(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5049008号
(P5049008)

(45)発行日　平成24年10月17日(2012.10.17)　(24)登録日　平成24年7月27日(2012.7.27)

(51)Int.Cl.　　F I
C09D 175/04 (2006.01)　　C09D 175/04
C09D 175/06 (2006.01)　　C09D 175/06

請求項の数 25　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願2006-522251 (P2006-522251)
(86)(22)出願日　平成16年7月10日(2004.7.10)
(65)公表番号　特表2007-501297 (P2007-501297A)
(43)公表日　平成19年1月25日(2007.1.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2004/007636
(87)国際公開番号　WO2005/016985
(87)国際公開日　平成17年2月24日(2005.2.24)
審査請求日　平成19年6月5日(2007.6.5)
(31)優先権主張番号　10335491.3
(32)優先日　平成15年8月2日(2003.8.2)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　390008981
ビーエーエスエフ　コーティングス　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
ＢＡＳＦ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国　ミュンスター　グラズーリトシュトラーセ　１
Ｇｌａｓｕｒｉｔｓｔｒａｓｓｅ　１，Ｄ－４８１６５　Ｍｕｅｎｓｔｅｒ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(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
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明な熱硬化性被覆材料、その製法およびその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
コイルコーティング法により自動車品質を有する透明被覆を製造するための透明な熱硬化性被覆材料において、前記被覆材料はその都度（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）に対して、
（Ａ）１０００～６０００ダルトンの数平均分子量、－１５～＋７０℃のガラス転移温度および８０～２００mg KOH／gのヒドロキシル価を有する少なくとも１つの（メタ）アクリレート（コ）ポリマー１０～４０質量％、
（Ｂ）ポリエステルに対して脂環式構造単位３０～７０質量％を含有している、８００～６０００ダルトンの数平均分子量、８０～２００mg KOH／gのヒドロキシル価および１～５０mg KOH／gの酸価を有する少なくとも１つのポリエステル１０～４０質量％、
（Ｃ）少なくとも１つのブロックトポリイソシアネート１０～４０質量％、その際、該ブロックトポリイソシアネート基は三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を低下させる少なくとも１つの柔軟性構造単位に結合されている、かつ
（Ｄ）少なくとも１つのブロックトポリイソシアネート１０～４０質量％、その際、少なくとも１つの該ブロックトポリイソシアネート基は、三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を増大させる少なくとも１つの硬質にする構造単位に結合されている
を含有し、（Ｃ）の柔軟性構造単位は、二価の脂肪族炭化水素基と二価のヘテロ原子含有の脂肪族炭化水素基のグループから選択され、（Ｄ）の硬質にする構造単位は、二価および多価の脂環式基から成るグループから選択される、透明な熱硬化性被覆材料。

【請求項２】
（A）、（B）、（C）および（D）に対して、（A）を１０～３５質量％含有している、請求項１に記載の被覆材料。
【請求項３】
（A）、（B）、（C）および（D）に対して、（B）を１０～３５質量％含有している、請求項１または２に記載の被覆材料。
【請求項４】
（A）、（B）、（C）および（D）に対して、（C）を１０～３５質量％含有している、請求項１から３までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項５】
（A）、（B）、（C）および（D）に対して、（D）を１０～３５質量％含有している、請求項１から４までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項６】
（A）は、１０００～５０００ダルトンの数平均分子量を有する、請求項１から５までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項７】
（A）は、－１５～＋６０℃のガラス転移温度を有する、請求項１から６までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項８】
（A）は、１００～１８０mg KOH／gのヒドロキシル価を有する、請求項１から７までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項９】
（B）は、１０００～５５００ダルトンの数平均分子量を有する、請求項１から８までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１０】
（B）は、１００～１８０mg KOH／gのヒドロキシル価を有する、請求項１から９までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１１】
（B）は、３～２５mg KOH／gの酸価を有する、請求項１から１０までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１２】
（B）は、（B）に対して脂環式構造単位を４０～６０質量％含有している、請求項１から１１までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１３】
柔軟性構造単位はヘキサメチレン基である、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１４】
成分（Ｃ）として、イソシアヌレート基、ウレア基、ウレタン基、ビウレット基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基、カルボジイミド基および／またはアロファネート基を含有するオリゴマーが使用される、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１５】
成分（Ｃ）が、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づくオリゴマーである、請求項１から１２までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１６】
脂環式基はイソホロン基である、請求項１から１５までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１７】
成分（Ｄ）として、イソシアヌレート基、ウレア基、ウレタン基、ビウレット基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基、カルボジイミド基および／またはアロファ

ネート基を含有するオリゴマーが使用される、請求項１から１５までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１８】
成分（Ｄ）が、イソホロンジイソシアネートに基づくオリゴマーである、請求項１から１５までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項１９】
（Ｃ）と（Ｄ）のポリイソシアネート用のブロック剤は、フェノール、ラクタム、活性メチレン化合物、アルコール、メルカプタン、酸アミド、イミド、アミン、イミダゾール、尿素、カルバメート、イミン、オキシム、亜硫酸の塩、ヒドロキサム酸エステルならびに置換ピラゾールおよびトリアゾールから成るグループから選択される、請求項１から１８までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項２０】
ポリイソシアネート（Ｃ）は、置換ピラゾールでブロックされる、請求項１９に記載の被覆材料。
【請求項２１】
ポリイソシアネート（Ｄ）は、オキシムでブロックされる、請求項１９または２０に記載の被覆材料。
【請求項２２】
（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）ならびに少なくとも１つの添加剤（Ｅ）から成る、請求項１から２１までのいずれか１項に記載の被覆材料。
【請求項２３】
成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）ならびに場合により（Ｅ）を混合し、かつ得られた混合物を均質化することによる請求項１から２２までのいずれか１項に記載の透明な熱硬化性被覆材料の製法。
【請求項２４】
コイルコーティング法により透明な被覆を製造するための、請求項１から２２までのいずれか１項に記載の透明な熱硬化性被覆材料および請求項２３に記載の方法を用いて製造された透明な熱硬化性被覆材料の使用。
【請求項２５】
透明な被覆は自動車品質を有する、請求項２４に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規の透明な熱硬化性被覆材料に関する。さらに、本発明は、透明な熱硬化性被覆材料の新規製法に関する。さらに、本発明はコイルコーティング法により透明な被覆を製造するための新規の透明な熱硬化性被覆材料の使用に関する。
【０００２】
現代の乗用車、特に高級な乗用車は、着色および／または効果付与性の多層コートを有する。周知のように、これらには、電着塗装、充填剤塗装、ピッチング防止アンダーコートまたは機能層、着色および／または効果付与性ベースコートおよびクリアコートが含まれる。多層コートは、いわゆるウェットオンウェット法を用いて製造され、この場合に、乾燥しているが硬化していないベースラッカー層上にクリアラッカー層が塗布され、それによって少なくともベースラッカー層とクリアラッカー層が一緒に熱硬化される。これらの方法では、電着コートと充填剤コートを製造し、ピッチング防止アンダーコートまたは機能層を加えることもできる。
【０００３】
着色および／または効果付与性の多層コートは、いわゆる自動車品質を有さなくてはならない。欧州特許EP 0352298 B1、15頁、42行目から17頁、14行目によれば、このことは前述の多層コートが以下の特性を有することを意味する：
（１）高い光沢、

（２）高い描写鮮明性（DOI、写像鮮明性）、
（３）高く、かつ一定のコーティング性、
（４）均一な乾燥厚さ、
（５）高いガソリン安定性、
（６）高い溶剤安定性、
（７）高い酸安定性、
（８）高い硬度、
（９）高い摩擦抵抗、
（１０）高いスクラッチ耐性、
（１１）高い衝撃抵抗、
（１２）高い間層付着と、基質上での付着
（１３）高い耐候性とUV－耐性。

【０００４】

さらに、本質的な技術特性は、以下のものである：
（１４）汗に対する高い耐性、
（１５）白化傾向なし、および
（１６）樹脂と鳥の糞に対する高い安定性。

【０００５】

この場合に、特にクリアコートは、本質的に以下のような技術特性に特徴付けられる：
（１）光沢、
（２）描写鮮明性（DOI、写像鮮明性）、
（５）ガソリン安定性、
（６）溶剤安定性、
（７）酸安定性、
（８）硬度、
（９）摩擦抵抗、
（１０）スクラッチ耐性、
（１３）耐候性とUV－耐性、
（１４）汗に対する安定性、
（１５）白化傾向なし、
（１６）樹脂と鳥の糞に対する安定性。

【０００６】

ゆえに、クリアコートの品質には、特別に高い要求が出される。

【０００７】

しかし、クリアコートが製造されるクリアラッカーの技術特性にも、特殊な要求が出される。まず、クリアラッカーはクリアコートを必要な品質で問題なく、かつ卓越して再現可能に提供しなくてはならず、かつ簡単かつ卓越した再現可能な方法で製造可能でなくてはならない。

