

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4090000号
(P4090000)

(45) 発行日 平成20年5月28日(2008.5.28)

(24) 登録日 平成20年3月7日(2008.3.7)

(51) Int.Cl.	F I
B 0 5 D 1/36 (2006.01)	B 0 5 D 1/36 Z
B 0 5 D 3/06 (2006.01)	B 0 5 D 3/06 C

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-509528 (P2000-509528)	(73) 特許権者	390008981
(86) (22) 出願日	平成10年8月17日(1998.8.17)		ビーエーエスエフ コーティングス アク
(65) 公表番号	特表2001-514965 (P2001-514965A)		チェンゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成13年9月18日(2001.9.18)		BASF Coatings AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/005180		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
(87) 国際公開番号	W01999/008802		ーリトシュトラッセ 1
(87) 国際公開日	平成11年2月25日(1999.2.25)		Glasuritstrasse 1,
審査請求日	平成17年3月24日(2005.3.24)		D-48165 Muenster, Ge
(31) 優先権主張番号	197 36 083.1		rmany
(32) 優先日	平成9年8月20日(1997.8.20)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層塗装及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A. ポリウレタン樹脂、ポリアクリレート樹脂並びにこれらの混合物をベースする紫外線又は電子線硬化性成分（I）を含有する結合剤と、遊離のイソシアネート、または遊離のポリイソシアネートからなる混合物から選ばれる架橋剤を含有する成分（II）の混合物を下地上に塗布し、その際、前記結合剤は二重結合密度0.1～4mol/kgを有するものであって、60～80℃で熱部分架橋または乾燥させ、

B. この塗料層にウレタンアクリレートから選ばれるトップコートを塗布し、引き続いて紫外線又は電子線硬化を実施することにより、少なくとも1個のベースコート層及び1個のトップコート層を有する多層コーティングの製造方法。

【請求項 2】

塗布の直前にベースコートへ遊離ポリイソシアネートを添加することを特徴とする請求項1に記載の多層コーティングの製造方法。

【請求項 3】

ベースコートが水希釈性結合剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の多層コーティングの製造方法。

【請求項 4】

溶剤含量が15%未満であることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載の多層コーティングの製造方法。

【請求項 5】

10

20

ベースコート及びトップコートが紫外線照射または電子線照射により硬化可能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項に記載の多層コーティングの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明の対象は、多層塗装、その製造方法及び使用である。

【0002】

先行技術

過去数年間で、自動車連続塗装用の酸耐性及び耐腐食性クリアコートの開発において大きな進歩が得られた。ごく最近では、引っかけに強く、それと同時に残りの特性において今までの特性レベルを維持するようなクリアコートへの自動車産業からの要求が高まっている。

10

【0003】

例えばEP-A-540884から、特に自動車分野において、ラジカル及び／またはカチオン重合性のケイ素含有クリアコートを使用する多層塗装の製造方法が公知である。該方法において、500nmを越える波長を有する光を照射して、または光を排除してクリアコートを塗布し、引き続き高エネルギー放射線によってクリアコート層を硬化する。こうして得られた表面は優れた光学挙動及び優れた引っかけ耐性を有するとされている。

【0004】

同様にEP-A-568967により、特に自動車分野において、放射線硬化性クリアコートを使用する多層塗装の製造方法が公知である。

20

【0005】

さらにDE4421558によりコーティング方法が知られている。該方法において、プライマーを放射線によって部分的に架橋し、引き続き放射線硬化性塗料を塗布する。その後、電子線照射によりトップコート層を完全に架橋する。塗料を追加的かつ最終的に硬化するために、さらに塗料層を締めくくりとなるように加熱するのがよいとされている。

【0006】

最後に米国特許4,675,234によると、別の多層塗装が公知である。この場合、まずベースコートを下地の上に塗布し、放射線により部分的に架橋し、この部分架橋した層の上にトップコートを塗布する。このトップコートはベースコート層と共に放射線硬化させる。

30

【0007】

これまで使用されてきたクリアコートはベースコートへの接着が満足すべきものではない。また、この多層システムの泥水耐性は十分でない。加えて、場合によっては存在する反応性希釈剤がベースコート層の中に侵入して、該層が部分的に溶解してしまう。その結果、不十分に硬化した積層となる。

【0008】

本発明の目的

従って本発明は、少なくとも1個のベースコート層及び1個のトップコート層を有する多層コーティングを、上述のような欠点なしに得る、という課題に基づく。殊に、下地及びトップコート層に対するベース層の優れた接着を達成すべきである。

40

【0009】

この課題は、

A. ポリウレタン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂及び／またはアミノ樹脂並びにこれらの混合物をベースとし、結合剤を含有する放射線硬化性成分(I)を下地の上に塗布し、100℃未満の温度、好ましくは60～80℃で熱部分架橋または乾燥させ、

B. この塗料層にトップコートを塗布し、引き続き放射線硬化を実施することにより、コーティングが製造可能となることにより解決される。

【0010】

50

ベースコート

好ましくは水性ベースコートが使用される。溶媒が存在する限り、その含有量は好ましくは15%未満であり、特に好ましくは……。さらに重要なのは、ベースコートが放射線硬化性であるのと同時に、放射線照射なしに100℃未満の温度で少なくとも部分的に熱架橋可能であるか、または乾いていることである。

【0011】

成分(I)

成分Iは、100℃未満の温度で、好ましくは60℃～80℃で、特に好ましくは……で少なくとも部分的に架橋しているか乾燥している結合剤を含む。加えて該結合剤は放射線硬化性であってもよい。本発明で使用される結合剤は、二重結合密度0.05～10、
好ましくは0.1～4、特に好ましくは0.5～2 mol/kgを有するとされる。

10

【0012】

芳香族含有率は好ましくは5%未満である。アミン窒素含有量は好ましくは2%未満、特に好ましくは1%未満である。

【0013】

共反応性の基、例えばイソシアネート、エポキシド、メラミン、マロン酸エステルまたは無水物を有する、放射線硬化性成分を含有する放射線非硬化性結合剤を同様に使用可能である。

