

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5957608号
(P5957608)

(45) 発行日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl. F I
CO9D 175/06 (2006.01) CO9D 175/06
CO9D 167/00 (2006.01) CO9D 167/00
CO8G 63/12 (2006.01) CO8G 63/12

請求項の数 15 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-525868 (P2015-525868)	(73) 特許権者	500286643
(86) (22) 出願日	平成25年8月7日 (2013. 8. 7)		アクゾ ノーベル コーティングス インターナショナル ビー ヴィ
(65) 公表番号	特表2015-529720 (P2015-529720A)		オランダ アルンヘム 6824 ベー
(43) 公表日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)		エム フェルベルウェッヒ 76
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/066515	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02014/023751		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成26年2月13日 (2014. 2. 13)	(74) 代理人	100120134
審査請求日	平成27年3月11日 (2015. 3. 11)		弁理士 大森 規雄
(31) 優先権主張番号	12180163.3	(74) 代理人	100128484
(32) 優先日	平成24年8月10日 (2012. 8. 10)		弁理士 井口 司
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104282
(31) 優先権主張番号	61/691,857		弁理士 鈴木 康仁
(32) 優先日	平成24年8月22日 (2012. 8. 22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルポリオール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

70重量%を超える固形分含有量および/または250g/l未満の揮発性有機化合物含有量(VOC)を有し、ポリエステルポリオールおよび硬化剤を含むコーティング組成物であって、前記ポリエステルポリオールが:

(a) 10~40重量%の、分子あたり3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール、

(b) 10~40重量%の、分子あたり2つ以上の酸基または対応するこれらのエステルおよび/または無水物を含む1つ以上のポリカルボン酸、および

(c) 30~75重量%の、飽和および/または実質的に飽和のC₆-C₂₀一価脂肪酸(monobasic fatty acids)の1つまたは混合物であって、前記飽和および/または実質的に飽和の一価C₆-C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物が液体である、脂肪酸の1つまたは混合物

を含む反応体から調製され、

ここで前記ポリエステルポリオールが60を超え200mg KOH/g未満のヒドロキシル価(OHV)を有し、そして各構成成分(a)、(b)または(c)の重量%が(a)+(b)+(c)の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージであり、ここで前記コーティング組成物が周囲温度にて硬化可能な、コーティング組成物。

【請求項2】

前記ポリエステルポリオールが:

10 ~ 40 重量%の構成成分 (a)、
 10 ~ 30 重量%の構成成分 (b)、および
 35 ~ 75 重量%の構成成分 (c)

を含む反応体から調製され、

ここで各構成成分 (a)、(b) または (c) の重量%が (a) + (b) + (c) の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージである、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記ポリエステルポリオールが：

17 ~ 30 重量%の構成成分 (a)、
 14 ~ 25 重量%の構成成分 (b)、および
 46 ~ 67 重量%の構成成分 (c)

を含む反応体から調製され、

ここで各構成成分 (a)、(b) または (c) の重量%が (a) + (b) + (c) の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージである、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記 3 以上のヒドロキシル基を含むポリオールがペンタエリスリトールである、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

前記飽和および / または実質的に飽和の $C_6 - C_{20}$ 脂肪酸の 1 つまたは混合物が、 $C_6 - C_{14}$ 飽和および / または実質的に飽和の脂肪酸の 1 つまたは混合物である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記 1 つ以上のポリカルボン酸が芳香族ジカルボン酸の一種または複数種の混合物を含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

少なくとも 50 モル%の前記 1 つ以上のポリカルボン酸がイソフタル酸である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記ポリエステルポリオールが、1000 ~ 5000 の範囲の数平均分子量 (Mn) を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

25 で 1 ~ 20 ポイズの範囲の粘度を有する、請求項 1 から 8 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

前記硬化剤が少なくとも 1 つのイソシアネート官能性硬化剤である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 11】

イソシアネート基：ヒドロキシル基の化学量論比が 0.5 : 1 ~ 3 : 1 である、請求項 10 に記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載のコーティング組成物でコーティングされた基材。

【請求項 13】

前記 1 つ以上のポリカルボン酸が 1 つ以上の芳香族ジカルボン酸である、請求項 1 から 11 のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 14】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載のコーティング組成物を基材に適用し、前記コーティング組成物を周囲温度で硬化して、前記基材上にコーティング層を形成することによって、基材をコーティングする方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

ツーパック組成物の形態である請求項 1 から 11 のいずれかに記載のコーティング組成物であって、一方のパックが前記硬化剤を含み、他方のパックが前記ポリエステルポリオールを含む、コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、新規なポリエステルポリオール、およびこれらのポリエステルポリオールを含む高固形分含有量で低VOCのコーティング組成物を提供し、この組成物は迅速に硬化し、優れた耐久性を有する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリエステルポリオールおよびポリエステルポリオールを含むコーティング組成物が当分野において公知である。

【0003】

米国特許出願第 2004/0186247号(特許文献1)には、ポリエステルポリオールを含むコーティング組成物が開示されており、このポリエステルポリオールは少なくとも1つのポリオール、少なくとも1つの環状ポリカルボン酸および少なくとも1つのモノカルボン酸から調製される。この場合、ポリオールは、200~400mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価を有していなければならないことが教示されている。特許文献1に開示されているすべてのコーティング組成物は、周囲温度を超える60にて硬化し、すべて300g/lを超える高い揮発性有機化合物含有量(VOC)を有する。本発明の発明者らは、特許請求されるような反応体の選択から調製される200[mg KOH/g]未満のヒドロキシル価を有するポリエステルポリオールを含む組成物が、驚くべきことに、特許文献1に教示される200以上のヒドロキシル価を有するコーティング組成物に比較して優れた耐久性を有するコーティングをもたらすことを見出した。本発明のコーティング組成物は、周囲温度で迅速に硬化でき、特許文献1に例示される組成物よりも低いVOCを有する。

20

【0004】

米国特許出願第 2010/0041820号(特許文献2)には、構成成分の1つとして、複数の不飽和脂肪酸エステルから調製されるポリエステルポリオールを含む空気乾燥アルキド系コーティング組成物が記載されている。脂肪酸エステル上の不飽和炭素鎖の存在は、特許文献2のアルキドコーティング組成物の酸化性架橋機構にとって必須である。しかし、本発明者らは、不飽和の欠点の1つが、コーティング組成物の耐久性を損なうことであることを見出した。本発明のポリエステルポリオールは、実質的に飽和および/または飽和C₆-C₁₈一価脂肪酸(monobasic fatty acid(s))の1つまたは混合物から調製され、この一価脂肪酸の1つまたは混合物は液体であり;結果としてこれらのポリエステルポリオールを含むコーティング組成物は、優れた耐久性を有する。

