

(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2017-507201

(P2017-507201A)

(43) 公表日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/04 (2006.01)	C O 9 D 175/04	4 D O 7 5
C09D 133/10 (2006.01)	C O 9 D 133/10	4 F 1 0 0
C09D 167/00 (2006.01)	C O 9 D 167/00	4 J O 3 4
C09D 7/12 (2006.01)	C O 9 D 7/12	4 J O 3 8
C08G 18/08 (2006.01)	C O 8 G 18/08 O 1 9	4 J 1 2 7
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-541604 (P2016-541604)	(71) 出願人	390008981
(86) (22) 出願日	平成26年12月11日 (2014.12.11)		ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼ
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月16日 (2016.8.16)		ルシャフト ミット ベシュレンクテル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/077348		ハフツング
(87) 国際公開番号	W02015/091194		B A S F C o a t i n g s G m b H
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
(31) 優先権主張番号	13197947.8		ーリトシュトラッセ 1
(32) 優先日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		G l a s u r i t s t r a s s e 1,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		D-48165 M u e n s t e r, G e
			r m a n y
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	シュタインメッツ, ベルンハルト
			ドイツ、97535 リュッチェンハウゼ
			ン、ツム シュネラート 19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物および前記塗料組成物を使用した多層塗装系の製造

(57) 【要約】

本発明は、(i) 最初に、少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を仕込む工程と、次いで (i i) (i) からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、(a) 水溶性開始剤が使用され、(b) オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6.0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、(c) オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程とによって製造することができる少なくとも1種のコポリマー (C P) を含む、少なくとも1種の水性分散体と、20mg KOH/g未満の酸価を有する、少なくとも1種の直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) であって、その製造には、2個の官能基 (v. a)、および官能基の間に配置され、12~70個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基 (v. b) を含有する、少なくとも1種の化合物 (v) を用いることが関与する、直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) と、少なくとも1種のポリウレタン樹脂 (X) であって、その製造には、少なくとも1つのカルボン酸基、およびイソシアナート基に対して反応性である少なくとも1つの基を含有する、少なくとも1種の化合物 (x. 1) を用いることが関与する、ポリウレタン樹脂 (X) とを含む、水性塗料組成物に関する。本発明はまた、塗料組成物を使用して多層塗装系を製造するための方法、およびそのようにして製造される多層塗料に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 最初に、少なくとも 1 種のポリウレタンの水性分散体を仕込む工程と、次いで
(ii) (i) からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を
重合させる工程であって、

(a) 水溶性開始剤が使用され、

(b) オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマー
の総量に対して 6.0 質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないよう
に計量供給され、

(c) オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも 1 種のポリオレフィン性不
飽和モノマーを含む、工程と

によって製造することができる少なくとも 1 種のコポリマー (CP) を含む、少なくとも
1 種の水性分散体と、

20 mg KOH/g 未満の酸価を有する、少なくとも 1 種の直鎖状ヒドロキシ官能性
反応生成物 (R) であって、その製造には、2 個の官能基 (v. a)、および前記官能基
の間に配置され、12~70 個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビ
ル基 (v. b) を含有する、少なくとも 1 種の化合物 (v) を用いることが関与する、直
鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) と、

少なくとも 1 種のポリウレタン樹脂 (X) であって、その製造には、少なくとも 1 つの
カルボン酸基、およびイソシアナート基に対して反応性である少なくとも 1 つの基を含有
する、少なくとも 1 種の化合物 (x. 1) を用いることが関与する、ポリウレタン樹脂 (X) と

を含む、水性塗料組成物。

【請求項 2】

工程 (ii) において使用されるオレフィン性不飽和モノマーの混合物が、0.1~6.0
モル%のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 3】

工程 (ii) において使用されるオレフィン性不飽和モノマーの混合物が、アリルメタ
クリラートを含み、他のポリオレフィン性不飽和モノマーが存在しない、請求項 1 または
2 に記載の塗料組成物。

【請求項 4】

少なくとも 1 種の化合物 (v) 中の官能基 (v. a) が、ヒドロキシル基およびカルボ
キシル基からなる群から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の塗料組成物
。

【請求項 5】

反応生成物 (R) の製造において、二量体脂肪酸および／または二量体ジオールが、化
合物 (v) として使用される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 6】

反応生成物 (R) が、二量体脂肪酸と、120~6000 g/mol の数平均分子量を
有する脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物との反応に
より製造することができ、使用されるジヒドロキシ官能性化合物は、ポリエーテルジオール、
ポリエステルジオールおよび／または二量体ジオールである、請求項 1 から 5 のい
ずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 7】

少なくとも 1 種の反応生成物 (R) が、

— 二量体脂肪酸と、一般構造式 (I) の少なくとも 1 種の脂肪族ジヒドロキシ官能性
化合物

10

20

30

40

【化 1】

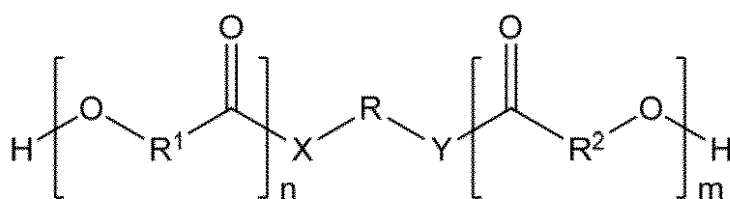


(I)

〔式中、RはC₃～C₆アルキレン基であり、nは、式(I)の化合物が120～6000g/molの数平均分子量を有するように対応して選択される〕との反応によって製造することができる反応生成物であって、二量体脂肪酸と式(I)の化合物は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、600～4000g/molの数平均分子量、および10mg KOH/g未満の酸価を有する、反応生成物、

— 二量体脂肪酸と、一般構造式(II)の少なくとも1種のジヒドロキシ官能性化合物

【化 2】



(II)

〔式中、

Rは、2～10個の炭素原子を含む二価の有機基であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり、

XおよびYは、それぞれ独立に、O、SまたはNR³（式中、R³は、水素、または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である）であり、

mおよびnは、式(II)の化合物が、450～2200g/molの数平均分子量を有するように対応して選択される〕との反応によって製造することができる反応生成物であって、

ここで、成分(a)および(b)は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000g/molの数平均分子量および10mg KOH/g未満の酸価を有する、反応生成物、

— 二量体脂肪酸と二量体ジオールとの反応によって製造することができる反応生成物であって、ここで、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000g/molの数平均分子量および10mg KOH/g未満の酸価を有する、反応生成物

からなる群から選択される、請求項1から6のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 8】

ポリウレタン樹脂(X)の製造に使用される少なくとも1種の化合物(x.1)が、カルボキシ官能性ポリエーテルポリオール、カルボキシ官能性ポリエステルポリオール、および/または2つのヒドロキシル基を含有するモノマー性モノカルボン酸からなる群から選択される、請求項1から7のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 9】

ポリウレタン樹脂(X)が、化合物(x.1)として少なくとも1種のα, α-ジメチロールアルカン酸を使用して製造される、請求項1から8のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 10】

少なくとも1種のα, α-ジメチロールアルカン酸が、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸および/または2, 2-ジメチロールペンタン酸からなる群から選択される、請求項9に記載の塗料組成物。

【請求項 1 1】

ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよびこれらのポリマーのコポリマーからなる群から選択される、結合剤としての（C P）、（R）および（X）以外の少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性ポリマー、架橋剤としてのメラミン樹脂、ならびに少なくとも 1 種の着色顔料および／または効果顔料が追加的に存在する、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項 1 2】

多層塗装系を製造するための方法であって、

- （１）水性ベースコート材料が基材に適用され、
- （２）段階（１）において適用された塗料材料からポリマー膜が形成され、
- （３）得られたベースコート膜に透明コート材料が適用され、次いで
- （４）透明コート膜と共にベースコート膜が硬化され、

段階（１）において使用される水性ベースコート材料は、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の塗料組成物である方法。

【請求項 1 3】

使用される基材が、金属基材またはプラスチック基材であり、前記基材は、未処理である、または前処理もしくは事前被覆されている、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法により製造される、多層塗装系。

【請求項 1 5】

視覚的欠陥に対する多層塗装系の安定性を改善するために、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の塗料組成物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、コポリマーと、ヒドロキシ官能性反応生成物と、ポリウレタン樹脂とを含む水性塗料組成物に関する。本発明はまた、水性塗料組成物を使用して多層塗装系を製造するための方法、および前記方法を用いて製造可能な多層塗装系に関する。さらに、本発明は、視覚的欠陥、特にピンホールに対する多層塗装系の安定性を改善するために水性塗料組成物を使用する方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

多層着色および／または効果塗装系を製造するための多数の方法が知られている。先行技術は、例えば、以下の方法を開示している（例えば、ドイツ特許出願 D E 1 9 9 4 8 0 0 4 A 1、1 7 頁 3 7 行目～1 9 頁 2 2 行目、またはドイツ特許 D E 1 0 0 4 3 4 0 5 C 1、カラム 6 パラグラフ [0 0 3 9] ～カラム 8 パラグラフ [0 0 5 0] と併せて、カラム 3 パラグラフ [0 0 1 8]、およびカラム 8 パラグラフ [0 0 5 2] ～カラム 9 パラグラフ [0 0 5 7] を参照されたい）。

【0 0 0 3】

- （１）着色された水性ベースコート材料が基材に適用され、
- （２）段階（１）において適用された塗料材料からポリマー膜が形成され、
- （３）得られたベースコート膜に透明コート材料が適用され、次いで
- （４）透明コート膜と共にベースコート膜が硬化される方法。

【0 0 0 4】

この方法は、例えば、自動車の O E M 最終加工に、また金属およびプラスチック付属部品の塗装にも広く使用されている。説明されている方法は、異なる性能特性を達成することができる異なる多層塗装系を製造するために使用され得るが、依然としていくつかの点において改善を必要としている。自動車工業において多層塗装系に関して繰り返し生じる問題は、視覚的品質であり、これは、特に自動車においては非常に重要であり、高水準の品質管理の対象であり、常に達成されとは限らない。多層塗装系の視覚的品質は、光沢

または写像性（DOI）等の特性だけでなく、特に局所的な光学欠陥の数によって指針化される。特に、肉眼で不連続的な欠陥として認識され得るそのような局所的欠陥は、それ以外均質である塗装表面内では非常に目立ち、視覚的品質を明らかに低下させる。これに関しては、特にピンホールに言及すべきであろう。周知のように、これらは特に多層塗装系の製造において、塗料組成物の適用プロセスの過程での空気、溶媒および／または水分の望ましくない含有により生じる。これらの含有物は、全体的な塗装系の表面下の気泡の形態で認識され得、後続の硬化操作において破裂し得る。形成された穴は、ピンホールとも呼ばれる。塗料組成物に選択された膜厚が厚いほど、適用された膜から逃がす必要がある空気、有機溶媒および／または水の量が多くなる。それに伴い、ピンホールを形成する傾向もまた同時に増加する。したがって、それ以上ではピンホールが生じる膜厚（ピンホール限界）が、所与の膜厚に対するピンホールの数と同様に、ピンホールに対する安定性の証拠として役立ち得る。

10

【0005】

多層塗装系の具体的な性能特性は、例えば、塗装系の製造に使用される塗料組成物中の結合剤または添加剤等の特定の成分の適合および組合せの制御により影響され得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】ドイツ特許出願DE19948004A1

【特許文献2】ドイツ特許DE10043405C1

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

問題および技術的解決策

したがって、本発明により対処される問題は、視覚的欠陥、特にピンホールに対する多層塗装系の安定性を改善するという問題であった。このようにして、より具体的には、多層塗装系の性能特性に対する自動車製造業者からの増大し続ける要求を満足することが可能となるはずであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上記問題は、

（i）最初に、少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を仕込む工程と、次いで

（ii）（i）からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、

（a）水溶性開始剤が使用され、

（b）オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6.0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、

（c）オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程と

40

によって製造することができる少なくとも1種のコポリマー（CP）を含む、少なくとも1種の水性分散体と、

20mg KOH/g未満の酸価を有する、少なくとも1種の直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物（R）であって、その製造には、2個の官能基（v.a）、および前記官能基の間に配置され、12～70個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基（v.b）を含有する、少なくとも1種の化合物（v）を用いることが関与する、直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物（R）と、

少なくとも1種のポリウレタン樹脂（X）であって、その製造には、少なくとも1つのカルボン酸基、およびイソシアナート基に対して反応性である少なくとも1つの基を含有する、少なくとも1種の化合物（x.1）を用いることが関与する、ポリウレタン樹脂（

50

X) と

を含む、水性塗料組成物により解決されたことが判明した。

【0009】

新規水性塗料組成物はまた、以降において本発明の塗料組成物とも呼ばれる。本発明の塗料組成物の好ましい実施形態は、以下の説明から、および従属請求項から明らかである。

【0010】

本発明はまた、水性塗料組成物を使用して多層塗装系を製造するための方法、および前記方法を用いて製造可能な多層塗装系を提供する。さらに、本発明は、視覚的欠陥、特にピンホールに対する多層塗装系の安定性を改善するために水性塗料組成物を使用する方法

10

【0011】

塗装系、特に多層塗装系の製造に本発明の塗料組成物を使用する方法は、視覚的欠陥に対するこれらの塗装系の安定性を明らかに改善し得ることが判明した。ベースコート材料としての水性塗料組成物の使用は、得られる多層塗装系におけるピンホールに対する優れた安定性を特に達成する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の塗料組成物

本発明の塗料組成物は、少なくとも1種の特定のコポリマー(CP)、好ましくは正確に1種のコポリマー(CP)を含む特定の水性分散体を含む。

20

【0013】

本発明の状況では、コポリマーは、異なるポリマータイプ、例えば、ポリウレタンおよび(メタ)アクリレートポリマーから形成されるポリマーを表す。これには、互いに共有結合で結合された双方のポリマー、および様々なポリマーが互いに付着によって結合されたものが明らかに含まれる。両方の種類の結合の組合せもこの定義に包含される。「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレート、メタアクリレートおよびこれらの混合物を包含する。

【0014】

コポリマー(CP)は、

30

(i) 最初に、少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を仕込む工程と、次いで

(ii) (i)からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、

a. 水溶性開始剤が使用され、

b. オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6.0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、

c. オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程によって製造できる。

【0015】

40

第1の製造工程において、ポリウレタン樹脂の水性分散体を最初に仕込む。

【0016】

適した飽和または不飽和ポリウレタン樹脂が、例えば、

— ドイツ特許出願第DE19948004A1号、4頁19行～11頁29行(ポリウレタンプレポリマーB1)、

— 欧州特許出願第EP0228003A1号、3頁24行～5頁40行、

— 欧州特許出願第EP0634431A1号、3頁38行～8頁9行、または

— 国際特許出願第WO92/15405号、2頁35行～10頁32行

に記載されている。

【0017】

50

ポリウレタン樹脂は、先ず、好ましくは、当業者には知られている脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、芳香族、脂肪族－芳香族および／または脂環式－芳香族ポリイソシアナートを用いて製造される。脂肪族および脂肪族－脂環式ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

