

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6743143号
(P6743143)

(45) 発行日 令和2年8月19日 (2020.8.19)

(24) 登録日 令和2年7月31日 (2020.7.31)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04
C O 9 D 175/02 (2006.01) C O 9 D 175/02
C O 9 D 5/02 (2006.01) C O 9 D 5/02
C O 9 D 7/20 (2018.01) C O 9 D 7/20
C O 9 D 7/41 (2018.01) C O 9 D 7/41

請求項の数 19 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-522908 (P2018-522908)
 (86) (22) 出願日 平成28年10月31日 (2016.10.31)
 (65) 公表番号 特表2018-538388 (P2018-538388A)
 (43) 公表日 平成30年12月27日 (2018.12.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/076187
 (87) 国際公開番号 W02017/076786
 (87) 国際公開日 平成29年5月11日 (2017.5.11)
 審査請求日 平成30年7月19日 (2018.7.19)
 (31) 優先権主張番号 15192706.8
 (32) 優先日 平成27年11月3日 (2015.11.3)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 390008981
 ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼ
 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 グラス
 ーリトシュトラッセ 1
 Glasuritstrasse 1,
 D-48165 Muenster, Ge
 rmany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 シュタインメッツ, ベルンハルト
 ドイツ、97080 ヴェルツブルク、パ
 ラディースシュトラッセ 18-22
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋ポリウレタンバインダー及び特定の溶媒組成物を含む水性ベースコート材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性ポリウレタンーポリウレア分散体 (PD) を含む顔料入り水性ベースコート材料であって、

前記分散体は、平均粒径 (体積平均) が 40 ~ 2000 nm でゲル分率が少なくとも 50 質量% の、前記分散体中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子を有し、前記ポリウレタンーポリウレア粒子は、各々の場合に反応した形態で、

(Z. 1. 1) イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含み、固形分含量に基づくヒドロキシル価が 5 mg KOH / g 未満である少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー、及び

(Z. 1. 2) 2 個の一級アミノ基及び 1 個又は 2 個の二級アミノ基を含む少なくとも 1 種のポリアミン

を含み、

前記水性ベースコート材料は、HLB が 5 と 15 の間で 20 °C での水溶解度が > 1.5 質量% の溶媒 (L1) からなる群から選択される溶媒を、前記ベースコート材料中に存在する溶媒 (L) の総量に対して合計で 9 質量% 未満含有し、

溶媒 (L) の HLB は、次のように規定され、

$$HLB(L) = 20 \times (1 - M / M(L))$$

(但し、M は溶媒中の親油性画分のモル質量であり、M (L) は溶媒の総モル質量である)

10

20

溶媒 (L) の親油性画分は、次の炭素含有基：すなわち、 $n = 1$ から 3 であるすべての CH_n 基（ただし、当該基は、

(i) OH 、 NH_2 、 CO_2H に対して α 位にない、

(ii) 末端 OH 基を有するエチレンオキシド鎖に位置するエチレンオキシド単位にない、及び／又は

(iii) $-\text{O}-$ 、 $\text{NH}-$ から選択される架橋性官能基に対して α 位の環状分子又は分子部分中になく、

ことを条件とする）、

で構成される、顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 2】

前記ポリウレタンーポリウレア分散体のプレポリマー (Z. 1. 1) が、カルボン酸基を含む、請求項 1 に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 3】

前記分散体 (PD) が、少なくとも 90 質量%のポリウレタンーポリウレア粒子及び水からなる、請求項 1 又は 2 に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 4】

メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、及び前記分散体 (PD) 中に存在する前記ポリマーとは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性ポリマーをさらに含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 5】

前記ベースコート材料が、7. 8 を超える HLB 及び 20°C で 7. 7 を超える水溶解度を有する溶媒 (L1) からなる群から選択される溶媒を、前記ベースコート材料中に存在する前記溶媒 (L) の総量に対して合計で 9 質量%未満含有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 6】

水性ポリウレタンーポリウレア分散体 (PD) を含む顔料入り水性ベースコート材料であって、

前記分散体は、平均粒径（体積平均）が $40 \sim 2000 \text{ nm}$ でゲル分率が少なくとも 50 質量%の、前記分散体中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子を有し、前記ポリウレタンーポリウレア粒子は、各々の場合に反応した形態で、

(Z. 1. 1) イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含み、固形分含量に基づくヒドロキシル価が 5 mg KOH/g 未満である少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー、及び

(Z. 1. 2) 2 個の一級アミノ基及び 1 個又は 2 個の二級アミノ基を含む少なくとも 1 種のポリアミン

を含み、

前記水性ベースコート材料は、前記ベースコート材料中に存在する溶媒 (L) の総量に対して合計で 9 質量%未満のブチルグリコール、ブチルジグリコール、イソプロパノール、 n -プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、イソブタノール及び／又は n -ブタノールを含有する、顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項 7】

水性ポリウレタンーポリウレア分散体 (PD) を含む顔料入り水性ベースコート材料であって、前記分散体は、平均粒径（体積平均）が $40 \sim 2000 \text{ nm}$ でゲル分率が少なくとも 50 質量%の、前記分散体中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子を有し、前記ポリウレタンーポリウレア粒子は、各々の場合に反応した形態で、

(Z. 1. 1) イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含み、固形分含量に基づくヒドロキシル価が 5 mg KOH/g 未満である少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー、及び

(Z. 1. 2) 2 個の一級アミノ基及び 1 個又は 2 個の二級アミノ基を含む少なくとも 1 種のポリアミン

を含み、

前記水性ベースコート材料は、前記ベースコート材料中に存在する溶媒（L）の総量に対して合計で9質量%未満のブチルグリコールを含有する、顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項8】

15から60質量%の固形分含量を有する、請求項1から7のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項9】

30から55質量%の固形分含量を有する、請求項1から8のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

10

【請求項10】

1000 s⁻¹のせん断荷重の下で、23℃において40から180 mPa・sの粘度を有する、請求項1から9のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項11】

1000 s⁻¹のせん断荷重の下で、23℃において50から150 mPa・sの粘度を有する、請求項1から10のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項12】

1000 s⁻¹のせん断荷重の下で、23℃において60から135 mPa・sの粘度を有する、請求項1から11のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項13】

20

前記ベースコート材料の固形分含量と前記ベースコート材料中の水の分率の百分率合計が少なくとも70質量%である、請求項1から12のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項14】

前記ベースコート材料の固形分含量と前記ベースコート材料中の水の分率の百分率合計が少なくとも80質量%である、請求項1から13のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料。

【請求項15】

請求項1から14のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料を、マルチコートペイントシステムにおけるベースコートフィルムの、保存安定性及び塗布特性を改善するために使用する方法。

30

【請求項16】

請求項1から14のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料を、マルチコートシステムにおけるベースコートフィルムの、保存安定性及びピンホール及びポップに関する安定性を改善するために使用する方法。

【請求項17】

(1) 顔料入り水性ベースコート材料を基材に塗布し、
 (2) ポリマーフィルムを段階（1）で塗布したコーティング材料から形成し、
 (3) 得られたベースコートフィルムにクリアコート材料を塗布し、そして
 (4) 前記ベースコートフィルムを前記クリアコートフィルムと一緒に硬化させるマルチコートペイントシステムを生成する方法であって、請求項1から14のいずれか一項に記載の顔料入り水性ベースコート材料を、段階（1）で使用する方法。

40

【請求項18】

前記基材が硬化した電着コートフィルムでコーティングした金属基材であり、電着コートフィルムに塗布した全てのフィルムと一緒に硬化させる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

請求項17または18に記載の方法によって得られるマルチコートペイントシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、ポリウレタンーポリウレア分散体及びまた特定の溶媒組成物を含む顔料入り水性ベースコート材料に関する。本発明はまた、ポリウレタンーポリウレア分散体及び特定の溶媒組成物を含む水性ベースコート材料を、ベースコート材料の塗布特性及び該ベースコート材料を用いて生成されたコーティングを改善するために使用する方法にも関する。特に、マルチコートペイント系の構築に関連して、この分散体及び特定の溶媒組成物を含む水性ベースコート材料は、良好な塗布特性を維持した上で極めて優れた保存安定性を持つ。

【背景技術】

【0002】

多様な異なる基材上のマルチコートペイント系、例えば自動車業界における金属基材上のマルチコートペイント系が既知である。一般に、この種のマルチコートペイント系は、金属基材から外向きに見て、電着コートと、この電着コートに対して直接塗布されており、通常プライマーサーフェーサーコートと呼ばれる層と、着色顔料及び／又は効果顔料を含み、一般にベースコートと呼ばれる少なくとも1枚のコートと、クリアコートとを備える。これらの層、及びこれらの層を形成するのに必要とされるコーティング組成物、すなわち電着コート材料、いわゆるプライマーサーフェーサー、着色顔料及び／又は効果顔料を含み、ベースコート材料として知られるコーティング組成物、ならびにクリアコート材料の基本的な組成及び機能については既知である。従って、例えば、電着コートは基本的に、基材を腐食から保護する働きを行う。いわゆるプライマーサーフェーサーコートは、原則的に、例えばストーンチップなどの機械的応力から保護する働きを行い、加えて、基材における凹凸を平坦にならすように働く。ベースコートと呼ばれる次のコートは、原則的に、着色及び／又はフロップなどの効果といった審美的性質の形成を担い、一方で次に続くクリアコートは、特に引っかき抵抗性及びマルチコートペイント系の光沢を付与する働きをする。

【0003】

この種のマルチコートペイント系及びまたそれらを生成するための方法については、例えばDE19948004(A1)、17頁37行目から19頁22行目、そうでなければDE10043405(C1)、第3段[0018]段落、及び第8段[0052]段落から第9段[0057]段落、ならびに第6段、[0039]段落から第8段[0050]段落に記載されている。

【0004】

これらの既知のマルチコートペイント系は既に、自動車業界が必要とする塗布特性の多くを満たすことができる。近年、そのようなペイント系は、環境プロファイルの観点でも、特に水性コーティング材料の使用の増加を通じて進歩しており、これらの中でも水性ベースコート材料が一例である。

【0005】

それでもなお、マルチコートペイント系の生成に関連して度々起こる問題は、空気、溶媒及び／又は湿分の包有物の望ましくない形成にある。これらは、ペイント系全体の表面の下側で気泡の形態をとって目立つ場合があり、最終的な硬化の過程で弾けてしまう場合がある。ペイント系に形成される孔は、ピンホール及びポップとも呼ばれるが、結果として視覚的外観の不利益につながる。関与する有機溶媒及び／又は水の量、ならびにまた塗布手順の結果として導入される空気の量は、欠陥を生じさせることなく硬化の過程においてマルチコートペイント系からその全体量を脱出させるには多過ぎる。

【0006】

一般に、流れ、ポップ、ピンホールの進行に関する頑強性は、塗布特性という見出しのもとで照合される。流れは、塗布されているがまだ完全に乾燥又は硬化していないコーティング材料の、垂直又は傾斜した表面上の垂れとして理解される。一般にこの垂れにより、硬化後のコーティングの外観が美しくなく不均一となる結果が生じる。

【0007】

マルチコートペイント系の環境プロファイルについても、未だ改善の必要性が存在する

。この点に関しては既に、水性ペイントにおいて有意な分率の有機溶媒を水で置き換えることによって貢献がなされている。それでもなお、そのようなペイントの固形分含量を増加させることによって、著しい改善が達成され得る。しかしながら、特に着色顔料及び／又は効果顔料を含む水性ベースコート材料においては、固形分含量が増加するにつれ、保存安定性に悪影響が及ぼされる。ここでの保存安定性とは、例えばペイントの顔料の時間依存的な沈殿挙動を言う。コーティング材料又はペイント、例えばバインダーとして例えばポリマー分散体を含む水性ベースコート材料の保存安定性は、分散体からの粒子のサイズの関数としての沈殿速度、及びこれら粒子の安定化への溶媒の影響、及びまた粘度への影響を含む要因によって影響される。保存安定性は、経時的な液体状態における粘度測定によって表わすことができる。

10

【0008】

固形分含量のレベルも同様に、他のレオロジー的性質、例えば顕著な構造粘度に影響を与える。構造粘度は、無機フィロシリケートの使用を通じて達成されることが多い。そのようなシリケートの使用は構造粘度の非常に良好な性質をもたらすものの、問題のコーティング材料は、それらの固形分含量に関して改善を必要としている。

【0009】

従来技術では、多様な特定のポリマー、コーティング材料におけるそれらを使用する方法、及びまたペイント系及びコーティングの様々な塗布特性に対するそれらの有利な効果について記載している。

【0010】

20

DE19719924 (A1) は、アミノ基を含有するポリウレタンの保存安定性分散体を製造するための方法について記載している。この分散体の製造には、イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを、一級アミノ基を有しない特定のポリアミンと反応させることが関与し、反応前又は反応後に水中に分散させることが関与する。1つの可能な応用領域は、コーティング材料の提供である。

【0011】

DE3137748 (A1) は、これもまたイソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを特定のポリアミンと反応させることによって生成される、ポリウレタン-ポリウレアの保存安定性水性分散体について記載している。1つの可能な応用領域は、金属基材上のコーティングの提供である。

30

【0012】

WO2014/007915 (A1) は、ポリウレタン-ポリウレア樹脂の水性分散体を含む水性ベースコート材料を用いる、マルチコート自動車仕上げ塗膜を生成するための方法について記載している。このベースコート材料を使用することにより、光学的性質に対するポジティブな影響が生み出され、具体的にはゲルの小片 (gel speck) が最小限となる。

【0013】

WO2012/160053 (A1) は、医療機器用の親水性層アセンブリについて記載している。このアセンブリの製造において使用される構成要素の中に、ポリウレタン-ポリウレア樹脂の水性分散体が存在する。

40

【0014】

また、ミクロゲル又はそのようなミクロゲルの分散体を、様々なコーティング材料中に入れて、コーティング系の各種の塗布特性を最適化するために使用する方法についても同様に記載されている。ミクロゲル分散体とは、既知であるように、ポリマー分散体のことであり、一方ではこのポリマーは、例えば0.02～10マイクロメートルの粒径を有し、比較的小さい粒子の形態で存在している (「ミクロ」ゲル)。しかしながら他方においては、ポリマー粒子は少なくとも部分的に分子内で架橋しているため、この内部構造は典型的な高分子ネットワークの構造に等しい。分子の性質により、これらの粒子は好適な有機溶媒中に溶解するが、対照的に巨視的ネットワークは単に膨潤することになる。文献においては多くの場合中間視的とも呼ばれる、この規模の架橋粒子を有するそのような系の

50

物理的性質は、巨視的構造の性質と、分子状液体の微視的構造との間に位置する（例えば、G. Nimtz、P. Marquardt、D. Stauffer、W. Weiss、Science 1988年、242、1671を参照されたい）。マイクロゲルについては、以下で後程より詳細に記載する。

【0015】

DE3513248（A1）は、高分子マイクロポリマー粒子の分散体について記載している。分散媒は液体炭化水素である。製造には、イソシアネート基を含有するプレポリマーを、ジエチレントリアミンなどのポリアミンと反応させることが含まれる。挙げられている利点は、マイクロポリマー粒子を含むコーティングの垂れに対する耐性の改善である。

【0016】

US4,408,008は、架橋ウレアーウレタンの安定なコロイド状水性分散体について記載している。この分散体の製造には、プレポリマー（水溶液中に分散しており、イソシアネート基を含有し、かつ親水性エチレンオキシド単位を含む）を、多官能性アミン鎖延長剤と反応させることが含まれる。この分散体から生成されるフィルムは、例えば良好な硬度と引張強度とを持つ。

【0017】

EP1736246（A1）は、自動車仕上げ塗装の領域における塗布用の水性ベースコート材料について記載している。この材料は、水中に分散しており、20%～95%の架橋分率を持つポリウレタンーウレア樹脂を含む。この水性架橋樹脂は、イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを製造することと、続いてこのプレポリマーをポリアミンと反応させることとによる、2段階の方法で製造される。約80%の固形分含量を伴ってアセトン中に溶解されたこのプレポリマーは、水中に分散され、その後ポリアミンと反応させられる。この架橋樹脂を使用することで、マルチコートペイント系の一部において、有利な光学的性質がもたらされる。

【0018】

DE10238349（A1）は、水中のポリウレタンマイクロゲルについて記載しており、60%の架橋ゲル分率を有する1種のマイクロゲルが明確に生成されている。これらのマイクロゲルは、水系ベースコート材料において使用され、有利なレオロジー的性質をもたらす。さらに、マルチコートペイント系の生成においてこの水系ベースコート材料を使用することにより、装飾性及び接着性に関して利点がもたらされる。

【0019】

マイクロゲル分散体、特に水性マイクロゲル分散体の非常に有望な塗布特性の結果として、この種のポリマー分散体が、水性コーティング材料における使用にとって特に非常に有望であるとみられている。

【0020】

それでもなお、そのようなマイクロゲル分散体、又は上に記載した架橋ゲル分率を有するポリマーの分散体は、記載された有利な性質がもたらされるだけでなく、さらに、水性コーティング材料の他の重要な性質に対する悪影響が生じないように方法で形成されなければならないということに留意すべきである。つまり、例えば、一方では記載された架橋特性を有するが、他方では適切な保存安定性を可能とする規定の粒径のポリマー粒子を用いたマイクロゲル分散体を提供するのは困難である。保存安定性、又はその沈殿挙動は、この場合粒子サイズと、分散体中又はペイント若しくはコーティング材料中での粒子の安定性によって決定される。既知であるように、例えば2マイクロメートルを超える（平均粒径）範囲の比較的大きい粒子を有する分散体では、沈殿挙動が増加し、従って保存安定性が損なわれる。先行技術で対応が不十分であったのは、また、コーティング材料中に使用する溶媒のこれらの粒子の安定化への影響と、それによる沈殿挙動又はコーティング材料の保存安定性への溶媒の影響である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】DE19948004 (A1)
【特許文献2】DE10043405 (C1)
【特許文献3】DE19719924 (A1)
【特許文献4】DE3137748 (A1)
【特許文献5】WO2014/007915 (A1)
【特許文献6】WO2012/160053 (A1)
【特許文献7】DE3513248 (A1)
【特許文献8】US4,408,008
【特許文献9】EP1736246 (A1)
【特許文献10】DE10238349 (A1)