30

【0005】

米国特許第 6,251,985号(特許文献3)には、ポリエステルポリオールおよびポリイソシアネート構成成分を含む水性コーティング組成物が開示されている。米国特許第 5,869,566号(特許文献4)には、活性水素基を含有するポリマー(特に、活性水素基含有ポリマーは、ポリエステルポリオールを含んでいてもよい)、およびポリイソシアネート硬化剤を含むコーティング組成物が開示されている。両方の米国特許は、モノマー/構成成分について多数の例が記載されており、これらはポリエステルポリオールを調製するために使用できる。ここで特許請求されている構成成分の組み合わせは、優れた耐久性を有する、高固形分の低VOCコーティング組成物に使用するためのポリエステルポリオールを調製するために使用できることは示唆されていない。

40

【0006】

独国特許第 4328092号(特許文献5)には、低固形分の水系多層コーティングシ

50

システムが開示されている。コーティングシステムのベースコート層は、ウレタン変性ポリエステルおよび/またはウレタン変性アルキドから誘導される。ベースコーティング層は、場合により、ブロックポリイソシアネートまたはアミノプラスト硬化剤である硬化剤を含んでいてもよい。しかし、ブロックポリイソシアネートまたはアミノプラスト架橋剤は、硬化を行うために熱を必要とすることが当分野において周知である。そのため、特許文献5の例のコーティング組成物は、熱により硬化される。特許文献5においては、ここで特許請求されるような構成成分の組み合わせが、周囲温度で硬化でき、優れた耐久性を有する高固形分のコーティング組成物に使用するためのポリエステルポリオールを調製するために使用できることは示唆されていない。

【0007】

特許文献5と同様に、米国特許第6,166,111号(特許文献6)、米国特許第4,040,995号(特許文献7)、英国特許第1513769号(特許文献8)および国際公開第99/29760号(特許文献9)にも、硬化のために熱を必要とするコーティング組成物が開示されている。これらの文書において、高固形分/低VOCおよび優れた耐久性を有する周囲温度で硬化性のコーティング組成物を調製する方法は教示も示唆もされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許出願第2004/0186247号

【特許文献2】米国特許出願第2010/0041820号

【特許文献3】米国特許第6,251,985号

【特許文献4】米国特許第5,869,566号

【特許文献5】独国特許第4328092号

【特許文献6】米国特許第6,166,111号

【特許文献7】米国特許第4,040,995号

【特許文献8】英国特許第1513769号

【特許文献9】国際公開第99/29760号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、先行技術に関連する欠点を克服する、ポリエステルポリオールを含むコーティング組成物および新規なポリエステルポリオールに関する。本発明のコーティング組成物は、触媒作用を受ける場合、周囲温度で迅速に硬化し(さらにはそれらが10~30の範囲の温度において4時間未満で乾燥できる程度まで)、高固形分含有量(70重量%を超える)であると共に低VOC(組成物のリットルあたり溶媒250グラム未満(g/l))を有し、良好なフィルムを形成でき、特に先行技術の組成物に比べて優れた耐久性を有することを見出した。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に従うコーティング組成物は、70重量%を超える固形分含有量および/または250g/l未満の揮発性有機化合物含有量を有し:

(a) 約10~約40重量%の、分子のあたり3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール、

(b) 約10~約40重量%の、分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸またはこれらの対応するエステルおよび/または無水物、および

(c) 約30~約75重量%の、飽和および/または実質的に飽和C₆-C₂₀一価脂肪酸の1つまたは混合物であって、この飽和および/または実質的に飽和一価C₆-C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物は液体である、脂肪酸の1つまたは混合物

を含む反応体から調製されるポリエステルポリオールであって、ここでこのポリエステル

10

20

30

40

50

ポリオールは60を超えて200 mg KOH / g未満のヒドロキシル価(OHV)を有し、構成成分(a)、(b)または(c)それぞれの重量%は(a) + (b) + (c)の総重量に対する構成成分の重量パーセンテージである、ポリエステルポリオール、ならびに硬化剤を含み、ここでこのコーティング組成物は周囲温度で硬化できる。

【0011】

好ましくは本発明に従うコーティング組成物は、70重量%を超える固形分含有量および/または250 g / l未満の揮発性有機化合物含有量を有し、

(a)約10~約40重量%の、分子あたりの3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール；(b)約10~約30重量%の、分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸またはこれらの対応するエステルおよび/または無水物；および(c)約35~約75重量%の、飽和および/または実質的に飽和のC₆-C₂₀一価脂肪酸の1つまたは混合物であって、この飽和および/または実質的に飽和の一価C₆-C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物は液体である、脂肪酸の1つまたは混合物を含む反応体から調製されるポリエステルポリオールであって；ここでこのポリエステルポリオールは、60を超えて200 mg KOH / g未満のヒドロキシル価(OHV)を有し、構成成分(a)、(b)または(c)それぞれの重量%は、(a) + (b) + (c)の総重量に対する構成成分の重量パーセンテージである、ポリエステルポリオール；

硬化剤

を含み、ここで、このコーティング組成物は周囲温度で硬化できる。

【0012】

周囲温度にて(または「周囲条件において」)硬化できるコーティング組成物は、硬化を行うために人為加熱を必要としないコーティング組成物である。そのため本発明のコーティングは、追加の加熱なしで適用されたら、基材上にコーティングフィルムを形成するために硬化できる。周囲温度はまた、0 ~ 30 の範囲の温度であることが当分野において一般的に公知である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】暴露時間の関数としての光沢保持率(時間)である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のコーティング組成物は、一般に周囲温度にて迅速に十分硬化し、結果として40~400 μmの典型的な乾燥フィルム厚さを有するフィルムが、適用後12時間、さらには8または6時間後にBKドライトラックレコーダーによって測定される場合にASTM D5895に従って乾燥される。トップコートに関して、コーティングの典型的な乾燥フィルム厚さは、40~100 μmである。プライマーコーティングまたはプライマートップコーティングについて、コーティングの典型的な乾燥フィルム厚さは、100~500 μmである。

【0015】

このため、ポリエステルポリオールを調製するために使用される構成成分(a)(b)および(c)の量は、ポリエステルポリオールが60を超えるOHVおよび200 mg KOH / g未満(これは290~920 g / 当量の範囲のヒドロキシル当量に対応する)を有するように選択されなければならない。好ましくはOHVは70~190 mg KOH / gである。最も好ましくはOHVは70~100 mg KOH / gである。

【0016】

ヒドロキシル価は、ASTM方法E222(改訂10)、試験方法Aに従って実験的に決定されてもよい。

【0017】

ヒドロキシル価(OHV)は、1グラムのポリオールにおけるヒドロキシル含有量に等しい水酸化カリウムのミリグラムである。

【0018】

10

20

30

40

50

すなわち、ヒドロキシル価 = $56.1 \times 1000 / \text{ヒドロキシル当量}$ (ここで 56.1 は、水酸化カリウムの原子量であり、 1000 は、サンプル 1 グラムのミリグラム数であり、ヒドロキシル当量は、 1 当量の反応性 OH 基のために必要であるポリオールのグラムである。

