

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071993号
(P6071993)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
C09D 175/06	(2006.01) C09D 175/06
B05D 7/24	(2006.01) B05D 7/24 302X
B05D 7/14	(2006.01) B05D 7/14 L

請求項の数 15 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-500329 (P2014-500329)
(86) (22) 出願日	平成24年3月15日 (2012.3.15)
(65) 公表番号	特表2014-510174 (P2014-510174A)
(43) 公表日	平成26年4月24日 (2014.4.24)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/054546
(87) 國際公開番号	W02012/126796
(87) 國際公開日	平成24年9月27日 (2012.9.27)
審査請求日	平成27年2月17日 (2015.2.17)
(31) 優先権主張番号	11158846.3
(32) 優先日	平成23年3月18日 (2011.3.18)
(33) 優先権主張國	欧洲特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	61/453,986
(32) 優先日	平成23年3月18日 (2011.3.18)
(33) 優先権主張國	米国 (US)

(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 s 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	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

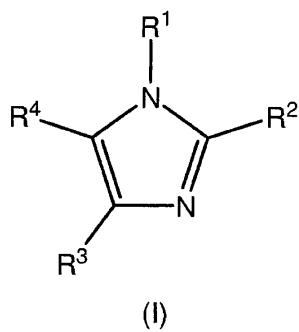
(54) 【発明の名称】亜鉛-イミダゾールカルボキシレート錯体により触媒反応された被覆剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- ポリヒドロキシル基を含む、少なくとも 1 つの成分 (A)、
- ポリイソシアネート基を含む、少なくとも 1 つの成分 (B)、
- 少なくとも 1 つの Zn (II) ビスカルボキシレートと一般式 (I)

【化 1】



10

〔式中、

R¹は、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基 R^v - アリールを表わし、その際に R^vは、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、およびその際に前記の全ての基は、ヘテロ原子を含んでいて

20

よく、

R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基 R^V -アリールを表わし、その際に R^V は、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、およびその際に前記の全ての基は、ヘテロ原子を含んでいてよい]の1つ以上のイミダゾールとの反応によって製造可能な、少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)(但し、亜鉛(I I)ビス(2-エチルヘキサノエート)と1-メチルイミダゾールとを1対2.2以下のモル比で反応させることによって得ることができる亜鉛-(1-メチルイミダゾール)-ビス(2-エチルヘキサノエート)錯体(D)を除く)、および-カルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を含有する被覆剤組成物。

【請求項2】

ポリ(メタ)アクリレートポリオールおよび/またはポリエステル樹脂がポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分(A)として含まれていることを特徴とする、請求項1記載の被覆剤組成物。

【請求項3】

前記被覆剤組成物がポリイソシアネート基を含む成分(B)として1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたは4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、これらのビウレット二量体および/またはこれらのイソシアヌレート三量体および/またはこれらの非対称な三量体を含むことを特徴とする、請求項1または2記載の被覆剤組成物。

【請求項4】

少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)として、安息香酸、t-ブチル安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、サリチル酸および/またはアセチルサリチル酸が含まれていることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物。

【請求項5】

前記被覆剤組成物が少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)を、この亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)の金属含量が、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、35~2000 ppmであり、および/または被覆剤が少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を0.2~15.0質量%含有するような量で含有し、その際に質量%の記載は、他方でそれぞれ被覆剤の結合剤含量に対するものであることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物。

【請求項6】

前記被覆剤組成物がさらに成分(A)とは異なる、ヒドロキシル基を含む、1つ以上の化合物(C)を含み、および/またはヒドロキシル基を含む化合物(A)のヒドロキシル基および任意に(C)のヒドロキシル基対成分(B)のイソシアネート基のモル当量比が1:0.9~1:1.5であることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物。

【請求項7】

前記被覆剤組成物が非水性の被覆剤であり、および/または前記被覆剤組成物が顔料を含むことを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物。

【請求項8】

ポリイソシアネート基を含む少なくとも1つの成分およびポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分を含有する被覆剤組成物におけるウレタン反応を触媒するための触媒系としての、少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)およびカルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)の使用であって、前記亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)が少なくとも1つの Z_n (I I)ビスカルボキシレートと一般式(I)

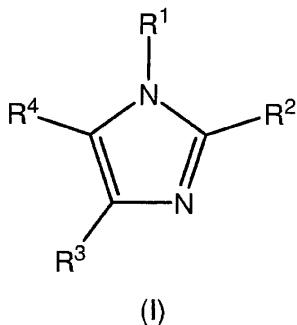
10

20

30

40

【化2】



10

〔式中、

R¹は、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基R^v-アリールを表わし、その際にR^vは、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、およびその際に前記の全ての基は、ヘテロ原子を含んでいてよく、

R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、水素、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基R^v-アリールを表わし、その際にR^vは、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、およびその際に前記の全ての基は、ヘテロ原子を含んでいてよい]の1つ以上のイミダゾールとの反応によって製造可能である(但し、亜鉛(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)と1-メチルイミダゾールとを1対2.2以下のモル比で反応させることによって得ることができる亜鉛-(1-メチルイミダゾール)-ビス(2-エチルヘキサノエート)錯体(D)を除く)、前記使用。

20

【請求項9】

前記被覆剤組成物がポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つの成分(A)およびポリイソシアネート基を含む、少なくとも1つの成分(B)を含有し、および/または触媒反応が20~60で実施されることを特徴とする、請求項8記載の触媒系の使用。

【請求項10】

請求項1から7までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物から層を製造し、または請求項8または9記載の触媒系を使用して層を製造することを特徴とする、被覆法。

30

【請求項11】

多工程の被覆法であって、任意に予め被覆された基体上に顔料が配合された下塗り塗料層を施し、その後に請求項1から7までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物からなる層を施すかまたは請求項8または9記載の触媒系を使用して層を施すか、或いは任意に予め被覆された基体上に請求項1から7までのいずれか1項に記載の被覆剤からなる、顔料が配合されたかまたは顔料が配合されていない層を施すかまたは請求項8または9記載の触媒系を使用して、顔料が配合されたかまたは顔料が配合されていない層を施すことを特徴とする、前記の多工程の被覆法。

【請求項12】

40

顔料が配合された下塗り塗料層の施与後に、施与された下塗り塗料層を最初に室温ないし80の温度で乾燥させ、請求項1から7までのいずれか1項に記載の被覆剤を塗布した後または請求項8または9記載の触媒系を使用して層を塗布した後に、20~80の温度で硬化させることを特徴とする、請求項11記載の多工程の被覆法。

【請求項13】

自動車補修用塗装のための、および/または自動車用増設部品の被覆および/またはプラスチック基体の被覆および/または輸送用車両の被覆のための、クリヤーラッカーまたは顔料が配合された塗料としての、請求項1から7までのいずれか1項に記載の被覆剤組成物の使用。

【請求項14】

50

自動車補修用塗装のための、および／またはプラスチック基体および／または輸送用車両の被覆のための、請求項 1 1 または 1 2 記載の方法の使用。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の被覆剤組成物からなる少なくとも 1 つの層または請求項 8 または 9 記載の触媒系を使用して製造された、少なくとも 1 つの層を含む被覆。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、イソシアネート基を含む成分、ヒドロキシル基を含む成分および亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体を含有する被覆剤組成物、ならびに被覆剤組成物におけるウレタン反応のための触媒系としての亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体の使用に関する。 10

【0 0 0 2】

二成分ポリウレタン系は、塗料、フォーム材料、繊維および非多孔質成形体として広範囲に使用されている。架橋成分が既に室温で反応性である限り、ポリマーは、イソシアネート基を含む成分とヒドロキシル基を含む成分との混合および引続く反応によって得られる。その際に、しばしば、イソシアネート基とヒドロキシル基との反応は、塩基性化合物、例えば第三級アミンまたはアミジン基を含む化合物を添加して触媒される。このような化合物のための例は、1, 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタンまたは 1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセ - 7 - エン (DBU) である。しかし、金属有機化合物、例えばジブチル錫ジラウレートまたは様々な亜鉛カルボキシレートは、明らかにより高い触媒作用を有する。使用される触媒の量は、一方で、使用範囲に対して十分に長い加工時間を保証することによって定められ、他方、適用後につきるだけ早く後処理に十分な特性プロフィールを達成させることによって定められる。殊に、即座の取付け強さを達成することは、自動車補修用塗装にとって重要なことである。 20

