

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4866524号
(P4866524)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 D 175/04 (2006.01)	C O 9 D 175/04
C O 8 G 18/80 (2006.01)	C O 8 G 18/80
C O 9 D 175/06 (2006.01)	C O 9 D 175/06
H O 1 F 5/06 (2006.01)	H O 1 F 5/06 Q

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-560266 (P2001-560266)	(73) 特許権者	591063187
(86) (22) 出願日	平成13年2月2日(2001.2.2)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2003-523426 (P2003-523426A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成15年8月5日(2003.8.5)		ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/001118		D-51368 Leverkusen, Germany
(87) 国際公開番号	W02001/060886	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成13年8月23日(2001.8.23)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成20年1月24日(2008.1.24)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	100 06 649.6		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成12年2月15日(2000.2.15)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 森住 憲一
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コイル被覆用ラッカーバインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エタノールによりブロックされた脂肪族ポリイソシアネートおよび有機ポリヒドロキシ化合物を含んでなるコイル被覆用ラッカーバインダーであって、ラッカーバインダーは、バインダー成分の固形分含量に対して、1.2～4.0質量%の、4価有機スズ化合物からなる群から選択される触媒を含むことを特徴とするコイル被覆用ラッカーバインダー。

【請求項 2】

触媒として1.5～2.5質量%の有機スズ(IV)化合物を含む請求項1に記載のコイル被覆用ラッカーバインダー。

【請求項 3】

多官能性ヒドロキシ基含有樹脂がポリエステルである請求項1に記載のコイル被覆用ラッカーバインダー。

【請求項 4】

多官能性ヒドロキシ基含有樹脂がポリアクリレートである請求項1に記載のコイル被覆用ラッカーバインダー。

【請求項 5】

多官能性ヒドロキシ基含有樹脂がポリエステルおよびポリアクリレートの混合物である請求項1に記載のコイル被覆用ラッカーバインダー。

【請求項 6】

薄板金のラッカー被覆のための、請求項1に記載のコイル被覆用ラッカーバインダーの

使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、新規ブロック脂肪酸族イソシアネート架橋剤および1成分系焼付ラッカー、特にコイル被覆方法におけるその使用に関する。

【0002】

(背景技術)

「1成分」系焼付ラッカーのためのバインダーを製造するために、OH-含有重縮合物またはポリマー(ポリエステルまたはポリアクリレート)を用いてブロックポリイソシアネートを処方することは既知の技術である。ブタノンオキシムは、その性質が良好な価格/性能比を提供する故に、証明されたイソシアネートブロッキング剤である。近年ブタノンオキシムは、生理学的な見地から、批判されている。従って、生理学的に問題が少ないまたは全く問題がないブロッキング剤によりブタノンオキシムを置き換えることが不可欠である。

10

【0003】

アルコールがイソシアネートと反応して熱的に非常に安定なウレタン基を形成することは知られている。このことは、他方では、アルコールによりブロックされたイソシアネートは、イソシアネートを再生するために、非常に高い焼付温度を必要とすることを意味する。非常に高い焼付温度は、ワイヤコーティングおよびエレクトロコーティング(カソードエレクトロコーティング)において採用されている。これらの用途では、アルコールによりブロックされた芳香族イソシアネートが使用される。イソシアネート架橋剤のアルコールブロックを用いたカソードエレクトロコーティング用ラッカーに関する下記の比較的最近の特許出願を、例として引用する: EP-A-0 677 539 および WO96/12771。他の特許出願(EP-A-0 319 709)は、「160 未満および30分以下」のあらゆる速度での低い焼付温度を伴うエレクトロコーティング用のアルコールブロック架橋剤を記載している。このような焼付温度の低下は、特別なアルコール、例えばフルフリルアルコールを用いて達成される。他方、耐光性ブロック脂肪酸族ポリイソシアネートの場合には、このポリイソシアネートが、芳香族ポリイソシアネートよりもNCO基を放出しにくいので、焼付温度を、再度約10 上昇させる必要があることを考慮しなければならない。

20

30

【0004】

高温および非常に短い滞留時間、例えば対象物温度232 および滞留時間35秒を必要とするコイル被覆工程については、アルコールブロックポリイソシアネート架橋剤はこれまで知られていない。そのような場合、ブタノンオキシムが選択されるブロック化および開裂剤であった。何故なら、最後の実施例が示しているように、ブタノンオキシムは、イソシアネート化合物から比較的容易に除去することができるからである。

