

(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2017-526801

(P2017-526801A)

(43) 公表日 平成29年9月14日(2017.9.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 131/06 (2006.01)	CO9D 131/06	4J029
CO8G 63/91 (2006.01)	CO8G 63/91	4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-522724 (P2017-522724)	(71) 出願人	390008981 ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼル 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 ーリトシュトラッセ 1 Glaseritstrasse 1, D-48165 Muenster, Ge rmany
(86) (22) 出願日	平成27年6月11日 (2015. 6. 11)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月17日 (2017. 3. 17)	(72) 発明者	コリアー, エマーソン キース アメリカ合衆国、4371 ホワイトホー ス、モーガン マリー コート 6273 最終頁に続く
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/063072		
(87) 国際公開番号	W02016/008655		
(87) 国際公開日	平成28年1月21日 (2016. 1. 21)		
(31) 優先権主張番号	14/335, 373		
(32) 優先日	平成26年7月18日 (2014. 7. 18)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 可撓性高分岐ポリオールを含むコーティング

(57) 【要約】

コーティング組成物は、(a) 少なくとも3個のヒドロキシル基を含むポリオールと、6から36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とを反応させて、ヒドロキシル官能性の第1の中間生成物を形成する工程と、(b) 第1の中間生成物と、環状カルボン酸無水物とを反応させて、カルボン酸官能性の第2の中間生成物を形成する工程と、(c) 第2の中間生成物と、1個のエポキシド基を有するエポキシド官能性化合物とを反応させて、高分岐ポリオールを形成する工程とによって製造可能である可撓性高分岐ポリオールを含む。コーティング組成物は、優れた可撓性を有するコーティング層へと硬化させることができる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

可撓性高分岐ポリオールを含むコーティング組成物であって、

(a) 少なくとも 3 個のヒドロキシル基を含むポリオールと、6 から 36 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とを反応させて、ヒドロキシル官能性の第 1 の中間生成物を形成する工程と、

(b) 前記第 1 の中間生成物と、環状カルボン酸無水物とを反応させて、カルボン酸官能性の第 2 の中間生成物を形成する工程と、

(c) 前記第 2 の中間生成物と、1 個のエポキシド基を有するエポキシド官能性化合物とを反応させて、高分岐ポリオールを形成する工程と

によって製造される、コーティング組成物。

10

【請求項 2】

工程 (a) における前記ポリオールの、前記ジカルボン酸または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体に対するモル比が、前記ジカルボン酸または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体 1 モル当たり前記ポリオール約 2.0 から約 2.2 モルである、請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

工程 (b) における前記第 1 の中間生成物のヒドロキシル基の、前記環状カルボン酸無水物の酸無水物基に対する当量比が、カルボン酸無水物基 1 当量当たりヒドロキシル基約 1.0 から約 1.25 当量である、請求項 1 または 2 に記載のコーティング組成物。

20

【請求項 4】

工程 (c) における前記第 2 の中間生成物のカルボン酸基の、前記エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比が、エポキシド基 1 当量当たりカルボン酸基約 1.0 から約 2.5 当量である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

前記コーティング組成物が水性であり、かつ工程 (c) における前記第 2 の中間生成物のカルボン酸基の、前記エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比が、エポキシド基 1 当量当たりカルボン酸基約 1.1 から約 2.5 当量であり、未反応のカルボン酸基が、少なくとも部分的に塩基で中和されている、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

30

【請求項 6】

基材をコーティングする方法であって、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のコーティング組成物を前記基材に適用してコーティング層を形成する工程と、前記コーティング層を硬化させる工程とを含む、方法。

【請求項 7】

前記コーティング層が着色される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

クリアコート組成物を前記コーティング層上に適用してクリアコート層を形成し、前記コーティング層およびクリアコート層を一緒に硬化させる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記コーティング層が無着色である、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記コーティング層が、前記基材上に再仕上げコーティングとして適用される、請求項 5 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

可撓性高分岐ポリオールを製造する方法であって、

(a) 少なくとも 3 個のヒドロキシル基を含むポリオールと、6 から 36 個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とを反応させて、ヒドロキシル官能性の第 1 の中間生成物を形成する工程と、

(b) 前記第 1 の中間生成物と、環状カルボン酸無水物とを反応させて、カルボン酸官

50

能性の第2の中間生成物を形成する工程と、

(c)前記第2の中間生成物と、1個のエポキシド基を有するエポキシド官能性化合物とを反応させて、前記高分岐ポリオールを形成する工程とを含む、方法。

【請求項12】

工程(a)における前記ポリオールの、前記ジカルボン酸または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体に対するモル比が、前記ジカルボン酸または前記脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体1モル当たり前記ポリオール約2.0から約2.2モルである、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

工程(b)における前記第1の中間生成物のヒドロキシル基の、前記環状カルボン酸無水物の酸無水物基に対する当量比が、カルボン酸無水物基1当量当たりヒドロキシル基約1.0から約1.25当量である、請求項11または12に記載の方法。

【請求項14】

工程(c)における前記第2の中間生成物のカルボン酸基の、前記エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比が、エポキシド基1当量当たりカルボン酸基約1.0から約2.5当量である、請求項11から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

工程(c)における前記第2の中間生成物のカルボン酸基の、前記エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比が、エポキシド基1当量当たりカルボン酸基約1.1から約2.5当量であり、未反応のカルボン酸基が少なくとも部分的に塩基で中和され、前記高分岐ポリオールが、水性媒体中に分散される、請求項11から13のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性であるコーティング組成物に関する。特に、本発明は、高分岐または樹状ポリオールを使用して製造されるコーティングの改善された可撓性を対象とする。

【背景技術】

【0002】

この節で、本発明を理解する上で役立つ情報を提供するが、それは必ずしも先行技術ではない。

【0003】

2003年2月4日に発行された米国特許第6,515,192号において、Rinkは、一般式C[-A_q-X-]_m[-A_r-X-]_n[-A_s-X-]_o[-A_t-X-]_p(式中、m+n+o+p=4であり、m=1から3の整数であり、n、o、およびp=0または1から3の整数であり；q、r、s、およびt=1から5の整数であり、q>r、s、およびtであり；X=-O-、-S-、または-NH-であり；A=-CR₂-であり；R=-H、-F、-Cl、-Br、-CN、-NO₂、C₁からC₃アルキル、もしくはC₁からC₃ハロアルキル、もしくはC₁からC₃アルコキシラジカル、あるいはq、r、s、および/もしくはt=少なくとも2である場合、ラジカル-A-の2から5個の炭素原子を架橋する、C₂からC₄アルカンジイルおよび/もしくはC₂~C₄オキサアルカンジイルラジカル、ならびに/またはラジカル-A-の3から5個の炭素原子を架橋する、酸素原子-O-である)の四官能性中心基を有する高分岐化合物について開示している。

【0004】

2003年5月27日に発行された米国特許第6,569,956号において、Rameshは、埋め込まれたヒドロキシル基および外側のヒドロキシル基の両方を複数有する、高分岐ポリエステルポリオール高分子について開示している。高分岐ポリオールは、中心核、第1の鎖延長部、中間の置換基、および第2の鎖延長部を含む。中心核は、複数の

10

20

30

40

50

酸素原子を含む炭化水素構造である。第1の鎖延長剤が中心核に結合しており、カルボン酸エステル基および複数のヒドロキシル基を含む。中間の置換基は、第1の鎖延長剤に結合しており、多官能性カルボン酸または無水物である。好ましい中間の置換基は、環状化合物である。第2の鎖延長剤は、中間の置換基に結合している。好ましい第2の鎖延長剤としては、グリシジルエステルまたはエポキシが挙げられる。高分岐ポリオールをアミノプラストまたはイソシアネートと反応させる、コーティング組成物もまた開示されている。

【0005】

2003年11月11日に発行された米国特許第6,646,049号において、Rameshは、主要樹脂ポリオールと、反応性中間体としての高分岐ポリオールおよび少なくとも1種の架橋剤とを組み合わせて含むコーティング組成物用のバインダーについて開示している。主要樹脂ポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびポリアクリレートのうちの少なくとも1種である。高分岐ポリエステルポリオールは、コーティング系のレオロジーの制御に役立たせるために、イソシアネート、イソシアヌレート、エポキシド、無水物、またはそれらの対応するポリ酸および/もしくはアミノプラストと架橋して特定の性質を有するバインダーを形成する、反応性希釈剤として使用され得る。高分岐ポリオール、主要樹脂ポリオール、またはこれら両方は、任意に、カルバメート官能基を含んでもよい。コーティング組成物は、これらのバインダーを追加の成分と共に使用して製造され得る。

10

【0006】

2005年3月1日に発行された米国特許第6,861,159号において、Rameshらは、複数のヒドロキシル基を含む第1の化合物、ラクトン化合物、およびカルバメート化合物の反応生成物である、コーティング組成物用のレオロジー制御剤について開示している。

20

【0007】

2007年6月5日に発行された米国特許第7,226,971号において、Rameshらは、コーティング組成物において使用するためのポリエステル樹脂について開示している。このポリエステル樹脂は、複数のヒドロキシル基を含む第1の化合物、ラクトン化合物、カルボン酸無水物、少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物、およびカルバメート化合物の反応生成物である。

30

【0008】

2010年12月28日に発行された米国特許第7,858,733号において、Bruchmannらは、ジ、トリ、またはポリカルボン酸およびジ、トリ、またはポリオールに基づく、高官能性の、高度に分岐した、すなわち高分岐ポリエステル、それらの製造方法、およびコーティングにおいてそれらを使用する方法について開示している。高官能性の高度に分岐した、すなわち高分岐ポリエステルは、少なくとも500g/molの分子量 M_n および1.2~50の多分散度 M_w/M_n を有し、少なくとも1種の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、もしくは芳香族ジカルボン酸(A2)、またはそれらの誘導体、および2個のOH基を含有する、少なくとも1種の二価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、または芳香族アルコール(B2)を、a)3個以上のOH基を含有する、少なくとも1種のx価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、または芳香族アルコール(C_x) (xは3以上の数であり、好ましくは3から8の間であり、特に好ましくは3から6の間であり、より好ましくは3から4であり、特に3である)、あるいはb)3個以上の酸基を含有する、少なくとも1種の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、もしくは芳香族カルボン酸(D_y)、またはそれらの誘導体(yは3以上の数であり、好ましくは3から8の間であり、より好ましくは3から6の間であり、非常に好ましくは3から4であり、特に3である)のいずれかと、各場合に、適当ならば、さらに官能化された構成要素Eの存在下において反応させ、c)続いて、適当ならば、生成物をモノカルボン酸Fと反応させることによって得ることができ、反応混合物中の反応性基の比は、OH基のカルボキシル基またはその誘導体に対するモル比を、5:1から1:5、好ましくは4:1から1:4、より好ましくは3:1から1:

