

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5044407号
(P5044407)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 175/06	(2006.01) C09D 175/06
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 5/00	(2006.01) C09D 5/00 Z
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
B05D 7/24	(2006.01) B05D 7/24 302T

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-533784 (P2007-533784)
(86) (22) 出願日	平成17年9月29日 (2005.9.29)
(65) 公表番号	特表2008-514767 (P2008-514767A)
(43) 公表日	平成20年5月8日 (2008.5.8)
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/035080
(87) 国際公開番号	W02006/039430
(87) 国際公開日	平成18年4月13日 (2006.4.13)
審査請求日	平成20年9月18日 (2008.9.18)
(31) 優先権主張番号	10/953,311
(32) 優先日	平成16年9月29日 (2004.9.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】塗料組成物および多層被膜を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A) 少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、
 B) 遊離イソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート架橋剤と、
 を含む水性塗料組成物であって、
 成分 A) が、
 A 1) I) 以下のモノマー：
 a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 20 ~ 65
 重量 % と、
 b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 5
 ~ 20 重量 % と、
 c) 不飽和酸官能性モノマー 0 ~ 15 重量 % と、
 d) 少なくとも 1 種の他の重合性不飽和モノマー 5 ~ 70 重量 % と、
 (但し、成分 a) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)
 を第 1 の工程で重合させるとともに、
 I I) 以下のモノマー：
 b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー
 15 ~ 40 重量 % と、
 c) 不飽和酸官能性モノマー 5 ~ 30 重量 % と、
 d) 他の重合性不飽和モノマー 30 ~ 80 重量 % と、

(但し、成分 b) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)

を少なくとも 1 つのが更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重合によって得られる、 60 ~ 250 mg KOH / g のヒドロキシル基と 5 ~ 50 mg KOH / g の酸価を有する少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリルコポリマー 40 ~ 95 重量 % と、

(但し、(メタ) アクリレート A 1) コポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 . 2 であり、前記第二級ヒドロキシル基の少なくとも 80 % はモノマー a) から生じる)

A 2) 少なくとも 1 種の水希釈性ポリエステルオリゴマー 5 ~ 60 重量 % と、

を含み、成分 A 1) および A 2) の重量 % の合計が 100 重量 % になり、成分 A 1) の製造のためのラジカル重合が成分 A 2) の存在下で少なくとも部分的に行われ、および / または成分 A 2) が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の塗料組成物を用いて基材上に多層被膜を製造し、前記被膜を硬化させる方法。

【請求項 3】

外側顔料入りトップコート層および外側透明クリアコート層からなる群から選択された被膜層の塗布および硬化を含む多層被膜の被膜層として被膜層を製造する方法であって、請求項 1 に記載の塗料組成物からの前記被膜層が被着される方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 2 成分塗料組成物に関し、これらの塗料組成物を用いて多層被膜、特に多層被膜の外側クリアコート層および外側トップコート層を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルポリオールの存在下での適切なオレフィン系不飽和モノマーのラジカル共重合によって製造されたシードポリマーの形態を取ったポリエステルポリオール / (メタ) アクリルコポリマー混成結合剤を含む塗料組成物であって、自動車用のクリアコートまたはトップコートとして使用できる塗料組成物は先行技術から知られている。

【0003】

それゆえに、EP 579193 号明細書には、結合剤としてのポリエステルオリゴマーと架橋剤としてのブロックトポリイソシアネートおよびアミノ樹脂の存在下で製造し得るヒドロキシ官能性水乳化性コポリマーを含む水性塗料組成物が記載されている。EP 812867 号明細書には、ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリルコポリマーおよびヒドロキシ官能性ポリエステルを含む水性塗料組成物であって、前記 (メタ) アクリルコポリマーの少なくとも 50 重量 % が架橋剤としてのトリアジントリスカルバメートと組み合わせて結合剤としてのポリエステルの存在下で製造される水性塗料組成物が記載されている。架橋のために必要とされる比較的高い硬化温度のゆえに、上述した塗料組成物は、例えば、車両補修塗料などの例えは 80 未満の中程度の硬化温度のみを許容する用途には適さない。

【0004】

EP 626432 号明細書には、ポリイソシアネート架橋剤を有する 2 成分塗料の中で用い得るポリエステル / ポリアクリレート混成結合剤が記載されている。この結合剤は、ポリエステルオリゴマーの存在下で疎水性部分と親水性部分を有するアクリレートコポリマーを製造することによりこの場合得られる。疎水性部分は、ここでは不飽和カルボン酸と第二級ヒドロキシル基のエステルに基づいており、親水性部分は不飽和カルボン酸と第一級ヒドロキシル基のエステルおよび不飽和酸官能性モノマーに基づいている。ここで、アクリレート部分の中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は 1 : 1 . 5 ~ 1 : 2 . 5 である。これらの配合物の欠点は、従来の疎水性ポリイソシアネートとの不

10

20

30

40

50

満足な相溶性または混和性しか得られないことである。

【0005】

それゆえに、ヒドロキシ官能性結合剤に基づく水性塗料組成物であって、従来の疎水性ポリイソシアネート、すなわち、特に親水変性されていないポリイソシアネートとヒドロキシ官能性結合剤の良好な相溶性または混和性を示す組成物が必要とされている。成分の混合は、比較的大量の有機溶媒の使用を伴わずに且つ高い剪断にさらされることなしに比較的単純であるべきである。被着するために準備が整った時、塗料組成物は高い固体含有率を有し、最少量の有機溶媒を含み、且つ良好な機械的特性を有する光学的に完全な塗料を与えるべきである。

【発明の開示】

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

A) 少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、
B) 遊離イソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート架橋剤と、
を含む水性塗料組成物であって、

