(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5290165号
(P5290165)

(45)発行日　平成25年9月18日(2013.9.18)　(24)登録日　平成25年6月14日(2013.6.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 175/04	(2006.01)	C09D	175/04	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D	5/00	Z
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	
C08G 18/24	(2006.01)	C08G	18/24	
B05D 3/06	(2006.01)	B05D	3/06	Z

請求項の数 7　(全 18 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2009-515872 (P2009-515872)
(86)(22)出願日	平成19年6月20日 (2007.6.20)
(65)公表番号	特表2009-541513 (P2009-541513A)
(43)公表日	平成21年11月26日 (2009.11.26)
(86)国際出願番号	PCT/EP2007/056145
(87)国際公開番号	WO2007/147851
(87)国際公開日	平成19年12月27日 (2007.12.27)
審査請求日	平成22年6月18日 (2010.6.18)
(31)優先権主張番号	06115888.7
(32)優先日	平成18年6月22日 (2006.6.22)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31)優先権主張番号	60/819,635
(32)優先日	平成18年7月11日 (2006.7.11)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(73)特許権者　508120547
チバ　ホールディング　インコーポレーテッド
ＣＩＢＡ　ＨＯＬＤＩＮＧ　ＩＮＣ.
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベックシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100113653
弁理士　束田　幸四郎
(74)代理人　100116919
弁理士　齋藤　房幸
(72)発明者　ファン・デン・ベルヒ，ケインペ・ヤン
オランダ国、エヌエル－２１７１　ペーエス　サッセンヘイム、ケルケラント　１２
最終頁に続く

(54)【発明の名称】化学線硬化性コーティング組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物、

チオキサントン及びベンゾフェノンからなる群より選択される増感剤、及び、

イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含む化学線硬化性コーティング組成物であって、

光潜在性触媒が、触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、

有機金属化合物中の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さず、

有機金属化合物が、金属原子と、有機部分の炭素原子との間に少なくとも１個の共有結合を有する化合物であり、

光潜在性触媒が、金属に結合している２個の式－CH_2－Ａｒの有機基を有し、Ａｒは、非置換のアリール基、又はアルキル基、ハライド基、ニトロ基、及びアルコキシ基からなる群より選択される置換基で置換されたアリール基であり、そして

水素、ヒドロキシル、１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基からなる群より選択される、関係する金属の原子価を飽和させるためのさらなる基が、光潜在性触媒の金属原子に結合しており、

１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、直鎖でも分岐でもよく、酸素、窒素、硫黄、リン、スルホン、スルホキシ、及びエステルの群から選択される１個又は複数のヘテロ原子及び基を場合によって含んでいてもよく、

１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、非置換であるか、エポキシ、シアノ、アミノ、チオール、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、リン、スルホキシ、アミド、エーテル、エステル、尿素、ウレタン、チオエステル、チオアミド、アミド、カルボキシル、カルボニル、アリール、及びアシル基で場合によって置換されており、
触媒活性金属が、スズである、
化学線硬化性コーティング組成物。
【請求項２】
クリアコート組成物である、請求項１記載の化学線硬化性コーティング組成物。
【請求項３】
（ａ）少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物、チオキサントン及びベンゾフェノンからなる群より選択される増感剤、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含み、光潜在性触媒が、触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さず、有機金属化合物が、金属原子と、有機部分の炭素原子との間に少なくとも１個の共有結合を有する化合物であり、
光潜在性触媒が、金属に結合している２個の式－ＣＨ$_2$－Ａｒの有機基を有し、Ａｒは、非置換のアリール基、又はアルキル基、ハライド基、ニトロ基、及びアルコキシ基からなる群より選択される置換基で置換されたアリール基であり、そして
水素、ヒドロキシル、１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基からなる群より選択される、関係する金属の原子価を飽和させるためのさらなる基が、光潜在性触媒の金属原子に結合しており、
１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、直鎖でも分岐でもよく、酸素、窒素、硫黄、リン、スルホン、スルホキシ、及びエステルの群から選択される１個又は複数のヘテロ原子及び基を場合によって含んでいてもよく、
１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、非置換であるか、エポキシ、シアノ、アミノ、チオール、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、リン、スルホキシ、アミド、エーテル、エステル、尿素、ウレタン、チオエステル、チオアミド、アミド、カルボキシル、カルボニル、アリール、及びアシル基で場合によって置換されており、
触媒活性金属が、スズである、
化学線硬化性コーティング組成物を、基板に塗布する工程、及び
（ｂ）塗布されたコーティング組成物に化学線を照射して光潜在性触媒を活性化する工程を含む、基板上にコーティングを形成する方法。
【請求項４】
化学線硬化性コーティング組成物が増感剤をさらに含む、請求項３記載の方法。
【請求項５】
塗布されたコーティング組成物にＵＶ－Ａ線を照射する、請求項３記載の方法。
【請求項６】
自動車及び輸送車両の仕上塗装及び塗り替えのために実施される、請求項３記載の方法。
【請求項７】
ａ）少なくとも２個のイソシアナート基を有する化合物を含むモジュールＡ）、及び
ｂ）少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物を含むモジュールＢ）を含み、
モジュールＡ）及びＢ）のうち少なくとも１つ、又は追加のモジュールＣ）において、チオキサントン及びベンゾフェノンからなる群より選択される増感剤、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒が存在し、光潜在性触媒が、触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さず、有機金属化合物が、金属原子と、有機部分の炭素原子との間に少なくとも１個の共有結合を有する化合物であり、
光潜在性触媒が、金属に結合している２個の式－ＣＨ$_2$－Ａｒの有機基を有し、Ａｒは、非置換のアリール基、又はアルキル基、ハライド基、ニトロ基、及びアルコキシ基からな

る群より選択される置換基で置換されたアリール基であり、そして
水素、ヒドロキシル、１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基からなる群より選択される、関係する金属の原子価を飽和させるためのさらなる基が、光潜在性触媒の金属原子に結合しており、
１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、直鎖でも分岐でもよく、酸素、窒素、硫黄、リン、スルホン、スルホキシ、及びエステルの群から選択される１個又は複数のヘテロ原子及び基を場合によって含んでいてもよく、
１～３０個の炭素原子を含むアルキル及びアルケニル基は、非置換であるか、エポキシ、シアノ、アミノ、チオール、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、リン、スルホキシ、アミド、エーテル、エステル、尿素、ウレタン、チオエステル、チオアミド、アミド、カルボキシル、カルボニル、アリール、及びアシル基で場合によって置換されており、
触媒活性金属が、スズである、
化学線硬化性コーティング組成物の調製用の部品のキット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含む、化学線硬化性コーティング組成物に関するものである。本発明はさらに、基板上にコーティングを形成するための方法、及び部品のキットに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

