

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年3月9日(2006.3.9)

【公表番号】特表2005-517795(P2005-517795A)

【公表日】平成17年6月16日(2005.6.16)

【年通号数】公開・登録公報2005-023

【出願番号】特願2003-569747(P2003-569747)

【国際特許分類】

C 0 9 D 175/06 (2006.01)

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

C 0 8 G 18/42 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 133/00 (2006.01)

C 0 9 D 161/28 (2006.01)

C 0 9 D 163/00 (2006.01)

C 0 9 D 167/04 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 175/06

B 0 5 D 7/24 3 0 2 T

C 0 8 G 18/42 Z

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 133/00

C 0 9 D 161/28

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 167/04

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月19日(2006.1.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 1000～30,000の範囲の数平均分子量、ポリマー鎖当たり5～200個の範囲のヒドロキシル基およびポリマー鎖当たり0～40個の範囲のカルボキシル基を有する高度分岐コポリエステルポリオールを含む結合剤成分であって、前記コポリエステルポリオールが、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のラクトンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤と、1個のカルボキシル基および2個のヒドロキシル基、2個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基、1個のカルボキシル基および3個のヒドロキシル基、または3個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基を有する1つまたは複数の超分岐モノマーとを含有するモノマー混合物から重合され、前記モノマー混合物中の前記超分岐モノマー対前記連鎖延長剤の重量比が1/0.3～1/20の範囲である結合剤成分と、

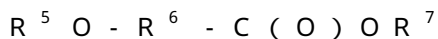
(b) 少なくとも2個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される架橋性成分とを含むことを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】

(a) 構造式



を有する1つまたは複数の超分岐モノマーおよび構造式



を有するヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤

を含むモノマー混合物から重合される高度分岐コポリエステルポリオール

を含む結合剤成分と、

(式中、

R^2 および R^5 は H または $(O)CR^8$ であり、

R^3 および R^7 は、H、 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基またはヒドロキシル置換 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^4 は $m + n$ の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^6 は 2 の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^8 は H または $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

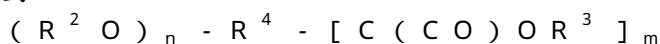
$n + m$ は、 n または m が 1 であることを条件として 3 ~ 6 の範囲である)

(b) 少なくとも 2 個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される架橋性成分と

を含む塗料組成物。

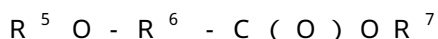
【請求項 3】

構造式



を有する1つまたは複数の超分岐モノマーおよび

構造式



を有するヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤

を含むモノマー混合物から重合される高度分岐コポリエステルポリオール。

(式中、

R^2 および R^5 は H または $(O)CR^8$ であり、

R^3 および R^7 は、H、 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基またはヒドロキシル置換 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^4 は $m + n$ の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^6 は 2 の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^8 は H または $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

$n + m$ は、 n または m が 1 であることを条件として 3 ~ 6 の範囲である)

【請求項 4】

基材の表面上に被膜を製造する方法であって、

塗料組成物の結合剤成分と架橋性成分を混合して、ポットミックスを形成させる工程であって、前記結合剤成分が 1000 ~ 30,000 の数平均分子量、ポリマー鎖当たり 5 ~ 200 個の範囲のヒドロキシル基およびポリマー鎖当たり 0 ~ 40 個の範囲のカルボキシル基を有する高度分岐コポリエステルポリオールを含み、前記高度分岐コポリエステルポリオールは、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のラクトンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤と、1 個のカルボキシル基および 2 個のヒドロキシル基、2 個のカルボキシル基および 1 個のヒドロキシル基、1 個のカルボキシル基および 3 個のヒドロキシル基、または 3 個のカルボキシル基および 1 個のヒドロキシル基を有する 1 つまたは複数の超分岐モノマーとを含有するモノマー混合物から重合され、前記モノマー混合物中の前記超分岐モノマー対前記連鎖延長剤の重量比が 1 / 0.3 ~ 1 / 20 の範囲であり、

前記架橋性成分が少なくとも2個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される工程と、
前記基材の表面上に前記ポットミックスの層を被着させる工程と、
前記層を硬化させて、前記基材の前記表面上に被膜を形成させる工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項5】

請求項4に記載の方法により製造されることを特徴とする被覆された基材。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0182

