。

【0036】

溶剤又は溶剤混合物を一般に反応温度に加熱し、かつモノマーと開始剤及び場合により連鎖移動剤を制御された速度で一定期間、典型的には約2～約6時間で添加する。重合反応は通常、約20～約200の温度で実施する。反応は有利に、溶剤又は溶剤混合物が還流するが、しかし適切な制御により温度が還流以下に維持される温度で実施する。開始剤は、開始剤の半減期がその温度で有利には約30分以下、更に有利には約5分以下となるように反応が実施される温度に適合するように選択すべきである。同時に付加的な溶剤を添加してもよい。重合が完了するための時間で添加を終了させた後、通常は混合物を反応温度に維持する。場合により付加的な開始剤を添加して、モノマーからポリマーへの変換を確実にすることができる。

【0037】

ビニルポリマーは少なくとも約2400、有利には少なくとも約3000、更に有利には少なくとも約3500及び特に有利には少なくとも約4000の質量平均分子量を有しているべきである。質量平均分子量はポリスチレン標準を使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定することができる。更に、質量平均分子量は有利には約7000まで、更に有利に約5000まで、更に有利に約4500までである。

【0038】

クリアコート被覆組成物は、有利に、カルバメート官能基を有する第一のビニルポリマーを、ビヒクルの質量に対して約50質量%～約85質量%、更に有利に約60質量%～約75質量%含む。「ビヒクルの質量」とは、被覆組成物中の熱硬化性、塗膜形成成分の全質量である。クリアコート被覆組成物は、有利に、ヒドロキシル官能基を有する第二のビニルポリマーを、ビヒクルの質量に対して約5質量%～約40質量%、更に有利に約15質量%～約30質量%含む。

【0039】

クリアコート被覆組成物は、更に、少なくとも1種のアミノプラスト硬化剤及び場合によりポリイソシアネート硬化剤を含む硬化剤成分を含む。アミノプラスト架橋剤は、活性メチロール又はメチルアルコキシ基を有する。有利なアミノプラスト硬化剤化合物の例には、モノマーもしくはポリマーのメラミン樹脂及び部分的に、もしくは完全にアルキル化されたメラミン樹脂、尿素樹脂、及びメチロール尿素、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、アルコキシ尿素、例えばブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂を含むメラミンホルムアルデヒド架橋剤が含まれる。クリアコート組成物は更にポリイソシアネート硬化剤を含み、これは有利にブロックされている。

【0040】

10

20

30

40

50

ポリイソシアネート架橋剤は、有利に脂肪族（脂環式を含む）ポリイソシアネートである。例には、1, 2 - ジイソシアナトプロパン、1, 3 - ジイソシアナトプロパン、1, 2 - ジイソシアナトブタン、1, 3 - ジイソシアナトブタン、1, 4 - ジイソシアナトブタン、2, 3 - ジイソシアナトブタン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン、4, 4' - メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ジイソシアナトシクロヘキサン、1, 5 - ジイソシアナトペンタン、2, 2, 4 - 及び 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらのピウレット、イソシアヌレート及びアロホネートが含まれるが、これらに限定されない。イソシアヌレートが殊に有利である。

【0041】

10

イソシアネート架橋剤は、ポリオール化合物 1 当量当たり、ポリイソシアネート化合物 1 モルの反応により形成されることもできる。例えば、有用な架橋剤は、ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート 2 当量と、ポリオール、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、グリセリン又はペンタエリトリール 1 当量との反応により製造することができる。ポリイソシアネートとポリオールとの反応はニート（neat）で又は溶液中で実施することができ、かつ、場合により触媒、例えば有機スズ触媒、例えばジブチルスズジラウレート又はジブチルスズジアセテートを使用することができる。