【0019】

ポリエステルポリオールの理論ヒドロキシル価 (OHV) は、ポリエステルポリオールを調製するために使用される反応体およびそれらの量が公知である場合、容易に計算できることがコーティングの技術分野において周知である。

【0020】

例えば、本願の実施例 1 からのポリエステル配合物を考慮すれば、この配合物は、 37.40 g のペンタエリスリトール、 30.71 g のイソフタル酸、および 83.70 g の E d e n o r V 8 5 ($\text{C}8 - \text{C}10$ 飽和脂肪酸の混合物 - 酸価 = $359 - 367$) を含有する。

10

【0021】

ペンタエリスリトールは、 136.15 g / mol の分子質量を有し、分子あたり 4 つのヒドロキシル基を含有する。そのため、配合物は、 0.274 ($37.4 / 136.15$) モルのペンタエリスリトールを含有し、配合物に 1.096 ($0.274 * 4$) 当量のヒドロキシルを与える。

【0022】

イソフタル酸は、 166 g / mol の分子質量を有し、分子あたり 2 つの酸基を含有する。そのため、配合物は、 0.185 モル ($30.71 / 166$) のイソフタル酸を与え、これは 0.37 ($0.185 * 2$) 当量のカルボン酸に等しい。

20

【0023】

E d e n o r V 8 5 (酸価仕様の中間点を用いて $= > 363$ mg KOH / g、計算された酸当量は 155 g であり、これは 155 g / mol の計算された分子質量を与える) は、 0.54 モル ($83.70 / 155$) の脂肪酸を与え、これは 0.54 当量のカルボン酸に等しい。

【0024】

そのため、実施例 1 の配合物は、合計 1.096 当量のヒドロキシルと 0.91 ($0.37 + 0.54$) 当量のカルボン酸を含有し、故に配合物においてヒドロキシル基過剰であり、ポリエステルはヒドロキシル官能である。

30

【0025】

ポリエステルの予測収率は、重合中に除去された水 (分子質量 18) の量 ($18 * 0.91 = 16.38$ g) を差し引いたモノマーの重量合計 (37.40 g + 30.71 g + 83.70 g = 151.81 g) である。この場合、予測収率は 135.4 g ($151.81 - 16.38$) である。

【0026】

カルボン酸の 100% 反応において、未反応ヒドロキシル基の当量数は 0.186 ($1.096 - 0.91 = 0.186$) である。この配合物において、ポリエステル (カルボン酸の 100% 反応において) は、 728.1 g ($135.43 / 0.186$) のヒドロキシル当量を有する。そのためポリマーのヒドロキシル価は、 77.0 mg KOH / g ($56100 / 728.1$) である。

40

【0027】

好ましくは、本発明のコーティング組成物は、組成物のリットルあたり 250 グラム未満の揮発性有機化合物含有量 (VOC) および / またはコーティング組成物すべての総重量に基づいて 75 重量% より高い、好ましくは 80 重量% より高い組成物の固形分含有量を含む。

【0028】

コーティング組成物の体積固形分含有量は、ASTM方法 D 2697 に従って決定されてもよい。

50

【0029】

コーティング組成物の揮発性有機化合物含有量（VOC）は、EPA Federal 方法24に従って決定されてもよい。

【0030】

すべての実施形態において、好ましくはポリエステルポリオールは、約10未満、好ましくは5未満である。

【0031】

本発明のポリエステルポリオールは、

約10～約40重量%の分子あたり3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール（構成成分（a））、

約10～約40重量%の、分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸またはこれらの対応するエステルおよび/または無水物（構成成分（b））、および

約30～約75重量%の、飽和および/または実質的に飽和のC₆-C₂₀一価脂肪酸の1つまたは混合物であって、ここでこの飽和および/または実質的に飽和の一価C₆-C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物は液体である、脂肪酸の1つまたは混合物（構成成分（c））を含む反応体から調製され、

ここで、構成成分（a）、（b）または（c）の重量%は、（a）+（b）+（c）の総重量に対するこの構成成分の重量パーセンテージであり、

ここでポリエステルポリオールは、60を超えて200mg KOH/g未満のヒドロキシル価（OHV）を有する。

【0032】

好ましくはポリエステルポリオールは、約10～約40重量%の構成成分（a）、約10～約30重量%の構成成分（b）；および約35～約75重量%の構成成分（c）を含む反応体から調製され；ここでこの各構成成分（a）、（b）または（c）の重量%は、構成成分（a）+（b）+（c）の総重量に対するその構成成分の重量パーセンテージであり、ここでこのポリエステルポリオールは、60を超えて200mg KOH/g未満のヒドロキシル価（OHV）を有する。

【0033】

本発明のポリエステルポリオールは、約10～約40重量%の、分子あたり3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール（構成成分（a））、約10～約30重量%の、分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸またはこれらの対応するエステルおよび/または無水物（構成成分（b））および約35～約75重量%の、飽和および/または実質的に飽和のC₆-C₂₀一価脂肪酸の1つまたは混合物であって、ここでこの飽和および/または実質的に飽和の一価C₆-C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物は液体である、脂肪酸の1つまたは混合物（構成成分（c））から本質的になる反応体から調製されてもよく、構成成分（a）、（b）または（c）の重量%は、（a）+（b）+（c）の総重量に対するその構成成分の重量パーセンテージであり、ここでこのポリエステルポリオールは、60を超えて200mg KOH/g未満のヒドロキシル価（OHV）を有する。

【0034】

【数1】

$$\text{すなわち：構成成分の重量\%} = \frac{\text{構成成分の重量}}{\text{(a) + (b) + (c) の重量}} \times 100$$

【0035】

すべての実施形態において、好ましくは構成成分（a）の重量%は17～30の範囲である。

【0036】

すべての実施形態において、好ましくは構成成分（b）の重量%は14～25の範囲である。

【 0 0 3 7 】

すべての実施形態において、好ましくは構成成分(c)の重量%は46~67の範囲である。

【 0 0 3 8 】

あるいは、すべての実施形態に関して、構成成分(a)の重量%は、20~40；構成成分(b)の重量%は20~40；構成成分(c)の重量%は30~60である。

【 0 0 3 9 】

1つの実施形態において、3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオールは、2~14個の炭素原子を有する1つ以上の脂肪族ポリオールであってもよい。3以上のヒドロキシル基を含むポリオールの例としては、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、プロポキシ化ペンタエリスリトール、エトキシ化ペンタエリスリトール、エトキシ化トリメチロールプロパン、キシリトール、ソルビトール、グルコース、フルクトース、およびスクロースが挙げられる。

