

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3834597号
(P3834597)

(45) 発行日 平成18年10月18日(2006.10.18)

(24) 登録日 平成18年8月4日(2006.8.4)

(51) Int. Cl.	F I	
C09D 175/04 (2006.01)	C O 9 D 175/04	
B05D 1/36 (2006.01)	B O 5 D 1/36	B
B05D 7/14 (2006.01)	B O 5 D 7/14	L
B05D 7/24 (2006.01)	B O 5 D 7/24	3 O 2 T
C08G 18/10 (2006.01)	C O 8 G 18/10	

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平7-512983	(73) 特許権者	ビーエーエスエフ コーティングス アク チェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成6年10月20日(1994.10.20)		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラス ーリトシュトラーセ 1
(65) 公表番号	特表平9-504564	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(43) 公表日	平成9年5月6日(1997.5.6)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1994/003446	(74) 代理人	弁理士 山崎 利臣
(87) 国際公開番号	W01995/012626		
(87) 国際公開日	平成7年5月11日(1995.5.11)	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
審査請求日	平成13年10月10日(2001.10.10)		
(31) 優先権主張番号	P4337961.3	(74) 代理人	弁護士 ラインハルト・アインゼル
(32) 優先日	平成5年11月6日(1993.11.6)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ラッカー及び自動車車体の塗装法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水に希釈可能なポリウレタン樹脂が、
第1工程で、

- (a) ポリイソシアネート又はポリイソシアネートから成る混合物及び
- (b) 1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基に対して反応性の基及び少なくとも1個の陰イオン形成可能な酸性基を有する化合物又はこのような化合物から成る混合物及び
- (c) 数平均分子量400～5000を有するポリエステル-及び/又はポリエーテルポリオール又はこのようなポリエステル-及び/又はポリエーテルポリオールから成る混合物を反応させてイソシアネート基含有のプレポリマー(I)を生成し、その際、イソシアネート基及びイソシアネート基に対して反応性の基が(1.04:1.00)～(10.00:1.00)の当量比で存在するような量比で成分(a)、(b)及び(c)を相互に反応させ、

第2工程で、プレポリマー(I)中に含有される遊離イソシアネート基の一部を、

- (e) ブロック化剤又はブロック化剤から成る混合物と反応させて、ブロックされたイソシアネート基を含有するプレポリマー(II)を生成させ、その際、成分(e)はプレポリマー(II)が統計学的平均で1分子当たり少なくともなお1個の遊離イソシアネート基を含有するような量で使用し、プレポリマー(II)を場合により、

- (f) 統計学的平均で1分子当たり2.0より多いイソシアネート基を含有し、陰イオン

10

20

形成可能な酸性基を有さないポリイソシアネート又はこのようなポリイソシアネートから成る混合物と成分(e)から製造した部分ブロックポリイソシアネートとを混合し〔部分ブロック化プレポリマー(II)の量に対して該ポリイソシアネート又は該ポリイソシアネートからなる混合物2.0~400重量%〕、

プレポリマー(II)

又は

プレポリマー(II)と成分(f)から成る混合物を、

(g)1分子中に第一又は第二アミノ基少なくとも1個及びヒドロキシル基少なくとも1個を含有する化合物又はこのような化合物から成る混合物と反応させてポリウレタン樹脂にし、その際、成分(g)をプレポリマー(II)の遊離イソシアネート基又はプレポリマー(II)及び成分(f)から成る混合物の遊離イソシアネート基と成分(g)のアミノ基と成分(g)のヒドロキシル基とが、1.00:0.15~5.00:0.15~5.00の当量比で存在するような量で使用し、最後にこうして製造したポリウレタン樹脂を陰イオン形成可能な酸性基の少なくとも部分的な中和により水に希釈可能なポリウレタン樹脂に変えることによって、製造可能であることを特徴とする、結合剤としての少なくとも1種の水希釈可能なポリウレタン樹脂を含有する水性ラッカー。

10

【請求項2】

電着塗装ラッカー層、サーフェーサー層及び1層又は2層の上塗り層を重ねて塗布し、数回の焼付け工程で順次焼付けする自動車車体の塗装法において、サーフェーサー層の製造のために、請求項1に記載の水性ラッカーを使用することを特徴とする、自動車車体の塗装法。

20

【発明の詳細な説明】

本発明は、水性ラッカー及び自動車車体の塗装法に関する。

自動車車体は、電着塗装層、サーフェーサー層及び1層又は2層の上塗り層を重ねて塗布し、数回の焼付け工程で順次熱処理することによって塗装される。一般に第一工程で電着塗装層を析出させ、焼付けする。その後、焼付けした電着塗装層にサーフェーサー層を上塗りする。このサーフェーサー層を焼付けし、1層又は2層の上塗り層を上塗りする。最後に上塗り層を焼付ける。2層の上塗り層は、着色下塗りラッカー及上塗りクリアラッカーから成る。2層の上塗り塗装は、一般にウェット・オン・ウェット塗布法で塗布される、即ち先ず着色下塗りラッカー層を製造し、これに焼付けられていない状態でクリアラッカーを上塗りする。引き続き、着色下塗りラッカー層及びクリアラッカー層を一緒に焼付けする。しかし、例えば析出した電着塗装ラッカー層に焼付けられていない状態でサーフェーサー層を上塗りし、引き続き電着塗装層及びサーフェーサー層を一緒に焼付けすることもできる。次いで、焼付けられたサーフェーサー層上に1層又は2層の上塗り層を塗布し、焼付けする。

