(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2018-501351
(P2018-501351A)
(43)公表日　平成30年1月18日(2018.1.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 18/00	(2006.01)	C08G	18/00	C	4D075
C09D 5/02	(2006.01)	C09D	5/02		4J034
C09D 175/00	(2006.01)	C09D	175/00		4J038
C09D 161/28	(2006.01)	C09D	161/28		
C09D 201/06	(2006.01)	C09D	201/06		

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 58 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-531207 (P2017-531207)
(86)(22)出願日　平成27年11月16日 (2015.11.16)
(85)翻訳文提出日　平成29年8月4日 (2017.8.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2015/076683
(87)国際公開番号　WO2016/091539
(87)国際公開日　平成28年6月16日 (2016.6.16)
(31)優先権主張番号　14196881.8
(32)優先日　平成26年12月9日 (2014.12.9)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　390008981
ビーエーエスエフ　コーティングス　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテルハフツング
ＢＡＳＦ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　ミュンスター　グラズーリトシュトラーセ　１
Ｇｌａｓｕｒｉｔｓｔｒａｓｓｅ　１，Ｄ－４８１６５　Ｍｕｅｎｓｔｅｒ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　ロイター，ハルディ
ドイツ、４８１６７　ミュンスター、アンデア　フォーゲルルーテ　２８
最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性ポリウレタン－ポリウレア分散体および該分散体を含有する水性ベースペイント

(57)【要約】
本発明は、少なくとも５０％のゲル分率を有し、４０～２０００ｎｍの平均粒径を有する、該分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子を有する水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）であって、（Ｉ）組成物（Ｚ）を製造する工程と、（ＩＩ）組成物（Ｚ）を水性相中に分散させる工程と、（ＩＩＩ）（ＩＩ）において得られた分散体から、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）を少なくとも部分的に除去する工程により得られ、組成物（Ｚ）は、当該組成物（Ｚ）の総量に対して、１５～６５質量％の、イソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する、少なくとも１種の中間体（Ｚ．１）と、３５～８５質量％の、２０℃の温度において３８質量％以下の水への溶解度を持つ、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）とを含み、中間体は、イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも１種のポリウレタンプレポリマー（Ｚ．１．１）の、少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミン（Ｚ．１．２）との、（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基を、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる反応を含む工程で製造される。本発明はまた、分散体（ＰＤ）を含むベースコート材料、およびベースコート材料を用いて生成されたマルチコートペイント系にも関する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも５０％のゲル分率を有し、４０～２０００ｎｍの平均粒径を有する、分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子を有する水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）であって、
（Ｉ）
各々の場合に組成物（Ｚ）の総量に対し、
（Ｚ．１）１５～６５質量％の少なくとも１種の中間体であって、当該中間体はイソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有し、かつ、その製造が、
（Ｚ．１．１）イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも１種のポリウレタンプレポリマーの、
（ＸＺ．１．２）少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミンとの、
（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基を、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる反応を含む、中間体（Ｚ．１）と、
（Ｚ．２）３５～８５質量％の、２０℃の温度において３８質量％以下の水への溶解度を持つ、少なくとも１種の有機溶媒と、
を含む、組成物（Ｚ）を製造する工程と、
（ＩＩ）
組成物（Ｚ）を水性相中に分散させる工程と、
（ＩＩＩ）
（ＩＩ）において得られた分散体から、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）を少なくとも部分的に除去する工程と、
によって得ることができる、水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項２】
プレポリマー（Ｚ．１．１）が、カルボン酸基を含む、請求項１に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項３】
ポリアミン（Ｚ．１．２）のブロックされた一級アミノ基が、ケトンでブロックされている、請求項１または２に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項４】
ポリアミン（Ｚ．１．２）が、１個または２個の遊離二級アミノ基を持ち、２個のブロックされた一級アミノ基も持つ、請求項１から３のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項５】
ポリアミン（Ｚ．１．２）が、１個または２個の遊離二級アミノ基、２個のブロックされた一級アミノ基、およびまた脂肪族飽和炭化水素基からなる、請求項４に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項６】
プレポリマー（Ｚ．１．１）の、ポリアミン（Ｚ．１．２）との反応において、（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基および（Ｚ．１．２）に由来するアミノ基のモル量が、下記条件
［ｎ（（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基）－ｎ（（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基）］／ｎ（（Ｚ．１．２）に由来するブロックされた一級アミノ基）＝１．２／１～４／１、好ましくは１．５／１～３／１、非常に好ましくは１．８／１～２．２／１
を満たす、請求項１から５のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項７】
組成物（Ｚ）中の中間体（Ｚ．１）の分率が、３５～５２．５質量％である、請求項１

から６のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項８】
溶媒（Ｚ．２）が、メチルエチルケトンである、請求項１から７のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項９】
２５～５５質量％のポリウレタン－ポリウレアポリマーおよび４５～７５質量％の水を含み、ポリウレタン－ポリウレアポリマーおよび水の総分率が、少なくとも９０質量％である、請求項１から８のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン－ポリウレア分散体。
【請求項１０】
少なくとも５０％のゲル分率を有し、４０～２０００ｎｍの平均粒径を有する、分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子を含む水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）を製造するための方法であって、当該方法が、
（Ｉ）
組成物（Ｚ）を製造する工程であって、各々の場合に組成物（Ｚ）の総量に対して、
（Ｚ．１）１５～６５質量％の、イソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する、少なくとも１種の中間体であり、かつ、その製造が、
（Ｚ．１．１）イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも１種のポリウレタンプレポリマーの、
（Ｚ．１．２）少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミンとの、
（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基を、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる反応を含む、１種の中間体（Ｚ．１）と、
（Ｚ．２）３５～８５質量％の、２０℃の温度において３８質量％以下の水への溶解度を持つ、少なくとも１種の有機溶媒と、
を含む、組成物（Ｚ）を製造する工程と、
（ＩＩ）
組成物（Ｚ）を水性相中に分散させる工程と、
（ＩＩＩ）
（ＩＩ）において得られた分散体から、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）を少なくとも部分的に除去する工程と、
を記載された順序で含む、方法。
【請求項１１】
請求項１から９のいずれか一項に記載の分散体を含む、顔料入り水性ベースコート材料。
【請求項１２】
３０％～５０％の固形分含量を有する、請求項１１に記載の顔料入り水性ベースコート材料。
【請求項１３】
メラミン樹脂、およびまた分散体（ＰＤ）中に存在するポリマーとは異なる少なくとも１種のヒドロキシ官能性ポリマーをさらに含む、請求項１１または１２に記載の顔料入り水性ベースコート材料。
【請求項１４】
マルチコートペイント系を形成するための方法であって、
（１）水性ベースコート材料が基材を塗布し、
（２）段階（１）において塗布されたコーティング材料からポリマーフィルムを形成し、
（３）結果として生じたベースコートフィルムにクリアコート材料を塗布し、その後、
（４）ベースコートフィルムをクリアコートフィルムとともに硬化する工程を有し、
段階（１）において使用する水性ベースコート材料が、請求項１１から１３のいずれか一項に記載のベースコート材料である、方法。

【請求項１５】
請求項１４に記載の方法によって形成された、マルチコートペイント系。
【請求項１６】
マルチコートペイント系におけるベースコートフィルムの光学的性質、より具体的にはピンホールおよびポップに関する安定性を改善するために、請求項１から９のいずれか一項に記載の分散体を使用する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）、およびまた該分散体（ＰＤ）を含む顔料入り水性ベースコート材料に関する。本水性分散体（ＰＤ）は、（Ｉ）イソシアネート基を含有する特定の中間体、およびまた特定の溶媒を含む特定の組成物（Ｚ）を製造することと、（ＩＩ）組成物（Ｚ）を水性相中に分散させることと、（ＩＩＩ）（ＩＩ）において得られた分散体から、有機溶媒を少なくとも部分的に除去することと、によって得ることができる。本発明はまた、記載された分散体を製造するための方法、およびまた該分散体または該分散体を含む水性ベースコート材料を、ベースコート材料および該ベースコート材料を用いて生成されたコーティングの性能特性を改善するために使用する方法にも関する。特に、マルチコートペイント系の構築に関連して、本分散体（ＰＤ）、およびまたこの分散体を含む水性ベースコート材料は、優れた性能特性を持つ。
【背景技術】
【０００２】
多様な異なる基材上のマルチコートペイント系、例えば自動車業界における金属基材上のマルチコートペイント系が既知である。一般に、この種のマルチコートペイント系は、金属基材から外向きに見て、電着コートと、この電着コートに対して直接塗布されており、通常プライマーサーフェーサーコートと呼ばれる層と、着色顔料および／または効果顔料を含み、一般にベースコートと呼ばれる少なくとも１枚のコートと、クリアコートとを備える。これらの層、およびこれらの層を形成するのに必要とされるコーティング組成物、すなわち電着コート材料、いわゆるプライマーサーフェーサー、着色顔料および／または効果顔料を含み、ベースコート材料として知られるコーティング組成物、ならびにクリアコート材料の基本的な組成および機能については既知である。したがって、例えば、電着コートは基本的に、基材を腐食から保護する働きを行う。いわゆるプライマーサーフェーサーコートは、原則的に、例えばストーンチップなどの機械適応力から保護する働きを行い、加えて、基材における凹凸を平坦にならすように働く。ベースコートと呼ばれる次のコートは、原則的に、着色および／またはフロップなどの効果といった審美的性質の形成を担い、一方で次に続くクリアコートは、特に引っかき抵抗性およびマルチコートペイント系の光沢を付与する働きをする。
【０００３】
この種のマルチコートペイント系およびまたそれらを生成するための方法については、例えばＤＥ１９９４８００４（Ａ１）、１７頁３７行目から１９頁２２行目、そうでなければＤＥ１００４３４０５（Ｃ１）、第３段［００１８］段落、および第８段［００５２］段落から第９段［００５７］段落、ならびに第６段、［００３９］段落から第８段［００５０］段落に記載されている。
【０００４】
これらの既知のマルチコートペイント系は既に、自動車業界が必要とする性能特性の多くを満たすことができる。近年、そのようなペイント系は、環境プロファイルの観点でも、特に水性コーティング材料の使用の増加を通じて進歩しており、これらの中でも水性ベースコート材料が一例である。
【０００５】
それでもなお、マルチコートペイント系の生成に関連して度々起こる問題は、空気、溶媒および／または湿分の包有物の望ましくない形成にある。これらは、ペイント系全体の

表面の下側で気泡の形態をとって目立つ場合があり、最終的な硬化の過程で弾けてしまう場合がある。ペイント系に形成される孔は、ピンホールおよびポップとも呼ばれるが、結果として視覚的外観の不利益につながる。関与する有機溶媒および／または水の量、ならびにまた塗布手順の結果として導入される空気の量は、欠陥を生じさせることなく硬化の過程においてマルチコートペイント系からその全体量を脱出させるには多過ぎる。

【０００６】

コーティング材料の別の重要な特質は、適切なレオロジー的挙動（塗布挙動）、具体的には際立った構造粘度である。この構造粘度は、コーティング材料が、一方では、その時点で存在する高いせん断作用を伴う塗布プロセス（概してスプレー塗布）中に、コーティング材料が適度に噴霧され得るように十分低い粘度を有し、他方においては、基材への塗布の後、その時点で存在する低いせん断作用の下でも、コーティング材料が十分な垂れ耐性を有し、基材から流れない、または流れを形成しないように十分高い粘度を有する場合に存在する。

【０００７】

マルチコートペイント系の環境プロファイルについても、未だ改善の必要性が存在する。この点に関しては既に、水性ペイントにおいて有意な分率の有機溶媒を水で置き換えることによって貢献がなされている。それでもなお、そのようなペイントの固形分含量を増加させることによって、著しい改善が達成され得る。しかしながら、特に着色顔料および／または効果顔料を含む水性ベースコート材料においては、許容可能な保存安定性（沈降挙動）および適切なレオロジー的性質、すなわち際立った構造粘度を同時に維持しながら固形分含量を増加させるのは非常に困難である。したがって、従来技術においては多くの場合、構造粘度は無機フィロシリケートの使用を通じて達成されている。そのようなシリケートの使用は構造粘度の非常に良好な性質をもたらし得るものの、問題のコーティング材料は、それらの固形分含量に関して改善を必要としている。

【０００８】

例えば水性ベースコート材料などのコーティング材料またはペイントの性質は、それらが含有している構成成分、例えばバインダーとして採用されるポリマーによって決定的に左右される。

【０００９】

したがって、従来技術では、多様な特定のポリマー、コーティング材料におけるそれらを使用する方法、およびまたペイント系およびコーティングの様々な性能特性に対するそれらの有利な効果について記載している。

【００１０】

ＤＥ１９７１９９２４（Ａ１）は、アミノ基を含有するポリウレタンの保存安定性分散体を製造するための方法について記載している。この分散体の製造には、イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを、一級アミノ基を有しない特定のポリアミンと反応させることが関与し、反応前または反応後に水中に分散させることが関与する。１つの可能な応用領域は、コーティング材料の提供である。

【００１１】

ＤＥ３１３７７４８（Ａ１）は、これもまたイソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを特定のポリアミンと反応させることによって生成される、ポリウレタン－ポリウレアの保存安定性水性分散体について記載している。１つの可能な応用領域は、金属基材上のコーティングの提供である。

【００１２】

ＷＯ２０１４／００７９１５（Ａ１）は、ポリウレタン－ポリウレア樹脂の水性分散体を含む水性ベースコート材料を用いる、マルチコート自働車仕上げ塗膜を生成するための方法について記載している。このベースコート材料を使用することにより、光学的性質に対するポジティブな影響が生み出され、具体的にはゲルの小片（ｇｅｌ　ｓｐｅｃｋ）が最小限となる。

【００１３】

ＷＯ２０１２／１６００５３（Ａ１）は、医療機器用の親水性層アセンブリについて記載している。このアセンブリの製造において使用される構成要素の中に、ポリウレタン－ポリウレア樹脂の水性分散体が存在する。

【００１４】

また、ミクロゲルまたはそのようなミクロゲルの分散体を、それによってコーティング系の異なる性能特性を最適化するために使用する方法についても説明されている。ミクロゲル分散体とは、既知であるように、ポリマー分散体のことであり、一方ではこのポリマーは、例えば０．０２～１０マイクロメートルの粒径を有し、比較的小さい粒子の形態で存在している（「ミクロ」ゲル）。しかしながら、他方においては、ポリマー粒子は少なくとも部分的に分子内で架橋しているため、この内部構造は典型的な高分子ネットワークの構造に等しい。分子的性質により、これらの粒子は好適な有機溶媒中に溶解するが、対照的に巨視的ネットワークは単に膨潤することになる。文献においては多くの場合中間視的とも呼ばれる、この規模の架橋粒子を有するそのような系の物理的性質は、巨視的構造の性質と、分枝状液体の微視的構造との間に位置する（例えば、Ｇ．Ｎｉｍｔｚ、Ｐ．Ｍａｒｑｕａｒｄｔ、Ｄ．Ｓｔａｕｆｆｅｒ、Ｗ．Ｗｅｉｓｓ、Ｓｃｉｅｎｃｅ １９８８年、２４２、１６７１を参照されたい）。ミクロゲルについては、以下で後程より詳細に説明する。

【００１５】

ＤＥ３５１３２４８（Ａ１）は、高分子ミクロポリマー粒子の分散体について記載している。分散媒は液体炭化水素である。製造には、イソシアネート基を含有するプレポリマーを、ジエチレントリアミンなどのポリアミンと反応させることが関与する。挙げられている利点は、ミクロポリマー粒子を含むコーティングの垂れに対する耐性の改善である。

【００１６】

ＵＳ４，４０８，００８は、架橋ウレア－ウレタンの安定なコロイド状水性分散体について記載している。この分散体の製造には、プレポリマー（水溶液中に分散しており、イソシアネート基を含有し、かつ親水性エチレンオキシド単位を含む）を、多官能性アミン鎖延長剤と反応させることが関与する。この分散体から生成されるフィルムは、例えば良好な硬度と引張強度とを持つ。

【００１７】

ＥＰ１７３６２４６（Ａ１）は、自働車仕上げ塗装の領域における塗布用の水性ベースコート材料について記載している。この材料は、水中に分散しており、２０％～９５％の架橋分率を持つポリウレタン－ウレア樹脂を含む。この水性架橋樹脂は、イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを製造することと、続いてこのプレポリマーをポリアミンと反応させることとによる、２段階の方法で製造される。約８０％の固形分含量を伴ってアセトン中に溶解されたこのプレポリマーは、水中に分散され、その後ポリアミンと反応させられる。この架橋樹脂を使用することで、マルチコートペイント系の一部において、有利な光学的性質がもたらされる。

【００１８】

ＤＥ１０２３８３４９（Ａ１）は、水中のポリウレタンミクロゲルについて記載しており、６０％の架橋ゲル分率を有する１種のミクロゲルが明確に生成されている。これらのミクロゲルは、水系ベースコート材料において使用され、有利なレオロジー的性質をもたらす。さらに、マルチコートペイント系の生成においてこの水系ベースコート材料を使用することにより、装飾性および接着性に関して利点がもたらされる。

【００１９】

ミクロゲル分散体、特に水性ミクロゲル分散体の非常に有望な性能特性の結果として、この種のポリマー分散体が、水性コーティング材料における使用にとって特に非常に有望であるとみられている。

【００２０】

それでもなお、そのようなミクロゲル分散体、または上記のような架橋ゲル分率を有するポリマーの分散体の製造は、記載された有利な性質がもたらされるだけでなく、さらに

、水性コーティング材料の他の重要な性質に対する悪影響が生じないような方法で実現されなければならないということに留意すべきである。つまり、例えば、一方では記載された架橋特性を有するが、他方では適切な保存安定性を可能とする粒径を有するポリマー粒子を用いたミクロゲル分散体を提供するのは困難である。既知であるように、例えば２マイクロメートル超（平均粒径）の範囲の比較的大きい粒子を有する分散体では、沈殿挙動が増加し、したがって保存安定性が損なわれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００２１】

【特許文献１】ＤＥ１９９４８００４（Ａ１）

【特許文献２】ＤＥ１００４３４０５（Ｃ１）

【特許文献３】ＤＥ１９７１９９２４（Ａ１）

【特許文献４】ＤＥ３１３７７４８（Ａ１）

【特許文献５】ＷＯ２０１４／００７９１５（Ａ１）

【特許文献６】ＷＯ２０１２／１６００５３（Ａ１）

【特許文献７】ＤＥ３５１３２４８（Ａ１）

【特許文献８】ＵＳ４，４０８，００８

【特許文献９】ＥＰ１７３６２４６（Ａ１）

【特許文献１０】ＤＥ１０２３８３４９（Ａ１）

【非特許文献】

【００２２】

【非特許文献１】Ｇ．Ｎｉｍｔｚ、Ｐ．Ｍａｒｑｕａｒｄｔ、Ｄ．Ｓｔａｕｆｆｅｒ、Ｗ．Ｗｅｉｓｓ、Ｓｃｉｅｎｃｅ　１９８８年、２４２、１６７１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００２３】

したがって、本発明に関する問題は、まず第１に、水性コーティング材料、より具体的にはベースコート材料において獲得されるべき有利な性能特性を可能とする、水性ポリマー分散体を提供することである。これらの性質は特に、究極的には、そのような水性ベースコート材料を用いて生成されるペイント系、特にマルチコートペイント系において顕在化する性質を指す。とりわけ達成するべき特質は、良好な光学的性質、より具体的には良好なピンホール挙動（ｐｉｎｈｏｌｉｎｇ　ｂｅｈａｖｉｏｒ）および良好な流れ止め（ａｎｔｉ－ｒｕｎ）安定性を含むべきである。しかしながら、接着性またはストーンチップ耐性などの機械的性質もまた、優れているべきである。しかしながら、水性ポリマー分散体およびそれから生成されるベースコート材料は良好な保存安定性を持つという事実、ならびにその分散体を用いて配合されたコーティング材料は環境的に有利な方法で、より具体的には高い固形分含量を伴って生成され得るという事実についてここで考慮しておく必要も同様に存在した。ベースコートアイ量のレオロジー的挙動は、高い固形分含量にも関わらず、優れているべきである。