【0005】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする技術的課題)

そこで、本発明の目的は、コイル被覆ラッカーとしてアルコールブロック脂肪酸族ポリイソシアネートを使用できる条件を開発することである。

40

【0006】

(その解決方法)

この目的は、本発明の製品により解決される。

本発明は、エタノールによりブロックされた脂肪酸族ポリイソシアネートおよび有機ポリヒドロキシ化合物を含んでなるコイル被覆用ラッカーバインダーであって、ラッカーバインダーは、バインダー成分の固形分含量に対して、1.2~4.0質量%、好ましくは1.5~2.5質量%の、4価有機スズ化合物からなる群から選択される触媒を含むことを特徴とするコイル被覆用ラッカーバインダーを提供する。

【0007】

50

本発明のコイル被覆用バインダーに関する発明の本質的な特徴は、エタノールにより脂肪族ポリイソシアネートをブロックすること、並びに触媒の種類および量、即ち架橋剤およびポリヒドロキシ化合物の固形分含量に対して、1.2～4.0質量%、好ましくは2.0質量%の4価有機スズ化合物にある。

【0008】

本発明のコイル被覆用ラッカーは、バインダー成分、触媒、顔料、種々の流れ調整剤および溶媒からなっている（例えば、実施例4）。

本発明のコイル被覆用ラッカーのバインダー成分は、本発明のブロックポリイソシアネート架橋剤、並びにポリヒドロキシ化合物としての市販の多官能性ヒドロキシル基含有樹脂、例えばポリエステルおよび/またはポリアクリレート of の少なくとも1種からなる。

10

【0009】

本発明において適当な架橋剤は、ピウレット、イソシアヌレート、アロファネート、イミノオキサジアジンジオン（非対称トリマー）、ウレタンおよび/またはウレトジオン基を含み、1.2～2.5質量%のNCO含量を有する（環式）脂肪族ジイソシアネートを基礎とする、自体既知のラッカーポリイソシアネートである。脂肪族または環式脂肪族ジイソシアネートの例は、1,6-ジイソシアナトヘキサン（HDI）、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、IPDI）、ビス-（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン（H₁₂MDIまたはDesmodur W（登録商標）/Bayer AG）、2,6-または2,5-ビスイソシアナトノルボルネンまたは1,4-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンである。主としてイソシアヌレート基を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサン、IPDIおよびDesmodur W（登録商標）を基礎とするポリイソシアネートが好ましい。

20

【0010】

本発明に従って使用するポリイソシアネートに適したブロック剤は、エタノールである。

【0011】

本発明において適当な触媒は、4価有機スズ化合物である。その例は、好ましくは、ジブチルスズジラウレート（DBTL）、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレエートまたはテトラブチルスズタノキサジアセテートである。以下の成分を含む、いわゆるSwedstab（登録商標）OTO-133（AWL Scandinavia AB 製）が特に好ましい：

30

【表1】

モノオクチルスズトリイソオクチルチオグリコレート	3.5～4.5質量%
ジオクチルスズジイソオクチルチオグリコレート	3.0～4.0質量%
モノブチルスズトリイソオクチルチオグリコレート	1～5質量%
ビスフェノールA	1質量%
（OTO-133 1.00質量%）	

40

【0012】

これらのスズ触媒は、バインダー、即ち架橋剤およびOH含有樹脂の固形分含量に対して1.2～4.0質量%、好ましくは1.5～2.5質量%、特に好ましくは2.0質量%の量で、本発明の架橋剤を含むコイル被覆用ラッカーと混合される。

【0013】

コイル被覆用ラッカーのバインダー成分は、官能基に対して当量になる量で、即ちブロックNCO基：OH基＝1：1となるように、添加される。

【0014】

エタノールでブロックされたポリイソシアネート架橋剤は、コイル被覆ラッカー用ブタノンオキシムブロック架橋剤に対する良好な代替品となる。新規架橋剤の反応性は、ブ

50

タノンオキシムでブロックされた架橋剤の反応性ほどは良くないが、このことは、黄変（焼け）に対する耐性についての利点により相殺される。白色度は、焼付および過焼付または焼きなましの両方において、改良される。

