

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3662314号

(P3662314)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 9 D 201/06

C O 9 D 201/06

C O 9 D 133/14

C O 9 D 133/14

C O 9 D 161/20

C O 9 D 161/20

C O 9 D 161/28

C O 9 D 161/28

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-287578	(73) 特許権者	592249636
(22) 出願日	平成7年11月6日(1995.11.6)		ビーエーエスエフ、コーポレーション
(65) 公開番号	特開平9-25457		BASF CORP.
(43) 公開日	平成9年1月28日(1997.1.28)		アメリカ合衆国ニュージャージー州、フ
審査請求日	平成14年7月17日(2002.7.17)		ーハム、パーク、キャンパス、ドライブ、
(31) 優先権主張番号	333804		100
(32) 優先日	平成6年11月3日(1994.11.3)	(74) 代理人	100064285
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐藤 一雄
		(74) 代理人	100067079
			弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(72) 発明者	ウォルター、エイチ、オーボム
			アメリカ合衆国ミシガン州、コマース、タ
			ウンシップ、サンデュウ、4915
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバミン酸エステル樹脂および添加剤を含む硬化性塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

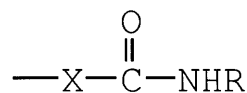
【請求項1】

(a) 数平均分子量が 2000 ~ 20,000 の、第1級カルバミン酸エステル官能基を含んでなる重合体樹脂、

(b) (a) 上の前記官能基と反応性がある基を有する硬化剤、および

(c) 少なくとも1個の、下式の基を含んでなる化合物

【化1】

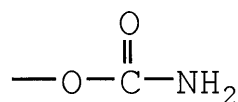


10

(式中、XはOまたはNHであり、RはHまたは炭素数1~4のアルキルである)

(ここで前記(c)は、下式

【化2】



20

の基を少なくとも一つ有する 1 種またはそれより多い化合物からなり、それらの化合物はそれぞれ 75 ~ 2000 の分子量を有する)

を含んでなり、( a )、( b ) のいずれか、または ( a ) および ( b ) の両方が、( c ) 上の前記基と反応し得る基を含んでなるものであることを特徴とする、硬化性塗料組成物。

【請求項 2】

重合体樹脂 ( c ) の分子量が 75 ~ 1500 である、請求項 1 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 3】

化合物 ( c ) がモノまたはポリカルバミン酸ヒドロキシアルキルである、請求項 1 または 2 に記載の硬化性塗料組成物。 10

【請求項 4】

R が H またはメチルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 5】

硬化剤 ( b ) がアミノプラストである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 6】

アミノプラストがメラミンホルムアルデヒド樹脂である、請求項 5 に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 7】

化合物 ( c ) が、塗料組成物中の総樹脂固体の 3 ~ 50 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性塗料組成物。 20

【請求項 8】

重合体樹脂 ( a ) が、アクリル酸エステル重合体またはメタクリル酸エステル重合体である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 9】

重量を基準として 0.5 ~ 0.75 % のブロックされた酸硬化触媒をさらに含んでなる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性塗料組成物。

【請求項 10】

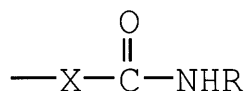
下記 ( 1 ) ~ ( 2 ) の工程を含んでなること特徴とする基材の被覆方法。 30

( 1 ) ( a ) 数平均分子量が 2000 ~ 20,000 の、第 1 級カルバミン酸エステル官能基を含んでなる重合体樹脂、

( b ) ( a ) 上の前記官能基と反応性がある基を有する硬化剤、および

( c ) 少なくとも 1 個の、下式の基を含んでなる化合物

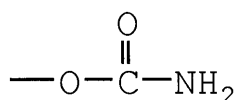
【化 3】



( 式中、X は O または NH であり、R は H または炭素数 1 ~ 4 のアルキルである )

( ここで前記 ( c ) は、下式

【化 4】



の基を少なくとも一つ有する 1 種またはそれより多い化合物からなり、それらの化合物はそれぞれ 75 ~ 2000 の分子量を有する)

を含んでなり、(a)、(b)のいずれか、または(a)および(b)の両方が、(c)上の前記基と反応し得る基を含んでなる塗料組成物を基材に塗布する工程、および

(2)被覆した基材を、塗料組成物を硬化させるのに十分な温度に、十分な時間露出する工程

【請求項11】

前記塗料組成物がブロックされた酸硬化触媒をさらに含んでなり、前記温度が115 ~ 150 である、請求項10に記載の方法。

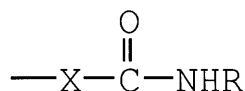
【請求項12】

(a) 数平均分子量が2000 ~ 20,000の、第1級カルバミン酸エステル官能基を含んでなる重合体樹脂、

(b) (a)上の前記官能基と反応性がある基を有する硬化剤、および

(c) 少なくとも1個の、下式の基を含んでなる化合物

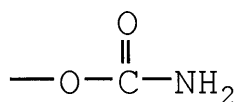
【化5】



(式中、XはOまたはNHであり、RはHまたは炭素数1 ~ 4のアルキルである)

(ここで前記(c)は、下式

【化6】



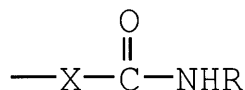
の基を少なくとも一つ有する1種またはそれより多い化合物からなり、それらの化合物はそれぞれ75 ~ 2000の分子量を有する)

を含んでなり、(a)、(b)のいずれか、または(a)および(b)の両方が、(c)上の前記基と反応し得る基を含んでなるものである塗料組成物に由来することを特徴とする塗膜。

【請求項13】

複合カラー - プラス - クリア塗膜であって、透明塗膜が、(a) 数平均分子量が2000 ~ 20,000の、第1級カルバミン酸エステル官能基を含んでなる重合体樹脂、(b) (a)上の前記官能基と反応性がある基を有する硬化剤、および(c) 少なくとも1個の、下式の基を含んでなる化合物

