

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6632546号
(P6632546)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 55/00	(2006.01) CO8L 55/00
CO8F 290/14	(2006.01) CO8F 290/14
CO8L 33/06	(2006.01) CO8L 33/06
CO8L 67/02	(2006.01) CO8L 67/02
CO8L 61/28	(2006.01) CO8L 61/28

請求項の数 15 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-567720 (P2016-567720)
(86) (22) 出願日	平成27年5月13日(2015.5.13)
(65) 公表番号	特表2017-523253 (P2017-523253A)
(43) 公表日	平成29年8月17日(2017.8.17)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/060683
(87) 國際公開番号	W02015/173348
(87) 國際公開日	平成27年11月19日(2015.11.19)
審査請求日	平成30年5月11日(2018.5.11)
(31) 優先権主張番号	14168232.8
(32) 優先日	平成26年5月14日(2014.5.14)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁(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 B A S F C o a t i n g s G m b H 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 G l a s u r i t s t r a s s e 1, D - 4 8 1 6 5 M u e n s t e r, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	イエゲ, フランク ドイツ、48324 ゼンデンホルスト、 バックハウスシュトラーゼ 9 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】少なくとも2種のポリマー樹脂の水性分散液およびトップコートを塗布するための該分散液を含む水性コーティング組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに異なる少なくとも2種のポリマー樹脂(P1)および(P2)の水性分散液(P)であって、

ポリマー樹脂(P1)は、重合性炭素二重結合を有する少なくとも1種のポリウレタン樹脂の存在下におけるエチレン性不飽和モノマーの共重合により得ることができるコポリマーであり、

ポリマー樹脂(P2)は、官能性ヒドロキシル基を有し、ポリエステル1g当たり<25mgのKOHの酸価を有するポリエステルであり、

ここで、少なくとも工程(1)、(2)、(3)、および(4)：、

(1) 少なくとも1種の有機溶媒中の少なくとも1種のポリマー樹脂(P1)の分散液または溶液を製造する工程、

(2) 工程(1)で得られた分散液または溶液と、少なくとも1種のポリマー樹脂(P2)の溶融物または溶液との混合物を製造する工程、

(3) 工程(2)で得られた混合物に水を加える工程、および

(4) 工程(3)で得られた混合物から有機溶媒を除去して水性分散液(P)を得る工程

を含む方法によって得ることができる、水性分散液(P)。

【請求項2】

分散液(P)中のポリマー樹脂(P1)と(P2)の互いに対する相対質量比が、それ

10

20

その場合それらの固形分含量に基づいて、2 : 1 ~ 1 : 2 の範囲である、請求項 1 に記載の水性分散液 (P)。

【請求項 3】

ポリマー樹脂 (P2) が、(P2) 1 g 当たり < 20 mg の KOH の酸価を有する、請求項 1 または 2 に記載の水性分散液 (P)。

【請求項 4】

ポリマー樹脂 (P2) が、(P2) 1 g 当たり < 50 mg の KOH のヒドロキシル価を有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の水性分散液 (P)。

【請求項 5】

分散液 (P) の総質量に対して 35 ~ 75 wt % の範囲の固形分含量を有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の水性分散液 (P)。 10

【請求項 6】

ポリマー樹脂 (P1) が 15000 ~ 60000 g / mol の範囲の質量平均分子量 (M_w) を有し、ポリマー樹脂 (P2) が 5000 ~ 40000 g / mol の範囲の質量平均分子量 (M_w) を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の水性分散液 (P)。

【請求項 7】

(A1) 少なくとも、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の、互いに異なる少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の水性分散液 (P)、

(A2) 少なくとも 1 種の架橋剤、

(A3) 少なくとも 1 種の顔料、および 20

(A4) 任意に、少なくとも 1 種の添加剤

を含む、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するための水性コーティング組成物。

【請求項 8】

水性コーティング組成物の総質量に対して 20 ~ 35 wt % の範囲の、少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の固形分含量を有する、請求項 7 に記載の水性コーティング組成物。

【請求項 9】

架橋剤 (A2) が、少なくとも 1 種の任意にアルキル化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物である、請求項 7 または 8 に記載の水性コーティング組成物。 30

【請求項 10】

水性コーティング組成物の総質量に対して 25 ~ 45 wt % の範囲の量で少なくとも 1 種の顔料 (A3) を含む、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載の水性コーティング組成物。

【請求項 11】

少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するために、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の水性コーティング組成物を使用する方法。

【請求項 12】

少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆する方法であって、少なくとも 1 つの工程 (d) :

(d) 少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面を、トップコートの塗布のための請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆する工程
を含む、方法。

【請求項 13】

(a) 任意に、金属表面をクリーニングして汚れを除去する工程、

(b) 任意に、金属表面の少なくとも 1 つの面上に前処理コートを塗布する工程、

(c) 金属表面、または工程 (b) で任意に塗布された前処理コートの少なくとも 1 つの面上に、プライマーコートを塗布し、任意に、そうして塗布されたプライマーコートを硬 50

化する工程、

(d) 工程 (c) によりプライマーコートで被覆された金属表面を、トップコートの塗布のための請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆する工程、

(e) 工程 (d) により塗布されたトップコートを硬化する工程を含む、少なくとも 1 つの基材金属表面を少なくとも部分的に被覆する方法。

【請求項 14】

少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面を請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆することによって得ることができる、および / または請求項 12 または 13 に記載の方法によって得ることができる、トップコート。 10

【請求項 15】

請求項 12 または 13 に記載の方法によって得ることができる少なくとも部分的に被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、互いに異なる少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の水性分散液 (P) であって、(P1) は重合性炭素二重結合を有する少なくとも 1 種のポリウレタン樹脂の存在下でエチレン性不飽和モノマーを共重合することにより得ることができるコポリマーであり、(P2) は官能性ヒドロキシル基を有するポリエステルであって、ポリエステル 1 g 当たり < 25 mg の KOH の酸価を有しており、(P) は少なくとも 4 つの工程 (1)、(2)、(3)、および (4) を包含する方法によって得ることができる水性分散液 (P)、該水性分散液 (P) を含む水性コーティング組成物、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面を、該水性コーティング組成物を用いてトップコートで少なくとも部分的に被覆する方法、ならびにかかる方法によって得ることができる少なくとも部分的に被覆された基材に関する。 20

【背景技術】

【0002】

例えば自動車部品および車体部品のような平坦な薄壁金属部品、さらにはまた対応する部品を機器ケーシング、正面シート、天井クラッディング、または窓用形材のセクターから生産するには、例えば鋼またはアルミニウムシートのような適切な金属シートが、打ち抜きおよび / または穿孔のような慣用の技術を使って形作られる。より大きい金属部品は幾つかの個々の部品を一緒に溶接することによって組み立てができる。かかる部品を生産するための原料としてよく使用されるのは長い金属ストリップであり、これは当該金属の圧延によって生産され、貯蔵の目的で、また輸送をより容易にするために、巻き上げられてロール（「コイル」）を形成する。 30

【0003】

上述の金属部品は一般に腐食から保護しなければならない。特に自動車部門においては、殊に製造業者は長年にわたりサビの浸透に対して保証することが多いので、腐食防止の要件が極めて高い。 40

【0004】

この耐食処理は、例えば一緒に溶接された自動車車体のような完成した金属部品に対して行うことができる。しかし、現今では、耐食処理は、より早い時点で、すなわちこれらの部品を生産するために使用される実際の金属ストリップに対して、コイル塗装プロセスの一部として行われる。

【0005】

コイル塗装は、例えば鋼またはアルミニウムストリップのような平坦な圧延金属ストリップの、通常液体のコーティング組成物による、およそ 60 ~ 200 m / min のスピードにおける連続した一面または両面の塗装である。このコイル塗装は通常逆方向に回転す 50

るロールを用いたロール塗布で行われる。コイル塗装プロセスが行われた後、金属ストリップは一般に幾つかの異なる塗膜を有しており、そのうちの少なくとも1つが充分な腐食保護を担う。通常、金属ストリップに対する任意のクリーニング工程の後および薄い前処理コートの塗布後、プライマーのコートを前処理コートに塗布し、その後少なくとも1つのトップコートをプライマーコートに塗布する(2工程塗布)。或いは、前処理コートとプライマーの連続した塗布の代わりに、全体として1つのみのプライマーコートを塗布することも可能であり、このコートは、2工程塗布で塗布された前処理およびプライマーコートの結合であり、その場合少なくとも1つのトップコート(1工程塗布)に相当する。従来技術から公知のコイル塗装プロセスは、例えば国際公開第2006/079628号パンフレットに開示されている。こうして被覆された金属ストリップの(さらなる)金属加工は通常コイル塗装プロセスによる塗装の後まで行われないことを考えると、この目的で使用されるコーティング材料、特にトップコート材料は、非常に高い機械的安定性を示すことが必要とされ、また使用目的によっては、特に屋外区域で使用されることが多いという事実に鑑みると、非常に高い耐候性および/または耐薬品性も示すことが要求される。

【0006】

特に少なくとも1つのトップコートの塗布のためにコイル塗装プロセスで通常使用される液体コーティング組成物の欠点は、その中の有機溶媒の存在、さらに特定的には比較的不揮発性の有機溶媒の存在である。これらの有機溶媒の存在は、一般に、ポップマークの発生、すなわち、塗布されるそれぞれのコート内の、まだ閉じているまたは既に破裂している泡の発生を防止するために必要である。かかるポップマークはそれぞれのコート、より特定的にはトップコートの乾燥および/またはベーキング中に溶媒の過度に急速な蒸発または化学的架橋に由来する脱離生成物の結果として引き起こされる可能性があり、この理由から、それぞれのコーティング組成物は通常、ポッピングを防止するために、環境上の理由からは好ましくないが、比較的不揮発性の有機溶媒、例えばドデシルアルコールのような長鎖アルコール、長鎖グリコール、芳香族化合物、またはアルカンと混合される。なお、得られるコート、より特定的にはトップコートの、その下にあるプライマーコートのようなコーティングに対する効果的な湿潤、従って良好な接着特性を確保するためには、一般に使用される有機溶媒の存在が必要である。さらに、水性系で使用可能な慣用のバインダーを含む純粋に水性の慣用のコーティング組成物は得られるトップコートにおける充分な温度安定性、耐薬品性および耐水性および/または充分なUV安定性を確保できないので、特にトップコート組成物を製造するために使用されるコーティング組成物中の使用される有機溶媒の存在は通常必要である。

【0007】

しかしながら、コイル塗装プロセスのようなプロセスで、より特定的にはトップコートの生産のために使用することができ、一般に使用される組成物より環境上優しく、すなわち、有機溶媒、より特定的には比較的不揮発性の有機溶媒を実質的に含まないにもかかわらずポップマークの発生を防止するのに適している液体コーティング組成物に対するニーズが存在する。さらに、トップコートのようなコーティングを製造するのに適したこの種のコーティング組成物に対するニーズがあり、これらのコーティングは伝統的に使用されている溶媒を含むコーティング組成物と比べて温度安定性および/またはUV安定性およびまた接着特性の点で欠点を示さない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2006/079628号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、コイル塗装プロセスによりトップコートを製造するのに特に

10

20

30

40

50

適しており、さらに腐食保護改良効果を示す液状コーティング組成物を提供することである。より特定的に本発明の目的は、トップコートを製造するためにコイル塗装プロセスに使用される従来の液状コーティング組成物と比べて欠点をもたず、より特定的には利点を示すこの種の液状コーティング組成物を提供することである。さらに、特に本発明の目的は、殊に 25 μm 以下または 20 μm 以下の乾燥膜厚を示すトップコートが望まれるとき、一般に使用されている組成物より環境上穏やかで、より特定的には実質的に有機溶媒を含まないが、それにもかかわらずポップマークのような表面欠陥の発生を防止するために少なくとも同等に適切なこの種の液状コーティング組成物を提供することである。特に、本発明のさらなる目的は、UV 光の侵入および / または高温または極低温への曝露の点で欠点を示さず、下にあるプライマーから容易に取り外すことができない、トップコートのようなコーティングを製造するのに使用することができるこの種の液状コーティング組成物を提供することである。10

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、互いに異なる少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の水性分散液 (P) であって、

ポリマー樹脂 (P1) は、重合性炭素二重結合を有する少なくとも 1 種のポリウレタン樹脂の存在下におけるエチレン性不飽和モノマーの共重合により得ることができるコポリマーであり、

ポリマー樹脂 (P2) は、官能性ヒドロキシル基を有し、ポリエステル 1 g 当たり < 25 mg の KOH の酸価を有するポリエステルであり、20

ここで、水性分散液 (P) は、少なくとも以下の工程 (1)、(2)、(3)、および (4) :

(1) 少なくとも 1 種の有機溶媒中の少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P1) の分散液または溶液を製造する工程、

(2) 工程 (1) で得られた分散液または溶液および少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P2) の溶融物または溶液の混合物を製造する工程、

(3) 工程 (2) で得られた混合物に水を加える工程、

(4) 工程 (3) で得られた混合物から有機溶媒を除去して水性分散液 (P) を得る工程30

を含む方法により得ることができる水性分散液 (P) によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