40

50

3、および非常に好ましくは2：1から1：2のモル比に設定するように選択される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第6,515,192号

【特許文献2】米国特許第6,569,956号

【特許文献3】米国特許第6,646,049号

【特許文献4】米国特許第6,861,159号

【特許文献5】米国特許第7,226,971号

【特許文献6】米国特許第7,858,733号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

優れた性質を有するコーティング層を提供しかつ揮発性有機化合物の含量が低いコーティング組成物を製造することができる、より可撓性の高分岐ポリオールを用いることによって、高分岐ポリオールを含有するコーティング組成物をさらに改良することが依然として望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

可撓性高分岐ポリオールを含むコーティング組成物であって、(a)少なくとも3個のヒドロキシル基を含むポリオールと、6から36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とを反応させて、ヒドロキシル官能性の第1の中間生成物を形成する工程と、(b)第1の中間生成物と、環状カルボン酸無水物とを反応させて、カルボン酸官能性の第2の中間生成物を形成する工程と、(c)第2の中間生成物と、1個のエポキシド基を有するエポキシド官能性化合物とを反応させて、高分岐ポリオールを形成する工程によって製造可能である、コーティング組成物が開示される。6から36個の炭素原子を有するジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とは、それらのジカルボン酸の無水物およびエステル化され得るエステルである。

20

【0012】

種々の実施形態において、工程(a)におけるポリオールの、ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体に対するモル比は、ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体1モル当たりポリオール約2.0から約2.5モルである。特に好ましくは、工程(a)において、平均で、各ポリオール分子のヒドロキシル基約1個がジカルボン酸と反応する。種々の実施形態において、工程(b)における第1の中間生成物のヒドロキシル基の、環状カルボン酸無水物の無水物基に対する当量比は、カルボン酸無水物基1当量当たりヒドロキシル基約1.0から約1.25当量である。特に好ましくは、工程(b)において、ヒドロキシル基の実質的に全てが無水物基と反応する。種々の実施形態において、工程(c)における第2の中間生成物のカルボン酸基の、エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比は、エポキシド基1当量当たりカルボン酸基約1.0から約2.5当量である。

30

40

【0013】

コーティング組成物は、有機溶媒系(もしくは溶媒型)または水系(水型)であってもよい。工程(c)における第2の中間生成物のカルボン酸基の、エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比は、有機溶媒系コーティング組成物を製造する場合、好ましくは、エポキシド基1当量当たりカルボン酸基約1.0から約1.1当量である。種々の実施形態において、コーティング組成物は水性であり、工程(c)における第2の中間生成物のカルボン酸基の、エポキシド官能性化合物のエポキシド基に対する当量比は、エポキシド基1当量当たりカルボン酸基約1.1から約2.5当量であり、未反応のカルボン酸基は、少なくとも部分的に塩基で中和されている。

【0014】

50

可撓性高分岐ポリオールを含有するコーティング組成物から製造されるコーティングは、優れた耐久性、低い揮発性有機分含量、および特に低温における改善された可撓性を有する。

【0015】

「a」、「an」、「the」、「少なくとも1個(種)」および「1個(種)または複数」は、品目の少なくとも1個が存在することを示すために互換的に使用され；これらの不定冠詞は、複数のそのような品目が、文脈が明確にそうでないことを示していない限り、存在し得ることを示す。添付の請求項を含むこの明細書中のパラメータの全ての数値(例えば、量または条件の)は、「約」が数値の前に実際に書かれていてもいなくても、全ての場合に、用語「約」により修飾されていると理解されるべきである。「約」は、記述されている数値が多少不正確である(その値が正確にかなり近い；その値に近似的にまたは合理的に近い；殆ど)ことを許容することを示す。「約」により表される不正確さが、当技術分野におけるこの普通の意味と別のように理解されないならば、その場合には、少なくとも本明細書において使用する「約」は、そのようなパラメータを測定し、および使用する通常の方法から生じ得る変動を示す。それに加えて、範囲の開示は、全範囲内の全ての値およびさらに分割された範囲の開示を含む。範囲内の各値および範囲の末端点は、これによって別の実施形態として全て開示される。本発明のこの記載においては、便宜上、「ポリマー」および「樹脂」は、樹脂、オリゴマー、およびポリマーを包含して互換的に使用される。用語「含む(comprises)」、「含む(comprising)」、「含む(including)」および「有する(having)」は、包括的であり、それ故記述された品目の存在を特定するが、他の品目の存在を排除しない。この明細書で使用されるように、用語「または」を使用することは、リストに挙げられた品目の1つまたは複数の任意のおよび全ての組合せを含む。

10

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

例示的な実施形態の詳細な説明は、以下の通りであるが、これらに限定されない。

【0017】

コーティング組成物を製造する際に使用される可撓性高分岐ポリオールは、少なくとも3個のヒドロキシル基を含むポリオールと、6から36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または該脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体とを反応させて、ヒドロキシル官能性の第1の中間生成物を形成する工程(a)を有する合成によって製造することができる。

30

【0018】

6から36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、または該脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体は、線状、分岐、または環状であってもよいが、但し、環状ジカルボン酸は、少なくとも約6個の炭素原子の非環状セグメントを含む。好適なジカルボン酸の例には、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸(ブラシル酸)、ドデカンジオン酸、トラウマチン酸、ヘキサデカン二酸(タブシン酸)、オクタデカン二酸、テトラデカン二酸、および36個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸が含まれるが、これらに限定されない。種々の実施形態において、36個の炭素原子を有する、 C_{36} -ジカルボン酸およびダイマー脂肪酸が好ましい。

40

【0019】

36個の炭素原子を有するダイマー脂肪酸は、複数の異性体を有し得ることが公知である。ダイマー脂肪酸は、例えば、商品名EMPOL(登録商標)でBASFから、商品名UNIDYME(商標)でArizona Chemicalから、商品名Pripol(商標)でCroda International Plcから、およびEMERY(登録商標)Dimer AcidとしてEmery Oleochemicalsから市販されている。

【0020】

6から36個の炭素原子を有するジカルボン酸のエステル化され得る誘導体として、1

50

から4個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとのそれらのモノまたはジエステル、好ましくはメチルおよびエチルエステル、ならびに無水物が含まれる。

【0021】

6から36個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸は、少なくとも3個のヒドロキシル基を含むポリオールと反応させられる。ポリオールのヒドロキシル基は、第一級、第二級、および/または第三級ヒドロキシル基であり得る。

【0022】

ポリオールは、トリオール、トリオールのダイマー、テトロール、テトロールのダイマー、および糖アルコールから選択することができる。3個以上のヒドロキシル基を有する好適なポリオールの例には、グリセロール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2,2,3-トリメチロールブタン-1,4-ジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミン、トリス(ヒドロキシエチル)アミン、トリス(ヒドロキシプロピル)アミン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、もしくはグリセロールのより高次の縮合物、ジ(トリメチロールプロパン)、ジ(ペンタエリスリトール)、ペンタエリスリトールエトキシレート、ペンタエリスリトールプロポキシレート、トリスヒドロキシメチルイソシアヌレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(THEIC)、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート、イノシトール、またはグルコース、フルクトース、もしくはスクロースなどの糖、例えば、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、トレイトール、エリスリトール、アドニトール(リビトール)、アラビトール(リキシトール)、キシリトール、ズルシトール(ガラクトール)、マルチトール、イソマルトなどの糖アルコール、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、および/またはブチレンオキシドと反応させられた官能価3を有するアルコールに基づく、3以上の官能価を有する、ポリエーテルオールが含まれるが、これらに限定されない。

【0023】

ある特定の好ましい実施形態において、工程(a)の第1のポリオールは、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、グリセロール、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールエトキシレート、およびペンタエリスリトールプロポキシレートのうちの少なくとも1種である。

【0024】

種々の実施例において、工程(a)におけるポリオールの、ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体に対するモル比は、ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸のエステル化され得る誘導体1モル当たりポリオール約2.0から約2.5、好ましくは約2.0から約2.2、およびより好ましくは約2.0から約2.07モルである。特に好ましくは、工程(a)において、平均で、各ポリオール分子のヒドロキシル基約1個がジカルボン酸と反応する。

【0025】

エステル化工程(a)は、公知の標準的方法によって実施することができる。例えば、この反応は、従来約180から約280の間の温度で、所望であれば好適なエステル化触媒の存在下で実施されている。エステル化の重合のための典型的な触媒は、芳香族炭化水素、例えばキシレン、または(環状)脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサンなどの共留剤(entraining agent)として少量の好適な溶媒を用いる還流下における、プロトン酸およびルイス酸、例えば硫酸、パラ-トルエンスルホン酸、硫酸塩および硫酸水素ナトリウムなどの硫酸水素塩、リン酸、ホスホン酸、次亜リン酸、チタンアルコキシド、およびジアルキルスズオキシド、例えばジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、オクタン酸リチウムである。具体的な例として、ポリエステルには、第一スズオクトアートまたはジブチルスズオキシドが含まれ得るが、これらに限定されない。酸性無機、有機金属、または有機触媒は、反応体の全質量に対して0.1質量%から1

10

20

30

40

50

0 質量%、好ましくは 0.2 質量% から 2 質量% の量で使用することができる。後続の工程での副反応を避ける、または最小化するために、触媒を伴わずに反応工程 (a) を実施することが望ましくあり得る。

【0026】

工程 (a) のエステル化は、バルクで、または反応体に対して不活性な溶媒の存在下で実施することができる。好適な溶媒の例には、パラフィンまたは芳香族化合物などの炭化水素が含まれるが、これらに限定されない。一部の実施形態において、n-ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、キシレンの異性体の混合物、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ならびにオルトおよびメタ-ジクロロベンゼンを使用することが好ましくあり得る。酸性触媒の非存在下で使用することができる他の溶媒は、例えばジオキサンまたはテトラヒドロフランなどのエーテル、ならびに例えばメチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトンである。溶媒は、共沸蒸留によるエステル化反応の副生物の除去を補助するために使用することができる。