【0042】

ポリイソシアネート架橋剤は、有利に、例えばフェノール、カプロラクタム、低分子オキシム、例えばアセトンオキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム等、及びピラゾール及び置換ピラゾール化合物、例えばジメチルピラゾール等の化合物でブロックされており、これらの化合物はポリイソシアネート架橋剤を適当なワンパッケージ（一成分又は 1 K とも呼称される）配合物に配合することを可能にする。比較的低い脱ブロック温度（例えば 250 ° F ~ 300 ° F）を有するブロック剤は有利である。

20

【0043】

クリアコート組成物は、アミノプラスト架橋剤をビヒクルの質量に対して有利に少なくとも約 10 質量%、更に有利に少なくとも約 15 質量%含む。クリアコート組成物は、アミノプラスト架橋剤をビヒクルの質量に対して有利に約 35 質量%まで、更に有利に約 25 質量%まで含む。クリアコート組成物は、ポリイソシアネート架橋剤をビヒクルの質量に対して有利に少なくとも約 3 質量%、更に有利に少なくとも約 5 質量%含む。クリアコート組成物は、ポリイソシアネート架橋剤をビヒクルの質量に対して有利に約 25 質量%まで、更に有利に約 20 質量%まで含む。

30

【0044】

クリアコート被覆組成物は硬化反応を促進するための触媒を 1 種以上含んでよく、かつ有利に、アミノプラスト硬化剤反応のための少なくとも 1 種の触媒、及びポリイソシアネート硬化剤反応のための少なくとも 1 種の触媒を含んでよい。アミノプラスト硬化剤反応のための適当な触媒には、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸及びアルキルアリールスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸；リン酸及びそのエステル、例えばフェニル酸ホスフェート、ブチルホスフェート及びヒドロキシホスフェートエステル；モノブチルマレエート、三フッ化ホウ素エーテラート、トリメリット酸及びトリフリック酸が含まれるが、これらに限定されない。強酸性触媒はしばしば、例えばアミンによりブロックされている。ポリイソシアネート硬化剤反応のための適当な触媒には、亜鉛化合物、例えばオクタン酸亜鉛、スズ化合物、例えばオクタン酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズオキシド、ピスマス化合物、例えばオクタン酸ピスマス等が含まれるが、これらに限定されない。

40

【0045】

クリアコート被覆組成物は、更にカルバメート官能性化合物を含んでよい。このような

50

カルバメート官能性化合物には、US特許第6,160,058号、同第6,084,038号、同第6,080,825号、同第5,994,479号に記載されている全ての化合物が含まれるが、これらに限定されることはなく、この開示内容を引用することにより取り入れる。特に該組成物は、少なくとも2つの官能基を有し、そのうち少なくとも一方は、(1)エポキシ基を有する化合物と、有機酸基を有する化合物との間の開環反応により得られる第一の化合物のヒドロキシ基と、(2)シアン酸又はカルバメート基もしくは尿素基を有する化合物との反応生成物であるカルバメート基又は尿素基である、カルバメート官能性もしくは尿素官能性材料を含んでいてよい。

【0046】

もう1つの実施態様では、クリアコート組成物は、(1)カルバメート基又は尿素基及び(2)と反応性である活性水素基を有する化合物と、(2)ラクトン又はヒドロキシカルボン酸との反応生成物であるカルバメート官能性もしくは尿素官能性材料を含んでいてよい。特に有利な実施態様では、化合物(1)の活性水素基はヒドロキシ基であり、かつ化合物(2)は - カプロラクトンである。化合物(1)は例えばヒドロキシエチルカルバメート、ヒドロキシプロピルカルバメート又はヒドロキシブチルカルバメートであってよいが、これらに限定されない。