上記の種類の化学線硬化性コーティング組成物は、Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ　４２６１６から知られる。この文献では、コーティング組成物中のイソシアネート基とヒドロキシル基との反応に使用できる、昼光で活性化される触媒が記載されている。触媒は、ルテニウムとスズとの間に結合を有するルテニウム錯体である。錯体は、昼光の照射の結果として、ルテニウム含有断片とＳｎＲ３基とに分解する。基は、周囲の化合物との反応により末端化される。基の末端化の後、形成されるＳｎＲ３含有化合物は、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応の触媒として活性であるが、照射前では、錯体はそうではない。

【０００３】

公知の化学線硬化性コーティング組成物の欠点は、触媒が着色されるということである。結果として、塗布されるコーティングも着色される。色の強さは可視光の照射時に低下するが、硬化したコーティングは完全には無色にならない。これにより、公知のコーティング組成物の、特に自動車の塗り替えのような、色合わせが必要な用途での有用性が限定される。昼光による触媒の活性化では、昼光に対する意図しない露光による触媒の早期の活性化を防ぐために、触媒及びコーティング組成物の取り扱いにおける特別な注意が必要である。さらに、実用的な硬化速度を実現するには、比較的大量の触媒が必要である。

【０００４】

化学線硬化性コーティング組成物は、米国特許第４５４９９４５号からも知られる。この文献では、ある種の有機スズ化合物をジイソシアネートとポリオールとの混合物に加えることで、紫外光に露光された際に急速に硬化する光硬化性組成物が与えられることが記載されている。反応混合物が、紫外光感受性有機スズ化合物を活性化するのに十分な量の紫外光に露光されるまで、硬化は行われない。有用な紫外光感受性有機スズ化合物は、スズ－スズ結合を有する。

【０００５】

この文献に記載されている有機スズ化合物は、ポリイソシアネート及びポリオールを含むコーティング組成物中では低い溶解性を示し、それにより組成物中での均一な分散が困難になることがわかっている。さらに、米国特許第４５４９９４５号から知られる組成物は、触媒の十分な活性化のためにより危険性の高いＵＶ－Ｃ及び／又はＵＶ－Ｂ線の照射

を必要とする一方、より危険性の低いＵＶ－Ａ線では十分ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、公知組成物の上記の欠点を有さない、化学線硬化性コーティング組成物を提供することを目的とする。特に、自動車の塗り替え等の、周囲のコーティングされた表面との色合わせが必要な用途での組成物の使用を可能にするために、組成物は、光潜在性触媒の着色残留物及び／又は断片により色が影響されない硬化コーティングを与えるものであるべきである。組成物は、塗布前に、通常の昼光に対する意図しない露光により、硬化に向けて活性化される傾向があるべきではない。組成物中の触媒の活性化は、好ましくは、より危険性の低いＵＶ－Ａ及びＵＶ－Ｂ線を用いて可能であるべきであり、危険なＵＶ－Ｃ線を必要とするべきではない。さらに、光潜在性触媒は、ポリイソシアネート及びポリオールを含むコーティング組成物中に十分に可溶性であることにより、組成物中の光潜在性触媒の均一な分散を可能にするべきである。また、コーティング組成物は、長いポットライフと、塗布及び照射後の速やかな硬化との良好なバランスを示すべきである。そのようなバランスは、特にいわゆる高固形分コーティング組成物、すなわち、高不揮発分を有する組成物中の非潜在性硬化触媒では実現が困難である。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

今や本発明は、少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物、増感剤、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含み、光潜在性触媒が、潜在性の触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の潜在性の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さない、化学線硬化性コーティング組成物を提供する。

【発明の効果】

【０００８】

この組成物は、光潜在性触媒の着色残留物及び／又は断片により色が影響されない硬化コーティングを与える。したがって、自動車の塗り替え等の、色合わせが必要な用途で、組成物を使用することができる。組成物は、塗布前に、通常の昼光に対する意図しない露光により、硬化に向けて活性化される傾向がない。組成物中の触媒の活性化は、より危険性の低いＵＶ－Ａ線を用いて可能であり、危険なＵＶ－Ｃ及び／又はＵＶ－Ｂ線を必要としない。さらに、光潜在性触媒は、コーティング組成物中に十分に可溶性であることにより、組成物中の光潜在性触媒の均一な分散を可能にする。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

少なくとも２個のイソシアネート基を有する好適な化合物は、有機ジイソシアネートである。好ましくは、化合物は、脂肪族、脂環式又は芳香族のジ－、トリ－又はテトラ－イソシアネート等のポリイソシアネートである。ジイソシアネートの例は、１，２－プロピレンジイソシアネート、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、２，３－ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ω，ω’－ジプロピルエーテルジイソシアネート、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，２－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４－メチル－１，３－ジイソシアネートシクロヘキサン、ｔｒａｎｓ－ビニリデンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｗ）、トルエンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、キシリレンジイソシアネート、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ（登録商標））、１，５－ジメチル－２，４－ビス（２－イソシアネートエチル）ベンゼン、１，３，５－トリエチル－２，４－ビス（イソ－シアネートメチル）ベン

ゼン、４，４’－ジイソシアネート－ジフェニル、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジイソシアネート－ジフェニル、３，３’－ジフェニル－４，４’－ジイソシアネート－ジフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジイソシアネート－ジフェニル、４，４’－ジイソシアネート－ジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジイソシアネート－ジフェニルメタン、及びジイソシアネートナフタレンを含む。トリイソシアネートの例は、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、２，４，６－トリイソシアネートトルエン、１，８－ジイソシアネート－４－（イソシアネートメチル）オクタン、及びリジントリイソシアネートを含む。ポリイソシアネートの付加体及びオリゴマー、例えば、ビウレット、イソシアヌレート、アロファネート、ウレトジオン、ウレタン、及びその混合物も含まれる。そのようなオリゴマー及び付加体の例は、ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネート２分子の、エチレングリコール等のジオール付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート３分子の水１分子付加体（ＢａｙｅｒのＤｅｓｍｏｄｕｒ　Ｎの商標で市販）、トリメチロールプロパン１分子のトルエンジイソシアネート３分子付加体（ＢａｙｅｒのＤｅｓｍｏｄｕｒ　Ｌの商標で市販）、トリメチロールプロパン１分子のイソホロンジイソシアネート３分子付加体、ペンタエリスリトール１分子のトルエンジイソシアネート４分子付加体、α，α，α’，α’－テトラメチルキシレンジイソシアネート３モルのトリメチロールプロパン１モル付加体、１，６－ジイソシアネートヘキサンのイソシアヌレートトリマー、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマー、１，６－ジイソシアネートヘキサンのウレトジオンダイマー、１，６－ジイソシアネートヘキサンのビウレット、１，６－ジイソシアネートヘキサンのアロファネート、及びその混合物である。ＢａｙｅｒからのＤｅｓｍｏｄｕｒ　ＸＰ　２４１０等の、ジイソシアネートの非対称トリマーも使用できる。さらに、α，α’－ジメチル－ｍ－イソプロペニルベンジルイソシアネート等のイソシアネート官能性モノマーの（コ）ポリマーも好適に使用される。イソシアネート末端オリゴマー及びポリマーも好適である。そのようなオリゴマー又はポリマーは、活性水素官能性前駆体と、化学量論的過剰量のジイソシアネートとの反応により調製することができる。好適な活性水素官能性基は、ヒドロキシル基、チオール基、及び第一級又は第二級アミノ基である。マロン酸エステル及びアセト酢酸エステル等のマイケル供与体基も同様に使用できる。活性水素官能性前駆体は、モノマー、オリゴマー又はポリマーでありうる。