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0182】

上の表3の結果は、高度分岐コポリエステルがオリゴマーまたはアクリルポリマーのいずれよりも遙かに反応性であることを示している。HDIによる1/2時間において、高度分岐コポリエステルは殆ど60%の反応を示し、オリゴマーは19%、アクリルポリマーは8%であった。遙かにより低い反応性のIPDIでさえも、高度分岐コポリエステルはオリゴマーよりもアクリルポリマーよりも遙かに反応性であった。1/2時間での70/30のHDI/IPDI比で、高度分岐コポリエステルは46%の反応を示し、オリゴマーは11%、アクリルポリマーは5%を示した。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. (a) 1000~30,000の範囲の数平均分子量、ポリマー鎖当たり5~200個の範囲のヒドロキシル基およびポリマー鎖当たり0~40個の範囲のカルボキシル基を有する高度分岐コポリエステルポリオールを含む結合剤成分であって、前記コポリエステルポリオールが、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のラクトンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤と、1個のカルボキシル基および2個のヒドロキシル基、2個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基、1個のカルボキシル基および3個のヒドロキシル基、または3個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基を有する1つまたは複数の超分岐モノマーとを含有するモノマー混合物から重合され、前記モノマー混合物中の前記超分岐モノマー対前記連鎖延長剤の重量比が1/0.3~1/20の範囲である結合剤成分と、

(b) 少なくとも2個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される架橋性成分とを含むことを特徴とする塗料組成物。

2. 前記モノマー混合物は、ヒドロキシル、アミン、エポキシド、カルボキシルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された1~6個の範囲内の官能基を有する分子量制御剤を更に含むことを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

3. 前記モノマー混合物は、2個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基または3個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基を有する超分岐モノマーを含有し、前記高度分岐コポリエステルポリオールはモノエポキシまたはジオールと更に反応して、前記範囲のヒドロキシル基を有する前記高度分岐コポリエステルポリオールを提供することを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

4. 前記架橋性成分中の前記ポリイソシアネートの前記イソシアネート基対前記高度分岐コポリエステルポリオール上の前記ヒドロキシル基の比は、0.25/1~3/1の範囲であり、前記架橋性成分中の前記メラミンの量は、前記結合剤および架橋性成分の合計を基準にして10重量%~40重量%の範囲であることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

5. 前記架橋性成分がポリイソシアネートである時、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基対前記高度分岐コポリエステルポリオール上の前記ヒドロキシル基の比は0.25/1~3/1の範囲であることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

6. 前記結合剤成分がアルジミン、ケチミン、ポリアスパラギン酸エステルまたはそれらの組み合わせを更に含むことを特徴とする1.または2.に記載の塗料組成物。

7. 前記架橋性成分がメラミンを含む時、前記組成物は前記結合剤および架橋性成分の合計を基準にして10重量%~40重量%の範囲で含有することを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

8. 前記超分岐モノマーはジアルキロールプロピオン酸であり、前記ラク톤はカプロラク톤であることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

9. 前記超分岐モノマーはジアルキロールプロピオン酸であり、前記ラク톤はカプロラク톤であり、前記分子量制御剤はペンタエリトリールまたはトリメチロールプロパンであることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

10. 前記超分岐モノマーはジメチロールプロピオン酸であり、前記ラク톤はカプロラク톤であり、前記分子量制御剤はペンタエリトリールであることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

11. 前記結合剤成分はヒドロキシル含有(メタ)アクリルポリマー、ポリエステル、オリゴマー、非水分散ポリマーまたはそれらの組み合わせを更に含むことを特徴とする1.または2.に記載の塗料組成物。

12. スズ化合物、第三級アミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された触媒を更に含むことを特徴とする4.または5.に記載の組成物。

13. スルホン酸、リン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択された触媒を更に含むことを特徴とする4.または7.に記載の組成物。

14. 前記結合剤成分は2重量%~100重量%の範囲内の前記高度に分岐したコポリエステルポリオールを含むことを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

15. 顔料を含むことを特徴とする1.または2.に記載の塗料組成物。

16. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、前記連鎖延長剤および高度分岐モノマーを1工程で重合させることにより製造されることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

17. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、前記連鎖延長剤、分子量制御剤および高度分岐モノマーを1工程で重合させることにより製造されることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

18. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記高度分岐モノマーを重合させ、引き続いて前記連鎖延長剤を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

19. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記分子量制御剤および前記高度分岐モノマーを重合させ、引き続いて前記連鎖延長剤を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

20. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記高度分岐モノマーおよび前記連鎖延長剤の一部を重合させ、引き続いて前記連鎖延長剤の残部を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする1.に記載の塗料組成物。

21. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記分子量制御剤および前記高度分岐モノマーならびに前記連鎖延長剤の一部を重合させ、引き続いて前記連鎖延長剤の残部を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

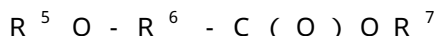
22. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記分子量制御剤および前記高度分岐モノマーの一部ならびに前記連鎖延長剤の一部を重合させ、引き続いて前記高度分岐モノマーおよび前記連鎖延長剤の残部を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

23. 前記高度分岐コポリエステルポリオールは、最初に前記分子量制御剤、高度分岐モノマーおよび連鎖延長剤の一部を重合させ、引き続いて前記分子量制御剤、高度分岐モノマーおよび連鎖延長剤の残部を重合させることにより段階的に製造されることを特徴とする2.に記載の塗料組成物。

