

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4106093号
(P4106093)

(45) 発行日 平成20年6月25日 (2008. 6. 25)

(24) 登録日 平成20年4月4日 (2008. 4. 4)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 67/00 (2006. 01)	C O 8 L 67/00
C O 9 D 175/06 (2006. 01)	C O 9 D 175/06
C O 8 G 18/40 (2006. 01)	C O 8 G 18/40
C O 8 G 18/42 (2006. 01)	C O 8 G 18/42 Z

請求項の数 20 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-518031	(73) 特許権者	アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ
(86) (22) 出願日	平成9年10月15日 (1997. 10. 15)		オランダ国, 6 8 2 4 ビーエム アンヘ ム, フェルペルウェヒ 7 6
(65) 公表番号	特表2001-502009 (P2001-502009A)	(74) 代理人	弁理士 松井 光夫
(43) 公表日	平成13年2月13日 (2001. 2. 13)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1997/005713	(72) 発明者	ファンデボールド, ポール, マリー
(87) 国際公開番号	W01998/016583		ベルギー国, 2 9 1 0 エッセン, クルー スターストラート 5 7
(87) 国際公開日	平成10年4月23日 (1998. 4. 23)	(72) 発明者	ファン エンゲレン, アントニウス, ヘン ドリクス, ゲラルダス
審査請求日	平成16年10月6日 (2004. 10. 6)		オランダ国, 2 4 0 3 ビーエル アルプ ヘン アン デ リーン, ジュウェールス トラート 2 6
(31) 優先権主張番号	96202886.6		
(32) 優先日	平成8年10月16日 (1996. 10. 16)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	60/031, 461		
(32) 優先日	平成8年11月21日 (1996. 11. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物用のフィルム形成性バインダーおよびそれを含むコーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 脂環式部分を含むポリエステルポリオール45～99重量%および

(2) 環式部分を含むポリウレタンポリオール55～1重量%

を含み、ただし、ポリウレタンポリオールの T g はポリエステルポリオールの T g より高
くかつ 1 0 ～ 1 0 0 ℃ の範囲であるところのフィルム形成性バインダー。

【請求項 2】

ポリエステルポリオールの T g が -20～20℃ の範囲であり、ポリウレタンポリオールの T
g が 10～100℃ の範囲である、請求項 1 に記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項 3】

ポリウレタンポリオールの T g とポリエステルポリオールの T g との間の T g の差が少な
くとも 10℃ である、請求項 1 ～ 2 のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項 4】

50～95重量%のポリエステルポリオールおよび50～5重量%のポリウレタンポリオールを
含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項 5】

ポリエステルポリオールが分岐している、請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載のフィルム
形成性バインダー。

【請求項 6】

ポリエステルポリオールが、

(a) 少なくとも一つの脂環式ポリカルボン酸またはその誘導体、
(b) 少なくとも一つの C_{3-12} トリオール、および
(c) 任意的な、1以上のモノアルコール、ポリオール、芳香族ポリカルボン酸、非環式脂肪族ポリカルボン酸、モノカルボン酸またはモノカルボン酸のグリシジルエステルの反応生成物である、請求項5に記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項7】

脂環式ポリカルボン酸が無水ヘキサヒドロフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される、請求項6に記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項8】

トリオールがトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオールおよびそれらの混合物の群から選択される、請求項6および7のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項9】

非環式脂肪族ポリカルボン酸とポリカルボン酸の総量とのモル比が0.3:1未満であり、脂環式ポリカルボン酸とポリカルボン酸の総量とのモル比が0.3:1～1:1の範囲である、請求項6、7および8のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項10】

ヒドロキシル価が350より下であるポリウレタンポリオールが、少なくとも一つの2～5官能性環式ポリイソシアネートおよび少なくとも一つのポリアルコールおよび任意的な他のモノマーの反応生成物である、請求項1～9のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項11】

環式ポリイソシアネートが、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、および3モルのm-テトラメチルキシレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの反応生成物の群から選択される、請求項10に記載のフィルム形成性バインダー。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一つに記載のフィルム形成性バインダーおよび架橋剤を含むコーティング組成物。

【請求項13】

固体に基づいて20～80重量%の架橋剤を含む、請求項12に記載のコーティング組成物。

【請求項14】

架橋剤がポリイソシアネートの群から選択される、請求項12および13のいずれか一つに記載のコーティング組成物。

【請求項15】

架橋剤が、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン(uretdion)二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、3モルのm-テトラメチルキシレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの付加物、3モルのトルエンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの付加物およびそれらの混合物から選択される、請求項14に記載のコーティング組成物。

【請求項16】

フィルム形成性バインダーと架橋剤とを反応させることを含む、請求項12～15のいずれか一つに記載のコーティング組成物を硬化させる方法。

【請求項17】

フィルム形成性バインダーと架橋剤とを0℃～80℃で反応させることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

請求項12～15のいずれか一つに記載のコーティング組成物をクリアコートまたは着色されたトップコートとして使用する方法。

【請求項19】

請求項12～15のいずれか一つに記載のコーティング組成物を自動車の再上塗り用途に使用する方法。

【請求項20】

請求項12～15のいずれか一つに記載のコーティング組成物を自動車のコーティング用途に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、コーティング組成物用のフィルム形成性バインダー、該バインダーを含むコーティング組成物、特に高固形分コーティング組成物、該コーティング組成物の硬化法、および該コーティング組成物を基体上で使用する方法に関する。

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

典型的な1-パック系では、全てのコーティング成分を一緒にして一つの保存安定混合物にする。塗布すると、ポリオール成分は一般にはアミノ樹脂（メラミン樹脂など）またはブロックされたイソシアネートと、通常は120℃以上の熱硬化条件下で架橋される。典型的な2-パック系では、ポリオール成分を塗布の直前に架橋剤、一般にはイソシアネートと一緒にし、室温および／または高められた温度で硬化を行う。

