

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518772

(P2004-518772A)

(43) 公表日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 175/04

B05D 7/14

B05D 7/24

C09D 133/00

F I

C09D 175/04

B05D 7/14

B05D 7/24

C09D 133/00

テーマコード (参考)

4D075

4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2002-519575 (P2002-519575)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月10日 (2003.2.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/025155
 (87) 国際公開番号 W02002/014444
 (87) 国際公開日 平成14年2月21日 (2002.2.21)
 (31) 優先権主張番号 60/224, 139
 (32) 優先日 平成12年8月10日 (2000.8.10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 00203453.6
 (32) 優先日 平成12年9月28日 (2000.9.28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 390009612
 アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノ
 ートシャップ
 Akzo Nobel N. V.
 オランダ国, 6824 ペーエム アンヘ
 ム, フェルペルウェヒ 76
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 ファン エンゲレン, アントニウス,
 エイチ. ジー.
 アメリカ合衆国, ミシガン州 4809
 8, トロイ, クォーツ 2785

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物

(57) 【要約】

本発明は、ポリイソシアネート化合物、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーおよび不揮発性分岐状一価アルコールを含むコーティング組成物に関する。脂肪族分岐状一価アルコールが好ましい。より好ましくは、長鎖不揮発性分岐状一価アルコールである。この結果、他の特性に悪影響を及ぼすことなく、改善された流れ挙動を有し、かつ改善された外観を有するコーティングを製造するところのコーティング組成物が得られる。多成分系コーティング組成物は好ましくは、ポリイソシアネート成分およびヒドロキシル官能性成分を含む2成分系コーティング組成物であり、ヒドロキシル官能性成分が、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーに加えて、分岐状不揮発性一価アルコールをも含む。最後に、本発明は、再上塗り産業においておよび多層コーティングの製造のために上記コーティング組成物を使用することに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソシアネート化合物、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーおよび分岐状不揮発性一価アルコールを含むコーティング組成物。

【請求項 2】

希釈剤をさらに含む、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーがアクリルポリオールである、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

一価アルコールが少なくとも平均 12 個の炭素を有する、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

一価アルコールが少なくとも平均 16 個の炭素を有する、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

一価アルコールがゲルベアルコールである、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

一価アルコールと固体アクリルポリオールとの重量比が 1 : 99 ~ 50 : 50 である、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

重量比が 5 : 95 ~ 25 : 75 である、請求項 7 記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーが 25 より高い Tg を有する、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

Tg が 40 より高い、請求項 9 記載のコーティング組成物。

【請求項 11】

分岐状不揮発性一価アルコールが脂肪族である、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 12】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーが、分岐状不揮発性一価アルコールの存在下で製造される、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 13】

ポリイソシアネート成分およびヒドロキシル官能性成分を含む多成分系コーティング組成物において、ヒドロキシル官能性成分が、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーに加えて、分岐状不揮発性一価アルコールをも含むところの多成分系コーティング組成物。

【請求項 14】

第三成分をさらに含み、該第三成分が希釈剤である、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 15】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーがアクリルポリオールである、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 16】

一価アルコールが少なくとも平均 12 個の炭素を有する、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 17】

一価アルコールが少なくとも平均 16 個の炭素を有する、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 18】

一価アルコールがゲルベアルコールである、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成

10

20

30

40

50

物。

【請求項 19】

一価アルコールと固体アクリルポリオールとの重量比が 1 : 99 ~ 50 : 50 である、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 20】

重量比が 5 : 95 ~ 25 : 75 である、請求項 19 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 21】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーが 25 より高い Tg を有する、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 22】

Tg が 40 より高い、請求項 21 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 23】

分岐状不揮発性一価アルコールが脂肪族である、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 24】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーが、分岐状不揮発性一価アルコールの存在下で製造される、請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物。

【請求項 25】

請求項 1 記載のコーティング組成物を自動車に施与することを含む、自動車を再上塗りする方法。

【請求項 26】

請求項 13 記載の多成分系コーティング組成物を自動車に施与することを含む、自動車を再上塗りする方法。

【請求項 27】

請求項 1 記載のコーティング組成物を含むクリアコート組成物。

【請求項 28】

請求項 13 記載のコーティング組成物を含むクリアコート組成物。

【請求項 29】

(a) ベースコート組成物を基体に施与すること、(b) 請求項 1 記載のクリアコート組成物をベースコートの上に施与し、そして該多層コーティングを硬化することを含む、多層コーティングの製造法。

【請求項 30】

(a) ベースコート組成物を、所望によりコーティングされた基体に施与すること、(b) 所望によりベースコートを硬化すること、(c) 請求項 14 記載のクリアコート組成物をベースコートの上に施与し、そして該多層コーティングを硬化することを含む、多層コーティングの製造法。

【請求項 31】

工程 (a) のベースコートを施与することの前に、基体がコーティングされる、請求項 29 記載の方法。

【請求項 32】

工程 (c) においてクリアコートを施与する前に、工程 (a) で施与されたベースコートを硬化する工程をさらに含む、請求項 30 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【関連出願の相互関係】

本出願は、2000年8月10日に出願された仮出願 No. 60 / 224139 および 2000年9月28日に出願された欧州特許出願 No. EP 00203453.6 の優先権を主張する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

ポリイソシアネート化合物およびヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーを含むコーティング組成物の流れ挙動および該コーティング組成物から形成されるコーティングの外観を、該コーティング組成物およびコーティングの他の特性を維持しながら改善することが工業的に望まれている。不揮発性分岐状一価アルコールが望ましい改善を提供し得ることが分かった。特に有用なのは、12以上の炭素原子を有する長鎖線状一価アルコールである。このような12以上の炭素原子を有する一価アルコールは一般に環境温度で固体であるので、コーティング組成物中での使用は制限されると考えられる。驚いたことに、いくつかの不揮発性分岐状一価アルコールがコーティング組成物、特に多成分系（少なくとも2成分系）コーティング組成物における添加剤として適することが分かった。この結果、他の特性に対して許容され得ないほどの悪影響を有することなく、改善された流れ挙動を有し、かつ改善された外観を有するコーティングを生じるところのコーティング組成物が得られる。

10

【0003】

ポリイソシアネートおよびポリオールを含むコーティング組成物は、例えば欧州特許出願第0219131号から公知である。この文献は、かかるコーティング組成物を種々の目的、例えば比較的重量の大きい物品、例えば車両、工業機械、並びに建築および構築機械のために使用することをも開示している。

【0004】

高いT_gを有するアクリルバインダーを使用してコーティング組成物を高速硬化することが、例えば米国特許第5,741,880号および同第5,759,631号で言及されている。硬質アクリルと低粘度ポリオールとの組み合わせが、米国特許第5,286,782号で言及されている。低VOCコーティング組成物を得るために、低光化学反応性溶媒、例えばアセトン、メチルアセテートおよびt-ブチルアセテートと共に、急速蒸発性溶媒が添加され得る。急速蒸発性溶媒をアクリルバインダーと組み合わせると、不十分な流動性および外観になり得る。流動性および外観を改善するために、多量の低粘度ポリオールが時々添加されるが、それらは、より遅い硬化およびより不十分な硬化をもたらし得る。