10

【0047】

もう1つの実施態様では、クリアコート組成物は、前記のとおり、(1)1級カルバメート基又は1級尿素基とヒドロキシ基とを有する化合物と、(2)ラクトン又はヒドロキシカルボン酸とを反応させることにより製造される第一の材料(A)と、更に化合物(1)の複数の分子上のヒドロキシ基と反応性であるが、しかし化合物(1)のカルバメート基又は尿素基とは反応性でない第二の材料(B)との反応生成物であるカルバメート官能性もしくは尿素官能性材料を含んでいてよい。例えば化合物(B)はポリイソシアネート、特にイソシアネート、とりわけイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートであってよい。再度、化合物(2)は有利には - カプロラクトンである。

20

【0048】

もう1つの実施態様では、クリアコート組成物は、前記のように(1)1級カルバメート基又は1級尿素基及びヒドロキシ基を有する化合物と、(2)ラクトン又はヒドロキシカルボン酸とを反応させることにより製造される第一の材料(A)と、更に反応生成物のヒドロキシ基をカルバメート基へ変換する第二の材料(B)又はヒドロキシ基及びカルバメート基もしくは尿素基又はカルバメートもしくは尿素へと変換することができる基と反応性の基を有する成分との反応生成物であるカルバメート官能性もしくは尿素官能性材料を含んでいてよい。ヒドロキシ基は、例えばモノイソシアネート、例えば反応により2級カルバメート基を形成するメチルイソシアネート及びブチルイソシアネート；ヒドロキシ基と反応して1級カルバメート基を形成するシアン酸(これは尿素の熱分解により形成することができる)；又はホスゲンと反応させ、次いでアンモニア(1級カルバメート基)又は1級アミン(2級カルバメート基)と反応させることができるが、これらに限定されない。

30

【0049】

もう1つの実施態様では、クリアコートは更に、(1)1級カルバメート基又は1級尿素基とヒドロキシ基とを有する化合物と、(2)化合物(1)の複数の分子のヒドロキシ基と反応性であるが、しかし化合物(1)のカルバメート基又は尿素基とは反応性でない化合物との反応生成物であるカルバメート官能性もしくは尿素官能性材料を含む。化合物(1)は例えばヒドロキシエチルカルバメート、ヒドロキシプロピルカルバメート又はヒドロキシブチルカルバメートであってよいが、これらに限定されない。化合物(2)は有利に、ジイソシアネート、トリイソシアネート、そのイソシアヌレート又はビウレット、そのような化合物の混合物である。殊に有利な化合物(2)は、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート及びヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートである。

40

【0050】

50

もう1つの実施態様では、クリアコート組成物は、(1)少なくとも1種のポリイソシアネートを含む混合物と活性水素を含有する鎖長延長剤との反応生成物である第一の材料と、(2)前記の第一の材料と反応性である基、及びカルバメート基、又はカルバメート基へと変換され得る基を含有する化合物との反応生成物であるカルバメート官能性又は尿素官能性材料を含む。材料(1)の適当な例には、少なくとも1種のジイソシアネート、トリイソシアネート、これらのイソシアヌレート又はビウレット、これらの化合物の混合物と、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメチロール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピオネート、1,4-ブタンジオール及びこれらの混合物から選択される少なくとも1種の鎖長延長剤との反応生成物が含まれるが、これらに限定されない。化合物(2)の適当な例には、ヒドロキシエチルカルバメート、ヒドロキシブチルカルバメート、ヒドロキシプロピルカルバメート及びこれらの組合せが含まれるが、これらに限定されない。