【０００８】

多層コートの製造は、前記の方法により自動車製造者によりラインの形で実施され、かつ高度な生態系の方法技術および大部分の製造費を消費する装置的費用を必要とする。

【０００９】

よって、自動車工業はボンネット、後部扉またはドアのようなボディーのパーツを、既に車の色に塗装された既成のパーツと交換することに努めている。

【００１０】

しかし、このような方法にとって極めて重要な必要条件は、コイルコーティング法を用いて被覆した相応のコイルを製造し、かつ塗装された状態で成形法、特に深絞りにより、自動車製造者または取付け用部品の製造者により所望の形をもたらすことができるようにすることである。

【００１１】

バンド被覆またはコイルコーティングとは、ディスクコーティングの特殊な形であり（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlah, Stuttgart, New York, 1998、617頁“Walzlackierung”）ならびに場合により、液体塗料を用いる金属バンドの吹付け塗装およびキャスティング塗装であると解釈される。連続運転法、すなわち、精製、前処理、塗装および硬化などのような全ての製造プロセスは、装置内の製造段階で実施される。バンド被覆には、型どおりに以下の工程が含まれる：バンドの精製と脱脂の後に、多段の化学的前処理を行い、引き続き、不動態化、洗浄および乾燥を行う。冷却後、２個または３個のローラーを用いて、１段階または２段階の液体被覆材料の塗布が大抵はリバースーローラーコーティング法により行われる。極めて短い蒸発時間の後に、塗布層の熱硬化を１８０～２６０℃の温度で２０～６０秒間行う。多層コートを製造する際には、塗布と硬化を繰り返す。バンド塗装の装置の速度は、２５０ｍ／分までである（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 55頁、“Bandbeschichtung”）。

【００１２】

有利な方法を用いて、これらを自動車分野へ転用することは、従来使用されたクリアラッカーが成形の前に既に必要な自動車品質を有していなかったので、これまでは実質的に失敗していた。特に、自動車産業により必要な色調と光学効果ならびに必要な光沢と全体の光学的印象（外観）を調整することができていない。なぜなら、被覆されたコイルは裸眼で見えるローラー構造を有するからである。

【００１３】

さらに、コイルコーティング法では、結合剤としてのポリエステルと、架橋剤としてのメラミン樹脂をベースとするクリアラッカーが頻繁に使用されている。これらのクリアラッカーは、その良好な湿潤性と良好な流展性ゆえに、よく加工できる。これから製造される被覆は、確かに極めて柔軟で、かつ極めてよく成形できるが、しかし耐薬品性と耐候性に関しては、必要な自動車品質を達成していない。

【００１４】

結合剤としての（メタ）アクリレート（コ）ポリマーと、架橋剤としてのブロックトポリイソシアネートをベースとするクリアラッカーは、特に光沢、硬度および耐薬品性に関して高い自動車品質で通常のクリアコートを提供する。クリアラッカーの最適な流展性と、最適な耐候性および描写鮮明性は、単に添加物の添加により達成することができる。クリアラッカーは、当該のクリアコートの少ない柔軟性のためコイルコーティング法では使用できない。

【００１５】

（メタ）アクリレート（コ）ポリマーとブロックトポリイソシアネートをベースとするクリアラッカーならびにこれから製造されるクリアコートの利点をコイルコーティング法でも役立てるために、ドイツ国特許出願DE 10059853A1のクリアラッカーを提唱する。これは、

（１）１００～２５０のヒドロキシル価を有するアクリレートをベースとするポリマーの非水溶性溶液１０～７０質量％、

（２）２０～４０℃のガラス転移温度を有するフルオロ変性ポリマーの非水性溶液１０～７０質量％、および

（３）少なくとも１つのブロック化脂肪族または脂環式ポリイソシアネート２０～６０質量％

を含有し、その際、成分（２）に対する成分（１）の質量比が最大でも１であり、かつ成分（１）、（２）および（３）の合計が結合剤含有量に対して１００％である。

【００１６】

これらの公知の被覆材料は、確かに光沢、硬度、柔軟性および耐薬品性に関して自動車品質を有する透明な被覆を提供する。しかし、比較的に劣った湿潤性と比較的に劣った流展性により、公知の被覆材料はよく加工できない。これから製造された被覆は、フッ素化合物が著しい量で含有されるという欠点を事実上有する。しかし、フッ素は中古車をリサ

イクルする際に、特にボディーがアルミニウムから組み立てられている場合に重大な問題を引き起こすことが知られている。さらに、被覆は劣悪にトップコーティングされるだけであり、このことは自動車修理塗装の際に重大な問題をもたらす。とりわけ、フッ素化合物は比較的に高価であり、このことは被覆材料とこれから製造される被覆は経済的に殆ど魅力的ではない。

【００１７】

本発明の課題は、従来技術の欠点をもはや有さず、かつ有機フッ素化合物不含であり、その結果、これから製造された被覆基質、特にアルミニウムをベースとする自動車ボディーを問題なくリサイクルできる新規の透明な熱硬化性被覆材料を提供することである。さらに、新規の透明な熱硬化性被覆材料は、特に良好な湿潤性と特に良好な流展性を有すべきであり、ひいては良く加工できるべきである。更にこれは比較的に廉価な成分を用いて製造することができ、その結果技術的にだけではなく、経済的にも有利であるのがよい。

【００１８】

新規の透明な熱硬化性被覆材料は、簡単な方法で製造でき、かつコイルコーティング法で有利に使用できるのがよく、特に光沢、表面光沢、描写鮮明性、硬度、耐候性および耐薬品性の点について自動車品質を有してコイル上で透明の、特にクリアな被覆を提供するのがよい。

【００１９】

さらに、新規の透明、特にクリアな被覆は極めて良好なトップコート性を有するのがよく、従って、これらは極めて良好に修理塗装することができる。

【００２０】

予備被覆したコイルは、その成形加工後も自動車品質がさらに保持されるのがよく、その結果被覆した部材は相応の大きな被覆ユニット、特に相応の被覆された自動車ボディーでの構成部材として取付けることができ、これは視覚的に差がなく、特に互いに接しているコーナーの領域で不利に目に付くことがなく行うことができる。

【００２１】

従って、その都度（A）、（B）、（C）および（D）に対して、

（A）１０００～６０００ダルトンの数平均分子量、－１５～＋７０℃のガラス転移温度および８０～２００mg KOH／gのヒドロキシル価を有する少なくとも１つの（メタ）アクリレート（コ）ポリマー１０～４０質量％、

（B）ポリエステルに対して脂環式構造単位３０～７０質量％を含有している、８００～６０００ダルトンの数平均分子量、８０～２００mg KOH／gのヒドロキシル価および１～５０mg KOH／gの酸価を有する少なくとも１つのポリエステル１０～４０質量％、

（C）少なくとも１つのブロックトポリイソシアネート１０～４０質量％、その際、該ブロックトポリイソシアネート基は三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を低下させる少なくとも１つの柔軟性構造単位に結合する、かつ

（D）少なくとも１つのブロックトポリイソシアネート１０～４０質量％、その際、少なくとも１つの該ブロックトポリイソシアネート基は、三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を増大させる少なくとも１つの硬質にする構造単位に結合する

を含有する新規の透明な熱硬化性被覆材料が見出された。

【００２２】

以下に、新規の透明な熱硬化性被覆材料を“本発明の被覆材料”と称する。

【００２３】

さらに、成分（A）、（B）、（C）および（D）ならびに場合により少なくとも１つ添加剤（E）を混合し、かつ生じた混合物を均質化することによる、本発明の被覆材料の新規製法が見いだされた。

【００２４】

以下に、本発明の被覆材料の新規製法を“本発明の製法”と称する。

【００２５】

さらに、コイルコーティング法により透明被覆を製造するための本発明の被覆材料の新

規使用が見いだされた。

【００２６】

以下に、本発明の被覆材料の新規使用を“本発明の使用”と称する。

【００２７】

従来技術に鑑みて、本発明に基づく課題が本発明の被覆材料、本発明の製法および本発明の使用により解決できたことは意外であり、かつ当業者にも予測不可能であった。

【００２８】

特に、本発明の被覆材料が先行技術の欠点をもはや有さず、有機フッ素化合物不含であり、これから製造された被覆基質、特にアルミニウムをベースとするボディーが問題なくリサイクルできることは意外であった。

【００２９】

さらに、新規の透明な熱硬化性被覆材料は、特に良好な湿潤性と特に良好な流展性を有し、従って、特によく加工可能である。さらに、これは比較的に廉価な成分から製造することができるので、技術的だけではなく、経済的にも有利であった。

【００３０】

新規の透明な熱硬化性被覆材料は、簡単な方法で製造でき、かつコイルコーティング法で有利に使用でき、かつ特に光沢、表面光沢、描写鮮明性、硬度、耐候性および耐薬品性の点について自動車品質を有してコイル上で透明の、特にクリアな被覆を提供するのがよい。