20

【0005】

米国特許第4,235,766号は、有機ポリヒドロキシ化合物および有機ポリイソシアネートを含むコーティング組成物を開示している。そのコーティング組成物は、2-メチル-2-プロパノールおよび/または2-メチル-2-ブタノールをさらに含む。これらの一価アルコールは揮発性化合物である。揮発性化合物を使用することの欠点は、コーティング組成物の施与後にコーティングにどのくらいの量の化合物が組み入れられ、また、どのくらいの量が蒸発しそしてコーティング組成物のVOCに寄与するかにおける制御がなされないことである。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ポリイソシアネート化合物、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマー、および不揮発性分岐状一価アルコールを含むコーティング組成物に関する。脂肪族分岐状一価アルコールが好ましい。

40

【0007】

本発明は、多成分系コーティング組成物にも関する。好ましくは、上記多成分系コーティング組成物は、ポリイソシアネート成分およびヒドロキシル官能性成分を含む2成分系コーティング組成物であり、ここでヒドロキシル官能性成分は、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーに加えて、不揮発性分岐状一価アルコールをも含む。不揮発性分岐状一価アルコールは、ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーと混合され、またはヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーの製造中に添加され得る。

【0008】

【発明の実施の形態】

いずれの不揮発性分岐状脂肪族一価アルコールも本発明において使用され得る。本発明で

50

好ましく使用される不揮発性分岐状脂肪族一価アルコールは、少なくとも12個の炭素原子、より好ましくは少なくとも16個の炭素原子を有する。少なくとも平均12個の炭素原子、より好ましくは少なくとも平均16個の炭素原子を有する不揮発性分岐状一価アルコールの混合物も使用され得る。好ましくは、ゲルベ(Guerbet)アルコールまたはゲルベアルコール混合物が使用され、より好ましくは少なくとも12個の炭素原子を有するゲルベアルコール(または少なくとも平均12個の炭素原子を有するゲルベアルコールの混合物)、最も好ましくは少なくとも16個の炭素原子を有するゲルベアルコール(または少なくとも平均16個の炭素原子を有するゲルベアルコールの混合物)が使用される。ゲルベアルコールは、線状である一級アルコールが分岐したものであり、2個の炭素鎖を有し、分岐点は常に第二炭素位置にある。

10

【0009】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーは好ましくは、固形分に基づいて50~300mg KOH/g、より好ましくは70~200mg KOH/gのヒドロキシ価を有する。

【0010】

ポリマーの数平均分子量は好ましくは、ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるとき、6000未満であり、より好ましくは4500未満である。分子量分散度、すなわち、 M_w と M_n との比は好ましくは、1.1~5の範囲であり、1.1~3の範囲が特に好ましい。ポリマーの酸価は好ましくは、固形分に基づいて0~50mg KOH/gである。アクリルポリオールのTgは好ましくは25より高く、より好ましくは40より高く、最も好ましくは60~110である。

20

【0011】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーは、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリビニル、ポリウレタン、ポリカーボネートまたはポリアミドを包含するが、これらに限定されない。好ましくはアクリルポリオールである。アクリルポリオールは、ヒドロキシル官能性アクリルモノマー、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシルプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシルブチル(メタ)アクリレート、他のアクリルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、および所望によりビニル誘導体、例えばスチレンなどとの組み合わせ、またはそれらの混合物から誘導される。ここで、(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリル酸は各々、メタクリレートおよびアクリレートの両方、並びにメタクリル酸およびアクリル酸の両方を意味する。アクリルポリオールは、常法、例えば適切なモノマーを適切な重合開始剤、例えばアゾまたはパーオキシ開始剤の溶媒溶液にゆっくり添加することにより製造される。

30

【0012】

ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーの製造中、好ましくはアクリルポリオールの製造中に不揮発性分岐状一価アルコールが添加される場合、一価アルコールは好ましくは、重合プロセスの開始の前に反応容器に溶媒と共に充填される。

【0013】

不揮発性分岐状一価アルコールと固体状ヒドロキシル官能性皮膜形成性ポリマーとの重量比は好ましくは1:99~50:50、より好ましくは5:95~25:75である。

40

【0014】

本明細書でポリイソシアネートとしておよびポリイソシアネート成分中で有用なポリイソシアネートは、2以上、好ましくは2~4個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートを含む。本発明において有用なポリイソシアネートの非限定的例は、トルエンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレートまたは付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレート、ピウレット、ウレトジオンおよびアロファネート、ならびにメタ-テトラメチルキシレンジイソシアネートおよびそのトリメチロールプロパンとの付加物を包含する。

50

【 0 0 1 5 】

ポリイソシアネート化合物は、コーティング組成物中のイソシアネート基とヒドロキシル基の合計数との比が好ましくは 0 . 8 ~ 2 の範囲であるような量で使用される。

【 0 0 1 6 】

溶媒は、ヒドロキシル官能性成分、ポリイソシアネート成分の一部であり得、および / またはそれは別個の希釈剤であり得る。特に、多成分系では、希釈剤が成分の 1 つであり得る。ポリイソシアネート成分、ヒドロキシル官能性成分および第三成分を含む多成分系では、希釈剤が第三成分であり得る。

【 0 0 1 7 】

コーティング組成物は、イソシアネート - ヒドロキシル反応のための触媒、例えばジブチルスズジラウレート、トリエチルアミンなどをも含み得る。コーティング組成物は、顔料をも含み得る。無機顔料および有機顔料が使用され得る。組成物は、慣用の添加剤、例えば安定剤、界面活性剤、フィラー、UV 吸収剤、触媒ブロッカー、酸化防止剤、顔料分散剤、流れ添加剤、レオロジー制御剤、均染剤および溶媒をさらに含み得る。溶媒は、その技術分野で公知のいずれかの溶媒、すなわち脂肪族および / または芳香族炭化水素であり得る。例としては、S o l v e s s o (商 標) 1 0 0 、 E x x a t e 6 0 0 、トルエン、キシレン、4 - クロロ - ベンゾトリフルオライド、ブタノール、イソプロパノール、ブチルアセテート、t - ブチルアセテート、エチルアセテート、メチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、n - ブチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルエチルケトン、エーテル、エーテルアルコール、およびエーテルエステル、またはこれらの任意の混合物が挙げられる。

10

20

【 0 0 1 8 】

好ましくは、コーティング組成物が、組成物全体に基づいて 5 5 0 g / リットル未満、より好ましくは 5 0 0 g / リットル未満、最も好ましくは 4 8 0 g / リットル未満の揮発性有機溶媒を含む。

【 0 0 1 9 】

本発明は、多成分系コーティング組成物にも関する。そのような多成分系コーティング組成物は、少なくとも 2 個の成分、すなわちヒドロキシル官能性成分およびポリイソシアネート成分を含む。好ましくは、多成分系コーティング組成物は、スプレー可能な粘度を有するコーティング組成物を提供するための溶媒を含む、第三成分、すなわち希釈剤、を有する 3 成分を含む。