環境上の理由から、溶液粘度の低いポリマー系を開発することが徐々に重要になっている。それは、噴霧に適する、塗布粘度の低い高固形分コーティングの形成を可能にする。高固形分コーティング（一般には、固体が50重量%以上）は、コーティングを乾燥／硬化したとき大気に入る揮発性の有機化合物（VOC）の量をかなり減少させる。

さらに、典型的な自動車コーティング再上塗り（地直し、refinishing）操作では、自動車にコーティングを施与した後、得られた上塗りを、自動車を動かす前に乾燥させる。更なる何らかの処理がその上塗りに行われ得る前に、ほこりやごみがくっつかないように指触乾燥していなければならない。また、光沢を改善しおよび／または小さい欠陥を取り除くための磨きを可能にすべく十分に硬化させなければならない。従来の高固形分再上塗りコーティング組成物は、乾燥および硬化時間が長く、従って、上塗りを塗布した後すぐに自動車を動かしたり処理したりすることができないので、再上塗り操作の生産性を低下させる。

W096/02585は、ポリエステルポリオールをベースとし、特に自動車の再上塗り産業において適用可能なコーティング組成物を記載している。そのような再上塗りコーティング組成物は、乾燥および硬化時間が長く、従って、上塗りを塗布した後すぐに自動車を動かしたり処理したりすることができないので、再上塗り操作の生産性を低下させるという上記した欠点を有することが見出された。

本発明の目的は、上記コーティング組成物の欠点を克服し、また比較的短時間で乾燥して硬質の上塗りになる高固形分コーティング組成物を提供することであり、それは自動車の移動および上塗りのポリシングを可能にし、必要ならば小さい欠陥を取り除き、光沢を高めることができ、こうして、より多くの自動車を同じ時間またはより少ない時間で処理することを可能にすることにより再上塗り操作の効率を向上させることができる。

従って、本発明は、

（1）脂環式部分を含むポリエステルポリオール45～99重量%および

（2）環式部分を含むポリウレタンポリオール55～1重量%

を含み、ただし、ポリウレタンポリオールのT_gはポリエステルポリオールのT_gより高くかつ10～100℃の範囲であるところのフィルム形成性バインダーを提供する。

本発明はまた、上記した型の上記フィルム形成性バインダーおよび架橋剤を含むコーティング組成物、好ましくは高固形分コーティング組成物も提供する。さらに、本発明は、再

10

20

30

40

50

上塗りコーティング組成物、特に自動車の再上塗りに適する再上塗りコーティング組成物を提供する。また、本発明のコーティング組成物の硬化法も提供する。

オーストラリア特許91685/82（米国特許第4,419,407号に対応）は、環式部分を有するポリエステルポリオールおよびポリウレタンポリオールを含む熱硬化性コーティング組成物を開示している。この特許のポリウレタンポリオールは、高分子量ポリオールとポリイソシアネート化合物との反応生成物である。ポリウレタンポリオールのT_gはポリエステルポリオールのT_gより低い。すなわち、ポリウレタンポリオールは可塑剤として作用する。従って、コーティング組成物はゆっくり乾燥し、可撓性であるが軟質のフィルムを作る。同様のコーティング組成物は米国特許第4,859,473号、同4,410,667号および同4,410,668号に記載されている。

10

欧州特許出願0561152は、ポリエステルポリオールおよび所望によりポリウレタンポリオールを含むコーティング組成物を開示している。このポリウレタンポリオールは、ポリアミンとヒドロキシル価が400～800であるカーボネートとの反応生成物として例示されているのみである。ポリウレタンポリオールは、反応性希釈剤として作用する。

さらに、ポリウレタンポリオールは含むがポリエステルポリオールは含まないコーティング組成物を開示した文献として、EP-A-0530806、EP-A-0409300、EP-A-0409301およびEP-A-0455291がある。最後に、米国特許第4,859,791号および英国特許第1,037,941号は、ポリエステルポリオールは含むが、ポリウレタンポリオールとの組み合わせではないコーティング組成物を記載している。

驚くべきことに、本発明では、ポリウレタンポリオールのT_gはポリエステルポリオールより高いが、コーティング組成物の粘度を下げるのに多量の溶媒は必要でないことも見出された。従って、高固形分コーティング組成物を得ることができる。

20

好ましくは、ポリエステルポリオールのT_gは-20～20℃、より好ましくは-10～10℃の範囲であり、ポリウレタンポリオールのT_gは10～100℃、より好ましくは20～90℃の範囲である。T_gは、実施例で説明するように測定される。ポリウレタンポリオールのT_gとポリエステルポリオールのT_gとの間のT_gの差は、好ましくは少なくとも10℃、より好ましくは少なくとも20℃、最も好ましくは少なくとも30℃である。

好ましくは、フィルム形成性バインダーが50～95重量%、より好ましくは65～90重量%のポリエステルポリオールおよび50～5重量%、より好ましくは35～10重量%のポリウレタンポリオールを含む。

30

好ましくは、本発明に係るフィルム形成性バインダーは、分岐したポリエステルポリオールを含む。より好ましくは、分岐したポリエステルポリオールが、

（a）少なくとも一つの脂環式ポリカルボン酸またはその誘導体、

（b）少なくとも一つのC₃₋₁₂トリオール、および

（c）任意的な、1以上のモノアルコール、ポリオール、芳香族ポリカルボン酸、非環式脂肪族ポリカルボン酸、モノカルボン酸またはモノカルボン酸のグリシジルエステルの反応生成物である。