30

更に、サーフェーサー層を熱処理してないか又は熱処理した電着塗装層上に塗布し、熱処理してないサーフェーサー層上に2層の上塗り用の着色下塗りラッカー層を塗布し、引き続きサーフェーサー層及び着色下塗り層並びに場合により電着塗装層を一緒に焼付けすることができる。次いで焼付けられた着色下塗りラッカー層上にクリアラッカー層を塗布し、焼付ける。

40

自動車塗装で、サーフェーサー層は特に、電着塗装層の凸凹を埋め、次の上塗り層用の基層を平らにする課題を有する。

電着塗装層中の凸凹のこの充填及び被覆が良好であればあるほどそれだけ全体の塗装の視覚的品質は良好である。視覚的品質の他に、全塗装の機械技術的特性、例えば耐蝕性及び特に碎石衝撃に対する抵抗及びその他の機械的攻撃は充填層の品質に極めて決定的な影響を受ける。その他の重要なサーフェーサー層に対する要求は、自動車車体のガラス板が車体の窓枠に貼め込まれ、その際、しばしばサーフェーサー層が基層として役立つことに基づく。さて、板接着の保持性に関して、使用される接着剤がサーフェーサー層上で、それ自体極端な天候条件下で充填層からはがれないように、十分良好に接着していることが非常に重要である。

50

西ドイツ特許(D E - A)第4005961号明細書から、結合剤として水に希釈可能なポリウレタン樹脂を含有し、サーフェーサー層を製造するために好適である、水性ラッカーが公知である。このラッカーを用いて製造したサーフェーサー層は、自動車車体中の窓ガラス板の接着のための基体としてのその適性に関して改良が必要である。

本発明の根底を成す課題は、自動車塗装でサーフェーサー層を製造するために好適であり、特に自動車車体中の窓ガラス板の接着用の基層として非常に好適であるので、窓ガラス板の接着が強力な負荷、例えば強力な湿気・及び温度変動によっても弱められないサーフェーサー層を生じることによって卓越している、水性ラッカーを調製することである。

この課題は、意外にも結合剤として水性の、少なくとも水に希釈可能なポリウレタン樹脂を含有するラッカーの製造により解決されるが、これは、水に希釈可能なポリウレタン樹脂が、第1工程で、

(a) ポリイソシアネート又はポリイソシアネートから成る混合物及び

(b) 1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基に対して反応性の基及び少なくとも1個の陰イオン形成可能な酸性基を有する化合物又はこのような化合物から成る混合物及び

(c) 数平均分子量400~5000を有するポリエステル・及び/又はポリエーテルポリオール又はこのようなポリエステル・及び/又はポリエーテルポリオールから成る混合物を反応させてイソシアネート基含有のプレポリマー(I)を生成させ、その際、イソシアネート基及びイソシアネート基に対して反応性の基が(1.04:1.00)~(10.00:1.00)の当量比で存在するような量比で成分(a)、(b)及び(c)を相互に反応させ、第2工程で、プレポリマー(I)中に含有される遊離イソシアネート基の一部を、

(e) ブロック化剤又はブロック化剤から成る混合物と反応させて、ブロックされたイソシアネート基を含有するプレポリマー(II)を生成させ、その際、成分(e)はプレポリマー(II)が統計学的平均で1分子当たり少なくともなお1個の遊離イソシアネート基を含有するような量で使用し、プレポリマー(II)を、場合により、

(f) 統計学的平均で1分子当たり2.0より多いイソシアネート基を含有し、陰イオン形成可能な酸性基を有さないポリイソシアネート又はこのようなポリイソシアネートから成る混合物と成分(e)から製造した部分ブロックポリイソシアネートとを混合し〔部分ブロック化プレポリマー(II)の量に対して該ポリイソシアネート又は該ポリイソシアネートからなる混合物2.0~400重量%〕、

プレポリマー(II)

又は

プレポリマー(II)と成分(f)から成る混合物を、

(g) 1分子中に第一又は第二アミノ基少なくとも1個及びヒドロキシル基少なくとも1個を含有する化合物又はこのような化合物から成る混合物と反応させてポリウレタン樹脂にし、その際、成分(g)をプレポリマー(II)の遊離イソシアネート基又はプレポリマー(II)及び成分(f)から成る混合物の遊離イソシアネート基と成分(g)のアミノ基と成分(g)のヒドロキシル基とが、1.00:0.15~5.00:0.15~5.00の当量比で存在するような量で使用し、最後にこうして製造したポリウレタン樹脂を陰イオン形成可能な酸性基の少なくとも部分的な中和により水に希釈可能なポリウレタン樹脂に変えることによって、製造可能であることを特徴とする。