30

【 0 0 2 0 】

本発明のコーティング組成物は、何らかの基体に施与され得る。基体は、例えば、金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック、または他のコーティング層であり得る。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物で構成されていてもよく、または異なるコーティング組成物であってもよい。本発明のコーティング組成物は、クリアコート、ベースコート、着色したトップコート、プライマー、およびフィラーとして特に有用性を示す。コーティング組成物は、慣用の手段、例えばスプレーガン、ブラシ、またはローラーによって施与され得る。スプレーが好ましい。硬化温度は好ましくは、0 ~ 8 0 、より好ましくは 2 0 ~ 6 0 である。組成物は、コーティングされた金属基体の製造において、例えば、自動車および輸送車両を修理するための再上塗り産業、特に自動車車体工場において、および大きい輸送車両、例えば列車、トラック、バスおよび飛行機の上塗りにおいて、特に適する。

40

【 0 0 2 1 】

好ましくは、クリアコートとしての本発明のコーティング組成物の使用である。クリアコートは、非常に透明であることが要求され、かつベースコート層に十分付着しなければならない。さらに、クリアコートは、割り込み (s t r i k e - i n) 、すなわちクリアコート組成物中に存在する溶媒故のベースコートの変色によって、または戸外にさらしたときのクリアコートの黄変によって、ベースコートの美的局面を変えないことが要求される

50

。本発明のコーティング組成物に基づくクリアコートは、このような欠点を有しない。

【0022】

従って、本発明は、多層コーティングの製造法にも関し、該方法は、ベースコート組成物を、所望によりコーティングされた基体上に施与する工程、所望により上記ベースコートを硬化する工程、上記ベースコートの上に、本発明に従うクリアコート組成物を施与する工程、および多層コーティングを硬化する工程を含む。

【0023】

コーティング組成物がクリアコートである場合、ベースコートは、コーティング技術において公知の慣用のベースコートであり得る。例は、溶媒系ベースコート、例えばAutobase (商標) (Akzo Nobel Coatings製) および水系ベースコート、例えばAutowave (商標) (Akzo Nobel Coatings製) である。さらに、ベースコートは、顔料 (色顔料、金属および/またはパール)、ワックス、溶媒、流れ添加剤、中和剤および消泡剤を含み得る。ハイソリッドベースコートも使用され得る。これらは、例えば、ポリオール、イミンおよびイソシアネートに基づく。次いで、クリアコート組成物がベースコートの表面に施与され、次いで硬化される。ベースコートのための中間の硬化工程が導入されてもよい。

【0024】

【実施例】

本発明を、以下の特定の実施例によってさらに説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されない。

【0025】

実施例 1

アクリルポリオール 1

攪拌機、凝縮器、加熱マントル、サーモウォッチを有する熱電対、窒素および添加入口を備えた5リットル容の4つ口丸底フラスコに700gのn-ブチルプロピオネートを充填することにより、アクリルポリオール1を製造した。溶媒を窒素ブランケット下で還流温度145~150 に加熱した。

【0026】

温度が還流温度145~150 に達し、そして安定化したとき、以下の混合物を180分にわたってフラスコに上部表面 (super surface) 添加した。すなわち、600gのスチレン、800gのt-ブチルメタクリレート、200gのn-ブチルメタクリレート、400gの2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、および79gのt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエートの混合物である。この混合物の添加中、反応温度を還流下および窒素ブランケット下で維持した。添加完了後、添加ラインを最初に50gのn-ブチルアセテートですすぎ、次いで50gのn-ブチルアセテートおよび1.0gのt-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエートの追加 (chaser) 添加混合物によってすすいだ。反応温度を還流下でさらに1時間保持した。最後に、320gのn-ブチルアセテートを希釈 (let down) 溶媒として添加した。

【0027】

ハイソリッドアクリルポリオール1の得られた溶液は、64.3%の不揮発性含量、3,800cpsのブルックフィールド粘度 (25、スピンドル4および20RPM)、および86.3 (mg KOH/g、固形分に基づく) のヒドロキシル価を有していた。ポリマーの分子量は、Waters Associates ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) およびPhenomenex ポリスチレン標準を使用して測定された。ハイソリッドアクリルポリオール1は、3,020のMn、8,134のMw、2.69の分散度D、および87°の理論Tgを有していた。

【0028】

ヒドロキシル官能性成分 1

ヒドロキシル官能性成分1を、下記を混合することにより製造した。

74.3 gの上記で製造されたアクリルポリオール1、
 4.2 gの18個の炭素原子を有するゲルベアルコール (ISO FOL (商標) 18 T ;
 CONDEA Chemie 社 (ドイツ国ハンブルグ) 製)、
 8.0 gのブチルアセテート、
 8.8 gのアセトン、
 0.1 gのジブチルスズジラウレート (酢酸ブチル中に10%)、
 1.7 gの流れ添加剤 (Byk 310 ; Byk Chemie 製 ; キシレン中に10%)
 、
 1.4 gのUV安定剤 (Tinuvin 292 ; Ciba 製)、および
 2.4 gのUV安定剤 (Tinuvin 1130 ; Ciba 製)。

10

【0029】

ポリイソシアネート成分1

下記を混合してポリイソシアネート成分1を製造した。

55 gのヘキサンジイソシアネートのイソシアヌレート (酢酸ブチル中に90% ; Desmodur N3390 ; Bayer 製)、
 16.2 gのキシレン、
 16.8 gのメトキシプロピルアセテート、および
 11.4 gの酢酸ブチル。

【0030】

希釈剤1

下記を混合して、希釈剤1を製造した。

22.8 gのアセトン、
 13.5 gのメトキシプロピルアセテート、および
 63.7 gのExxate 600。

【0031】

コーティング組成物1の形成および適用

ヒドロキシル官能性成分1、ポリイソシアネート成分1および希釈剤1を100 : 50 :
 30の体積比で混合して、本発明に従うコーティング組成物のクリアトップコートを製造
 した。第一の工程で、ポリイソシアネート成分1および希釈剤1を互いに混合した。第二
 の工程で、ヒドロキシル官能性成分1を添加した。クリアトップコートは、アセトンを除
 いて、4.0 lb / galのVOCを有していた。架橋比NCO : OHは1.4であった。

30

【0032】

本発明を評価するために、試験パネルにColorbuid (商標) シーラー (Akzo
 Nobel Coatings 製) を下塗りし、次いでAutobase (商標) ベース
 コート (Akzo Nobel Coatings 製) をスプレーした。こうして用意され
 たパネルの上に、上記で製造されたクリアトップコートをスプレーした。クリアトップコ
 ーティング組成物および得られるコーティングの特性を表1に示す。

【0033】

比較例AおよびB

本発明から得られる改善された流れ性および外観を示すために、比較例Aは実施例1の繰
 り返しである。但し、不揮発性分岐状脂肪族一価アルコールは省略される。すなわち、ゲ
 ルベアルコールは存在しない。比較例Bでは、不揮発性分岐状脂肪族一価アルコールをD
 esmophen 670 (酢酸ブチル中の80% ポリエステルポリオール溶液 ; Bay
 er 製) で置き換える。