【0 0 0 3】

公知技術水準からよく知られている、錫をベースとする触媒、例えばジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエートまたはテトラブチル錫オキサンジアセテートは、ウレタン結合の形成にとって良好な触媒であるが、しかし、これらの化合物は、有毒である。数多くの錫化合物の毒性のために、既に久しく、被覆剤組成物に適した代用触媒を見出しが試みられている。 30

【0 0 0 4】

それゆえ、King Industries Inc. 社の Werner J. Blank, Z. A. He および Ed. T. Hesseil の論説 "Catalysis of the Isocyanate - Hydroxyl Reaction by Non - Tin Catalysts" には、様々な金属塩および金属錯体をベースとする、通常の錫含有触媒に対する代用品、例えばジルコニウムキレート、アルミニウムキレートおよびビスマスカルボキシレートが記載されている。 40

【0 0 0 5】

WO 2009 / 135600 には、ポリウレタンの合成のための、N - ヘテロ環式カルベンをベースとする触媒が記載されている。欧州特許第 1460094 号明細書には、金属塩をベースとする触媒が二環式第三級アミン化合物および第四級アンモニウム塩と一緒に開示されている。米国特許第 4006124 号明細書には、一般に、アミジン金属錯体がイソシアネート重付加反応のための触媒として記載されている。WO 2004 / 029121 には、ウレタン反応のための触媒としての 2 . 8 ~ 4 . 5 の pK_a 値を有する酸の使用が開示されている。前記の全ての触媒は、被覆系の緩徐すぎる硬化を生じるか、または、しかし、短縮された作業時間 (可使時間) を生じる点で共通している。更に、一連の上記触媒は、塗料の変色をまねくか、または塗布された塗料の事後の変色を引き起こす。この種の化合物は、価値の高いクリヤーラッカー系には不適当である。更に、上記刊 50

行物には、カドミウムおよび鉛含有触媒も記載されているが、これらは、毒性のために錫をベースとする触媒に対する代用品としても排除されている。上記刊行物中に記載されたビスマスまたはジルコニウムをベースとする触媒は、加水分解敏感性であり、従って、硬化剤中でのみ溶解される。更に、ビスマス触媒およびジルコニウム触媒をベースとする被覆系は、加水分解敏感性のために僅かな貯蔵安定性を有する。

【0006】

既に上記したように、アミンは、ポリウレタン反応に対して触媒作用を有していてよい。しかし、前記アミンの可使時間は、自動車補修分野における加工にとって不十分である。前記用途には、低分子量アミンの高い蒸気圧のために、とりわけアミン、例えばジアザビシクロウンデセン(D B U)またはジアザビシクロノネン(D B N)が当てはまる。しかし、前記アミンの使用は、強く着色された混合物を生じ、生じる触媒反応された塗料系は、受け入れることができない黄変傾向を有する。

10

【0007】

米国特許第2006/0036007号明細書には、有機金属錯体がポリウレタンをベースとする系を架橋するための触媒として開示されている。その際に、とりわけ、ヒドロキシル基を含む成分とイソシアネート基を含む成分との反応の触媒作用に対して亜鉛のアミジン化合物が記載されている。この場合、この触媒は、熱分解法二酸化ケイ素上に吸着されている。米国特許第2006/0247341号明細書および米国特許第2009/0011124号明細書においては、同様に2成分ポリウレタン被覆系における触媒としてのアミジン亜鉛錯体が使用されている。この場合、この触媒は、特に加水分解安定性であり、かつ水性系中の使用にも適している。しかし、前記の3つの刊行物中に開示された触媒系は、十分な硬化特性を有していない。前記系の反応性と錫触媒反応された系との比較は、前記の亜鉛アミジンをベースとする触媒が同じ加工時間の際に劣悪な硬化特性を有することを示す。

20

【0008】

本発明の基礎を成している課題は、前記系の急速な硬化を示し、ならびに他面、長い加工時間有する、適当な触媒を有する被覆系を提供することにある。その上、この塗料系は、使用者に、それによって塗装された表面/物体の急速な後加工を可能にするはずである。更に、前記系は、硬化前および硬化後に変色を示さないはずである。特に、自動車産業におけるクリヤーラッカーの範囲内で、前記系の固有色に対する高度な要件が存在する。即ち、前記触媒は、固有色を有してはならないし、通常の塗料成分で塗料の混合または硬化の際に変色をまねいてもならない。更に、前記被覆系には、触媒が最初から添加されていてよい。しかし、そもそも最初から触媒を被覆系に混和することは、被覆組成物の貯蔵安定性に不利な影響を及ぼすべきではない。その上、前記触媒は、加水分解非敏感性である。それというのも、有機的に溶解された系中であっても、一般に高い濃度のヒドロキシル基は、長時間に亘って触媒活性の減少をまねきうるからである。特に、自動車補修用塗装の範囲内で、極めて高い貯蔵安定性は、より高い温度でも有利である。

30

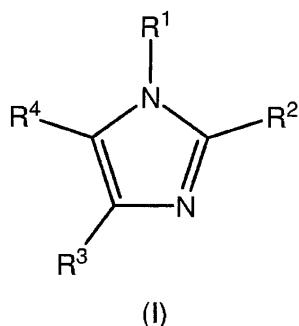
【0009】

意外なことに、本発明による課題は、

- ポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つの成分(A)、
- ポリイソシアネート基を含む、少なくとも1つの成分(B)、
- 少なくとも1つのZn(II)ビスカルボキシレートと一般式(I)

40

【化1】



10

〔式中、

R¹は、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基R^v-アリールを表わし、その際にR^vは、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、

R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、水素、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基R^v-アリールを表わし、その際にR^vは、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わす)の1つ以上のイミダゾールとの反応によって製造可能な、少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D) (但し、亜鉛(I I)ビス(2-エチルヘキサノエート)と1-メチルイミダゾールとを1対2.2以下のモル比で反応させることによって得ることができる亜鉛-(1-メチルイミダゾール)-ビス(2-エチルヘキサノエート)錯体(D)を除く)、および

- カルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)

を含有する被覆剤組成物によって解決されることが見出された。ポリイソシアネート基を含む、少なくとも1つの成分およびポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つの成分を有する被覆剤中で、上記に定義した、少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)およびカルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を含む触媒系を使用することによって、相応する被覆系は、顕著な硬化特性、早期の機械加工性および高められた加工時間有し、その上、前記の触媒系は、加水分解非敏感性であり、かつ被覆系の変色または黄変を示さない。

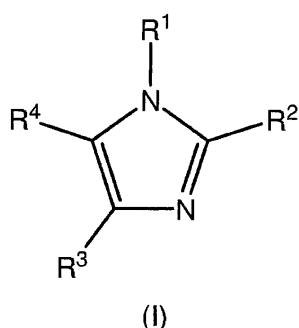
【0010】

詳細な説明

本発明は、

- ポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つの成分(A)、
- ポリイソシアネート基を含む、少なくとも1つの成分(B)、
- 少なくとも1つのZn(I I)ビスカルボキシレートと一般式(I)

【化2】



40

〔式中、

50

R^1 は、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基 R^V - アリールを表わし、その際に R^V は、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わし、

R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素、非環式または環式の飽和炭化水素基もしくは不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基または基 R^V - アリールを表わし、その際に R^V は、アルキレン基を表わし、およびアリールは、芳香族基を表わす]の1つ以上のイミダゾールとの反応によって製造可能な、少なくとも1つの亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体(D) (但し、亜鉛(I I)ビス(2-エチルヘキサノエート)と1-メチルイミダゾールとを1対2.2以下のモル比で反応させることによって得ることができる亜鉛 - (1-メチルイミダゾール) - ビス(2-エチルヘキサノエート)錯体(D)を除く)、および

- カルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を含有する被覆剤組成物に関する。

【0011】

ポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つの成分(A)として、1分子当たり少なくとも2個のヒドロキシル基を有しあつオリゴマーおよび/またはポリマーである、当業者に公知の全ての化合物が使用されてよい。

【0012】

好ましいオリゴマーおよび/またはポリマーのポリオール(A)は、ポリスチレン標準に対してゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した、質量平均分子量 M_w 500ダルトン超、有利に800~100000ダルトン、殊に1000~50000ダルトンを有する。

【0013】

ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリシロキサンポリオール、ポリアクリレートポリオールおよび/またはポリメタクリレートポリオールならびにこれらのコポリマーは、特に好ましい。

【0014】

前記ポリオールは、有利に30~400mg KOH/g、殊に100~300mg KOH/gのOH価を有する。ヒドロキシル価(OH価)は、アセチル化の際に物質1gによって結合される酢酸量に対して水酸化カリウムが何mg当量であるのかを定める。

【0015】

前記ポリオールの、DIN-EN-ISO 11357-2によるDSC測定により測定したガラス転移温度は、有利に-150~100、特に有利に-120~80である。

【0016】

適当なポリエステルポリオールは、例えば欧州特許出願公開第0994117号明細書および欧州特許出願公開第1273640号明細書中に記載されている。ポリウレタンポリオールは、特にポリエステルポリオールブレポリマーを適当なジイソシアネートもしくはポリイソシアネートと反応させることによって製造され、かつ例えば欧州特許出願公開第1273640号明細書中に記載されている。適当なポリシロキサンポリオールは、例えばWO-A-01/09260中に記載されており、その際にそこに挙げられているポリシロキサンポリオールは、有利にさらなるポリオール、殊により高いガラス転移温度を有するポリオールと組み合わせて使用されてよい。

【0017】

本発明によれば、特に好ましいポリ(メタ)アクリレートポリオールは、たいていコポリマーであり、特に、それぞれポリスチレン標準に対してゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した、1000~20000ダルトン、殊に1500~10000ダルトンの質量平均分子量 M_w を有する。

【0018】

10

20

30

40

50

前記コポリマーのガラス転移温度は、たいてい -100 ~ 100 、殊に -50 ~ 80 である (DIN-EN-ISO 11357-2 による DSC 測定により測定した)。

【0019】

ポリ(メタ)アクリレートポリオールは、有利に 60 ~ 250 mg KOH / g 、殊に 70 ~ 200 mg KOH / g の OH 値ならびに 0 ~ 30 mg KOH / g の酸値を有する。

【0020】

ヒドロキシル基を含むモノマー構成成分として、有利にヒドロキシアルキルアクリレートおよび / またはヒドロキシアルキルメタクリレート、例えば殊に 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシブチルアクリレート、3 - ヒドロキシブチルメタクリレートならびに殊に 4 - ヒドロキシブチルアクリレートおよび / または 4 - ヒドロキシブチルメタクリレートが使用される。

10

【0021】

さらなるモノマー構成成分として、ポリ(メタ)アクリレートポリオールについては、有利にアルキルアクリレートおよび / またはアルキルメタクリレート、例えば特にエチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、t - ブチルアクリレート、t - ブチルメタクリレート、アミルアクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、3, 3, 5 - トリメチルヘキシルアクリレート、3, 3, 5 - トリメチルヘキシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルアクリレートもしくはラウリルメタクリレート、シクロアルキルアクリレートおよび / またはシクロアルキルメタクリレート、例えばシクロペンチルアクリレート、シクロペンチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレートまたは殊にシクロヘキシルアクリレートおよび / またはシクロヘキシルメタクリレートが使用される。

20

【0022】

30

さらなるモノマー構成成分として、ポリ(メタ)アクリレートポリオールについては、ビニル芳香族炭化水素、例えばビニルトルエン、 - メチルスチレンまたは殊にアクリル酸もしくはメタクリル酸のスチレン、アミドもしくはニトリル、ビニルエステルまたはビニルエーテル、ならびに二次的量で殊にアクリル酸および / またはメタクリル酸が使用されてよい。

【0023】

好ましくは、ポリ(メタ)アクリレートポリオールおよび / またはポリエステル樹脂、特に有利にポリ(メタ)アクリレートポリオールがポリヒドロキシル基を含む成分 (A) として使用される。

【0024】

40

ポリイソシアネート基を含む、少なくとも 1 つの成分 (B) として、自体公知の、置換されたかまたは置換されていない、芳香族、脂肪族、脂環式および / またはヘテロ環式のポリイソシアネートが適している。好ましいポリイソシアネートの例は、次のとおりである : 2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジフェニレンジイソシアネート、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、2, 2, 4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート、シク

50

ロヘキサン - 1 , 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン - 2 , 6 - ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン - 1 , 3 - ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン - 1 , 4 - ジイソシアネート、ペルヒドロジフェニルメタン - 2 , 4 ' - ジイソシアネート、4 , 4 ' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート(例えば、B a y e r A G 社のD e s m o d u r (登録商標)W)、テトラメチルキシリルジイソシアネート(例えば、A m e r i c a n C y a n a m i d 社のT M X D I)および前記ポリイソシアネートの混合物。また、好ましいポリイソシアネートは、前記ジイソシアネートのビウレット二量体およびイソシアヌレート三量体である。特に好ましいポリイソシアネート(B)は、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび4 , 4 ' - メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、これらのビウレット二量体および/またはこれらのイソシアヌレート三量体および/またはこれらの非対称な三量体、例えば市場でD e s m o d u r (登録商標)X P 2 4 1 0 の名称で入手可能な非対称なH D I三量体である。
10

【 0 0 2 5 】

しかし、いずれにせよ、カルボジイミド構造、ウレトンイミン構造、アロファネート構造、ビウレット構造および/またはイソシアヌレート構造を有する、前記の脂肪族、脂環式、芳香族またはヘテロ環式の有機ポリイソシアネートの自体公知の後続生成物(F o l g e p r o d u k t e)、ならびに前記ポリイソシアネートとイソシアネート基に対して反応性の水素を有する化合物との反応によって得られるプレポリマーが使用されてもよい。
20

【 0 0 2 6 】

ポリイソシアネート基を含む成分(B)は、適当な溶剤中に存在していてよい。適当な溶剤は、ポリイソシアネート成分の十分な可溶性を可能にしかつイソシアネートに対して反応性の基を含まない溶剤である。このような溶剤の例は、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアセテート、n - プチルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ブチロールアセトン、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、メチラール、ブチラール、1 , 3 - ジオキソラン、グリセロールホルマール、ベンゼン、トルエン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、ソルベントナフサ、2 - メトキシプロピルアセテート(M P A)およびエチルエトキシプロピオネートである。
30

【 0 0 2 7 】

本発明による被覆剤は、任意にポリヒドロキシル基を含む成分(A)の他に、さらに1つ以上の、成分(A)とは異なる、ヒドロキシル基を含む化合物(C)を含有することができる。好ましくは、前記化合物(C)は、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、1 ~ 2 0 質量%、特に有利に1 ~ 1 0 質量%、殊に有利に1 ~ 5 質量%の割合を占める。

【 0 0 2 8 】

ヒドロキシル基を含む化合物(C)として、低分子ポリオールが使用される。
40

【 0 0 2 9 】

低分子ポリオールとして、例えばジオール、例えば有利にエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1 , 2 - プロパンジオール、2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 5 - 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、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールおよび1 , 2 - シクロヘキサンジメタノール、ならびにポリオール、例えば有利にトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールヘキサン、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、ペンタエリトリットならびにジペンタエリトリットが使用される。
50

【 0 0 3 0 】

ポリヒドロキシ基を含む成分(A)は、適当な溶剤中に存在していてよい。適当な溶剤は、ポリヒドロキシ成分の十分な可溶性を可能にする溶剤である。このような溶剤の例は、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソブチルケトン、エチルアセテート、n - ブチルアセテート、