従って、本発明は、先ず最初に、互いに異なる少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の、本発明のこの種の水性分散液 (P) を提供する。

【0012】

驚くべきことに、この種の水性分散液 (P) は、特に適切な基材にトップコートを塗布するのに使用することができる水性コーティング組成物のバインダー成分の一部として適していることが判明した。

【0013】

より特定的には、驚くべきことに、本発明の水性分散液 (P) を製造するのに使用される、少なくとも工程 (1)、(2)、(3)、および (4) を含む方法によって、水性コーティング組成物のバインダー成分としても使用されるポリマー樹脂 (P1) と組み合わせて、これまででは、例えばコイル塗装プロセスでトップコートを製造するのに適切な従来の溶媒を含むコーティング組成物のバインダー成分の一部として専ら使用されていたポリマー樹脂 (P2) を提供することが可能になることが判明した。40

【0014】

従って、本発明はさらに、

(A1) 少なくとも、互いに異なる少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P1) および (P2) の、本発明の水性分散液 (P) 、50

(A 2) 少なくとも 1 種の架橋剤、
 (A 3) 少なくとも 1 種の顔料、ならびに
 (A 4) 任意に、少なくとも 1 種の添加剤
 を含む、

少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するための水性コーティング組成物を提供する。

【0015】

従って、本発明の水性コーティング組成物は、好ましくは、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をコイル塗装プロセスによりトップコートで少なくとも部分的に被覆するのに使用されるトップコート組成物であるのが好ましい。

10

【0016】

本発明のコーティング組成物は、それが含む成分 (A 1) および (A 2) により、少なくとも 1 種のバインダー (A) を含む。このバインダー (A) は、より特定的には、少なくとも 1 種の架橋剤 (A 2) ならびに成分 (A 1) として使用される水性分散液 (P) 中に存在する少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) を含む。

【0017】

驚くべきことに、本発明の水性コーティング組成物は、より特定的にはコイル塗装プロセスで、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するのに適していることが判明した。

20

【0018】

さらに、驚くべきことに、本発明のコーティング組成物の特定の構成成分によって、特に水性コーティング組成物中の成分 (A 1) のおかげで、塗布されたコートにおける、例えばピンホールまたはポップマークのような表面欠陥、より特定的にはポップマークの発生を防止することが可能になるということが判明した。より特定的には、驚くべきことに、本発明のコーティング組成物は水性コーティング組成物、言い換えると有機溶媒を実質的に含まない種類の組成物であるのに、通常、かかる従来の溶媒を含むコーティング組成物はかかるポッピングを防止するために正確に使用する必要があるという事実にも関わらず、かかるポッピングが起こらないということが判明した。

【0019】

30

さらに、驚くべきことに、本発明の水性コーティング組成物は高い湿潤接着強度および腐食保護効果で注目に値するということが判明した。一般的に言って、その上、本発明のコーティング組成物は水性であり、従って有機溶媒を含む従来のコーティング組成物よりも環境上穏やかである点で注目に値する。

【0020】

さらに、驚くべきことに、本発明の水性コーティング組成物により、例えば、特にコイル塗装プロセスによって、特に最大 25 μm までまたは最大 20 μm まで、例えば 10 ~ 25 μm の範囲または 10 ~ 20 μm の範囲の乾燥膜厚で、上記の有利な特性、より特定的にはポッピングがないという特性を有するトップコートが得られるということが明らかになった。

40

【0021】

その上さらに、驚くべきことに、本発明の水性コーティング組成物はトップコートのようなコーティングを製造するのに適しており、得られるコーティングはプライマーコートのような下にあるコートに対する有効な接着特性が注目に値し、さらに、良好な光沢の点で注目に値するということが判明した。得られたコーティングは、さらに加えて、良好な温度安定性および / または UV 安定性で注目に値する。

【0022】

用語「ポップマーク」、「ピンホール」、「湿潤接着強度」、「流れ欠陥」、「コイル塗装」、および「コイル塗装材料」は当業者に公知であり、例えば Roempf Lexikon, Lacke and Druckfarben, Georg Thieme

50

Verlag 1998 に定義されている。

【0023】

例えば本発明の水性分散液 (P) および本発明の水性コーティング組成物に関して、本発明の意味で用語「含む」は1つの好ましい実施形態において「からなる」の意味を有する。この場合、本発明の水性分散液 (P) に関して、この好ましい実施形態において、成分の水、(P1)、および(P2)の他に、例えば(A4)のような本発明の水性分散液 (P) 中に任意に存在する後述の1種以上のさらなる成分が存在してもよい。その場合、本発明の水性コーティング組成物に関して、この好ましい実施形態において、成分(A1)、(A2)、および(A3)と共に、任意に、(A4)および/またはさらなる水が本発明のコーティング組成物中にさらに存在してもよい。成分の全ては、いずれの場合も、以下に述べるそれらの好ましい実施形態の1つにおいて、本発明のコーティング組成物および/または本発明の水性分散液 (P) 中に存在し得る。

【0024】

本発明の水性分散液 (P) 中に存在するポリマー樹脂 (P1) および (P2) ならびに水のwt%での割合は好ましくは合計で水性分散液 (P) の総質量に対して100wt%になる。

【0025】

本発明のコーティング組成物中に存在する成分(A1)、(A2)、(A3)、および任意に(A4)、ならびに水のwt%での割合は好ましくは合計でコーティング組成物の総質量に対して100wt%になる。

【0026】

本発明の水性分散液 (P) および本発明の水性コーティング組成物は各々液体希釈剤として水を含む。

【0027】

本発明の水性分散液 (P) および本発明のコーティング組成物に関して用語「水性」は、好ましくは、それぞれ、液体希釈剤として、すなわち液体溶媒および/または分散媒として、水を主成分として含み、従って少なくとも実質的に有機溶媒を含まない分散液 (P) およびコーティング組成物を指している。しかしながら、任意に、本発明の分散液 (P) および本発明のコーティング組成物は少なくとも1種の有機溶媒を小割合で含んでいてもよい。かかる有機溶媒の例としては、複素環式、脂肪族、または芳香族の炭化水素、単官能性もしくは多官能性アルコール、エーテル、エステル、ケトン、およびアミド、例えばN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチル-ホルムアミド、トルエン、キシレン、ブタノール、エチルグリコールおよびブチルグリコール、およびまたそれらの酢酸エステル、ブチルジグリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アセトン、イソホロン、またはこれらの混合物があり、例えば、より特定的にはメチルエチルケトン(MEK)および/またはメチルイソブチルケトン(MIBK)がある。これらの有機溶媒の割合は、いずれの場合も、本発明の水性分散液 (P) または本発明のコーティング組成物中に存在する液体希釈剤、すなわち、それぞれ液体溶媒および/または分散媒の総割合に対して、好ましくは20.0wt%以下、より好ましくは15.0wt%以下、非常に好ましくは10.0wt%以下、より特定的には5.0wt%以下または4.0wt%以下または3.0wt%以下、さらにより好ましくは2.5wt%以下または2.0wt%以下または1.5wt%以下、最も好ましくは1.0wt%以下または0.5wt%以下である。しかしより特定的には、本発明の水性分散液 (P) および本発明のコーティング組成物中には有機溶媒がない、すなわち、本発明の分散液 (P) および本発明のコーティング組成物は水を唯一の希釈剤として含む。

【0028】

水性分散液 (P)

本発明の水性分散液 (P) は、少なくとも工程(1)、(2)、(3)、および(4)：

10

20

30

40

50

(1) 少なくとも 1 種の有機溶媒中の少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P1) の分散液または溶液、好ましくは分散液を製造する工程、

(2) 工程 (1) で得られた分散液または溶液、好ましくは分散液、および少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P2) の溶融物または溶液、好ましくは溶融物の混合物を製造する工程、

(3) 工程 (2) で得られた混合物に水を加える工程、

(4) 工程 (3) で得られた混合物から有機溶媒を除去して水性分散液 (P) を得る工程

を含む方法によって得ることができる。

【0029】

この方法は、好ましくは、さらに、例えば、任意にOH基を含有する少なくとも 1 種の適切なアミンのような少なくとも 1 種の中和剤の添加によって、工程 (2) で得られた中間体の少なくとも部分的な中和の形態で、工程 (2) と (3) の間に行われる工程 (2a) を含み、このアミンは例えば 1 ~ 12 個の炭素原子を有することが可能である。ジメチルエタノールアミンはかかるアミンの一例である。

【0030】

工程 (1) は原理上任意の適切な有機溶媒を用いて行うことができる。かかる有機溶媒の例としては、複素環式、脂肪族、または芳香族炭化水素、単官能性もしくは多官能性アルコール、エーテル、エステル、ケトン、およびアミド、例えばN-メチル-ピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチル-ホルムアミド、トルエン、キシレン、ブタノール、エチルグリコールおよびブチルグリコール、ならびにそれらの酢酸エステル、ブチルジグリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、アセトン、イソホロン、またはこれらの混合物があり、例えば、より特定的にはメチルエチルケトン (MEK) および/またはメチルイソブチルケトン (MIBK) がある。

【0031】

工程 (1) および/または工程 (2) および/または工程 (2a) は、好ましくは、60 ~ 180 の範囲の温度、より特定的には 90 ~ 150 の範囲の温度で行われる。

【0032】

工程 (2) では、好ましくは、工程 (1) で得られた分散液または溶液を初めに採り、少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P2) の溶融物または溶液、好ましくは溶融物と混ぜる。少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P2) の溶液を工程 (2) で使用する場合、これは好ましくは少なくとも 1 種の有機溶媒中の (P2) の溶液である。

【0033】

工程 (3) は好ましくは脱イオン水を使用する。工程 (3) で得られる混合物は好ましくは分散液である。

【0034】

工程 (4) は、例えば減圧の適用または高温および/または真空での留去により遂行することができる。工程 (1) で使用された溶媒を含有する分散液または溶液のため、工程 (4) で得られる水性分散液 (P) は、例えばMEK および/またはMIBK のような小割合の有機溶媒を含む可能性があるが、この割合は、いずれの各場合も、水性分散液 (P) の総質量に対して、最大で、0.2 ~ 1.5 wt %、好ましくは 0.2 ~ 1.0 wt %、より好ましくは 0.2 ~ 0.6 wt % の範囲である。

【0035】

水性分散液 (P) 中のポリマー樹脂 (P1) と (P2) の互いに対する相対質量比は、それぞれの場合、それらの固形分含量に基づいて、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 5 の範囲、より好ましくは 4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲、非常に好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 の範囲、殊に好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 2 の範囲、さらにより好ましくは 1.5 : 1 ~ 1.1 : 1.5 の範囲または 1.2 : 1 ~ 1 : 1.2 の範囲である。

【0036】

10

20

30

40

50

本発明の水性分散液(P)は、いずれの場合も、分散液(P)の総質量に対して、好ましくは 30 ~ 80 wt %、より好ましくは 35 ~ 75 wt %、非常に好ましくは 40 ~ 70 wt %、殊に好ましくは 40 ~ 65 wt % の範囲の固体分含量を有する。

本発明の水性分散液(P)は、均一分散液であることが好ましい。本発明の水性分散液(P)に含まれる粒子は、100 nm ~ 500 nm、より好ましくは 150 ~ 400 nm、極めて好ましくは 150 ~ 250 nm の範囲の平均粒子径を有することが好ましい。対象となる数値は、エタノール中でのレーザー回折によって、Malvern Instruments Ltd. UK 製の Mastersizer 2000 装置によって決定されるサンプル体積(D50 - メジアン値)に基づく平均粒子径である。

【0037】

10

ポリマー樹脂 P 1

ポリマー樹脂(P 1)は、重合性炭素二重結合を有する少なくとも 1 種のポリウレタン樹脂の存在下におけるエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができるコポリマーである。かかるコポリマーは、例えば国際公開第 91 / 15528 号パンフレットから公知であり、従って当業者は容易に製造することができる。

【0038】

20

本発明の水性分散液(P)を製造するのに使用されるポリマー樹脂(P 1)は少なくとも 1 種の有機溶媒中分散液または溶液のポリマー樹脂(P 1)であるのが好ましい。かかるポリマー樹脂(P 1)の対応する分散液は好ましくは、いずれの場合も、分散液の総質量に対して、35 ~ 80 wt % の範囲、より好ましくは 40 ~ 75 wt % の範囲、非常に好ましくは 45 ~ 75 wt % の範囲、最も好ましくは 50 ~ 70 wt % の範囲の非揮発分割合、すなわち固体分割合を有する。

【0039】

ポリマー樹脂(P 1)は好ましくは、2000 ~ 100000 g / mol、より好ましくは 5000 ~ 80000 g / mol、非常に好ましくは 15000 ~ 60000 g / mol、より特定的には 30000 ~ 55000 g / mol または 35000 ~ 50000 g / mol の質量平均分子量を有する。質量平均分子量を決定する方法は後に記載する。

