

(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2013-503944

(P2013-503944A)

(43) 公表日 平成25年2月4日(2013.2.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12
B05D 7/02	(2006.01)	B05D 7/02
B05D 7/24	(2006.01)	B05D 7/24 302G

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-528044 (P2012-528044)
(86) (22) 出願日	平成22年9月2日 (2010.9.2)
(85) 翻訳文提出日	平成24年5月7日 (2012.5.7)
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/047675
(87) 国際公開番号	W02011/028904
(87) 国際公開日	平成23年3月10日 (2011.3.10)
(31) 優先権主張番号	12/554,102
(32) 優先日	平成21年9月4日 (2009.9.4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人	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 グラズ ーリトシュトラーゼ 1 Glasurstrasse 1, D-48165 Muenster, Germany
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン基材への接着のための接着促進剤及びコーティング組成物

(57) 【要約】

接着促進剤、前記接着促進剤を含むコーティング組成物、並びに接着促進剤及びコーティングの製造方法。前記接着促進剤は、少なくとも1種のアミン含有化合物を有するオレフィンベースのポリマーである。前記アミンは、前記コーティングのための触媒として使用され得る。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フィルム形成成分と接着促進剤とを含むコーティング組成物であって、前記接着促進剤が、オレフィンベースのポリマーと少なくとも1種のアミン化合物とを含む、前記コーティング組成物。

【請求項 2】

前記アミン化合物が、ジメチルアミノエタノール、アミノメチルプロパノール及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記アミン化合物が、総ビヒクル質量に対して約1質量%から約2質量%の量で存在する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記オレフィンベースのポリマーが、カルボキシル官能性接着コポリマーを含む、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

前記オレフィンベースのポリマーが、ヒドロキシル、チオール、アミド、カルバメート、尿素、酸、フェノール及びそれらの組合せから成る群から選択される少なくとも1種の官能基を含む、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

前記オレフィンベースのポリマーが、総ビヒクル質量に対して約0.01質量%から約30質量%の量で存在する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

前記接着促進剤が、約1.5Mohm未満の湿式塗料抵抗を提供する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記接着促進剤が、約0.02Mohm未満の乾燥フィルム抵抗を提供する、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

オレフィンベースのポリマー接着促進剤組成物を基材に塗布すること、及び主要樹脂と架橋剤とを含むコーティング組成物を前記接着促進剤組成物に塗布することを含む、コートド基材を形成する方法であって、前記接着促進剤組成物が、総ビヒクル質量に対して約1質量%から約2質量%の間の量で少なくとも1種のアミン含有化合物を含み、かつ前記コーティング組成物の主要樹脂又は架橋剤と反応しない官能基を有する、コートド基材を形成する方法。

【請求項 10】

前記アミン含有化合物が、ジメチルアミノエタノール及びアミノメチルプロパノールから成る群から選択される、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記コーティング組成物の形成における触媒として前記アミン含有化合物を使用することを含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 12】

下塗成分へのトップコート層の転移効率を向上させる方法であって、カルボキシル官能性オレフィンベースのポリマー組成物を基材に塗布して下塗成分を提供すること、及び

主要樹脂と架橋剤とを含むコーティング組成物を前記下塗成分に塗布してトップコート層を形成すること

を含み、前記カルボキシル官能性オレフィンベースのポリマーを少なくとも1種のアミン含有化合物で中和して塩添加カルボキシル官能性ポリマーを形成する、下塗成分へのトップコート層の転移効率を向上させる方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記アミン含有化合物が、ジメチルアミノエタノール、アミノメチルプロパノール及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記コーティング組成物の形成における触媒として前記アミン含有化合物を使用することを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記塩添加カルボキシル官能性ポリマーを用いて水性接着コポリマーを形成する、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、接着促進剤と、硬化性コーティング組成物、とりわけ熱可塑性ポリオレフィン(TPO)等のオレフィン基材の上に塗布される組成物と；コーティングの作製方法とに関する。

【0002】

接着添加剤は、自動車コーティング産業の全体に亘って公知である。接着添加剤は、基材と自動車用トップコート系、例えば柔軟性ベースコート及び柔軟性クリアコートを含むトップコート系との接着を促進するために、プライマーサーフェーサにおける成分又は他の中間コーティング組成物としてしばしば用いられる。一般に、プラスチック基材は、硬化性(又は熱硬化性)コーティング組成物でコーティングされ得る。色付きでかつクリアな複合コーティングは、例外的な光沢、色の深み、イメージの明瞭さ又は特別な金属的効果が要求されるトップコートとして特に有用であった。

【0003】

主にプライマーサーフェーサにおいて用いられるように、接着添加剤は、典型的には溶媒系プライマーサーフェーサであるが、基材としてのバンパー、即ち外観部分、又は他のトリム部品に塗布される水性プライマーサーフェーサにおいても使用され得る。典型的には、これらの基材は、熱可塑性ポリオレフィン(TPO)から構成され、中間溶媒系プライマーサーフェーサ層内に接着コポリマーを含有することなく、トップコート系をTPO基材から離層することができる。

【0004】

1種の接着添加剤としては、実質的に飽和したオレフィンブロックと少なくとも1つの(ポリ)エステル又は(ポリ)エーテルブロックとを有するオレフィンベースのポリマー又はコポリマーが挙げられる。オレフィンベースのブロックポリマー又はコポリマーは、典型的には、有機溶媒、例えばキシレン、トルエン等に存在する。接着コポリマーの個別の成分、即ちオレフィンベースのポリマー又はブロックコポリマーは、頻繁に有機溶媒中に沈降する。この沈降によって、接着組成物が不安定になり、即ち、保存安定性が劣化し、故に溶媒系プライマーの成分としての使用に適切でなくなる。

【0005】

湿式塗料及び乾燥フィルムコーティングの導電率が、それぞれ接着促進剤及びトップコートの転移効率に影響することが分かっている。非常に高い抵抗を有する典型的なプラスチック成分上の接着促進剤の高い転移効率を得るために、典型的には、大量の、しばしば式量に対して約5から25%の量の極性溶媒を用いて導電率を調整してきた。

【0006】

より効率的な静電スプレーの塗布を可能にするために、苛酷な試験条件下における向上した接着性及び向上した導電率を含む向上した物性を提供するコーティング組成物のより安定な接着促進剤成分を更に有するコーティング組成物を、大量の極性溶媒を添加することなく提供することが望ましい。

【0007】

本発明の開示は、コーティング組成物における主要樹脂又は架橋性樹脂と反応しない他の接着促進官能基に加えて少なくとも1種のアミン含有化合物を有する、オレフィンベー

10

20

30

40

50

スのポリマー若しくはブロックコポリマー又はこれらの混合物を含む接着促進組成物を提供する。また、本発明の開示は、接着促進剤を含むコーティング組成物をも提供する。

【0008】

各種実施形態において、アミン含有化合物は、ジメチルアミノエタノール及びアミノメチルプロパノールから成る群から選択される。アミン含有化合物は、典型的には、総ビヒクル質量に対して約1質量%から約2質量%の量で存在する。オレフィンベースのポリマーは、カルボキシル官能性接着コポリマーと、ヒドロキシル、チオール、アミド、カルバメート、尿素、酸、フェノール及びそれらの組合せから成る群から選択される少なくとも1種の官能基とを含むことができる。オレフィンベースのポリマーは、典型的には、総ビヒクル質量に対して約0.01質量%から約30質量%の量で存在する。