【課題を解決するための手段】

【００２４】

特定された問題は、少なくとも５０％のゲル分率を有し、４０～２０００ｎｍの平均粒径を有する、該分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子を有する水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）であって、

（Ｉ）

組成物（Ｚ）を製造することであり、組成物（Ｚ）が、各々の場合に組成物（Ｚ）の総量に対して、

１５～６５質量％の、イソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する、少なくとも１種の中間体（Ｚ．１）であり、その製造が、

イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換すること

ができる基を含む、少なくとも１種のポリウレタンプレポリマー（Ｚ．１．１）の、
少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミン（Ｚ．１．２）との、
（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基を、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる反応を含む、少なくとも１種の中間体（Ｚ．１）と、
３５～８５質量％の、２０℃の温度において３８質量％以下の水への溶解度を持つ、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）と、
を含む、組成物（Ｚ）を製造することと、
（ＩＩ）
組成物（Ｚ）を水性相中に分散させることと、
（ＩＩＩ）
（ＩＩ）において得られた分散体から、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）を少なくとも部分的に除去することと、
によって得ることができる、水性ポリウレタン－ポリウレア分散体によって解決できることが発見された。

【００２５】

この新規水性分散体（ＰＤ）は、以下において、本発明の水性分散体とも呼ばれる。本発明の水性分散体（ＰＤ）の好ましい実施形態は、後続の発明を実施するための形態および従属請求項から明らかである。

【００２６】

同様に、本発明の水性分散体（ＰＤ）を製造するための方法、およびまた本水性分散体（ＰＤ）を含む顔料入り水性ベースコート材料も、本発明によって提供される。

【００２７】

本発明はまた、顔料入り水性ベースコート材料を用いてマルチコートペイント系を生成するための方法、およびまた該方法によって生成可能であるマルチコートペイント系も提供する。さらに、本発明は、マルチコートペイント系の性能特性を改善するために、顔料入り水性ベースコート材料を使用する方法に関する。

【発明の効果】

【００２８】

本発明の分散体（ＰＤ）を水性ベースコート材料中で使用することにより、該ベースコート材料を用いて生成されたマルチコートペイント系の部分において、優れた性能特性を実現することが可能になることが明らかとなった。上述のすべてに相当するものは、良好な光学的性質であり、より具体的には良好なピンホール挙動および良好な流れ止め安定性である。しかしながら、接着性またはストーンチップ耐性などの機械的特性もまた優れている。同時に、本水性分散体（ＰＤ）およびそれらから生成されたベースコート材料は、良好な保存安定性を呈する。さらに、本分散体を用いて配合されたコーティング材料は、環境的に有利な方法で、より具体的には高い固形分含量を伴って生成することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

本発明の水性分散体（ＰＤ）は、ポリウレタン－ポリウレア分散体である。したがって、これは、本分散体中に存在するポリマー粒子がポリウレタン－ポリウレアベースであることを意味する。原則的に、そのようなポリマーは、例えばポリイソシアネートと、ポリオールおよびまたポリアミンとの従来型の重付加によって製造可能である。しかしながら、本発明の分散体（ＰＤ）およびそれが含有するポリマー粒子を視野に入れると、観察される特定の条件が存在する。これらの条件については下で説明する。

【００３０】

本水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子は、少なくとも５０％のゲル分率を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。また、本分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子は、４０～２０００ナノメートル（ｎｍ）の平均粒径を持つ（測定方法については、実施例の節

を参照されたい）。

【００３１】

したがって、本発明の分散体（ＰＤ）は、ミクロゲル分散体である。実際、上で既に記載したように、ミクロゲル分散体は、一方では、ポリマーが比較的小さい粒子、すなわち微小粒子の形態で存在し、他方では、ポリマー粒子が少なくとも部分的に分子内で架橋している、ポリマー分散体である。後者は、粒子内に存在するポリマー構造が、三次元ネットワーク構造を伴う、典型的な巨視的ネットワークに等しいことを意味する。しかしながら、巨視的に見れば、この種のミクロゲル分散体は、例えば水などの分散媒中のポリマー粒子の分散体であり続ける。粒子が部分的には互いに対して架橋する橋を有し得る（製造プロセスに純粋に起因し、これを排除することはほぼ不可能である）一方で、この系はそれでもやはり、測定可能な平均粒径を有する、系中に含まれた個別的な粒子を有する分散体でもある。

【００３２】

これらのミクロゲルは分岐した系と巨視的に架橋された系との間に位置する構造を示すため、それらは結果的に、好適な有機溶媒中に可溶性であるネットワーク構造を有する高分子の特性と、不溶性の巨視的ネットワークを有する高分子の特性とを組み合わせる。そのため、架橋ポリマーの分率は、例えば水および任意の有機溶媒の除去、ならびに後続の抽出の後の、固体ポリマーの単離後にしか判定することはできない。ここで活用される現象とは、元々は好適な有機溶媒中に可溶性であったミクロゲル粒子が、単離後もそれらの内部ネットワーク構造を保持し、固体中において巨視的ネットワークのように挙動するということである。架橋は、実験的に利用可能なゲル分率を介して検証することができる。ゲル分率は、究極的には、溶媒中において単離された固体として分子的に分散して溶解できない、分散体からのポリマーの分率である。ここでは、高分子固体の単離後の架橋反応に起因するゲル分率におけるさらなる増加を排除することが必要である。この不溶性の分率は、ひいては、分子内架橋粒子の形態で分散体中に存在するポリマーの分率または粒子分率に対応する。

【００３３】

本発明の文脈において、本発明にとって必須の範囲の粒径を有するポリマー粒子を伴うミクロゲル分散体のみが、必要とされる性能特性のすべてを有することが明らかとなった。したがって、特に重要なのは、顕著に低い粒径と、それでもやはり有意な架橋分率またはゲル分率との組合せである。こうすることによってのみ、有利な性質、より具体的には、一方でのマルチコートペイント系の部分における良好な光学的性質および機械的性質と、他方での水性ベースコート材料の高い固形分含量および良好な保存安定性との組合せを実現することが可能となる。

【００３４】

本水性ポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子は、好ましくは、少なくとも６０％、より好ましくは少なくとも７０％、特に好ましくは少なくとも８０％のゲル分率を持つ。したがって、ゲル分率は、最大１００％、またはほぼ１００％、例えば９９％もしくは９８％にまで達してもよい。そしてそのような場合には、ポリウレタン－ポリウレアポリマー全体またはそのほぼ全体が、架橋粒子の形態で存在する。

【００３５】

本分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子は、好ましくは、４０～１５００ｎｍ、より好ましくは１００～１０００ｎｍ、より好ましくは１１０～５００ｎｍ、およびさらにより好ましくは１２０～３００ｎｍの平均粒径を持つ。特に好ましい範囲は１３０～２５０ｎｍである。

【００３６】

得られたポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）は水性である。

【００３７】

「水性」という語句は、この文脈において、当業者には既知である。この語句は、基本

的には、系の分散媒として有機溶媒（溶媒とも呼ばれる）を排他的に含んだり、それを主に含んだりする系ではなく、反対にその分散媒として有意な分率の水を含む系を指す。有機溶媒の最大量に基づいて、かつ／または水の量に基づいて規定される水性特性の好ましい実施形態については、以下で後程説明する。

【００３８】

本水性分散体（ＰＤ）は、特定の三段階のプロセス、すなわち、水性分散体（ＰＤ）を製造するための方法－本発明によるものと同様の－によって得ることができる。

【００３９】

第１の工程（Ｉ）において、特定の組成物（Ｚ）が製造される。

【００４０】

組成物（Ｚ）は、少なくとも１種の、好ましくは厳密に１種の特定の中間体（Ｚ．１）を含み、この中間体はイソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する。

【００４１】

中間体（Ｚ．１）の製造は、イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも１種のポリウレタンプレポリマー（Ｚ．１．１）の、少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む少なくとも１種のポリアミン（Ｚ．１．２）との反応を伴う。したがって、中間体は、構成成分（Ｚ．１．１）および（Ｚ．１．２）の反応によって製造可能である。

【００４２】

原則的に、イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含むポリウレタンプレポリマーは既知である。本発明の目的のために、構成成分（Ｚ．１．１）は、理解をより簡単にするためにプレポリマーと呼ばれる。この構成成分は、実際には、別の構成成分、具体的には中間体（Ｚ．１）を製造するための出発構成成分として使用されるため、前駆体と呼ばれ得るポリマーである。

【００４３】

イソシアネート基を含有し、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基を含むポリウレタンプレポリマー（Ｚ．１．１）を製造するためには、当業者に既知である、脂肪族、脂環式、脂肪族脂環式、芳香族、脂肪族芳香族、および／または脂環式芳香族ポリイソシアネートを採用することが可能である。好ましくは、ジイソシアネートが使用される。例として、以下のジイソシアネートを挙げることができる。１，３－もしくは１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－もしくは２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－もしくは２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，４－もしくは１，５－ナフチレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルエーテル、トリメチ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、エチルエチレンジイソシアネート、２，３－ジメチルエチレンジイソシアネート、１－メチルトリメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、１，３－シクロペン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、シクロヘキシ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、オクタメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、テトラメチルヘキサンジイソシアネート、デカ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、テトラデカ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（ＩＰＤＩ）、２－イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン２，４’－ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート、１，４－もしくは１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，４－もしくは１，３－もしくは１，２－ジイソシアナトシクロヘキサン、２，４－もしくは２，６－ジイソシアナト－１－メチルシクロヘキサン、１－イソシアナトメチル－５－イソシアナト－１，３，３－トリメチルシクロヘキサン、２，３－ビス（８－イソシアナトオクチル）－４－オクチル－５－ヘキシルシクロヘキセン、ｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどのテトラメチルキシリレンジイ

ソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、またはこれらのポリイソシアネートの混合物。無論、ウレトジオンおよびイソシアヌレートなどの、記載されたジイソシアネートの異なるダイマーおよびトリマーを使用することも可能である。より高いイソシアネート官能価のポリイソシアネートを使用することもできる。それらの例は、トリス（４－イソシアナトフェニル）メタン、１，３，４－トリイソシアナトベンゼン、２，４，６－トリイソシアナトトルエン、１，３，５－トリス（６－イソシアナトヘキシルビウレット）、ビス（２，５－ジイソシアナト－４－メチルフェニル）メタンである。官能価は、モノアルコールおよび／または二級アミンとの反応によって任意に低下され得る。しかしながら、ジイソシアネートを使用すること、より具体的には、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（ＩＰＤＩ）、ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート、２，４－または２，６－ジイソシアナト－１－メチルシクロヘキサン、およびｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ｍ－ＴＭＸＤＩ）などの脂肪族ジイソシアネートを使用することが好ましい。イソシアネートは、そのイソシアネート基が脂肪族基に結合されている場合、換言すれば、イソシアネート基に対してα位に芳香族炭素が存在しない場合に、脂肪族と呼ばれる。

【００４４】

プレポリマー（Ｚ．１．１）は、記載されたポリイソシアネートをポリオール、より具体的にはジオールと反応させることによって製造され、一般的にはウレタンが形成される。

【００４５】

好適なポリオールの例は、飽和またはオレフィン性不飽和ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールである。使用されるポリオールは、より具体的にはポリエステルポリオールであり、特に、４００～５０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量を有するものである（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。そのようなポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールは、対応するポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸および／またはそれらの無水物を、対応するポリオール、好ましくはジオールとエステル化によって反応させることによる既知の方法で製造することができる。無論、追加的に、さらには比例的に、モノカルボン酸および／またはモノアルコールを、製造のために使用することも任意に可能である。ポリエステルジオールは好ましくは飽和であり、より具体的には飽和かつ直鎖状である。

【００４６】

そのようなポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールの製造にとって好適な芳香族ポリカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸であり、これらの中でもイソフタル酸が有利であり、したがって好ましく使用される。好適な脂肪族ポリカルボン酸の例は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、およびドデカンジカルボン酸、そうでなければヘキサヒドロフタル酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、４－メチルヘキサヒドロフタル酸、トリシクロデカンジカルボン酸、およびテトラヒドロフタル酸である。ジカルボン酸として、ダイマー脂肪酸または二量体化脂肪酸を使用することも同様に可能である。これらは、既知のように、不飽和脂肪酸を二量体化することによって製造される混合物であり、例えば、商品名Ｒａｄｉａｃｉｄ（Ｏｌｅｏｎ社より）またはＰｒｉｐｏｌ（Ｃｒｏｄａ社より）の下に入手可能である。本文脈において、ポリエステルジオールの製造のためにそのようなダイマー脂肪酸を使用することは好ましい。したがって、プレポリマー（Ｚ．１．１）を製造するために好ましく使用されるポリオールは、ダイマー脂肪酸を用いて製造されたポリエステルジオールである。特に好ましいのは、製造において採用されたジカルボン酸のうち少なくとも５０質量％、好ましくは５５～７５質量％がダイマー脂肪酸であるポリエステルジオールである。

【００４７】

ポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールを製造するための対応する

ポリオールの例は、エチレングリコール、１，２－または１，３－プロパンジオール、１，２－、１，３－、または１，４－ブタンジオール、１，２－、１，３－、１，４－、または１，５－ペンタンジオール、１，２－、１，３－、１，４－、１，５－、または１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルヒドロキシピバレート、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，２－、１，３－、または１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－、１，３－、または１，４－シクロヘキサンジメタノール、およびトリメチルペンタンジオールである。したがって、ジオールが好ましくは使用される。そのようなポリオールおよび／またはジオールもまた、プレポリマー（Ｚ．１．１）を製造するために直接使用することができ、換言すれば、ポリイソシアネートと直接反応させることができる。

【００４８】

さらに、ジアミンおよび／またはアミノアルコールなどのポリアミンを、プレポリマー（Ｚ．１．１）の製造において使用することも可能である。ジアミンの例としては、ヒドラジン、アルキル－またはシクロアルキルジアミン、例えばプロピレンジアミンおよび１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられ、アミノアルコールの例としては、エタノールアミンまたはジエタノールアミンが挙げられる。

【００４９】

プレポリマー（Ｚ．１．１）は、アニオン性基および／またはアニオン性基に変換することができる基（すなわち、既知の中和剤、およびまた塩基などの以下で後程特定される中和剤を使用することによってアニオン性基に変換することができる基）を含む。当業者には認識されるように、これらの基は、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、および／またはホスホン酸基、特に好ましくはカルボン酸基（中和剤によってアニオン性基に変換することができる官能基）、ならびにまた前述の官能基に由来するアニオン性基、例えばより具体的にはカルボキシレート着、スルホネート基、および／またはホスホネート基など、好ましくはカルボキシレート基である。そのような基の導入は、水中における分散性を増加させることが既知である。選択される条件に応じて、記載された基は、比例的に、またはほぼ完全に、１つの形態（例えばカルボン酸）またはその他の形態（カルボキシレート）で存在し得る。１つの特定の影響因子は、中和剤を使用することに備わっている。中和剤については既に言及しており、以下で後程さらにより詳細に説明する。プレポリマー（Ｚ．１．１）がそのような中和剤と混合される場合、ある量のカルボン酸基がカルボキシレート基へと変換され、この量は、中和剤の量に対応する。しかしながら、記載された基が存在する形態に関係なく、本発明の文脈においては、理解をより簡単にするために、一定の用語がしばしば選択される。例えば、特定の酸価がプレポリマー（Ｚ．１．１）などのポリマーについて特定された場合、またはそのようなポリマーがカルボキシ官能性であると称される場合、この言及はここに、カルボン酸基だけでなく、カルボキシレート基も常に包含するものとする。この点について任意の区別が存在すべき場合、そのような区別は、例えば、中和度を用いることで対応する。

【００５０】

記載された基を導入するために、プレポリマー（Ｚ．１．１）の製造中に、ウレタン結合の製造における反応のための基、好ましくはヒドロキシル基とならんで、上述の基、例えばカルボン酸基をさらに含む出発化合物を使用することが可能である。このようにして、問題の基はプレポリマー中に導入される。

【００５１】

好ましいカルボン酸基を導入するために企図される対応する化合物は、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールであるが、但し、それらがカルボキシル基を含有することを条件とする。しかしながら、好ましく使用される化合物は、いずれにせよ、少なくとも１個のカルボン酸基と、イソシアネート基に対して反応性の少なくとも１個の官能基、好ましくはヒドロキシル基とを有する低分子量化合物である。本発明の文脈において、「低分子量化合物」という語句は、高分子量化合物、特にポリマーとは対照

的に、好ましくは単量体化合物のように個別の分子量を割り当てることができるものを意味するとして理解されるべきである。したがって、低分子量化合物は、より具体的にはポリマーではない。これは、ポリマーは常に分子の混合物であり、平均分子量を用いて説明される必要があるためである。好ましくは、「低分子量化合物」という用語は、対応する化合物が３００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量を有することを意味するとして理解される。１００～２００ｇ／ｍｏｌの範囲が好ましい。

【００５２】

この文脈において好ましい化合物は、例えば、２個のヒドロキシル基を含有するモノカルボン酸、例えばジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸、およびジヒドロキシ安息香酸などである。特に具体的な化合物は、α，α－ジメチロールアルカノン酸、例えば２，２－ジメチロール酢酸、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロール酪酸、および２，２－ジメチロールペンタン酸、特に２，２－ジメチロールプロピオン酸などである。

【００５３】

したがって、好ましくは、プレポリマー（Ｚ．１．１）はカルボキシ官能性である。これらのプレポリマーは、固形分含量に基づいて、１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇ、より具体的には１５～２３ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。

【００５４】

プレポリマーの数平均分子量は幅広く異なり得、例えば２０００～２００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは３５００～６０００ｇ／ｍｏｌの範囲に位置する（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。

【００５５】

プレポリマー（Ｚ．１．１）は、イソシアネート基を含有する。好ましくは、固形分含量に基づいて、プレポリマー（Ｚ．１．１）は、０．５～６．０質量％、好ましくは１．０～５．０質量％、特に好ましくは１．５～４．０質量％のイソシアネート含有量を持つ（測定方法については、実施例の節を参照）。

【００５６】

プレポリマー（Ｚ．１．１）がイソシアネート基を含有することを考慮すると、プレポリマーのヒドロキシル価は概して非常に低い可能性が高い。プレポリマーのヒドロキシル価は、固形分含量に基づいて、好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、より具体的には１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、さらにより好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満である（測定方法については、実施例の節を参照）。

【００５７】

プレポリマー（Ｚ．１．１）は、バルクまたは溶液において、既知でありかつ確立された方法によって、特に好ましくは、出発化合物を好ましくはメチルエチルケトンなどの有機溶媒中で例えば６０～１２０℃の温度でポリウレタン製造に典型的な触媒を任意に使用して反応させることによって、製造することができる。そのような触媒は、当業者には既知であり、一例はジブチル錫ラウレートである。ここでの手順は、生成物、換言すればプレポリマー（Ｚ．１．１）がイソシアネート基を含有するように、出発化合物の割合を選択することである。同様に、溶媒は、出発化合物の官能基といかなる望ましくない反応も起こさない、換言すれば、溶媒がそれらの基に対して不活性であり、それらの官能基の反応を阻害しないように選択されるべきであることが直截に明らかである。好ましくは、製造は、以下で後程説明される有機溶媒（Ｚ．２）中で行われる。これは、この溶媒が、本発明の方法の段階（Ｉ）における製造のために、組成物（Ｚ）中にどうあろうと存在しなければならないためである。

【００５８】

既に上で示されているように、アニオン性基に変換することができるプレポリマー（Ｚ．１．１）中の基は、例えば中和剤の使用の結果として、比例的に、相応するアニオン性基として存在してもよい。このようにすることで、プレポリマー（Ｚ．１．１）、したが