本発明のフィルム形成性バインダーおよびコーティング組成物に特に適するポリエステルポリオールは、標準としてポリスチレンまたはポリプロピレングリコールを使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した分子量（M_n）が500～3000、好ましくは750～2500の範囲である。分子の分散度、すなわち、M_nとM_wとの比は、好ましくは1.1～5の範囲であり、特に1.5～3の範囲が好ましい。ポリエステルポリオールの酸価は、好ましくは30より下であり、最も好ましくは20より下である。適切なヒドロキシル価は75～300の範囲、好ましくは100～250の範囲である。

40

ポリエステルポリオールは、従来の技術を使用して製造される。反応体および反応体のモル比は、多数の残留ヒドロキシル基を有する反応生成物が得られるように選択される。典型的には、ポリエステルポリオールは、カルボキシルおよびヒドロキシル成分を適切な重合容器に充填し、反応混合物を不活性雰囲気下で150～260℃に加熱することにより形成され、縮合水は除去される。反応は、エステル化触媒の存在下で行われ、望ましいヒドロキシルおよび酸価が得られた時が完了と考えられる。

50

ポリエステルポリオールは、好ましくは、分岐構造を有する。分岐したポリエステルは、反応体の少なくとも一つが少なくとも3の官能性を有する場合、通常、ポリカルボン酸またはその反応性誘導体（対応する無水物または低級アルキルエステルなど）とポリアルコールとの縮合によって得られる。

ポリエステルポリオールは、十分高い量の環式部分を含んで、硬度がかなり高いコーティングが得られるようにすべきである。好ましくは、これらの環式部分は、ポリカルボキシル成分に属し、脂環式および／または芳香族ポリカルボン酸またはその反応性誘導体によって与えられる。十分な硬度を付与するために、非環式脂肪族ポリカルボン酸とポリカルボン酸の総量とのモル比は、好ましくは0.3:1未満、より好ましくは0.1:1未満である。さらに、脂環式ポリカルボン酸とポリカルボン酸の総量とのモル比は、典型的には0.3:1～1:1、より好ましくは0.45:1～1:1である。

10

適切な脂環式ポリカルボン酸またはその反応性誘導体の例としては、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレート、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸およびそれらの混合物が挙げられる。無水ヘキサヒドロフタル酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。

芳香族ポリカルボン酸およびその反応性誘導体の例としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テトラフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、無水トリメリット酸およびそれらの混合物が挙げられる。

20

非環式脂肪族ポリカルボン酸またはその反応性中間体の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水コハク酸、無水ドデセニルコハク酸、コハク酸ジメチル、グルタル酸、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、アゼライン酸およびそれらの混合物が挙げられる。所望により、20重量%までの非環式脂肪族ポリカルボン酸がポリエステルポリオールの製造で使用される。

反応体の中で、ポリエステルポリオールの製造のために使用される全モノマーに基づいて40重量%までのモノカルボン酸、好ましくは $C_4 \sim C_{18}$ のモノカルボン酸もポリエステルポリオールの製造に好ましく使用される。より好ましくは、5～30重量%のモノカルボン酸が使用される。

$C_4 \sim C_{18}$ のモノカルボン酸の例としては、ピバリン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタ酸、ノナン酸、2-エチルヘキサ酸、イソノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、安息香酸、4-tert-ブチル安息香酸、およびそれらの混合物が挙げられる。

30

ポリエステルの形成に使用される1以上のポリアルコール反応体は、環式または非環式またはそれらの混合物であり得る。トリオールが好ましいポリアルコールである。それらは、唯一のアルコール成分として使用できるが、適切なポリエステルは、トリオールの混合物から、または1以上のトリオールと他のOH-含有組成物（モノアルコール、ジオール、テトラオールおよびそれらの混合物など）との混合物から製造することもできる。好ましくは、10～60重量%のトリオールがポリエステルポリオールの製造で使用され、より好ましくは20～50重量%、最も好ましくは30～40重量%である。

40

適するトリオールは、 C_{3-12} トリオールである。トリオールの例は、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセロールおよび1,2,6-ヘキサントリオールである。トリメチロールプロパンおよびトリメチロールエタンが好ましい。

適切なジオールは $C_2 \sim C_{15}$ ジオールである。ジオールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサ-1,4-ジメチロール、ネオペンチルグリコールおよびヒドロキシピバリン酸のモノエステル、水添されたビスフェノールA、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールおよびジメチロールプロピオン酸が挙げられる。ネオペンチルグリコール、2

50

ーブチルー2ーエチルー1,3ープロパンジオール、シクロヘキサンジメチロール、ジメチロールプロピオン酸ならびにネオペンチルグリコールおよびヒドロキシピバリン酸のモノエステルが好ましい。ポリエステルポリオールの製造には、20重量%までのジオールを使用することができる。

適切なテトラオールはC₄₋₁₂テトラオールである。テトラオールの例は、ペンタエリスリトールおよびジトリメチロールプロパンである。ポリエステルポリオールの製造には、20重量%までのテトラオールを使用することができる。

適切なモノアルコールは、例えばC₆~C₁₈モノアルコールである。具体的な例としては、シクロヘキサノール、2ーエチルヘキサノール、ステアリルアルコールおよび4ーターブチルシクロヘキサノールが挙げられる。ポリエステルポリオールの製造には、20重量%までのモノアルコールを使用することができる。

ポリエステルの形成のために、トリオールおよびモノカルボン酸の組み合わせは、前形成されたC₅~C₁₅モノカルボン酸のグリシジルエステル、例えば、Cardura E10としてShellから市販されている分岐したC₉~C₁₁モノカルボン酸のグリシジルエステルの形態で使用することもできる。

本発明のフィルム形成性バインダーおよびコーティング組成物のためのポリウレタンポリオールは、少なくとも一つの環式部分を有する。好ましくは、ポリウレタンポリオールは、ヒドロキシル価が350より下、より好ましくは50~350の範囲、さらに好ましくは50~250の範囲である。さらに、ポリウレタンポリオールのガラス転移温度T_gは、ポリエステルポリオールのT_gより高い。