10

【0027】

使用することができる溶媒の量は、出発反応体の質量に対して少なくとも 0.1 質量%、または少なくとも 1 質量%、または少なくとも 5 質量% であり得る。より多量の溶媒を使用することもできるが、商業的に実行可能な時間の長さで反応を実施できるように、反応体の濃度を十分に高く保つことが好ましい。使用され得る溶媒の範囲の例は、各場合に出発反応体の質量に対して、0.1 質量% から約 20 質量%、または約 1 質量% から約 15 質量%、または約 5 質量% から約 10 質量% である。

20

【0028】

反応は、水除去剤、例えば分子篩、特に分子篩 4、 $MgSO_4$ および Na_2SO_4 の存在下で実施することができる。

【0029】

工程 (a) の反応は、60 から 250 の温度、例えば 100 から 240 の温度で実施することができる。ある特定の実施形態において、工程 (a) の反応は、150 から 235 の温度で実施することができる。反応時間は、温度、反応体の濃度、ならびに存在する場合には触媒の存在および独自性を含む、公知の要因に依存する。典型的な反応時間は、約 1 から約 20 時間であり得る。

30

【0030】

最終的な揮発性有機分含量を最小化するために、共沸混合物に使用される溶媒と実際に使用される溶媒と同様に、工程 (a) に由来する副生物は、工程 (a) の反応の完了後に除去されてもよい。最終の樹脂におけるそれらの性能のために選択された少量の溶媒は、例えば、試薬の添加後のフラッシュとして、合成の残りを通じて使用することができる。ヒドロキシ官能性溶媒 (例えば、アルコールおよびグリコールのモノエーテル) のような活性水素含有化合物などの、無水物またはエポキシドと反応する可能性がある溶媒は、工程 (a) および後続の反応工程の両方において好ましくは避けられる。工程 (a) の後、反応温度は、残りの合成において、合成のこの段階においては分子量および分子構造に対して望ましくない影響を及ぼし得る縮合型エステル化反応の見込みを最小化するために、好ましくは縮合型エステル化反応が起こり得る温度よりも下、例えば 150 未満に保たれる。例えば、さらなるエステル化は、意図せざる分岐または不必要に増加した分子量をもたらす可能性がある。工程 (a) に続く工程における反応温度は、工程 (a) 中に触媒が使用されたか、および使用された任意の触媒の性質に応じて、145 未満、140 未満、またはさらには 135 もしくは 130 未満に保たれ得る。

40

【0031】

工程 (a) において製造されるヒドロキシル官能性の第 1 の中間生成物を、次いで、環状カルボン酸無水物と反応させて、カルボン酸官能性の第 2 の中間生成物を形成する。環状カルボン酸無水物は、ヒドロキシル官能性の第 1 の中間生成物のヒドロキシル基のうちの少なくとも 1 個と反応して、少なくとも 1 個のカルボキシル基を有する第 2 の中間生成

50

物を形成する。好ましくは、環状カルボン酸無水物は、第1の中間生成物のヒドロキシル基の全てまたは実質的に全てと反応して、第2の中間生成物を形成する。工程(b)において反応する環状カルボン酸無水物は、芳香族環状無水物または脂肪族環状無水物のいずれであってもよい。

【0032】

ある特定の実施形態において、環状カルボン酸無水物は、無水マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水フタル酸、無水コハク酸、トリメリット酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、アジピン酸無水物、グルタル酸無水物、マロン酸無水物、イタコン酸無水物、5-メチル-5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、イサト酸無水物、ジフェン酸無水物、特に低級アルキル置換酸無水物を含む置換無水物、例えばブチルコハク酸無水物、ヘキシルコハク酸無水物、オクチルコハク酸無水物、ブチルマレイン酸無水物、ペンチルマレイン酸無水物、ヘキシルマレイン酸無水物、オクチルマレイン酸無水物、ブチルグルタル酸無水物、ヘキシルグルタル酸無水物、ヘプチルグルタル酸無水物、オクチルグルタル酸無水物、アルキルシクロヘキサンジカルボン酸無水物、ならびに4-n-ブチルフタル酸無水物、ヘキシルフタル酸無水物、およびオクチルフタル酸無水物等のアルキルフタル酸無水物のうちの少なくとも1種である。

10

【0033】

特定の一実施形態において、カルボン酸無水物はヘキサヒドロフタル酸無水物を含む。ヘキサヒドロフタル酸無水物は、一部の場合においては、工程(b)の反応において使用される唯一のカルボン酸無水物であり得る。

20

【0034】

工程(b)の反応は、工程(a)のヒドロキシル官能性の第1の中間生成物と反応した環状カルボン酸無水物の各分子についてカルボン酸基を有する、第2の中間生成物を提供する。ある実施例の実施形態において、環状カルボン酸無水物の、第1の中間生成物に対する当量比は、ヒドロキシル基1当量当たり酸無水物基約0.8から1.0、好ましくは約0.85から約1.0、およびより好ましくは約0.9から約1.0当量である。実施例の一実施形態においては、ヘキサヒドロフタル酸無水物の1個の分子または実質的に1個の分子が、第1の中間生成物の各ヒドロキシル基と反応して、第2の中間生成物を形成する。好ましい実施形態において、ヒドロキシル官能性の第1の中間生成物の実質的に全てのヒドロキシル基が、カルボン酸無水物と反応して、環状無水物の開環に由来するヒドロキシル基とカルボン酸基とのエステルを提供する。

30

【0035】

工程(b)の無水物開環反応は発熱性である。反応温度は、カルボン酸無水物反応体の添加を2回以上の添加分に分割することで、例えば約150を超えないように制御することができる。例えば、第1の添加分は、カルボン酸無水物の約3分の1から約2分の1であってもよく、第2の部分は工程(b)において反応させられるカルボン酸無水物の残余であってもよい。反応混合物の温度は、各部分が添加される前に、約90から95に冷却されてもよい。第1の部分が添加された後、反応混合物は、約110から約115、またはそれ以上に加熱してもよく、反応混合物の温度を上昇させてもよいが、目標最大値、例えば150を超えないような発熱させる。発熱の後、反応混合物は第2の無水物の添加のために、約90から95に冷却され得る。同様に、第2の無水物の添加が完了した後、反応混合物は、約110から115、またはそれ以上に加熱してもよく、この後、反応の発熱(および、必要な場合は追加の熱)が、反応混合物の温度を例えば約135から約145まで、または約140から約145まで上げるために使用され、反応混合物は反応を完了させるためにこの温度で保持される。繰り返しになるが、パッチは150を超えるべきではない。

40

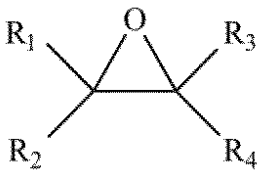
【0036】

第3の工程(c)において、第2の中間生成物の、少なくとも約2個のカルボン酸基からカルボン酸基の全てが、1個のエポキシド基を有するエポキシド官能性化合物と反応さ

50

せられて、高分岐ポリオールを形成する。モノエポキシド化合物は当技術分野において周知であり、一般式：

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、各々独立して水素または有機ラジカルであり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つが水素以外である条件で、不飽和もしくはヘテロ原子を含有してもよく、または $R_1 \sim R_4$ の2つが、不飽和もしくはヘテロ原子を含有してもよい環状環を形成してもよい)

で特徴づけてもよい。

【0037】

例えば、エポキシド官能性化合物は、グリシジルエステルとしても知られているエポキシエステルであってもよい。グリシジルエステルは、単官能性カルボン酸とエピハロヒドリン(エピクロロヒドリン)とを、当技術分野において周知の条件下で反応させることにより製造することができる。グリシジルエステルの例は、酢酸グリシジル、プロピオン酸グリシジル、グリシジルメチルマレート、ステアリン酸グリシジル、安息香酸グリシジル、およびオレイン酸グリシジルである。7から17個の炭素原子を有するアルキル基を有するものが、有用なグリシジルエステルである。特に好ましいグリシジルエステルは、9~11個の炭素原子を有する飽和合成第三級モノカルボン酸のグリシジルエステルである。好ましい実施形態において、グリシジルエステルを製造するために使用される単官能性カルボン酸は、限定されるものではないが、ネオデカン酸またはネオノナン酸などのネオアルカン酸である。ネオ酸のグリシジルエステルは、例えば商品名Cardura(登録商標)でMomentive Specialty Chemicals, Inc.、Columbus, OHから市販されている。

【0038】

モノエポキシドの別の有用なクラスはグリシジルエーテルである。グリシジルエーテルは、単官能性アルコール(例えば、*n*-ブタノール、プロパノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、フェノール、クレゾール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)とエピハロヒドリン(例えば、エピクロロヒドリン)との反応により製造することができる。有用なグリシジルエーテルには、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、ヘプタデシルグリシジルエーテル、オクタデシルグリシジルエーテル、ノナデシルグリシジルエーテル、エイコシルグリシジルエーテル、ヘンエイコシルグリシジルエーテル、ドコシルグリシジルエーテル、トリコシルグリシジルエーテル、テトラコシルグリシジルエーテル、ペンタコシルグリシジルエーテル、デセニルグリシジルエーテル、ウンデセニルグリシジルエーテル、テトラデセニルグリシジルエーテル、ヘキサデセニルグリシジルエーテル、ヘプタデセニルグリシジルエーテル、オクタデセニルグリシジルエーテル、ノナデセニルグリシジルエーテル、エイコセニルグリシジルエーテル、ヘンエイコセニルグリシジルエーテル、ドコセニルグリシジルエーテル、トリコセニルグリシジルエーテル、テトラコセニルグリシジルエーテル、およびペンタコセニルグリシジルエーテルが含まれる。

【0039】

工程(c)における第2の中間生成物のカルボン酸基の、エポキシド官能性化合物のエ

ポキシド基に対する当量比は、エポキシド基 1 当量当たりカルボン酸基約 1.0 から約 2.5、または約 1.0 から約 2.0、または約 1.0 から約 1.5、または約 1.0 から約 1.3、または約 1.0 から約 1.1 当量である。しかしながら、カルボン酸基のエポキシド基に対する当量の好ましい範囲は、実施形態が溶媒型コーティング組成物用であるか、または水型コーティング組成物用であるかに応じて変更されるであろう。一実施形態において、高分岐ポリオールは溶媒型コーティング組成物において使用され、第 2 の中間生成物の全て、または実質的に全てのカルボキシル基がモノエポキシド化合物と反応させられる。他の実施形態において、水型コーティング組成物を形成する際、平均で、カルボキシル基の一部が未反応のまま残され、例えばアンモニア、アミン、または別の塩基で中和されてもよい。