これら架橋剤は、薄板金のラッカー被覆に好ましく使用される。

【0015】

（実施例）

実施例 1（本発明）

エタノールによりブロックされたポリイソシアネート架橋剤の調製

a) 出発物質

【表 2】

21.4 質量%の NCO 含量、約 3000mPa の粘度 (23°C)	196.0g (1.0 当量)
及び約 3.5 の官能価を有する 1,6-ジイソシアトヘキサン (HDI) に基くイソシアレート含有ラッカーホリイソシアネート	
エタノール (沸点 78°C)	50.6g (1.1 モル)
溶媒ナフタ 100	82.2g
ブロック NCO 基	328.8g (1.0 当量)
固形分含量 :	242g, 73.6 質量%
外観 :	無色、透明
粘度 (23°C) :	約 1459mPa
ブロック NCO 含量 :	12.7 質量% (計算値)
1 当量ブロック NCO 基 :	328.8g

【0016】

b) 性能

最初に、ポリイソシアネートおよび溶媒を、攪拌しながら約 40 で導入する。エタノールは、発熱反応にもかかわらず内部温度が 85 を超えないように滴加する。約 1 時間の滴加およびその後の 85 での 0.5 時間の攪拌の後には、検出する NCO 含有量 (IR スペクトル) は存在しない。混合物を冷却し、取り出して、上記特性を有するブロック架橋剤溶液を得る。ブロック NCO 当量は 328.8g である。

【0017】

実施例 2（参考例）

イソプロパノールによりブロックされたポリイソシアネート架橋剤の調製

a) 出発物質

【表 3】

21.4質量%のNCO含量を有する1,6-ジイソシアトヘキサン(HDI)、 196.0g (1.0当量)
三量化HDI(実施例1参照)に基づくイソシアレート含有ラッカー

ポリイソシアネート

イソプロパノール (沸点82℃) 66.0g (1.1モル)

1-メトキシプロピルアセテート 82.2g

ブロックNCO基 341.4g (1.0当量)

固形分含量 : 256g, 75.0質量%

外観 : 無色、透明

粘度(23℃) : 約1400mPa

ブロックNCO含量 : 12.3質量% (計算値)

1当量ブロックNCO基 : 341.4g

10

【0018】

b) 性能

実施例1b)に記載の方法による。

20

【0019】

実施例3(参考例)

イソブタノールによりブロックされたポリイソシアネート架橋剤の調製

a) 出発物質

【表4】

21.4質量%のNCO含量を有する実施例1a)による 196.0g (1.0当量)

三量化HDI

イソブタノール (沸点107℃) 81.4g (1.1モル)

1-メトキシプロピルアセテート 82.2g

ブロックNCO基 360.0g (1.0当量)

固形分含量 : 270g, 75.0質量%

外観 : 無色、透明

粘度(23℃) : 約1100mPa

ブロックNCO含量 : 11.7質量% (計算値)

1当量ブロックNCO基 : 360.0g

30

40

【0020】

b) 性能

実施例1b)に記載されているように、出発物質として示した成分を加工して、イソブタノールによりブロックされ、360gのブロックNCO含量を有する架橋剤を調製する。

【0021】

実施例4(本発明)

実施例1による架橋剤を用いた白色コイル被覆用ラッカーの製造を、加工条件およびラッカーの性質と共に記載する。

【0022】

50

a) ラッカーの製造

【表 5】

バインダー 成分	量 (g)	固形分含量 (g)	当量	質量%
i) 実施例 1 のブロック NCO 架橋剤	147.6	108.6	0.449 当量 NCO	
ii) ヒドロキシポリエステル Alkynol (商標) 1665 ¹⁾	449.0	291.8	0.449 当量 NCO	
Swedstab OT0-133 ²⁾ 溶媒 naphta ³⁾ 200S 中 10 質量%	80.0	8.0		2 i)+ii) 固形分 含量に対して
バインダー-成分合計	676.6			

1) Alkynol (商標) 1665、ヒドロキシポリエステル、naphta100/イソプロパノール溶媒
中 65%、OH 基 1.7 質量%、OH 価 = 1000 g、Bayer AG 製。