【００１０】

好適なヒドロキシル官能性前駆体のオリゴマー又はポリマーの例は、ヒドロキシル官能性ポリエステル、ヒドロキシル官能性ポリアクリレート、又はヒドロキシル官能性ポリカーボネート、及びその混合物もしくはハイブリッドである。特に、コーティング組成物が水性コーティング組成物である場合、親水化変性ポリイソシアネートも使用可能である。ポリイソシアネートの親水化変性は、イオン性又は非イオン性極性基の存在下で実施することができる。好適な親水性ポリイソシアネートの例は、いずれもＢａｙｅｒから市販されているＢａｙｈｙｄｕｒ　３１００、Ｂａｙｈｙｄｕｒ　ＸＰ　２４８７／１及びＢａｙｈｙｄｕｒ　ＸＰ　２５７０である。特に、コーティング組成物が多層ラッカーコーティング中のトップコートとして塗布される場合、十分な屋外耐久性を得るには、脂肪族ポリイソシアネートが芳香族ポリイソシアネートより好ましい。脂肪族基は非環状でも環状でもよい。

【００１１】

少なくとも２個のヒドロキシル基を含む好適な化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー、及びその混合物でありうる。ヒドロキシ官能性オリゴマー及びポリマーの例は、ヒマシ油、トリメチロールプロパン、及びジオールである。国際特許出願ＷＯ９８／０５３０１３号に記載のような分岐ジオール、例えば２－ブチル－エチル－１，３－プロパンジオールを特に挙げることができる。好適なポリマーの例は、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ならびにその混合物及びハイブリッドを含む。そのようなポリマーは、当業者に一般的に公知であり、市販されている。好適なポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオー

ル、及びその混合物は、例えば国際特許出願ＷＯ９６／２０９６８号、及び欧州特許出願ＥＰ０６８８８４０Ａ号に記載されている。好適なポリウレタンポリオールの例は、国際特許出願ＷＯ９６／０４０８１３号に記載されている。

【００１２】

本発明に係るコーティング組成物においては、イソシアネート官能性基とヒドロキシル基の当量比は、好適には０．５と４．０の間、好ましくは０．７と２．５の間、より好ましくは０．８と１．２の間である。一般に、コーティング組成物中の、ヒドロキシ官能性結合剤とイソシアネート官能性架橋剤の重量比は、不揮発分に基づいて、８５：１５と１５：８５の間、好ましくは７０：３０と３０：７０の間である。

【００１３】

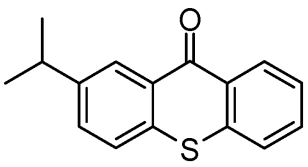
本発明に係るコーティング組成物は増感剤をさらに含む。増感剤は、光潜在性触媒の活性化を促進する放射線吸収剤である。増感剤は、光潜在性触媒のスペクトル感度を広げるために使用できる。特に、光潜在性触媒自身の吸収範囲外にある波長を有する放射線による、組成物の活性化を可能にするために、増感剤を放射線硬化性組成物に加えることができる。

【００１４】

好適な増感剤の例は、下記式：

【００１５】

【化１】

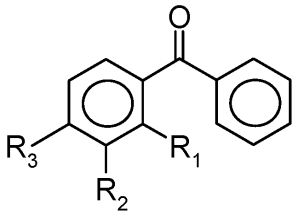


【００１６】

に係るイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン、オキサジン、及びローダミンである。ベンゾフェノン及びその誘導体も好適である。ベンゾフェノンの好適な誘導体の例は：

【００１７】

【化２】

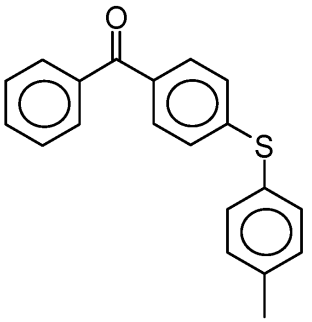


【００１８】

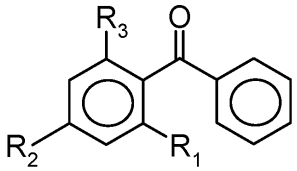
［式中、R_1、R_2及びR_3は、同一又は異なっていてもよく、CH_3又はＨを意味する］

【００１９】

【化３】



，及び



【００２０】

［式中、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３は、同一又は異なっていてもよく、ＣＨ３又はＨを意味する］である。そのような増感剤は、例えばＬａｍｂｓｏｎから市販されている。ローズベンガル、メチレンブルー、及びエオシンＹ等の染料も好適である。本発明の範囲内で、ヒドロキシケトン、アミノケトン、ベンゾフェノン、及びアシルホスフィンオキシド等のラジカル発生光開始剤も、増感剤として使用できる。

【００２１】

存在する場合、増感剤は、コーティング組成物中の固体硬化性材料に対して、０．０２～８重量％、好ましくは０．１～４重量％の量で一般に使用される。

【００２２】

本発明の組成物は、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含む。化学線の照射前は、光潜在性触媒は、イソシアネート基とヒドロキシル基との付加反応に関して、触媒活性を有さないか、低い触媒活性しか有さない。光潜在性触媒は、潜在性の触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の潜在性の触媒活性金属原子は、他の金属原子に対する結合を有さない。有機金属化合物は、金属原子と、有機部分の炭素原子との間に少なくとも１個の共有結合を有する化合物である。金属（イオン）及び芳香環系から形成される錯体は、芳香環系の炭素原子と、金属原子との間に共有結合を有さないことに留意すべきである。したがって、フェロセン及び誘導体を例として挙げることができるそのような錯体は、有機金属化合物とは考えられない。好適な触媒活性金属の例は、スズ、ビスマス、鉄、バナジウム、セリウム、銅及びジルコニウムである。同一又は異なる金属に基づく光潜在性触媒の混合物又はブレンドを使用することも、本発明の範囲内である。