ってまた中間体（Ｚ．１）の水分散性を調整することが可能となる。
【００５９】
企図される中和剤としては、具体的には、既知の塩基性中和剤、例えば炭酸塩、炭酸水素塩、または例えばＬｉＯＨ、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、もしくはＣａ（ＯＨ）$_2$などのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。同様に、アミンなどの窒素を含有する有機塩基、例えばアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、トリフェニルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、またはトリエタノールアミン、およびまたこれらの組合せなどが、中和にとって好適であり、本発明の文脈における使用にとって好ましい。
【００６０】
プレポリマー（Ｚ．１．１）の中和剤による中和、より具体的には窒素含有有機塩基による中和は、有機相中、換言すれば有機溶媒、より具体的には以下で説明される溶媒（Ｚ．２）を伴う溶液中でのプレポリマーの製造後に行われてもよい。また、中和剤は無論、実際の重合中またはその開始前に添加されてもよい。この場合、例えば、カルボン酸基を含有する出発化合物が中和される。
【００６１】
アニオン性基に変換することができる基の中和、より具体的にはカルボン酸基の中和が所望される場合、例えば、これらの基のうちの３５％～６５％の割合が中和される（中和度）ような量で添加され得る。４０％～６０％の範囲が好ましい（計算方法については、実施例の節を参照）。
【００６２】
プレポリマー（Ｚ．１．１）は、その製造後、かつ中間体（Ｚ．１）を製造するためにそれを使用する前に、記載されるように中和されることが好ましい。
【００６３】
中間体（Ｚ．１）の製造は、上記プレポリマー（Ｚ．１．１）の、少なくとも１種、好ましくは厳密に１種の特定のポリアミン（Ｚ．１．２）との反応を伴う。
【００６４】
ポリアミン（Ｚ．１．２）は、少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基および少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含む。
【００６５】
ブロックされたアミノ基とは、既知のように、遊離アミノ基中に元々存在している窒素上の水素残基が、ブロッキング剤による可逆反応によって置換されているものである。ブロッキングの見地から、これらのアミノ基は遊離アミノ基のようには縮合反応または付加反応を介して反応することができないため、この点で非反応性であり、それによってこれらのアミノ基は遊離アミノ基とは区別される。そして、アミノ基に関してそれ自体は既知である反応が明白に可能となるのは、可逆的に付加されたブロッキング剤が再度取り除かれた後のみであり、それによって今度は遊離アミノ基が生成される。したがって、この原理は、高分子化学の分野で同様に既知であるキャップまたはブロックされたイソシアネートの原理に類似している。
【００６６】
ポリアミン（Ｚ．１．２）の一級アミノ基は、それ自体は既知であるブロッキング剤、例えばケトンおよび／またはアルデヒドによってブロックされてもよい。このような場合のブロッキングは、水を放出することでケチミンおよび／またはアルジミンを生成し、これらはもはやいかなる窒素－水素結合も含有しておらず、これは、アミノ基とイソシアネート基などのさらなる官能基との典型的な縮合反応または付加反応が起こり得ないことを意味する。
【００６７】
ケチミンなどの、この種のブロックされた一級アミンを製造するための反応条件については既知である。したがって、例えば、そのようなブロッキングは、一級アミンと過剰なケトンとの混合物に熱を導入することで実現することができる。この過剰なケトンは同時

に、アミンのための溶媒としても機能する。反応により形成された水は、さもなければ起こり得る可逆ブロッキングの可逆反応（デブロッキング）を防止するために、反応中に取り除かれることが好ましい。

【００６８】

ブロックされた一級アミンのデブロッキングのための反応条件もまた、それ自体は既知である。例えば、ブロックされたアミンを水性相に移すだけで、その時点で存在する水によって及ぼされる濃度圧の結果として、デブロッキングの側に平衡を戻し、それによって水を消費することで遊離一級アミノ基およびまた遊離ケトンを生成するのに十分である。

【００６９】

上記から、本発明の文脈において、ブロックされたアミノ基と遊離アミノ基との間には明確な区別がつけられることは当然である。それでもなお、アミノ基がブロックされたとも遊離であるとも個別に特定されていない場合には、その言及は遊離アミノ基に対するものである。

【００７０】

ポリアミン（Ｚ．１．２）の一級アミノ基をブロックするための好ましいブロッキング剤は、ケトンである。ケトンの中でも特に好ましいのは、以下で後程説明される有機溶媒（Ｚ．２）を構成するものである。この理由は、これらの溶媒（Ｚ．２）が、本発明の方法の段階（Ｉ）における製造のために、組成物（Ｚ）中にどうあろうと存在しなければならないためである。ケトンでブロックされた対応する一級アミンの製造が、過剰なケトン中において特に良好な効果につながることについては上で既に示した。したがって、ブロッキングのためにケトン（Ｚ．２）を使用することで、アミンをブロックするための、相応する好ましい製造手順を使用することが可能となり、これは、望ましくない場合がある、費用がかかり不都合なブロッキング剤の除去に対するあらゆる必要性を伴わない。代わりに、ブロックされたアミンの溶液は、中間体（Ｚ．１）を製造するために直接使用されてもよい。好ましいブロッキング剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン、またはシクロヘキサノンであり、特に好ましいブロッキング剤は、ケトン（Ｚ．２）メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンである。

【００７１】

また、ケトンおよび／またはアルデヒド、より具体的にはケトンによる好ましいブロッキング、ならびに付随するケチミンおよび／またはアルジミンの製造は、一級アミノ基が選択的にブロックされるという利点を有する。存在する二級アミノ基は、明らかにブロックされ得ないため、遊離したままに留まる。結果として、少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基とともに、少なくとも１個の遊離二級アミノ基を含有するポリアミン（Ｚ．１．２）が、排他的に遊離二級アミノ基および一級アミノ基を含有するポリアミンから、記載された好ましいブロッキング反応の方法によって、容易に製造することができる。

【００７２】

ポリアミン（Ｚ．１．２）は、少なくとも２個の一級アミノ基と、少なくとも１個の二級アミノ基とを含有する従来型のポリアミンの一級アミノ基をブロックすることで製造することができる。極めて好適なのは、それ自体は既知であり、少なくとも２個の一級アミノ基と、少なくとも１個の二級アミノ基とを有するすべての脂肪族、芳香族、または芳香脂肪族（混合型脂肪族－芳香族）ポリアミンである。これは、記載されたアミノ基だけでなく、本質的に任意の脂肪族、芳香族、または芳香脂肪族基が存在してもよいことを意味する。例えば、二級アミノ基上の末端基として位置する一価基、または２個のアミノ基の間に位置する二価基が可能である。

【００７３】

本発明の文脈において、脂肪族とは、芳香族ではないすべての有機基を指す形容語である。例えば、記載されたアミノ基とともに存在する基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、換言すれば、炭素および水素のみからなり、かつ芳香族ではない基であってもよい。これらの脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、または環状であってもよく、飽和であっ

ても不飽和であってもよい。また、これらの基は無論、環状部分と直鎖状または分岐状部分との両方を含んでもよい。脂肪族基がヘテロ原子を、より具体的には、エーテル、エステル、アミド、および／またはウレタン基などの架橋基の形態で含有することもまた可能である。可能な芳香族基も同様に既知であり、さらなる説明は必要とされない。

【００７４】

ポリアミン（Ｚ．１．２）は、好ましくは、少なくとも２個のブロックされた一級アミノ基、少なくとも１個の遊離二級アミノ基、およびまた脂肪族飽和炭化水素基からなる。

【００７５】

同様に好ましくは、ポリアミン（Ｚ．１．２）は、２個のブロックされた一級アミノ基と、１個または２個の遊離二級アミノ基とを持ち、一級アミノ基としては、ブロックされた一級アミノ基しか持たず、二級アミノ基としては、遊離二級アミノ基しか持たない。

【００７６】

好ましくは、全体で、ポリアミンは、３個または４個のアミノ基を持ち、これらの基は、ブロックされた一級アミノ基と遊離二級アミノ基とからなる群から選択される。

【００７７】

したがって、特に好ましいポリアミン（Ｚ．１．２）は、２個のブロックされた一級アミノ基、１個または２個の遊離二級アミノ基、およびまた脂肪族飽和炭化水素基からなるものである。

【００７８】

一級アミノ基をブロックすることによってポリアミン（Ｚ．１．２）を製造することができる好ましいポリアミンの例は、ジエチレントリアミン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルアミン、ジプロピレントリアミン、およびまたＮ１－（２－（４－（２－アミノエチル）ピペラジン－１－イル）エチル）エタン－１，２－ジアミン（１個の二級アミノ基、ブロッキングのための２個の一級アミノ基）、ならびにトリエチレンテトラミン、ならびにまたＮ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン（２個の二級アミノ基、ブロッキングのための２個の一級アミノ基）である。

【００７９】

特に純粋な技術的合成に関連する理由のために、一級アミノ基のブロッキングにおいて、理論的に理想的な定量的変換が常に起こり得るわけではないことが、当業者には明らかである。例えば、特定量のポリアミンがブロックされる場合、ブロッキングプロセスにおいてブロックされる一級アミノ基の割合は、例えば９５ｍｏｌ％以上であり得る（ＩＲ分光法によって判定可能、実施例の節を参照されたい）。ブロックされていない状態において、あるポリアミンが例えば２個の遊離一級アミノ基を持ち、その後このアミンのある特定量の一級アミノ基がブロックされた場合、本発明の文脈においては、採用された量の中に存在する一級アミノ基のうち、９５ｍｏｌ％超の分率がブロックされた場合に、このアミンは２個のブロックされた一級アミノ基を有するとされる。これは、一方では既に記載されたように、技術適合成の観点から、定量的変換が常に実現され得るわけではないという事実によるものである。他方では、一級アミノ基の９５ｍｏｌ％超がブロックされているという事実は、ブロッキングのために使用されたアミンの総量のうち過半量が、実際に、ブロックされた一級アミノ基のみを含有し、具体的には厳密に２個のブロックされた一級アミノ基を含有することを意味する。

【００８０】

中間体（Ｚ．１）の製造は、（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基を、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる、プレポリマー（Ｚ．１．１）とポリアミン（Ｚ．１．２）との反応を伴う。その後、それ自体は既知であるこの反応は、ウレア結合の形成を伴うポリアミン（Ｚ．１．２）のプレポリマー（Ｚ．１．１）への結合につながり、究極的には中間体（Ｚ．１）が形成される。中間体（Ｚ．１）の製造において、遊離もしくはブロックされた二級アミノ基、または遊離もしくはブロックされた一級アミノ基を有する任意の他のアミンを使用しないことが好ましいのは、容易に明らかとなる。

【００８１】
中間体（Ｚ．１）は、バルクまたは溶液において、既知でありかつ確立された技法によって、特に好ましくは有機溶媒中で（Ｚ．１．１）を（Ｚ．１．２）と反応させることによって製造することができる。溶媒は、出発化合物の官能基といかなる望ましくない反応も起こさない、したがって、溶媒の挙動においてそれらの基に対して不活性または概ね不活性であるように選択されるべきであることが直截に明らかである。製造における溶媒として、少なくとも比例的に、以下で後程説明される有機溶媒（Ｚ．２）、特にメチルエチルケトンを個の段階でも使用することが好ましい。これは、この溶媒が、本発明の方法の段階（Ｉ）において製造される組成物（Ｚ）中にどうあろうと存在しなければならないためである。好ましくは、溶媒（Ｚ．２）中のプレポリマー（Ｚ．１．１）の溶液は、溶媒（Ｚ．２）中のポリアミン（Ｚ．１．２）の溶液と混合され、記載される反応が起こり得る。

【００８２】
無論、このようにして製造された中間体（Ｚ．１）は、プレポリマー（Ｚ．１．１）に関して上で記載したのと同様の様式で、上で既に記載した中和剤を用いて、製造中または製造後に中和されてもよい。それでもなお、（Ｚ．１）の製造中または製造後の中和が関連性を持たないように、プレポリマー（Ｚ．１．１）は、中間体（Ｚ．１）を製造するためにそれを使用する前に上記の様式で中和されることが好ましい。したがって、そのような場合、プレポリマー（Ｚ．１．１）の中和度は、中間体（Ｚ．１）の中和度と等しくあり得る。したがって、本発明の方法の文脈において、中和剤のさらなる追加がまったく行われない場合、本発明の最終的に製造される分散体（ＰＤ）中に存在するポリマーの中和度もまた、プレポリマー（Ｚ．１．１）の中和度と等しくあり得る。

【００８３】
中間体（Ｚ．１）は、ブロックされた一級アミノ基を持つ。これは、遊離二級アミノ基はプレポリマー（Ｚ．１．１）とポリアミン（Ｚ．１．２）との反応において反応するが、ブロックされた一級アミノ基は反応しないことで、明らかに達成され得る。実際、上で既に記載されたように、ブロッキングの効果は、イソシアネート基などの他の官能基との典型的な縮合反応または付加反応が起こり得ないということである。これは無論、ブロックされたアミノ基もまた、中間体（Ｚ．１）を提供するためにブロックされたままに留まるように、反応のための条件が選択されるべきであることを意味する。当業者であれば、例えば、いかなる場合においても好ましい有機溶媒中の反応によりもたらされるそのような条件をどのように設定するかについて認識している。

【００８４】
中間体（Ｚ．１）は、イソシアネート基を含有している。したがって、（Ｚ．１．１）および（Ｚ．１．２）の反応において、これらの構成成分の比率は無論、生成物、すなわち中間体（Ｚ．１）がイソシアネート基を含有するように選択されなければならない。

【００８５】
上で記載されたように、（Ｚ．１．１）の（Ｚ．１．２）との反応において、遊離二級アミノ基はイソシアネート基と反応するが、一級アミノ基はブロッキングによって反応しないため、まず第一に、この反応における（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基の、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基に対するモル比は１よりも大きくなければならないことは直截に明らかである。この特徴は暗示的に生じるものであるが、本発明に必須の特徴、すなわち中間体（Ｚ．１）がイソシアネート基を含有するという特徴から明確かつ直接的に生じるものでもある。

【００８６】
それでもなお、反応中、以下で定義されるように、過剰なイソシアネート基が存在することが好ましい。この好ましい実施形態において、イソシアネート基、遊離二級アミノ基、およびブロックされた一級アミノ基のモル量（ｎ）は、以下の条件を満たす。［ｎ（（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基）－ｎ（（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基）］／ｎ（（Ｚ．１．２）に由来するブロックされた一級アミノ基）＝１．２／１

～４／１、好ましくは１．５／１～３／１、非常に好ましくは１．８／１～２．２／１、さらにより好ましくは２／１である。

【００８７】

この好ましい実施形態において、（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基と（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基）との反応によって形成される中間体（Ｚ．１）は、ブロックされた一級アミノ基に対して過剰なイソシアネート基を持つ。この過剰さは、（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基の、（Ｚ．１．２）に由来する遊離二級アミノ基およびブロックされた一級アミノ基の総量に対するモル比を、（Ｚ．１）の製造の後、および遊離二級アミノ基との反応による、対応するイソシアネート基の消費の後においても、対応する過剰なイソシアネート基が残るほど十分に大きいように選択することによって、究極的には達成される。

【００８８】

例えば、ポリアミン（Ｚ．１．２）が１個の遊離二級アミノ基と２個のブロックされた一級アミノ基とを有する場合、特に好ましい実施形態における（Ｚ．１．１）に由来するイソシアネート基とポリアミン（Ｚ．１．２）との間のモル比は、５／１に設定される。こうすることで、遊離二級アミノ基との反応における１個のイソシアネート基の消費は、上で記載された条件に関して、４／２（すなわち２／１）が実現されたことを意味することとなる。

【００８９】

中間体（Ｚ．１）の分率は、各々の場合に組成物（Ｚ）の総量に対して、１５～６５質量％、好ましくは２５～６０質量％、より好ましくは３０～５５質量％、特に好ましくは３５～５２．５質量％、および非常に具体的な一実施形態において４０～５０質量％である。

【００９０】

中間体（Ｚ．１）の分率の判定は、以下のように実行することができる。中間体（Ｚ．１）の他には有機溶媒のみを含有する混合物の固形分含量を確認する（固形物（固形分含量とも呼ばれるを判定するための測定方法については、実施例の節を参照されたい）。そして、この固形分含量は中間体（Ｚ．１）の量に相当する。したがって、混合物の固形分含量を考慮することによって、組成物（Ｚ）中における中間体（Ｚ．１）の分率を判定または特定することが可能となる。いずれにしても、中間体（Ｚ．１）が好ましくは有機溶媒中において製造され、したがって製造の後には、中間体の他に有機溶媒しか含まない混合物中にどうあろうと存在することを考慮すると、これが選択される技法となる。

【００９１】

組成物（Ｚ）は、少なくとも１種の特定の有機溶媒（Ｚ．２）をさらに含む。

【００９２】

溶媒（Ｚ．２）は、２０℃の温度において３８質量％以下の水への溶解度を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。２０℃の温度における水への溶解度は、好ましくは３０質量％未満である。好ましい範囲は１～３０質量％である。

【００９３】

したがって、溶媒（Ｚ．２）は、かなり穏やかな水への溶解度を持ち、具体的には完全に水と混和するわけでもなく、あるいは水に対して無限の溶解度を持つわけでもない。溶媒が分離の発生を伴わずに、換言すれば２つの相の形成を伴わずに、水と任意の割合で混合され得る場合、その溶媒は完全に混和性である。

【００９４】

溶媒（Ｚ．２）の例は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、シクロヘキサノン、またはこれらの溶媒の混合物である。メチルエチルケトンが好ましく、これは２０℃において２４質量％の水への溶解度を有する。

【００９５】

したがって、溶媒（Ｚ．２）は、アセトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、Ｎ－ホルミルモルホリン、ジメチルホルムアミド、またはジメチルスルホキシドなどの溶媒ではない。

【００９６】

限られた水への溶解度の特定の溶媒（Ｚ．２）を選択する具体的な効果とは、本発明の方法の工程（ＩＩ）において組成物（Ｚ）が水性相に分散されたとき、均質な溶液が直接的に形成され得ないということである。代わりに存在する分散体は、工程（ＩＩ）の一部として起こる架橋反応（遊離二級アミノ基とイソシアネート基とが付加反応してウレア結合を形成する）を制限された量でしか起こさないことを可能とし、それによって、上で定義されたような微小粒子の形成を最終的に可能とすることが推測される。

【００９７】

記載された水溶性を有することの他に、好ましい溶媒（Ｚ．２）は、１２０℃以下、より好ましくは９０℃以下の沸点を持つ（大気圧下、換言すれば１．０１３バールにおいて）。これは、本発明の方法の工程（ＩＩＩ）の文脈において、換言すれば、本発明の方法の工程（ＩＩ）において製造された分散体から少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）を少なくとも部分的に除去することにおいて、利点を有する。この工程（ＩＩＩ）については、以下で後程説明する。この理由は、明白なことに、この文脈において好ましい溶媒（Ｚ．２）を使用する場合、例えば、本発明の方法の工程（ＩＩ）において導入された水のうち有意な量を同時に除去することなく、これらの溶媒を蒸留によって除去することができるという点にある。したがって、本分散体（ＰＤ）の水性の性質を保持するために、例えば、手のかかる水の再添加を行う必要性は存在しない。

【００９８】

少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）の分率は、各々の場合に組成物（Ｚ）の総量に対して、３５～８５質量％、好ましくは４０～７５質量％、より好ましくは４５～７０質量％、特に好ましくは４７．５～６５質量％、および非常に具体的な一実施形態において５０～６０質量％である。

【００９９】

本発明の文脈において、組成物（Ｚ）中の中間体（Ｚ．１）に関する、上で特定されたような分率の特定の組合せを通じて、かつ特定の溶媒（Ｚ．２）の選択を通じて、以下で記載される工程（ＩＩ）および（ＩＩＩ）の後に、必要な粒径を有し、必要なゲル分率をさらに有するポリウレタン－ポリウレア粒子を含み、ポリウレタン－ポリウレア分散体を提供することが可能となることが明らかとなった。