2) Swedstab OT0-133

約 45% のモノオクチルスズトリイソオクチルチオグリコレート

約 40% のジオクチルスズジイソオクチルチオグリコレート

約 4% のモノブチルスズトリイソオクチルチオグリコレート

1% のビスフェノール A

の混合物

AWL Scandinavia AB (スウェーデン、マルモ在) 製。

3) 溶媒 naphta、Deutsche Exxon Chemical GmbH (ケルン在) 製。

【0023】

上記ビルダーを、下記の白色ラッカーに含ませる。ブロック NCO 架橋剤 (実施例 1) およびヒドロキシポリエステルは、1:1 の NCO:OH 比で存在する。バインダーを架橋するために、上記混合物は、(官能性バインダー成分の固形分含量に対して) 2 質量% の 4 価スズ触媒を含む。

【0024】

【表 6】

10

20

30

バインダー成分合計（上記参照） 676.6g

付加成分：

TiO₂ Kronos 2330⁴⁾ 402.4g

溶媒 napta 200³⁾ 107.5g

Acronal 4F⁵⁾, SN 200 S 中 50% 20.1g

CAB531-1⁶⁾, SN 200 S 中 10% 100.0g

溶媒 napta 200 S³⁾ 33.4g

ラッカー成分合計 1340.0g

10

4) 白色顔料、Kronos International（レーフェルクーゼン在）。

5) 流れ調整剤+消泡剤、ポリブチルアクリレート（ルードビッヒシャーフェン在 BASF 製）。

6) CAB 531-1、セルロースアセトブチレート、Krahn Chemie Hamburg；

製造：Eastman Kingsort（米国）

【0025】

20

ポリエステル、二酸化チタン顔料および溶媒naphta 200 から調製した粉砕ペーストを他の成分と均一に混合して、上記白色ラッカーを製造した。このラッカーは、120秒のDIN 4 カップ排出時間を有する。

【0026】

b) ラッカーの硬化および試験

上記ラッカーを、被覆用ナイフによりクロム化アルミニウム板（厚さ 1 mm）に適用する。乾燥フィルム厚さは、19 ~ 22 μm になる。ラッカー適用直後、アルミニウム板を、Aalborg 炉中、回転テーブル上、炉温 350 °C において可変滞留時間で焼付けた。

41 秒の滞留時間で、241 °C のピーク金属温度（PMT、対象物温度）が得られた。このようにして硬化したラッカーは、以下の特性を有する。

30

【0027】

【表 7】

ラッカー特性	
ガットナー光沢 20/60° (ECCA-T2 ¹⁾ による)	77 / 90
微小硬度 (10g-30 秒)	6.6 / 6.0
衝撃試験 (インチ/ポンド) (ECCA-T5 による)	80
クロスハッチによる 6mm エリケン押込み接着性 (ECCA-T6)	0
T 曲げ試験 T0.0 (0=最良値)	裂け0、接着0
Berger 白色度	96.3
PMT>254°C の場合の Berger 白色度	94.2
後伸び試験 (10' 100°C)	T 1.0 (良好)
メチルエチルケトン (MEK) 綿棒試験、往復、ECC ¹⁾ T11 及び DIN EN 12720	100

10

ECCA = European Coil Coating Association (ヨーロッパコイル被覆協会)

【 0 0 2 8 】

20

上記の表から明らかなように、白色コイル被覆用ラッカーに対する要求が、容易に満たされる。

【 0 0 2 9 】

実施例 5

実施例 1 ~ 3 の種々の架橋剤を含む白色コイル被覆用ラッカーを比較する。触媒の種類および対象物温度も変化させる。

ラッカー 1 a) は実施例 4 に相当する。ラッカー 1 b) は、触媒の種類を除き、ラッカー 1 a) に相当する。Swedstab OT0-133 に換えてジブチルスズジラウレート (DBTL) を用いる。ラッカー 2 および 3 は、それぞれイソプロパノールまたはイソブタノールによりブロックされた実施例 2 および 3 の架橋剤を含む。異なる焼付条件でのこれらラッカーの適切な架橋は、MEK綿棒試験 (ECCA T11およびDIN EN 12720) を用いて決定する。ラッカーが、MEK綿棒 100 往復に損傷無く耐え得るなら、ラッカーは、十分に架橋され、または完全に反応したことになる。

30

【 0 0 3 0 】

【表 8】

ラッカー	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b
ブロッキング剤	エタノール		イソプロパノール		イソブタノール	
Swedstab OT0-133	2wt%	---	2wt%	---	2wt%	---
DBTL	---	2wt%	---	2wt%	---	2wt%
以下の条件での反応性 (MEK 綿棒試験)						
PMT241°C/41 秒	100	100	100	100	100	100
PMT232°C/38 秒	100	15	70	5	80	5
PMT224°C/35 秒	100	---	10	---	10	---