【0018】

ポリウレタン樹脂の製造に使用されるアルコール成分は、好ましくは、当業者には知られている飽和および不飽和ポリオール、および任意に比較的少量のモノアルコールである。さらに特定すると、ジオールおよび、任意に比較的少量のトリオールが分岐を導入するために使用される。適したポリオールの例は、飽和またはオレフィン性不飽和ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールである。さらに特定すると、使用されるポリオールは、ポリエステルポリオール、特に、 $400 \sim 5000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有するものである。特に別に指示された場合を除き、本発明の文脈では数平均分子量は、蒸気圧浸透によって測定される。測定は、 50°C のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的較正定数の定量的ための較正物質としてベンゾフェノンで実施した（E. Schroeder、G. Mueller、K. -F. Arndt、「Leitfaden der Polymercharakterisierung」[Introduction to polymer characterization]、Akademie-Verlag、Berlin、47～54頁、1982に従って、ここでは、較正物質としてベンジルが使用されている）。

【0019】

最初に仕込む水性分散体の形態のポリウレタンは、好ましくは親水性を安定化させたポリウレタンである。親水性の安定化のため、および／または水性媒体中の分散性を向上させるために、好ましくは存在するポリウレタン樹脂は、特定のイオン性基および／またはイオン性基に変換され得る基（潜在的イオン性基）を含有することができる。この種のポリウレタン樹脂は、本発明の状況では、イオン性に親水性を安定化させたポリウレタン樹脂と称される。同様に存在するものは、非イオン性の親水性への修飾基であってもよい。しかし、好ましいものは、イオン性の親水性を安定化させたポリウレタンである。より正確には、修飾基は、代替的に

－ 中和剤および／または四級化試薬、および／またはカチオン基によってカチオンに変換され得る官能基（カチオン修飾）

または

－ 中和剤、および／またはアニオン基によってアニオンに変換され得る官能基（アニオン修飾）

または

－ 非イオン性親水基（非イオン性修飾）

または

－ 上述の基の組合せ

である。

【0020】

当業者なら承知しているように、カチオン修飾のための官能基は、例えば、第一級、第二級および／または第三級アミノ基、第二級スルフィド基および／または第三級ホスフィン基、さらに特定すると、第三級アミノ基および第二級スルフィド基（中和剤および／または四級化試薬によってカチオン基に変換され得る官能基）である。カチオン基（当業者には知られている、中和剤および／または四級化試薬、例えば、第一級、第二級、第三級および／または第四級アンモニウム基、第三級スルホニウム基および／または第四級ホスホニウム基、さらに特定すると第四級アンモニウム基および第三級スルホニウム基を用いて、上述の官能基から製造された基）も挙げられるものである。

【0021】

周知のように、アニオン修飾のための官能基は、例えば、カルボン酸、スルホン酸および／またはホスホン酸基、さらに特定すると、カルボン酸基（中和剤によってアニオン基

に変換され得る官能基)、ならびにアニオン基(当業者には公知の中和剤、例えば、カルボキシラート、スルホナートおよび/またはホスホナート基を用いて、上述の官能基から製造される基)である。

【0022】

非イオン性の親水性修飾のための官能基は、好ましくはポリ(オキシアルキレン)基、さらに特定するとポリ(オキシエチレン)基である。

【0023】

イオン性の親水性修飾は、イオン性基または潜在的イオン性基を含むモノマーを介してポリウレタン樹脂中に導入することができる。非イオン性修飾は、例えば、ポリ(エチレン)オキシドポリマーをポリウレタン分子中に、側鎖基または末端基として取り込むことを介して導入される。親水性修飾は、例えば、少なくとも1個のイソシアナート基に対して反応性の基、好ましくは少なくとも1個のヒドロキシル基を含む化合物を介して導入される。イオン性の修飾は、修飾基と同様に、少なくとも1個のヒドロキシル基を含むモノマーを用いて導入され得る。非イオン性修飾を導入するためには、当業者には知られている、ポリエーテルジオールおよび/またはアルコキシポリ(オキシアルキレン)アルコールを用いることが好ましい。

【0024】

最初に仕込むポリウレタン分散体に、少なくとも1種の有機溶媒であって、好ましくは水と任意の比で、およびオレフィン性不飽和モノマーの混合物と任意の比で混和性である前記有機溶媒を添加することが好ましい。適した有機溶媒は、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンおよび特にメトキシプロパノール等のエーテルアルコールであるが、ピロリドン系溶媒は、専ら環境の理由で省かれることがあることに留意するべきである。しかし、有機溶媒の量は、分散体の水性特性が保たれるように選択される。

【0025】

第2の製造工程において、ポリウレタンの存在下でオレフィン性不飽和モノマーの混合物の重合が、少なくとも1種の重合開始剤の存在下で、いわゆるフリーラジカル乳化重合と呼ばれる方法によって実施される。

【0026】

使用される重合開始剤は、水溶性開始剤でなければならない。適した開始剤の例は、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはペルオキシ二硫酸アンモニウム、ならびに過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、2,2'-アゾビス(2-アミドイソプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩または2,2'-アゾビス(4-シアノ)ペンタン酸である。開始剤は、単独でまたは混合物、例えば、過酸化水素と過硫酸ナトリウムの混合物で使用される。

【0027】

公知の酸化還元開始剤系も重合開始剤として使用することができる。このような酸化還元開始剤系は、酸化還元共開始剤、例えば還元性硫黄化合物、例えば、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、アルカリ金属およびアンモニウム化合物の亜ジチオン酸塩またはテトラチオン酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物および/またはチオ尿素と組み合わせて、少なくとも1種の過氧化物含有化合物を含む。例えば、ペルオキシ二硫酸塩とアルカリ金属またはアンモニウムの亜硫酸水素塩の組合せ、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウムと二亜硫酸アンモニウムを使用することが可能である。酸化還元共開始剤に対する過氧化物含有化合物の質量比は、好ましくは50:1~0.05:1である。開始剤または酸化還元開始剤系と組み合わせて、遷移金属触媒、例えば、硫酸鉄(II)、塩化コバルト(II)、硫酸ニッケル(II)、塩化銅(I)、酢酸マンガン(II)、酢酸バナジウム(III)、塩化マンガン(II)等の鉄塩、ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩、銅塩、バナジウム塩またはクロム塩をさらに使用することが可能である。これらの遷移金属塩は、モノマーに対して、典型的には0.1~1000ppmの量で使用される。例えば、過酸化水素と鉄(II)塩、例えば0.5~30%の過酸化水素と

0. 1 ~ 500 ppmのモル塩の組合せを使用することが可能である。

【0028】

開始剤は、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総質量に対して、0.05 ~ 20質量%、好ましくは0.05 ~ 10%、より好ましくは0.1 ~ 5質量%の量で好ましくは使用される。「総量」および「総質量」という用語は、等価である。

【0029】

水溶性開始剤の使用の結果は、最初に仕込んだ水性分散体に添加されるオレフィン性不飽和モノマーが、直ちに反応して、オリゴマーを得ることである。これらのオリゴマーは、より小さいモノマーより、最初に仕込んだ分散体のポリウレタン粒子中に浸透し難い傾向を有する。

【0030】

重合は、適切には、例えば、0超 ~ 160℃、好ましくは60 ~ 95℃の温度で実施される。

【0031】

酸素の除外下、好ましくは窒素ストリーム中で操作することが好ましい。一般に、重合は、標準圧で実施されるが、特に、モノマーおよび/または有機溶媒の沸点を超える重合温度が使用される場合、より低圧またはより高圧も使用することが可能である。

【0032】

本発明により使用されるコポリマー (CP) は、フリーラジカル水性乳化重合によって製造され、この場合、界面活性剤または保護コロイドを反応媒体に添加することがある。適した乳化剤および保護コロイドのリストが、例えば、Houben Weyl、Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]、XIV/1巻 Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances]、Georg Thieme Verlag、Stuttgart 1961、411頁以降に示されている。

【0033】

本発明により使用される、コポリマー (CP) を含む水性分散体の製造に関する重要な要因は、ポリウレタンの存在下でのオレフィン性不飽和モノマーの混合物の重合反応の条件を制御することである。これは、いわゆる「飢餓供給 (starve feed)」、「飢餓供給された (starve fed)」または「飢餓供給 (starved feed)」重合と呼ばれる方法で実施される。

【0034】

本発明の状況では、飢餓供給重合とは、反応溶液中で残留モノマーの含量が、反応時間中最小限に抑えられる乳化重合であると考えられ、オレフィン性不飽和モノマーの計量添加が、いずれの場合も重合に使用される反応溶液中のオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、6.0質量%、好ましくは5.0質量%、より好ましくは4.0質量%、特に有利には3.5質量%の濃度を、反応時間全体の間超えないような方法で実施されることを意味する。この状況では、いずれの場合も重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、0.01 ~ 6.0質量%、好ましくは0.02 ~ 5.0質量%、より好ましくは0.03 ~ 4.0質量%、特に0.05 ~ 3.5質量%のオレフィン性不飽和モノマーの濃度範囲がさらに好ましい。例えば、反応の間に検出可能な最も高い割合 (または濃度) は、0.5質量%、1.0質量%、1.5質量%、2.0質量%、2.5質量%または3.0質量%であってもよく、一方、すべての他の検出された値は、したがってここで明示された値未満である。この状況では、「濃度」という用語は、「割合」という用語と明らかに等価である。

【0035】

反応溶液中のモノマーの濃度は (以下に遊離のモノマーと称される)、様々な方法で制御することができる。

【0036】

遊離のモノマーの濃度を最小化する 1 つの方法は、オレフィン性不飽和モノマーの混合物に対して、非常に低い計量供給速度を選択することである。計量添加の速度が、すべてのモノマーが、反応溶液中に入るやいやな非常に迅速に反応することができるほど低い場合、遊離のモノマーの濃度を最小限に抑えることを保証することが可能である。

【0037】

計量供給速度に加えて、十分なフリーラジカルが反応溶液中に常に存在して、それによって、計量供給されたモノマーそれぞれが、非常に迅速に反応することができることが重要である。この目的のためには、反応条件を、オレフィン性不飽和モノマーの計量添加の開始に先立って、開始剤の供給がすでに開始されているように好ましくは選択するべきである。好ましくは、計量添加は、少なくとも 5 分前もって、より好ましくは少なくとも 10 分前もって開始される。オレフィン性不飽和モノマーの計量添加の開始に先立って、いずれの場合も開始剤総量に対して、好ましくは少なくとも 10 質量%の開始剤、より好ましくは少なくとも 20 質量%、最も好ましくは少なくとも 30 質量%の開始剤が添加される。

10

【0038】

開始剤の量は、反応溶液中のフリーラジカルの十分な量の存在のための重要な要因である。開始剤の量は、十分なフリーラジカルがいつでも利用可能であり、それによって計量供給されたモノマーが反応することができるように選択されるべきである。開始剤の量が増加された場合、同じ時間により多量のモノマーと反応させることも可能である。

【0039】

反応速度を決定することができる他の要因は、モノマーの構造、即ち、特にその構造上の特性およびそれが誘導する反応性である。

20

【0040】

遊離のモノマーの濃度は、したがって、開始剤の量、開始剤添加の速度、モノマー添加の速度、およびモノマーの選択の相互作用を介して制御することができる。開始剤の計量添加の減速および量の増加、ならびに開始剤の添加の早期の開始の両方は、遊離のモノマーの濃度を上述の限度未満に維持する特定の目的を果たす。

【0041】

反応溶液中のモノマーの濃度は、反応中の任意の時点でガスクロマトグラフィーによって測定することができる。ガスクロマトグラフィー測定に関する典型的なパラメーターは、以下の通りである：ポリエチレングリコール相を有する 50 m シリカキャピラリーカラム、またはポリジメチルシロキサン相を有する 50 m シリカキャピラリーカラム、ヘリウムキャリアガス、スプリットインジェクター 150 °C、オープン温度 40 ~ 220 °C、水素炎イオン化検出器、検出器温度 275 °C、内部標準：イソブチルアクリレート。本発明の状況では、モノマーの濃度は、好ましくはガスクロマトグラフィーによって、特に上述のパラメーターを遵守しながら測定される。

30

【0042】

この分析は、飢餓供給重合のための限度に近い遊離のモノマーの濃度を測定するものである。例えば、低反応性を有するオレフィン性不飽和モノマーの高い割合のために、上述のパラメーターを使用して、反応を制御することができる。この場合、例えば、モノマーの計量供給速度を低下させ、および／または開始剤の量を増加させることができる。

40

【0043】

適したオレフィン性不飽和モノマーは、モノーまたはポリオレフィン性に不飽和であってもよい。好ましくは、少なくとも 1 種のモノオレフィン性不飽和および少なくとも 1 種のポリオレフィン性不飽和モノマーが存在する。

【0044】

適したモノオレフィン性不飽和モノマーの例には、特に（メタ）アクリレート系のモノオレフィン性不飽和モノマーおよびアリル化合物等のビニルモノオレフィン性不飽和モノマーが含まれる。例にはまた、 α 、 β -不飽和カルボン酸がある。少なくとも、必ずしもそれに限らないが、もっぱら（メタ）アクリレート系のモノオレフィン性不飽和モノマー

50

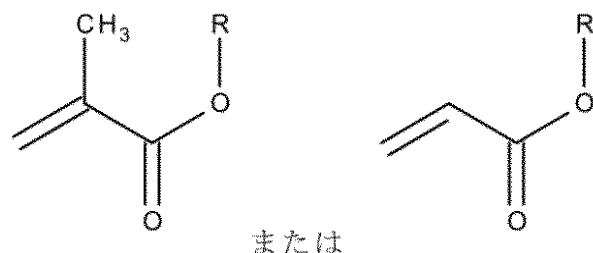
を使用することが好ましい。

【0045】

(メタ) アクリラート系の、モノオレフィン性不飽和モノマーは、例えば、(メタ) アクリル酸および(メタ) アクリル酸のエステル、ニトリルまたはアミドであってもよい。

【0046】

非オレフィン性不飽和のR基を有する(メタ) アクリル酸のエステル
【化1】



10

が好ましい。

【0047】

R基は、脂肪族または芳香族であってもよい。R基は、好ましくは脂肪族である。

【0048】

R基は、例えば、アルキル基であるか、またはヘテロ原子を含んでもよい。ヘテロ原子を含むR基の例は、エーテルである。必ずしもそれに限らないが、少なくともR基がアルキル基であるモノマーをもつば用いることが好ましい。

