(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2009-510194
(P2009-510194A)
(43)公表日　平成21年3月12日(2009.3.12)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 175/04	(2006.01)	C09D 175/04		4F006
C08F 2/44	(2006.01)	C08F 2/44	C	4J011
C08F 279/02	(2006.01)	C08F 279/02		4J026
C08J 7/04	(2006.01)	C08J 7/04	CERE	4J038
		C08J 7/04	CEZ	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2008-532455 (P2008-532455)
(86)(22)出願日　平成18年9月22日 (2006.9.22)
(85)翻訳文提出日　平成20年3月21日 (2008.3.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2006/037134
(87)国際公開番号　WO2007/050213
(87)国際公開日　平成19年5月3日 (2007.5.3)
(31)優先権主張番号　60/719,657
(32)優先日　平成17年9月22日 (2005.9.22)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂基材用の付着コーティング組成物

(57)【要約】
本発明は、未処理の熱可塑性および熱硬化性樹脂基材上に適用すると、基材上に付着コーティングを生成する、コーティング組成物に係る。組成物は、架橋可能成分と、架橋成分とを含む。架橋可能成分は、平均で１～１０、好ましくは１～４、より好ましくは１～２個の水酸基を有する１つ以上のエチレン性不飽和モノマーと、飽和炭化水素ポリマーとを含むモノマー混合物から重合された少なくとも１つの架橋可能コポリマーを含有するポリマーミックスを含む。架橋可能成分は、式R^1（R^2－ＮＣＯ）$_n$の１つ以上の脂環式ポリイソシアネートを含む。式中、R^1は置換または非置換脂環式基であり、R^2は直接結合、直鎖状脂肪族基または分岐脂肪族基から独立に選択され、ｎは２～１０である。本コーティング組成物は、樹脂基材の前処理を一切することなく、自動車および一般商業用途に用いるようなオレフィン基材上に付着コーティングを生成するのに好適である。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
樹脂基材上に適用した場合に基材上に付着コーティングを生成するコーティング組成物であって、
（ａ）平均で１～１０個の水酸基を有する１つ以上のエチレン性不飽和モノマーと、飽和炭化水素ポリマーとを含むモノマー混合物から重合された少なくとも１つの架橋可能コポリマーを含有するポリマーミックスを含む架橋可能成分と、
（ｂ）式：
$R^1(R^2-NCO)_n$
の脂環式ポリイソシアネートであって、式中、R^1は環に約３～２０個の炭素原子を含有する置換または非置換脂環式基であり、R^2は直接結合、直鎖状脂肪族基または分岐脂肪族基から独立に選択され、前記脂肪族基は１～６個の炭素原子を有し、ｎは２～１０である脂環式ポリイソシアネートを含む架橋成分と
を含むコーティング組成物。
【請求項２】
前記飽和炭化水素ポリマーが、テレケリックポリマージオール、ブタジエンから重合された鎖状コポリマーである請求項２に記載の組成物。
【請求項３】
前記架橋可能コポリマーのＧＰＣ数平均分子量が２０００～２０，０００の範囲である請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
前記架橋可能コポリマーのＴｇが－４０℃～＋７０℃の範囲である請求項１に記載の組成物。
【請求項５】
前記モノマー混合物が、全て前記架橋可能成分の１００重量部に基づく重量部で、７０部～９９部の範囲の前記エチレン性不飽和モノマーおよび１部～３０部の前記飽和炭化水素ポリマーを含む請求項１に記載の組成物。
【請求項６】
前記モノマー混合物が、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、イタコン酸またはこれらの組み合わせをさらに含む請求項１または５に記載の組成物。
【請求項７】
前記脂環式ポリイソシアネートが、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートである請求項１に記載の組成物。
【請求項８】
前記架橋成分中の前記脂環式ポリイソシアネートが、架橋可能成分および架橋成分の総重量に基づいて１２～２５重量パーセントの範囲である請求項１に記載の組成物。
【請求項９】
前記架橋成分が、ヘキサメチレンジイソシアネート、メターテトラメチルキシリレンジイソシアネートまたはトルエンジイソシアネートの１つ以上の三量体をさらに含む請求項１に記載の組成物。
【請求項１０】
前記イソシアネート基が、前記基をモノマーアルコールと反応させることによりブロックされている請求項１に記載の組成物。
【請求項１１】
前記モノマーアルコールが脂肪族アルコールである請求項１０に記載の組成物。
【請求項１２】

前記脂肪族アルコールが、シクロヘキサノール、または２－エチルヘキサノールである請求項１１に記載の組成物。
【請求項１３】
前記架橋可能成分が、１つ以上の架橋触媒をさらに含む請求項１に記載の組成物。
【請求項１４】
前記組成物が、全て前記架橋可能成分および前記架橋成分の１００重量部に基づく重量部で、０．００１部～５．０部の範囲の前記触媒を含む請求項１３に記載の組成物。
【請求項１５】
前記架橋可能成分が、１つ以上のフロー改質樹脂、ポリエステル、アクリルポリマー、ポリエーテルおよびポリオール等の他のポリマーをさらに含む請求項１に記載の組成物。
【請求項１６】
芳香族炭化水素、ケトン、エステル、グリコールエーテルエステルおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される有機溶剤からなる群より選択される１つ以上の溶剤を含む請求項１に記載の組成物。
【請求項１７】
前記架橋可能コポリマーおよび脂環式ポリイソシアネートが、前記有機溶剤に混和性を有する請求項１５に記載の組成物。
【請求項１８】
前記組成物のＶＯＣが、前記組成物１リットル当たり有機溶剤０．３６～２．９５キログラムの範囲で変化する請求項１または１６に記載の組成物。
【請求項１９】
請求項１に記載のコーティング組成物から得られる付着コーティングでコーティングされた未処理の樹脂基材であって、前記樹脂基材が、ポリエチレン－アルファオレフィンコポリマーにより強化されたイソタクチックポリプロピレン、ポリフェニレンエーテルにより強化されたポリアミド、シートモールディングコンパウンドまたはアクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンのコポリマーから構成される未処理の樹脂基材。
【請求項２０】
請求項１に記載のコーティング組成物から得られる付着コーティングでコーティングされた未処理の樹脂基材であって、前記樹脂基材が自動車車体部分である未処理の樹脂基材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、合衆国法典第３５巻１１９条のもと、２００５年９月２２日出願の米国仮特許出願第６０／７１９，６５７号の優先権を主張する。
【０００２】
本発明は、未処理の樹脂基材に適用されるコーティング組成物に係り、特に、組成物の適用前、基材表面を下処理することを必要とせずに、樹脂基材に接着するコーティング組成物に関する。
【背景技術】
【０００３】
熱可塑性オレフィン（ＴＰＯ）、シートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）、ＧＥ Ｃｏｍｐａｎｙより供給される変性ポリフェニレンエーテルポリマー（ＰＰＥ）で強化されたＮｏｒｙｌ　ＧＴＸ（登録商標）ポリアミド（ＰＡ）等のエンジニアリングポリマー、および反応射出成形（ＲＩＭ）ポリウレタン等の樹脂材料は、自動車部品およびアクセサリ、容器、家庭用品およびその他商業品目等の多くの用途に用いられている。かかる樹脂材料からできた物品を、美観上好ましいコーティングによりコートするのが望ましいことが多い。かかるコーティングを用いると、かかる物品を日光、水分、熱および冷気等の大気風化条件に露出したときの劣化からも保護する。樹脂材料から、長く持ち、より耐久性のある物品を製造するには、かかる物品の表面にしっかりと接着するコーティングが