ポリウレタンポリオールは、例えば、2~5官能性ポリイソシアネートと少なくとも2個のヒドロキシキシル基を有するポリアルコールとの反応生成物、またはポリアミンと環式カーボネートとの反応生成物であり得る。反応体および反応体のモル比は、多数の残留ヒドロキシキシル基を有する反応生成物が得られるように選択される。ポリウレタンポリオールの環式部分は、芳香族、脂環式、ヘテロ環式またはそれらの混合物であり得る。ポリアルコール反応体にのみ環式部分を有するポリウレタンポリオールは本発明の範囲内であるが、環式部分がポリウレタンのイソシアネート反応体に存在するのが好ましい。また、好ましいポリウレタンは、イソシアネート反応体およびポリアルコール反応体の両方が環式構造を含むものである。

2~5官能性ポリイソシアネートとしては、好ましくはイソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、メチレンビス(4ーシクロヘキシルイソシアネート)、ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、3モルのmーテトラメチルキシレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの反応生成物、3モルのトルエンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの反応生成物、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、イソホロンジイソシアネートのウレトジオン(uretdion)、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン(uretdion)、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネートおよびそれらの混合物が挙げられる。特に好ましくは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、メチレンビス(4ーシクロヘキシルイソシアネート)および3モルのmーテトラメチルキシレンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの反応生成物である。好ましくは、20~80重量%のポリイソシアネートがポリウレタンポリオールの製造で使用され、より好ましくは30~70重量%である。

ポリアルコールは、好ましくは、ジオールおよびトリオールの群から選択される。

ジオールは、好ましくは、エチレングリコール、1,2ープロパンジオール、1,3ープロパンジオール、1,3ーブタンジオール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、2ーエチルー2ーブチルー1,3ープロパンジオール、2,2,4ートリメチルー1,3ーペンタンジオール、2ーエチルー1,3ーヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールAおよびそれらの混合物の群から選択される。また、好ましいジオールは、ジカルボン酸とモノマージオールとの低分子量(M_n<500)縮合物であり、例えば、1モルの無水ヘキサヒドロフタル酸と2モルの2ーブチルー2ーエチルー1,3ー

10

20

30

40

50

プロパンジオールとから製造される。70重量%までのジオールが使用され、好ましくは20～65重量%であ。

ポリアルコールとしての使用に好ましいトリオールは、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンまたはそれらの混合物である。25重量%までのトリオールを使用することができ、好ましくは1～20重量%である。

所望により、ポリウレタンポリオールを製造するための30重量%までのさらに別の反応体、例えばモノアルコールとジオールおよび／またはトリオール成分とのモル比が2未満であるところの $C_1 \sim C_{18}$ モノアルコール、モノアミンとジオールおよび／またはトリオールとのモル比が2より低いところの、所望によりヒドロキシル基で置換された $C_2 \sim C_{25}$ 第一または第二モノアミン化合物、およびジアミンとジオールおよび／またはトリオールとのモル比が2より低いところの、第一および／または第二アミン基を含む $C_2 \sim C_{25}$ ジアミン化合物を使用することができる。

10

適するモノアルコールは、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ステアリルアルコールおよびそれらの混合物である。

適するモノアミンは、例えば、ブチルアミン、ジブチルアミン、イソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ベンジルアミンおよびそれらの混合物である。

適するジアミンは、例えば、イソホロンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、プロピレンジアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジンおよびそれらの混合物である。

ポリウレタンポリオールの製造の場合、ヒドロキシル基および所望によりアミン基とイソシアネート基との比は1.2～3の範囲である。

20

ポリウレタンポリオールの数平均分子量(M_n)は、ポリスチレンまたはポリプロピレングリコールを標準として使用するゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるとき、5000未満であるのが好ましく、最も好ましいのは3000未満の M_n を有するポリウレタンポリオールである。分子分散度、すなわち、 M_n と M_w との比は、好ましくは1.1～5の範囲であり、1.1～3の範囲が特に好ましい。

本発明のポリウレタンポリオールの合成は、好ましくは125℃以下の温度で行われ、最も好ましくは15～100℃の範囲である。成分は、所望により、ポリウレタン触媒、例えばジラウリン酸ジブチルスズなどの有機スズ化合物またはトリエチレンジアミンなどの第三アミンの存在下で反応させることができる。

30

本発明の一態様は、上記したフィルム形成性バインダーおよび架橋剤を含むコーティング組成物である。典型的には、架橋剤は、固体に基づいてコーティング組成物の20～80重量%、好ましくは固体に基づいて20～60重量%、より好ましくは固体に基づいて20～40重量%で存在する。

コーティング組成物の固体含量は典型的には30～80重量%、好ましくは50～70重量%である。

本発明のさらに別の態様は、上記した型のコーティング組成物の硬化法である。典型的には、硬化は0℃～80℃で起こる。しかし、そのプロセスは、より高い温度で行うことができる。架橋剤がブロックされている場合は、より高い温度が望ましい場合が多い。

適する架橋剤の例としては、ポリイソシアネートならびに他のヒドロキシル基-反応性架橋剤、例えばブロックされたポリイソシアネートおよび／またはアミノ樹脂、およびそれらの混合物が挙げられる。

40

本発明で有用なポリイソシアネートは、2以上のイソシアネート基を有する化合物を含む。適するポリイソシアネートの例としては、モノマーのポリイソシアネートならびにイソシアネート化合物の尿素、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン(uretdion)二量体およびイソシアヌレート三量体、ならびにそれらの混合物が挙げられる。適する有機ポリイソシアネート、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族ポリイソシアネートは、単独または2以上の混合物で使用することができる。

適する芳香族イソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、3モルのトルエンジイソシアネートと1モルのトリメチロールプロパンとの付加物(BayerからDesmodur Lと