【００３１】

さらに、新規の透明な、特にクリアな被覆は極めて良好なトップコート性を有し、従って、これらは極めて良好に修理塗装することができる。

【００３２】

前被覆されたコイルは、その成形加工後にも自動車品質がさらに保持されるので、被覆した部材は相応の大きな被覆ユニット、特に相応の被覆自動車ボディーでの構成部材として取付けることができ、これは視覚的に差がなく、特に互いに接しているコーナー領域で不利に目に付くことがなく行うことができる。

【００３３】

本発明の被覆材料は、本発明の製法を用いて簡単に、極めて良好に再現できる方法で製造することができる。

【００３４】

全体として、本発明の被覆材料は意外にも自動車分野へのコイルコーティング法の転用を可能にする。

【００３５】

本発明の被覆材料は、第一に重要な成分として、（A）、（B）、（C）および（D）に対して、少なくとも１つの（メタ）アクリレート（コ）ポリマー（A）、有利には（メタ）アクリレートコポリマー（A）、特にメタクリレートコポリマー（A）を１０～４０質量％、特に１０～３５質量％含有する。

【００３６】

（A）は、１５００～５０００ダルトン、特に１０００～６０００ダルトンの数平均分子量を有し、－１５～＋６０℃のガラス転移温度を有する。そのヒドロキシル価は８０～２００mg KOH／g、特に１００～１８０mg KOH／gである。０～３０mg KOH／gの酸価を有することもできる。

【００３７】

（A）は、ラジカル（共）重合、特に共重合により、ラジカル重合可能なオレフィン性不飽和モノマーを製造することができる。

【００３８】

（メタ）アクリレートコポリマー（A）を製造するために適切なオレフィン性不飽和モノマー（a）の例は、次のものである

（a1）分子あたり少なくとも１つのヒドロキシ基を有し、かつ必須に使用されるモノマー

、例えば、
－　アクリル酸、メタクリル酸または他のα、β－オレフィン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル（前記エステルは、酸でエステル化されるアルキレングリコールから由来するか、またはα、β－オレフィン性不飽和カルボン酸と、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドのようなアルキレンオキシドとの反応により得られる）、特にアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のヒドロキシアルキルエステル、この際に、ヒドロキシアルキル基は、２－ヒドロキシエチル－、２－ヒドロキシプロピル－、３－ヒドロキシプロピル－、３－ヒドロキシブチル－、４－ヒドロキシブチルアクリレート－、－メタクリレート、－エタクリレート、－クロトネート、－マレイネート、－フマレート、または－イタコネートのように２０個までの炭素原子を含有する；または１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン－、オクタヒドロ－４，７－メタノ－１Ｈ－インデン－ジメタノール－またはメチルプロパンジオールモノアクリレート、－モノメタクリレート、－モノエタクリレート、－モノクロトネート、－モノマレイネート、－モノフマレートまたは－モノイタコネートのようなヒドロキシシクロアルキルエステル；例えば、ε－カプロラクトンおよびそのヒドロキシアルキル－または－シクロアルキルエステルのような環式エステルからの反応生成物。
－　アリルアルコールのようなオレフィン性不飽和アルコール；
－　トリメチロールプロパンモノ－またはジアリルエーテルまたはペンタエリトリットモノ－、－ジ－または－トリアリルエーテルのようなポリオール；
－　アクリル酸および／またはメタクリル酸と、分子あたり５～１８個の炭素原子を有するα位で分枝したモノカルボン酸、特にVersatic（Ｒ）酸のグリシジルエステルから成る反応生成物、または該反応生成物の代わりに、重合反応の間と後に、分子あたり５～１８個の炭素原子を有するα位で分枝したモノカルボン酸、特にVersatic（Ｒ）酸のグリシジルエステルと反応する当量のアクリル酸および／またはメタクリル酸；および／または
－　アクリルオキシシラン含有ビニルモノマー、ヒドロキシ官能性シランとエピクロロヒドリンとの反応に引き続き、反応生成物を（メタ）アクリル酸および／または（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキル－および／またはシクロアルキルエステルおよび／または更なるヒドロキシ基含有モノマー（a1）と反応させることにより製造可能。

【００３９】

（a2）分子あたり、少なくとも１つの酸基または少なくとも１つのアミノ基を有するモノマー、例えば、
－　アクリル酸、β－カルボキシエチルアクリレート、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸；
－　オレフィン性不飽和スルホン酸またはホスホン酸またはそれらの部分エステル；
－　マレイン酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、
　　コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステルまたは
　　フタル酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル；または
－　ビニル安息香酸（全ての異性体）、α－メチルビニル安息香酸（全ての異性体）またはビニルベンゼンスルホン酸（全ての異性体）；および／または
－　アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、アリルアミンまたはＮ－メチルイミノエチルアクリレート。

【００４０】

（a3）実質的にまたは完全に反応性官能基を有さないモノマー、例えば
モノマー（a31）：
実質的に酸基不含の（メタ）アクリル酸エステル、例えば、アルキル基中に２０個までの炭素原子を有する（メタ）アクリル酸アルキル－または－シクロアルキルエステル、特にメチル－、エチル－、ｎ－プロピル－、ｎ－ブチル－、ｓ－ブチル－、ｔ－ブチル－、ヘキシル－、エチルヘキシル－、ステアリル－およびラウリルアクリレートまたは－メタクリレート；脂環式（メタ）アクリル酸エステル、特にシクロヘキシル－、イソボルニル－、ジシクロペンタジエニル－、オクタヒドロ－４，７－メタノ－１Ｈ－インデン－メタノ

ール－またはｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート；
（メタ）アクリル酸オキサアルキルエステルまたは－オキサシクロアルキルエステル、例えば、有利には５５０の分子量Ｍｎを有するエトキシトリグリコール（メタ）アクリレートおよびメトキシオリゴグリコール（メタ）アクリレート、または他のエトキシ化および／またはプロポキシ化ヒドロキシル基不含の（メタ）アクリル酸誘導体（これらの種類の適切なモノマー（31）の更なる例は、公開明細書DE19625773 A1、３段、65行目～4段、20行目から公知である）。これらは、僅かな量の高官能性（メタ）アクリル酸アルキル－または－シクロアルキルエステル、例えば、エチレングリコール－、プロピレングリコール－、ジエチレングリコール－、ジプロピレングリコール－、ブチレングリコール－、ペンタン－１，５－ジオール－、ヘキサン－１，６－ジオール－、オクタヒドロ－４，７－メタノ－１Ｈ－インデン－ジメタノール－またはシクロヘキサン－１，２－、－１，３－または－１，４－ジオール－ジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパン－ジ－または－トリ（メタ）アクリレート；またはペンタエリトリット－ジ－、－トリ－または－テトラ（メタ）アクリレートを含有することができる。本発明の意味する範囲内では、この場合の僅かな量の高官能性モノマー（a31）とは、コポリマーの架橋またはゲル化を生じない量であると解釈され、従って、これらは架橋したミクロゲルの形で存在するのがよい。

【００４１】

モノマー（a32）：

分子中５～１８個の炭素原子を有するα－位で分枝したモノカルボン酸のビニルエステル。分枝モノカルボン酸は、液体の強酸触媒の存在で、ギ酸または一酸化炭素および水とオレフィンを反応させることにより得ることができる。前記オレフィンは、鉱油フラクションのようなパラフィン系炭化水素の分解生成物であることができ、かつ分枝ならびに直鎖の環式および／または脂環式オレフィンを含有することができる。このようなオレフィンをギ酸もしくは一酸化炭素および水と反応させる場合には、カルボン酸から成る混合物が生じ、その際に、カルボキシ基は主に第四炭素原子の座を占める。他のオレフィン性出発物質は、例えば、プロピレントリマー、プロピレンテトラマーおよびジイソブチレンである。しかし、ビニルエステルは、自体公知の方法で酸から製造することもでき、例えば、酸とアセチレンを反応させることができる。良好な利用性ゆえに、α炭素原子で分枝している９～１１個の炭素原子を有する飽和脂肪族モノカルボン酸のビニルエステルを使用するのが特に有利である。これらの種類のビニルエステルは、VeoVa（Ｒ）の商標名で販売されている（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 598頁参照）。

【００４２】

モノマー（a33）：

ジアリールエチレン、特に一般式Ｉ：

$R^1R^2C=CR^3R^4$ （Ｉ）

［式中、基R^1、R^2、R^3およびR^4は、その都度相互に独立に、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル－、シクロアルキル－、アルキルシクロアルキル－、シクロアルキルアルキル－、アリール－、アルキルアリール－、シクロアルキルアリール－、アリールアルキル－またはアリールシクロアルキル基を表すが、ただし、記号R^1、R^2、R^3およびR^4の少なくとも２つは置換もしくは非置換のアリール－、アリールアルキル－またはアリールシクロアルキル基、特に置換もしくは非置換のアリール基を表すことを条件とする］のジアリールエチレン。適切なアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n－ブチル、iso－ブチル、t－ブチル、アミル、ヘキシルまたは２－エチルヘキシルである。適切なシクロアルキル基の例は、シクロブチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルである。適切なアルキルシクロアルキル基の例は、メチレンシクロヘキサン、エチレンシクロヘキサンまたはプロパン－１，３－ジイル－シクロヘキサンである。適切なシクロアルキルアルキル基の例は、２－、３－または４－メチル－、－エチル－、－プロピル－、または－ブチルシクロヘキシ－１－イルである。適切なアリール基の