10

【 0 0 4 0 】

特に好適な実施形態において、3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオールは、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンおよびグリセロール、最も好ましくはペンタエリスリトールを含む。

【 0 0 4 1 】

3以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオールは、インサイチュ、例えば対応するエポキシ官能性化合物からインサイチュで調製されてもよい。

20

【 0 0 4 2 】

分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸としては、環状ポリカルボン酸およびこれらのエステルまたは無水物、および非環状ポリカルボン酸およびこれらのエステルまたは無水物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

環状ポリカルボン酸の例としては、芳香族ポリカルボン酸および脂環式ポリカルボン酸が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

芳香族ポリカルボン酸の例としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸および無水トリメリト酸が挙げられる。

30

【 0 0 4 5 】

脂環式ポリカルボン酸の例としては、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸およびメチルヘキサヒドロフタル酸、およびこれらのエステルまたは無水物、例えば無水テトラヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸および無水メチルヘキサヒドロフタル酸が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

非環状ポリカルボン酸の例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、オクテニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、およびこれらのエステルまたは無水物、例えばマロン酸のジメチルエステルおよびジエチルエステル、無水コハク酸、無水オクテニルコハク酸、および無水ドデセニルコハク酸が挙げられる。

40

【 0 0 4 7 】

好ましい実施形態において、分子あたり2つ以上の酸基を含む1つ以上のポリカルボン酸は、芳香族ジカルボン酸、またはこれらの対応するエステル/無水物である。芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

特に好適な実施形態において、少なくとも50モル%の、分子あたり2つ以上の酸基を

50

含む1つ以上のポリカルボン酸は、イソフタル酸および/またはこれらの対応するエステルである。

【0049】

ポリエステルポリオールは、飽和および/または実質的に飽和 $C_6 - C_{20}$ 一価脂肪酸の1つまたは混合物から調製され、ここでこの飽和および/または実質的に飽和の一価 $C_6 - C_{20}$ 脂肪酸の1つまたは混合物は、液体である。

【0050】

化合物の飽和度は、ヨウ素価によって定義可能である。実質的に飽和とは、脂肪酸が 30 c g / g 未満のヨウ素価を有することを意味する。ヨウ素価は、センチグラム単位のヨウ素の量であり、これはASTM方法D5768-02(2010)に従って測定される場合に、脂肪酸または脂肪酸の混合物1グラムによって取り入れられる(不飽和結合の存在のため)。

【0051】

好ましくは、飽和および/または実質的に飽和の $C_6 - C_{20}$ 脂肪酸の1つまたは混合物は、 50 c g / g 未満、より好ましくは 20 c g / g 未満、最も好ましくは 10 c g / g 未満のヨウ素価を有する。

【0052】

液体とは、ASTM(1996)D4359-90:材料が液体または固体であるかを決定するための標準試験方法に準拠して定義された液体材料を意味する。この試験方法において、試験下の材料は、38に密閉された缶に保持される。蓋が取り除かれ、缶を逆さにする。缶からの材料のフローは、固体または液体であるかどうかを決定するために観察される。3分以内で合計50mm以下で流れる材料は、固体と考えられる。そうでなければ液体と考えられる。1つの実施形態において、飽和および/または実質的に飽和 $C_6 - C_{18}$ 脂肪酸の1つまたは混合物は、 $C_6 - C_{10}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物である。好ましくは飽和および/または実質的に飽和の $C_6 - C_{18}$ 脂肪酸の1つまたは混合物は、 $C_8 - C_{10}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物である。

【0053】

より短鎖の飽和および/または実質的に飽和の一価脂肪酸(例えば C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 飽和および/または実質的に飽和の一価脂肪酸)は、ASTM(1996)D4359-90に従う液体である。一価脂肪酸における炭素鎖の長さが増大するにつれて、脂肪酸の粘度は、もはや液体ではなく、ワックス状の固体になるまで増大する。例えば、純粋なステアリン酸(C_{18})は、本発明の内容においてワックス状の固体であると考えられる;このため、ポリエステルポリオールを調製するための純粋なステアリン酸の使用は、本発明の範囲外である。

【0054】

しかし、短鎖(例えば $C_6 - C_{11}$)および長鎖(例えば $C_{12} - C_{20}$)飽和および/または実質的に飽和の一価脂肪酸の混合物が使用されてもよいが、ただし脂肪酸の混合物は、ASTM方法D5768-02(2010)に従う液体である。

【0055】

好ましい実施形態において、飽和および/または実質的に飽和の $C_6 - C_{20}$ 脂肪酸の1つまたは混合物は: $C_6 - C_{18}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物、または $C_6 - C_{14}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物、または $C_6 - C_{10}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物、または最も好ましくは $C_8 - C_{10}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物であるが、ただし飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の1つまたは混合物は、ASTM方法D5768-02(2010)に従う液体である。

【0056】

$C_6 - C_{10}$ 飽和脂肪酸の混合物は、液体、例えばEmery Oleochemicalsから入手可能なEdenor V85が市販されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

場合により、コーティング組成物は、分子あたり3つ未満のヒドロキシル基、例えば分子あたり2つのヒドロキシル基（ジオール）または1つのヒドロキシル基（モノアルコール）を含む1つ以上のポリオールを含む。これらのポリオールは、線状および/または分岐の、脂肪族および/または芳香族であってもよい。ジオールの例としては、脂肪族 $C_1 - C_{10}$ 脂肪族ジオール、例えば：1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジメチロールプロピオン酸、1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよびネオペンチルグリコールが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

ポリエステルポリオールは、好ましくは1000 ~ 5000、好ましくは1500 ~ 2500の範囲の数平均分子量（ M_n ）を有する。

【 0 0 5 9 】

数平均分子量数は、ASTM方法D5296 - 11に従ってゲル透過クロマトグラフィを用いて測定できる。

【 0 0 6 0 】

ポリエステルポリオールは、1つ以上のポリオール、ポリカルボン酸の1つまたは混合物、飽和および/または実質的に飽和の一価の脂肪酸の1つまたは混合物から、標準縮合方法によって調製される。1つの方法において、脂肪酸を、ディーンスターク装置、オーバーヘッド攪拌機および熱電対を備えた反応容器に充填し；ポリカルボン酸、ポリオールおよび場合により触媒を、液体脂肪酸中に分散させる。場合により、酸化防止剤、例えばトリフェニルホスフィンを添加して、製品の変色を低下させる。反応温度は、不活性窒素雰囲気下で反応混合物を保持しながら、240の最大温度に徐々に上昇させる。水を、反応混合物から蒸留し、エステル化反応を促進する。反応混合物は、 $< 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ の酸価に加工処理され、キシレンまたは他の共沸溶媒を添加して、ターゲット酸価を達成するために水の除去を促進できる。次いでポリエステルは、室温まで冷却され、場合により必要に応じて溶媒で希釈できる。