成分 A) が

A 1) I) 以下のモノマー :

a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 20 ~ 65
重量 %、好ましくは 30 ~ 60 重量 % と、

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 5
~ 20 重量 %、好ましくは 10 ~ 20 重量 % と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 0 ~ 15 重量 %、好ましくは 0 ~ 5 重量 % と、

d) 少なくとも 1 種の他の重合性不飽和モノマー 5 ~ 70 重量 %、好ましくは
25 ~ 45 重量 % と、

(但し、成分 a) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)

を第 1 の工程で重合させるとともに、

I II) 以下のモノマー :

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー
15 ~ 40 重量 %、好ましくは 25 ~ 30 重量 % と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 5 ~ 30 重量 %、好ましくは 10 ~ 25 重量 %
と、

d) 他の重合性不飽和モノマー 30 ~ 80 重量 %、好ましくは 50 ~ 60 重
量 % と、

(但し、成分 b) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)

を少なくとも 1 つの更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重合によって得られる、60 ~ 250 mg KOH / g、好ましくは 80 ~ 170 mg KOH / g のヒドロキシル価と 5 ~ 50 mg KOH / g、好ましくは 10 ~ 35 mg KOH / g の酸価を有する少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性(メタ)アクリルコポリマー 40 ~ 95 重量 %、好ましくは 55 ~ 75 重量 % と、

(但し、(メタ)アクリレートコポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 . 2、好ましくは 1 : 0 . 2 ~ 1 : 1 . 1 であり、前記第二級ヒドロキシル基の少なくとも 80 % はモノマー a) から生じる)

A 2) 好ましくは 200 ~ 4000 g / モルの計算分子量を有する少なくとも 1 種の水希釈性ポリエステルオリゴマー 5 ~ 60 重量 %、好ましくは 25 ~ 45 重量 % と、

を含み、成分 A 1) および A 2) の重量 % の合計が 100 重量 % になり、成分 A 1) の製造のためのラジカル重合が成分 A 2) の存在下で少なくとも部分的に行われ、および / またまたは成分 A 2) が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

50

本発明の特徴および利点は、以下の詳細な説明を読むことから当業者によってより容易に理解されるであろう。別個の実施形態の文脈において上および下で分かりやすくするために記載されている本発明の特定の特徴を单一実施形態における組み合わせでも提供してよいことが認められるべきである。逆に、单一実施形態の文脈において簡略のために記載されている本発明の種々の特徴も別個にまたはあらゆる下位組み合わせでも提供してよい。更に、単数で述べたことは、文脈において特に指示がない限り複数も含んでよい（例えば、単数形（「a」および「a n」）は1つあるいは1つまたは複数を指しうる）。

【0008】

本願において規定された種々の範囲内の数値の使用は、特に明示的な指示がない限り、指定範囲内の最大値と最小値が両方ともあたかも「約」という単語によって前置されるかのように近似として記述される。このように、指定範囲より上および下の若干の変動値は当該範囲内の値と実質的に同じ結果を達成するために用いることが可能である。これらの範囲の開示も最大値と最小値との間のあらゆる値を含む連続範囲として意図されている。10

【0009】

本明細書に関連するすべての特許、特許出願および刊行物は全体的に参照により援用する。

【0010】

（メタ）アクリレートコポリマーA1）およびポリエステルオリゴマーA2）からなる結合剤組成物が水性系において良好な相溶性を有し、良好な光学的外観、例えば良好な光沢および流動、ならびに化学薬品および水分ならびに例えば、引っ掻きおよび擦傷を引き起こす機械的作用に対する良好な耐性を有する塗料になるために、疎水性ポリイソシアネート、すなわち特に親水変性されなかったポリイソシアネートと容易に混合することが可能であることが意外にも見出された。20

【0011】

ここでおよび本明細書で以後用いられる（メタ）アクリルという用語は、（メタ）アクリルおよび／またはアクリルを意味すると解釈されるべきである。

【0012】

本明細書に関連するすべての分子量は、標準としてポリスチレンを用いるGPC（ゲル透過クロマトグラフィ）によって決定される。

【0013】

本発明の塗料組成物は、好ましくは、ヒドロキシ官能性結合剤組成物A）の固体30～95重量%と遊離イソシアネート基を有する硬化剤B）の固体5～70重量%を含む。30

【0014】

本発明による塗料組成物中に含まれる（メタ）アクリルコポリマーA1）およびポリエステルオリゴマーA2）から調製されたヒドロキシ官能性結合剤A）は、（メタ）アクリルコポリマーA1）がポリエステルオリゴマーA2）の存在下で少なくとも部分的に製造されたか、または重合が完了するまで添加されなかったかに応じて、混成結合剤または結合剤混合物である。前者の場合、結果は相互侵入高分子網目としてもしばしば知られている。それは、ポリエステルオリゴマーA2）中のオレフィン系不飽和二重結合上にまたはHの引抜によるポリエステルオリゴマーA2）の主鎖上に形成されたラジカルサイト上にモノマー混合物のラジカルグラフト共重合によって形成されたグラフトポリマーではない。もちろん、対応する二次反応によるシードポリマー中のグラフトコポリマー構造の形成は完全には妨げることができないが、こうした構造の形成は故意に求められず、そして原材料の選択および反応条件の選択によって影響を及ぼし得る程度に、こうした構造の形成は回避される。40

【0015】

（メタ）アクリレートコポリマーA1）は、少なくとも2つのフィードストリームによるスキューフィード重合法によって調製される。本明細書で用いられるスキューフィード重合は、前の反応工程の製品を逐次方式で追加の反応物と組み合わせて、所望するコポリマーをもたらす多工程反応を意味する。本発明の好ましい実施形態は、モノマーの第1の50