10

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献1】G. Nimtz、P. Marquardt、D. Stauffer、W. Weiss、Science 1988年、242、1671

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

従って、本発明の課題は、まず第一に、水性コーティング材料を、より具体的には、ベースコート材料に優れた保存安定性を確立させる水性ポリマー分散体を含むベースコート材料を、良好な塗布特性を保持したまま、使用する溶媒及び溶媒の組成を慎重に選択することによって提供することであった。従って究極的には、この種類の保存安定性のあるベースコート材料を用いて生成される、ペイント系、特にマルチコートペイント系にあっては、良好な塗布特性が、より具体的には良好なピンホール挙動 (pinholing behavior)、ここでさらに、特に、削減されたピンホールの数又はピンホール限界、及び良好な流れ安定性 (running stability) が、保持されるべきである。

20

【0024】

従って、ポリマー分散体を配合したコーティング材料は、使用する溶媒組成物を適切に選択する結果として、保存安定性があるべきで、同時に、環境的に有利な方法で、特に高い固形分含量を伴い、良好な塗布特性を保持したまま又は塗布特性を改善して生成することができるべきである。

30

【課題を解決するための手段】

【0025】

特定された課題は、水性ポリウレタン-ポリウレア分散体 (PD) を含む新規の顔料入り水性ベースコート材料によって解決できることが見出された。水性ポリウレタン-ポリウレア分散体 (PD) は、平均粒径 (体積平均) が40~2000nmでゲル分率が少なくとも50質量%の、その分散体中に存在するポリウレタン-ポリウレア粒子を有し、そのポリウレタン-ポリウレア粒子は、各々の場合に反応した形態で、

(Z. 1. 1) イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー、及びまた、

40

(Z. 1. 2) 2個の一級アミノ基及び1個又は2個の二級アミノ基を含む少なくとも1種のポリアミンを含む。

【0026】

ここで、

その水性ベースコート材料は、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒 (L1) からなる群から選択される溶媒を、そのベースコート材料中に存在する溶媒 (L) の総量に対して合計で9質量%未満含有し、

溶媒 (L) のHLBは、次のように規定され、

$$HLB(L) = 20 \times (1 - M((L) \text{の親油性画分}) / M(L))$$

50

溶媒（L）の親油性画分は、次の炭素含有基：すなわち、 $n = 1$ から 3 であるすべての CH_n 基（ただし、当該基は、

（i）OH、 NH_2 、 CO_2H に対して α 位にない、

（ii）末端OH基を有するエチレンオキシド鎖に位置するエチレンオキシド単位中にない、及び／又は

（iii） $-\text{O}-$ 、 $\text{NH}-$ から選択される架橋性官能基に対して α 位の環状分子又は分子部分中にない、

ことを条件とする）、
で構成される。

【0027】

新規水性分散体は、以下では、本発明の水性ベースコート材料とも呼ばれる。本発明の水性ベースコート材料の好ましい実施形態は、後続の発明を実施するための形態及び従属請求項から明らかとなる。

【0028】

本発明は同様に、本発明の顔料入り水性ベースコート材料を用いてマルチコートペイント系を生成するための方法、及びまた前述の方法によって生成可能なマルチコートペイント系をも提供する。さらに本発明は、本発明の顔料入り水性ベースコート材料を、マルチコートペイント系の保存安定性及び塗布特性を改善するために使用する方法に関する。

【発明の効果】

【0029】

分散体（PD）を含む水性ベースコート材料にあっては、特別の制限内の特定の溶媒を適切に選択することにより、該ベースコート材料を用いて生成するマルチコートペイント系について、良好な塗布特性を保持したままで極めて優れた保存安定性を達成することが可能であることが明らかとなった。とりわけ特筆すべきなのは、長時間の期間にわたる本発明のベースコート材料の高せん断粘度のわずかな変化であり、これは保存安定性の尺度であって、良好な塗布特性、特に良好なピンホール挙動及びまた良好な流れ安定性を保持する。さらに、本分散体を用いて配合されたコーティング材料は、環境的に有利な方法で、より具体的には高い固形分含量を伴い、及び／又は特定の溶媒の量を削減して生成することができ、保存安定性領域又は塗布特性領域に欠点を生じさせることもない。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明は、少なくとも 1 種の、好ましくは厳密に 1 種の特定のポリウレタンーポリウレア分散体（PD）及び特定の溶媒組成物を含む、顔料入り水性ベースコート材料（水系ベースコート材料）を提供する。分散体（PD）に関連して以下で後程特定する好ましい実施形態のすべては、無論、分散体（PD）を含むベースコート材料に関しても適用可能である。

【0031】

ベースコート材料とは、自動車の仕上げ塗装及び一般的な工業用ペイント塗装に使用される、色付与性中間コーティング材料のことである。このベースコート材料は、概して、焼き付け（完全硬化）プライマーサーフェーサーによって前処理された金属の又はプラスチックの基材に対して塗布されるか、又は、時折、プラスチック基材に直接、又は電着コーティングされた金属基材に直接塗布される。使用される基材は、既存のペイント系も含んでよく、これらも同様に前処理（例えば研磨による）を任意に必要とし得る。特に環境効果からベースコートフィルムを保護するために、一般的に少なくとも 1 枚の追加的なクリアコートフィルムがその上に塗布される。これは概して、ウェットオンウェットプロセス、すなわち、ベースコートフィルムを硬化させずにクリアコート材料を塗布するプロセスで行われる。その後、最終的に、クリアコートともに硬化が行われる。

【0032】

本発明のベースコート材料は、少なくとも 1 種、好ましくは厳密に 1 種の特定の水性ポリウレタンーポリウレア分散体（PD）を含む。

10

20

30

40

50

【0033】

従って、本分散体中に存在するポリマー粒子は、ポリウレタンーポリウレアベースである。原則的に、そのようなポリマーは、例えばポリイソシアネートと、ポリオール及びまたポリアミンとの従来型の重付加によって製造可能である。しかしながら、本発明に従って使用する分散体（PD）及びそれが含有するポリマー粒子を視野に入れると、注目すべき特定の条件が存在する。これらの条件については以下で説明する。

【0034】

本水性ポリウレタンーポリウレア分散体（PD）中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子は、少なくとも50質量%のゲル分率を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。また、本分散体（PD）中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子は、40～2000ナノメートル（nm）の平均粒径（体積平均）を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。 10

【0035】

従って、本発明に従って使用する分散体（PD）は、ミクロゲル分散体である。実際、既知であるように、ミクロゲル分散体は、一方では、ポリマーが例えば0.02～10マイクロメートルの粒径を有する比較的小さい粒子の形態で存在するポリマー分散体（「ミクロ」ゲル）である。しかしながら他方では、ポリマー粒子が少なくとも部分的に分子内で架橋しているポリマー分散体である。後者は、粒子内に存在するポリマー構造が、三次元ネットワーク構造を伴う、典型的な巨視的ネットワークに等しいことを意味する。しかしながら、巨視的に見れば、この種のミクロゲル分散体は、例えば水などの分散媒中でポリマー粒子の分散体であり続ける。粒子が部分的には互いに対して架橋する橋を有し得る（純粋に製造プロセスに起因し、これを排除することはほぼ不可能である）一方で、この系はそれでもやはり、測定可能な平均粒径を有する、系中に含まれた個別の粒子を有する分散体でもある。しかしながら、分子的性質により、それら個別の粒子は適切な有機溶媒中に溶解しているが、その一方で巨視的ネットワークは膨潤するのみと思われる。 20

【0036】

これらのミクロゲルは分岐した系と巨視的に架橋された系との間に位置する構造を示すため、それらは結果的に、好適な有機溶媒中に可溶性であるネットワーク構造を有する高分子の特性と、不溶性の巨視的ネットワークを有する高分子の特性とを組み合わせる。そのため、架橋ポリマーの分率は、例えば水及び任意の有機溶媒の除去、ならびに後続の抽出の後の、固体ポリマーの単離後にしか判定することはできない。ここで活用される現象とは、元々は好適な有機溶媒中に可溶性であったミクロゲル粒子が、単離後もそれらの内部ネットワーク構造を保持し、固体中において巨視的ネットワークのように挙動するということである。架橋は、実験的に利用可能なゲル分率を介して検証することができる。ゲル分率は、究極的には、溶媒中において単離された固体として分子的に分散して溶解できない、分散体からのポリマーの分率である。ここでは、高分子固体の単離後の架橋反応に起因するゲル分率におけるさらなる増加を排除することが必要である。この不溶性の分率は、ひいては、分子内架橋粒子の形態で分散体中に存在するポリマーの分率又は粒子分率に対応する。 30

【0037】

本発明の文脈において、本発明にとって必須の特定の溶媒組成物をミクロゲル分散体と組み合わせたときにのみ、必要とされる塗布特性のすべてを有することが明らかとなった。従って特に重要なのは、分散体中に含有されるポリマー粒子の安定化（前述の粒子は使用する溶媒の補助でかなり小さい粒径を有する）と、それでもやはり有意な架橋分率又はゲル分率との組合せである。こうすることによってのみ、マルチコートペイント系の良好な塗布特性を維持しつつ有利な性質、より具体的には、水性ベースコート材料の良好な保存安定性を実現することが可能となる。 40

【0038】

本水性ポリウレタンーポリウレア分散体（PD）中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子は、好ましくは、少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも65質量%、 50

特に好ましくは少なくとも80質量%のゲル分率を持つ。従って、ゲル分率は、最大100質量%、又はほぼ100質量%、例えば99質量%若しくは98質量%にまで達してもよい。そしてそのような場合には、ポリウレタンーポリウレアポリマー全体又はそのほぼ全体が、架橋粒子の形態で存在する。

【0039】

本分散体(PD)中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子は、好ましくは、40~2000nm、より好ましくは100~1500nm、より好ましくは110~500nm、及びさらにより好ましくは120~300nmの平均粒径(体積平均)を持つ。特に好ましい範囲は130~250nmである。

【0040】

得られたポリウレタンーポリウレア分散体(PD)は水性である。「水性」という語句は、この文脈において、当業者には既知である。この語句は、基本的には、系の分散媒として有機溶媒(溶媒とも呼ばれる)を排他的に含んだり、それを主に含んだりする系ではなく、反対にその分散媒として有意な分率の水を含む系を指す。有機溶媒の最大量に基づいて、かつ/又は水の量に基づいて規定される水性特性の好ましい実施形態については、以下で後程説明する。

【0041】

分散体(PD)中に存在するポリウレタンーポリウレア粒子は、各々の場合に反応した形態で、(Z. 1. 1)イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び/又はアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー、及びまた、(Z. 1. 2)2個の一級アミノ基及び1個又は2個の二級アミノ基を含む少なくとも1種のポリアミンを含む。

【0042】

本発明の文脈では、例えば分散体(PD)のポリウレタンーポリウレア粒子のようなポリマーは、ある特定の構成成分を、反応した形態で含むと述べているが、これはこれらの特定の構成成分が、当該ポリマーの製造のための出発化合物として使用されることを意味する。出発化合物の性質に依存して、目標のポリマーを形成するそれぞれの反応は、異なる機構に従って起こる。そして現在、ポリウレタンーポリウレア粒子又はポリウレタンーポリウレアポリマーの生成において、構成成分(Z. 1. 1)及び(Z. 1. 2)は、(Z. 1. 1)のイソシアネート基と(Z. 1. 2)のアミノ基がウレア結合を形成する反応によって、互いに反応する。この場合のポリマーは無論、先に存在したイソシアネート基及びアミノ基を、ウレア基の形態で、換言すればそれらイソシアネート基及びアミノ基が対応する反応をした形態で含む。それでもなお、究極的には、反応したイソシアネート基及びアミノ基は別として、構成成分は変化しないままであるため、ポリマーは2つの構成成分(Z. 1. 1)及び(Z. 1. 2)を含む。従って明確性を持たせるために、それぞれのポリマーは当該構成成分を、各々の場合に、反応した形態で含むと記載する。従って、「ポリマーは、構成成分(X)を、反応した形態で含む」という表現の意味は、「構成成分(X)がポリマーの製造の過程で使用された」という表現の意味と同等であり得る。

【0043】

上記から、アニオン性基及び/又はアニオン性基に変換することができる基が、前述のイソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを介して、ポリウレタンーポリウレア粒子中に導入されるということになる。

【0044】

ポリウレタンーポリウレア粒子は、好ましくは2つの構成成分(Z. 1. 1)及び(Z. 1. 2)からなり、これは、粒子はこれら2つの構成成分から製造されることを意味する。

【0045】

本水性分散体(PD)は、好ましくは、特定の三段階のプロセスによって得ることができる。このプロセスの記載の文脈において、構成成分(Z. 1. 1)及び(Z. 1. 2)

の好ましい形態も述べる。

【0046】

このプロセスの第1の工程（I）において、特定の組成物（Z）が製造される。

【0047】

組成物（Z）は、イソシアネート基を含有し、ブロックされた一級アミノ基を有する特定の中間体（Z．1）を、少なくとも1種、好ましくは厳密に1種、含む。

【0048】

中間体（Z．1）の製造は、イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含む、少なくとも1種のポリウレタンプレポリマー（Z．1．1）の、2個のブロックされた一級アミノ基及び1個又は2個の遊離二級アミノ基を含むポリアミン（Z．1．2）に由来する少なくとも1種のポリアミン（Z．1．2a）との反応を伴う。

10

【0049】

原則的に、イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含むポリウレタンプレポリマーは既知である。本発明の目的のために、構成成分（Z．1．1）は、理解をより簡単にするためにプレポリマーと呼ばれる。この構成成分は、実際には、別の構成成分、具体的には中間体（Z．1）を製造するための出発構成成分として使用されるため、前駆体と呼ばれ得るポリマーである。

【0050】

イソシアネート基を含有し、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基を含むポリウレタンプレポリマー（Z．1．1）を製造するためには、当業者に既知である、脂肪族、脂環式、脂肪族脂環式、芳香族、脂肪族芳香族、及び／又は脂環式芳香族ポリイソシアネートを採用することが可能である。好ましくは、ジイソシアネートが使用される。例として、以下のジイソシアネートを挙げることができる。1，3-若しくは1，4-フェレンジイソシアネート、2，4-若しくは2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-若しくは2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1，4-若しくは1，5-ナフチレンジイソシアネート、ジイソシアナトジフェニルエーテル、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、エチルエチレンジイソシアネート、2，3-ジメチルエチレンジイソシアネート、1-メチルトリメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1，3-シクロペン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、シクロヘキシレンジイソシアネート、1，2-シクロヘキシ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、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、テトラメチルヘキサレンジイソシアネート、デカ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、テトラデカメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、2-イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン2，4'-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、1，4-若しくは1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-若しくは1，3-若しくは1，2-ジイソシアナトシクロヘキサン、2，4-若しくは2，6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン、1-イソシアナトメチル-5-イソシアナト-1，3，3-トリメチルシクロヘキサン、2，3-ビス（8-イソシアナトオクチル）-4-オクチル-5-ヘキシルシクロヘキセン、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどのテトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、又はこれらのポリイソシアネートの混合物。無論、ウレトジオン及びイソシアヌレートなどの、記載されたジイソシアネートの異なるダイマー及びトリマーを使用することも可能である。より高いイソシアネート官能価のポリイソシアネートを使用することもできる。それらの例は、トリス（4-イソシアナトフェニル）メタン、1，3，4-トリイソシアナトベンゼン、2，4，6-トリイソシアナトトルエン、1，3，5-トリス（6-イソシアナトヘキシルピウレット）、ビス（2，5-ジイソシアナト-4-メチルフェニル）メタンである。官能価は、モノアルコール及び／又は二級アミンとの反応によって任意に低下され得る。しかしながら、ジイソシアネートを使用すること、

20

30

40

50

より具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン4，4'-ジイソシアネート、2，4-又は2，6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン、及びm-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（m-TMXDI）などの脂肪族ジイソシアネートを使用することが好ましい。イソシアネートは、そのイソシアネート基が脂肪族基に結合されている場合、換言すれば、イソシアネート基に対して α 位に芳香族炭素が存在しない場合に、脂肪族と呼ばれる。

【0051】

プレポリマー（Z. 1. 1）は、ポリイソシアネートをポリオール、より具体的にはジオールと反応させることによって製造され、一般的にはウレタンが形成される。

【0052】

好適なポリオールの例は、飽和又はオレフィン性不飽和ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオールである。使用されるポリオールは、より具体的にはポリエステルポリオールであり、特に、400～5000 g/molの数平均分子量を有するものである（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。そのようなポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールは、対応するポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸及び／又はそれらの無水物を、対応するポリオール、好ましくはジオールとエステル化によって反応させることによる既知の方法で製造することができる。無論、追加的に、さらには比例的に、モノカルボン酸及び／又はモノアルコールを、製造のために使用することも任意に可能である。ポリエステルジオールは好ましくは飽和であり、より具体的には飽和かつ直鎖状である。

