

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-187814

(P2005-187814A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 175/04

C09D 4/00

C09D 5/00

C09D 7/12

F I

C09D 175/04

C09D 4/00

C09D 5/00

C09D 7/12

テーマコード (参考)

4 J O 3 8

Z

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2004-356477 (P2004-356477)

(22) 出願日 平成16年12月9日 (2004.12.9)

(31) 優先権主張番号 10357713-0

(32) 優先日 平成15年12月9日 (2003.12.9)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 504037346

バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
エンゲゼルシャフト

Bayer Material Science AG

ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ
エルクーゼン

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔

(74) 代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74) 代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 速乾性の溶剤系塗料組成物及びその製造と使用を提供する。

【解決手段】 UV-A放射により硬化可能で、ガラス転移温度が35 ~ 100 の少なくとも1種の非晶質ポリウレタンを含有する速乾性の溶剤系塗料組成物であって、該非晶質ポリウレタン中の軟質基の重量比率が30重量%未満である組成物。該組成物は、イソシアネート基を有さない全成分を混合し、基材へ塗布する直前に遊離イソシアネート基を含む成分に混ぜ入れることによって調製される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

UV-A放射により硬化可能で、少なくとも 1 種のガラス転移温度が 35 ~ 100 である非晶質ポリウレタンを含有する塗料組成物であって、該非晶質ポリウレタン中の軟質基の重量比率が 30 重量 % 未満である塗料組成物。

【請求項 2】

他の成分として下記：

A1) 少なくとも 1 種の光開始剤、場合により、

A2) 少なくとも 1 種の化合物であって、少なくとも 1 種のイソシアネート反応性基を有し、場合により、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する 1 以上の官能基を含有するもの、場合により、

A3) ポリイソシアネートであって、1 以上の官能基を場合により含有し、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応するもの、場合により、

A4) 化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する官能基を持ち、イソシアネート基とイソシアネート反応性基のいずれも有さない化合物、場合により、

A5) 触媒、場合により、

A6) 補助剤及び添加剤

を含んでなり、

成分 A2) ないし A4) の少なくとも 1 種及び / 又は非晶質ポリウレタンは、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する 1 以上の官能基を含有する、請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 3】

非晶質ポリウレタンは、ガラス転移温度が 40 ~ 76 である請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 4】

非晶質ポリウレタンは、ガラス転移温度が 40 ~ 52 である請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 5】

非晶質ポリウレタンは、直鎖状の分子構造を有する請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 6】

光化学架橋に加えて、60 以下の温度で 8 時間以内に、非照射塗膜でさえ操作乾燥状態まで硬化する十分な完成度に進行する付加的架橋機構によって硬化可能である請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 7】

付加的架橋機構は、イソシアネート-ヒドロキシル反応或いはイソシアネートとアミン成分との反応、又は同時に両タイプの反応に基づくものである請求項 6 に記載の塗料組成物。

【請求項 8】

イソシアネート基を有さない全成分を混合し、基材へ塗布する直前に遊離イソシアネート基を含む成分に混ぜ入れることを含んでなる請求項 1 に記載の塗料組成物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の組成物をラッカー塗装物へ塗布することを含んでなるラッカー塗装を修理する方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の組成物でラッカー塗装された大型物体。

【請求項 11】

大型物体は、自動車、航空機、船舶及び鉄道車両から選択される請求項 10 に記載の大型物体。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の塗料組成物から得られる少なくとも 1 つの層で被覆された基材。

10

20

30

40

50

【請求項 1 3】

補助剤及び添加剤A6)は、光安定剤、抗酸化剤、フィラー、沈降防止剤、脱泡剤、湿潤剤、流れ調整剤、反応性希釈剤、可塑剤、触媒、溶剤、増粘剤、顔料、染料、艶消し剤、及びそれらの組合せよりなる群から選択される、請求項 1 に記載の塗料組成物。

【請求項 1 4】

非晶質ポリウレタンは、ガラス転移温度が40～76 である請求項 2 に記載の塗料組成物。

【請求項 1 5】

非晶質ポリウレタンは、ガラス転移温度が40～52 である請求項 2 に記載の塗料組成物。

【請求項 1 6】

非晶質ポリウレタンは、直鎖状の分子構造を有する請求項 2 に記載の塗料組成物。

【請求項 1 7】

光化学架橋に加えて、60 以下の温度で8時間以内に、非照射塗膜でさえ操作乾燥状態まで硬化する十分な完成度に進行する付加的架橋機構によって硬化可能である請求項 2 に記載の塗料組成物。

【請求項 1 8】

請求項 2 に記載の組成物でラッカー塗りされた大型物体。

【請求項 1 9】

大型物体は、自動車、航空機、船舶及び鉄道車両から選択される請求項 1 8 に記載の大型物体。 20

【請求項 2 0】

請求項 2 に記載の塗料組成物から得られる少なくとも1つの層で被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連特許出願に対する相互参照

本件特許出願は、35 U.S.C. § 119 (a)-(d)に基づき、2003年12月9日に出願されたドイツ特許出願第103 57 713.0の優先権を主張するものである。

発明の分野

本発明は、速乾性の溶剤系塗料組成物及びその製造と使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

速乾性の溶剤系塗料組成物は、化学線によって硬化でき、特に自動車のラッカー塗装を修復する際に用いられる。化学線によって硬化可能なラッカーは、高生産性の塗料組成物として知られる。これらのラッカーの、特に、アクリレートまたはメタクリレートの光重合に基づく系の場合における1つの不都合は、十分な線量と強度で照射された被覆物のその表面領域でのみ硬化することである。従って、より複雑な形状の物体にとっては、Dual-Cure型塗料組成物を使用することが好ましい。Dual-Cure型塗料組成物は、光重合に加えて、照射とは無関係の硬化メカニズム、例えばポリイソシアネートとポリオールとの架橋反応にも依存する。しかし、該架橋反応は通例、室温では進行が非常に遅く(>24時間)、若しくは130 の温度では約30分以内である。いくつかの塗装にとって、特に、温度感受性物体、またはそのサイズや形状の故に約130 の温度へ経済的に加熱し得ない物体の塗装にとって、短時間内で加熱せずに、ある場合には照射せずにラッカーを硬化させることが必要であり、その結果、三次元形態やその形状の故に照射を逃れる被塗装体の部分も硬化塗膜が付与され得る。 40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

特に、自動車のラッカー塗装の修理の際、また手動でなされる他のラッカー塗り工程に 50

とって、コストと作業時の健康と安全の理由で、例えば、木/家具の工業的ラッカー塗装において又は印刷用インクの硬化用に通例使用される高圧及び中圧の水銀蒸気ラジエータが、手動部門でも使用され得ることの如何については、かなりの懸念がある。後者の部門では、その線量と強度がより低い電磁スペクトルの所謂UV-A領域に殆ど限定された放射を備える安価な可動式ラジエータを優先的に使用している。従って、非照射の又は不十分に照射された領域においてさえ、UV-A光による照射で迅速な乾燥又は硬化を示す塗料組成物が必要とされている。更に、十分進行した塗料組成物における揮発性有機溶剤の割合は、通例使用される吹付塗装において最少であるべきである。

【0004】

WO 00/063 015は、ガラス転移温度(T_g)が40 を超える結合剤を含有する放射線硬化性コーティングを有する、深絞り可能な積層シートの製造につき教示する。用いられた塗料組成物は非常に高い粘度を有しており、室温での吹付塗装については記載されていない。放射線硬化は、通常は高温で、高エネルギーのUV放射線又は電子放射線によってもたらされ；もっぱらUV-A放射線での硬化については記載されていない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、UV-A放射により硬化可能で、ガラス転移温度が35 ~ 100 の少なくとも1種の非晶質ポリウレタンを含有し、該非晶質ポリウレタン中の軟質基の重量比率が30重量%未満である塗料組成物を対象とする。

本発明はまた、イソシアネート基を有さない全成分を混合し、基材へ塗布する直前に遊離イソシアネート基を含む成分に混ぜ入れることを含む、上述の塗料組成物の製造方法をも対象とする。

【0006】

本発明は更に、上記の組成物をラッカー塗装物に塗装することによるラッカー塗装の修理方法を対象とする。

本発明は更に、上記の組成物でラッカー塗装された大型物体、並びに上記の塗料組成物から得られる少なくとも1種の層で被覆された基材を対象とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

実施例中以外、または特に指摘しない限り、明細書中及びクレーム中で使用された成分量、反応条件、その他、に関する全ての数値または表現は、全ての場合において、用語「約」によって修正されたとして理解されるものとする。

【0008】

高いガラス転移温度と比較的低い溶液粘度を有するある種のウレタンアクリレート及び/又はメタクリレート(以下、ウレタン(メタ)アクリレートと称する)を含有する溶剤系塗料組成物が、UV-A光による照射で非常に良好な反応性を示し、非照射領域での非常に速い乾燥を示すことが判明した。

【0009】

従って、本発明は、UV-A放射により硬化可能で、ガラス転移温度が35 ~ 100 の少なくとも1種の非晶質ポリウレタンを含有し、該非晶質ポリウレタン中の軟質基の重量比率が30重量%未満である一成分又は多成分の溶剤系塗料組成物を提供する。

【0010】

本発明はまた、塗料組成物の製造及び様々な基材のコーティング用のその使用、並びに本発明の塗料組成物で被覆された基材を提供する。

【0011】

本発明の塗料組成物は、もっぱら放射線で誘発されたラジカル重合によって硬化でき、又は(重)付加反応または重縮合反応などの放射線とは無関係な機構によって更に架橋し得る。酸素の影響下での硬化は別の可能性である。好ましい架橋機構は、低温、特に60 以下で、8時間以内に、非照射塗膜でさえ操作乾燥状態まで硬化する十分な完成度に進行する機構である。特別な具体例は、イソシアネート-ヒドロキシル反応及びイソシアネート