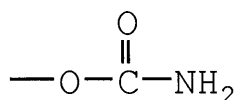
【化7】



(式中、XはOまたはNHであり、RはHまたは炭素数1 ~ 4のアルキルである)

(ここで前記(c)は、下式

【化8】



10

20

30

40

50

の基を少なくとも一つ有する 1 種またはそれより多い化合物からなり、それらの化合物はそれぞれ 75 ~ 2000 の分子量を有する)

を含んでなり、( a )、( b ) のいずれか、または ( a ) および ( b ) の両方が、( c ) 上の前記基と反応し得る基を含んでなる塗料組成物に由来することを特徴とする、複合カラー - プラス - クリア塗膜。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 発明の分野

本発明は、塗料組成物、特に高光沢性トップコート用の組成物に、より詳しくは複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコート、に関する。

10

#### 【0002】

##### 発明の背景

硬化性塗料組成物、例えば熱硬化性塗料、は塗料の分野で広く使用されている。これらの組成物は、自動車用および工業用の塗料業界でトップコートに使用されることが多い。複合カラー - プラス - クリア塗膜は、著しい光沢、色の深み、鮮映性、あるいは特別なメタリック効果が必要なトップコートとして特に有用である。自動車業界では、車体パネルにこれらの塗料を広く使用している。しかし、複合カラー - プラス - クリア塗料は、所望の視覚的効果を達成するためには、クリアコートに極めて高度の透明性を必要とする。また、高光沢性塗膜には、所望の視覚的効果、例えば高度の鮮映性 (DOI)、を達成するには、塗膜表面における視覚的なぼけの程度が低いことも必要である。

20

#### 【0003】

これらの塗膜自体は、環境腐食と呼ばれる現象に特に敏感である。環境腐食は、塗膜仕上げ面の上または中に、擦っても消えない場合が多い点またはマークとして現れる。

#### 【0004】

高光沢または複合カラー - プラス - クリア塗膜が示す環境腐食に対する耐性の程度を予見することは困難な場合が多い。屋外用途に使用した場合の耐性および / または耐候性で知られた多くの塗料組成物、例えばハイソリッドエナメル、は高光沢塗膜、例えば複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコート、として使用した場合、望ましい環境腐食耐性を示さない。

#### 【0005】

複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコートとして使用するための多くの組成物、例えばポリウレタン、酸 - エポキシ系、等、が提案されている。しかし、先行技術の多くの系には、塗装性の問題、着色ベースコートとの相容性の問題、溶解性の問題などの欠点がある。その上、特に過酷な要求がなされる自動車用塗料では、環境腐食に十分耐えられる 1 液系塗料組成物はほとんど見られない。

30

#### 【0006】

また、塗料組成物の揮発性有機物質含有量 (VOC) を下げることも常に望まれている。これは、望ましい水準の外観を維持しながら塗料組成物を問題なく塗布するのに必要な塗料組成物の流動特性を犠牲にすることなく、行なわなければならない。さらに、塗料は、耐久性、硬度、たわみ性、引っ掻き、傷、溶剤および酸に対する耐性、の様な特性の良好な組合せを有するのが望ましい。

40

#### 【0007】

カルバミン酸エステル官能性樹脂を使用する硬化性塗料組成物は、米国特許第 5,356,669 号明細書に記載されている。これらの塗料組成物は、他の塗料組成物、例えばヒドロキシ官能性アクリル / メラミン塗料組成物、と比較して、腐食に対する著しい利点を与えることができる。しかし、上記の塗料特性をさらに改良することが望ましい場合が多い。

#### 【0008】

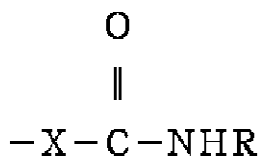
##### 発明の概要

これらの目的は、その様な塗料組成物に、少なくとも 1 個のカルバミン酸エステル (carb

50

amate) 基または尿素基を含んでなる低分子量化合物を配合することにより、達成できることが分かった。そこで、本発明により、

- (a) カルバミン酸エステル官能基を含んでなる重合体樹脂、
- (b) (a) 上の該官能基と反応性がある基を有する硬化剤、および
- (c) 75 ~ 2000 の分子量を有し、少なくとも1個の、下式の基を含んでなる化合物



(式中、XはOまたはNHであり、RはHまたは炭素1~4のアルキルである)を含んでなり、(a)、(b)のいずれか、または(a)および(b)の両方が、(c)上の該基と反応し得る基を含んでなるものである、硬化性塗料組成物を提供する。

#### 【0009】

##### 好ましい実施態様の説明

本発明の組成物に使用する重合体成分(a)は、様々な方法で製造することができる。その様な重合体の一製造法では、モノマーのエステル部分にカルバミン酸エステル官能性を有するアクリルモノマーを製造する。その様なモノマーは、この分野では良く知られており、例えばここに参考として含める米国特許第3,479,328号、第3,674,838号、第4,126,747号、第4,279,833号、および第4,340,497号、第5,356,669号、およびWO 94/10211各明細書に記載されている。合成の一方法では、ヒドロキシエステルを尿素と反応させてカルバミルオキシカルボン酸エステル(すなわちカルバミン酸エステル変性アクリル化合物)を形成させる。もう一つの合成方法では、不飽和酸エステルをヒドロキシカルバミン酸エステルと反応させてカルバミルオキシカルボン酸エステルを形成させる。さらに別の方法では、第一または第二アミンまたはジアミンを環状炭酸エステル、例えば炭酸エチレン、と反応させることによりヒドロキシアルキルカルバミン酸エステルを形成させる。次いでヒドロキシアルキルカルバミン酸エステル上の水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸との反応によりエステル化してモノマーを形成させる。カルバミン酸エステル変性アクリルモノマーの他の製造法もこの分野で開示されており、同様に使用できる。次いでアクリルモノマーは、必要に応じて、この分野で良く知られている技術により、他のエチレン性不飽和モノマーと共に重合させることができる。