【0053】

そのようなポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールの製造にとって好適な芳香族ポリカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸であり、これらの中でもイソフタル酸が有利であり、従って好ましく使用される。好適な脂肪族ポリカルボン酸の例は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、及びドデカンジカルボン酸、そうでなければヘキサヒドロフタル酸、1，3-シクロヘキサンジカルボン酸、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、トリシクロデカンジカルボン酸、及びテトラヒドロフタル酸である。ジカルボン酸として、ダイマー脂肪酸又は二量体化脂肪酸を使用することも同様に可能である。これらは、既知のように、不飽和脂肪酸を二量体化することによって製造される混合物であり、例えば、商品名Radiacid（Oleon社より）又はPripol（Croda社より）の下に入手可能である。本発明の文脈において、ポリエステルジオールの製造のためにそのようなダイマー脂肪酸を使用することは好ましい。従って、プレポリマー（Z. 1. 1）を製造するために好ましく使用されるポリオールは、ダイマー脂肪酸を用いて製造されたポリエステルジオールである。特に好ましいのは、製造において採用されたジカルボン酸のうち少なくとも50質量%、好ましくは55～75質量%がダイマー脂肪酸であるポリエステルジオールである。

【0054】

ポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールを製造するための対応するポリオールの例は、エチレングリコール、1，2-又は1，3-プロパンジオール、1，2-、1，3-、又は1，4-ブタンジオール、1，2-、1，3-、1，4-、又は1，5-ペンタンジオール、1，2-、1，3-、1，4-、1，5-、又は1，6-ヘキサンジオール、ネオペンチルヒドロキシピバレート、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1，2-、1，3-、又は1，4-シクロヘキサンジオール、1，2-、1，3-、又は1，4-シクロヘキサンジメタノール、及びトリメチルペンタンジオールである。従って、ジオールが好ましくは使用される。そのようなポリオール及び／又はジオールもまた、プレポリマー（Z. 1. 1）を製造するために直接使用することができ、換言すれば、ポリイソシアネートと直接反応させることができる。

【0055】

さらに、ジアミン及び／又はアミノアルコールなどのポリアミンを、プレポリマー（Z. 1. 1）の製造において使用することも可能である。ジアミンの例としては、ヒドラジン、アルキルー又はシクロアルキルジアミン、例えばプロピレンジアミン及び1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられ、アミノアルコールの例としては、エタノールアミン又はジエタノールアミンが挙げられる。

【0056】

プレポリマー（Z. 1. 1）は、アニオン性基及び／又はアニオン性基に変換することができる基（すなわち、既知の中和剤、及びまた塩基などの以下で後程特定される中和剤を使用することによってアニオン性基に変換することができる基）を含む。当業者には認識されるように、これらの基は、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、及び／又はホスホン酸基、特に好ましくはカルボン酸基（中和剤によってアニオン性基に変換することができる官能基）、ならびにまた前述の官能基に由来するアニオン性基、例えばより具体的にはカルボキシレート基、スルホネート基、及び／又はホスホネート基など、好ましくはカルボキシレート基である。そのような基の導入は、水中における分散性を増加させることが既知である。選択される条件に応じて、記載された基は、比例的に、又はほぼ完全に、1つの形態（例えばカルボン酸）又はその他の形態（カルボキシレート）で存在し得る。1つの特定の影響因子は、中和剤を使用することに備わっている。中和剤については既に言及しており、以下で後程さらにより詳細に説明する。プレポリマー（Z. 1. 1）がそのような中和剤と混合される場合、ある量のカルボン酸基がカルボキシレート基へと変換され、この量は、中和剤の量に対応する。しかしながら、記載された基が存在する形態に関係なく、本発明の文脈においては、理解をより簡単にするために、一定の用語がしばしば選択される。例えば、特定の酸価がプレポリマー（Z. 1. 1）などのポリマーについて特定された場合、又はそのようなポリマーがカルボキシ官能性であると称される場合、この言及はここに、カルボン酸基だけでなく、カルボキシレート基も常に包含するものとする。この点について任意の区別が存在すべき場合、そのような区別は、例えば、中和度を用いることで対応する。

【0057】

記載された基を導入するために、プレポリマー（Z. 1. 1）の製造中に、ウレタン結合の製造における反応のための基、好ましくはヒドロキシル基とならんで、上述の基、例えばカルボン酸基をさらに含む出発化合物を使用することが可能である。このようにして、問題の基はプレポリマー中に導入される。

【0058】

好ましいカルボン酸基を導入するために企図される対応する化合物は、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールであるが、但し、それらがカルボキシル基を含有することを条件とする。しかしながら、好ましく使用される化合物は、いずれにせよ、少なくとも1個のカルボン酸基と、イソシアネート基に対して反応性の少なくとも1個の官能基、好ましくはヒドロキシル基とを有する低分子量化合物である。本発明の文脈において、「低分子量化合物」という語句は、高分子量化合物、特にポリマーとは対照的に、好ましくは単量体化合物のように個別の分子量を割り当てることができるものを意味するとして理解されるべきである。従って、低分子量化合物は、より具体的にはポリマーではない。これは、ポリマーは常に分子の混合物であり、平均分子量を用いて説明される必要があるためである。好ましくは、「低分子量化合物」という用語は、対応する化合物が300 g/mol未満の分子量を有することを意味するとして理解される。100~200 g/molの範囲が好ましい。

【0059】

この文脈において好ましい化合物は、例えば、2個のヒドロキシル基を含有するモノカルボン酸、例えばジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシコハク酸、及びジヒドロキシア安息香酸などである。特に具体的な化合物は、 α , α -ジメチロールアルカノン酸、例えば2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、及び2, 2-ジメチロールペンタン酸、特に2, 2-ジメチロールプロピオン酸

などである。

【0060】

従って、好ましくは、プレポリマー（Z. 1. 1）はカルボキシ官能性である。これらのプレポリマーは、好ましくは、固形分含量に基づいて、10～35 mg KOH/g、より具体的には15～23 mg KOH/gの酸価を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。

【0061】

プレポリマーの数平均分子量は幅広く異なり得、例えば2000～20000 g/mol、好ましくは3500～6000 g/molの範囲に位置する（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。

10

【0062】

プレポリマー（Z. 1. 1）は、イソシアネート基を含有する。好ましくは、固形分含量に基づいて、プレポリマー（Z. 1. 1）は、0.5～6.0質量%、好ましくは1.0～5.0質量%、特に好ましくは1.5～4.0質量%のイソシアネート含有量を持つ（測定方法については、実施例の節を参照）。

【0063】

プレポリマー（Z. 1. 1）がイソシアネート基を含有することを考慮すると、プレポリマーのヒドロキシル価は概して非常に低い可能性が高い。プレポリマーのヒドロキシル価は、固形分含量に基づいて、好ましくは15 mg KOH/g未満、より具体的には10 mg KOH/g未満、さらにより好ましくは5 mg KOH/g未満である（測定方法については、実施例の節を参照）。

20

【0064】

プレポリマー（Z. 1. 1）は、バルク又は溶液において、既知でありかつ確立された方法によって、特に好ましくは、出発化合物を好ましくはメチルエチルケトンなどの有機溶媒中で例えば60～120℃の温度でポリウレタン製造に典型的な触媒を任意に使用して反応させることによって、製造することができる。そのような触媒は、当業者には既知であり、一例はジブチル錫ラウレートである。ここでの手順は無論、生成物、換言すればプレポリマー（Z. 1. 1）がイソシアネート基を含有するように、出発化合物の割合を選択することである。同様に、溶媒は、出発化合物の官能基といかなる望ましくない反応も起こさない、換言すれば、溶媒がそれらの基に対して不活性であり、それらの官能基の反応を阻害しないように選択されるべきであることが直截に明らかである。好ましくは、製造は実際に、以下で後程説明される有機溶媒（Z. 2）中で行われる。これは、この溶媒が、本方法の段階（I）における製造のために、組成物（Z）中にどうあろうと存在しなければならないためである。

30

【0065】

既に上で示されているように、アニオン性基に変換することができるプレポリマー（Z. 1. 1）中の基は、例えば中和剤の使用の結果として、比例的に、相応するアニオン性基として存在してもよい。このようにすることで、プレポリマー（Z. 1. 1）、従ってまた中間体（Z. 1）の水分散性を調整することが可能となる。

【0066】

40

企図される中和剤としては、具体的には、既知の塩基性中和剤、例えば炭酸塩、炭酸水素塩、又は例えばLiOH、NaOH、KOH、若しくはCa(OH)₂などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。同様に、アミンなどの窒素を含有する有機塩基、例えばアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、トリフェニルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、又はトリエタノールアミン、及びまたこれらの組合せなどが、中和にとって好適であり、本発明の文脈における使用にとって好ましい。

【0067】

プレポリマー（Z. 1. 1）の中和剤による中和、より具体的には窒素含有有機塩基による中和は、有機相中、換言すれば有機溶媒、より具体的には以下で後程説明される溶媒

50

(Z. 2)を伴う溶液中でのプレポリマーの製造後に行われてもよい。また、中和剤は無論、実際の重合中又はその開始前に添加されてもよい。この場合、例えば、カルボン酸基を含有する出発化合物が中和される。

【0068】

アニオン性基に変換することができる基の中和、より具体的にはカルボン酸基の中和が所望される場合、例えば、これらの基のうちの35%～65%の割合が中和される(中和度)ような量で添加され得る。40%～60%の範囲が好ましい(計算方法については、実施例の節を参照)。

【0069】

プレポリマー(Z. 1. 1)は、その製造後、かつ中間体(Z. 1)を製造するためにそれを使用する前に、記載されるように中和されることが好ましい。

10

【0070】

ここで記載する中間体(Z. 1)の製造は、上記プレポリマー(Z. 1. 1)の、ポリアミン(Z. 1. 2)に由来する少なくとも1種、好ましくは厳密に1種のポリアミン(Z. 1. 2 a)との反応を伴う。

【0071】

ポリアミン(Z. 1. 2 a)は、2個のブロックされた一級アミノ基及び1個又は2個の遊離二級アミノ基を含む。

【0072】

ブロックされたアミノ基とは、既知のように、遊離アミノ基中に元々存在している窒素上の水素残基が、ブロッキング剤による可逆反応によって置換されているものである。ブロッキングの見地から、これらのアミノ基は遊離アミノ基のように縮合反応又は付加反応を介して反応することができないため、この点で非反応性であり、それによってこれらのアミノ基は遊離アミノ基とは区別される。そして、アミノ基に関してそれ自体は既知である反応が明白に可能となるのは、可逆的に付加されたブロッキング剤が再度取り除かれた後のみであり、それによって今度は遊離アミノ基が生成される。従って、この原理は、高分子化学の分野で同様に既知であるキャップ又はブロックされたイソシアネートの原理に類似している。

20

【0073】

ポリアミン(Z. 1. 2 a)の一級アミノ基は、それ自体は既知であるブロッキング剤、例えばケトン及び／又はアルデヒドによってブロックされてもよい。このような場合のブロッキングは、水を放出することでケチミン及び／又はアルジミンを生成し、これらはもはやいかなる窒素-水素結合も含有しておらず、これは、アミノ基とイソシアネート基などのさらなる官能基との典型的な縮合反応又は付加反応が起こり得ないことを意味する。

30

【0074】

ケチミンなどの、この種のブロックされた一級アミンを製造するための反応条件については既知である。従って、例えば、そのようなブロッキングは、一級アミンと過剰なケトンとの混合物に熱を導入することで実現することができる。この過剰なケトンは同時に、アミンのための溶媒としても機能する。反応により形成された水は、さもないと起こり得る可逆ブロッキングの可逆反応(デブロッキング)を防止するために、反応中に取り除かれることが好ましい。

40

【0075】

ブロックされた一級アミンのデブロッキングのための反応条件もまた、それ自体は既知である。例えば、ブロックされたアミンを水性相に移すだけで、その時点で存在する水によって及ぼされる濃度圧の結果として、デブロッキングの側に平衡を戻し、それによって水を消費することで遊離一級アミノ基及びまた遊離ケトンを生成するのに十分である。

【0076】

上記から、本発明の文脈において、ブロックされたアミノ基と遊離アミノ基との間には明確な区別がつけられることは当然である。それでもなお、アミノ基がブロックされたと

50

も遊離であるとも特定されていない場合には、その言及は遊離アミノ基に対するものである。

【0077】

ポリアミン（Z. 1. 2 a）の一級アミノ基をブロックするための好ましいブロッキング剤は、ケトンである。ケトンの中でも特に好ましいのは、以下で後程説明される有機溶媒（Z. 2）を構成するものである。この理由は、これらの溶媒（Z. 2）が、本方法の段階（I）における製造のために、組成物（Z）中にどうあろうと存在しなければならないためである。ケトンでブロックされた対応する一級アミンの製造が、過剰なケトン中において特に良好な効果につながることにについては上で既に示した。従って、ブロッキングのためにケトン（Z. 2）を使用することで、アミンをブロックするための、相応する好ましい製造手順を使用することが可能となり、これは、望ましくない場合がある、費用がかかり不都合なブロッキング剤の除去に対するあらゆる必要性を伴わない。代わりに、ブロックされたアミンの溶液は、中間体（Z. 1）を製造するために直接使用されてもよい。好ましいブロッキング剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン、又はシクロヘキサノンであり、特に好ましいブロッキング剤は、ケトン（Z. 2）メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンである。

10

【0078】

また、ケトン及び／又はアルデヒド、より具体的にはケトンによる好ましいブロッキング、ならびに付随するケチミン及び／又はアルジミンの製造は、一級アミノ基が選択的にブロックされるという利点を有する。存在する二級アミノ基は、明らかにブロックされないため、遊離したままに留まる。結果として、2個のブロックされた一級アミノ基とともに、1個又は2個の遊離二級アミノ基を含有するポリアミン（Z. 1. 2 a）が、遊離二級アミノ基及び一級アミノ基を含有するポリアミン（Z. 1. 2）から、記載された好ましいブロッキング反応の方法によって、容易に製造することができる。

20

【0079】

ポリアミン（Z. 1. 2 a）は、2個の一級アミノ基及び1個又は2個の二級アミノ基を含有するポリアミン（Z. 1. 2）の一級アミノ基をブロックすることで製造することができる。極めて好適なのは、それ自体は既知であり、2個の一級アミノ基及び1個又は2個の二級アミノ基を有するすべての脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族（混合型脂肪族—芳香族）ポリアミン（Z. 1. 2）である。これは、記載されたアミノ基だけでなく、本質的に任意の脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族基が存在してもよいことを意味する。例えば、二級アミノ基上の末端基として位置する一価基、又は2個のアミノ基の間に位置する二価基が可能である。

30

【0080】

本発明の文脈において、脂肪族とは、芳香族ではないすべての有機基を指す形容語である。例えば、記載されたアミノ基とともに存在する基は、脂肪族炭化水素基であってもよく、換言すれば、炭素及び水素のみからなり、かつ芳香族ではない基であってもよい。これらの脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状、又は環状であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。また、これらの基は無論、環状部分と直鎖状又は分岐状部分との両方を含んでもよい。脂肪族基がヘテロ原子を、より具体的には、エーテル、エステル、アミド、及び／又はウレタン基などの架橋基の形態で含有することもまた可能である。可能な芳香族基も同様に既知であり、さらなる説明は必要とされない。

40

【0081】

好ましくは、ポリアミン（Z. 1. 2 a）は、2個のブロックされた一級アミノ基と、1個又は2個の遊離二級アミノ基とを持ち、一級アミノ基としては、ブロックされた一級アミノ基のみを持ち、二級アミノ基としては、遊離二級アミノ基のみを持つ。

【0082】

好ましくは、全体で、ポリアミン（Z. 1. 2 a）は、3個又は4個のアミノ基を持ち、これらの基は、ブロックされた一級アミノ基と遊離二級アミノ基とからなる群から選択

50

される。

【0083】

特に好ましいポリアミン（Z. 1. 2 a）は、2個のブロックされた一級アミノ基、1個又は2個の遊離二級アミノ基、及びまた脂肪族飽和炭化水素基からなるものである。

【0084】

類似の好ましい実施形態がポリアミン（Z. 1. 2）に適用され、そしてそのポリアミン中には、ブロックされた一級アミノ基の代わりに遊離一級アミノ基が存在する。

【0085】

一級アミノ基をブロックすることによってポリアミン（Z. 1. 2 a）も製造することができる好ましいポリアミン（Z. 1. 2）の例は、ジエチレントリアミン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルアミン、ジプロピレントリアミン、及びまたN1-（2-（4-（2-アミノエチル）ピペラジン-1-イル）エチル）エタン-1, 2-ジアミン（1個の二級アミノ基、ブロッキングのための2個の一級アミノ基）、ならびにトリエチレンテトラミン、ならびにまたN, N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン（2個の二級アミノ基、ブロッキングのための2個の一級アミノ基）である。

【0086】

特に純粋な技術的合成に関連する理由のために、一級アミノ基のブロッキングにおいて、理論的に理想的な定量的変換が常に起こり得るわけではないことが、当業者には明らかである。例えば、特定量のポリアミンがブロックされる場合、ブロッキングプロセスにおいてブロックされる一級アミノ基の割合は、例えば95 mol %以上であり得る（IR分光法によって判定可能、実施例の節を参照されたい）。ブロックされていない状態において、あるポリアミンが例えば2個の遊離一級アミノ基を持ち、その後このアミンのある特定量の一級アミノ基がブロックされた場合、本発明の文脈においては、採用された量の中に存在する一級アミノ基のうち、95 mol %を超える分率がブロックされた場合に、このアミンは2個のブロックされた一級アミノ基を有するとされる。これは、一方では既に記載されたように、技術適合性の観点から、定量的変換が常に実現され得るわけではないという事実によるものである。他方では、一級アミノ基の95 mol %を超えてブロックされているという事実は、ブロッキングのために使用されたアミンの総量のうち過半量が、実際に、ブロックされた一級アミノ基のみを含有し、具体的には厳密に2個のブロックされた一級アミノ基を含有することを意味する。