10

【0040】

コーティング組成物

所望の量の高分岐ポリオールが、コーティング組成物に含まれる。含まれる高分岐ポリオールの量は、他のコーティング成分の特性、およびコーティング組成物から得られるコーティングの性能特性の所望される全体的バランスに応じて変更され得る。種々の実施例において、コーティング組成物は、フィルム形成材料（コーティング組成物のバインダーまたはビヒクルとも呼ばれる）の総量に対して、約 5 質量% から約 60 質量%、または約 5 質量% から約 50 質量%、または約 5 質量% から約 45 質量%、または約 10 質量% から約 50 質量%、または約 10 質量% から約 45 質量%、または約 10 質量% から約 40 質量%、または約 10 質量% から約 35 質量%、または約 15 質量% から約 40 質量%、または約 15 質量% から約 35 質量% の高分岐ポリオールを含み得る。

20

【0041】

コーティング組成物は、他の反応性樹脂またはポリマーを含んでもよい。有用な樹脂またはポリマーの例には、(メタ)アクリレートポリマー（アクリル系ポリマーまたは樹脂としても知られる）、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、商品名 Polycins で Vertellus Specialties Inc.、Indianapolis、IN から入手可能なもの等の天然油に基づくポリオール、例えばヒマシ油に基づくポリオール、ポリシロキサン、ならびに各々が参照により本明細書に組み込まれる、Mormileらの米国特許第 5,578,675 号、Laneらの米国特許出願公開第 2011/0135,832 号、および Groenewoltらの米国特許出願第 2013/0136865 号に記載されるものが含まれる。他の樹脂またはポリマーが、高分岐ポリオールのための架橋剤と反応性である官能性を有し得、またはコーティング組成物は、他の樹脂またはポリマーのためのさらなる架橋剤を含有してもよい。ある特定の好ましい実施例において、コーティング組成物は、ヒドロキシル基、カルバメート基、またはそのような基の組合せを有するさらなる樹脂またはポリマーを含む。種々の実施形態において、コーティング組成物は、ヒドロキシル官能性アクリル系ポリマー、ヒドロキシル官能性ポリエステル、またはヒドロキシル官能性ポリウレタンを含有する。

30

【0042】

ポリビニルポリオール、例えばアクリル系（ポリアクリレート）ポリオールポリマーは、トランスカルバメート化されたヒドロキシ官能性材料として使用されてもよい。アクリル系ポリマーまたはポリアクリレートポリマーは、アクリル系およびメタクリル系モノマーの両方と他の共重合性ビニルモノマーとのコポリマーであってもよい。用語「(メタ)アクリレート」は、便宜上、アクリレート、およびメタクリレートのいずれかまたは両方を表すために使用され、用語「(メタ)アクリル系」は、便宜上、アクリル系およびメタクリル系のいずれかまたは両方を表すために使用される。

40

【0043】

ヒドロキシル含有モノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルを含む。ヒドロキシル官能性モノマーの例には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)ア

50

クリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、ペンタエリトリールモノ(メタ)クリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)クリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)クリレート、これらと ϵ -カプロラクトン、および炭素が約10個までの分岐または線状アルキル基を有する他のヒドロキシアルキル(メタ)クリレート、およびこれらの混合物との反応生成物が含まれるが、これらに限定されない。ここで、用語「(メタ)クリレート」は、メタクリレートおよびクリレートエステルのいずれかまたは両方を表す。一般的に、少なくとも約5質量%のヒドロキシル官能性モノマーがポリマー中に含まれる。アクリル系ポリマーなどのビニルポリマーのヒドロキシル基は、他の手段によっても、例えば、共重合したグリシジルメタクリレートのグリシジル基の、例えば有機酸またはアミンによる開環により、生じさせることができる。ヒドロキシル官能性は、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、11-メルカプト-1-ウンデカノール、1-メルカプト-2-プロパノール、2-メルカプトエタノール、6-メルカプト-1-ヘキサノール、2-メルカプトベンジルアルコール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、4-メルカプト-1-ブタノール、およびこれらの組合せを含むが、これらに限定されないチオ-アルコール化合物によっても導入することができる。任意のこれらの方法を、有用なヒドロキシル官能性アクリル系ポリマーを製造するために使用することができる。

10

【0044】

使用することができる好適なモノマーの例には、3から5個の炭素原子を含有するアクリル系、メタクリル系などの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸、およびクロトン酸ならびにこれらのアルキルおよびシクロアルキルエステル、ニトリル、ならびにアクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸のアミド；4から6個の炭素原子を含有する α , β -エチレン性不飽和ジカルボン酸およびこれらの酸の無水物、モノエステル、およびジエステル；ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、および芳香族または脂肪族複素環ビニル化合物が含まれるが、これらに限定されない。アクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸の好適なエステルの代表的な例には、1から20個の炭素原子を含有する飽和脂肪族アルコールとの反応によるこれらのエステル、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ドデシル、3,3,5-トリメチルヘキシル、ステアシル、ラウリル、シクロヘキシル、アルキル置換シクロヘキシル、アルカノール置換シクロヘキシル、例えば、2-*tert*-ブチルおよび4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、4-シクロヘキシル-1-ブチル、2-*tert*-ブチルシクロヘキシル、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキシル、テトラヒドロフルフリルおよびイソボルニルエステルが含まれるが、これらに限定されない。さらに、使用することができる好適なモノマーの例には、不飽和ジアルカン酸および無水物、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸および無水物など、ならびにアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、および*tert*-ブタノールなどとのそれらのモノおよびジエステル、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルエステルおよびマレイン酸モノヘキシルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエチルエーテル、およびビニルエチルケトン；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2-ビニルピロリドン、および*p*-*tert*-ブチルスチレンが含まれるが、これらに限定されない。

20

30

40

【0045】

アクリル系ポリマーは、モノマーを重合開始剤および任意に連鎖移動剤の存在下で加熱することによるなど従来技法を使用して製造することができる。重合は、例えば溶液中で実施することができる。典型的な開始剤は、有機過酸化物、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えば、*t*-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエート、および過安息香酸*t*-ブチル、ペルオキシジカーボネートなど、ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、例えば*t*-ブチルヒドロペルオ

50

キシドなど、およびペルオキシケタールなど；アゾ化合物、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)および1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)など；およびこれらの組合せである。典型的な連鎖移動剤は、メルカプタン、例えば、オクチルメルカプタン、n-またはtert-ドデシルメルカプタンなど；ハロゲン化された化合物、チオサリチル酸、メルカプト酢酸、メルカプトエタノールおよびすでに言及した他のチオールアルコール、およびn-メチルスチレンダイマーである。

【0046】

反応は、通常、約20℃から約200℃の温度で実施される。反応は、溶媒または溶媒混合物が還流する温度で便利に行うことができるが、適切に制御すれば、還流温度未満で維持することもできる。開始剤は、反応が実施される温度に合わせて選択されるべきであり、したがって、その温度における開始剤の半減期は、好ましくは、約30分以下であるべきである。添加重合一般および(メタ)アクリレートモノマーを含む混合物の重合のさらなる詳細は、ポリマー技術分野で容易に入手できる。一般的には、溶媒または溶媒混合物を反応温度に加熱して、モノマーおよび1種または複数の開始剤を、制御された速度である時間、通常2から6時間にわたって添加する。連鎖移動剤または追加の溶媒も、制御された速度でこの時間の間に供給することができる。次に、混合物の温度をある時間維持して、反応を完結させる。任意に、完全変換を確実にするために、追加の開始剤を添加してもよい。

【0047】

ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、線状のおよび分岐ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリ(エチレンオキシド-co-プロピレンオキシド)のブロックコポリマーを含む、オリゴマーおよびポリマーエーテルを使用してもよい。他のポリマーポリオールは、ポリオール開始剤、例えば、1, 3-プロパンジオールまたはエチレングリコールまたはプロピレングリコールなどのジオール、またはトリメチロールプロパンまたはペンタエリトリールなどのポリオールと、ラクトンまたはアルキレンオキシドの鎖延長試薬とを反応させることにより得ることができる。活性水素により開環させることができるラクトンは、当技術分野において周知である。好適なラクトンの例には、ε-カプロラクトン、δ-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ε-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、ε-メチル-γ-ブチロラクトン、ε-メチル-δ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-デカノラクトン、δ-デカノラクトン、ε-ノナンラクトン、ε-オクタノラクトン、およびこれらの組合せが含まれるが、これらに限定されない。好ましい一実施形態において、上記ラクトンはε-カプロラクトンである。有用な触媒は、ポリエステル合成のための上記のものを含む。あるいは、上記反応は、ラクトン環と反応する分子のヒドロキシル基のナトリウム塩を形成させることにより開始させることができる。同様なポリエステルポリオールは、ポリオール開始剤分子と1,2-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ酸とを反応させることにより得ることができる。

【0048】

他の実施形態において、ポリオール開始剤化合物を、オキシラン含有化合物と反応させて、ポリウレタンエラストマー重合で使用されるべきポリエーテルジオールを製造することができる。アルキレンオキシドポリマーセグメントには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-シクロヘキセンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、tert-ブチルエチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、1-デセンオキシド、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、1-ペンテンオキシド、およびこれらの組合せの重合生成物が含まれるが、これらに限定されない。オキシラン含有化合物は、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、およびこれらの組合せから選択される。アルキレンオキシドの重合は、典型的には塩基で触媒される。重合は、例えば、ヒドロキシル官能性開始剤化合物および触媒量の苛性、例えば、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、

10

20

30

40

50

またはカリウム *tert*-ブトキシドなどを装填すること、及びモノマーを反応に利用可能に保つのに十分な速度でアルキレンオキシドを加えることにより実施することができる。2個以上の異なったアルキレンオキシドモノマーは、同時添加によりランダム共重合させることもまたは逐次添加によりブロックで重合させることもできる。エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのホモポリマーまたはコポリマーが好ましい。テトラヒドロフランは、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 FSO_3^- 、および ClO_4^- のような対イオンを使用して、カチオン性開環反応により重合させることができる。開始は、第三級オキソニウムイオンの形成による。ポリテトラヒドロフランセグメントは、「リビングポリマー」として製造しされ、上記の任意のものなどのジオールのヒドロキシル基との反応により停止させることができる。ポリテトラヒドロフランは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMEG) としても知られている。任意の上記のポリオールが、この方法で、ポリオール開始剤として使用されて延長されてもよい。