#### 【0010】

本発明の組成物に使用する重合体(a)を製造する別の方法では、ここに参考として含める米国特許第4,758,632号明細書に記載されている様に、すでに形成された重合体、例えばアクリル重合体、を他の成分と反応させて、重合体骨格に付加したカルバミン酸エステル官能基を形成させる。成分(a)として有用な重合体を製造する技術の一つでは、ヒドロキシ官能性アクリル重合体の存在下で尿素を熱分解(アンモニアおよびHNC Oを放出するために)してカルバミン酸エステル官能性アクリル重合体を形成させる。もう一つの技術では、カルバミン酸ヒドロキシアルキルの水酸基をイソシアネート官能性アクリルまたはビニルモノマーのイソシアネート基と反応させてカルバミン酸エステル官能性アクリル化合物を形成する。イソシアネート官能性アクリル化合物は、この分野では公知であり、例えばここに参考として含める米国特許第4,301,257号明細書に記載されている。イソシアネートビニルモノマーは、この分野では公知であり、不飽和m-テトラメチルキシレンイソシアネート(American Cyanamid からTMI<sup>R</sup>として販売)を含む。さらに別の技術では、環状炭酸エステル官能性アクリル化合物上の環状炭酸エステル基をアンモニアと反応させ、カルバミン酸エステル官能性アクリル化合物を形成させる。環状炭酸エステル官能性重合体は、この分野では公知であり、例えばここに参考として含める米国特許第2,979,514号明細書に記載されている。もう一つの方法は、ヒドロキシ官能性アクリル重合体をカルバミン酸アルキルとカルバミル交換する方法である。

10

20

30

40

50

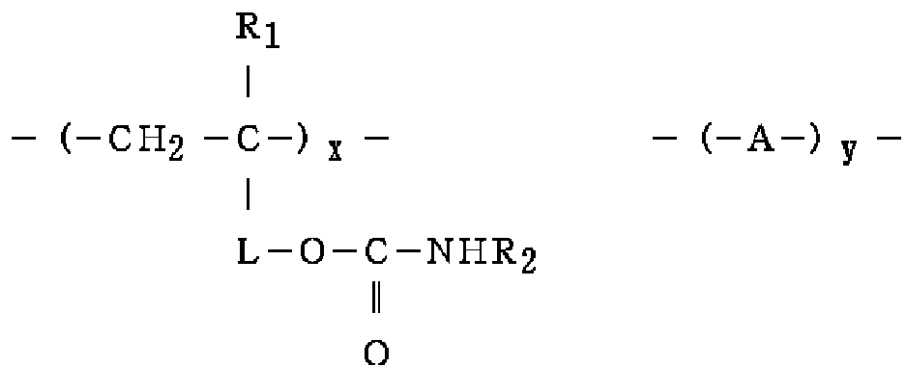
重合体を製造するための、より困難であるが、有用な方法では、アクリル酸エステル重合体をカルバミン酸ヒドロキシアルキルでエステル交換する。

【0011】

重合体(a)は、一般的に分子量が2000~20,000、より好ましくは4000~6000、である。ここでいう分子量とは、数平均分子量であり、ポリスチレン標準を使用するGPC法により測定できる。重合体のカルバミン酸エステル含有量は、カルバミン酸エステル官能性の当量あたりの分子量で、一般的に200~1500、好ましくは300~350、である。成分(a)および(b)のガラス転位温度 $T_g$ を調節して、特定の用途向けの $T_g$ を有する硬化した塗膜を達成することができる。

【0012】

重合体成分(a)は、式



の不規則に反復する単位により表される。

【0013】

上記の式中、 $R_1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表し、 $R_2$ はH、アルキル、好ましくは炭素数1~6のアルキル、またはシクロアルキル、好ましくは6個までの環炭素原子を有するシクロアルキルを表す。アルキルおよびシクロアルキルの用語は、置換されたアルキルおよびシクロアルキル、例えばハロゲン置換されたアルキルまたはシクロアルキル、を含むものとする。硬化した材料の特性に悪影響を及ぼす置換基は避ける必要がある。例えば、エーテル結合は加水分解を受け易いと考えられ、架橋マトリックス中にエーテル結合が来るような位置ではエーテル結合は避けるべきである。 $x$ および $y$ の値は重量%を表し、 $x$ は10~90%、好ましくは40~60%であり、 $y$ は90~100%、好ましくは60~40%、である。

【0014】

式中、Aは、1個またはそれより多いエチレン性不飽和モノマーに由来する反復単位を表す。アクリルモノマーと共重合させるためのその様なモノマーは、この分野では公知である。その様なモノマーには、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、等、およびビニルモノマー、例えば不飽和 $m$ -テトラメチルキシレンイソシアネート(American CyanamidからTMI<sup>R</sup>として市販)、スチレン、ビニルトルエン、等、がある。