【0040】

30

ポリマー樹脂(P 1)は好ましくは、100 ~ 50000 g / mol、より好ましくは 1000 ~ 40000 g / mol、非常に好ましくは 2500 ~ 25000 g / mol、より特定的には 3000 ~ 20000 g / mol または 4000 ~ 15000 g / mol の数平均分子量を有する。数平均分子量を決定する方法は後に記載する。

【0041】

ポリマー樹脂(P 1)は好ましくは、ポリマー樹脂(P 1) 1 g 当たり 5 ~ 200、より好ましくは 10 ~ 150、非常に好ましくは 15 ~ 100、より特定的には 20 ~ 50 または 25 ~ 40 mg の KOH の酸価を有する。酸価を決定する方法は後に記載する。

【0042】

40

本発明に従って使用されるポリマー樹脂(P 1)は官能性 OH 基を有するのが好ましい。ポリマー樹脂(P 1)は好ましくは、ポリマー樹脂(P 1) 1 g 当たり 5 ~ 100、より好ましくは 10 ~ 90、非常に好ましくは 20 ~ 80、より特定的には 30 ~ 70 または 40 ~ 60 mg の KOH の OH 値(ヒドロキシル値)を有する。ヒドロキシル値を決定する方法は後に記載する。

【0043】

ポリマー樹脂(P 1)を製造するのに使用される重合性炭素二重結合を有するポリウレタン樹脂は好ましくは、平均して 1 分子当たり 0.05 ~ 1.1、好ましくは 0.2 ~ 0.9、より好ましくは 0.3 ~ 0.7 個の重合性炭素二重結合を有する。ポリマー樹脂(P 1)を製造するのに使用されるポリウレタン樹脂はポリウレタン樹脂 1 g 当たり 0 ~ 2 mg の KOH の酸価を有するのが好ましい。

【0044】

ポリマー樹脂(P 1)を製造するのに使用される重合性炭素二重結合を有するポリウレ

50

タン樹脂は好ましくは、少なくとも、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、少なくとも 1 種のポリオール、より好ましくは少なくとも 1 種のポリエステルポリオールとの反応により得ることができる。

【 0 0 4 5 】

例えはジイソシアネートのようなポリイソシアネートとして、好ましくは(ヘテロ)脂肪族、(ヘテロ)脂環式、(ヘテロ)芳香族、または(ヘテロ)脂肪族-(ヘテロ)芳香族ジイソシアネートが使用される。好ましいジイソシアネートは 2 ~ 3 6、より特定的には 6 ~ 1 5 個の炭素原子を含有するものである。好ましい例はエチレン 1, 2 - ジイソシアネート、テトラメチレン 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4 - (2, 4, 4) - トリメチルヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート(TMDI)、1, 3 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 9 - ジイソシアネート - 5 - メチルノナン、1, 8 - ジイソシアネート - 2, 4 - ジメチルオクタン、ドデカン 1, 1 2 - ジイソシアネート、, , - ジイソシアネートジプロピルエーテル、シクロブテン 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - および - 1, 4 - ジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 4 - ジイソシアネートメチル - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルシクロヘキサン、デカヒドロ - 8 - メチル(1, 4 - メタノ - ナフタレン - 2(または 3), 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノ - インダン - 1(または 2), 5(または 6) - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 1(または 2), 5(または 6) - イレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート(H 6 - TDI)、トルエン 2, 4 - および / または 2, 6 - ジイソシアネート(TDI)、ペルヒドロジフェニルメタン 2, 4' - ジイソシアネート、ペルヒドロジフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート(H_{1,2}MDI)、4, 4' - ジイソシアネート - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジイソシアネート - 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6' - オクタメチルジシクロヘキシルメタン、, , - ジイソシアネート - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 4 - ジイソシアネートメチル - 2, 3, 5, 6 - テトラメチルベンゼン、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアネートベンタン(MPDI)、2 - エチル - 1, 4 - ジイソシアネートブタン、1, 1 0 - ジイソシアネートデカン、1, 5 - ジイソシアネートヘキサン、1, 3 - ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4 - ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ナフチレンジイソシアネート、2, 5(2, 6) - ビス(イソシアネートメチル)ビサイクル - [2. 2. 1] ヘプタン(NBDI)、およびまたこれらの化合物の任意の混合物である。より高級のイソシアネート官能性のポリイソシアネートも使用することができる。かかる例は三量体化したヘキサメチレンジイソシアネートおよび三量体化したイソホロンジイソシアネートである。さらに、ポリイソシアネートの混合物も利用することができる。殊に好ましいのはトルエン 2, 4 - ジイソシアネートおよび / またはトルエン 2, 6 - ジイソシアネート(TDI)、またはトルエン 2, 4 - ジイソシアネートとトルエン 2, 6 - ジイソシアネートの異性体混合物、および / またはジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)および / またはヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート(HDI)である。殊に好ましいのはポリウレタン樹脂を製造するのに使用されるポリイソシアネートとしての HDI である。

【 0 0 4 6 】

重合性炭素二重結合を有し、ポリマー樹脂(P1)を製造するのに使用されるポリウレタン樹脂のポリオール成分として、ポリエステルポリオールおよび / またはポリエーテルポリオールを使用するのが好ましい。ポリエステルポリオールが特に好ましい。従って、本発明に従って使用されるポリウレタン樹脂はポリエステル - ポリウレタン樹脂であるのが好ましい。従って、ポリエステルポリオールをプレポリマーポリオール成分として使用するのが好ましい。殊に適切なポリエステルポリオールは、少なくとも 1 種のジオール、

10

20

30

40

50

例えばエチレングリコール、プロピレングリコール(1,2-プロパンジオール)、トリメチレングリコール(1,3-プロパンジオール)、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオールおよび/または1,6-ヘキサンジオール、または1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)のような少なくとも1種のトリオールのような少なくとも1種のポリオール、および少なくとも1種のジカルボン酸、例えばアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルト-フタル酸および/またはジメチロールプロピオン酸、および/またはジカルボン酸エステルおよび/または無水フタル酸のようなジカルボン酸無水物のような少なくとも1種のジカルボン酸誘導体に由来する化合物である。殊に好ましいのは、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のジオールおよび/またはトリオール、ならびにアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルト-フタル酸、ジメチロールプロピオン酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のジカルボン酸(または少なくとも1種のジカルボン酸誘導体)に由来する、プレポリマー-ポリオール成分として使用されるこの種のポリエステルポリオールである。好ましくは少なくとも1種のかかるポリエステルポリオールは、ポリマー樹脂(P1)を製造するための少なくとも1種のポリイソシアネート、より特定的にはHDIおよび/またはIPDIと共に使用される。

【0047】

ポリマー樹脂(P1)を製造するのに使用されるポリウレタン樹脂は、架橋反応を可能にする反応性官能基として重合性炭素二重結合を有する。これらの反応性官能基は好ましくは、アリル基のようなビニル基および(メタ)アクリレート基ならびにまたこれらの混合物からなる群から選択される。特に好ましいのは、アリル基のようなビニル基、より特定的にはアリルエーテル基である。

【0048】

ポリマー樹脂(P1)を製造するのに使用される少なくとも1種のポリウレタン樹脂を製造する際、重合性炭素二重結合を反応性の官能基としてポリマー中に導入するために、少なくとも1種のポリイソシアネートおよび例えば少なくとも1種のポリエステルポリオールのような少なくとも1種のポリオールのみでなく、少なくとも1種のジオールのような少なくとも1種のさらなるポリオールもモノマーとして使用してポリウレタン樹脂を製造する。このモノマーは反応性の官能基として少なくとも1つの重合性炭素二重結合を有し、好ましくはさらにまた例えば少なくとも1つのヒドロキシル基のようなイソシアネート基に対して反応性である少なくとも1つの基も有する。反応性官能基、より好ましくはアリル基のようなビニル基、アリルエーテル基、および(メタ)アクリレート基、ならびにまたこれらの混合物からなる群から選択される反応性官能基として少なくとも1つの重合性炭素二重結合も有するモノマーとして少なくとも1種のジオールを使用するのが好ましい。特に好ましいのはビニル基、より特定的にはアリルエーテル基である。好ましく使用される1のかかるモノマーはトリメチロールプロパンモノアリルエーテルである。あるいは、および/または、さらに、グリセロールモノアリルエーテル、ペントエリトリトルモノアリルエーテル、およびペントエリトリトルジアリルエーテル、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のポリオールを使用することも可能である。

【0049】

従って、ポリマー樹脂(P1)を製造するのに使用されるポリウレタン樹脂中に存在する重合性炭素二重結合は好ましくはモノマーとして適切なポリオール成分、より特定的にはジオール成分の選択によってポリウレタン樹脂中に導入される。従って、少なくとも1のかかる重合性炭素二重結合がこれらのモノマー中に既に存在する。特に好ましくは、ポリマー樹脂(P1)を製造するのに使用されるポリウレタン樹脂は、好ましくはポリオール成分としてトリメチロールプロパンモノアリルエーテルの選択によりポリウレタン樹脂中に組み入れられたアリルエーテル基を重合性炭素二重結合として有する。得られたポリウレタンセグメント中にまだ存在するイソシアネート基は、任意に、トリメチロールブ

10

20

30

40

50

ロパンのような少なくとも 1 種のポリオールとの反応によって、イソシアネート基が検出できなくなるまで変換してもよい。ポリウレタンセグメントは、任意に、ジラウリン酸ジブチルスズのような少なくとも 1 種の触媒の添加により製造してもよい。ポリウレタンセグメントは、好ましくは、例えばメチルエチルケトン (M E K) および / またはメチルイソブチルケトン (M I B K) のような有機溶媒中で製造される。

【 0 0 5 0 】

本発明に従って使用されるポリマー樹脂 (P 1) を製造するには、得られる少なくとも 1 つの重合性炭素二重結合を有するポリウレタン樹脂を、エチレン性不飽和モノマーの存在下で共重合する。任意にさらなるモノマーも共重合してもよいが、重合性炭素二重結合はもたない。

10

【 0 0 5 1 】

ポリマー樹脂 (P 1) を製造するためのエチレン性不飽和モノマーとして使用され得るモノマーは、好ましくは、アクリル酸またはメタクリル酸の脂肪族および脂環式エステル ((メタ)アクリレート)、分子内に少なくとも 1 つのヒドロキシル基を担持するエチレン性不飽和モノマー、好ましくは分子内に少なくとも 1 つのヒドロキシル基を担持する (メタ)アクリレート、分子内に少なくとも 1 つのカルボキシル基を担持するエチレン性不飽和モノマー、好ましくは (メタ)アクリル酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される。特に好ましくは、エチレン性不飽和モノマーは、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アルキル基に 20 個までの炭素原子を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレート、例えば、メチル (メタ)アクリレート、エチル (メタ)アクリレート、n - プロピル (メタ)アクリレート、イソプロピル (メタ)アクリレート、n - ブチル (メタ)アクリレート、t e r t - ブチル (メタ)アクリレート、n - ヘキシル (メタ)アクリレート、エチルヘキシル (メタ)アクリレート、ステアリル (メタ)アクリレートおよびラウリル (メタ)アクリレート、またはこれらのモノマーの混合物、アクリル酸および / またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば 2 - ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシブチル (メタ)アクリレート、および 4 - ヒドロキシブチル (メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、エタンジオールジ (メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ)アクリレート、ペンタエリトリトールジ (メタ)アクリレート、およびアリル (メタ)アクリレートからなる群から選択される。ポリマー樹脂 (P 1) を製造するのに殊に好ましいエチレン性不飽和モノマーは n - ブチル (メタ)アクリレート、メチル (メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

20

【 0 0 5 2 】

本発明の目的から「(メタ)アクリル」または「(メタ)アクリレート」という表現はいずれの場合も、それぞれ「メタクリル」および / または「アクリル」ならびに「メタクリレート」および / または「アクリレート」の意味を包含する。

30

【 0 0 5 3 】

共重合は、例えば、t e r t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートのような少なくとも 1 種の開始剤を用いて開始することができる。共重合は好ましくは、例えばメチルエチルケトン (M E K)、および / またはメチルイソブチルケトン (M I B K) のような有機溶媒中で行われる。

40

【 0 0 5 4 】

ポリマー樹脂 P 2

ポリマー樹脂 (P 2) は、官能性ヒドロキシル基およびポリエステル 1 g 当たり < 25 mg の K O H の酸価を有するポリエステルである。任意に、2 種の異なるポリマー樹脂 (P 2) の混合物を使用することが可能である。

50

【0055】

本発明の水性分散液を製造する方法の工程(2)は、ポリマー樹脂(P2)の溶融物を使用するならば100wt%の固形分を有するポリマー樹脂(P2)を使用するのが好ましい。

【0056】

ポリマー樹脂(P2)は好ましくは、1000~100000g/mol、より好ましくは2000~80000g/mol、非常に好ましくは3000~60000g/mol、より特定的には4000~55000g/molまたは5000~50000g/molの質量平均分子量を有する。質量平均分子量を決定する方法は後に記載する。