10

20

30

40

50

とアミン成分との反応である。付加的架橋機構の存在とタイプに応じて、塗料組成物をいくつかの別々の成分に調製し、これらを塗布直前にのみ組み合わせることが得策である。若しくは、照射しない架橋用に用いられる少なくとも1つの化学官能価をマスクまたはブロックすることが得策であり得る。具体例としては、低温、特に60以下反応するある種のブロックポリイソシアネート（例えば、WO 03/004 545）、又は乾式オルトエステル化合物のようなある種のオルトエステル或いはオキサゾリジン化合物などのマスクドポリヒドロキシル化合物、又はEP-A 0 882 106に記載されたウレタンビスオキサゾリジン、例えば0Z硬化剤（Bayer AG、レーバークーゼン、ドイツ）が挙げられ、これらは水、特に大気中の水分の影響下で、イソシアネートと反応することのできる化学基を放出する。

【0012】

本発明に従って用いられるガラス転移温度が35~100、好ましくは40~76、特に好ましくは40~52の非晶質ポリウレタンは、直鎖状であることが好ましいが、分枝状でもあり得、また更なる官能基を持たなくてもよいが、更なる官能基を持つことが好ましい。好ましい官能基は、本発明の塗料組成物の化学硬化機構に関与するものである。これらは特に、ヒドロキシル基、イソシアネート基及び/又は化学線により重合可能な基であり、(メタ)アクリレート基が好ましい例である。特に好ましいポリウレタンは、溶媒で加工粘度に調節された塗料組成物の固形分への影響が最小限のものである。近似としては、これらはとりわけ溶融粘度の低いポリウレタンである。特に好ましいポリウレタンは、UV-硬化性粉体塗料用結合剤として、米国特許出願公開2003/0134125に開示されている。該特許明細書に開示された軟質基の定義は、本発明の塗料組成物のポリウレタンにも相応して適合する。米国特許出願公開2003/0134125の関連部分は、参照することにより本明細書中に組み込まれる。

【0013】

上記の非晶質ポリウレタンとは別に、本発明の塗料組成物は、他の成分、成分A2~A4の少なくとも1種及び/又は化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する1以上の官能基を含有する非晶質ポリウレタンを含有し得る：

A1)少なくとも1種の光開始剤、場合により、

A2)少なくとも1種の化合物であって、少なくとも1種のイソシアネート反応性基を有し、場合により、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する1以上の官能基を含有するもの、場合により、

A3)ポリイソシアネートであって、1以上の官能基を場合により含有し、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応するもの、場合により、

A4)化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する官能基を持ち、イソシアネート基とイソシアネート反応性基のいずれも有さない化合物、場合により、

A5)触媒、場合により、

A6)補助剤及び添加剤。

【0014】

光開始剤A1は、適切な重合性基のラジカル重合を開始する、化学線によって活性化し得る開始剤である。ここでは、UV-A及び/又は可視光によって活性化する光開始剤が好ましい。光開始剤はそれ自体既知の市販化合物であって、二つのタイプ：一分子開始剤(タイプI)及び二分子(タイプII)開始剤に属する。タイプI系の具体例は、*are* 芳香族ケトン化合物、例えば第三アミンと併用したベンゾフェノン、アルキルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(Michlerのケトン)、アントロン及びハロゲン化ベンゾフェノンまたは該タイプの混合物である。タイプIIの開始剤、例えばベンゾイン及びその誘導体、ベンジルケタール、アシルホスフィンオキシド、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシド、フェニルグリオキシル酸エステル、カンファーキノン、 α -アミノアルキルフェノン、 α -ジアルコキシアセトフェノン及び α -ヒドロキシアアルキルフェノンも適当である。これらの化合物の混合物を使用することも有利であり得る。光開始剤のタイプ及び濃度は、当業者に既知の方法で、硬化用に用いられる放射線源に従って適合させる必要がある。より詳細な記述

は、例えばP.K.T. Oldring (編), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks &ペイントs, 第3巻、1991年、SITA Technology, ロンドン、第61~328頁に見出すことができる。

【0015】

成分A2)の化合物は、モノマー、オリゴマーまたはポリマーであってよく、ヒドロキシル基、アミノ基、アスパルチル基及び/又はチオール基などのイソシアネート反応性基を少なくとも1個の、好ましくは2個以上含む。ヒドロキシル基が好ましい。

【0016】

適当な成分A2)の化合物は、鎖長の短い、即ち2~20個の炭素原子を有する、低分子の脂肪族、芳香脂肪族または脂環式のジオール、トリオール及び/又は多価ポリオールである。ジオールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、ジエチルオクタンジオールの位置異性体、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサン-ジメタノール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-及び1,4-シクロヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)及び2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル 2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートが挙げられる。適当なトリオールの具体例としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びグリセロールが挙げられる。適当な多官能性のアルコールは、a re ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びソルビトールである。

【0017】

他の適当な化合物は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ官能性アクリル樹脂、ヒドロキシ官能性ポリウレタン及び相当する水素化物(Roempp Lexikon Chemie, 第465-466頁, 第10版 1998年, Georg-Thieme-Verlag, シュトゥットガルトを参照されたい)などの高分子量ポリオールである。

【0018】

使用可能な成分A2)の他の化合物は、少なくとも1種のイソシアネート反応性基及び化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する少なくとも1種の不飽和官能基を有する、単独又は任意の混合物における、任意の化合物である。

【0019】

アクリレート、メタクリレート、マレイン酸塩、フマル酸塩、マレイミド及びアクリルアミド、並びにビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテル及びジシクロペンタジエニル単位含有化合物などの、-不飽和カルボン酸誘導体であって、少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有するものを使用することが好ましく、少なくとも1つのイソシアネート反応性基を有するアクリレート及びメタクリレートが特に好ましい。

【0020】

適当なヒドロキシ官能性アクリレートまたはメタクリレートの具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ポリ(-カプロラクトン)モノ(メタ)アクリレートなどの化合物、例えば、Tone(登録商標)M100(Dow, Schwalbach, ドイツ)、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、多価アルコールのヒドロキシ官能性モノアクリレート、ジアクリレートまたはテトラアクリレート、例えばトリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化、プロポキシ化またはアルコキシ化されたトリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはそれらの工業級混合物が挙げられる。

【0021】

不飽和アクリレート基及び／又はメタクリレート基を含有するイソシアネート反応性のオリゴマー又はポリマー化合物は、単独または上述のモノマー化合物との組合せにおいて適当な化合物である。OH含量が30～300mg KOH/g、好ましくは60～200mg KOH/g、特に好ましくは70～120mg KOH/gのヒドロキシル基含有ポリエステルアクリレートが好ましい。

【0022】

ポリエステルアクリレートの調製については、DE-A 4 040 290 (第3頁, 第25行～第6頁, 第24行), DE-A 3 316 592 (第5頁, 第14行～第11頁, 第30行)及びP.K.T. Oldring (編), Chemistry & Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, 第2巻, 1991年, SITA Technology, ロンドン, 第123～135頁に記載されている。

【0023】

それ自体既知の下記化合物も使用し得る: OH含量が20～300mg KOH/g、好ましくは100～280mg KOH/g、特に好ましくは150～250mg KOH/gのヒドロキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート、またはOH含量が20～300mg KOH/g、好ましくは40～150mg KOH/g、特に好ましくは50～100mg KOH/gのヒドロキシル基含有ポリウレタン(メタ)アクリレート、またはOH含量が20～300mg KOH/g、好ましくは40～150mg KOH/g、特に好ましくは50～100mg KOH/gのアクリレート化ポリアクリレート、並びにそれらの混合物及びヒドロキシル基含有不飽和ポリエステルとの混合物、並びにポリエステル(メタ)アクリレートとの混合物またはヒドロキシル基含有不飽和ポリエステルとポリエステル(メタ)アクリレートの混合物。そのような化合物は同様に、P.K.T. Oldring (編), Chemistry & Technology of UV and EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, 第2巻, 1991年, SITA Technology, ロンドン, 第37～56頁に記載されている。ヒドロキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレートは、特に、アクリル酸及び／又はメタクリル酸と、モノマー性、オリゴマー性またはポリマー性ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、ヘキサジオール及び／又はブタンジオールまたはそれらのエトキシ化及び／又はプロポキシ化誘導体のエポキシド(グリシジル化合物)との反応生成物に基づく。アクリレート化ポリアクリレートは、例えば、グリシジル官能性ポリアクリレートと(メタ)アクリル酸との反応によって調製し得る。

【0024】

ポリイソシアネートA3)は、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族又は脂環式のジイソシアネート又はポリイソシアネートである。そのようなジイソシアネート又はポリイソシアネートの混合物も使用し得る。適当なジイソシアネート又はポリイソシアネートの具体例としては、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、2,2,4-及び／又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、異性体のビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタン又はその任意の異性体含量の混合物、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、1,4-シクロ-ヘキシレンジイソシアネート、異性体のシクロヘキサジメチレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び／又は2,6-トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4''-トリイソシアネート又はそのウレタンとの誘導体、尿素、カルボジイミド、アシル尿素、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、オキサジアジントリオン、ウレットジオン又はイミノオキサジアジンジオン構造、及びそれらの混合物が挙げられる。過剰のジイソシアネートを適当な方法によって可能な限り除去したオリゴマー化及び／又は誘導体化ジイソシアネートに基づくポリイソシアネート、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及び異性体のビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンに基づくポリイソシアネート、及びそれらの混合物が好ましい。イソシアヌレートオリゴマー及びHDIのイミノオキサジアジンジオン及びその混合物、及びIPDIのイソシアヌレートオリゴマーが特に好ましい。

【0025】

ポリイソシアネートA3)は、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する1以上の官能基を場合により含有する。これらの基は、A2)について述べた不飽和イソシアネート反応性化合物を、それ自体既知の方法、例えばウレタン化及び／又はアロファネ