群を反応させて中間ポリマーを形成させ、そしてモノマーの第2の群を前記中間ポリマーの存在下で反応させて本発明において用いられるコポリマーを形成する2工程スキューフィード重合である。

【0016】

水希釈性(メタ)アクリレートコポリマーA1は、典型的には10,000~200,000、好ましくは17,000~40,000の重量平均分子量(Mw)を有する。(メタ)アクリルコポリマーは、前述した成分a)~d)のラジカル重合によって製造される。

【0017】

成分a)はモノエポキシエステルと不飽和酸官能性化合物の反応生成物である。これらのモノエポキシエステルは、好ましくは、アルファ位に第三炭素原子または第四炭素原子を有する脂肪族飽和モノカルボン酸から誘導されたグリシジルエステルである。酸分子中に5~13個の炭素原子、特に酸分子中に好ましくは9~11個の炭素原子を有する飽和-ジアルキルアルカン-モノカルボン酸のグリシジルエステルを用いることが好ましい。グリシジルエステルに関する例は、バーサティック酸から誘導されたグリシジルエステルおよびピバル酸から誘導されたグリシジルエステルである。バーサティック酸から誘導されたグリシジルエステルは特に好ましい。このタイプの適するモノエポキシエステルは、例えば、「カルデュラ(Cardura)」(登録商標)の名前で商業的に得ることができる。脂肪族不飽和モノカルボン酸の例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸およびイソクロトン酸である。

10

20

【0018】

マレイン酸、フマル酸およびそれらの誘導体、例えば、マレイン酸半エステル-酸を形成する無水マレイン酸とモノアルコールの反応生成物も用いることが可能である。これらの半エステル-酸をモノエポキシエステルと反応させることも可能である。好ましい不飽和酸官能性化合物は、(メタ)アクリル酸である。

【0019】

更なる可能な成分a)は、炭素原子数12以下の第三脂肪酸とエピクロロヒドリンの反応生成物およびエポキシ官能性不飽和モノマー、例えばグリシジル(メタ)アクリレートと酸、例えば、アルファ位に第三炭素または第四炭素を有する脂肪族飽和モノカルボン酸の反応生成物である。

30

【0020】

特に好ましい成分a)は、バーサティック酸から誘導されたグリシジルエステルと(メタ)アクリル酸の反応生成物である。

【0021】

更なる可能な成分a)は、炭素原子数12以下の第三脂肪酸とエピクロロヒドリンの反応生成物である。成分a)は第二級ヒドロキシル基を有するヒドロキシ官能性重合性反応生成物であり、(メタ)アクリルコポリマーの製造の過程中に形成させることが可能である。

【0022】

成分b)は成分a)とは異なるヒドロキシ官能性オレフィン系不飽和モノマーに関連がある。成分b)の例は、-オレフィン系不飽和モノカルボン酸から誘導された第一級ヒドロキシル基または第二級ヒドロキシル基を有するヒドロキシアルキルエステルである。これらは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸および/またはイソクロトン酸からのヒドロキシアルキルエステルを含むことが可能である。(メタ)アクリル酸から誘導されたヒドロキシアルキルエステルは好ましい。ヒドロキシアルキル基は、例えば1~10個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を含むことが可能である。第一級ヒドロキシル基を有する-オレフィン系不飽和モノカルボン酸の適するヒドロキシアルキルエステルの例は、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアミル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートである。第二級ヒドロキ

40

50

シル基を有する適するヒドロキシアルキルエステルの例は、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートである。

【0023】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとラクトンの反応生成物も成分b)のために用いることが可能である。このように、¹⁰、¹-不飽和モノカルボン酸の前述したヒドロキシアルキルエステルの少なくとも一部を変性することが可能である。変性はラクトン環を開環することにより行われるエステル化反応から起きる。反応中、新たなヒドロキシル基は、適切なラクトンに調和するヒドロキシアルキルエステル基の形を取って最終段階で形成される。前述したものは、用いることが可能であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの例である。適するラクトンは、例えば、環の中に3~15個の炭素原子を含むラクトンであり、環は種々の置換基を有することが可能である。好ましいラクトンは、¹-ブチロラクトン、¹-バレロラクトン、¹-カブロラクトン、¹-ヒドロキシ-¹-メチル-¹-バレロラクトン、¹-ラウリンラクトンまたはそれらの混合物である。¹-カブロラクトンは特に好ましい。好ましい反応生成物は、¹、¹-不飽和モノカルボン酸のヒドロキシアルキルエステル1モルと、ラクトン、1~5モル、好ましくは平均で2モルの反応生成物である。ラクトンによるヒドロキシアルキルエステルのヒドロキシル基の変性は、共重合反応の前、共重合反応中または共重合反応後に行うことが可能である。

【0024】

成分c)はラジカル重合性オレフィン系不飽和カルボキシル官能性モノマーに関連がある。適する成分c)の例は、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸およびイソクロトン酸などのオレフィン系不飽和モノカルボン酸および/またはオレフィン系不飽和ジカルボン酸ならびにオレフィン系不飽和ジカルボン酸の対応する半エステルおよび無水物である。これらのカルボン酸の酸残基は、一般に1~8個の炭素原子を有する。例えば、リノレン酸、リノール酸、オレイン酸または脱水ヒマシ油酸などの炭素原子数8~22の不飽和脂肪酸も用いることが可能である。(メタ)アクリル酸の使用は特に好ましい。成分c)は反応生成物a)を調製するために用いられない。