【0087】

中間体（Z. 1）の製造は、（Z. 1. 1）に由来するイソシアネート基を、（Z. 1. 2 a）に由来する遊離二級アミノ基と付加反応させることによる、プレポリマー（Z. 1. 1）とポリアミン（Z. 1. 2 a）との反応を伴う。その後、それ自体は既知であるこの反応は、ウレア結合の形成を伴うポリアミン（Z. 1. 2 a）のプレポリマー（Z. 1. 1）への結合につながり、究極的には中間体（Z. 1）が形成される。従って中間体（Z. 1）の製造において、遊離若しくはブロックされた二級アミノ基、又は遊離若しくはブロックされた一級アミノ基を有する任意の他のアミンを使用しないことが好ましいのは、容易に明らかとなる。

【0088】

中間体（Z. 1）は、バルク又は溶液において、既知でありかつ確立された技法によって、特に好ましくは有機溶媒中で（Z. 1. 1）を（Z. 1. 2 a）と反応させることによって製造することができる。溶媒は、出発化合物の官能基といかなる望ましくない反応も起こさない、従って、溶媒の挙動においてそれらの基に対して不活性又は概ね不活性であるように選択されるべきであることが直截に明らかである。製造における溶媒として、少なくとも比例的に、以下で後程説明される有機溶媒（Z. 2）、特にメチルエチルケトンがこの段階でも使用することが好ましい。これは、この溶媒が、本方法の段階（I）において製造される組成物（Z）中にどうあろうと存在しなければならないためである。好ましくは、溶媒（Z. 2）中のプレポリマー（Z. 1. 1）の溶液は、溶媒（Z. 2）中のポリアミン（Z. 1. 2 a）の溶液と混合され、記載される反応が起こり得る。

【0089】

無論、このようにして製造された中間体（Z．1）は、プレポリマー（Z．1．1）に関して上で記載したのと同様の様式で、上で既に記載した中和剤を用いて、製造中又は製造後に中和されてもよい。それでもなお、（Z．1）の製造中又は製造後の中和が関連性を持たないように、プレポリマー（Z．1．1）は、中間体（Z．1）を製造するためにそれを使用する前に上記の様式で中和されることが好ましい。従って、そのような場合、プレポリマー（Z．1．1）の中和度は、中間体（Z．1）の中和度と等しくあり得る。従って、本方法の文脈において、中和剤のさらなる追加がまったく行われない場合、本発明の最終的に製造される分散体（PD）中に存在するポリマーの中和度もまた、プレポリマー（Z．1．1）の中和度と等しくあり得る。

10

【0090】

中間体（Z．1）は、ブロックされた一級アミノ基を持つ。これは、遊離二級アミノ基はプレポリマー（Z．1．1）とポリアミン（Z．1．2 a）との反応において反応するが、ブロックされた一級アミノ基は反応しないことで、明らかに達成され得る。実際、上で既に記載されたように、ブロッキングの効果は、イソシアネート基などの他の官能基との典型的な縮合反応又は付加反応が起こり得ないということである。これは無論、ブロックされたアミノ基もまた、中間体（Z．1）を提供するためにブロックされたままに留まるように、反応のための条件が選択されるべきであることを意味する。当業者であれば、例えば、いかなる場合においても好ましい有機溶媒中の反応によりもたらされるそのような条件をどのように設定するかについて認識している。

20

【0091】

中間体（Z．1）は、イソシアネート基を含有している。従って、（Z．1．1）及び（Z．1．2 a）の反応において、これらの構成成分の比率は無論、生成物、すなわち中間体（Z．1）がイソシアネート基を含有するように選択されなければならない。

【0092】

上で記載されたように、（Z．1．1）の（Z．1．2 a）との反応において、遊離二級アミノ基はイソシアネート基と反応するが、一級アミノ基はブロッキングによって反応しないため、まず第一に、この反応における（Z．1．1）に由来するイソシアネート基の、（Z．1．2 a）に由来する遊離二級アミノ基に対するモル比は1よりも大きくなければならないことは直截に明らかである。この特徴は暗示的に生じるものであるが、本発明に必須の特徴、すなわち中間体（Z．1）がイソシアネート基を含有するという特徴から明確かつ直接的に生じるものでもある。

30

【0093】

それでもなお、反応中、以下で定義されるように、過剰なイソシアネート基が存在することが好ましい。この好ましい実施形態において、イソシアネート基、遊離二級アミノ基、及びブロックされた一級アミノ基のモル量（n）は、以下の条件を満たす。
$$\left[n \left(\text{（Z．1．1）に由来するイソシアネート基} \right) - n \left(\text{（Z．1．2 a）に由来する遊離二級アミノ基} \right) \right] / n \left(\text{（Z．1．2 a）に由来するブロックされた一級アミノ基} \right) = 1.2 / 1 \sim 4 / 1$$
、好ましくは $1.5 / 1 \sim 3 / 1$ 、非常に好ましくは $1.8 / 1 \sim 2.2 / 1$ 、さらにより好ましくは $2 / 1$ である。

40

【0094】

この好ましい実施形態において、（Z．1．1）に由来するイソシアネート基と（Z．1．2 a）に由来する遊離二級アミノ基との反応によって形成される中間体（Z．1）は、ブロックされた一級アミノ基に対して過剰なイソシアネート基を持つ。この過剰さは、（Z．1．1）に由来するイソシアネート基の、（Z．1．2 a）に由来する遊離二級アミノ基及びブロックされた一級アミノ基の総量に対するモル比を、（Z．1）の製造の後、及び遊離二級アミノ基との反応による、対応するイソシアネート基の消費の後においても、対応する過剰なイソシアネート基が残るほど十分に大きいように選択することによって、究極的には達成される。

【0095】

50

例えば、ポリアミン（Z. 1. 2 a）が1個の遊離二級アミノ基と2個のブロックされた一級アミノ基とを有する場合、特に好ましい実施形態における（Z. 1. 1）に由来するイソシアネート基とポリアミン（Z. 1. 2 a）との間のモル比は、5／1に設定される。こうすることで、遊離二級アミノ基との反応における1個のイソシアネート基の消費は、上で記載された条件に関して、4／2（すなわち2／1）が実現されたことを意味することとなる。

【0096】

中間体（Z. 1）の分率は、各々の場合に組成物（Z）の総量に対して、15～65質量％、好ましくは25～60質量％、より好ましくは30～55質量％、特に好ましくは35～52.5質量％、及び非常に具体的な一実施形態において40～50質量％である。

10

【0097】

中間体（Z. 1）の分率の判定は、以下のように実行することができる。中間体（Z. 1）の他には有機溶媒のみを含有する混合物の固形分含量を確認する（固形物（固形分含量とも呼ばれる）を判定するための測定方法については、実施例の節を参照されたい）。そして、この固形分含量は中間体（Z. 1）の量に相当する。従って、混合物の固形分含量を考慮することによって、組成物（Z）中における中間体（Z. 1）の分率を判定又は特定することが可能となる。いずれにしても、中間体（Z. 1）が好ましくは有機溶媒中において製造され、従って製造の後には、中間体の他に有機溶媒しか含まない混合物中はどうあろうと存在することを考慮すると、これが選択される技法となる。

20

【0098】

組成物（Z）は、少なくとも1種の特定の有機溶媒（Z. 2）をさらに含む。

【0099】

溶媒（Z. 2）は、20℃の温度において38質量％以下の水への溶解度を持つ（測定方法については、実施例の節を参照されたい）。20℃の温度における水への溶解度は、好ましくは30質量％未満である。好ましい範囲は1～30質量％である。

【0100】

従って、溶媒（Z. 2）は、かなり穏やかな水への溶解度を持ち、具体的には完全に水と混和するわけでもなく、あるいは水に対して無限の溶解度を持つわけでもない。溶媒が分離の発生を伴わずに、換言すれば2つの相の形成を伴わずに、水と任意の割合で混合され得る場合、その溶媒は完全に混和性である。

30

【0101】

溶媒（Z. 2）の例は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トルエン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸プロピレン、シクロヘキサノン、又はこれらの溶媒の混合物である。メチルエチルケトンが好ましく、これは20℃において24質量％の水への溶解度を有する。

【0102】

従って、特定の有機溶媒は（Z. 2）は、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-ホルミルモルホリン、ジメチルホルムアミド、又はジメチルスルホキシドなどの溶媒ではない。

40

【0103】

限られた水への溶解度の特定の溶媒（Z. 2）を選択する具体的な効果とは、本方法の工程（I I）において組成物（Z）が水性相に分散されたとき、均質な溶液が直接的に形成され得ないということである。代わりに存在する分散体は、工程（I I）の一部として起こる架橋反応（遊離二級アミノ基とイソシアネート基とが付加反応してウレア結合を形成する）を制限された量でしか起こさないことを可能とし、それによって、上で定義されたような微小粒子の形成を最終的に可能とすることが推測される。

【0104】

記載された水溶性を有することの他に、好ましい溶媒（Z. 2）は、120℃以下、よ

50

り好ましくは90℃以下の沸点を持つ（大気圧下、換言すれば1.013バールにおいて）。これは、本方法の工程（I I I）の文脈において、換言すれば、本方法の工程（I I）において製造された分散体から少なくとも1種の有機溶媒（Z. 2）を少なくとも部分的に除去することにおいて、利点を有する。この工程（I I I）については、以下で後程説明する。この理由は、明白なことに、この文脈において好ましい溶媒（Z. 2）を使用する場合、例えば、本方法の工程（I I）において導入された水のうち有意な量を同時に除去することなく、これらの溶媒を蒸留によって除去することができるという点にある。従って、本分散体（P D）の水性の性質を保持するために、例えば、手のかかる水の再添加を行う必要性は存在しない。

【0105】

10

少なくとも1種の有機溶媒（Z. 2）の分率は、各々の場合に組成物（Z）の総量に対して、35～85質量%、好ましくは40～75質量%、より好ましくは45～70質量%、特に好ましくは47.5～65質量%、及び非常に具体的な一実施形態において50～60質量%である。

【0106】

本発明の文脈において、組成物（Z）中の中間体（Z. 1）に関する、上で特定されたような分率の特定の組合せを通じて、かつ特定の溶媒（Z. 2）の選択を通じて、以下で記載される工程（I I）及び（I I I）の後に、必要な粒径を有し、必要なゲル分率をさらに有するポリウレタンーポリウレア粒子を含み、ポリウレタンーポリウレア分散体を提供することが可能となることが明らかとなった。

20

【0107】

記載される構成成分（Z. 1）及び（Z. 2）は、組成物（Z）の少なくとも90質量%を合計で構成することが好ましい。好ましくは、これら2種の構成成分は、組成物（Z）の少なくとも95質量%、より具体的には少なくとも97.5質量%を構成する。特に非常に好ましくは、組成物（Z）はこれら2種の構成成分からなる。この文脈において、上で記載されたような中和剤が使用された場合、これらの中和剤は、中間体（Z. 1）の量を計算する際に、中間体に帰するものとすることに留意されたい。この理由は、中間体（Z. 1）が、この場合、中和剤の使用に由来するアニオン性基をいずれにせよ持つという点にある。従って、これらのアニオン性基が形成された後に存在するカチオンもまた、同様に中間体に帰するものとする。

30

【0108】

組成物（Z）が、構成成分（Z. 1）及び（Z. 2）に加えて他の構成成分を含む場合、これらの他の構成成分は好ましくは単に有機溶媒である。従って、組成物（Z）の固形分含量は、好ましくは、組成物（Z）中の中間体（Z. 1）の分率に対応する。それゆえに、組成物（Z）は、好ましくは、15～65質量%、好ましくは25～60質量%、より好ましくは30～55質量%、特に好ましくは35～52.5質量%、及び特に好ましい一実施形態において40～50質量%の固形分含量を持つ。

【0109】

従って、特に好ましい組成物（Z）は、合計で少なくとも90質量%の構成成分（Z. 1）及び（Z. 2）を含有し、中間体（Z. 1）の他には有機溶媒しか含まない。

40

【0110】

組成物（Z）の利点は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びN-エチル-2-ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある。従って、好ましくは、組成物（Z）は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びN-エチル-2-ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは2.5質量%未満しか含有しない。組成物（Z）は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【0111】

本明細書に記載する本方法の第2の工程（I I）において、組成物（Z）は水性相中に

50

分散される。

【0112】

従って、工程（I I）において、中間体（Z．1）のブロックされた一級アミノ基のデブロッキングが起こることが分かっており、また上で既に述べたことから当然である。実際に、ブロックされたアミンを水性相に移すことの結果として、可逆的に結合されたブロッキング剤が水を消費することによって解放され、遊離一級アミノ基が形成される。

【0113】

従って、結果として生じた遊離一級アミノ基がその後、中間体（Z．1）中、すなわち中間体（Z．1）から形成されたデブロックされた中間体中に同様に存在するイソシアネート基と付加反応によって反応し、ウレア結合を形成することもまた明らかである。

10

【0114】

水性相への移動が、中間体（Z．1）中、すなわち中間体（Z．1）から形成されたデブロックされた中間体中のイソシアネート基が、原則的に水と反応して二酸化炭素を脱離し、遊離一級アミノ基を形成することを意味することもまた既知である。これらの遊離一級アミノ基はその後、今度は未だ存在しているイソシアネート基と反応し得る。

【0115】

無論、上で言及された反応及び変換は、互いに並行して進行する。最終的には、例えば分子間及び分子内反応又は架橋の結果として、規定の平均粒径を有し、かつ、規定の架橋度又はゲル分率を有するポリウレタン-ポリウレア粒子を含む分散体が形成される。

【0116】

20

本明細書に記載する本方法の工程（I I）において、組成物（Z）が水中に分散される。ここでは、中間体（Z．1）のブロックされた一級アミノ基のデブロッキング、及び結果として生じた遊離一級アミノ基と、中間体（Z．1）のイソシアネート基、及びまた中間体（Z．1）から形成されたデブロックされた中間体のイソシアネート基との付加反応による反応が起こる。

【0117】

本明細書に記載する本方法の工程（I I）、換言すれば水性相中への分散は、任意の所望される方法で起こり得る。これは、究極的には、唯一重要なのは、組成物（Z）が水又は水性相と混合されることであるということの意味する。好ましくは、例えば室温（換言すれば20℃）、又は室温に対して上昇した、例えば30～60℃の温度であり得る製造後の組成物（Z）は、水中で攪拌され、分散体を生成し得る。既に導入された水は、例えば室温を有する。分散は純水（脱イオン水）中で起こり得、これは水性相が水のみからなることを意味し、これが好ましい。無論、水の他にも、水性相は比例的に、典型的な乳化剤及び保護コロイドなどの典型的な助剤を含んでもよい。好適な乳化剤及び保護コロイドについての編集物は、例えば、Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie [有機化学の方法]、volume XIV/1 Makromolekulare Stoffe [高分子化合物]、Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961年、p. 411 ffに見出される。

30

【0118】

40

本方法の段階（I I）、換言すれば組成物（Z）の水性相中における分散において、有機溶媒と水との質量比が、結果として生じる分散体の水の有機溶媒に対する質量比が1を超え、好ましくは1.05～2/1、特に好ましくは1.1～1.5/1であるように選択されることが有利である。

【0119】

本明細書に記載する本方法の工程（I I I）において、少なくとも1種の有機溶媒（Z．2）は、工程（I I）において得られた分散体から少なくとも部分的に除去される。無論、本方法の工程（I I I）はまた、例えば組成物（Z）中に存在する可能性のある他の溶媒も同様に除去することを必然的に伴い得る。

【0120】

50

少なくとも1種の有機溶媒（Z. 2）及び任意のさらなる有機溶媒の除去は、既知である任意の方法によって、例えば、室温に対して僅かに上昇された、例えば30～60℃の温度における真空蒸留によって実現され得る。

【0121】

結果として生じるポリウレタン-ポリウレア分散体（PD）は水性である（「水性」の基本的な定義に関しては、上で先述されたことを参照）。

【0122】

本発明による使用方法のための分散体（PD）の具体的な利点は、非常に低い分率の有機溶媒しか用いずに配合できるものの、それでもなお冒頭で記載された本発明による利点を可能とする点である。本発明による使用方法のための分散体（PD）は、好ましくは15.0質量%以下、特に好ましくは10質量%以下、非常に好ましくは5質量%以下、及び繰り返しとなるが好ましくは2.5質量%以下の有機溶媒を含有する（測定方法については、実施例の節を参照）。

10

【0123】

分散体（PD）中におけるポリウレタン-ポリウレアポリマーの分率は、各々の場合に分散体の総量に対して、好ましくは25～55質量%、好ましくは30～50質量%、より好ましくは35～45質量%である（中間体（Z. 1）に関して上で記載された、固形分含量を介した判定と同様に判定した）。

【0124】

分散体（PD）中における水の分率は、各々の場合に分散体の総量に対して、好ましくは45～75質量%、好ましくは50～70質量%、より好ましくは55～65質量%である。

20

【0125】

本発明に使用するための分散体（PD）の具体的な利点は、分散体が少なくとも90質量%、好ましくは少なくとも92.5質量%、非常に好ましくは少なくとも95質量%、及びより好ましくは少なくとも97.5質量%の程度までのポリウレタン-ポリウレア粒子及び水からなるように配合することができることである（関連する値は、粒子の（すなわち、固形分含量を介して決定されるポリマーの）量と水の量とを合計することで得られる）。さらなる構成成分、例えば具体的には有機溶媒がこのように低い分率であるにも関わらず、この分散体は各々の場合で、非常に安定で、特に保存安定性があることが明らかになった。このようにして、2つの関連する利点が組み合わされる。第一に、水性ベースコート材料中に使用することができる分散体が提供される。これにより、冒頭で及びまた以下の実施例にも記載した塗布上の利点をもたらされる。しかしながら、第二に、水性ベースコート材料を製造する際の配合の自由度が同等に達成される。これは、例えば、異なる成分を適切な割合で配合するために、必要に応じて、ベースコート材料に有機溶剤の追加分を使用できることを意味する。しかし同時に、基本的に水性であるというベースコート材料の本質にとっての脅威は存在しない。これとは対照的に、ベースコート材料は、依然として比較的低い分率の有機溶媒を配合することができ、従って、特に良好な環境特性を有する。