10

20

30

40

50

ート化によって飽和ポリイソシアネートと反応させることによって調製でき、A2)について述べたモノマー性不飽和イソシアネート反応性化合物が好ましい。

【0026】

使用可能な成分A4)の化合物は、化学線の作用下でエチレン性不飽和化合物と重合反応する改質されたモノマー又はポリマーである。改質は、それ自体既知の方法によってもたらされ、適切な化学官能価を分子へ導入することにある。適当な化合物は、
、
-不飽和カルボン酸誘導体、例えばアクリレート、メタクリレート、マレイン酸塩、フマル酸塩、マレイミド、アクリルアミド、更にはビニルエーテル、プロペニルエーテル、アリルエーテル及びジシクロペンタジエニル単位を含む化合物である。アクリレート及びメタクリレートが好ましい。例としては、放射線硬化技術において既知の反応性希釈剤 (Roempp Lexikon Chemie, 第491頁, 第10版 1998年, Georg-Thieme-Verlag, シュトゥットガルトを参照されたい)、または放射線硬化技術において既知のバインダー、例えばポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート、ポリカーボネートアクリレート及びアクリレート化ポリアクリレートが含まれ、これらのヒドロキシル基含量は30mg KOH/g未満、好ましくは20mg KOH/g未満、特に好ましくは10mg KOH/g未満である。

【0027】

下記アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、好ましくはアクリル酸エステルが、A4)成分の具体例として挙げられる。一価アルコールとしては、異性体のブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール及びデカノール、更には脂環式のアルコール、例えばイソボルノール、シクロヘキサノール及びアルキル化シクロヘキサノール、ジシクロペンタノール、アリール脂肪族アルコール、例えばフェノキシエタノール及びノニルフェニルエタノール、並びにテトラヒドロフルフリルアルコール。更に、これらのアルコールのアルコキシル化誘導体を使用できる。二価アルコールの具体例は、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、異性体のブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチルヘキサジオール及びトリプロピレングリコールなどのアルコール、並びにこれらのアルコールのアルコキシル化誘導体である。好ましい二価アルコールは、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールである。2個を超えるヒドロキシル基を有するアルコールは、グリセロール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール、並びにそれらのアルコキシル化誘導体である。

【0028】

イソシアネートの各イソシアネート反応性化合物A2)による硬化を促進させるために共に使用し得るA5)成分は、イソシアネート化学において既知の触媒である。非ブロック化イソシアネートの場合に適当な触媒は、第三アミン及び錫化合物、亜鉛化合物またはビスマス化合物、特にトリエチルアミン、1,4-ジアザビスシクロ-[2,2,2]-オクタン、錫ジオクトエートまたはジブチル錫ジラウレートである。

【0029】

触媒A5)の量は、当業者によって硬化の要件に調節でき、特に硬化温度、求められる硬化速度、及び、遊離イソシアネート基の場合には、場合によりポットライフを、考慮すべきである。使用する触媒の適当な量は、全固形分に対して、例えば0.01~2重量%であり、0.05~1重量%の使用が好ましく、0.07~0.6重量%が特に好ましい。

【0030】

ラッカー、ペイント、印刷用インク、シーラント及び接着剤技術において慣用される添加剤又は補助剤は、成分A6)として存在し得る。

【0031】

使用可能な他の添加剤は、安定剤、光安定剤、例えばUV吸収剤及び立体障害ヒンダードアミン (HALS)、特にSanduvor (登録商標) 3058 (Clariant, Muttentz, CH)又はTinuvin (登録商標) 622 (Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basle, CH)のようなN-アシ

ル化HALS、並びに抗酸化剤、フィラー、並びにラッカー助剤、例えば、沈降防止剤、脱泡剤及び／又は湿潤剤、流れ調整剤、反応性希釈剤、可塑剤、触媒、補助溶剤及び／又は増粘剤、並びに顔料、染料及び／又は艶消し剤である。光安定剤の使用、及び種々のタイプは、例えばA. Valet, Lichtschutzmittel fuer Lacke, Vincentz Verlag (ハノーバー、1996年)に記載されている。

【0032】

非晶質ポリウレタン、A2)、A3)及びA4)の比率は、広い制限内で変化し得る。塗料組成物中の高い非晶質ポリウレタン比率は、物理的乾燥を高める。非露光領域における硬化は、付加的架橋機構の影響も受ける。成分A3)が多くの場合により反応性のイソシアネート基を含有する場合、及びA2)及び／又は非晶質ポリウレタンにおけるイソシアネート反応性基の比率が釣り合う場合(イソシアネートとイソシアネート反応性基の比率は1:1が好ましい)、架橋密度、従って非照射領域における耐性は増加する。塗料組成物中のA4)の比率が増加するにつれて、物理的乾燥が低下する。非照射領域では、A4)は可塑剤として未架橋のままである。従って、A4)の量は、50重量%未満、特に25重量%未満に限定することが好ましい。塗料組成物における非晶質ポリウレタンの比率は、20重量%以上、特に35重量%以上であることが好ましい。

10

【0033】

本発明の塗料組成物は、まずイソシアネート基を有さない全成分と一緒に混合し、遊離イソシアネート基を含む成分は基材へ塗布する直前にのみ混合することによって調製し得る。

20

【0034】

本発明の塗料組成物は、従来の技術、例えば、スプレー、ローラーまたはナイフ塗布、流し込み、吹き付け、はけ塗り、含浸または浸漬により、またはグラビア、フレキソ印刷またはオフセット印刷などの印刷技術によって、並びにトランスファー法によって、非常に広範囲の基材に塗装し得る。適当な基材は、例えば、木材、金属、特に、所謂ワイヤー、コイル、缶または容器コーティングの塗装などに用いられるような金属、更にはシート形態を含むプラスチック、特にABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM及びUP(DIN 7728パート1に従う略称)、紙、革、繊維製品、フェルト、ガラス、派生木工製品、コルク、無機化学的結合基材、例えば合板及び繊維板、電子部品または無機基材である。上記材料から取り出した異なる材料からできた基材、又は既に被覆された基材をラッカー塗装することも可能である。更なる可能性として、例えばシートを製造するために、塗料組成物を一時的にのみ基材へ塗布し、その後、部分的又は完全に硬化させてはがすことが可能である。

30

【0035】

本発明の塗料組成物は、特に、乗物、例えば自動車、航空機、船舶及び鉄道車両のラッカー塗装の修理に好ましく使用される。従来、かかる乗物にはいくつかのラッカー層が付与され、各層は異なる塗料組成物で構成されていた。このラッカーが損傷すると、いくつかの層において同様に、ラッカー塗装の修理を行うのが通例である。本発明の塗料組成物は、各層中、特に所謂プライマー又はフィラー及び／又はクリアラッカー中で、適切な配合物において使用できる。ラッカー塗装修理は、移動式の、特に携帯用のUVラジエータを用いて行うことが好ましい。好ましいラジエータは、いかなるUV-C放射線も殆ど、又は全く発さず、ごく低比率のUV-B放射線を発するものである。そのようなラジエータは、例えばDr. K. Hoenle GmbH, DEからUVAHANDの名称で、Panacol-Elosol GmbH, DEからPanacol H又はPanacol Fの名称で、及びH+S Autoshot, Canadaから入手可能である。

40

【0036】

塗布の層厚(硬化前)は、通常、0.5~5000µmの間、好ましくは5~1500µmの間、特に好ましくは15~1000µmの間である。溶剤を用いる際には、塗布後に、常法によってこれを除去する。

【0037】

50

放射線硬化は、高エネルギー放射線、従ってUV放射線または日光、例えば波長が200～750nmの光、の影響下に、または高エネルギー電子（電子放射線、90～300keV）での照射によって起こる。例えば、高圧水銀蒸気ランプは光またはUV光用の放射線源として機能し、水銀蒸気はガリウムまたは鉄のような他の元素でドーピングすることにより改質し得る。他の放射線源として、レーザー、パルスランプ（UV閃光源として知られる）、ハロゲンランプまたはエキシマ光が使用できる。照射すべき対象物を機械装置によって放射線源に通過させるように、ラジエータを固定位置に設置してよく、または放射線源を可動とし、硬化中に照射すべき対象物を動かさないことも可能である。UV硬化において架橋させるのに通常十分な照射線量は、80～5000mJ/cm²の範囲内である。

【0038】

10

照射は、場合により、酸素を排除して、例えば不活性ガス雰囲気下または酸素を減少させた雰囲気下で行い得る。窒素、二酸化炭素、希ガスまたは燃焼ガスは、不活性ガスとして好適である。更に、放射線透過媒体（例えば、プラスチックシート、ガラスまたは水などの液体）で塗膜を覆って照射を行うこともできる。

【0039】

照射線量と硬化条件に従って、当業者に既知の方法で、任意に用いられる開始剤のタイプと濃度を変更される。

【0040】

特に好ましくは、上述のUV-Aラジエータを用いて硬化を行う。その際、光開始剤は、コーティングの固形分に基づき0.1～15重量%、特に好ましくは2.0～7.0重量%の濃度で用いられる。これらのコーティングは、200～600 nmの波長範囲で測定した200～3000 mJ/cm²の線量を用いて硬化するのが好ましい。

20

【0041】

本発明の塗料組成物がイソシアネート基（成分A3）を含有する場合、熱エネルギーの影響によっても硬化する。熱エネルギーは、通例利用されているコーティング技術において慣用される赤外ラジエータ、近赤外ラジエータ及び/又は加熱炉を用い、放熱、熱伝導及び/又は熱対流によってコーティング中へ導入し得る。ラッカー塗装修理の場合、赤外ラジエータが好ましい。若しくは、周囲の熱は穏やかな硬化にとって十分であり得、そのため、追加の熱エネルギーを系中へ導入する必要はない理由から、硬化のための熱源の使用は行われない。

30

【0042】

イソシアネート基が存在する際、化学線及び熱エネルギー/周囲熱の作用によって独立した二つの化学機構が開始されるため、化学線/熱エネルギーのシーケンス、つまりそのメカニズムが進行するシーケンスを、所望する任意の方法で組み合わせ得る。好ましくは、任意に存在する有機溶剤及び/又は水を、まず、コーティング技術において慣用される方法によって除去することが好ましい。好ましい変形においては、その後、最初に化学線の作用によって、完全または部分的な硬化を実行する。その際、熱硬化は直後または後にあって、また、同一または異なった場所で起こり得る。

【実施例】

【0043】

40

特に指摘をしなければ、全ての百分率は重量によるもの（重量%）と理解されるものとする。

酸価：試料のmg KOH/gとして表示、プロモチモールブルー（エタノール溶液）を用いて0.1 mol/L NaOH溶液で滴定、色調変化はDIN 3682に基づくイエローによる（グリーンないしブルーを経由）。