【0057】

ポリマー樹脂(P2)は好ましくは、100~50000g/mol、より好ましくは2000~40000g/mol、非常に好ましくは3000~25000g/mol、より特定的には5000~20000g/molまたは1000~10000g/molの数平均分子量を有する。数平均分子量を決定する方法は後に記載する。

【0058】

ポリマー樹脂(P2)は、(P2)1g当たり<25mgのKOH、好ましくは(P2)1g当たり<20mgのKOH、より好ましくは(P2)1g当たり<18mgのKOHの酸価を有する。ポリマー樹脂(P2)は好ましくは、ポリマー樹脂(P2)1g当たり0~<25、より好ましくは0~<2、非常に好ましくは1~<25、より特定的には1~<20または1~<18mgのKOHの酸価を有する。酸価を決定する方法は後に記載する。

【0059】

本発明に従って使用されるポリマー樹脂(P2)は好ましくは官能性OH基を有する。ポリマー樹脂(P2)は好ましくは、ポリマー樹脂(P2)1g当たり5~100、より好ましくは10~90、非常に好ましくは20~80、より特定的には30~70または40~60mgのKOHのOH価(ヒドロキシル価)を有する。ヒドロキシル価を決定する方法は後に記載する。もう一つ別の好ましい実施形態において、ポリマー樹脂(P2)は好ましくは、(P2)1g当たり<75mg、より好ましくは<60mg、非常に好ましくは<50mgのKOHのヒドロキシル価を有する。

【0060】

ポリマー樹脂(P2)として適切なこの種のポリエステルは、好ましくは、例えば少なくとも1種のジオールおよび/またはトリオールのような少なくとも1種のポリオール、ならびに例えば少なくとも1種のジカルボン酸のような少なくとも1種のポリカルボン酸、および/または対応する無水物から誘導される。適切なポリオールは、例えば、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、およびこれらの混合物である。適切なポリカルボン酸は、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルト-フタル酸、ジメチロールプロピオン酸、およびヘキサヒドロフタル酸無水物、ならびにこれらの混合物である。

【0061】

ポリマー樹脂(P1)は15000~60000g/molの範囲の質量平均分子量(M_w)を有するのが好ましく、ポリマー樹脂(P2)は5000~40000g/molの範囲の質量平均分子量(M_w)を有するのが好ましい。

【0062】

水性コーティング組成物

本発明は、さらに、

(A1)少なくとも、少なくとも2種のポリマー樹脂(P1)および(P2)の本発明の水性分散液(P)、

(A2)少なくとも1種の架橋剤、

(A3)少なくとも1種の顔料、ならびに

10

20

30

40

50

(A 4) 任意に、少なくとも 1 種の添加剤を含む、好ましくはコイル塗装プロセスで、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するための水性コーティング組成物を提供する。

【0063】

本発明のコーティング組成物は、それが含んでいる成分 (A 1) および (A 2) により、少なくとも 1 種のバインダー (A) を含む。このバインダー (A) はより特定的には、少なくとも 1 種の架橋剤 (A 2) ならびに成分 (A 1) として使用される水性分散液 (P) 中に存在する少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) を含む。用語「バインダー」とは、本発明の意味で、DIN EN ISO 4618 (ドイツ版、2007 年 3 月) に従い、好ましくは、本発明のコーティング組成物のようなコーティング組成物の、好ましくは薄膜形成を担う非揮発分割合を指す。従って、組成物中に存在する成分 (A 3) のような顔料、および存在し得る任意の充填剤は、用語「バインダー」に含まれない。非揮発分割合は、後に記載される方法により DIN EN ISO 3251 (2008 年 6 月) に従って決定することができる。用語「バインダー」は、より特定的には、コーティング組成物中に存在し薄膜形成を担う成分 (A 1) のポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) を指す。用語「バインダー」はさらに、コーティング組成物中に存在する架橋剤、すなわち成分 (A 2) を包含する。

【0064】

本発明の水性分散液 (P) に関する記載した全ての好ましい実施形態はまた、本発明の水性コーティング組成物の成分 (A 1) として存在する成分 (P 1) および (P 2) を含むこの水性分散液 (P) の使用に関する好ましい実施形態である。

【0065】

ポリマー樹脂 (P 1) およびポリマー樹脂 (P 2) はいずれも、架橋反応を可能にする反応性の官能基を有するのが好ましい。これに関する、当業者に公知のいかなる普通の架橋可能な反応性官能基も架橋可能な反応性官能基と考えられる。ポリマー樹脂 (P 2) は OH 基を有する。ポリマー樹脂 (P 1) も OH 基を有するのが好ましい。ポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) は自己架橋または外部架橋し得、好ましくは外部架橋する。従って、架橋反応を可能にするために、本発明のコーティング組成物はポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) だけでなく少なくとも 1 種の架橋剤 (A 2) も含む。

【0066】

本発明のコーティング組成物はバインダー (A) 以外のバインダーを含有しないのが好ましい。

【0067】

本発明に従って使用される水性コーティング組成物中に存在するバインダー (A) は熱的に架橋可能であるのが好ましい。バインダー (A) は好ましくは室温より高い基材温度、すなわち 18 ~ 23 の基材温度に加熱すると架橋可能である。バインダー (A) は好ましくは、80、より好ましくは 110、非常に好ましくは 130、殊に好ましくは 140 の基材温度でのみ架橋可能である。バインダー (A) が 100 ~ 275、より好ましくは 125 ~ 275、非常に好ましくは 150 ~ 275、殊に好ましくは 175 ~ 275 の範囲の基材温度で架橋可能であるのが特に有利であり、200 ~ 275、最も好ましくは 225 ~ 275 であるのがさらに好ましい。

【0068】

本発明の水性コーティング組成物は好ましくは、いずれの場合もコーティング組成物の総質量に対して 30 ~ 80 wt %、より好ましくは 35 ~ 77.5 wt %、非常に好ましくは 40 ~ 75 wt %、殊に好ましくは 40 ~ 70 wt % の範囲の固形分含量を有する。

【0069】

本発明の水性コーティング組成物は、少なくとも 2 種のポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) について、いずれの場合も水性コーティング組成物の総質量に対して好ましくは 15 ~ 45 wt %、より好ましくは 20 ~ 40 wt %、非常に好ましくは 20 ~ 35 wt %

10

20

30

40

50

、より特定的には 25 ~ 35 wt % の範囲の固形分含量を有する。

【0070】

本発明のコーティング組成物は成分 (A2) として少なくとも 1 種の架橋剤を含んでいる。

【0071】

架橋剤 (A2) は熱架橋および / または硬化に適しているのが好ましい。かかる架橋剤は当業者に公知である。架橋を促進するために、適切な触媒を水性コーティング組成物に加えてもよい。

【0072】

当業者に公知の全ての普通の架橋剤 (A2) を、本発明の水性コーティング組成物を製造するのに使用することができる。適切な架橋剤の例は、アミノ樹脂、無水物基を含有する樹脂または化合物、エポキシド基を含有する樹脂または化合物、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、カーボネート基を含有する樹脂または化合物、ブロック化および / または非ブロック化ポリイソシアネート、 - ヒドロキシアルキルアミド、およびまた平均して少なくとも 2 個のエステル交換可能な基を有する化合物である。最後のものの例は、マロン酸ジエステルとポリイソシアネートとの、または多価アルコールおよびマロン酸のエステルおよび部分エステルとモノイソシアネートとの反応生成物である。架橋剤としてブロック化ポリイソシアネートが選択される場合、本発明に従って使用される水性コーティング組成物は 1 - 成分 (1 - K) 組成物として調合される。架橋剤として非ブロック化ポリイソシアネートが選択される場合、水性コーティング組成物は 2 - 成分 (2 - K) 組成物として調合される。

【0073】

1 つの特に好ましい架橋剤 (A2) は、ブロック化ポリイソシアネートおよびメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物のようなメラミン樹脂、より特定的にはエーテル化 (アルキル化) メラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物からなる群から選択される。

【0074】

利用することができるブロック化ポリイソシアネートは、例えば、イソシアネート基がある化合物と反応していてブロック化ポリイソシアネートが形成されているジイソシアネートのようなあらゆる所望のポリイソシアネートであり、この形成されたブロック化ポリイソシアネートは、例えば室温、すなわち 18 ~ 23 の温度では、特にヒドロキシル基のような反応性の官能基に対して抵抗性であるが、例えば 80 、より好ましくは 110 、非常に好ましくは 130 、殊に好ましくは 140 、または 90 ~ 300 もしくは 100 ~ 250 、より好ましくは 125 ~ 250 、非常に好ましくは 150 ~ 250 のような高温では反応する。ブロック化ポリイソシアネートの製造においては、架橋に適したあらゆる有機ポリイソシアネートを使用することが可能である。例えばジイソシアネートのようなポリイソシアネートとして、好ましくは (ヘテロ) 脂肪族、 (ヘテロ) 脂環式、 (ヘテロ) 芳香族、または (ヘテロ) 脂肪族 - (ヘテロ) 芳香族ジイソシアネートが使用される。好ましいジイソシアネートは 2 ~ 36 、より特定的には 6 ~ 15 個の炭素原子を含有するものである。好ましい例はエチレン 1,2 - ジイソシアネート、テトラメチレン 1,4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン 1,6 - ジイソシアネート (HDI) 、 2,2,4 - (2,4,4) - トリメチルヘキサメチレン 1,6 - ジイソシアネート (TMDI) 、 1,3 - ビス (1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル) ベンゼン、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 、 1,9 - ジイソシアネート - 5 - メチルノナン、 1,8 - ジイソシアネート - 2,4 - ジメチルオクタン、ドデカン 1,12 - ジイソシアネート、 , , - ジイソシアネートジプロピルエーテル、シクロブテン 1,3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1,3 - および -1,4 - ジイソシアネート、 3 - イソシアネートメチル - 3,5,5 - トリメチル - シクロヘキシリソシアネート (イソホロンジイソシアネート、 IPDI) 、 1,4 - ジイソシアネートメチル - 2,3,5,6 - テトラメチルシクロヘキサン、デカヒドロ - 8 - メチル (1,4 - メタノ - ナフタレン - 2 (または 3) , 5 - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4

10

20

30

40

50

, 7 - メタノ - インダン - 1 (または 2) , 5 (または 6) - イレンジメチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ - 4 , 7 - メタノインダン - 1 (または 2) , 5 (または 6) - イレンジイソシアネート、2 , 4 - および / または 2 , 6 - ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート (H 6 - T D I) 、トルエン 2 , 4 - および / または 2 , 6 - ジイソシアネート (T D I) 、ペルヒドロジフェニルメタン 2 , 4 ' - ジイソシアネート、ペルヒドロジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート (H _{1 , 2} M D I) 、4 , 4 ' - ジイソシアネート - 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチルジシクロヘキシルメタン、4 , 4 ' - ジイソシアネート - 2 , 2 ' , 3 , 3 ' , 5 , 5 ' , 6 , 6 ' - オクタメチルジシクロヘキシルメタン、, , - ジイソシアネート - 1 , 4 - ジエチルベンゼン、1 , 4 - ジイソシアネートメチル - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルベンゼン、2 - メチル - 1 , 5 - ジイソシアネートペンタン (M P D I) 、2 - エチル - 1 , 4 - ジイソシアネートブタン、1 , 1 0 - ジイソシアネートデカン、1 , 5 - ジイソシアネートヘキサン、1 , 3 - ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1 , 4 - ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ナフチレンジイソシアネート、2 , 5 (2 , 6) - ビス (イソシアネートメチル) ビサイクル - [2 . 2 . 1] ヘプタン (N B D I) 、およびまたこれらの化合物の任意の混合物である。より高級のイソシアネート官能性のポリイソシアネートも使用することができる。かかる例は三量体化したヘキサメチレンジイソシアネートおよび三量体化したイソホロンジイソシアネートである。さらに、ポリイソシアネートの混合物も利用することができる。殊に好ましいのはトルエン 2 , 4 - ジイソシアネートおよび / またはトルエン 2 , 6 - ジイソシアネート (T D I) 、またはトルエン 2 , 4 - ジイソシアネートとトルエン 2 , 6 - ジイソシアネートの異性体混合物、および / またはジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) および / またはヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (H D I) である。殊に好ましいのはポリウレタン樹脂を製造するのに使用されるポリイソシアネートとしての H D I である。

【 0 0 7 5 】

適切な架橋剤 (A 2) として同様に有用なのは、メラミン樹脂、好ましくはメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物、より特定的には任意にエーテル化された (アルキル化、例えば C ₁ - C ₆ アルキル化のような) メラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物であり、これらは水に分散または溶解することができる。その水溶性または水分散性は、可能な限り低くすべきである縮合の程度は別として、エーテル化用成分に依存し、アルカノールまたはエチレングリコールモノエーテル系の最も低いメンバーのみが水溶性の縮合物を生成する。特に好ましいのは、少なくとも 1 種の C ₁ - 6 アルコール、好ましくは少なくとも 1 種の C ₁ - 4 アルコール、より特定的にはメタノール (メチル化) でエーテル化されたメラミン樹脂、例えばメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物である。任意のさらなる添加剤として可溶化剤を使用する場合、エタノール、プロパノールおよび / またはブタノールでエーテル化されたメラミン樹脂、より特定的には対応するエーテル化メラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物を水性相に溶解または分散することも可能である。