例は、フェニル、ナフチルまたはビフェニリルであり、有利にはフェニルおよびナフチルおよび特にフェニルである。適切なアルキルアリール基の例は、ベンジルまたはエチレン－またはプロパン－１，３－ジイル－ベンゼンである。適切なシクロアルキルアリール基の例は、２－、３－、または４－フェニルシクロヘキシ－１－イルである。適切なアリールアルキル基の例は、２－、３－または４－メチル－、－エチル－、－プロピル－または－ブチルフェニ－１－イルである。適切なアリールシクロアルキル基の例は、２－、３－または４－シクロヘキシルフェニ－１－イルである。R^1、R^2、R^3および／またはR^4のアリール基は、フェニル基またはナフチル基、特にフェニル基であるのが有利である。基R^1、R^2、R^3および／またはR^4の中に場合により存在する置換基は、電子吸引性原子または電子供与性原子または有機基、特にハロゲン原子、ニトリル基、ニトロ基、部分的または完全にハロゲン化されたアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、シクロアルキルアリール基、アリールアルキル基およびアリールシクロアルキル基；アリールオキシ－、アルキルオキシ－およびシクロアルキルオキシ基；アリールオキシ－、アルキルオキシ－およびシクロアルキルオキシ基；および／またはアリールチオ基、アルキルチオ基およびシクロアルキルチオ基である。特に有利なのは、ジフェニルエチレン、ジナフタレンエチレン、シス－またはトランス－スチルベンまたはビニリデン－ビス（４－ニトロベンゼン）、特にジフェニルエチレン（DPE）であり、このため好んで使用される。ラジカル共重合がバッチ法でも可能であるように共重合を有利な方法で調節するために、本発明の範囲内では、モノマー（b33）が使用される。

【００４３】

モノマー（a34）：

ビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、ビニルトルエンまたはα－アルキルスチレン、特にα－メチルスチレン。

【００４４】

モノマー（a35）：

ニトリル、例えばアクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリル。

【００４５】

モノマー（a36）：

ビニル化合物、特にビニル－および／またはビニリデンジハロゲニド、例えば、ビニルクロリド、ビニルフルオリド、ビニリデンジクロリドまたはビニリデンジフルオリド；Ｎ－ビニルアミド、例えば、ビニル－Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－ビニルカプロラクタムまたはＮ－ビニルピロリドン；１－ビニルイミダゾール；ビニルエーテル、例えば、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルおよび／またはビニルシクロヘキシルエーテル；および／またはビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレートおよび／または２－メチル－２－エチルヘプタン酸のビニルエステル。

【００４６】

モノマー（a37）：

アリル化合物、特にアリルエーテルおよびアリルエステル、例えば、アリルメチル－、－エチル－、－プロピル－または－ブチルエーテルまたはアリルアセテート、－プロピオネートまたは－ブチレート。

【００４７】

モノマー（a38）：

数平均分子量Mn１０００～４００００および分子あたり平均して０．５～２．５のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー；特に数平均分子量Mn２０００～２００００、有利には２５００～１００００、特に３０００～７０００および分子あたり平均して０．５～２．５、有利には０．５～１．５のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー。前記モノマーは、DE 3807571A1の５～７頁、DE 3

706095A1の３～７段目、EP 0358153B1の３～６頁、US 4754014A 1の５～９段目、DE 4421823A1または国際特許出願WO 92/22615の１２頁１８行目～１８頁１０行目に記載されている。

【００４８】

モノマー（a39）：

オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、ブテ－１－エン、ペンテ－１－エン、ヘキセ－１－エン、シクロヘキセン、シクロペンテン、ノルボネン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンおよび／またはジシクロペンタジエン。

および／または

（a4）エポキシド基含有モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のグリシジルエステル、またはアリルグリシジルエーテル。

【００４９】

カルボキシル基含有モノマー（a3）の共重合により場合により存在するカルボキシル基は、エポキシド基含有の芳香族、脂肪族および／または脂環式、特に脂環式化合物とのポリマーに類似した反応の中心として使用することができる。この場合に、第二ヒドロキシ基が生じ、かつ（A）のガラス転移温度は、挿入された芳香族、脂肪族および／または脂環式基、特に脂環式基を用いて変えることができる。

【００５０】

エポキシド基含有モノマー（a3）の共重合により場合により存在するエポキシド基は、カルボキシ基含有の芳香族、脂肪族および／または脂環式、特に脂環式化合物とのポリマーに類似した反応の中心として使用することができる。この場合に、第二ヒドロキシ基が生じ、かつ（A）のガラス転移温度は、挿入された芳香族、脂肪族および／または脂環式基、特に脂環式基を用いて変えることができる。この場合にも、第二ヒドロキシ基が生じ、かつ（A）のガラス転移温度は、挿入された芳香族、脂肪族および／または脂環式基、特に脂環式基を用いて変えることができる。

【００５１】

前記の種類の高官能性モノマー（a）は、一般に僅かな量で使用される。ここで、このような量は、（メタ）アクリレートコポリマー（A）の架橋またはゲル化を生じない量であると解釈されるが、ただし目標を定めて架橋ポリマーのミクロ粒子を製造する場合は別である。

【００５２】

（A）を製造するために、モノマー（a）は前記のパラメーターを有するように選択される。

【００５３】

（A）にとって適切な製法の例は、ヨーロッパ特許出願EP 0767185A1、ドイツ国特許DE 2214650B1またはDE 2749576B1および米国特許明細書US 4091048A1、US 3781379A1、US 5480493A1、US 5475073A1またはUS 5534598A1または定評のある参考文献である Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第４版、14／1巻、 24～255頁（1961）に記載されている。共重合の反応器として、通常かつ公知の撹拌釜、撹拌釜カスケード、管型反応器、ループ型反応器またはテイラー反応器を用いることができ、これらは例えば特許明細書および特許出願DE 1071241B1、EP 0498583A1またはDE 19828742A1またはK. Kataoka による論説、Chemical Engineering Science, 第５０巻、第９号（1995）、1409～1416頁に記載されている。

【００５４】

本発明の被覆材料は、第二に重要な成分として、その都度（A）、（B）、（C）および（D）に対して、少なくとも１つの特にポリエステル（B）を１０～４０質量％、特に１０～３５質量％含有する。

【００５５】

（B）は、８００～６０００ダルトン、特に１０００～５５００ダルトンの数平均分子

量を有する。そのヒドロキシル価は、８０～２００mgKOH／g、特に１００～１８０mgKOH／gである。酸価は１～５０mgKOH／g、特に３～２５mgKOH／gである。

【００５６】

（B）に対して脂環式構造単位３０～４０質量％、特に４０～６０質量％を含有するのが（B）には重要である。

【００５７】

適切な脂環式構造単位は、オレフィン性不飽和脂環式基を含めた二価または三価の、特に二価の脂環式基であるか、またはオレフィン性不飽和の脂環式基を含めた少なくとも１つの脂環式基を有する脂肪族基である。

【００５８】

適切な二価の脂環式基の例は、飽和または不飽和、有利には４～２０個の炭素原子を有する不飽和のシクロアルカンジイル基、例えば、シクロブタン－１，３－ジイル、シクロペンタン－１，３－ジイル、シクロヘキサン－１，２－、－１，３－または－１，４－ジイル、シクロヘキセン－１，２－、－１，３－または－１，４－ジイル、シクロヘプタン－１，４－ジイル、ノルボルナン－１，４－ジイル、アダマンタン－１，５－ジイル、デカリン－ジイル、３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン－１，５－ジイル、１－メチルシクロヘキサン－２，６－ジイル、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイル、１，１’－ジシクロヘキサン－４，４’－ジイルまたは１，４－ジシクロヘキシルヘキサン－４，４’’－ジイル、特に３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン－１，５－ジイルまたはジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイルである。このほかに、僅かな量の相応するトリイル基を用いることができる。

【００５９】

少なくとも１つの脂環式基を含有する適切な二価の脂肪族基の例は、ヘプチル－１－ペンチル－シクロヘキサン－３，４－ビス（ノニ－９－イル）、シクロヘキサン－１，２－、１，４－または－１，３－ビス（メチル）シクロヘキサン－１，２－、１，４－または－１，３－ビス（エチ－２－イル）、シクロヘキサン－１，３－ビス（プロピ－３－イル）またはシクロヘキサン－１，２－、１，４－または－１，３－ビス（ブチ－４－イル）ならびに相応のシクロヘキセン誘導体である。