【0044】

ヒドロキシル価：試料のmg KOH/gとして表示、ジメチルアミノピリジン触媒により無水酢酸で低温アセチル化後に0.1 mol/Lメタノール性KOH溶液で滴定。

【0045】

イソシアネート含量：百分率として表示、ブチルアミンとの反応後に0.1 mol/L 塩酸で

50

逆滴定。DIN EN ISO 11909に準じた。

【0046】

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) : 溶離剤 THF、RI検出、ポリスチレン標準で校正後に積分。

【0047】

粘度 : 回転式粘度計、23 にて剪断速度 40 s^{-1} で測定。

ガラス転移温度は、加熱速度 10 K/分 を用いてDSC (示唆走査熱量計) によって測定した。

【0048】

比較例用成分の調製 :

10

実験例 1 : グリシジル官能性ポリアクリレート

パート 1 : 酢酸ブチル1200 gをV4Aスチール (クロム-ニッケル鋼 1.4571) 圧力反応容器へ入れ、155 に加熱した (反応器の初期圧は約2.7 bar)。次に、グリシジルメタクリレート924.0 g、メチルメタクリレート805.2 g及びn-ブチルアクリレート818.4 gの溶液を3時間にわたって計量した。ジtert-ブチルペルオキシド (Peroxan (登録商標) DB, Pergan GmbH, ボホルト, ドイツ) 92.4 gの酢酸ブチル160 g中溶液を3.5時間にわたって同時に計量した。攪拌を1時間継続し、混合物を40 に冷却し、最後にT5500デプス・フィルター (Seitz-Filter-Werke, バートクロイツナハ, ドイツ) で濾過した。

20

【0049】

パート 2 : パート 1 で先に得た生成物175.9 g、アクリル酸18.6 g、錫2-エチルヘキサノエート (Desmorapid (登録商標) S0, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 0.20 g、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.39 g、2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシド1.96 mg及び酢酸ブチル4.91 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコへ入れ、混合物を90 に加熱し、窒素を導入しながら22時間反応させた。すると、粘度が670 mPas/23、固形分が66.1%、OH価が88.7 mg KOH/g及び酸価が4.8 mg KOH/gの生成物を生じた。

【0050】

実験例 2 : アクリロイル官能性及びヒドロキシ官能性ポリアクリレート

30

パート 1 にて、酢酸ブチル1200 g、グリシジルメタクリレート636.9 g、メチルメタクリレート1401.1 g、イソボルニルメタクリレート254.7 g及びn-ブチルアクリレート254.7 g、及びジtert-ブチルペルオキシド (Peroxan (登録商標) DB, Pergan GmbH, ボホルト, ドイツ) 92.6 gの酢酸ブチル160 g中溶液を使用する以外は、実験例 1 を繰り返した。次に、パート 2 にて、パート 1 の生成物928.1 g、アクリル酸67.4 g、錫2エチルヘキサノエート (Desmorapid (登録商標) S0, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 1.84 g、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.60 g、2,5-ジtert-ブチルヒドロキノン0.12 g、p-メトキシフェノール1.84 g及び酢酸ブチル4.91 gを使用した。すると、粘度が20,300 mPas/23、固形分が65.2%、OH価が59 mg KOH/g及び酸価が5.7 mg KOH/gの生成物を生じた。

40

【0051】

本発明による塗料組成物用ポリウレタンの調製 :

実験例 3 :

前駆体 : イソホロンジイソシアネート (Desmodur (登録商標) I, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 907.3 g、ジブチル錫ジラウレート (Desmorapid (登録商標) Z, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 0.34 g及び2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.68 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコに入れ、混合物を50 に加熱した。次に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート441.1 gを徐々に計量した。強い発熱反応によって、50~65 の間の温度が維持された。NCO含量が14.8%に到達したと

50

き、生成物を冷却した。

【0052】

ウレタンアクリレート：前駆体108.1 g、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.10 g及び酢酸ブチル40.0 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコに入れ、混合物を70 に加熱した。次に、エタンジオール11.5 gを徐々に計量した。発熱反応によって、70～75 の間の温度が維持された。NCO含量が0.1%に到達したとき、生成物を冷却した。固形分：74.1%、粘度：33,500 mPas/23 、APHA色指数：35。

【0053】

実験例4：

前駆体：イソホロンジイソシアネート (Desmodur (登録商標) I, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 1089.0 g、ジブチル錫ジラウレート (Desmorapid (登録商標) Z, Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ) 0.38 g及び2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.75 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコに入れ、混合物を50 に加熱した。次に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート409.1 gを徐々に計量した。強い発熱反応によって、50～65 の間の温度が維持された。NCO含量が17.8%に到達したとき、生成物を冷却した。

【0054】

ウレタンアクリレート：前駆体669.9 g、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.60 g及び酢酸ブチル200.0 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコに入れ、混合物を70 に加熱した。次に、ブタンジオール127.8 gを徐々に計量した。発熱反応によって、70～75 の間の温度が維持された。NCO含量が0.1%に到達したとき、生成物を冷却した。固形分：73.5%、粘度：22,000 mPas/23 、APHA色指数：38。

【0055】

実験例5：

実験例3の前駆体669.9、2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール0.52 g及び酢酸ブチル300.0 gを、還流冷却器、攪拌機及びガス注入管を備えた三口フラスコへ入れ、混合物を70 に加熱した。次に、グリセロール97.5 gを徐々に計量した。発熱反応によって、70～75 の間の温度が維持された。NCO含量が0.1%に到達したとき、生成物を冷却した。固形分：72.2%、粘度：64,000 mPas/23 、APHA色指数：37、ヒドロキシル価：62 mg KOH/g。

【0056】

10

20

30

【表 1】

本発明による塗料組成物及び比較用塗料組成物、それから得られるコーティングの調製：

| 実験例 | 比較 | | | | 本発明による | | | |
|-----------|------|------|------|------|--------|------|-------|-------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Ex. 1の生成物 | 50.0 | | 50.0 | | | | | |
| Ex. 2の生成物 | | 50.0 | | 50.0 | | | | |
| Ex. 3の生成物 | | | | | | | 100.0 | |
| Ex. 4の生成物 | | | | | | | | 100.0 |
| Ex. 5の生成物 | | | | | 50.0 | 50.0 | | |
| PETIA | | | | | | | 18.5 | 18.5 |
| 光開始剤 | 4.8 | 4.3 | 7.6 | 6.1 | 4.7 | 6.6 | 10.5 | 10.5 |
| DBTL | 2.4 | 2.2 | 3.8 | 3.1 | 2.3 | 3.3 | 5.3 | 5.3 |
| 酢酸エチル | 10.0 | 25.0 | 19.9 | 34.9 | 20.0 | 27.6 | 50.0 | 48.0 |
| N3390 | 15.9 | 11.4 | | | 12.1 | | | |
| XP 2510 | | | 46.2 | 33.2 | | 35.1 | | |
| LS 2337 | | | | | | | 12.7 | 12.7 |

10

20

【0057】

全ての量は[g]表示である。

【0058】

PETIAは、ヒドロキシ基を含有する、ペンタエリスリトールとアクリル酸の工業級反応生成物（UCB, S.A., BE製）である。

【0059】

アルファ-ヒドロキシケトン（Irgacure（登録商標）184, Ciba Speciality Chemicals, パーゼル, CH）とモノアシルホスフィンオキシド（Lucerin（登録商標）TP0, BASF AG, ルートウィヒスハーフェン, ドイツ）の重量比3:1による混合物（酢酸エチル中50%溶液）を、光開始剤として使用した。

30

【0060】

DBTLは、ジブチル錫ジラウレート（KEVER-KAT DBTL 162, Kever-Technologie GmbH & Co. KG, Ratingen, ドイツ）の1%溶液（酢酸エチル中）を表す。

【0061】

N3390は、Desmodur（登録商標）N3390（Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ）、主にイソシアヌレート構造単位を含むヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネート（酢酸ブチル中90%溶液、NCO含量：19.6%、粘度：650 mPas/23）を表す。

【0062】

XP 2510は、Roskydal（登録商標）UA XP 2510（Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ）、イソシアネート含有ウレタンアクリレート（酢酸ブチル中90%溶液、NCO含量：6.7%、粘度：16,000 mPas/23）を表す。

40

【0063】

LS 2337は、Roskydal（登録商標）UA VP LS 2337（Bayer AG, レーバークーゼン, ドイツ）、イソシアネート含有ウレタンアクリレート（100%、NCO含量：12.5%、粘度：10,000 mPas/23）を表す。

【0064】

塗料組成物を調製するために、まず、イソシアネートを含有しない全ての成分を、均一に混合した。その後、塗布の直前に、イソシアネート含有成分を加えてかき混ぜた。次に、150 μ mのコーティングナイフによって、既配合ラッカーをガラス板へ塗布した。

50

【 0 0 6 5 】

【表 2】

| | 比較 | | | | 本発明による | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|--------|------|------|------|
| 実験例 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 塗料組成物 | | | | | | | | |
| 計算固形分 [%] | 60.4 | 48.4 | 60.4 | 50.4 | 55.2 | 56.7 | 56.1 | 56.6 |
| 流れ時間 DIN 4 cup [s] | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 表面乾燥後のコーティング (UV照射なし) | | | | | | | | |
| T1 乾燥 (DIN 53150) [min] | 50 | 25 | 140 | 60 | 30 | 25 | 85 | 120 |
| T3 乾燥 (DIN 53150) [min] | 300 | 330 | >480 | >480 | 210 | >480 | >480 | >480 |
| 表面乾燥15分及びUV照射の後のコーティング | | | | | | | | |
| 2分間のUV硬化 | 粘着性 | 柔い | 粘着性 | 粘着性 | 柔い | 硬い | 硬い | 硬い |
| 5分間のUV硬化 | 柔い | 硬い | 柔い | 硬い | 硬い | 硬い | 硬い | 硬い |
| 硬化後の層厚さ [μm] | 35 | 35 | 40 | 35 | 35 | 35 | 45 | 45 |
| 室温2時間後の振子型 硬度 [s] | 53 | 76 | 53 | 80 | 122 | 165 | 157 | 165 |
| 室温96時間後の振子 型硬度 [s] | 153 | 167 | 135 | 148 | 190 | 197 | 181 | 187 |