【0014】

さらに成分I中に放射線硬化性オリゴマーが存在してよい。結合剤が放射線硬化性でない限り、そのようなオリゴマーを追加しなければならない。

20

【0015】

本発明のベースコート中、結合剤は、クリアコートの場合はトップコートの総重量に対して、あるいは着色したシステムの場合は顔料及び増量剤を除くコーティング剤の重量に対し、好ましくは5～90質量%、特に好ましくは20～70質量%の量で使用される。

【0016】

結合剤として水希釈性もしくは水解膠性及び／または有機溶液中に調製可能なポリウレタン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂及びアミノ樹脂並びにそれらの混合物が使用可能である。

【0017】

以下に、本発明で使用可能な成分Iの構成要素を詳しく述べる。

30

【0018】

ポリウレタン

例えば水性塗料において使用するための文献に記載のポリウレタン樹脂が適しており、特にこのポリウレタン樹脂が文献のそれぞれに記載の製造中の変更において、有機溶液の形態に調製可能である場合が適している。

【0019】

適当なポリウレタン樹脂の例は、以下の明細書に記載の樹脂である。EP-A-355433、DE-OS 3545618、DE-OS 3813866及びドイツ特許出願DE 4005961.8。

40

【0020】

数平均分子量（基準としてポリスチレンを使用するゲル透過クロマトグラフィーで測定）1000～30,000、好ましくは1500～20,000を有し、酸価5～70 mg KOH/g、好ましくは10～30 mg KOH/gを有し、イソシアネート基を有するプレポリマーの変換、好ましくは鎖長延長により製造可能である水希釈性ポリウレタン樹脂を好ましくは使用する。そのようなポリウレタン樹脂は例えばヨーロッパ特許出願92904918.7に記載されている。その限りにおいて該出願が参照される。

【0021】

カルバメート官能性オリゴマーは好ましいポリウレタンに属する。本発明で使用するポリウレタンは好ましくは二重結合密度0.05～10 mol/kg、好ましくは0.1～4

50

mol/kg、特に好ましくは0.5～2mol/kgを有する。

【0022】

ポリアクリレート

結合剤として混入されるポリアクリレート樹脂は同様に公知であり、例えばDE-OS 3832826に記載されている。一般に有機溶液の形態で調製可能な、水希釈性または水解膠性ポリアクリレート樹脂が適する。好ましくは、共反応性の基、例えばイソシアネート、エポキシド、メラミン、マロン酸エステルまたは無水物、を有する放射線硬化性成分を含むポリアクリレートである。

【0023】

ウレタンアクリレート

ウレタン（メタ）アクリレートは当業者に良く知られているので、詳しい説明は必要ない。

【0024】

ジオール／ポリオール及び／またはジアミン／ポリアミン及び／またはジチオール／ポリチオール及び／またはアルカノールアミンの群からなる鎖長延長剤とジもしくはポリイソシアネートを反応させ、次いで残りの遊離イソシアネート基を、他のエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートもしくはヒドロキシアルキルエステル少なくとも1個と反応させることにより、本発明で使用可能なポリウレタンアクリレートを得ることが可能である。

【0025】

その際、鎖長延長剤、ジまたはポリイソシアネート及びヒドロキシアルキルエステルの量は好ましくは、

1) 鎖長延長剤の反応性基（ヒドロキシル、アミノまたはメルカプチル基）に対するNCO基の当量比は、3：1～1：2、好ましくは2：1となり、及び

2) エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルのOH基は、イソシアネート及び鎖長延長剤からなるプレポリマーの遊離のままであるイソシアネート基に関して化学量で存在する、
ように選択される。

【0026】

さらにまた、まずジまたはポリイソシアネートのイソシアネート基の一部を少なくとも1個のヒドロキシアルキルエステルと反応させ、次いで残りのイソシアネート基を鎖長延長剤と反応させることにより、ポリウレタンアクリレートを製造可能である。その場合も鎖長延長剤、イソシアネート及びヒドロキシアルキルエステルの使用量は、鎖長延長剤の反応性基に対するNCO基の当量比は、3：1～1：2、好ましくは2：1となり、及びヒドロキシアルキルエステルのOH基に対する残りのNCO基の当量比が1：1となるように選択される。当然、これら二つの方法をあわせた中間形態も可能である。例えば、まずジイソシアネートのイソシアネート基の一部をジオールと反応させ、次いでイソシアネート基の別の部分をヒドロキシアルキルエステルと反応させ、引き続き残りのイソシアネート基をジアミンと反応させることが可能である。

【0027】

ポリウレタンアクリレートのこれら様々な製造法は公知である（例えばEP-A-204161を参照）から、詳細な記述を必要としない。脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート及び脂肪族（メタ）アクリルエステルが特に好ましい。例えば適当なイソシアネート官能性プレポリマーもしくはオリゴマーを、長鎖脂肪族ジオール及び／またはジアミン、特に少なくとも6個の炭素原子を有する脂肪族ジオール及び／またはジアミンと反応させることにより、ウレタン（メタ）アクリレートを柔軟化することが可能である。その場合、アクリル酸もしくはメタクリル酸をオリゴマーもしくはプレポリマーに添加する前あるいは添加後に、この柔軟化反応を実施可能である。

【0028】

適当な結合剤の例として、以下の市販の製品を挙げられよう。Croda Resins

10

20

30

40

50

Ltd.、ケント、英国のウレタンアクリレートCrodamer UVU300; Rahn Chemie、スイスの脂肪族ウレタントリアクリレートGenomer 4302; UCB、Drogenbos、ベルギーの脂肪族ウレタンジアクリレートEbecryl 284; UCB、Drogenbos、ベルギーの脂肪族ウレタントリアクリレートEbecryl 294; Bayer AG、ドイツの脂肪族ウレタントリアクリレートRoskydal LS2989; Bayer AG、ドイツの脂肪族ウレタンジアクリレートV94-504; Vianova、オーストリアの脂肪族6価ウレタンアクリレートViaktin VTE6160; BASF AGの脂肪族ウレタンジアクリレートLaromer 8861、並びにそれらの変性した実験生成物、例えばBASF AGのウレタンアクリレート分散体Laromer 8949、VianovaのViaktin 6155。