50

して市販されている) およびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) が挙げられる。

適する脂環式ポリイソシアネートとしては、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、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三量体

(Hüls から Vestanat T1890 として市販されている)

が挙げられる。

適する脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン (uretdion) 二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット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三量体が挙げられる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートの例としては、p-およびm-テトラメチルキシレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートおよびm-テトラメチルキシレンジイソシアネート (3 モル) とトリメチロールプロパン (1 モル) との付加物が挙げられる。

特に好ましいポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン (uretdion) 二量体、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、3 モルのm-テトラメチルキシレンジイソシアネートと1 モルのトリメチロールプロパンとの付加物、3 モルのトルエンジイソシアネートと1 モルのトリメチロールプロパンとの付加物およびそれらの混合物である。

コーティング組成物のNCO:OH比は、0.5~3、好ましくは0.75~2、より好ましくは0.75~1.5の範囲である。

コーティング組成物は、通常は、1以上の触媒および所望により1以上の抑制剤を含む。ポリオールとイソシアネート硬化剤との反応のための周知の触媒は、ジラウリン酸ジブチルスズなどの有機スズ化合物およびトリエチレンジアミンなどの第三アミン化合物である。同じ反応のための公知の抑制剤は、ペンタンジオン、酢酸、第三アルコールおよびメルカプト化合物などの化合物である。

本発明のコーティング組成物は、典型的には噴霧によって塗布されるが、他の公知の塗布方法、例えば、刷毛塗り、浸漬またはローリングも利用できる。適切な組成および塗布粘度を達成するために、溶媒を添加してもよい。適切な溶媒としては、脂肪族、脂環式および芳香族炭化水素溶媒、酸素添加された溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸エトキシエチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、エチルアミルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど、ならびにこれらおよび/または他の溶媒の混合物が挙げられる。

コーティング組成物は、顔料を含むことができる。無機および有機の顔料を使用することができる。典型的な添加物も本発明のコーティング組成物に使用することができ、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、顔料分散剤、レオロジー制御剤および均染剤などが挙げられる。

本発明のコーティング組成物は、任意の基体に塗布することができる。基体は、例えば、金属、プラスチック、木材、ガラスまたは他のコーティング層であり得る。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物で構成されていてもよく、あるいは、異なるコーティング組成物であってもよい。本発明のコーティング組成物は、クリアコート (ベースコート上)、着色されたトップコート、プライマーおよびフィラーとして特に有用である。組成物は、特に、自動車および輸送機関の再上塗りならびに列車、トラック、バスおよび飛行機などの大型輸送機関の上塗りに特に適する。

実施例

実施例で使用された試験方法を以下に記載する。

製造されたポリエステルポリオールおよびポリウレタンポリオールの粘度測定は、Epprecht回転粘度計Rheomat15型（Contraves AG製）上で、Cースピンドルを使用し、せん断速度を 3.85s^{-1} として行われた。

Tgの測定は、次のように行われた。ポリマーのサンプルを減圧オーブン中、 100°C で16時間乾燥させた。アルミニウム製の標準DSCカップに、4～5mgの乾燥したポリマーを入れた。サンプルの分析は、TA装置MDSC 2950で行った。ポリエステルポリオールの熱曲線は、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ であった。ポリウレタンポリオールの熱曲線は、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ であった。

コーティング組成物の粘度は、DIN 53211-1987に従ってDIN粘度カップ数4で測定された。粘度は秒で報告する。

ポットライフ：この開示の目的に関して、ポットライフは、全成分の最初の混合と粘度の倍加（混合時の最初の粘度に基づく）との間の時間である。

乾燥：塗料上に落とされた原綿の塊が容易に吹き飛ばされ得る場合、コーティングは「ダストフリー乾燥」である。親指でしっかり押した跡が1または2秒後に消える場合、コーティングは「指触乾燥」である。

硬度：硬度はISO 1522を使用して測定されたが、ただし、実施例で示したように処理したスチール製のプレートガラスプレートの代わりに使用した場合を除く。

光沢：光沢はISO 2813:1994に従って測定される。光沢は光沢単位で表す。

エナメルホールアウト（EHO）：EHOは、目に見える全体的な外観の測定である。少なくとも3人のパネリストが各サンプルの目に見える外観を1～10の得点で評価する（1＝非常に悪い外観、10＝優れた外観）。測定では、光沢、しわ、流れおよび画像の明確さ／画像の明瞭さを考慮する。平均値がEHOとなる。

溶媒耐性：パネルをガソリン、キシレンまたはメチルエチルケトンにさらす。塗料フィルムを2bの鉛筆硬度に軟化するのに必要な時間が耐性となる。測定は、乾燥の1および／または7日後に行われる。

可撓性：可撓性は、ISO 1520に従って測定される。衝撃深さが可撓性の値となる。

ポリシング：10 x 5 cmの表面を紙やすりSF（3M製）でこすり、次いで、原綿およびFinessit（3M製）を用いて手で磨く。表面を脱グリース剤M600（Akzo Nobel Coating（オランダ国サッセンハイム）製）を用いて磨いた後、 20° の光沢を測定する。未処理（最初）の光沢値と比較して、光沢の増加率（％）をポリシングの値とする。

画像の明瞭さ（DOI）は、標準の（最初の）画像をコーティング上に投影することにより、反射画像の明瞭さのポータブル計測器#1792（Ati Systems Inc.製）を用いて測定される。反射された画像および最初の画像の鮮明さを比較する。反射された画像が最初の画像と（ほぼ）同様に鮮明であるならば、コーティングのDOIは高い。反射された画像が最初の画像より鮮明さがかなり低いならば、コーティングのDOIは低い。