必要である。

【０００４】

様々な熱可塑性および熱硬化性樹脂材料からできた樹脂基材は、表面張力、粗さ、可撓性をはじめとする様々な表面特性と、溶解度パラメータ等の様々なバルク特性を有しており、コーティングをかかる材料に適切に接着するのを難しくさせている。樹脂材料のエージングや環境暴露の際はとりわけである。接着促進剤またはタイコートを樹脂基材表面に適用して、コーティングの表面への接着を改善することは周知である。接着促進剤またはタイコートの適用は、通常、コーティングプロセスにおける追加の工程である。接着促進剤は、通常、約６．３５マイクロメートル（０．２５ミル）の薄層で適用される。典型的に、ＴＰＯプラスチック表面に用いる接着促進剤は、塩素化ポリオレフィンを含有しており、そのいくつかの例は、米国特許第４，９９７，８８２号明細書、第５，３１９，０３２号明細書および第５，３９７，６０２号明細書に記載されている。さらに、火炎またはコロナ前処理工程を用いると、樹脂基材への有機コーティングの適切な接着を促進することもできる。

【０００５】

樹脂基材をコートするために使用されるコーティング系に接着促進剤および／またはコロナ前処理を用いると、系に対する複雑さとコストが増す。接着促進剤の適用には、通常、樹脂基材を促進剤によりコーティングすることが含まれ、その後に乾燥や硬化時間があって、全体のコーティングプロセスの時間が増え、通常、さらなる作業場所が必要となる。従って、接着促進剤やタイコートを用いることなく、ＴＰＯやＮｏｒｙｌ　ＧＴＸ（登録商標）ポリアミド等の樹脂材料に対して直接良好な接着力を示すコーティング組成物が望ましい。

【０００６】

接着促進剤やタイコートを用いることなく樹脂基材への接着力を付与するために、コーティング組成物中にポリオレフィンジオールが用いられてきた。しかしながら、ポリオレフィンジオールは、あるコーティング組成物に用いられる樹脂および／または架橋剤と不相溶性である。例えば、米国特許第６，２０３，９１３号明細書には、ポリエステルやアクリルポリマー等の架橋可能基を有する１つ以上の従来の架橋可能フィルム形成樹脂、アミノプラストやイソシアネート等のフィルム形成樹脂と反応可能な１つ以上の従来の架橋材料、およびポリオレフィンジオール等の接着促進剤の混合物を含有する接着促進剤が開示されている。しかしながら、かかるコーティング組成物においても、接着促進剤、フィルム形成樹脂および架橋材料の相溶性を改善する必要が尚ある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明は、樹脂基材上に適用した場合に基材上に付着(adherent)コーティングを生成するコーティング組成物であって、

（ａ）平均で１～１０個、好ましくは１～４個、より好ましくは１～２個の水酸基を有する１つ以上のエチレン性不飽和モノマーと、飽和炭化水素ポリマーとを含むモノマー混合物から重合された少なくとも１つの架橋可能コポリマーを含有するポリマーミックスを含む架橋可能成分と、

（ｂ）式：

$R^1(R^2-NCO)_n$

の脂環式ポリイソシアネートであって、式中、R^1は３～２０個、好ましくは５～１０個、より好ましくは５～８個の炭素原子を環に含有する置換または非置換脂環式基であり、R^2は直接結合、直鎖状脂肪族基または分岐脂肪族基から独立に選択され、前記脂肪族基は、１～６個の炭素原子、好ましくは１～４個、より好ましくは１～２個の炭素原子を有し、ｎは２～１０、好ましくは２～８、より好ましくは２～５である、脂環式ポリイソシアネートを含む架橋成分と

を含むコーティング組成物に関する。

【０００８】
本発明は、さらに、付着コーティングを樹脂基材上に生成する方法であって、
（ａ）架橋可能成分をコーティング組成物の架橋成分と混合してポットミックスを形成する工程であって、前記架橋可能成分が、平均で１～１０個、好ましくは１～４個、より好ましくは１～２個の水酸基を有する１つ以上のエチレン性不飽和モノマーと、飽和炭化水素ポリマーとを含むモノマー混合物から重合された少なくとも１つの架橋可能コポリマーを含有するポリマーミックスを含み、架橋成分が：
$R^1(R^2-NCO)_n$
を含み、式中、R^1は３～２０個、好ましくは５～１０個、より好ましくは５～８個の炭素原子を環に含有する置換または非置換脂環式基であり、R^2は直接結合、直鎖状脂肪族基または分岐脂肪族基から独立に選択され、前記脂肪族基は、１～６個の炭素原子、好ましくは１～４個、より好ましくは１～２個の炭素原子を有し、ｎは２～１０、好ましくは２～８、より好ましくは２～５である工程と、
（ｂ）前記ポットミックスを、前記樹脂基材上に適用する工程と、
（ｃ）前記コーティングを前記樹脂基材上で硬化させる工程と
を含む方法に関する。
【０００９】
本発明は、未処理の樹脂基材上に付着コーティングを生成する方法にさらに関する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
特に断りのない限り、
【００１１】
「低ＶＯＣコーティング組成物」とは、０．３６キログラム（１ガロン当たり０．８ポンド）～２．９５キログラム（１ガロン当たり６．５ポンド）、好ましくは１．１８キログラム（１ガロン当たり２．６ポンド）～２．２７キログラム（１ガロン当たり５．０ポンド）、より好ましくは１．２７キログラム（１ガロン当たり２．８ポンド）～２．００キログラム（１ガロン当たり４．４ポンド）の範囲の溶剤を、コーティング組成物１リットル当たりで含むコーティング組成物を意味する。ＶＯＣは全てＡＳＴＭ　Ｄ３９６０の手順により求めた。
【００１２】
「ＧＰＣ数平均分子量」は、Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ，Ｐａｌｏ　Ａｌｔｏ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａより供給される高性能液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）等のゲル浸透クロマトグラフィーを利用することにより測定された数平均分子量を意味する。特に断りのない限り、テトラヒドロフランを液相として用い、ポリスチレン基準を用いた。
【００１３】
「Ｔｇ」（ガラス遷移温度）は、１分当たり１０℃の加熱レートでＤＳＣ（示差走査熱分析）により求めた℃で測定した温度を意味する。Ｔｇは、第１の変曲点でのものである。ポリマーのＴｇは、ポリマーの硬さおよびメルトフローの尺度である。Ｔｇが高ければ高いほど、コーティングのメルトフローは低く、硬くなる。Ｔｇは、Ｃｏｒｎｅｌｌ　Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ　Ｐｒｅｓｓの「Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ」（１９５３年）に記載されている。Ｔｇは実際に測定するか、「Ｂｕｌｌ．Ａｍｅｒ．Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｓｏｃ．」、１、３、１２３ページ（１９５６年）に、Ｆｏｘにより記載されているようにして計算することができる。本明細書で用いるＴｇは、実際に測定された値を指す。
【００１４】
「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートを意味する。
【００１５】
「ポリマー固体」または「組成物固体」は、乾燥状態にあるポリマーまたは組成物を意味する。
【００１６】

「架橋可能成分」は、化合物、ポリマー、コポリマーまたは化合物の多分散混合物、全ての官能基が骨格に配置された、ポリマー骨格から懸垂した、ポリマー骨格に末端配置されたポリマーおよび／またはコポリマー、またはこれらの組み合わせを含む成分を意味する。

【００１７】

「架橋成分」は、化合物、ポリマー、オリゴマー、コポリマー、または化合物、ポリマー、オリゴマーの多分散混合物、および／または全ての官能基が骨格に配置された、ポリマー骨格から懸垂した、ポリマーまたはオリゴマー骨格に末端配置されたコポリマー、あるいはこれらの組み合わせを含む成分である。これらの官能基は、架橋可能成分の官能基と架橋させて（硬化工程中）、架橋構造の形態のコーティングを生成することができる。