10

【0029】

ポリエステル

水希釈性もしくは水解膠性で有機溶液の形態に調製可能なポリエステル樹脂も結合剤として使用可能である。例えば適当な市販の、水希釈性もしくは水解膠性ポリエステル樹脂、及び水性塗料に慣用的に混入されるポリエステル樹脂が使用される。

【0030】

アミノ樹脂

水希釈性もしくは水解膠性アミノ樹脂も結合剤として適当である。好ましくは、水希釈性メラミン樹脂を使用する。ここでは一般にエーテル化メラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物のことである。アミノ樹脂の水溶性は、そのできるだけ低くあるべきその濃度を除外しても、エーテル化成分に依存するのであり、そのエーテル化成分においてアルコールもしくはエチレングリコールモノエーテル系のうち低級のもののみが水溶性縮合体を与える。メタノールでエーテル化したメラミン樹脂が最も重要である。可溶化剤を使用する場合、ブタノールでエーテル化したメラミン樹脂をも水性相に解膠可能である。カルボキシル基を縮合体中に挿入することも可能である。オキシカルボン酸で高度にエーテル化したホルムアルデヒド縮合体のエーテル交換生成物は、そのカルボキシル基を介して中和後水溶性であり、マスターカラー中に含有可能である。

20

【0031】

結合剤として当然上記結合剤の混合物、並びに追加してあるいは単独で他の水希釈性もしくは水解膠性結合剤をも混入してよい。

30

【0032】

放射線硬化性成分

本発明によるベースコートは、放射線硬化性オリゴマー、例えばポリエーテル、ポリエステル及び／またはポリウレタン(メタ)アクリレート及びそれらの分散体を含有可能である。顔料及び増量剤を除くコーティング剤の重量に対し、5~90質量%の割合が好ましく、好ましくは紫外線で硬化した調合物中において10~80質量%である。成分I中に存在する結合剤が放射線硬化性ではない限り、そのようなオリゴマーを添加せねばならない。

【0033】

成分I用の本発明による好ましい結合剤システムは、好ましくはウレタン(メタ)アクリレートを含有する。特に好ましくは、脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート及び脂肪族(メタ)アクリルエステルである。好ましくは二重結合密度は0.05~1.0 mol/kg、好ましくは0.1~1.4 mol/kg、特に好ましくは0.05~2.0 mol/kgである。

40

【0034】

本発明による好ましい結合剤系は脂肪族ウレタン分散体、及び共反応性の基、例えばイソシアネート、エポキシド、メラミン、マロン酸エステルまたは無水物を有する、放射線硬化性成分を含有する放射線非硬化性結合剤、すなわち好ましくはポリアクリレートを含有する。

50

【0035】

この場合、芳香族割合は好ましくは5%未満である。アミン窒素含有量は好ましくは2%未満、特に好ましくは1%未満である。

【0036】

放射線硬化性系中に混入される通常の光開始剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインまたはベンゾインエーテル、好ましくはヒドロキシアクリルケトン及び(ビス)アクリルホスフィンオキシドを同様に使用可能である。例えば、Ciba AdditiveのIrgacure (登録) 184、Irgacure (登録) 1800及びIrgacure (登録) 500、RahnのGenocure (登録) MBF、及びBASF AGのLucirin (登録) TPOの名称で市販されている製品をも使用可能である。カチオン性紫外線硬化を使用する際、例えばCyracure 6110 (Union Carbide) のごときエポキシ系、及び適当な光開始剤例えばCyracure 6990を使用可能である。

10

【0037】

他の添加剤

詳細には、ベースコートはさらに紫外線吸収剤、好ましくはトリアジン化合物、及びラジカル捕捉剤を含有してよい。ベースコートはさらにレオロジー剤並びにその他塗料助剤を有してよい。当然、いずれの種類の顔料、例えばアゾ顔料、フタロシアニン顔料、カルボニル顔料、ジオキサジン顔料、二酸化チタン、顔料カーボンブラック、酸化鉄及び酸化クロムまたは酸化コバルトのごときカラー顔料、または金属薄片顔料、特にアルミニウム薄片顔料及び真珠光沢顔料のごとき効果顔料、及び／または液晶ポリマーをも混入可能である。顔料含有量は0.5、好ましくは。

20

【0038】

さらに本発明で使用したベースコートは、場合により通常の助剤、添加剤、適当な光防護剤(例えばHALS化合物、ベンゾトリアゾール、オキサラニリド(Oxalanilid)等)、滑剤、重合阻害剤、艶消し剤、泡止め剤、流動剤及び塗膜形成助剤、例えばセルローズ誘導体、またはベースコートで通常使用される他の助剤を含有可能である。これら普通の助剤及び／または添加剤は通常、顔料及び増量剤を除くコーティング剤の重量に対し15質量%までの量、好ましくは2~9質量%の量で使用される。

【0039】

成分(II)

塗布の前に、架橋剤を含有する成分(II)、好ましくは遊離のイソシアネート、または遊離のポリイソシアネートからなる混合物、もっとも好ましくは低粘着性のポリイソシアネートを場合により添加してよい。従って場合により一種以上の有機溶媒中に、場合により水希釈性溶媒中に溶解もしくは解膠された非ブロック化ジイソシアネート及び／またはポリイソシアネート少なくとも一種が架橋剤として存在してよい。

30

【0040】

遊離ポリイソシアネート構成要素は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び／または芳香族と結合した遊離イソシアネート基を有する任意の有機ポリイソシアネートのことである。好ましくは、1分子あたり2~5個のイソシアネート基を有し、(23℃における)粘度100~2000mPa.sを有するポリイソシアネートを使用する。イソシアネートの追加可能性を改良し、場合によりポリイソシアネートの粘度を前述の範囲内の値に下げするために、場合により該ポリイソシアネートにもっと少量の有機溶媒、好ましくは純粋なポリイソシアネートに対し1~25質量%を添加してよい。添加剤として適当なポリイソシアネート用溶剤は、例えばプロピオン酸エトキシエチル、酢酸ブチル等である。適当なイソシアネートに関する例は、例えば"Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, 巻14/2, 第4版, Georg Thieme Verlag, シュトゥットガルト 1963, 61~70ページ及びW. SiefkenによるLiebigs Ann. Chem. 562, 75~136に記載されている。例えばポリウレタン樹脂(A2)の記載において挙げられたイソシアネ