20

【0049】

Rがアルキル基である場合、それは、例えば、直鎖、分枝または環式のアルキル基である。すべて3つの場合、これは、非置換アルキル基または官能基で置換されたアルキル基を含んでもよい。該アルキル基は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10個の炭素原子を有する。

【0050】

非置換アルキル基を有する(メタ) アクリル酸の特に好ましいモノ不飽和エステルは、メチル(メタ) アクリラート、エチル(メタ) アクリラート、プロピル(メタ) アクリラート、イソプロピル(メタ) アクリラート、n-ブチル(メタ) アクリラート、イソブチル(メタ) アクリラート、tert-ブチル(メタ) アクリラート、アミル(メタ) アクリラート、ヘキシル(メタ) アクリラート、エチルヘキシル(メタ) アクリラート、3,3,5-トリメチルヘキシル(メタ) アクリラート、ステアシル(メタ) アクリラート、ラウリル(メタ) アクリラート、シクロペンチル(メタ) アクリラート、イソボルニル(メタ) アクリラートおよびシクロヘキシル(メタ) アクリラート等のシクロアルキル(メタ) アクリラートであり、n-およびtert-ブチル(メタ) アクリラートおよびメタクリル酸メチルが特別好ましい。

30

【0051】

置換されたアルキル基を有する(メタ) アクリル酸の適したモノ不飽和エステルは、好ましくは、1個または複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい。

40

【0052】

1個または複数のヒドロキシル基で置換されたアルキル基を有する(メタ) アクリル酸の特に好ましいモノ不飽和エステルは、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリラート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリラート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリラート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリラートおよび4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリラートである。

【0053】

可能な他のビニル系モノ不飽和モノマーは、ビニル基上に非オレフィン性不飽和R'基を有するモノマー

50

【化 2】



である。

【0054】

R' 基は、脂肪族または芳香族であってもよく、芳香族基が好ましい。

【0055】

R' 基は、ヒドロカルビル基であるか、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含む R' 基の例は、エーテル、エステル、アミド、ニトリルおよび複素環である。好ましくは、R' 基はヒドロカルビル基である。R' がヒドロカルビル基の場合、それはヘテロ原子によって置換されていても、または非置換であってもよく、非置換の基が好ましい。好ましくは、R' 基は、芳香族ヒドロカルビル基である。

10

【0056】

特に好ましい他のビニル系オレフィン性不飽和モノマーは、ビニル芳香族炭化水素、特にビニルトルエン、 α -メチルスチレンおよび特にスチレンである。

【0057】

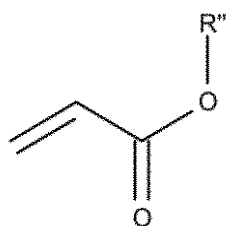
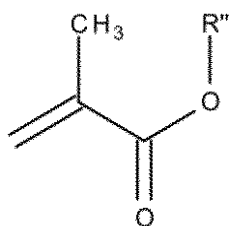
ヘテロ原子を含む他の好ましいモノマーは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾールおよびN-ビニル-2-メチルイミダゾリン等のオレフィン性不飽和モノマーである。

20

【0058】

適したポリオレフィン性不飽和モノマーの例には、オレフィン性不飽和 R'' 基を有する(メタ)アクリル酸のエステル

【化 3】



または

30

および多価アルコールのアリルエーテルが含まれる。

【0059】

R'' 基は、例えば、アリル基または(メタ)アクリル酸エステル基であってもよい。

【0060】

好ましいポリオレフィン性不飽和モノマーは、エチレングリコールジ(メタ)アクリラート、プロピレン1,2-グリコールジ(メタ)アクリラート、プロピレン2,2-グリコールジ(メタ)アクリラート、ブタン-1,4-ジオールジ(メタ)アクリラート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリラート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリラート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリラート、ヘキサングリコールジ(メタ)アクリラートおよびアリル(メタ)アクリラートである。

40

【0061】

好ましいポリオレフィン性不飽和化合物は、2個超のOH基を有するアルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステル、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラートまたはグリセリルトリ(メタ)アクリラート、だけでなくトリメチロールプロパ

50

ンジ（メタ）アクリラートモノアリルエーテル、トリメチロールプロパン（メタ）アクリラートジアリルエーテル、ペンタエリスリチルトリ（メタ）アクリラートモノアリルエーテル、ペンタエリスリチルジ（メタ）アクリラートジアリルエーテル、ペンタエリスリチル（メタ）アクリラートトリアリルエーテル、トリアリルスクロース、およびペンタアリルスクロースである。

【0062】

ポリオレフィン性不飽和モノマーとして、アリルメタクリラートを用いることが特に好ましい。

【0063】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む。好ましくは、オレフィン性不飽和モノマーの混合物はまた、非置換アルキル基を有する（メタ）アクリル酸の1種または複数のモノ不飽和エステルを含む。

10

【0064】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、好ましくは0.1～6.0モル%、より好ましくは0.1～2.0モル%、最も好ましくは0.1～1.0モル%のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む。好ましくは、オレフィン性不飽和モノマーの基は、単不飽和である。

【0065】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、好ましくは、0.1～6.0モル%、より好ましくは0.1～2.0モル%、最も好ましくは0.1～2.0モル%のアリルメタクリラートを含む。より好ましくは、アリルメタクリラートに加えて、混合物中には他のポリオレフィン性不飽和モノマーは存在しない。

20

【0066】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、好ましくは10.0質量%未満、より好ましくは5.0質量%未満のビニル芳香族炭化水素を含有する。最も好ましくは、オレフィン性不飽和モノマーの混合物中に、ビニル芳香族炭化水素は存在しない。重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、10.0質量%未満、より好ましくは5.0質量%未満の芳香族基を有するオレフィン性不飽和モノマーが使用される場合が特に好ましい。さらに特定すると、オレフィン性不飽和モノマーの混合物中に、芳香族基を有するオレフィン性不飽和モノマーは存在しない。

30

【0067】

このことから、好ましいものとして上で特定されたビニル芳香族炭化水素、特にビニルトルエン、 α -メチルスチレンおよびスチレンは、当然、芳香族基を含むモノマーの群内でのみ好ましいということになる。このことにもかかわらず、これらのモノマーは、本発明の状況では好ましくは使用されない。しかしながら、このようなモノマーの使用は、好ましいとして指定された芳香族基を含むモノマーを用いることが好ましい個々の事例における選択肢であるべきである。

【0068】

好ましい実施形態において、オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、いずれの場合も、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、

40

- ・ 98.0～99.5質量%の、非置換アルキル基を有する（メタ）アクリル酸の1種または複数のモノ不飽和エステル（ここで、アルキル基は、好ましくは1～10個の炭素原子を有する）、および

- ・ 0.5～2.0質量%の（メタ）アクリル酸の1種または複数のポリ不飽和エステルを含む。

【0069】

少なくとも1種の溶媒であって、好ましくは、水と任意の比で、およびオレフィン性不飽和モノマーの混合物と任意の比で混和性である前記溶媒を、オレフィン性不飽和モノマ

50

一の混合物に添加することが好ましい。適した有機溶媒は、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンおよび特にメトキシプロパノール等のエーテルアルコールであるが、ピロリドン系の溶媒は、環境の理由だけで省かれることがあることに留意するべきである。しかし、有機溶媒の量は、最終的に得られる分散体の水性特性が保存されるように選択される。

【0070】

説明された製造方法に基づいて、本発明の水性分散体中のコポリマーは、説明された製造方法を介して実現することができる、特に、コア-シェル構造を有する。このコア-シェル構造は、少なくとも1種のポリウレタンを含むコア、およびオレフィン性不飽和モノマーの重合によって得られてきた少なくとも1種のポリマーを含むシェルによって特徴付けられる。

10

【0071】

説明されたコア-シェル構造は、飢餓供給重合の特定の反応条件を介して達成する。全体の反応時間の間、決していずれの大量のオレフィン性不飽和モノマーは存在せず、大量のオレフィン性不飽和モノマーは、最初に仕込んだポリウレタンの存在下で、ポリウレタン粒子中に浸透するはずである。水溶性開始剤によって供給されるフリーラジカルは、モノマーの添加の間に常に水相中に存在して、添加すると直ちにオリゴマーを形成し、これはもはやポリウレタン中に浸透することができない。次いでオリゴマーは、ポリウレタンの表面に重合する。

【0072】

20

好ましい実施形態において、コア対シェルの質量比は、80:20~20:80、より好ましくは60:40~40:60である。この場合意味されることは、コア（段階（i））、ポリウレタン）およびシェル（段階（ii））、オレフィン性不飽和モノマーの混合物）の生成に使用される成分の量の比である。

【0073】

好ましくは、水性分散体中のコポリマー（CP）は、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ においてMalvern Nano S90（Malvern Instruments製）で光子相関分光法を用いて測定された、60~130nm、より好ましくは670~115nmの粒径（z平均値）を有する。633nmの波長における4mW He-Neレーザーを備えた計測器は、1~3000nmのサイズ範囲をカバーする。

30

【0074】

コポリマー（CP）は、好ましくは架橋され得る。本発明の水性分散体のゲル含量は、いずれの場合も分散体の固体に対して、好ましくは40~97質量%、より好ましくは75~90質量%である。

【0075】

ゲル含量は、分散体を凍結乾燥させることによって重量測定により測定ことができ、凍結乾燥されたポリマー総質量（ゲル含量を測定する状況において、分散体の固体に対応する）を決定し、次いで、ポリマーを過剰のテトラヒドロフラン（テトラヒドロフラン対凍結乾燥されたポリマーの比=300:1）中に、 25°C で24時間抽出する。不溶性画分を除去し、空気循環式オープン中において 50°C で4時間乾燥させる。その後、乾燥された不溶性画分を秤量し、凍結乾燥したポリマーの総質量により商を作る。得られた値は、ゲル含量に対応する。

40

【0076】

コポリマー（CP）の質量平均モル質量は、好ましくは $3 \times 10^7 \text{ g/mol} \sim 8.5 \times 10^9 \text{ g/mol}$ であり、質量平均モル質量を小角レーザー光散乱法によって測定することが可能である。

【0077】

コポリマー（CP）の酸価は、好ましくは $0 \sim 220 \text{ mg KOH/g}$ 固体樹脂、好ましくは $0 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ 固体樹脂、より好ましくは $0 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ 固体樹脂である。OH価は、好ましくは 70 mg KOH/g 固体樹脂未満、好ましくは 20 mg K

50

OH/g 固体樹脂未満である。ポリマーまたはポリマーの分散体に関連して、「固体樹脂」および「固体」という用語は、等価である。したがって、これらは、より詳細には以下に説明されるように、ポリマー分散体の固体または個体含量を表す。

【0078】

酸価は、例えば、DIN EN ISO 2114に基づいて、THF/水（9体積部のTHFおよび1体積部の蒸留水）の均一な溶液中で、エタノール性水酸化カリウム溶液により測定することができる。

【0079】

OH価は、R. -P. Krueger、R. GnauckおよびR. Algeier、Plaste und Kautschuk、20、274（1982）に基づいて、室温のテトラヒドロフラン（THF）/ジメチルホルムアミド（DMF）溶液中で、触媒として4-ジメチルアミノピリジンの存在下、酢酸を用い、アセチル化後に残留する過剰の無水酢酸を完全に加水分解し、アルコール性水酸化カリウム溶液による、酢酸の電位差逆滴定を実施することによって測定することができる。

【0080】

少なくとも1種のコポリマー（CP）の水性分散体は、好ましくは15～45質量%、特に好ましくは25～35質量%の固体含量を有する。この種の固体含量は、コポリマーの製造の過程において適切な量の有機溶媒および特に水の使用、ならびに/または製造後の適切な希釈によっていかなる問題もなしに達成することができる。

【0081】

コポリマー（CP）の割合は、いずれの場合も本発明の塗料組成物の総質量に対して、好ましくは0.5～15質量%、より好ましくは0.75～12.5質量%、特に好ましくは1.0～10質量%、特に1.5～7.5質量%の範囲である。

【0082】

本発明の塗料組成物は、少なくとも1種の特定の反応生成物（R）、好ましくは正確に1種の反応生成物（R）を追加的に含む。

【0083】

反応生成物は直鎖状である。直鎖状反応生成物は、原則として、二官能性反応物の変換によって得ることができ、この場合、官能基の反応を介した反応物の結合は、直鎖状、即ち鎖状連結構造を生じさせる。したがって、例えば、反応生成物がポリマーである場合、骨格は、直鎖状特性を有する。反応生成物が、例えば、ポリエステルの場合、使用される反応物は、ジオールおよびジカルボン酸であってもよく、この場合、反応生成物中のエステル結合のシーケンスは、直鎖状特性を有する。好ましくは、反応生成物（R）の製造において、主に二官能性反応物が使用される。特に単官能性化合物等の他の反応物は、したがって、仮にあったとしても、好ましくは比較的少量のみが使用される。特に少なくとも80モル%、好ましくは少なくとも90モル%、最も好ましくは排他的に二官能性反応物が使用される。他の反応物が使用される場合、これらは、好ましくは単官能性反応物の群から排他的に選択される。しかし、排他的に二官能性反応物が使用されることが好ましい。

【0084】

反応物に関して有用な官能基には、この関係の当業者には公知の官能基が含まれる。相互に結合することができ、したがって反応生成物の製造のために役割を果たす、適当な官能基を有する反応物の組合せは、原則的にはまた公知である。同じことが、結合のために必要な反応条件にも当てはまる。反応物に対して好ましい官能基は、ヒドロキシル、カルボキシル、イミノ、カルバマート、アロファナート、チオ、無水物、エポキシ、イソシアナート、メチロール、メチロールエーテル、シロキサンおよび/またはアミノ基、特に好ましくはヒドロキシルおよびカルボキシル基である。相互に結合することができる官能基の好ましい組合せは、ヒドロキシルとカルボキシル基、イソシアナートとヒドロキシル基、イソシアナートとアミノ基、エポキシとカルボキシル基および/またはエポキシとアミノ基であり、官能基を選択する場合、ヒドロキシル官能性および下記の酸価が反応生成物

中に得られることを確実にするべきである。次いで、結合は、当業者に知られた結合点、例えばエステル基、ウレタン基および／または尿素基を生じる。ヒドロキシルとカルボキシル基の組合せは、極めて好ましい。この実施形態において、したがって、少なくとも1つの反応物がヒドロキシル基を、少なくとも1つの他の反応物がカルボキシル基を有する。ジヒドロキシ官能性反応物とジカルボキシ官能性反応物の組合せを用いることが好ましい。これらの反応物の反応を、エステル結合を含む反応生成物を形成するそれ自体が公知の方法で実施する。

【0085】

反応生成物は、ヒドロキシ官能性である。生じる直鎖状分子が、2個の末端ヒドロキシル基を有するような方法で、反応物が変換されることが好ましい。これは、これらの分子の2個の末端基のそれぞれに、1個のヒドロキシル基が存在することを意味する。