【００６０】

前記の脂環式構造単位は、（B）を製造する際に使用されるポリオール、特にジオールおよび／またはポリカルボン酸、無水ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステルまたはポリカルボン酸ハロゲン化物、特にジカルボン酸、ジカルボン酸エステルおよび無水ジカルボン酸から由来することができる。

【００６１】

適切な脂環式および環式オレフィン性不飽和ジカルボン酸の例は、１，２－シクロブタンジカルボン酸、１，３－シクロブタンジカルボン酸、１，２－シクロペンタンジカルボン酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、４－メチルヘキサヒドロフタル酸、トリシクロデカンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、４－メチルテトラヒドロフタル酸またはポリマー脂肪酸、特に二量体脂肪酸とも称される９０質量％を上回る二量体含有量を有するものが挙げられる。これらのジカルボン酸は、そのシス型でもトランス型でも、ならびに両方の形の混合物としても使用できる。それらから由来するエステルと無水物も適切である（存在する場合）。

【００６２】

適切な脂環式ジオールの例は、１，２－、１，３－、または１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－、１，３－または１，４－シクロヘキサンジメタノールまたは１－ジヒドロキシメチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプタンである。

【００６３】

さらに、ポリエステルを製造する際に通常使用される非環式脂肪族と芳香族ポリカルボン酸、無水ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステルまたはポリカルボン酸ハロゲン化物

、特にジカルボン酸、ジカルボン酸エステルおよび無水ジカルボン酸を使用することもできる。

【００６４】

適切な芳香族ジカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸－、イソフタル酸－、またはテレフタル酸モノスルホネート、またはハロゲンフタル酸、例えば、テトラクロロ－もしくはテトラブロモフタル酸であり、これらのうち、テレフタル酸が有利であり、従って好んで使用される。

【００６５】

適切な非環式脂肪族または不飽和ジカルボン酸の例は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸またはドデカンジカルボン酸またはマレイン酸、フマル酸またはイタコン酸である。

【００６６】

さらに、ポリエステルを製造する際に通常使用される非環式脂肪族と芳香族ポリオール、特にジオールを使用することができる。

【００６７】

適切なジオールの例は、エチレングリコール、１，２－または１，３－プロパンジオール、１，２－、１，３－または１，４－ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，２－、１，３－、１，４－または１，５－ペンタンジオール、１，２－、１，３－、１，４－、１，５－、１，６－ヘキサンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルエステル、ネオペンチルグリコール、１，２－、１，３－または１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－、１，３－または１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリメチルペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール、位置異性体のジエチルオクタンジオール、２－ブチル－２－エチルプロパンジオール－１，３、２－ブチル－２－メチルプロパンジオール－１，３、２－フェニル－２－メチルプロパン－ジオール－１，３、２－プロピル－２－エチルプロパンジオール－１，３、２－ジ－ｔ－ブチルプロパンジオール－１，３、２－ブチル－２－プロピルプロパンジオール－１，３、２，２－ジエチルプロパンジオール－１，３、２，２－ジプロピルプロパンジオール－１，３、２－シクロヘキシル－２－メチルプロパンジオール－１，３、２，５－ジメチル－ヘキサンジオール－２，５、２，５－ジエチルヘキサンジオール－２，５、２－エチル－５－メチルヘキサンジオール－２，５、２，４－ジメチル－ペンタンジオール－２，４、２，３－ジメチルブタンジオール－２，３、１，４－（２’－ヒドロキシプロピル）－ベンゼン、１，３－（２’－ヒドロキシプロピル）－ベンゼンまたは後に記載するヒドロキシ基で官能化したアルカンである。

【００６８】

官能化したアルカンは、その都度基本骨格を形成する９～１６個の炭素原子を有する分枝、環式または非環式のアルカンから由来する。

【００６９】

９個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、２－メチルオクタン、４－メチルオクタン、２，３－ジメチルヘプタン、３，４－ジメチルヘプタン、２，６－ジメチルヘプタン、３，５－ジメチルヘプタン、２－メチル－４－エチルヘキサンまたはイソプロピルシクロヘキサンである。

【００７０】

１０個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、４－エチルオクタン、２，３，４，５－テトラメチル－ヘキサン、２，３－ジエチル－ヘキサンまたは１－メチル－２－ｎ－プロピルシクロヘキサンである。

【００７１】

１１個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、２，４，５，６－テトラメチル－ヘプタンまたは３－メチル－６－エチルオクタンである。

【００７２】

１２個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、４－メチル－７－エチル－ノナン、４，５－ジエチル－オクタン、１’－エチル－ブチル－シクロヘキサン、３，５－ジエチル－オクタンまたは２，４－ジエチル－オクタンである。

【００７３】

１３個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、３，４－ジメチル－５－エチル－ノナンまたは４，６－ジメチル－５－エチル－ノナンである。

【００７４】

１４個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、３，４－ジメチル－７－エチル－デカンである。

【００７５】

１５個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、３，６－ジエチル－ウンデカンまたは３，６－ジメチル－９－エチル－ウンデカンである。

【００７６】

１６個の炭素原子を有するこれらの種類の適切なアルカンの例は、３，７－ジエチル－ドデカンまたは４－エチル－６－イソプロピル－ウンデカンである。

【００７７】

これらの基本骨格のうち、１０～１４個の炭素原子、特に１２個の炭素原子を有するアルカンがとりわけ有利であり、従って好んで使用される。これらのうち、さらにオクタン誘導体が極めて有利である。

【００７８】

官能化アルカンは、一般に第一および／または第二ヒドロキシ基を有し、第一および第二の基が存在するのが有利である。

【００７９】

位置異性体のジアルキルオクタンジオールが特に有利であり、位置異性体のジエチルオクタンジオールがとりわけ有利である。

【００８０】

有利な位置異性体のジエチルオクタンジオールは、１つの線状C_8－炭素原子鎖を有する。

【００８１】

２つのエチル基に関して、C_8－炭素原子鎖は次の置換パターンを有する：2,3、2,4、2.5、2,6、2,7、3,4、3,5、3,6または4,5。本発明によれば、２つのエチル基が２，４位に存在するのが有利である。すなわち、これは２，４－ジエチルオクタンジオールである。

【００８２】

２つのヒドロキシル基に関して、C_8－炭素原子鎖は次の置換パターンを有する：1,2、1,3、1,4、1,5、1,6、1,7、1,8、2,3、2,4、2,5、2,6、2,7、2,8、3,4、3,5、3,6、3,7、3,8、4,5、4,6、4,8、5,6、5,7、5,8、6,7、6,8または7,8。本発明によれば、２つのヒドロキシ基が１，５位に存在するのが有利である。すなわち、これはジエチルオクタン－１，５－ジオールである。

【００８３】

両方の置換パターンは、任意の方法で相互に組み合わせることができる。すなわち、特に有利なジエチルオクタンジオールは、２，３－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、

２，４－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、

２，５－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、
２，６－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、
２，７－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、
３，４－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、
３，５－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、
３，６－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオール、または
４，５－ジエチルオクタン－1,2－、－1,3－、－1,4－、－1,5－、－1,6－、－1,7－、－1,8－、－2,3－、－2,4－、－2,5－、－2,6－、－2,7－、－2,8－、－3,4－、－3,5－、－3,6－、－3,7－、－3,8－、－4,5－、－4,6－、－4,7－、－4,8－、－5,6－、－5,7－、－5,8－、－6,7－、－6,8－または－7,8－ジオールである。

【００８４】

位置異性体のジエチルオクタンジオールは、別個の化合物としても、２個以上のジエチルオクタンジオールの混合物としても使用できる。

【００８５】

２，４－ジエチルオクタン－１，５－ジオールを使用する場合に、きわめて有利である。

【００８６】

有利に使用される位置異性体のジエチルオクタンジオールは、自体公知の化合物であり、かつ塩基触媒によるアルドール縮合のような通常かつ公知の有機化学の合成法により製造することができるか、またはこれらは２－エチル－ヘキサノールの製造のように大規模な化学合成の副生成物として生じる。

【００８７】

（B）の製造は、公知のエステル化法により、例えば、ドイツ国特許出願DE 4024204A1、４頁、５０～６５行目に記載されているように行われる。この場合に、反応は、通常１８０～２８０℃の温度で、場合によりリチウムオクトエート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレートまたはｐ－トルエンスルホン酸のような適切なエステル化触媒の存在で行われる。ドイツ国特許出願DE 19907861A1から公知の不均一エステル化触媒を使用することもできる。

【００８８】

（B）の製造は、キャリヤとしての僅かな量の適切な溶剤の存在で実施することができる。キャリヤとして、例えば、特にキシレンおよび（シクロ）脂環式炭化水素のような芳香族炭化水素、例えば、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンを使用することがで

きる。

【００８９】

本発明の被覆材料は、第三の重要な成分として、その都度（A）、（B）、（C）および（D）に対して、少なくとも１つの特にブロックトポリイソシアネート（C）を１０～４０質量％、特に１０～３５質量％含有する。その際、ブロックトポリイソシアネート基は、少なくとも１つの柔軟性構造単位、有利には少なくとも２個、特に少なくとも３個の柔軟性構造単位に結合する。柔軟性構造単位は、三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を低下させる。