エチレングリコールジアセテート、ブチロールアセトン、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、メチラール、エチラール、ブチラール、1 , 3 - ジオキソラン、グリセロールホルマール、ベンゼン、トルエン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、ソルベントナフサ、2 - メトキシプロピルアセテート(MPA)およびエチルエトキシプロピオネートおよびこれらの混合物である。更に、前記溶剤は、イソシアネートに対して反応性の基を有していてよい。このような反応性溶剤の例は、イソシアネートに対して反応性の基の平均官能基数を少なくとも1 . 8 有する反応性溶剤である。その際に、反応性希釈剤として適した溶剤は、本明細書中でポリヒドロキシル基を含む成分(A)および(C)と区別される。反応性希釈剤として適当な溶剤は、モノマーであり、例えば低分子ジアミン(例えば、エチレンジアミン)であってよい。

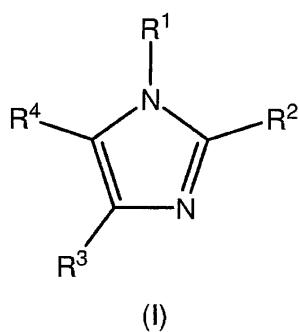
【 0031 】

上記に規定された、少なくとも1つの亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体(D)は、亜鉛(II)と一般式(I)のイミダゾールおよび配位子としてのカルボキシレートとの錯体であり、その際に亜鉛(II)ビス(2 - エチルヘキサンエート)と1 - メチルイミダゾールとを1対2 . 2 以下のモル比で反応させることによって得ることができる亜鉛 - (1 - メチルイミダゾール) - ビス(2 - エチルヘキサンエート)錯体(D)は、上記規定から排除されている。

【 0032 】

一般式(I)

【 化 3 】



のイミダゾールには、上記の一般的な規定の条件付きで、特に

R¹は、20個までの炭素原子を有する飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状炭化水素基、10個までの炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香族炭化水素基または基R^v - アリールを表わし、その際にR^vは、1 ~ 6個の炭素原子を有するアルキレン基を表わし、およびアリールは、10個までの炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環を表わし、およびその際に前記の全ての基は、任意にヘテロ原子、例えば酸素、硫黄もしくは窒素を含んでいてよく、

R²、R³およびR⁴は、互いに独立して、水素、20個までの炭素原子を有する飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状炭化水素基、10個までの炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香族炭化水素基または基R^v - アリールを表わし、その際にR^vは、1 ~ 6個の炭素原子を有するアルキレン基を表わし、およびアリールは、10個までの炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環を表わし、およびその際に前記の全ての基は、任意にヘテロ原子、例えば酸素、硫黄もしくは窒素を含んでいてよいことが当てはまる。

【 0033 】

10

20

30

40

50

特に有利に、 R^1 は、12個までの炭素原子、殊に有利に6個までの炭素原子を有する飽和の直鎖状または分枝鎖状アルキル基、6個までの炭素原子、殊に有利に3~6個までの炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香族炭化水素基または基 R^{\vee} -アリールを表わし、その際に R^{\vee} は、有利に1または2個の炭素原子を有するアルキレン基を表わし、およびアリールは、3~6個の炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環を表わし、およびその際に前記の全ての基は、任意にヘテロ原子、例えば酸素、硫黄もしくは窒素を含んでいてよい。

【0034】

基 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、有利に水素、12個までの炭素原子、殊に有利に6個までの炭素原子を有する飽和の直鎖状または分枝鎖状アルキル基、10個までの炭素原子、殊に有利に3~6個の炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香族炭化水素基または基 R^{\vee} -アリールを表わし、その際に R^{\vee} は、有利に1または2個の炭素原子を有するアルキレン基を表わし、およびアリールは、3~6個の炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環を表わし、およびその際に前記の全ての基は、任意にヘテロ原子、例えば酸素、硫黄もしくは窒素を含んでいてよい。殊に有利には、基 R^3 および R^4 は、水素を表わす。

【0035】

一般的には、1位でモノ置換されたイミダゾール ($R^2 = R^3 = R^4 = H$) および1位と2位でジ置換されたイミダゾール ($R^2 = H$ 、 $R^3 = R^4 = H$) が好ましい。

【0036】

1位でモノ置換されたイミダゾールの中で、殊に有利に1-アルキルイミダゾール ($R^1 = \text{アルキル}$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = H$) (但し、アルキル基は、特に1~6個の炭素原子を有し、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシルである)、1-アリールイミダゾール ($R^1 = \text{アリール}$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = H$) (但し、アリール基は、3~6個の炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環、例えばフェニル基である)、または1-アラルキルイミダゾール ($R^1 = \text{アラルキル} = R^{\vee} - \text{アリール}$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = H$) (但し、 R^{\vee} は、 CH_2 を表わし、かつアリールは、3~6個の炭素原子を有する5員もしくは6員の芳香環を表わす) が使用される。

【0037】

特に適した1位でモノ置換されたイミダゾールの例は、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-プロピルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾールおよび1,1-メチレン-ビス-イミダゾールである。

【0038】

1位と2位でジ置換されたイミダゾールの中で、殊に1,2-ジアルキルイミダゾール、例えば1,2-ジメチルイミダゾールが特に好ましい。

【0039】

上記したように、全ての前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、任意にヘテロ原子、例えば酸素、硫黄または窒素を含むことができる。脂肪族基において、酸素は、例えば2個の炭素原子の間でエーテル酸素として存在することができるかまたはエステル基の形で存在することができる。従って、これに関して、芳香族基またはアリール基の概念は、最も広い規定において、ヘテロ芳香族基またはヘテロアリール基、例えばイミダゾール基を含む。同様に、脂肪族基の概念は、ヘテロ脂肪族基も含む。

【0040】

基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の上記規定のそれぞれにおいて、前記基は、置換されて存在していてもよいし、非置換で存在していてもよい。前記基が置換されて存在する場合には、典型的な置換基は、例えばヒドロキシル基、チオール基、第一級アミノ基および第二級アミノ基、エステル基またはハロゲン、例えば塩素もしくはフッ素である。 OH 置換されたアルキル基の1例は、1-ヒドロキシエチルイミダゾールにおけるようなヒドロキシアルキル基である。しかし、好ましくは、基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、非置換で存在する

10

20

30

40

50

。

【0041】

亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) は、少なくとも 1 つの Z_n (II) ビスカルボキシレートを 1 つ以上の上記のイミダゾールと反応させることによって製造可能である。

【0042】

Z_n (II) ビスカルボキシレートとして、殊に、カルボキシレート基が 12 個までの炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状の脂肪族の、任意に置換されたモノカルボン酸および / または芳香族基中に 6 ~ 12 個の炭素原子を有する、任意に置換された芳香族モノカルボン酸から選択されているものが適している。カルボキシレート基は、主に、本発明による被覆剤組成物のさらなる成分中で生じる錯体の可溶性を決定する。従って、本発明による被覆剤組成物において、カルボキシレートが直鎖状または分枝鎖状の脂肪族モノカルボン酸、殊に 6 ~ 10 個の炭素原子を有する分枝鎖状または非分枝鎖状のアルカノエート、例えば 2 - エチルヘキサノエートである亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) が殊に好ましい。

10

【0043】

亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) は、少なくとも 1 つの Z_n (II) ビスカルボキシレートを 1 つ以上の上記イミダゾールと反応させることによって製造することができる。こうして、イミダゾールまたは 2 つ以上のイミダゾールからなる混合物 4 モルまでを Z_n (II) ビスカルボキシレート 1 モルと反応させることができる。

20

【0044】

単数または複数の亜鉛 (II) ビスカルボキシレートとイミダゾールまたはイミダゾール混合物との反応は、通常、溶剤中で行なわれる。その際に、溶剤として、殊に、亜鉛 (II) ビスカルボキシレートおよびイミダゾールならびに生じる亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) の十分な可溶性を可能にする溶剤が使用される。特に、前記溶剤は、イソシアネート基に対して反応性の基を含まない。このような溶剤の例は、当業者に公知の、ポリイソシアネートに典型的な溶剤である。