【0025】

成分d)は成分a)~c)とは異なるオレフィン系不飽和モノマーに関連がある。それは、少なくとも1個のオレフィン二重結合を有することは別として、一切の他の反応性官能基を含まないオレフィン系不飽和モノマーを含むことが可能である。他の官能基のない適する不飽和モノマーの例は、不飽和カルボン酸と1~20個の炭素原子を有する脂肪族一価の分岐または直鎖および環式のアルコールのエステルである。不飽和カルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびイソクロトン酸である。(メタ)アクリル酸のエステルは好ましい。脂肪族アルコールとの(メタ)アクリル酸エステルの例は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシリーアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレートおよび適切なメチルアクリレートである。環式アルコールとの(メタ)アクリル酸エステルの例は、シクロヘキシリーアクリレート、トリメチルシクロヘキシリーアクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシリーアクリレート、イソボルニルアクリレートおよび適切なメタクリレートである。芳香族アルコールとの(メタ)アクリル酸エステルの例はベンジル(メタ)アクリレートである。

【0026】

他の官能基のない適する更なる不飽和モノマーであるが、好ましくない不飽和モノマーの例は、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルならびにアルファ位において分岐飽和モノカルボン酸から誘導されたビニルエステル、例えば、¹、¹-ジアルキルアルカンモノカルボン酸から誘導されたビニルエステルおよび分子中に5~13個の炭素原子、好ましくは9~11個の炭素原子を各々が有する飽和¹-アルキルアルカンモノカルボン酸から誘導されたビニルエステルなどのビニルエステルである。

【0027】

10

20

30

40

50

少量のオレフィン系ポリ不飽和モノマーも用いることが可能である。これらは、少なくとも2個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーである。これらの例は、ジビニルベンゼン、1，4-ブタンジオールジアクリレート、1，6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレートである。

【0028】

他の官能基のない適する更なる不飽和モノマーの例は、ビニル芳香族モノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2，5-ジメチルスチレン、第三ブチルスチレンおよびビニルトルエンである。

【0029】

成分d)は、他の官能基を有するオレフィン系不飽和モノマー、例えば、(メタ)アクリルアミドおよび(メタ)アクリルアミド誘導体、(メタ)アクリロニトリル、例えば、アルコキシ基の中に1～5個の炭素原子を各々が有する例えばメタアクリルオキシプロピルトリアルコキシラン、ビニルトリアルコキシランなどのシラン官能性不飽和モノマー、例えばアセトアセトキシエチルメタクリレートなどのアセトアセチル官能性不飽和モノマー、例えば、アルキル基の中に1～5個の炭素原子を有する例えばジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの例えば、エチレンウレアエチルメタクリレートおよびウレア基を含む不飽和モノマーなどのウレア基を含む不飽和モノマーも含んでよい。

【0030】

好ましくは、成分d)はビニル芳香族モノマー(d1)および/または不飽和カルボン酸と1～20個の炭素原子を有する脂肪族一価の分岐または直鎖および環式のアルコールのエステル(d2)を含む。スチレンおよび(メタ)アクリル酸と1～20個の炭素原子を有する脂肪族一価の分岐または直鎖および環式のアルコールのエステルは好ましい成分d1およびd2である。

【0031】

好ましい(メタ)アクリレートコポリマーは、
 a)モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの少なくとも1種の反応生成物20～50重量%と、
 b), -オレフィン系不飽和モノカルボン酸から誘導された少なくとも1種のヒドロキシアルキルエステル10～30重量%と、
 c)少なくとも1種の不飽和酸官能性モノマー5～15重量%と、
 d1)少なくとも1種のビニル芳香族モノマー15～25重量%と、
 d2)(メタ)アクリル酸と1～20個の炭素原子を有する脂肪族一価の分岐または直鎖および環式のアルコールの少なくとも1種のエステル5～30重量%と、
 を含む。ここで、成分a)、b)、c)、d1)およびd2)の重量%は100重量%になる。

【0032】

本発明による塗料組成物の中に含まれるヒドロキシ官能性(メタ)アクリルコポリマーは、好ましくはポリエステルオリゴマーA2)の存在下でラジカル重合によって製造される。ラジカル重合は当業者によって普通の方法に従って行われる。好ましくは2つのフィードストリームによるスキューフィード重合法によって本発明において用いられる(メタ)アクリルコポリマーを調製することが必須である。

【0033】

より詳しくは、本発明において用いられる(メタ)アクリルコポリマーA1)は、好ましくは、還流反応器にモノエポキシエステル、有機溶媒または溶媒ブレンドおよび任意にポリエステルオリゴマーA2)を最初に投入することにより製造される。反応器内容物の温度は、重合中に典型的には60～280の間で保持される。例えば、モノエポキシエステルと反応するとともにモノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物を作るための当量の第1の不飽和酸官能性モノマー、ヒドロキシ官能性モノマー、更なる不飽和モノマーおよび開始剤の混合物を含む第1のフィードストリームは一定時間にわ

10

20

30

40

50

たって前記反応器に投入される。第1のフィードストリームの添加後に、反応器内容物は追加の有機溶媒でリンスされる。例えば、所望する酸価を有するコポリマー、更なる不飽和モノマー、追加の溶媒および追加の開始剤を提供するための量の第2の量の不飽和酸官能性モノマーを含む第2のフィードストリームは一定時間にわたって反応器に投入される。

【0034】

不飽和酸官能性モノマーc)の全量は第1のフィードストリームと第2のフィードストリームとの間で異なることが可能であるが、第1のフィードストリームがより少ない量の不飽和酸官能性モノマーc)、すなわち、モノマーc)の合計量を基準にして不飽和酸官能性モノマーc)0~30重量%を含むことが必須である。好ましくは、第1のフィードストリームは不飽和酸官能性モノマーc)が零である。成分c)は、反応生成物a)を作るために用いられる量の不飽和酸官能性モノマーを含まない。10