10

20

【 0 0 6 6 】

室温で15分の通風後、Panacol UV-F 900 UV-Aランプ (Panacol-Elosol GmbH, DE製) によって、20 cmの距離で2分間または5分間照射することにより、UV硬化を行う。

【 0 0 6 7 】

次に、5分照射した試料上の層厚さを、DeFelsko 6000計測器 (DeFelsko Corporation, ニューヨーク, USA製) によって測定した。

30

【 0 0 6 8 】

本発明による結合剤だけが、全ての要件：高い固形分 (クリアラッカーの吹き付け粘度にとって55%を超える)、良好な物理的表面乾燥、例えば隠れた領域での (120分間のT1乾燥)、純粋なUV-A光下での高いUV反応性 (2~5分間でのUV硬化) 及び迅速な後硬化 (振子型硬度は、照射後2時間以内に120秒を超える) を満足する。比較用の結合剤は、常に、少なくとも2つの試験特性において、これらの要件を満たさない。

【 0 0 6 9 】

以上のように本発明を例示の目的で詳細に説明したが、かかる詳細は単なる例示目的であって、クレームに限定し得たこと以外は、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、当業者によって変形をなし得ると理解されるべきである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ヤン・ヴァイカルト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ベルクシュトラッセ 1 1 5 アー番

(72)発明者 ホルガー・ムントシュトック

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 9 2 9 ヴェルメルスキルヒェン、ロルツィングシュトラッセ 1 1 番

(72)発明者 イェルク・シュミッツ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 5 ケルン、ヴィーナー・プラッツ 2 番

F ターム(参考) 4J038 DG001 DG051 DG101 DG261 DG271 FA012 FA112 FA172 GA01 GA03

GA11 KA02 KA03 KA04 KA08 KA09 KA10 KA12 MA13 PA17

PB07

【 外 国 語 明 細 書 】

COATING COMPOSITIONS

CROSS REFERENCE TO RELATED PATENT APPLICATION

The present patent application claims the right of priority under 35 U.S.C. §119 (a)-(d) of German Patent Application No.103 57 713.0, filed December 9, 2003.

5

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to quick-drying, solvent-based coating compositions and to their preparation and use.

10

2. Description of the Prior Art

Quick-drying, solvent-based coating compositions can be cured with actinic radiation and are used especially in the repair lacquering of motor vehicles.

15 Lacquers curable with actinic radiation are known as highly productive coating compositions. One disadvantage of these lacquers, especially in the case of systems based on the photopolymerization of acrylates or methacrylates, is that they only cure in those surface regions of the coated object which have been irradiated with an adequate dose and intensity. For objects of more complicated

20 shape, it is therefore preferable to use dual-cure coating compositions, which, in addition to photopolymerization, also rely on a curing mechanism independent of irradiation, for example a crosslinking reaction of polyisocyanates with polyols. However, said crosslinking reaction typically proceeds very slowly at room temperature (>24 h) or within about 30 min at temperatures of 130°C. For some

25 applications, especially for the coating of temperature-sensitive objects or objects which cannot economically be heated to temperatures of approx. 130°C because of their size and geometry, it is necessary to cure the lacquer within a short period of

time without heating, and in some cases without irradiation, so that three-dimensional shapes and parts of the bodies to be coated which escape exposure because of their geometry can also be provided with a cured coating.

- 5 Particularly in the repair lacquering of motor vehicles, but also for other lacquering processes performed manually, there are considerable doubts as to whether, for reasons of cost and health and safety at work, the high-pressure and medium-pressure mercury vapour radiators typically used e.g. in the industrial lacquering of wood/furniture or for curing printing inks can also be used in the manual sector.
- 10 The latter sector preferentially uses inexpensive mobile radiators with emissions mostly restricted to the so-called UV-A region of the electromagnetic spectrum, whose dose and intensity are substantially lower. There is therefore a need for coating compositions that exhibit rapid drying or curing on irradiation with UV-A light even in non-irradiated or inadequately irradiated regions. Furthermore, the
- 15 proportion of volatile organic solvents in the fully-processed coating composition should be minimal in the spray application that is typically used.

WO 00/063 015 teaches the production of a laminated sheet capable of being deep drawn, which has a radiation-curable coating containing a binder with a glass

20 transition temperature (T_g) above 40°C. The coating compositions used have very high viscosities and a spray application at room temperature is not described. The radiation curing is effected with high-energy UV radiation or electron radiation, usually at elevated temperature; curing exclusively with UV-A radiation is not described.

25

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to coating compositions which are curable by UV-A radiation and contain at least one amorphous polyurethane with a glass transition temperature of from 35°C to 100°C, the proportion by weight of soft

30 groups in said amorphous polyurethane being less than 30 wt. %.

- 3 -

The present invention is also directed to a process for the preparation of the above-described coating compositions that includes mixing all of the components that are free of isocyanate groups, and mixing in the components that contain free isocyanate groups just before application to a substrate.

5

The present invention is additionally directed to a method of repairing lacquering by applying the above-described composition to a lacquered object.

The present invention is further directed to large objects lacquered with the above-described compositions as well as to substrates coated with at least one layer obtained from the above-described coating compositions.

10

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Other than in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers or expressions referring to quantities of ingredients, reaction conditions, etc. used in the specification and claims are to be understood as modified in all instances by the term "about."

15

It has been found that solvent-based coating compositions which contain certain urethane acrylates and/or methacrylates, hereafter denoted as urethane (meth)-acrylates, with a high glass transition temperature and a comparatively low solution viscosity exhibit a very good reactivity on irradiation with UV-A light and very rapid drying in non-irradiated regions.

20

The invention accordingly provides one-component or multicomponent solvent-based coating compositions which are curable by UV-A radiation and contain at least one amorphous polyurethane with a glass transition temperature of 35 to 100°C, the proportion by weight of soft groups in said amorphous polyurethane being less than 30 wt.%.

25

30

- 4 -

The invention also provides the preparation of the coating compositions and their use for the coating of various substrates, as well as substrates coated with the coating compositions according to the invention.

- 5 The coating compositions according to the invention can cure purely by radiation-induced free-radical polymerization or can additionally crosslink by radiation-independent mechanisms such as (poly)addition reactions or possibly also polycondensation reactions. Curing under the influence of oxygen is another possibility. Preferred crosslinking mechanisms are those which proceed at low
10 temperatures, especially below 60°C, within eight hours to a sufficient degree of completion that even the non-irradiated coating cures until dry to handle. Particular examples are the isocyanate-hydroxyl reaction and the reaction of isocyanate with aminic components. Depending on the presence and type of the additional crosslinking mechanism, it is advisable to prepare the coating
15 composition in several separate components and only to combine these shortly before coating. Alternatively, it may be advisable to mask or block at least one chemical functionality used for crosslinking without irradiation. Examples are certain blocked polyisocyanates (e.g. WO 03/004 545) that react at low temperatures, especially below 60°C, or masked polyhydroxyl compounds such as
20 certain orthoester or oxazolidine compounds like the cyclic orthoester compounds or urethane bisoxazolidines described in EP-A 0 882 106, e.g. OZ hardener (Bayer AG, Leverkusen, DE), which, under the influence of water, especially atmospheric moisture, release chemical groups capable of reacting with isocyanates.

25

- The amorphous polyurethanes used according to the invention with a glass transition temperature of 35 to 100°C, preferably of 40 to 76°C and particularly preferably of 40 to 52°C, are preferably linear, but can also be branched, and can carry no additional functional groups, but preferably do carry additional functional
30 groups. Preferred functional groups are those which participate in the chemical curing mechanisms of the coating compositions according to the invention. These

are particularly hydroxyl groups, isocyanate groups and/or groups polymerizable by actinic radiation, (meth)acrylate groups being a preferred example.

Particularly preferred polyurethanes are those which have a minimal influence on the solids content of the coating composition adjusted to the processing viscosity
5 with solvent. As an approximation, these are particularly polyurethanes which have a low melt viscosity. Particularly preferred polyurethanes are disclosed in U.S. Patent Application Publication 2003/0134125 as binders for UV-curing powder coatings. The definition of soft groups disclosed in said patent
10 specification also applies correspondingly to the polyurethanes of the coating composition according to the invention. The relevant portions of U.S. Patent Application Publication 2003/0134125 are herein incorporated by reference.

Apart from the amorphous polyurethanes described, the coating compositions according to the invention can contain other components, at least one of
15 components A2 to A4 and/or the amorphous polyurethane containing one or more functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation:

- 20 A1) at least one photoinitiator,
- A2) optionally at least one compound which has at least one isocyanate-reactive group and optionally contains one or more functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation,
- 25 A3) optionally polyisocyanates which optionally contain one or more functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation,

- 6 -

A4) optionally compounds which carry functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation, and which have neither isocyanate groups nor isocyanate-reactive groups,

5

A5) optionally catalysts and

A6) optionally auxiliary substances and additives.

10 Photoinitiators A1 are initiators activatable by actinic radiation which initiate free-radical polymerization of the appropriate polymerizable groups. Photoinitiators that are activated by UV-A and/or visible light are preferred here. Photoinitiators are commercially available compounds known per se which fall into two types: unimolecular (type I) and bimolecular (type II) initiators. Examples of type I
15 systems are aromatic ketone compounds, e.g. benzophenones in combination with tertiary amines, alkylbenzophenones, 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone (Michler's ketone), anthrone and halogenated benzophenones, or mixtures of said types. Also suitable are type II initiators such as benzoin and its derivatives, benzil ketals, acylphosphine oxides, e.g. 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine
20 oxide, bisacylphosphine oxides, phenylglyoxylic acid esters, camphorquinone, α -aminoalkylphenones, α,α -dialkoxyacetophenones and α -hydroxyalkylphenones. It may also be advantageous to use mixtures of these compounds. The type and concentration of photoinitiator must be adapted, in a manner known to those skilled in the art, according to the radiation source used for curing. A more
25 detailed description can be found e.g. in P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 3, 1991, SITA Technology, London, pp 61 - 328.

- 7 -

The compounds of component A2) can be monomeric, oligomeric or polymeric and they contain at least one and preferably two or more isocyanate-reactive groups such as hydroxyl, amino, aspartyl and/or thiol groups, hydroxyl groups being preferred.