【 0 0 7 6 】

1 つの好ましい実施形態において、本発明のコーティング組成物の架橋剤 (A 2) は、水に分散可能または可溶性の少なくとも 1 種のメラミン樹脂、好ましくは水に分散可能または可溶性の少なくとも 1 種のメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物、より特定的には水に分散可能または可溶性の少なくとも 1 種のエーテル化 (アルキル化) 、好ましくはメチル化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物である。

【 0 0 7 7 】

従って、本発明の水性コーティング組成物は、好ましくは、架橋剤 (A 2) として、少なくとも 1 種の任意にアルキル化されたメラミン - ホルムアルデヒド縮合生成物を含む。本発明の水性コーティング組成物は、それぞれの固形分含量に基づいて、好ましくは、ポリマー樹脂 (P 1) および (P 2) の総質量に対して 5 ~ 3 5 w t % の量で、好ましくは 1 0 ~ 3 0 w t % の量で、より好ましくは 1 5 ~ 2 5 w t % の量で架橋剤 (A 2) を含む。

【0078】

水性コーティング組成物は好ましくは、水性コーティング組成物の総質量に対して1～20wt%の量で、好ましくは2～15wt%の量で、より好ましくは3～10wt%の量で架橋剤(A2)を含む。

【0079】

本発明のコーティング組成物は成分(A3)として少なくとも1種の顔料を含む。

【0080】

この種の顔料は、好ましくは、有機および無機、着色および体质顔料からなる群から選択される。適切な無機着色顔料の例は、亜鉛白、硫化亜鉛、またはリトポンのような白色顔料；カーボンブラック、鉄マンガンブラック、またはスピネルブラックのような黒色顔料；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、またはウルトラマリングリーン、コバルトブルー、ウルトラマリンブルー、またはマンガンブルー、ウルトラマリンバイオレットまたはコバルトバイオレットおよびマンガンバイオレット、赤色酸化鉄、硫セレン化カドミウム、モリブデンレッドまたはウルトラマリンレッドのような有彩顔料；褐色酸化鉄、混合ブラウン、スピネル相、およびコランダム相、またはクロムオレンジ；または鉄黄、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、カドミウム亜鉛硫化物、クロムイエロー、またはバナジウム酸ビスマスである。適切な有機着色顔料の例は、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アントラキノン顔料、ベンズイミダゾール顔料、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ジオキサジン顔料、インダントロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチニン顔料、チオインジゴ顔料、金属錯体顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料、またはアニリンブラックである。適切な体质顔料または充填剤の例は、チョーク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクまたはカオリンのようなケイ酸塩、シリカ、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムのような酸化物、または繊物纖維、セルロース纖維、ポリエチレン纖維、またはポリマー粉末のような有機充填剤であり；さらなる詳細については、Roempf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, pages 250 ff., 「Fillers」を参照されたい。

【0081】

少なくとも1種の顔料(A3)として特に好ましいのは、二酸化チタンおよび/または亜鉛白、硫化亜鉛および/またはリトポンのような白色顔料である。

【0082】

さらに、水性コーティング組成物中に存在する顔料(A3)としてエフェクト顔料を使用してもよい。当業者はエフェクト顔料の概念に精通している。エフェクト顔料はより特定的には、視覚効果または色彩および視覚効果、より特定的には視覚効果を付与する顔料である。顔料の対応する分類はDIN 55944(2011年12月)に従って行うことができる。エフェクト顔料は、好ましくは有機および無機の視覚効果ならびに色彩および視覚効果エフェクト顔料からなる群から選択され、より好ましくは有機および無機の視覚効果または色彩および視覚効果エフェクト顔料からなる群から選択される。有機および無機の視覚効果ならびに色彩および視覚効果エフェクト顔料はより特定的には、任意に被覆された金属エフェクト顔料、任意に被覆された金属酸化物エフェクト顔料、任意に被覆された金属および非金属からなるエフェクト顔料、ならびに任意に被覆された非金属エフェクト顔料からなる群から選択される。例えばケイ酸塩で被覆された金属エフェクト顔料のような任意に被覆された金属エフェクト顔料は、より特定的にはアルミニウムエフェクト顔料、鉄エフェクト顔料、または銅エフェクト顔料である。殊に好ましいのは、例えばケイ酸塩で被覆されたような任意に被覆されたアルミニウムエフェクト顔料、より特定的にはStapa(登録商標)Hydrolac、Stapa(登録商標)Hydroxal、Stapa(登録商標)Hydrolux、およびStapa(登録商標)Hydrolan、最も好ましくはStapa(登録商標)HydroluxおよびStapa(登録商標)HydrolanのようなEckartから市販されている製品である。本發

10

20

20

30

40

50

明に従って使用されるエフェクト顔料、より特定的には例えばケイ酸塩で被覆されたような任意に被覆されたアルミニウムエフェクト顔料は、例えば小葉形態および／または小板形態、より特定的には（コーン）フレーク形態または1ドル硬貨形態のような当業者に公知の任意の慣用の形態で存在することができる。金属および非金属からなるエフェクト顔料は、より特定的には、例えば欧州特許出願公開第0562329号明細書に記載されている種類の酸化鉄で被覆された小板形状のアルミニウム顔料；金属、より特定的にはアルミニウムで被覆されたガラス小葉；または金属、より特定的にはアルミニウムで作成された反射層を含み、色彩の急変を示す干渉顔料である。非金属エフェクト顔料はより特定的には真珠光沢顔料、殊に雲母顔料；金属酸化物で被覆された小板形状黒鉛顔料；金属反射層を含まず色彩の急変を示さない干渉顔料；酸化鉄をベースとし、ピンク～紅褐色の色合いを有する小板形状のエフェクト顔料；または有機液晶エフェクト顔料である。本発明に従って使用されるエフェクト顔料のさらなる詳細については、Roempf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, page 176, 「Effect pigments」, and pages 380 and 381, 「Metal oxide-mica pigments」 to 「Metal pigments」を参照されたい。10

【0083】

本発明の水性コーティング組成物中の顔料（A3）の量は、変化し得る。本発明に従って提供される水性コーティング組成物に対する顔料の含量は、好ましくは0.1～50wt%の範囲、より好ましくは1.0～45wt%の範囲、非常に好ましくは2.0～40wt%の範囲、殊に好ましくは3.0～35wt%の範囲、より特定的には4.0～35wt%の範囲である。或いは、本発明の水性コーティング組成物は、少なくとも1種の顔料（A3）を、好ましくは、いずれの場合も水性コーティング組成物の総質量に対して10～60wt%、より好ましくは15～55wt%、非常に好ましくは20～50wt%、より特定的には25～45wt%の範囲の量で含む。20

【0084】

所望の用途に応じて、本発明のコーティング組成物、およびまた本発明の分散液（P）は成分（A4）として1種以上の通例使用される添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤（A4）は好ましくは、酸化防止剤、帯電防止剤、湿潤および分散剤、乳化剤、流動調節助剤、可溶化剤、消泡剤、湿潤剤、安定剤、好ましくは熱安定剤および／または熱安定剤、プロセス安定剤、およびUVおよび／または光安定剤、光防護剤、脱気剤、抑制剤、触媒、ワックス、湿潤剤および分散剤、柔軟剤、難燃剤、溶媒、反応性希釈剤、ビヒクル、樹脂、疎水化剤、親水化剤、カーボンブラック、金属酸化物および／または半金属酸化物、増粘剤、チキソトロピー剤、衝撃強靭化剤、增量剤、加工助剤、可塑剤、粉末および纖維形態の固体、好ましくは充填剤、ガラス纖維、および強化剤からなる群から選択される粉末および纖維形態の固体、ならびに上記のさらなる添加剤の混合物からなる群から選択される。本発明のコーティング組成物中の添加剤（A4）の量は変化し得る。その量は、本発明のコーティング組成物の総質量に対して、好ましくは0.01～20.0wt%、より好ましくは0.05～18.0wt%、非常に好ましくは0.1～16.0wt%、殊に好ましくは0.1～14.0wt%、より特定的には0.1～12.0wt%、最も好ましくは0.1～10.0wt%である。量は、本発明の分散液（P）の総質量に対して、好ましくは0.01～20.0wt%、より好ましくは0.05～18.0wt%、非常に好ましくは0.1～16.0wt%、殊に好ましくは0.1～14.0wt%、より特定的には0.1～12.0wt%、最も好ましくは0.1～10.0wt%である。3040

【0085】

水性コーティング組成物を製造する方法

本発明はさらに、本発明のコーティング組成物を製造する方法に関する。

【0086】

本発明のコーティング組成物は、少なくとも工程（1）、（2）、（3）、および（4）50

) :

(1) 少なくとも 1 種の有機溶媒中の少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P1) の分散液または溶液を製造する工程、

(2) 工程 (1) で得られた分散液または溶液および少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (P2) の溶融物または溶液の混合物を製造する工程、

(3) 工程 (2) で得られた混合物に水を添加する工程、

(4) 工程 (3) で得られた混合物から有機溶媒を除去して水性分散液 (P) を得る工程

を含む方法により得ることができる水性分散液 (P) を先ず製造することによって製造することができる。

10

【0087】

任意に、上記のように、工程 (2) と工程 (3) との間に工程 (2a) を実施することが可能である。

【0088】

この後、成分 (A1) として得られた分散液 (P) を、工程 (5) で、例えば、高速攪拌機、攪拌槽、掻き混ぜミル、溶解機、混練装置、またはインライン溶解機を用いて、本発明のコーティング組成物を製造するために本発明に従って使用されるさらなる成分、すなわち、成分 (A2) および (A3) さらには、任意に (A4) および任意に水と混合する。

【0089】

20

水性コーティング組成物の使用

さらに、本発明により、好ましくはコイル塗装プロセスにおいて、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するために、本発明の水性コーティング組成物を使用する方法が提供される。

【0090】

本発明の水性コーティング組成物に関連して上記した全ての好ましい実施形態は、好ましくはコイル塗装プロセスにおいて、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するために、本発明のこの水性コーティング組成物を使用する方法に關しても好ましい実施形態である。

30

【0091】

使用される基材は、少なくとも 1 つの金属性表面を有するあらゆる物品、より特定的には金属ストリップでよい。

【0092】

方法、より特定的にコイル塗装プロセス

本発明は、さらに、少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するための、好ましくは少なくとも 1 つの工程 (d) :

(d) 少なくとも 1 つのプライマーコートで被覆された少なくとも 1 つの基材金属表面を本発明の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆してトップコートを塗布する工程

40

を含む方法を提供する。

【0093】

好ましくは、工程 (d) はコイル塗装プロセスの一部である。

【0094】

さらに、本発明により、少なくとも 1 つの基材金属表面を少なくとも部分的に被覆するための方法、好ましくはコイル塗装プロセスが提供され、この方法は、

(a) 任意に、金属表面をクリーニングして汚れを除去する工程、

(b) 任意に、金属表面の少なくとも 1 つの面 (少なくとも一方の側、*singly sidedly*) に前処理コートを塗布する工程、

50

(c) 金属表面の少なくとも1つの面(少なくとも一方の側)に、または工程(b)で任意に塗布された前処理コートにプライマーコートを塗布し、そして塗布されたプライマーコートを任意に硬化する工程、

(d) 工程(c)によりプライマーコートで被覆された金属表面を、トップコートの塗布のための本発明の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆する工程、

(e) 工程(d)により塗布されたトップコートを硬化する工程を含む。

【0095】

本発明の水性コーティング組成物に関する上記した全ての好ましい実施形態は、好ましくはコイル塗装プロセスにおいて少なくとも1つのプライマーコートで被覆された少なくとも1つの基材金属表面をトップコートで少なくとも部分的に被覆するために、またはより特定的にはこれらの方法の各々の工程(d)内で少なくとも1つの基材金属表面を少なくとも部分的に被覆するために、本発明のこの水性コーティング組成物を使用する方法に関する好ましい実施形態である。

10

【0096】

本発明の方法の工程(d)は工程(c)と(e)の間に行われる。

【0097】

任意の工程(a)および/または(b)および工程(c)は、工程(d)の前に行われる。工程(e)は工程(d)の後に行われる。

20

【0098】

本発明の方法の任意の工程(a)におけるクリーニングは好ましくは、例えば金属ストリップのような基材の金属表面の脱脂を含む。このクリーニング中、貯蔵中に付着することになった汚れを除去し、または清浄浴によって一時的な耐食油を除去することが可能である。

20

【0099】

本発明の方法の任意の工程(b)における前処理コートは、好ましくは1~10μmの範囲、より好ましくは1~5μmの範囲の乾燥膜厚で塗布される。或いは前処理コートは<1μm、例えば<1μm~5μmの範囲の乾燥膜厚を有していてもよい。前処理コートの塗布は好ましくは浸漬もしくはスプレー・プロセスで、またはロール塗布により行われる。このコートは耐食性を増大することを意図しており、また金属表面へのその後のコートの接着を改良するにも役立ち得る。公知の前処理浴としては、例えば、Cr(VI)を含有するもの、Cr(III)を含有するもの、およびまた例えばリン酸塩を含有するもののようなクロム酸塩を含まない浴がある。