【0035】

残りの重量%の各成分を含む第2のフィードストリームの添加後に、反応器内容物は、典型的には追加の有機溶媒でリンスされ、還流状態で一定時間にわたり保持され、最終時に追加の有機溶媒でリンスされる。反応器内容物は冷却され、その後、塩基の適切な量の添加によって部分的にまたは全体的に中和され、水による正規希釈または逆希釈によって水性分散液に変換される。個々のモノマーa)~d)は、最終(メタ)アクリレートコポリマーが初めに規定されたヒドロキシル価および酸価を有するようなモル量でそれぞれ導入される。20

【0036】

(メタ)アクリルコポリマーA1)の製造のための重合は、ポリエステルオリゴマーA2)の存在下で、例えば、ポリエステルオリゴマーA2)の全量を基準としてポリエステルオリゴマーA2)10~50重量%の存在下で少なくとも部分的に進行してもよく、および/またはポリエステルオリゴマーA2)は、重合中または重合が完了した後に添加される。前者の場合、例えば40~95重量%有機溶液として1種以上の溶媒と任意に混合されたポリエステルオリゴマーA2)は、好ましくは(モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物を形成させるために機能する)モノエポキシエステルと合わせて反応容器に初期的に導入され、反応温度に加熱され、その後、徐々に重合が行われる。ラジカル重合は、例えば80~180、好ましくは100~150の温度で行われる。30

【0037】

共重合反応は、ラジカルに熱分解可能である従来の開始剤により開始してもよい。ラジカル開始剤の例は、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペル-2-エチルヘキサンエートなどのペルエステル、ペルオキシジカーボネート、ペルケタール、シクロヘキサンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシドなどのケトンペルオキシドおよびアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、例えばベンゾピナコール誘導体などのC-C開裂開始剤である。40

【0038】

ラジカル開始剤は、用いられるモノマーの全量を基準にして例えば0.1~4重量%の量で一般に添加される。共重合、工程Iにおいて、モノマーa)~d)は上で規定された量で初期的に添加され、重合される。モノマーはここでラジカル開始剤を含んでよいか、またはラジカル開始剤は、任意に若干の時間遅れでまたは別個にモノマー混合物に添加してもよい。

【0039】

メルカプタン、チオグリコール酸エステル、塩素化炭化水素、クメン、二量体-メチルスチレンなどの従来の連鎖移動剤もラジカル共重合において用いてよい。50

【0040】

上で記載したように、ラジカル共重合は、有機溶媒（混合物）中の溶液として存在してもよいポリエステルオリゴマーA2）存在下で、第1の変種により進行してもよい。例えば用いてよい溶媒は、ポリエステルオリゴマーA2）の合成でもまたは合成の終了後にも用いられるような溶媒である。従って、ポリエステルオリゴマーA2）は、それが製造されしだい得られた溶液として初期的に導入してもよい。しかし、適する他の溶媒も用いてよい。

【0041】

しかし、ポリエステルオリゴマーA2）は、重合中にもまたは重合が完了した後にも添加してよい。重合後に添加する場合、ラジカル重合後に得られる（メタ）アクリルコポリマー組成物を最初に多少、例えば120℃に冷却してもよい。10

【0042】

有機溶媒を蒸留によって除去する前にポリエステルオリゴマーA2）を添加することが必須である。このようにして、ポリマーの分子量が望ましくない範囲に上昇せずに、ゲル化をもたらさずに蒸留によって、組成物中になお存在する有機溶媒を単純に確実に除去してもよい。こうして、溶媒のない分散液を単純に得てもよい。

【0043】

ポリエステルオリゴマーA2）は、好ましくは非芳香族ポリエステルポリオールを含む。すなわち、それは非芳香族ポリエステル構造単位から構成される。ポリエステルオリゴマーA2）は、好ましくはオレフィン二重結合も含まない。すなわち、それは、好ましくはオレフィン系不飽和ポリエステル構造単位も含まない。20

【0044】

用いられるポリエステルオリゴマーA2）は、例えば200～4,000、好ましくは200～2,000の計算分子量、0～35mg KOH/gの酸価および80～400mg KOH/g、好ましくは180～270mg KOH/gのヒドロキシル価を示す。

【0045】

ポリエステルオリゴマーA2）は、
(1)少なくとも1種の（環式）脂肪族ジオールと任意に、3～6個のヒドロキシル基を有する（環式）脂肪族ポリオールとを含むヒドロキシル成分および(2)少なくとも1種のジカルボン酸と任意にモノカルボン酸とを含むカルボキシ成分
から従来の方式で製造される。30

【0046】

ポリエステルオリゴマーA2）中のヒドロキシル成分(1)としての（環式）脂肪族ジオールの例は、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチルヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、水素添加ビスフェノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオールである。ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオールは好ましい。40

【0047】

ポリエステルオリゴマーA2）の中のヒドロキシル成分(1)として3～6個のヒドロキシル基を有する（環式）脂肪族ポリオールの例は、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、ジトリメチロールプロパン、ソルビトール、マニトールである。グリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリトール、特にトリメチロールプロパンおよびペンタエリトリトールは好ましい。ポリエステルオリゴマーA2）の中のカルボキシル成分(2)としてのジカルボン酸の例は、ヘキサヒドロフタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸および二量体脂肪酸、好ましくはC₃₆-二量体脂肪酸で50

ある。二量体脂肪酸は、オレフィン炭素 - 炭素二重結合および / または芳香族炭素 - 炭素二重結合も含んでよい工業混合物を含む。テトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸が実際に可能である一方で、それらは、好ましくは用いられない。好ましい化合物は、二量体脂肪酸の場合、特にオレフィン炭素 - 炭素二重結合および / または芳香族炭素 - 炭素二重結合を含まないか、または小さい比率でのみ含む品種の場合、ヘキサヒドロフタル酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸および二量体脂肪酸である。それらが存在する場合、対応するジカルボン酸無水物もジカルボン酸の代わりに用いてよい。