本発明により製造される水性ラッカーは、電着塗装ラッカー層、サーフェーサー層及び1層又は2層の上塗り層を重ねて、数回の焼付け工程で順次に焼付ける自動車車体の塗装用のどの方法でも、サーフェーサー層の製造のために使用することができる。本発明による水性ラッカーを用いて製造したサーフェーサー層は、下層の凸凹を非常に良好に埋め、良好な機械・技術的特性を有することによってのみならず、自動車車体中の窓ガラス板の接着用の基体としての良好な特性によっても卓越している。

本発明によるラッカー中に含有されるポリウレタン樹脂を製造するために、第1工程で、

(a) ポリイソシアネート又はポリイソシアネートから成る混合物及び

10

20

30

40

50

(b) 1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基に対して反応性の基及び少なくとも1個の陰イオン形成可能な酸性基を有する化合物又はこのような化合物からの混合物及び
(c) 数平均分子量400~5000を有するポリエステル-及び/又はポリエーテルポリオール又はこのようなポリエステル-及び/又はポリエーテルポリオールからの混合物及び

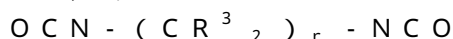
(d) 場合により数平均分子量60~399を有するポリオール又はこのようなポリオールからの混合物を反応させて、イソシアネート基含有のプレポリマー(I)を生成させ、その際、成分(a)、(b)、(c)及び(d)を、イソシアネート基及びイソシアネート基に対して反応性の基が(1.04:1.00)~(10.00:1.00)の当量比で存在し、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(g) [成分(e)、
(f)及び(g)は更に下記で詳説する]から製造されたポリウレタン樹脂が酸価18~70を有するような量比で相互に反応させる。

10

成分(a)、(b)、(c)及び(d)の反応は、ポリウレタン化学の公知方法により、固体で又は有機溶剤中で、有利には触媒、例えばジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫、第三アミン等の存在で実施する。

成分(a)としては、脂肪族及び/又は脂環式及び/又は芳香族及び/又は芳香脂肪族ポリイソシアネートを使用することができる。芳香族及び芳香脂肪族ポリイソシアネートの例は、フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びテトラメチルキシロールジイソシアネート(TM XD I)が挙げられる。その紫外線に対する良好な安定性に基つき、(環式)脂肪族ポリイソシアネートが黄変傾向の少ない生成物を生じる。脂環式ポリイソシアネートの例は、イソホロンジソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート並びに芳香族ジイソシアネートの水素添加生成物、例えばシクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。脂肪族ジイソシアネートは、式:

20



[式中、rは、2~20、特に6~8の整数であり、R³は同一又は異なるものであってよく、水素又はC-原子1~8個、有利にはC-原子1又は2個を有する低級アルキル基を表わす]の化合物である。この例は、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、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピ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、ジメチルエチレンジイソシアネート、メチルトリメチレンジイソシアネート及びトリメチルヘキサレンジイソシアネートである。イソホロンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが有利に使用される。

30

成分(a)はポリイソシアネートの官能性に関して、架橋したポリウレタン樹脂が生じないように構成されているべきである。成分(a)は、ジイソシアネートの他に2個以上の官能性を有するポリイソシアネート、例えばトリイソシアネートの含分を含有することもできる。成分(a)の平均官能性の低下は、モノイソシアネート、例えばフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート及びステアリルイソシアネートの添加により達成することができる。トリイソシアネートとしては、ジイソシアネートの三量体化又はオリゴマー化又はジイソシアネートとOH-又はNH-基数個を含有する化合物との反応によって生じる生成物が有利であると実証された。これには、例えばヘキサメチレンジイソシアネートと水のビウレット、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート又はイソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンへの付加物が属する。

40

成分(b)としては有利には、1分子中にイソシアネート基に対して反応性の基2個及び陰イオン生成可能な酸性基1個を含有する化合物を使用する。イソシアネート基に対して反応性の好適な基は、特にヒドロキシル基並びに第一及び/又は第二アミノ基である。陰イオン生成可能な好適な基は、カルボキシル-、スルホン酸及び/又は燐酸基であり、その際、カルボキシル基が有利である。成分(b)としては、例えば、-位の炭素原子に

50

置換基 2 個を有するアルカン酸を使用することができる。置換基はヒドロキシル基、アルキル基又は有利にはアルキロール基であってよい。これらのアルカン酸は、1 分子中にカルボキシル基少なくとも 1 個、一般に 1 ~ 3 個を有する。これは炭化水素原子 2 ~ 約 25 個、有利には 3 ~ 10 個を有する。成分 (b) の例は、ジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシ琥珀酸及びジヒドロキシ安息香酸である。特に有利なアルカン酸の基は、一般式： $R^4 - C(CH_2OH)_2COOH$ [式中、 R^4 は水素原子又は炭素原子約 20 個までを有するアルキル基を表わす] の、 α -ジメチロールアルカン酸である。このような化合物の例は、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-ジメチロール酪酸及び 2, 2-ジメチロールペンタン酸である。有利なジヒドロキシアルカン酸は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸である。アミノ基含有の化合物は、例えば