【００２３】

潜在性の触媒活性金属に結合している有機基の光化学的に誘導される開裂により、光潜在性触媒の活性化が開始しうる。したがって、一態様では、光潜在性触媒は、光分解的に開裂可能な結合を介して金属に結合している少なくとも１個の有機基を有する。好ましい態様では、光潜在性触媒は、光分解的に開裂可能な結合を介して金属に結合している２個の有機基を有する。金属に結合している好適な光分解的に開裂可能な有機基の例は、Ａｒが芳香族基を表す、式－ＣＨ２－Ａｒで示される基である。好適な芳香族基の例は、フェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、及びＮ－置換ピロール基である。芳香族基は、例えばアルキル基、ハライド基、ニトロ基、及びアルコキシ基で場合によって置換されている。アリール基の、メトキシ基等の電子供与基による置換を用いて、光潜在性触媒の吸収スペクトルをより長波長にシフトすることができ、したがってより危

険性の低いＵＶ－Ａ線での活性化が可能になる。さらに、関係する金属の原子価を飽和させるために、さらなる基が金属原子に結合している。そのような基は、水素、ヒドロキシル、ならびに、直鎖でも分岐でもよく、エポキシ、シアノ、アミノ、チオール、ヒドロキシル、ハロゲン、ニトロ、リン、スルホキシ、アミド、エーテル、エステル、尿素、ウレタン、チオエステル、チオアミド、アミド、カルボキシル、カルボニル、アリール、及びアシル基で場合によって置換されている、酸素、窒素、硫黄、リン、スルホン、スルホキシ、及びエステルの群から選択される１個又は複数のヘテロ原子及び基を場合によって含んでいてもよい、１～３０個の炭素原子を含むアルキル（アルケニル）基を含む１価の基でありうる。有機コーティング組成物中での光潜在性触媒の良好な溶解性のためには、光潜在性触媒が非イオン性である、すなわち荷電イオン及び対イオンから構成されていないことが好ましい。

【００２４】

好適な光潜在性触媒の例は、ジブチルジ－（３－メトキシベンジル）スズ、ジブチルジ－（ナフタレン－１－イル－メチル）スズ、及びジ－（ナフタレン－２－イル－メチル）スズである。ジブチルベンジルスズが好ましい光潜在性触媒である。

【００２５】

一般に、光潜在性触媒は、組成物中に、組成物の不揮発分に基づいた計算で０．０１～５重量％の量で存在する。一般に、硬化速度は、より高い触媒の割合、例えば、組成物の不揮発分に基づいた計算で少なくとも０．１重量％、少なくとも０．２重量％、又は少なくとも０．４重量％により増加する。触媒の高すぎる割合は、組成物のポットライフを望ましくない形で低下させることがあり、あるいは、コーティングの速すぎる硬化をもたらすことがあり、したがってその外観を損なう可能性がある。したがって、触媒の割合は、好適には、組成物の不揮発分に基づいた計算で４重量％、好ましくは２．５重量％を超えない。それぞれの場合で、触媒の最適な割合は、触媒の具体的な種類、及びポットライフと硬化速度との所望のバランスに依存しうる。

【００２６】

本発明の組成物は、揮発性希釈剤を含まなくてもよい。あるいはまた、組成物は、粘度を所望のレベルに低減するために揮発性希釈剤を含む。一態様では、揮発性希釈剤は有機溶媒でありうる。

【００２７】

コーティング組成物用の好適な有機溶媒の例は、トルエン、キシレン、Ｓｏｌｖｅｓｓｏ（登録商標）１００等の炭化水素；アセトン、２－ブタノン、メチルアミルケトン、及びメチルイソアミルケトン等のケトン；ジペンテン又は松根油等のテルペン；ジクロロメタン又はパラ－クロロベンゾトリフルオリド等のハロゲン化炭化水素；エチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジオクチルエーテル等のエーテル；酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ギ酸ｎ－ブチル、酢酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪酸ｎ－ブチル、対応するｔｅｒｔ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル及びイソブチルエステル、２－エチル－ヘキサノール等の直鎖もしくは分岐のペンタノール、ヘキサノール又はオクタノールのエステル等のエステル；あるいはメトキシプロピルアセテート又はエトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステルである。これらの化合物の混合物も使用できる。現行及び将来の法制に鑑み、本発明に係る組成物は、低い揮発性有機化合物（ＶＯＣ）含有量を有することが好ましい。好適なＶＯＣ値の例は、５００ｇ／ｌ以下、４２０ｇ／ｌ以下、又は２５０ｇ／ｌ以下である。本組成物は、低ＶＯＣ値を有するコーティング組成物の調合に特に好適である。より速やかな化学架橋による物理的乾燥の不足を補うためには、低ＶＯＣ組成物は、高ＶＯＣ組成物に比べて、結合剤中のより高濃度の官能基、及び多くの場合でより大量の架橋触媒を必要とする。標準的な非潜在性触媒では、必要なより高い反応性は、組成物のポットライフを犠牲にしてでしか実現できない。したがって、非潜在性触媒では、非常に低いＶＯＣ値、及びポットライフと硬化速度との良好なバランスを有する、ポリイソシアネート及びポリオールを含むコーティング組成物の調合は困難である。本組成物の触媒の潜在性によってこの

困難を克服できるが、これは比較的大量の光潜在性触媒を、ポットライフの低下なく組成物に含むことができるためである。したがって、低ＶＯＣ値、ポットライフ、及び乾燥速度の良好なバランスが実現できる。

【００２８】

別の態様では、本発明のコーティング組成物は、揮発性希釈剤が本質的に水からなる水性組成物である。水性コーティング組成物中の少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物の役割を果たす好適な結合剤の例は、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、及びポリウレタンポリオールである。これらは、水溶液、水分散液又は水性乳濁液の形態で使用できる。水性コーティング組成物用のそのようなヒドロキシル官能性結合剤は、一般に当技術分野で公知である。具体例は、国際特許出願ＷＯ０１／８１４４１号、ＷＯ００／４９１００号、及びＷＯ００／３９１８１号に記載されている。

【００２９】

本発明に係るコーティング組成物中には、上記成分以外に、他の化合物が存在しうる。そのような化合物は、前記ヒドロキシ官能性化合物及び／又はイソシアネート官能性架橋剤と架橋しうる反応性基を場合によって含む、主結合剤及び／又は反応性希釈剤でありうる。例は、国際特許出願ＷＯ９３／１７０６０号及びＷＯ９９／１６８１０号に記載されているような、セルロースアセトブチレート、ヒドロキシ官能性エポキシ樹脂、アルキッド、及びデンドリマーポリオールを含む。