【0034】

比較例A

ヒドロキシル官能性成分A

ヒドロキシル官能性成分Aを、以下を混合することにより製造した。

80.8 gの上記で製造されたアクリルポリオール1、

40

50

5 . 7 g の酢酸ブチル、
 8 . 8 g のアセトン、
 0 . 1 g のジブチルスズジラウレート（酢酸ブチル中に 10 % ）、
 1 . 7 g の流れ添加剤（キシレン中の 10 % Byk 310（Byk Chemie 製））
 、
 1 . 4 g の UV 安定剤（Tinuvin 292 ; Ciba 製）、および
 1 . 4 g の UV 安定剤（Tinuvin 1130 ; Ciba 製）。

【0035】

コーティング組成物 A および適用

コーティング組成物 A を調製し、実施例 1 と同様に施与した。但し、ヒドロキシル官能性成分 A を使用した。VOC は、アセトンを除いて、4 . 0 l b / g a l であった。架橋比は 1 . 4 であった。比較例 A のコーティング組成物および得られるコーティングの特性を表 1 に示す。

【0036】

比較例 B

ヒドロキシル官能性成分 B

ヒドロキシル官能性成分 B を、下記を混合することにより製造した。

74 . 3 g の上記で製造されたアクリルポリオール 1（メチルアミルケトン中に 70 % ）
 、
 5 . 3 g の Desmophen 670（酢酸ブチル中に 80 % ）、
 6 . 9 g の酢酸ブチル、
 8 . 8 g のアセトン、
 0 . 1 g のジブチルスズジラウレート（酢酸ブチル中に 10 % ）、
 1 . 7 g の流れ添加剤（キシレン中の 10 % Byk 310（Byk Chemie 製））
 、
 1 . 4 g の UV 安定剤（Tinuvin 292 ; Ciba 製）、および
 2 . 4 g の UV 安定剤（Tinuvin 1130 ; Ciba 製）。

【0037】

コーティング組成物 B および適用

コーティング組成物 B を調製し、実施例 1 と同様に施与した。但し、ヒドロキシル官能性成分 B を使用した。VOC は、アセトンを除いて、4 . 0 l b / g a l であった。架橋比は 1 . 4 であった。比較例 B のコーティング組成物の特性を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

表 1

特 性	方法（単位）	実施例 1	比較例 A	比較例 B
70°Fでの粘度	DC4(秒)	13.9	15.7	15.1
2時間後の粘度	DC4(秒)	23.2	20.3	21.2
60°Cでの取扱自由	手動（分）	36	29	35
硬度（1日）	Persoz(秒)	62	59	52
硬度（7日）	Persoz(秒)	151	159	124
DOI(7日間)		85	75	75
外 観	目視（3人）	8.5	6.5	6.7
S 短波張力	波長走査(Byk)	4.9	10.3	10.3
L 長波張力	波長走査(Byk)	31.1	33.2	34.1

【 0 0 3 9 】

表 1 に示すデータから分かるように、不揮発性分岐状一価アルコールの使用は、他の所望の特性を維持しながら、本発明のコーティング組成物において驚くべき流れ性および外観を付与する。

【 0 0 4 0 】

実施例 2アクリルポリオール 2

攪拌機、凝縮器、加熱マントル、サーモウォッチを有する熱電対、窒素および添加入口を備えた 5 リットル容の 4 つ口丸底フラスコに 2 0 0 g の n - ブチルプロピオネートおよび 5 0 0 g のゲルベアルコール、すなわち I s o f o l (商 標) 1 8 T、を充填することにより、アクリルポリオール 2 を製造した。その混合物を、窒素ブランケット下で 1 5 0 10 に加熱した。

【 0 0 4 1 】

1 5 0 の温度に達した後、以下の混合物を 1 8 0 分にわたってフラスコに上部表面 (s u p e r s u r f a c e) 添加した。すなわち、1 0 0 0 g のスチレン、2 0 0 g の t - ブチルメタクリレート、4 0 0 g の n - ブチルメタクリレート、4 0 0 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、および 9 8 g の t - ブチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエートの混合物である。この混合物の添加中、反応温度を還流下および窒素ブランケット下で維持した。添加完了後、添加ラインを最初に 5 0 g の t - ブチルアセテートですすぎ、次いで 5 0 g の t - ブチルアセテートおよび 1 . 0 g の t - ブチルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエートの追加 (c h a s e r) 添加混合物によって 20 すすいだ。反応温度を 1 5 0 でさらに 1 時間保持した。最後に、8 1 4 g の t - ブチルアセテートを希釈 (l e t d o w n) 溶媒として添加した。

【 0 0 4 2 】

ハイソリッドアクリルポリオール 2 の得られた溶液は、7 0 . 1 % の不揮発性含量、6 5 % で 1 , 8 0 0 c p s のブルックフィールド粘度 (t - ブチルアセテートで希釈、2 5 、スピンドル 4 および 2 0 R P M)、および 1 1 2 . 7 のヒドロキシル価 (固形分に基づいて m g K O H / g) を有していた。ポリマーの分子量は、W a t e r s A s s o c i a t e s ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) および P h e n o m e n e x ポリスチレン標準を使用して測定された。ハイソリッドアクリルポリオール 2 は、3 , 7 5 0 の M n 、8 , 4 3 0 の M w 、2 . 2 の分散度 D を有していた。 30

【 0 0 4 3 】

ヒドロキシル官能性成分 2

ヒドロキシル官能性成分 2 を、下記を混合することにより調製した。

6 7 . 9 g の上記で製造されたアクリルポリオール 2 、
1 0 . 0 g のエトキシエチルプロピオネート、
1 3 . 8 g のアセトン、
0 . 1 g のジブチルスズジラウレート (酢酸ブチル中に 1 0 %) 、
1 . 7 g の流れ添加剤 (キシレン中に 1 0 % の B y k 3 1 0 (B y k C h e m i e 製)) 、
1 . 4 g の UV 安定剤 (T i n u v i n 2 9 2 ; C i b a 製) 、および
1 . 4 g の UV 安定剤 (T i n u v i n 1 1 3 0 ; C i b a 製) 。 40

【 0 0 4 4 】

ヒドロキシル官能性成分 3

ヒドロキシル官能性成分 3 を、下記を混合することにより調製した。

6 8 . 8 g の上記で製造されたアクリルポリオール 1 、
1 2 . 5 g のゲルベアルコール、すなわち I s o f o l (商 標) 1 8 T 、
3 . 5 g のエトキシエチルプロピオネート、
1 2 g のアセトン、
0 . 2 g のジブチルスズジラウレート (酢酸ブチル中に 1 0 %) 、 50

0.4 g の流れ添加剤（キシレン中に 10 % の Byk 310（Byk Chemie 製））、

1.3 g の UV 安定剤（Tinuvin 292；Ciba 製）、および

2.3 g の UV 安定剤（Tinuvin 1130；Ciba 製）。

【0045】

ポリイソシアネート成分 2

下記を混合して硬化剤を製造した。

70 g のヘキサンジイソシアネートのイソシアヌレート（Desmodur N3600；Bayer 製）、

30 g の t - ブチルアセテート。

【0046】

ポリイソシアネート成分 3

65 g のヘキサンジイソシアネートのイソシアヌレート（Desmodur N3600；Bayer 製）、

35 g の 4 - クロロベンゾトリフルオライド。

【0047】

コーティング組成物 2 および 3 の形成および適用

ヒドロキシル官能性成分 2、ポリイソシアネート成分 2 および希釈剤を 100 : 50 : 30 の体積比で混合して、本発明に従うコーティング組成物のクリアコート 2 を製造した。

t - ブチルアセテートを、コーティング組成物 2 の希釈剤として使用した。同様にしてクリアコート 3 を製造した。ただし、4 - クロロベンゾトリフルオライドを希釈剤として使用した。クリアコートは、13 ~ 14 秒 DC 4 のスプレー粘度で、除外（exempt）溶媒を除いて、2.01 b / gal の VOC を有していた。