40

50

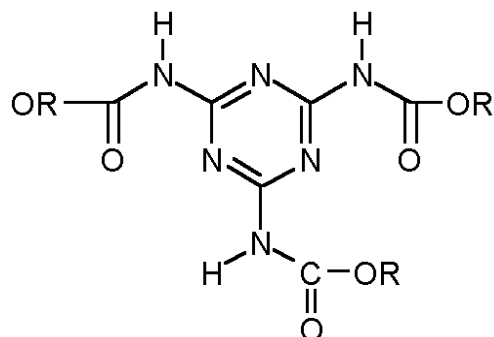
ート及び／またはイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが適当であり、これらはポリオールと過剰量のポリイソシアネートとの反応により製造可能であり、好ましくは低粘性である。イソシアヌレート基及び／またはビウレット基及び／またはアロファネート基及び／またウレタン基及び／または尿素基及び／またはウレトジオン基を有するポリイソシアネートを使用可能である。ウレタン基を有するポリイソシアネートは、例えばイソシアネート基の一部をポリオール類、例えばトリメチロールプロパン及びグリセリンのごときと反応させることにより得られる。好ましくは脂肪族または脂環式ポリイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー化及びトリマー化した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、2-イソシアネートプロピルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネートまたはジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートまたはこれらポリイソシアネートからなる混合物を使用する。適当な触媒を使用しヘキサメチレンジイソシアネートを接触オリゴマー化することにより生ずるような、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとしウレトジオン基及び／またはイソシアヌレート基及び／またはアロファネート基を有するポリイソシアネートからなる混合物を特に好ましくは使用する。また、ポリイソシアネート構成要素は例示した遊離ポリイソシアネートの任意混合物から構成されていてよい。

【0041】

列挙された架橋剤の他に、本発明によれば以下の式

【0042】

【化1】



【0043】

(式中、Rはメチル基、ブチル基、・・・を意味する)

で表されるトリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジンがある。同様に前記化合物の誘導体も使用可能である。好ましくは、米国特許5084541に記載されているようなトリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジンを使用する。

【0044】

カルバメート基は好ましくはOH担体と、しかも立体障害のできるだけ少ない水酸基と反応する。前記トリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジンはアミノ基を架橋できない。それはむしろカルバルコキシ基の分離となる。温度100℃未満で乾燥または部分架橋するために、好ましくは適当な触媒を添加する。

【0045】

上述のイソシアネートに加え、ブロック化イソシアネートまたはブロック化ポリイソシアネートからなる混合物も成分(I I)中にあってもよい。そのためには、とりわけ成分(I)に関連して上に記載した化合物が可能である。

【0046】

本発明の好ましい実施態様は、架橋剤の量が結合剤100部に対し5～30部、好ましくは20部であることを特徴とする(固形対固形)。前記架橋剤の他に、成分(I)及び／または(I I)中にブロック化架橋剤システムが存在してもよい。

【0047】

ブロック化イソシアネートを混入する場合、それはブロック化剤(Z1)でブロック化し

10

20

30

40

50

たイソシアネート及びブロック化剤（Ｚ２）でブロック化したイソシアネート基の両方を含み、その場合ブロック化剤（Ｚ１）はマロン酸ジアルキルまたはマロン酸ジアルキルからなる混合物であり、ブロック化剤（Ｚ２）は（Ｚ１）とは異なる活性メチレン基含有ブロック化剤、オキシムまたはこれらブロック化剤からなる混合物であり、（Ｚ１）でブロック化したイソシアネート基と（Ｚ２）でブロック化したイソシアネート基との当量比は１．０：１．０と９．０：１．０との間、好ましくは８．０：２．０と６．０：４．０との間、特に好ましくは７．５：２．５と６．５：３．５との間である、ようにそれを好ましくは形成する。温度１００℃未満で乾燥または部分架橋するために、適当な触媒を添加してこのブロック化イソシアネートを使用する。

【００４８】

ブロック化イソシアネートは好ましくは以下のようにして製造される。ポリイソシアネートまたはポリイオシアネートからなる混合物を自体公知の方法で、ブロック化剤（Ｚ１）及び（Ｚ２）からなる混合物と反応させる。その際、ブロック化剤（Ｚ１）及び（Ｚ２）からなる混合物は、ブロック化剤（Ｚ１）及び（Ｚ２）をモル比１．０：１．０～９．０：１．０の間、好ましくは８．０：２．０～６．０：４．０の間、特に好ましくは７．５：２．５～６．５：３．５の間で含む。イソシアネート基が検出されなくなるまで、ポリイソシアネートもしくはポリイソシアネートからなる混合物をブロック化剤（Ｚ１）及び（Ｚ２）からなる混合物と反応させてよい。実務においては、それは非常に過剰のブロック化剤及び／または非常に長い反応時間を必要とし得る。ポリイソシアネートもしくはポリイソシアネートからなる混合物のイソシアネート基の少なくとも５０％、好ましくは少なくとも７０％がブロック化剤（Ｚ１）及び（Ｚ２）からなる混合物と反応し、残りのイソシアネート基が水酸基含有化合物もしくは水酸基含有化合物からなる混合物と反応するならば、優れた特性を有する塗料が得られることがわかった。水酸基含有化合物として、低分子量脂肪族もしくは脂環式ポリオール、例えば好ましくはネオペンチルグリコール、ジメチロールシクロヘキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、２－メチル－２－プロピルプロパン－１，３－ジオール、２－エチル－２－ブチルプロパン－１，３－ジオール、２，２，４－トリメチルペンタン－１，５－ジオール及び２，２，５－トリメチルヘキサン－１，６－ジオールのごとき、または成分（１）として使用可能な水酸基含有結合剤を使用する。（Ｚ１）でブロック化されたイソシアネート基と（Ｚ２）でブロック化されたイソシアネート基との当量比が１．０：１．０～９．０：１．０の間、好ましくは８．０：２．０～６．０：４．０の間、特に好ましくは７．５：２．５～６．５：３．５の間である混合物が得られるような混合比でブロック化イソシアネートをブロック化剤（Ｚ１）もしくは（Ｚ２）と混合することにより、適当なブロック化剤も得られる。塗料分野においてブロック化ポリイソシアネートの製造に使用可能な全てのポリイソシアネートが原則として使用可能である。ただし、イソシアネート基が脂肪族残基もしくは脂環式残基に結合しているポリイソシアネートを使用するのが好ましい。そのようなポリイソシアネートの例は、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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び１，３－ビス－（２－イソシアネートプロピル－２－）ベンゼン（TMXDI）並びにこれらポリイソシアネートのポリオールへの、例えばトリメチロールプロパンのごとき特に低分子量ポリオールへの付加物、及びこれらポリイソシアネート由来のイソシアヌレート基含有及び／またはビウレット基含有ポリイソシアネートである。ポリイソシアネートとして特に好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート、これらジイソシアネート由来のイソシアヌレート基含有またはビウレット基を含有し、好ましくは分子中に２個より多いイソシアネート基を有するポリイソシアネート、並びにヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートから得られるまたはヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートからなる混合物から得られる、分子量６２～５００、好ましくは１０４～２０４を有する低分子量ポリオール、特に例えばトリメチロールプロパンのごときトリオールの０．３～０．５当量を有する反応生成物が使用される。ブロック化剤（Ｚ１）として、マロン