実施例1（ポリエステルポリオールA）

攪拌機、温度計、Dean-Stark水分離器、充填カラムおよび窒素導入管を備えた10リットル容の反応器に以下を充填した。

680 gの1,4-ジメタノールシクロヘキサン、

2873 gの無水ヘキサヒドロフタル酸、および

1595 gの3,5,5-トリメチルヘキサン酸（イソノナン酸）。中身を、攪拌しながら窒素雰囲気下で 165°C に加熱し、この温度で2時間保持した。

次いで、2532gのトリメチロールプロパンを反応器に添加し、反応混合物の温度を 230°C に上げた。反応水を、充填カラムの上部の温度が 102°C を超えないような速度で留去し、460 gの水が集められるまで 230°C で反応を続けた。

次いで、反応混合物を 175°C に冷却し、充填カラムを未充填Vigruexカラムで置き換えた。400 gのキシレンを添加した後、固体反応生成物の酸価が 9.3 (mg KOH/G) になるまで、キシレン循環下で共沸的に反応を続けた。

次いで、反応混合物を 180°C に冷却し、1,1-二置換分岐デカンモノカルボン酸のグリシジ

10

20

30

40

50

ルエステル (ShellからCardura Eの商標で市販されている) 320 gを添加した。反応混合物を180℃で2時間維持した後、130℃に冷却し、キシレンで希釈した。

70%の固体含量、580mPa.sの粘度 (20℃)、0.2の酸価、160のヒドロキシル価、1090のMnおよび3140のMw (ポリスチレンを標準として使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定) を有するポリエステルポリオール溶液が得られた。ポリエステルポリオールのTgは-3℃であった。

実施例2 (ポリエステルポリオールB)

攪拌機、充填カラム、冷却器、加熱マントル、温度計および窒素入口を備えた10リットル容の丸底反応容器に以下を充填した。

2608 gの無水ヘキサヒドロフタル酸、

2981 gのトリメチロールプロパン、

2015 gのイソノナン酸、

195 gの無水フタル酸、および

85%のリン酸を含む9.2 gの水溶液。

反応混合物を10リットル/時の窒素流下で加熱した。混合物の温度は徐々に240℃に上昇させた。反応水を、充填カラムの上部の温度が103℃を超えないような速度で留去した。

反応を240℃で1時間続けた後、窒素流を50リットル/時に増加させ、9.3の酸価に達するまで240℃で反応を続けた。次いで、反応混合物を130℃に冷却し、1817gの酢酸ブチルで希釈した。

80.5%の固体含量、7.5Pa.sの粘度 (20℃で測定)、9.3の酸価および145のヒドロキシル価 (共に固体に基づく) を有するポリエステルポリオール溶液が得られた。ポリエステルポリオールのTgは-2℃であった。ポリエステルポリオールのMnは1900であり、Mwは4500であった (ポリスチレンを標準として使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定) 。

実施例3 (ポリエステルポリオールC)

ポリエステルポリオールの製造を、下記を使用し、実施例2の装置および手順に従って、5リットル容の反応容器中で行った。

683 gの無水ヘキサヒドロフタル酸、

656 gの無水フタル酸、

1483 gのトリメチロールプロパン、

979 gのイソノナン酸、

85%のリン酸を含む4.47 gの水溶液、および

886 gの酢酸ブチル。

80.1%の固体含量、8.75Pa.sの粘度 (20℃で測定)、ならびに10.4の酸価および157のヒドロキシル価 (共に固体に基づく) を有するポリエステルポリオール溶液が得られた。ポリエステルポリオールのTgは3℃であった。ポリエステルポリオールのMnは1790であり、Mwは3350であった (ポリスチレンを標準として使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定) 。

実施例4 (ポリエステルポリオールD)

ポリエステルポリオールの製造を、下記を使用し、実施例2の装置および手順に従って、5リットル容の反応容器中で行った。

1290 gの無水ヘキサヒドロフタル酸、

403 gのシクロヘキサジメタノール、

1366 gのトリメチロールプロパン、

442 gのイソノナン酸、および

1090 gの酢酸ブチル。

74.3%の固体含量、2.0Pa.sの粘度 (20℃で測定)、ならびに2.6の酸価および285のヒドロキシル価 (共に固体に基づく) を有するポリエステルポリオール溶液が得られた。ポリエステルポリオールのTgは-3℃であった。ポリエステルポリオール樹脂のMnは650であり、Mwは1180であった (ポリプロピレングリコールを標準として使用してゲルパー

10

20

30

40

50

ミエーションクロマトグラフィーにより測定)。

実施例 5 (ポリウレタンポリオール A)

実施例 2 と同様に装備した 2 リットル容の丸底反応容器に下記を充填した。

426 g の 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、440 g の酢酸ブチル、および 0.11 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

混合物を窒素雰囲気下で 55℃ に加熱した。次いで、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体の 70% 酢酸ブチル溶液

(Huls から Vestanat T 1890 E として市販されている)

934 g を 60 分かけて添加した。この添加中、温度は 70℃ を超えないようにした。添加完了後、混合物は、固体成分に基づいて計算した NCO-含量が 0.1 重量% より下に下がるまで 70℃ で後反応させた。冷却後、2.8 Pa.s の粘度 (20℃)、60.8% の固体含量 (150℃ で 60 分間測定) および 136 のヒドロキシル価 (固体に基づいて計算) を有する透明なポリウレタンポリオール溶液が得られた。ポリスチレンを標準として使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) は、1300 の Mn および 1800 の Mw を示した。ポリウレタンポリオールの Tg は 81℃ であった。

10

実施例 6 (ポリウレタンポリオール B)

実施例 5 と同様に装備された 2 リットル容の丸底反応容器中で、ポリウレタンポリオールを下記から製造した。320 g の 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、134 g のトリメチロールプロパン、