【００９０】

柔軟性構造単位は、有利に二価の有機基である。二価の脂肪族炭化水素基と二価のヘテロ原子含有の脂肪族炭化水素基から成るグループから選択される柔軟性構造単位が有利である。

【００９１】

前記の種類の適切な柔軟性の二価の有機基の例は、４～３０、有利には５～２０個、特に６個の炭素原子を有する置換または非置換、有利には非置換の線状または分枝、有利には線状のアルカンジオール基であり、前記炭素鎖がイソシアネート基と環式基の間に２個以上の炭素原子を含有している限りは、前記炭素鎖の中に環式基を含有することもできる。

【００９２】

適切な線状アルカンジイル基の例は、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナン－１，９－ジイル、デカン－１，１０－ジイル、ウンデカン－１，１１－ジイル、ドデカン－１，１２－ジイル、トリデカン－１，１３－ジイル、テトラデカン－１，１４－ジイル、ペンタデカン－１，１５－ジイル、ヘキサデカン－１，１６－ジイル、ヘプタデカン－１，１７－ジイル、オクタデカン－１，１８－ジイル、ノナンデカン－１，１９－ジイルまたはエイコサン－１，２０－ジイル、有利にはテトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナン－１，９－ジイル、デカン－１，１０－ジイル、特にヘキサメチレンである。

【００９３】

炭素鎖中に環式基も含有している適切なアルカジイル基の例は、２－ヘプチル－１－ペンチル－シクロヘキサン－３，４－ビス（ノニ－９－イル）、シクロヘキサン－１，２－、１，４－または－１，３－ビス（エチ－２－イル）、シクロヘキサン－１，３－ビス（プロピ－３－イル）またはシクロヘキサン－１，２－、１，４－または１，３－ビス（ブチ－４－イル）である。

【００９４】

ヘテロ原子を含有している二価の有機基の更なる例は、式－（－ＣＯ－（ＣＨＲ^{5}）$_{m}$－ＣＨ$_{2}$－0－）－の繰返しポリステル単位を有する二価のポリエステル基から成る。この場合に、指数ｍは有利には４～６であり、かつ置換基Ｒ^{5}は水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基である。どの置換基も１２個を上回る炭素原子を含有しない。

【００９５】

ヘテロ原子を含有する適切な二価の有機基の更なる例は、二価の線状ポリエーテル基であり、４００～５０００、特に４００～３０００の数平均分子量を有するのが有利である。適切なポリエーテル基は、一般式－（－Ｏ－（ＣＨＲ^{6}）$_{o}$－）$_{p}$－Ｏ－［式中、置換基Ｒ^{6}は、水素、または低分子の、場合により置換アルキル基であり、指数ｏは、２～６、有利に３～４であり、指数ｐは２～１００、有利には５～５０である］を有する。特に適切な例として、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコールおよびポリ（オキシブチレン）グリコールから由来する線状または分枝のポリエーテル基が挙げられる。

【００９６】

さらに、シリコーンゴム中に存在するような線状の二価シロキサン基、水素化ポリブタジエンまたはポリイソプレン基、ランダムまたは交互のブタジエン－イソプレンコポリマー基またはスチレンを組込み重合して含有することができるブタジエン－イソプレンブロック混合ポリマー基、ならびにエチレンプロピレンジエン基を用いることができる。

【００９７】

置換基として、実質的に不活性の、すなわち、本発明による被覆材料の成分と反応しない全ての有機性官能基を用いることができる。

【００９８】

適切な不活性有機基の例は、アルキル基、特にメチル基、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトリル基またはアルコキシ基である。

【００９９】

前記の二価の有機基のうち、炭素鎖中に何の置換基も環式基も含有しないアルカンジイル基が有利であり、従って好んで使用される。

【０１００】

適切なブロックトポリイソシアネート（C）の例は、ジイソシアネートのオリゴマー、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネートまたは炭素鎖中に１つの環式基を含有する非環式脂肪族ジイソシアネート、例えば、二量体脂肪酸から由来し、商標名DDI1410でHenkel社から販売されており、かつ特許明細書WO 97/49745とWO 97/49747に記載されているようなジイソシアネートであり、特に、２－ヘプチル－３，４－ビス（９－イソシアナトノニル）－１－ペンチル－シクロヘキサン、または１，２－、１，４－、または１，３－ビス（２－イソシアナトエチ－１－イル）シクロヘキサン、１，３－ビス（３－イソシアナトプロピ－１－イル）シクロヘキサンまたは１，２－、１，４－または１，３－ビス（４－イソシアナトブチ－１－イル）シクロヘキサンである。本発明の範囲内では、後者は専らアルキル基に結合した２つのイソシアネート基に基づき、環式基を除いて環式脂肪族ジイソシアネートに含まれる。これらのジイソシアネートのうち、ヘキサメチレンジイソシアネートが特に有利に使用される。

【０１０１】

イソシアヌレート基、ウレア基、ウレタン基、ビウレット基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基、カルボジイミド基および／またはアロファネート基を含有するオリゴマー（C）を使用するのが有利である。適切な製法の例は、明細書CA2163591A、US4419513A、US4454317A、EP0646608A、US4801675A、EP0183976A1、DE4015155A1、EP0303150A1、EP0496208A1、EP0524500A1、EP0566037A1、US5258482A1、US5290902A1、EP0649806A1、DE4229183A1、EP0531820A1またはDE10005228A1から公知である。

【０１０２】

さらに、ブロックトノニルトリイソシアネート（NTI）（C）も用いられる。

【０１０３】

本発明の被覆材料は第四の重要な成分として、その都度（A）、（B）、（C）および（D）に対して、少なくとも１つの特にブロックトポリイソシアネート（D）を１０～４０質量％、特に１０～３５質量％含有する。その際、ブロックトポリイソシアネート基は、少なくとも１つの、有利には少なくとも２つ、特に少なくとも３つの硬質にする構造単位に結合する。硬質にする構造単位は、三次元網目の成分としてそのガラス転移温度を高くする。

【０１０４】

硬質にする構造単位は、二価または三価の有機基である。二価の有機基を使用するのが有利である。

【０１０５】

適切な硬質にする構造単位の例は、

－　二価の芳香族基、脂環式基および芳香族脂環式基であり、この場合にブロックトポリ

イソシアネート（D）の中で少なくとも１つの結合が直接に脂環式および／または芳香族構造単位を生じる。
－　ならびに二価の脂肪族基、この場合にブロックトポリイソシアネート（D）の中で２つの結合は、芳香族または脂環式構造単位、特に脂環式構造単位と結合したメチレン基を生じる。
【０１０６】
二価の脂環式基、芳香族基および脂肪族基、特に脂環式基は有利であるので、好んで用いられる。
【０１０７】
適切な二価の芳香族基の例は、分子中に６～３０個の炭素原子を有する置換、特にメチル置換芳香族基、または非置換の芳香族基、例えば、フェニー１，４－レン、フェニー１，３－レン、またはフェニー１，２－レン、ナフチー１，４－レン、ナフチー１，３－レン、ナフチー１，２－レン、ナフチー１，５－レンまたはナフチー２，５－レン、プロパン－２，２－ジ（フェニー４’－イル）、メタン－ジ（フェニー４’－イル）、ジフェニル－４，４’－ジイルまたは２，４－または２，６－トルイレンである。
【０１０８】
適切な二価の脂環式基の例は、置換または非置換、有利には非置換の４～２０個の炭素原子を有するシクロアルカンジイル基、例えば、シクロブタン－１，３－ジイル、シクロペンタン－１，３－ジイル、シクロヘキサン－１，３－または－１，４－ジイル、シクロヘプタン－１，４－ジイル、ノルボルナン－１，４－ジイル、アダマンタン－１，５－ジイル、デカリン－ジイル、３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン－１，５－ジイル、１－メチルシクロヘキサン－２，６－ジイル、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイル、１，１’－ジシクロヘキサン－４，４’－ジイルまたは１，４－ジシクロヘキシルヘキサン－４，４’’－ジイル、特に３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン－１，５－ジイルまたはジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイルである。さらに、僅かな量で相応のトリイル基を用いることができる。
【０１０９】
適切な脂環式基の例は、シクロヘキサン－１，２－、－１，４－または－１，３－ビス（メチル）である。
【０１１０】
適切な置換基は上に記載されてある。
【０１１１】
適切なブロックトポリイソシアネート（D）の例は、ジイソシアネートのオリゴマー、例えば、イソホロンジイソシアネート（＝５－イソシアナト－１－イソシアナトメチル－１，１，３－トリメチル－シクロヘキサン）、５－イソシアナト－１－（２－イソシアナトエチ－１－イル）－１，３，３－トリメチル－シクロヘキサン、５－イソシアナト－１－（３－イソシアナトプロピ－１－イル）－１，３，３－トリメチル－シクロヘキサン、５－イソシアナト－（４－イソシアナトブチ－１－イル）－１，３，３－トリメチル－シクロヘキサン、１－イソシアナト－２－（３－イソシアナトプロピ－１－イル）－シクロヘキサン、１－イソシアナト－２－（３－イソシアナトエチ－１－イル）シクロヘキサン、１－イソシアナト－２－（４－イソシアナトブチ－１－イル）－シクロヘキサン、１，２－ジイソシアナトシクロブタン、１，３－ジイソシアナトシクロブタン、１，２－ジイソシアナトシクロペンタン、１，３－ジイソシアナトシクロペンタン、１，２－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，３－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１，２－、１，４－、または１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン－２，４’－ジイソシアネートまたはジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、特にイソホロンジイソシアネートである。
【０１１２】
イソシアヌレート基、ウレア基、ウレタン基、ビウレット基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基、カルボジイミド基および／またはアロファネート基を含有する