10

20

30

40

50

酸ジアルキルまたはマロン酸ジアルキルからなる混合物を使用する。使用可能マロン酸ジアルキルの例として、各アルキル基中1～6個の炭素原子を有するマロン酸ジアルキル、例えばジメチルマロン酸エステル及びジエチルマロン酸エステルのごときが挙げられる。好ましくはマロン酸ジエチルエステルが用いられる。ブロック化剤（Z2）として、（Z1）とは異なる活性メチル基含有ブロック化剤及びオキシム並びにこれらブロック化剤からなる混合物を使用する。ブロック化剤（Z2）として使用可能であるブロック化剤に関する例として、以下のもの、すなわちアセト酢酸メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルまたはドデシルエステル、アセトンオキシム、メチルエチルケトキシム、アセチルアセトン、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、ベンゾフェノキシム、アセトキシム及びジイソブチルケトキシムが挙げられる。ブロック化剤（Z2）としてアルキル基中に1～6個の炭素原子を有するアセト酢酸アルキルエステルまたはそのようなアセト酢酸アルキルエステルからなる混合物またはケトキシムもしくはケトキシムからなる混合物を好ましくは使用する。特に好ましくはアセト酢酸エチルエステルまたはメチルエチルケトキシムをブロック化剤（Z2）として使用する。

10

【0049】

製造

2つの成分（I）及び（II）は、攪拌しながらそれぞれの構成要素から通常の方法で製造する。同様に、通常使用される装置を使用して、例えばディゾルバー等により、または同様に通常使用される2成分計量分配及び混合装置により、またはDE-A-19510651、第2ページ、62行～第4ページ、5行に記載されている2成分ポリウレタン水性塗料の製造方法を用いて、個々の成分（I）及び（II）からなるベースコート攪拌もしくは分散により製造する。

20

【0050】

これらの成分とりわけ成分（I）は、非水性（すなわち有機溶媒を有する）としてまたは水性成分として調製可能である。非水性配合の場合、塗料製造において慣用の有機溶媒を使用可能である。水性成分を用い、成分（I）及び（II）の混合後、水性コーティング剤を得る。水性コーティング剤が望ましい場合、成分（I）及び／または（II）はできる限り水を含まず、かつできる限り有機溶媒を含まないが、水中で解膠可能なものとして調製可能である。該成分を混合し、水を添加することにより、そのような水性コーティング剤が得られる。例えば酸性基を結合剤中に導入し、それから該基を通常の塩基、例えばアンモニアまたはトリエチルアミンのごとき有機アミンで中和することにより、水中分散性もしくは溶解性成分（I）が通常の方法で調製可能である。通常の方法で、例えば激しい攪拌下、場合により軽く加熱することにより、水中解膠性の成分（I）及び／または（II）が水中に溶解もしくは分散する。あるいは、非イオン性乳化剤を用いて水中に溶解もしくは分散可能である。その点については、同様に水性塗料製造の標準的な方法が示される。

30

【0051】

使用

本発明のベースコートは、下地を直接コーティングするのに適する。その際、塗布前に、好ましくは塗布の直前に、場合により成分（I）及び成分（II）を互いに混合してコーティング剤とし、塗布し、5～30分、好ましくは10分、100℃で、好ましくは60～80℃で乾燥する。成分（I）及び成分（II）は場合により特殊な2成分塗布装置により塗布され、まとめて乾燥及び硬化可能である。

40

【0052】

本発明の成分系を使用して得られた水性塗料で、ガラス及び種々の金属製下地、例えばアルミニウム、鋼、種々の鉄合金等のごときを塗装可能である。同様にプライマー塗装済みもしくはなしのプラスチック、例えばABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PC、PE、HDPE、LDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF

50

、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM及びUP（略語はDIN7728T1に従う）のごときを塗装可能である。

【0053】

塗装されるべきプラスチックは当然、ポリマーブレンド、変成プラスチックまたは繊維で強化したプラスチックでもよい。好ましくは本発明のコーティング剤は、例えばポリカーボネートブレンドのコーティング及びポリプロピレンブレンドのコーティングに使用される。特に本発明のコーティング剤は、乗り物製造における、特に自動車製造において通常使用されるプラスチックのために使用する。

【0054】

非官能化及び／または非極性下地表面の場合、コーティングに先立って、該表面をプラズマまたは火炎処理のごとき前処理をするべきである。

10

【0055】

ここでプライマーとして通常のあらゆるプライマー、そのうち特に従来のもの及び水性プライマーの両方が考慮される。当然、慣用の放射線硬化性プライマーも水性の放射線硬化性プライマーも使用可能である。