【0015】

Lは、2価の結合基、好ましくは炭素数1~8の脂肪族、環状脂肪族、または炭素数6~10の芳香族の結合基を表す。Lの例としては、

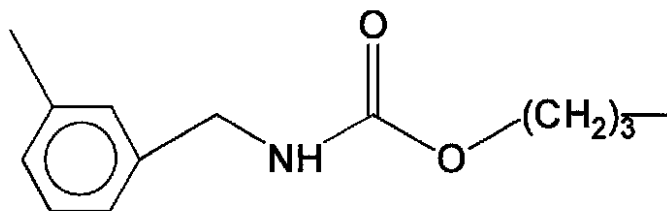
【化1】

10

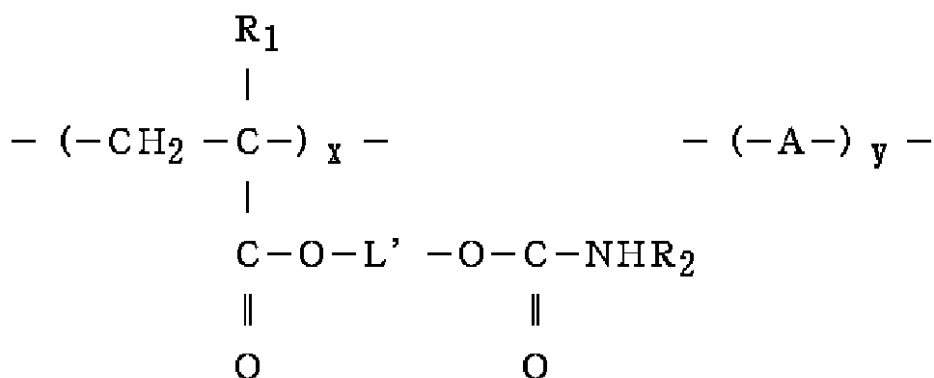
20

30

40



- (CH<sub>2</sub>) -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、およびその他がある。好ましい実施態様では、- L - は - COO - L' - (式中、L' は2価の結合基である。) で表される。したがって、本発明の好ましい実施態様では、重合体成分 (a) は、下式の不規則に反復する単位により表される。



#### 【0016】

この式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、A、xおよびyは上記の通りである。L' は2価の脂肪族結合基、好ましくは炭素数1~8の、例えば - (CH<sub>2</sub>) -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、およびその他、あるいは2価の環状脂肪族結合基、好ましくは炭素数8までの基、例えばシクロヘキシル、等である。しかし、重合体の製造に使用する技術に応じて、他の2価の結合基も使用できる。例えば、カルバミン酸ヒドロキシアルキルがイソシアネート官能性アクリル重合体上に付加している場合、結合基L' はイソシアネート基の残基として - NHCOO - ウレタン結合を含むことがある。

#### 【0017】

本発明の組成物は、カルバミン酸エステル官能性重合体成分 (a) を、成分 (a) 上のカルバミン酸エステル基と反応し得る複数の官能基を有する化合物である成分 (b) と反応させることにより、硬化させる。その様な反応性基には、アミノプラスト架橋剤上の、または他の化合物、例えばフェノール/ホルムアルデヒド付加物、の上の活性メチロールまたはメチルアルコキシ基、シロキサン基、および無水物基がある。(b) 化合物の例としては、メラミンホルムアルデヒド樹脂 (単量体または重合体メラミン樹脂および部分的に、または完全にアルキル化されたメラミン樹脂を含む)、ブロックされた、またはブロックされていないポリイソシアネート (例えばアルコールまたはオキシムでブロックできる、TDI、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、およびこれらのイソシアヌレート三量体)、尿素樹脂 (例えばメチロール尿素、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、アルコキシ尿素、例えばブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂)、ポリ無水物 (例えばポリコハク酸無水物)、およびポリシロキサン (例えばトリメトキシシロキサン) がある。アミノプラスト樹脂、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂または尿素ホルムアルデヒド樹脂、が特に好ましい。

#### 【0018】

本発明の成分 (c) として有用な化合物は、様々な方法で製造することができる。簡単な市販のカルバミン酸エステルまたは尿素化合物、例えばカルバミン酸ブチル、カルバミン酸ヒドロキシプロピル、カルバミン酸ヒドロキシブチル、またはヒドロキシエチルエチル

10

20

30

40

50

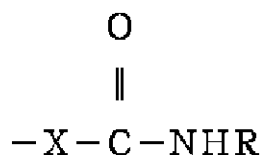
尿素、を本発明で成分(c)として使用することができる。しかし、水酸基は、硬化の際に攻撃を受け易いエーテルブリッジの形成を引き起こすことがあるので、水酸基を含むことは避けるのが望ましい。カルバミン酸エステルは、第1級の、末端の-NH<sub>2</sub>基を有するか、あるいは第2級の、末端-NHR基を有することができる。好ましい実施態様では、カルバミン酸エステルは第1級である。成分(c)として有用な化合物を製造する一つの方法では、アルコール(「アルコール」とは、ここでは1個またはそれより多いのOH基を有する化合物と定義する)を1種またはそれより多い尿素と反応させ、第2級カルバミン酸エステル基(すなわちN-アルキルカルバミン酸エステル基)を有する化合物を形成させる。この反応は、アルコールおよび尿素の混合物を加熱することにより達成される。もう一つの方法は、アルコールをモノイソシアネート(例えばメチルイソシアネート)と反応させて第2級カルバミン酸エステル基を有する化合物を形成させるか、あるいはシアン酸と反応させて第1級カルバミン酸エステル基(すなわち置換されていないカルバミン酸エステル)を有する化合物を形成させる。この方法も、加熱し、好ましくはこの分野で公知の様に触媒の存在下で行なう。カルバミン酸エステルは、アルコールとホスゲンと反応させ、ついでアンモニアと反応させて、第1級カルバミン酸エステル基を有する化合物を形成させるか、またはアルコールとホスゲンを反応させ、ついで第1級アミンと反応させ、第2級カルバミン酸エステル基を有する化合物を形成させることによっても製造することができる。別の方法では、イソシアネート(例えばHDI、IPDI)を、カルバミン酸ヒドロキシプロピルの様な化合物と反応させ、カルバミン酸エステルでキャッピングしたイソシアネート誘導体を形成させる。最後に、カルバミン酸エステルは、アルコールをカルバミン酸アルキル(例えばカルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸ブチル)と反応させて、第1級カルバミン酸エステル基を含む化合物を形成させるカルバミル交換反応により製造することができる。この反応は、加熱し、好ましくは触媒、例えば有機金属触媒(例えばジラウリン酸ジブチルスズ)、の存在下で行なう。カルバミン酸エステルを製造するための他の方法もこの分野では公知であり、例えばP. Adams & F. Baronの“Esters of Carbamic Acid”、Chemical Review、65巻、1965に記載されている。