【００３０】

コーティング組成物は、二環式オルトエステル、スピロ－オルトエステル、スピロ－オルトシリケート基、又は二環式アミドアセタールを含む化合物等の、潜在性のヒドロキシ官能性化合物を含むこともできる。これらの化合物及びその使用は、それぞれ、国際特許出願ＷＯ９７／３１０７３号、ＷＯ２００４／０３１２５６号、及びＷＯ２００５／０３５６１３号に記載されている。最後に、ケトン樹脂、アスパルギル酸エステル、ならびに、オキサゾリジン、ケチミン、アルジミン、ジイミン、第二級アミン、及びポリアミン等の潜在性又は非潜在性のアミノ官能性化合物が存在しうる。これら及び他の化合物は、当業者に公知であり、特に米国特許第５２１４０８６号で言及されている。

【００３１】

本発明に係るコーティング組成物は、顔料、染料、界面活性剤、顔料分散補助剤、Ｂｙｋ　ＣｈｅｍｉｅからのＢＹＫ３０６及びＢｙｋ３３１等のレベリング及び湿潤剤、クレーター防止剤、消泡剤、垂れ防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ならびに充填剤等の、コーティング組成物中で通常使用される他の成分、添加剤又は補助剤をさらに含むことができる。紫外線吸収剤が組成物中に存在する場合、その量及び種類は、紫外光による組成物の硬化との干渉を回避するように好適に選択される。

【００３２】

一態様では、コーティング組成物は、ポットライフ延長剤をさらに含む。ポットライフ延長剤は、光潜在性触媒が潜在性の形態でもある程度の触媒活性を示す場合、特に有益である。光潜在性触媒が、組成物のポットライフを低下させる触媒活性不純物を含む場合もありうる。ポットライフ延長剤は、コーティング組成物のポットライフ、すなわち、全成分の混合と、組成物を塗布するには粘度が高くなり過ぎる瞬間との間の時間を増大させる。ポットライフ延長剤は、上記の光潜在性触媒と同様の量で好適に存在しうる。好ましいポットライフ延長剤は、特に、塗布されたコーティングを４０～６０℃等の高温で硬化する際に、コーティング組成物の乾燥速度に限られた悪影響しか与えないか、又は悪影響を全く与えない。したがって、これらのポットライフ延長剤は、ポットライフと乾燥速度とのバランスを向上させる。ポットライフ延長剤は、コーティングの外見に対して有益な影響を与えることもできる。好適なポットライフ延長剤の例は、酢酸、プロピオン酸、又はペンタン酸等のカルボン酸基含有化合物である。芳香族カルボン酸基含有化合物、特に安息香酸が好ましい。他の好適なポットライフ延長剤は、２，４－ペンタンジオン等のジカルボニル化合物、フェノール化合物、第三級ブタノール及び第三級アミルアルコール等の第三級アルコール、ならびにチオール基含有化合物である。芳香族カルボン酸基含有化合

物とチオール基含有化合物の組み合わせ等の、上記ポットライフ延長剤の組み合わせを使用することも可能である。

【００３３】

本発明はまた、基板上にコーティングを形成する方法に関するものである。そのような方法は、

（ａ）少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒を含み、光潜在性触媒が、触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さない、化学線硬化性コーティング組成物を、基板に塗布する工程、及び

（ｂ）塗布されたコーティング組成物に化学線を照射して光潜在性触媒を活性化する工程を含む。

【００３４】

化学線硬化性コーティング組成物は、任意の基板に塗布することができる。例えば、基板は、金属、例えば鉄、鋼及びアルミニウム、プラスチック、木、ガラス、合成材料、紙、革、又は他のコーティング層でありうる。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物から構成されていてもよく、異なるコーティング組成物であってもよい。本発明の化学線硬化性コーティング組成物は、クリアコート、ベースコート、着色トップコート、プライマー、及びフィラーとして特別な有用性を示す。プライマー及び／又はフィラー組成物として塗布される場合、コーティング組成物は、場合によってフィラーと併用される防錆顔料を好適に含む。本方法の一態様では、コーティング組成物は、多層ラッカーコーティング中の層、例えば、多層ラッカーコーティング中のトップコート層として塗布される。トップコートは、色及び／又は効果を付与するベースコート上のクリアコートの形態で塗布されることが好ましい。ベースコートは、水性ベースコート又は溶媒性ベースコートでありうる。そのような多層ラッカーコーティングは、通常は自動車の外装に塗布される。

【００３５】

本コーティング組成物及び方法は、橋、パイプライン、産業用プラントもしくは建築物、石油及びガス設備、又は船等の物体のコーティングに好適である。本組成物及び方法は、自動車、ならびに列車、トラック、バス、及び航空機等の大型輸送車両の仕上塗装及び塗り替えに特に好適である。

【００３６】

本発明に係る自動車の塗り替え方法において、コーティング組成物は、自動車又はその一部に塗布することができる。本方法は、自動車全体の塗り替えに好適である。あるいはまた、破損したパネル又は交換部品を塗り替えることも可能である。さらに別の態様では、ボディパネル全体を塗り替えずに小さなキズ又はへこみを修復するために、塗り替えを行うことができる。後者の方法は一般にスポット修復と呼ばれる。コーティング組成物の塗布は、液体コーティング組成物の基板に対する塗布に好適な任意の方法で行うことができる。好適な方法の例は、はけ塗り、ロール塗り、及び吹き付けである。コーティング組成物を吹き付けにより塗布した場合に、最善の結果がしばしば得られる。

【００３７】

上記のように、コーティング組成物の塗布後、塗布されたコーティング層は、化学線の影響下で硬化する。化学線の好適な形態の例は、電子線、紫外線、及び可視光を含む。紫外線、特により危険性の少ないＵＶ－Ａ線が好ましい。塗布されたコーティング組成物の露光は、コーティング組成物中に場合によって存在してもよい揮発性希釈剤の蒸発前、蒸発中、又は蒸発後に行うことができる。照射時に、光潜在性触媒は活性化されて、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の活性触媒を形成する。硬化時間全体にわたって塗布されたコーティング組成物に照射する必要はない。かなりの割合の光潜在性触媒が触媒活性種に変換されるまで照射するということで十分である。実際の照射時間は、化学線の波長、放射線の強度、ならびに使用される光潜在性触媒の量及び種類に依存する。好適な化

学線源は、電子線及び紫外線について慣習的なものである。例えば、高圧、中圧、及び低圧水銀ランプ等の紫外線源を使用できる。さらなる例は、蛍光灯、重水素ハロゲン光源、レーザ光源、水銀キセノンランプ、紫外線発光ダイオード（ＬＥＤｓ）、及びハロゲン化金属ランプである。また、例えばガリウム及び他のドープランプも、特に着色コーティング用に使用できる。短パルスの化学線によってコーティング組成物の硬化を促進することも可能である。