10

【0051】

有利な実施態様では、クリアコート被覆組成物は更に、2000年12月19日付けで同時に出願中のUS特許出願第09/741,511に記載されている材料を含有しているてもよく、これを引用することによりここに取り入れる。クリアコート被覆組成物は特に、少なくとも2つのカルバメート基、有利には2~4つのカルバメート基及び更に有利には2つのカルバメート基と、約24~約72個の炭素原子、有利には約36~約72個の炭素原子及び更に有利には約36個~約54個の炭素原子、及び特に有利には約36個の炭素原子を有する1つの炭化水素成分を有するカルバメート官能性材料を含有する。該炭化水素成分は脂環式又は芳香族構造を有してよい。このような材料は例えば公知の方法により12~18個の炭素原子を有する不飽和単官能性脂肪酸を付加反応させ、次いで酸基をカルバメートに変換することにより製造することができる。不飽和脂肪酸は二量化、三量化又は四量化することができる。高級オリゴマー生成物も可能であるが、しかし有利ではない。酸基は多数の公知の手段によりカルバメート基又は尿素基に変換することができる。例えば酸をアルコール基に還元し、かつ次いで該アルコール基をヒドロキシカルバメート又は尿素化合物、例えばヒドロキシプロピルカルバメート又はヒドロキシエチレンエチル尿素と反応させてカルバメート官能基を導入することができる。合成のもう1つの方法は、ヒドロキシル基とシアン酸(これは尿素の熱分解により形成される)との反応に関する。ヒドロキシル基は低分子モノイソシアネート(例えばメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート及びブチルイソシアネート)との反応によりカルバメート基へと変換することもできる。ヒドロキシル基をホスゲンと反応させ、かつ次いでアンモニア又は1級アミンと反応させてカルバメート基を形成することもできる。

20

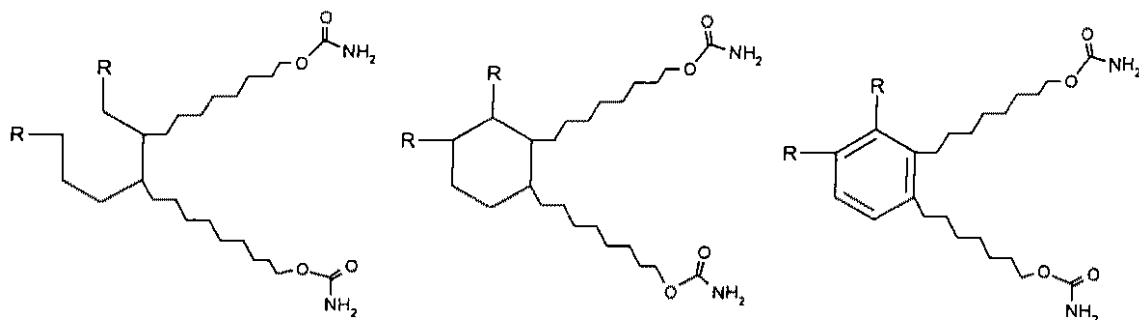
30

【0052】

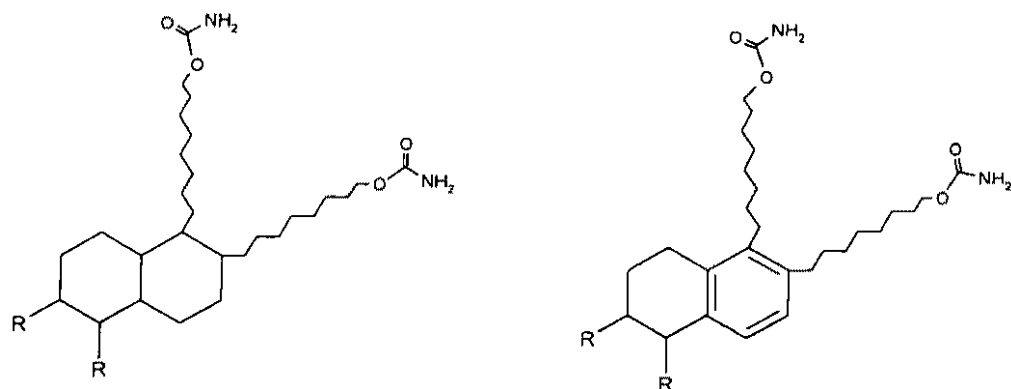
このような材料の有利な例には、以下の構造式：

【0053】

【化 9】



10



20

R = C₅ - C₈

[式中、それぞれの R 基は独立して 5 ~ 8 個の炭素原子のアルキルである] の化合物が含まれる。 30

【 0 0 5 4 】

これらの付加的なカルバメート官能性材料はいずれも、クリアコート組成物中に、ビヒクルの質量に対して約 3 5 質量%まで、有利に約 5 質量% ~ 約 2 0 質量%の量で含有されていよい。