10

【0009】

本発明の開示の接着促進剤と共に使用されるコーティング組成物は、約1.5Mohm未満又は約1Mohm未満の湿式塗料抵抗を提供することができる。コーティング組成物は、約0.02Mohm未満又は約0.01Mohm未満の乾燥フィルム抵抗を提供することができる。

【0010】

接着促進剤及び前記接着添加剤を含むコーティングの製造方法も提供される。下塗成分へのトップコート層の転移効率を向上する方法は、カルボキシル官能性の、オレフィンベースのポリマー組成物を基材に塗布して、下塗成分を提供すること、並びに主要樹脂及び架橋剤を含むコーティング組成物を前記下塗成分に静電塗装して、トップコート層を形成することを含む。カルボキシル官能性ポリマーを、少なくとも1種のアミン含有化合物によって中和して、塩添加カルボキシル官能性ポリマーが形成される。更に、ある種の実施形態において、アミン含有化合物は、コーティング組成物の形成において触媒として使用され得る。

20

【0011】

以下の記載は、事実上単に例示的なものであって、いかなる場合においても本開示、その適用又は用途を限定することを意図するものではない。

【0012】

本明細書において用いられる「a」及び「an」は、「少なくとも1つの」アイテムが存在することを示し；可能な場合、複数のかかるアイテムが存在することができる。値に適用する場合、「約」は、算出又は測定が、値におけるなんらかのわずかな不正確性を許容することを示す（値における正確さにいくらか近づいて；近似的又は合理的に値に近く；ほぼ）。一方で、何かの理由で、「約」によってもたらされる不正確性が、この通常の意味で本技術分野において理解されない場合、本明細書において用いられる「約」は、値において最高5%の可能な変化を示す。全体において用いられるように、範囲は、その範囲内にあるいずれの値をも記載するための略記として用いられる。範囲内の任意の値は、範囲の限界として選択することができる。

30

【0013】

接着促進剤は、典型的には、プラスチック基材とトップコート層の間のプライマー層を提供するためにTPO等のプラスチック基材の上に塗布されるように設計された溶媒系接着促進プライマーである。本分野において公知であるように、接着促進剤は、プラスチックに対するトップコートの接着性を向上させるのに役立つ。本発明の開示は、コーティング組成物における主要樹脂又は架橋性樹脂と反応しない他の接着促進官能基に加えて少なくとも1種のアミン基含有化合物を含む、オレフィンベースのポリマー若しくはブロックコポリマー又はこれらの混合物を含む接着促進組成物を提供する。本明細書において用いられる場合、「主要樹脂」という用語は、フィルム形成態様を提供することができる主な樹脂を指して用いられる。ある種の例において、主要樹脂は、最大量で存在する樹脂であってよい。本発明の開示の接着促進剤は、好ましくは、少なくとも1種のカルボキシル官能性接着促進ポリマーを含む。塩を接着促進ポリマーに内的に添加するために少量のアミンを提供することができる。ポリマーのカルボキシル基をアミンで中和して塩を形成する

40

50

ことによって、（塩を添加していないカルボキシルポリマーをコーティングする組成物と比較して）塩の高導電率のために、中和されたポリマーを含有する組成物の抵抗が低下することが分かった。

【0014】

より具体的には、アミンの添加は、湿式塗料抵抗及び乾燥フィルム抵抗を向上させる（即ち低下させる）ことが分かった。湿式塗料抵抗の低下は、静電スプレー塗装を介して、部品への接着促進剤の転移効率を高くする。乾燥フィルム抵抗の低下は、より効率的な塗装工程のためにプラスチック部品へのトップコート層の転移効率を向上させる。本発明の開示の接着促進剤により、導電率を調整するために大量の極性溶媒を用いる必要はなくなり、それによってより安定なコーティング調合物がもたらされる。更に、アミン含有化合物がコーティング組成物層の形成における触媒として使用され得ることが分かった。非限定的な例として、二成分ウレタントップコートと共に用いる場合、アミンは、接着促進剤又はプライマー層から揮発することができ、トップコート層を硬化させる際のイソシアネート・アルコール反応のための触媒としての役割を果たすことができた。

10

【0015】

本発明の開示の接着促進剤は、硬化条件に付した際にコーティング組成物のフィルム形成成分と実質的に非反応性である、その上に官能基を有する少なくとも1種のオレフィンベースのポリマー又はコポリマーを含むことができる。本発明のオレフィンベースのポリマー又はコポリマーは、好ましくは約1000から約5000までの、より好ましくは約1000から約3500までの、いっそうより好ましくは約1500から約3500までの数平均分子量を有する飽和又は実質的に飽和したポリオレフィンから製造することができる。基材、好ましくはTPO基材への接着を促進するために接着促進剤がコーティングにおいて用いられる。本明細書において用いられる場合、オレフィンベースの接着促進剤は、オレフィンベースのポリマー及びオレフィンベースのブロックコポリマーの両方に帰因する。

20

【0016】

オレフィンベースのポリマーは、多官能性ポリジエンポリマーの水素化によって生成することができる。ポリジエンポリマーは、活性水素供与体である任意の官能基、又は活性水素供与体に転化されかつオレフィンベースのポリマーを含有するコーティング組成物中の主要若しくは架橋性樹脂上の官能基と反応性でない基を有することができる。ポリカルボキシル化及びポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、それらの商業的入手性のために最も容易に利用され得る。ポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーは、その開示内容全体がそれぞれ参考として本明細書で援用される米国特許第4039593号、第5376745号、第5486570号及び再発行第27145号に記載されているように、イソブレン又はブタジエン等のモノマーのアニオン重合を行い、アルキレンオキシド及びメタノールで重合生成物をキャップすることによって生成することができる。ヒドロキシル官能性オレフィンポリマーを形成するために少なくとも90パーセント、好ましくは少なくとも95%及びいっそうより好ましくは本質的に100%完全である二重結合の水素化によってポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーを実質的に飽和させる。ヒドロキシル官能性飽和オレフィンポリマーのヒドロキシル当量は、約500から約20000であり得る。次いで、このように製造されたヒドロキシ官能性オレフィンベースのポリマーをヒドロキシル官能基と反応性の化合物と反応させて、コーティング組成物における主要樹脂又は架橋性樹脂と非反応性の官能基を提供する。かかる非反応性官能基としては、チオール、酸、エポキシ及び水素供与体及び/又は受容体官能基が挙げられる。

30

【0017】

別の場合、オレフィンベースのポリマーは、オレフィンブロックと少なくとも1つの（ポリ）エステル、（ポリ）ウレタン又は（ポリ）エーテルブロックとを有するブロックコポリマーを含むことができる。「（ポリ）エステルブロック」「（ポリ）ウレタンブロック」及び「（ポリ）エーテルブロック」という用語により、ポリオレフィン原料が、エステル、ウレタン又はエーテル結合の形成を介して1つ以上のモノマー単位で変性されるこ

40

50

とを意味する。本発明の開示の目的のために、「(ポリ)エステルブロック」は、2つ以上のモノマー単位の場合、モノマー単位が、主に、好ましくは排他的に、頭-尾結合で配置されるという特別な意味を有する。