20

303 g の酢酸ブチル、および

0.12 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

次いで、1050 g の Vestanat T 1890 E を 60 分かけて添加した。この添加中、温度は、固体成分に基づいて計算した NCO-含量が 0.1 重量% より下に下がるまで 70℃ を超えないようにした。冷却後、60.5% の固体含量、10 Pa.s の粘度 (20℃) および 155 のヒドロキシル価 (固体に基づいて計算) を有する透明なポリウレタンポリオール溶液が得られた。ポリスチレンを標準として用いた GPC は、1150 の Mn および 2000 の Mw を示した。ポリウレタンポリオールの Tg は 82℃ であった。

実施例 7 (ポリウレタンポリオール C)

ポリウレタンポリオールの製造を、実施例 5 の装置および手順に従い、下記を使用して行った。

30

627 g の 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、

563 g の 4,4'-メチレンビス- (シクロヘキシルイソシアネート) (Bayer から Desmodur W として市販されている)、

297 g の酢酸ブチル、および

0.12 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

固体成分に基づいて計算した NCO-含量が 0.1 重量% より下に下がった後、反応混合物を冷却すると、80.2% の固体含量および 202 のヒドロキシル価 (固体に基づいて計算) を有する半固体物質が得られた。ポリスチレンを標準として用いた GPC は、750 の Mn および 900 の Mw を示した。ポリウレタンポリオールの Tg は 36℃ であった。

40

実施例 8 (ポリウレタンポリオール D)

ポリウレタンポリオールの製造を、実施例 5 の装置および手順に従い、下記を使用して行った。

361 g の 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、酢酸ブチルとメチルエチルケトンとの 50/50 混合物中の 1 モルのトリメチロールプロパンと 3 モルのテトラメチルキシレンジイソシアネートとの付加生成物の 80% 溶液 (Cytek から Cythane 3160 として市販されている) 900 g、540 g の酢酸ブチル、および

0.11 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

60.5% の固体含量、2.2 Pa.s の粘度 (20℃) および 117 のヒドロキシル価 (固体に基づいて計算) を有する無色のポリウレタンポリオール溶液が得られた。樹脂の Tg は 60℃ であ

50

た。

実施例 9 (ポリウレタンポリオール E)

ポリウレタンポリオールの製造を、実施例 5 の装置および手順に従い、下記を使用して行った。

無水ヘキサヒドロフタル酸 (1 モル) および 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール (2 モル) から作られ、4.2 の酸価を有する低分子量ポリエステルジオールの 76% 酢酸ブチル溶液 762 g、

454 g の Vestanat T 1890 E、

433 g の酢酸ブチル、および

0.30 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

10

49.4% の固体含量、2.3 の酸価および 105 のヒドロキシル価 (共に固体樹脂に基づいて計算)、0.32 Pa.s の粘度、1010 の Mn および 1480 の Mw を有するポリウレタンポリオール溶液が得られた。ポリプロピレングリコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィーの標準として使用した。樹脂の Tg は 24℃ であった。

実施例 10 (ポリウレタンポリオール F)

ポリウレタンポリオールの製造を、実施例 5 の装置および手順に従い、下記を使用して、1 リットル容の反応容器中で行った。

161 g の 2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、

398 g の Vestanat T 1890 E、

240 g の酢酸ブチル、および

0.06 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

20

55% の固体含量、110 のヒドロキシル価 (固体樹脂に基づいて計算)、1.1 Pa.s の粘度 (23℃)、1170 の Mn および 2370 の Mw を有するポリウレタンポリオール溶液が得られた。ポリプロピレングリコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィーの標準として使用した。ポリウレタンポリオールの Tg は 86℃ であった。

実施例 11 (ポリウレタンポリオール G)

実施例 5 と同様に装備された 1 リットル容の丸底反応容器中に下記を充填した。

101 g のベンジルアルコール、

67 g の酢酸ブチル、および

0.05 g のジラウリン酸ジブチルスズ。

30

この混合物を窒素雰囲気下で 55℃ に加熱した後、494 g の Vestanat T 1890 E を 60 分かけて添加した。この添加中、温度は 70℃ を超えないようにした。添加完了後、124 g の酢酸ブチルを添加し、反応混合物を 70℃ で 2 時間、後反応させた。次いで、63 g のトリメチロールプロパンを添加し、NCO-含量が 0.1% より下に下がるまで反応混合物をさらに 70℃ で保持した。

60.9% の固体含量、103 のヒドロキシル価 (固体樹脂に基づいて計算)、3.35 Pa.s の粘度 (20℃)、1000 の Mn および 1550 の Mw を有する透明なポリウレタンポリオール溶液が得られた。ポリプロピレングリコールをゲルパーミエーションクロマトグラフィーの標準として使用した。ポリウレタンポリオールの Tg は 83℃ であった。

実施例 12 ~ 16 および比較例 A ~ B

40

実施例 12 ~ 16 は、本発明に係る未着色のコーティング組成物の例を提供する。比較例 A および B は、比較用の未着色コーティング組成物を提供する。実施例 12 ~ 16 および比較例 A および B は、表 1 に詳述したように作った。

表 1

未着色コーティング組成物：組成

実施例	A	12	B	13	14	15	16
ポリエステルポリオールA ⁶	-	-	42.7	36.3	29.9	29.9	29.9
ポリエステルポリオールB	60	50	-	-	-	-	-
ポリウレタンポリオールA	-	-	-	-	-	19.4	-
ポリウレタンポリオールB	-	20.2	-	9.7	19.4	-	-
ポリウレタンポリオールC	-	-	-	-	-	-	14.5
酢酸	1.5	1.5	-	-	-	-	
ジラウリン酸ジブチルスズ (10%酢酸ブチル溶液)	1.45	1.32	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
BYK 306 ³	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
シンナー 1 ¹	40.8	36.1	-	-	-	-	-
シンナー 2 ²	-	-	42.0	39.0	35.5	35.1	40
Desmodur N 3390 ⁴	34.5	31.5	-	-	-	-	-
Desmodur N75 ⁵	-	-	28.2	28.9	29.6	26.8	30.4
NCO : OH比	1.25	1.25	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
固体含量%	57.3	57.3	52.6	52.6	52.6	52.6	54.6