【 0 0 6 1 】

本発明に従う非希釈ポリエステルポリオールの粘度は、好ましくは室温（25）にて10 ~ 200ポイズである。有利なことには、本発明のポリエステルポリオールは、室温（25）にて約15ポイズの最大粘度を有する塗料組成物に容易に配合でき、 > 70 重量%の体積固形分含有量、より好ましくは > 75 重量%、 > 80 重量%または > 85 重量%を有するコーティングを配合するために使用できる。

【 0 0 6 2 】

有利なことには、本発明のポリエステルポリオールは、室温（25）にて20ポイズの最大粘度および > 70 重量%、より好ましくは > 75 重量%、 > 80 重量%、最も好ましくは > 85 重量%の体積固形分含有量を有する塗料組成物に容易に配合できる。

【 0 0 6 3 】

本願に従う粘度は、コーン/プレート型粘度計を用いて測定される高剪断粘度として決定される。高剪断粘度は、例えば10, 000 ~ 12, 000 s^{-1} の剪断速度にてASTM D428700に従って高剪断粘度計を用いて測定できる。

【 0 0 6 4 】

6ポイズ以下（25にて）の混合粘度は、6ポイズを超えて20ポイズ（25にて）の混合粘度がブラシまたはローラー（スプレーが好ましい）適用に許容可能であると同時に、エアレススプレー用途に許容可能である。このためコーティング組成物の粘度は、従来の手段によって、例えばスプレーガン、ブラシまたはローラーによって基材に適用できるので好適である。

【 0 0 6 5 】

本明細書に既に記述されるように、コーティング組成物は、ポリエステルポリオールおよび硬化剤を含む。硬化剤は、1つ以上の硬化剤であってもよい。ポリエステルポリオー

10

20

30

40

50

ルおよび硬化剤が共に混合され、次いで基材に適用される場合、硬化剤がポリエステルポリオールと反応し、基材上に硬化したコーティング層を形成する。

【0066】

ポリエステルポリオールにおいてヒドロキシル基と反応して、硬化したコーティング層を形成できる硬化剤は、少なくとも1つのヒドロキシル反応性基を含まなければならない。好ましいヒドロキシル反応性基の例は、イソシアネート基および無水物基が挙げられる。このため、本発明のポリエステルポリオールを硬化するための好ましい硬化剤の例は、ポリイソシアネート硬化剤およびポリ無水物硬化剤である。

【0067】

好ましいポリ無水物硬化剤は、無水物官能基を含有するポリマーである。

10

【0068】

好ましくは硬化剤は、1つ以上のイソシアネート官能性種 / 硬化剤である。

【0069】

イソシアネート官能性硬化剤として作用できるイソシアネート化合物の例としては、脂肪族、脂環式、および芳香族ポリイソシアネートが挙げられる。例えば、トリメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、 α - ジプロピルエーテルジイソシアネート、ジメリン酸ジイソシアネート、例えば D D I 1 4 1 0 (Henkel から)、1, 3 - シクロペンチレンジイソシアネート、1, 2 - シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4 - メチル - 1, 3 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、ノルボルナンジイソシアネート、m - および p - フェニレンジイソシアネート、1, 3 - および 1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)ベンゼン、1, 5 - ジメチル - 2, 4 - ビス(イソシアネートメチル)ベンゼン、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4 - および 2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4, 6 - トルエントリイソシアネート、 α , ω - テトラメチル o -, m -, および p - キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニレンジイソシアネートメタン、4, 4' -

20

30

【0070】

他のイソシアネート化合物は、ポリイソシアネートの付加体、例えばビウレット、イソシアヌレート、アロファネート、ウレチジオンおよびこれらの混合物である。こうした付加体の例は、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート2分子の、ジオール、例えばエチレングリコールへの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート3分子の水1分子への付加体、トリメチロールプロパン1分子のイソホロンジイソシアネート3分子への付加体、ペンタエリスリトール1分子のトルエンジイソシアネート4分子への付加体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート(Bayer から商標名 Desmodur (登録商標 N 3 3 9 0) から入手可能)、ウレチジオンおよびヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートの混合物(Bayer から商標名 Desmodur (登録商標 N 3 4 0 0) から入手可能)、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート(Bayer から商標名 Desmodur (登録商標 L S 2 1 0 1) から入手可能)、およびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート(Huls から商標名 Vestanat T 1 8 9 0 から入手可能)が挙げられる。さらに、イソシアネート官能性モノマー、例えば α , ω - ジメチル - m - イソプロペニルベンジルイソシアネートの (コ) ポリマーが使用に好適である。

40

50

【0071】

コーティング組成物中のポリエステルポリオールおよび硬化剤の量は、硬化剤（例えばイソシアネート基）のヒドロキシル反応性基とポリエステルポリオールのヒドロキシル基との化学量論比が、0.5 : 1 ~ 2.5 : 1、好ましくは0.7 : 1 ~ 2 : 1、最も好ましくは0.9 : 1 ~ 1.1 : 1の範囲となる量である。

【0072】

場合により、他の化合物は、本発明に従うコーティング組成物に存在してもよい。こうした化合物は、バインダおよび/または反応性基を含む反応性希釈剤であってもよく、これは上述のポリエステルオリゴマーおよびポリイソシアネートと架橋されてもよい。例としては、ヒドロキシル-官能性バインダ、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリアクリレートハイブリッドポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリエステルウレタンポリオール、ポリウレアポリオール、セルロースアセトブチレート、ヒドロキシル官能性エポキシ樹脂、アルキド、およびデンドリマー性ポリオール、例えばWO 93 / 17060に記載されるものが挙げられる。また、ヒドロキシル官能性オリゴマーおよびモノマー、例えばヒマシ油、トリメチロールプロパンが存在してもよい。最終的に、ケトン樹脂、アスパラギン酸エステル、および潜在性または非潜在性アミノ官能性化合物、例えばオキサリジン、ケチミン、アルジミン、二級アミン、およびポリアミンが存在してもよい。これらおよび他の化合物は、当業者に公知であり、米国特許第5,214,086号に記述される。好ましくは、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール、オキサソリジン、例えばIncozol 2, LV, EH4（登録商標LV（Industrial Copolymers Ltdから）およびZoldine RD20（Angus Chemical Companyから）、ケチミン、例えばイソホロンジアミンのケチミンおよびメチルイソブチルケトン（Desmophen VP LS2965としてBayerから入手可能）、アルジミン、例えばイソホロンジアミンのアルジミンおよびイソブチルアルデヒド（Desmophen VP LS2142としてBayerから入手可能）、アスパラギン酸エステルDesmophen VP LS2973（Bayerから）およびこれらの混合物が、本発明のコーティング組成物に添加されてもよい。