【0018】

オレフィンベースのポリマーは、ヒドロキシル官能性の飽和又は実質的に飽和したオレフィンポリマーと、ヒドロキシル基と反応性である鎖延長試薬とを反応させることによって製造することができ、モノマー単位の頭-尾配置において重合する。かかる鎖延長試薬としては、限定されるものではないが、ラクトン、ヒドロキシカルボン酸、オキシラン官能性材料(例えばアルキレンオキシド)及びこれらの組合せが挙げられる。鎖延長試薬の例としては、ラクトン及びアルキレンオキシドがある。これらの具体例としては、カプロラクトン、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドが挙げられる。次いで、このように形成されたオレフィンベースのブロックポリマー上のヒドロキシ基を化合物と反応させて、コーティング組成物の主要樹脂又は架橋性樹脂と反応しない接着促進官能基を提供する。

10

【0019】

好ましくは、ブロックポリマーは、(ポリ)エステル、(ポリ)ウレタン及び/又は(ポリ)エーテルブロックの内の1つ以上が結合するオレフィン材料の1つのブロックを有する。一実施形態において、本開示のオレフィンベースのブロックコポリマーは、A-[$(B-F_n)]_m$ 及びA- F_n [式中、Aは、オレフィンブロックを表し、Bは、(ポリ)エステル、(ポリ)ウレタン若しくは(ポリ)エーテルブロック又はそれらの組合せを表し、Fは、コーティング組成物中における主要樹脂又は架橋剤と反応しない官能基であり、mは、平均で約0.7から約1.0、或いは約1.7から約2.2又は約1.9から約2であり、nは、平均で2から4である]から選択される構造によって表すことができる。

20

【0020】

Aブロックは、飽和又は実質的に飽和したオレフィンポリマーであり得る。一実施形態において、Aブロックは、実質的に直鎖状である。一般に、Aブロックの炭素の約15%以下は、オレフィンポリマー主鎖に対してペンドントであるべきである。Aブロックの炭素の好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下は、オレフィンポリマー主鎖に対してペンドントであるべきである。各Bブロックは、好ましくは、未変性オレフィンブロックのヒドロキシル基1個につき平均で約0.5個から約25個のモノマー単位、より好ましくは平均で約2個から約10個、いっそうより好ましくは平均で約2個から約6個のモノマー単位を含有することができる。単一の(ポリ)エステル、(ポリ)ウレタン又は(ポリ)エーテルブロックにおいて、モノマー単位は、同じであるか、又は異なるモノマー単位が存在することができる。例えば、(ポリ)エーテルブロックは、1個以上のエチレンオキシド単位及び1個以上のプロピレンオキシド単位を有することができる。

30

【0021】

オレフィンポリマー及びブロックコポリマーの両方において、利用されるヒドロキシル官能性オレフィンポリマーは、好ましくは、ブタジエンとエチレン、プロピレン、1,2ブテン及びこれらの組合せとのヒドロキシル官能性水素化ポリマーである。オレフィンポリマーは、好ましくは約1000から約10000、より好ましくは約1000から約5000、いっそうより好ましくは約1000から約3500まで、なにより好ましくは約1500から約3500までの数平均分子量を有することができる。また、オレフィンポリマーは、好ましくは、分子1個につき平均で少なくとも1個のヒドロキシル基を有する。オレフィンポリマーは、分子1個につき平均で約0.7個から約10個のヒドロキシル基、より好ましくは分子1個につき平均で約1.7個から約2.2個のヒドロキシル基、なにより好ましくは分子1個につき平均で約2個のヒドロキシル基を有することができる。ヒドロキシル官能性オレフィンポリマーは、末端ヒドロキシル基及び約1000から約3000のヒドロキシル当量を有することができる。これらの材料のために、約1.2未満、特に約1.1以下の分子量多分散度が好ましい。

40

【0022】

50

オレフィンポリマーは、好ましくは、少なくとも1個のヒドロキシル基を有する低分子量ポリ(エチレン/ブチレン)ポリマーである。他の一実施形態において、ポリオレフィンポリオールは、水素化ポリブタジエンである。かかる水素化ポリオレフィンポリオールは、POLYTAI L(商標)Hを含む、Mitsubishi Chemical Corporation, Specialty Chemicals Company(日本 東京)からの商標POLYTAI L(商標)の下で入手可能なものである。

【0023】

一実施形態において、ブロックコポリマーは、(ポリ)エステル末端ブロックを有するオレフィンベースのポリマーを形成するためにラクトン又はヒドロキシカルボン酸と反応することによってヒドロキシ官能性オレフィンポリマーから形成される。活性水素によって開環され得るラクトンは、当該技術分野において公知である。適切なラクトンの例としては、限定されるものではないが、-カプロラクトン、-カプロラクトン、-ブチロラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-メチル-ブチロラクトン、-メチル-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-バレロラクトン、-デカノラクトン、-デカノラクトン、-ノナノラクトン、-オクタノラクトン及びこれらの組合せが挙げられる。

【0024】

ラクトン開環反応は、典型的には高温下(例えば、80~150)で行われる。反応物が液体である場合、溶媒は必要でない。しかし、反応物が液体である場合でも、溶媒は、反応のための良好な条件を促進する際に有用であり得る。極性及び非極性有機溶媒の両方を含む任意の非反応性溶媒を用いることができる。有用な溶媒の例としては、限定されるものではないが、Solvesso 100(混合炭化水素溶媒)、Solvesso 150(混合炭化水素溶媒)、ナフサ、メチルプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケントルエン、キシレン等及びかかる溶媒の組合せが挙げられる。触媒を利用することができる。有用な触媒としては、限定されるものではないが、プロトン酸(例えば、オクタン酸、Amberlyst(登録商標)15(Rohm & Haas)及びスズ触媒(例えば、オクタン酸第一スズ)が挙げられる。別の場合、ラクトン環と反応する分子上にヒドロキシル基のナトリウム塩を形成することによって、反応を開始することができる。

【0025】

また、ヒドロキシル官能性オレフィンポリマーと反応する化合物として、ラクトンの代わりに又はラクトンと組合せて、ヒドロキシカルボン酸を用いて、エステルブロックを提供することもできる。有用なヒドロキシカルボン酸としては、限定されるものではないが、ジメチルヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシステアリン酸、酒石酸、乳酸、2-ヒドロキシエチル安息香酸、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸及びこれらの組合せが挙げられる。

【0026】

反応は、典型的なエステル化条件下で、例えば室温から約150までの温度で、触媒、例えば、カルシウムオクトエート、水酸化カリウム等の金属水酸化物、I族又はII族金属、例えばナトリウム又はリチウム、金属カーボネート、例えば炭酸カリウム又は炭酸マグネシウム(クラウンエーテルと組合せた使用によって増強され得る)、有機金属酸化物及びエステル、例えばジブチルスズオキシド、オクタン酸第一錫及びカルシウムオクトエート、金属アルコキシド、例えばナトリウムメトキシド及びアルミニウムトリプロポキシド、硫酸等のプロトン酸等と共にを行うことができる。反応は、室温で、Amberlyst-15(登録商標)(Rohm & Haasから入手可能)等のポリマー担持触媒と共にを行うこともできる。

【0027】

同様に、ジヒドロキシ及びジカルボン酸化合物によりポリエステルセグメントを生成することができるが、得られるブロックコポリマーの多分散度を増加させるために、これらの化合物を含む反応の傾向のため、かかる化合物を避けることが好ましい。使用する場合