#### 【0019】

本発明の成分(c)として有用なカルバミン酸エステル化合物の製造には様々なアルコールを使用することができる。これらのアルコールは一般的に炭素数1~200、好ましくは炭素数1~60、であり、単官能性または多官能性(好ましくは2~3の官能性)の、脂肪族、芳香族または環状脂肪族でよい。アルコールは、OH基だけを含むこともできるし、OH基ならびに異原子、例えばO、S、Si、N、P、および他の基、例えばエステル基、エーテル基、アミノ基、または不飽和箇所、を含むこともできる。有用なアルコールの例には、1,6-ヘキサンジオール、1,2-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、エチル-プロピル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、1,3-ジヒドロキシアセトン二量体、2-ブテン-1,4-ジオール、パントテノール、酒石酸ジメチル、ペンタエチレングリコール、ジメチルシリルジプロパノール、および2,2'-チオジエタノールがある。

#### 【0020】

上記の様に、化合物(c)は少なくとも1個の、下式の基を有する。



(式中、XはOまたはNHであり、RはHまたは炭素数1~4のアルキルである)  
好ましくは、RはHまたはメチルであり、より好ましくはRはHである。

10

20

30

40

50

## 【0021】

化合物(c)は、一般的に分子量が75~2000、好ましくは75~1500である。成分(a)、(b)および(c)のガラス転移温度 $T_g$ を調節して、特定の用途に合った $T_g$ を有する硬化塗料を達成することができる。化合物(c)は、好ましくは3~50% (塗料組成物の総樹脂固体に対して)、より好ましくは5~25%、の量で使用する。

## 【0022】

本発明では、成分(a)、成分(b)、または成分(a)および(b)の両方が、成分(c)上のカルバミン酸エステル基と反応し得る少なくとも1個の基を有していなければならない。これは、好ましくは成分(b)としてのアミノプラストの選択により達成される。硬化条件に応じて、成分(b)として上に記載した他の化合物も、成分(c)上のカルバミン酸エステル基と反応し得る場合がある。成分(a)は、イソブトキシメチルアクリルアミド基を含むアクリル重合体の様に、カルバミン酸エステルと反応性の基を含むことができる。

10

## 【0023】

本発明の実施に使用する塗料組成物には、必要に応じて溶剤を使用することができる。本発明で使用する組成物は、例えば実質的に固体粉末または分散液の形で使用できるが、組成物が、溶剤を使用して達成できる実質的に液体の状態であるのが望ましい場合が多い。この溶剤はカルバミン酸エステル官能性化合物(a)ならびに成分(b)の両方に対して溶剤として作用すべきである。一般的に、成分(a)および(b)の溶解性に応じて、溶剤はどのような有機溶剤および/または水でもよい。好ましい実施態様では、溶剤は極性有機溶剤である。より好ましくは、溶剤は極性の脂肪族溶剤または極性の芳香族溶剤である。さらに好ましくは、溶剤はケトン、エステル、酢酸エステル、非プロトン性アミド、非プロトン性スルホキド、または非プロトン性アミンである。有用な溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸m-アミル、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、キシレン、N-メチルピロリドン、または芳香族炭化水素の混合物がある。別の好ましい実施態様では、溶剤は水または水と少量の共溶剤の混合物である。

20

## 【0024】

本発明の実施で使用する塗料組成物は、硬化反応を強化するための触媒を含むことができる。例えば、成分(b)としてアミノプラスト化合物、特に単量体状メラミンを使用する場合、硬化反応を強化するために強酸触媒を使用することができる。その様な触媒は、この分野では良く知られており、例えばp-トルエンスルホン酸、ジ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、フェニル酸リン酸エステル、マレイン酸モノブチル、リン酸ブチル、およびヒドロキシリン酸エステルである。強酸触媒は、例えばアミンでブロックすることが多い。本発明の組成物に効果的に使用できる他の触媒には、ルイス酸、亜鉛塩、およびスズ塩がある。

30

## 【0025】

本発明の好ましい実施態様では、溶剤は塗料組成物中に約0.01重量%~約99重量%、好ましくは約10重量%~約60重量%、より好ましくは約30重量%~約50重量%、の量で存在する。

40

## 【0026】

塗料組成物は、この分野で良く知られている多くの方法により物品上に塗布することができる。その例としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、およびその他がある。自動車の車体パネルには、スプレーコーティングが好ましい。

## 【0027】

塗料組成物には、どのような添加剤、例えば界面活性剤、充填材、安定剤、湿潤剤、分散剤、接着促進剤、UV吸収剤、HALS、等、でも配合することができる。これらの添加剤は先行技術で良く知られているが、塗料特性に対する悪影響を避けるために、使用量は注意しなければならない。

50

## 【0028】

本発明の塗料組成物は、好ましくは高光沢塗膜に、および/または複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコートとして使用する。高光沢塗膜とは、ここでは、20°グロス (ASTM D523 - 89) または少なくとも80のDOI (ASTM E430 - 91) を有する塗膜である。

## 【0029】

本発明の塗料組成物を高光沢着色塗料として使用する場合、顔料はどのような有機または無機化合物、または着色材料、充填材、メタリックまたは他の無機フレーク材料、例えばマイカまたはアルミニウムフレーク、およびこの分野で通常顔料と呼ばれる種類の他の材料でもよい。顔料は一般的に組成物中に、成分AおよびBの総固体重量に対して1% ~ 100%の量 (すなわちP : B比0.1 ~ 1) で使用される。

10

## 【0030】

本発明の塗料組成物が、複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコートとして使用される場合、着色ベースコート組成物は、この分野では良く知られている多くの種類のいずれかがよく、ここで詳細に説明する必要はない。ベースコート組成物に有用であることが分かっている重合体には、アクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエステル、アルキド樹脂、およびポリシロキサンがある。好ましい重合体はアクリル樹脂およびポリウレタンである。本発明の好ましい実施態様では、ベースコート組成物はカルバミン酸エステル官能性アクリル重合体も使用する。ベースコート重合体は、熱可塑性でもよいが、好ましくは架橋性であり、1種またはそれより多い架橋性官能基を含む。その様な基には、例えば水酸基、イソシアネート基、アミン基、エポキシ基、アクリル酸エステル基、ビニル基、シラン基、およびアセト酢酸エステル基、がある。これらの基は、マスクまたはブロックしておき、望ましい硬化条件、一般的に昇温された温度でブロックを外し、架橋可能にすることができる。有用な架橋性官能基には、ヒドロキシ基、エポキシ基、酸基、無水物基、シラン基、およびアセト酢酸エステル基がある。好ましい架橋性官能基はヒドロキシ官能基およびアミノ官能基である。

