

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年9月21日(2006.9.21)

【公開番号】特開2000-63482(P2000-63482A)

【公開日】平成12年2月29日(2000.2.29)

【出願番号】特願平11-229883

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/80 (2006.01)

C 0 8 G 18/63 (2006.01)

C 0 8 L 75/14 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D 175/06 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/80

C 0 8 G 18/63

C 0 8 L 75/14

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/06

【手続補正書】

【提出日】平成18年8月8日(2006.8.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) A I) ポリエステル樹脂の重量を基にして10～60重量%の1種以上の炭素原子数8～30の脂肪族飽和又は不飽和モノカルボン酸と、ポリエステル樹脂の重量を基にして0.4～5重量%の1種以上の炭素原子数3～8のラジカル重合性 α , β -不飽和モノもしくはジカルボン酸又はその無水物を含み、ポリオール成分A)の樹脂固形分を基にして20～60重量%のポリエステル樹脂と、

A I I) 成分A I)の存在下で製造され、ポリオール成分A)の樹脂固形分を基にして40～80重量%のポリアクリレートを含むポリオール成分と、

B) 水性分散液の樹脂固形分を基にして1～70重量%の1種以上のブロックトポリイソシアネート

を含む水性分散液。

【請求項2】 ポリエステル成分A I)が500～6000の数平均分子量と、 $<12\text{ mg KOH/g}$ の酸価と、50～250 mg KOH/g のOH価をもち、

A I₁) 1種以上の炭素原子数8～30の脂肪族飽和又は不飽和モノカルボン酸10～60%と、

A I₂) 1種以上の炭素原子数3～8の α , β -不飽和モノもしくはジカルボン酸又はその無水物0.4～5%と、

A I₃) 1種以上の炭素原子数2～40の脂肪族、脂環式もしくは芳香族ジ、トリもしくはテトラカルボン酸又はその無水物20～60%と、

A I₄) 1分子当たり1～4個のOH基をもつ1種以上の脂肪族アルコール10～60%と、

A I₅) 1 種以上の芳香族モノカルボン酸 0 ～ 1 0 % と、

A I₆) 1 分子当たり 1 ～ 4 個の反応性基をもつ 1 種以上の他の C O O H 又は O H 反応性化合物 0 ～ 1 0 %

から製造され、成分 A I₁) ～ A I₆) の百分率が重量百分率であり、合計で 1 0 0 である請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 3】 ポリアクリレート成分 A I I) がポリアクリレート成分 A I) の存在下に、

A I I₁) 炭素原子数 3 ～ 1 2 の α , β - 不飽和カルボン酸と炭素原子数 1 ～ 1 8 の脂肪族又は脂環式モノアルコールの 1 種以上の非官能性エステル 2 0 ～ 7 0 % と、

A I I₂) 1 種以上の炭素原子数 3 ～ 1 2 の α , β - 不飽和カルボン酸又はその無水物 1 ～ 1 0 % と、

A I I₃) 1 種以上のヒドロキシ官能性ラジカル重合性モノマー 0 ～ 9 5 % と、

A I I₄) A I I₁) ～ A I I₃) 以外の 1 種以上のラジカル重合性モノマー 0 ～ 4 0 %

の混合物のラジカル重合により製造され、成分 A I I₁) ～ A I I₄) の百分率が重量百分率であり、合計で 1 0 0 である請求項 1 または 2 に記載の水性分散液。

【請求項 4】 ポリイソシアネート成分 B) が親水性にされていない請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項 5】 ポリオール成分 A) がポリエステル成分 A I) 4 0 ～ 5 5 重量 % とポリアクリレート成分 A I I) 4 5 ～ 6 0 重量 % を含む請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 6】 ポリエステル成分 A I) が 1 0 0 0 ～ 3 0 0 0 の数平均分子量をもつ請求項 5 に記載の水性分散液。

【請求項 7】 ポリエステル成分 A I) が炭素原子数 8 ～ 3 0 の前記モノカルボン酸 3 0 ～ 5 0 % を含む請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 8】 成分 A I₁) が 1 分子当たり 2 個未満の C = C 二重結合をもつ 1 種以上の炭素原子数 1 2 ～ 2 0 の脂肪族モノカルボン酸 8 0 ～ 1 0 0 重量 % を含む請求項 3 に記載の水性分散液。