10

20

30

40

50

、これらの化合物は、限定量で使用するべきであり、好ましくは、ラクトン又はヒドロキシカルボン酸反応物が完全に反応した後にのみ使用するべきである。

【0028】

ラクトン若しくはヒドロキシカルボン酸又はオキシラン化合物との反応は、B ブロックとして少なくとも 1 個のモノマー単位を付加し、好ましくはオレフィンポリマーの鎖延長をもたらす。特に、(ポリ)エステル及び/又は(ポリ)エーテルブロックは、コーティングの硬化中における末端官能基の極性及び効果的な反応性に影響を及ぼすと考えられる。

【0029】

また、(ポリ)エステル及び/又は(ポリ)エーテルブロックによって、オレフィンベースのブロックコポリマーは、典型的な硬化性コーティング組成物の成分とより相溶性となる。前記延長の量は、反応のために利用可能なアルキレンオキシド、ラクトン及び/又はヒドロキシカルボン酸のモルに依存する。オレフィンポリマー並びにアルキレンオキシド、ラクトン及び/又はヒドロキシ酸の相対量を変化させて、鎖延長の程度を制御することができる。ラクトン環、オキシラン環及び/又はヒドロキシカルボン酸とヒドロキシル基との反応によって、エーテル又はエステル及び新しく得られるヒドロキシル基が形成され、それらは次いで他の利用可能なモノマーと反応することができ、このようにして所望の鎖延長をもたらす。本発明の開示において、オレフィンポリマー上のヒドロキシルの各当量に対するオキシラン、ラクトン及び/又はヒドロキシカルボン酸の当量は、約 0.5 から約 2.5、又は約 1 から約 1.0、又は約 2 から約 6 である。特定の一実施形態において、オレフィンポリマー上のヒドロキシルの各当量に対して約 2.5 当量のラクトンを反応させる。

10

20

30

40

【0030】

本開示の他の一実施形態において、末端ヒドロキシル基を有するポリオレフィンをオキシラン含有化合物と反応させて(ポリ)エーテル末端ブロックを生成させる。オキシラン含有化合物は、好ましくはアルキレンオキシド又は環状エーテルであり、とりわけ好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン及びこれらの組合せから選択される化合物である。アルキレンオキシドポリマーセグメントとしては、限定されるものではないが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-シクロヘキセンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、tert-ブチルエチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、1-デセンオキシド、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、1-ペンテンオキシド及びこれらの組合せの重合生成物が挙げられる。オレフィンベースのポリマーのヒドロキシル基は、塩基触媒アルキレンオキシド重合のための開始剤として機能する。前記重合は、例えば、ヒドロキシル基末端オレフィンポリマー及び触媒量の苛性アルカリ、例えば水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド又はカリウム tert-ブトキシドを投入し、十分な速度でアルキレンオキシドを加えてモノマーを反応に利用可能なものに維持することによって行うことができる。2種類以上の異なるアルキレンオキシドモノマーは、同時に添加することによってランダム共重合させることができ、逐次的な添加によりブロック内において重合させることができる。

40

【0031】

テトラヒドロフランは、公知の条件下で重合して繰り返し単位 [CH₂CH₂CH₂CH₂OH] - - を形成する。テトラヒドロフランは、SbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbCl₆⁻、BF₄⁻、CF₃SO₃⁻、FSO₃⁻及びClO₄⁻等の対イオンを用いてカチオン性開環反応により重合させることができる。開始は、三級オキソニウムイオンの形成による。ポリテトラヒドロフランセグメントは、「リビングポリマー」として製造することができ、オレフィンポリマーのヒドロキシル基との反応により終端化させることができる。

【0032】

例えばオレフィンポリマー上のヒドロキシル官能基と無水物官能性化合物とを反応させて酸官能基を提供することにより、いずれかの型のポリオレフィンポリマー上における非

50

反応性官能基を提供することができる。適切な無水物官能性化合物としては、多カルボン酸から誘導される環状無水物が挙げられ、ここで酸基の内の少なくとも 2 つが 又は (1, 2 又は 1, 3) に位置して環状無水物及び水を生じる脱水反応を介して環状無水物を形成する。また、環状無水物は、他の酸基又はハロゲン基又は 1 個から 18 個の炭素の鎖長の脂肪族、オリニック (不飽和炭素鎖)、脂環式若しくは芳香族側鎖を含むことができる。これらは、環状無水物の形成を妨げてはならない。これらの例としては、トリメリット酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、2 - ドデセン - 1 - イルコハク酸無水物及びドデセニルコハク酸無水物が挙げられる。無水物の混合物を用いることもできる。ポリオレフィンハロゲン化物を形成し、次いでそのハロゲン化物と硫化水素ナトリウムとを反応させることによって、チオール官能基が得られる。

10

【0033】

別の一実施形態においては、ヒドロキシ官能性オレフィンポリマーをイソシアネート官能性プレポリマーと反応させることができる。イソシアネート官能性プレポリマーは、多官能性イソシアネートと、ポリオール、ポリアミン、ヒドロキシアミン及びそれらの組合せから成る群から選択される官能基を有する化学量論量未満の二官能性鎖延長材料との反応によって作製され得る。別の場合、又は更に、多官能性イソシアネートを、ヒドロキシ又はアミン基と反応条件下でイソシアネートに本質的に不活性の更なる官能基とを含む 1 種以上のキャッピング剤と反応させることができる。使用するキャッピング剤の量は、利用可能なイソシアネートの化学量論量未満でなければならない。望ましくない分子量成長及び / 又はゲル化を防止するため、イソホロンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートが挙げられるがそれらに制限されないジイソシアネート等のポリイソシアネートが効果的である。ほとんどの場合、鎖延長剤は二官能性である。鎖延長剤の非限定的な例としては、2 - エチル - ヘキサン - 1, 3 - ジオール、1, 6 - ヘキサンジアミン及び 6 - アミノ - ヘキサン - 1 - オールがある。これらの鎖延長剤は、ポリイソシアネートとの反応の前に延長され得る。非限定的な例としては、1, 6 - ヘキサンジオールとラクトンとの反応がある。キャッピング剤の非限定的な例としては、ヒドロキシアルキルカルバメート、例えはヒドロキシプロピルカルバメート、1 - ヒドロキシ - ペンタン酸及び 1 - ヒドロキシ - ブチルアミドがある。これらのキャッピング剤は、ラクトンとの反応によって延長され得る。

20

【0034】

接着促進剤のオレフィンベースのポリマーは、総ビヒクル質量に対して約 0.01 から約 30 質量 % の量でコーティング組成物において用いることができる。別の場合、接着促進剤ポリマーは、総ビヒクル質量に対して約 3 から約 30 質量 % 又は約 5 から約 20 質量 % の量で用いることができる。本明細書において用いられる「ビヒクル」は、フィルム形成樹脂及びポリマー、架橋剤、他の反応性成分、例えはオレフィンベースのブロックコポリマー、塩素化ポリオレフィン及び他の反応性又は非反応性樹脂又はポリマー成分、例えはアクリルミクロゲルが挙げられるコーティング組成物の樹脂及びポリマー成分であると理解される。