オリゴマー（D）を使用するのが有利である。適切な製法の例は、特許明細書CA2163591A、US4419513A、US4454317A、EP0646608A、US4801675A、EP0183976A1、DE4015155A1、EP0303150A1、EP0496208A1、EP0524500A1、EP0566037A1、US5258482A1、US5290902A1、EP0649806A1、DE4229183A1、またはEP0531820A1から公知であるか、または非公開のドイツ国特許出願DE 1005228.2に記載されている。

【０１１３】

ブロックトポリイソシアネートを製造するために適切なブロック剤は、US-特許明細書のUS4444954Aから公知である：

i）フェノール類、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、ｔ－ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、これらの酸のエステルまたは２，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシトルエン；

ii）ラクタム、例えば、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタムまたはβ－プロピオラクタム；

iii）活性メチレン化合物、例えば、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸エチル－または－メチルエステルまたはアセチルアセトン；

iv）アルコール、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、ｔ－アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸エステル、乳酸、乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロロヒドリン、エチレンブロモヒドリン、１，３－ジクロロ－２－プロパノール、１，４－シクロヘキシルジメタノールまたはアセトシアンヒドリン；

v）メルカプタン、例えば、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ｔ－ブチルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、２－メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノールまたはエチルチオフェノール；

vi）酸アミド、例えば、アセトアニリド、アセトアニシジンアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミドまたはベンズアミド；

vii）イミド、例えば、スクシンイミド、フタルイミドまたはマレイミド；

viii）アミン、例えば、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、Ｎ－フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミンまたはブチルフェニルアミン；

ix）イミダゾール類、例えば、イミダゾールまたは２－エチルイミダゾール；

x）尿素類、例えば、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素または１，３－ジフェニル尿素；

xi）カルバメート、例えば、Ｎ－フェニルカルバミド酸フェニルエステルまたは２－オキサゾリドン；

xii）イミン、例えば、エチレンイミン；

xiii）オキシム、例えば、アセトンオキシム、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム（ブタノンオキシム）、ジイソブチルケトオキシム、ジアセチルモノキシム、ベンゾフェノンオキシムまたはクロロヘキサノンオキシム；

xiv）亜硫酸の塩、例えば、亜硫酸水素ナトリウムまたは重亜硫酸カリウム；

xv）ヒドロキサム酸エステル、例えば、ベンジルメタクリロヒドロキサメート（BMH）またはアリルメタクリロヒドロキサメート；または

xvi）置換ピラゾール、特に３，５－ジメチルピラゾール、またはトリアゾール；ならびに

xvii）これらのブロック剤の混合物。

【０１１４】
置換ピラゾール、特に３，５－ジメチルピラゾールでブロックしたブロックトポリイソシアネート（C）、およびオキシム、特にブタノンオキシムでブロックしたブロックトポリイソシアネート（D）が有利である。
【０１１５】
本発明の被覆材料は、前記の重要な成分（A）、（B）、（C）および（D）ならびに少なくとも１つの添加剤（E）から成るのが有利である。添加剤（E）の含有量は、極めて広く変化でき、特に（E）の機能に従う。
【０１１６】
適切な添加剤（E）の例は、前記結合剤（A）および（B）とは違う結合剤であり、前記架橋剤（C）と（D）とは異なる架橋剤であり、被覆顔料ではなく、可溶性分子分散染料；UV－吸収剤および可逆性ラジカル捕捉剤のような光安定剤（HALS）；抗酸化剤；低沸点および高沸点（“長鎖”）の有機溶剤；脱気剤；架橋剤；乳化剤；スリップ剤；重合阻害剤；熱架橋用の触媒；熱不安定性ラジカル開始剤；熱硬化性反応性希釈剤；定着剤；流展剤；フィルム形成助剤；レオロジー助剤（増粘剤および構造粘性垂れ下がり調節剤 SCA）；防炎剤；腐食阻害剤；固化防止剤；ワックス；乾燥剤；殺虫剤および／または艶消し剤であり、これらは、例えばJohan Bielemanによる教書“Lackadditice”、Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998、ドイツ国特許出願DE19914896A1、14段、26頁目～15段、46行目に詳細に記載されている。補足としてDE19904317A1およびDE19855125A1も参照のこと。
【０１１７】
方法的には、本発明の被覆材料の製造には特殊性がなく、前記成分（A）、（B）、（C）および（D）ならびに場合により（E）を混合し、かつ得られた混合物を通常の混合法と、撹拌釜、ボールミル、押出機、ニーダー、ウルトラトュルラックス（Ultraturrax）、インライン型ディソルバー、スタティックミキサー、歯付き分散機、圧縮ノズルおよび／またはミクロフルイダイザーのような装置により均質化することにより、本発明の方法を用いて有利に行われる。
【０１１８】
得られる本発明の被覆材料は、通常の有機溶剤を含有する被覆材料、水性被覆材料であり、基本的にまたは完全に溶剤不含かつ水不含の液体被覆材料（１００％System）であり、基本的にまたは完全に溶剤不含かつ水不含の固形被覆材料（粉末塗料）であるか、または基本的にまたは完全に溶剤不含の粉末ラッカー懸濁液（粉末スラリー）である。これらは通常の被覆材料であるのが有利である。
【０１１９】
これらは、単層および多層クリアコートを製造するために、ならびに特にウェットオンウェット法により多層の着色－および／または効果付与性被覆を製造するために卓越して適切であり、その際、ベースラッカー、特に水性ベースラッカーが基質の表面上に塗布され、これにより生じるベースラッカー層は硬化することなく乾燥でき、かつクリアラッカー層でカバーされる。引き続き、両方の層を一緒に硬化させる。
【０１２０】
意外にも、本発明の被覆材料の塗布は、コイルコーティング法を用いても行うことができる。
【０１２１】
塗布された本発明の被覆材料は、バンド上で熱硬化される。加熱は、対流熱伝導、近赤外線または遠赤外線を用いる照射により、かつ／または鉄をベースとするバンドの場合には電気誘導により行うことができる。最大物体温度（ピークのメタル温度、PMT）は、２５０℃であるのが有利である。
【０１２２】
加熱時間、すなわち熱硬化の継続時間は使用する本発明の被覆材料に応じて変化する。これは、３５秒から２分間であるのが有利である。
【０１２３】

基本的に対流熱伝導を用いる場合には、有利なパイプ走行速度では３０～５０、特に３５～４５ｍの長さの空気循環炉が必要である。

【０１２４】

本発明により被覆されて得られるバンドを巻いてコイルにすることができ、かつさらに使用するまで問題なく貯蔵することができる。

【０１２５】

これらは、成形加工、特に深絞り加工により成形部材の製造に卓越して適切である。

【０１２６】

得られた本発明の成形部材は、自動車品質を有し、従って自動車ボディーを製造するための構成部材として卓越して適切である。その特に有利な特性ゆえに、これらは運送用車両の構成物およびキャラバンの被覆材としても用いられ、家庭用品の分野で、例えば、洗濯機、食器洗い機、乾燥器、冷蔵庫、冷凍庫またはレンジを製造するため、照明器具の分野で、内部および外部領域用の照明器具を製造するため、または内部および外部領域での建築分野で、天井部材、壁部材、ドア、門、パイプ隔壁、巻き上げブラインドまたは窓枠を製造するために用いられる。