【 0 0 5 5 】

クリアコート被覆組成物中で溶剤を使用することができる。一般に、溶剤は任意の有機溶剤及び / 又は水であってよい。有利な実施態様の一つでは、溶剤には極性有機溶剤が含まれる。更に有利には、溶剤には、極性の脂肪族溶剤又は極性の芳香族溶剤から選択される 1 種以上の有機溶剤が含まれる。より一層有利には、溶剤には、ケトン、エステル、アセテート、非プロトン性アミド、非プロトン性スルホキシド、非プロトン性アミン又はこれらの任意の組合せが含まれる。有用な溶剤の例には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、m - アミルアセテート、エチレングリコールブチルエーテル - アセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、キシレン、N - メチルピロリドン、芳香族炭化水素のブレンド及びこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。もう 1 つの有利な実施態様では、溶剤は水又は水と少量の補助溶剤との混合物である。 40

【 0 0 5 6 】

添加剤、例えば界面活性剤、安定剤、湿潤剤、レオロジー調節剤、分散剤、定着剤、UV 吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤などを被覆組成物に配合することができる。このような添加剤は従来技術において周知であるが、使用量は被覆特性に不利な影響を与えるこ 50

とがないよう制御しなくてはならない。

【0057】

被覆組成物は、従来技術において周知の多数の技術により物品上に被覆することができる。これらには、例えば噴霧塗装、浸漬被覆、ロール塗布、カーテンコーティングなどが含まれる。自動車の車体板のためには噴霧塗装が有利である。

【0058】

本発明による被覆組成物は、ベースコート・クリアコート複合被覆のクリアコートとして使用される。該被覆がその上に適用される着色されたベースコート組成物は、従来技術において周知の多数の任意のものであってよく、かつここでは詳細な説明は不要である。ベースコート組成物中で有用な従来技術で公知のポリマーには、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキド、及びポリシロキサンが含まれる。有利なポリマーには、アクリル樹脂及びポリウレタンが含まれる。本発明の有利な実施態様の一つでは、ベースコート組成物はカルバメート官能性アクリルポリマーにも使用される。ベースコートポリマーは熱可塑性樹脂であってよいが、有利に架橋性であり、かつ1個以上の架橋性官能基のタイプを含有する。このような基には、例えばヒドロキシ基、イソシアネート基、アミン基、エポキシ基、アクリレート基、ビニル基、シラン基及びアセトアセテート基が含まれる。これらの基はマスクもしくはブロックされており、所望の硬化条件下で、一般に高めた温度で脱ブロック化され、架橋反応することができる。有用な架橋性官能基には、ヒドロキシ、エポキシ、酸、無水物、シラン及びアセトアセテート基が含まれる。有利な架橋性官能基には、ヒドロキシ官能基及びアミノ官能基が含まれる。

【0059】

ベースコートポリマーは自己架橋性であるか、又はポリマーの官能基と反応性である別の架橋剤を必要としてもよい。ポリマーが例えばヒドロキシ官能基を有する場合、架橋剤はアミノプラスト樹脂、イソシアネート及びブロックトイソシアネート（イソシアヌレートを含む）及び酸又は無水物官能性架橋剤であってよい。