20

## 【0031】

ベースコート重合体は、自己架橋性であるか、または重合体の官能基と反応し得る別の架橋剤を必要とすることがある。重合体がヒドロキシ官能基を含んでなる場合、例えば、架橋剤はアミノプラスト樹脂、イソシアネートおよびブロックドイソシアネート (イソシアヌレートを含む)、および酸または酸無水物官能性架橋剤でよい。

30

## 【0032】

本発明の塗料組成物は、好ましくは塗料層を硬化させる条件下に置く。様々な硬化方法を使用することができるが、熱硬化が好ましい。一般的に、熱硬化は、塗装した物体を、主として放射熱源により与えられる高温にさらすことにより行なう。硬化温度は、架橋剤に使用する特定のブロッキング基により異なるが、一般的に93 ~ 177 である。本発明の化合物 (c) は、比較的低い硬化温度でも反応性を有する。したがって、好ましい実施態様では、ブロックされた酸触媒系では、硬化温度は好ましくは115 ~ 150、より好ましくは115 ~ 138 である。ブロックされていない酸触媒系では、硬化温度は好ましくは82 ~ 99 である。硬化時間は、使用する特定の成分、および層の厚さの様な物理的パラメータにより異なるが、一般的な硬化時間は、ブロックされた酸触媒系では15 ~ 60分間、好ましくは15 ~ 25分間であり、ブロックされていない酸触媒系では10 ~ 20分間である。

40

## 【0033】

以下に示す諸例で本発明をさらに説明する。

## 【0034】

製造1 ベータヒドロキシカルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂

三口丸底フラスコに冷却器、攪拌機、窒素導入管および熱電対を取り付けた。この反応器に995.3グラムのPMアセテートArcosolve<sup>®</sup>を入れた。次いで、溶剤を窒素で覆い、徐々に還流 (141 ~ 142) するまで加熱した。同時に、下記のモノマーをモノ

50

マー添加タンクに入れた。

モノマー種目	重量 (グラム)
メタクリレートカーボネート	663.4
スチレン	256.2
アクリル酸 2 - エチルヘキシル	592.6
メタクリル酸メチル	134.9

【0035】

すべての成分を開始剤タンクに入れた後、溶液を十分に混合し、添加の間、攪拌を続けた。131.7グラムのVazo<sup>R</sup> 67を反応器に入れた。反応器中の溶剤が還流に達した時、モノマー原料の添加を開始し、同時に開始剤を、一定の添加速度および還流温度を維持しながら4時間かけて加えた。モノマーおよび開始剤の添加が完了した後、反応を30分間保持させた。この保持時間の後、24.7グラムのVazo<sup>R</sup> 67を30分間かけて加え、続いて77.6グラムのPMアセテートからなる溶剤で洗い流し、反応をさらに30分間保持させた。この保持時間の後、混合物を室温に冷却し、メタノール863.0グラムを加えた。反応の設定を加熱マントルから水浴に変更した。反応容器を水浴中に入れた後、水浴中にドライアイスを入れて冷却した。反応混合物の温度を15℃に下げ、反応物の液相中にアンモニアガスを徐々に加え始めた。反応混合物の温度が50℃を超えない様にした。炭酸エステル官能基がすべてカルバミン酸エステルに転化された時、反応は完了した。減圧によりメタノールを反応混合物から除去した。

【0036】

製造2 カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂

三口丸底フラスコに冷却器、攪拌機、窒素導入管および熱電対を取り付けた。この反応フラスコ“ A ”に1 - メチル - 2 - プロパノール139グラムを入れた。“ A ”中の溶剤を窒素で覆い、攪拌しながら120℃で還流するまで徐々に加熱した。第二の容器“ B ”に1 - メチル - 2 - プロパノール200グラムおよび4 - メトキシフェノール ( M E H Q ) 11グラムを入れた。これを50℃に加熱し、温度を50℃に維持しながら、カルバミン酸エステルモノマー243.5グラムを徐々に加えた。この混合物を、完全に溶解するまで、50℃に維持して攪拌した。カルバミン酸エステルアクリルモノマーが完全に溶解した後、混合物を50℃に維持した。この混合物に(50℃で)、アクリル酸 2 - エチルヘキシル198.6グラム(1.077モル)、スチレン128.1グラム(0.842モル)、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル70.5グラム(0.356モル)および50%活性過酢酸 t e r t - ブチル106.6グラムからなるアクリルモノマー混合物を加えた。次いで容器“ B ”中の混合物を反応フラスコ“ A ”に、温度を123~125℃に維持しながら4時間かけて加えた。混合物“ B ”のすべてを入れた後、過酢酸 t e r t - ブチル10.7グラムおよびaromatic 10020.0グラムの溶液を、温度を123~124℃に維持しながら30分間かけて加えた。次いで、反応混合物を123~124℃に2.5時間維持し、反応を完了させた。

【0037】

例 1

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【0038】

成分	重量部
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 ( 製造 1 参照 )	255.4
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸エステル	35.7
3 . メラミン架橋剤 Resimene <sup>R</sup> 747	46.8
4 . Tinuvin <sup>R</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	10.4
5 . Tinuvin <sup>R</sup> 384BU V A 光安定剤	6.6
6 . Nacure <sup>R</sup> XP-243ブロックド酸触媒	6.5
7 . Exxate <sup>R</sup> 600 高沸点第 1 級アルコールアルキル酢酸エステル	103.2