【００３８】

本発明の一態様では、特にクリアコートの硬化を促進する場合、塗布されたコーティング組成物に対する照射を、低エネルギー紫外線源を用いて、すなわち、いわゆる昼光硬化によって行う。低エネルギー紫外線源は、従来の紫外線源より長波長の放射線を放出する。低エネルギー放射線源は、いかなるＵＶ－Ｃ線もほとんど放出せず、ＵＶ－Ａ線、及びＵＶ－ＢとＵＶ－Ａとの境界にある波長を有する放射線を主に放出する。２００ｎｍ≦λ≦５００ｎｍの波長を有する放射線を放出する放射線源を用いることの１つの利点は、比較的大量のＵＶ－Ｃ及び／又はＵＶ－Ｂ線を放出する従来の紫外線源より使用が安全であるということである。もう１つの利点は、昼光硬化ランプが従来の紫外線ランプより安価であるということである。市販の昼光硬化ランプは、例えば、ソラリウム型ランプ、ならびにＴＬ０３、ＴＬ０５又はＴＬ１０Ｒランプ（Ｐｈｉｌｉｐｓから）及びＢＬＢ紫外線ランプ（ＣＬＥ　Ｄｅｓｉｇｎから）等の特定の蛍光ランプである。短光パルスを放出する市販の昼光硬化ランプの一例としては、水銀フリーのＵＶＡ／ＩＳキセノンフラッシュランプを挙げることができる。放射線の強度は、一般に０．１～１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の範囲内である。照射時間は、一般に０．０１秒～３０分の範囲内である。通常、照射は１秒間～１５分間行う。その後、イソシアネート基とヒドロキシル基との反応によるウレタン結合の形成によって硬化が本質的に起こる。硬化は、一般に０℃～８０℃の温度範囲内で完了する。一態様では、硬化は、周囲温度で、すなわち約５℃～約４０℃の範囲内で行う。別の一実施形態では、硬化は、加熱された硬化室内で、例えば４０℃～８０℃の温度で完了する。

【００３９】

少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物、及び少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物を含むコーティング組成物ではよくあることだが、触媒の非存在下であっても、又は触媒が潜在性の形態で存在した場合でも、イソシアネート基とヒドロキシル基との反応は、組成物の成分の混合時に開始する。結果として、本発明に係る組成物は、ラジカル重合により硬化する放射線硬化コーティングとは異なり、ゆっくりとはいえ、照射されていない領域でも硬化する。これは、しわ及び溝を有する三次元形の物体をコートする場合、特に有益である。この場合、コートされた表面全体にわたる放射強度の均一な分布は、実現が困難又は不可能である可能性がある。組成物の成分の混合時のイソシアネート基とヒドロキシル基との付加反応の開始のさらなる結果として、組成物は限定されたポットライフを有する。したがって、組成物は、多成分組成物、例えば二成分組成物又は三成分組成物として好適に与えられる。したがって、本発明はまた、ａ）少なくとも２個のイソシアナート基を有する化合物を含むモジュールＡ）、及びｂ）少なくとも２個のヒドロキシル基を有する化合物を含むモジュールＢ）を含み、モジュールＡ）及びＢ）のうち少なくとも１つ、又は追加のモジュールＣ）において、増感剤、及び、イソシアネート－ヒドロキシル付加反応用の光潜在性触媒が存在し、光潜在性触媒が、触媒活性金属を含む有機金属化合物であり、有機金属化合物中の触媒活性金属原子が、他の金属原子に対する結合を有さない、化学線硬化性コーティング組成物の調製用の部品のキットに関するものである。

【００４０】

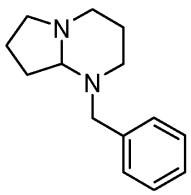
実施例：

使用される原料：

Ｔｏｌｏｎａｔｅ　ＨＤＴ－ＬＶ　Ｒｈｏｄｉａからの、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートトリマーに基づくポリイソシアネート

ポリエステルポリオール　　ＷＯ２００２／０９８９４２号の実施例２に係るポリエステルポリオール
ＩＴＸ溶液　　イソプロピルチオキサントン１０重量部、及び酢酸ｎ－ブチル９０重量部からなる混合物
ＢＭＳ溶液　　ＬａｍｂｓｏｎからのＳｐｅｅｄｃｕｒｅ（登録商標）ＢＭＳ１０重量部、及び酢酸ｎ－ブチル９０重量部からなる混合物
Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４溶液　　Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓからの Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４　１０重量部、及び酢酸ｎ－ブチル９０重量部からなる混合物
ＢＹＫ３０６溶液　　Ｂｙｋ　ＣｈｅｍｉｅからのＢＹＫ３０６　１０重量部、及び３－エトキシプロピオン酸エチル９０重量部からなる混合物
ＤＢＴＬ溶液　　ジブチルスズジラウレート１０重量部、及び酢酸ｎ－ブチル９０重量部からなる混合物
光潜在性塩基溶液　　下記構造：

【００４１】
【化４】



【００４２】
に係る化合物２０重量部、及び酢酸ｎ－ブチル８０重量部からなる混合物
シクロペンタジエニル鉄　　（η－５－化合物溶液シクロペンタジエニル）（η－６－フルオレン）鉄ヘキサフルオロホスフェート１０重量部、及び２－ブタノン９０重量部からなる混合物
【００４３】
塗布されたコーティング層の乾燥段階を手作業で測定し、１０個の乾燥段階を識別した。
１　湿ったままのコーティングが親指で容易に擦り落とされる。
２　コーティングに親指で触れると、塗料のスジが引かれることがある。
３　コーティングは凝集性があるが、親指でやさしく擦ると基板に対して容易に損傷する。
４　親指でやさしく擦ると明らかな跡が残る。
５　親指でやさしく擦るとほとんど跡が残らない。塗料上に落ちた詰綿のタフトは吹き飛ばすことができる。コーティングはダスト乾燥している。
６　親指でやさしく擦ると、跡が残らない。手のひらでやさしく擦るか又は押すと、ねばつきが感じられる。
７　手のひらでやさしく擦るか又は押すと、ねばつきが感じられない。コーティングはタックフリーである。
８　親指で強く押すと永久に跡が残る。
９　親指で強く押すことによる跡が１～２分後に消える。コーティングは指触乾燥している。
１０　コーティングは、（人間の）爪による引っかきによって損傷を受ける可能性がほとんど、又は全くない。コーティングは十分硬化している。
【００４４】
ジブチルジベンジルスズの調製
圧力補償付の滴下漏斗、温度計、磁気撹拌子、及び冷却器を備えた、窒素雰囲気下の乾燥２l三つ口フラスコ中に、削り状マグネシウム３５．１g（１．４５モル）を入れた。乾