【 0 0 4 8 】

ポリエステルオリゴマー A 2) の中のカルボキシル成分 (2) としての (環式) 脂肪族モノカルボン酸の例は、例えば、2 - エチルヘキサン酸、イソノナン酸、ヤシ油脂肪酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの飽和脂肪酸である。イソノナン酸、ヤシ油脂肪酸は好ましい。

【 0 0 4 9 】

ポリエステルオリゴマー A 2) は、任意に、少なくとも 1 種の (環式) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸 (3) も含んでよいが、ポリエステルオリゴマー A 2) の中に用いられる成分 (1) ~ (3) の 10 重量 % を上回る量ではない。ヒドロキシカルボン酸の例は、1, 2 - ヒドロキシステアリン酸、6 - ヒドロキシヘキサン酸、クエン酸、酒石酸、ジメチロールプロピオン酸である。それらが存在する場合、対応するラクトンもモノヒドロキシカルボン酸の代わりに用いてよい。

【 0 0 5 0 】

ポリエステルオリゴマー A 2) は、前述した成分 (1) 、 (2) および任意に (3) からの重縮合によって製造してもよい。ここで、成分 (1) ~ (3) は、上述した特性 (計算分子量、計算ヒドロキシル官能価、ヒドロキシル価および酸価) をポリエステルポリオール A 2) のために得るような性質と量で選択される。重縮合は、溶融物中で例えば、従来のエステル化触媒の存在下で、例えば 180 ~ 250 の高い温度で、当業者に熟知された従来のプロセスを用いて行ってもよい。例えばキシレンなどの共留剤も任意に用いてよい。成分 (1) ~ (3) は多段合成プロセスまたは好ましくは単段合成プロセスで互いに反応させて、ポリエステルオリゴマー A 2) をもたらしてもよい。好ましくは、すべての成分 (1) ~ (3) を同時に初期的に導入し、合わせて加熱し、そのため任意に溶融し、互いに重縮合して、ポリエステルオリゴマー A 2) をもたらす。

【 0 0 5 1 】

水性形態へのヒドロキシ官能性結合剤 A) の変換は、アミンおよび / またはアミノアルコールなどの塩基によるポリエステルポリオール / (メタ) アクリルコポリマー混成結合剤 A) の酸基の部分中和または完全中和によって、および / または非イオン乳化剤の添加と水相への変換によって当業者に知られている従来の方式で進行してもよい。例えば蒸留によって水の添加の前または後に有機溶媒を除去してもよい。

【 0 0 5 2 】

(メタ) アクリルコポリマー A 1) およびポリエステルオリゴマー A 2) から調製されたヒドロキシ官能性結合剤 A) は、例えば、120 ~ 250 、好ましくは 140 ~ 200 mg KOH / g のヒドロキシル価および 20 ~ 50 、好ましくは 25 ~ 40 mg KOH / g の酸価を示す。

【 0 0 5 3 】

ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリルコポリマー A) に加えて、本発明による塗料組成物は、他のヒドロキシ官能性結合剤も含むことが可能である。これらの他のヒドロキシ官能性結合剤の例は、水性塗料の配合物の中で用いられる当業者に知られているヒドロキシ官能性結合剤である。用いることが可能である他のヒドロキシ官能性結合剤の例は、ヒドロキシ官能性ポリエステル、アルキド、ポリウレタンおよび / または (メタ) アクリルコポリマー A) とは異なるポリ (メタ) アクリレート樹脂である。これらの他のヒドロキシ官能性結合剤は、変性された形態を取って、例えば、(メタ) アクリレート化ポリエステル

10

20

30

40

50

または(メタ)アクリレート化ポリウレタンの形態を取って存在することも可能である。それらは個々に用いることが可能であるか、または混合することが可能である。他のヒドロキシ官能性結合剤の割合は、用いられる本発明によるヒドロキシ官能性(メタ)アクリルコポリマーの量を基準にして0~50重量%に相当することが可能である。塗料組成物は、架橋成分と反応することができる低分子反応性成分、いわゆる反応性シンナーも含むことが可能である。これらの例は、ヒドロキシ官能性反応性シンナーまたはアミノ官能性反応性シンナーである。

【0054】

ヒドロキシ官能性結合剤A)およびポリイソシアネートB)は、結合剤A)のヒドロキシル基対架橋成分B)のイソシアネート基の当量比が例えば5:1~1:5、好ましくは3:1~1:3、特に好ましくは1.5:1~1:1.5であることが可能であるようないい10割合で用いられる。他のヒドロキシ官能性結合剤および反応性シンナーを用いる場合、当量比を計算する時、それらの反応性官能基を考慮に入れるべきである。

【0055】

本発明による水性塗料組成物は、架橋剤として遊離イソシアネート基を有するポリイソシアネート(成分B)も含む。ポリイソシアネートの例は、脂肪族、脂環式、アル脂肪族および/または芳香族により結合された遊離イソシアネートを有するかなり多数の有機ポリイソシアネートである。ポリイソシアネートは室温で液体であるか、または有機溶媒の添加を通して液体になる。ポリイソシアネートは、23で1~6,000mPas、好ましくは5mPasを上回り且つ3,000mPasを下回る粘度を一般に有する。

10

【0056】

これらのポリイソシアネートは当業者に熟知されており、商業的に得ることが可能である。

【0057】

好ましいポリイソシアネートは、1.5~5、好ましくは2~4の平均NCO官能基を有する専ら脂肪族および/または脂環式により結合されたイソシアネート基を有するポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。

20

【0058】

特に適する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(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン(IPDI)、ノナントリイソシアネートおよび/またはビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタンならびにこれらのジイソシアネートのビューレット基、アロファネート基、ウレタン基および/またはイソシアヌレート基を含むそれ自体知られている誘導体に基づく「塗料ポリイソシアネート」として知られているものである。これらのジイソシアネートは、製造後過剰の親イソシアネートから好ましくは蒸留によって0.5重量%未満の残分含有率のみで遊離される。トリイソシアナトノナンなどのトリイソシアネートも用いることが可能である。