5

Suitable compounds of component A2) are low-molecular aliphatic, araliphatic or cycloaliphatic diols, triols and/or higher polyols having short chains, i.e. containing 2 to 20 carbon atoms. Examples of diols are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 1,2-
10 propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 2-ethyl-2-butyl-propanediol, trimethylpentanediol, positional isomers of diethyloctanediols, 1,3-butylene glycol, cyclohexanediol, 1,4-cyclohexane-dimethanol, 1,6-hexanediol, 1,2-and 1,4-cyclohexanediol, hydrogenated bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane) and 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl
15 2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate. Examples of suitable triols are trimethylolethane, trimethylolpropane and glycerol. Suitable alcohols of higher functionality are ditrimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol and sorbitol.

20 Other suitable compounds are higher-molecular polyols such as polyesterpolyols, polyetherpolyols, hydroxy-functional acrylic resins, hydroxy-functional polyurethanes and corresponding hybrids (cf. Römpp Lexikon Chemie, pp 465 - 466, 10th ed., 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart).

25 Other compounds of component A2) which can be used are any compounds, individually or in arbitrary mixtures, which have at least one isocyanate-reactive group and at least one unsaturated functional group that undergoes a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation.

30

It is preferable to use α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives such as acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, maleimides and acrylamides, as well as vinyl ethers, propenyl ethers, allyl ethers and compounds containing dicyclopentadienyl units, which have at least one isocyanate-reactive group, particular preference
5 being given to acrylates and methacrylates having at least one isocyanate-reactive group.

Examples of suitable hydroxy-functional acrylates or methacrylates are compounds such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, polyethylene oxide mono(meth)acrylates,
10 polypropylene oxide mono(meth)acrylates, polyalkylene oxide mono(meth)acrylates, poly(ϵ -caprolactone) mono(meth)acrylates, e.g. Tone[®] M100 (Dow, Schwalbach, DE), 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl (meth)acrylate, 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl (meth)acrylate, the hydroxy-functional mono-, di- or tetraacrylates of polyhydric alcohols such as
15 trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or dipentaerythritol, ethoxylated, propoxylated or alkoxylated trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol or dipentaerythritol, or technical-grade mixtures thereof.

Other suitable compounds are isocyanate-reactive oligomeric or polymeric
20 compounds containing unsaturated acrylate and/or methacrylate groups, either on their own or in combination with the above-mentioned monomeric compounds. Preference is given here to polyester acrylates containing hydroxyl groups and having an OH content of 30 to 300, preferably of 60 to 200 and particularly preferably of 70 to 120 mg KOH/g.

25

The preparation of polyester acrylates is described in DE-A 4 040 290 (p. 3, l. 25 - p. 6, l. 24), DE-A 3 316 592 (p. 5, l. 14 - p. 11, l. 30) and P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp 123 - 135.

30

- 9 -

The following compounds known per se can also be used: epoxy(meth)acrylates containing hydroxyl groups and having OH contents of 20 to 300 mg KOH/g, preferably of 100 to 280 mg KOH/g and particularly preferably of 150 to 250 mg KOH/g, or polyurethane (meth)acrylates containing hydroxyl groups and having
5 OH contents of 20 to 300 mg KOH/g, preferably of 40 to 150 mg KOH/g and particularly preferably of 50 to 100 mg KOH/g, or acrylated polyacrylates having OH contents of 20 to 300 mg KOH/g, preferably of 40 to 150 mg KOH/g and particularly preferably of 50 to 100 mg KOH/g, as well as mixtures thereof with one another and mixtures with unsaturated polyesters containing hydroxyl groups,
10 and mixtures with polyester (meth)acrylates or mixtures of unsaturated polyesters containing hydroxyl groups with polyester (meth)acrylates. Such compounds are also described in P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London, pp 37 - 56. Epoxy(meth)acrylates containing hydroxyl groups are based
15 especially on reaction products of acrylic acid and/or methacrylic acid with epoxides (glycidyl compounds) of monomeric, oligomeric or polymeric bisphenol A, bisphenol F, hexanediol and/or butanediol or their ethoxylated and/or propoxylated derivatives. Acrylated polyacrylates can be prepared for example by reacting glycidyl-functional polyacrylates with (meth)acrylic acid.

20

Polyisocyanates A3) are aromatic, araliphatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates or polyisocyanates. Mixtures of such diisocyanates or polyisocyanates can also be used. Examples of suitable diisocyanates or polyisocyanates are butylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate
25 (IPDI), 2,2,4- and/or 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes or mixtures thereof with arbitrary isomer contents, isocyanatomethyl-1,8-octane diisocyanate, 1,4-cyclo-hexylene diisocyanate, the isomeric cyclohexanedimethylene diisocyanates, 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluylene diisocyanate,
30 1,5-naphthylene diisocyanate, 2,4'- or 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, triphenylmethane 4,4',4''-triisocyanate or derivatives thereof with a urethane, urea,

carbodiimide, acylurea, isocyanurate, allophanate, biuret, oxadiazinetriene, uretdione or iminooxadiazinedione structure, and mixtures thereof. Preference is given to polyisocyanates based on oligomerized and/or derivatized diisocyanates from which excess diisocyanate has been removed as far as possible by suitable processes, especially those based on hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes, and mixtures thereof. The oligomeric isocyanurates and iminooxadiazinediones of HDI and mixtures thereof, and the oligomeric isocyanurates of IPDI, are particularly preferred.

10

The polyisocyanates A3) can optionally contain one or more functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation. These groups can be prepared by reacting the unsaturated isocyanate-reactive compounds mentioned under A2) with saturated polyisocyanates by methods known per se, e.g. urethanization and/or allophanation, preference being given to the monomeric unsaturated isocyanate-reactive compounds mentioned under A2).

15

Compounds of component A4) which can be used are modified monomers or polymers that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation. The modification is effected by methods known per se and consists in introducing appropriate chemical functionalities into the molecules. Suitable compounds are α,β -unsaturated carboxylic acid derivatives such as acrylates, methacrylates, maleates, fumarates, maleimides and acrylamides, as well as vinyl ethers, propenyl ethers, allyl ethers and compounds containing dicyclopentadienyl units. Acrylates and methacrylates are preferred. Examples include the reactive thinners known in radiation curing technology (cf. Römpp Lexikon Chemie, p. 491, 10th ed., 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) or the binders known in radiation curing technology, such as polyether acrylates, polyester acrylates, urethane acrylates, epoxyacrylates,

25

30

- 11 -

melamine acrylates, silicone acrylates, polycarbonate acrylates and acrylated polyacrylates, provided they have a hydroxyl group content below 30, preferably below 20 and particularly preferably below 10 mg KOH/g.

- 5 The acrylic acid or methacrylic acid esters, preferably the acrylic acid esters, of the following alcohols may be mentioned as examples of constituents of A4). Mono-hydric alcohols are the isomeric butanols, pentanols, hexanols, heptanols, octanols, nonanols and decanols, and also cycloaliphatic alcohols such as isoborneol, cyclohexanol and alkylated cyclohexanols, and dicyclopentanol, arylaliphatic
- 10 alcohols such as phenoxyethanol and nonylphenylethanol, and tetrahydrofurfuryl alcohols. It is also possible to use alkoxylated derivatives of these alcohols. Examples of dihydric alcohols are alcohols such as ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol, the isomeric butanediols, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 2-ethylhexanediol and tripropylene
- 15 glycol, as well as alkoxylated derivatives of these alcohols. Preferred dihydric alcohols are 1,6-hexanediol, dipropylene glycol and tripropylene glycol. Alcohols with more than two hydroxyl groups are glycerol, trimethylolpropane, ditrimethylolpropane, pentaerythritol and dipentaerythritol, as well as alkoxylated derivatives thereof.
- 20
- Constituents of A5) which can be used concomitantly to accelerate the curing of the isocyanates with the respective isocyanate-reactive compounds A2) are the catalysts known in isocyanate chemistry. Suitable catalysts in the case of unblocked isocyanates are tertiary amines and tin, zinc or bismuth compounds,
- 25 especially triethylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, tin dioctoate or dibutyltin dilaurate.

The amount of catalyst A5) can be adapted to the curing requirements by those skilled in the art, consideration being given especially to the curing temperature,

30 the required curing rate and optionally the pot life in the case of free isocyanate

groups. Suitable amounts of catalyst to be used are e.g. 0.01 to 2 wt.%, preferably 0.05 to 1 wt.% and particularly preferably 0.07 to 0.6 wt.%, based on the total solids content.

- 5 Additives or auxiliary substances conventionally used in the technology of lacquers, paints, printing inks, sealants and adhesives can be present as component A6).

Other additives which can be used are stabilizers, light stabilizers such as UV absorbers and sterically hindered amines (HALS), especially N-acylated HALS like
10 Sanduvor[®] 3058 (Clariant, Muttentz, CH) or Tinuvin[®] 622 (Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basle, CH), and also antioxidants, fillers and lacquer aids, e.g. antisetling agents, defoaming agents and/or wetting agents, flow control agents, reactive thinners, plasticizers, catalysts, auxiliary solvents and/or thickeners, as well as pigments, dyestuffs and/or flatting agents. The use of light
15 stabilizers and the various types are described for example in A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

The proportions of amorphous polyurethanes A2), A3) and A4) can vary within wide limits. A high proportion of amorphous polyurethane in the coating
20 composition improves the physical drying. Curing in non-exposed regions can also be influenced by the additional crosslinking mechanism. If component A3) contains many, optionally reactive isocyanate groups and if the proportions of isocyanate-reactive groups in A2) and/or the amorphous polyurethane are commensurate therewith - a ratio of isocyanate to isocyanate-reactive groups of
25 1:1 is preferred - the crosslinking density and hence the resistance in the non-irradiated region increase. As the proportion of A4 in the coating composition increases, so the physical drying deteriorates. In non-irradiated regions, A4) remains uncrosslinked as a plasticizer. The amount of A4) is therefore preferably

- 13 -

limited to less than 50 wt.%, especially less than 25 wt.%. The proportion of amorphous polyurethane in the coating composition is preferably more than 20 wt.%, especially more than 35 wt.%.