【0049】

使用できる好適なポリカーボネートポリオールの例には、ポリオールとジアルキルカーボネート (ジエチルカーボネートなど)、ジフェニルカーボネート、またはジオキサロン (5-および6員環を有する環状カーボネートなど) との、触媒様アルカリ金属、スズ触媒、またはタン化合物の存在下における反応により製造されるものが含まれるが、これらに限定されない。有用なポリオールとして、これらの上記に言及した任意のものが含まれるが、これらに限定されない。芳香族ポリカーボネートは、通常ビスフェノール、例えば、ビスフェノール A とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとの反応により製造される。脂肪族ポリカーボネートは、特にカルバメート官能性材料が自動車 OEM または再仕上げトップコートにおいて使用されたときに、黄化に対してより高い耐性があるので好ましい可能性がある。

【0050】

ポリエステルポリオールは、(a) ポリカルボン酸またはそれらのエステル化され得る誘導体を、所望であればモノカルボン酸と一緒に、(b) ポリオールと、所望であれば、単官能性アルコールと一緒に、および (c) 所望であれば、他の改質成分と反応させることにより製造することができる。ポリカルボン酸およびそれらのエステル化され得る誘導体の例には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ハロフタル酸、例えばテトラクロロ-またはテトラブromoフタル酸など、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、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、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリシクロデカン-ジカルボン酸、エンドエチレンヘキサヒドロフタル酸、ショウノウ酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、およびシクロブタンテトラカルボン酸が含まれるが、これらに限定されない。脂環式ポリカルボン酸は、それらの *cis* もしくはそれらの *trans* 形態で、または2つの形態の混合物としてのいずれかで使用することができる。これらのポリカルボン酸のエステル化され得る誘導体として、1から4個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは4個までの炭素原子を有するヒドロキシアルコールによるそれらの単一のまたは複数のエステル、好ましくはメチルエステルおよびエチルエステル、ならびに存在する場合には、これらのポリカルボン酸の無水物が含まれる。ポリカルボン酸と一緒に使用することができる好適なモノカルボン酸の例として、安息香酸、*tert*-ブチル安息香酸、ラウリン酸、イソノナン酸および天然に存在する油の脂肪酸が含まれるが、これらに限定されない。好適なポリオールの例には、上ですべてに言及した任意のもの、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリメチルペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオールジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリ

トール、ジペンタエリトリトール、トリス - ヒドロキシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、および天然油由来のポリオールが含まれるが、これらに限定されない。ポリオールと一緒に使用することができるモノアルコールの例には、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、およびエトキシ化されたおよびプロポキシ化されたフェノールなどが含まれるが、これらに限定されない。好適な改質変成分の例には、ポリイソシアネートおよび/またはジエポキシド化合物、および所望であれば、モノイソシアネートおよび/またはモノエポキシド化合物も含む、ポリエステル官能基に対して反応性の基を含有する化合物が含まれるが、これらに限定されない。ポリエステルの重合は、公知の標準的方法により実施することができる。この反応は、従来 180 から 280 の間の温度で、所望であれば好適なエステル化触媒の存在下で実施されている。エステル化の重合のための典型的な触媒は、芳香族炭化水素、例えばキシレン、または(環状)脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサンなどの共留剤 (entraining agent) として少量の好適な溶媒を用いる還流下におけるプロトン酸、ルイス酸、チタンアルコキシド、およびジアルキルスズオキシド、例えばオクタン酸リチウム、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、パラ - トルエンスルホン酸である。

10

【0051】

ヒドロキシル官能基を有するポリウレタンも、高分岐ポリオールと共に、コーティング組成物に使用することができる。好適なポリウレタンポリオールの例には、ポリカプロラクトンポリエステルまたはポリカーボネートジオールを含む、ポリマージオール反応体のポリエーテルおよびポリエステルを使用して重合されたポリウレタンを含むがこれらに限定されないポリエステル - ポリウレタン、ポリエーテル - ポリウレタン、およびポリカーボネート - ポリウレタンが含まれる。これらのポリマージオールに基づくポリウレタンは、ポリマージオール(ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリテトラヒドロフランジオール、またはポリカーボネートジオール)、1種または複数のポリイソシアネート、および、任意に、1種または複数の鎖延長化合物の反応により製造される。用語として使用される鎖延長化合物は、イソシアネート基と反応性の2個以上の官能基、好ましくは2個の官能基を有する化合物、例えば、ジオール、アミノアルコール、およびジアミンなどである。好ましくは、ポリマージオールに基づくポリウレタンは、実質的に線状である(すなわち、実質的に全ての反応体が二官能性である)。

20

30

【0052】

ポリウレタンポリオールの製造に使用されるジイソシアネートは、芳香族、脂肪族、または脂環式であってもよい。有用なジイソシアネート化合物には、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、メチレンビス - 4 - シクロヘキシルイソシアネート (H_{12} MDI)、シクロヘキシルジイソシアネート (CHDI)、m - テトラメチルキシレンジイソシアネート (m - TMXDI)、p - テトラメチルキシレンジイソシアネート (p - TMXDI)、4, 4' - メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートとしても知られている)、2, 4 - または 2, 6 - トルエンジイソシアネート (TDI)、エチレンジイソシアネート、1, 2 - ジイソシアナトプロパン、1, 3 - ジイソシアナトプロパン、1, 6 - ジイソシアナトヘキサン(ヘキサメチレンジイソシアネートまたは HDI)、1, 4 - ブチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、メタ - キシリレンジイソシアネートおよびパラ - キシリレンジイソシアネート、4 - クロロ - 1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 5 - テトラヒドロ - ナフタレンジイソシアネート、4, 4' - ジベンジルジイソシアネート、およびキシリレンジイソシアネート (XDI)、およびこれらの組合せが含まれるが、これらに限定されない。分岐熱可塑性ポリウレタンを製造するために限られた量で使用することができる(任意に、単官能性アルコールまたは単官能性イソシアネートと共に)より多価の官能性ポリイソシアネートの例として、1, 2, 4 - ベンゼントリイソシアネート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、ビスクロ

40

50

ヘプタントリイソシアネート、トリフェニルメタン - 4 , 4 ' , 4 ' ' - トリイソシアネート、ジイソシアネートのイソシアヌレート、ジイソシアネートのピウレット、ジイソシアネートのアロファネート等が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 5 3 】

種々の実施形態において、ポリマージオールは、好ましくは少なくとも約 5 0 0 、より好ましくは少なくとも約 1 0 0 0 、さらにより好ましくは、少なくとも約 1 8 0 0 の質量平均分子量を有し、約 1 0 , 0 0 0 までの質量平均分子量を有するが、約 5 0 0 0 まで、特に約 4 0 0 0 までの質量平均分子量を有するポリマージオールも好ましい可能性がある。ポリマージオールは、約 5 0 0 から約 1 0 , 0 0 0 、好ましくは約 1 0 0 0 から約 5 0 0 0 、およびより好ましくは約 1 5 0 0 から約 4 0 0 0 の範囲内の質量平均分子量を有するの

10

【 0 0 5 4 】

ポリイソシアネート、ポリマージオール、およびジオールまたは他の鎖延長剤の反応は、典型的には、昇温で、好適な触媒、例えば第三級アミン、亜鉛塩、およびマンガン塩の存在下に実施される。ポリエステルジオールなどのポリマージオールの延長剤に対する比は、最終のポリウレタンエラストマーの所望の硬度または柔軟性に大きく依存して比較的広い範囲内で変えることができる。例えば、ポリエステルジオールの延長剤に対する当量の比率は、1 : 0 から 1 : 1 2 、より好ましくは、1 : 1 から 1 : 8 の範囲内であることができる。好ましくは、使用される 1 種または複数のジイソシアネートは、イソシアネートの当量の、活性水素を含有する材料の当量に対する全体としての比が、1 : 1 から 1 : 1 . 0 5 、およびより好ましくは、1 : 1 から 1 : 1 . 0 2 の範囲内にあるように釣り合わされる。ポリマージオールセグメントは、典型的にはポリウレタンポリマーの約 3 5 % から約 6 5 質量 % 、および好ましくはポリウレタンポリマーの約 3 5 % から約 5 0 質量 % である。

20

【 0 0 5 5 】

ポリシロキサンポリオールは、水素化ケイ素を含有するポリシロキサンを、2 個または 3 個の末端第 1 級ヒドロキシル基を含有するアルケニルポリアルキレンアルコール、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルおよびペンタエリトリールモノアリルエーテルなどのアリルポリアルキレンアルコールでヒドロシリル化することにより製造することができる。

30

【 0 0 5 6 】

上記の任意のポリオール樹脂およびポリマー、公知の方法に従って、例えば、「トランスカルバメート化」または「トランスカルバモイル化」と称される反応による、ヒドロキシル官能性材料とアルキルカルバメート、例えばメチルカルバメートまたはブチルカルバメートとの反応によってカルバメート基を有するように誘導体化することができる。コーティング組成物において使用するためのカルバメート官能性樹脂およびポリマーを形成する他の方法においては、樹脂およびポリマーは、カルバメート官能性モノマーを用いて重合させることができる。

40

【 0 0 5 7 】

また、高分岐ポリオールおよび任意のさらなる活性水素官能性樹脂またはポリマーを含有するコーティング組成物は、ヒドロキシル基と反応性である少なくとも 1 種の架橋剤または硬化剤、例えば活性メチロール、メチルアルコキシ、またはブチルアルコキシ基を有するアミノプラスト架橋剤；ブロックまたはアンブロックイソシアネート基を有し得るポリイソシアネート架橋剤；ポリ無水物；ならびにヒドロキシルおよび高分岐ポリオールのカルボン酸基と反応性であり得るポリエポキシド官能性架橋剤または硬化剤を含む。

【 0 0 5 8 】

アミノプラストまたはアミノ樹脂は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、Encyclopedia of Polymer Science and Technology 第 1 巻、7 5 2 ~ 7 8 9 頁 (1 9 8 5) に記載されている。アミノプラス

50

トは、活性化された窒素と比較的低い分子量のアルデヒドとの反応により、任意に、さらにアルコール（好ましくは、メタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどの1個から4個の炭素原子を有するモノアルコール）との反応により得られて、エーテル基を形成する。活性化された窒素の好ましい例は、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキシルカルボグアナミン、およびアセトグアナミンなどの活性化されたアミン；尿素自体、チオ尿素、エチレン尿素、ジヒドロキシエチレン尿素、およびグアニル尿素；グリコルリルを含む尿素；ジシアンジアミドなどのアミド；および少なくとも1個の第1級カルバメート基または少なくとも2個の第2級カルバメート基を有するカルバメート官能性化合物である。活性化された窒素は比較的低い分子量のアルデヒドと反応させられる。該アルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、またはアミノプラスチック樹脂の製造に使用される他のアルデヒドから選択されてもよいが、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド、特にホルムアルデヒドが好ましい。活性化された窒素基は、少なくとも部分的にアルデヒドでアルキロール化され、完全にアルキロール化されることもある。好ましくは活性化された窒素基は完全にアルキロール化される。該反応は、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第3,082,180号で教示されているように、酸により触媒されてもよい。