30

【0059】

立体封鎖ポリイソシアネートも適する。これらの例は、1,1,6,6-テトラメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ジブチル-ペンタ-メチルジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネートまたはm-テトラメチルキシリレンジイソシアネートおよび適切な水和同族体である。

40

【0060】

原則として、ジイソシアネートは普通の方法によって、例えば、三量化によって、または水あるいはトリメチロールプロパンまたはグリセリンなどのポリオールとの反応によって、より高い官能性の化合物に転化することが可能である。

【0061】

ポリイソシアネート架橋剤は個々に用いることが可能であるか、または混合することが可能である。

【0062】

50

これらは塗装工業で一般に用いられるポリイソシアネート架橋剤であり、文献において詳しく記載されており、商業的にも得ることができる。ポリイソシアネートは、イソシアネート変性樹脂の形態で用いることも可能である。

【0063】

好ましくないけれども、ポリイソシアネートは、共架橋剤と組み合わせて、例えば、メラミン樹脂および／またはブロックトポリイソシアネートと組み合わせて用いることが可能である。

【0064】

遊離イソシアネート基を有する疎水性ポリイソシアネートであって、親水性基で変性されていない疎水性ポリイソシアネートを架橋剤として用いることが可能であることは本発明の水性塗料組成物の利点である。水性塗料組成物の中のヒドロキシ結合剤との良好な相溶性および混和性を保証する（例えば、ポリエーテル基により変性された）親水性ポリイソシアネートが、他方で、それぞれの塗料の不十分な耐水性および耐薬品性を引き起こすことが一般的な問題である。

10

【0065】

本発明による塗料は、水、例えば全体の塗料組成物を基準にして40～70重量%およびおそらく少量の有機溶媒、例えば10重量%以下を含む。これらは、当業者に知られている塗装工業で用いられる有機溶媒、例えば、ポリマーの製造において前述した有機溶媒である。

20

【0066】

本発明による塗料組成物は顔料および／または充填剤を含むことが可能である。塗料の中で用いられる有機タイプまたは無機タイプのすべての色付与顔料および／または特殊効果付与顔料は顔料のために適する。無機カラー顔料または有機カラー顔料の例は、二酸化チタン、微粉化二酸化チタン、酸化鉄顔料、カーボンブラック、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料またはピロロピロール顔料である。特殊効果顔料の例は、例えば、アルミニウムまたは銅からの金属顔料、例えば、二酸化チタンで被覆されたアルミニウムなどの緩衝顔料、被覆マイカ、グラファイト効果顔料および酸化鉄薄膜である。充填剤の例は、二酸化珪素、硫酸バリウム、タルク、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムである。

【0067】

30

塗料組成物は普通の添加剤を含むことが可能である。これらの添加剤は、塗装工業で普通に用いられる添加剤である。こうした添加剤の例は、例えば、ベンゾトリアゾールおよびHALS（ヒンダードアミン光安定剤）化合物に基づく光安定剤、（メタ）アクリルホモポリマーまたはシリコン油に基づく流れ調節剤、高度分散珪酸または高分子ウレア化合物などのレオロジー作用剤、架橋ポリカルボン酸またはポリウレタンなどの増粘剤、発泡防止剤、湿潤剤、ポリイソシアネートによるOH官能性結合剤の架橋反応のための硬化促進剤、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸亜鉛などの有機金属塩およびトリエチルアミンなどの第三アミノ基を含む化合物である。添加剤は当業者に熟知された普通の量で添加される。

【0068】

40

透明塗料組成物または顔料入り塗料組成物のいずれかを製造することが可能である。これが二成分系であるので、塗料のために一般に用いられる顔料、充填剤および添加剤とおそらく合わせてヒドロキシル基を含む結合剤成分A）とポリイソシアネート成分B）は、塗布の直前に互いに混合するのみでよい。原則として、塗料は、塗布の前に水および／または有機溶媒で吹付粘度になお調節することが可能である。

【0069】

本発明による塗料組成物は、既知の方法を用いて、特に吹付塗布によって被着させることが可能である。得られた塗料組成物は室温で硬化させることができあるか、または例えば80以下により高い温度で押し進めることができある。しかし、それらは、例えば80～160のより高い温度でさえ硬化させることができある。

50

【 0 0 7 0 】

本発明による塗料組成物は自動車塗料および工業塗料のために適する。自動車塗料セクターにおいて、塗料は車両製造ライン塗装と車両および車両部品の塗換の両方のために用いることが可能である。車両製造ラインに関して、例えば 80 ~ 160 °C、好ましくは 110 ~ 140 °C の塗装ストーピング（焼付け）温度が用いられる。塗換に関して、例えば 20 ~ 80 °C、特に 40 ~ 60 °C の硬化温度が用いられる。塗料組成物は、80 ~ 90 °C に至る硬化温度を典型的に用いるトラック、バスおよび貨車などの大型車両および輸送車両を被覆するためにも用いることが可能である。

【 0 0 7 1 】

本発明による塗料組成物はクリアコートとして用いるために適するが、従来の顔料により着色することが可能であり、一体色のトップコート、ベースコートまたはプライマまたはシーラーなどのアンダーコートとして用いることが可能である。好ましくは、本発明による塗料組成物は、一体色のトップコートまたは透明クリアコートとして配合することが可能であり、多層被膜の一体色外側トップコート層の製造の際に、または多層被膜の外側クリアコート層の製造の際に用いることが可能である。従って、本発明は、トップコート被膜およびクリア被膜としての本発明による塗料組成物の用途ならびに特に本発明による塗料組成物から製造される多層被膜、多層被膜の一体色のトップコート層および透明クリアコート層を製造する方法にも関連する。