【0060】

クリアコート被覆組成物は一般に工業的に広く行われているように、ベースコート被覆組成物上にウェット・オン・ウェット法により施与される。ここで記載されている被覆組成物を有利には被覆層が硬化するような条件におく。種々の硬化法を使用することができるが、熱硬化が有利である。一般に熱硬化は、被覆した物品を、主として放射及び/又は対流熱源により供給される高めた温度にさらすことにより行う。硬化温度は架橋剤中で使用される特定のブロック基に依存して変化するが、しかし該温度は一般に90 ~ 180である。有利な実施態様では硬化温度は有利には115 ~ 150であり、かつ更に有利にはブロックされた酸性触媒系のためには115 ~ 140の温度である。ブロックされていない酸性触媒系に関しては、硬化温度は有利には80 ~ 100である。硬化時間は使用される特定の成分及び物理的パラメータ、例えば層の厚さに依存して変化するが、しかし典型的な硬化時間は15 ~ 60分であり、ブロックされた酸性触媒系に関しては有利には15 ~ 25分であり、ブロックされていない酸性触媒系に関しては10 ~ 20分である。

【0061】

本発明を以下の実施例において詳細に記載する。実施例は単に例証するものであって、記載し請求した本発明の範囲を限定するものではない。部の記述は特に記載のない限り全て質量部である。

【実施例】

【0062】

実施例1A カルバメート官能性ポリマーの製造（樹脂1A）

窒素搬入部、添加導管及び還流冷却器を備えた適当な反応容器中で、キシレン267.4部を不活性雰囲気下で140に加熱する。その後、ヒドロキシエチルメタクリレート235.8部、スチレン65.9部、グリシジルネオデカノエートとアクリル酸との反応

生成物 3.5.7 部、キシレン 7.9 部及び 2, 2' - アゾビス (2 - メチルブタンニトリル) 7.9 部の混合物を、2 時間 40 分に亘って反応混合物に添加する。

添加が完了した時点で、2, 2' - アゾビス (2 - メチルブタンニトリル) 3.3 部とキシレン 6.5.9 部との混合物を 1 時間に亘り添加する。第一の反応混合物を 70 に冷却する。

【0063】

第一の反応混合物 11.2.6 部にグリシジルネオデカノエート 17.4 部を添加して、第二の反応混合物とする。第二の反応混合物を 77 に加熱し、メチルカルバメート 17.6.7 部、ジブチルスズオキシド 5.2.6 部及びトルエン 40.6 部を添加する。反応混合物を 13 時間還流する。この時間後、溶剤及び過剰の未反応材料を真空ストリッピングにより除去し、次いでアミルアセテート 25.0 部を添加する。最終的な樹脂は不揮発性含分 72.7 質量%を有し、ポリマーは非官能性モノマー約 8.5 質量%を有する。

10

【0064】

実施例 1 B ヒドロキシル官能性ポリマーの製造 (樹脂 1 B)

窒素搬入部、添加導管及び還流冷却器を備えた適当な反応容器中で、アミルアセテート 22.9 部及びキシレン 2.1 部を加熱し、窒素ブランケット下で還流させる。還流させながら窒素ブランケットを止め、ヒドロキシエチルアクリレート 23.3 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 15.5 部、2 - エチルヘキシルアクリレート 1.5 部、シクロヘキシルメタクリレート 21.7 部及びキシレン 2.5 部の混合物を、t - ブチルペルオキシアセテート 7.1 部とアミルアセテート 0.8 部との混合物と同時に、4 時間に亘り添加する。添加が完了した後、キシレン 1.2 部で添加導管を洗浄し、その後、反応混合物を 1 時間に亘り 133 ~ 137 で維持する。その後、反応混合物を冷却し、アミルアセテートを用いて不揮発性分 6.5 質量%へと減少させる。

20

【0065】

実施例 2 クリアコート被覆組成物の製造

固体樹脂ベースで 70 / 30 の割合の樹脂 1 A と樹脂 1 B、ビヒクル質量に対して 2.0 質量%の Cymel (登録商標) (Cytec Industries 製) 3.2.3、ビヒクル質量に対して 5% のヘキサメチレンジイソシアネートのジメチルピラゾールブロックイソシアヌレート、ビヒクル質量に対して 1.2% のドデシルベンゼンスルホン酸、ビヒクル質量に対して 4.7% の添加物パッケージ (additive package)、及びプロピレングリコールのモノメチルエーテルを組み合わせることによりクリアコート組成物を製造し、# 4 フォードカップ (Ford Cup) 粘度計上で 25 で 3.5 秒の粘度をもたらす。