【0045】

しかし、亜鉛 (II) ビスカルボキシレートとイミダゾールまたはイミダゾール混合物との反応は、ポリヒドロキシル基を含む成分 (A) 中および / または成分 (C) として記載された低分子アルコール中で、任意にイソシアネートに対して不活性の別の溶剤との混合物で行なうこともできる。

30

【0046】

亜鉛 (II) ビスカルボキシレートとイミダゾールまたはイミダゾール混合物との反応は、通常、室温 (20) または 100 までの高められた温度で行なわれる。その際に、たいてい溶剤中の亜鉛 (II) ビスカルボキシレートが予め装入されるかまたは成分 (A) および / または (C) が予め装入され、イミダゾール成分 (任意に前記の溶剤中に溶解された) が徐々に滴加される。生じる熱の発生は、終了まで待ち、次に例えば 2 時間の時間に亘って、例えば 60 またはそれ以上の高められた温度で攪拌される。

【0047】

40

さらなる特別な実施態様において、殊に被覆剤が二成分被覆剤である場合には、亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) をインサイチュー (in-situ) で製造することも可能である。そのために、相応する量のイミダゾールまたはイミダゾール混合物は、ヒドロキシル基を含む結合剤 (A) および任意に (C) 中に予め装入され、相応する量の Z_n (II) ビスカルボキシレートは、ポリイソシアネート含有成分 (B) 中に予め装入される。更に、本発明による被覆剤は、イミダゾールを含有する、ヒドロキシル基を含む結合剤成分 (A) ならびに任意に (C) および最初に分離されて貯蔵された、 Z_n (II) ビスカルボキシレートも含有するポリイソシアネート含有成分 (B) を混合することによって製造される。

【0048】

50

更に、被覆剤が、カルボキシル基が電子系と共に作用している、少なくとも1つのモノマーの、任意に置換された芳香族カルボン酸(S)を含有することは、本発明にとって基本的なことである。その際に、カルボキシル基の数は、変動することができ、この場合カルボン酸は、有利に1個のカルボキシル基を有する。好ましくは、前記のモノマーの、任意に置換された芳香族カルボン酸(S)は、500g/mol未満、特に有利に300g/mol未満の分子量を有する。好ましくは、2~5のpKa値を有する、モノマーの、任意に置換された芳香族カルボン酸(S)が使用される。pKa値は、半当量点でのpH値に相当し、その際に溶媒は、特に水である。酸に対して水中のpKa値のデータが不可能な場合には、媒質として、特にDMSOが選択されるかまたは酸が可溶性である別の適当な媒質が選択される。

10

【0049】

モノマーの芳香族モノカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸、相応するアルキル置換およびアリール置換された、芳香族モノカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸ならびに相応するヒドロキシル基を含む芳香族モノカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸およびテレフタル酸、アルキル置換またはアリール置換されたフタル酸およびテレフタル酸、安息香酸およびアルキル置換またはアリール置換された安息香酸、さらなる官能基を有する芳香族カルボン酸、例えばサリチル酸およびアセチルサリチル酸、アルキル置換またはアリール置換されたサリチル酸もしくはこれらの異性体、多核の芳香族カルボン酸、例えばナフタリンカルボン酸の異性体およびその誘導体が適している。

【0050】

20

好ましくは、前記被覆剤は、モノマーの芳香族カルボン酸(S)として、安息香酸、t-ブチル安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、サリチル酸および/またはアセチルサリチル酸、特に有利に安息香酸を含む。

【0051】

30

一成分被覆剤が重要である場合には、その遊離イソシアネート基がブロック剤でブロックされている、ポリイソシアネート基を含む化合物(B)が選択される。例えば、イソシアネート基は、置換されたピラゾール、特にアルキル置換されたピラゾール、例えば3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、4-ニトロ-3,5-ジメチルピラゾール、4-ブロモ-3,5-ジメチルピラゾール等でブロックされていてよい。特に有利には、成分(B)のイソシアネート基は、3,5-ジメチルピラゾールでブロックされている。

【0052】

本発明によれば、特に好ましい2成分系(2K)被覆剤の場合には、当該被覆剤の塗布の直前に、ポリヒドロキシル基を含む化合物(A)を含有する塗料成分ならびにさらなる次に記載された成分は、ポリイソシアネート基を含む化合物(B)を含有するさらなる塗料成分ならびに任意にさらなる以下に記載された成分と自体公知の方法で混合され、その際にたいてい化合物(A)を含有する塗料成分は、上記のように規定された亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)ならびに任意に存在する溶剤の一部分を含有する。

【0053】

40

ポリヒドロキシル基を含む成分(A)および任意に(C)およびポリイソシアネート基を含む成分(B)の質量割合は、特に、ポリヒドロキシルを含む化合物(A)のヒドロキシル基および任意に(C)と成分(B)のイソシアネート基とのモル当量比が1:0.9~1:1.5、有利に1:0.9~1:1.1、特に有利に1:0.95~1:1.05であるように選択される。

【0054】

50

好ましくは、本発明によれば、ポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分(A)、有利にポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つのポリアクリレート(A)および/またはポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つのポリメタクリレート(A)を、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、30~80質量%、有利に50~70質量%含有する被覆剤が使用される。

【0055】

同様に、本発明によれば、ポリイソシアネート基を含む成分（B）を、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、5～50質量%、有利に25～40質量%含有する被覆剤が使用される。

【0056】

好ましくは、本発明による被覆剤は、上記のように規定された亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体（D）を、この錯体の亜鉛含量が、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、35～2000ppm、有利に35～1000ppm、特に有利に100～1000ppmであるような量で含有する。

【0057】

更に、好ましくは、本発明による被覆剤は、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸（S）を0.2～15.0質量%、有利に0.5～8.0質量%、特に有利に0.5～5.0質量%含有し、この場合質量%の記載は、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対するものである。

【0058】

特に有利には、被覆剤組成物は、ポリイソシアネート基を含む少なくとも1つの成分（B）がポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分（A）とは別に貯蔵され、前記成分が加工の直前で初めて互いに混合されることによって特徴付けられた2成分系である。

【0059】

上記のように規定された亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体（D）ならびにモノマーの芳香族カルボン酸（S）は、2成分系の場合に双方の成分中に含まれていてよく、好ましくは、一方の成分だけが記載されて物質を含有し、好ましくはモノマーの芳香族カルボン酸（S）ならびに亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体（D）は、ポリオール成分中に溶解されている。

【0060】

更に、一般式（I）のイミダゾールは、ポリオール成分中に溶解されていてよく、および亜鉛-ビス（カルボキシレート）成分は、ポリイソシアネート成分中に溶解されていてよい。更に、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との混合後に初めて、インサイチュー（in-situ）で活性の亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体（D）が形成される。

【0061】

被覆剤は、有利に非水性の被覆剤である。被覆剤は、溶剤を含有していてよいまたは溶剤を含まない系として調製されていてよい。適当な溶剤の例は、既にポリヒドロキシル基を含む化合物（A）および任意に（C）の場合、およびポリイソシアネート基を含む化合物（B）の場合に記載された溶剤である。単数の溶剤または複数の溶剤は、本発明による被覆剤中に有利に、被覆剤の固体含量が少なくとも50質量%、特に有利に少なくとも60質量%であるような量で使用される。

【0062】

更に、本発明による被覆剤は、1つ以上のアミノプラスチック樹脂および/または1つ以上のトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン（E）を、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、0～30質量%、有利に0～15質量%含有していてよい。

【0063】

適当なトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンの例は、米国特許第4939213号明細書、米国特許第5084541号明細書および欧州特許出願公開第0624577号明細書中に記載されている。

【0064】

適当なアミノプラスチック樹脂（E）の例は、塗料工業の範囲内で通常使用される全てのアミノプラスチック樹脂であり、その際に生じる被覆剤の性質は、アミノプラスチック樹脂の反応度により制御されてよい。アルデヒド、特にホルムアルデヒドと例えば尿素、メラミン、グアナミンおよびベンゾグアナミンとからなる縮合生成物が重要である。アミノプラスチック樹