燥エーテル２００ml、ヨウ素の小結晶、及び乾燥エーテル８００ml中の塩化ベンジル１８２．９g（１．４５モル）溶液５０mlを加えた。約５分後、反応を開始した。反応の開始に伴って、ヨウ素の褐色が消失し、温度が上昇した。塩化ベンジルのエーテル溶液の残りを１時間かけて加えた。混合物を室温でさらに１時間撹拌した。ある程度の残存マグネシウムを含む濃青色溶液を得た。溶液を、窒素雰囲気下の別の乾燥２l三つ口フラスコにデカントして残存マグネシウムを除去した。塩化ベンジルマグネシウム溶液を氷浴で冷却した。滴下漏斗に、塩化ジブチルスズ１０９．８g（０．３６モル）の乾燥エーテル３００ml溶液を充填した。次に、撹拌塩化ベンジルマグネシウムに、塩化ジブチルスズ溶液を３０分かけて加え、最高反応温度２５℃を維持した。反応混合物を室温で終夜撹拌した。翌日、砕氷３００gを充填した3lビーカーに混合物をゆっくりと注いだ。混合物を数分間撹拌して氷を溶融させた。２M塩酸溶液を、ｐＨが約７に達するまで加えた。生成物を含む有機相を水洗し、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濾過し、溶媒をロータリーエバポレーター（４０℃／１０mbar）を用いて除去した。無色液体を得た。得られた液体は、ジブチルジベンジルスズ９２．１％及びジベンジル７．９％を含んでいることがわかった。１１０℃での流下膜式濾過によりジベンジルを除去した。得られた生成物（１３８g、収率９２％）を、Ｈ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）＝０．８２（ｍ，５Ｈ）；１．２１（ｍ，２Ｈ）；１．３２（ｍ，２Ｈ）；２．２８（ｔ，２Ｈ）；６．８－７．３（ｍ，５Ｈ）によりジブチルジベンジルスズと同定した。

【００４５】

ジブチルジ（１－ナフタレニルメチル）スズの調製

圧力補償付の滴下漏斗、温度計、磁気撹拌子、及び冷却器を備えた、窒素雰囲気下の乾燥2l三つ口フラスコ中に、削り状マグネシウム７．２９g（０．３モル）を入れた。乾燥ジエチルエーテル３０ml、ヨウ素の小結晶、及び乾燥ジエチルエーテル９００ml中の１－（クロロメチル）ナフタレン５３．０g（０．３モル）溶液約５０mlを加えた。約５分後、反応を開始した。反応の開始に伴って、ヨウ素の褐色が消失し、温度が上昇した。１－（クロロメチル）ナフタレンのジエチルエーテル溶液の残りを１時間かけて加えた。混合物を室温でさらに１時間撹拌した。ある程度の残存マグネシウムを含む黄色溶液を得た。溶液を、窒素雰囲気下の別の乾燥２l三つ口フラスコにデカントして残存マグネシウムを除去した。塩化（１－ナフタレニルメチル）－マグネシウム溶液を氷浴で冷却した。滴下漏斗に、塩化ジブチルスズ２２．８g（０．１５モル）の乾燥ジエチルエーテル７５ml溶液を充填した。次に、撹拌塩化（１－ナフタレニルメチル）マグネシウムに、塩化ジブチルスズ溶液を約３０分かけて加え、最高反応温度２５℃を維持した。反応混合物を室温で終夜撹拌した。翌日、砕氷１００gを充填した3lビーカーに混合物をゆっくりと注いだ。混合物を数分間撹拌して氷を溶融させた。２M塩酸溶液を、ｐＨが約７に達するまで加えた。生成物を含む有機相を水洗し、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濾過し、溶媒をロータリーエバポレーター（４０℃／１０mbar）を用いて除去した。黄色油状物を得た。この油状物をクーゲルロール蒸留装置に移した。低沸点副生成物を、クーゲルロール（１００℃、０．０８mbar）中での減圧蒸留により除去した。残渣を、ジブチルジ（１－ナフタレニルメチル）スズと同定した。Ｈ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）＝０．６９（ｍ，５Ｈ）；１．０４（ｍ，２Ｈ）；１．１５（ｍ，２Ｈ）；２．６３（ｔ，２Ｈ）；６．９－７．８（ｍ，７Ｈ）。

【００４６】

ジブチルジ（３－メトキシベンジル）スズの調製

圧力補償付の滴下漏斗、温度計、磁気撹拌子、及び冷却器を備えた、窒素雰囲気下の乾燥５００ml三つ口フラスコ中に、削り状マグネシウム３．１g（０．１３モル）を入れた。乾燥ジエチルエーテル１５ml、ヨウ素の小結晶、及び乾燥ジエチルエーテル１００ml中の塩化３－メトキシベンジル２０．０g（０．１３モル）溶液約１５mlを加えた。約５分後、反応を開始した。反応の開始に伴って、ヨウ素の褐色が消失し、温度が上昇した。塩化３－メトキシベンジルのジエチルエーテル溶液の残りを１時間かけて加えた。混合物を室温でさらに１時間撹拌した。ある程度の残存マグネシウムを含む濃青色溶液を得た。溶

液を、窒素雰囲気下の別の乾燥５００ml三つ口フラスコにデカントして残存マグネシウムを除去した。塩化３－メトキシベンジルマグネシウム溶液を氷浴で冷却した。滴下漏斗に、塩化ジブチルスズ１６．２g（０．１１モル）の乾燥ジエチルエーテル４０ml溶液を充填した。次に、撹拌塩化３－メトキシベンジルマグネシウムに、塩化ジブチルスズ溶液を３０分かけて加え、最高反応温度２５℃を維持した。反応混合物を室温で終夜撹拌した。翌日、砕氷５０gを充填した５００mlビーカーに混合物をゆっくりと注いだ。混合物を数分間撹拌して氷を溶融させた。２M塩酸溶液を、ｐＨが約７に達するまで加えた。生成物を含む有機相を水洗し、続いて無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濾過し、溶媒をロータリーエバポレーター（４０℃／１０mbar）を用いて除去した。無色透明の液体（２３．６g、収率９３％）を得て、それをジブチルジ（３－メトキシベンジル）スズと同定した。Ｈ－ＮＭＲ：δ（ｐｐｍ）＝０．８０（ｍ，５Ｈ）；１．１９（ｍ，２Ｈ）；１．３２（ｍ，２Ｈ）；２．２４（ｔ，２Ｈ）；３．７１（ｓ，３Ｈ）；６．４－６．６（ｍ，３Ｈ）；７．０４（ｔ，１Ｈ）。