【0056】

最終的にコーティング剤はその他の下地の上に、例えば金属、木材または紙のごときに塗布してよい。該塗布は通常の方法により、例えば吹きつけ塗装、流し込み、ナイフ塗布、浸漬または刷毛塗りにより行う。

【0057】

上記した本発明による成分系の使用に基づき、それによって製造した結合剤もしくは塗料、並びにこれら結合剤ないし塗料でコートした物体も本発明に該当する。

20

【0058】

本発明によるコーティング剤は通常100℃未満の温度で、好ましくは60～80℃の温度で乾燥される。引き続き放射線、好ましくは紫外線もしくは電子線によりベースコートを硬化する。場合により、放射線硬化をベースコート層の塗装の後に初めて行ってもよい。

【0059】

記載したベースコート塗料は驚くほど改良された特性、特に優れたコートされた下地に対する塗料層の付着性に優れている。同様にベースコート層に塗布された塗料層の付着性も改善している。隣り合う塗料層中に反応性希釈剤が存在する場合、驚くべきことにその希釈剤はベースコート塗料を溶出不可能である。加えて、トップコート塗料でコートする場合、該ベースコートは向上した結露水耐性を有する。さらに、ベース層の膨潤が減っている。その上、色彩の明るさ及び色彩効果が改良されている。

30

【0060】

トップコート

本発明に従いベースコート層の上に放射性硬化性のトップコート層を塗布する。この場合好ましくはクリアコートである。このために好ましく使用可能な組成物を以下に詳しく説明する。

【0061】

トップコートの固形分含有量は・・・、好ましくは・・・である。好ましくは水希釈性結合材を投入する。溶剤が存在する場合、その含有量は15%未満、好ましくは・・・である。

40

【0062】

ゴム弾性範囲における硬化したトップコートが貯蔵弾性率（Speichermodul） E' 少なくとも $10^{7.6}$ Pa、好ましくは少なくとも $10^{8.0}$ Pa、特に好ましくは少なくとも $10^{8.3}$ Paを有し、20℃における減衰係数（Verlustfaktor）最大0.10、好ましくは最大0.06を有するように、選択される。ここで貯蔵弾性率 E' 及び減衰係数 $\tan \delta$ を層厚さ 40 ± 10 μm を有する均質でフリーなフィルムに対する動力学的熱分析で測定した。ここで減衰係数 $\tan \delta$ は、減衰率（Ver

50

lustmodul) E'' 及び貯蔵弾性率 E' から得られる商として定義される。

【0063】

動力学的熱分析とは、コーティングの粘弾性特性を測定するための一般的に知られている測定方法であり、例えば Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 及び Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, 1992 年 5 月、31～33 ページに記載されている。

【0064】

測定は例えば Rheometrics Scientific の装置 MK II、MK III または MK IV で実施可能である。

10

【0065】

相応しい上述の粘弾性特性を有する、記載された放射線硬化性トップコートは、好ましくは紫外線または電子線により、特に紫外線により硬化可能である。例えば有機変性セラミック（オルモセル Ormocer）等をベースとするトップコートもまた適す。

【0066】

これら放射線硬化性トップコートは通常、少なくとも 1 種、好ましくは多数の、特にエチレン性不飽和プレポリマー及び／またはエチレン性不飽和オリゴマーをベースとする放射線硬化性結合剤、場合により 1 種もしくは多数の反応性希釈剤、場合により 1 種もしくは多数の光開始剤、並びに場合により通常の助剤及び添加剤を有する。

20

【0067】

好ましくは、DIN 4 カップ中で 100 秒より短い流出時間、好ましくは DIN 4 カップ中 80 秒より短い流出時間である、23℃における粘度を有する放射線硬化性コーティング剤を使用する。

【0068】

結合剤

これら放射線硬化性コーティング剤において結合剤として、例えば（メタ）アクリル官能性（メタ）アクリルコポリマー、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アミノアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート及び相応しいメタクリレートを使用する。好ましくは芳香族構造単位を含まない結合剤を使用する。

30

【0069】

エポキシアクリレートの使用は、硬質の引っかかり耐性のコーティングをもたらすが、該コーティングは一般に改善を必要とする気候耐性を示す。従って好ましくはウレタン（メタ）アクリレート及び／またはポリエステル（メタ）アクリレート、特に好ましくは脂肪族ウレタンアクリレートを使用する。好ましくは、そのほかシリコンを実質的に含まない、特に好ましくはシリコンを含まない結合剤を使用する。なぜならば得られるトップコートはシリコン含有トップコートに比べ修理の際に改善された重ね塗り性能を示すからである。

【0070】

結合剤として使用するポリマーないしオリゴマーは、通常数平均分子量 500～50,000、好ましくは 1,000～5,000 を有する。

40

【0071】

好ましくは本発明のトップコートにおいて、1 分子あたり少なくとも 2 個、特に好ましくは 3～6 個の二重結合を有するポリマー及び／またはオリゴマーを使用する。好ましくは使用する結合剤はさらに二重結合相当重量（Doppelbindungsäquivalentgewicht）400～2,000、特に好ましくは 500～900 を有する。さらに該結合剤は 23℃において好ましくは粘度 250～11,000 mPa.s を有する。

【0072】

50

ポリエステルアクリレート

ポリエステル（メタ）アクリレートは、当業者に原則として知られており、種々の方法によって製造可能である。ポリエステルの構築に際して例えばアクリル酸及び／またはメタクリル酸を直接、酸成分として使用可能である。さらに、ポリエステルの構築に際して（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルをアルコール成分として直接使用することも可能である。ただし、好ましくはポリエステルのアクリル化によりポリエステル（メタ）アクリレートを製造する。例えば、まず水酸基含有ポリエステルの構築をよく、それを次にアクリル酸またはメタクリル酸と反応させる。あるいは、カルボキシル基含有ポリエステルの構築をよく、それを次にアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルと反応させる。未反応（メタ）アクリル酸は、洗浄、蒸留により、または好ましくは適当な触媒、例えばトリフェニルホスフィンのごときを使用するモノもしくはジエポキシド化合物の等量との反応により反応混合物から除去される。ポリエステルの製造のさらに詳細については、DE-OS 3 316 593及びDE-OS 3 836 370ならびにEP-A 541 05、DE-AS 2 003 579及びEP-B-2 866を参照されたい。