30

【0100】

或いは、工程(b)は、少なくとも1つのTi原子および/または少なくとも1つのZr原子を含有する少なくとも1種の水溶性化合物を含み、および少なくとも1つのフッ素原子を含有するフッ化物イオン源として少なくとも1種の水溶性化合物を含む水性前処理組成物、または少なくとも1つのTi原子および/または少なくとも1つのZr原子を含有する少なくとも1種の水溶性化合物と少なくとも1つのフッ素原子を含有するフッ化物イオン源としての少なくとも1種の水溶性化合物との反応によって得ることができる水溶性化合物を含む水性前処理組成物を用いて行ってもよい。ここで少なくとも1つのTi原子および/または少なくとも1つのZr原子は好ましくは+4の酸化状態を有する。水性前処理組成物中に存在する成分のため、また好ましくはその適当に選択された割合のため、組成物は好ましくは、例えば、ヘキサフルオロ金属酸塩、すなわち、より特定的にはヘキサフルオロチタン酸塩および/または少なくとも1種のヘキサフルオロジルコン酸塩のようなフルオロ錯体を含む。前処理組成物中の元素Tiおよび/またはZrの全濃度は、好ましくは 2.5×10^{-4} mol/L以上であり、 2.0×10^{-2} mol/L以下である。かかる前処理組成物の製造およびその前処理での使用は例えば国際公開第2009/115504号パンフレットから公知である。前処理組成物は好ましくは、さらに銅イオン、好ましくは銅(II)イオンを含み、また、任意に、Ca、Mg、Al、B、Zn

40

50

50

、MnおよびW、ならびにまたこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンを含む1つまたは複数の水溶性および/または水分散性化合物、好ましくは少なくとも1種のアルミニケイ酸塩、より特定的にはAl対Si原子の原子比が少なくとも1:3であるアルミニケイ酸塩も含む。かかる前処理組成物の製造およびその前処理での使用は同様に国際公開第2009/115504号パンフレットから公知である。アルミニケイ酸塩は好ましくは、1~100nmの範囲の動的光散乱で決定できる平均粒度を有するナノ粒子の形態で存在する。ここでかかるナノ粒子の1~100nmの範囲の動的光散乱で決定できる平均粒度は、DIN ISO 13321(2004年10月1日付)に従って決定される。工程(b)の後の金属表面は好ましくは前処理コートを有する。或いは、工程(b)は水性ゾル-ゲル組成物で行ってもよい。

10

【0101】

プライマーコート、すなわち、プライマーの層は、好ましくは本発明の方法の工程(c)で、5~45μmの範囲、より好ましくは2~35μmの範囲、より特定的には2~25μmの範囲の乾燥膜厚で塗布される。このコートは通例ロール塗布プロセスで塗布される。この種のプライマーコートは、例えば国際公開第2006/079628号パンフレットから公知である。

【0102】

本発明の方法の工程(d)におけるトップコートは、好ましくは、本発明の水性コーティング組成物を用いて、工程(c)によりプライマーコートで被覆された基材金属表面の少なくとも一部に、例えば10~27μmまたは10~25μmの範囲の乾燥膜厚のような、30μmまで、より特定的には25μmまでの乾燥膜厚で塗布される。本発明のトップコートとしてのコーティング組成物は好ましくは10~25μmまたは10~<28μmまたは10~<27μm、より特定的には10~25μmの範囲の乾燥膜厚で塗布される。特に好ましくは、本発明のコーティング組成物は10~25μmまたは10~20μmの範囲、非常に好ましくは12~25μmの範囲、より特定的には15~25μmの範囲の乾燥膜厚でトップコートとして塗布される。乾燥膜厚は以下に記載する方法によって決定される。このコートは通例ロール塗布プロセスで塗布される。

20

【0103】

工程(e)における硬化は好ましくは室温より高い、すなわち、18~23高い温度、より好ましくは80、さらにより好ましくは110、非常に好ましくは140、殊に好ましくは170の温度で行われる。特に都合がよいのは、100~250、より好ましくは150~250、非常に好ましくは200~250での硬化である。硬化は好ましくは30s~60sの時間行われる。

30

【0104】

本発明の方法は好ましくは連続方法である。

【0105】

本発明の方法は、好ましくは、例えば国際公開第2006/079628号パンフレットから当業者に公知のコイル塗装プロセスである。

【0106】

使用される基材は、少なくとも1つの金属性表面を有するあらゆる物品、より特定的には金属ストリップであることができる。

40

【0107】

用語「金属ストリップ」とは、本発明の意味で、好ましくは、専ら少なくとも1種の金属からなるストリップのみでなく、少なくとも1種の金属で被覆されているだけ、すなわち、少なくとも1つの金属表面を有し、自身はポリマーまたは複合材料のような異なる種類の材料からなるストリップも指す。「ストリップ」は、本発明の意味で、好ましくは、少なくとも1つの金属表面を有するシート様の要素、より好ましくはシート、箔、および板からなる群から選択される。用語「金属」は好ましくは合金も包含する。1つの好ましい実施形態において、本発明の意味で「金属ストリップ」は、専ら金属および/または合金からなる。当該金属または合金は好ましくは、通例建設の金属材料として使用され、腐

50

食に対する保護を必要とする非貴金属または合金である。

【0108】

当業者に公知の慣用の金属ストリップは全て本発明の方法によって被覆することができる。本発明の金属ストリップを生産するのに使用される金属は好ましくは鉄、鋼、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、およびアルミニウム合金からなる群から選択される。金属は任意に、亜鉛メッキ鉄または亜鉛メッキ鋼のように亜鉛メッキされていてもよく、例えば、電解亜鉛メッキまたは溶融亜鉛メッキ鋼などであり得る。亜鉛合金またはアルミニウム合金およびまたその鋼の被覆のための使用は当業者に公知である。当業者は合金成分の種類および量を所望の最終用途に従って選択する。亜鉛合金の典型的な成分には、より特定的にはA1、Pb、Si、Mg、Sn、Cu、またはCdが含まれる。アルミニウム合金の典型的な成分には、より特定的にはMg、Mn、Si、Zn、Cr、Zr、Cu、またはTiが含まれる。用語「亜鉛合金」はまた、A1およびZnがほぼ等しい量で存在するA1/Zn合金、ならびにまたMgが合金の総質量に対して0.1~10wt%の量で存在するZn/Mg合金も包含することを意図している。これらの種類の合金で被覆された鋼は市販されている。鋼自体は当業者に公知の慣用の合金成分を含んでいてよい。

10

【0109】

本発明のコイル塗装プロセスにおいて、好ましくは0.2~2mmの厚さおよび2m以下の幅を有する金属ストリップが200m/min以下のスピードでコイル塗装ラインを通って輸送され、その内でストリップが被覆される。

【0110】

20

本発明の方法を実行することができる典型的な装置は、供給ステーション、ストリップ貯蔵器、任意のクリーニングを行うことができ、任意の前処理コートを塗布することができるクリーニングおよび前処理ゾーン、乾燥オーブンおよび下流の冷却ゾーンを伴う、プライマーコートを塗布するための第1のコーティングステーション、乾燥オーブン、積層ステーション、および冷却ゾーンを伴う、トップコートを塗布するための第2のコーティングステーション、ならびにストリップ貯蔵器および巻き取り機を含む(2コートライン)。対照的に、1コートラインの場合は、任意のクリーニング、そしてまた前処理プライマーコートの塗布は、乾燥オーブンおよび下流の冷却ゾーンを伴う結合されたクリーニング、前処理、およびコーティングゾーンで行われる。この後、乾燥オーブン、積層ステーション、および冷却ゾーンを伴う、トップコート塗布するためのコーティングステーションが続き、さらにストリップ貯蔵器および巻き取り機が続く。

30

【0111】

トップコート

さらに、本発明により、少なくとも1つのプライマーコートで被覆された少なくとも1つの基材金属表面を本発明の水性コーティング組成物で少なくとも部分的に被覆することで得ることができる、および/または本発明の方法によって、より特定的には工程(d)の実施後、そして任意に工程(e)により硬化した後に得ることができるトップコートが提供される。

【0112】

40

このトップコートは、少なくとも1つのプライマーコートで被覆された少なくとも1つの基材金属表面に塗布される。この方法は好ましくはコイル塗装プロセス、すなわちストリップを被覆する方法である。

【0113】

少なくとも部分的に被覆された基材

本発明は、さらに、例えば、対応する少なくとも部分的に被覆された金属ストリップのような、本発明の方法により得ることができる少なくとも部分的に被覆された基材に関する。

【0114】

さらに、本発明により、被覆された金属ストリップのような少なくとも1つかかる被覆された基材から生産される部品、好ましくは金属部品が提供される。この種の部品は、

50

例えば、自動車、トラック、オートバイ、およびバスのような自動車両の車体およびその部品、ならびに家庭用電気製品の部品またはその他の機器ケーシング、正面クラッディング、天井シート、または窓用形材のセクターの部品であり得る。

【0115】

決定の方法

1. ヒドロキシル数の決定

ヒドロキシル数を決定する方法はDIN 53240-2(2007年11月)に基づく。ヒドロキシル数の決定は化合物中のヒドロキシル基の量を確かめるために使用される。ヒドロキシル数を確かめようとする化合物のサンプルをここで、触媒としての4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)の存在下で、無水酢酸と反応させ、その化合物のヒドロキシル基をアセチル化する。各ヒドロキシル基に対して1分子の酢酸が形成される。過剰の無水酢酸の続く加水分解で2分子の酢酸が生成する。酢酸の消費量は滴定法により主要な観測値と並行して行われるブランクの値との差から決定される。

【0116】

化学天秤を用いてサンプルを0.1mgの精度で秤量して150mLのガラスピーカーに入れ、続いてサンプル容器に磁気攪拌棒を入れ、サンプル交換器ならびに個々の試薬および溶媒の注入ステーションを特徴とする自動滴定装置(Metrohm Titrand 835、一体化されたKarlsruhe滴定スタンドを有する、Metrohm製)のサンプル交換器中に入れる。サンプルが秤量された後、工程順序が自動滴定装置で始まる。次の操作を以下の順序で完全に自動で行う：

- ・ 25mLのTHFおよび25mLの触媒試薬を全てのサンプル容器に添加
- ・ サンプルを溶解性に応じて5~15分攪拌
- ・ 10mLのアセチル化試薬を全てのサンプル容器に添加
- ・ 13分待ち、15秒攪拌し、さらに13分待つ
- ・ 20mLの加水分解試薬(N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)および脱イオン水(DI水)、比4:1体積%)を全てのサンプル容器に添加
- ・ 7分待ち、15秒攪拌(全部で3回)
- ・ 0.5mol/Lのメタノール性KOHで滴定。

【0117】

終点の認識は電位差滴定で行われる。ここで使用される電極系は白金tetrodeおよび参照電極(銀/塩化銀、エタノール中塩化リチウム)からなる電極系である。

【0118】

アセチル化試薬を製造するには、500mLのDMFを1000mLのメスフラスコに仕込み、117mLの無水酢酸を添加し、DMFで1000mLのマークまでにする。

【0119】

触媒試薬は、25gの4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を2.5LのDMFに溶解させることによって製造する。

【0120】

mg KOH/gのヒドロキシル数(OH数)は次式に従って計算される：

【数1】

$$\text{OH数} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \cdot 56.1}{m} + \text{AN}$$

【0121】

V1 = 本試験でのKOHの消費量mL(主要値)

V2 = 対照試験でのKOHの消費量mL(ブランク値)

c = 水酸化カリウム溶液の濃度、mol/L

m = 初期質量g

AN = サンプルの酸価mg KOH/g

10

20

30

40

50

【0122】

2. 数平均および質量平均分子量の決定

数平均分子量 (M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって決定される。この決定方法はDIN 55672-1 (2007年8月) に基づく。この方法は、数平均分子量だけでなく、質量平均分子量 (M_w) および多分散度 (質量平均分子量 (M_w) 対数平均分子量 (M_n) の比) も決定するのに使用することができる。

【0123】

(固形分に基づいて) 5 mg のサンプルを、化学天秤を用いて 1.5 mL の移動相に溶解する。使用される移動相は 1 mol / L の酢酸を含有するテトラヒドロフランである。サンプル溶液をさらに溶液 1 mL 当たり 2 μ l のエチルベンゼンと混合する。例えば顔料のように存在する可能性がある全ての不溶性画分は遠心分離またはろ過によって除去される。

【0124】

数平均分子量 (M_n) はいろいろな分子量のポリメチルメタクリレート標準 (PMMA 標準) に対して決定される。ここで各々の決定作業を始める前に、較正を行う。これを行うために、PMMA 標準 (各々移動相 (これはさらに 1 mL 当たり 2 μ l のエチルベンゼンを含有する) 中 0.1 mg / mL の濃度を有する) を注入する。較正プロット (5 次多項式) は、いろいろな分子量を有する PMMA 標準から、分析系に対する個々の PMMA 標準のそれぞれの保持時間を決定することにより作成される。