10

20

30

40

50

脂は、アルコール基、特にメチロール基を含み、たいてい、部分的に、または有利に全体的にアルコールでエーテル化されている。殊に、低級アルコールでエーテル化されたアミノプラスチック樹脂が使用される。好ましくは、メタノールおよび/またはエタノールおよび/またはブタノールでエーテル化されたアミノプラスチック樹脂、例えば市場で C y m e 1 (登録商標)、R e s i m e n e (登録商標) および L u w i p a l (登録商標) の名称で入手可能な製品が使用される。

【0065】

アミノプラスチック樹脂 (E) は、古くから公知の化合物であり、例えば詳細には、米国特許第 2 0 0 5 / 0 1 8 2 1 8 9 号明細書 A 1、第 1 頁、段落 [0 0 1 4] ~ 第 4 頁、段落 [0 0 2 8] 中に記載されている。

10

【0066】

更に、本発明による結合剤混合物または本発明による被覆剤は、少なくとも 1 つの通常の公知の塗料添加剤 (F) を有効量で、すなわちそれぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、特に 30 質量%まで、特に有利に 25 質量%まで、殊に 20 質量%までの量で含有することができる。

【0067】

適当な塗料添加剤 (F) の例は、次のとおりである：

- 殊に、UV 吸収剤；
- 殊に、光安定剤、例えば HALS 化合物、ベンズトリアゾールまたはオキサルアニリド；
- ラジカル捕捉剤、
- スリップ剤、
- 重合抑制剤；
- 消泡剤；
- 成分 (A) および (C) とは異なる反応希釈剤、殊に最初にさらなる成分または水との反応によって反応性になる反応希釈剤、例えばインコゾール (Incozol) またはアスパラギン酸エステル；
- 成分 (A) および (C) とは異なる湿潤剤、例えばシロキサン、フッ素含有化合物、カルボン酸半エster、磷酸エster、ポリアクリル酸およびこれらのコポリマーまたはポリウレタン；
- 付着助剤；
- 均展剤；
- 被膜形成助剤、例えばセルロース誘導体；
- 充填剤、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウムをベースとするナノ粒子；補足すれば、さらに Roempf "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 第 250 ~ 252 頁に指摘されている；
- 成分 (A) および (C) とは異なるレオロジー制御添加剤、例えば WO 94 / 22 968、欧州特許出願公開第 0 2 7 6 5 0 1 号明細書、欧州特許出願公開第 0 2 4 9 2 0 1 号明細書または WO 97 / 1 2 9 4 5 の記載から公知の添加剤；架橋されたポリマーのミクロ粒子、例えばこれは、欧州特許出願公開第 0 0 0 8 1 2 7 号明細書中に開示されている；無機層状ケイ酸塩、例えばアルミニウム - マグネシウム - ケイ酸塩、モンモリロン石タイプのナトリウム - マグネシウム層状ケイ酸塩およびナトリウム - マグネシウム - フッ素 - リチウム層状ケイ酸塩；ケイ酸、例えば Aerossil (登録商標)；またはイオン性基および/または会合作用を有する基を有する合成ポリマー、例えばポリ (メタ) アクリルアミド、ポリ (メタ) アクリル酸、ポリビニルピロリドン、スチレン - 無水マレイン酸コポリマーまたはエチレン - 無水マレイン酸コポリマーおよびこれらの誘導体または疎水性に変性されたエトキシリ化されたウレタンもしくはポリアクリレート；
- 難燃剤。

【0068】

20

30

40

50

特に好ましいのは、
ポリヒドロキシル基を含む、少なくとも1つのポリアクリレート(A)および/またはポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つのポリメタクリレート(A)を、被覆剤の結合剤含量に対して、50~70質量%、
ポリイソシアネート基を含む化合物(B)を、被覆剤の結合剤含量に対して、25~40質量%、

ヒドロキシル基を含む成分を、被覆剤の結合剤含量に対して、0~10質量%、
少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を、被覆剤の結合剤含量に対して、0.5~5.0質量%、

1つ以上のアミノプラスチ樹脂および/または1つ以上のトリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジン(E)を、被覆剤の結合剤含量に対して、0~15質量%、
少なくとも1つの常用の公知の塗料添加剤(F)を、被覆剤の結合剤含量に対して、0~20質量%含有し、

かつ

上記に規定された、少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)を、亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)の亜鉛含量が、それぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、100~1000 ppmであるような量で含有する被覆剤である。

【0069】

本発明のさらなる実施態様において、本発明による結合剤混合物または本発明による被覆剤は、さらにお顔料および/または充填剤を含有し、かつ顔料を配合したトップコートまたは顔料を配合したアンダーコートまたはフィラー、殊に顔料を配合したトップコートの製造に使用される。そのために使用される顔料および/またはフィラーは、当業者に公知である。顔料は、通常、顔料対結合剤の比がそれぞれ被覆剤の結合剤含量に対して、0.05:1~1.5:1であるような量で使用される。

【0070】

更に、本発明は、ポリイソシアネート基を含む少なくとも1つの成分およびポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分を含有する被覆剤組成物におけるウレタン反応を触媒するために、上記に規定されたような少なくとも1つの亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)およびカルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)を含む触媒系の本発明による使用に関する。前記触媒系は、上記に規定されたような亜鉛-イミダゾール-カルボキシレート錯体(D)とカルボキシル基が電子系と共に役している、少なくとも1つのモノマーの芳香族カルボン酸(S)との組み合わされた使用によって優れている。特に、前記触媒反応は、20~60で実施される。特に、前記の被覆剤組成物は、先に記載された、ポリヒドロキシル基を含む少なくとも1つの成分(A)およびポリイソシアネート基を含む少なくとも1つの成分(B)を含有する。

【0071】

本発明による被覆剤の塗布は、通常の塗布方法、例えばスプレー、ナイフ塗布、刷毛塗り、注型、浸漬、含浸、滴下またはロール塗布によって行なうことができる。その際に、被覆すべき基体それ自体は、静置されてよく、この場合には、塗布装置または塗布プラントが可動される。その間に、被覆すべき基体、殊にコイルは、可動されてもよく、その際に塗布プラントは、基体に対して相対的に静置されるかまたは適当な方法で可動される。

【0072】

特に、スプレー塗布方法、例えば圧縮空気スプレー、エアレススプレー、高速回転、静電スプレー塗装(E S T A)が、任意にホットスプレー塗装、例えばホットエアホットスプレーと関連させて使用される。

【0073】

本発明による被覆剤から製造された本発明による被覆は、既に硬化された電気泳動ラッカー塗膜、フィラーラッカー塗膜、ベースラッカー塗膜または通常の公知のクリヤーラッカー塗膜上に卓越して付着するので、前記被覆は、自動車量産塗装(O E M)における使

10

20

30

40

50

用の他に自動車補修用塗装に、および／または自動車用増設部品の被覆および／または輸送用車両の被覆に顯著に適している。

【0074】

塗布された本発明による被覆剤は、或る程度の静止時間後に硬化することができる。静止時間は、例えば均展のため、および塗料層の脱ガス化のため、または揮発性成分、例えば溶剤の蒸発のために使用される。静止時間は、これに関連して塗料層の損傷または変化、例えば早期の完全な架橋が生じない限り、高められた温度の使用によって、および／または減少された空気湿度によって支持されることができ、および／または短縮されることがある。

【0075】

前記被覆剤の熱硬化は、方法上の特殊性を有しないが、通常の公知の方法、例えば空気循環炉中での加熱またはIR灯での照射により行なわれる。これに関連して、熱硬化は、段階的に行なうこともできる。さらなる好ましい硬化方法は、近赤外線(NIR線)での硬化である。

【0076】

好ましくは、熱硬化は、20～200の温度で1分間ないし10時間の間に行なわれ、その際に低い温度の場合には、より長い硬化時間が使用されてよい。その際に、自動車補修用塗装のため、およびプラスチック部品の塗装のため、ならびに輸送用車両の塗装のためには、通常、有利に20～80、殊に20～60である、より低い温度が使用される。