30

【0066】

実施例 2 のクリアコート被覆組成物の補修付着性を以下の通り試験する。予め電着塗装された冷間圧延スチールパネルを下塗りすることにより、試験パネルを準備する。市販のプライマー (BASF Corporation 社製 U28AK215) を、乾燥塗膜厚が約 1.0 ミル (25.4 ミクロン) となるように施与し、次いで、製造者に推奨されている硬化条件で硬化させる。その後、市販の水系黒色ベースコート (BASF Corporation 社製 E202KW706) をプライマー処理したパネルへ施与し、0.6 ~ 0.7 ミル (15.2 ~ 17.8 ミクロン) の乾燥塗膜を形成させ、140 °F (60) で 5 分間フラッシュする。その後、フラッシュしたベースコート被覆パネルに、実施例 2 のクリアコート組成物を吹付け塗布し、0.1 ~ 2.0 ミル (2.5 ~ 50.8 ミクロン) の乾燥塗膜塗り厚ウェッジを形成させ、室温で 20 分間フラッシュし、次いで 300 °F (149) で 90 分間硬化させてオーバークッキング条件をシミュレートする。予め施与した黒色の水系ベースコート及びクリアコートを、オーバークッキングしたクリアコート被覆パネルに施与することにより補修条件をシミュレートする。オーバークッキングしたクリアコート被覆パネルに損傷又は摩耗は存在しない。「補修用」ベースコート組成物を上記の通り施与した後、実施例 2 のクリアコート組成物を、フラッシュしたが硬化させていないベースコートに施与する。実施例 2 のクリアコート組成物を施与し、乾燥塗膜厚を 2.0 ミル (50.8 ミクロン) にする。その後、施与したクリアコート層を室温で 20 分間フラッシュし、かつ 260 °F (127)

40

50

で 15 分間焼き付ける。

【 0 0 6 7 】

公開されている General Motors 試験法 G M 9 0 7 1 P に準拠して付着性を評価する。結果から、2つのトップコート層（「元の」ベースコート - クリアコート複合体と「補修用」ベースコート - クリアコート複合体）の間の卓越した付着性が明らかである。

【 0 0 6 8 】

本発明を本発明の有利な実施態様を参照しながら詳細に記載した。しかし変更及び改良は本発明の意図及び範囲内で行うことができるものであると理解すべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/29486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D201/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 915 113 A (BASF CORP) 12 May 1999 (1999-05-12)	1-5
Y	claims 1,2,7,8 page 7, line 41 - line 44 page 9, line 34 - line 36 page 10, line 6 - line 7	1-5, 22-36
Y	EP 0 995 778 A (BASF CORP) 26 April 2000 (2000-04-26) claims 1,4,7,11,12	1-5, 22-36
A	WO 00 26313 A (REGULSKI DANIELLE ; BASF CORP (US); BOISSEAU JOHN (US); OHRBOM WALT) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1,12,19-21,23,24,45,51	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2003

Date of mailing of the international search report

27/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 02/29486

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 412 049 A (ARGYROPOULOS JOHN N ET AL) 2 May 1995 (1995-05-02) cited in the application claim 1 column 9, line 13 - line 36 ---	1
A	EP 0 594 068 A (BASF CORP) 27 April 1994 (1994-04-27) cited in the application claims 1,7,8,11 page 3, line 45 - line 50 ---	1
A	US 6 291 073 B1 (HARRIS PAUL J ET AL) 18 September 2001 (2001-09-18) claims 1,3,9,19-21,23 ---	1
A	US 5 593 733 A (MAYO MICHAEL A) 14 January 1997 (1997-01-14) claim 1 ---	1
A	US 5 872 195 A (GREEN MARVIN L ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) cited in the application claims 1,3,4,7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/29486