【００１８】

「周囲硬化条件」は、通常、スプレー領域に存在する１２℃～４５℃（５４°Ｆ～１１３°Ｆ）の温度範囲、および５％～９５％の湿度範囲と定義される。

【００１９】

「未処理樹脂基材」は、基材に適用された後のコーティングの接着力を増大する何らかの手段を用いて前処理されていない熱可塑性または熱硬化性基材を意味する。かかる処理方法は、業界において周知であり、例えば、火炎またはコロナ処理、接着促進剤またはタイコートにより樹脂表面を処理して、コーティング組成物に対する接着力を増大するのを補助する。典型的に用いられる従来の接着促進剤は、塩素化ポリオレフィンを含有している。これらの接着促進方法はどれも、かかる基材のコーティングを複雑にし、コストを増大する。本発明に用いるのに好適な樹脂基材としては、射出成形、シート成形、ブロー成形、真空形成または部品を形成するその他同様のプロセスで一般的に用いられる熱可塑性または熱硬化性合成材料を挙げることができる。より好適な樹脂基材としては、ポリエチレンーアルファオレフィンコポリマーにより強化されたイソタクチックポリプロピレン、ポリフェニレンエーテルにより強化されたポリアミド、シートモールディングコンパウンドまたはアクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレン（ＡＢＳ）のコポリマーで作製されたものが挙げられる。しかしながら、反応射出成形化合物（ＲＩＭ）は、短ガラス繊維または鉱物フィラー（マイカ、珪灰石その他）等の通常の強化剤により強化（ＲＲＩＭ）していない限りは、本発明には含まれない。好適なＲＲＩＭの一例は、Ｂａｙｅｒ　ＭａｔｅｒｉａｌＳｃｉｅｎｃｅ，Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ，Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａ製Ｂａｙｆｌｅｘ（登録商標）１９０ポリウレタン／ポリウレアＲＲＩＭ系（１５％マイカにより強化）として知られている。

【００２０】

「２液コーティング組成物」は、別の容器に保管された２つの成分を有する硬化可能コーティング組成物を意味する。２つの成分を含む容器は、典型的に、密閉されていて、コーティング組成物の成分のシェルフライフを増大する。２液コーティング組成物のかかる成分の一方は、架橋可能成分であり、他方は架橋成分である。これらの成分を使用前に混合して、ポットミックスを形成する。ポットミックスのポットライフは、数分（１０分～４５分）から数時間（４時間～２４時間）に限定される。この組成物の架橋成分は、ポリイソシアネートを含む。ポットミックスは、自動車車体等の基材表面に所望の厚さの層として適用される。適用後、層は周囲または高温で乾燥し、硬化して、接着力や耐チッピング性を改善する等、所望のコーティング特性を有する基材表面にコーティングを形成する。

【００２１】

「１液コーティング組成物」は、１つのパックに一緒に保管された架橋可能成分と架橋成分の両方を有する硬化可能コーティング組成物を意味する。この組成物の架橋成分は、ブロック化ポリイソシアネートおよびこれらの混合物からなる群より選択される。ポリイソシアネートのための典型的なブロック剤としては、アルコール、ケチミンおよびオキシムが挙げられる。１液コーティング組成物を好適な基材に適用し、高温で硬化して、耐久性コーティングを形成する。本発明のコーティング組成物は、プラスチック基材に接着す

る組成物に係るため、硬化温度は、１液コーティング組成物を処方し、硬化するとき、基材の軟化点より低いものとしなければならない。２液コーティング組成物が好ましい。

【００２２】

本明細書に指定した様々の範囲の数値は、近似として使われており、記した範囲内の最小および最大値の両方共、前に「約」という言葉が付く。このように、記した範囲より僅か上や下の変動を用いても、その範囲内の値と実質的に同じ結果を得ることができる。同様に、これらの範囲の開示は、１つの値のいくつかの成分を、異なる値のものと混合したときに、得られる小数値を含む最小と最大の平均値間の各値を含む連続した範囲を意図している。さらに、それより広い、および狭い範囲が開示されているときは、ある範囲の最小値を、他の範囲の最大値と、またはその逆で、適合させることも本発明の範囲内である。

【００２３】

本発明の新規なコーティング組成物は、樹脂基材に直接適用されたプライマー、樹脂基材に直接適用された着色トップコート、ベースコート－クリアコートのコートされた複合体における、樹脂基材に直接適用された着色ベースコート（これには後にクリアトップコートがトップコートされる）、または着色樹脂基材に直接適用されたクリアトップコートとして用いるのに好適である。

【００２４】

本明細書で用いる、「大部分が炭化水素ポリマー」とは、飽和炭化水素ポリマーが、約８５～約９９重量パーセントの炭化水素単位を含有することを意味する。飽和炭化水素ポリマーは、約１３重量パーセント未満の酸素、窒素および硫黄等のヘテロ原子を含有する。飽和炭化水素ポリマーは、好ましくは６重量パーセント未満、より好ましくは３パーセント未満、最も好ましくは１パーセント未満のヘテロ原子を含有する。典型的に、飽和炭化水素ポリマーの数平均分子量は約１０００～２０，０００の範囲である。

【００２５】

飽和炭化水素ポリマーは、架橋可能フィルム形成系の架橋材料と反応可能な末端または懸垂官能基を１分子当たり平均で２個以上含有している。異なる飽和炭化水素ポリマーの混合物として存在し得る飽和炭化水素ポリマーは、好ましくは、１分子当たり平均で約１．５～約６個の末端または懸垂官能基を含有している。より好ましくは、飽和炭化水素ポリマーは、１分子当たり２個の末端官能基を含有している。

【００２６】

飽和炭化水素ポリマーの官能基は、カルボキシル基、カルバメート基、水酸基、アミノ基、アミド基、メルカプタン基およびこれらの混合物とすることができる。好ましくは、官能基は、水酸基である。より好ましくは、飽和炭化水素ポリマーは、２個の末端水酸基を含有する。

【００２７】

飽和炭化水素ポリマーは、少なくとも「実質的に飽和」している、すなわち、炭化水素ポリマーは、通常は重合後、水素化されて、炭化水素ポリマーの少なくとも約９０パーセント、好ましくは少なくとも約９５パーセントの炭素－炭素二重結合が飽和している。不飽和炭化水素ポリマーを水素化する方法は、業界で周知である。有用な水素化プロセスとしては、米国特許第５，０３９，７５５号明細書に開示された、レーニーニッケル等の触媒、白金等の貴金属、可溶遷移金属触媒およびチタン触媒を存在させた水素化が挙げられる。

【００２８】

好ましい実施形態において、飽和炭化水素ポリマーは、１つ以上の実質的に飽和したポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーを含む。米国特許第５，４８６，５７０号明細書および米国特許第５，３７６，７４５号明細書に記載されたように、実質的に飽和したイソプレンまたはブタジエンを用いて作製されたポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーが、本発明で用いるのに好適である。飽和炭化水素ポリマーは、飽和ポリブタジエンから形成されているのが好ましい。このタイプのポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーの水酸基

等量は、通常、約５００～約２０，０００である。飽和ヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、ポリマーの各端に１個ずつ約２個の末端水酸基を含有し、水酸基等量が約１，０００～約５０００のジヒドロキシポリブタジエンであるのが好ましい。