【０１００】

記載される構成成分（Ｚ．１）および（Ｚ．２）は、組成物（Ｚ）の少なくとも９０質量％を合計で構成することが好ましい。好ましくは、これら２種の構成成分は、組成物（Ｚ）の少なくとも９５質量％、より具体的には少なくとも９７．５質量％を構成する。特に非常に好ましくは、組成物（Ｚ）はこれら２種の構成成分からなる。この文脈において、上で記載されたような中和剤が使用された場合、これらの中和剤は、中間体（Ｚ．１）の量を計算する際に、中間体に帰するものとすることに留意されたい。この理由は、中間体（Ｚ．１）が、この場合、中和剤の使用に由来するアニオン性基をいずれにせよ持つという点にある。したがって、これらのアニオン性基が形成された後に存在するカチオンもまた、同様に中間体に帰するものとする。

【０１０１】

組成物（Ｚ）が、構成成分（Ｚ．１）および（Ｚ．２）に加えて他の構成成分を含む場合、これらの他の構成成分は好ましくは単に有機溶媒である。したがって、組成物（Ｚ）の固形分含量は、好ましくは、組成物（Ｚ）中の中間体（Ｚ．１）の分率に対応する。それゆえに、組成物（Ｚ）は、好ましくは、１５～６５質量％、好ましくは２５～６０質量％、より好ましくは３０～５５質量％、特に好ましくは３５～５２．５質量％、および特に好ましい一実施形態において４０～５０質量％の固形分含量を持つ。

【０１０２】

したがって、特に好ましい組成物（Ｚ）は、合計で少なくとも９０質量％の構成成分（Ｚ．１）および（Ｚ．２）を含有し、中間体（Ｚ．１）の他には有機溶媒しか含まない。

【０１０３】

組成物（Ｚ）の利点は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある。したがって、好ましくは、組成物（Ｚ）は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、１０質量％未満、好ましくは５質量％未満、より好ましくは２．５質量％未満しか含有しない。組成物（Ｚ）は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【０１０４】

本発明の方法の第２の工程（ＩＩ）において、組成物（Ｚ）は水性相中に分散される。

【０１０５】

したがって、工程（ＩＩ）において、中間体（Ｚ．１）のブロックされた一級アミノ基のデブロッキングが起こることが分かっており、また上で既に述べたことからも当然である。実際に、ブロックされたアミンを水性相に移すことの結果として、可逆的に結合されたブロッキング剤が水を消費することによって解放され、遊離一級アミノ基が形成される。

【０１０６】

したがって、結果として生じた遊離一級アミノ基がその後、中間体（Ｚ．１）中、すなわち中間体（Ｚ．１）から形成されたデブロックされた中間体中に同様に存在するイソシアネート基と付加反応によって反応し、ウレア結合を形成することもまた明らかである。

【０１０７】

水性相への移動が、中間体（Ｚ．１）中、すなわち中間体（Ｚ．１）から形成されたデブロックされた中間体中のイソシアネート基が、原則的に水と反応して二酸化炭素を脱離し、遊離一級アミノ基を形成することを意味することもまた既知である。これらの遊離一級アミノ基はその後、今度は未だ存在しているイソシアネート基と反応し得る。

【０１０８】

無論、上で言及された反応および変換は、互いに並行して進行する。最終的には、例えば分子間および分子内反応または架橋の結果として、規定の平均粒径を有し、かつ、規定の架橋度またはゲル分率を有するポリウレタン－ポリウレア粒子を含む分散体が形成される。

【０１０９】

次いで、本発明の方法の工程（ＩＩ）において、組成物（Ｚ）が水中に分散される。ここでは、中間体（Ｚ．１）のブロックされた一級アミノ基のデブロッキング、および結果として生じた遊離一級アミノ基と、中間体（Ｚ．１）のイソシアネート基、およびまた中間体（Ｚ．１）から形成されたデブロックされた中間体のイソシアネート基との付加反応による反応が起こる。

【０１１０】

本発明の方法の工程（ＩＩ）、換言すれば水性相中への分散は、任意の所望される方法で起こり得る。これは、究極的には、唯一重要なのは、組成物（Ｚ）が水または水性相と混合されることであるということを意味する。好ましくは、例えば室温、換言すれば２０～２５℃、または室温に対して上昇した、例えば３０～６０℃の温度であり得る製造後の組成物（Ｚ）は、水中で撹拌され、分散体を生成し得る。既に導入された水は、例えば室温を有する。分散は純水（脱イオン水）中で起こり得、これは水性相が水のみからなることを意味し、これが好ましい。無論、水の他にも、水性相は比例的に、典型的な乳化剤および保護コロイドなどの典型的な助剤を含んでもよい。好適な乳化剤および保護コロイドについての編集物は、例えば、Ｈｏｕｂｅｎ　Ｗｅｙｌ、Ｍｅｔｈｏｄｅｎ　ｄｅｒ　ｏｒｇａｎｉｓｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｅ［有機化学の方法］、ｖｏｌｕｍｅ　ＸＩＶ／１

Ｍａｋｒｏｍｏｌｅｋｕｌａｒｅ Ｓｔｏｆｆｅ［高分子化合物］、Ｇｅｏｒｇ Ｔｈｉｅｍｅ Ｖｅｒｌａｇ、Ｓｔｕｔｔｇａｒｔ １９６１年、ｐ．４１１ ｆｆに見出される。

【０１１１】

本発明の方法の段階（ＩＩ）、換言すれば組成物（Ｚ）の水性相中における分散において、有機溶媒と水との質量比が、結果として生じる分散体の水の有機溶媒に対する質量比が１超、好ましくは１．０５～２／１、特に好ましくは１．１～１．５／１であるように選択されることが有利である。

【０１１２】

本発明の方法の工程（ＩＩＩ）において、少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）は、工程（ＩＩ）において得られた分散体から少なくとも部分的に除去される。無論、本方法の工程（ＩＩＩ）はまた、例えば組成物（Ｚ）中に存在する可能性のある他の溶媒も同様に除去することを必然的に伴い得る。

【０１１３】

少なくとも１種の有機溶媒（Ｚ．２）および任意のさらなる有機溶媒の除去は、既知である任意の方法によって、例えば、室温に対して僅かに上昇された、例えば３０～６０℃の温度における真空蒸留によって実現され得る。

【０１１４】

結果として生じるポリウレタン－ポリウレア分散体（ＰＤ）は水性である（「水性」の基本的な定義に関しては、上で先述されたことを参照）。

【０１１５】

本発明の分散体（ＰＤ）の具体的な利点は、非常に低い割合の有機溶媒しか用いずに配合できるものの、それでもなお冒頭で記載された本発明による利点を可能とする点である。本発明の分散体（ＰＤ）は、好ましくは１０質量％未満、特に好ましくは５質量％未満、非常に好ましくは２．５質量％未満の有機溶媒しか含有しない（測定方法については、実施例の節を参照）。

【０１１６】

分散体（ＰＤ）中におけるポリウレタン－ポリウレアポリマーの分率は、各々の場合に分散体の総量に対して、２５～５５質量％、好ましくは３０～５０質量％、より好ましくは３５～４５質量％である（中間体（Ｚ．１）に関して上で記載された、固形分含量を介した判定と同様に判定した）。

【０１１７】

分散体（ＰＤ）中における水の分率は、各々の場合に分散体の総量に対して、好ましくは４５～７５質量％、好ましくは５０～７０質量％、より好ましくは５５～６５質量％である。

【０１１８】

本発明の分散体（ＰＤ）は、好ましくは、少なくとも９０質量％、好ましくは少なくとも９５質量％、非常に好ましくは少なくとも９７．５質量％の程度のポリウレタン－ポリウレアポリマーおよび水からなる。

【０１１９】

分散体が、ポリマー以外には、例えば本発明の方法の段階（ＩＩＩ）において完全には除去されなかった残留分率の形でしか水および任意の有機溶媒を含まないことが、さらにより好ましい。したがって、分散体（ＰＤ）の固形分含量は、好ましくは２５％～５５％、好ましくは３０％～５０％、より好ましくは３５％～４５％であり、より好ましくは、分散体中のポリマーの分率と依然として一致する。

【０１２０】

分散体（ＰＤ）の利点は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある。したがって、分散体（ＰＤ）は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン

、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、好ましくは１０質量％未満、好ましくは５質量％未満、より好ましくは２．５質量％未満しか含有しない。分散体（ＰＤ）は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【０１２１】

固形分含量に基づいて、分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレアポリマーは、好ましくは、１０～３５ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１５～２３ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を持つ（測定方法については、実施例の節を参照）。

【０１２２】

分散体中に存在するポリウレタン－ポリウレアポリマーは、好ましくは、ヒドロキシル基をほぼ持たず、あるいはまったく持たない。ポリマーのＯＨ価は、固形分含量に基づいて、好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、より具体的には１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、なおもより好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満である（測定方法については、実施例の節を参照）。

【０１２３】

本発明のさらなる主題は、少なくとも１種の、好ましくは厳密に１種の水性分散体（ＰＤ）を含む、顔料入り水性ベースコート材料（水系ベースコート材料）である。分散体（ＰＤ）に関して上で記載された好ましい実施形態のすべてが、無論、分散体（ＰＤ）を含むベースコート材料に関しても適用される。

【０１２４】

ベースコート材料とは、自動車の仕上げ塗装および一般的な工業用ペイント塗装に使用される、色付与性中間コーティング材料のことである。このベースコート材料は、概して、焼き付け（完全硬化）プライマーサーフェーサーによって前処理された基材に対して塗布される。使用される基材は、既存のペイント系も含んでよく、これらも同様に前処理（例えば研磨による）を任意に必要とし得る。特に環境効果からベースコートフィルムを保護するために、一般的に少なくとも１枚の追加的なクリアコートフィルムがその上に塗布される。これは概して、ウェットオンウェットプロセス、すなわち、ベースコートフィルムを硬化させずにクリアコート材料を塗布するプロセスで行われる。その後、最終的に、クリアコートともに硬化が行われる。

【０１２５】

本発明の分散体（ＰＤ）の分率は、顔料入り水性ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは２．５～６０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、および非常に好ましくは１５～４０質量％またはさらには１０～３０質量％である。

【０１２６】

本発明の分散体に由来するポリウレタン－ポリウレアポリマーの分率は、顔料入り水性ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは１～３０質量％、より好ましくは４～２５質量％、および非常に好ましくは６～２０質量％またはさらには８～１５質量％である。

【０１２７】

ベースコート材料中の、本発明の分散体に由来するポリウレタン－ポリウレアポリマーの分率を判定または特定することは、ベースコート材料において使用される本発明の分散体（ＰＤ）の固形分含量を判定することによって行うことができる。

【０１２８】

好ましい分散体（ＰＤ）を特定の比率範囲で含むベースコート材料に対して可能な詳述の場合においては、以下が当てはまる。好ましい群内に包含されない分散体（ＰＤ）も無論、ベースコート材料中に存在することができる。その場合、特定の比率範囲は、分散体（ＰＤ）の好ましい群に対してのみ当てはまる。しかしながら、好ましい群からの分散体および好ましい群の一部ではない分散体からなる、分散体（ＰＤ）の合計の割合が、同様に、特定の比率範囲に属することが好ましい。

【０１２９】

したがって、４～２５質量％の比率範囲、および分散体（ＰＤ）の好ましい群に対する制限がある場合、この比率範囲は、明らかに、まずは分散体（ＰＤ）の好ましい群に対してのみ適用される。しかしながら、この場合も同様に、好ましい群からの分散体、および好ましい群の一部を形成しない分散体からなる、すべての元来包括された分散体が、合計で４～２５質量％存在することが好ましくあり得る。したがって、好ましい群の分散体（ＰＤ）が１５質量％使用されている場合、好ましい群ではない分散体は１０質量％以下で使用することができる。

【０１３０】

記載された原則は、本発明の目的のために、ベースコート材料のすべての記載される構成成分について、およびそれらの比率範囲について、例えば以下で後程特定される顔料について、そうでなければ以下で後程特定されるメラミン樹脂などの架橋剤について有効である。

【０１３１】

本発明の水性ベースコート材料には顔料が入れられており、したがって少なくとも１種の顔料を含む。そのような着色顔料および効果顔料については当業者に既知であり、例えばＲｏｅｍｐｐ－Ｌｅｘｉｋｏｎ Ｌａｃｋｅ ｕｎｄ Ｄｒｕｃｋｆａｒｂｅｎ、Ｇｅｏｒｇ Ｔｈｉｅｍｅ Ｖｅｒｌａｇ、Ｓｔｕｔｔｇａｒｔ、Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ、１９９８年、１７６および４５１頁に記載されている。「着色顔料（ｃｏｌｏｒｉｎｇ ｐｉｇｍｅｎｔ）」および「着色顔料（ｃｏｌｏｒ ｐｉｇｍｅｎｔ）」という用語は、「視覚効果顔料」および「効果顔料」という用語と同様に交換可能である。

【０１３２】

有用な効果顔料は、例えば、層状アルミニウム顔料、金青銅、酸化青銅、および／もしくは酸化鉄－アルミニウム顔料などの小板状の金属効果顔料、パールエッセンス、塩基性炭酸鉛、ビスマスオキシドクロリド、および／もしくは金属酸化物－マイカ顔料などのパール光沢顔料、ならびに／または小板状黒鉛、小板状酸化鉄、ＰＶＤフィルムで構成される多層効果顔料、および／もしくは液晶ポリマー顔料などの他の効果顔料である。必ずしも排他的であるわけではないが、いずれにせよ使用にとって特に好ましいのは、小板状の金属効果顔料、より具体的には板状アルミニウム顔料である。

【０１３３】

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

【０１３４】

含量の分率は、顔料入り水性ベースコート材料の総質量に対して、例えば１～３０質量％、好ましくは１．５～２０質量％、より好ましくは２．０～１５質量％の範囲に位置し得る。

【０１３５】

分散体（ＰＤ）およびその中に存在するポリマーの使用を通じて、本発明のベースコート材料は硬化性バインダーを含む。本発明の文脈において、かつ関連するＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ４６１８に従って、「バインダー」とは、顔料および充填剤を伴わない、コーティング組成物の不揮発性構成成分である。したがって、特定のバインダーはまた、例えば典型的なコーティング添加剤、分散体（ＰＤ）中に存在するポリマーまたは以下で説明される使用が可能なさらなるポリマー、および以下で説明される典型的な架橋剤も含み得る

。しかしながら、下文において、この表現は、単により明確性を持たせるために、任意に熱硬化性であってもよい特定の物理的に硬化可能なポリマーに関して原則的に使用される。この例は、分散体（ＰＤ）中のポリマー、そうでなければポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、および／または記載されるポリマーのコポリマーである。

【０１３６】

本発明の文脈において、「物理的硬化」という用語は、ポリマー溶液またはポリマー分散体に由来する溶媒の損失を通じて、フィルムが形成されることを意味する。典型的には、この硬化に関して、架橋剤は必要とされない。

【０１３７】

本発明の文脈において、「熱硬化」という用語は、自己架橋バインダー、そうでなければ親コーティング材料中で使用されるバインダーとしてのポリマーと併せた、別個の架橋剤（外部架橋）のいずれかによる、コーティングフィルムの熱開始架橋を表す。架橋剤は、バインダー中に存在する反応性の官能基に対して相補的な反応性の官能基を含む。そして、これらの基の反応の結果として架橋が起こり、したがって巨視的に架橋されたコーティングフィルムが最終的に形成される。

【０１３８】

コーティング材料中に存在するバインダー構成成分が、少なくともある一定の割合の物理的硬化を常に呈することは明らかである。したがって、コーティング材料が熱硬化性であるバインダー構成成分を含むとされる場合でも、これは無論、ある一定の割合の物理的硬化も含む硬化を除外するわけではない。

【０１３９】

本発明のベースコート材料は、好ましくは、分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレアポリマーとは異なるバインダーとしての少なくとも１種のポリマー、より具体的には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、および／または記載されるポリマーのコポリマーからなる群から選択される少なくとも１種のポリマー、より具体的にはポリエステルおよび／またはポリウレタンポリアクリレートをさらに含む。好ましいポリエステルについては、ＤＥ４００９８５８（Ａ１）の第６段５３行目から第７段６１行目まで、および第１０段２４行目から第１３段３行目までに記載されている。好ましいポリウレタン－ポリアクリレートコポリマー（アクリル化ポリウレタン）およびそれらの製造については、例えばＷＯ９１／１５５２８（Ａ１）３頁２１行目から２０頁３３行目まで、およびＤＥ４４３７５３５（Ａ１）２頁２７行目から６頁２２行目までに記載されている。記載されるバインダーとしてのポリマーは、好ましくはヒドロキシ官能性であり、特に好ましくは２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲のＯＨ価を持つ。本発明のベースコート材料は、より好ましくは、少なくとも１種のヒドロキシ官能性ポリウレタン－ポリアクリレートコポリマーを含み、より好ましくはなおも少なくとも１種のヒドロキシ官能性ポリウレタン－ポリアクリレートコポリマー、およびまた少なくとも１種のヒドロキシ官能性ポリエステルを含む。

【０１４０】

バインダーとしてのさらなるポリマーの割合は幅広く異なり得、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは０．５～２０．０質量％、より好ましくは１．０～１５．０質量％、非常に好ましくは１．５～１０．０質量％の範囲に位置する。

【０１４１】

本発明のベースコート材料は、それ自体は既知である、少なくとも１種の典型的な架橋剤をさらに含むことが好ましい。好ましくは、本発明のベースコート材料は、架橋剤として、少なくとも１種のアミノプラスト樹脂および／またはブロックされたポリイソシアネート、好ましくはアミノプラスト樹脂を含む。アミノプラスト樹脂の中でも、メラミン樹脂が特に好ましい。

【０１４２】

架橋剤、より具体的にはアミノプラスト樹脂および／またはブロックされたポリイソシ

アネート、非常に好ましくはアミノプラスト樹脂、およびこれらの中でも好ましくはメラミン樹脂の割合は、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは０．５～２０．０質量％、より好ましくは１．０～１５．０質量％、非常に好ましくは１．５～１０．０質量％の範囲に位置する。

【０１４３】

好ましくは、本発明のコーティング組成物は、少なくとも１種の増粘剤を追加的に含む。

【０１４４】

好適な増粘剤は、リチウムアルミニウムマグネシウムシリケートなどのフィロシリケートの群からの無機増粘剤である。しかしながら、レオロジー的性質のプロファイルがそのような無機増粘剤を基本的または主に使用することによって決定されるコーティング材料が、それらの固形分含量に関して改善を必要としており、換言すれば、重要な性能特性を損なうことなく、例えば２０％未満の決定的に低い固形分含量しか用いずに配合できることは既知である。本発明のベースコート材料の特定の利点は、そのような無機フィロシリケートを増粘剤として採用することなく、あるいはそれを大きな割合で採用することなく、配合できるという点にある。したがって、増粘剤として使用される無機フィロシリケートの分率は、ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは０．５質量％未満、特に好ましくは０．１質量％未満、およびなおもより好ましくは０．０５質量％未満である。特に非常に好ましくは、ベースコート材料は、増粘剤として使用されるそのような無機フィロシリケートを完全に含まない。

【０１４５】

代わりに、ベースコート材料は、好ましくは、少なくとも１種の有機増粘剤、例えば（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリレートコポリマー増粘剤またはポリウレタン増粘剤を含む。例えば、それ自体は既知である会合性ポリウレタン増粘剤などの会合性増粘剤が、好ましく採用される。会合性増粘剤とは、知られているように、鎖端または側鎖に強力な疎水基を有し、かつ／またはその親水性鎖がそれらの内側に疎水性ブロックまたは縮合物を含有する、水溶性ポリマーである。結果として、これらのポリマーは、界面活性特性を持ち、水性相中でミセルを形成することができる。界面活性剤と同様に、親水性領域が水性相中に残る一方で、疎水性領域はポリマー分散体の粒子に結び付き、顔料および／または充填剤などの他の固体粒子の表面上に吸着し、かつ／あるいは水性相中でミセルを形成する。最終的に、沈殿挙動のいかなる増加も伴わずに、増粘効果が達成される。この種の増粘剤は、例えば、商品名Ａｄｅｋａｎｏｌ（Ａｄｅｋａ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ社より）の下に市販されている。

【０１４６】

有機増粘剤の割合は、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは０．０１～５．０質量％、より好ましくは０．０２～３．０質量％、非常に好ましくは０．０５～３．０質量％の範囲である。