【0048】

本発明を評価するために、試験パネルに Colorbuid（商標）シーラー（Akzo Nobel Coatings 製）を下塗りし、次いで Autobase（商標）ベースコート（Akzo Nobel Coatings 製）をスプレーした。こうして用意されたパネルの上に、上記で製造されたクリアコートをスプレーした。両方のクリアコートはともに、優れた流れ性および外観を示した。

10

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/14444 A1

- (51) International Patent Classification: **C09D 175/04**, B05D 1/36, 3/02 (74) Agent: MC GILLYCUDDY, Joan, M., Akzo Nobel Inc., Intellectual Property Department, 7 Livingstone Avenue, Dobbs Ferry, NY 10522-3408 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/25155
- (22) International Filing Date: 10 August 2001 (10.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/224,139 10 August 2000 (10.08.2000) US
00203453.6 28 September 2000 (28.09.2000) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): **AKZO NOBEL N.V.** [NL/NL], Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **VAN ENGELEN, Antonius, H. G.** [NL/US], 2785 Quartz, Troy, MI 48098 (US). **YAHKIND, Alexander, Leo** [US/US], 4078 Mazlwood Drive, West Bloomfield, MI 48323 (US).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/14444 A1

(54) Title: COATING COMPOSITIONS

(57) Abstract: The current invention relates to a coating composition comprising a polyisocyanate compound, a hydroxyl-functional film-forming polymer, and a non-volatile branched monoalcohol. An aliphatic branched monoalcohol is preferred. More preferred are long chain non-volatile branched monoalcohols. This results in coating compositions that have improved flow behavior and that produce coatings having improved appearance without an adverse effect on other properties. The invention also relates to a multi-component coating composition. Preferably, the multi-component coating composition is a two-component coating composition comprising a polyisocyanate component, in addition to the hydroxyl-functional film-forming polymer also comprises the non-volatile branched monoalcohol. Finally the present invention relates to the use of the coating compositions in the refinishing industry and to a process for the preparation of a multilayer coating.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

Coating Compositions

5 **CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATION**

This application claims priority of Provisional Application No. 60/224139, filed on August 10, 2000 and European patent application No. EP 00203453.8, filed on September 28, 2000.

10 **BACKGROUND OF THE INVENTION**

There is an industry need to improve the flow behavior of coating compositions comprising polyisocyanate compounds and hydroxyl-functional film-forming polymers, and the appearance of coatings formed from such coating compositions while maintaining other properties of the coating compositions and coatings. It has been found that non-volatile branched monoalcohols can provide the desired improvements. Particularly useful are long chain linear monoalcohols with 12 or more carbon atoms. Since these monoalcohols with 12 or more carbon atoms are generally solid at ambient temperature, their use in coatings compositions, is thought to be limited. Surprisingly, it has been found that some long chain non-volatile branched monoalcohols are suitable as an additive in coating compositions, in particular multi-component (at least two component) coating compositions. This results in coating compositions that have improved flow behavior and that produce coatings having improved appearance without an unacceptably adverse effect on other properties.

25 Coating compositions comprising a polyisocyanate and polyol are known from, for example, European Patent Application No. 0 219 131. This reference also discloses use of such coating compositions for various purposes, including the top coating of relatively heavy weight articles, such as vehicles, industrial machinery and building and construction machinery.

30 Fast setting, fast curing coating compositions using acrylic binders with a high T_g are mentioned, for example, in US 5,741,880 and 5,759,631. The combination of a hard acrylic with a low viscosity polyol is mentioned in US 5,286,782. To obtain low VOC coating compositions, fast evaporating solvents with low photochemical reactive solvents such as acetone, methylacetate and tertiary butylacetate can be added. Combining fast evaporating solvents with acrylic binders can result in poor flow and appearance. To improve flow and appearance, large amounts of low viscosity polyols are sometimes added, but they may cause slower curing and poor setting.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

U.S. 4,235,766 discloses a coating composition comprising an organic polyhydroxy compound and an organic polyisocyanate. The coating composition additionally comprises 2-methyl-2-propanol and/or 2-methyl-2-butanol. These monoalcohols are volatile compounds. A disadvantage in using volatile compounds is that there is no control in how much of the compound is built into the coating after application of the coating composition and how much evaporates and contributes to the VOC of the coating composition.

10 **SUMMARY OF THE INVENTION**

The current invention relates to a coating composition comprising a polyisocyanate compound, a hydroxyl-functional film-forming polymer, and a non-volatile branched monoalcohol. An aliphatic branched monoalcohol is preferred.

15 The invention also relates to a multi-component coating composition. Preferably, the multi-component coating composition is a two-component coating composition comprising a polyisocyanate component and a hydroxyl-functional component, wherein the hydroxyl-functional component, in addition to the hydroxyl-functional film forming polymer also comprises the non-volatile branched monoalcohol. The non-volatile
20 branched monoalcohol can be mixed with the hydroxyl-functional film forming polymer or can be added during the preparation of the hydroxyl functional film forming polymer.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Any non-volatile branched aliphatic monoalcohol may be used in the current invention.
25 Non-volatile branched aliphatic monoalcohol preferably used in the current invention has at least 12 carbon atoms, more preferably at least 16 carbon atoms. Also a mixture of non-volatile branched monoalcohols with at least an average of 12 carbon atoms can be used, more preferably at least an average of 16 carbon atoms. Preferably, a Guerbet alcohol or Guerbet alcohol mixture is used, more preferably a Guerbet alcohol with at
30 least 12 carbon atoms (or a mixture of Guerbet alcohols with at least an average of 12 carbon atoms), most preferably at least 16 carbon atoms (or a mixture of Guerbet alcohols with at least an average of 16 carbons). Guerbet alcohols are branched, primary alcohols that are linear, have two carbon chains and the branch point is always at the second carbon position.

35 The hydroxyl-functional film forming polymer has preferably a hydroxy value between 50 and 300 mg KOH/g based on solids, more preferably between 70 and 200 mg KOH/g.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

The number average molecular weight of the polymer is preferably lower than 6000 as measured by gel permeation chromatography with polystyrene as standard, more preferably less than 4500. The degree of molecular dispersion, i.e., the ratio of Mw to Mn, preferably is in the range of 1.1 to 5, the range from 1.1 to 3 being particularly preferred. The acid value of the polymer preferably is between 0 and 50 mg KOH/g based on solids. The Tg of the acrylic polyol is preferably greater than 25°C, more preferably greater than 40°C, most preferably between 60 and 110°C.