30

【0035】

理論によって束縛されることが意図されるものではないが、基材へのコーティングの接着をもたらすメカニズムは、オレフィン又は TPO 基板界面へのオレフィンベースのポリマー又はブロックコポリマーの移行及びオレフィン又は TPO 基材との相互作用を含むと考えられる。前記移行又は相互作用は、コーティング組成物を硬化させるために加えられる熱等の熱を加えることによって容易になると考えられる。主要樹脂及び架橋剤の方へのオレフィンベースのポリマー又はコポリマー上の官能基の非反応性は、コーティングとオレフィン又は TPO 基材との接着をもたらすために利用可能な官能基を残すと考えられる。前記基の水素供与体 / 受容体の性質が置換ポリオレフィンポリマーの接着性を増強すると考えられる。前記基がコーティング組成物における主要樹脂又は架橋性樹脂との反応に

40

50

対して本質的に不活性であるので、前記基は、最終コーティング系において本質的に未反応で変化していないままである。「本質的に未反応」又は「本質的に不活性」は、痕跡量だけ、又は8%未満、好ましくは1%未満の官能基が主要樹脂又は架橋剤と反応することができることを意味する。

【0036】

本開示のコーティング組成物は、多種多様なフィルム形成樹脂を含むことができる。典型的には、少なくとも1種の架橋性樹脂が含まれる。樹脂は自己架橋することができるが、典型的には、コーティング組成物は、塗膜形成樹脂上の官能基と反応性の1種以上の架橋剤を含む。コーティング組成物のためのフィルム形成樹脂は、典型的には、例えば、限定されるものではないが、ヒドロキシル、カルボキシル、カルバメート、尿素、エポキシ（オキシラン）、第一級又は第二級アミン、アミド、チオール、シラン等及びこれらの組合せ等の官能基を有する。フィルム形成樹脂は、限定されるものではないが、アクリルポリマー、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル（アルキドを含む）、ポリエーテル、エポキシ並びにこれらの組合せ及びグラフトコポリマーを含むコーティング組成物において用いられるものの内のいずれでもよい。また、ジヒドロキシ官能性ポリエステル、アクリルポリマー又はポリエーテルがウレタン重合反応におけるモノマーとして用いられるポリエステル-ポリウレタン、アクリル-ポリウレタン又はポリエーテル-ポリウレタン等、一方のポリマーがもう一方を形成する際のモノマーとして用いられるポリマーも含まれる。有用なフィルム形成樹脂としては、アクリル、ポリウレタン及びポリエステルポリマーが挙げられ、アルキド及びこれらいずれかの混合物を含む。有用なアクリル樹脂としては、95から225のヒドロキシル数を有するものが挙げられる。水性組成物の場合、フィルム形成樹脂は、水中にて乳化又は分散する。一実施形態において、水性コーティング組成物は、ポリウレタン及びアクリル樹脂の両方を含む。多くの参考文献に硬化性コーティング組成物のためのフィルム形成ポリマーが記載されており、従って、これらの材料は、本明細書において更に詳細に記載する必要はない。

10

20

30

40

【0037】

フィルム形成樹脂は、コーティング組成物の総固体ビヒクルの約5から約99%、好ましくは約20から約80%の量で含まれ得る。

【0038】

コーティング組成物が硬化剤又は架橋剤を含む場合、架橋剤は、通常の硬化条件下でオレフィンベースのポリマー又はブロックコポリマーと非反応性である。硬化剤は、平均して、少なくとも約2個の架橋官能基を有する。適切な硬化剤としては、限定されるものではないが、活性メチロール又はメチルアルコキシ基を有する材料、例えばアミノプラスチック架橋剤又はフェノール／ホルムアルデヒド付加物、イソシアナート基を有する硬化剤、特にブロックイソシアネート硬化剤；エポキシ基を有する硬化剤；及びこれらの組合せが挙げられる。具体的な硬化剤化合物の例としては、メラミンホルムアルデヒド樹脂（モノマー又はポリマー-メラミン樹脂及び部分的又は完全アルキル化メラミン樹脂を含む）、ブロック化又は非ブロック化ポリイソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネート、MDI、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらのイソシアヌレートトリマー（これらは例えばアルコール又はオキシムによってブロック化され得る））、ウレア樹脂（例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のメチロール尿素、ブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアルコキシ尿素）、ポリ酸無水物（例えば、ポリコハク酸無水物）、ポリシロキサン（例えば、トリメトキシシロキサン）及びこれらの組合せが挙げられる。非ブロック化ポリイソシアネート硬化剤は、通常は二包装（2K）組成物中に調合されるが、ここで硬化剤及びフィルム形成ポリマー（この場合、少なくともブロックコポリマー）は、前記混合物のポットライフが比較的短いため塗布の直前にのみ混合される。硬化剤は、これらの組合せ、特にアミノプラスチック架橋剤を含む組合せであってよい。アミノプラスチック樹脂としては、メラミンホルムアルデヒド樹脂又は尿素ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

【0039】

50

本発明の開示の各種実施形態において、アミンは、コーティング層のための触媒として使用され得る。例えば、二成分ウレタントップコートの場合、アミンは、揮発して、R-NCO + R'-OH反応のための触媒を提供することができる。このポリマーのアミン塩を用いて、水中においてポリマーに塩を加えて、水性接着コポリマーを形成することができる。各種実施形態において、本発明の開示のためのアミン含有化合物は、ジメチルアミノエタノール及びアミノメチルプロパノールから成る群から選択される。アミン含有化合物は、典型的には、総ビヒクル質量に対して約1質量%から約2質量%の量で存在する。

【0040】

好ましくは、オレフィンベースのポリマー接着促進剤官能基上の官能基は、それがコーティング組成物中における主要樹脂又は架橋剤上の官能基と反応性でないように選択される。官能基は、主要樹脂及び架橋剤の官能基に対するその不活性に応じて、ヒドロキシル基、酸基、チオール基、カルバメート基、尿素基、アミン基、フェノール基及びアミド基並びにそれらの混合物から成る群から選択され得る。

10

【0041】

例えば、イソシアネート架橋剤又は樹脂がヒドロキシル官能性樹脂と共に用いられる場合、接着促進剤上の官能基は、アミド、フェノール、カルバメート、酸及びそれらの混合物から成る群から選択され得る。オレフィンベースの接着促進剤上の官能基は、例えば、ポリヒドロキシル化ポリジエンポリマーの水素化によって生成されるヒドロキシル官能性オレフィンポリマーと化合物とを反応させて、主要樹脂上のヒドロキシル官能基又は架橋剤上のイソシアネート官能基と反応しない酸、チオール、カルバメート、尿素、アミンフェノール又はアミド官能基を提供することによって得られる。

20

【0042】

例えば、エポキシ官能性主要樹脂及び酸架橋剤、又はエポキシ架橋剤と共に酸官能性主要樹脂、又は紫外線照射硬化性主要樹脂及び架橋剤を用いる場合、接着促進剤上の官能基は、アルコール、アミド、カルバメート、フェノール及び尿素並びにそれらの混合物から成る群から選択され得る。

30

【0043】

メラミンホルムアルデヒド樹脂又は尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアミノプラスチック樹脂は、ヒドロキシル、カルバメート及び/又は尿素官能基を有する樹脂のための架橋剤の具体例である。架橋剤がアミノプラスチックである場合、接着促進剤上の官能基は、酸又はチオールである。