10

2, 5-ジアミノバレリアン酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエンスルホン酸及び 2, 4-ジアミノジフェニルエーテルスルホン酸である。
成分 (c) としては、飽和及び不飽和のポリエステル-及び/又はポリエーテルポリオール、特に数平均分子量 400 ~ 5000 を有するポリエステル-及び/又はポリエーテルジオールを使用することができる。好適なポリエーテルジオールは、例えば一般式 $H(O-CHR^1)_n-OH$ [式中、 R^1 = 水素又は低級の、場合により置換されたアルキル基であり、 $n = 2 \sim 6$ 、有利には 3 ~ 4 であり、 $m = 2 \sim 100$ 、有利には 5 ~ 50 である] のポリエーテルジオールである。例えば直鎖又は分枝鎖状のポリエーテルジオール、例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール及びポリ(オキシブチレン)グリコールが挙げられる。選択されたポリエーテルジオールは過剰量のエーテル基を有するべきではない。そうでない場合には、生成したポリマーが水中で膨化するからである。有利なポリエーテルジオールは数平均分子量範囲 $M_n 400 \sim 3000$ のポリ(オキシプロピレン)グリコールである。

20

ポリエステルジオールは、有機ジカルボン酸又はその無水物を有機ジオールを用いてエステル化することによって製造されるか又はヒドロキシカルボン酸又はラクトンから誘導する。分枝鎖状のポリエステルポリオールを製造するために、僅かな量でより高い価数を有するポリオール又はポリカルボン酸を使用することができる。ジカルボン酸及びジオールは直鎖又は分枝鎖状の脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸又はジオールであってよい。

ポリエステルの製造に使用されるジオールは、例えばアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブタンジオール-1, 4、ヘキサジオール-1, 6、ネオペンチルグリコール及びその他のジオール、例えばジメチロールシクロヘキサンから成る。しかし少量のポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリットを添加することもできる。ポリエステルの酸成分は第一に、1 分子中に炭素 2 ~ 44 個、有利には 4 ~ 36 個を有する低分子量のジカルボン酸又はその無水物から成る。好適な酸は、例えば、*o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、琥珀酸、イソドデシル琥珀酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、ヘキサクロルヘプタンジカルボン酸、テトラクロルフタル酸及び/又は二量体化脂肪酸である。これらの酸の代わりに、存在する場合にはその無水物を使用することもできる。ポリエステルポリオールを生成する場合に比較的少量のカルボキシル基 3 個以上を有するカルボン酸、例えば無水トリメリット酸又は無水マレイン酸の不飽和脂肪酸への付加物が存在してもよい。

30

40

ラクトンとジオールとの反応により得られるポリエステルジオールを使用することができる。これらは末端ヒドロキシル基及び式： $(CO-CHR^2)_n-CH_2-O$ の反復ポリエステル分の存在により特徴付けられる。その際、 n は有利には 4 ~ 6 であり、置換基 R^2 = 水素、アルキル-、シクロアルキル-又はアルコキシ-基である。置換基は 12 個より多い炭素原子を含有しない。置換基中の炭素原子の総数はラクトン環 1 個当たり 12 個を越えない。この例は、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸及び/又はヒドロキシステアリン酸である。

50

ポリエステルジオールを製造するために、 n が値4を有し、全ての R^2 -置換基が水素である置換されていない ϵ -カプロラクトンが有利である。ラクトンとの反応は、低分子ポリオール、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジメチロールシクロヘキサンにより開始する。しかしその他の反応成分、例えばエチレンジアミン、アルキルジアルカノールアミン又は尿素をカプロラクトンと反応させることもできる。

成分(d)としては、例えばポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ひまし油又は水素化ひまし油、ジ-トリメチロールプロパンエーテル、ペンタエリスリット、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ヒドロキシエチル化又はヒドロキシプロピル化ビスフェノールA、水素化されたビスフェノールA及びその混合物を使用することができる。ポリオールは、一般に、成分(c)及び(d)の使用量に対して0~30重量%、有利には0~20重量%の量で使用する。

第2工程で、プレポリマー(I)中に含有される遊離イソシアネート基の一部を(e)ブロック化剤又はブロック化剤から成る混合物と反応させて、ブロックされたイソシアネート基を含有するプレポリマー(II)が生成するようにし、その際、成分(e)はプレポリマー(II)が統計学的平均で1分子当たり少なくとも1個の遊離イソシアネート