30

【0126】

分散体が、ポリマー以外には、例えば本方法の段階（III）において完全には除去されなかった残留分率の形でしか水及び任意の有機溶媒を含まないことが、さらにより好ましい。従って、分散体（PD）の固形分含量は、好ましくは25%～55%、好ましくは30%～50%、より好ましくは35%～45%であり、より好ましくは、分散体中のポリマーの分率と依然として一致する。

40

【0127】

分散体（PD）の利点は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びN-エチル-2-ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある。従って、分散体（PD）は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テト

50

ラヒドロフラン、及びN-エチル-2-ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、好ましくは7.5質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは2.5質量%未満しか含有しない。分散体(PD)は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【0128】

固形分含量に基づいて、分散体中に存在するポリウレタン-ポリウレアポリマーは、好ましくは、10~35mg KOH/g、より好ましくは15~23mg KOH/gの酸価を持つ(測定方法については、実施例の節を参照)。

【0129】

分散体中に存在するポリウレタン-ポリウレアポリマーは、好ましくは、ヒドロキシル基をほぼ持たず、あるいはまったく持たない。ポリマーのOH価は、固形分含量に基づいて、好ましくは15mg KOH/g未満、より具体的には10mg KOH/g未満、なおもより好ましくは5mg KOH/g未満である(測定方法については、実施例の節を参照)。

10

【0130】

本発明による使用方法のための分散体(PD)の分率は、顔料入り水性ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは2.5~60質量%、より好ましくは10~50質量%、及び非常に好ましくは15~40質量%又はさらには15~30質量%である。

【0131】

分散体(PD)に由来するポリウレタン-ポリウレアポリマーの分率は、水性ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは0.6~33.3質量%、好ましくは3.0~25.0質量%、より好ましくは5.0~18.0質量%である。

20

【0132】

ベースコート材料中の分散体(PD)に由来するポリウレタン-ポリウレアポリマーの分率を判定又は特定することは、ベースコート材料において使用される本発明による使用方法のための分散体(PD)の固形分含量を判定することによって行うことができる。

【0133】

好ましい分散体(PD)を特定の比率範囲で含むベースコート材料に対して可能な詳述の場合においては、以下が適用される。好ましい群内に包含されない分散体(PD)も無論、ベースコート材料中に存在することができる。その場合、特定の比率範囲は、分散体(PD)の好ましい群に対してのみ適用される。しかしながら、好ましい群からの分散体及び好ましい群の一部ではない分散体からなる、分散体(PD)の合計の割合が、同様に、特定の比率範囲に属することが好ましい。

30

【0134】

従って、3~25質量%の比率範囲、及び分散体(PD)の好ましい群に対する制限がある場合、この比率範囲は、明らかに、まずは分散体(PD)の好ましい群に対してのみ適用される。しかしながら、この場合も同様に、好ましい群からの分散体、及び好ましい群の一部を形成しない分散体からなる、すべての元来包括された分散体が、合計で3~25質量%存在することが好ましくあり得る。従って、好ましい群の分散体(PD)が15質量%使用されている場合、好ましい群ではない分散体は10質量%以下で使用する

40

【0135】

記載された原則は、本発明の目的のために、ベースコート材料のすべての記載される構成成分について、及びそれらの比率範囲について、例えば以下で後程特定される顔料について、そうでなければ以下で後程特定されるメラミン樹脂などの架橋剤について有効である。

【0136】

本発明による使用方法のためのベースコート材料は、好ましくは少なくとも1種の顔料を含む。これら顔料は、それ自体既知の着色及び/又は視覚効果顔料を意味すると理解される。

50

【0137】

そのような着色顔料及び効果顔料については当業者に既知であり、例えばRoempp-Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998年、176及び451頁に記載されている。「着色顔料（coloring pigment）」及び「着色顔料（color pigment）」という用語は、「視覚効果顔料」及び「効果顔料」という用語と同様に交換可能である。

【0138】

好ましい効果顔料は、例えば、層状アルミニウム顔料、金青銅、酸化青銅、及び／若しくは酸化鉄－アルミニウム顔料などの小板状の金属効果顔料、パールエッセンス、塩基性炭酸鉛、ビスマスオキシドクロリド、及び／若しくは金属酸化物－マイカ顔料などのパール光沢顔料、ならびに／又は層状黒鉛、層状酸化鉄、PVDフィルムで構成される多層効果顔料、及び／若しくは液晶ポリマー顔料などの他の効果顔料である。特に好ましいのは、小板状の金属効果顔料、より具体的には層状アルミニウム顔料である。

【0139】

典型的な着色顔料としては、特に、二酸化チタン、ジンクホワイต์、硫化亜鉛、若しくはリトポンなどの白色顔料；カーボンブラック、鉄マンガンブラック、若しくはスピネルブラックなどの黒色顔料；酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン、コバルトグリーン若しくはウルトラマリングリーン、コバルトブルー、ウルトラマリンスブルー若しくはマンガンプルー、ウルトラマリバイオレット若しくはコバルトバイオレット及びマンガバイオレット、赤色酸化鉄、硫セレン化カドミウム、モリブデートレッド若しくはウルトラマリレッドなどの有彩顔料；ブラウン酸化鉄、ミックスブラウンのスピネル相及びコランダム相若しくはクロムオレンジ；又は黄色酸化鉄、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、硫化カドミウム、硫化カドミウム亜鉛、クロムイエロー、若しくはバナジン酸ビスマスなどの無機着色顔料が挙げられる。

【0140】

顔料の分率は、好ましくは、各々の場合に水性ベースコート材料の総質量に対して、1.0～30.0質量％、好ましくは1.5～20.0質量％、より好ましくは2.0～15.0質量％の範囲に位置する。

【0141】

分散体（PD）及びその中に存在するポリマーの使用を通じて、本発明のベースコート材料は硬化性バインダーを含む。本発明の文脈において、かつ関連するDIN EN ISO 4618に従って、「バインダー」とは、顔料及び充填剤を伴わない、コーティング組成物の不揮発性構成成分である。従って、特定のバインダーはまた、例えば典型的なコーティング添加剤、分散体（PD）中に存在するポリマー又は以下で説明される使用が可能なさらなるポリマー、及び以下で説明される典型的な架橋剤も含み得る。しかしながら、下文において、この表現は、単により明確性を持たせるために、任意に熱硬化性であってもよい特定の物理的に硬化可能なポリマーに関して原則的に使用される。この例は、分散体（PD）中のポリマー、そうでなければ異なるポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、及び／又は記載されるポリマーのコポリマーである。

【0142】

本発明の文脈において、「物理的硬化」という用語は、ポリマー溶液又はポリマー分散体に由来する溶媒の損失を通じて、フィルムが形成されることを意味する。典型的には、この硬化に関して、架橋剤は必要とされない。

【0143】

本発明の文脈において、「熱硬化」という用語は、自己架橋バインダー、そうでなければ親コーティング材料中で使用されるバインダーとしてのポリマーと併せた、別個の架橋剤（外部架橋）のいずれかによる、コーティングフィルムの熱開始架橋を表す。架橋剤は、バインダー中に存在する反応性の官能基に対して相補的な反応性の官能基を含む。そして、これらの基の反応の結果として架橋が起こり、従って巨視的に架橋されたコーティン

グフィルムが最終的に形成される。

【0144】

コーティング材料中に存在するバインダー構成成分が、少なくともある一定の割合の物理的硬化を常に呈することは明らかである。従って、コーティング材料が熱硬化性であるバインダー構成成分を含むとされる場合でも、これは無論、ある一定の割合の物理的硬化も含む硬化を除外するわけではない。

【0145】

本発明のベースコート材料は、好ましくは、分散体（PD）中に存在するポリウレタンーポリウレタポリマーとは異なるバインダーとしての少なくとも1種のポリマー、より具体的には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレート、及び／又は記載されるポリマーのコポリマーからなる群から選択される少なくとも1種のポリマー、より具体的にはポリエステル及び／又はポリウレタンポリアクリレートをさらに含む。好ましいポリエステルについては、DE 4 009 858（A1）の第6段53行目から第7段61行目まで、及び第10段24行目から第13段3行目まで、又はUS 2 014/006 542 A1、2ページの[0025]から[0035]に記載されている。好ましいポリウレタンーポリアクリレートコポリマー（アクリル化ポリウレタン）及びそれらの製造については、例えばWO 91/155 28（A1）3頁21行目から20頁33行目まで、及びDE 4 437 535（A1）2頁27行目から6頁22行目までに記載されている。記載されるバインダーとしてのポリマーは、好ましくはヒドロキシ官能性であり、特に好ましくは20～200 mg KOH/g、より好ましくは50～150 mg KOH/gの範囲のOH価を持つ。本発明のベースコート材料は、より好ましくは、少なくとも1種のヒドロキシ官能性ポリウレタンーポリアクリレートコポリマーを含み、より好ましくはなおも少なくとも1種のヒドロキシ官能性ポリウレタンーポリアクリレートコポリマー、及びまた少なくとも1種のヒドロキシ官能性ポリエステルを含む。

【0146】

バインダーとしてのさらなるポリマーの割合は幅広く異なり得、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは0.5～20.0質量%、より好ましくは1.0～15.0質量%、非常に好ましくは1.5～10.0質量%の範囲に位置する。

【0147】

本発明のベースコート材料は、それ自体は既知である、少なくとも1種の典型的な架橋剤をさらに含むことが好ましい。好ましくは、本発明のベースコート材料は、架橋剤として、少なくとも1種のアミノプラスト樹脂及び／又はブロックされたポリイソシアネート、好ましくはアミノプラスト樹脂を含む。アミノプラスト樹脂の中でも、メラミン樹脂が特に好ましい。

【0148】

架橋剤、より具体的にはアミノプラスト樹脂及び／又はブロックされたポリイソシアネート、非常に好ましくはアミノプラスト樹脂、及びこれらの中でも好ましくはメラミン樹脂の割合は、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは0.5～20.0質量%、より好ましくは1.0～15.0質量%、非常に好ましくは1.5～10.0質量%の範囲に位置する。

【0149】

好ましくは、本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種の増粘剤を追加的に含む。

【0150】

好適な増粘剤は、リチウムアルミニウムマグネシウムシリケートなどのフィロシリケートの群からの無機増粘剤である。しかしながら、レオロジー的性質のプロファイルがそのような無機増粘剤を基本的又は主に使用することによって決定されるコーティング材料が、それらの固形分含量に関して改善を必要としており、換言すれば、重要な塗布特性を損なうことなく、例えば20%未満の決定的に低い固形分含量しか用いずに配合できること

は既知である。本発明のベースコート材料の特定の利点は、そのような無機フィロシリケートを増粘剤として採用することなく、あるいはそれを大きな割合で採用することなく、配合できるという点にある。従って、増粘剤として使用される無機フィロシリケートの分率は、ベースコート材料の総質量に対して、好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満、及びなおもより好ましくは0.05質量%未満である。特に非常に好ましくは、ベースコート材料は、増粘剤として使用されるそのような無機フィロシリケートを完全に含まない。

【0151】

代わりに、ベースコート材料は、好ましくは、少なくとも1種の有機増粘剤、例えば(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレートコポリマー増粘剤又はポリウレタン増粘剤を含む。例えば、それ自体は既知である会合性ポリウレタン増粘剤などの会合性増粘剤が、好ましく採用される。会合性増粘剤とは、知られているように、鎖端又は側鎖に強力な疎水基を有し、かつ/又はその親水性鎖がそれらの内側に疎水性ブロック又は縮合物を含有する、水溶性ポリマーである。結果として、これらのポリマーは、界面活性特性を持ち、水性相中でミセルを形成することができる。界面活性剤と同様に、親水性領域が水性相中に残る一方で、疎水性領域はポリマー分散体の粒子に結び付き、顔料及び/又は充填剤などの他の固体粒子の表面上に吸着し、かつ/あるいは水性相中でミセルを形成する。最終的に、沈殿挙動のいかなる増加も伴わずに、増粘効果が達成される。この種の増粘剤は、例えば、商品名Adekanol(Adeka Corporation社より)の下に市販されている。

【0152】

有機増粘剤の割合は、各々の場合に本発明のベースコート材料の総質量に対して、好ましくは0.01~5.0質量%、より好ましくは0.02~3.0質量%、非常に好ましくは0.05~3.0質量%の範囲である。

【0153】

さらに、本発明のベースコート材料は、少なくとも1種のさらなる補助剤をさらに含む。そのような補助剤の例は、残留物を伴わないか、又は残留物を実質的に伴わない、熱分解性である塩、物理的に、熱的に、かつ/又は化学線により硬化し、バインダーとして既に記載されたポリマーとは異なる、バインダーとしてのポリマー、さらなる架橋剤、反応性希釈剤、透明顔料、充填剤、分子的に分散して溶解する染料、ナノ粒子、光安定剤、抗酸化剤、脱気剤、乳化剤、スリップ剤、重合抑制剤、ラジカル重合の開始剤、接着促進剤、流れ調整剤、フィルム形成助剤、垂れ抑制剤(SCA)、難燃剤、腐食防止剤、ワックス、乾燥剤、殺生物剤、及びつや消し剤である。そのような補助剤は、慣例的かつ既知の量で使用される。

【0154】

本発明のベースコート材料の固形分含量は、進行中の事例の要件に応じて異なり得る。固形分含量は、塗布、より具体的にはスプレー塗布にとって必要とされる粘度によって主に左右される。具体的な利点は、本発明のベースコート材料が、比較的高い固形分含量を有するにも関わらず、適切な塗布を可能とするような粘度を有し得、良好な保存安定性を付与する安定した長期粘度を有するという点である。

【0155】

本発明のベースコート材料の固形分含量は、好ましくは少なくとも25%、より好ましくは少なくとも27.5%、特に好ましくは27.5%~55%である。

【0156】

記載された条件の下で、換言すれば記載された固形分含量で、好ましい本発明のベースコート材料は、 1000 s^{-1} のせん断荷重の下で、 23°C において $40\sim180\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より具体的には $50\sim150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、及びさらにより好ましくは $60\sim135\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を20日の期間にわたり有する(測定方法に関するさらなる詳細については、実施例の節を参照されたい)。本発明の目的のために、記載されたせん断荷重の下でのこの範囲内の粘度は、長期粘度(保存粘度)と呼ばれる。この粘度は、本発明のベー

スコート材料の保存安定性の尺度であり、特定の溶媒組成物を介してマイクロゲル分散体の安定化に直接影響を及ぼす。

【0157】

本発明のベースコート材料は水性である（「水性」の定義に関しては、上記を参照）。

【0158】

本発明のベースコート材料中の水の分率は、好ましくは少なくとも35質量%、好ましくは少なくとも40質量%、及びより好ましくは45～60質量%である。

【0159】

ベースコート材料の固形分含量と、ベースコート材料中の水の分率との合計百分率が、少なくとも70質量%、好ましくは少なくとも80質量%であることがさらにより好ましい。これらの値の中でも、70～90質量%、特に80～90質量%の範囲が好ましい。この報告においては、従来「%」という単位しか持たなかった固形分含量を、「質量%」単位で記載している。固形分含量も究極的には質量百分率の値を表しているため、この表現形態も正当なものである。よって、例えばベースコート材料が35%の固形分含量と、50質量%の含水量とを有する場合、ベースコート材料の固形分含量と、ベースコート材料中の水の分率とに由来する、上で定義された合計百分率は、85質量%である。

【0160】

これは、本発明の好ましいベースコート材料が、特に有機溶媒などの環境に対して原則的には負荷となる構成成分を、例えば30質量%未満、好ましくは20質量%未満という比較的低い分率でしか含有しないことを意味する。好ましい範囲は、10～30質量%、より具体的には10～20質量%である。

【0161】

本発明に使用するための水性ベースコート材料は、HLBが5と15の間で、20℃での水溶解度が>1.5質量%の有機溶媒（L1）からなる群から選択される溶媒を、ベースコート材料中に存在する溶媒（L）の総量に対して、合計で9質量%未満含有するという特徴的特性を有する。

【0162】

ここでの溶媒（L）のHLBとは、溶媒の親油性画分に対する親水性画分のモル質量（W. C. グリフィンによる親水親油バランス）の比率を表し、この文脈では以下のように定義され、

$HLB(L) = 20 \times (1 - M((L) \text{の親油性画分}) / M(L))$ 、

溶媒（L）の親油性画分は、次の炭素含有基：すなわち、 $n = 1$ から3であるすべての CH_n 基（ただし、当該基は、

（i）OH、 NH_2 、 CO_2H に対してα位にない、

（ii）末端OH基を有するエチレンオキシド鎖に位置するエチレンオキシド単位中にない、及び／又は

（iii） $-O-$ 、 $NH-$ から選択される架橋性官能基に対してα位の環状分子又は分子部分中にない、

ことを条件とする）、

で構成される。

【0163】

他のすべての基、例えば、他の炭素含有基又は非炭素含有基は、従って、親水性画分に属する。

【0164】

従って、溶媒は、親水性画分及び／又は親油性画分で構成される。溶媒が親油性画分のみで構築される場合、そのHLBは0（「ゼロ」）である。従って、20のHLBは、親水性画分のみを伴う。親水性及び親油性画分を有する溶媒は、0と20の間のHLB値を有する。ここで、親油性画分のモル質量は、上で特定した基準に従って決定され、溶媒の総モル質量で除される。この分率はHLBの式で示されるように、1の数字から減算される。この結果に20を乗じる。この時点で言及することができる例には、溶媒で、HLB