40

【 0 0 3 1 】

50

上記から理解できるように、上記のグループの中で、ラッカー1a)が、上記の対象物温度 224 および滞留時間 35 秒でのMEK綿棒試験にパスした唯一のラッカーであるから、試験したアルコールの中でエタノールが「最も反応性の高い」ブロッキング剤であり、Swedstab OT0-133 がより効果的な触媒である。

【0032】

実施例 6 (本発明)

実施例 4 に従ったラッカーの反応性を、比較的低い焼付条件下での種々の触媒量の関数として説明する。

【表 9】

ラッカー	1 c	1 a	1 d
ブロッキング剤	エタノール	エタノール	エタノール
Swedstab OT0-133 (固形分/バインダーに対し)	1.0 質量%	2.0 質量%	3.0 質量%
以下の条件での反応性 (MEK 綿棒試験)			
PMT216°C/33 秒	---	50	60
PMT224°C/35 秒	10	100	100

10

20

【0033】

上記の結果から分かるように、対象物温度 216 および滞留時間 33 秒では、固形分 / バインダーに対して 3 質量%に触媒量を増しても架橋を生じさせることはできない。

【0034】

実施例 7 (比較)

エタノールブロックト架橋剤および同様のブタノンオキシムブロックト架橋剤を使用した白色ラッカーを比較する。

下記ラッカー 4 の場合、実施例 4 の白色ラッカーにおいてブロッキング剤としてエタノールを使用した架橋剤をブロッキング剤としてのブタノンオキシムを使用した架橋剤により置き換える。また、触媒量を減少する。

30

【0035】

【表 10】

ラッカー	1 a (実施例 4)	4
ブロッキング剤 Swedstab OT0-133 (固形分/ハインダーに対し)	エタノール 2 質量%	ブタノンオキシム 1 質量%
以下の条件での反応性 (MEK 綿棒試験)		
PMT224°C/35 秒	1 0 0	1 0 0
PMT216°C/33 秒	5 0	1 0 0
過焼付条件での Berger 白色度		
PMT232°C/33 秒(初期値)	9 4	9 4
+120°Cで 120 時間	8 2 . 0	8 0 . 9
+150°Cで 24 時間	8 0 . 5	7 2 . 9

10

【 0 0 3 6 】

20

上記の結果から分かるように、対象物温度 2 1 6 および滞留時間 3 3 秒において、ラッカー 4 は MEK 綿棒試験に合格するのに対し、ラッカー 1 a) は合格しないから、ブタノンオキシムによりブロックされた白色ラッカー 4 は、エタノールによりブロックされた白色ラッカー 1 a) より反応性が高い。しかしながら、ブタノンオキシムを含むラッカー 4 は、過焼付条件下で、ラッカー 1 a) よりも黄変しやすい。このことは、白色度がより顕著に低下することから分かる。

【 0 0 3 7 】

2 つのラッカー 1 a) および 4 を、自動車ラッカー塗装における通常の焼付条件、すなわち 1 4 0 / 3 0 分でも試験した。

【表 1 1】

30

ラッカー	1 a (実施例 4)	4
ブロッキング剤 Swedstab OT0-133 (固形分/ハインダーに対し)	エタノール 2 質量%	ブタノンオキシム 1 質量%
140°C/30 分での反応性 (MEK 綿棒試験)	---	100

40

2 2 4 以上の焼付温度に耐える必要がないこのように全く異なる焼付条件において、アルコールブロッキング剤を用いたラッカー 1 a) は、完全に失敗である。

フロントページの続き

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 エーバーハルト・ケーニッヒ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ゲツェリンアレー 5 5 番

(72)発明者 カール - ルートヴィッヒ・ノブレ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、クールマンヴェーク 2 7 番

(72)発明者 クリスティアン・フュッセル

ドイツ連邦共和国デー - 4 7 9 1 8 テーニスフォルスト、ルートヴィッヒ - ヤーン - シュトラーセ
4 9 番

(72)発明者 エーバーハルト・ユルゲンス

ドイツ連邦共和国デー - 5 0 7 3 5 ケルン、ニラー - シュトラーセ 3 2 8 番

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 6 0 0 2 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 3 0 9 9 1 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 3 9 4 4 7 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 4 3 4 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 1/00 ~ 10/00

101/00 ~ 201/10