【００２９】

好適な実質的に不飽和のポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーとしては、リチウム開始剤による、ジエンの遊離基重合や、ブタジエンやイソプレン等の共役ジエン炭化水素のアニオン重合により合成されたものが挙げられる。アニオン重合によりポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーを調製するプロセス工程は、米国特許第４，０３９，５９３号明細書、米国再発行特許第２７，１４５号明細書および米国特許第５，３７６，７４５号明細書に記載されている。かかるポリマーは、典型的に、２モルのｓｅｃ－ブチルリチウムと、１モルのジイソプロピルベンゼンとの反応により形成された化合物等、ジ－リチウム開始剤により作製される。ブタジエンの重合は、９０重量パーセントのシクロヘキサンと、１０重量パーセントのジエチルエーテルから構成された溶剤中で実施できる。二開始剤とモノマーのモル比が、ポリマーの分子量を決める。ポリマーは、２モルの酸化エチレンでキャッピングされ、２モルのメタノールを末端として、ジヒドロキシポリブタジエンを生成する。最も好ましい飽和炭化水素ポリマーは、テレケリックポリマージオール、ブタジエンから重合された直鎖状コポリマーである。好適なポリヒドロキシル化ポリジエンとしては、Ｓｈｅｌｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ，Ｈｏｕｓｔｏｎ，Ｔｅｘａｓより市販されているＫｒａｔｏｎ液体ポリマーＨＰＶＭ２２００シリーズおよびＳｈｅｌｌ Ｄｉｏｌ Ｌ－２２０３、Ｓａｒｔｏｍｅｒ Ｒｅｓｉｎｓ，Ｗｅｓｔ Ｃｈｅｓｔｅｒ，Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａ製ＫＲＡＳＯＬ（登録商標）ＨＬＢＨ－Ｐ３０００が挙げられる。

【００３０】

その他の好適な実質的に飽和したポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、共役ジエンから誘導された少なくとも約９０重量パーセントの繰り返し単位を有しているのが好ましい。ポリマーを形成するのに用いるモノマーとしては、米国特許第４，５１８，７５３号明細書および米国特許第３，６５２，７３２号明細書に開示されているような２～６個の炭素原子を有するオレフィンが挙げられる。任意で、ポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、２～１０個の炭素原子および芳香族、ハロゲン、シアン化物、エステルおよびヒドロキシエステルを含む置換基を有する５０モルパーセントまでのエチレン性不飽和コモノマーから形成することができる。かかるポリマーとしては、連鎖停止工程において水酸基が付与されるアニオン化重合ジエン、または過酸化水素により開始されるような遊離基重合ジエンを含む水酸基末端ジエンベースのポリマーが例示される。かかる水素化された実質的に飽和したポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、米国特許第５，１１５，００７号明細書および米国特許第５，２２１，７０７号明細書に記載されている。これらのポリマーは、好ましくは１モル当たり約５００～約２０，０００、より好ましくは約１，０００～約８，０００グラムのＭｎ、ポリマー鎖当たり好ましくは２～６個、より好ましくは２～４個の水酸末端基を有している。

【００３１】

好ましくは、コーティング組成物は、モノヒドロキシル化ジエンポリマーを実質的に含まない。すなわち、接着促進剤は、２５重量パーセント未満のモノヒドロキシル化ジエンポリマー、好ましくは１０重量パーセント未満、最も好ましくは、コーティング組成物は１．０重量パーセント未満のモノヒドロキシル化ジエンポリマーである。

【００３２】

本発明の架橋可能コポリマーは、通常、１つ以上の上述した飽和炭化水素ポリマーと、平均１～１０、好ましくは１～４、より好ましくは１～２個の水酸基を有する１つ以上のエチレン性不飽和モノマーとを含むモノマー混合物の熱開始溶液重合プロセスにより重合される。

【００３３】

モノマー混合物は、全て前記架橋可能成分の１００重量部に基づく重量部で、典型的に、７０部～９９部の前記エチレン性不飽和モノマーと、１部～３０部、好ましくは２部～

２０部、より好ましくは３部～１２部の前記飽和炭化水素ポリマーとを含む。

【００３４】

本発明の架橋可能コポリマーは、２０００～２０，０００、好ましくは２２００～８０００、より好ましくは２５００～４０００の範囲のＧＰＣ数平均分子量を有する。本発明の架橋可能コポリマーのＴｇは－４０℃～＋７０℃、好ましくは－３０℃～＋５０℃、より好ましくは－２０℃～３０℃である。

【００３５】

好適なエチレン性不飽和モノマーとしては、アルキル基が１～４個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等のアクリルエステルモノマーが挙げられる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（１級）、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート（全てイソマー、１級、および２級）およびヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート（全てイソマー、１級、および２級）が挙げられる。モノマー混合物は、さらに、以下のエチレン性不飽和モノマーを含むことができる。アクリルエステルモノマー、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートおよびアセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート；アクリルアミドまたは置換アクリルアミド；スチレンまたはアルキル置換スチレン；ブタジエン；エチレン；酢酸ビニル；「Ｖｅｒｓａｔｉｃ」酸のビニルエステル（C_9、C_{10}およびC_{11}鎖長の第３級モノカルボン酸；ビニルモノマー、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピロリドン；アミノモノマー、例えば、Ｎ，Ｎ‘－ジメチルアミノ（メタ）アクリレート；クロロプレンおよびアクリロニトリルまたはメタアクリロニトリル；カルボキシモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、無水マレイン酸、２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸、ナトリウムビニルスルホネートおよびホスホエチルメタクリレート。

【００３６】

モノマー混合物は、さらに、好ましくは、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ローレル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、イタコン酸またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【００３７】

好ましくは、架橋可能なコポリマーは、約２０～３０重量％のシクロヘキシル（メタ）アクリレート、１０～７０重量％のエチルヘキシル（メタ）アクリレート、５～２５重量％のヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび１～１０％の飽和炭化水素ポリマー、任意で、３０重量％までのスチレン、３０重量％までのメチルメタクリレートのモノマー混合物から重合される。重量パーセンテージは全て、モノマー固体の総重量に基づいている。

【００３８】

架橋可能コポリマーはまた、モノマー混合物、通常の溶剤、重合開始剤、例えば、酢酸ペロキシを７０℃～１７５℃まで１～１２時間加熱する溶液重合により調製することもできる。

【００３９】

架橋可能成分は、架橋可能および架橋成分の重量に基づいて、０．１パーセント～５０パーセントの範囲で、フロー改質樹脂、例えば、周知の非水分散液（ＮＡＤ）を含有することができる。パーセンテージは、組成物固体の総重量に基づいている。