30

【0044】

オレフィンベースのポリマー又はブロックコポリマー接着促進剤を含むコーティング組成物は他の成分を更に含むことができ、前記他の成分としては、限定されるものではないが、例えば、塩素化ポリオレフィン、更なる接着促進剤、特定の架橋剤の反応に適切な触媒、水及び有機溶媒を含む溶媒、界面活性剤、安定剤、艶消し剤、湿潤剤、レオロジー調整剤、分散剤、接着促進剤、顔料、充填剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、シリコーン添加剤、通例のコーティング添加剤、並びにこれらの組合せが挙げられる。適切な顔料及び充填剤としては、限定されるものではないが、導電性カーボンブラック顔料及び導電性二酸化チタン顔料を含む導電性顔料；非導電性二酸化チタン及び炭素顔料、黒鉛、ケイ酸マグネシウム、酸化第二鉄、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、リンモリブデン酸アルミニウム、アルミニウム顔料及び着色顔料が挙げられる。顔料及び、場合によって、充填剤は、典型的には、約0.1から約0.6、好ましくは約0.1から約0.25の顔料対結合剤比で含まれる。

40

【0045】

本開示の接着促進剤オレフィンベースのポリマーは、基材に直接塗布することができるか、若しくは基材への直接の塗布のために、塩素化ポリオレフィン接着促進剤と組合せることができるか、又は前記オレフィンベースのポリマーをコーティング組成物の成分として用いることができる。接着促進剤は、次の基材へのコーティング層の優れた接着を提供するために、TPO等のオレフィン基材に特に有用である。前記オレフィンポリマーの使

50

用は、ガソリン浸漬試験後のコーティング性能を向上させる。

【0046】

接着促進剤オレフィンベースのポリマーを塩素化ポリオレフィンと組合せる場合、湿気暴露試験後に良好な接着性が得られる。塩素化ポリオレフィンの幾つかの非限定例は、米国特許第4683264号；第5102944号；第5319032号に見出され得る。塩素化ポリオレフィンは、当該本技術分野において公知であり、Superchlonの名称の下でのNippon Paper(日本 東京)；CPOの名称の下でのEastman Chemical Company(テネシー州キングズポート)；及びHardleynの名称の下でのToyo Kasei Kogyo Company, Ltd.(日本 大阪)を含む様々な会社から市販されている。非塩素化接着促進剤の例としては、Eastman ChemicalのAP-550-1が挙げられる。

10

【0047】

本開示のコーティング組成物は、総ビヒクル質量に対して、0から約25質量%、及び幾つかの実施形態において、約0.001質量%から約25質量%、又は約1.0から15.0質量%、又は1.0から10.0質量%の量の塩素化ポリオレフィンを含むことができる。

【0048】

一実施形態において、コーティングは、ビヒクル成分としてオレフィンベースのプロックコポリマー及び塩素化ポリオレフィンのみを含む又は本質的にオレフィンベースのプロックコポリマー及び塩素化ポリオレフィンのみを含む溶液又は分散液のみを含む。この実施形態において、プラスチック基材に接着促進剤をまず直接塗布し、次いでコーティング組成物の層を塗布することが好ましい。コーティング層を「ウェットオンウェット」で塗布することは当該技術分野において周知である。

20

【0049】

接着促進剤のこの実施形態のために、塗布された接着促進剤に1種以上のコーティング組成物を「ウェットオンウェット」でコーティングし、次いで全ての層を一緒に硬化するか、又は接着促進剤層は、任意の更なるコーティング層がコーティングされる前に部分的に若しくは完全に硬化させることができる。接着促進剤が、例えば導電性カーボンブラック又は導電性二酸化チタンとして、当該技術分野において公知の方法に従って、導電性顔料の有無にかかわらず利用される場合、これらの条件の内のいずれかの下で硬化することによって、次のコーティング層を静電塗装することができる。

30

【0050】

本発明の開示の接着促進剤ポリマー又はコポリマーの使用は、プライマー系の導電率を増加させかつ使用量を減少させるか、又はコーティング組成物において使用される導電性顔料を省く。導電率の向上により、静電スプレー系におけるトップコート転移効率が高まる。

【0051】

当該技術分野において公知の方法に従って、接着促進剤を導電性顔料、例えば導電性カーボンブラック又は導電性二酸化チタンと調合する場合、更なるコーティング層を塗布する前に接着促進剤層を硬化させることにより、次のコーティング層を静電塗装することができる。

40

【0052】

接着促進剤ポリマーを様々なコーティング組成物に加えて、TPOを含むプラスチック基材、特にオレフィン基材に対する優れた接着性を有するコーティング組成物を生成することができる。ポリマー接着促進剤の組合せを用いることができる組成物としては、プライマー、一層トップコート、ベースコート及びクリアコートが挙げられる。

【0053】

本開示の実施に使用される接着促進剤又はコーティング組成物は、硬化反応を増強するために触媒を含むことができる。例えば、アミノプラスチック化合物、とりわけモノマー・メラミンを硬化剤として用いる場合、硬化反応を増強するために強酸触媒を利用することがで

50

きる。かかる触媒は、当該技術分野において周知であり、限定されるものではないが、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェニル酸ホスフェート、マレイン酸モノブチル、ブチルリン酸及びヒドロキシリノ酸エステルが挙げられる。強酸触媒は、しばしば、例えばアミンでプロック化される。本開示の組成物において有用であり得る他の触媒としては、ルイス酸、亜鉛塩及びスズ塩が挙げられる。

【0054】

溶媒を、本発明の開示の実施に用いられる接着促進剤又はコーティング組成物中に場合により含むことができ、好ましくは少なくとも1種の溶媒が含まれる。一般に、溶媒は、任意の有機溶媒又は水であってよい。多様な有機溶媒の内の1種以上を使用することが可能である。1種又は複数種の有機溶媒は、通常の方法に従って、通常の要件によって選択される。本発明の開示において、溶媒は、約0.01質量パーセントから約99質量パーセントの量でコーティング組成物中に存在する。典型的には、溶媒は、有機溶剤系組成物中ににおいて約5質量パーセントから約70質量パーセント存在し、トップコート組成物については約10質量パーセントから約50質量パーセント存在する。好ましい一実施形態において、コーティングは、4%未満のHAPSを有する。

10

【0055】

別の一実施形態において、溶媒は、水、又は水性分散液において用いられる典型的共溶媒の内のいずれかと水との混合物である。オレフィン-プロックコポリマーを水性組成物中ににおいて用いる場合、前記プロックコポリマー中に、材料の分散を助けるための少なくとも1種のポリエチレンオキシドセグメント又はイオン性基を含むことが有利である。ポリエチレンオキシドセグメント又はイオン性基によって変性される場合、本開示のプロックコポリマーは、場合により他の成分（架橋剤、添加剤等）と共に水中に分散させることができ、次いで接着促進剤として塗布されるか、又はプロックコポリマーの水性分散液として水性コーティング組成物に加えられる。別の場合、プロックコポリマーは、フィルム形成ポリマーと配合させ、次いでフィルム形成ポリマーと共に水中に分散させることができる。後者の方法において、プロックコポリマーは、親水性セグメントによって変性する必要はないと考えられ、それよりも、安定分散液における成分を維持するために、フィルム形成ビヒクルに対するプロックコポリマーの親和性に依存する可能性がある。