The hydroxyl-functional film forming polymers, include polyesters, polyacrylates, polyvinyl, polyurethanes, polycarbonates or polyamides for non-limiting example, and is preferably an acrylic polyol. The acrylic polyol is derived from hydroxy-functional acrylic monomers, such as hydroxy ethyl (meth)acrylate, hydroxy propyl (meth)acrylate, hydroxy butyl (meth)acrylate, other acrylic monomers such as (meth)acrylic acid, methyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, tert-butyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, trimethyl cyclohexyl (meth)acrylate, and optionally in combination with a vinyl derivative such as styrene, and the like, or mixtures thereof, wherein the terms (meth)acrylate and (meth)acrylic acid refer to both methacrylate and acrylate, as well as methacrylic acid and acrylic acid, respectively. The acrylic polyol is prepared by conventional methods, for instance, by the slow addition of appropriate monomers to a solvent solution of an appropriate polymerization initiator, such as an azo or peroxy initiator.

In the event that the non-volatile branched mono alcohol is added during the preparation of the hydroxyl-functional film forming polymer, preferably during the preparation of the acrylic polyol, the monoalcohol is preferably charged together with a solvent to a reaction vessel prior to the start of the polymerization process.

The weight ratio of the non-volatile branched monoalcohol to solid hydroxyl-functional film forming polymer is preferably 1:99 to 50:50, more preferably 5:95 to 25:75.

Polyisocyanates useful herein as polyisocyanate compounds and in polyisocyanate components comprise polyisocyanates having two or more, preferably two to four isocyanate groups. Non-limiting examples of polyisocyanates useful in the current invention include toluene diisocyanate, methylene bis(4-cyclohexylisocyanate), isophorone diisocyanate and its isocyanurate or adducts, hexamethylene diisocyanate and its isocyanurate, biuret, uretdione, and allophanate, and meta-tetramethyleylene diisocyanate and the adduct thereof with trimethylolpropane.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

The polyisocyanate compound is used in an amount such that the ratio of isocyanate groups to the total number of hydroxyl groups in the coating composition is preferably in the range 0.8 to 2.

- 5 The solvent can be part of the hydroxyl functional component, the polyisocyanate component and/or it can be a separate reducer. More particularly, in a multi-component system, the reducer may be one of the components. In a multi-component system, comprising a polyisocyanate component, a hydroxyl functional component and a third component, the reducer may be the third component.

- 10 The coating composition can also comprise catalysts for the isocyanate-hydroxyl reaction, such as dibutyl tin dilaurate, triethyl amine, and the like. The coating compositions may also contain pigments. Inorganic as well as organic pigments can be used. The composition can further comprise conventional additives, such as stabilizers, surfactants, fillers, UV-absorbers, catalyst blockers, anti-oxidants, pigment dispersants, flow additives, rheology control agents, levelling agents, and solvents. The solvent can be any solvent known in the art., i.e. aliphatic and/ or aromatic hydrocarbons. Examples include Solvesso® 100, Exxate 600, toluene, xylene, 4-chloro-benzotrifluoride, butanol, isopropanol, butyl acetate, tert-butyl acetate, ethyl acetate, methyl acetate, methoxy propyl acetate, n-butyl propionate, ethoxyethylpropionate, acetone, methyl isobutyl ketone, methyl isoamyl ketone, methyl ethyl ketone, ether, ether alcohol, and ether ester, or a mixture of any of these.
- 15 20

- Preferably, the coating composition comprises less than 550 g/l of volatile organic solvent based on the total composition, more preferably less than 500 g/l, most preferably less than 480 g/l.
- 25

- The present invention also relates to a multi-component coating composition. Such multi-component coating composition comprises at least two components, i.e. a hydroxyl-functional component and a polyisocyanate component. Preferably, the multi-component coating composition comprises three components having a third component, i.e. a reducer, comprising solvents to provide a coating composition with a sprayable viscosity.
- 30

- The coating composition of the present invention may be applied to any substrate. The substrate may be, for example, metal, plastic, wood, glass, ceramic, or another coating layer. The other coating layer may be comprised of the coating composition of the current invention or it may be a different coating composition. The coating compositions
- 35

WO 02/14444

PCT/US01/25155

of the current invention show particular utility as clearcoats, basecoats, pigmented topcoats, primers, and fillers. The coating compositions can be applied by conventional means such as by spray gun, brush, or roller, spraying being preferred. Curing temperatures are preferably between 0 and 80°C, and more preferably between 20 and 60°C. The compositions are particularly suitable in the preparation of coated metal substrates, such as in the refinish industry, in particular the body shop, to repair automobiles and transportation vehicles and in finishing large transportation vehicles such as trains, trucks, buses, and airplanes.

- 10 Preferred is the use of the coating composition of the present invention as clearcoat. Clearcoats are required to be highly transparent and must adhere well to the basecoat layer. It is further required that the clearcoat does not change the aesthetic aspect of the basecoat by strike-in, i.e. discoloration of the basecoat due to solvents present in the clearcoat composition, or by yellowing of the clearcoat upon outdoor exposure. A
- 15 clearcoat based on the coating composition of the present invention does not have these drawbacks.

Accordingly, the present invention also relates to a process for the preparation of a multilayer coating comprising the steps of applying a basecoat composition on an optionally coated substrate, optionally curing the basecoat, applying on top of the basecoat a clearcoat composition according to the present invention, and curing the multilayer coating.

In the case of the coating composition being a clearcoat, the basecoat may be a conventional basecoat known in the coating art. Examples are solvent borne basecoats, e.g., Autobase® ex Akzo Nobel Coatings and water borne basecoats, e.g., Autowave® ex Akzo Nobel Coatings. Furthermore, the basecoat may comprise pigments (color pigments, metallics and/or pearls), wax, solvents, flow additives, neutralizing agent, and defoamers. Also high-solid basecoats can be used. These are, for instance, based on polyols, imines, and isocyanates. The clearcoat composition is then applied to the surface of a basecoat and then cured. An intermediate curing step for the basecoat may be introduced.

The invention is further illustrated by the following specific but non-limiting examples.

35

WO 02/14444

PCT/US01/25155

EXAMPLES

Example 15 Acrylic Polyol 1

Acrylic Polyol 1 was produced by charging 700 g n-butyl propionate to a 5-liter, 4-neck round bottom flask equipped with a stirrer, condenser, heating mantle, thermocouple with thermowatch, nitrogen and addition inlets. The solvent was heated to the reflux temperature, 145-150°C under a nitrogen blanket.

10 When the temperature reached and stabilized at reflux, 145-150°C, the following mixture was added supersurface to the flask over 180 minutes: 600 g styrene, 800 g tert-butyl methacrylate, 200 g n-butyl methacrylate, 400 g 2-hydroxyethyl methacrylate, and 79 g tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate. During the addition of this mixture, the
15 reaction temperature was kept at reflux and under nitrogen blanket. After completion of the addition, the addition lines were initially rinsed with 50 g of n-butyl acetate followed by a chaser addition mixture 50 g of n-butyl acetate and 1.0 g tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate. The reaction temperature was held at reflux for an additional hour. Finally, 320 g n-butyl acetate was added as a letdown solvent.

20 The resulting solution of high solid Acrylic Polyol 1 had a non-volatile content of 64.3%, a Brookfield viscosity of 3,800 cps (25°C, Spindle 4 and 20 RPM), and a hydroxyl number of 86.3 (mg KOH/g on solids). The molecular weight of the polymer was measured using Waters' Associates gel permeation chromatography (GPC) and Phenomenex
25 polystyrene standards. The high solid Acrylic Polyol 1 had an Mn of 3,020, an Mw of 8,134, a degree of dispersion, D, of 2.69 and a theoretical Tg of 87°.