【００４０】
非水分散液型のポリマーは、ポリマー分散安定剤および有機溶剤を存在させて、少なくとも１つのビニルモノマーを分散重合することにより調製される。ポリマー分散安定剤は、非水分散液の分野で一般的に用いられる公知の安定剤のいずれであってもよい。
【００４１】
本発明の架橋可能成分はまた、米国特許第６，２２１，４９４号明細書にある反応性オリゴマーや、所望であれば、非脂環式（直鎖状または芳香族）オリゴマーとブレンドすることもできる。かかる非脂環式オリゴマーは、非脂環式無水物、例えば、無水コハク酸またはフタル酸またはこれらの混合物を用いて作製することができる。米国特許第５，２８６，７８２号明細書に記載されたカプロラクトンオリゴマーも用いることができる。
【００４２】
架橋可能成分は、さらに、ポリエステル、アクリルポリマー、ポリエーテル、ポリオールまたはこれらの組み合わせを含むことができる。
【００４３】
架橋可能成分は、さらに、１つ以上の従来の架橋触媒、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクタン酸第一錫およびジブチル錫酸化物をはじめとする有機錫触媒を含むことができる。ジブチル錫ジラウレートが好ましい。架橋可能成分は、典型的に、０．００１部～５部の範囲、好ましくは０．００５部～２部の範囲、より好ましくは０．０１部～１部の前記架橋触媒を含む。重量部は全て、前記架橋可能および前記架橋成分１００重量部に基づいている。
【００４４】
組成物の架橋成分は、１２～２５パーセント、好ましくは１４～２２重量パーセント、最も好ましくは１５～２０重量パーセントの１つ以上の脂環式ポリイソシアネートを含む。重量パーセンテージは全て、架橋可能および架橋成分固体の総重量に基づいている。２５重量パーセントを超える脂環式ポリイソシアネートを用いると、得られるコーティングは、下にある未処理の樹脂基材に接着せず、１２パーセント未満の脂環式ポリイソシアネートを用いると、得られるコーティングの耐久性や機械的強度といったその他のコーティング特性が悪影響を受ける。
【００４５】
いずれかの理論に拘束されることを望むものではないが、本発明の架橋可能コポリマーと、脂環式イソシアネートを含有する架橋成分とを含有するポットミックスの一部が、樹脂基材へ浸透し、樹脂基材を構成するポリマー鎖と交絡し、樹脂基材内で、樹脂基材と、ポットミックスの残りから形成されたコーティングとの間の界面を超えて架橋して、コーティングを樹脂基材にステッチすることによって、コーティングの樹脂基材への接着がなされるものと考えられる。ポットミックスにより形成されたコーティングは、樹脂プライマーに直接、樹脂ベースコートに直接、または自動車車体パネルとして用いる樹脂トップコートオーバー樹脂に直接用いてよい。
【００４６】
その結果、外観、接着力、耐化学および物理性等のその他の所望のコーティング特性に悪影響を及ぼすことなく、コーティングの接着力を改善するために、樹脂表面を処理する必要性を排除することができる。
【００４７】
本発明に用いるのに好適な脂環式ポリイソシアネートは、式$R^1(R^2-NCO)_n$であり、式中、R^1は任意で橋懸けすることができる脂環式基である。R^1は環中に３～２０個、好ましくは４～１０個、より好ましくは５～８個の炭素原子を含有する。R^2は１～６個、好ましくは１～４個、より好ましくは１～２個の炭素原子を有する直接結合、直鎖状脂肪族基または分岐脂肪族基から独立に選択され、ｎは２～１０、好ましくは２～８、より好ましくは２～５である。好ましいイソシアネートは、イソシアネートのモノマー形態、あるいは二量化、三量化またはその他の公知の方法によりオリゴマー化されたイソシアネートから得られるいわゆる「ホモポリマーイソシアネート」から選択される。かか

る好ましい一例としては、Ｂａｙｅｒ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ，ＰＡよりＤｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｚ４４７０という商品名のイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体が挙げられる。

【００４８】

好適な脂環式ポリイソシアネートとしては、エチレン性不飽和されていてもされていなくてもよいジ－、トリ－またはテトライソシアネート、例えば、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、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチル－ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、イソシアヌレート構造単位を有するポリイソシアネート、ジイソシアネートの２分子の付加物、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジオール、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパンの１分子とイソホロンジイソシアネートの３分子の付加物が挙げられる。

【００４９】

所望であれば、架橋成分は、その他のポリイソシアネート、例えば、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、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、オメガ、オメガ－ジプロピルエーテルジイソシアネート、トランス－ビニリデンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、１，３－ビス（１－イソシアネート１－メチルエチル）ベンゼン、１，４－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼン、１，３－ビス（イソシアネートメチル）ベンゼンキシレンジイソシアネート、１，５－ジメチル－２，４－ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、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、ジイソシアネートナフタレートおよびこれらの組み合わせを含むことができる。

【００５０】

好ましくは、架橋成分は、少量のその他のポリイソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタ－テトラメチルキシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートの１つ以上の三量体またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【００５１】

上述したポリイソシアネートを用いるときは、架橋可能成分は、２液コーティング組成物の一部として、架橋成分から別に保管する。これらの成分は、使用前に混合して、ポットミックスを形成する。これを、スプレー装置やローラアプリケータ等の従来の手段により、樹脂基材上に適用する。

【００５２】

あるいは、上述したポリイソシアネートのイソシアネート基は、モノマーアルコールでブロックすると、１液コーティング組成物における早期の架橋を防ぐ。好適なモノマーアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、２－エチルヘキサノールおよびシクロヘキサノールが挙げられる。好ましいモノマーアルコールは、２－エチルヘキサノールおよびシクロヘキサノールである。

【００５３】

組成物は、典型的に、芳香族炭化水素、例えば、石油ナフサまたはキシレン、ケトン、例えば、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはアセ

トン、エステル、例えば、酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシル、グリコールエーテルエステル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびこれらの組み合わせから選択される有機溶剤等の１つ以上の溶剤を含む。組成物は、通常、１０％～８５％、好ましくは２０％～６０％、より好ましくは３０％～４０％の範囲の上述の溶剤を含む。パーセンテージは全て、コーティング組成物の総重量に基づいている。溶剤または溶剤の混合物は、典型的に、架橋および架橋可能成分に含まれる。溶剤は選択する、または溶剤の混合物を調整して、それの中に混和される架橋可能コポリマーを与えるのが好ましい。

【００５４】

本発明のコーティング組成物はまた、従来の添加剤、例えば、顔料、顔料分散剤、安定剤、レオロジー調節剤、フロー剤、強化剤およびフィラーを含有することもできる。かかる追加の添加剤の選択は、明らかに、コーティング組成物の目的の用途に応じて異なる。上述の添加剤は、コーティング組成物の目的の用途に応じて、架橋可能か架橋成分のいずれか、または両方に添加してよい。本発明のコーティング組成物をベースコートとして用いるとき、組成物に添加できる典型的な顔料としては以下のものが挙げられる。金属酸化物、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、様々な色の鉄酸化物、カーボンブラック；フィラー顔料、例えば、タルク、カオリン、バライト、カーボネート、シリケート；および様々な有機着色顔料、例えば、キナクリドン、銅フタロシアニン、ペリレン、アゾ顔料、インダントロンブルー、カルバゾール、例えば、カルバゾールバイオレット、イソインドリノン、イソインダロン、チオインディゴレッド、ベンズイミダゾリノン；金属フレーク顔料、例えば、アルミニウムフレーク。

【００５５】

前述のものに加えて、コーティング組成物のクリアコートまたは有色トップコートの耐候性を改善するために、クリア組成物として処方するとき、コーティング組成物は、組成物固体の重量に基づいて、約０．１～５重量％の紫外線安定剤を含むことができ、または紫外線安定剤と吸収剤の組み合わせを添加してよい。これらの安定剤は、紫外線吸収剤、スクリーナ、消光剤および特定のヒンダードアミン光安定剤を含む。同様に、組成物固体の重量に基づいて、約０．１～５重量％の酸化防止剤を添加することができる。前述の安定剤の大半は、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋより供給される。

【００５６】

使用中、コーティング組成物を、二液コーティング組成物としてパックするとき、コーティング組成物の架橋可能および架橋成分は、使用直前に混合して、ポットミックスを形成する。これは、典型的に、１０分～２４時間の限定されたポットライフを有している。ポットミックス層は、典型的に、従来の技術、例えば、スプレー、静電スプレー、ローラーコーティング、ディッピングまたはブラッシングにより、基材に適用される。ポットミックス層は、周囲条件下で、１０分～２４時間、好ましくは６０分～１６時間または一晩で硬化して、所望のコーティング特性を有するコーティングを基材上に形成する。実際の硬化時間は、適用した層の厚さ、用いた架橋の化学的タイプ、好適な乾燥装置の有無、例えば、コーティングした基材上に空気を連続的に流すのを助けて、乾燥速度を速めるファンの有無に応じて異なるものと考えられる。所望であれば、約６０～８２℃の温度で、約３０分にわたる、コーティングした基材の焼成によって、硬化速度をさらに速めてもよい。前述の焼成工程は、ＯＥＭ（相手先商標製品製造）条件下では特に有用である。