20

【0056】

本開示のコーティング組成物は、当該技術分野において公知であるように、一成分（一パッケージ若しくは1K）又は二成分（二パッケージ若しくは2K）組成物のいずれかとして調合され得る。

30

【0057】

接着促進剤及びコーティング組成物は、当該技術分野において周知の多くの技術の内のいずれかによって物品上にコーティングされ得る。これらとしては、限定されるものではないが、スプレーコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング等が挙げられる。自動車車両又は他の大型部品については、スプレーコーティングが好ましい。

40

【0058】

接着促進剤及び場合によって塩素化ポリオレフィンは、トップコートの光沢を実質的には変化させない量でトップコートコーティング組成物に加えることができる。一適用において、例えば、オレフィンベースのプロックコポリマーは、好ましくは外装用自動車部品に適切な20°光沢（ASTM D523-89）又は少なくとも80のDOI（ASTM E430-91）を有する高光沢硬化コーティングを生成するトップコート組成物において利用される。

【0059】

他の一適用において、オレフィンベースのプロックコポリマーは、例えばある種の自動車トリムピースをコーティングするための低光沢コーティングを生成するトップコート又はプライマー組成物に含まれ得る。典型的な低光沢コーティングは、60°の角度で約3

50

0未満の光沢度を有する。低光沢は、1種以上の艶消剤を含むことによって達成され得る。低光沢プライマー組成物は、例えば灰色又は黒色コーティングにおいて自動車トリムピースをコーティングするためにしばしば用いられる。低光沢プライマーは、かかるトリムピースに塗布される唯一のコーティングであり得るため、好ましくは耐候性組成物である。耐候性プライマーの場合、樹脂は耐光堅牢性であるように調合され、組成物は、通常の光安定剤添加剤、例えばヒンダードアミン光安定剤、紫外線吸収剤及び抗酸化剤を含むことができる。

【0060】

本開示のコーティング組成物を高光沢着色塗料コーティングとして用いる場合、顔料は、任意の有機若しくは無機化合物又は着色材料、充填剤、金属若しくは他の無機フレーク材料、例えばマイカ若しくはアルミニウムフレーク、及び当該技術分野において顔料と通常名づけられる種類の他の材料を含むことができる。顔料は、通常、結合剤成分の総固体質量に対して0.2%から200%の量で組成物において用いられる（即ち、0.02～2の顔料対結合剤比）。前述したように、接着促進剤は、好ましくは、生成されたコーティングを更なるコーティング層の静電塗装に適切なものにする量で、少なくとも1種の導電性顔料、例えば、導電性カーボンブラック顔料、導電性二酸化チタン、導電性黒鉛、導電性シリカ系顔料、導電性マイカ系顔料、導電性アンチモン顔料、アルミニウム顔料又はこれらの組合せを含む。

【0061】

接着促進剤及びコーティング組成物は、約0.01（約0.25μm）から約5.0（約127μm）m i 1等、当該技術分野に典型的な乾燥フィルム又は硬化フィルム厚を生じる厚みで塗布され得る。接着促進剤層のための典型的な厚みは、約0.1（約2.54μm）から約0.5（約12.7μm）m i 1、好ましくは約0.2（約5.08μm）から約0.4（約10.16μm）m i 1である。プライマー層のための典型的な厚みは、約0.5（約12.7μm）から約2.0（約50.8μm）m i 1、好ましくは約0.7（約17.78μm）から約1.5（約38.1μm）m i 1である。ベースコート層のための典型的な厚みは、約0.2（約5.08μm）から約2.0（約50.8μm）m i 1、好ましくは約0.5（約12.7μm）から約1.5（約38.1μm）m i 1である。クリアコート層又は一層トップコートのための典型的な厚みは、約0.5（約12.7μm）から約3.0（約76.2μm）m i 1、好ましくは約1.5（約38.1μm）から約2.5（約63.5μm）m i 1である。

【0062】

基材への塗布後、本開示の接着促進剤及びコーティング組成物を加熱し、基材との相互作用を容易にして基材への塗布組成物の接着を進展させることができる。好ましくは、コートド基材は、少なくともプラスチック基材の軟化温度のあたりに加熱される。接着促進剤及びコーティング組成物は、好ましくは熱硬化される。硬化温度は、架橋剤に使用される特定のブロック基に応じて変化するが、それらは、一般に、160°F（約71.1

）から270°F（約132.2）の範囲である。T P O基材又は他のプラスチック基材の反り又は変形を防止するために、硬化温度プロファイルを制御しなければならない。本発明の開示による第1の化合物は、好ましくは、比較的低い硬化温度においても反応性である。従って、一実施形態において、硬化温度は、好ましくは、225°F（約107.2）から270°F（約132.2）であり、他の一実施形態においては、約265°F（約129.4）以下の温度である。硬化時間は、使用する特定の部品及び物理的パラメータ、例えば層の厚さに応じて変化するが、典型的な硬化時間は、15から60分、好ましくは20～35分の範囲である。硬化条件は、特定のコーティング組成物及び基材に依存し、直接の試験によって見出され得る。

【0063】

本開示のコーティング組成物は、特にオレフィン基材のコーティングに適しているが、前記オレフィン基材としては、限定されるものではないが、T P O基材、ポリエチレン基材及びポリプロピレン基材が挙げられる。しかし、他の熱可塑性及び熱硬化性基材をコ-

10

20

30

40

50

ティングするためにコーティング組成物を用いることもでき、前記他の熱可塑性及び熱硬化性基材としては、限定されるものではないが、ポリカーボネート、ポリウレタン及び柔軟性基材、例えばE P D Mゴム又は熱可塑性エラストマが挙げられる。かかる基材は、当該技術分野において公知の方法、例えば、限定されるものではないが、射出成形及び反応射出成形、圧縮成形、押出及び熱成形技術のいずれかによって形成され得る。

【0064】

本開示の材料及び方法を用いて、多種多様なコーティング物品を形成することができ、前記コーティング物品としては、限定されるものではないが、機器部品、外装用自動車部品及びトリムピース、並びに内装用自動車部品及びトリムピースが挙げられる。

【0065】

以下の実施例において本開示を更に記載する。これらの実施例は、単に例証となるだけであって、いかなる形であれ、記載されかつ主張される本開示の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0066】

実施例

第1表に示す通りの以下の調合物を有する対照コーティング組成物を調製するが；これらの値は、アミン及び他の添加剤の添加前に提供される。質量パーセントは、コーティング組成物の非揮発性含有率として提供される。全ての部は、特に明記しない限り質量部である。

【0067】

【表1】

成分	量	質量パーセント (非揮発性)
アクリル樹脂	58.20	24.29
Dow社の三官能性ポリエステル (例えば、ポリカプロラクトン材料)	26.90	22.46
メラミン	5.25	4.39
ポリオレフィン(変性)	86.50	14.44
導電性カーボンブラック顔料	5.89	4.90
TiO ₂ 白色顔料	23.57	19.67
導電性カーボンブラック顔料	3.93	3.28
ヒュームドシリカ	7.86	6.60
Aromatic 100溶媒	92.40	-
メチルプロピルケトン	36.30	-
エタノール	8.00	-
Aromatic 150溶媒	45.00	-
酸触媒	0.22	0.10
合計	400.00	100.00