10

【0086】

反応生成物は、20未満、好ましくは15未満、特に好ましくは10未満および最も好ましくは5 mg KOH/g 未満の酸価を有する。したがって、反応生成物は、好ましくは、極めて少量のみのカルボン酸基を有する。明確に別に指定された場合を除き、本発明の文脈における酸価は、DIN 53402に従って測定される。したがって、これは、反応生成物自体、すなわち固形分に関連する（固形分の決定に関しては、以下を参照されたい）。

【0087】

本発明の文脈において、公定有効期間への言及のない公定基準に言及する場合、これは当然、出願日付における基準の最新バージョンを意味するか、またはこの日付に最新バージョンが存在しない場合は、最終の最新バージョンを意味する。

20

【0088】

記述されたヒドロキシル官能性は、低い酸価と同様に、例えば、適切な官能基を有する反応物の適切な比率の使用によって、それ自体が公知の方法で得ることができる。ジヒドロキシ官能性およびジカルボキシ官能性の反応物が製造に使用される好ましい事例において、ジヒドロキシ官能性成分の適当な過剰量を使用される。この状況では、下記の事項がさらに説明されるべきである。純粋に統計学的な理由だけで、実際の反応は、当然、例えば、所望の（ジ）ヒドロキシル官能性を有する分子だけをもたらさない。しかし、適切な条件の選択、例えば過剰のジヒドロキシ官能性反応物、および所望の酸価が得られるまで反応を実施することは、反応生成物を構成する変換生成物または分子が少なくとも平均してヒドロキシ官能性であることを確実にする。当業者なら、適切な条件を選択する方法を知っている。

30

【0089】

反応生成物の製造において、使用されるまたは反応物として変換される少なくとも1種の化合物（v）は、2個の官能基（v. a）、および前記2個の官能基の間に配置され、12～70個、好ましくは22～55個、より好ましくは30～40個の炭素原子を有する、脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基（v. b）を有する。したがって、化合物（v）は、2個の官能基およびヒドロカルビル基からなる。有用な官能基は当然、上記の官能基、特にヒドロキシルおよびカルボキシル基を含む。脂肪族ヒドロカルビル基は、非環式または環式、飽和または不飽和の非芳香族ヒドロカルビル基であることが知られている。芳香脂肪族ヒドロカルビル基は、脂肪族および芳香族両方の構造単位を含むものである。

40

【0090】

反応生成物の数平均分子量は、広範に変化してもよく、好ましくは600～40000 g/mol、特に800～10000 g/mol、最も好ましくは1200～5000 g/molである。明確に別に指定された場合を除き、本発明の文脈では数平均分子量は、蒸気圧浸透圧法を用いて測定される。測定は、50℃のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的較正定数の定量のための較正物質としてベンゾフェノンで実施した（E

50

. Schroeder, G. Mueller, K. -F. Arndt, 「Leitfaden der Polymercharakterisierung」、Akademie-Verlag, Berlin、47～54頁、1982に従って、ここでは、較正物質としてベンジルが使用されている）。

【0091】

好ましい化合物（v）は、二量体脂肪酸であり、または二量体脂肪酸中に存在する。反応生成物（R）の製造において、したがって、二量体脂肪酸が、化合物（v）として好ましくは、しかし必ずしも排他的にではなく使用される。二量体脂肪酸（また、二量化脂肪酸または二量体酸として長く知られている）は、通常、および特に本発明の状況では、不飽和脂肪酸のオリゴマー形成によって製造する混合物である。二量体脂肪酸は、例えば、不飽和植物脂肪酸の触媒による二量体化によって製造でき、使用される出発材料はさらに特定すると不飽和 $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸である。該結合は、主にディールスアルダーメカニズムによって形成され、結果は、二量体脂肪酸を製造するのに使用される脂肪酸中の二重結合数および位置に応じて、カルボキシル基の間に脂環式、直鎖脂肪族、分枝脂肪族、ならびに C_6 芳香族炭化水素基を有する主に二量体生成物の混合物である。メカニズムおよび／または任意のそれに続く水素化に応じて、脂肪族基は、飽和または不飽和であってもよく、芳香族基の割合も変化してもよい。その結果、カルボン酸基の間の基は、例えば、24～44個の炭素原子を含む。製造のためには、18個の炭素原子を有する脂肪酸が優先的に使用され、それゆえ二量体生成物は、36個の炭素原子を有する。二量体脂肪酸カルボキシル基と連結する基は、好ましくは不飽和結合および芳香族炭化水素基を有さない。

【0092】

本発明の状況では、したがって、 C_{18} 脂肪酸が、製造において優先的に使用される。リノレン酸、リノール酸および／またはオレイン酸の使用が特に好ましい。

【0093】

反応レジームに応じて、上で特定されたオリゴマー形成は、主として二量体分子、しかし三量体分子およびモノマー分子および他の副生成物も含む混合物を生じさせる。精製は、典型的には蒸留によって実施される。市販の二量体脂肪酸は、一般に80質量%の二量体分子、最大19質量%までの三量体分子、および1質量%以下のモノマー分子、ならびに他の副生成物を含む。

【0094】

少なくとも90質量%まで、好ましくは少なくとも95質量%まで、最も好ましくは少なくとも98質量%までの二量体脂肪酸分子からなる二量体脂肪酸を用いることが好ましい。

【0095】

本発明の状況では、少なくとも90質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに5質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸を用いることが好ましい。95～98質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに1質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸の使用が特に好ましい。同様に、特に好ましく使用されるものは、少なくとも98質量%の二量体分子、1.5質量%未満の三量体分子、ならびに0.5質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸である。二量体脂肪酸中のモノマー、二量体および三量体分子、ならびに他の副生成物の割合は、例えば、ガスクロマトグラフィー（GC）によって測定することができる。その場合、GC分析に先立って、二量体脂肪酸を、三フッ化ホウ素法（DIN EN ISO 5509を参照されたい）を介して対応するメチルエステルに変換し、次いでGCを用いて分析する。

【0096】

したがって、本発明の文脈では「二量体脂肪酸」を基本的に特定するものは、これらの製造が、不飽和脂肪酸のオリゴマー形成を伴うものである。このオリゴマー形成は、換言すると、好ましくは少なくとも80質量%まで、より好ましくは少なくとも90質量%ま

で、さらに好ましくは少なくとも95質量%まで、さらに特定すると少なくとも98質量%まで主として二量体生成物を生じさせる。このようにして、オリゴマー形成は、正確に2個の脂肪酸分子を含む大部分が二量体生成物を生じさせるという事実は、この指摘を正当化し、この指摘は、どんな場合でも一般的なものである。したがって、「二量体脂肪酸」の関連する用語の代替の表現は、「二量化脂肪酸を含む混合物」である。したがって、二量体脂肪酸の使用は、二官能性化合物(v)の使用を自動的に実行する。これは、本発明の文脈で選択される、二量体脂肪酸が、好ましくは化合物(v)として使用されるという記述も正当化する。このことは、化合物(v)は、二量体脂肪酸と称される混合物の明らかに主要な成分であるからである。したがって、二量体脂肪酸が化合物(v)として使用される場合、このことは、これらの化合物(v)が、上記のモノマーのおよび／または

10

【0097】

使用される二量体脂肪酸は、市販品として得ることができる。例には、Oleon製Radiacid 0970、Radiacid 0971、Radiacid 0972、Radiacid 0975、Radiacid 0976、およびRadiacid 0977、Croda製Pripol 1006、Pripol 1009、Pripol 1012、およびPripol 1013、BASF製Empol 1008、Empol 1061、およびEmpol 1062、ならびにArizona Chemical製Unidyme 10およびUnidyme TIが含まれる。

20

【0098】

他の好ましい化合物(v)は、二量体ジオールであり、または二量体ジオール中に存在する。二量体ジオールは、長い間公知であり、また、科学文献中で二量体脂肪アルコールと称されている。これらは、例えば、不飽和脂肪酸もしくはこれらのエステルオリゴマー形成、およびそれに続く酸もしくはエステル基の水素化によって、または不飽和脂肪アルコールオリゴマー形成によって製造される混合物である。使用される出発材料は、不飽和C₁₂~C₂₂脂肪酸もしくはこれらのエステル、または不飽和C₁₂~C₂₂脂肪アルコールであってもよい。二量体ジオール中でヒドロキシル基に結合するヒドロカルビル基は、二量体脂肪酸カルボキシル基を分離させるヒドロカルビル基と同様に定義される。

30

【0099】

例えば、DE-1198348には、280℃超における、不飽和脂肪アルコールの塩基性アルカリ土類金属化合物による二量体化による二量体ジオールの製造が記載されている。

【0100】

二量体ジオールは、ドイツ特許公告公報DE-B-1768313に従って、上記のように二量体脂肪酸および／またはこれらのエステルの水素化によって製造することもできる。それに記載されている条件下、脂肪酸のカルボキシル基がヒドロキシル基に水素化されるだけでなく、二量体脂肪酸またはこれらのエステル中になお存在する二重結合も、部分的にまたは完全に水素化される。水素化の間は二重結合が完全に保存されるような方法で、水素化を実施することも可能である。この場合、不飽和の二量体ジオールが得られる。好ましくは、水素化は、二重結合が極めて実質的に水素化されるような方法で実施される。

40

【0101】

二量体ジオールを製造する別の方法は、国際特許出願第WO91/13918号に従って、不飽和アルコールを、ケイ質土／アルミナ触媒および塩基性アルカリ金属化合物の存在下で二量体化することが関与する。

【0102】

二量体ジオールを製造する説明された方法を問わず、C₁₈脂肪酸もしくはこれらのエステル、またはC₁₈脂肪アルコールから製造されてきた二量体ジオールを用いることが

50

好ましい。このようにして、36個の炭素原子を有する二量体ジオールが主として形成される。

【0103】

上述の工業プロセスによって製造されてきた二量体ジオールは、常に様々な量の三量体トリオールおよび単官能性アルコールを有する。一般に、二量体分子の割合は、70質量%を超えて、残りは、三量体分子およびモノマー分子である。本発明の状況では、これらの二量体ジオール、または90質量%超の二量体分子を有するより純粋な二量体ジオールを使用することが可能である。90～99質量%超の二量体分子を有する二量体ジオールが特に好ましく、今度は、これらの中でも、その二重結合および／または芳香族基が少なくとも一部が、または完全に水素化されている二量体ジオールが好ましい。「二量体ジオール」という関連する用語に関する代替の表現は、したがって「脂肪アルコールの二量体化によって製造することができる二量体を含む混合物」である。二量体ジオールの使用は、したがって、官能性化合物(v)の使用を自動的に実行する。このことはまた、本発明の文脈で選択される、二量体ジオールが化合物(v)として使用されるという記述を正当化する。これはなぜなら、化合物(v)は、二量体ジオールと称される混合物の明らかに主要な成分であるからである。したがって、二量体ジオールが化合物(v)として使用される場合、これは、これらの化合物(v)が、上記のモノマーおよび／または三量体分子および／または他の副生成物との対応する混合物の形態で使用されることを意味する。

10

【0104】

好ましくは、二量体ジオールの平均ヒドロキシル官能性は、1.8～2.2であるべきである。

20

【0105】

本発明の状況では、したがって、上記の二量体脂肪酸から水素化によって製造することができる、二量体ジオールを使用することが特に好ましい。 ≥ 90 質量%の二量体分子、 ≤ 5 質量%の三量体分子、および ≤ 5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなり、ならびに／または1.8～2.2のヒドロキシル官能性を有する二量体ジオールが極めて好ましい。95～98質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに1質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールを使用することが特に好ましい。 ≥ 98 質量%の二量体分子、 ≤ 1.5 質量%の三量体分子、ならびに ≤ 0.5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールの使用が同様に特に好ましい。

30

【0106】

二量体ジオールを製造するために使用することができる二量体脂肪酸は、すでに上で説明したように、反応レジームによれば、脂肪族および可能性として芳香族の分子部分の両方を含む。脂肪族分子部分は、さらに直鎖および環式の部分に分けることができ、これは飽和または不飽和であってもよい。水素化を介して、芳香族および不飽和脂肪族の分子部分は、対応する飽和脂肪族の分子部分に変換させることができる。したがって、成分(v)として使用に適した二量体ジオールは、飽和または不飽和であってもよい。二量体ジオールは、好ましくは脂肪族、特に飽和脂肪族である。

40

【0107】

本発明の状況では、好ましくは飽和脂肪族の二量体脂肪酸のカルボン酸基の水素化によって製造することができる二量体ジオールを用いることが好ましい。

【0108】

≥ 98 質量%の二量体分子、 ≤ 1.5 質量%の三量体分子、ならびに ≤ 0.5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールの使用が特に好ましい。

【0109】

より好ましくは、二量体ジオールは、DIN ISO 4629によって測定された、170～215 mg KOH/g、さらにより好ましくは195～212 mg KOH/gお

50

よび特に200～210mg KOH/gの水酸基価を有する。より好ましくは、二量体ジオールは、1500～5000mPas、さらにより好ましくは1800～2800mPasの粘度を有する(25℃、Brookfield、ISO 2555)。

【0110】

極めて特に好ましくは、使用するための二量体ジオールには、市販品、Uniqema製Pripol(登録商標)2030および特にPriopol(登録商標)2033またはBASF製Sovermol(登録商標)908が含まれる。

【0111】

好ましい反応生成物(R)は、二量体脂肪酸と、脂肪族、芳香脂肪族または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物との反応によって製造することができる。脂肪族化合物は、非芳香族有機化合物である。脂肪族化合物は、直鎖状、環式または分岐であってもよい。化合物の可能な例は、2個のヒドロキシル基および脂肪族ヒドロカルビル基からなるものである。また可能なものは、2個のヒドロキシル基中に存在する2個の酸素原子に加えて、酸素または窒素等のさらなるヘテロ原子、特に、例えば連結エーテルおよび／またはエステル結合の形態の酸素を含む化合物である。芳香脂肪族化合物は、脂肪族構造単位および芳香族構造単位の両方を含む化合物である。しかし、反応生成物(R)は、二量体脂肪酸と脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物との反応によって製造されることが好ましい。

【0112】

脂肪族、芳香脂肪族または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物は、好ましくは120～6000g/mol、特に好ましくは200～4500g/molの数平均分子量を有する。

【0113】

数平均分子量の記載は、それによって、好ましいジヒドロキシ官能性化合物が、様々な大きなジヒドロキシ官能性分子の混合物であることを意味する。ジヒドロキシ官能性化合物は、好ましくはポリエーテルジオール、ポリエステルジオールまたは二量体ジオールである。