【0077】

本発明による被覆剤は、粉末状被覆剤、溶剤含有被覆剤、溶剤不含被覆剤および水性被覆剤としての、それぞれの種類の被覆、例えば電気泳動塗料、コイルコーティング塗料、線材塗料および自動車用塗料に適している。好ましくは、前記塗料は、技術的理由または経済的理由から前記塗料を高い温度で乾燥させることができない全ての種類の物体の高い価値の被覆として使用される。前記系は、プライマーにおいて、ならびに上塗り塗料系において使用される。この上塗り塗料系は、顔料が配合されていてよいか、または顔料が配合されていない系(=クリヤーラッカー)として使用されてもよい。特に有利には、本発明による被覆剤組成物は、有利に自動車用上塗り塗料(Unc + CCC)として自動車補修用塗装に使用される。

【0078】

本発明による被覆剤は、移動手段(特に、自動車、例えばオートバイ、バス、トラックもしくは自家用車)の車体もしくは部品の、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；インテリアの範囲内およびエクステリアの範囲内の建築物の、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；家具、窓およびドアの、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；プラスチック成形部品、特にコンパクトディスクおよびウインドウの、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；工業的小型部品、コイル、コンテナおよび包装品の、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；白色製品の、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；フィルムの、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として；光学的素子、電気工学的素子および機械的エレメントならびにガラス中空体および生活必需品の、装飾的な、保護的な、および／または効果を与える被覆および塗装として抜群に適している。

【0079】

従って、本発明による被覆剤は、例えば任意に予め被覆された基体上に施されてよく、その際に本発明による被覆剤は、顔料が配合されていてよいし、顔料が配合されていなくともよい。特に、本発明による被覆剤および塗膜、特にクリヤーラッカー塗膜は、自動車量産塗装(OEM)の技術的および審美的に特に要求の多い分野において、乗用車の車体、特にハイクラスの乗用車の車体のためのプラスチック増設部品の被覆のために、例え

10

20

30

40

50

ば、ルーフ、リッド、ボンネット、ウイング、バンパー、spoイラー、シル、保護トリム、側面カバー等の製造、ならびに自動車補修用塗装および輸送用車両、例えば貨物自動車、チェーン駆動の建設車両、例えばクレーン車、ホイールローダーおよびコンクリートミキサー車、バス、鉄道車両、船舶、航空機ならびに農業用車両、例えばトラクターおよびコンバイン、ならびにこれらの部品の塗装に使用される。

【0080】

プラスチック部品は、通常、ASA (アクリルニトリル - スチレン - アクリルエステル)、ポリカーボネート、ASAとポリカーボネートとの配合物、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレートまたは耐衝撃変性されたポリメチルメタクリレート、殊にASAと有利にポリカーボネートの割合40%超、殊に50%超を有するポリカーボネートからの配合物からなる。

10

【0081】

その際に、ASAとは、一般に、ビニル芳香族化合物、殊にスチレンとシアノ化ビニル、殊にアクリルニトリルとのグラフトコポリマーが殊にスチレンとアクリルニトリルからのコポリマーマトリックス中のポリアルキルアクリレートゴム上に存在する、耐衝撃変性されたスチレン / アクリルニトリルポリマーであると解釈される。

【0082】

特に好ましくは、本発明による被覆剤は、多工程の被覆法において、殊に任意に予め被覆された基体上に最初に顔料が配合された下塗り塗膜を塗布し、その後に1つの層を本発明による被覆剤で塗布する方法の場合に使用される。従って、本発明の対象は、顔料が配合された、少なくとも1つの下塗り塗膜とその上に配置された、少なくとも1つのクリヤコートからなる、効果付与および / または色付与する多層塗膜であり、これは、有利に、クリヤコートが本発明による被覆剤から製造されていることによって特徴付けられている。

20

【0083】

水希釈可能な下塗り塗料ならびに有機溶剤をベースとする下塗り塗料が使用されてよい。適当な下塗り塗料は、例えば欧州特許出願公開第0692007号明細書中およびその第3欄、第50行以降に記載された適当な刊行物中に記載されている。好ましくは、施された下塗り塗料は、最初に乾燥され、すなわち下塗り塗膜から蒸発段階において有機溶剤または水の少なくとも一部分が取り去られる。この乾燥は、特に室温ないし80°の温度で行なわれる。乾燥後に、本発明による被覆剤が施される。引き続き、前記二層塗装系は、有利に自動車量産塗装の際に使用される条件下で20~200°の温度で1分間ないし10時間の間、焼き付けられ、その際に自動車量産塗装に使用される、一般に20~80°、殊に20~60°である温度の場合により長い硬化時間も使用されてよい。

30

【0084】

本発明のさらなる好ましい実施態様において、本発明による被覆剤は、透明なクリヤーラッカーとしてプラスチック基体、殊にプラスチック増設部品の被覆に使用される。前記のプラスチック増設部品は、有利に同様に、任意に予め被覆されたか、または次の被覆のより良好な付着のために予め処理（例えば、基体の火炎処理、コロナ放電処理またはプラズマ放電処理）された基体上に最初に顔料が配合された下塗り塗膜を塗布し、その後に1つの層を本発明による被覆剤で塗布する、多工程の被覆法で被覆される。

40

【0085】

更に、本発明は、本発明による被覆剤組成物から製造されたか、または上記に規定された、少なくとも1つの亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体 (D) とカルボキシル基が電子系と共に作用している、少なくとも1つの芳香族カルボン酸 (S) からの触媒系を使用して組み合わせて製造された塗膜に関する。特に、前記塗膜は、自動車産業の範囲内で使用される。前記塗膜は、多層塗装系の製造にも使用されてよい。即ち、本発明には、さらに少なくとも1つの本発明による塗膜を含む多層系が記載されている。特に、この多層系は、自動車塗装系である。

【0086】

50

本発明を次の実施例につき詳説する。

【実施例】

【0087】

実施例：

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C)

ゲル浸透クロマトグラフィーを40で高压液体クロマトグラフィー用ポンプおよび屈折率検出器を用いて実施した。溶離剤として、テトラヒドロフランを1m1/分の溶離速度で使用した。較正をポリスチレン標準を用いて実施した。数平均分子量Mn、質量平均分子量MwおよびMpを測定し、その際に多分散性指数Mpは、 $M_p = M_w / M_n$ から算定された。

10

【0088】

ヒドロキシル価／酸価：

ヒドロキシル価は、OH官能性成分の使用された割合により算定され、固体の樹脂の1g当たりのKOH mg数で記載される。このヒドロキシル価(OH価)は、アセチル化の際に物質1gによって結合される酢酸量に対する水酸化カリウムが何mg当量であるかを定める。

その際に、酸価は、それぞれの化合物1gを中和するために使用される水酸化カリウムのmg数を定める(DIN EN ISO 2114)。

【0089】

固体の測定

20

試料約1gを蓋付きブリキ板包装容器中に計量供給する。酢酸プチル約3m1の添加後に、この試料を乾燥キャビネット中で130で60分間乾燥し、乾燥器中で冷却し、次に再び計量した。残留物は、固体の割合に相当する。

【0090】

結合剤含量の測定

結合剤含量とは、それぞれ架橋前の被覆剤の、テトラヒドロフラン(THF)中で可溶性の割合であると解釈されうる。そのために、少量の試料(P)を計量し、50~100倍量のTHF中に溶解し、不溶性の成分をろ別し、THFを蒸発させ、それに引き続いて、130で60分間乾燥させ、乾燥器中で冷却しつつ次に再び計量することにより、先にTHF中に溶解された成分の固体を測定する。残留物は、試料(P)の結合剤含量に相当する。

30

【0091】

ザポン粘着試験(Zapon-Tack Test)(ZTT)による不粘着性

0.5mmの厚さ、2.5cmの幅および11cmの長さのアルミニウムストリップを、110°の角度で、2.5×2.5cmの面積が生じるように湾曲させる。このストリップの長辺を、さらに2.5cm後方で約15°だけ、このストリップが正方形の面の中心に位置付けられた分銅(5g)によってまさに平衡を保つように湾曲させる。ザポン粘着試験(ZTT)による不粘着性の測定のために、湾曲されたストリップを塗膜上に位置付け、かつ30秒間100gの分銅を載せた。分銅を取り除いた後、ストリップの角度が5秒間内でひっくり返る場合には、前記塗料は、不粘着性と見なされる。この試験を15分間隔で繰り返す。この試験の開始前に、塗膜の粘着性を接触によって定性的に判断する。高められた温度での試験の場合には、試験パネルを、試験の開始前に冷却のために室温で10分間貯蔵する。