10

【0059】

活性化された窒素とアルデヒドとの反応により形成された任意のアルキロール基は、1個または複数の単官能性アルコールにより部分的にまたは完全にエーテル化することができる。単官能性アルコールの好適な例には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブチルアルコール、ベンジルアルコール等が含まれるが、これらに限定されない。1個から4個の炭素原子を有する単官能性アルコールおよびこれらの混合物が好ましい。エーテル化は、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,105,708号および第4,293,692号で開示された方法により実施することができる。該アミノプラスチックは、少なくとも部分的にエーテル化されていてもよく、種々の実施形態において該アミノプラスチックは完全にエーテル化されている。例えば、アミノプラスチック化合物は、複数のメチロールおよび/またはエーテル化されたメチロール基、ブチロール基、またはアルキロール基を有することができ、それらは任意の組合せでおよび非置換の窒素水素と共に存在し得る。好適な硬化剤化合物の例として、モノマーまたはポリマーメラミン樹脂および部分的にまたは完全にアルキル化されたメラミン樹脂を含むメラミンホルムアルデヒド樹脂、および尿素樹脂（例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのメチロール尿素、およびブチル化された尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルコキシ尿素）が含まれるが、これらに限定されない。完全にエーテル化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂の一例はヘキサメチルメラミンであるが、これらに限定されない。

20

30

【0060】

アルキロール基は、自己反応が可能でオリゴマーおよびポリマーアミノプラスチック架橋剤を形成する。有用な材料は、重合度により特徴づけられる。メラミンホルムアルデヒド樹脂として、数平均分子量が約2000未満、より好ましくは1500未満、およびさらにより好ましくは1000未満の樹脂を使用することが好ましい。

40

【0061】

アミノプラスチック架橋剤を含むコーティング組成物は、硬化反応を増強する強酸触媒をさらに含むこともできる。そのような触媒は、当技術分野において周知であり、例えば、パラ-トルエンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェニル酸リン酸（*phenyl acid phosphate*）、マレイン酸モノブチル、リン酸ブチル、およびヒドロキシリン酸エステルを含む。強酸触媒は、例えばアミンでブロックされることが多い。

【0062】

特に再仕上げコーティングのために、ポリイソシアネート架橋剤が一般に使用される。好適なポリイソシアネート架橋剤の例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,

50

4 - および / または 2, 4, 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等のアルキレンポリイソシアネート、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート)、2, 4' - および / または 4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、3 - イソシアナト - メチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2, 4' - および / または 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4 - および / または 2, 6 - ジイソシアナトトルエン、ナフチレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ならびにこれらのポリイソシアネートの混合物が含まれるが、これらに限定されない。一般的に、3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが使用され、これらはジイソシアネートの誘導体または付加体であってもよい。有用なポリイソシアネートは、過剰量のイソシアネートと水、ポリオール (例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノール A、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、グリセリン、ソルビトール、もしくはペンタエリスリトール) との反応によって、またはイソシアネートとそれ自体との反応からイソシアヌレートを生じさせることで得ることができる。例には、例えば米国特許第 3, 124, 605 号および米国特許第 3, 201, 372 号または DE - OS 1, 101, 394 に記載されているものなどのビウレット基含有ポリイソシアネート、例えば米国特許第 3, 001, 973 号、DE - PS 1, 022, 789、1, 222, 067、および 1, 027, 394、ならびに DE - OS 1, 929, 034 および 2, 004, 048 に記載されているものなどのイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、例えば DE - OS 953, 012、BE - PS 752, 261、または米国特許第 3, 394, 164 号および同第 3, 644, 457 号に記載されているものなどのウレタン基含有ポリイソシアネート、DE - PS 1, 092, 007、米国特許第 3, 152, 162 号、ならびに DE - OS 2, 504, 400、2, 537, 685、および 2, 552, 350 に記載されているものなどのカルボジイミド基含有ポリイソシアネート、例えば GB - PS 994, 890、BE - PS 761, 626、および NL - OS 7, 102, 524 に記載されているものなどのアロファネート基含有ポリイソシアネート、ならびに EP - A 0, 377, 177 に記載されているものなどのウレトジオン基含有ポリイソシアネートが含まれ、各参考文献が参照により本明細書に組み込まれる。

【0063】

再仕上げコーティング組成物のためのそのようなイソシアネート架橋剤は、一般に、ヒドロキシル官能性フィルム形成成分とは別個に保管され、適用の直前にそれと組み合わせられる。例えば、二部式、または二剤、または二成分再仕上げコーティング組成物は、架橋部分、パッケージ、または成分中に、脂肪族ビウレット、ならびにヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートなどのイソシアヌレートのうちの 1 種を含み得る。

【0064】

スズ触媒などのウレタン反応のための硬化触媒を、コーティング組成物において使用することができる。典型的な例は、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキシド、およびビスマスオクトエートを含む、スズおよびビスマス化合物であるが、これらに限定されない。使用される場合、触媒は、典型的には、不揮発性ビヒクルの総質量に対して、約 0.05 から 2 質量パーセントのスズの量で存在する。

【0065】

また、二無水物も高分岐ポリオールを架橋するために使用することができる。二環のカルボン酸無水物の例には、ピロメリット酸二無水物、エチレンジアミンテトラ酢酸二無水物、シクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン - 2, 3, 4, 5 - テトラカ

ルボン酸二無水物、およびシクロヘキサン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物が含まれるが、これらに限定されない。

【0066】

ポリエポキシド架橋剤には、エポキシド基を有するアクリル系ポリマー、例えばアリルグリシジルエーテル、酢酸グリシジル、またはグリシジルメタクリレートのコポリマー、ならびにポリオールおよびポリカルボン酸のポリグリシジルエステルおよびエーテルが含まれる。

【0067】

高分岐ポリオールで製造されるコーティング組成物は、溶媒、顔料、充填剤、または通例の添加剤をさらに含んでもよい。

【0068】

溶媒は、コーティング組成物中で任意に利用することができる。コーティング組成物は、例えば、粉末の形態で配合されることもあるが、該組成物は実質的に液体状態であることが望ましいことが多く、それは、高分岐ポリオール、架橋剤、および1種または複数の他のフィルム形成材料を溶解または分散する溶媒の使用により達成することができる。一般的に、成分の溶解性特性に応じて、溶媒は任意の有機溶媒および/または水であることができる。好ましい実施形態において、溶媒は、極性有機溶媒である。例えば、該溶媒は、極性脂肪族溶媒または極性芳香族溶媒であり得る。ケトン、エステル、酢酸エステル、非プロトン性アミド、非プロトン性スルホキシド、および非プロトン性アミン溶媒が、有用な溶媒である。具体的な有用な溶媒の例には、ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトンなど、エステル、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど、脂肪族および/または芳香族炭化水素、例えば、トルエン、キシレン、溶媒ナフサ、および鉱物揮発油など、エーテル、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテルなど、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、および*tert*-ブタノールなど、窒素含有化合物、例えば、*N*-メチルピロリドンおよび*N*-エチルピロリドンなど、ならびにこれらの組合せが含まれる。実施例の実施形態において、液体媒体は、水、または水と少量の水溶性有機溶媒もしくは水混和性共溶媒との混合物である。コーティング組成物中の溶媒は、約0.01質量%から約99質量%の量で、または約10質量%から約60質量%の量で、または約30質量%から約50質量%の量で存在してもよい。

【0069】

コーティング組成物が、ベースコートトップコート、モノコートトップコート、またはプライマーとして配合される場合、それらは、特別の効果顔料を含む顔料および充填剤を含有する。ベースコートおよびモノコートトップコートコーティング組成物中で利用され得る特別の効果顔料の例には、メタリック、真珠光沢、および色可変効果フレイク顔料が含まれるが、これらに限定されない。メタリック（真珠光沢、および色可変を含む）トップコートの色は、1種または複数の特別のフレイク顔料を使用して製造される。メタリック色はゴニオアパレント（ゴニオアパレント）効果を有する色と一般的に定義される。例えば、the American Society of Testing Methods (ASTM) の文書 F 284 では、メタリックは、「金属フレイクを含有するゴニオアパレント材料の外見に関わる」と定義されている。メタリックベースコートの色は、アルミニウムフレイク顔料、コーティングされたアルミニウムフレイク顔料、銅フレイク顔料、亜鉛フレイク顔料、ステンレス鋼フレイク顔料、および青銅フレイク顔料のようなメタリックのフレイク顔料を使用して、および/または二酸化チタンでコーティングされたマイカ顔料および酸化鉄でコーティングされたマイカ顔料のような処理されたマイカを含む真珠光沢のフレイク顔料を使用して製造することができ、コーティングに異なった角度で見たときに異なった外見（反射率または色）を与える。金属フレイクは、コーンフレイクタイプ、レンズ状、または循環耐性であることができ、マイカは、天然、合成、または

10

20

30

40

50

酸化アルミニウムタイプであることができる。フレーク顔料は、高い剪断によりフレークまたはそれらの結晶性形態を破壊されるかまたは曲げられて、ゴニオパレント効果が減少するかまたは損なわれるので、凝集させず、および高い剪断下で破碎しない。フレーク顔料は、低い剪断下における攪拌によりバインダー成分中に申し分なく分散される。1種または複数のフレーク顔料は、高固体コーティング組成物中に、各場合に全バインダー質量に対して約0.01wt%から約50wt%または約15wt%から約25wt%の量で含まれ得る。市販のフレーク顔料の例には、BASF社から入手できるPALIOCROME（登録商標）顔料が含まれるが、これらに限定されない。