【0114】

本発明の状況では、二量体脂肪酸と、脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族、好ましくは脂肪族のジヒドロキシ官能性化合物が、0.7/2.3～1.6/1.7、好ましくは0.8/2.2～1.6/1.8および最も好ましくは0.9/2.1～1.5/1.8のモル比で相互に反応することが好ましい。過剰のヒドロキシル基の結果として、さらに低い酸価を有するヒドロキシ官能性反応生成物がそれによって得られる。過剰量の濃度を介して、反応生成物の分子量を制御することが可能である。ヒドロキシ官能性反応物のわずかな過剰のみが使用される場合、結果は、これに対応してより長鎖の生成物になる。なぜなら、この場合のみ存在する酸基の実質的な変換が保障されるからである。ヒドロキシ官能性反応物のより大きい過剰の場合、結果は、これに対応してより短鎖の反応生成物になる。反応生成物の数平均分子量も、当然、反応物、例えば、好ましくは脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物の分子量の影響を受ける。好ましい反応生成物の数平均分子量は、広範に変化してもよく、例えば、600～40000g/mol、特に800～10000g/mol、最も好ましくは1200～5000g/molである。

【0115】

好ましい反応生成物は、直鎖状ブロックタイプ化合物A-(B-A)_nとも称されることがある。その場合、少なくとも1つのタイプのブロックは、化合物(v)をベースとする。好ましくは、Bブロックは、二量体脂肪酸、即ち化合物(v)をベースとする。Aブロックは、好ましくは脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物、特に好ましくは脂肪族ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールまたは二量体ジオールをベースとする。後者の場合は、個々の反応生成物は、したがって、相互に連結された化合物(v)を排他的にベースとしている。

【0116】

極めて特に好ましい反応生成物(R)は、二量体脂肪酸と、一般構造式(I)の少なく

10

20

30

40

50

とも１種の脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物

【化４】



(I)

〔式中、RはC₃～C₆アルキレン基であり、nは、式（I）の化合物が120～6000g/molの数平均分子量を有することに対応するように選択される〕

との反応によって製造することができ、二量体脂肪酸と式（I）の化合物は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、600～4000g/molの数平均分子量、および10mg KOH/g未満の酸価を有する。

10

【0117】

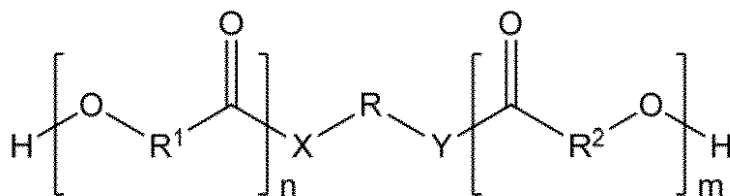
極めて特に好ましい実施形態において、nは、本明細書では、それによって式（I）の化合物が、450～2200g/mol、特に800～1200g/molの数平均分子量を有するように選択される。Rは、好ましくはC₃またはC₄アルキレン基である。Rは、より好ましくはイソプロピレン基またはテトラメチレン基である。最も好ましくは、式（I）の化合物は、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラヒドロフランである。二量体脂肪酸および式（I）の化合物は、本明細書では好ましくは、0.7/2.3～1.3/1.7のモル比で使用される。この実施形態において、得られる反応生成物は、1500～5000g/mol、好ましくは2000～4500g/mol、最も好ましくは2500～4000g/molの数平均分子量を有する。

20

【0118】

同様に、極めて特に好ましい反応生成物（R）を、二量体脂肪酸と一般構造式（II）の少なくとも１種のジヒドロキシ官能性化合物

【化５】



(II)

30

〔式中、

Rは、2～10個の炭素原子を含む二価の有機基であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり、

XおよびYは、それぞれ独立に、O、SまたはNR³（式中、R³は、水素、または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である）であり、

mおよびnは、式の化合物（II）が、450～2200g/molの数平均分子量を有することに対応して選択される〕

との反応によって製造することができ、

40

ここで、成分（a）および（b）は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000g/molの数平均分子量および10mg KOH/未満の酸価を有する。

【0119】

構造式（II）において、Rは、2～10個の炭素原子および好ましくは2～6個の炭素原子を含む二価の有機基である。R基は、例えば、脂肪族、芳香族または芳香脂肪族であってもよい。R基は、炭素原子および水素原子に加えてヘテロ原子、例えばOまたはNを含むこともできる。該基は、飽和または不飽和であってもよい。Rは、好ましくは2～10個の炭素原子を有する脂肪族基、より好ましくは2～6個の炭素原子を有する脂肪族基、最も好ましくは2～4個の炭素原子を有する脂肪族基である。例えば、R基は、C₂

50

H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 または $C_2H_4-O-C_2H_4$ である。

【0120】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子、好ましくは2～6個の炭素原子、より好ましくは3～5個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり。これらの基は、好ましくは、炭素および水素のみを含む。

【0121】

構造式 (I I) の化合物において、すべての nR^1 基およびすべての mR^2 基は、同一であってもよい。しかし、異なる種類の R^1 および R^2 基が存在することも可能である。好ましくは、すべての R^1 および R^2 基は同一である。

【0122】

極めて特に好ましくは、 R^1 および R^2 は、 C_4 または C_5 アルキレン基、特に、テトラメチレンまたはペンタメチレン基である。本発明の極めて特に好ましい実施形態において、両方の基、 R^1 および R^2 はペンタメチレン基である。

【0123】

X および Y は、それぞれ独立に O、S または NR^3 (式中、 R^3 は、水素または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である) である。好ましくは、X および Y は、それぞれ独立に O または NR^3 であり、より好ましくは、これらはそれぞれ独立に O および NH であり、最も好ましくは、X および Y は O である。

【0124】

指数 m および n は、構造式 (I I) の化合物が、450～2200 g/mol、好ましくは500～1400 g/mol、より好ましくは500～1200 g/mol の数平均分子量を有するようにそれに応じて選択される。

【0125】

一般構造式 (I) のポリエステルポリオールは、第1の経路によって製造することができ、この場合、化合物 $HX-R-YH$ が開始剤化合物となり、ヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ のラク톤の開環重合によって、ヒドロキシ末端ポリエステル鎖が開始剤化合物上に重合される。第2の経路によって、先ず、例えば、ヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ のラク톤の開環重合によって、またはヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ の重縮合によって α -ヒドロキシ- γ -カルボキシ末端ポリエステルを製造することも当然可能である。次いで、 α -ヒドロキシ- γ -カルボキシ末端ポリエステルは、今度は、縮合反応によって化合物 $HX-R-YH$ と反応して、本発明により使用されるポリエステルジオールを得ることができる。

【0126】

対応する方法が、例えば、出願者 *Stamicarbon N. V.* のドイツ特許出願第2234265号「*Hydroxylendstaendige Polylactone*」[ヒドロキシル末端ポリラクトン] に記載されている。

【0127】

二量体脂肪酸および式 (I I) の化合物は、本明細書では好ましくは0.7/2.3～1.3/1.7のモル比で使用される。この実施形態において、得られる反応生成物は、1200～5000 g/mol、好ましくは1200～4500 g/mol、最も好ましくは1200～4000 g/mol の数平均分子量を有する。

【0128】

同様に、極めて特に好ましい反応生成物 (R) を、二量体脂肪酸と二量体ジオールとの反応によって製造することができ、この場合は、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000 g/mol の数平均分子量および10 mg KOH/g 未満の酸価を有する。

【0129】

好ましい二量体ジオールは、すでに上述した。本明細書では、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、0.7/2.3～1.3/1.7のモル比で使用されることが好ましい。

10

20

30

40

50

得られる反応生成物は、本明細書では、 $1200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $1300 \sim 4500 \text{ g/mol}$ 、極めて好ましくは $1500 \sim 4000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を好ましくは有する。

【0130】

上記の観点から、反応生成物（R）は、化合物（v）の排他的な使用によって製造することができるということになる。例えば、上記の好ましい二量体脂肪酸および二量体ジオールの使用によって反応生成物を製造することが可能である。両方の化合物クラスは化合物（v）であるか、または両方の化合物クラスは二官能性化合物（v）を含む混合物である。しかし、化合物（v）、好ましくは二量体脂肪酸と他の有機化合物、特に構造式（I）および（II）のものとの反応によって、反応生成物（R）を製造することも同様に可能である。

10

【0131】

本発明の状況では、反応生成物の製造において、 $25 \sim 100$ モル%の少なくとも1種の化合物（v）を使用することが好ましい。排他的に化合物（v）が使用される場合、少なくとも2種の化合物（v）が使用されることは明らかである。

【0132】

反応生成物（R）の割合は、いずれの場合も本発明の水性塗料組成物の総質量に対して、好ましくは $0.1 \sim 15$ 質量%、好ましくは $0.5 \sim 12$ 質量%、より好ましくは $0.75 \sim 8$ 質量%の範囲である。

【0133】

反応生成物（R）の含量が 0.1 質量%未満である場合、ピンホールに対する安定性においてさらなる改善が達成されない可能性がある。含量が 15 質量%超である場合、水性塗料組成物における前記反応生成物の不適合性等、ある状況下で不利益が生じる可能性がある。そのような不適合性は、例えば、不均一な平滑化として、さらには色むらまたは沈降として現れる可能性がある。

20

【0134】

本発明による使用のための反応生成物は、一般に、水系に難溶性である。したがって、これは、好ましくは水性塗料組成物の製造において直接使用され、製造完了後にのみ別様に完成された塗料組成物に添加されることはない。

【0135】

本発明の塗料組成物は、少なくとも1種の特定のポリウレタン樹脂（X）、好ましくは正確に1種のそのようなポリウレタン樹脂を含む。

30

【0136】

ポリウレタン樹脂は、原則的に知られており、その製造、および製造に使用可能な出発化合物、特に、ポリウレタン樹脂（X）の製造にも使用されるポリイソシアナートおよびポリオールは、例えば、WO 92/15405 A1、4頁28行～10頁32行、および14頁13行～15頁28行において、もしくはDE 19948004 A1、4頁19行～9頁62行において説明されており、ならびに／または、コポリマー（CP）の製造の工程（i）において使用されるポリウレタンの解説においてさらに説明されている。

【0137】

少なくとも1種のポリウレタン樹脂（X）は、カルボキシ官能性であることが好ましい。好ましくは、ポリウレタン樹脂（X）は、 $5 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $7 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $15 \sim 35 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する。特に、存在するカルボン酸基は、ポリウレタン樹脂（X）を親水性に関して安定化することができるが、または、ポリウレタン樹脂（X）は、悪影響なしに後述のように水性分散体に転換され得るような、ひいては本発明の水性塗料組成物中に統合され得るような、水性媒体への高い分散性を有する。周知であるように、そのようなカルボン酸基は、pHにより、またはこれに関連して知られている中和剤の使用により、イオン性カルボキシレート基として存在してもよい。したがって、カルボン酸基は、イオン基に変換され得る官能基（潜在的イオン基）に含まれる。カルボキシル基の中和は、例えば、アンモニア、アミ

40

50

ンおよび／またはアミノアルコール、例えばジーおよびトリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジイソプロパノールアミン、モルホリン、および／またはN-アルキルモルホリンを使用して達成される。

【0138】

カルボン酸基は、ポリウレタン樹脂(X)の製造のための対応する出発化合物の使用を介して、すなわち、少なくとも1つのカルボン酸基と、イソシアナート基に対して反応性である少なくとも1つの官能基、好ましくはヒドロキシル基とを含有するカルボキシル含有化合物(x. 1)を介して、これらのポリウレタン樹脂の製造において使用される。このようにして、化合物(x. 1)をポリウレタンベース骨格に組み込むと同時に、カルボン酸基をポリウレタン樹脂(X)に導入することが可能である。好ましくは、化合物(x. 1)は、少なくとも1つのカルボン酸基および少なくとも2つのヒドロキシル基、最も好ましくは1つのカルボン酸基および2つのヒドロキシル基を含有する。

10

【0139】

有用な化合物(x. 1)は、カルボキシル基を含有する場合、例えば、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオール、特にポリエステルポリオールを含む。この種のポリエステルポリオールは、例えば、DE 3 903 804 A 1において説明されており、当業者に知られた様式で製造され得る。例えば、前記ポリエステルポリオール(x. 1)は、有機溶媒中での、およびラウリン酸ジブチルスズ等の標準的触媒の存在下での標準的ポリエステル合成により製造され得るが、典型的に使用される二官能性モノマー出発化合物、すなわちジオールならびにジカルボン酸および対応する無水物だけでなく、三官能性出発化合物、例えばトリオール、トリカルボン酸および対応する無水物、例えばトリメリト酸無水物、ならびにジヒドロキシカルボン酸も使用することができる。このようにして、可能な分岐部位の導入により、ヒドロキシル基およびカルボン酸基の両方を含有し得るポリエステルの製造することが可能である。ポリマー系であるポリエステルは、常に異なるサイズの分子の混合物であるため、例えばポリエステル(x. 1)中のカルボン酸基またはヒドロキシル基の存在に関して上で特定された特徴は、統計的平均値であるとなみなされることが明らかである。好ましくは、そのような化合物(x. 1)は、数平均分子量300~3000 g/molを有する。そのような化合物(x. 1)の製造は、例えば、説明される出発材料に使用される反応条件および比の単純な調整によって可能である。

20

30

【0140】

しかしながら、使用される化合物(x. 1)は、好ましくは、少なくとも1つのカルボン酸基と、イソシアナート基に対して反応性である少なくとも1つの官能基、好ましくはヒドロキシル基とを有する低分子量化合物である。本発明に関連して、「低分子量化合物」という表現は、より高分子量の化合物、特にポリマーとは対照的に、好ましくはモノマー化合物として、個別の分子量を割り当てることができるものを意味するように理解されるべきである。したがって、ポリマーは常に分子の混合物であり、平均分子量を使用して説明されなければならないため、低分子量化合物は、より具体的にはポリマーではない。好ましくは、「低分子量化合物」という用語は、対応する化合物が300 g/mol未満の分子量を有することを意味するように理解される。100~200 g/molの範囲が好ましい。

40

【0141】

これに関連して好ましい化合物(x. 1)は、例えば、2つのヒドロキシル基を含有するモノカルボン酸、例えばジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸およびジヒドロキシ安息香酸である。極めて特に好ましい化合物(x. 1)は、 α , α -ジメチロールアルカン酸、例えば2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸および2, 2-ジメチロールペンタン酸、特に2, 2-ジメチロールプロピオン酸である。

【0142】

ポリウレタン樹脂(X)は、バルクまたは溶液中で既知の確立された方法により、特に好

50

ましくは、高温での、および任意にポリウレタン製造に典型的な触媒の使用を伴う、メチルエチルケトン等の典型的な有機溶媒中で使用される出発化合物の変換により製造される。そのような触媒は当業者に知られており、1つの例はラウリン酸ジブチルスズである。