10

20

30

40

50

が0であるシクロヘキサン、10.0のHLBを有するイソプロパノール、及び20のHLBを有するジエチレングリコールがある。

【0165】

溶媒(L1)は、本発明の意味において、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対し9質量%未満、より好ましくは7.5質量%未満、特に好ましくは6.0質量%未満、さらにより特に好ましくは5質量%未満で使用されるものであるが、5と15の間のHLB及び20℃で>1.5質量%の水溶解度によって区別される(溶解度の測定方法については、実施例の節を参照されたい)。例として、決定的ではないが、以下のこのカテゴリーの溶媒(L1)を、9質量%未満に限定して、それら溶媒のそれぞれのHLBと20℃での水溶解度(質量%)と共に記載する：エタノール(HLB13.5、水溶解度無限)、ブチルジグリコール(HLB13.0、水溶解度無限)、テトラヒドロフラン(HLB12.2、水溶解度無限)、ブチルグリコール(HLB10.3、水溶解度無限)、n-プロパノール(HLB10.3、水溶解度無限)イソプロパノール(HLB10.0、水溶解度無限)、アセトン(HLB9.7、水溶解度無限)、1-メトキシ-2-プロピルアセテート(HLB9.1、水溶解度22.0)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(HLB8.4、水溶解度無限)、n-ブタノール(HLB8.4、水溶解度7.7)、イソブタノール(HLB8.4、水溶解度9.5)、1-プロポキシ-2-プロパノール(HLB7.8、水溶解度無限)、ブタノン(HLB7.8、水溶解度35.3)、シクロヘキサノン(HLB5.7、水溶解度2.3)、メチルイソブチルケトン(HLB5.6、水溶解度1.9)。

【0166】

特定の溶媒による、分散体(PD)中に存在するポリウレタン-ポリウレア粒子への吸収の結果として、拡散により影響を受けた膨張が、体積増加及びそれら粒子の強度の低下を生ずるが、HLBが5と15の間であって、20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)が、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して合計で9質量%未満という限定に従うことによってのみ、望ましくない効果、特にレオロジー的な効果を生じず、その結果、目的として述べた、良好な塗布特性を保持したままの高い保存安定性を、水性ベースコート材料において達成することができる(表3及び4参照)。

【0167】

ここにおける溶媒(L)は、本発明の意味及び塗料分野の当業者の知識(Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998年、第358~359頁)との一致において、大気圧(すなわち、1.013バール)下の室温(すなわち、20℃)で、液体で揮発性のある非イオン性化合物と定義する。従って、焼き付け条件下で、>10質量%、好ましくは>25質量%、特に好ましくは>50質量%程度まで、得られるフィルムから脱離する溶媒に関して言及する。焼き付け条件とは、この時点で、それぞれのコーティング材料が基材への塗布後に、140℃の温度に20分間暴露されることを意味すると理解される。この定義は、いずれにしても、揮発性有機溶媒及び水を包含する。従って、本発明の意味の溶媒(L1)ではない溶媒の例は、N,N-ジメチルエタノールアミンである。

【0168】

HLB値及び水溶解度によってここで特定する少なくとも1種の有機溶媒(Z.2)及び溶媒(L1)は、同じ溶媒を言うものではないことに、さらに留意すべきである。溶媒(Z.2)は、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)のカテゴリーに該当する場合があるが、異なる基準に従って選択される(上記参照)。

【0169】

本発明のベースコート材料の別の利点は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びN-エチル-2-ピロリドンなどの環境に優しくなく、健康に害のある有機溶媒を使用することなく製造できるという点にある

。従って、ベースコート材料は、好ましくは、N-メチルー2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びN-エチルー2-ピロリドンからなる群から選択される有機溶媒を、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは2.5質量%未満しか含有しない。ベースコート材料は、これらの有機溶媒を完全に含まないことが好ましい。

【0170】

本発明のコーティング組成物は、慣例的かつベースコート材料の生成に関して既知である混合アセンブリ及び混合技法を用いることで生成することができる。

【0171】

本発明はまた、マルチコートペイント系を生成するための方法も提供し、本方法では、
(1) 水性ベースコート材料が基材に塗布され、

(2) 段階(1)において塗布されたコーティング材料からポリマーフィルムが形成され、

(3) クリアコート材料が結果として生じたベースコートフィルムに塗布され、その後、

(4) ベースコートフィルムがクリアコートフィルムとともに硬化され、
本方法は、段階(1)において使用される水性ベースコート材料が、本発明のベースコート材料であることを特徴とする。

【0172】

本発明のベースコート材料に関する上記注釈のすべてが、本発明の方法に対しても適用される。

【0173】

該方法は、マルチコートカラーペイント系、マルチコート効果ペイント系、及びマルチコートカラー及び効果ペイント系を生成するために使用される。

【0174】

本発明に従って使用するための水性ベースコート材料は、一般に、硬化プライマーサーフェーサーによって前処理された金属又はプラスチック基材に対して塗布される。前述のベースコート材料は、任意に直接プラスチック基材に塗布してもよく、又は、統合プロセスで、電着コート系によってコーティングした金属基材に直接塗布してもよい。

【0175】

金属基材がコーティングされる場合も、金属基材は、電着コート系によってさらにコーティングした後、プライマーサーフェーサーを塗布することが好ましい。

【0176】

プラスチック基材がコーティングされる場合、プライマーサーフェーサーが塗布される前に予め処理することが好ましい。このような前処理に最もよく用いられる技術は、火炎処理、プラズマ処理及びコロナ放電である。

【0177】

本発明の顔料入り水性ベースコート材料は、例えば5~100マイクロメートル、好ましくは5~60マイクロメートルの範囲の、自動車産業において慣例的なフィルム厚で、金属基材に塗布され得る。この文脈においては、単独の、又は例えば熱気スプレー塗りなどのホットスプレー塗布と併せた、圧縮空気スプレー塗り、エアレススプレー塗り、高速回転、静電スプレー塗布(ESTA)などのスプレー塗布方法を採用することが通例である。

【0178】

顔料入り水性ベースコート材料は、塗布された後、既知の方法によって乾燥させることができる。例えば、好ましい(1成分)ベースコート材料は、室温で1~60分間フラッシュした後、好ましくは30~90℃という任意に僅かに高くした温度で乾燥させることができる。本発明の文脈におけるフラッシュ及び乾燥は、有機溶媒及び/又は水の蒸発を意味し、この結果、ペイントはより乾燥するが、硬化には至らないか、あるいは完全に架橋されたコーティングフィルムの形成には至らない。

【0179】

次いで、商業用のクリアコート材料が、同様に一般的な方法によって塗布されるが、フィルム厚はやはり慣例的な範囲、例えば5～100マイクロメートルの範囲内にある。二成分クリアコート材料が好ましい。

【0180】

クリアコート材料は、塗布された後、例えば室温で1～60分フラッシュすることができ、任意に乾燥させてもよい。次いで、クリアコート材料は、塗布したベースコート材料とともに硬化される。この手順の過程では、架橋反応が起きて、例えば、本発明のマルチコート着色ペイント系及び／又は効果ペイント系が基材上に生成される。硬化は、好ましくは、60～200℃の温度で熱手段によって果たされる。

10

【0181】

本発明の文脈において記載されるすべてのフィルム厚は、乾燥フィルム厚として理解されるべきである。従って、フィルム厚は、問題のフィルムが硬化した際のものである。従って、コーティング材料が特定のフィルム厚で塗布されると記載される場合、これは、そのコーティング材料が、硬化された後に記載されたフィルム厚を結果として生じるように塗布されるということを意味する。

【0182】

プラスチック基材は基本的に金属基材と同様にコーティングする。しかしながら、ここでの硬化は、基材にいかなる損傷及び／又は変形も生じないようにするために、一般的に、よりさらに低い30～90℃の温度で行われる。

20

【0183】

従って、本発明の方法は、金属及び非金属基材、より具体的にはプラスチック基材、好ましくは自動車のボディ又はその構成要素をペイント塗装するために使用することができる。

【0184】

さらに、本発明の方法は、OEM仕上げ塗装における二重仕上げ塗装のためにも使用することができる。これは、本発明の方法によってコーティングされた基材に対して、同様に本発明の方法によって、2回目のペイント塗装が行われることを意味する。

【0185】

さらに、本発明は、上記の方法によって生成できるマルチコートペイント系に関する。これらのマルチコートペイント系は、本発明のマルチコートペイント系と以下で呼ばれる。

30

【0186】

本発明の水性ベースコート材料及び本発明の方法に関するすべての上記注釈が、該マルチコートペイント系に対しても相応に適用される。

【0187】

本発明のさらなる態様は、段階(1)からの該基材が、欠陥を有するマルチコートペイント系である、本発明の方法に関する。つまり、この欠陥を有する基材／マルチコートペイント系は、補修されるべき(「スポット補習」)、又は完全に再コーティングされるべき(「二重コーティング」)、元々の仕上げ塗膜である。

40

【0188】

従って、本発明の方法はまた、マルチコートペイント系における欠陥の補修にとっても好適である。故障部位又はフィルム欠陥とは、概して、コーティング上及びコーティング内の故障であり、それらの形状又はそれらの外観に応じて通常名付けられる。当業者であれば、そのようなフィルム欠陥に数多の種類があり得ることを認識している。

【0189】

本発明は更に、特定の溶媒組成物(L1)を含む本発明のベースコート材料を、マルチコートペイント系の部分において、良好な塗布特性、より具体的には、特にピンホール限界及びピンホール数の削減を含む良好なピンホール挙動、及びまた良好な流れ安定性を保持しつつ、ベースコート材料の保存安定性を改善するために、使用する方法に関する。

50

【0190】

以下において、本発明について実施例を用いて例証する。

【実施例】

【0191】

判定方法

1. 固形分含量

別途指示の無い限り、下文においては固体分率とも呼ばれる固形分含量は、130℃、60分、初期質量1.0gで、DIN EN ISO 3251に従って判定した。本発明の文脈において、公式規格に対する言及がなされる場合、これは無論出願日時点において最新だった規格のバージョンのことを意味するか、その日付においては最新のバージョンが存在しない場合には、最も近い最新のバージョンのことを意味する。

10

【0192】

2. イソシアネート含有量

以下ではNCO含有量とも呼ばれるイソシアネート含有量は、DIN EN ISO 3251、DIN EN ISO 11909、及びDIN EN ISO 14896に基づく方法で、過剰なキシレン中2%強度のN、N-ジブチルアミン溶液を、アセトン／N-エチルピロリドン（1：1、容量%）中の試料の均一な溶液に添加し、過剰なアミンを0.1Nの塩酸を用いて電位差逆滴定することによって判定した。ポリマーのNCO含有量は、固形物に基づいて、溶液中のポリマーの分率（固形分含量）によって逆算できる。

20

【0193】

3. ヒドロキシル価

ヒドロキシル価は、R. - P. Krueger, R. Gnauck and R. Algeier, *Plaste und Kautschuk*, 20, 274 (1982年)に基づいて、触媒としての4-ジメチルアミノピリジンの存在下において、室温のテトラヒドロフラン（THF）／ジメチルホルムアミド（DMF）溶液中の無水酢酸を用いて、アセチル化の後に残った過剰な無水酢酸を完全に加水分解し、水酸化カリウムのアルコール溶液を用いて酢酸の電位差逆滴定を実行することによって判定した。60分間のアセチル化時間は、すべての場合において、完全な変換を確保するのに十分であった。

30

【0194】

4. 酸価

酸価は、DIN EN ISO 2114に基づいて、テトラヒドロフラン（THF）／水（9容量部のTHFと1容量部の蒸留水）の均質な溶液中において、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて判定した。

【0195】

5. 中和度

構成成分xの中和度は、その構成成分中に存在するカルボン酸基の物質質量（酸価によって決定）と、使用された中和剤の物質質量とから計算した。

【0196】

6. アミン等価質量

アミン等価質量（溶液）は、溶液のアミン含有量を判定するために役立ち、以下のように確認した。分析用の試料を室温で氷酢酸中に溶解させ、クリスタルバイオレットの存在下において、氷酢酸中0.1Nの過塩素酸に対して滴定した。試料の初期質量と過塩素酸の消費からアミン等価質量（溶液）、すなわち1モルの過塩素酸を中和するために必要な塩基性アミンの溶液の質量が得られる。

40

【0197】

7. 一級アミノ基のブロック度

一級アミノ基のブロック度は、IR分光法によって判定した。判定は、Nexus FTIR分光計（Nicolet社より）を用いて、 3310 cm^{-1} における吸収極大のIRセル（ $d = 25\text{ mm}$ 、KBr窓）の補助で、使用されたアミンの濃度系列、及び1

50

166 cm^{-1} における吸収極大（内部標準）に対する標準化に基づいて 25°C で行った。

【0198】

8. 溶媒含有量

混合物、例えば水性分散体中の有機溶媒の量は、ガスクロマトグラフィーによって判定した（Agilent 7890A、ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラム又はポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラム、ヘリウムキャリアガス、 250°C スプリットインジェクター、 $40\sim 220^{\circ}\text{C}$ のオープン温度、フレイムイオン化検出器、 275°C の検出器温度、内部標準としてのn-プロピルグリコール）。

10

【0199】

9. 数平均モル質量

数平均モル質量（ M_n ）は、別途指示の無い限り、E. Schroeder、G. Mueller、K. F. Arndt、「Leitfaden der Polymercharakterisierung」[ポリマー特性評価の原理]、Akademie-Verlag、Berlin、47～54頁、1982年の方法により、蒸気圧浸透圧計10.00（Knauer社より）を用いて、使用される機器の実験的校正定数を決定するためにベンゾフェノンを校正物質として用いて、 50°C のトルエン中の濃度系列に対して判定した。

20

【0200】

10. 平均粒径

本発明による使用方法のための分散体（PD）中に存在するポリウレタン-ポリウレア粒子の平均粒径（体積平均）は、本発明の文脈において、光錯乱によって判定した。測定に採用したのは具体的には、光子相関分光法（PCS）であった。

【0201】

$25\pm 1^{\circ}\text{C}$ において、Malvern Nano S90（Malvern Instruments社より）を使用した。この機器は、 $3\sim 3000\text{ nm}$ のサイズ範囲を網羅し、 633 nm における4mW He-Neレーザを備えた。分散体（PD）を、粒子を含まない、分散媒としての脱イオン水で希釈した後、好適な散乱強度の1mlポリスチレンセル中での測定に供した。評価は、Zetasizer分析ソフトウェア、バージョン6.32（Malvern Instruments社より）を補助としてデジタル相関器を用いて行った。測定を5回行い、第2の新しく製造した試料に対して測定を繰り返した。5倍判定の標準偏差は4%以下であった。5個の個別の測定値の体積平均の相加平均（V-平均平均値）の最大偏差は、 $\pm 15\%$ であった。記載される平均粒径（体積平均）は、個別の製造物の平均粒径（体積平均）の相加平均である。 $50\sim 3000\text{ nm}$ の保証済粒径を有するポリスチレン標準を用いて検証を行った。

30

【0202】

11. ゲル分率

本発明による使用方法のための分散体（PD）中に存在するポリウレタン-ポリウレア粒子（マイクロゲル粒子）のゲル分率は、本発明の文脈において、質量測定で判定する。ここでは、まず第一に、存在するポリマーを、水性分散体（PD）の試料（初期質量1.0g）から凍結乾燥によって単離した。凝固温度（試料の電気抵抗が、温度をさらに低下させた場合でもそれ以上さらなる変化を示さない温度）を判定した後、慣例的に5mbar～0.05mbarの乾燥真空圧範囲で、凝固温度よりも 10°C 低い乾燥温度において、完全に凍結した試料をその本乾燥に供した。ポリマーの下側の加熱表面の温度を段階的に 25°C まで上昇させることで、ポリマーの急速凍結乾燥を達成した。典型的には12時間の乾燥時間の後、単離されたポリマーの量（固体分率、凍結乾燥によって判定）は一定となり、凍結乾燥を延長した場合でもいかなる変化も経なかった。ポリマーの下側の表面の温度を 30°C にして引き続き乾燥させ、周囲圧力を最大まで低減する（典型的には、0.05～0.03mbar）ことで、ポリマーの最適な乾燥がなされた。

40

50

【0203】

続いて、単離されたポリマーを130℃の強制通風炉内で1分間焼結し、その後24時間25℃で過剰なテトラヒドロフラン中において抽出した（テトラヒドロフランの固体分率に対する比＝300：1）。次いで、単離されたポリマーのうち不溶性の分率（ゲル分率）を好適なフリット上に分離し、50℃の強制通風炉内で4時間乾燥させ、その後再秤量した。

【0204】

130℃の焼結温度において、焼結時間を1分間から20分間の間で変動させることで、マイクロゲル粒子に関して観察されたゲル分率が焼結時間とは無関係であることをさらに確認した。従って、高分子固体の単離後の架橋反応が、ゲル分率をさらに増加させるというものを除外できる。

10

【0205】

このようにして本発明に従って判定したゲル分率は、ゲル分率（凍結乾燥）とも呼ばれ、質量％で述べる。理由は明らかに、ゲル分率が、冒頭に記述した架橋を経たためゲルとして単離できるポリウレタンーポリウレア粒子の質量を基準とする分率であるためである。

【0206】

同時に、下文においてはゲル分率（130℃）とも呼ばれるゲル分率は、ポリマー試料を水性分散体（初期質量1.0g）から130℃で60分間単離することによって質量測定で判定した（固形分含量）。ポリマーの質量を確認し、その後そのポリマーを、上記の手順と同様に24時間25℃で過剰なテトラヒドロフラン中において抽出し、その後不溶性の分率（ゲル分率）を分離し、乾燥させ、再秤量した。

20

【0207】

12. 水への溶解度

有機溶媒の水への溶解度は、20℃において以下のように判定した。当該有機溶媒及び水を好適なガラス容器内で合わせ、混合し、続いて混合物を平衡化させる。水及び溶媒の量は、平衡の後に互いから分離した2つの相が得られるように選択した。平衡させた後、水性相（すなわち、有機溶媒よりも多くの水を含む層）からシリンジを用いて試料を採取し、この試料をテトラヒドロフランを用いて1/10の比で希釈し、ガスクロマトグラフィーによって溶媒の分率を判定した（条件については、セクション8. 溶媒含有量を参照）。

30

【0208】

2つの相が水及び溶媒の量に関わらず形成されない場合、この溶媒は水に対して任意の質量比で混和性である。従って、水に対して無限に溶解するこのような溶媒（例えばアセトン）は、いずれにせよ溶媒（Z. 2）ではない。溶媒（Z. 2）の定義は、先に上記本文中に記載している。

【0209】

ポリウレタンーポリウレアマイクロゲル（又はポリウレタンーポリウレア分散体（PD））の製造

【0210】

実施例D1

ジエチレントリアミンジケチミンを、メチルエチルケトン中の部分的に中和されたm-テトラメチルキシレンジイソシアネート系ポリウレタンプレポリマーの過剰量に添加し、続いて末端一級アミノ基を架橋させ、その後水中に分散させることによる、ポリエステルウレタンウレアの本発明による使用方法のためのマイクロゲルの製造

【0211】

ポリエステルウレタンウレアのマイクロゲル分散体を、以下のように製造した。

【0212】

a) 部分的に中和されたプレポリマー溶液の製造

攪拌器、内蔵温度計、還流凝縮器、及び電気加熱を備えた反応容器において、570.