【０１４７】

さらに、本発明のベースコート材料は、少なくとも１種のさらなる補助剤をさらに含む。そのような補助剤の例は、残留物を伴わないか、または残留物を実質的に伴わない、熱分解性である塩、物理的に、熱的に、かつ／または化学線により硬化し、バインダーとして既に記載されたポリマーとは異なる、バインダーとしてのポリマー、さらなる架橋剤、有機溶媒、反応性希釈剤、透明顔料、充填剤、分子的に分散して溶解する染料、ナノ粒子、光安定剤、抗酸化剤、脱気剤、乳化剤、スリップ剤、重合抑制剤、ラジカル重合の開始剤、接着促進剤、流れ調整剤、フィルム形成助剤、垂れ抑制剤（ＳＣＡ）、難燃剤、腐食防止剤、ワックス、乾燥剤、殺生物剤、およびつや消し剤である。そのような補助剤は、慣例的かつ既知の量で使用される。

【０１４８】

本発明のベースコート材料の固形分含量は、進行中の事例の要件に応じて異なり得る。固形分含量は、塗布、より具体的にはスプレー塗布にとって必要とされる粘度によって主

に左右される。具体的な利点は、本発明のベースコート材料が、比較的高い固形分含量を有するにも関わらず、適切な塗布を可能とするような粘度を有し得るという点である。

【０１４９】

本発明のベースコート材料の固形分含量は、好ましくは少なくとも２５％、より好ましくは少なくとも３０％、特に好ましくは３０％～５０％である。

【０１５０】

記載された条件の下で、換言すれば記載された固形分含量において、好ましい本発明のベースコート材料は、１０００ｓ$^{-1}$のせん断荷重の下で、２３℃において４０～１５０ｍＰａ・ｓ、より好ましくは７０～８５ｍＰａ・ｓの粘度を有する（測定方法に関するさらなる詳細については、実施例の節を参照されたい）。本発明の目的のために、記載されたせん断荷重の下でのこの範囲内の粘度は、スプレー粘度（作動粘度）と呼ばれる。既知であるように、コーティング材料はスプレー粘度で塗布され、これは、存在する条件（高せん断荷重）の下で、これらのコーティング材料は、特に高過ぎもせず、有効な塗布を可能とするような粘度を持つということを意味する。これは、もっぱらスプレー方法によって塗布されるペイントを可能とするため、かつ完全に均一なコーティングフィルムが、コーティングされるべき基材上に形成され得ることを確実にするために、スプレー粘度の設定が重要であることを意味する。具体的な利点は、スプレー粘度に調整された本発明のベースコート材料でもなお、高い固形分含量を持つという点である。したがって、固形分含量の好ましい範囲、特に下限は、塗布状態において、本発明のベースコート材料が比較的高い固形分含量を有することを示唆する。

【０１５１】

本発明のベースコート材料は水性である（「水性」の定義に関しては、上記を参照）。

【０１５２】

本発明のベースコート材料中の水の分率は、好ましくは少なくとも３５質量％、好ましくは少なくとも４０質量％、およびより好ましくは４５～６０質量％である。

【０１５３】

ベースコート材料の固形分含量と、ベースコート材料中の水の分率との合計百分率が、少なくとも７０質量％、好ましくは少なくとも８０質量％であることがさらにより好ましい。これらの値の中でも、７０～９０質量％、特に８０～９０質量％の範囲が好ましい。この報告においては、従来「％」という単位しか持たなかった固形分含量を、「質量％」単位で記載している。固形分含量も究極的には質量百分率の値を表しているため、この表現形態も正当なものである。よって、例えばベースコート材料が３５％の固形分含量と、５０質量％の含水量とを有する場合、ベースコート材料の固形分含量と、ベースコート材料中の水の分率とに由来する、上で定義された合計百分率は、８５質量％である。

【０１５４】

これは、本発明の好ましいベースコート材料が、特に有機溶媒などの環境に対して原則的には負荷となる構成成分を、例えば３０質量％未満、好ましくは２０質量％未満という比較的低い分率でしか含有しないことを意味する。好ましい範囲は、１０～３０質量％、より具体的には１０～２０質量％である。

【０１５５】

本発明のベースコート材料の別の利点は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある。したがって、ベースコート材料は、好ましくは、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびＮ－エチル－２－ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、１０質量％未満、好ましくは５質量％未満、より好ましくは２．５質量％未満しか含有しない。ベースコート材料は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【０１５６】

本発明のコーティング組成物は、慣例的かつベースコート材料の生成に関して既知であ

る混合アセンブリおよび混合技法を用いることで生成することができる。

【０１５７】

本発明はまた、マルチコートペイント系を生成するための方法も提供し、本方法では、

（１）水性ベースコート材料が基材に塗布され、

（２）段階（１）において塗布されたコーティング材料からポリマーフィルムが形成され、

（３）クリアコート材料が結果として生じたベースコートフィルムに塗布され、その後、

（４）ベースコートフィルムがクリアコートフィルムとともに硬化され、

本方法は、段階（１）において使用される水性ベースコート材料が、本発明のベースコート材料であることを特徴とする。

【０１５８】

本発明のベースコート材料に関する上記注釈のすべてが、本発明の方法に対しても適用される。

【０１５９】

該方法は、マルチコートカラーペイント系、マルチコート効果ペイント系、およびマルチコートカラーおよび効果ペイント系を生成するために使用される。

【０１６０】

本発明に従って使用するための水性ベースコート材料は、一般に、硬化プライマーサーフェーサーによって前処理された金属基材に対して塗布される。

【０１６１】

金属基材がコーティングされる場合、金属基材は、電着コート系によってさらにコーティングした後、プライマーサーフェーサーを塗布することが好ましい。

【０１６２】

本発明の顔料入り水性ベースコート材料は、例えば５～１００マイクロメートル、好ましくは５～６０マイクロメートルの範囲の、自動車産業において慣例的なフィルム厚で、金属基材に塗布され得る。この文脈においては、単独の、または例えば熱気スプレー塗りなどのホットスプレー塗布と併せた、圧縮空気スプレー塗り、エアレススプレー塗り、高速回転、静電スプレー塗布（ＥＳＴＡ）などのスプレー塗布方法を採用することが通例である。

【０１６３】

顔料入り水性ベースコート材料は、塗布された後、既知の方法によって乾燥させることができる。例えば、好ましい（１成分）ベースコート材料は、室温で１～６０分間フラッシュした後、好ましくは３０～９０℃という任意に僅かに高くした温度で乾燥させることができる。本発明の文脈におけるフラッシュおよび乾燥は、有機溶媒および／または水の蒸発を意味し、この結果、ペイントはより乾燥するが、硬化には至らないか、あるいは完全に架橋されたコーティングフィルムの形成には至らない。

【０１６４】

次いで、商業用のクリアコート材料が、同様に一般的な方法によって塗布されるが、フィルム厚はやはり慣例的な範囲、例えば５～１００マイクロメートルの範囲内にある。二成分クリアコート材料が好ましい。

【０１６５】

クリアコート材料は、塗布された後、例えば室温で１～６０分フラッシュすることができ、任意に乾燥させてもよい。次いで、クリアコート材料は、塗布したベースコート材料とともに硬化される。この手順の過程では、架橋反応が起きて、例えば、本発明のマルチコート着色ペイント系および／または効果ペイント系が基材上に生成される。硬化は、好ましくは、６０～２００℃の温度で熱手段によって果たされる。

【０１６６】

本発明の文脈において記載されるすべてのフィルム厚は、乾燥フィルム厚として理解されるべきである。したがって、フィルム厚は、問題のフィルムが硬化した際のものである

。したがって、コーティング材料が特定のフィルム厚で塗布されると記載される場合、これは、そのコーティング材料が、硬化された後に記載されたフィルム厚を結果として生じるように塗布されるということを意味する。

【０１６７】

したがって、本発明の方法は、特に金属基材、好ましくは自動車のボディまたはその構成要素をペイント塗装するために使用することができる。

【０１６８】

さらに、本発明の方法は、ＯＥＭ仕上げ塗装における二重仕上げ塗装のためにも使用することができる。これは、本発明の方法によってコーティングされた基材に対して、同様に本発明の方法によって、２回目のペイント塗装が行われることを意味する。

【０１６９】

さらに、本発明は、上記の方法によって生成できるマルチコートペイント系に関する。これらのマルチコートペイント系は、本発明のマルチコートペイント系と以下で呼ばれる。

【０１７０】

本発明の水性ベースコート材料および本発明の方法に関するすべての上記注釈が、該マルチコートペイント系に対しても相応に適用される。

【０１７１】

本発明のさらなる態様は、段階（１）からの該基材が、欠陥を有するマルチコートペイント系である、本発明の方法に関する。つまり、この欠陥を有する基材／マルチコートペイント系は、補修されるべき（「スポット補習」）、または完全に再コーティングされるべき（「二重コーティング」）、元々の仕上げ塗膜である。

【０１７２】

したがって、本発明の方法はまた、マルチコートペイント系における欠陥の補修にとっても好適である。故障部位またはフィルム欠陥とは、概して、コーティング上およびコーティング内の故障であり、それらの形状またはそれらの外観に応じて通常名付けられる。当業者であれば、そのようなフィルム欠陥に数多の種類があり得ることを認識している。

【０１７３】

本発明はさらに、ベースコート材料および／またはベースコート材料を用いて生成されたマルチコートペイント系の性能特性を改善するための、本発明の分散体（ＰＤ）および／または本発明のベースコート材料の使用に関する。本発明は、より具体的には、マルチコートペイント系の光学的性質、より具体的にはピンホールおよび流れに対する安定性を改善するため、ならびにまた機械的性質、より具体的には接着性およびストーンチップ耐性を改善するための、記載される使用に関する。

【０１７４】

以下において、本発明について実施例を用いて例証する。

【実施例】

【０１７５】

判定方法

１．固形分含量

別途指示の無い限り、下文においては固体分率とも呼ばれる固形分含量は、１３０℃、６０分、初期質量１．０ｇで、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２５１に従って判定した。本発明の文脈において、公式規格に対する言及がなされる場合、これは無論出願日時点において最新だった規格のバージョンのことを意味するか、その日付においては最新のバージョンが存在しない場合には、最も近い最新のバージョンのことを意味する。

【０１７６】

２．イソシアネート含有量

以下ではＮＣＯ含有量とも呼ばれるイソシアネート含有量は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　３２５１、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　１１９０９、およびＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　１４８９６に基づく方法で、過剰なキシレン中２％強度のＮ，Ｎ－ジブチルアミン溶液を、アセト

ン／Ｎ－エチルピロリドン（１：１、容量％）中の試料の均一な溶液に添加し、過剰なアミンを０．１Ｎの塩酸を用いて電位差逆滴定することによって判定した。ポリマーのＮＣＯ含有量は、固形物に基づいて、溶液中のポリマーの分率（固形分含量）によって逆算できる。

【０１７７】

３．ヒドロキシル価

ヒドロキシル価は、Ｒ．－Ｐ．Ｋｒｕｅｇｅｒ、Ｒ．Ｇｎａｕｃｋ ａｎｄ Ｒ．Ａｌｇｅｉｅｒ、Ｐｌａｓｔｅ ｕｎｄ Ｋａｕｔｓｃｈｕｋ、２０、２７４（１９８２年）に基づいて、触媒としての４－ジメチルアミノピリジンの存在下において、室温のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）／ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶液中の無水酢酸を用いて、アセチル化の後に残った過剰な無水酢酸を完全に加水分解し、水酸化カリウムのアルコール溶液を用いて酢酸の電位差逆滴定を実行することによって判定した。６０分間のアセチル化時間は、すべての場合において、完全な変換を確保するのに十分であった。

【０１７８】

４．酸価

酸価は、ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ２１１４に基づいて、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）／水（９容量部のＴＨＦと１容量部の蒸留水）の溶液中において、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて判定した。

【０１７９】

５．中和度

構成成分ｘの中和度は、その構成成分中に存在するカルボン酸基の物質量（酸価によって決定）と、使用された中和剤の物質量とから計算した。

【０１８０】

６．アミン等価質量

アミン等価質量（溶液）は、溶液のアミン含有量を判定するために役立ち、以下のように確認した。分析用の試料を室温で氷酢酸中に溶解させ、クリスタルバイオレットの存在下において、氷酢酸中０．１Ｎの過塩素酸に対して滴定した。試料の初期質量と過塩素酸の消費からアミン等価質量（溶液）、すなわち１モルの過塩素酸を中和するために必要な塩基性アミンの溶液の質量が得られる。

【０１８１】

７．一級アミノ基のブロック度

一級アミノ基のブロック度は、ＩＲ分光法によって判定した。判定は、Ｎｅｘｕｓ ＦＴ ＩＲ分光計（Ｎｉｃｏｌｅｔ社より）を用いて、３３１０ｃｍ$^{-1}$における吸収極大のＩＲセル（ｄ＝２５ｍ、ＫＢｒ窓）の補助で、使用されたアミンの濃度系列、および１１６６ｃｍ$^{-1}$における吸収極大（内部標準）に対する標準化に基づいて２５℃で行った。

【０１８２】

８．溶媒含有量

混合物、例えば水性分散体中の有機溶媒の量は、ガスクロマトグラフィーによって判定した（Ａｇｉｌｅｎｔ ７８９０Ａ、ポリエチレングリコール相を有する５０ｍシリカキャピラリーカラムまたはポリジメチルシロキサン相を有する５０ｍシリカキャピラリーカラム、ヘリウムキャリアガス、２５０℃スプリットインジェクター、４０～２２０℃のオーブン温度、フレームイオン化検出器、２７５℃の検出器温度、内部標準としてのｎ－プロピルグリコール）。

【０１８３】

９．数平均モル質量

数平均モル質量（M_n）は、別途指示の無い限り、Ｅ．Ｓｃｈｒｏｅｄｅｒ、Ｇ．Ｍｕｅｌｌｅｒ、Ｋ．Ｆ．Ａｒｎｄｔ、「Ｌｅｉｔｆａｄｅｎ ｄｅｒ Ｐｏｌｙｍｅｒｃｈａｒａｋｔｅｒｉｓｉｅｒｕｎｇ」［ポリマー特性評価の原理］、Ａｋａｄｅｍｉｅ－Ｖｅｒｌａｇ、Ｂｅｒｌｉｎ、４７～５４頁、１９８２年の方法により、蒸気圧浸透圧計１

０．００（Ｋｎａｕｅｒ社より）を用いて、使用される機器の実験的較正定数を決定するためにベンゾフェノンを較正物質として用いて、５０℃のトルエン中の濃度系列に対して判定した。

【０１８４】

１０．平均粒径

本発明の分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子の平均粒径（体積平均）は、本発明の文脈において、光子相関スペクトロスコピー（ＰＣＳ）によって判定した。

【０１８５】

測定のために、具体的には、２５±１℃において、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｎａｎｏ　Ｓ９０（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社より）を採用した。この機器は、３～３０００ｎｍのサイズ範囲を網羅し、６３３ｎｍにおける４ｍＷ　Ｈｅ－Ｎｅレーザを備えた。分散体（ＰＤ）を、粒子を含まない、分散媒としての脱イオン水で希釈した後、好適な散乱強度の１ｍｌポリスチレンセル中での測定に供した。評価は、Ｚｅｔａｓｉｚｅｒ分析ソフトウェア、バージョン６．３２（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社より）を補助としてデジタル相関器を用いて行った。測定を５回行い、第２の新しく製造した試料に対して測定を繰り返した。５倍判定の標準偏差は４％以下であった。５個の個別の測定値の体積平均の相加平均（Ｖ－平均平均値）の最大偏差は、±１５％であった。記載される平均粒径（体積平均）は、個別の製造物の平均粒径（体積平均）の相加平均である。５０～３０００ｎｍの保証済粒径を有するポリスチレン標準を用いて検証を行った。

【０１８６】

以下で後程説明される実施例Ｄ３においては、粒子のサイズは、光子相関スペクトロスコピーを用いて判定を実行することが不可能であったことを意味した。代わりに、粒径の体積平均（Ｄ［４．３］）は、Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　２０００粒径測定機器（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社より）を用いて、ＩＳＯ　１３２２０に従ってレーザ回折によって判定した。この機器は、赤色光源（最大４ｍＷ　Ｈｅ－Ｎｅ、６３３ｎｍ）および青色光源（最大０．３ｍＷ　ＬＥＤ、４７０ｎｍ）を用いて動作し、約０．１μｍ～約２０００μｍの範囲の本分散体中の粒子を検出する。濃度範囲を測定にとって適切に設定するために、試料を、粒子を含まない、分散媒としての脱イオン水で希釈し（屈折率：１．３３）、各試料に応じて、遮光を３％～１５％の間で設定し、「Ｈｙｄｒｏ　２０００Ｇ」分散装置（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社より）において測定を行った。各場合において、２０００ｍｉｎ$^{-1}$および３０００ｍｉｎ$^{-1}$の撹拌速度において６回の測定を行い、第２の新しく製造した試料に対して測定を繰り返した。フラウンホーファー近似によって、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｓｏｆｔｗａｒｅ（Ｖｅｒｓｉｏｎ　５．６０）を用いて、体積加重粒径分布を計算した。記載される粒径の体積平均（Ｄ［４．３］）は、は、個別の製造物の体積平均値の相加平均である。粒径測定機器は、０．２～１９０μｍの範囲の粒径標準を用いて検証した。

【０１８７】

１１．ゲル分率

本発明の分散体（ＰＤ）中に存在するポリウレタン－ポリウレア粒子（ミクロゲル粒子）のゲル分率は、本発明の文脈において、質量測定で判定する。ここでは、まず第１に、存在するポリマーを、水性分散体（ＰＤ）の試料（初期質量１．０ｇ）から凍結乾燥によって単離した。凝固温度（試料の電気抵抗が、温度をさらに低下させた場合でもそれ以上さらなる変化を示さない温度）を判定した後、慣例的に５ｍｂａｒ～０．０５ｍｂａｒの乾燥真空圧範囲で、凝固温度よりも１０℃低い乾燥温度において、完全に凍結した試料をその本乾燥に供した。ポリマーの下側の加熱表面の温度を段階的に２５℃まで上昇させることで、ポリマーの急速凍結乾燥を達成した。典型的には１２時間の乾燥時間の後、単離されたポリマーの量（固体分率、凍結乾燥によって判定）は一定となり、凍結乾燥を延長した場合でもいかなる変化も経なかった。ポリマーの下側の表面の温度を３０℃にして引き続き乾燥させ、周囲圧力を最大まで低減する（典型的には、０．０５～０．０３ｍｂａ

ｒ）ことで、ポリマーの最適な乾燥がなされた。

【０１８８】

続いて、単離されたポリマーを１３０℃の強制通風炉内で１分間焼結し、その後２４時間２５℃で過剰なテトラヒドロフラン中において抽出した（テトラヒドロフランの固体分率に対する比＝３００：１）。次いで、単離されたポリマーのうち不溶性の分率（ゲル分率）を好適なフリット上に分離し、５０℃の強制通風路内で４時間乾燥させ、その後再秤量した。

【０１８９】

１３０℃の焼結温度において、焼結時間を１分間から２０分間の間で変動させることで、ミクロゲル粒子に関して観察されたゲル分率が焼結時間とは無関係であることをさらに確認した。したがって、高分子固体の単離後の架橋反応が、ゲル分率をさらに増加させるということを除外できる。

【０１９０】

このようにして本発明に従って判定したゲル分率は、ゲル分率（凍結乾燥）とも呼ばれる。

【０１９１】

同時に、下文においてはゲル分率（１３０℃）とも呼ばれるゲル分率は、ポリマー試料を水性分散体（初期質量１．０ｇ）から１３０℃で６０分間単離することによって質量測定で判定した（固形分含量）。ポリマーの質量を確認し、その後そのポリマーを、上記の手順と同様に２４時間２５℃で過剰なテトラヒドロフラン中において抽出し、その後不溶性の分率（ゲル分率）を分離し、乾燥させ、再秤量した。