【００４７】

実施例１～３

異なる光潜在性触媒を含むクリアコート組成物１～３を、表１に示す成分を混合することで調製した。

【００４８】

【表１】

表 1

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3
Tolonate HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
ポリエステルポリオール	10.0 g	10.0 g	10.0 g
ジブチルジベンジルスズ	0.15 g		
ジブチルジ(1-ナフタレニルメチル)スズ	-	0.20 g	-
ジブチルジ(3-メトキシベンジル)スズ	-	-	0.23 g
BYK 306 溶液	0.35 g	0.35 g	0.35 g
キシレン	3.5 g	3.5 g	3.5 g

【００４９】

実施例４～６

異なる増感剤を含むクリアコート組成物４～６を、表２に示す成分を混合することで調製した。

【００５０】

【表２】

表 2

成分	実施例 4	実施例 5	実施例 6
Tolonate HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
ポリエステルポリオール	10.0 g	10.0 g	10.0 g
ジブチルジベンジルスズ	0.15 g	0.15 g	0.15 g
ITX 溶液	0.50 g	-	-
BMS 溶液	-	0.50 g	-
Irgacure 184 溶液	-	-	0.50 g
BYK 306 溶液	0.35 g	0.35 g	0.35 g
キシレン	3.5 g	3.5 g	3.5 g

【００５１】

比較例Ａ～Ｄ

比較クリアコート組成物Ａ～Ｄを、表３に示す成分を混合することで調製した。比較組成物Ａは、触媒を加えていない。比較組成物Ｂは、公知の非潜在性触媒、すなわちジブチルスズジラウレートを含む。比較組成物Ｃ及びＤは、本発明の範囲外である公知の光潜在性触媒を含む。

【００５２】

【表３】

表 3

成分	実施例 A	実施例 B	実施例 C	実施例 D
Tolonate HDT-LV	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g
ポリエステルポリオール	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g
Byk 306	0.03 g	0.03 g	0.03 g	0.03 g
キシレン	4.0g	4.0g	4.0g	4.0g
DBTL 溶液	-	0.14g	-	-
光潜在性塩基溶液			0.8 g	
シクロペンタジエニル鉄化合物溶液				0.48

【００５３】

淡灰色コイルコートでプレコートされた金属パネルに、クリアコート組成物をドローイングバーで塗布して厚さ６０μｍの乾燥層を得た。

【００５４】

クリアコートの乾燥時間を下記の表４にまとめて示す。

【００５５】

【表４】

表 4

実施例	ゲル時間（時）	乾燥時間（時）[1]	乾燥時間 UV-A (時)[2]	乾燥時間 UV-B (時)[3]
1	>24	>3	1	0.50
2	>24	>3	0.65	0.25
3	>3<24	>3	1	0.25
4	>24	>3	0.30	0.33
5	>24	>3	0.25	n.d.[4]
6	>24	>3	0.53	n.d.
A	>24	>24	>3	n.d.
B	<0.6	1.5	n.d.	n.d.
C	>24	>24	>24	n.d.
D	6-7	2.5	0.25-0.5	n.d.

１）紫外光を照射せずに２１＜０＞Ｃで測定；上記乾燥フェーズ９に到達するまでの時間を示す
２）ＵＶ－Ａ線を放出するＴＬ１０ランプを用い、ランプとコートされた基板との間の距離を１０cmとして照射中に測定；上記乾燥フェーズ９に到達するまでの時間を示す
３）ＵＶ－Ｂ線を放出するＴＬ１２ランプを用い、ランプとコートされた基板との間の距離を１０cmとして照射中に測定；上記乾燥フェーズ９に到達するまでの時間を示す
４）値を測定せず

【００５６】

表４から、本発明に係るコーティング組成物は長いゲル時間を示すと推論できる。これは、周囲温度で保管した場合の、成分の混合と組成物のゲル化との間の時間である。多くの場合、ゲル時間は、硬化触媒を全く加えていない比較組成物Ａのゲル時間と同レベルである。長いゲル時間は、組成物が長いポットライフを有していることも示す。非潜在性硬化触媒を含む比較組成物Ｂのゲル時間は非常に短い。組成物の乾燥時間も、紫外線の照射なしで、すなわち通常の昼光の照射下で測定した。これらの状況下で、潜在性触媒を含むすべての組成物は非常に遅い乾燥を示し、これは、該組成物には、例えば塗布前に、通常の昼光に対する意図しない露光により、硬化に向けて活性化される傾向がないことを示している。実施例１～３は、本発明に係る方法が、コーティング組成物が増感剤を含まない場合であっても、紫外光の照射時に速やかに硬化するコーティングを与えることを示している。触媒の活性化は、より危険性の低いＵＶ－Ａ及びＵＶ－Ｂ線を用いて可能であり、危険なＵＶ－Ｃ線を必要としない。実施例４～６の本発明に係る組成物は、増感剤をさらに含む。これらの組成物は、増感剤を有さない実施例１～３の組成物に比べて、ＵＶ－Ａ光の照射時にさらに速やかな乾燥を示す。本発明に係る実施例１～６の乾燥時間は、非潜在性触媒を含む比較例Ｂの乾燥時間より速やかであることに留意すべきである。硬化触媒を加えていない比較例Ａは、非常に長いゲル時間だけでなく、許容できないほど長い硬化時間も有している。塗布及び硬化されたクリアコートの任意の色形成は、基準の役割を果たす比較例Ｂとの比較により目視で測定した。実施例１～６のすべてのクリアコートは、許容できる色を有しており、したがって、周囲のコートされた表面との色合わせが必要な用途で好適であった。

【００５７】

比較例Ｃは光潜在性塩基を含む。この組成物は、紫外光の照射時に全く硬化反応を示さない。比較例Ｄは、米国特許第４７４０５７７号に係る（η－５－シクロペンタジエニル）（η－６－フルオレン）鉄ヘキサフルオロホスフェートを潜在性触媒として含む。この化合物は、鉄と、有機基の炭素原子との間に共有結合を有さない。この化合物の潜在性は、紫外線なしでの比較的短いゲル時間及び乾燥時間が示すように、完全には満足できるものではない。さらに、比較例Ｄの硬化コーティングは着色しており、したがって、周囲のコートされた表面との色合わせが必要な用途では好適ではなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
B05D 7/24 (2006.01) B05D 7/24 302T

(72)発明者 ファン・オールスホット，ヨセフス・クリスティアーン
オランダ国、エヌエル－４９２１ アーセー マーテー、スタシオンストラート １５
(72)発明者 ベニングスホーフ－ヒュルスボス，エディット
オランダ国、エヌエル－３４４５ テーベー ウルデン、アールベルセラーネン ２０
(72)発明者 ファン・ベーレン，ヤン・コルネリス
オランダ国、エヌエル－２２２５ アーハー カットウェイク（ゼットハー）、バイテンスライス
ストラート ２７

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開昭６３－１０６１４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第１３５４９０３（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ １７５／００－１７５／１６
Ｃ０８Ｇ １８／００－ １８／８７