50

0質量部の直鎖状ポリエステルポリオールと、27.7質量部のジメチロールプロピオン酸（GEO Speciality Chemicals社より）とを、窒素下で、344.4質量部のメチルエチルケトン中に溶解させた。この直鎖状ポリエステルジオールは、二量体化脂肪酸（Pripol（登録商標）1012、Croda社より）、イソフタル酸（BP Chemicals社より）、及びヘキサン-1,6-ジオール（BASFS社より）から予め製造した（出発材料の質量比：二量体の脂肪酸対イソフタル酸対ヘキサン-1,6-ジオール=54.00:30.02:15.98）。この直鎖状ポリエステルジオールは、73mg KOH/g 固体分率のヒドロキシル価、3.5mg KOH/g 固体分率の酸価、1379g/molの算定数平均モル質量、及び蒸気圧浸透圧法によって判定した1350g/molの数平均モル質量を有した。

10

【0213】

34.40質量%のイソシアネート含有量を有する、202.0質量部のm-テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI（登録商標）（Meta）脂肪族イソシアネート、Cytec社より）及び3.8質量部のジブチル錫ジラウレート（Merck社より）を、結果として生じた溶液に30℃で連続して添加した。この後、攪拌しながら80℃に加熱した。溶液のイソシアネート含有量が1.51質量%で一定になるまで、この温度で攪拌を継続した。その後、626.4質量部のメチルエチルケトンをプレポリマーに添加し、反応混合物を40℃に冷却した。40℃に到達したら、12.0質量部のトリエチルアミン（BASFS社より）を2分間にわたって滴加し、このバッチをさらに5分間攪拌した。

20

【0214】

b) プレポリマーのジエチレントリアミンジケチミンとの反応

次いで、30.8質量部の、ジエチレントリアミンジケチミンの71.9質量%メチルイソブチルケトン希釈液を1分間にわたって混合した（プレポリマーのイソシアネート基対ジエチレントリアミンジケチミン（1個の二級アミノ基を有する）の比：5:1 mol/mol、ブロックされた一級アミノ基1個当たり2個のNCO基に相当する）。また、プレポリマー溶液への添加後に、短時間で1℃反応温度が上昇した。ジエチレントリアミンジケチミンのメチルイソブチルケトン希釈液は、メチルイソブチルケトン中の、ジエチレントリアミン（BASFS社より）とメチルイソブチルケトンとの反応における反応水を110~140℃で共沸除去することによって予め製造した。メチルイソブチルケトンを用いた希釈によって、124.0g/eqのアミン等価質量（溶液）への調整を実行した。IR分光法を用いて、3310cm⁻¹における残存吸収に基づき、一級アミノ基のブロッキングを98.5%と判定した。

30

【0215】

イソシアネート基を含有するポリマー溶液の固形分含量は、45.0%であることが確認された。

【0216】

c) 分散及び真空蒸留

40℃で30分間攪拌した後、反応器の内容物を、7分間にわたって1206質量部の脱イオン水（23℃）中に分散させた。結果として生じた分散体から、45℃の減圧下においてメチルエチルケトンを蒸留し、溶媒及び水のあらゆる喪失を脱イオン水で埋め合わせて、40質量%の固形分含量を得た。

40

【0217】

架橋粒子を有する、白色の安定かつ固形物リッチな低粘度分散体を得た。これは、3ヶ月後においても、いかなる沈殿も示さなかった。

【0218】

結果として生じたマイクロゲル分散体の特性は、以下の通りであった。

【0219】

固形分含量（130℃、60分、1g）： 39.6質量%
メチルエチルケトン含有量（GC）： 0.3質量%

50

メチルイソブチルケトン含有量 (GC) :	0.1 質量%
粘度 (23℃、回転粘度計、せん断速度 = 1000 / s) :	15 mPa · s
酸価	17.1 mg KOH / g
	固形分含量
中和度 (計算)	49%
pH (23℃)	7.4
粒径 (光子相関スペクトロスコピー、体積平均)	156 nm
ゲル分率 (凍結乾燥)	83.3 質量%
ゲル分率 (130℃)	83.7 質量%

【0220】

10

比較例VD1

部分的に中和されたジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート系ポリエステルウレタンのメチルエチルケトン溶液の分散による、架橋粒子を含まないポリエステルウレタンの分散体の製造

【0221】

標準ポリウレタン分散体VD1を、WO92/15405、15頁、16～20行目に従って、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートをベースとして製造した。

【0222】

結果として生じたポリウレタン分散体の特性は、以下の通りであった。

【0223】

20

固形分含量 (130℃、60分、1g) :	27.0 質量%
メチルエチルケトン含有量 (GC) :	0.2 質量%
粘度 (23℃、回転粘度計、せん断速度 = 1000 / s) :	135 mPa · s
酸価	19.9 mg KOH / g
	固形分含量
pH (23℃)	7.8
粒径 (光子相関スペクトロスコピー、体積平均)	46 nm
ゲル分率 (凍結乾燥)	— 0.7 質量%
ゲル分率 (130℃)	— 0.3 質量%

【0224】

30

水系ベースコート材料の製造

塗布比較のために、架橋粒子を含有しないポリウレタン分散体VD1を有する、標準水系ベースコート材料BL-V1を製造した (WO92/15405、15頁、16～20行目に従う)。すべての本発明の水系ベースコート材料及び更なる比較例の水系ベースコート材料とは対照的に、BL-V1は塗布及び乾燥中に金属パネルから縦方向に流れてしまうことを防止するため、フィロシリケート増粘剤を含む。

【0225】

フィロシリケートを含まない比較例の水系ベースコート材料であるBL-V2～BL-V6を、比較の目的で製造した。この材料には、本発明の使用のための分散体 (PD) D1をベースとしたので、架橋粒子が含まれていた。ベースコート材料中に存在する溶媒 (L) の総量に対して、比較例の水系ベースコート材料の全ては、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒 (L1) からなる群から選択される溶媒を、合計で9質量%を超えて含有する。従って、BL-V2～BL-V6は、本発明の水系ベースコート材料ではない。

40

【0226】

本発明の水系ベースコート材料であるBL-E1～BL-E9を、分散体 (PD) D1をベースとして製造した。比較例の水系ベースコート材料であるBL-V2～BL-V6とは対照的に、ベースコート材料中に存在する溶媒 (L) の総量に対して、この材料は、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒 (L1) からなる群から選択される溶媒を、合計で9質量%未満含有する。

50

【0227】

水系ベースコート材料の製造については、下文において詳細に記載する。

【0228】

架橋されていないポリウレタン粒子を有するポリウレタン分散体VD1に基づき、硬化サーフェーサー上への、プラスチック基材上へ直接の、又は電着コート系によってコーティングした金属基材上へ直接の、着色コートとしての直接塗布に適した、比較例としてのシルバークブルー水系ベースコート材料BL-V1の製造

【0229】

表1において「水性相」の下に列挙された構成成分を、規定した順番でともに攪拌して、水性混合物を形成する。次の工程において、有機混合物を、「有機相」の下に列挙された構成成分から製造する。この有機混合物を、水性混合物に添加する。次いで、合わせた混合物を10分攪拌し、脱イオン水及びN,N-ジメチルエタノールアミン（BASF SE社より）を用いて、pHを8.1に調整し、回転粘度計（Mettler-Toledo社のRheomat RM 180という機器）で測定して1000 s⁻¹のせん断荷重下において23℃で58 mPa・sの高せん断粘度に調整する。これにより、17.6質量%の固形分含量を得た。使用した溶媒（L1）に属するHLB値及び対応する水溶解度は、すでに上記記述において先に特定している。

10

【0230】

【表 1】

表 1 :

シルバークブルー水系ベースコート材料 BL-V1 の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-V1
構成成分	質量部
水性相	
3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケートLaponite (登録商標)RD (Altana-Byk社より)及び3%Pluriol (登録商標)P900 (BASF SE社より)の水溶液	24.7
W092/15405の15頁、16～20行目に従って製造したVD-1ポリウレタン分散体	18
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE-A-4009858の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	3.2
Luwipal (登録商標)052 (BASF SE社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	4.3
TMDD 50% BG (BASF SE社より)、52%強度の2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのブチルグリコール溶液	1.9
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン (BASF SE社より)の水溶液	0.8
ブチルグリコール (BASF SE社より)	5.7
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535 (A1)の7頁、55行目～8頁23行目により製造	4.7
Rheovis (登録商標)AS 1130 (BASF SE社)の10質量%強度溶液、レオロジー剤	4
Rheovis (登録商標)PU 1250 (BASF SE社)の50質量%強度溶液、レオロジー剤	0.47
イソプロパノール (BASF SE社より)	1.9
トリエチレングリコール (BASF SE社より)	2.4
2-エチルヘキサノール (BASF SE社より)	2
Isopar (登録商標)L (ExxonMobil Chemical社より)、溶媒 (イソパラフィン系炭化水素)	1
カーボンブラックペースト	4.3
ブルーペースト	6.9
レッドペースト	0.23
干渉顔料スラリー	
Iridin (登録商標)9119 Polarweiss SW (Merck社より)、銀白色干渉顔料、ルチル (TiO ₂) でコーティングされたマイカ	1
Iridin (登録商標)9225 SQB Rutil Perlblau SW (Merck社より)、青色干渉顔料、ルチル (TiO ₂) でコーティングされたマイカ	0.06
混合ワニス、EP1534792-B1の第11段、1～17行目により製造	3.2
脱イオン水	7.98
有機相	
2種の市販のアルミニウム顔料混合物、STAPA Hydrolux 1071アルミニウム及びSTAPA Hydrolux VP No. 56450/Gアルミニウム (Eckart Effect Pigments社より)	0.36
ブチルグリコール (BASF SE社より)	0.5
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE-A-4009858の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	0.3
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン (BASF SE社より)の水溶液 (pH及びスプレー粘度の調整用)	0.1

ポリウレタンポリウレアミクロゲルD1と、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)から選択される、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して合計で9質量%未満の溶媒とを含む本発明の水系ベースコート材料(BL-E1~BL-E6)、及びまた、ポリウレタンポリウレアミクロゲルD1と、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)から選択される、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して合計で9質量%を超える溶媒とを含み、硬化サーフェーサーへ、プラスチック基材へ直接、又は電着コート系によってコーティングした金属基材へ直接、着色コートとしての直接塗布することができる比較例の水系水系ベースコート材料(BL-V2~BL-V6)の製造

【0232】

10

表2a及び2bにおいて「水性相」の下に列挙された構成成分を、記載される順番でともに攪拌して、水性混合物を形成する。次の工程において、有機混合物を、「有機相」の下に列挙された構成成分から製造する。この有機混合物を、水性混合物に添加する。次いで、合わせた混合物を10分攪拌し、脱イオン水及びN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)を用いて、pHを8に調整し、回転粘度計(Mettler-Toledo社のRheomat RM 180という機器)で測定して1000 s⁻¹のせん断荷重下において23℃で58 mPa sの高せん断粘度に調整する。

【0233】

【表 2 a】

表 2 a : 比較例の水系ベースコート材料 B L - V 2 ~ B L - V 6 の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-V2	BL-V3	BL-V4	BL-V5	BL-V6
構成成分	質量部				
水性相					
脱イオン水	18.6	18.6	18.6	18.6	18.6
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE40 09858 (A1) の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
Luwipal (登録商標) 052 (BASF SE社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
ブチルグリコール (BASF SE社より)	5.4	10.8			
イソブタノール			10.8		
ブチルジグリコール				10.8	
イソプロパノール					10.8
TMDD (BASF SE社より)	2	2	2	2	2
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン (BASF SE社より) の水溶液	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535 (A1) の7頁55行目～8頁23行目により製造	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Rheovis (登録商標) PU 1250 (BASF SE社) の50質量%強度水溶液、レオロジー剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
製造例D1によるPUミクロゲル分散体	20	20	20	20	20
カーボンブラックペースト	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
ブルーペースト	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
レッドペースト	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
EP1534792B1の第11段、1～17行目によるマイカスラリー	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
有機相:					
アルミニウム顔料、Altana-Eckartより入手可能	0.7	0.7	0.	0.7	0.7
2-エチルヘキサノール	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE40 09858 (A1) の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン (BASF SE社より) の水溶液 (pH及びスプレー粘度の調整用)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【 0 2 3 4 】

【表 2 b】

表 2 b : 本発明の水系ベースコート材料 BL-E 1 ~ BL-E 6 の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-E1	BL-E2	BL-E3	BL-E4	BL-E5	BL-E6
構成成分	質量部					
水性相						
脱イオン水	18.6	18.6	18.6	18.6	19.8	19.8
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE4009858(A1)の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	5.8	5.8	5.8	5.8		
ヒドロキシ官能性ポリエステル、US2014/0065428(A1)の8頁、第146段落目実施例B11により製造					3.48	3.48
Luwipal(登録商標)052(BASF SE社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	
Cymel(登録商標)385(Cytec社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂						7.64
2-エチルヘキサノール	10.8				11.96	11.96
ジイソブチルケトン		10.8				
Isopar(登録商標)L			10.8			
トリエチレングリコール				10.8		
TMDD(BASF SE社より)	2	2	2	2	2	2
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535(A1)の7頁、55行目～8頁23行目により製造	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Rheovis(登録商標)PU 1250(BASF SE社)の50質量%強度水溶液、レオロジー剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
製造例D1によるPUマイクロゲル分散体	20	20	20	20	20	20
カーボンブラックペースト	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
ブルーペースト	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
レッドペースト	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
EP1534792B1の第11段1～17行目によるマイカスラリー	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
有機相:						
アルミニウム顔料、Altana-Eckartより入手可能	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
2-エチルヘキサノール	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE4009858(A1)の第16段、37～59行目実施例Dにより製造	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
10%強度のN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)の水溶液(pH及びスプレー粘度の調整用)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

カーボンブラックペーストの生成

カーボンブラックペーストは、25質量部の、国際特許出願WO91/15528のバインダー分散体Aにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、10質量部のカーボンブラック、0.1質量部のメチルイソブチルケトン、1.36質量部のジメチルエタノールアミン（脱イオン水中10%強度）、2質量部の市販のポリエーテル（Pluriol（登録商標）P900、BASF SE社より）、及び61.45質量部の脱イオン水から生成した。

【0236】

レッドペーストの生成

レッドペーストは、40質量部の、国際特許出願WO91/15528のバインダー分散体Aにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、34.5質量部のCinilex（登録商標）DPPレッド、2質量部の市販のポリエーテル（Pluriol（登録商標）P900、BASF SE社より）、3質量部の1-プロポキシ-2-プロパノール及び20.5質量部の脱イオン水から生成した。

【0237】

ブルーペーストの生成

ブルーペーストは、69.8質量部の、国際特許出願WO91/15528のバインダー分散体Aにより製造したアクリル化ポリウレタン分散体、12.5質量部のPalligen（登録商標）ブルーL6482、1.5質量部のジメチルエタノールアミン（脱イオン水中10%強度）、1.2質量部の市販のポリエーテル（Pluriol（登録商標）P900、BASF SE社より）、及び15質量部の脱イオン水から生成した。

【0238】

流れ限界、ポップ限界、及びピンホール限界、ならびにピンホールの数に関する、本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6と、水系ベースコート材料BL-V1～BL-V2との比較実験

【0239】

塗布特性（流れ限界、ポップ限界、及びピンホール限界ならびにピンホールの数）を判定するために、水系ベースコート材料（BL-V1～BL-V2、及びまたBL-E1～BL-E6）を用いて、以下の一般的プロトコルに従って、マルチコートペイント系を生成した。