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0915113	A	12-05-1999	US 5907024 A	25-05-1999
			US 5945499 A	31-08-1999
			EP 0915113 A1	12-05-1999
			JP 2000204316 A	25-07-2000
EP 0995778	A	26-04-2000	US 6239212 B1	29-05-2001
			AU 4454099 A	04-05-2000
			BR 9903776 A	13-03-2001
			CN 1252424 A	10-05-2000
			EP 0995778 A2	26-04-2000
			JP 2000129205 A	09-05-2000
			KR 2000028612 A	25-05-2000
WO 0026313	A	11-05-2000	US 6084038 A	04-07-2000
			AU 1215500 A	22-05-2000
			BR 9915816 A	21-08-2001
			EP 1127093 A1	29-08-2001
			JP 2002528629 T	03-09-2002
			WO 0026313 A1	11-05-2000
US 5412049	A	02-05-1995	CA 2145906 A1	01-10-1995
			DE 69502758 D1	09-07-1998
			DE 69502758 T2	24-09-1998
			EP 0675141 A1	04-10-1995
EP 0594068	A	27-04-1994	US 5356669 A	18-10-1994
			AU 659037 B2	04-05-1995
			AU 4897893 A	19-05-1994
			BR 9304313 A	03-05-1994
			CA 2108993 A1	24-04-1994
			CN 1085928 A ,B	27-04-1994
			EP 0594068 A1	27-04-1994
			JP 2680564 B2	19-11-1997
			JP 8332456 A	17-12-1996
			JP 2575597 B2	29-01-1997
			JP 6210243 A	02-08-1994
			KR 137438 B1	28-04-1998
			KR 137480 B1	28-04-1998
			MX 9306562 A1	30-06-1994
			US 5474811 A	12-12-1995
			US 5605965 A	25-02-1997
			US 5726246 A	10-03-1998
US 6291073	B1	18-09-2001	AU 6496000 A	08-05-2001
			BR 0011654 A	19-03-2002
			EP 1230284 A1	14-08-2002
			WO 0130877 A1	03-05-2001
US 5593733	A	14-01-1997	BR 9611591 A	06-04-1999
			DE 69606198 D1	17-02-2000
			DE 69606198 T2	13-07-2000
			EP 0862601 A1	09-09-1998
			ES 2144274 T3	01-06-2000
			JP 11500488 T	12-01-1999
			JP 3276153 B2	22-04-2002
			PT 862601 T	28-04-2000
			WO 9719139 A1	29-05-1997
			US 5646214 A	08-07-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/29486

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5872195	A	16-02-1999	US 6084038 A	04-07-2000
			US 6160058 A	12-12-2000
			US 6080825 A	27-06-2000
			US 5994479 A	30-11-1999
			AU 733800 B2	24-05-2001
			AU 3590397 A	21-01-1998
			BR 9706561 A	20-07-1999
			CA 2227961 A1	08-01-1998
			CN 1196748 A	21-10-1998
			EP 0847428 A1	17-06-1998
			JP 11513072 T	09-11-1999
			WO 9800467 A1	08-01-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ジョン ギルバート

アメリカ合衆国 ミシガン ピヴァリー ヒルズ ベルヴァイン トレイル 3 2 8 5 5

(72)発明者 ドナルド キャンベル

アメリカ合衆国 ミシガン ハートランド マックスフィールド レイク ロード 1 2 1 1

(72)発明者 ヴィンセント クック

ドイツ連邦共和国 ミュンスター トゥルペンヴェーク 2 1

Fターム(参考) 4J038 CG141 CG142 CH121 CH122 CH201 CH202 DG191 DG192 DG271 DG272

DG301 DG302 GA03 GA09 JB01 KA03 KA04 NA01 PA19 PB07