## 【 0 0 3 9 】

## 例 2

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

## 【 0 0 4 0 】

## 成分

	重量部	
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 ( 製造 2 参照 )	3 0 0 . 0	
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸エステル	4 6 . 3	
3 . メラミン架橋剤 Resimene <sup>R</sup> 303	5 9 . 6	
4 . Tinuvin <sup>R</sup> 384BU V A 光安定剤	1 0 . 0	10
5 . Tinuvin <sup>R</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	3 . 2	
6 . Nacure <sup>R</sup> 5225 ブロックド酸触媒	6 . 3	
7 . Exxate 800 高沸点第 1 級アルコールアルキル酢酸エステル	3 0 . 0	

## 【 0 0 4 1 】

## 例 3

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

## 【 0 0 4 2 】

## 成分

	重量部	
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 ( 製造 2 参照 )	3 0 0 . 0	20
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸エステル	4 6 . 3	
3 . メラミン架橋剤 Resimene <sup>R</sup> 303	8 9 . 6	
4 . Tinuvin <sup>R</sup> 384BU V A 光安定剤	1 0 . 9	
5 . Tinuvin <sup>R</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	3 . 5	
6 . Nacure <sup>R</sup> 5225 ブロックド酸触媒	6 . 9	
7 . Exxate <sup>R</sup> 800 高沸点第 1 級アルコールアルキル酢酸エステル	3 0 . 0	
8 . N - ブチルアルコール / n - ブタノール	1 1 0 . 0	

## 【 0 0 4 3 】

## 例 4

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

## 【 0 0 4 4 】

## 成分

	重量部	
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 ( 製造 2 参照 )	3 0 0 . 0	
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸 N - ブチル	4 5 . 5	
3 . メラミン架橋剤 Cymel <sup>R</sup> 303	5 9 . 6	
4 . Tinuvin <sup>R</sup> 384BU V A 光安定剤	1 0 . 0	
5 . Tinuvin <sup>R</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	3 . 2	
6 . Nacure <sup>R</sup> 5225 ブロックド酸触媒	6 . 3	
7 . N - ブチルアルコール / n - ブタノール	1 1 0 . 0	40
8 . Exxate <sup>R</sup> 800 高沸点第 1 級アルコールアルキル酢酸エステル	3 0 . 0	

## 【 0 0 4 5 】

## 例 5

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

## 【 0 0 4 6 】

## 成分

	重量部	
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 ( 製造 2 参照 )	3 0 0 . 0	
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸 N - ブチル	9 1 . 1	
3 . メラミン架橋剤 Cymel <sup>R</sup> 303	8 9 . 4	50

4 . Tinuvin <sup>®</sup> 384BUVA 光安定剤	12 . 4
5 . Tinuvin <sup>®</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	3 . 9
6 . Nacure <sup>®</sup> 5225ブロックド酸触媒	7 . 8
7 . N - ブチルアルコール / n - ブタノール	110 . 0
8 . Exxate <sup>®</sup> 800 高沸点第1級アルコールアルキル酢酸エステル	30 . 0

【0047】

例6

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【0048】

成分

	<u>重量部</u>
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 (製造2参照)	300 . 0
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸N - ブチル	80 . 2
3 . メラミン架橋剤Cymel <sup>®</sup> 303	59 . 6
4 . Tinuvin <sup>®</sup> 384BUVA 光安定剤	11 . 1
5 . Tinuvin <sup>®</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	3 . 5
6 . Nacure <sup>®</sup> 5225ブロックド酸触媒	7 . 0
7 . N - ブチルアルコール / n - ブタノール	110 . 0
8 . Exxate <sup>®</sup> 800 高沸点第1級アルコールアルキル酢酸エステル	30 . 0

【0049】

例7

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【0050】

成分

	<u>重量部</u>
1 . カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 (製造2参照)	300 . 0
2 . 米国特許第5, 006, 653号明細書に記載されている 様に完全にカルバミン酸エステルで変性されたメラミン	82 . 4
2 . ヒドロキシプロピルカルバミン酸N - ブチル	91 . 1
3 . メラミン架橋剤Cymel <sup>®</sup> 303	59 . 6
4 . Tinuvin <sup>®</sup> 384BUVA 光安定剤	13 . 4
5 . Tinuvin <sup>®</sup> 123 N - アルコキシヒンダードアミン	4 . 3
6 . Nacure <sup>®</sup> 5225ブロックド酸触媒	8 . 5
7 . N - ブチルアルコール / n - ブタノール	110 . 0
8 . Exxate <sup>®</sup> 600 高沸点第1級アルコールアルキル酢酸エステル	30 . 0

【0051】

上記の塗料組成物を、プライマー処理した鋼製パネル上に、ヒドロキシ官能性アクリル樹脂をメラミン架橋剤と共に使用する黒色ベースコートを含む複合カラー - プラス - クリア塗膜のクリアコートとしてスプレーした。これらのパネルを270 ~ 280 ° Fで硬化させ、酸スポット、耐溶剤性、および環境腐食について評価した。

【0052】

酸スポットは、1 ~ 60の尺度で、1を最良とし、60を最悪として評価した。一連の強酸、塩基および有機組成物を標準溶液で調製した。これらの組成物を各パネルに滴下 (ピペットから約3滴) し、最初に120 ° Fで20分間、次いで120 ° Fで30分間加熱した。次いで、パネルを過剰の試験溶液で洗浄し、採点した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 3 】

耐溶剤性 ( S . R . ) は、0 ~ 5 の尺度で、5 を最良とし、0 を最悪として評価した。この試験の手順は次の通りである。第一に、目の粗い綿布を4層にしてボールハンマーの末端を包み、ゴムバンドで保持した。第二に、布で包んだ末端をメチルエチルケトン ( M E K ) に浸し、パネル上に置いた。第三に、パネル上の同じ所を前後に1往復擦るのを1回として、50回擦った。第四に、50回数えた後、パネルを採点した。