【００５７】

コーティング組成物を、１液組成物としてパッケージするときは、コーティング組成物の層を、前述したのと同様のやり方で適用する。しかしながら、架橋成分中の架橋基はブロックされているため、層は、典型的に、焼成硬化温度になると、架橋基のブロックが外れて、架橋可能成分中に存在する架橋可能基により架橋可能となる。典型的に、焼成工程は、６０℃～２００℃、好ましくは８０℃～１６０℃の焼成温度で、約１０～６０分間にわたってなされる。

【００５８】

本発明は、本発明のコーティング組成物を含むマルチコート系、好ましくは、マルチコートＯＥＭまたは塗り替え系を生成する方法に係る。コーティング組成物は、プライマーコート、ベースコート／クリアコート系におけるベースコート、ベースコート／クリアコート系におけるクリアコート、または単一コートまたはマルチコート系におけるトップコートとして用いてもよい。これらの系はそれぞれ、業界で周知である。

【００５９】

本発明のコーティング組成物を適用するのに好適な基材としては、樹脂車体、本体インサートまたは本体パネル、自動車サブサプライヤにより製造され塗装された全ての樹脂品目、商業的な樹脂トラック本体、例えば、これらに限られるものではないが、飲料輸送トラック本体、ユーティリティボディ、生コンクリート分配車両車体、廃棄物運搬車体および火災緊急車両車体、ならびに、かかるトラック車体、バス、農場建築設備、トラックキャップおよびカバー、商業用トレーラー、消費者用トレーラー、レクリエーション車両、例えば、これらに限られるものではないが、モーターホーム、キャンパー、コンバージョンバン、バン、娯楽用車、娯楽用クラフトスノーモービル、全地形型車両、水上バイク、モーターサイクル、自転車、ボートおよび飛行機への樹脂アタッチメントやコンポーネントが挙げられる。樹脂基材としては、さらに、工業および商業新建造物やその保守、アミューズメントパーク、貨車、機械類、ＯＥＭツール、標識、ファイバーガラス構造、玩具、スポーツ用品、ゴルフボールおよびスポーツ設備に用いられるものが挙げられる。

【００６０】

本発明の特徴および利点は、前述の詳細な説明を読めば、当業者であれば、容易に理解されるであろう。明瞭にするために、別個の実施形態で上述した本発明の特定の特徴はまた、単一の実施形態の組み合わせでも提供できるものと考えられる。逆に、短く、単一の実施形態で記載した本発明の様々な特徴もまた、別個に、あるいは下位の組み合わせでも提供できる。さらに、単数で参照したものには、特に断りのない限り、複数も含むことができる（例えば、「１つ」は、１つ、または１つ以上を指す）。

【実施例】

【００６１】

実施例

試験手順は、以下の公知の手順に従った。

【００６２】

Ｐｅｒｓｏｚ硬さ試験

コーティングのフィルム硬さにおける変化を、時間に関して、Ｂｙｋ－Ｍａｌｌｉｎｃｋｒｏｄｔ，Ｗａｌｌｉｎｇｆｏｒｄ，ＣＴより供給されるＰｅｒｓｏｚ硬さ試験機型番５８５４（ＡＳＴＭ　Ｄ４３６６）を用いて測定した。振動数（Ｐｅｒｓｏｚ数と呼ばれる）を記録した。

【００６３】

膨潤比

フリーフィルム（ガラスシートから剥がした）の膨潤比を、フィルムを塩化メチレンに膨潤することにより求めた。フリーフィルムを、２枚のアルミニウムホイル層間に入れ、Ｌａｄｄグリッドパンチを用いて、直径約３．５ｍｍのディスクをフィルムから打ち抜き、ホイルをフィルムから剥がした。未膨潤フィルムの直径（D_0）を、ファイラーレンズの顕微鏡１０倍を用いて測定した。４滴の塩化メチレンをフィルムに加え、フィルムを数秒間膨潤させ、ガラススライドをフィルムの上に置いて、膨潤したフィルム直径（D_s）を測定した。膨潤比を次のようにして計算した。

膨潤比＝$(D_s)^2 / (D_o)^2$。

【００６４】

Ｘ－ハッチ接着力

鋭いレーザー刃、メス、ナイフまたはその他切断装置を用いて、コーティングに、脚の間が３０～４５度の角度で、基材に、交差して「Ｘ」となる２つの切断部を作成する。鋼またはその他硬質金属の直線の端部を用いて、確実に直線の切断部とする。切断部の交差

中心にテープを置き、即時に除去する。基材または前のコーティングからのコーティングの除去についてＸ－切断領域を検査して、格付けする。この試験の適用および性能についての標準方法は、ＡＳＴＭ　Ｄ６６７７による。

【００６５】

クロス－ハッチ接着力

クロスハッチテープ試験は、厚さ５ミル（１２５ミクロン）未満のコーティングについて実験室で主に用いるためのものである。Ｘパターンでなく、クロス－ハッチパターンを用いる。切り込みを確実に適切な間隔で平行とするには、複数のプリセットブレードを備えた切断ガイドまたは特別クロス－ハッチカッターが必要である。テープを適用し引っ張り剥がし、切断領域を検査し格付けする。前述の試験は、ＡＳＴＭ　Ｄ３３５９で利用できる接着試験の適用および性能についての標準的方法に基づいている。本発明のために、接着力を、０（接着なし、すなわち、完全に不合格）～１０（完全な接着、すなわち、完全に合格）の段階基準で格付けする。６以上の格付けが好ましく、９以上の格付けがより好ましい。

【００６６】

架橋可能コポリマー１の調製

特に断りのない限り、重量は全てグラムである。

【００６７】

後述する充填物１を、添加漏斗、攪拌器、温度計、凝縮器および窒素ブランケットを備えたフラスコに加え、加熱して還流した。その後、後述する充填物２を、還流を維持しながら、３時間にわたってフラスコに添加した。充填物２の添加後、フラスコ内容物の温度を１２０℃まで減じ、後述する充填物３を、付加漏斗により、３０分にわたって添加した。フラスコ内容物の温度を１２０℃に３０分間保ち、冷却して濾過した。得られたコポリマーのＧＰＣ数平均分子量は３０５４、Ｔｇは６０．３４％固体で－１７℃であった。

【００６８】

充填物1

キシレン	47.5
飽和炭化水素ポリマー*	12.5

*Houston, TexasのKraton Liquid Polymersより供給されたKraton（登録商標）液体ポリマーL2203テレケリックポリマージオール

【００６９】

充填物２

エチルヘキシルメタクリレート	64.0
スチレン	16.0
ヒドロキシエチルメタクリレート	20.0
開始剤*	3.0

* Arekma, Inc., Philadelphia, Pennsylvaniaより供給されたLuperox（登録商標）7M75、t-ブチルパーオキシアセテート