プレポリマー(I)と成分(e)との反応は、ポリウレタン化学の公知方法により、有利には有機溶剤中で実施される。

成分(e)としては、原則としてポリイソシアネートに好適な全てのブロック化剤を使用することができる。例として下記のもの挙げられる：アルカンジオールの脂肪族モノエーテル、例えばエチル-、プロピル-及びブチルグリコール；1分子中に、C-原子1~4個を有する脂肪族モノアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール、脂環式モノアルコール、例えばシクロヘキサノール；芳香族アルキルアルコール、例えばフェニルカルピノール；フェノール化合物、例えばフェノール自体及び置換されたフェノール、例えばクレゾール、ニトロフェノール、クロルフェノール及びエチルフェノール；アミン、例えばジ-n-ブチルアミン、ジ-s-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピペリジン、2-メチルピペリジン及び2,6-ジメチルピペリジン；オキシム、例えばアセトンオキシム、ブタノンオキシム、ジエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、ジイソプロピルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、2-メチルシクロヘキサノンオキシム、2,6-ジメチルシクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム；ラクタム、例えば ϵ -カプロラクタム及びCH-アシド化合物、例えばジアルキルマロネート、アルキルアセトアセテート、アセチルアセトン；複素環式化合物、例えばフルフリールアルコール等。

成分(e)としては、有利にはオキシム、例えばアセトキシム、ブタノンオキシム、ジエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、ジイソプロピルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、2-メチルシクロヘキサノンオキシム、2,6-ジメチルシクロヘキサノンオキシム及びアセトフェノンオキシム、特に有利にはブタノンオキシムが使用される。

プレポリマー(II)を成分(g)と更に反応させる前に、場合によりこれを、

(f)プレポリマー(II)の量に対して2.0~400重量%の、統計学的平均で1分子当たり2.0より多くのイソシアネート基を含有し、陰イオン形成可能な酸性基を有さないポリイソシアネート又はこのようなポリイソシアネート及び成分(e)からの混合物から製造した部分ブロックポリイソシアネートと混合することができる。

部分ブロックポリイソシアネートの製造は、当業者に極めて公知である。成分(f)としては、有利には統計学的平均で1分子当たりなお少なくとも1個の遊離イソシアネート基

10

20

30

40

50

を含有する部分ブロックポリイソシアネートを使用する。プレポリマー (I I) 及び成分 (f) から成る混合物は、成分 (f) を別に製造し、プレポリマー (I I) と混合することによって製造することができる。これは有利にはプレポリマー (I I) を相応する量の統計学的平均で 1 分子当たり 2 . 0 より多いイソシアネート基を含有し、陰イオン生成可能な酸性基を有さないポリイソシアネート又はこの種のポリイソシアネートから成る混合物と混合し、引き続き添加したポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物のイソシアネート基の一部をプレポリマー (I I) の存在でブロック化剤 (e) と反応させることによって製造する。ポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物は、プレポリマー (I I) 及び成分 (f) から成る混合物を製造するために、既にプレポリマー (I) と成分 (e) との反応の前又はその間にプレポリマー (I I) 又はプレポリマー (I) 及び成分 (e) から成る反応混合物に添加することもできる：しかしこの方法は特に、プレポリマー (I) 及びポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物中のイソシアネート基の成分 (e) に対する反応性が非常に異なる場合には、あまり有利ではない。

10

統計学的平均で 1 分子当たり 2 . 0 より多いイソシアネート基を含有し、陰イオン生成可能な酸性基を有さないポリイソシアネートは公知である。この種のポリイソシアネートの例としては、ジイソシアネートの三量体化又はオリゴマー化によってか又はジイソシアネートの多官能性ポリオール又はポリアミンとの反応により得られる化合物が挙げられる。これには、例えばヘキサメチレンジシソシアネートと水のビウレット、ヘキサメチレンジイソシアネートのシソシアヌレート又はイソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンへの付加物が属する。

20

プレポリマー (I I) 又はプレポリマー (I I) 及び成分 (f) から成る混合物は、続いたの反応工程で、

(g) 1 分子当たり少なくとも 1 個の第一又は第二アミノ基及び少なくとも 1 個のヒドロキシル基を含有する化合物又はこのような化合物からの混合物と反応させてポリウレタン樹脂にするが、その際、成分 (g) は、プレポリマー (I I) の遊離イソシアネート基又はプレポリマー (I I) 及び成分 (f) からの混合物の遊離イソシアネート基、成分 (g) のアミノ基及び成分 (g) のヒドロキシル基が当量比 1 . 0 0 : 0 . 1 5 ~ 5 . 0 0 : 0 . 1 5 ~ 5 . 0 0、有利には 1 . 0 0 : 0 . 2 5 ~ 3 . 0 0 : 0 . 2 5 ~ 3 . 0 0、特に有利には 1 . 0 0 : 0 . 3 3 ~ 2 . 0 0 : 0 . 3 3 ~ 2 . 0 0 であるような量で使用する。引き続きこうして製造したポリウレタン樹脂を、陰イオン生成可能な酸性基の少なくとも部分的な中和により、水に希釈可能なポリウレタン樹脂に変える。

30

成分 (g) との反応は、ポリウレタン化学の一般に極めて公知の方法により、有利には有機溶剤中で実施される。

成分 (g) としては、原則として 1 分子中に少なくとも 1 個の第一又は第二アミノ基及び少なくとも 1 個のヒドロキシル基を含有する全ての化合物又はこのような化合物からの混合物を使用することができる。このような化合物の例としては、下記のものが挙げられる：