¹ シンナー 1 = メチルアミルケトン : エチルアミルケトンの 1:1 混合物

² シンナー 2 = 酢酸ブチル : Solvesso 100 : プロピレンジ

リコールモノメチルエーテルアセテートの1:1:1混合物

³ BYK 306: BYK-Chemie (ドイツ国ベーゼル) 製のケイ素流動添加物

⁴ Desmodur N 3390: Bayer AG 製のヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするトリイソシアヌレート、酢酸ブチル中に90%の固体

10

⁵ Desmodur N75: Bayer AG 製のヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするビウレット型ポリイソシアネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/キシレン(1/1)中に75%の固体

⁶ ポリエステルポリオールAは、キシレン中に70%の代わりに酢酸ブチル中に91%の固体含量を有する。

20

実施例12～16および比較例AおよびBの透明なコーティング組成物をスチール製のパネル上に噴霧して乾燥した層の厚さを60ミクロンとした。スチール製のパネルは、二成分ポリウレタンプライマー(Akzo Nobel Coatings (オランダ国サッセンハイム) 製のAutocryl (商標) 3+1 フィラー) およびメタリックベースコート(Akzo Nobel Coatings (オランダ国サッセンハイム) 製のAutobase (商標) AM ベースコート) で前塗装しておいた。コーティングは、23℃および相対湿度55%で乾燥させた。

表IIの結果は、本発明に係るフィルム形成性バインダーを使用したコーティング組成物の方が乾燥時間が短く、ポリシング性も改善されていることを示す。

30

表 II

未着色コーティング組成物：評価

実施例	A	12	B	13	14	15	16
粘度 (秒)	17.1	19.0	16.8	18.2	19.7	18.8	17.7
ポットライフ (分)	100	95	65	70	70	75	85
乾燥							
ダストフリー乾燥 (分)	66	54	112	63	42	49	67
指触乾燥 (分)	195	166	192	167	154	163	157
光沢 (光沢単位)							
20° 角	83	83	85	86	86	85	85
60° 角	90	91	92	91	92	92	91
ポリシング							
1日後 (20°での光沢の保持)	81%	89%	45%	76%	83%	86%	67%
キシレン耐性							
1日後 (秒)	60	60	30	60	30	30	120
7日後 (秒)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
硬度							
23℃で1日 (秒)	32	58	31	37	48	39	35
23℃で7日 (秒)	87	89	39	49	54	43	39
60℃で45分 (秒)	20	35	35	43	56	41	36
- DOI	85	89	80	84	79	87	90
可撓性 (7日後、mm)	11.0	10.3	9.0	9.2	8.8	9.0	10.1

実施例 17 および比較例 C

実施例 17 および比較例 C を表 III に詳述したように作った。

実施例 17 および比較例 C の着色したコーティング組成物をスプレーガンを用いて軽く一回塗布し、そして最大限で一回塗布した。二回の塗布間に 2～5 分の時間を置いた。着色サンプルは、Autocryl (商標) 3110 フィラー (Akzo Nobel Coatings (オランダ国サッセンハイム) 製) のコーティング上に直接噴霧された。評価結果を表 IV に示す。

表 IV の結果は、本発明に係るフィルム形成性バインダーを含むコーティング組成物により改善された乾燥および硬度が得られることを示している。

10

20

30

40

表 III

着色コーティング：組成

実施例	C	17
Kronos 2160 ¹	70.0	70.0
Disperbyk 163 ²	2.1	2.1
ポリエステルポリオールB	21.0	22.0
酢酸ブチル	3.5	3.5
Solvesso 100 ³	3.4	3.4
ポリエステルポリオールB	38.3	30.3
ポリウレタンポリオールA	—	10.6
DBTL (10% 酢酸ブチル溶液)	0.8	0.8
BYK 306 ⁴	0.3	0.3
酢酸ブチル	10.1	9
Solvesso 100 ³	10.2	9
	—	—
上記の合計	160	160
Desmodur N3390 ⁵	32.2	31.6
酢酸ブチル	9.6	9.1
プロピオン酸エトキシエチル	9.7	9.2
NCO : OH比	1.25	1.25
固体含量 %	70	70
VOC (g/l)	395	395

¹ Kronos 製の二酸化チタン² BYK-Chemie (ドイツ国バーゼル) 製の分散剤³ Exxon Chemical 製の溶媒⁴ BYK-Chemie (ドイツ国バーゼル) 製のケイ素流動添加物⁵ Bayer AG 製のヘキサメチレンジイソシアネートをベースとするトリイソシアヌレート、酢酸ブチル中に 90% の固体

表 I V

着色コーティング：評価

実施例	C	17
粘度 (秒)	17.4	17.7
ポットライフ (分)	150	140.
乾燥 ダストフリー乾燥 (分)	99	56
指触乾燥 (分)	335	302
EHO	7.8	8.4
20°角での光沢	83	84
硬度		
23°Cで1日 (秒)	43	59
23°Cで7日 (秒)	92	87
溶媒耐性 (秒)		
ガソリン (1日)	>300	>300
キシレン (1日)	60	60
キシレン (7日)	>300	>300
メチルエチルケトン (7日)	20	30

10

20

30

フロントページの続き

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平8-183943 (JP, A)
特開平6-25636 (JP, A)
特開平4-113840 (JP, A)
特開昭58-134159 (JP, A)
特開昭59-115374 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00 - 67/08
C08G 18/40 - 18/64
C09D175/00 - 175/16