【請求項 9】 第 1 段階生成物が 1 0 m g K O H / g 未満の酸価をもち、第 2 段階生成物が 2 0 m g / g K O H を上回る酸価をもつようにモノマーを 2 段階で添加することによりポリアクリレート成分 A I I) を重合する請求項 3 に記載の水性分散液。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の水性分散液を含む焼付ラッカー。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の水性分散液と、更に焼付ラッカーの樹脂固形分を基にして 2 ～ 1 5 重量 % の水分散性メラミン樹脂又は親水性ブロックポリイソシアネート及び／又は 2 ～ 3 0 重量 % の水希釈性ポリエステル又はポリエステル／ポリウレタン樹脂を含む焼付ラッカー。

【請求項 1 2】 請求項 1 0 に記載の焼付ラッカーを塗装した塗装支持体。

【請求項 1 3】 請求項 1 1 に記載の焼付ラッカーを塗装した塗装支持体。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 0 3】

これらの塗料は、特に自動車産業で目止塗料に求められる高度の要件をまだ完全に満足していない。ポリイソシアネートで架橋した目止塗料は改善を達成している (M. B o c k , H. C a s s e l m a n n , H. B l u m , “ P r o g r e s s i n D e v e l o p m e n t o f W a t e r b o r n e P U R - P r i m e r s f o r t h e A u t o m o t i v e I n d u s t r y ” , P r o c . W a t e r b o r n e , H i g h e r S o l i d s a n d P o w d e r C o a t i n g s S y m p . N e w O r l e a n s 1 9 9 4) 。しかし、従来記載されている塗料組成物の全ては、使用している水希釈性ポリエステル又はポリエステル-ポリウレタン樹脂が非常に加水分解し易いため、系の貯

蔵安定性が制限されるという欠点がある。これらの系は耐薬品性に関する高品質要件を必ずしも満足することができない。

例えば（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーをベースとする加水分解安定性水性分散液を製造することは可能である。ポリアクリレートは貯蔵安定性の改善に加え、ポリエステル又はポリエステル-ポリウレタンよりも耐薬品性が高い。しかし、機械的性質、特に弾性の点ではポリエステル又はポリエステル-ポリウレタンをベースとするラッカーのほうがポリアクリレートよりも著しく優れているので、ポリアクリレート系は耐石衝撃性塗膜の分野では使用されていない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

DE-A 4, 332, 067は低分子量オリゴエステル中で製造したポリアクリレートをベースとする焼付ラッカーを記載している。ラジカル重合用反応媒体として使用されているオリゴエステルは分子量 $<1000\text{ g/mol}$ である。ポリエステルとポリアクリレートの化学結合による利点は記載されていない。耐石衝撃性弾性塗膜に適したポリオール組成物も示されていない。

DE-A 4, 427, 227はポリアクリレートをグラフトしたポリエステルと水希釈性メラミン樹脂及び／又は親水性にしたポリイソシアネートをベースとする非黄変焼付ラッカーを記載している。しかし、この場合も耐石衝撃性弾性塗膜に適したポリオール組成物は開示されていない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

1態様では、成分A I I₁～A I I₄を別々に添加し、全体又は一部を適当な温度で成分A I)及び場合により溶剤と混合し、重合開始剤の存在下で重合する。利用可能な重合開始剤は公知であり、ペルオキシド類（例えばジベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド及びtert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート）やアゾ開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビスイソバレロニトリル）が挙げられる。調節剤の存在下で重合を実施してもよい。ラジカル移動によりポリマーの分子量を低下させる調節剤も公知であり、例えばn-ドデシルメルカプタンやメルカプト酢酸を利用できる。

特定の性質を得るために、1種以上のモノマーを他のモノマーよりも早く又は遅く添加してもよいし、重合開始を早く及び／又は重合終了を遅くしてもよい。

成分A I I₁はシクロアルキル部分に1～20個の炭素原子をもつ（メタ）アクリル酸の任意共重合性（シクロ）アルキルエステル又はその混合物から選択される。アルキル部分に1～18個の炭素原子をもつアリルアクリレート又はメタクリレートが好ましい。例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ステアリル及びn-ラウリルアクリレート及びメタクリレートや、シクロヘキシル（メタ）アクリレート及びノルボルニル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。マレイン酸又はフマル酸のエステル（例えばマレイン酸及びフマル酸ジメチル又はジエチルエステル）も利用できる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

他のラジカル重合性モノマーA I I₄)の例としてはビニル芳香族化合物類（例えばスチレン及び α -メチルスチレン）、炭素原子数1～20のカルボン酸（例えばベラトルム酸、プロピオン酸及び酢酸）のビニルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン及び2個以上のラジカル重合性二重結合をもつ化合物（例えばブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン及びポリブタジエン）が挙げられる。