【0143】

しかしながら、製造は、120℃以下、好ましくは30～100℃、特に40～90℃の温度で達成されることが好ましい。これには、化合物(x. 1)中に存在するカルボン酸基が、たとえ存在する任意のポリオールと反応してエステル結合を形成するとしてもごく僅かな程度であるため、カルボン酸基はその遊離形態を維持し、したがってポリウレタン樹脂(X)のカルボキシル官能性の基盤を形成し得るという利点がある。しかしながら、言及された温度は、いずれの場合でも、イソシアナートとアルコールおよびアミンとの効果的な反応を許容するのに十分である。同様に、これに関連して、ポリウレタン製造に使用可能な触媒、例えばラウリン酸ジブチルスズが使用されない場合が好ましい。これは、ポリウレタン製造に使用可能な触媒が、一般にエステル形成も触媒することが知られているためである。好ましくは、ポリウレタン樹脂は、好ましくは有機溶媒中で進行する製造の後に、水性分散体に転換される。これは、好ましくは、既に上で言及された中和剤を添加して水を添加し、少なくとも1種の有機溶媒を留去することにより行われる。水の添加は、ポリウレタン樹脂(X)の分散体が、好ましくは10～60質量%、特に15～45質量%の固形分(不揮発分)を有するように行われる。ポリウレタン樹脂(X)は、好ましくは、そのような分散体の形態で、本発明の塗料組成物中に使用される。

10

20

【0144】

好ましくは、ポリウレタン樹脂(X)の製造は、二官能性出発化合物、好ましくはジオールおよびジイソシアナート、ならびに成分(x. 1)が、最初に互いに反応して、まだイソシアナート基を含有するプレポリマーを製造し、次いでプレポリマーが、少なくとも3つのヒドロキシル基、好ましくは正確に3つのヒドロキシル基を有する出発化合物と反応するように進行する。モノマートリオール、特にトリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびグリセロールが好ましい。これに続いて、説明されたように、好ましくは3級アミンによる中和、およびポリウレタン樹脂(X)の水への分散が行われる。

【0145】

好ましくは、第1の工程において、少なくとも1種のポリエステルジオール、少なくとも1種のモノマージオール、上述のような少なくとも1種のモノマー化合物(x. 1)、および少なくとも1種のポリイソシアナートが反応し、次いで、第2の工程において、生成物が上述のような少なくとも1種のモノマートリオールと反応する。

30

【0146】

本発明に関連して、ポリウレタン樹脂(X)の製造に使用される出発化合物の少なくとも70質量%が、官能性重合性基(すなわち、ポリマーベース骨格の形成に好適なもの)として、イソシアナート基、ヒドロキシル基ならびにカルボン酸基およびそれから得られる無水物基のみを含有するものであることが好ましい。このようにして、またポリウレタン樹脂の製造のための本質的に知られている反応条件の好適な選択により、出発化合物が主にウレタン結合により結合し(イソシアナート基およびヒドロキシル基の反応を介して)、本発明に不可欠である酸価を達成するためにカルボン酸基がポリマー中で非変換形態で維持されている樹脂を製造することが可能である。したがって、ポリウレタン樹脂(B)は、出発化合物の適切な選択によって、これらの出発化合物の結合が主にウレタン結合により達成されている樹脂である。さらなる官能性重合性基は、当業者に知られている。最終的に、これに関連した有用な基は、重縮合および重付加樹脂の製造のための全ての可能な基、さらに、フリーラジカル重合により製造することができる樹脂、例えば(メタ)アクリレート(コ)ポリマーの製造のための、ビニル含有、アリル含有ならびにアクリロイルおよびメタクリロイル含有出発化合物において見られるオレフィン性不飽和基である。その例は、チオ、N-メチロールアミノ-N-アルコキシメチルアミノ、イミノ、カルバマート、アロファナート、エポキシ、メチロール、メチロールエーテル、シロキサン、

40

50

カーボナート、アミノ、および β -ヒドロキシアルキルアミド基、さらにビニル、アリル、アクリロイルおよびメタクリロイル基を含む。ポリウレタン樹脂(X)の製造に使用される出発化合物の少なくとも80質量%、好ましくは少なくとも90質量%、最も好ましくは100質量%が、重合性基としてイソシアナート基、ヒドロキシル基およびカルボン酸基のみを含有することが好ましい。したがって、ポリウレタン樹脂(X)はコポリマーではないことが特に好ましい。

【0147】

ポリウレタン樹脂(X)の数平均分子量は、幅広く変動し得る。数平均分子量は、好ましくは、1000~50000 g/mol、特に2000~30000 g/molの範囲である。

10

【0148】

ポリウレタン樹脂(X)の割合は、いずれの場合も本発明の水性塗料組成物の総質量に対して、好ましくは0.1~15質量%、好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは0.75~8質量%の範囲である。

【0149】

本発明の塗料組成物は、好ましくは、顔料、すなわち着色顔料および/または効果顔料を含む。このような着色顔料および効果顔料は、当業者には知られており、例えば、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、176および451頁に記載されている。「着色顔料(Coloring pigment)」と「着色顔料(Color pigment)」という用語は、「視覚効果顔料」と「効果顔料」という用語と同様に、交換可能である。

20

【0150】

好ましい効果顔料は、例えば、層状アルミニウム顔料、金青銅、酸化青銅および/または酸化鉄・アルミニウム顔料等の小板状の金属効果顔料、パールエッセンス、塩基性炭酸鉛、ビスマスオキシドクロリドおよび/または金属オキシド・雲母顔料等のパール光沢顔料、および/または層状黒鉛、層状酸化鉄、PVD膜からなる多層効果顔料および/または液晶ポリマー顔料等の他の効果顔料である。小板状の金属効果顔料、特に層状アルミニウム顔料が特に好ましい。

【0151】

典型的な着色顔料には、特に、二酸化チタン、ジンクホワイト、硫化亜鉛またはリトポン等の白色顔料；カーボンブラック、鉄マンガンブラック、またはスピネルブラック等の黒色顔料；酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン、コバルトグリーンもしくはウルトラマリングリーン、コバルトブルー、ウルトラマリンブルーもしくはマンガンブルー、ウルトラマリンバイオレットもしくはコバルトバイオレットおよびマンガンバイオレット、赤色酸化鉄、硫セレン化カドミウム、モリブデートレッドもしくはウルトラマリンレッド；酸化鉄粉、ミックスドブラウン、スピネル相およびコランダム相もしくはクロムオレンジ；または黄色酸化鉄、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、硫化カドミウム、硫化カドミウム亜鉛、クロムイエローもしくはバナジン酸ビスマス等の有彩顔料等の無機着色顔料が含まれる。

30

40

【0152】

顔料の割合は、例えば、本発明の塗料組成物の総質量に対して、1~30質量%、好ましくは1.5~20質量%、より好ましくは2.0~15質量%の範囲であってもよい。

【0153】

本発明の塗料組成物は、成分(CP)、(R)および(X)の使用を介して、硬化性結合剤、特に物理的硬化性および熱硬化性結合剤を含む。本発明に関連した、および関連するDIN EN ISO 4618に従う「結合剤」は、顔料および充填剤を含まない塗料組成物の不揮発性成分である。したがって、特定の結合剤は、例えば、標準的な塗料添加剤、コポリマー(CP)、反応生成物(R)、ポリウレタン樹脂(X)、または後述のように使用可能なさらなるポリマー、および後述のような典型的架橋剤でもある。しかしな

50

がら、この表現は、以降において、主に特定の物理的硬化性および熱硬化性ポリマー、例えば特定のポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよび／または言及されたポリマーのコポリマーに関して、単により良好な明確性のために使用される。

【0154】

本発明に関連して、「物理的硬化」という用語は、ポリマー溶液またはポリマー分散体からの溶媒の喪失による膜の形成を意味する。典型的には、この硬化には架橋剤は必要ない。

【0155】

本発明に関連して、「熱硬化」という用語は、別個の架橋剤、または親塗料材料中に使用される自己架橋性結合剤による、塗膜の熱開始架橋を意味する。架橋剤は、結合剤中に存在する反応性官能基と相補的な反応性官能基を含有する。これは、当業者によって一般に外部架橋と呼ばれる。相補的反応性官能基または自己反応性官能基、すなわち同じ種類の基と反応する基が、結合剤分子中にすでに存在する場合、存在する結合剤は、自己架橋性である。好適な相補的反応性官能基および自己反応性官能基は、ドイツ特許出願 D E 1 9 9 3 0 6 6 5 A 1、7 頁 2 8 行～9 頁 2 4 行から知られている。

【0156】

本発明の塗料組成物は、好ましくは、結合剤として、コポリマー（E P）、反応生成物（R）およびポリウレタン樹脂（X）以外の少なくとも 1 種のポリマー、特に、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよび／または言及されたポリマーのコポリマー、特にポリウレタンポリアクリレートからなる群から選択される、少なくとも 1 種のポリマーを含む。コポリマー（C P）以外の好ましいポリウレタンーポリアクリレートコポリマー（アクリル化ポリウレタン）およびその製造は、例えば、W O 9 1 / 1 5 5 2 8 A 1、3 頁 2 1 行～2 0 頁 3 3 行、および D E 4 4 3 7 5 3 5 A 1、2 頁 2 7 行～6 頁 2 2 行に記載されている。結合剤として説明されるポリマーは、好ましくは、ヒドロキシ官能性である。好ましくは、本発明の塗料組成物は、少なくとも 1 種のコポリマー（E P）、少なくとも 1 種の反応生成物（R）および少なくとも 1 種のポリウレタン樹脂（X）と共に、コポリマー（C P）以外の少なくとも 1 種のポリウレタンーポリアクリレートコポリマーを含む。

【0157】

結合剤としてのさらなるポリマー、好ましくはコポリマー（C P）以外の少なくとも 1 種のポリウレタンーポリアクリレートコポリマーの割合は、いずれの場合も本発明の塗料組成物の総質量に対して、好ましくは 0. 5～2 0. 0 質量%、より好ましくは 1. 0～1 5. 0 質量%、特に好ましくは 1. 5～1 0. 0 質量%の範囲である。

【0158】

さらに、本発明の塗料組成物は、それ自体が公知の少なくとも 1 種の典型的な架橋剤を好ましくは含む。これは、架橋剤として、好ましくは少なくとも 1 種のアミノ樹脂および／またはブロックされたポリイソシアナート、好ましくはアミノ樹脂を含む。アミノ樹脂の中でも、特にメラミン樹脂が好ましい。

【0159】

架橋剤、特にアミノ樹脂および／またはブロックされたポリイソシアナート、より好ましくはアミノ樹脂、これらの中でも好ましくはメラミン樹脂の割合は、いずれの場合も本発明の塗料組成物の総質量に対して、好ましくは 0. 5～2 0. 0 質量%、より好ましくは 1. 0～1 5. 0 質量%、特に好ましくは 1. 5～1 0. 0 質量%の範囲である。

【0160】

上記から、本発明の塗料組成物は、好ましくは、熱硬化性および外部架橋性である。これは、ヒドロキシ官能性反応生成物（R）、好ましくはコポリマー（C P）以外のヒドロキシ官能性ポリウレタンーポリアクリレートコポリマー、および架橋剤、特にメラミン樹脂の使用により、適切な外部架橋を達成することが可能であるためである。本発明に関連して、塗料組成物が自己架橋性である、および／または外部架橋性であるという記述は、この塗料組成物が、結合剤としてのポリマー、および任意に、対応して互いに架橋し得る

架橋剤を含むことを意味するように理解されるべきである。基礎となるメカニズム、ならびに使用可能な結合剤および架橋剤は、上述されている。好ましくは、本発明の塗料組成物は、少なくとも1種の増粘剤を追加的に含む。好適な増粘剤は、層状ケイ酸塩の群からの無機増粘剤である。リチウム-アルミニウム-マグネシウムケイ酸塩が、特に好適である。しかしながら、無機増粘剤と同様に、1種または複数種の有機増粘剤を使用することも可能である。有機増粘剤は、好ましくは、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレートコポリマー増粘剤、例えば、市販品 Rheovis AS S130 (BASF)、およびポリウレタン増粘剤、例えば、市販品 Rheovis PU 1250 (BASF) かなる群から選択される。使用される増粘剤は、上記ポリマー、例えば、好ましい結合剤とは異なる。層状ケイ酸塩の群からの無機増粘剤が好ましい。

10

【0161】

増粘剤の割合は、いずれの場合も本発明の塗料組成物の総質量に対して、好ましくは0.01~5.0質量%、好ましくは0.02~4質量%、より好ましくは0.05~3.0質量%の範囲である。

【0162】

さらに、本発明の塗料組成物はまた、少なくとも1種の添加剤を含んでもよい。このような添加剤の例は、残留物なしにまたは実質的に残留物なしに、熱により分解することができる塩、物理的に、熱的におよび/または化学線により硬化性であり、すでに挙げられたポリマーと異なる結合剤としての樹脂、さらなる架橋剤、有機溶媒、反応性希釈剤、透明顔料、充填剤、分子分散体中に可溶性の染料、ナノ粒子、光安定剤、酸化防止剤、脱気剤、乳化剤、滑剤、重合禁止剤、フリーラジカル重合開始剤、接着促進剤、フロー調整剤、膜形成性助剤、垂れ調整剤 (SCA)、難燃剤、腐食抑制剤、ワックス、乾燥剤、殺生物剤、およびつや消し剤である。

20

【0163】

上述の種類の適した添加剤は、例えば

— ドイツ特許出願第 DE 1 9 9 4 8 0 0 4 A 1 号、14頁4行~17頁5行、

— ドイツ特許第 DE 1 0 0 4 3 4 0 5 C 1 号カラム5、パラグラフ [0031] ~ [0033]

から公知である。

【0164】

添加剤は、通例のおよび公知の量で使用される。例えば、添加剤の割合は、水性塗料組成物の総質量に対して、1.0~20.0質量%の範囲であってもよい。

30

【0165】

本発明の塗料組成物の固体含量は、個々の事例の要求事項に従って変化してもよい。固体含量は、主として適用のため、さらに特定すると吹付け塗装のための所要の粘度によって左右され、当業者により自身の一般的な技術知識に基づいて、任意に少数の調査試験の支援を得てそのように調整することができる。

【0166】

本発明の塗料組成物の固体含量は、好ましくは5~70質量%、より好ましくは8~60質量%、最も好ましくは12~55質量%である。

40

【0167】

「固形分」(不揮発分)は、一定条件下での蒸発後に残渣として残留する質量割合を意味するように理解される。本出願において、固形分は、DIN EN ISO 3251に従い決定される。これは、ベースコート材料を130℃で60分間蒸発させることにより実施される。

【0168】

別に指定された場合を除き、この試験方法は、例えば、塗料組成物の様々な成分、例えばコポリマー (CP) または架橋剤の、塗料組成物の総質量における割合を見出す、または予め決めるために同様に使用される。したがって、塗料組成物に添加されるコポリマー (CP) または架橋剤の分散体の固形分が決定される。分散体の固形分、および塗料組成