【０１９２】

１２．水への溶解度

有機溶媒の水への溶解度は、２０℃において以下のように判定した。当該有機溶媒および水を好適なガラス容器内で合わせ、混合し、続いて混合物を平衡化させる。水および溶媒の量は、平衡の後に互いから分離した２つの相が得られるように選択した。平衡させた後、水性相（すなわち、有機溶媒よりも多くの水を含有する層）からシリンジを用いて試料を採取し、この試料をテトラヒドロフランを用いて１／１０の比で希釈し、ガスクロマトグラフィーによって溶媒の分率を判定した（条件については、セクション８．溶媒含有量を参照）。

【０１９３】

２つの相が水および溶媒の量に関わらず形成されない場合、この溶媒は水に対して任意の質量比で混和性である。したがって、水に対して無限に溶解するこのような溶媒（例えばアセトン）は、いずれにせよ溶媒（Ｚ．２）ではない。

【０１９４】

ミクロゲルポリウレタン－ポリウレア分散体

実施例Ｄ１

ジエチレントリアミンジケチミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造

【０１９５】

ポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体を、以下のように製造した。

【０１９６】

ａ）部分的に中和されたプレポリマー溶液の製造

撹拌器、内蔵温度計、還流凝縮器、および電気加熱を備えた反応容器において、５５９．７質量部の直鎖状ポリエステルポリオールと、２７．２質量部のジメチロールプロピオン酸（ＧＥＯ Ｓｐｅｃｉａｌｉｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社より）とを、窒素下で、３４４．５質量部のメチルエチルケトン中に溶解させた。この直鎖状ポリエステルジオールは、二量体化脂肪酸（Ｐｒｉｐｏｌ（登録商標）１０１２、Ｃｒｏｄａ社より）、イソフ

タル酸（ＢＰ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社より）、およびヘキサン－１，６－ジオール（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）から予め製造した（出発材料の質量比：二量体の脂肪酸対イソフタル酸対ヘキサン－１，６－ジオール＝５４．００：３０．０２：１５．９８）。この直鎖状ポリエステルジオールは、７３ｍｇＫＯＨ／ｇ固体分率のヒドロキシル価、３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ固体分率の酸価、１３７９ｇ／ｍｏｌの算定数平均モル質量、および蒸気圧浸透圧法によって判定した１３５０ｇ／ｍｏｌの数平均モル質量を有した。

【０１９７】

３２．０質量％のイソシアネート含有量を有する、２１３．２質量部のジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｗ、ＢａｙｅｒＭａｔｅｒｉａｌＳｃｉｅｎｃｅ社）および３．８質量部のジブチル錫ジラウレート（Ｍｅｒｃｋ社より）を、結果として生じた溶液に３０℃で連続して添加した。次いで、この混合物を撹拌しながら８０℃に加熱した。溶液のイソシアネート含有量が１．４９質量％で一定になるまで、この温度で撹拌を継続した。その後、６２６．２質量部のメチルエチルケトンをプレポリマーに添加し、反応混合物を４０℃に冷却した。４０℃に到達したら、１１．８質量部のトリエチルアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を２分間にわたって滴加し、混合物をさらに５分間撹拌した。

【０１９８】

ｂ）プレポリマーのジエチレントリアミンジケチミンとの反応

次いで、３０．２質量部の、ジエチレントリアミンジケチミンの７１．９質量％メチルイソブチルケトン希釈液を１分間にわたって混合した（プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（１個の二級アミノ基を有する）の比：５：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。また、プレポリマー溶液への添加後に、短時間で１℃反応温度が上昇した。ジエチレントリアミンジケチミンのメチルイソブチルケトン希釈液は、メチルイソブチルケトン中の、ジエチレントリアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）とメチルイソブチルケトンとの反応における反応水を１１０～１４０℃で共沸除去することによって予め製造した。メチルイソブチルケトンを用いた希釈によって、１２４．０ｇ／ｅｑのアミン等価質量（溶液）への調整を実行した。ＩＲ分光法を用いて、３３１０ｃｍ$^{-1}$における残存吸収に基づき、一級アミノ基のブロッキングを９８．５％と判定した。

【０１９９】

イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、４５．３％であることが確認された。

【０２００】

ｃ）分散および真空蒸留

４０℃で３０分間撹拌した後、反応器の内容物を、７分間にわたって１２０６質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、４０質量％の固形分含量を得た。

【０２０１】

架橋粒子を有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、３ヶ月後においても、いかなる沈殿も示さなかった。

【０２０２】

結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２０３】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	４０．２質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．２質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．１質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	１５ｍＰａ・ｓ
酸価	１７．１ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量

中和度（計算）４９％
ｐＨ（２３℃）　７．４
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）　１６７ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）　８５．１質量％
ゲル分率（１３０℃）　８７．３質量％

【０２０４】

実施例Ｄ２

Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミンジケチミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて中心一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造

【０２０５】

ポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体を、以下のように製造した。

【０２０６】

発明的実施例Ｄ１において製造した量の、部分的に中和されたプレポリマー溶液（Ｄ１、セクションａ、１７８６．４質量部）を４０℃で馴化させ、次いで３５．７質量部の、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミンジケチミンの７７．０質量％メチルイソブチルケトン希釈液を１分間にわたって混合した（プレポリマーのイソシアネート基対Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミンジケチミン（２個の二級アミノ基を有する）の比：６：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。プレポリマー溶液への添加後に、短時間で１℃反応温度が上昇し、粘度も増加した。Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミンジケチミンのメチルイソブチルケトン希釈液は、メチルイソブチルケトン中の、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）とメチルイソブチルケトンとの反応における反応水を１１０～１４０℃で共沸除去することによって予め製造した。メチルイソブチルケトンを用いた希釈によって、１１０．０ｇ／ｅｑのアミン等価質量（溶液）への調整を実行した。ＩＲ分光法を用いて、３３１０ｃｍ$^{-1}$における残存吸収から、一級アミノ基のブロッキングを９９．０％と確認した。

【０２０７】

イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、４５．１％であることが確認された。

【０２０８】

４０℃で３０分間撹拌した後、反応器の内容物を、７分間にわたって１２１４質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、４０質量％の固形分含量を得た。

【０２０９】

架橋粒子を有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、３ヶ月後においても、いかなる沈殿も示さなかった。

【０２１０】

結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２１１】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：　３９．８質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：　０．２質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：　０．１質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：３５ｍＰａ・ｓ
酸価　１７．２ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）４９％

ｐＨ（２３℃）	７．５
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）	１７２ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	９６．１質量％
ゲル分率（１３０℃）	９６．８質量％

【０２１２】

実施例Ｄ３

ジエチレントリアミンジケチミンを、アセトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、非発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造

【０２１３】

非発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体Ｄ３を、発明的実施例Ｄ１と同様に製造した。部分的に中和されたプレポリマー溶液を製造するためのメチルエチルケトン溶媒を、アセトンで単に置き換え、メチルエチルケトンを使用した際の、元々８０℃であった反応温度を、アセトンを使用する際には５８℃に制限した。実施例Ｄ１と同様に、溶液のイソシアネート含有量が１．４９質量％で一定になるまで、この温度で撹拌を実行した。反応時間だけが増加した。その後、実施例Ｄ１と同様に、プレポリマーをアセトンで希釈し、４０℃まで冷却し、部分的に中和し、続いて実施例Ｄ１において示された量のメチルイソブチルケトン中のジエチレントリアミンジケチミンを用いて反応させた（プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（１個の二級アミノ基を有する）の比：５：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、４５．４％であることが確認された。水中に分散させ、減圧下３５～４０℃で溶媒を除去し、水の喪失を脱イオン水で補填した後、架橋粒子を有する、白色の固形物リッチな低粘度分散体を得た。

【０２１４】

このミクロゲル分散体は不安定であり、２日以内に、結果として生じたポリマーの総質量の３質量％の沈殿物が形成された。

【０２１５】

結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２１６】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	４０．５質量％
アセトン含有量（ＧＣ）：	０．０質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．１質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	１３ｍＰａ・ｓ
酸価	１７．０ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）	４９％
ｐＨ（２３℃）	７．４
粒径の体積平均（Ｄ［４．３］）（レーザ回折、フラウンホーファー）	９．８μｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	８７．４質量％
ゲル分率（１３０℃）	８９．９質量％

【０２１７】

実施例Ｄ４

ジエチレントリアミンジケチミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたイソホロンジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造

【０２１８】

ポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体を、以下のように製造した。

【０２１９】

ａ）部分的に中和されたプレポリマー溶液の製造

撹拌器、内蔵温度計、還流凝縮器、および電気加熱を備えた反応容器において、５８３．０質量部の、実施例Ｄ１由来の直鎖状ポリエステルポリオールと、２８．４質量部のジメチロールプロピオン酸（ＧＥＯ　Ｓｐｅｃｉａｌｉｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社より）とを、窒素下で、３４４．３質量部のメチルエチルケトン中に溶解させた。

【０２２０】

結果として生じた溶液を、３０℃で、３７．７５質量％のイソシアネート含有量を有する、１８８．２質量部のイソホロンジイソシアネート（Ｂａｓｏｎａｔ（登録商標）Ｉ、ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）および３．８質量部のジブチル錫ジラウレート（Ｍｅｒｃｋ社より）と連続して混和させた。次いで、この混合物を撹拌しながら８０℃に加熱した。溶液のイソシアネート含有量が１．５５質量％で一定になるまで、この温度で撹拌を継続した。その後、６２６．０質量部のメチルエチルケトンをプレポリマーに添加し、反応混合物を４０℃に冷却した。４０℃に到達したら、１２．３質量部のトリエチルアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を２分間にわたって滴加し、このバッチをさらに５分間撹拌した。

【０２２１】

ｂ）プレポリマーのジエチレントリアミンジケチミンとの反応

続いて、３１．５質量部の、実施例Ｄ１、セクションｂにおいて記載した、ジエチレントリアミンジケチミンの７１．９質量％メチルイソブチルケトン希釈液（アミン等価質量（溶液）：１２４．０ｇ／ｅｑ、プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（１個の二級アミノ基を有する）の比：５：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）を、１分間にわたって混和させた。プレポリマー溶液への添加後に、短時間で１℃反応温度が上昇した。

【０２２２】

イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、４５．１％であることが確認された。

【０２２３】

ｃ）分散および真空蒸留

４０℃で３０分間撹拌した後、反応器の内容物を、７分間にわたって１２０５質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で補填して、４０質量％の固形分含量を得た。

【０２２４】

架橋粒子を含有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、3ヶ月後においても、いかなる沈殿も示さなかった。

【０２２５】

結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２２６】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	４０．２質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．２質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．０質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	１９ｍＰａ・ｓ
酸価	１７．３ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）	４９％
ｐＨ（２３℃）	７．４
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）	１５１ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	８４．０質量％
ゲル分率（１３０℃）	８５．２質量％

【０２２７】
実施例Ｄ５：
ジエチレントリアミンジケチミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたｍ－テトラメチルキシレンジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造
【０２２８】
ポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体を、以下のように製造した。
【０２２９】
ａ）部分的に中和されたプレポリマー溶液の製造
撹拌器、内蔵温度計、還流凝縮器、および電気加熱を備えた反応容器において、５７０．０質量部の、実施例Ｄ１由来の直鎖状ポリエステルポリオールと、２７．７質量部のジメチロールプロピオン酸（ＧＥＯ　Ｓｐｅｃｉａｌｉｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社より）とを、窒素下で、３４４．４質量部のメチルエチルケトン中に溶解させた。
【０２３０】
３４．４０質量％のイソシアネート含有量を有する、２０２．０質量部のｍ－テトラメチルキシレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ（登録商標）（Ｍｅｔａ）脂肪族イソシアネート、Ｃｙｔｅｃ社より）および３．８質量部のジブチル錫ジラウレート（Ｍｅｒｃｋ社より）を、結果として生じた溶液に３０℃で連続して添加した。この後、撹拌しながら８０℃に加熱した。溶液のイソシアネート含有量が１．５１質量％で一定になるまで、この温度で撹拌を継続した。その後、６２６．４質量部のメチルエチルケトンをプレポリマーに添加し、反応混合物を４０℃に冷却した。４０℃に到達したら、１２．０質量部のトリエチルアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を２分間にわたって滴加し、このバッチをさらに５分間撹拌した。
【０２３１】
ｂ）プレポリマーのジエチレントリアミンジケチミンとの反応
続いて、３０．８質量部の、実施例Ｄ１、セクションｂにおいて記載した、ジエチレントリアミンジケチミンの７１．９質量％メチルイソブチルケトン希釈液を１分間にわたって混合した（アミン等価質量（溶液）：１２４．０ｇ／ｅｑ、プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（１個の二級アミノ基を有する）の比：５：１ｍｏｌ／ｍｏｌ、ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。プレポリマー溶液への添加後に、短時間で１℃反応温度が上昇した。
【０２３２】
イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、４５．０％であることが確認された。
【０２３３】
ｃ）分散および真空蒸留
４０℃で３０分間撹拌した後、反応器の内容物を、７分間にわたって１２０６質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、４０質量％の固形分含量を得た。
【０２３４】
架橋粒子を有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、３ヶ月後においても、いかなる沈殿も示さなかった。
【０２３５】
結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。
【０２３６】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	３９．６質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．３質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．１質量％

粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：１５ｍＰａ・ｓ
酸価　１７．１ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）４９％
ｐＨ（２３℃）　７．４
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）　１５６ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）　８３．３質量％
ゲル分率（１３０℃）　８３．７質量％

【０２３７】

実施例Ｄ６

ジエチレントリアミンジケチミンを、固形分含量を増加させたメチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、非発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造

溶液（Ｚ）が、イソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する中間体（Ｚ．１）を７０．１％の量で有するように、メチルエチルケトンの量を低減したことを除いては、発明的実施例Ｄ１と同様に、非発明的なポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体Ｄ６を製造した。続いて、水中に分散させ、４５℃の減圧下において溶媒を除去し、水分喪失を脱イオン水で補填した後、架橋粒子を有する、白色の固形物リッチな低粘度分散体を得た。

【０２３８】

プレポリマー中のイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（１個の二級アミノ基を有する）の比は、５：１　ｍｏｌ／ｍｏｌで変わらないままであった（ブロックされた一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。中和度（計算）もまた同じままであった。

【０２３９】

架橋された大径粒子を有する、白色の固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、３ヶ月後に、存在するポリマーの総質量のおよそ０．２質量％の沈殿物を示した。分散体を濾過した際、使用したフィルタがすぐに目詰まりしたため、困難が生じた。

【０２４０】

結果として生じたミクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２４１】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：　３９．８質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：　０．２質量％
メチルイソブチルケトン含有量（ＧＣ）：　０．１質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：１４ｍＰａ・ｓ
酸価　１７．２ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）４９％
ｐＨ（２３℃）　７．４
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）　２８６０ｎｍ
粒径の体積平均（Ｄ［４．３］）３．８μｍ
（レーザ回折、フラウンホーファー）
ゲル分率（凍結乾燥）　８５．９質量％
ゲル分率（１３０℃）　８７．９質量％

【０２４２】

さらなる水性ポリウレタン系分散体

製造した発明的ミクロゲル分散体Ｄ１、Ｄ２、Ｄ４、およびＤ５、ならびにまた非発明的ミクロゲル分散体Ｄ３およびＤ６の他に、さらなる非発明的ポリウレタン分散体を製造し、またはそれらの製造を試みた。

【０２４３】
比較例ＶＤ１
部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリエステルウレタンのメチルエチルケトン溶液の分散による、ポリエステルウレタンの分散体の製造
【０２４４】
標準ポリウレタン分散体ＶＤ１を、ＷＯ９２／１５４０５、１５頁、１６～２０行目に従って、ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネートをベースとして製造した。
【０２４５】
結果として生じたポリウレタン分散体の特性は、以下の通りであった。
【０２４６】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	２７．０質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．２質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	１３５ｍＰａ・ｓ
酸価	１９．９ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
ｐＨ（２３℃）	７．８
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）	４６ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	－０．７質量％
ゲル分率（１３０℃）	－０．３質量％

【０２４７】
比較例ＶＤ２
部分的に中和された、遊離イソシアネート基を有するジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を水中に分散させることによる（ケチミンまたはさらなるアミンの添加を伴わない）、ポリエステルウレタンウレアの分散体の製造
【０２４８】
発明的実施例Ｄ１において製造した量の、部分的に中和されたプレポリマー溶液（Ｄ１、セクションａ、１７８６．４質量部）を４０℃で馴化させ、ジケチミンまたはさらなるアミンの添加を伴わずに、撹拌しながら７分間にわたって、１１９３質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、４０質量％の固形分含量を得た。
【０２４９】
続いて、分散体を４０℃で２４時間馴化させたが、最初の数時間のうちに二酸化炭素の形成が観察された。２４時間後、二酸化炭素のさらなる放出は観察されなくなった。
【０２５０】
白色の沈殿安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得たが、これは架橋されていなかった。
【０２５１】
真空蒸留と、脱イオン水を用いた固形分含量の調整との直後にゲル分率を判定し、また続いて４０℃で２４時間馴化させた分散体においてもゲル分率を判定した。４週間４０℃で馴化させた後に、判定を繰り返した。
【０２５２】
結果として生じたポリマー分散体の特性は、以下の通りであった。
【０２５３】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	３９．６質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．２質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	４５ｍＰａ・ｓ
酸価	１７．３ｍｇＫＯＨ／ｇ

	固形分含量
中和度（計算）４９％	
ｐＨ（２３℃）	７．６
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）	１７２ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	－１．２質量％
ゲル分率（１３０℃）	１．８質量％
ゲル分率（凍結乾燥）（４０℃、２４時間後の分散体）	１．０質量％
ゲル分率（１３０℃）（４０℃、２４時間後の分散体）	３．６質量％
ゲル分率（凍結乾燥）（４０℃、４週間後の分散体）	１．１質量％
ゲル分率（１３０℃）（４０℃、４週間後の分散体）	２．９質量％

【０２５４】

比較例ＶＤ３

ジエチレントリアミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーに添加し、水中に分散させることによる、ポリエステルウレタンウレアのミクロゲル分散体の製造の試み

発明的実施例Ｄ１において製造した量の、部分的に中和されたプレポリマー溶液（Ｄ１、セクションａ、１７８６．４質量部）に、８．４質量部のジエチレントリアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を４０℃で１分間にわたって混和させた（プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンの比：５：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。プレポリマー溶液への添加後に、短時間で２℃反応温度が上昇し、粘度が増加した。ポリマー溶液の固形分含量は、４５．０％であることが確認された。

【０２５５】

脱イオン水中における分散は、３０分後になっても起こらなかった。これは、２１分経過した時点で、反応混合物が完全にゲル化したためである。

【０２５６】

比較例ＶＤ４

エチレンジアミンを、メチルエチルケトン中の過剰な部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート含有ポリウレタンプレポリマーに添加し、水中に分散させることによる、ポリエステルウレタンウレアの分散体の製造

ポリエステルウレタンウレアの分散体を、以下のように製造した。

【０２５７】

発明的実施例Ｄ１において製造した量の、部分的に中和されたプレポリマー溶液（Ｄ１、セクションａ、１７８６．４質量部）を４０℃で馴化させ、次いで６．１質量部のエチレンジアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を１分間にわたって混和させた（プレポリマーのイソシアネート基対エチレンジアミン（二級アミノ基を有しない）の比：４：１　ｍｏｌ／ｍｏｌ、一級アミノ基１個当たり２個のＮＣＯ基に相当する）。プレポリマー溶液への添加後に、短時間で１℃反応温度が上昇した。ポリマー溶液の固形分含量は、４５．３％であることが確認された。

【０２５８】

４０℃で３０分間撹拌した後、反応器の内容物を分割し、半分を７分間にわたって６０１質量部の脱イオン水（２３℃）中に分散させた。他方の半分は反応器内に残し、４０℃でさらに１２時間撹拌したが、反応混合物のゲル化は一切起こらなかった。

【０２５９】

結果として生じた分散体から、４５℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒および水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、４０質量％の固形分含量を得