【0125】

使用される機器は GPC カラム、Agilent 1100 ポンプ、オートサンプラーおよび RI 検出器を含む内蔵型システムである。使用されるカラムはカラムセット PSS 10e3 / 10e5 / 10e6 (300 mm × 8 mm; 粒度 5 μ m) である。

【0126】

ここでは次の設定を使用する :

注入体積 : 100 μ l

温度 : 35

流量 : 1.0 mL / min

実行時間 : 40 min

【0127】

評価は PSS 分析ソフトウェアを用いて行われる。コイルサイズが下がっていくに従って分離カラムから溶出する分子の濃度は、濃度感受性検出器、より特定的には示差屈折計を用いて測定される。次に、得られたサンプルクロマトグラムを、予めその系に対して決定された較正プロットと共に使用して、相対的なモル質量分布、数平均分子量 (M_n)、質量平均分子量 (M_w)、および多分散度因子 M_w / M_n を計算する。分析の限界は各サンプルに対して個別に明示される。 M_n および M_w について計算された値は「等価 PMMA 分子量」を表す。ポリマーの絶対分子量はこれらの値から外れる可能性がある。

【0128】

3. DIN EN 13523-11 (2011年9月) に基づく M E K 試験

M E K 試験は塗膜の有機溶媒に対する抵抗性を決定するのに役立つ (摩擦試験)。

【0129】

一片の綿パッド (Art. No. 1225221, Roemer Apotheke Rheinberg 製) を M E K ハンマーのヘッドに輪ゴムで固定し、次いで溶媒として M E K (メチルエチルケトン) を浸す。ハンマーは重さが 1200 g であり、配置面積 2.5 cm² のハンドルを有する。同様にハンマーを溶媒で満たすと、綿パッド中に連続的に流れ込む。これにより、パッドが試験の間中ずぶ濡れ状態であることが保証される。金属試験シートをパッドで一回、前後に擦る (= 1 D R、一回の二重摩擦)。このシートは実施例で使用された金属試験シート T B 1 および T V 1 の 1 つと類似である。ここで試験距離は 9.5 cm である。ここで 1 D R は 1 s で行われる。この手順中、追加の力がハンマーに加わることはない。金属試験シートの端における反転の上点および底点は評価され

10

20

30

40

50

ない。金属試験シート上の塗膜全体に浸食して基材にたどり着くのに必要なD Rの数をカウントし、この値を報告する。最大300DRに到達するときまでにかかる浸食が達成しなければ、最大300DRで試験を終了する。

【0130】

4. 耐食性の決定

コーティングの耐食性は、塩水噴霧試験(DIN EN 13523-8(2010年7月)に基づく)において端部腐食および引っ掻き腐食を決定することによって確かめられる。

【0131】

例えば実施例で使用される金属試験シートTB1またはTV1の1つのような塗膜で被覆された金属試験シートの裏側ならびに上端部および底端部をTESA-フィルム(No.4204)テープで剥ぎ取り、従って腐食から保護される。金属試験シートの長い縁を新たに一回上から下まで(右端)、そして一回下から上まで(左端)切断する。DIN EN 13523-8とは異なり、シートは変形しない。シートの中心で、引っ掻き針(van Laar)を用いておよそ11cmの長さにわたって塗膜を損傷する。この損傷マークは必然的に端から少なくとも2cm離れている。この後、LiebischのSL

2000腐食試験機を用いて塩水噴霧試験を行う。この場合攻撃媒体は、シート上に連続的に噴霧される質量濃度50~60g/Lの水性NaCl溶液である。試験温度は35

(+2)である。検討中のシートをいずれの場合も360時間または1008時間試験チャンバーに留めた後、それぞれのシートを水で濯ぎ、2~5時間貯蔵後、刃で引っ掻く。ここで、生起した膜の下のクリープ/腐食の程度が測定により確かめられる。この目的で、社内で生産したステンシルを端に載せ、10のマークを付けた部位の各々で測定を行う。次にステンシルを0.5cmだけ移し、さらに10の点を測定する。その後平均を取る。次に同じ方法を使用して引っ掻きを測定する。ここで、0-ライン(ゼロmmの値をマークするステンシル上のライン)が引っ掻き上になるように確実にステンシルに塗布することが必要である。続いて引っ掻きの右と左それぞれの10の部位の測定をする。ここでも、0.5cm移した後に測定を繰り返す。平均値を得るために、測定で得られた値の総計を40で割る。測定に供した領域は膜の下の腐食クリープの比較基準として役立つ。

【0132】

5. DIN EN 13523-7(2012年10月)に従うコーティングの曲げ性/クラッキング(T-屈曲)および接着(テープ)の決定

本試験方法は、曲げ荷重の下で20において、コーティング材料で被覆された基材の曲げ性またはクラッキング(T-屈曲)および接着(テープ)を確かめるために使用される。

【0133】

例えば、実施例で使用される金属試験シートTB1またはTV1のよう、検討する被覆された金属試験シートを3~5cm幅のストリップに切断し、被覆された面を外側に向けて、曲がっている肩が圧延方向(すなわち、フィルム延伸方向に対して反対)になるようにして135°まで予め曲げる。端部を135°に曲げた後、各々が万力による試験パネルの圧縮の前に同じシート厚さを有する特定の数の金属試験シートを挿入する。変形の程度はT値で示される。ここで表記は次の通り:

0T: 中間層として金属シートなし

0.5T: 中間層として1枚の金属シート

1.0T: 中間層として2枚のシート

1.5T: 中間層として3枚のシート

2.0T: 中間層として4枚のシート

2.5T: 中間層として5枚のシート

3.0T: 中間層として6枚のシート

【0134】

10

20

30

40

50

曲がっている肩の上のコーティングに10倍の倍率の拡大鏡でクラックが見えなくなる最小の曲げが見出されるまで曲げの半径を変える。その後、得られた値をT-屈曲として記録する。

【0135】

次に、この曲がっている肩の上に指または細い棒を用いて1枚のT E S A - フィルム(No. 4104)テープをきつく擦りつけ、突然剥ぎ取る。このテープを1枚の紙(薄い色のコーティング系の場合黒色または暗いコーティング系の場合白色)に接着し、100Wのランプの下拡大鏡でコーティング材料の残渣を調べる。T E S A テープ跡の上にコーティング材料の10倍の倍率の残渣が拡大鏡で見えなくなる最小の曲げが見出されるまで曲げ半径を変える。その後この値をテープとして記録する。

10

【0136】

6. DIN EN ISO 2808(方法6B)(2007年5月)に従う乾燥膜厚の決定

例えば、金属試験シートT B 1またはT V 1の1つのような、少なくともこのコーティング材料で被覆された基材の被覆された表面を、先ず暗色または黒色のE d d i n g マーカーでマークした後、このマークした部位にカッターを用いて斜角でV-形状に(引っ掛け針により規定される)基材まで刻む。3419カッター(1パート-ライン=1μm)と共にB y k G a r d n e r のP I G 膜厚測定機中に組み込まれたスケール(顕微鏡)を用いて、個々のコーティングの膜厚を読み取ることができる。膜厚>2μmの場合、読み取り誤差は±10%である。

20

【0137】

7. ポッピングの決定

この試験方法は、ポッピングを決定し、例えば金属試験シートT B 1またはT V 1の1つのような、少なくとも1種のコーティング材料で被覆された基材上の流れ欠陥を評価するために使用される。膜表面上でポッピングが明らかになる上限の乾燥膜厚が決定される。乾燥膜厚は上記第6節に記載されている方法に従って決定される。O E H D G 5亜鉛メッキ鋼パネルのような基材を試験するコーティング組成物で被覆し、所望のベーキング条件下でベーキングする。第6節に記載されている方法に従って乾燥膜厚を決定した後、例えば金属試験シートT B 1またはT V 1の1つのような検討中の被覆された基材を検査して、それぞれのコーティング表面がポッピングマークを示す上限の膜厚を確かめる。この乾燥膜厚がポッピング限界として報告される。

30

【0138】

8. 酸価の決定

酸価は、D I N E N I S O 2114(2002年6月)に従い、「方法A」を用いて決定される。報告される酸価はD I N 標準に規定されている全酸価に対応する。

【0139】

9. 非揮発分割合の決定

水性分散液(P)またはコーティング組成物の非揮発分、すなわち、固形分含量(固形分)は、例えば、D I N E N I S O 3251(2008年6月)に従って決定される。試験時間は温度130で60分である。

40

【0140】

10. DIN EN 13523-2(2012年10月)に従う60°の角度での光沢の測定

60°での光沢測定を使用して、被覆された領域の表面光沢を決定する。決定は、B Y K のM I C R O T R I - G L O S S 光沢計を用いて行われる。各測定の前に、設定された較正標準を用いて機器を較正する。試験では、機器に対して60°の角度設定を選択する。機器を表面に平面状に載せ、測定値を読み取ることにより、縦方向(フィルム延伸方向または適用方向)で5つの測定を行う。5つの測定値から平均を計算し、試験記録に書き留める。評価は0~100の光沢値(G U)の決定により行う。

【0141】

50

11. DIN EN ISO 4892-3 (2011年3月) に従うUVCON試験手順

試験方法は、コーティング材料の耐光性および耐候性を試験するための促進風化方法であり、8つの蛍光灯(UV-A 340)で屋外曝露の日光をシミュレートする。光/暗サイクルおよび乾燥/湿潤相が気候条件をシミュレートする。

【0142】

試験片を、各々がブラックパネル温度(60 ± 3)での4時間の乾燥UV照射、次いでブラックパネル温度(40 ± 3)における照射なしの4時間の水分凝縮からなるサイクルに曝露する(1サイクルは8時間の曝露を含む)。

【0143】

供試パネルの全てで、開始前および規定のサイクル後、第10節に記載したようにして 60°C の光沢を決定する。この手段により、規定のサイクル後の光沢の低下率(%)を決定することが可能である。UVCON試験は、例えば1008時間の全持続時間にわたって行われ得る。目標として、一定時間後の光沢の最大許容低下および色合いの差が規定されているUVクラスがある。DINからのずれがある場合、色合いは曝露後再び決定しない。

【0144】

以下の実施例および比較例は本発明を説明するのに役立つが、本発明を制限するものと解釈するべきではない。

【0145】

1. ポリマー樹脂(P1)および(P2)を含む本発明の水性分散液の製造
1.1 ポリマー樹脂(P1)の溶媒を含む分散液の製造

攪拌機、還流冷却器および2つの供給容器を備えた5Lの反応容器内で、アジピン酸、無水マレイン酸、1,6-ヘキサンジオールおよびエチルブチルプロパン-1,3-ジオール(モル比0.9:0.1:0.5:1)に基づく数平均分子量(M_n)630g/mo1を有する353.5gのポリエステル、39.4gのネオペンチルグリコール、18.0gのトリメチロールプロパンモノアリルエーテル、0.45gのジラウリン酸ジブチルスズ、および330gのメチルイソブチルケトン(MIBK)の混合物を、289.5gのイソホロンジイソシアネートと混ぜる。その後反応混合物を窒素雰囲気下で105の温度に加熱する。2.2wt%のNCO含量で、69.6gのトリメチロールプロパン(TMP)を反応混合物に加える。残留NCO含量<0.05wt%で、150.2gのメチルイソブチルケトン(MIBK)を加える。その後、温度105で、417.4gのn-ブチルアクリレート、217.4gのメチルメタクリレート、75.9gの3-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよび1059.4gのアクリル酸の混合物を3時間かけて反応混合物に加える。同時に、179.9gのメチルイソブチルケトン中tert-ブチルペルエチルヘキサノエートの11.7パーセント強度溶液を3.5時間かけて量り入れる。これにより、分散液の総質量に対して69wt%の固体分含量を有するポリウレタン-(メタ)アクリルコポリマーの溶媒を含む分散液がポリマー樹脂(P1)として得られる。ポリマー樹脂(P1)は(P1)1g当たり $31 \pm 1\text{mg}$ のKOHの酸価を有する。

【0146】

1.2 ポリマー樹脂(P2)の製造

ポリエステルがポリマー樹脂(P2)として使用される。このポリエステルは、溶解機を用いて攪拌しながら以下に記載の成分を記載の順に組み合わせることによって製造される: ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート(HPN)(9.86g)、ネオペンチルグリコール(14.80g)、トリメチロール-プロパン(5.12g)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール(TMPD)(17.17g)、アジピン酸(13.92g)、イソテレフタル酸(28.48g)およびヘキサヒドロフタル酸無水物(10.66g)。使用する成分を反応器に導入し、得られた混合物を230-250に加熱し、このプロセスで攪拌しながら溶融する。適当な場合には、反応で形成された

10

20

30

40

50

水を蒸留により除去する。これにより、100 wt %の固形分含量を有するポリエステルがポリマー樹脂（P2）として得られる。ポリマー樹脂（P2）は、（P2）1 g当たり33～43 mgのKOHの範囲のOH価および（P2）1 g当たり13～16 mgのKOHの範囲の酸価を有する。また、このポリエステルは、いずれの場合も上記した決定方法により決定される、2900～3300 g/molの範囲の数平均分子量（Mn）および16000～21000 g/molの範囲の質量平均分子量（Mw）も有する。