【０１２７】

実施例

製造例１

メタクリレートコポリマー（A）の製造

サーモメター、撹拌機および還流冷却機を備えた加熱マントル付きの５リットル－Juvo釜中に、Solvesso（Ｒ）150　９１３．５ｇを予め装入した。撹拌かつ窒素を２００cm^3／分で加えながら、装入物を１４０℃まで加熱した。引き続き、ｔ－ブチルペルオキシドヒドロキシルヘキサノエート７６．９ｇとSolvesso（Ｒ）150　４８．１ｇから成る混合物を４．７５時間の間、滴下漏斗から一定に計量供給した（供給１）。供給１が開始して０．２５時間後にシクロヘキシルメタクリレート２５０ｇ、ｎ－ブチルアクリレート１５３．９ｇ、スチレン１９２．３ｇ、ヒドロキシエチルメタクリレート１７３．１ｇおよびヒドロキシプロピルメタクリレート１９２．３ｇから成る混合物を４時間の間、もう１つの滴下漏斗から一定に計量供給した（供給２）。供給２の終了後、温度をさらに２時間の間１４０℃に保持した。引き続き、反応混合物を８０℃まで冷却し、かつ５μｍ－ＧＡＦバッグフィルターを介して濾過した。得られたメタクリレートコポリマー（A）の溶液は、５０質量％（１時間／１３０℃）の固形物含有量、および８．７dPasの粘度（DIN 53018により測定）を有した。メタクリレートコポリマー（A）の数平均分子量は、２９００ダルトンであり、ガラス転移温度は４４℃であり、ヒドロキシル価は１６４mgKOH／gおよび酸価は０mgKOH／gであった。

【０１２８】

製造例２

ポリエステル（B）の製造

サーモメター、撹拌機および還流冷却機を備えた加熱マントル付きの５リットル－Juvo釜中に、テレフタル酸２１８．５ｇ、トリメチロールプロパン１８７．７ｇ、ネオペンチルグリコール１３１．１ｇ、ジメチロールシクロヘキサン２６８．９ｇ、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル１９０．５ｇおよび反応混合物の全体量に対して３質量％のキシレンをキャリヤとして予め装入した。撹拌かつ窒素を２００cm^3／分で加えながら、装入物を１８０℃まで加熱し、次にさらに２００℃までゆっくり加熱した。テレフタル酸の大部分が反応し、かつ１０mgKOH／gの酸価が達成された後に、ヘキサヒドロ無水フタル酸５０３．３ｇを添加した。反応混合物の温度は、１８mgKOH／gの酸価が達成されるまで２００℃でゆっくり保持した。この後に、反応混合物を１５０℃に冷却し、かつSolvesso（Ｒ）150　５００ｇを固形含有量７５質量％に調節した。この後に、これらを８０℃に冷却し、かつ５μｍ－ＧＡＦバッグフィルターを介して濾過した。得られたポリエステル（B）は、３４．１質量％の脂環式構造単位の含有量を有した。その酸価は、１８．１mgKOH／gであり、ヒドロキシル価は１３６mgKOH／g、かつ数平均分子量は２５０

０ダルトンであった。ポリエステル（B）は、DIN 53018により６０％濃度のSolvesso（Ｒ）150中で測定して７dPasの粘度を有した。

【０１２９】

製造例３

ベースラッカーの製造

プラスチック製の適切な混合装置中に、市販のポリエステル（DSMドイツGmbH社のUralac（Ｒ） ZW 5217 SN、DuPont社のDibasicester（Ｒ）中６８．４％）３４．４質量部を予め装入した。撹拌しながら、セルロースアセトブチレート溶液５８質量部（８１．５質量％ブチルアセテートと３．５質量％イソトリデシルアルコール中１５％）と市販の脂肪族ブロックトポリイソシアネート（Bayer AG社のDesmodur（Ｒ） BL 3370、７０％メトキシプロピルアセテート）６．６質量部を添加した。得られた混合物に、市販の流展剤（DuPont Performance Coatings GmbH社のFisantrol（Ｒ） AC 2575 SM、100%）０．４質量%、ブチルアクリレートとビニルイソブチルエーテルから成るコポリマーをベースとする脱気剤（Acronal（Ｒ） 700L，酢酸エチル中５０％）０．６質量部およびシリコーン不含のポリマーをベースとする２番目の脱気剤（Byk Chemie社のByk（Ｒ）075、アルキルベンゼンとメトキシプロピルアセテート（8/1）中４４％）１．２質量部、ジブチルスズジラウレート０．６質量部およびDibasicester（Ｒ）５２質量部を添加した。引き続き、ジアセトンアルコール９質量部中のアルミニウム顔料（Toyal社のAlpate（Ｒ） 8160N-AR、ホワイトスピリットとSolvesso（Ｒ） 100（1/1）中６５％）４．３質量部とアルミニウム顔料（Toyal社のAlpate（Ｒ） 7620 NS、ホワイトスピリットとSolvesso（Ｒ） 1002（1/1）中６９％）４．２質量部およびUralac（Ｒ） ZW 5217 SN９質量部をこねた。２０分後に前記混合物のアルミニウム顔料調製物を添加し、この後に得られたベースラッカーを均質化し、かつジブチルエーテル６質量部を用いてDIN-4-取出しビーカー（２０℃）中１００～１１０秒間の加工粘度に調節した。

【０１３０】

例１

クリアラッカーの製造

金属製の適切な混合装置中で、製造例１のメタクリレートコポリマー（A）の溶液８４．９質量%を製造例２のポリエステル（B）の溶液４０．４質量部と混合した。この混合物に、３，５－ジメチルピラゾールでブロックした、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとする市販の脂肪族ポリイソシアネート（Bayer AG社のDesmodur（Ｒ） LS 2253）と、ブタノンオキシムでブロックした、イソホロンジイソシアネートをベースとする市販の脂環式ポリイソシアネート（Bayer AG社のDesmodur BL 4265）８４．４質量部を加えた。得られた混合物に、ヒドロキシフェニルトリアジンをベースとするＵＶ－吸収剤（Ciba Specialty Chemicals社のTinuvin（Ｒ） 400）１．９４質量部、立体障害アミン（HALS，Ciba Specialty Chemicals社のTinuvin（Ｒ） 292）１．９４質量部、ジブチルスズジラウレート０．９７質量部、ポリエステルで変性したポリジメチルシロキサン－流展剤（Byk Chemie社のByk（Ｒ） 310）０．８４質量部およびアルキル変性したメチルアルキルポリシロキサン－脱気剤（Byk Chemie社のByk（Ｒ） 322）０．８４質量部を添加した。得られたクリアラッカーを均質化し、かつメトキシプロピルアセテート７０質量部を用いてDIN-4-取出しビーカー（２０℃）中１００秒の加工粘度に調節した。

【０１３１】

例２

多層コートの製造

試験プレート製造するために、コイルコーティング工業で慣例の０．８mm厚のリン酸化電気亜鉛メッキ鋼板を使用した。これは予めBASF Coatings AG社の市販の深絞り性腐食防止プライマーで層厚１０μmに被覆しておいた。これらのプライマー層上に、硬化後に１７μmの乾燥層厚が生じるように製造例３のベースラッカーを塗布した。ベースラッカー層の硬化は、２４１℃のＰＭＴ（ピークメタル温度）で行った。引き続き、例１のクリアラッカーのベースコート上に２層に塗布し、その結果、硬化後に２４１℃のPMTで２×１

９μｍの乾燥層厚が得られた。

【０１３２】

得られた多層コートは、卓越した流展性を有した。これらは高い光沢であった。ECCA-T7（参照標準：EN 2370： 1991/EN ISO 1519, 1995/EN ISO 6860 im 1995/ASTM D 522-93a）で詳細に記載されているECCA試験法によるＴ－折り曲げ試験では、試験プレートは、０．５～１．５のＴ値を達成した。耐薬品性は、通常かつ公知のグラジエントオーブン試験を用いて算出した。このために、硫酸、パンクレアチン、樹脂および水を多層コートの表面に塗布した。試験プレートを予備加熱したグラジエントオーブンに乗せた。加熱後、試験プレートを水ですすぎ、ラッカー表面に顕著な破損が検出されなくなるまでの温度を測定した：

硫酸：５１℃、パンクレアチン：４８℃、樹脂：５７℃、水＞７５℃。

【０１３３】

この結果は、例１のクリアラッカーがコイルコーティング法にとって極めて適切であり、かつ自動車品質で多層コートを提供することを根拠付けた。

【０１３４】

さらに、多層コートで被覆された成形部材はリサイクル可能であり、かつ極めて良好にオーバーコート可能である。

フロントページの続き

(74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
(72)発明者 ギュンター クライン
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ナイゼマイアー ヴェーク ２３
(72)発明者 ウルリケ レックラート
ドイツ連邦共和国 ゼンデン フィカールスブッシュ ８
(72)発明者 ユルゲン ニーマン
ドイツ連邦共和国 ミュンスター エミル－ノルデ－ヴェーク ９１ アー
(72)発明者 ウルリッヒ ポト
ドイツ連邦共和国 ミュンスター アルバハテナー シュトラーセ ９７
(72)発明者 アンドレ ブロサイト
ドイツ連邦共和国 ハム ミットルプスヴェーク ２７
(72)発明者 カーリン ヴェルメルト
ドイツ連邦共和国 シュタインフルト フライゲンヴェーク ２３
(72)発明者 アレクサンドラ シュメリング
ドイツ連邦共和国 ハム シラーシュトラーセ ３２

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平０４－１３０１６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１７６５７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１５３７７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１６６８４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６４０２５（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５１４３９０（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０２４５８（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５２６６１６（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５２７５４９（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５１３７９７２（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L1/00～C08L101/16
C09D1/00～C09D201/10
CAPlus(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)