【0073】

本発明に従うコーティング組成物は、溶媒を保持する。好ましくはコーティング組成物は、1つ以上の有機溶媒を含む；より好ましくはコーティング組成物は、全くまたはコーティング組成物の総重量に基づいて20重量%までの有機溶媒を含む高固形分の組成物である。好適な溶媒の例としては、脂肪族および芳香族炭化水素、例えばSolveso（登録商標）、トルエン、およびキシレン、アルコール、例えばブタノールおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル、エステル、例えばブチルアセテート、エチルアセテート、メトキシプロピルアセテートおよびエトキシエチルプロピオネート、ケトン、例えばアセトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、およびメチルエチルケトン、またはこれらのいずれかの混合物が挙げられる。

【0074】

場合により、本発明に従う硬化剤システムは、触媒を含む。ヒドロキシル反応性基（例えばイソシアネート基）およびヒドロキシル基の硬化を加速する触媒は当業者に公知である。触媒の例としては、スズ（IV）触媒、例えばジラウリン酸ジメチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジ酢酸ジブチルスズ、およびオクタン酸スズ、グアニジン、置換グアニジン触媒、例えばテトラメチルグアニジン、オクタン酸亜鉛、オクタン酸ジルコニウム、アルミニウムキレート、二塩化ジメチルスズ、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1,8-ジアザビシクロ（diazabicyclo）[5.4.0]ウンデカ-7-エンおよび1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0075】

好ましい触媒は、スズ（IV）触媒またはグアニジン触媒である。

【0076】

触媒が硬化剤システムに組み込まれる場合、コーティング組成物は、周囲温度未満で硬化できる。例えば本発明のコーティング組成物は、10 未満および5 以下（すなわち、組成物が準周囲温度でさらに硬化できる）で硬化されてもよい。

【0077】

1つの実施形態において、触媒は、塗料配合物中のヒドロキシル基の総モル数の0～10モル%、好ましくは0.001～5モル%、より好ましくは0.01～3モル%の量に使用される。

【0078】

本発明のコーティング組成物は、1つ以上のさらなる成分を含有してもよい。それらは、1つ以上の顔料、例えば二酸化チタン（白色顔料）、着色顔料、例えば黄色または赤色鉄顔料またはフタロシアニン顔料および/または1つ以上の強化顔料、例えばマイカ状酸化鉄または結晶性シリカおよび/または1つ以上の防食顔料、例えば金属性亜鉛、リン酸亜鉛、ウラストナイトまたはクロメート、モリブデートまたはホスホネートおよび/または充填剤顔料、例えば重晶石、タルクまたは炭酸カルシウムを含有してもよい。

10

【0079】

本発明のコーティング組成物の顔料体積濃度は、好ましくは10～30%の範囲である。

【0080】

組成物は、増粘剤、例えば微粒子シリカ、ベントナイト粘土、水素添加ヒマシ油またはポリアミドワックスを含有してもよい。組成物はまた、可塑剤、顔料分散剤、安定化剤、流動助剤、脱空気剤、脱泡剤、ヒンダードアミン光安定剤、UV吸収剤または低粘稠化溶媒を含有してもよい。

20

【0081】

本明細書において、基材をコーティングするためのコーティング組成物の使用を記載する。本発明は、コーティング組成物でコーティングされた基材に関する。基材は、例えば金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック、または別のコーティング層であってもよい。好ましくは、基材は、別のコーティング層または鋼である。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物を含んでいてもよい、または本発明は、異なるコーティング組成物（例えばプライマーコーティング層、または中間コーティング層）であってもよい。

30

【0082】

本発明のコーティング組成物は、1つ以上のコーティング層として基材に適用されてもよい。本発明のコーティング組成物から形成される1つ以上のコーティング層の総乾燥フィルム厚さは、40～500μmであってもよい。

【0083】

本発明のコーティング組成物は、高い耐久性を有するトップコートとして特定の有用性を示す。用語「トップコート」は、基材に適用されるコーティングシステムの最終コーティング層である、すなわちさらなるコーティング層はその頂部に適用されないという通常の意味で理解されるべきである。

40

【0084】

ポリエステルポリオールおよび硬化剤は、別個に包装され、コーティングが基材に適用され得る直前に混合され、コーティング組成物の硬化（硬化剤およびポリエステルポリオールによる反応）が周囲温度下で可能となる。

【0085】

そのため本発明に従うコーティング組成物の構成成分は、好ましくは、いわゆるツーパック組成物として共に包装される。そのため、本発明の1つの実施形態は、ツーパック組成物に関する。一方のパックは、1つ以上の硬化剤（例えばヒドロキシル反応性基を含む硬化剤）を含み、他方のパックはポリエステルポリオールを含む。

【0086】

50

本明細書において先に記述されたように、本発明のコーティング組成物の1つの利点は、それらが周囲温度、例えば0 ~ 30 の範囲、例えば約10 の温度において硬化できることであり、故に熱硬化が実行困難である大きな構造への適用に好適である。あるいは本発明のコーティング組成物は、高温、例えば30 または50 ~ 80 まで、100 または130 の範囲の温度までで硬化して、硬化を加速できるが、これは必要ではなく、大きな構造に適用するのは実行不可能である。

【0087】

本発明はまた、上記で定義されるようなコーティング組成物でコーティングされる基材、および基材をコーティングするためのコーティング組成物の使用に関する。

【0088】

本発明の別の実施形態は、本明細書に定義されるコーティング組成物を基材に適用し、コーティング組成物を周囲温度で硬化させ、基材上にコーティング層を形成することによって、基材をコーティングする方法に関する。

【0089】

本願発明には以下の態様が含まれる。

[1]

70重量%を超える固形分含有量および/または250g/l未満の揮発性有機化合物含有量(VOC)を有し、ポリエステルポリオールおよび硬化剤を含むコーティング組成物であって、前記ポリエステルポリオールが:

(a) 約10 ~ 約40重量%の、分子あたり3つ以上のヒドロキシル基を含む1つ以上のポリオール、

(b) 約10 ~ 約40重量%の、分子あたり2つ以上の酸基または対応するこれらのエステルおよび/または無水物を含む1つ以上のポリカルボン酸、および

(c) 約30 ~ 約75重量%の、飽和および/または実質的に飽和のC₆ - C₂₀一価脂肪酸(monobasic fatty acids)の1つまたは混合物であって、前記飽和および/または実質的に飽和の一価C₆ - C₂₀脂肪酸の1つまたは混合物が液体である、脂肪酸の1つまたは混合物

を含む反応体から調製され、

ここで前記ポリエステルポリオールが60を超え200mg KOH/g未満のヒドロキシル価(OHV)を有し、そして各構成成分(a)、(b)または(c)の重量%が(a) + (b) + (c)の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージであり、

ここで前記コーティング組成物が周囲温度にて硬化可能な、コーティング組成物。

[2]

前記ポリエステルポリオールが:

約10 ~ 約40重量%の構成成分(a)、

約10 ~ 約30重量%の構成成分(b)、および

約35 ~ 約75重量%の構成成分(c)

を含む反応体から調製され、

ここで各構成成分(a)、(b)または(c)の重量%が(a) + (b) + (c)の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージである、上記[1]に記載のコーティング組成物。

[3]

前記ポリエステルポリオールが:

約17 ~ 約30重量%の構成成分(a)、

約14 ~ 約25重量%の構成成分(b)、および

約46 ~ 約67重量%の構成成分(c)

を含む反応体から調製され、

ここで各構成成分(a)、(b)または(c)の重量%が(a) + (b) + (c)の総重量に対するこうした構成成分の重量のパーセンテージである、上記[1]に記載のコーティング組成物。

10

20

30

40

50

[4]

前記 3 以上のヒドロキシル基を含むポリオールがペンタエリスリトールである、上記 [1] から [3] に記載のコーティング組成物。

[5]

前記飽和および/または実質的に飽和の $C_6 - C_{20}$ 脂肪酸の 1 つまたは混合物が、 $C_6 - C_{20}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の 1 つまたは混合物、または $C_6 - C_{14}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の 1 つまたは混合物、または $C_8 - C_{10}$ 飽和および/または実質的に飽和の脂肪酸の 1 つまたは混合物である、上記 [1] から [4] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[6]

前記 1 つ以上のポリカルボン酸が、芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の 1 つまたは混合物を含む、上記 [1] から [5] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[7]

少なくとも 50 モル%の前記 1 つ以上のポリカルボン酸がイソフタル酸である、上記 [1] から [6] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[8]

前記ポリエステルポリオールが、1000 ~ 5000、好ましくは 1500 ~ 2500 の範囲の数平均分子量 (Mn) を有する、上記 [1] から [7] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[9]

25 で 1 ~ 20 ポイズの範囲の粘度を有する、上記 [1] から [8] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[10]

前記硬化剤が少なくとも 1 つのイソシアネート官能性硬化剤である、上記 [1] から [9] のいずれかに記載のコーティング組成物。

[11]

イソシアネート基：ヒドロキシル基の化学量論比が 0.5 : 1 ~ 3 : 1 である、上記 [10] に記載のコーティング組成物。

[12]

上記 [1] から [11] のいずれかに記載のコーティング組成物でコーティングされた基材。

[13]

前記 1 つ以上のポリカルボン酸が 1 つ以上の芳香族ジカルボン酸である、上記 [1] から [11] のいずれかに記載のポリエステルポリオール。

[14]

上記 [1] から [11] のいずれかに記載のコーティング組成物を基材に適用し、前記コーティング組成物を周囲温度で硬化して、前記基材上にコーティング層を形成することによって、基材をコーティングする方法。

[15]

ツーパック組成物の形態である上記 [1] から [11] のいずれかに記載のコーティング組成物であって、一方のパックが前記硬化剤を含み、他方のパックが前記ポリエステルポリオールを含む、コーティング組成物。

本発明は、以下の実施例を参照して明らかになる。実施例は、本発明を例示することを目的とするが、これらの範囲をいかなる様式でも限定すると解釈されるべきではない。

【実施例】**【0090】****実施例に使用される試験方法**

不揮発性化合物含有量 (NVC / % 固形分含有量) は、予め計量されたアルミニウム皿に公知の重量 (0.3 g) のポリマー溶液を置き、サンプルを 105 のオープン中で 3

10

20

30

40

50

0 分間加熱し、この皿を再計量することによって決定した。不揮発性化合物含有量は、加熱前および加熱後のサンプル間の重量の差から計算できる (ASTM 方法 D 2 6 9 7)。

【0091】

粘度は、10, 000 ~ 12, 000 s⁻¹ の剪断速度で ASTM D 4 2 8 7 に従って高剪断粘度計を用いて測定した。

【0092】

コーティング組成物の揮発性有機化合物含有量 (VOC) は、EPA Federal 方法 2 4 に従って決定した。

【0093】

コーティングを乾燥するための時間は、BK ドライトラックレコーダーによって測定した (ASTM D 5 8 9 5)。

【0094】

【表 1】

実施例 1 から 4 : 発明に従うポリエステルポリオール調製の調製

	ポリエステルポリオール			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ペンタエリスリトール	37.40	39.55	43.29	44.88
イソフタル酸	30.71	34.43	34.14	36.52
Edenor V85	83.70	77.78	73.79	69.75
酸化ジブチルスズ	0.15	0.15	0.15	0.15

表 1 - 実施例 1 から 4 のポリエステルポリオールを調製するために使用される各試薬の量 (グラム)

【0095】

実施例 1 から 4 のポリエステルポリオールは、以下の手順に従って表 1 に列挙されるようなポリオール、ポリカルボン酸、脂肪酸および酸化ジブチルスズから調製した。

【0096】

それぞれの実施例に関して、Edenor V85 は、ディーンスターク装置、オーバーヘッド攪拌機、窒素の供給源、および熱電対を装着した反応容器に充填した。ポリカルボン酸、ポリオールおよび触媒は、液体脂肪酸中に分散させた。反応温度は、反応混合物を不活性窒素雰囲気下で維持しながら 240 の最大温度に徐々に上昇させた。水を反応混合物から蒸留し、エステル化反応を促進した。反応混合物は、< 5 mg KOH / g の酸価に加工処理した (共沸溶媒を添加して、反応の後の段階において水を除去するのを補助してもよい)。ポリエステルを 50 に冷却し、公称 80 % w / w 固形分までキシレン中に希釈した。

【0097】

ポリエステルポリオールのそれぞれは、表 2 に示される測定された粘度、測定された NVC、および理論 OHV を有する液体であった。

【0098】

10

20

30

40

【表 2】

	ポリエステルポリオール			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
不揮発性化合物含有量 (NVC)(重量%)	81.8	79.7	80.4	80.2
粘度(ポイズ)	9.4	17.1	24.1	14.5
理論OHV (100%固形分にて)	77.0	102.3	160.1	192.0

10

【 0 0 9 9 】

【表 3】

実施例5から8ー単純塗料および硬化コーティングの調製

	塗 料			
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ポリエステルポリオール	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ポリエステルポリオール溶液重量(g)	95.31	91.92	79.42	74.49
二酸化チタン重量(g)	41.00	41.00	41.00	41.00
キシレン重量(g)	7.62	6.34	9.42	10.03
塗料ベース:Desmodur N3300 の重量混合比*	3.70	2.85	1.82	1.51