エタノールアミン、プロパンジオールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、N - メチルプロパノールアミン、N - エチルプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン及び N - ヒドロキシエチルアミノベンゼン並びに N - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N - ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、N - ヒドロキシプロピルプロピレンジアミン、N , N ' - ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N , N ' - ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N , N ' - ジヒドロキシプロピルエチレンジアミン、N , N ' - ジヒドロキシプロピルプロピレンジアミン並びにエトキシル化された N , N ' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン並びにエトキシル化された 4 - アミノメチル - 1 , 8 - オクタンジアミン。

40

前記した方法で製造したポリウレタン樹脂を水で希釈可能な形に変えるために、ポリウレタン樹脂中に含有される陰イオン生成可能な酸性基の少なくとも一部を中和する。中和するために有利には揮発性アミンを使用する。その際、第三アミンは有利であるが、アンモ

50

ニア及び第一及び第二アミンはあまり有利ではない。好適なアミンの例はトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、N - メチルモルホリン、N - メチルピペラジン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノール及びN - ヒドロキシエチルピペラジンである。

当業者は、前記方法で製造した水に希釈可能なポリウレタン樹脂を使用して専門的技術の助けを借りて、自動車塗装でサーフェーサー層の製造に好適であり、前記利点を有する水性ラッカーを調製することができる。その際、本発明により使用される水に希釈可能なポリウレタン樹脂をその他の水に希釈可能な結合剤、例えばポリエステル樹脂及び/又はアミノプラスト樹脂及び/又はエポキシド樹脂及び/又はポリアクリレート樹脂等と組み合わせることができる。このような組み合わせ結合剤（その際、結合剤とは“主結合剤”並びに“架橋剤”のことである）の例は、例えば下記特許文書に開示されている：西ドイツ特許（DE - A）第4005961号明細書、欧州特許（EP - A）第330139号明細書、欧州特許（EP - A）第339433号明細書及び西ドイツ特許（DE - A）第3318595号明細書。本発明による水性ラッカーが本発明により使用される水に希釈可能なポリウレタン樹脂の他になお水に希釈可能なポリエステル樹脂及び場合により付加的にアミノプラスト樹脂を含有するのが有利である。

その際、本発明による水に希釈可能なポリウレタン樹脂を30～70、有利には30～60重量%の量で、水に希釈可能なポリエステル樹脂を15～60、有利には30～60重量%の量で及びアミノプラスト樹脂を5～35、有利には5～25重量%の量で使用することが特に有利であり、その際、重量%は水に希釈可能なポリウレタン樹脂、水に希釈可能なポリエステル樹脂及びアミノプラスト樹脂の総量=100重量%に対する。アミノプラスト樹脂としては、メラミン - 及び/又はベンゾグアナミン樹脂を使用する。このような樹脂はラッカー製造に常用されており、多種多様に市販されている。本発明による水性ラッカーは、前記の結合剤の他になお常用の顔料、填料、可塑剤、安定化剤、湿潤剤、分散助剤、レベリング助剤、消泡剤、触媒等を含有することができる。

本発明によるラッカーは、自体公知の方法で例えば射出、塗布、浸漬、フロー塗布、ドクター又はローラーにより任意の基体、例えば金属、プラスチック、木 - 又はガラスに塗布することができる。これは有利には自動車塗装でサーフェーサー層製造のために射出により使用される。

次に本発明を実施例につき詳説する。実施例中他に記載のない限り、「部」は「重量部」であり、「%」は「重量%」である。

1. 本発明により使用される水に希釈可能なポリウレタン樹脂の製造

1.1 ポリウレタン樹脂 I

温度計及び還流冷却器を有する乾燥反応釜中に窒素下で、メチルエチルケトン中のポリエステルポリオール〔酸価：3.5～4.0、三量体化脂肪酸（Pri pol^R 1013、製造会社：Unichema）39.5重量部、ヘキサンジオール - 1, 6 21.7重量部及びイソフタル酸 11.7重量部から製造〕の73%溶液 383.6 g、ジメチロールプロピオン酸 26.8 g、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（Desmodur^R W、製造会社：Bayer AG）157.2 g及びメチルエチルケトン 95.3 g を測り入れ、78 に加熱する。この温度をNCO - 含量 2.5～2.6%に到達するまで保つ。次いで、ブタノンオキシム 17.4 g を滴加し、反応温度を更に2時間78 に保つ。次いで三量体化ヘキサメチレンジイソシアネート（Basonat^R PLR 8638、製造会社：BASF AG）56.7 g及びブタノンオキシム 17.4 g を添加する。反応混合物を更に1時間78 で維持した後、なお残留するNCO基を反応させるために、ジエタノールアミン 10.6 g を添加し、反応混合物を遊離NCO - 基がもはや検出されなくなるまで、なお78 で維持する。こうして製造したポリウレタン樹脂を水に希釈可能な形に変えるために、78 でブチルジグリコール 56.6 g、ジメチルエタノールアミン 15.3 g及び蒸留水 743 g を順次添加する。こうして得られた水性分散液から引き続きメチルエチルケトンを50～60 で真空中で溜去する。次いで分散液のpH