- 5 The coating compositions according to the invention can be prepared by first mixing together all the components that are free of isocyanate groups, the components that contain free isocyanate groups only being mixed in just before application to a substrate.
- 10 The coating compositions according to the invention can be applied to a very wide variety of substrates by the conventional techniques, for example by spraying, rolling, knife coating, pouring, spraying, brushing, impregnation or dipping, or by printing techniques such as gravure, flexographic or offset printing, or by transfer methods. Examples of suitable substrates are wood, metal, including particularly
- 15 metal as used in so-called wire, coil, can or container lacquering applications, also plastic, including plastic in sheet form, especially ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM and UP (abbreviations as defined in DIN 7728T1), paper,
- 20 leather, textiles, felt, glass, derived timber products, cork, inorganically bonded substrates such as plywood and fibreboard, electronic components or mineral substrates. It is also possible to lacquer substrates made up of different materials taken from those mentioned above, or already coated substrates. As a further possibility, the coating compositions can be applied only temporarily to a substrate,
- 25 and then partially or completely cured and peeled off, e.g. to produce sheets.

The coating compositions according to the invention are preferably used in the repair lacquering of, in particular, vehicles such as motor vehicles, aeroplanes, ships and railway vehicles. Conventionally, said vehicles are provided with

30 several layers of lacquer, each layer being composed of different coating compositions. If this lacquer is damaged, it is conventional to carry out repair

lacquering, likewise in several layers. The coating compositions according to the invention can be used in appropriate formulations in each layer, especially in so-called primers or fillers and/or clear lacquers. Repair lacquering is preferably carried out using mobile and especially portable UV radiators. Preferred radiators are those which emit scarcely any UV-C radiation, or none at all, and only low proportions of UV-B radiation. Such radiators are obtainable for example from Dr. K. Hönle GmbH, DE, under the name UVAHAND, from Panacol-Elosol GmbH, DE, under the name Panacol H or Panacol F, and from H+S Autoshot, Canada.

10

The applied layer thicknesses (prior to curing) are typically between 0.5 and 5000 μm , preferably between 5 and 1500 μm and particularly preferably between 15 and 1000 μm . If solvent is used, this is removed by the common methods after application.

15

Radiation curing is preferably effected by the action of high-energy radiation, i.e. UV radiation or daylight, e.g. light with a wavelength of 200 to 750 nm, or by irradiation with high-energy electrons (electron radiation, 90 to 300 keV). The radiation sources used for light or UV light are e.g. high-pressure mercury vapour lamps, it being possible for the mercury vapour to be modified by doping with other elements such as gallium or iron. Other possible radiation sources are lasers, pulsed lamps (known as UV flashlight radiators), halogen lamps or excimer radiators. The radiators can be fixed installations, in which case the object to be irradiated is moved past the radiation source by means of a mechanical device, or the radiators can be mobile, in which case the object to be irradiated does not move during curing. For UV curing the radiation dose that is conventionally sufficient for crosslinking ranges from 80 to 5000 mJ/cm^2 .

25

- 15 -

Irradiation can optionally also be carried out with the exclusion of oxygen, e.g. under an inert gas atmosphere or an oxygen-reduced atmosphere. Suitable inert gases are preferably nitrogen, carbon dioxide, noble gases or combustion gases. Irradiation can also be carried out while the coating is covered with media
5 transparent to the radiation, for example plastic sheets, glass or liquids such as water.

The type and concentration of any initiator used shall be varied in a manner familiar to those skilled in the art according to the radiation dose and curing conditions.

10

Particularly preferably, curing is effected using the UV-A radiators described above. Photoinitiators are then used in concentrations of 0.1 to 15 and particularly preferably of 2.0 to 7.0 wt.%, based on the solids content of the coating. These coatings are preferably cured using a dose of 200 to 3000
15 mJ/cm², measured in the wavelength range from 200 to 600 nm.

20

If the coating composition according to the invention contains isocyanate groups (component A3), it also cures under the action of thermal energy. The thermal energy can be introduced into the coating by radiation, thermal conduction and/or convection, it being conventional to use the infrared radiators, near infrared radiators and/or furnaces commonly employed in coating technology. In the case of repair lacquering, infrared radiators are preferred. Alternatively, the use of a heat source is dispensed with for curing because the ambient heat may be sufficient for gradual curing, making it unnecessary to introduce additional thermal energy
25 into the system. In addition, a reaction with atmospheric moisture can also effect a proportion of the curing.

30

When isocyanate groups are present, two independent chemical mechanisms are initiated by the action of actinic radiation and thermal energy/ambient heat, so the actinic radiation/thermal energy sequence, and hence the sequence in which the mechanisms proceed, can be combined in any desired manner. Preferably, any

- 16 -

organic solvent and/or water present are first removed by the methods conventionally used in coating technology. In a preferred variant, this is followed by complete or partial curing initially under the action of actinic radiation. Thermal curing can then follow immediately or at a later stage, either in the
5 spatially identical place or in a separate place.

EXAMPLES

All percentages are to be understood as being by weight (wt.%), unless indicated otherwise.

10

Acid number: reported in mg KOH/g sample, titration with 0.1 mol/l NaOH solution against bromothymol blue (ethanolic solution), colour change from yellow through green to blue, based on DIN 3682

15

Hydroxyl number: reported in mg KOH/g sample, titration with 0.1 mol/l methanolic KOH solution after acetylation with acetic anhydride in the cold under catalysis with dimethylaminopyridine

20

Isocyanate content: reported in %, back titration with 0.1 mol/l hydrochloric acid after reaction with butylamine, based on DIN EN ISO 11909

Gel permeation chromatography (GPC): elution with THF, RI detection, integration after calibration with polystyrene standard

25

Viscosities: rotating viscometer, measurements at 23°C and 40 s⁻¹ shear rate

Glass transition temperatures were determined by DSC (differential scanning calorimetry) using a heating rate of 10 K/min.

Preparation of components for Comparative Examples:

Example 1: Glycidyl-functional polyacrylate

- 5 Part 1: 1200 g of butyl acetate were placed in a V4A steel (chromium-nickel steel 1.4571) pressure reactor vessel and heated to 155°C (internal reactor pressure approx. 2.7 bar). A solution of 924.0 g of glycidyl methacrylate, 805.2 g of methyl methacrylate and 818.4 g of n-butyl acrylate was then metered in over 3 h. A solution of 92.4 g of ditert-butyl peroxide (Peroxan[®] DB, Pergan GmbH, 10 Bocholt, DE) in 160 g of butyl acetate was metered in simultaneously over 3.5 h. Stirring was continued for one hour and the mixture was cooled to 40°C and finally filtered on a T5500 depth filter (Seitz-Filter-Werke, Bad Kreuznach, DE).

- Part 2: 175.9 g of the product previously obtained in part 1, 18.6 g of acrylic acid, 15 0.20 g of tin 2-ethylhexanoate (Desmorapid[®] SO, Bayer AG, Leverkusen, DE), 0.39 g of 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol, 1.96 mg of 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl and 4.91 g of butyl acetate were placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 90°C and reacted for 22 h while nitrogen was being introduced. 20 This yielded a product with a viscosity of 670 mPas/23°C, a solids content of 66.1%, an OH number of 88.7 mg KOH/g and an acid number of 4.8 mg KOH/g.

Example 2: Acryloyl-functional and hydroxy-functional polyacrylate

- 25 Example 1 was repeated except that 1200 g of butyl acetate, 636.9 g of glycidyl methacrylate, 1401.1 g of methyl methacrylate, 254.7 g of isobornyl methacrylate and 254.7 g of n-butyl acrylate, and a solution of 92.6 g of ditert-butyl peroxide (Peroxan[®] DB, Pergan GmbH, Bocholt, DE) in 160 g of butyl acetate, were used in part 1. 928.1 g of the product of part 1, 67.4 g of acrylic acid, 1.84 g of tin 30 2-ethylhexanoate (Desmorapid[®] SO, Bayer AG, Leverkusen, DE), 0.60 g of

2,6-ditert-butyl-4-methylphenol, 0.12 g of 2,5-ditert-butylhydroquinone, 1.84 g of p-methoxyphenol and 4.91 g of butyl acetate were then used in part 2. This yielded a product with a viscosity of 20,300 mPas/23°C, a solids content of 65.2%, an OH number of 59 mg KOH/g and an acid number of 5.7 mg KOH/g.

- 5 Preparation of polyurethanes for the coating composition according to the invention:

Example 3:

- 10 Precursor: 907.3 g of isophorone diisocyanate (Desmodur® I, Bayer AG, Leverkusen, DE), 0.34 g of dibutyltin dilaurate (Desmorapid® Z, Bayer AG, Leverkusen, DE) and 0.68 g of 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol were placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 50°C. 441.1 g of 2-hydroxypropyl acrylate were
15 then metered in gradually. A temperature of between 50 and 65°C was maintained by the strongly exothermic reaction. When the NCO content had reached 14.8%, the product was cooled.

- Urethane acrylate: 108.1 g of the precursor, 0.10 g of 2,6-ditert-butyl-4-methyl-
20 phenol and 40.0 g of butyl acetate were placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 70°C. 11.5 g of ethanediol were then metered in gradually. A temperature of between 70 and 75°C was maintained by the exothermic reaction. When the NCO content had reached 0.1%, the product was cooled. Solids content: 74.1%,
25 viscosity: 33,500 mPas/23°C, APHA colour index: 35.

Example 4:

- Precursor: 1089.0 g of isophorone diisocyanate (Desmodur® I, Bayer AG,
30 Leverkusen, DE), 0.38 g of dibutyltin dilaurate (Desmorapid® Z, Bayer AG,

- 19 -

Leverkusen, DE) and 0.75 g of 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol were placed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 50°C. 409.1 g of 2-hydroxypropyl acrylate were then metered in gradually. A temperature of between 50 and 65°C was
5 maintained by the strongly exothermic reaction. When the NCO content had reached 17.8%, the product was cooled.