20

*OH:NCOの化学量論比は1:1であった。

【 0 1 0 0 】

実施例 5 から 8 の塗料を、以下の手順に従って表 3 に列挙された量でポリエステルポリオール溶液、二酸化チタン、およびキシレンを用いて調製した。

30

【 0 1 0 1 】

塗料のそれぞれについて、二酸化チタンを攪拌されたポリエステルポリマー溶液に徐々に添加し、顔料を 20 μm 未満の粒径を有するまで高剪断下で分散させた (Hegman gauge によって測定される場合)。キシレンを添加して、塗料を薄めた。

【 0 1 0 2 】

硬化したコーティングを調製するために、実施例 5 から 8 の塗料を、Desmodur N3300 (Bayer から市販のヘキサメチレンジイソシアネートトリマー硬化剤) と混合した。混合塗料の粘度 (「混合粘度」) を測定した。コーティングの乾燥時間は、BK ドライトラックレコーダーによって測定した (ASTM D5895)。これらの測定値は、計算された VOC および各コーティング組成物の体積固形分と共に表 4 に提供される。

40

【 0 1 0 3 】

【表 4】

	塗 料			
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
混合粘度 (25°Cでのポイズ)	6.9	4.6	10.5	6.5
VOC(g/l)	208	194	199	197
固形分含有量 (重量%)	75.7	77.4	76.8	77.1
乾燥時間 (25°Cでの時間)	4	6	2	3

10

【 0 1 0 4 】

【表 5】

比較例 9: 非液体脂肪酸を用いる比較ポリエステルポリオール調製の調製

	重量 (g)
ペンタエリスリトール	106.0
イソフタル酸	57.5
ステアリン酸	336.5
酸化ジブチルスズ	0.5

20

表 5- 比較例 9 のポリエステルポリオールの配合物

【 0 1 0 5 】

ステアリン酸 (ワックス状固体) は、ディーンスターク装置、オーバーヘッド攪拌機、窒素の供給源、および熱電対を装着した反応容器に充填し、加温して熔融した; ポリカルボン酸、ポリオールおよび触媒は、液体脂肪酸中に分散させた。反応温度は、不活性窒素雰囲気下で反応混合物を維持した状態で、240 の最大温度まで徐々に上昇させた。水を、反応混合物から蒸留させ、エステル化反応を促進した。反応混合物は、 $< 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ の酸価まで加工処理した。(共沸溶媒は、反応の後の段階で水の除去を補助するために添加されてもよい)。ポリエステルを 50 まで冷却させ、公称 77% w/w 固形分にキシレン中に希釈した。

30

【 0 1 0 6 】

生成物は、理論ヒドロキシル価 (100% 固形分にて) が $150 \text{ mg KOH} / \text{g}$ のワックス状固体であった。

【 0 1 0 7 】

ポリエステルポリオールを、室温 (25) で < 10 ポイズの粘度および 70 重量%を超える体積固形分含有量を有するコーティング組成物で配合することはできなかった。

40

【 0 1 0 8 】

【表 6】

比較例 10: ヒドロキシル価 220mgKOH/g を用いるポリエステルポリオールの調製

	重量 (g)
ペンタエリスリトール	228.0
イソフタル酸	124.5
Edenor V85	407.4
酸化ジブチルスズ	0.5

表 6-比較例 10 のポリエステルポリオールの配合物

10

【0109】

Edenor V85 を、ディーンスターク装置、オーバーヘッド攪拌機、窒素の供給源、および熱電対を装着した反応容器に充填した。ポリカルボン酸、ポリオール、および触媒を、液体脂肪酸中に分散させた。不活性窒素雰囲気下で反応混合物を維持した状態で、反応温度を 240 の最大温度まで徐々に上昇させた。水を、反応混合物から蒸留させ、エステル化反応を促進した。(共沸溶媒は、反応の後の段階で水の除去を補助するために添加してもよい)。反応混合物は、 $< 5 \text{ mg KOH/g}$ の酸価まで加工処理した。ポリエステルを 50 まで冷却させた。

【0110】

生成物は、溶媒自由粘度が 110 ポイズおよび理論ヒドロキシル価 (100% 固形分にて) が 210 の液体であった。

20

【0111】

【表 7】

比較例 11-実施例 10 のポリマーを用いる単純塗料と硬化コーティングの調製

構成成分	重量 (g)
実施例 10 のポリマー	83.2
二酸化チタン	102.0
キシレン	18.7

表 7-比較例 11 の塗料の配合物

30

【0112】

二酸化チタンを攪拌されたポリエステルポリマー溶液に徐々に添加し、顔料を $20 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有するまで高剪断下で分散させた (Hegman gauge によって測定される場合)。キシレンを添加して、塗料を薄め戻した。

【0113】

上記で記載の塗料 50 重量部を、15.1 部の Desmodur N3300 (Bayer から市販のヘキサメチレンジイソシアネートトリマー) と混合し、混合された塗料を、 112 g/l の測定された VOC と共に 14.74 ポイズの混合粘度、および 25 で 30 分間の硬化乾燥時間を有していた。

40

耐久性試験 - UV 風化耐性

【0114】

実施例 5 から 8 および 11 において調製されたコーティングの UV 風化耐性に関する耐久性を、ASTM D4587 に従って決定した。

【0115】

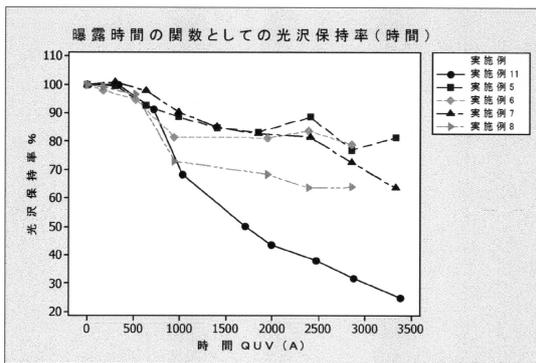
性能は、曝露時間 A に応じた光沢の変化によって評価した。3000 時間の試験後にその出発光沢の 50% を保持するコーティングは、良好な耐久性を有するとみなされる。試験の結果を図 1 に示す。

50

【 0 1 1 6 】

図 1 は、コーティングの耐久性は、ポリエステルポリオールを含有することを示す。本発明のポリエステルポリオールを含むコーティング（実施例 5 から 8）は、優れた耐久性を有し、さらに 200 を超える OHV を有するポリエステルポリオールを含む比較コーティングに比した場合に、より優れた耐久性を有することが示される。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 ニクソン, スティーブン アリスター
イギリス国 タイン アンド ウィアー エヌイー25 9エックスビー, ウィットリー ベイ,
ボーマント パーク, ゲインズバラ クローズ 50

(72)発明者 プリチャード, スーザン
イギリス国 タイン アンド ウィアー ディーエイチ4 5ピーエフ, ホートン-レ-スプリング,
チルトン ムーア, ムーアスフィールド 49

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特表平09-508174(JP, A)
特開平08-239458(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-10/00、
C09D101/00-201/10、
B05D1/00-7/26、
C08G63/00-64/42