10

【0073】

ポリエーテルアクリレート

同様にポリエーテル（メタ）アクリレートは当業者に原則として知られており、種々の方法により製造可能である。例えばアクリル酸及び／またはメタクリル酸でエステル化される水酸基含有ポリエーテルが、2価及び／または多価アルコールを種々の量のエチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシドと、よく知られた方法により（例えばHouben-Weyl、Band XIV、2、Makromolekulare Stoffe II、（1963）を参照）反応させることにより得られる。テトラヒドロフランまたはブチレンオキシドの重合生成物も使用可能である。

20

【0074】

適当なOH-官能性プレポリマーもしくはオリゴマー（ポリエーテルベースもしくはポリエステルベース）を長鎖脂肪族ジカルボン酸、特に少なくとも6個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及び／またはダイマー脂肪酸のごとき、と反応させることにより、ポリエーテル（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートを柔軟化可能である。その際、アクリル酸もしくはメタクリル酸のオリゴマーへのもしくはプレポリマーへの付加の前または後に、この柔軟化反応を実施可能である。

30

【0075】

エポキシアクリレート

さらにエポキシ（メタ）アクリレートは当業者によく知られており、従って詳しく説明する必要はない。それらは通常アクリル酸のエポキシド樹脂への、例えばビスフェノールAもしくは他の市販のエポキシド樹脂をベースとするエポキシド樹脂への付加反応により製造可能である。

【0076】

適当なエポキシ官能性プレポリマーもしくはオリゴマーを長鎖脂肪族ジカルボン酸と、特に少なくとも6個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及び／またはダイマー脂肪酸のごときと反応することにより、エポキシ（メタ）アクリレートの柔軟化が例えば同様に可能である。その際、アクリル酸もしくはメタクリル酸のオリゴマーもしくはプレポリマーへの付加の前または後に、この柔軟化反応を実施可能である。

40

【0077】

さらに、上述のベースコート中で使用されるウレタンアクリレートをトップコートに対しても使用可能である。

【0078】

反応性希釈剤

50

本発明によるトップコートは、場合によりさらに1種もしくは多数の反応性希釈剤を含有可能である。その場合、反応性希釈剤はエチレン性不飽和化合物であってよい。反応性希釈剤は、モノ、ジもしくはポリ不飽和でよい。通常、それらは粘度及び塗料技術特性の影響、例えば架橋密度のごとくに役立つ。

【0079】

本発明によるトップコートにおいて、クリアコートの場合はトップコートの総重量に対して、あるいは着色したシステムの場合は顔料及び増量剤を除いたトップコートの重量に対し、好ましくは0～70質量%、特に好ましくは15～65質量%の量において1種もしくは複数の反応性希釈剤を混入する。

【0080】

反応性希釈剤として、例えば(メタ)アクリル酸及びそのエステル、マレイン酸及びそのエステルもしくは半エステル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ビニル尿素等を使用する。例として、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ペンタエリトリットトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットテトラ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド及びジシクロペンチルアクリレート、及びEP-A-250631に記載されている、分子量400～4000、好ましくは600～2500を有する長鎖線状ジアクリレートがある。例えばその2種のアクリレート基がポリオキシブチレン構造によって分離可能である。さらに、1,10-デシルジアクリレート及び1,12-ドデシルジアクリレート、及びアクリル酸2モルと通常36個の炭素原子を有するダイマー脂肪アルコール1モルとの反応生成物が使用可能である。上記モノマーの混合物も適当である。

【0081】

好ましくは反応性希釈剤として、モノアクリレート及び/またはジアクリレート、例えばイソボルニルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、BASF AGのLaromer(登録)8887及びAkros Chemical Ltd., 英国のActilane(登録)423のごときを使用する。特に好ましくはイソボルニルアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートを使用する。

【0082】

放射線硬化性成分

本発明によるトップコートは、顔料及び増量剤を除くコーティング剤の重量に対し、好ましくは0～10質量%の分量で、好ましくは紫外線で硬化した配合物において2～6質量%で、放射線硬化性コーティング剤に混入可能な通常の光開始剤、例えばベンゾフェノン、ベンゾインまたはベンゾインエーテル、好ましくは紫外線配合物におけるヒドロキシアクリルケトン及びビス(アクリル)ホスフィンオキシドを含有する。例えばCiba GeigyのIrgacure(登録)184、Irgacure(登録)1800及びIrgacure(登録)500、RahnのGrenocure(登録)MBF及びBASF AGのLucirin(登録)TPOの名称で市販されている製品をも使用可能である。

【0083】

他の添加剤

さらに、本発明のトップコートは場合により、通常の助剤及び/または添加剤をも、例え

10

20

30

40

50

ば光防護剤（例えばHALS化合物、ベンゾトリアゾール、オキサリアニリド等）、滑剤、重合阻害剤、艶消し剤、消泡剤、流動剤及びフィルム形成助剤、例えばセルロース誘導体、またはその他、トップコートにおいて普通に使用される添加剤を含有する。これら普通の助剤及び／または添加剤は、通常、顔料及び増量剤を除くコーティング剤の重量に対し、15質量%までの量、好ましくは2～9質量%の量で使用する。

【0084】

使用

本発明によるトップコートは特にクリアコートとして使用されるので、通常それらは透明増量剤のみを含むか、あるいはそれを含まず、また隠ぺい顔料を含まない。ただし、着色したトップコートの形態での使用もまた可能である。その場合、該トップコートは、1種もしくは多数の顔料をトップコート総重量に対し2～40質量%含有する。さらに、この場合該トップコートは、1種もしくは多数の増量剤をトップコート総重量に対し1～20質量%含有可能である。

10

【0085】

コーティングを製造するために、本発明によるトップコートを本発明のベースコートでコートした下地、例えば金属薄板もしくは金属リボン、及びそれぞれの種類のプラスチック、の上に塗布する。