【0070】

ベースコートおよびモノコートトップコートコーティング組成物中で利用することができる他の好適な顔料および充填剤の例として、無機顔料、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、カーボンブラック、黄土、シエナ土、コハク、赤鉄鉱、褐鉄鉱、赤色酸化鉄、透明な赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、褐色酸化鉄、酸化クロムグリーン、クロム酸ストロンチウム、リン酸亜鉛、ヒュームドシリカなどのシリカ、炭酸カルシウム、タルク、バライト（ブルシアンブルー）、およびウルトラマリンなど、ならびに有機顔料、例えば、メタル化および非メタル化アゾレッド、キナクリドンレッドおよびバイオレット、ペリレンレッド、銅フタロシアニンプルーおよびグリーン、カルバゾールバイオレット、モノアリーライドおよびジアリーライドイエロー、ベンゾイミドアゾロニイエロー、トリルオレンジ、ナフトールオレンジなど、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウム等に基づくナノ粒子が含まれるが、これらに限定されない。1種または複数の顔料は、好ましくは、樹脂またはポリマー中に、またはすでに記載された種類のバインダー樹脂などの顔料分散剤と共に、公知の方法によって分散される。一般的に、顔料および分散する樹脂、ポリマー、または分散剤は、顔料凝集塊を一次顔料粒子に破壊するのに十分高い剪断下で接触されて、顔料粒子の表面を分散樹脂、ポリマー、または分散剤で濡らす。凝集塊の破壊および1次顔料粒子の濡れは、顔料安定性および発色のために重要である。顔料および充填剤は、典型的には、コーティング組成物の全質量に対して約60質量%までの量で利用することができる。使用される顔料の量は、顔料の性質および色の深さに依存し、および/またはそれが作ることを意図する効果の強度により、および着色コーティング組成物における顔料の分散性にも依存する。各場合に、着色コーティング組成物の全質量に対する顔料含有率は、好ましくは、0.5質量%から50質量%、より好ましくは1質量%から30質量%、非常に好ましくは2質量%から20質量%、さらに特に2.5質量%から10質量%である。

【0071】

クリアコートコーティング組成物は、通常、顔料を含まないが、該組成物から作られるクリアコートコーティング層の透明度または所望の明澄度に不都合に影響しない少量の着色剤または充填剤を含むことができる。

【0072】

追加の所望の、通例のコーティング添加剤には、例えば、界面活性剤、安定剤、浸潤剤、分散剤、接着促進剤、UV吸収剤、立体障害アミン光安定剤、例えば、HALS化合物、ベンゾトリアゾールまたはオキサニリドなど；フリーラジカルスカベンジャー；滑り添加剤；消泡剤；先行技術から共通の知識の種類の反応性希釈剤；浸潤剤、例えば、シロキサン、フッ素化合物、カルボン酸モノエステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸およびそれらのコポリマー、例えばポリブチルアクリレート、またはポリウレタンなど；接着促進剤、例えば、トリシクロデカンジメタノールなど；流動制御剤；フィルム形成助剤、例えば、セルロース誘導体など；レオロジー制御添加剤、例えば、特許WO94/22968、EP-A-0276501、EP-A-0249201またはWO97/12945から知られている添加剤など；例えばEP-A-0008127で開示されたような架橋したポリマー微粒子；無機層状ケイ酸塩、例えば、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイトタイプのナトリウム-マグネシウムおよびナトリウム-マグネシウム-フッ素-リチウム層状ケイ酸塩など；シリカ、例えば、Aerosils（登録商標）など

10

20

30

40

50

；またはイオン性および/または会合性基を含有する合成ポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリビニルピロリドン、スチレン-無水マレイン酸コポリマーまたはエチレン-無水マレイン酸コポリマーおよびそれらの誘導体、または疎水的に修飾されたエトキシ化されたウレタンまたはポリアクリレートなど；防炎剤等が含まれる。典型的なコーティング組成物は、そのような添加剤の1種または組合せを含む。

【0073】

コーティング組成物は、当技術分野において任意の周知の多くの技術によってコーティングすることができる。これらの技法には、例えば、スプレーコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、ナイフコーティング、塗り、注ぎ、浸漬、含浸、したたせまたはローリング等が含まれる。自動車車体のパネルのためには、スプレーコーティングが典型的に使用される。例えば、圧搾空気スプレー、エアレススプレー、高速回転、静電スプレー適用などを、単独でまたは熱風スプレーなどの熱スプレー適用と併用して、スプレー適用方法を使用することが好ましい。

10

【0074】

本発明のコーティング組成物およびコーティング系は、技術的および美的に特に要求の厳しい自動車OEM仕上げ、さらに自動車再仕上げの分野で、特に使用される。コーティング組成物は、単段階および多段階の両方のコーティング方法で、特に、着色ベースコートまたはモノコートコーティング層が、コーティングされていないまたは予備コーティングされている基材に最初に適用されて、その後で、着色フィルムがベースコートコーティングである場合、別のコーティング層が任意に適用され得る方法で使用することができる。したがって、本発明は、少なくとも1層の着色ベースコートを含み、その上に配置された少なくとも1層のクリアコートを含んでもよいマルチコートコーティング系も提供し、ここで、上記のクリアコートまたはベースコート、またはそれらの両方は、本明細書で開示された高分岐ポリオールを含有するコーティング組成物から製造されるものである。ベースコートおよびクリアコートコーティング組成物の両方が、開示された高分岐ポリオールを含んでもよい。

20

【0075】

適用されたコーティング組成物は、ある静止時間または「フラッシュ」期間の後、硬化することができる。静止時間は、例えば、コーティングフィルムの平準化および揮発分の除去のために、または溶媒などの揮発性構成要素の蒸発のために役立つ。静止時間は、上昇した温度の適用により、または低下させた湿度により、これがコーティングフィルムに、例えば未完成の架橋など如何なる損傷または変質も残さなければ、支援されまたは短縮され得る。コーティング組成物の熱硬化は、方法に関して変わったところはないが、その代わりに、強制通風炉中の加熱またはIRランプによる照射などの典型的な公知方法により行われる。熱硬化は複数の段階で行うこともできる。別の好ましい硬化方法は、近赤外(NIR)照射による硬化方法である。硬化の種々の方法が使用され得るが、熱硬化が好ましい。一般的に、熱硬化は、コーティングされた物品を、主として照射の熱源により提供される上昇した温度に曝露することにより実施される。適用後、適用されたコーティング層は、30から200、または40から190、または50から180の温度の熱で、1分から10時間まで、より好ましくは2分から5時間まで、および特に3分から3時間の時間で硬化されるが、自動車再仕上げのために使用される、好ましくは30から90の間の温度の場合には、より長い硬化時間を使用することができる。高分岐ポリオールは、再仕上げコーティング用、およびより高温で硬化される元の仕上げコーティング用の両方で使用することができる。再仕上げコーティング組成物を適用するための典型的な方法は、適用と、室温または30から90の間の上昇した温度での硬化を伴う乾燥とを含む。OEMコーティングは、典型的には、より高い温度、例えば約110から約135で硬化される。硬化時間は、使用される特定の成分および層の厚さなどの物理的パラメータに応じて変更されるであろうが、しかしながら、典型的な硬化時間は、約15から約60分、および好ましくは、ブロックされた酸触媒系に対して約15~25分、および

30

40

50

ブロックされていない酸触媒系に対して約10～20分の範囲である。

【0076】

形成されて硬化されたベースコート層は、所望の色およびその色を提供する連続した層を形成させるために必要な厚さに主として依存して、約5から約75 μm の厚さを有することができる。形成されて硬化されたクリアコート層は、典型的には約30 μm から約65 μm の厚さを有する。

【0077】

コーティング組成物は、被覆のない鋼、リン酸化された鋼、亜鉛めっきされた鋼、またはアルミニウムなどの金属基材、ならびにプラスチックおよび複合体などの非メタリックの基材を含む多くの異なるタイプの基材に適用することができる。上記基材は、硬化されたまたは未硬化の電着されたプライマー、プライマーサーフェーサー、および/またはベースコートの層などの別のコーティングの層をその上にすでに有するこれらの材料の任意のものであってもよい。

10

【0078】

基材は、電着（エレクトロコート）プライマーで最初に下塗りされてもよい。電着組成物は、自動車車両のコーティング作業で使用される任意の電着組成物であることができる。エレクトロコート組成物の例には、BASFにより販売されているエレクトロコーティング組成物が含まれるが、これに限定されない。電着コーティング浴は、通常、水または水の混合物および有機共溶媒中でイオン性安定化（例えば、塩形成アミン基）を有する主フィルムを形成するエポキシ樹脂を含む水性分散液またはエマルジョンを含む。熱の適用などの好適な条件下で主樹脂の官能基と反応し得る架橋剤は、主フィルムを形成する樹脂と共に乳化されて、その結果、コーティングを硬化する。架橋剤の好適な例には、ブロックポリイソシアネートが含まれるが、これらに限定されない。電着コーティング組成物は、通常、1種または複数の顔料、触媒、可塑剤、融着助剤、消泡剤、流動制御剤、浸潤剤、界面活性剤、UV吸収剤、HALS化合物、抗酸化剤、および他の添加剤を含む。

20

【0079】

電着コーティング組成物は、好ましくは、10から35 μm の厚さの乾燥フィルムに適用される。適用後、コーティングされた車体は、浴から取り出されて脱イオン水ですすぐられる。そのコーティングは、好適な条件下で、例えば、約135から約190で約15分から約60分の間焼きつけることにより硬化することができる。

30

【0080】

本発明のコーティング組成物から製造された本発明のコーティングは、エレクトロコート、サーフェーサーコート、ベースコート系またはすでに硬化された典型的な公知のクリアコート系にさえ強く接着するので、それらは、自動車OEM仕上げにおける使用だけでなく、自動車再仕上げのために、またはすでに塗装された自動車車体の組み立てユニットの擦過防止のためにも抜群に適している。

【0081】

以下の実施例は、記載されたおよび特許請求された方法および組成物の範囲を例示するが、決して限定しない。全ての部は、特に断らない限り質量部である。

【実施例】

40

【0082】

本発明の実施例1、可撓性高分岐ポリオール合成

反応器に、13.056質量部のトリメチロールプロパン、9.371質量部のセバシン酸、および1.289質量部の混合キシレンを装填した。反応器の内容物を混合し、230に加熱した。副生物の水はそれが生成される際に除去し、温度を200よりも上で約5時間維持し、次に、キシレンの大部分を可能な限り除去し、反応生成物を90に冷却した。その後、反応器に、9.215質量部の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物（60）および4.533質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルを添加した。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後（温度は150未満に保ちながら）、反応器の内容物を136に加熱し、次に再び90に冷却し、18.4