50

物中に使用される分散体の量を考慮に入れることによって、組成物全体中の成分の割合を確認する、または見出すことが可能である。

【0169】

本発明の塗料組成物は、水性である。これに関連して、「水性」という表現は、当業者に知られている。これは、基本的に、有機溶媒のみをベースとしているのではない塗料組成物、すなわち、有機系溶媒のみを含有するのではなく、代わりにそれとは対照的に溶媒として相当な割合の水を含有する塗料組成物を意味する。本発明に関連して、「水性」は、好ましくは、検討中の塗料材料が、いずれの場合も存在する溶媒（すなわち水および有機溶媒）の総量に対して、少なくとも40質量%、好ましくは少なくとも50質量%、さらにより好ましくは少なくとも60質量%、特に少なくとも70質量%の割合の水を有することを意味するように理解されるべきである。一方で、好ましくは、水の割合は、いずれの場合も存在する溶媒の総量に対して、40～95質量%、特に50～92.5質量%、さらにより好ましくは60～90質量%、より好ましくは70～87.5質量%である。

10

【0170】

「水性」の同じ定義が、当然、本発明の文脈に記載されているすべての他の系、例えば、コポリマー（CP）の水性分散体の水性特性にも当てはまる。

【0171】

本発明の塗料組成物は、ベースコート材料の製造のための通例のおよび知られている、混合アセンブリおよび混合技術を用いて製造することができる。

20

【0172】

好ましくは、本発明の塗料組成物は、ベースコート材料であり、または、塗料組成物は、好ましくはベースコート材料として使用される。これは、以降で説明される本発明による方法に関連して特に当てはまる。

【0173】

ベースコート材料は、自動車の最終加工および一般的な工業塗装、一般に着色および／または効果を付与するものにおいて使用される中間的塗料材料である。このベースコート材料は、一般に、サーフェサーもしくはプライマーサーフェサーで前処理された金属またはプラスチック基材に、または時折直接プラスチック基材に適用される。同様に、使用される基材は、任意に（例えば研磨による）前処理を必要とし得る既存の塗装系もまた含み得る。現在、2つ以上のベースコート膜を適用することが専ら慣例となっている。したがって、そのような場合において、第1のベースコート膜は、第2のそのような膜の基材を構成する。ベースコート膜を特に環境影響から保護するために、少なくとも1つの追加的な透明コート（透明仕上げ）膜がその上に適用される。

30

【0174】

本発明の方法および本発明の多層塗装系

本発明は、同様に、多層塗装系を製造するための方法であって、

（1）水性ベースコート材料が基材に適用され、

（2）段階（1）において適用された塗料材料からポリマー膜が形成され、

（3）得られたベースコート膜に透明コート材料（透明仕上げ材料）が適用され、次いで

40

（4）透明コート膜と共にベースコート膜が硬化され、

段階（1）において使用される水性ベースコート材料は、本発明の塗料材料であることを特徴とする方法を提供する。

【0175】

本発明の塗料組成物に関する上記所見は全て、本発明の方法にも適用される。これはまた特に、全ての好ましい、より好ましいおよび最も好ましい特徴に当てはまる。特に好ましくは、ベースコート材料は、顔料を含む、すなわち着色されている。

【0176】

前記方法は、好ましくは、多層着色塗装系、効果塗装系、ならびに着色および効果塗装

50

系を製造するために使用される。

【0177】

本発明による使用のための水性ベースコート材料は、一般に、サーフェサーまたはプライマーサーフェサーで前処理された金属またはプラスチック基材に適用される。前記ベースコート材料はまた、直接プラスチック基材に適用されてもよい。

【0178】

金属基材が被覆される場合、これは、好ましくは、サーフェサーまたはプライマーサーフェサーが適用される前に電着膜系でさらに被覆される。

【0179】

プラスチック基材が被覆される場合、これは、好ましくは、サーフェサーまたはプライマーサーフェサーが適用される前にも前処理される。そのような前処理に最も頻繁に使用される技術は、火炎処理、プラズマ処理およびコロナ放電の技術である。火炎処理が好ましく使用される。

【0180】

本発明の着色された水性ベースコート材料は、例えば5～100マイクロメートル、好ましくは5～60マイクロメートルの範囲内の、自動車工業において慣例的な膜厚で、金属基材に適用され得る。これは、スプレー塗装法、例えば圧縮空気吹付け塗り、エアレススプレー塗り、高速回転、単独またはホットスプレー塗り、例えばホットエアスプレー塗りと併せた静電吹付け塗装（ESTA）を使用して行われる。

【0181】

着色された水性ベースコート材料の適用後、これは既知の方法により乾燥され得る。例えば、好ましい（1成分）ベースコート材料は、室温で1～60分間フラッシングされ、その後、好ましくは任意に30～90℃の若干高温で乾燥されてもよい。本発明に関連したフラッシングおよび乾燥は、有機溶媒および／または水の蒸発を意味し、その結果、塗装はより乾燥するが、まだ硬化していない、またはまだ完全な架橋塗膜を形成していない。

【0182】

次いで、同様に一般的な方法によって、市販の透明コート材料が適用され、膜厚は、この場合も、慣例的な範囲内、例えば5～100マイクロメートルの範囲内である。2成分透明コート材料が好ましい。

【0183】

透明コート材料の適用後、これは、例えば室温で1～60分間フラッシュオフされ、任意に乾燥されてもよい。次いで、透明コート材料は、適用されたベースコート材料と共に硬化される。これらの手順の過程で、例えば架橋反応が生じて、基材上に本発明の複数塗装着色および／または効果塗装系が製造される。硬化は、好ましくは、熱的手段により60～200℃の温度で達成される。

【0184】

本発明の文脈で示されるすべての膜厚は、乾燥膜厚と理解されるべきである。したがって、膜厚は、検討中の硬化膜のものである。したがって、被膜材料が特定の膜厚で適用されると示された場合、これは、示された膜厚が硬化の後でもたらされるように、被膜材料が適用されることを意味するものと理解されるべきである。

【0185】

プラスチック基材は、基本的に金属基材と同じ様式で被覆される。しかしながら、硬化は、ここでは、基材へのいかなる損傷および／またはその変形ももたらさないように、一般に30～90℃のはるかに低い温度で達成される。

【0186】

したがって、本発明の方法は、金属および非金属基材、より具体的にはプラスチック基材、好ましくは自動車車体またはその構成要素を塗装するために使用され得る。

【0187】

本発明の方法は、さらに、OEM最終加工における二重最終加工に使用され得る。これ

10

20

30

40

50

は、本発明の方法を用いて被覆された基材が、同様に本発明の方法を用いて2回目の塗装に供されることを意味する。

【0188】

本発明は、さらに、上述の方法により製造され得る多層塗装系に関する。これらの多層塗装系は、以下において本発明の多層塗装系と呼ばれる。

【0189】

本発明の水性塗料組成物および本発明の方法に関する上記所見は全て、それに対応して前記多層塗装系にも適用される。これはまた特に、全ての好ましい、より好ましいおよび最も好ましい特徴に当てはまる。

【0190】

本発明の多層塗装系は、好ましくは、多層着色塗装系、効果塗装系、ならびに着色および効果塗装系である。

【0191】

本発明のさらなる態様は、段階(1)からの前記基材が欠陥を有する多層塗装系である本発明の方法に関する。したがって、この欠陥を有する基材/多層塗装系は、修復(「スポット修復」)または完全に再被覆(「二重被覆」)されるべき元の最終加工である。

【0192】

したがって、本発明の方法はまた、多層塗装系上の欠陥を修復するのに好適である。膜欠陥は、一般に、塗料上または塗料内の不良箇所であり、通常、その形状またはその外観に従って命名される。当業者には、多くのそのような膜欠陥の可能な種類が認識される。それらは、例えば、Roempp-Lexikon LackeおよびDruckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、235頁、「Film defects」に記載されている。

【0193】

さらに、本発明は、視覚的欠陥、特にピンホールに対する多層塗装系の安定性を改善するために水性塗料組成物を使用する方法に関する。したがって、本発明の水性塗料組成物が金属およびプラスチック基材の塗装において使用される場合、その使用は、特に、ピンホールに対する構築された塗装系の安定性における改善をもたらす。これは、本発明の水性塗料材料がベースコート材料として使用される場合、および本発明の方法が本発明の多層塗装系を構築するために使用される場合、特に当てはまる。

【0194】

ピンホールに対する安定性は、既知の方法により試験され得る。具体的な選択肢は、最初にすでに明確化されたピンホール限界、およびピンホールに対する安定性の証拠としての所与の膜厚に対するピンホールの数である。

【0195】

以下で例を用いて本発明を説明する。

【実施例】

【0196】

個々の成分および測定方法の詳細

二量体脂肪酸

使用される二量体脂肪酸は、1.5質量%未満の三量体分子、98質量%の二量体分子および0.3質量%未満の脂肪酸(モノマー)を含む。二量体脂肪酸は、リノレン酸、リノール酸およびオレイン酸をベースとして製造される((Croda製)Pripol(商標)1012-LQ-(GD))。

【0197】

ポリエステル1(P1)

DE4009858Aの例D、カラム16の37~59行に従って製造した。対応するポリエステル溶液は、60質量%の固形分を有し、使用される溶媒は、ブタノールではなくブチルグリコールであり、したがって存在する溶媒は、主にブチルグリコールおよび水である。

10

20

30

40

50

【0198】

数平均分子量の定量

数平均分子量を蒸気圧浸透圧法で測定した。測定は、50℃のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的較正定数の定量のための較正物質としてベンゾフェノンで実施した（E. Schroeder、G. Mueller、K. -F. Arndt、「Leitfaden der Polymercharakterisierung」、Akademie-Verlag、Berlin、47～54頁、1982に従って、ここでは、較正物質としてベンジルが使用されている）。

【0199】

本発明により使用されるコポリマー（CP）の製造

コポリマー（CP）または前記ポリマーを含む水性分散体を、以下のように製造した。

a) α-メチルスチリル含有ポリウレタンの分散体を、トリメチロールプロパンの追加の使用、および得られる分散体が35.1質量%ではなくわずか29%の固体含量であることを除いて、特許DE19948004B4、27頁、実施例1、「Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B)」[「本発明のポリウレタン（B）の製造」]、に基づいて製造した。特許DE19948004B4、製造例1に挙げられた付加物（B2）をベースとし、付加物をジエタノールアミンではなくモノエタノールアミンで製造した。

【0200】

この目的のために、攪拌機、内部温度計、還流凝縮器および電気ヒーターを備えた反応容器に、窒素下、最初に20℃で200.0質量部のメチルエチルケトン、800.0質量部のN-メチルピロリドンおよび221.3質量部のモノエタノールアミン（BASF SE製）を仕込んだ。この混合物に、778.7質量部の、20.4質量%のイソシアナートのイソシアナート含量を有する1-（1-イソシアナト-1-メチルエチル）-3-（1-メチルエテニル）ベンゼン（Cytec製、TMI（登録商標）（META）Unsaturated Aliphatic Isocyanate）を、反応温度が40℃を超さないように、1時間半にわたって滴下で添加した。得られた反応混合物を、遊離のイソシアナート基がもはや検出されなくなるまで攪拌した。その後、反応混合物を、200ppmのヒドロキノンで安定化した。

【0201】

このようにして製造された、説明された付加体の溶液の理論的固形分は、50質量%であった。

【0202】

次いで、攪拌機、内部温度計、還流凝縮器および電気ヒーターを備えた別の反応容器中で、431.7質量部の直鎖状ポリエステルポリオールおよび69.7質量部のジメチロールプロピオン酸（GEO Speciality Chemicals製）を、窒素下、355.8質量部のメチルエチルケトンおよび61.6質量部のN-メチルピロリドン中に溶解した。予め、直鎖状ポリエステルポリオールを、二量化脂肪酸（Uniqema製、Pripol（登録商標）1012、イソフタル酸（BP Chemicals製）およびヘキサ-1,6-ジオール（BASF SE製）（出発材料の質量比：二量体脂肪酸対イソフタル酸対ヘキサ-1,6-ジオール=54.00:30.02:15.98）から製造し、73mg KOH/g 固体の水酸基価および1379g/molの数平均モル質量を有していた。得られた溶液に45℃で添加されたものは、288.6質量部の、37.75質量%のイソシアナート含量を有するイソホロンジイソシアナート（BASF SE製Basonat（登録商標）I）であった。発熱性反応が弱まった後、反応混合物を攪拌しながら80℃まで徐々に加熱した。攪拌を溶液のイソシアナート含量が3.2質量%で一定になるまでこの温度で続けた。その後、反応混合物を65℃まで冷却し、85.2質量部の上記付加物を21.8質量部のトリメチロールプロパン（BASF SE製）と一緒に添加した。得られた反応混合物を、溶液のイソシアナート含量が1.0質

10

20

30

40

50

量%に減少するまで65℃で攪拌した。今度は、22.2質量%のジエタノールアミン（BASF SE製）を添加し、イソシアナート基の含量を、遊離のイソシアナート基がもはや検出されなくなるまで監視した。得られた溶解されたポリウレタンを、139.7質量部のメトキシプロパノールおよび43.3質量部のトリエチルアミン（BASF SE製）と混合した。アミンの添加の30分後、溶液の温度を60℃まで低下させ、その後、攪拌しながら、1981質量部の脱イオン水を30分間にわたって添加した。減圧下、得られた分散体からメチルエチルケトンで60℃で蒸留して除去した。その後、溶媒および水のいずれの減少も補った。

【0203】

このようにして得られた α -メチルスチリル含有ポリウレタンの分散体は、29.0質量%の固体含量を有し、酸価は34.0mg KOH/g固体であり、pHは7.0であった（23℃で測定した）。

【0204】

b) 本発明のコポリマー（CP）の水性一次分散体を製造するために、1961.2質量部の、a)による α -メチルスチリル含有ポリウレタン分散体を、窒素雰囲気下40.0質量部のメトキシプロパノール（ポリウレタンに対して0.07%）および686.5質量部の脱イオン水で希釈し、80℃まで加熱した。反応器の内容物を80℃まで加熱した後、35.7質量部の脱イオン水に溶解した、0.6質量部のアンモニウムペルオキシ二硫酸を、常圧下反応器中に導入した。続いて、攪拌を続けながら、301.6質量部のメタクリル酸メチル、261.6質量部のn-ブチルアクリレート、5.6質量部のアリルメタクリレート（総ビニルモノマーに対して0.87モル%）および134.9質量部のN-メチルピロリドンの混合物を、5時間にわたって均質に添加した。モノマー混合物の添加の開始とともに、1.1質量部のアンモニウムペルオキシ二硫酸の71.3質量部の脱イオン水中の溶液を同様に5時間内で添加した。