【0147】

1.3 (P1) および (P2) からの本発明の水性分散液 (P) の製造

第1.1節に記載のように得られる固形分含量 69 wt % のポリマー樹脂 (P1) の溶媒を含む分散液 33 質量部を反応器に仕込み、100 の温度に加熱する。第1.1節に記載したような固形分含量 100 wt % のポリマー樹脂 (P2) 23 質量部を先ず溶融し、この溶融状態で、100 においてポリマー樹脂 (P1) の溶媒を含む分散液にゆっくりと加えて、いずれの場合もポリマー樹脂の固形分含量に対して、ポリマー樹脂 (P1) および (P2) の 1:1 混合物を得る。得られる混合物を均質化し、80 に冷却する。この温度で、2 質量部のジメチルエタノールアミン (DMEA) を混合物に加える。この後、均質化を繰り返し、得られる混合物をその後 90 に加熱する。この時点で、この温度において、42 質量部の脱イオン水を攪拌しながら加える。続いて、減圧下で、有機溶媒、殊に存在する MIBK を除去する。その後、脱イオン水を加えて、得られる (P1) および (P2) を含む本発明の水性分散液 (P) 中の固形分含量を水性分散液の総質量に対して 45～50 wt % の範囲に設定する。得られた水性分散液 (P) は、沈殿物のない安定な均一分散液である。分散液に含まれる粒子は、150 nm～250 nm (これは、エタノール中でのレーザー回折によって、Malvern Instruments Ltd. UK 製の Mastersizer 2000 装置によって決定されるサンプル体積 (D50 メディアン値) に基づく平均粒子径である) の範囲の平均粒子径を有する。

1.4 さらなるポリマー樹脂 (P2) の調製

ポリエステルは、さらなるポリマー樹脂 (P2) として使用される。このポリエステルは、以下に記述する成分を攪拌しながらディソルバーを用いて記述する順序で組み合わせることによって調製される：エチレングリコール (8.35 g)、トリメチロールプロパン (1.97 g)、ネオペンチルグリコール (27.66 g)、イソテレフタル酸 (33.79 g)、アジピン酸 (5.31 g) 及びヘキサヒドロフタル酸無水物 (22.78 g)。Fastcat (登録商標) 4100 (0.13 g) を触媒として使用する。用いた成分を反応器に導入し、得られた混合物を 230～250 に加熱し、攪拌しながらプロセスで溶融させる。適当な場合には、生成した反応水を蒸留により除去する。これにより、固形分 100 重量 % のさらなるポリマー樹脂 (P2) としてポリエステルが得られる。このポリエステルはヒドロキシル基を有し、酸価はポリエステルの g 当たり < 25 mg KOH である。

1.5 (P1) および (P2) からさらなる本発明の水性分散液 (P) を調製すること

まず、1.1節で得られた固形分 69 重量 % のポリマー樹脂 (P1) の溶媒分散液 33 重量部を反応器に仕込み、温度 100 に加熱する。固形分 100 重量 % のポリマー樹脂 (P2) 23 重量部を 1.4 節に記載したようにまず溶融し、この溶融状態で、ポリマー樹脂 (P1) の溶媒分散液に 100 で徐々に添加して、それぞれの場合にポリマー樹脂の固形分に基づいてポリマー樹脂 (P1) と (P2) の 1:1 混合物を得る。得られた混合物を均質化し、80 に冷却する。この温度でジメチルエタノールアミン (DMEA) 2 重量部を混合物に添加する。その後、均質化を繰り返し、得られた混合物を次いで 90 に加熱し、この時点及びこの温度で 42 重量部の脱イオン水を攪拌しながら添加する。その後、減圧下で有機溶媒、特に MIBK が存在する有機溶媒を除去する。その後、脱イオン水を添加して、水性分散液の総重量を基準として 44～50 重量 % の範囲の得られた本発明の水性分散液 (P) 中の固形分 ((P1) 及び (P2) を含む) に設定する。得られた水性分散液 (P) は、沈殿物のない安定な均一分散液である。分散液に含まれる粒子

10

20

30

40

50

は、150 nm ~ 250 nm (これは、エタノール中でのレーザー回折によって、Malvern Instruments Ltd. UK 製の Mastersizer 2000 装置によって決定されるサンプル体積 (D₅₀ メディアン値) に基づく平均粒子径である) の範囲の平均粒子径を有する。

1.6 (P1) および (P2) (比較分散V) からの非本発明水性分散液 (P) の調製

1.1 節に記載したポリマー樹脂 (P1) の溶媒分散液を脱イオン水と混合し、減圧下でそこに含まれる有機溶媒を除去する。その後、脱イオン水を添加して、水性分散液の総重量を基準として 44 重量% のポリマー樹脂 (P1) の得られた水性分散液 (P) 中の固体分に設定する。この固体分 44 重量% の水性分散液 52.3 重量部を反応器に最初に充填し、80 の温度に加熱する。23 重量部のさらなるポリマー樹脂 (P2) (1.4 節に記載) を固体分 5100 重量% で、ペレット化した形態でポリマー樹脂 (P1) の水性分散液に添加して、ポリマー樹脂 (P1) の水性分散液を形成し、ポリマー樹脂の固体分に基づいて、ポリマー樹脂 (P1) および (P2) の 1:1 混合物を得る。この温度で攪拌しながらジメチルエタノールアミン (DMEA) 2 重量部を混合物に添加する。これに続いて、攪拌を行い、得られた混合物を次いで 90 に加熱する。その後、42 重量部の脱イオン水を添加して、(P1) 及び (P2) を含む比較用水性分散液中の固体分含有量を 44 ~ 50 重量% (水性分散液の総重量に基づく) の範囲内で設定する。得られた比較用水性分散液は、不均質であり、著しい沈殿物の出現が確認される。その分散液中に含まれる粒子は、> 1 μm の平均粒子径を有する。本発明の水性分散液を調製するためのプロセスによらずに製造された比較用分散液は、1.5 節で記載した本発明の水性分散液 (P) の特性と実質的に異なる。

【0148】

2. 本発明の水性コーティング組成物および比較のコーティング組成物の製造

2.1 第 1.3 節に記載された本発明の水性分散液 (P) をバインダー成分として含む代表的な本発明の水性コーティング組成物 B1 を製造する。

【0149】

溶解機を用いて攪拌し混合しながら、表 1 (項目 1 ~ 7) に記載の成分をその順で組み合わせることによって B1 を製造する。この水性分散液 (P) はいずれの場合も第 1.3 節に記載された分散液 (P) に対応する。

【0150】

【表 1】

表 1:

項目	成分	コーティング組成物 B1 中のそれぞれの成分の割合、いずれの場合も B1 の総質量に対する wt%
1	水性分散液 (P)	25.00 wt%
2	潤滑油および分散剤	7.92 wt%
3	消泡剤	0.42 wt%
4	顔料	31.67 wt%
5	水性分散液 (P)	28.65 wt%
6	架橋剤	6.13 wt%
7	消泡剤	0.21 wt%

【0151】

使用した潤滑油および分散剤は市販の製品 Disperebyk (登録商標) 190 であり、使用した消泡剤は市販の製品 Byk (登録商標) 033 (固体分含有量 > 97 wt%) である。TiO₂ を顔料として使用する。使用した架橋剤は BASF から商品名 Lupiwipal (登録商標) 066 LF として市販されているメチル化されたメラミン - ホルムアルデヒド樹脂である。

10

20

30

40

50

【0152】

水性コーティング組成物B1を製造するのに使用される表1の項目1-7の成分を溶解機で互いに混合した後、75Wh/kgのエネルギー入力が達成されるまでビーズミルで分散する。

【0153】

2.2 比較のコーティング組成物V1として、BASF Coatingsの市販のトップコート組成物POLYCERAM(登録商標)Plus Pを使用する。これは水性コーティング組成物ではなく、むしろ下記表2に挙げる成分を含有する従来の溶媒ベースのコーティング組成物である。

【0154】

【表2】

表2:

成分	コーティング組成物V1中のそれぞれの成分の割合、いずれの場合もV1の総質量に対するwt%
バインダー成分としてのポリエステル	26.06 wt%
添加剤(消泡剤、ワックス、流動調節助剤)	2.28 wt%
メラミンおよび尿素をベースとする架橋剤	7.56 wt%
無機固体(顔料、增量剤、塩)	26.77 wt%
消泡剤	0.15 wt%
有機溶媒(アルコール、パラフィン、アルデヒド、芳香族、アルキルアミンおよび酢酸アルキルエステル)	36.69 wt%
脱イオン水	0.49 wt%

10

20

30

【0155】

バインダー成分として使用されるポリエステルは異なるポリエステルの混合物であり、これらのポリエステルの少なくとも1種はポリエステル(P2)である。V1はポリマー樹脂(P1)を含有しない。

【0156】

3. 本発明の水性コーティング組成物B1または比較のコーティング組成物V1で被覆された基材の製造

Chemetal 1のOEH DG 5亜鉛メッキ鋼シート(厚さ0.81mm、面積10.5cm × 30cm)を、Chemetal 1の市販されているGardoclean(登録商標)S5160製品を用いてアルカリ性クリーニングに供し、続いてHenkelの市販されているGranodine(登録商標)1455T製品で前処理する。その後、このようにしてクリーニングし前処理してある金属シートに、市販されているプライマー(BASFのCoiltec(登録商標)Universal P CF)を用いてプライマーコートを塗布し、続いて引き出しオーブン内において208の基材温度で49秒間乾燥する。プライマーコートは5μmの乾燥膜厚を有する。クリーニングし、前処理し、上記のようなプライマーコートを塗布した亜鉛メッキ鋼シートを以後シートTという。製造したコーティング組成物B1またはV1はいずれの場合も、その後コーティングロッドを用いて、そのように被覆されたシートTにトップコートとして塗布し、次に代表的なコイル塗装条件下、すなわち243の基材温度で、引き出しオーブン内で63秒

40

50

間硬化する。得られたトップコートの乾燥膜厚はいずれの場合も 20 μm である。シート TB1 および TV1 が得られる。

【0157】

実施例 TB1 および TV1 を調べるために使用した幾つかの性能試験の結果を下記表 3 に示す。ここで個々のパラメーターの各々は上に示した方法で決定する。

【0158】

【表 3】

表 3:

	トップコートとしての B1 で被覆された金属シート TB1	トップコートとしての V1 で被覆された金属シート TV1
ポッピング	なし	なし
T-屈曲	3.0	2.5
テープ	1.0	1.0
MEK	>300	>300
60°での光沢、1008hにわたる UVCON 試験後に決定	70.3	-*
360h 中性塩噴霧試験後の引っ掻き腐食 [mm]	1.1	0.5
1008h 中性塩噴霧試験後の引っ掻き腐食 [mm]	2.1	2.0
360h 中性塩噴霧試験後の端部腐食 [mm]	1.6	1.9
1008h 中性塩噴霧試験後の端部腐食 [mm]	5.5	5.1

*=決定されない

【0159】

表 3 の結果から特に明らかなように、基材 T に対するトップコートとして本発明のコーティング組成物 B1 を使用すると、ポッピングマークのような表面欠陥の発生を防止することが可能である。これは比較の組成物 V1 でも観察されるが、それはその組成物中に存在する高い割合の比較的不揮発性の有機溶媒の存在によってのみ達成される。しかし、かかる有機溶媒は環境上の理由から望ましくない。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D	5/02	(2006.01) C 0 9 D 5/02
C 0 9 D	167/00	(2006.01) C 0 9 D 167/00
C 0 9 D	151/08	(2006.01) C 0 9 D 151/08
B 3 2 B	15/08	(2006.01) B 3 2 B 15/08 Q
B 3 2 B	15/082	(2006.01) B 3 2 B 15/082 Z
B 3 2 B	15/09	(2006.01) B 3 2 B 15/09 Z

(72)発明者 フォルマン, ドミニク
ドイツ、4 8 2 3 1 ヴァーレンドルフ、ブリューネブレーデ 3 2

(72)発明者 レッセル, イエルグ
ドイツ、4 8 1 6 5 ミュンスター、ツム ヒルトルッパー ゼー 3

(72)発明者 シュヴァルツエンベルグ, ララ
ドイツ、4 8 1 6 5 ミュンスター、アメルスビューレナー シュトラーセ 1 8

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特表2 0 1 2 - 5 1 6 9 1 8 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 5 5 / 0 0
B 3 2 B 1 5 / 0 8
B 3 2 B 1 5 / 0 8 2
B 3 2 B 1 5 / 0 9
C 0 8 F 2 9 0 / 1 4
C 0 8 L 3 3 / 0 6
C 0 8 L 6 1 / 2 8
C 0 8 L 6 7 / 0 2
C 0 9 D 5 / 0 2
C 0 9 D 1 5 1 / 0 8
C 0 9 D 1 6 7 / 0 0