【0240】

硬化サーフェーサー系でコーティングされた、寸法が30cm×50cmの鋼製パネルに、コーティング後のフィルム厚の差異を判定することができるよう、接着性ストリップを一方の長手方向縁部に備え付けた。水系ベースコート材料を、くさび形のフォーマットで、静電的に塗布した。結果として得られた水系ベースコートフィルムを室温で1分間フラッシュし、続いて、70℃の空気循環オープン内で10分間乾燥させた。乾燥させた水系ベースコートフィルムの上に、BASF Coatings GmbH社より市販されているProGloss（登録商標）二成分クリアコート材料を塗布した。結果として得られたクリアコートフィルムを、室温で20分間フラッシュした。次いで、水系ベースコートフィルム及びクリアコートフィルムを、140℃の空気循環オープン内で20分間一緒に硬化させた。硬化したクリアコートフィルムのフィルム厚はパネル全体にわたって一定であり（±1μm）、クリアコートフィルムの厚さは35～45μmであった。

【0241】

ポップ限界、ピンホール限界、及びピンホールの数を判定する場合には、パネルを空気循環オープン内で水平に乾燥させ、硬化した。ポップ限界及びピンホール限界については、ベースコートフィルムの結果として生じたフィルム厚を確認することによって視覚的に判定した。フィルム厚はくさび形フォーマットにおいて増加し、ここでポップ及びピンホールはそれぞれ最初に発生していた。さらに、ピンホールの数の場合には、縁部の長さが30cm×50cmであるコーティングされた金属パネル上で発生したピンホールの数の判定を行った。

【0242】

流れ限界を判定する場合には、同じ寸法の穿孔処理した鋼製金属パネルを使用した。これらのパネルを上記のようにコーティングし、各場合において、水系ベースコート材料を塗布し、クリアコート材料を塗布した後、パネルをオープン内で縦に配置したという点を除いて、塗布したコーティング材料を上記のように乾燥及び硬化させた。

【0243】

流れが発生したフィルム厚を流れ限界と呼び、視覚的に確認した。

【0244】

表3は、流れ限界、ポップ限界、及びピンホール限界、及びまたピンホールの数の判定結果の概要を提供するものである。

10

【0245】

水系ベースコート材料BL-V1は架橋粒子を有さず、Laponite（登録商標）RDフィロシリケート増粘剤を含有していたが、その他の水系ベースコート材料はすべて、この増粘剤構成成分を含まず、本発明の使用のための架橋ポリウレタン-ウレア分散体D1を含有していた。

【0246】

比較例の水系ベースコート材料BL-V1及びBL-V2は、ベースコート材料中に存在する溶媒（L）の総量に対して、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒（L1）からなる群から選択される溶媒を、合計で9質量%を超えて含有していた一方、本発明的に製造した水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6は、ベースコート材料中に存在する溶媒（L）の総量に対して、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒（L1）からなる群から選択される溶媒を、合計で9質量%未満含有する。

20

【0247】

【表3】

表3：

水系ベースコート材料BL-V1～BL-V4及びBL-E1～BL-E6に基づくマルチコートペイント系に関する、流れ限界、ポップ限界、及びピンホール限界、及びまたピンホールの数の判定結果

水系ベースコート材料の呼称	BL-V1	BL-V2	BL-E1	BL-E2	BL-E3	BL-E4	BL-E5	BL-E6
ポリウレタン分散体	VD1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液 ¹⁾ を含有するか否か	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対するHLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)の量、質量%単位	> 9	17.60	8.52	8.52	8.52	8.52	6.86	4.41
流れ限界、単位 μm^2)	23	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60
ポップ限界、単位 μm^3)	12	31	34	37	35	32	39	38
ピンホール限界、単位 μm^4)	16	30	31	33	31	34	35	37
ピンホールの数 ⁵⁾	17	20	17	25	21	22	12	14

30

40

【0248】

1) Laponite（登録商標）RD増粘剤溶液：

3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケートLaponite（登録商標）

50

R D (A l t a n a - B y k 社より) 及び 3 % P l u r i o l (登録商標) P 9 0 0 (B A S F S E 社より) の水溶液

2) 流れ限界、単位 μm : 流れが発生したフィルム厚

3) ポップ限界、単位 μm : 流れが発生したフィルム厚

4) ピンホール限界、単位 μm : くさび形のベースコート材料、及び二成分クリアコート材料の一定の層を塗布し、140℃の空気循環オープン内で20分間一緒に硬化させた後に、ピンホールが発生するベースコートフィルムのフィルム厚

5) ピンホールの数: 縁部の長さが30cm×50cmであるコーティングされた金属パネルのピンホール限界からのピンホールの数

【0249】

10

表3の結果は、水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6及びまたBL-V2に本発明による使用のための分散体(PD)D1を使用することは、評価したすべての塗布特性に関して、明確な利点を呈することを示している。さらに、BL-V2と比較すると、本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6に使用した溶媒(L1)に関する本発明の明細は、塗布特性に何ら悪影響を及ぼさない。代わりに、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)の分率を、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して7質量%未満(BL-E5)及び5質量%未満(BL-E6)まで更に削減することで、増加したピンホール限界によって明らかなように、より一層改善されたピンホール挙動がもたらされた。

【0250】

20

固形分含量及び粘度に関する、本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6と比較例水系ベースコート材料BL-V1～BL-V6との比較

【0251】

改善された又は少なくとも良好に保持された塗布特性と同様に、本発明に従って製造される水系ベースコート材料は、同様に良好な保存安定性を呈さなければならない。本発明的に製造した水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6の保存安定性を、20日間にわたる高せん断粘度に基づいて調査し、フィロシリケート増粘剤及び非架橋マイクロゲル分散体VD1を含む標準的な水系ベースコート材料BL-V1と対比した。

【0252】

第2の比較例として、ポリウレタン-ウレア分散体D1を含む水系ベースコート材料BL-V2～BL-V6を採用した。これら材料は、同様にフィロシリケート増粘剤を含まないが、比較例の水系ベースコート材料BL-V1のように、及び本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6とは対照的に、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)からなる群から選択される溶媒を、合計で9質量%を超えて含有する。

【0253】

30

高せん断粘度は、回転粘度計(Mettler-Toledo社のRheomat RM 180という機器)を使用して23℃で測定した1000s⁻¹のせん断速度で、それぞれの水系ベースコート材料の製造後1時間以内に、及びまた2日、4日、8日及び20日後に測定した。それぞれの測定とは別に、各試料を外部せん断力の影響なしで、23℃で全期間にわたって保存し、測定前に1分間の短い時間振盪した。

【0254】

40

結果を表4a及び4bに示す。

【0255】

【表 4 a】

表 4 a : 固形分含量及び粘度に関する比較例の水系ベースコート材料 BL-V1 ~ BL-V6 の特性評価

水系ベースコート材料の呼称	BL-V1	BL-V2	BL-V3	BL-V4	BL-V5	BL-V6
ポリウレタン分散体	VD1	D1	D1	D1	D1	D1
Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液 ¹⁾ を含有するか否か	有り	無し	無し	無し	無し	無し
ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対するHLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)の量、単位質量%	> 9	17.6	24.0	24.0	24.0	24.0
固形分含量	17.6	29.1	28.3	29.3	27.5	29.7
1000s ⁻¹ における高せん断粘度、単位mPa・s						
0 日後	58	62	62	65	61	64
2 日後	59	68	72	84	85	87
4 日後	62	74	78	106	81	93
8 日後	60	77	81	94	84	94
20 日後	59	78	81	114	99	166

【0256】

1) Laponite (登録商標) RD 増粘剤溶液 :

3%ナトリウムリチウムマグネシウムフィロシリケート Laponite (登録商標) RD (Altana-Byk社より) 及び 3% Pluriol (登録商標) P900 (BASF SE社より) の水溶液

【0257】

【表 4 b】

表 4 b : 固形分含量及び粘度に関する本発明の水系ベースコート材料 BL-E1 ~ BL-E6 の特性評価

水系ベースコート材料の呼称	BL-E1	BL-E2	BL-E3	BL-E4	BL-E5	BL-E6
ポリウレタン分散体	D1	D1	D1	D1	D1	D1
Laponite(登録商標)RD増粘剤溶液 ¹⁾ を含有するか否か	No	No	No	No	No	No
ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対するHLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)の量、単位質量%	8.5	8.5	8.5	8.5	6.9	4.4
固形分含量	30.1	30.7	31.1	32.5	33.7	34.1
1000s ⁻¹ における高せん断粘度、単位mPa・s						
0 日後	63	67	67	66	64	67
2 日後	70	64	69	71	66	69
4 日後	73	65	70	72	67	69
8 日後	73	63	68	65	66	68
20 日後	69	58	65	64	66	68

【0258】

表 4 a 及び 4 b の結果は、本発明のベースコート材料が 30 ~ 35 質量%の範囲の固形分含量について、優れた保存安定性を呈することを示している。本発明のベースコート材料 BL-E1 ~ BL-E6 の高せん断粘度は、20 日の期間にわたって実質的に変化せず、従って、要件を満たしている。これに対し、本発明によらない比較例のベースコート材

料BL-V2～BL-V6は、これらレオロジー的安定性要件を満たさない。比較例は、高せん断粘度の著しい上昇を呈する。

【0259】

従って、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒含量(L1)の分率を、ベースコート材料中の溶媒(L)の合計総量の中で、7質量%未満(BL-E5)及び5質量%未満(BL-E6)まで、環境的に有利に更に削減することは、同様に優れた保存安定性をもたらす。

【0260】

比較例の水系ベースコート材料BL-V1において、架橋されていないポリウレタン粒子を有するポリウレタン分散体VD1と、フィロシリケート増粘剤との組み合わせは、同様にこれらの試験において安定した高せん断粘度を呈するが、上記に示した塗布特性は、本発明の変形例に関連して著しく不利である。

10

【0261】

ポリウレタンウレアミクロゲルD1を含み、ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対して、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)からなる群から選択される溶媒を合計で9質量%未満含み、固形分含量が高く45～55質量%の範囲であり(BL-E7～BL-E9)、硬化表面へ、プラスチック基材へ直接、又は電着コート系をコーティングした金属基材へ直接、着色フィルムとして直接塗布することができる、本発明の、効果顔料を含まない水系ベースコート材料の製造

【0262】

20

本発明の効果顔料を含まない水系ベースコート材料BL-E7～BL-E9を、比較例の水系ベースコート材料BL-V2～BL-V6及びBL-E1～BL-E6の製造のための手順と同様に、表5に列挙された構成成分を使用して製造した。脱イオン水及びN,N-ジメチルエタノールアミン(BASF SE社より)を用いて、それら水系ベースコート材料BL-E7～BL-E9のpHを8に調整し、回転粘度計(Mettler-Toledo社のRheomat RM 180という機器)で、23℃で測定して1000 s⁻¹のせん断荷重下において125 mPa sの高せん断粘度に調整した。

【0263】

【表 5】

表 5：本発明の水系ベースコート材料 B L - E 7 ～ B L - E 9 の製造

水系ベースコート材料の呼称	BL-E7	BL-E8	BL-E9
構成成分	質量部		
水性相			
脱イオン水	10	10.8	11
ヒドロキシ官能性ポリエステル、DE4009858 (A1) の第 16 段、37～59 行目実施例 D により製造	4.2		
ヒドロキシ官能性ポリエステル、US2014/0065428 (A1) の 8 頁、第 146 段落目実施例 B11 により製造		2.52	2.52
Luwipal (登録商標) 052 (BASF SE 社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂	5.8	5.8	
Cymel (登録商標) 385 (Cytec 社より)、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂			5.68
2-エチルヘキサノール、HLB 4.8	2.7	3.5	3.5
トリエチレングリコール、HLB 20.0	2.7	2.7	2.7
10% 強度の N,N-ジメチルエタノールアミン (BASF SE 社より) の水溶液	0.5	0.5	0.5
ヒドロキシ官能性ポリウレタン修飾ポリアクリレート、DE4437535 (A1) の 7 頁、55 行目～8 頁 23 行目により製造	6.3	6.3	6.3
Rheovis (登録商標) PU 1250 (BASF SE 社) の 50 質量% 強度水溶液、レオロジー剤	0.6	0.6	0.6
製造例 D1 による PU ミクロゲル分散体	16.4	16.4	16.4
カーボンブラックペースト	0.1	0.1	0.1
ホワイトペースト	50.7	50.7	50.7

【0264】

カーボンブラックペーストの製造は、すでに表 2 b の下で記述している。

【0265】

ホワイトペーストの生成

ホワイトペーストは、43 質量部の、国際特許出願 WO 91/15528 のバインダー分散体 A のように製造したアクリル化ポリウレタン分散体、50 質量部のチタニウムルチル 2310、3 質量部の 1-プロポキシ-2-プロパノール及び 4 質量部の脱イオン水から生成した。

【0266】

流れ安定性及び、ポップ安定性、ピンホール限界、及びまたピンホールの数及び粘度に関する、本発明の水系ベースコート材料 B L - E 7 ～ B L - E 9 の比較実験

【0267】

塗布特性（流れ限界、ポップ限界、ピンホール限界及びピンホールの数）の判定のため、前記の手順と同様に、水系ベースコート材料（B L - E 7 ～ B L - E 9）を使用してマルチコートペイント系を生成した（表 3 の手順を参照）。

【0268】

フィロシリケートを含まない本発明に従い製造した水系ベースコート材料 B L - E 7 ～ B L - E 9 の保存安定性を、前記手順（表 4 a の上の手順）と同様に、20 日の期間にわたる高せん断粘度をベースとして調査した。

【0269】

結果を表 6 に示す。

【0270】

【表6】

表6：

水系ベースコート材料BL-E7～BL-E9に基づくマルチコートペイント系及び粘度に関する、流れ限界、ポップ限界、及びピンホール限界、及びまたピンホールの数の判定結果

水系ベースコート材料の呼称	BL-E7	BL-E8	BL-E9
ポリウレタン分散体	D1	D1	D1
ベースコート材料中に存在する溶媒(L)の総量に対するHLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒(L1)の量、単位質量%	8.9	7.2	4.5
固形分含量	47.6	51.5	52.4
流れ限界、単位 μm^1	> 70	> 70	> 70
ポップ限界、単位 μm^2	47	49	46
ピンホール限界、単位 μm^3	44	48	42
ピンホールの数 ⁴⁾	6	13	8
1000s ⁻¹ における高せん断粘度、単位mPa・s			
0日後	126	123	128
2日後	129	125	131
4日後	131	124	133
8日後	133	126	129
20日後	134	122	128

10

20

【0271】

1) 流れ限界、単位 μm ：流れが発生したフィルム厚2) ポップ限界、単位 μm ：ポップが発生したフィルム厚

3) ピンホール限界、単位 μm ：くさび形のベースコート材料、及び二成分クリアコート材料の一定の層を塗布し、140℃の空気循環オープン内で20分間一緒に硬化させた後に、ピンホールが発生するベースコートフィルムのフィルム厚

4) ピンホールの数：縁部の長さが30cm×50cmのコーティングされた金属パネルのピンホール限界からのピンホールの数

30

【0272】

表6の結果は、本発明に使用するための分散体D1を水系ベースコート材料BL-E7～BL-E9に、すなわち、47～53質量%までの範囲の高固形分含量を有する本発明の水系ベースコート材料に使用することは、優れた塗布特性をもたらすことを示している。流れ、ポップ及びピンホール限界は、本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E6（表3）のすでに良好な結果と比較すると、著しくさらに上昇し、ピンホールの数はさらに低減した。さらに、表6の結果は、高い固形分率を有する本発明のベースコート材料（BL-E7～BL-E9）はまた、20日の期間にわたる高せん断粘度のわずかな変化から明らかのように、優れた保存安定性を達成することを示している。

【0273】

40

ベースコート材料中の溶媒(L)の合計総量の中で、HLBが5と15の間で20℃での水溶解度が>1.5質量%の溶媒含量(L1)の分率を、7.5質量%未満（BL-E8）及び5質量%未満（BL-E9）まで更に削減することは、調査した塗布特性及び保存安定性に、本発明の水系ベースコート材料BL-E7と比較して、なんら著しい変化をもたらさない。

【0274】

最終的には、環境的により有利な高固形分含量であっても、着色顔料を含む水性ベースコート材料の塗布特性及び保存安定性に、著しい改善が達成できることが示された。

【0275】

要約すると、実施例は、本発明の水系ベースコート材料BL-E1～BL-E9が、比

50

較例の水系ベースコート材料 B L - V 1 ~ B L - V 6 と比較して、非常に良好な塗布特性と優れた保存安定性を併せ持つことを示す。非架橋粒子を有するポリウレタン分散体 V D 1 を含む標準的な水系ベースコート材料 B L - V 1 は、保存時に良好な粘度安定性を確かに有するが、達成される塗布特性は顕著に劣る。本発明の使用方法のためのマイクロゲル分散体 D 1 を含む比較例の水系ベースコート材料 B L - V 2 ~ B L - V 6 は、良好な塗布特性を達成するが、満足できる保存安定性は達成されない。

【 0 2 7 6 】

従って、本明細書が言及する課題、すなわち良好な塗布特性の保持を伴う優れた保存安定性という課題を解決するのは、本発明の水系ベースコート材料のみである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 D	7/61	(2018.01)	C 0 9 D	7/61	
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 A
B 0 5 D	1/36	(2006.01)	B 0 5 D	1/36	B
			B 0 5 D	7/24	3 0 2 T
			B 0 5 D	7/24	3 0 1 E
			B 0 5 D	7/24	3 0 2 S

- (72)発明者 ヤンコヴスキー, ペギー
ドイツ、97080 ヴュルツブルク、パラディースシュトラッセ 18-22
- (72)発明者 ルーマン, ナディア
ドイツ、97080 ヴュルツブルク、パラディースシュトラッセ 18-22
- (72)発明者 マトゥラ, ミハエル
ドイツ、97080 ヴュルツブルク、パラディースシュトラッセ 18-22
- (72)発明者 ロイター, ハルディ
ドイツ、48165 ミュンスター、グラズーリットシュトラッセ 1

審査官 吉岡 沙織

- (56)参考文献 特開平08-283612 (JP, A)
特開平04-013782 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D
B 0 5 D
C 0 8 G