24. (a) 構造式



を有する1つまたは複数の超分岐モノマーおよび構造式



を有するヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤

を含むモノマー混合物から重合される高度分岐コポリエステルポリオール

を含む結合剤成分と、

(式中、

R^2 および R^5 は H または $(O)CR^8$ であり、

R^3 および R^7 は、H、 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基またはヒドロキシル置換 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^4 は $m + n$ の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^6 は 2 の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^8 は H または $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

$n + m$ は、 n または m が 1 であることを条件として 3 ~ 6 の範囲である)

(b) 少なくとも 2 個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される架橋性成分と

を含む塗料組成物。

25. 前記モノマー混合物は、式



(式中、

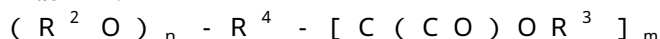
R^1 は 1 ~ 6 の範囲の自由原子価を有する $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

Z はヒドロキシル、カルボキシル、アミンまたはエポキシ基であり、

k は 1 ~ 6 の範囲である)

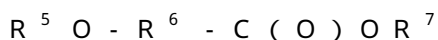
を有する分子量制御剤を更に含むことを特徴とする 24. に記載の塗料組成物。

26. 構造式



を有する1つまたは複数の超分岐モノマーおよび

構造式



を有するヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤

を含むモノマー混合物から重合される高度分岐コポリエステルポリオール。

(式中、

R^2 および R^5 は H または $(O)CR^8$ であり、

R^3 および R^7 は、H、 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基またはヒドロキシル置換 $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^4 は $m + n$ の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^6 は 2 の自由原子価を有する $C_{1 \sim 12}$ ヒドロカルビル基であり、

R^8 は H または $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

$n + m$ は、 n または m が 1 であることを条件として 3 ~ 6 の範囲である)

27. 前記モノマー混合物は、式



(式中、

R^1 は 1 ~ 6 の範囲の自由原子価を有する $C_{1 \sim 200}$ ヒドロカルビル基であり、

Z はヒドロキシル、カルボキシル、アミンまたはエポキシ基であり、

k は 1 ~ 6 の範囲である)

を有する分子量制御剤を更に含むことを特徴とする 26. に記載の高度分岐ポリエステル

ポリオール。

28. 基材の表面上に被膜を製造する方法であって、

塗料組成物の結合剤成分と架橋性成分を混合して、ポットミックスを形成させる工程であって、前記結合剤成分が1000～30,000の数平均分子量、ポリマー鎖当たり5～200個の範囲のヒドロキシル基およびポリマー鎖当たり0～40個の範囲のカルボキシル基を有する高度分岐コポリエステルポリオールを含み、前記高度分岐コポリエステルポリオールは、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のラクトンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された連鎖延長剤と、1個のカルボキシル基および2個のヒドロキシル基、2個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基、1個のカルボキシル基および3個のヒドロキシル基、または3個のカルボキシル基および1個のヒドロキシル基を有する1つまたは複数の超分岐モノマーとを含有するモノマー混合物から重合され、前記モノマー混合物中の前記超分岐モノマー対前記連鎖延長剤の重量比が1/0.3～1/20の範囲であり、

前記架橋性成分が少なくとも2個の反応性イソシアネート基を有するポリイソシアネート、メラミンおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される工程と、

前記基材の表面上に前記ポットミックスの層を被着させる工程と、

前記層を硬化させて、前記基材の前記表面上に被膜を形成させる工程とを含むことを特徴とする方法。

29. 前記モノマー混合物は、ヒドロキシル、アミン、エポキシド、カルボキシルおよびそれらの組み合わせからなる群から選択された1～6個の範囲内の官能基を有する分子量制御剤を更に含むことを特徴とする28.に記載の方法。

30. 前記架橋性成分は前記ポリイソシアネートを含有し、前記硬化工程は周囲条件下で行われることを特徴とする28.または29.に記載の方法。

31. 前記架橋性成分は前記メラミンを含有し、前記硬化工程は高温で行われることを特徴とする28.または29.に記載の方法。

32. 前記架橋性成分が前記ポリイソシアネートおよびメラミンを含有する時、前記硬化工程は2段階で実施され、第1の段階が周囲条件下で行われ、第2の段階が高温で行われることを特徴とする28.または29.に記載の方法。

33. 前記塗料組成物は、顔料入りベースコート組成物またはクリアコート組成物であることを特徴とする28.または29.に記載の方法。

34. 前記塗料組成物は顔料入りベースコート組成物またはクリアコート組成物であることを特徴とする30.に記載の方法。

35. 28.または29.に記載の方法により製造されることを特徴とする被覆された基材。