【0205】

フリーラジカル重合の間、30分毎に遊離のモノマーの含量を、ガスクロマトグラフィー（GC）（GC：一度、ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラムにより、一度、ポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラムによる、キャリアガス：ヘリウム、スプリットインジェクター150℃、オープン温度40～220℃、水素炎イオン化検出器、検出器温度275℃、内部標準：イソブチルアクリレート）を用いて測定し、0.5質量%の、分散体に対する最も高い総モノマー含量が、30分後に見られた（重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して3.1質量%）。

【0206】

モノマーおよび開始剤の計量添加の同時の終点の後、得られた反応混合物を、80℃でさらに1時間攪拌し、次いで室温まで冷却した。

【0207】

得られたコポリマーの一次分散体は、非常に優れた貯蔵安定性を有していた。その固体含量は32.5質量%であり、酸価は18.8mg KOH/g固体であり、そのpHは7.0であった。光子相関分光法による粒径（z平均（値））は96nmであった。ガスクロマトグラフィー（GC：一度、ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラムにより、一度、ポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラムによる、キャリアガス：ヘリウム、スプリットインジェクター250℃、オープン温度40～220℃、水素炎イオン化検出器、検出器温度275℃、内部標準：n-プロピルグリコール）により、2.7質量%のメトキシプロパノールおよび5.7質量%のN-メチルピロリドンの含量が見出された。

【0208】

凍結乾燥したポリマーのテトラヒドロフランによる抽出後、ゲル含量は、重量測定によって80.3質量%であることが見出された。この目的ために、分散体を凍結乾燥し、凍結乾燥したポリマーの質量を測定し、次いでポリマーを過剰のテトラヒドロフラン（テト

10

20

30

40

50

ラヒドロフラン対凍結乾燥したコポリマーの比＝300：1）中で、25℃で24時間抽出した。不溶性含量（ゲル含量）を単離し、空気循環オープン中で50℃において4時間乾燥し、次いで再秤量した。

【0209】

本発明により使用される反応生成物（R）の製造

固定攪拌機、温度計、凝縮器、オーバーヘッド温度測定用温度計および水分離器を備えた4lステンレス鋼反応器中で、2000.0gの直鎖状ジオール性PolyTHF1000（2モル）、579.3gの二量体脂肪酸（1モル）および51gのシクロヘキサンを、2.1gのジーンブチルスズオキシド（Chemtura製Axion（登録商標）CS 2455）の存在下で100℃まで加熱した。加熱を凝縮（condensation）の開始まで緩やかに続けた。85℃の最大オーバーヘッド温度で、次いで、加熱を220℃まで上昇させて続けた。反応の進行を酸価の定量を介して監視した。≤3mg KOH/gの酸価に達した場合、まだ存在するシクロヘキサンを減圧蒸留によって除去した。粘性の樹脂が得られた。

10

【0210】

凝縮液（condensate）（水）の量：34.9g

酸価：2.7mg KOH/g

固体含量（130℃で60分）：100.0%

分子量（蒸気圧浸透圧法）：

Mn：2200g/mol

20

粘度：5549mPas、

（Brookfield製回転粘度計、モデルCAP 2000+、スピンドル3、せん断速度：1333s⁻¹を用いて23℃で測定した）

【0211】

水性ベースコート材料の製造

1. 比較用水系ベースコート材料1の製造

表Aの「水相」として列挙された成分を、提示された順に一緒に混ぜ合わせて、水性混合物を形成した。次の工程で、「有機相」として列挙された成分から有機混合物を製造した。有機混合物を水性混合物に添加した。次いで、組み合わせた混合物を10分間攪拌し、脱イオン水およびジメチルエタノールアミンを用いて、8のpH、および回転粘度計（Mettler-Toledo製Rheomat RM 180計測器）で23℃において測定された、1000s⁻¹のせん断荷重下で58mPasのスプレー粘度に調整した。

30

【0212】

【表 A】

表 A：水系ベースコート材料 1

成分	質量部	
水相		
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	26.2	
脱イオン水	9.87	
ブチルグリコール	5.3	
ポリエステルPI	5.6	
3質量%のRheovi(登録商標)AS S130水溶液;BASFから入手可能な水中のレオロジー剤	6.2	10
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(BASF SEからのLuwipal(登録商標)052)	5.65	
水中10%濃度のジメチルエタノールアミン	0.7	
ポリウレタン改質ポリアクリラート;DE4437535A1の7頁55行～8頁23行に従い製造	3.9	
BASF SEからのPluriol(登録商標)P900	1.1	
AltanaからのByk-347(登録商標)	0.5	
上述のように製造されたコポリマー分散体(CP)	6.63	
アクリル化ポリウレタン分散体(WO91/15528に従う結合剤分散体A)	4.4	20
赤色ペースト	7.4	
カーボンブラックペースト	6.8	
2-エチルヘキサノール	1	
トリブトキシエチルホスファート	1	
Paliocrom分散体	2.25	
雲母分散体	3.8	
有機相		
Altana-Eckartから入手可能なアルミニウム顔料	0.45	
ブチルグリコール	0.5	30
上述のように製造されたコポリマー分散体(CP)	0.75	

【0213】

赤色ペーストの製造：

国際特許出願第WO91/15528号に従って製造された40質量部のアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、34.5質量部のCinilex（登録商標）DP P Red、2質量部の市販のポリエーテル（BASF SEからのPluriol（登録商標）P900）、3質量部の1-プロポキシ-2-プロパノールおよび20.5質量部の脱イオン水から、赤色ペーストを製造した。

【0214】

カーボンブラックペーストの製造

カーボンブラックペーストを、25質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造された、アクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、10質量部のカーボンブラック、0.1質量部のメチルイソブチルケトン、1.36質量部のジメチルエタノールアミン（脱塩水中10%）、2質量部の市販のポリエーテル（BASF SE製Pluriol（登録商標）P900）および61.45質量部の脱イオン水から製造した。

【0215】

Paliocrom分散体の製造：

攪拌器ユニットを使用して、0.75質量部のブチルグリコール、上述のように製造さ

10

20

30

40

50

れた0.75質量部のコポリマー分散体(CP)、および0.75質量部のBASF SEからの市販のPaliochrom Orange L 2804を混合することにより、Paliochrom分散体を得た。

【0216】

雲母分散体の製造：

攪拌器ユニットを使用して、2質量部のブチルグリコール、EP1534792-B1、カラム11の1～17行に従い製造された1.35質量部の混合塗料材料（アルミニウムペーストなし）、および0.45質量部のMerckからの市販の雲母Meaerlin Ext. Super Copper 359Zを混合することにより、雲母分散体を得た。

10

【0217】

1.1 比較用水系ベースコート材料2の製造

表Aと同様にして水系ベースコート材料2を製造したが、但し、ポリエステルP1の代わりに、上述のように製造された反応生成物(R)を使用した。P1を含有する分散体および得られた反応生成物Rの異なる固形分によりもたらされる、水系ベースコート材料2中のブチルグリコールの異なる量は、ブチルグリコールの適切な添加により補正した。

【0218】

1.2 本発明の水性ベースコート材料I1の製造

比較用水系ベースコート材料2と同様にして水系ベースコート材料I1を製造したが、但し、アクリル化ポリウレタン分散体(WO91/15528に従う結合剤分散体A)の代わりに、ポリウレタン樹脂(X)を使用した。ポリウレタン樹脂(X)の製造は、WO92/15405、14頁13行～15頁13行に従う。樹脂は、25mg KOH/gの酸価および12000g/molの数平均分子量を有する。WO91/15528に従う結合剤分散体Aおよびポリウレタン樹脂(X)を含む分散体の異なる固形分によりもたらされる、水系ベースコート材料I1中の水の異なる量は、対応するより少量の水の添加により補正した(表Aの位置2を参照されたい)。

20

【0219】

1.3 本発明の水系ベースコート材料I2の製造

製造は、水系ベースコート材料I1の製造と同様であったが、但し、異なるポリウレタン樹脂(X)を使用した。水系ベースコート材料I2において使用されるポリウレタン樹脂の製造は、WO92/15405、15頁23～28行に従う。樹脂は、25mg KOH/gの酸価および5,000g/molの数平均分子量を有する。

30

【0220】

1.4 本発明の水系ベースコート材料I3の製造

製造は、水系ベースコート材料I1の製造と同様であったが、但し、異なるポリウレタン樹脂(X)を使用した。水系ベースコート材料I3において使用されるポリウレタン樹脂の製造は、WO92/15405、15頁16～20行に従う。樹脂は、20mg KOH/gの酸価および11,000g/molの数平均分子量を有する。

【0221】

水系ベースコート材料1、2と水系ベースコート材料I1～I3の間の比較

40

ピンホール限界およびピンホール数を決定するために、以下の一般的な方法によって、多層塗装系を製造した。

【0222】

塗装後の膜厚の差異が測定できるように、寸法30×50cmの鋼シートの長軸方向の一端上に接着剤のストリップを付与した。特定の水系ベースコート材料を、ウェッジ型で静電的に適用した。得られた水系ベースコート膜を室温で1分間フラッシュオフし、その後70℃の空気循環オープン中で10分間乾燥した。通例の2成分透明コート材料を、空気圧により35～45マイクロメートルの膜厚で乾燥した水系ベースコート膜に適用した。得られた透明コート膜を室温で20分間フラッシュオフした。次いで、水系ベースコート膜および透明コート膜を、空気循環オープン中で140℃で20分間硬化させた。得

50

られたウェッジ型の多層塗装系中のピンホールを目視評価の後、ピンホール限界の膜厚を決定した。結果は、表 1 に見出すことができる。

【 0 2 2 3 】

【表 1】

表 1：水系ベースコート材料 1、2 および I 1 ～ I 3 のピンホール限界およびピンホール数

WBM	ピンホール限界 (マイクロメートル)	ピンホール数	
1	10	161	10
2	21	54	
I1	28	31	
I2	26	37	
I3	25	24	

【 0 2 2 4 】

20

結果は、多層塗装系の製造におけるベースコート材料としての本発明の塗料組成物の使用により、ピンホールに対するこれらの多層塗装系の安定性が明らかに増加することを裏付けている。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/077348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/42 C08G18/08 C09D175/14 C09D175/16 C08F290/14
ADD.

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)

C08G C09D C08L C08F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/46321 A2 (BASF COATINGS AG [DE]; JOSTEN KARL HEINZ [DE]; LIBUTZKI HARRY [DE]; BU) 13 June 2002 (2002-06-13) examples 1-2	1-15
Y	----- US 2013/197152 A1 (HERVE GREGOIRE [FR] ET AL) 1 August 2013 (2013-08-01) page 5, paragraph 43; claim 39 page 3, paragraphs 23,26 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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 application or patent 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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2015

Date of mailing of the international search report

13/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Scheuer, Sylvie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0246321	A2	13-06-2002	AU 3321902 A 18-06-2002
		DE 10060399 A1 20-06-2002	
		WO 0246321 A2 13-06-2002	

US 2013197152	A1	01-08-2013	CA 2810019 A1 05-04-2012
		CN 103228700 A 31-07-2013	
		EP 2622000 A1 07-08-2013	
		FR 2965267 A1 30-03-2012	
		US 2013197152 A1 01-08-2013	
		WO 2012042153 A1 05-04-2012	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/077348

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/42 C08G18/08 C09D175/14 C09D175/16 C08F290/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D C08L C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/46321 A2 (BASF COATINGS AG [DE]; JOSTEN KARL HEINZ [DE]; LIBUTZKI HARRY [DE]; BU) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Beispiele 1-2	1-15
Y	US 2013/197152 A1 (HERVE GREGOIRE [FR] ET AL) 1. August 2013 (2013-08-01) Seite 5, Absatz 43; Anspruch 39 Seite 3, Absätze 23,26	1-15
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. Februar 2015		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 13/02/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Scheuer, Sylvie

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/077348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0246321 A2	13-06-2002	AU 3321902 A DE 10060399 A1 WO 0246321 A2	18-06-2002 20-06-2002 13-06-2002
US 2013197152 A1	01-08-2013	CA 2810019 A1 CN 103228700 A EP 2622000 A1 FR 2965267 A1 US 2013197152 A1 WO 2012042153 A1	05-04-2012 31-07-2013 07-08-2013 30-03-2012 01-08-2013 05-04-2012

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/34 (2006.01)	C 0 8 G 18/34	0 8 0
C 0 8 G 18/00 (2006.01)	C 0 8 G 18/00	C
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	
B 0 5 D 1/36 (2006.01)	B 0 5 D 1/36	B
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 T
C 0 9 D 151/08 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 G
C 0 8 F 290/06 (2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 2 P
	B 0 5 D 7/24	3 0 1 F
	C 0 9 D 151/08	
	C 0 8 F 290/06	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ルーマン, ナディア
ドイツ、9 7 7 5 3 カールシュタットーシュテッテン、アム ベルク 1 4
(72)発明者 ヤンコヴスキー, ペギー
ドイツ、9 7 2 6 1 ギュンタースレーベン、モーツァルトシュトラッセ 1
(72)発明者 マツラ, ミヒヤエル
ドイツ、9 7 3 1 8 キッツィンゲン、アム ウンテレン ゼー 7
(72)発明者 ロイター, ハルディ
ドイツ、4 8 1 6 7 ミュンスター、アン デア フォーゲルルーテ 2 8
(72)発明者 ホフマン, ペーター
ドイツ、4 8 3 0 8 ゼンデン、エルレングルント 2 1 5

Fターム(参考) 4D075 AE03 AE06 BB26Z CA48 CB04 DA06 DB01 DB31 DC11 EA06
EA13 EA43 EB13 EB20 EB22 EB24 EB32 EB35 EB38 EB45
EB52 EB55 EB56 EC01 EC21
4F100 AB01B AK01B AK03A AK25A AK42A AK51A AL01A AR00C AT00B BA03
BA07 BA10B BA10C CC00A EH46 EJ08 EJ42 EJ86 GB32 JA07A
JM01A JN01C YY00A
4J034 BA08 CA04 CA13 CA22 CB08 DA01 DB03 DC02 DC08 DF01
DF16 DF20 DF22 DF28 DF29 DF32 DG00 HA01 HA07 HC22
HC46 HC61 HC71 HC73 JA42 KA01 KB02 KD12 KE02 QC05
RA07
4J038 CG031 DA162 DG051 DG081 DG112 DG231 KA03 KA08 NA07 NA24
PA01 PC02 PC08
4J127 AA03 BB041 BB091 BB161 BC061 BC151 BD481 BE051 BE05Y BF141
BF14X BF221 BF22Y BF351 BF35X BF401 BF40X BF461 BF46X BF621
BF62X BG041 BG04X BG161 BG16X BG251 BG25X BG301 BG30X CB141
CB221 FA09 FA10