40

【0092】

印刷試験：

塗膜を100μmのドクターナイフを用いてガラスパネル上に塗布した。60で30分間の乾燥後、炉から取り出してから10分間以内にガラスパネルを市販の実験室用秤上に載せた。次に、手の親指の圧力を用いて、フィルムを2kgの分銅で20秒間負荷する。この試験を全部で10分間繰り返す。明らかになお軟質かまたは粘着性の塗膜の場合には、最初に、当該塗膜が十分な不粘着性および硬さを達成するまで待つ。試験の評価は、

50

24時間の貯蔵時間後に行なわれる。そのために、脂肪マークを取り除く目的で、塗膜を界面活性剤水溶液（市販の食器用洗剤）および柔らかい布で拭う。親指で押して付いた跡が塗膜上に目視できない場合には、塗膜は、満足な状態であると見なされる。この試験は、補修用塗装の取付け強さのための1つの基準であり、すなわち塗膜がその取付け強さを促進された乾燥後によりいっそう早期に達成すればするほど、補修される車体での取付け作業（または取り外し部分の解体作業）がより早く開始されうる。

【0093】

乾燥記録装置：

280mm × 25mmの寸法のガラスパネル上に塗膜を100μmのドクターナイフを用いて塗布する。Byk社の乾燥時間記録装置（Byk-Dry-time Recorder）を用いて針を規定の速度で塗膜上に通した。その際に、この痕跡の3つの異なる段階ならびに全長（第1段階+第2段階+第3段階からなる総和）が評価される。10

段階1：針の痕跡が消える。

段階2：針の痕跡は、深い溝を塗膜内に生じる。

段階3：針は、塗膜を表面だけ傷つける。

評価は、常に標準に対して行なわれる。

【0094】

下塗り塗料：

1600～2200(Mn)および4000～5000(Mw)の分子量、12～16mg KOH/gの測定された酸価、約130mg KOH/gの算出されたOH価(OHZ)（固体樹脂）および回転粘度計(Brookfield CAP 2000、スピンドル3、1000rpm)で測定した、200～400mPa.sの酢酸ブチル中の60%の溶液の粘度を有するスチレン含有ポリアクリレート86.4g（ソルベントナフサSolvant naphtha（登録商標）/エトキシエチルプロピオネート/メチルイソブチルケトン(20/46/34)中で62%）を、メチルイソブチルケトン6.4g、UV光安定剤とHALS光安定剤とからなる市販の光安定剤混合物2.2gならびにポリアクリレートからなる市販の均展剤と一緒に攪拌し、均一な混合物にする。この混合物中に第1表中の記載に相応して最初に規定された量のそれぞれのイミダゾール誘導体を溶解し、引続き規定された量の亜鉛(2-エチルヘキサノエート)₂を添加する。この下塗り塗料混合物を室温で24時間静置させる。2030

【0095】

硬化剤溶液：

キシレン5.17部と酢酸ブチル10.3部とエチルエトキシプロピオネート1.51部とメチルイソブチルケトン8.03部とポリアクリレートをベースとする市販の均展剤0.310部（ソルベントナフサSolvant naphtha（登録商標）中で55%）との混合物中に、溶剤を含まない、三量化されたヘキサメチレンジイソシアネートに対して22.0%のイソシアネート含量を有する、三量化された、イソシアヌレート基を有するヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)28.12gを溶解する。

【0096】

試験の実施：

さらなる成分、例えば安息香酸および触媒成分を前記下塗り塗料中に溶解する。少し攪拌した後、透明な溶液が得られる。試験の実施のために、前記下塗り塗料を予め装入し、かつ硬化剤を添加する。この溶液を攪拌しながら均質化する。粘度測定のために、溶剤の添加によって規定の粘度に調節する。ガラス上に塗布するために、粘度の調節を断念する。乾燥試験のために、塗膜をガラスパネル上に100μmの箱形ドクターナイフを用いて塗布し、その結果、30～35μmのフィルム層厚を達成する。振り子硬度の試験のために、フィルムをガラスパネルの上に注型し、ケーニッヒによる塗膜硬度の測定前に、塗布された塗膜の層厚を引っ掻き傷(Ritz)(DIN 50933)で測定する。乾燥記録装置による試験のために、前記試料を同様に100μmの箱形ドクターナイフで、約280mmの長さおよび約25mmの幅の適当なガラスストリップ上に塗布し、それによっ4050

て達成される層厚は、30～35 μmである。

【0097】

第1表は、DBTLで触媒反応された2成分系ポリウレタンクリヤーラッカーの標準の配合物と比較した本発明による実施例の性質を示す。

【0098】

【表1】

第1表

例	V0	E1	E2	E3	E4	E5
下塗り塗料	95,15	95,15	95,15	95,15	95,15	95,15
ジブチル錫ジラウレート	0,06					
安息香酸	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
1,1-メチレン-ビス-イミダゾール		0,055				
1-ベンジル-イミダゾール			0,153			
1-ブチル-イミダゾール				0,113		
1-ヒドロキシエチル-イミダゾール					0,096	
1,2-ジメチルイミダゾール						0,077
亜鉛-(2-エチルヘキサノエート) ₂		0,13	0,17	0,16	0,15	0,14
硬化剤溶液	53,38	53,38	53,38	53,38	53,38	53,38
金属含量 [ppm]	72	161	210	198	186	175
可使時間 DIN 4[s]						
直後	25	24	23	23	23	21
1時間後	30	35	34	27	28	28
2時間後	38	61	54	33	37	43
3時間後	64			42	53	
ザポン粘着試験						
30'60°C/10'室温 [分]	0	0	0	15	0	0
室温 [分]	160	330	210	210	330	210

【0099】

【表2】

打撃時における ケーニッヒによる 振り子の減衰						
1日後 23°Cの室温	102	67	61	111	111	64
7日後 23°Cの室温	131	91	74	137	141	83
1日後 30' 60°C	83	137	146	78	139	146
7日後 30' 60°C	95	141	155	88	154	153
印刷試験 -15 分間 60°C /10 分間室温 [分]	100	320	120	120	320	140

10

【0100】

試験 E 1 ~ E 5 を繰り返したが、今や、安息香酸は添加されなかった。

【0101】

第2表は、印刷試験後に達成された不粘着性に対して達成された値を示す。

20

【0102】

【表3】

第2表

例	V1	V2	V3	V4	V5
印刷試験 - 15 分間 60°C 10 分間室温 [分]	>360	>360	320	>360	>360

30

【0103】

討論：前記試験において、本発明の亜鉛 - イミダゾール - カルボキシレート錯体と安息香酸とを組み合わせることによって、安息香酸なしの場合よりも明らかに早い取付け強さを達成しうることが判明する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 G	18/16	(2006.01)	B 0 5 D
C 0 8 G	18/22	(2006.01)	C 0 8 G
			18/16
			C 0 8 G
			18/22

(72)発明者 エルケ ヴェストホフ
ドイツ連邦共和国 シュタインフルト カール - ヴァーゲンフェルト - シュトラーセ 8
(72)発明者 ペーター ホフマン
ドイツ連邦共和国 ゼンデン エアレングルント 215
(72)発明者 ベアナデッテ メラー
ドイツ連邦共和国 マリア - フェーン ツア ヴァッサー・ミューレ 1
(72)発明者 ベネディクト シュニーア
ドイツ連邦共和国 ヴァーレンドルフ ディーカンプ 25

審査官 村松 宏紀

(56)参考文献 特開2002-212499 (JP, A)
米国特許出願公開第2006/0247341 (US, A1)
特開平03-002288 (JP, A)
特開平09-125000 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 ; 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7 ; 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4