10

20

30

40

50

- 値をジメチルエタノールアミンを用いて7.0~7.4に、分散液の固体含量を蒸留水を用いて41.7重量%に調整する。

1.2 ポリウレタン樹脂II

温度計及び還流冷却器を有する乾燥反応釜中に窒素下で、メチルエチルケトン中のポリエステルポリオール〔酸価：3.5~4.0、三量体化脂肪酸（Pripol^R 1013、製造会社：Unichema）39.5重量部、ヘキサンジオール-1,6 21.7重量部及びイソフタル酸11.7重量部から製造〕の73%溶液383.6g、ジメチロールプロピオン酸26.8g、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（Desmodur^R W、製造会社：Bayer AG）157.2g及びメチルエチルケトン95.3gを測り入れ、78 に加熱する。この温度をNCO-含量2.5~2.6%に到達するまで保つ。次いで、ブタノンオキシム17.4gを滴加し、反応温度を更に2時間78 に保つ。次いでなお残留するNCO基を反応させるために、ジエタノールアミン7.1gを添加し、反応混合物を遊離NCO-基がもはや検出されなくなるまで、なお78 に保つ。こうして製造したポリウレタン樹脂を水に希釈可能な形に変えるために、78 でブチルジグリコール48.9g、ジメチルエタノールアミン12.0g及び蒸留水770gを順次添加する。こうして得られた水性分散液から引き続きメチルエチルケトンを50~60 で真空中で溜去する。次いで分散液のpH-値をジメチルエタノールアミンを用いて7.0~7.4に、分散液の固体含量を蒸留水を用いて37.7重量%に調整する。

10

2. 水に希釈可能なポリエステル樹脂の製造

填料充填塔、塔頂部分留管及び塔頂部温度計を具備した反応器中に窒素下で、無水イソドデセニル琥珀酸199.2g、ネオペンチルグリコール471.7g、無水テトラヒドロフタル酸114.0g、イソフタル酸130.0g及びトルエン23.0gを測り入れ、還流下で徐々に最高220 に加熱する。その際、塔頂部温度は105 を越えてはならない。縮合反応を酸価10~14まで行い、引き続き駆出剤を溜去する。次いで160 で無水トリメリット酸215.7gを添加し、170 で酸価52まで縮合する。引き続き120 に冷却し、ブチルグリコール126.6g及びジメチルエタノールアミン68.0gを加える。100 より下の温度に冷却した後、蒸留水1549gで希釈し、ジメチルエタノールアミン及び更に蒸留水で調整して、pH-値7.2及び固体含量41.0重量%にする。

20

3. 本発明による水性ラッカーの製造

第1表に記載の重量部により、脱イオン水を有する前記水性ポリエステル分散液に、ブチルジグリコール並びにN,N-ジメチルエタノールアミン中に溶解させた不飽和分枝鎖状ジオールを基礎とする市販の消泡剤の溶液を加え、ルチル型の後処理した二酸化チタン及び市販の微粒子状硫酸バリウム、表面処理した滑石及び市販のフレイムブラックと一緒にペースト状にする。この混合物を不連続的実験用サンドミル中に入れ、ヘグマン（Hegmann）によるグランドメーター（Grindometer）で細度最高12µmに達するまで分散させる。

30

次いで、分散混合物から、前記ポリウレタン樹脂分散液、低分子量の、メタノールを用いて高エーテル化されたメラミン樹脂（Cymel^R 301、American Cyanamid Company）、水に希釈可能なアクリレート樹脂を基礎とする市販のレーベリング剤及びブチルグリコールを添加して、水性ラッカーを製造するが、これをN,N-ジメチルエタノールアミンを用いてpH-値7.2~7.5に調整し、脱イオン水を用いて噴霧粘度33秒（DIN4）に調整する。

40

第一表

	水性ラッカーI	水性ラッカーII
ポリエステル分散液	21,8	21,8
脱イオン水	11,3	11,3
消包剤	0,9	0,9
N, N-ジメチルエタノールアミン	0,1	0,1
二酸化チタン	12,2	12,2
硫酸バリウム	12,2	12,2
タルク	2,8	2,8
フレームブラック	0,1	0,1
分散混合物	61,4	61,4
1.1.によるポリウレタン樹脂分散液	30,0	-
1.2.によるポリウレタン樹脂分散液		33,0
メラミン樹脂	3,1	3,1
レベリング剤	0,6	0,6
ブチルジグリコール	0,9	0,9
脱イオン水	4,0	1,0
	100,0	100,0