50

23質量部の追加の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物(60)を添加し、その後0.258質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後(温度は150未満に保ちながら)、反応器の内容物を145に加熱した。温度は145で90分間維持し、その後140に冷却した。温度を140~148の間に保ちながら、41.053質量部のCardura(商標)E10-P(Momentive、Columbus、OHから入手した、Versatic(商標)酸、ネオカルボン酸のグリシジルエステルであり、カルボキシル基に対して位の炭素がメチル基および2個のヒドロカルビル基を有し、合計で7個の炭素原子を有する)を約90分間にわたって添加し、その後0.767質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応混合物を145で3時間保持し、その後冷却し、2.036質量部のAromatic 100で還元した。

10

【0083】

本発明の実施例2、可撓性高分岐ポリオール合成

反応器に、10.898質量部のトリメチロールプロパン、20.645質量部のPrisol 1009(ダイマー脂肪酸、Croda International Plcから入手した)、および1.266質量部の混合キシレンを装填した。反応器の内容物を混合し、230に加熱した。副生物の水はそれが生成される際に除去し、温度を200よりも上で約5時間維持し、次に、キシレンの大部分を可能な限り除去し、反応生成物を90に冷却した。その後、反応器に、7.927質量部の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物(60)および4.508質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルを添加した。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後(温度は150未満に保ちながら)、反応器の内容物を136に加熱し、次に再び90に冷却し、15.864質量部の追加の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物(60)を添加し、その後0.253質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後(温度は150未満に保ちながら)、反応器の内容物を145に加熱した。温度は145で90分間維持し、その後140に冷却した。温度を140~148の間に保ちながら、35.347質量部のCardura(商標)E10-Pを約90分間にわたって添加し、その後0.76質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応混合物を145で3時間保持し、その後冷却し、2.533質量部のAromatic 100で還元した。

20

30

【0084】

本発明の実施例3、可撓性がより低い高分岐ポリオール合成

反応器に、13.442質量部のトリメチロールプロパン、7.073質量部のアジピン酸、および1.267質量部の混合キシレンを装填した。反応器の内容物を混合し、230に加熱した。副生物の水はそれが生成される際に除去し、温度を200よりも上で約5時間維持し、次に、キシレンの大部分を可能な限り除去し、反応生成物を90に冷却した。その後、反応器に、9.411質量部の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物(60)および4.509質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルを添加した。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後(温度は150未満に保ちながら)、反応器の内容物を136に加熱し、次に再び90に冷却し、18.817質量部の追加の溶融ヘキサヒドロフタル酸無水物(60)を添加し、その後0.253質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応器の内容物を攪拌し、115に加熱した。発熱がピークに達した後(温度は150未満に保ちながら)、反応器の内容物を145に加熱した。温度は145で90分間維持し、その後140に冷却した。温度を140~148の間に保ちながら、41.934質量部のCardura(商標)E10-Pを約90分間にわたって添加し、その後0.76質量部の3-エトキシプロピオン酸エチルでフラッシュした。反応混合物を145で3時間保持し、その後冷却し、2.533質量部のAromatic 100で還元した。

40

【0085】

50

コーティングの実施例

本発明のシルバーベースコートコーティング組成物の実施例 4 を、可撓性高分岐ポリオールを用いずに製造したシルバーベースコート比較例 A と比較した。以下の表 1 に組成を示す。全ては質量部である。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

表 1

成分	本発明の実施例4	比較例A
実施例3の可撓性高分岐ポリオール	6.85	0.00
ヒドロキシル官能性アクリル系樹脂1	9.00	9.00
ヒドロキシル官能性アクリル系樹脂2	4.54	11.39
メラミン樹脂1	6.25	6.25
メラミン樹脂2	6.25	6.25
レオロジー制御樹脂	26.51	26.51
アクリル系流動制御樹脂	0.04	0.04
UV吸収剤	0.15	0.15
酸触媒	2.05	2.05
CAB溶液	2.03	2.03
アルミニウム顔料スラリー	23.25	23.25
プロピオン酸ペンチル	2.92	2.92
Solvesso 100	3.00	3.00
酢酸ブチル	7.17	7.17

10

20

30

【 0 0 8 7 】

実施例 4 および比較例 A のシルバーベースコート組成物の揮発性有機分含量を、各々、ASTM 試験方法 D 3 9 6 0 に従って測定した。実施例 4 の揮発性有機分含量は、比較例 A の揮発性有機分含量よりも 7 % 低かった。

【 0 0 8 8 】

実施例 4 および比較例 A のシルバーベースコート組成物の各々を、試験パネルに適用した。市販のクリアコートをこれらのベースコート上に適用し、次いで、この複合ベースコート-クリアコートコーティングを硬化させた。試験パネルを、SAE J 4 0 0 の試験手順に従って、グラベロメーター試験 (gravelometer testing) にかけた。簡潔に述べれば、SAE J 4 0 0 の手順では、パネルを、砂利試験 (gravel test) 前に 1 時間 - 2 0 分に冷却される。グラベロメーター試験機内に、砂利の通路に対して 9 0 度の直立位置でパネルを位置付ける。1 パイントの砂利を、7 0 p s i の気圧でパネル上に吹き付ける。その後、パネルを室温まで温め、3 M 8 9 8 ストラッピングテープを用いてテープ引張を行い、ストーンチップング (stone chipping) の程度およびチップのサイズを観察する。実施例 4 の試験パネルは、比較例 A の試験パネルと比較して、金属へのチップが 6 0 % 少ないことが観察された。

40

【 0 0 8 9 】

本発明の白色ベースコートコーティング組成物実施例 5 を、可撓性高分岐ポリオールを用いずに製造した白色ベースコート比較例 B と比較した。以下の表 2 に組成を示す。全ては質量部である。

50

【 0 0 9 0 】

【 表 2 】

表 2

成分	本発明の実施例5	比較例B
実施例3の可撓性高分岐ポリオール	12.59	0.00
ヒドロキシル官能性アクリル系樹脂1	6.03	6.03
ヒドロキシル官能性アクリル系樹脂2	4.79	17.38
メラミン樹脂1	9.43	9.43
レオロジー制御樹脂	11.45	11.45
アクリル系流動制御樹脂	0.09	0.09
UV吸収剤	0.13	0.13
酸触媒	1.59	1.59
白色顔料ペースト1	36.46	36.46
顔料ペースト2	5.55	5.55
色味顔料ペースト1	0.01	0.01
色味顔料ペースト2	0.03	0.03
エタノール、88%変性	1.00	1.00
酢酸ブチル	10.85	10.85

10

20

【 0 0 9 1 】

実施例 5 および比較例 B の白色ベースコート組成物の揮発性有機分含量を、各々、ASTM 試験方法 D 3 9 6 0 に従って測定した。実施例 5 の揮発性有機分含量は、比較例 B の揮発性有機分含量よりも 6 % 低かった。

【 0 0 9 2 】

実施例 5 および比較例 B の白色ベースコート組成物の各々を、試験パネルに対して適用した。市販のクリアコートをこれらのベースコート上に適用し、次いで、この複合ベースコート-クリアコートコーティングを硬化させた。試験パネルを、SAE J 4 0 0 の試験手順に従って、グラベロメーター試験にかけた。実施例 5 の試験パネルは、比較例 B の試験パネルと比較して、金属へのチップが 5 0 % 少ないことが観察された。

30

【 0 0 9 3 】

実施形態の前述の記載は、例示および説明の目的のために提供した。それは、網羅的であることまたは本発明を限定することは意図しない。特定の実施形態の個々の要素または特徴は、その特定の実施形態に一般的に限定されずに、適用可能な場合には、特に示されていても記載されていなくても、互換的であり、選択された実施形態で使用することができる。同じことをさまざまに変化させることもできる。そのような変形形態は本発明からの逸脱とみなされるべきではなく、全てのそのような変更形態は、本発明の範囲内に含まれることが意図される。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/18 C09D167/00 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.
Y	US 2002/026015 A1 (RAMESH SWAMINATHAN [US]) 28 February 2002 (2002-02-28) paragraphs [0014] - [0016], [0038], [0040]; claim 12 -----	1-15
Y	US 2007/213501 A1 (BRUCHMANN BERND [DE] ET AL) 13 September 2007 (2007-09-13) paragraphs [0002], [0023], [0043], [0048] -----	1-15
A	WO 96/07688 A1 (INST POLYMERUTVECKLING AB [SE]; RAANBY BENGT [SE]; WENFANG SHI [CN]) 14 March 1996 (1996-03-14) page 1, line 36 - page 2, line 7; claim 1 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 4 September 2015		Date of mailing of the international search report 17/09/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Scheuer, Sylvie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2002026015	A1	28-02-2002	AU 1469201 A	03-07-2001
			CA 2404025 A1	28-06-2001
			EP 1242509 A1	25-09-2002
			ES 2435817 T3	23-12-2013
			MX PA02004798 A	30-08-2002
			US 6569956 B1	27-05-2003
			US 2002026015 A1	28-02-2002
			US 2002082359 A1	27-06-2002
			WO 0146296 A1	28-06-2001
			-----	-----
US 2007213501	A1	13-09-2007	AT 465202 T	15-05-2010
			AU 2005250107 A1	15-12-2005
			BR P10511586 A	02-01-2008
			CA 2563710 A1	15-12-2005
			CN 1961023 A	09-05-2007
			DE 102004026904 A1	22-12-2005
			EP 1756197 A1	28-02-2007
			ES 2343422 T3	30-07-2010
			JP 2008501048 A	17-01-2008
			JP 2012111963 A	14-06-2012
			KR 20070034533 A	28-03-2007
			US 2007213501 A1	13-09-2007
			US 2009275680 A1	05-11-2009
			US 2009281271 A1	12-11-2009
WO 2005118677 A1	15-12-2005			
-----	-----	-----	-----	
WO 9607688	A1	14-03-1996	AT 187467 T	15-12-1999
			AU 704344 B2	22-04-1999
			AU 3489395 A	27-03-1996
			CA 2198755 A1	14-03-1996
			CN 1163626 A	29-10-1997
			DE 69513840 D1	13-01-2000
			DE 69513840 T2	27-07-2000
			DK 0779908 T3	08-05-2000
			EP 0779908 A1	25-06-1997
			ES 2140704 T3	01-03-2000
			GR 3032356 T3	27-04-2000
			JP 3459647 B2	20-10-2003
			JP H10505377 A	26-05-1998
			NO 971061 A	30-04-1997
			PT 779908 E	31-05-2000
			RU 2162861 C2	10-02-2001
			US 5834118 A	10-11-1998
WO 9607688 A1	14-03-1996			
-----	-----	-----	-----	

フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 4J029 AB01 AB04 AE11 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06 CD03 FC02
FC03 FC04 FC05 HB06 JB24 KH01
4J038 DD081 PC02