【0086】

ベースコートの層厚さは、本発明によると5～100 μm の間、好ましくは10～50 μm 、特に好ましくは15～30 μm である。

20

【0087】

従って本発明の対象は、多層塗装の製造方法でもあり、該方法において

A. 場合により放射線硬化性である結合剤を有し、ポリウレタン樹脂、ポリアクリレート樹脂及びアミノ樹脂並びにそれらの混合物をベースとする成分（I）、及び好ましくは結合剤が放射線硬化性でない場合、放射線硬化性成分、好ましくは放射線硬化性オリゴマーを、場合により遊離ポリイソシアネートを含有する成分（II）とともに混合し、下地上に塗布し、温度100℃未満、好ましくは60～80℃で乾燥し、場合により放射線硬化させ、および

B. この塗料層上にトップコートを塗布し、放射線硬化させる。

【0088】

放射線により、好ましくは紫外線により塗膜を硬化する。この硬化方法のための装置及び条件は文献によって知られている（例えば、R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London、英国1984を参照）ので、詳しい説明は必要ない。

30

【0089】

トップコート層の塗布前にベースコート層の放射線硬化が行われなかったならば、トップコート層の硬化と一緒にそれを1つのステップで実施可能である。

【0090】

本発明による多層被覆は、好ましくは自動車塗装（自動車の連続塗装及び自動車補修塗装）の分野におけるコーティングとして使用可能である。当然ながら、コーティング剤は、種々の金属への塗布の他に、別の下地、例えば木材、紙、プラスチック、鉍物性生地等のごとき、の上にも塗布可能である。これらは、さらに包装容器のコーティングの分野において、並びに家具産業、車両部品その他のためのフィルムのコーティングの分野において使用可能である。

40

【0091】

本発明による多層塗装は、自動車車体及びその部品ならびにトラック車体その他の自動車連続塗装及び／または自動車修理塗装の分野における使用に特に適する。

【0092】

50

以下に本発明を実施例により詳しく説明する。その際、特記しない限り、部はすべて質量部を意味する。

【0093】

紫外線クリアコート塗布用赤のバリエーション

a) インペリアルレッド ー 標準 (ミュンスターの BASF Coating AG を介して購入、温度影響下メラミン縮合体樹脂樹脂と架橋するポリウレタン分散体)

b) インペリアルレッド ー 標準+総重量に対し7.5%イソシアネート (Basonat HI 100、ミュンスターの BASF Coating AG を介して購入、100%固体、NCO 含量 22.5% HDI トリマー)

a) 及び b) を 10 分間 80℃ で初期乾燥。

10

【0094】

c) a) と同様、ただしポリウレタン樹脂を (塗料全体に対し) 30 質量% の放射線硬化性ウレタンアクリレート分散体 (Laromer 8949、BASF AG を介して購入、遊離アクリレート基を有するポリウレタン分散体) と 1:1 交換、紫外線開始剤 (Irgacure (登録) 184+Lucirin LR 8893) + 総重量に対し7.5%イソシアネート (BASF AG を介して購入する Basonat HI 100、100%固体 NCO 含量 22.5% HDI トリマー)

d) c) と同様、ただしイソシアネートなし。

【0095】

c) 及び d) を 10 分間 80℃ で初期乾燥、及び 1500 mJ/cm² で紫外線硬化。

20

【0096】

紫外線クリアコートは全ての実施例で使用される。

【0097】

→ Laromer 8861 (BASF AG、ヘキサンジオールジアクリレート中ウレタンジアクリレート 80%) 反応性希釈剤、光防護添加剤 (Ciba の Tinuvin 400、Tinuvin 292)、光開始剤 (Ciba の Irgacure (登録) 164)。

【0098】

→ 紫外線硬化。

【0099】

30

結果

a) クリアコート塗布前： 柔らかで、引っかかり耐性ではない。

【0100】

クリアコート塗布後： 視覚的に申し分ないが、とても柔らかく、申し分のない碁盤目。

【0101】

一定の気候変化試験 (40℃、100% 空気湿度) の後： 艶消しひび割れ、碁盤目は不可。

【0102】

b) クリアコート塗布前： 2 日後にようやく引っかかり耐性。

【0103】

40

クリアコート塗布後： 弱い構造、良好に硬化、申し分のない碁盤目。

【0104】

c) クリアコート塗布前： 引っかかり耐性。

【0105】

クリアコート塗布後： 視覚的に申し分なく、申し分のない碁盤目。

【0106】

気候変化試験後： 申し分のない碁盤目。

【0107】

d) クリアコート塗布前： 柔らか。

【0108】

50

クリアコート塗布後： 視覚的に申し分なし、非常に柔らか。

【0109】

気候変化試験後： H_2O が完全に入り込んだ状態（Unterwanderung）。

【0110】

結論

イソシアネートを有する付着物は明らかに優れた結露水耐性を示す。

【0111】

処方

ペースト混合物	21.0
ブチルグリコール	13.0
流動剤	1.0
完全脱塩水	4.0
ポリウレタンアクリレート	57.5
Irgacure 184	3.0
光開始剤	5.0
完全脱塩水	10.0
(ポリイソシアネート架橋剤)	

フロントページの続き

- (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 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ウーヴェ マイゼンブルク
ドイツ連邦共和国 ドゥイスブルク カーディナルーガレンーシュトラーセ 4 2
- (72)発明者 カールーハインツ ヨースト
ドイツ連邦共和国 トロイスドルフ ガルテンシュトラーセ 7
- (72)発明者 アンドレア ヘッセルマイアー
ドイツ連邦共和国 ドレンシュタインフルト メルシェ 9 2
- (72)発明者 ハインツペーター リンク
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ローヘーフェナーヴェーク 4 4
- (72)発明者 ラインホルト シュヴァルム
ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ヒュッテンヴィンゲルト 6
- (72)発明者 エーリッヒ ベック
ドイツ連邦共和国 ラーデンプルク シラーシュトラーセ 1
- (72)発明者 ライナー ケーニガー
ドイツ連邦共和国 フラインスハイム タールヴァイデ 1 2

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開平10-085660 (JP, A)
特開平11-061033 (JP, A)
特開平05-222319 (JP, A)
特開平05-161870 (JP, A)
米国特許第04675234 (US, A)
特開平05-208169 (JP, A)
国際公開第96/013537 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B05D 1/00-7/26