た。

【０２６０】

非架橋粒子を有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。したがって、これはミクロゲル粒子を有しなかった。

【０２６１】

結果として生じた分散体の特性は、以下の通りであった。

【０２６２】

固形分含量（１３０℃、６０分、１ｇ）：	３９．９質量％
メチルエチルケトン含有量（ＧＣ）：	０．２質量％
粘度（２３℃、回転粘度計、せん断速度＝１０００／ｓ）：	５５ｍＰａ・ｓ
酸価	１７．２ｍｇＫＯＨ／ｇ固形分含量
中和度（計算）	４９％
ｐＨ（２３℃）	７．４
粒径（光子相関スペクトロスコピー、体積平均）	１５７ｎｍ
ゲル分率（凍結乾燥）	－０．３質量％
ゲル分率（１３０℃）	－１．１質量％

【０２６３】

シルバーブルー水系ベースコート材料において使用するためのポリマー分散体の評価、およびさらなるポリマー分散体の製造

【０２６４】

塗布比較のために、架橋粒子を含有しないポリウレタン分散体ＶＤ１を製造し、このポリウレタン分散体を水系ベースコート材料中に拡散させた（ＷＯ９２／１５４０５、１５頁、１６～２０行目に従って）。

【０２６５】

同様に、比較を目的として、固形物リッチなポリウレタンウレア分散体ＶＤ４を製造した。これは、エチレンジアミンをプレポリマーに添加し、水中に分散させた後に形成されたが、ミクロゲルは含有しなかった。したがって、過剰量のイソシアネートにも関わらず、エチレンジアミンによる鎖延長は、架橋粒子の提供にとって好適ではないことを示すことができた。

【０２６６】

分散体ＶＤ２は、イソシアネート基を含有するプレポリマーを分散させた後に水中で直接生成されたが、比較を目的として製造された該分散体を用いた水系ベースコート材料の製造は行われなかった。これは、分散、およびCO_2の激しい放出を伴う遊離イソシアネート基と水との反応の後に、細かく分割された安定な分散体が形成されることが観察されるものの、それでもなお驚くべきことに、この手順はミクロゲル分散体の生成にとって好適ではないことが証明されたためである。ゲル分率の判定の後、架橋粒子は、存在したとしても非常に僅かな程度しか観察されなかった。

【０２６７】

比較例ＶＤ３においては、高い希釈度にもかかわらず、水中での所望の分散の前ですら、ブロックしていないジエチレントリアミンとのプレポリマー溶液の反応は、実際、僅かな時間の間に有機樹脂溶液の完全なゲル化をもたらした。しかしながら、この方法でミクロゲル分散体を製造することは不可能であった。

【０２６８】

高いゲル分率を有するミクロゲル分散体は、発明的実験Ｄ１、Ｄ２、Ｄ４、およびＤ５、ならびにまた非発明的実験Ｄ３およびＤ６において観察された。

【０２６９】

プレポリマー（Ｚ．１．１）または組成物（Ｚ）の製造中における溶媒（Ｚ．２）（ここではメチルエチルケトン）を異なる溶媒（ここではアセトン）で置き換えた場合、遥かに大き過ぎる粒子を含有するミクロゲル分散体Ｄ３が製造された。ミクロゲル大径粒子の

結果としての安定性の問題の見地から、水系ベースコート材料は製造しなかった。そのような系の保存安定性は不十分である。

【０２７０】

製造例Ｄ６においても、ミクロゲル分散体が観察された。しかしながら、分散前における、組成物（Ｚ）中の中間体（Ｚ．１）の量が比較的多い（製造例Ｄ１の４５．３％に対して７０．１％）ことから、結果として生じたミクロゲル粒子の粒径は著しく増加され、これが分散体の長期安定性に悪影響を及ぼした。これもまた、保存安定性が不良であることから、ベースコート材料の製造および後続のそれらの塗布は実行しなかった。

【０２７１】

組成物（Ｚ）中における中間体（Ｚ．１）の分率の影響をさらに分析するために、さらなるミクロゲル分散体を製造した。この場合、分散体Ｄ１の製造から開始し、組成物（Ｚ）中の中間体（Ｚ．１）の分率のみを各場合において変更した。

【０２７２】

表Ｉは、製造したミクロゲル分散体を示しており、粒径に関して詳述している。分散体Ｄ１およびＤ６も同様に列挙されている。理解をより簡単にするために、分散体Ｄ１は分散体Ｄｆとして列挙されており、分散体Ｄ６は分散体Ｄｋとして列挙されている。すべての分散体は、８０％超のゲル分率を伴うポリマー粒子を含有していた。

【０２７３】

【表１】

表I.:

分散体	(Z)中における(Z.1)の分率、質量%単位	平均粒径、nm単位 (PCSで判定)
Da	20.1	1360
Db	30.0	394
Dc	35.0	266
Dd	40.0	155
De	42.5	162
Df(=D1)	45.3	167
Dg	47.5	158
Dh	50.0	155
Di	55.2	970
Dj	60.0	1645
Dk(=D6)	70.1	2860/3800[1]

[1] 3800nmの値はレーザ回折を用いて測定した。

【０２７４】

この結果は、存在するポリウレタン－ポリウレア粒子が許容範囲内の平均粒径を有するミクロゲル分散体を得るには、組成物（Ｚ）中における中間体（Ｚ．１）の分率、したがってまたこの組成物の固形分含量が、驚くべきことに、高過ぎてはならないことを示している。同様に驚くべきことに、中間体の分率が非常に小さくなった場合でも、平均粒径は再び大きくなっている。しかしながら、中間体の分率が低過ぎる場合、つまり有機溶媒の分率が高くなる場合、環境的かつ経済的不利益により、どちらにせよ何ら追加的な利益は存在しない。

【０２７５】

全体的には、比較的高くなった中間体の分率、およびまた非常に低くなった中間体の分率には、ポリウレタン－ポリウレア粒子の平均粒径における急速な増加が付随することが分かる。

【０２７６】

シルバーブルー水系ベースコート材料の製造

塗布比較のために、ポリウレタン分散体ＶＤ１（ＷＯ９２／１５４０５、１５頁、１６～２０行目に従う）を使用して、標準水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１を製造した。これは、すべての発明的に製造された水系ベースコート材料とは対照的に、塗布および乾燥中に金属パネルから縦に流れてしまうことを防止するため、これもまた特許出願ＷＯ９２／１５４０５と同様に、フィロシリケート増粘剤を備えた。

【０２７７】

同様に、比較を目的として、高い固形分含量を有するポリウレタンウレア分散体ＶＤ４をベースとして、フィロシリケートを含まない水系ベースコート材料を製造した。この分散体は、エチレンジアミンをプレポリマーに添加し、水中に分散させた後に形成されたが、ミクロゲルは含有しなかった。

【０２７８】

水系ベースコート材料（ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４）を、発明的に製造したミクロゲル分散体Ｄ１、Ｄ２、Ｄ４、およびＤ５から製造した。これらのベースコート材料は、標準水系ベースコート材料Ｂｌ－Ｖ１とは対照的に、フィロシリケート増粘剤を含まなかった。

【０２７９】

水系ベースコート材料の製造については、下文において詳細に説明する。

【０２８０】

架橋されていないポリウレタン粒子を有するポリウレタン分散体ＶＤ１に基づき、硬化サーフェーサー上への着色コートとしての直接塗布に適した、比較例としてのシルバーブルー水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１の製造

【０２８１】

表１において「水性相」の下に列挙された構成成分を、規定した順番でともに撹拌して、水性混合物を形成する。次の工程において、有機混合物を、「有機相」の下に列挙された構成成分から製造する。この有機混合物を、水性混合物に添加する。次いで、合わせた混合物を１０分撹拌し、脱イオン水およびＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン（ＢＡＳＦＳＥ社より）を用いて、ｐＨを８．１に調整し、回転粘度計（Ｍｅｔｔｌｅｒ－Ｔｏｌｅｄｏ社のＲｈｅｏｍａｔ　ＲＭ　１８０という機器）で測定して１０００ｓ$^{-1}$のせん断荷重下において２３℃で７３ｍＰａ・ｓのスプレー粘度に調整する。

【０２８２】

【表２】

表1:
シルバーブルー水系ベースコート材料BL-V1の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-V1
構成成分	質量部
水性相	
3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケートLaponite(登録商標)RD(Altana-Byk社より)および3%Pluriol(登録商標)P900(BASF SE社より)の水溶液	24.7
WO92/15405、15頁、16～20行目に従って製造されたVD-1ポリウレタン分散体	18
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE-A-4009858の第16段37～59行目実施例Dにより製造	3.2
Luwipal(登録商標)052(BASF SE社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	4.3
TMDD 50% BG(BASF SE社より)、52%強度の2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのブチルグリコール溶液	1.9
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液	0.8
ブチルグリコール(BASF SE社より)	5.7
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535(A1)の7頁55行目～8頁23行目により製造	4.7
Rheovis(登録商標)AS 1130(BASF SE社)の10質量%強度溶液、レオロジー剤	4
Rheovis(登録商標)PU 1250(BASF SE社)の50質量%強度溶液、レオロジー剤	0.47
イソプロパノール(BASF SE社より)	1.9
トリエチレングリコール(BASF SE社より)	2.4
2-エチルヘキサノール(BASF SE社より)	2
Isopar(登録商標)L(ExxonMobil Chemical社より)、溶媒(イソパラフィン系炭化水素)	1
カーボンブラックペースト	4.3
ブルーペースト	6.9
レッドペースト	0.23
干渉顔料スラリー	
Iriodin(登録商標)9119 Polarweiss SW(Merck社より)、銀白色干渉顔料、ルチル(TiO_2)でコーティングされたマイカ	1
Iriodin(登録商標)9225 SQB Rutil Perlblau SW(Merck社より)、青色干渉顔料、ルチル(TiO_2)でコーティングされたマイカ	0.06
混合ワニス、EP1534792-B1の第11段1～17行目により製造	3.2
脱イオン水	7.98
有機相	

2種の市販のアルミニウム顔料混合物、STAPA Hydrolux 1071アルミニウムおよびSTAPA Hydrolux VP No.56450/Gアルミニウム(Eckart Effect Pigments社より)	0.36
ブチルグリコール(BASF SE社より)	0.5
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE-A-4009858の第16段37～59行目実施例Dにより製造	0.3
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液(pHおよびスプレー粘度の調整用)	0.1

【０２８３】
カーボンブラックペーストの生成
カーボンブラックペーストは、５７質量部の、国際特許出願ＷＯ９１／１５５２８のバインダー分散体Ａにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、１０質量部のＭｏｎａｒｃｈ（登録商標）１４００カーボンブラック、６質量部のジメチルエタノールアミン（脱イオン水中１０％強度）、２質量部の市販のポリエーテル（Ｐｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｐ９００、ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）、および２５質量部の脱イオン水から生成した。
【０２８４】
ブルーペーストの生成
ブルーペーストは、５９質量部の、国際特許出願ＷＯ９１／１５５２８のバインダー分散体Ａにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、２５質量部のＰａｌｏｍａｒ　Ｂｌｕｅ（登録商標）１５：１、１．３質量部のジメチルエタノールアミン（脱イオン水中１０％強度）、０．２５質量部のＰａｒｍｅｔｏｌ（登録商標）Ｎ　２０、４質量部の市販のポリエーテル（Ｐｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｐ９００、ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）、２質量部のブチルグリコール、および１０．４５質量部の脱イオン水から生成した。
【０２８５】
レッドペーストの生成
レッドペーストは、３８．４質量部の、国際特許出願ＷＯ９１／１５５２８のバインダー分散体Ａにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、４７．１質量部のＢａｙｆｅｒｒｏｘ（登録商標）１３　ＢＭ／Ｐ、０．６質量部のジメチルエタノールアミン（脱イオン水中１０％強度）、４．７質量部の市販のポリエーテル（Ｐｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｐ９００、ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）、２質量部のブチルグリコール、および７．２質量部の脱イオン水から生成した。
【０２８６】
ポリウレタンウレアミクロゲルを含有し、着色コートとして硬化サーフェーサーに直接塗布できる発明的シルバーブルー水系ベースコート材料（ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４）の製造、および架橋されていないポリウレタンウレア粒子を有する、比較例としてのシルバーブルー水系ベースコート材料（ＢＬ－Ｖ２）の製造
【０２８７】
表２において「水性相」の下に列挙された構成成分を、記載される順番でともに撹拌して、水性混合物を形成する。次の工程において、有機混合物を、「有機相」の下に列挙された構成成分から製造する。この有機混合物を、水性混合物に添加する。次いで、合わせた混合物を１０分撹拌し、脱イオン水およびＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン（ＢＡＳＦ　ＳＥ社より）を用いて、ｐＨを８．１に調整し、回転粘度計（Ｍｅｔｔｌｅｒ－Ｔｏｌｅｄｏ社のＲｈｅｏｍａｔ　ＲＭ　１８０という機器）で測定して１０００s^{-1}のせん断荷重下において２３℃で８０±５ｍＰａ・ｓのスプレー粘度に調整する。
【０２８８】

【表３】

表2:
シルバーブルー水系ベースコート材料BL-A1～BL-A4およびBL-B2の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-V2
構成成分	質量部				
水性相					
ブチルグリコール	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE4009858(C2)の10頁実施例Dにより製造	3.200	3.200	3.200	3.200	3.200
Luwipal(登録商標)052(BASF SE社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	4.300	4.300	4.300	4.300	4.300
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535(A1)の7～8頁実施例Dにより製造	4.700	4.700	4.700	4.700	4.700
製造例D1によるPUミクロゲル分散体	12.400				
製造例D2によるPUミクロゲル分散体		12.525			
製造例D4によるPUミクロゲル分散体			12.400		
製造例D5によるPUミクロゲル分散体				12.588	
製造例VD4によるPU分散体					12.493
ブチルグリコール	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Adekanol(登録商標)UH-756VF(Adeka社より)、ポリウレタン会合性増粘剤	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
脱イオン水	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
カーボンブラックペースト	4.300	4.300	4.300	4.300	4.300
ブルーペースト	6.900	6.900	6.900	6.900	6.900
レッドペースト	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230
脱イオン水	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート(Solvay社より)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
脱イオン水	9.000	9.000	9.000	9.000	9.000
干渉顔料懸濁液					
製造例D1によるPUミクロゲル分散体	2.200				
製造例D2によるPUミクロゲル分散体		2.222			
製造例D4によるPUミクロゲル分散体			2.200		
製造例D5によるPUミクロゲル分散体				2.233	
製造例VD4によるPU分散体					2.217
Iriodin(登録商標)9119 Polarweiss SW(Merck社より)、銀白色干渉顔料、ルチル(TiO_2)でコーティングされたマイカ	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Iriodin(登録商標)9225 SQB Rutil Perlblau SW(Merck社より)、青色干渉顔料、ルチル(TiO_2)でコーティングされたマイカ	0.060	0.060	0.060	0.060	0.060

有機相					
ブチルグリコール	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360
水素処理ナフサ、軽芳香族溶媒ナフサ(石油)、およびブチルグリコールで構成される溶媒混合物中の市販のアルミニウム顔料STAPA Hydrolux 200(Eckart Effect Pigments社より)	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE4009858(C2)の10頁実施例Dにより製造	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液(pHおよびスプレー粘度の調整用)	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018

【０２８９】

使用されるレッド、ブルー、およびカーボンブラックペーストの製造については、既に表１の下で説明した。

【０２９０】

固形分含量、固形物の体積、ｐＨ、および粘度に関する、発明的水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４と、水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２との比較

【０２９１】

まず第１に、フィロシリケート増粘剤を伴わずに発明的に製造した水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４の固形分含量、固形物の体積、ｐＨ、および粘度を、フィロシリケート増粘剤を含有する標準水系ベースコート材料Ｂｌ－Ｖ１と対比させた。第２の比較として、ポリウレタン－ウレア分散体ＶＤ４を含有する水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ２を採用した。このＢＬ－Ｖ２もまたフィロシリケート増粘剤を含まないが、比較用の水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１と同様に、かつ発明的に製造した水系ベースコート材料とは対照的に、発明的分散体（ＰＤ）を含有しない。結果を表３に示す。

【０２９２】

【表４】

表3:

固形分含量、固形物の体積、pH、および粘度に関する、比較用水系ベースコート材料BL-V1およびBL-V2の、発明的水系ベースコート材料BL-A1～BL-A4に対する特性評価

水系ベースコート材料	比較用		発明的			
	BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
ポリマー分散体	VD1	VD4	D1	D2	D4	D5
固形分含量、%単位	17.1	37.6	36.0	35.8	35.4	37.8
固形物の体積[1)]、%単位	14.2	33.9	32.6	32.3	32.0	34.0
pH(初期、23℃)	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
粘度、mPa・s単位						
1000s^{-1}において	73	83	81	80	82	82
1s^{-1}において	3100	400	4300	4600	3900	2100
Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液[2)]を含有するか否か	有り	無し	無し	無し	無し	無し

【０２９３】

1)固形物の体積(計算):

固形物の体積は、VdL-RL 08[German Paint Industrial Association Guideline]、「Determining the solids volume of anticorrosion coating materials as basis for productivity calculations」、Verband der Lackindustrie e.V.、1999年12月版に従って計算した。固形物の体積VSC(固体体積)は、使用される関連する材料の物理的性質(溶媒の密度、固形物の密度)を組み入れて、以下の式に従って計算した。

【０２９４】
VSC=(密度(液状コーティング)×固体分率(液状コーティング))/密度(焼き付けコーティング)
VSC　固形分含量体積(volume solids content)、%単位
密度(液状コーティング):個々の構成成分の密度(溶媒の密度および固形物の密度)から計算した液状コーティング材料の密度、g/cm^{3}単位
固体分率(液状コーティング):130℃、60分、初期質量1.0gにおける、DIN EN ISO 3251による、液状コーティングの固形分含量(%単位)。
密度(焼き付けコーティング):金属パネル上の焼き付けコーティング材料の密度、g/cm^{3}単位
【０２９５】
2)Laponite(登録商標)RD-　増粘剤溶液:
3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケートLaponite(登録商標)RD(Altana-Byk社より)および3%Pluriol(登録商標)P900(BASF SE社より)の水溶液
【０２９６】
表３の結果は、本発明的ベースコート材料が、優れたレオロジー的挙動と非常に高い固形分含量を組み合わせていることを示す。高せん断荷重の下での粘度がスプレー塗布にとって妥当な範囲内、換言すればかなり低い範囲（スプレー粘度）内にあるのに対し、低せん断荷重の下での粘度（基材への塗布後のコーティング材料を表す）は著しく高く、特に流れに対する適切な安定性をもたらしている。ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１が、相応に有利なレオロジー的プロファイルを有するものの、固形分含量に関しては明確な不利益を呈する一方で、ベースコート材料ＢＬ－Ｖ２は、いかなる許容可能なレオロジー的挙動も持たない（低せん断荷重の下での遥かに低過ぎる粘度）。
【０２９７】
流れ安定性およびポップ安定性、ピンホール限界、ならびにピンホールの数に関する、発明的水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４と、水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２との比較実験
【０２９８】
流れ限界、ポップ限界、ならびにピンホール限界およびピンホールの数を判定するために、水系ベースコート材料（ＢＬ－Ｖ１、ＢＬ－Ｖ２、およびまたＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４）を用いて、マルチコートペイント系を生成した。これらのマルチコートペイント系は、以下の一般的プロトコルに従って、水系ベースコート材料を用いて生成した。
【０２９９】
硬化サーフェーサー系でコーティングされた、寸法が３０ｃｍ×５０ｃｍの鋼製パネルに、コーティング後のフィルム厚の差異を判定することができるように、接着性ストリップを一方の長手方向縁部に備え付けた。水系ベースコート材料を、くさび形のフォーマットで、静電気的に塗布した。結果として得られた水系ベースコートフィルムを室温で１分間フラッシュし、続いて、７０℃の空気循環オーブン内で１０分間乾燥させた。乾燥させた水系ベースコートフィルムの上に、ＢＡＳＦ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ＧｍｂＨ社より市販されているＰｒｏＧｌｏｓｓ（登録商標）二成分クリアコート材料（ＦＦ９９－０３４５）を塗布した。結果として得られたクリアコートフィルムを、室温で２０分間フラッシュした。次いで、水系ベースコートフィルムおよびクリアコートフィルムを、１４０℃の空気循環オーブン内で２０分間一緒に硬化させた。硬化したクリアコートフィルムのフィルム厚はパネル全体にわたって一定であり（±１μｍ）、クリアコートフィルムの厚さは３５～４５μｍであった。
【０３００】
ポップ限界、ピンホール限界、およびピンホールの数を判定する場合には、パネルを空気循環オーブン内で水平に乾燥させ、硬化した。ポップ限界およびピンホール限界については、ベースコートフィルムの結果として生じたフィルム厚を確認することによって視覚的に判定した。フィルム厚はくさび形フォーマットにおいて増加し、ここでポップおよび