【００７０】

充填物３

キシレン	16.67
開始剤*	0.5

* Akzo Nobel NV, Netherlands より供給されたTrigonox（登録商標）41-c75、t-ブチルパーオキシイソブチレート

【００７１】

比較ポリマー１

飽和炭化水素ポリマーがない以外は、上記の架橋可能コポリマー１の調製に記載したのと同じ手順を行った。

【００７２】

充填物1

キシレン	44.0

【００７３】

充填物２

エチルヘキシルメタクリレート	64.0
スチレン	16.0
ヒドロキシエチルメタクリレート	20.0
開始剤*	3.0

* Arekma, Inc., Philadelphia, Pennsylvania より供給されたLuperox（登録商標）7M75、 t-ブチルパーオキシアセテート

【００７４】

充填物３

キシレン	16.67
開始剤*	0.5

* Akzo Nobel NV, Netherlands より供給されたTrigonox（登録商標）41-c75、t-ブチルパーオキシイソブチレート

【００７５】

コーティング組成物Ａの調製

【００７６】

架橋可能成分：

架橋可能コポリマー1	34.78
キシレン中4%ジブチル錫ジラウレート	3.09
キシレン中4.8%ナフテン酸亜鉛	1.23
Aromatic 150溶剤*	5.51

* ExxonMobile, Houston, Texas より供給されたAromatic 150溶剤

【００７７】

架橋成分：

脂環式ポリイソシアネート*	5.37

* Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania より供給されたDesmodur（登録商標）Z4470 sn/baは、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートである。

【００７８】

架橋成分を、前に混合した架橋可能成分に攪拌しながら添加して、ポットミックスを形成した。濁っていなかったことから、相分離がなく、混和していることを示していた。コーティング組成物Ａを、Ａｃｔ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ，Ｈｉｌｌｓｄａｌｅ，Ｍｉｃｈｉｇａｎより供給された３枚のＳｏｌｖａｙ屋外等級の熱可塑性ポリオレフィンパネル、および３枚のガラスパネルに、０．２５４ｍｍ（０．０１０インチ）の間隙を有するバードタイプアプリケータにより、適用し、以下のスケジュールで硬化した。

プラスチックパネル１およびガラスパネル１は２５℃（７７°Ｆ）で一晩硬化した。

プラスチックパネル２およびガラスパネル２は６０℃（１４０°Ｆ）で３０分間焼成し、さらに一晩２５℃（７７°Ｆ）で硬化した。

プラスチックパネル３およびガラスパネル３は８２℃（１８０°Ｆ）で３０分間焼成し、さらに一晩２５℃（７７°Ｆ）で硬化した。

【００７９】

硬化したガラスパネル１、２および３はいずれも、目視される相分離のないクリアなフィルムとなった。

【００８０】

ガラスパネルの膨潤速度および硬化後のＰｅｒｓｏｚ硬さについて評価した。ガラスパネル１の膨潤比は２．２８、Ｐｅｒｓｏｚ硬さは６４であった。ガラスパネル２の膨潤比は２．０２、Ｐｅｒｓｏｚ硬さは６３であった。ガラスパネル３の膨潤比は２．０７、Ｐｅｒｓｏｚ硬さは７０であった。プラスチックパネルに適用した各コーティングのＸ－ハッチおよびクロス－ハッチ接着力を試験した。

【００８１】

プラスチックパネルは全て２５℃（７７°Ｆ）で７日間エージングし、接着力を再試験した。全てのプラスチックパネルを７日間１００％湿度、３８℃（１００°Ｆ）とし、接着力を再試験した。

【００８２】

結果を表１に示す。

【００８３】

表１

	プラスチックパネル		
	1	2	3
1日X-ハッチ接着力	10	10	10
1日クロス-ハッチ接着力	10	8	10
7日X-ハッチ接着力	10	10	10
7日クロス-ハッチ接着力	10	9	10
14日湿度X-ハッチ接着力	10	10	8
14日湿度クロス-ハッチ接着力	10	10	10
DSC (°C)でのT_g	37.7	55.8	50.6

【００８４】

前述の結果から、本発明のコーティング組成物Ａが、様々な硬化および露出条件下で、ポリオレフィンパネルに対して、許容されるよりも良好な接着力を与えることが分かる。

【００８５】

以下のコーティング組成物を、表２に示す成分を用いて作製し試験した。表２に挙げた量は全て、特に断りのない限り、グラムである。

【００８６】

以下の表２に示すコーティング組成物において、上記のコーティング組成物Ａを調製するのと同じ手順を行った。各コーティング溶液は、クリアな混合物であり、相分離は観察されなかった。各組成物を、２枚のＳｏｌｖａｙ屋外等級の熱可塑性ポリオレフィンパネル、および２枚のガラスパネルに、０．２５４ｍｍ（０．０１０インチ）の間隙を有するバードタイプアプリケータにより、適用し、以下のスケジュールで硬化した。

プラスチックパネル１およびガラスパネル１は６０℃（１４０°Ｆ）で３０分間焼成し、さらに一晩２５℃（７７°Ｆ）で硬化した。

プラスチックパネル２およびガラスパネル２は８２℃（１８０°Ｆ）で３０分間焼成し、さらに一晩２５℃（７７°Ｆ）で硬化した。

【００８７】

表２

塗膜組成物	NCO/OH比	架橋可能コポリマー1	比較ポリマー1	液体ジオール[1]	触媒[2]	溶剤[3]	イソシアネート
B	0.5/1	35.06	0	0	4.99	4.52	5.41[4]
C	0.6/1	34.02	0	0	4.99	4.67	6.3[4]
D	0.7/1	33.05	0	0	4.99	4.8	7.15[4]
E	0.8/1	32.13	0	0	4.99	4.93	7.94[4]
F	0.9/1	31.26	0	0	4.99	5.05	8.69[4]
G	1/1	30.43	0	0	4.99	5.16	9.4[4]
H*	0.5/1	0	35.21	0	4.99	4.1	5.69[4]
I*	0.6/1	0	34.12	0	4.99	4.26	6.61[4]
J*	0.7/1	0	33.1	0	4.99	4.42	7.48[4]
K*	0.8/1	0	32.13	0	4.99	4.56	8.3[4]
L*	0.9/1	0	31.22	0	4.99	4.7	9.08[4]
M*	1/1	0	30.36	0	4.99	4.82	9.81[4]
N*	0.5/1	0	32.3	2.4	4.99	4.88	5.41[4]
O*	0.6/1	0	31.35	2.33	4.99	5.01	6.3[4]
P*	0.7/1	0	30.45	2.26	4.99	5.14	7.14[4]
Q*	0.8/1	0	29.6	2.2	4.99	5.25	7.94[4]
R*	0.9/1	0	28.8	2.14	4.99	5.36	8.69[4]
S*	1/1	0	28.04	2.08	4.99	5.47	9.4[4]
T*	0.5/1	36.25	0	0	0.43[5]	10.21	3.09[6]

*塗膜組成物H～Tは比較例であった。

【００８８】

(1)液体ジオールは、Kraton Liquid Polymers, Houston, Texas より供給されたキシレン中８０％溶液としてのKraton（登録商標）液体ポリマーL2203である。

(2)触媒は、架橋可能および架橋成分の合計に基づいて0.2重量パーセントである（Arkema Inc, of Philadelphia, Pennsylvaniaより供給されたキシレン中ジブチル錫ジラウレートの１％水溶液であるFascat（登録商標）4202）。

(3)ExxonMobile, Houston, Texasより供給されたAromatic 150溶剤。

(4)Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania より供給されたDesmodur（登録商標）Z4470ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート)。

(5)触媒は、ジブチル錫ジラウレート０．０５重量パーセントおよびナフテン酸亜鉛０．０５重量パーセントであり、重量パーセンテージは、架橋可能および架橋成分の合計に基づいている。

(6)Bayer MaterialScience, Pittsburgh, Pennsylvania より供給されたDesmodur（登録商標）N3300ポリイソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート）。