## 【 0 0 5 4 】

採点	外観
0	ベースコートが露出
1	酷い擦り傷
2	中程度の擦り傷
3	僅かな擦り傷
4	擦り傷がほとんど無い、または無い
5	目に見える擦り傷がない

10

## 【 0 0 5 5 】

パネルを、米国フロリダ州ジャクソンビルの自動車用 O E M 腐食試験所の一つで、大気中にさらした後、環境腐食について評価した。腐食は、1 ~ 10 の尺度で、1 を最良とし、10 を最悪として評価した。塗膜系があまりにも悪く、同じ尺度では採点できない場合、“ + ” を得点に付け加えた。

20

## 【 0 0 5 6 】

採点

1 - 3	晴れて澄んだ日に観察しても腐食が認められない。
4 - 6	欠陥の観察訓練を積んだ人にも腐食が認められる。
7 - 9	欠陥の観察訓練をしていない人にも腐食が認められる。
10	腐食が明らかである。
10 +	塗料系が腐食試験で完全に失格。

30

## 【 0 0 5 7 】

## 腐食データ

例	2週間	4週間	8週間	14週間	S. R.	酸スポット
1	2	2	7	7	4	10

## 腐食データ

例	2週間	4週間	10週間	S. R.
2	2	6	5	4
3	2	6	6	5
4	1	3	3	4
5	1	3	4	4
6	2	3	4	4
7	2	6	3	4

40

## 【 0 0 5 8 】

50

## 例 8

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【 0 0 5 9 】

成分	重量部	
1. カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂（製造 2 参照）	200.0	
2. 米国特許第 5, 336, 566 号明細書に記載されている 様な、IPDI のイソシアヌレートと 2 当量のカルバミン 酸ヒドロキシプロピルの反応生成物	133.5	10
3. メラミン架橋剤	35.0	
4. Tinuvin <sup>R</sup> 384BUVA 光安定剤	7.8	
5. Tinuvin <sup>R</sup> 123 N-アルコキシヒンダードアミン	2.4	
6. Nacure <sup>R</sup> 5225 プロックド酸触媒	4.6	
7. イソブタノール	75.0	
8. Exxate <sup>R</sup> 800 高沸点第 1 級アルコールアルキル酢酸エステル	50.0	20

【 0 0 6 0 】

## 例 9

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【 0 0 6 1 】

成分	重量部	
1. カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂（製造 2 参照）	200.0	
2. 米国特許第 5, 336, 566 号明細書に記載されている 様な、T-1890 <sup>R</sup> IPDI のイソシアヌレートと カルバミン酸ヒドロキシプロピルの反応生成物	133.5	30
3. メラミン架橋剤	35.0	
4. Tinuvin <sup>R</sup> 384BUVA 光安定剤	7.8	
5. Tinuvin <sup>R</sup> 123 N-アルコキシヒンダードアミン	2.4	
6. Nacure <sup>R</sup> 5225 プロックド酸触媒	4.6	
7. イソブタノール	75.0	
8. Exxate <sup>R</sup> 800 高沸点第 1 級アルコール アルキル酢酸エステル	75.0	40

【 0 0 6 2 】

## 例 10

攪拌しながら下記の成分を順に加えることにより、クリアコート組成物を製造した。すべての成分を加え、十分に混合した後、塗料を濾過し、後で使用するために容器に入れた。

【 0 0 6 3 】

成分	重量部	
1. カルバミン酸エステル官能性アクリル樹脂 (製造2参照)	250.0	
2. 米国特許第5,336,566号明細書に記載されている 様な、N-3300 <sup>R</sup> IPDIのイソシアヌレートと カルバミン酸ヒドロキシプロピルの反応生成物	59.0	
3. メラミン架橋剤	30.0	
4. Tinuvin <sup>R</sup> 384BUVA光安定剤	6.7	10
5. Tinuvin <sup>R</sup> 123 N-アルコキシヒンダードアミン	2.4	
6. Nacure <sup>R</sup> 5225ブロックド酸触媒	4.2	
7. n-ブタノール	100.0	
8. Exxate <sup>R</sup> 800 高沸点第1級アルコールの アルキル酢酸エステル	75.0	

## 【0064】

上記例8～10の塗料組成物を、プライマー処理した鋼製パネル上に、ヒドロキシ官能性アクリル樹脂をメラミン架橋剤と共に使用する黒色ベースコートを含む複合カラー-プラスチック塗膜のクリアコートとしてスプレーした。比較用パネルには、IPDI/HP Cカルバミン酸エステル添加剤を含まないカルバミン酸エステルクリアコートをスプレーした。これらのパネルを下記の温度で硬化させ、上記の様に環境腐食について評価した。

## 【0065】

例	焼付け	2週間	4週間	8週間	12週間	14週間	
比較	20 x 280	1	1	2	6	7	
比較	20 x 280	2	1	2	6	7	
8	20 x 280	1	1	2	3	3	30
9	20 x 280	1	1	2	4	4	
10	20 x 280	1	1	2	5	5	

## 【0066】

上記結果は、本発明のカルバミン酸エステル添加剤を含むことにより、環境腐食が著しく改良されていることを示している。

## 【0067】

本発明を好ましい実施態様に関して詳細に説明したが、本発明の精神および範囲内で変形および修正が可能である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 グレゴリー、ジー・メノビック  
アメリカ合衆国ミシガン州、ファーミントン、ヒルズ、ファーミントン、ロード、26238
- (72)発明者 ジョン、ダブリュ・レイフユス  
アメリカ合衆国ミシガン州、ウェスト、ブルームフィールド、ダンモア、5900
- (72)発明者 ロバート、ジェイ・テイラー  
アメリカ合衆国ミシガン州、ノースビル、タワー、ロード、9289

審査官 星野 紹英

- (56)参考文献 特開昭62-070457(JP,A)  
特開昭62-070456(JP,A)  
特開昭59-182857(JP,A)  
特開平06-210243(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C09D1/00-201/10