ピンホールはそれぞれ最初に発生していた。さらに、ピンホールの数の場合には、縁部の長さが３０ｃｍ×５０ｃｍであるコーティングされた金属パネル上で発生したピンホールの数の判定を行った。

【０３０１】

流れ限界を判定する場合には、同じ寸法の穿孔処理した鋼製金属パネルを使用した。これらのパネルを上記のようにコーティングし、各場合において、水系ベースコート材料を塗布し、クリアコート材料を塗布した後、パネルをオーブン内で縦に配置したという点を除いて、塗布したコーティング材料を上記のように乾燥および硬化させた。

【０３０２】

流れが発生したフィルム厚を流れ限界と呼び、視覚的に確認した。

【０３０３】

表４は、流れ限界、ポップ限界、ピンホール限界、およびピンホールの数の判定結果の概要を提供するものである。

【０３０４】

水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１はＬａｐｏｎｉｔｅ（登録商標）ＲＤフィロシリケート増粘剤を含有していたが、その他の水系ベースコート材料はすべて、この増粘剤構成成分を含まなかった。

【０３０５】

比較用水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２が架橋粒子を有しなかったのに対して、発明的に製造した水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４は、発明的分散体（ＰＤ）を含有していた。

【０３０６】

【表５】

表4:

水系ベースコート材料BL-A1～BL-A4およびBL-B1～BL-B2に基づくマルチコートペイント系に関する、流れ限界、ポップ限界、ピンホール限界、およびピンホールの数の判定結果

水系ベースコート材料	比較用		発明的			
	BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
ポリウレタン分散体	VD1	VD4	D1	D2	D4	D5
Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液[1)]を含有するか否か	有り	無し	無し	無し	無し	無し
流れ限界、μm単位[2)]	23	8	>60	>60	>60	>60
ポップ限界、μm単位[3)]	12	14	39	40	35	31
ピンホール限界、μm単位[4)]	16	13	36	36	36	30
ピンホールの数[5)]	17	>100	12	15	14	20

【０３０７】

1)Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液:
3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケートLaponite(登録商標)RD(Altana-Byk社より)および3%Pluriol(登録商標)P900(BASF SE社より)の水溶液

2)流れ限界、μm単位:流れが発生したフィルム厚

3)ポップ限界、μm単位:流れが発生したフィルム厚

4)ピンホール限界、μm単位:くさび形のベースコート材料、および二成分クリアコート材料の一定の層を塗布し、140℃の空気循環オーブン内で20分間一緒に硬化させた後に、ピンホールが発生するベースコートフィルムのフィルム厚

5)ピンホールの数:縁部の長さが30cm×50cmであるコーティングされた金属パネルのピンホール限界からのピンホールの数

【０３０８】

これらの結果は、水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２の使用と比較して

、マルチコートペイント系を生成するために水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４において本発明的分散体（ＰＤ）を使用することは、評価したすべての光学的性質に関して、明確な利益を呈することを示している。

【０３０９】

クロスカットおよびストーンチップの結果に基づく、接着性に関する、発明的水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４と、水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２との比較実験

【０３１０】

接着性を判定するために、以下の一般的プロトコルに従って、マルチコートペイント系を、比較用水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１およびＢＬ－Ｖ２、ならびに本発明的水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１～ＢＬ－Ａ４を用いて生成した。

【０３１１】

元々の仕上げ塗膜

使用した機材は、１０ｃｍ×２０ｃｍの寸法を有する金属パネルであった。このパネルは、市販のサーフェーサーから生成した、フィルム厚が３０±３μｍの硬化サーフェーサー系を有した。この基材の生成において、サーフェーサーは８０℃での中間乾燥に１０分間供され、その後１５０℃／１４分間または代替的に１９０℃／３０分間焼き付けを行った。

【０３１２】

各場合において、これらの異なって焼き付けられた基材に対して、水系ベースコート材料をまずは１４±２μｍのフィルム厚を標的として、空気の作用によって塗布した。この水系ベースコート材料を室温で１分間フラッシュした後、これを７０℃の空気循環オーブン内での中間乾燥に１０分間供した。その後、ＢＡＳＦ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ＧｍｂＨ社より市販されているＰｒｏＧｌｏｓｓ（登録商標）二成分クリアコート材料（ＦＦ９９－０３４５）を、４０±５μｍのフィルム厚を標的として、同様に空気の作用によって塗布し、室温で２０分間フラッシュした後、ベースコートおよびクリアコートを、空気循環オーブン内において、１２５℃／２０分間（焼き付けが足りない再仕上げ塗膜）または代替的に１６０℃／３０分間（焼き付け過ぎた再仕上げ塗膜）で一緒に焼き付けた。これによって、生成条件１または２（表５．１を参照されたい）に従って生成された、マルチコートペイント系が得られた。

【０３１３】

再仕上げ塗膜

元々の仕上げ塗膜（焼き付け不足および焼き付け過剰）の上に、室温まで冷ました後、まず第１に水系ベースコート材料を、１４±２μｍのフィルム厚を標的として、再び空気の作用によって塗布し、室温で１分間フラッシュした後、この水系ベースコート材料を７０℃の空気循環オーブン内での中間乾燥に１０分間供した。その後、ＢＡＳＦ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ＧｍｂＨ社より市販されているＰｒｏＧｌｏｓｓ（登録商標）二成分クリアコート材料（ＦＦ９９－０３４５）を、４０±５μｍのフィルム厚を標的として、同様に空気の作用によって塗布し、室温で２０分間フラッシュした後、ベースコートおよびクリアコートを、空気循環オーブン内において、１２５℃／２０分間（焼き付けが足りない再仕上げ塗膜）または代替的に１６０℃／３０分間（焼き付け過ぎた再仕上げ塗膜）で一緒に焼き付けた。

【０３１４】

これにより、各場合において、焼き付け過ぎた二重仕上げ塗膜または焼き付けが足りない二重仕上げ塗膜が得られた。これらは、以下においては、焼き付け過剰再仕上げ塗膜または焼き付け不足再仕上げ塗膜と呼ばれるか、そうでなければ生成条件３および４（表５．１を参照されたい）に従って生成されたマルチコートペイント系と呼ばれる。

【０３１５】

繰り返しになるが、表５．１は、生成条件、特に焼き付け条件に関して、個別のマルチコート系の間での差異をまとめたものである。

【０３１６】
【表６】
表5.1
金属パネル上のマルチコート系用の生成条件1～4

生成条件		マルチコート系					
		サーフェーサー		ベースコート材料/クリアコート材料		ベースコート材料/クリアコート材料	
1	元々の仕上げ塗膜(焼き付け不足)	150℃	14分間	125℃	20分間		
2	元々の仕上げ塗膜(焼き付け過剰)	190℃	30分間	160℃	30分間		
3	再仕上げ塗膜(焼き付け不足)	150℃	14分間	125℃	20分間	125℃	20分間
4	再仕上げ塗膜(焼き付け過剰)	190℃	30分間	160℃	30分間	160℃	30分間

【０３１７】
これらのマルチコートペイント系の接着性を評価するために、これらをクロスカット試験およびストーンチップ試験に供した。
【０３１８】
クロスカット試験は、非露出試料において、ＤＩＮ　２４０９に従って実行した。クロスカット試験の結果は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２４０９に従って評価した（評点０～５：０＝最良スコア、５＝最低スコア）。
【０３１９】
ストーンチップ試験は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２０５６７－１、方法Ｂに従って実行した。ストーンチップ試験の結果は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２０５６７－１に従って評価した（１．５以下の値は良好、１．５超の値は不良）。
【０３２０】
表５．２に、クロスカット試験およびストーンチップ試験の結果をまとめた。
【０３２１】

【表７】

表5.2:

本発明的水系ベースコート材料BL-A1～BL-A4と比較した、水系ベースコート材料BL-V1およびBL-V2の、焼き付け不足および焼き付け過剰な元々の仕上げ塗膜および再仕上げ塗膜におけるクロスカット試験およびストーンチップ試験の結果

		比較用		発明的			
水系ベースコート材料		BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
ポリウレタン分散体		VD1	VD4	D1	D2	D4	D5
生成条件	試験		*)				
1 1	クロスカット(評点)[1] ストーンチップ試験(評点)[2]	0 1.0	流れの形成によりコーティング不可能	0 1.5	0 1.0	0 1.5	0 1.5
2 2	クロスカット(評点)[1] ストーンチップ試験(評点)[2]	0 1.5		0 1.5	0 1.5	1 1.5	0 1.5
3 3	クロスカット(評点)[1] ストーンチップ試験(評点)[2]	0 1.5		0 1.5	0 1.0	0 1.5	0 1.5
4 4	クロスカット(評点)[1] ストーンチップ試験(評点)[2]	1 1.5		0 1.5	0 1.5	1 1.5	0 1.5

【０３２２】

*)比較用ベースコート材料BL-V2は、流れの形成によりコーティング不可能であった。

【０３２３】

1)クロスカット試験:

クロスカット試験は、非露出試料において、DIN 2409に従って実行した。

クロスカット試験の結果は、DIN EN ISO 2409に従って評価した。

(評点0～5:0=最良スコア、5=最低スコア):

クロスカット≦1:良好

クロスカット>1:不良

【０３２４】

2)焼き付け不足および焼き付け過剰な元々の仕上げ塗膜および再仕上げ塗膜(表5.1を参照されたい)におけるストーンチップ試験。

【０３２５】

この目的のために、DIN EN ISO 20567-1、方法Bのストーンチップ試験を実行した。

【０３２６】

ストーンチップ試験の結果は、DIN EN ISO 20567-1に従って評価した:

ストーンチッピング≦1.5:良好

ストーンチッピング>1.5:不良

【０３２７】

この結果から、フィロシリケート増粘剤を伴わない、水系ベースコート材料における発明的ポリウレタン－ポリウレアミクロゲル分散体の使用は、いかなる接着性の問題も持たないことが確認された。代わりに、一定レベルの接着性が達成される。この接着性は、フィロシリケート増粘剤を伴う標準水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１を用いて生成されたマルチコートペイント系の特質に匹敵し、また一部の場合においてはそれよりも改善すらされた特質である。

【０３２８】

角度依存性色相値に関する、着色コートとして硬化サーフェーサーに直接塗布された、

本発明的シルバーブルー水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１およびＢＬ－Ａ２と、フィロシリケート増粘剤を含有する標準水系ベースコート材料ＢＬ－Ｖ１との比較

【０３２９】

様々な水系ベースコート材料から結果として生じる角度依存性色相値を判定するために、以下の一般的プロトコルに従って、マルチコートペイント系を生成した。

【０３３０】

標準的なカソード電着コート（Ｃａｔｈｏｇｕａｒｄ（登録商標）５００、ＢＡＳＦ Ｃｏａｔｉｎｇｓ ＧｍｂＨ社より）でコーティングされた、寸法が１０×２０ｃｍの鋼製パネルを、２５～３５μｍのフィルム厚を標的として、標準的なサーフェーサー（ＳｅｃｕＢｌｏｃミディアムグレー、ＢＡＳＦ Ｃｏａｔｉｎｇｓ ＧｍｂＨ社より）でコーティングした。室温で１０分間フラッシュした後、およびまた水性サーフェーサーを７０℃で１０分間にわたって中間乾燥させた後、これを３０分間にわたって１６０℃の温度で焼き付けた。

【０３３１】

水系ベースコート材料ＢＬ－Ａ１、ＢＬ－Ａ２、およびＢＬ－Ｖ１を、上記のようにコーティングされた鋼製パネルに対して、二重塗布によって塗布した。第１の工程における塗布は、８～１１μｍのフィルム厚を標的として静電気的に行われ、第２の工程においては、室温で３分４０秒間フラッシュした後、３～５μｍのフィルム厚を標的として空気の作用によってコーティングを行った。続いて、室温で４分３０秒間さらにフラッシュした後、結果として生じた水系ベースコートフィルムを、７０℃の空気循環オーブン内で５分間乾燥させた。

【０３３２】

乾燥させた水系ベースコートフィルムの上に、ＢＡＳＦ Ｃｏａｔｉｎｇｓ ＧｍｂＨ社より市販されているＰｒｏＧｌｏｓｓ（登録商標）二成分クリアコート材料（ＦＦ９９－０３４５）を塗布した。結果として得られたクリアコートフィルムを、室温で２０分間フラッシュした。次いで、水系ベースコートフィルムおよびクリアコートフィルムを、１４０℃の空気循環オーブン内で２０分間一緒に硬化させた。

【０３３３】

硬化したクリアコートフィルムのフィルム厚はパネル全体にわたって一定であり（±１μｍ）、クリアコートフィルムの厚さは４０～４５μｍであった。

【０３３４】

このようにして得られたマルチコートペイント系を、Ｘ－Ｒｉｔｅ分光計（Ｘ－Ｒｉｔｅ ＭＡ６８マルチアングル分光計）を用いて測定した。表面を光源で照射し、可視領域内のスペクトル検出を異なる角度において実行する。このようにして得られたスペクトル測定値は、標準化スペクトル値および使用した光源の反射スペクトルを考慮に入れることで、ＣＩＥ Ｌ＊ａ＊ｂ＊色空間における色彩値を計算するために使用できる。ここで、Ｌ＊は明度を特徴付け、ａ＊は赤－緑の値、ｂ＊は黄－青の値を特徴付ける。この方法については、金属フレークを含む材料に関して、ＡＳＴＭ Ｅ２１９４－１２において説明されている。

【０３３５】

表６は、ＢＬ－Ｖ１の値を基準として利用して、様々なコーティング材料に関するそれぞれの色相値について記載している。記載されている値はＣＩＥ Ｌ＊ａ＊ｂ＊の値である。

【０３３６】

【表８】

表6

標準水系ベースコート材料BL-V1(基準)および水系ベースコート材料BL-A1およびBL-A2を用いて生成されたマルチコートペイント系の色彩値。

水系ベースコート材料		BL-V1	BL-A1	BL-A2
発明的		いいえ	はい	はい
Laponite(登録商標)RD		有	無	無
ポリウレタンミクロゲル		無	有	有
色彩値[1)]	測定角度			
ΔL*	15°	0	-0.27	-0.41
	25°	0	-0.12	-0.19
	45°	0	0.07	-0.01
	75°	0	0.25	0.10
	110°	0	0.31	0.27
Δa*	15°	0	-0.02	0.10
	25°	0	0.00	0.06
	45°	0	0.00	0.05
	75°	0	0.07	0.09
	110°	0	-0.13	0.08
Δb*	15°	0	0.07	0.07
	25°	0	0.00	0.00
	45°	0	-0.02	-0.03
	75°	0	-0.07	0.08
	110°	0	-0.06	0.10

【０３３７】

1)CIE L*a*b*色空間における角度依存性色彩値:

L*=明度　ΔL*=色差　-　標準のL*と試験されている物品のL*との間の差異

a*=赤-緑の値　Δa*=色差　-　標準のa*と試験されている物品のa*との間の差異

b*=黄-青の値　Δb*=色差　-　標準のb*と試験されている物品のb*との間の色差

【０３３８】

この方法についての説明は、金属フレークを含む材料に関して、ASTM E2194-12に提供されている

【０３３９】

本発明的水系ベースコート材料の色相値は、標準水系ベースコート材料の色相値と実質的に等しい。偏差は、コーティング作業中に生じる変動幅の中に納まっている。すべてのマルチコートペイント系は同様の視覚的外観を有し、いかなる欠陥も含まなかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/076683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/66 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/08 C09D175/04
C08G18/42
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 19 925 A1 (BASF AG [DE]) 19 November 1998 (1998-11-19)	1-10
A	page 2, lines 34-61 page 7, lines 1-30 page 7, line 39 - page 8, line 15 -----	11-16
A	DE 199 22 377 A1 (BASF AG [DE]) 16 November 2000 (2000-11-16) page 2, lines 52-60 page 5, line 59 - page 7, line 51; example 1 -----	1-16
A	DE 35 13 248 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 7 November 1985 (1985-11-07) cited in the application page 25; example I -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 February 2016	18/02/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, Ute

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/076683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19719925 A1	19-11-1998	NONE	
DE 19922377 A1	16-11-2000	NONE	
DE 3513248 A1	07-11-1985	DE 3513248 A1	07-11-1985
		GB 2157702 A	30-10-1985
		JP H0437849 B2	22-06-1992
		JP S60233120 A	19-11-1985
		US 4569966 A	11-02-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/076683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G18/66 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/08 C09D175/04
C08G18/42
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	DE 197 19 925 A1 (BASF AG [DE]) 19. November 1998 (1998-11-19) Seite 2, Zeilen 34-61 Seite 7, Zeilen 1-30 Seite 7, Zeile 39 - Seite 8, Zeile 15 -----	1-10 11-16
A	DE 199 22 377 A1 (BASF AG [DE]) 16. November 2000 (2000-11-16) Seite 2, Zeilen 52-60 Seite 5, Zeile 59 - Seite 7, Zeile 51; Beispiel 1 -----	1-16
A	DE 35 13 248 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 7. November 1985 (1985-11-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 25; Beispiel I -----	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 2016	18/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, Ute

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/076683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19719925 A1	19-11-1998	KEINE	
DE 19922377 A1	16-11-2000	KEINE	
DE 3513248 A1	07-11-1985	DE 3513248 A1	07-11-1985
		GB 2157702 A	30-10-1985
		JP H0437849 B2	22-06-1992
		JP S60233120 A	19-11-1985
		US 4569966 A	11-02-1986

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
C08G	*18/12*	*(2006.01)*	C08G	18/12		
C08G	*18/32*	*(2006.01)*	C08G	18/32	053	
B05D	*1/36*	*(2006.01)*	B05D	1/36	B	
B05D	*7/24*	*(2006.01)*	B05D	7/24	301F	
			B05D	7/24	303A	
			B05D	7/24	302S	
			B05D	7/24	302T	

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

(72)発明者 ブローム，マティアス
ドイツ、４８１６５ ミュンスター、リンケンスシュトラーセ ２０
(72)発明者 シュタインメッツ，ベルンハルト
ドイツ、９７５３５ リュッチェンハウゼン、ツム シュネラート １９
(72)発明者 ヤンコヴスキー，ペギー
ドイツ、９７２６１ ギュンタースレーベン、モーツァルトシュトラーセ １
(72)発明者 アイアーホフ，ディルク
ドイツ、４８１６３ ミュンスター、クライネ ブライカムプ １１４
(72)発明者 ツィーアンク，トマス
ドイツ、４８３２４ ゼンデンホルスト、マウリッツ １０

Ｆターム(参考) 4D075 AE06 BB26Z CA04 CA13 CA47 CA48 CB13 DA06 DB02 DC11
EA06 EA13 EA27 EA43 EB22 EB32 EB35 EB38 EB51 EB57
EC01 EC02 EC04 EC07 EC10 EC11 EC23 EC30 EC33 EC54
4J034 BA08 CA04 CA17 CA22 CB04 CB08 CC03 CD05 DA03 DC02
DF01 DF16 DF20 DF22 HA01 HA07 HC17 HC22 HC46 HC52
HC64 HC67 HC71 JA30 JA42 KA01 KB02 KC17 KD02 KE02
LA16 QC05
4J038 CG141 DA161 DG051 DG061 DG111 DG271 GA03 GA06 HA546 KA08
MA10 PA03 PA06 PA19 PC02