Urethane acrylate: 669.9 g of the precursor, 0.60 g of 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol and 200.0 g of butyl acetate were placed in a three-necked flask equipped
10 with a reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 70°C. 127.8 g of butanediol were then metered in gradually. A temperature of between 70 and 75°C was maintained by the exothermic reaction. When the NCO content had reached 0.1%, the product was cooled. Solids content: 73.5%, viscosity: 22,000 mPas/23°C, APHA colour index: 38.

15

Example 5:

669.9 g of the precursor of Example 3, 0.52 g of 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol and 300.0 g of butyl acetate were placed in a three-necked flask equipped with a
20 reflux condenser, a stirrer and a gas inlet tube, and the mixture was heated to 70°C. 97.5 g of glycerol were then metered in gradually. A temperature of between 70 and 75°C was maintained by the exothermic reaction. When the NCO content had reached 0.1%, the product was cooled. Solids content: 72.2%, viscosity: 64,000 mPas/23°C, APHA colour index: 37, hydroxyl number: 62 mg KOH/g.

- 20 -

Preparation of coating compositions according to the invention and comparative coating compositions, and coatings obtained therefrom:

| Example | Comparative | | | | According to the invention | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|----------------------------|------|-------|-------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Product of Ex. 1 | 50.0 | | 50.0 | | | | | |
| Product of Ex. 2 | | 50.0 | | 50.0 | | | | |
| Product of Ex. 3 | | | | | | | 100.0 | |
| Product of Ex. 4 | | | | | | | | 100.0 |
| Product of Ex. 5 | | | | | 50.0 | 50.0 | | |
| PETIA | | | | | | | 18.5 | 18.5 |
| Photoinitiator | 4.8 | 4.3 | 7.6 | 6.1 | 4.7 | 6.6 | 10.5 | 10.5 |
| DBTL | 2.4 | 2.2 | 3.8 | 3.1 | 2.3 | 3.3 | 5.3 | 5.3 |
| Ethyl acetate | 10.0 | 25.0 | 19.9 | 34.9 | 20.0 | 27.6 | 50.0 | 48.0 |
| N3390 | 15.9 | 11.4 | | | 12.1 | | | |
| XP 2510 | | | 46.2 | 33.2 | | 35.1 | | |
| LS 2337 | | | | | | | 12.7 | 12.7 |

All amounts are in [g].

5

PETIA is the technical-grade reaction product of pentaerythritol with acrylic acid, containing hydroxyl groups, from UCB, S.A., BE.

10 A mixture of an alpha-hydroxy ketone (Irgacure[®] 184, Ciba Speciality Chemicals, Basle, CH) with a monoacylphosphine oxide (Lucerin[®] TPO, BASF AG, Ludwigshafen, DE) in a weight ratio of 3:1, as a 50% solution in ethyl acetate, was used as the photoinitiator.

15 DBTL represents a 1% solution of dibutyltin dilaurate (KEVER-KAT DBTL 162, Kever-Technologie GmbH & Co. KG, Ratingen, DE) in ethyl acetate.

20 N3390 represents Desmodur[®] N3390 (Bayer AG, Leverkusen, DE), an aliphatic polyisocyanate based on hexamethylene diisocyanate, predominantly containing isocyanurate structural units, 90% solution in butyl acetate, NCO content: 19.6%, viscosity: 650 mPas/23°C.

XP 2510 represents Roskydal[®] UA XP 2510 (Bayer AG, Leverkusen, DE), an isocyanate-containing urethane acrylate, 90% solution in butyl acetate, NCO content: 6.7%, viscosity: 16,000 mPas/23°C.

- 5 LS 2337 represents Roskydal[®] UA VP LS 2337 (Bayer AG, Leverkusen, DE), an isocyanate-containing urethane acrylate, 100%, NCO content: 12.5%, viscosity: 10,000 mPas/23°C.

10 To prepare the coating compositions, all the components not containing isocyanate were first mixed together homogeneously. The isocyanate-containing constituents were then stirred in immediately before application. The ready-formulated lacquers were then applied to glass plates with a 150 µm coating knife.

| | Comparative | | | | According to the invention | | | |
|--|-------------|------|-------|-------|----------------------------|------|------|------|
| Example | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Coating composition | | | | | | | | |
| Calculated solids content [%] | 60.4 | 48.4 | 60.4 | 50.4 | 55.2 | 56.7 | 56.1 | 56.6 |
| Flow time in DIN 4 cup [s] | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Coating after surface drying <u>without</u> UV irradiation | | | | | | | | |
| T1 drying (DIN 53150) [min] | 50 | 25 | 140 | 60 | 30 | 25 | 85 | 120 |
| T3 drying (DIN 53150) [min] | 300 | 330 | >480 | >480 | 210 | >480 | >480 | >480 |
| Coating after 15 min of surface drying and UV irradiation | | | | | | | | |
| UV curing for 2 min | tacky | soft | tacky | tacky | soft | hard | hard | hard |
| UV curing for 5 min | soft | hard | soft | hard | hard | hard | hard | hard |
| Layer thickness after curing [µm] | 35 | 35 | 40 | 35 | 35 | 35 | 45 | 45 |
| Pendulum hardness after 2 h at RT [s] | 53 | 76 | 53 | 80 | 122 | 165 | 157 | 165 |
| Pendulum hardness after 96 h at RT [s] | 153 | 167 | 135 | 148 | 190 | 197 | 181 | 187 |

- 22 -

After 15 min of ventilation at RT, UV curing is effected with a Panacol UV-F 900 UV-A lamp from Panacol-Elosol GmbH, DE, by irradiation for 2 min or 5 min at a distance of 20 cm.

- 5 The layer thickness on the sample irradiated for 5 min was then measured with a DeFelsko 6000 meter from DeFelsko Corporation, New York, USA.

Only the binders according to the invention satisfy all the requirements: high solids content (over 55% for the spraying viscosity of a clear lacquer), good physical
10 surface drying, e.g. in concealed regions (T1 drying in 120 min), high UV reactivity under pure UV-A light (UV curing in 2 to 5 min) and rapid post-curing (the pendulum hardness is over 120 s at most 2 h after irradiation). The comparative binders always fail to meet these requirements in at least two of the properties tested.

15

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Coating compositions which are curable by UV-A radiation and contain at least one amorphous polyurethane with a glass transition temperature of
5 from 35°C to 100°C, the proportion by weight of soft groups in said amorphous polyurethane being less than 30 wt.%.
 2. Coating compositions according to Claim 1, comprising the following as
10 other components:
 - A1) at least one photoinitiator,
 - A2) optionally at least one compound which has at least one isocyanate-
15 reactive group and optionally contains one or more functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation,
 - A3) optionally polyisocyanates which optionally contain one or more
20 functional groups that undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation,
 - A4) optionally compounds which carry functional groups that undergo a
25 polymerization reaction with ethylenically unsaturated compounds under the action of actinic radiation, and which have neither isocyanate groups nor isocyanate-reactive groups,
 - A5) optionally catalysts and
30

- 5 A6) optionally auxiliary substances and additives,
 at least one of components A2) to A4) and/or the amorphous
 polyurethane containing one or more functional groups that
 undergo a polymerization reaction with ethylenically unsaturated
 compounds under the action of actinic radiation.
3. Coating compositions according to Claim 1, wherein the amorphous
 polyurethanes have a glass transition temperature of 40 to 76°C.
- 10 4. Coating compositions according to Claim 1, wherein the amorphous
 polyurethanes have a glass transition temperature of 40 to 52°C.
5. Coating compositions according to Claim 1, wherein the amorphous
 polyurethanes have a linear molecular structure.
- 15 6. Coating compositions according to Claim 1, wherein in addition to
 photochemical crosslinking, the compositions are curable by an additional
 crosslinking mechanism which proceeds at temperatures below 60°C within
 eight hours to a sufficient degree of completion that even the non-irradiated
20 coating cures until dry to handle.
7. Coating compositions according to Claim 6, wherein the additional
 crosslinking mechanism is based on the isocyanate-hydroxyl reaction or the
 reaction of isocyanate with aminic components, or on both types of
25 reaction simultaneously.
8. A process for the preparation of coating compositions according to
 Claim 1, comprising mixing all of the components that are free of
 isocyanate groups, and mixing in the components that contain free
30 isocyanate groups just before application to a substrate.

9. A method of repairing lacquering comprising applying the composition according to Claim 1 to a lacquered object.
10. Large objects lacquered with the composition of Claim 1.
- 5 11. The large objects according to Claim 10, wherein the large objects are selected from motor vehicles, aeroplanes, ships and railway vehicles.
12. Substrates coated with at least one layer obtained from the coating compositions according to Claim 1.
- 10 13. Coating compositions according to Claim 1, wherein the auxiliary substances and additives A6) are selected from the group consisting of light stabilizers, antioxidants, fillers, antisetling agents, defoaming agents, wetting agents, flow control agents, reactive thinners, plasticizers, catalysts, solvents, thickeners, pigments, dyestuffs, flattening agents and combinations thereof.
- 15 14. Coating compositions according to Claim 2, wherein the amorphous polyurethanes have a glass transition temperature of 40 to 76°C.
- 20 15. Coating compositions according to Claim 2, wherein the amorphous polyurethanes have a glass transition temperature of 40 to 52°C.
- 25 16. Coating compositions according to Claim 2, wherein the amorphous polyurethanes have a linear molecular structure.

- 26 -

17. Coating compositions according to Claim 2, wherein in addition to photochemical crosslinking, the compositions are curable by an additional crosslinking mechanism which proceeds at temperatures below 60°C within eight hours to a sufficient degree of completion that even the non-irradiated coating cures until dry to handle.
18. Large objects lacquered with the composition of Claim 2.
19. The large objects according to Claim 18, wherein the large objects are selected from motor vehicles, aeroplanes, ships and railway vehicles.
20. Substrates coated with at least one layer obtained from the coating compositions according to Claim 2.

-27-

COATING COMPOSITIONS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Quick-drying, solvent-based coating compositions, which are curable by UV-A radiation and contain at least one amorphous polyurethane with a glass transition temperature of from 35°C to 100°C, the proportion by weight of soft groups in said amorphous polyurethane being less than 30 wt.%. The compositions are prepared by mixing all of the components that are free of isocyanate groups, and mixing in the components that contain free isocyanate groups just before application to a substrate.