第1表

【0068】

第2表及び第3表に示される通りの1質量%又は2質量%のジメチルアミノエタノール(DMEA)又はアミノメチルプロパノール(AMP)を更に含む、第1表に示す通りの対照調合物に従って、更なるコーティング組成物を調製する。約1質量%のアミン含有化

10

20

30

40

50

合物の添加は約90%の中和度を提供するが、約2質量%のアミン含有化合物の添加は約180%の中和度を提供する。材料と一緒に混合し、適切な粒径に粉碎することによって、コーティング組成物を調製する。湿式塗料抵抗を、第2表に記載されるように記録する。好ましくは、かかる接着促進剤を有するコーティング組成物は、約1.5MΩhm未満、より好ましくは約1MΩhm未満の湿式塗料抵抗を提供する。次いで、コーティングをTPO基材に塗布し、第3表に記載されるように乾燥フィルム抵抗を評価する。好ましくは、かかる接着促進剤を有するコーティング組成物は、約0.02MΩhm未満、より好ましくは約0.01MΩhm未満の乾燥フィルム抵抗を提供する。

【0069】

【表2】

10

	アミン/酸中和度 %	湿式塗料抵抗 (MΩhm)
対照(アミンなし)	0%	5.1
1%DMEAを有する 接着促進剤	90%	1.4
2%DMEAを有する 接着促進剤	180%	0.9
1%AMPを有する 接着促進剤	90%	0.7
2%AMPを有する 接着促進剤	180%	0.4

第2表

20

【0070】

【表3】

30

	アミン/酸中和度 %	湿式塗料抵抗 (MΩhm)
対照(アミンなし)	0%	0.03
2%DMEAを有する 接着促進剤	180%	0.015
2%AMPを有する 接着促進剤	180%	0.01

第3表

40

【0071】

上記データに表されるように、少量のジメチルアミノエタノール及び/又はアミノメチルプロパノールの添加は、塗料湿式抵抗及び乾燥フィルム抵抗を劇的に向上させる。湿式塗料抵抗のかかる向上は、プラスチック部品への接着促進剤の転移効率を増強させるが、乾燥フィルム抵抗の向上は、下塗部分へのトップコートの転移効率を増強させる。更に、適切に調合するならば、アミン含有化合物を、コーティング組成物層の形成における触媒として用いることができる。例えば、二成分ウレタントップコートにおいて、アミンは、揮発することができ、R-NCO(イソシアネート)+R'-OH(アルコール)反応のための触媒の役割を果たす。

【0072】

50

本開示を、その各種実施形態を参照して詳細に記載した。しかし、本開示の精神及び範囲の中で変形及び変更を為すことができるることを理解すべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2010/047675												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/00 C09D123/26 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 1 947 153 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 23 July 2008 (2008-07-23) paragraphs [0016] - [0030], [0 34] paragraphs [0038] - [0040], [0 47] paragraphs [0055], [0 64], [0 65], [0 84], [0 87], [0 91] - [0093] example 1. claims 1, 19, 20</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2008/076876 A1 (MENOVCIK GREGORY G [US] ET AL) 27 March 2008 (2008-03-27) paragraphs [0012], [0 16] - [0037] paragraphs [0043] - [0045], [0 47] - [0049], [0 65] example 1</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 1 947 153 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 23 July 2008 (2008-07-23) paragraphs [0016] - [0030], [0 34] paragraphs [0038] - [0040], [0 47] paragraphs [0055], [0 64], [0 65], [0 84], [0 87], [0 91] - [0093] example 1. claims 1, 19, 20	1-15	X	US 2008/076876 A1 (MENOVCIK GREGORY G [US] ET AL) 27 March 2008 (2008-03-27) paragraphs [0012], [0 16] - [0037] paragraphs [0043] - [0045], [0 47] - [0049], [0 65] example 1	1-15		-/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	EP 1 947 153 A1 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]) 23 July 2008 (2008-07-23) paragraphs [0016] - [0030], [0 34] paragraphs [0038] - [0040], [0 47] paragraphs [0055], [0 64], [0 65], [0 84], [0 87], [0 91] - [0093] example 1. claims 1, 19, 20	1-15												
X	US 2008/076876 A1 (MENOVCIK GREGORY G [US] ET AL) 27 March 2008 (2008-03-27) paragraphs [0012], [0 16] - [0037] paragraphs [0043] - [0045], [0 47] - [0049], [0 65] example 1	1-15												
	-/-													
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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														
Date of the actual completion of the international search 29 October 2010		Date of mailing of the international search report 08/11/2010												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mayer, Anne												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/047675

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*		Relevant to claim No.
X	EP 1 172 407 A2 (KURARAY CO [JP]) 16 January 2002 (2002-01-16) paragraphs [0012] - [0036] paragraphs [0080] - [0088] claims 1, 22, 23 -----	1-15
X	EP 0 396 055 A2 (NISSAN MOTOR [JP]; NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD [JP]) 7 November 1990 (1990-11-07) cited in the application page 3, line 47 - page 7, line 7 page 9, lines 10-55 claims 1, 9 -----	1-15
X	US 5 693 423 A (LAURA ALGER E [US] ET AL) 2 December 1997 (1997-12-02) page 12, lines 19-33 examples I-IV claims 14-20 -----	1-15
X	GB 2 157 699 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO) 30 October 1985 (1985-10-30) cited in the application page 1, line 61 - page 2, line 50 page 3, lines 6-12 examples 4-6 claims 1-4 -----	1,3-15
X	US 5 514 735 A (TAKENAKA TATSUYA [JP] ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07) column 2, line 18 - column 3, line 17 example 4 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2010/047675

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1947153	A1	23-07-2008	WO US	2007046532 A1 2009130322 A1		26-04-2007 21-05-2009
US 2008076876	A1	27-03-2008	CA WO	2628062 A1 2008039595 A1		03-04-2008 03-04-2008
EP 1172407	A2	16-01-2002	AT US	433477 T 2002040098 A1		15-06-2009 04-04-2002
EP 0396055	A2	07-11-1990	CA DE DE JP US	2015616 A1 69004323 D1 69004323 T2 2286724 A 5102944 A		28-10-1990 09-12-1993 05-05-1994 26-11-1990 07-04-1992
US 5693423	A	02-12-1997	US US US US	5620747 A 5626915 A 5629046 A 5804640 A		15-04-1997 06-05-1997 13-05-1997 08-09-1998
GB 2157699	A	30-10-1985	DE IT JP JP US	3513914 A1 1176914 B 1016414 B 1585993 C 60223831 A 4683264 A		24-10-1985 18-08-1987 24-03-1989 31-10-1990 08-11-1985 28-07-1987
US 5514735	A	07-05-1996	NONE			

フロントページの続き

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

(74) 代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74) 代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74) 代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74) 代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72) 発明者 ティモシー エス. ディッセンバー

アメリカ合衆国 ミシガン ロチェスター ヒルズ パークランド ドライブ 546

(72) 発明者 ウィリアム エイチ. メリット

アメリカ合衆国 ミシガン ファーンデール ウエスト ドレイトン 810

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE07 DB36 EA06 EA35 EB13 EB32 EB56 EC07 EC37

EC54

4J038 CB002 GA03 GA06 GA08 GA09 GA13 JB01 JB09 MA09 NA12

PC08