Hydroxyl-Functional Component 1

Hydroxyl-Functional Component 1 was produced by mixing

30 74.3 g Acrylic Polyol 1 produced above,
4.2 g Guerbet alcohol having 18 carbon atoms (ISOFOL®18T from CONDEA Chemie GmbH, Hamburg, Germany),
8.0 g butyl acetate,
8.8 g acetone,
35 0.1 g dibutyl tin dilaurate (10% in butyl acetate),
1.7 g flow additive (Byk 310, ex Byk Chemie, 10% in xylene),

WO 02/14444

PCT/US01/25155

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 292, ex Ciba), and
1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 1130, ex Ciba).

Polyisocyanate Component 1

- 5 The following were mixed to produce Polyisocyanate Component 1:
55 g isocyanurate of hexane diisocyanate (90% in butyl acetate, Desmodur N3390, ex
Bayer),
16.2 g xylene,
16.8 g methoxypropyl acetate, and
10 11.4 g butyl acetate.

Reducer 1

- The following were mixed to produce Reducer 1:
22.8 g acetone,
15 13.5 g methoxypropyl acetate, and
63.7 g Exxate 600.

Coating Composition 1 Formation and Application

- The Hydroxy-functional Component 1, the Polyisocyanate Component 1, and the
20 Reducer 1 were mixed in a volume ratio 100:50:30 to produce a clear top coat version of
the coating composition according to the present invention. In a first step, the
Polyisocyanate Component 1 and the Reducer 1 were mixed together. In a second step,
the Hydroxy-functional Component 1 was added. The clear top coat had a VOC of 4.0
lb/gal excluding acetone. The crosslink ratio NCO: OH was 1.4.

- 25 To evaluate the instant invention, test panels were primed with Colorbuild® sealer (ex
Akzo Nobel Coatings), then sprayed with Autobase® basecoat (ex Akzo Nobel Coatings).
The clear top coat prepared above was sprayed on the thus prepared panels. Properties
of the clear top coating composition and the resulting coating are reported in Table 1.

30

Comparative Examples A and B

- To demonstrate the improved flow and appearance resulting from the instant invention,
Comparative Example A is a repetition of Example 1 except the non-volatile branched
aliphatic monoalcohol is omitted; that is, no Guerbet alcohol is present. In Comparative
35 Example B, the non-volatile branched aliphatic monoalcohol is replaced by Desmophen
670, an 80% polyester polyol solution in butyl acetate from Bayer.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

Comparative Example AHydroxyl-functional Component A

Hydroxyl-functional Component A was produced by mixing

80.8 g Acrylic Polyol 1 produced above,

5 5.7 g butyl acetate,

8.8 g acetone,

0.1 g dibutyl tin dilaurate (10% in butyl acetate),

1.7 g flow additive (10% Byk 310, ex Byk Chemie in xylene)

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 292, ex Ciba), and

10 1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 1130, ex Ciba).

Coating Composition A and Application

A coating composition A was prepared and applied identically to that of Example 1 except that the Hydroxyl-functional Component A was used. The VOC was 4.0 lb/gal excluding acetone. The crosslink ratio was 1.4. Properties of the coating composition of Comparative Example A and the resulting coating are reported in Table 1.

15

Comparative Example BHydroxyl-functional Component B

Hydroxyl-functional Component B was produced by mixing

74.3 g Acrylic Polyol 1 produced above (70% in methyl amyl ketone),

5.3 g Desmophen 670 (80% in butyl acetate),

6.9 g butyl acetate,

8.8 g acetone,

25 0.1 g dibutyl tin dilaurate (10% in butyl acetate),

1.7 g flow additive (10% Byk 310, Byk Chemie in xylene)

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 292, ex Ciba), and

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 1130, ex Ciba).

30 Coating Composition B and Application

A coating composition B was prepared and applied identically to that of Example 1 except that the Hydroxyl-functional Component B was used. The VOC was 4.0 lb/gal excluding acetone. The crosslink ratio was 1.4. Properties of the coating composition of Comparative Example B are reported in Table 1.

35

WO 02/14444

PCT/US01/25155

Table 1

Property	Method (unit)	Example 1	Comp. Example A	Comp. Example B
Viscosity @ 70°F	DC4 (sec)	13.9	15.7	15.1
Viscosity after 2 hrs.	DC4 (sec)	23.2	20.3	21.2
Free to handle @60°C	Manual (min)	38	29	35
Hardness 1 day	Persoz (sec)	62	59	52
Hardness 7 day	Persoz (sec)	151	159	124
DOI (7 days)		85	75	75
Appearance	Visual (3 persons)	8.5	6.5	6.7
S short wave tension	Wave Scan (Byk)	4.9	10.3	10.3
L long wave tension	Wave Scan (Byk)	31.1	33.2	34.1

As demonstrated by the data reported in Table 1, the use of the non-volatile branched monoalcohol provides surprising flow and appearance characteristics in the coating composition of the present invention while maintaining other desirable properties.

Example 2

Acrylic Polyol 2

Acrylic Polyol 2 was produced by charging 200 g n-butyl propionate and 500 g of Guerbet Alcohol, i.e. Isöfol® 18T, to a 5-liter, 4-neck round bottom flask equipped with a stirrer, condenser, heating mantle, thermocouple with thermowatch, nitrogen and addition inlets. The mixture was heated to 150°C under a nitrogen blanket.

When the temperature of 150°C was reached, the following mixture was added supersurface to the flask over 180 minutes: 1000 g styrene, 200 g tert-butyl methacrylate, 400 g n-butyl methacrylate, 400 g 2-hydroxyethyl methacrylate, and 98 g tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate. During the addition of this mixture, the reaction temperature was kept at reflux and under nitrogen blanket. After completion of the addition, the addition lines were initially rinsed with 50 g of tert-butyl acetate followed by a chaser addition mixture 50 g of tert-butyl acetate and 1.0 g tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate. The reaction temperature was kept at 150°C for an additional hour. Finally, 814 g tert-butyl acetate was added as a letdown solvent.

The resulting solution of high solid Acrylic Polyol 2 had a non-volatile content of 70.1 %, a Brookfield viscosity of 1,800 cps at 65% (reduced with tert-butyl acetate 25°C, Spindle

WO 02/14444

PCT/US01/25155

4 and 20 RPM), and a hydroxyl number of 112.7 (mg KOH/g on solids). The molecular weight of the polymer was measured using Waters' Associates gel permeation chromatography (GPC) and Phenomenex polystyrene standards. The high solid Acrylic Polyol 2 had an Mn of 3,750, an Mw of 8,430, a degree of dispersion, D, of 2.2.

5

Hydroxyl-functional Component 2

Hydroxyl-functional Component 2 was produced by mixing

67.9 g Acrylic Polyol 2 produced above,

10.0 g ethoxyethylpropionate,

10 13.8 g acetone,

0.1 g dibutyl tin dilaurate (10% in butyl acetate),

1.7 g flow additive (10% Byk 310, Byk Chemie in xylene)

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 292, ex Ciba), and

1.4 g UV stabilizer (Tinuvin 1130, ex Ciba).