【００８９】

各ガラスパネルのＰｅｒｓｏｚ硬さについて評価し、各プラスチックパネルのＸ－ハッチおよびクロス－ハッチ接着力について格付けした。結果を表３にまとめてある。

【００９０】

表３

塗膜組成物	ガラスパネル1 Persoz 硬さ	プラスチックパネル1クロス-ハッチ接着力	プラスチックパネル1x-ハッチ接着力	ガラスパネル 2 Persoz 硬さ	プラスチックパネル2クロス-ハッチ接着力	プラスチックパネル2x-ハッチ接着力
B	56	10	10	69	10	10
C	56	7	10	80	8	10
D*	85	8	8	134	10	0
E*	99	10	10	186	7	0
F*	93	5	0	167	5	1
G**	85	10	0	154	6	0
H**	58	1	0	170	0	0
I**	79	0	0	132	0	0
J**	73	0	0	142	0	0
K**	80	0	0	134	0	0
L**	114	0	0	180	0	0
M**	115	0	0	172	0	0
N**	59	10	9	111	10	10
O**	85	6	10	151	10	10
P**	93	9	10	143	10	10
Q**	113	5	10	147	10	0
R**	67	9	10	173	10	0
S**	87	6	4	189	9	0
T**	42	0	0	48	0	0

*塗膜組成物D～Fはあまり好ましくない。
**塗膜組成物H～Tは比較例であった。

【００９１】

ガラスパネルは全て平滑な質感のフィルムであった。ガラスパネルのコーティング組成物Ａ～Ｍのコーティングはクリアなフィルムであったが、コーティング組成物Ｎ～Ｓのコーティングは白濁しており、相分離があることを示していた。コーティングの相分離は望ましくない。フィルムの完全性や顔料分散に問題を生じさせるためである。かかるコーティングはまた、クリアコーティングとして用いるのにも望ましくない。ＮＣＯ／ＯＨ比が０．６／１を超えるコーティング組成物Ｄ～Ｆは、一定した接着力を示さない。結果として、ＮＣＯ／ＯＨ比が０．６／１以下の本発明のコーティング組成物より好ましくない。さらに、表３の結果から、ＮＣＯ／ＯＨ比を０．６／１～１／１まで増やすと、下にある基材に対する接着力が弱まることが分かる。しかしながら、比較組成物Ｈ～Ｍのコーティングよりはまだ良かった。比較組成物Ｎ～Ｓのコーティングは良好な接着力を示すが、前述したように、これらの組成物によるポットミックスは、濁っており、前述したように、望ましくない。このように、本発明の架橋可能ポリマーを含有するコーティング組成物は、許容される接着力を有しており、さらに、ＮＣＯ／ＯＨ比が０．６／１以下だと、その明瞭度から分かるが、所望の適合性（相分離なし）を与えつつ、良好な接着力を有している。

【００９２】

コーティング組成物Ａと同じ手段を用いて、コーティング組成物Ｕを調製した。すなわち、架橋可能コポリマー１（３５．０６ｇ）を、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）Ｚ４４７

０ｓｎ／ｂａポリイソシアネート（５．４１ｇ）、Ａｒｋｅｍａ，Ｉｎｃ．より供給されたキシレン（４．９９ｇ）およびＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌｅより入手可能なＡｒｏｍａｔｉｃ１５０溶剤（４．５２ｇ）中ジブチル錫ジラウレート１％溶液と混合した。溶液はクリアであることから、相分離がないことを示していた。一組の未処理の樹脂パネルを、Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤｅｌａｗａｒｅのＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏｍｐａｎｙより供給されるＤｕＰｏｎｔ２３２０Ｓプラスチッククリーナーで拭いた。コーティング組成物Ｕを、２枚の清浄な樹脂パネルに適用し、０．２５４ｍｍ（０．０１０インチ）間隙のバードアプリケータ刃を用いて広げた。パネルを３０分間空気乾燥し、一組を８２℃（１８０°Ｆ）で３０分間、他の組を６０℃（１４０°Ｆ）で３０分間焼成した。パネルを１時間冷却し、接着力について試験した。結果を表４に示す。

【００９３】

表４

プラスチック基材	GTX	RRIM	RIM*	ABS	SMC
180 x-ハッチ接着力	9	7	0	4	9
180 クロス-ハッチ接着力	10	3	1	2	10
140 x-ハッチ接着力	10	8	0	8	9
140 クロス-ハッチ接着力	10	3	0	8	9

*RIM基材上に適用された塗膜は、本発明の一部とは考えられない。

Noryl GTX（登録商標） ポリフェニレンエーテル強化ポリアミドとしても知られているGTXは、GE Plastics, Fairfield, Connecticutより供給された。

RRIMは強化反応射出成型樹脂である。

RIMは反応射出成型樹脂である。

ABSはアクリロニトリル／ブタジエン／スチレンのコポリマーである。

SMCはシートモールディングコンパウンドである。

【００９４】

前述より、本発明のコーティング組成物を用いると、様々な未処理樹脂基材に対して、非常に良好な接着力が得られることが分かる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/037134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/62 C08G18/75 C08J7/00 C09D175/04

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 C08J

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 146 706 A (VERARDI ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14) column 1, line 53 - column 8, line 32; claims 1,6-11; example 1	1-6, 15-20
A	US 6 060 560 A (ST. CLAIR) 9 May 2000 (2000-05-09) column 1, line 56 - column 10, line 6; claims 1,3-6; examples	1
A	US 6 512 044 B1 (WILKE) 28 January 2003 (2003-01-28) column 2, line 51 - column 8, line 14; claims 1-4; examples 1,3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 September 2007	28/09/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, Andreas

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/037134

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6146706	A	14-11-2000	AU	2658097 A	17-10-1997
			WO	9735937 A1	02-10-1997
			US	6001469 A	14-12-1999
			ZA	9702453 A	21-09-1998
US 6060560	A	09-05-2000	BR	9809672 A	11-07-2000
			CA	2290491 A1	26-11-1998
			CN	1257514 A	21-06-2000
			DE	69820615 D1	29-01-2004
			DE	69820615 T2	09-06-2004
			WO	9852989 A2	26-11-1998
			EP	0984995 A2	15-03-2000
			ES	2213288 T3	16-08-2004
			JP	3720378 B2	24-11-2005
			JP	2001525882 T	11-12-2001
			JP	2005350670 A	22-12-2005
			TW	524812 B	21-03-2003
			ZA	9804304 A	01-12-1998
US 6512044	B1	28-01-2003	BR	9914391 A	07-08-2001
			DE	19846971 A1	20-04-2000
			DE	59908143 D1	29-01-2004
			WO	0022020 A1	20-04-2000
			EP	1137687 A1	04-10-2001
			ES	2213388 T3	16-08-2004
			JP	2002527549 T	27-08-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(72)発明者 コーコラン パトリック エイチ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ０８００３ チェリー ヒル ローレル ヒル ドライヴ ２５
(72)発明者 マ ショー フワ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １８３８２ ウェスト チェスター トゥワデル ドライヴ １２３５
(72)発明者 ホイブレヒツ ヨゼフ テレジア
ベルギー ベー２３００ テュルンフー パテル ヴォールデッケルストラート １５

Ｆターム(参考) 4F006 AA11 AA12 AA22 AA39 AB37 BA01 CA04
4J011 PA76 PB30 PC02 PC08
4J026 AA68 AA70 AC23 BA05 BA25 BA27 BB04 DB02 DB15 DB32 FA09 GA09
4J038 DG041 DG051 DG111 DG131 DG191 DG271 DG281 DG291 KA04 MA13 MA14 NA12 PB07 PC08