4. 本発明による水性ラッカーの塗布及び得られた塗膜の試験

本発明によるラッカーを、流出カップピストル（ノズル開口1.2mm；空気圧4.5バール）を用いて、中間曝気時間1分で2回の交叉塗布回数で市販の電着塗装ラッカーで被覆した磷酸塩化薄鋼板にスプレーする。塗布は大気温度23℃及び相対大気湿度60%で行った。スプレーした板を23℃で10分間及び80℃で引き続き10分間空気循環炉中で曝気し、次いで20分間160℃で空気循環炉中で熱処理し、冷却し、評価する。得ら

10

20

30

40

50

れた塗装は、非常に良好な流展性を示し、電着塗装の構造を非常に良好に被覆し、電着塗装ラッカー下塗りのための良好な中間接着性を示した。

本発明による水性ラッカーを用いて製造したラッカー層上の反応性円板接着剤の接着を試験するために、ラッカー塗装した鋼板表面の一部を冷却直後にバイエルズドルフ社 (Firma Beiersdorf AG) のテサ - バンド (Tesa - Band) 4657 で接着する。こうして処理した鋼板を72時間室温で貯蔵し、引き続き3回市販の上塗りラッカーで上塗りするが、その際、上塗りした上塗りラッカーはもちろんその都度焼付け処理する。72時間の放置時間後に接着帯を鋭角に剥ぎ取るが、その際、接着面で残分は観察されない。この様にしてはがしたサーフェーサー層上に湿度反応性接着物質 (Beta seal^R L1751、Gurit Essexのポリウレタンを基礎とする一成分円板接着材料及びシール材料を直径10mm及び長さ少なくとも200mmのロープの形で塗布し、スパーテルで押しつけてラッカー表面上にロープが高さ約5mmを有するようにする。こうして処理した金属板を7日間規格気候 (DIN 50014、23/50-1) で貯蔵する。引き続き脱イオン水で湿らせた綿の中に詰め、アルミニウムシートで被覆し、ポリエチレン箔中に密封する。この様にして包装した金属板を7日間70℃で及び引き続き16時間-25℃で貯蔵する。その後、再び室温になったら直ちに、金属板を包装から出し、24時間室温で貯蔵する。最後に接着剤ロープの接着性を接着面までロープを切り、同時に接着剤ロープを剥ぎ取ることによって調べる。その際、本発明によるラッカーを用いて製造した塗装に対する接着剤ロープの卓越した接着性が観察される。

5. 比較試験

西ドイツ特許 (DE - A) 第4005961号明細書の開示による水性ラッカーを、3. に記載した製造方法で本発明により製造したポリウレタン樹脂の水性分散液の代わりに、下記製造により製造した水性ポリウレタン樹脂分散液34.0重量部を使用することによって製造する。こうして製造した水性比較ラッカーを用いて4. に記載の塗膜を製造し、4. に記載の試験を行う。その際、接着剤ロープは、比較ラッカーを用いて製造した塗装上では、本発明による水性ラッカーを用いて製造した塗装上でより接着が著しく悪いことが実証される。

5.1 比較ラッカー中に使用される水性ポリウレタン樹脂分散液の製造

温度計及び還流冷却器を有する乾燥反応釜中に窒素下で、メチルエチルケトン中のポリエステルポリオール [酸価: 3.5 ~ 4.0、三量体化脂肪酸 (Pripol^R 1013、製造会社: Unichema) 39.5重量部、ヘキサンジオール - 1, 6 21.7重量部及びイソフタル酸 11.7重量部から製造] の73%溶液 480.3g、ジメチロールプロピオン酸 31.4g、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (Desmodur^R W、製造会社: Bayer AG) 169.1g及びメチルエチルケトン 56.2gを測り入れ、85℃に加熱する。この温度をNCO - 含量 1.11%に到達するまで保つ。78℃に冷却後、トリメチロールプロパン 17.8g及びメチルエチルケトン 91.3gを加える。N - メチルピロリドンで重量比 1:1で希釈した反応混合物の試料が粘度 12 ~ 15 dPasを有する限り、ブチルジグリコール 57.6gを反応混合物に加え、反応混合物をなお1時間78℃に保つ。こうして製造したポリウレタン樹脂を水に希釈可能な形に変えるために、ジメチルエタノールアミン 11.7g及び蒸留水 1020gを添加する。こうして得られた水性分散液から引き続きメチルエチルケトンを50 ~ 60℃で真空中で溜去する。次いで分散液のpH - 値をジメチルエタノールアミンを用いて7.2に、分散液の固体含量を蒸留水を用いて36.7重量%に調整する。

フロントページの続き

(72)発明者 エゴン ヴェークナー

ドイツ連邦共和国 D 4 8 1 4 3 ミュンスター ブライテ ガッセ 3 9 4 1

(72)発明者 ルッツ・ヴェルナー グロース

ドイツ連邦共和国 D 4 5 7 2 1 ハルテルン ゲールハルト ハウプトマン シュトラーセ
2 7

(72)発明者 ラルフ シュタイン

ドイツ連邦共和国 D 4 8 1 5 3 ミュンスター グラエルシュトラーセ 4 5

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平04 - 103680 (JP, A)

特開平05 - 247406 (JP, A)

特開平02 - 103276 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D175/00 - 16