15

Hydroxyl-functional Component 3

Hydroxyl-functional Component 3 was produced by mixing

68.8 g Acrylic Polyol 1 produced above,

12.5 g Guerbet alcohol, i.e. Isofol® 18T,

20 3.5 g ethoxyethylpropionate,

12 g acetone,

0.2 g dibutyl tin dilaurate (10% in butyl acetate),

0.4 g flow additive (10% Byk 310, Byk Chemie in xylene)

1.3 g UV stabilizer (Tinuvin 292, ex Ciba), and

25 1.3 g UV stabilizer (Tinuvin 1130, ex Ciba).

Polyisocyanate Component 2

The following were mixed to produce a hardener:

70 g isocyanurate of hexane diisocyanate (Desmodur N3600, Bayer),

30 30 g tert-butyl acetate.

Polyisocyanate Component 3

65 g isocyanurate of hexane diisocyanate (Desmodur N3600, Bayer),

35 35 g 4-chloro-benzotrifluoride.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

Coating Compositions 2 and 3 Formation and Application

- The Hydroxyl-functional Component 2, the Polyisocyanate Component 2, and a reducer were mixed in a volume ratio 100:50:30 to produce a clearcoat version 2 of the coating composition according to the present invention. Tert-butylacetate was used as reducer
- 5 for coating composition 2. Clearcoat version 3 was prepared in the same way except that 4-chloro-benzotrifluoride was used as a reducer. The clearcoats had a VOC of 2.0 lb/gal excluding exempt solvents at a spray viscosity of 13-14 seconds DC4.
- 10 To evaluate the instant invention, test panels were primed with Colorbuild® sealer (ex Akzo Nobel Coatings), then sprayed with Autobase® basecoat (ex Akzo Nobel Coatings). The clearcoat prepared above was sprayed on the thus prepared panels. Both clearcoats showed excellent flow and appearance.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

We claim:

1. A coating composition comprising a polyisocyanate compound, a hydroxyl-functional film-forming polymer, and a branched non-volatile monoalcohol.
- 5 2. The coating composition of claim 1 further comprising a reducer.
3. The coating composition of claim 1 wherein the hydroxy-functional film-forming polymer is an acrylic polyol.
4. The coating composition of claim 1 wherein the monoalcohol has at least an average of 12 carbons.
- 10 5. The coating composition of claim 1 wherein the monoalcohol has at least an average of 16 carbons.
6. The coating composition of claim 1 wherein the monoalcohol is a Guerbet alcohol.
7. The coating composition of claim 1 wherein the weight ratio of the monoalcohol to solid acrylic polyol is 1:99 to 50:50.
- 15 8. The coating composition of claim 7 wherein the weight ratio is 5:95 to 25:75.
9. The coating composition of claim 1 wherein the hydroxyl-functional film-forming polymer has a Tg of higher than 25 °C.
10. The coating composition of claim 9 wherein the Tg is higher than 40°C.
- 20 11. The coating composition of claim 1 wherein the branched non-volatile monoalcohol is aliphatic.
12. The coating composition of claim 1 wherein the hydroxyl-functional film-forming polymer is prepared in the presence of the branched non-volatile monoalcohol.
- 25 13. A multi-component coating composition comprising a polyisocyanate component and a hydroxyl-functional component, wherein the hydroxyl-functional component, in addition to the hydroxyl-functional film forming polymer also comprises the branched non-volatile monoalcohol.
14. A multi-component coating composition according to claim 13 further comprising a third component wherein the third component is a reducer.
- 30 15. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the hydroxyl-functional film-forming polymer is an acrylic polyol.
16. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the monoalcohol has at least an average of 12 carbons.

WO 02/14444

PCT/US01/25155

17. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the monoalcohol has at least an average of 16 carbons.
18. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the monoalcohol is a Guerbet alcohol.
- 5 19. The multi-component coating composition of claim 13 wherein weight ratio of the monoalcohol to solid acrylic polyol is 1:99 to 50:50.
20. The multi-component coating composition of claim 19 wherein the weight ratio is 5:95 to 25:75.
21. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the hydroxyl-functional film-forming polymer has a Tg of higher than 25 °C.
- 10 22. The multi-component coating composition of claim 21 wherein the Tg is higher than 40°C.
23. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the branched non-volatile monoalcohol is aliphatic.
- 15 24. The multi-component coating composition of claim 13 wherein the hydroxyl-functional film-forming polymer is prepared in the presence of the branched non-volatile monoalcohol.
25. A method of refinishing a car, the method comprising applying a coating composition according to claim 1 to the car.
- 20 26. A method of refinishing a car, the method comprising applying a multi-component coating composition according to claim 13 to the car.
27. A clearcoat composition comprising a coating composition according to claim 1.
28. A clearcoat composition comprising a coating composition according to claim 13.
- 25 29. Process for the preparation of a multi-layer coating comprising (a) applying a basecoat composition to a substrate, (b) applying on top of the basecoat a clearcoat composition according to claim 1, and curing the multi-layer coating
30. Process for the preparation of a multi-layer coating comprising (a) applying a basecoat composition to an optionally coated substrate, (b) optionally curing the basecoat, (c) applying on top of the basecoat a clearcoat composition according to claim 14, and curing the multi-layer coating.
- 30 31. A process according to claim 29 wherein the substrate is coated prior to applying the base coat of step (a).
32. A process according to claim 30 further comprising the step of curing the basecoat applied in step (a) prior to applying the clearcoat in step (c).

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/25155
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : COG 175/04; Box 1/36, 3/09 US CL : 595/183,424,440,458,467; 427/555,2,368,2,593,5 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/183,424,440,458,467; 427/555,2,368,2,593,5 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,741,880 A (VALPEY III) 21 April 1998, abstract.	1-32
X	US 5,278,223 A (GRUENEWAEELDER) 11 January 1994, column 5, line 35 through col. 6, line 2 and examples.	1,2,4-8 11-14, 16-20,23, 24,27,28
A	US 4,235,766 A (KUIJPER) 25 November 1980, abstract.	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 OCTOBER 2001		Date of mailing of the international search report 28 NOV 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer PATRICIA SHORT Telephone No. (703) 308-2395 Jean Proctor Paralegal Specialist

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ヤーキンド, アレキサンダー, レオ
アメリカ合衆国, ミシガン州 48323, ウェスト ブルームフィールド, マズルウッド
ドライブ 4078

(72)発明者 アブ - シャナブ, オマール
アメリカ合衆国, ミシガン州 48326, アウバーン ヒルズ, オールド サレム ロード
2407

(72)発明者 ウェーバー, ジェイソン
アメリカ合衆国, ミシガン州 48047, ニュー バルチモア, バインクレスト 500
41

F ターム(参考) 4D075 AE17 BB26Y BB26Z CA02 CB06 DA06 DA23 DA27 DB01 DB13
DB14 DB21 DB31 DC08 DC12 EA07 EA43 EB22 EB35 EB38
EB39 EB53 EB56 EC30 EC54
4J038 DG051 DG101 DG111 DG121 DG171 DG191 JA19 JA22 KA06 MA13
NA01 NA24 PB07