【 0 0 7 2 】

一体色トップコートの形態を取った塗料組成物は、例えば、通常の 1 成分充填剤層または 2 成分充填剤層に被着させることが可能である。しかし、本発明による塗料は、例えば、通常のプライマ上、例えば 2 成分工ポキシドプライマ上または電着プライマ上に充填剤層として被着させ硬化させることも可能である。

【 0 0 7 3 】

透明クリアコートの形を取った塗料組成物は、溶媒系カラーベースコート層または水性カラーベースコート層および / または効果付与ベースコート層上に、例えばウェットインウェットプロセスを用いて被着させることが可能である。この場合、カラーベースコート層および / または効果付与ベースコート層は、本発明によるクリアコートからのクリアコート層の塗布の前に、必要ならばプレコートされた基材に、特に、プレコート車両車体または車体の部品に被着される。乾燥期間後、考慮されている場合、両方の層は一緒に硬化される。従って、車両製造ライン塗装に関して、乾燥は例えば 20 ~ 80 °C で行うことが可能であり、塗換に関しては、相対空気湿度に応じて室温で 15 ~ 45 分にわたり行うことが可能である。

【 0 0 7 4 】

本発明による塗料組成物は、一体色のトップコート層および透明クリアコート層を製造するために多層被膜の中で有利に用いられる。トップコート層およびクリアコート層は、機械的作用および風化作用に対する良好な耐性を有し、良好な耐薬品性を示す。ヒドロキシ官能性結合剤 A) は、溶媒のない分散液として調製することが可能であり、従って、塗料組成物は、普通は 10 重量 % 以下の少量のみの有機共溶媒により配合することが可能である。水性塗料の中で用いられる水希釈性結合剤 A) は、疎水性において普通のポリイソシアネート架橋剤、すなわち特に親水変性されなかったポリイソシアネート架橋剤と合わせて特に有利に用いることが可能である。それらは、これらのポリイソシアネート架橋剤に高度に相溶性であり、これらと混合することにより単純に水希釈性 2 成分塗料組成物に変換することが可能である。これは、例えば、成分を単純に手で確実に混合できるべきである車両塗換における 2 成分塗料組成物のこうした用途のために特に重要である。他方、ポリイソシアネートとの良好な相溶性および混和性は、光沢および流れなどの満足な表面特性を有する塗料につながる。比較的疎水性である、すなわち、特に親水変性されていない標準塗料ポリイソシアネートは、特に大量の有機共溶媒の存在しない状態および / または高い剪断速度なしで入れ込みが行われる場合、困難を伴いつつ水性組成物に入れ込むか、または混合することが可能であるのみであることは先行技術から知られている。

10

20

30

40

50

【0075】

以下の実施例を参考することにより本発明を更に説明する。すべての部および百分率は、特に指示がない限り重量基準である。本明細書で開示されたすべての分子量はポリスチレン標準を用いる GPC (ゲル透過クロマトグラフィ) によって決定される。

【実施例】

【0076】

実施例 1 ~ 2

アクリレートコポリマー 1 およびポリエステル 1 からのシードポリマー 1 の製造

先ず、ポリエステル 1 を次の通り製造した。

【0077】

スターーラー、分離器、温度計および還流コンデンサが装着された 2 リットルの三口フラスコ内で、10 g のアジピン酸、453 g の無水ヘキサヒドロフタル酸および 532 g のヘキサンジオールを 50 g の次亜リン酸により 4 mg KOH / g の酸価に 200 で溶融エステル化した。その後、真空下で 1.5 mg KOH / g 未満の酸価に落ちるまで縮合を行った。

固体含有率 (SC) : 94.5 %

OH 値 (OHV) : 184 mg KOH / g 固体樹脂

カラーインデックス：零ガードナー

【0078】

その後、スターーラー、還流コンデンサおよび添加漏斗ならびに温度コントロールを有する三口フラスコに 6.4 g のエトキシプロパノール、7.4 g の「カルデュラ (Cardura)」(登録商標) E 10 (シェル (Shell AG)) および 6.3 g のポリエステル 1 を導入し、145 に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、2.15 g のアクリル酸、8.33 g のスチレンおよび 2.76 g のヒドロキシエチルアクリレートのモノマー混合物を 2.0 g のエトキシプロパノールに溶解させた 0.25 g の過酸化ジクミルに 2.5 時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に 30 分にわたり継続して重合した。その後、1.55 g のアクリル酸、8.68 g のイソブチルアクリレートおよび 4.36 g のヒドロキシエチルアクリレートからなる第 2 の工程に関するモノマー混合物を 0.15 g の過酸化ジクミルおよび 1.2 g のエトキシプロパノールの開始剤溶液に 2.5 時間にわたり同じ温度で同時に配分した。混合物は添加の完了後に 3 時間にわたり継続して重合した。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を 80 に冷却し、1.5 g のジメチルエタノールアミンで中和した。その後、46 g の水を添加した。以下の特性を有する溶媒のない分散液を得た。

アクリレート部分の中の第一級 OH 対第二級 OH の比 : 1 : 0.5

酸価 (AV) : 29 mg KOH / g 固体樹脂

OHV : 149 mg KOH / g 固体樹脂

中和度 : 70 %

Mw / Mn : 45000 / 4000

SC : 42 %

【0079】

アクリレートコポリマー 2 およびポリエステル 2 からのシードポリマー 2 の製造

ポリエステル 2 を次の通り製造した。

【0080】

スターーラー、分離器、温度計および還流コンデンサが装着された 2 リットルの三口フラスコ内で、222 g のイソノナン酸、300 g の無水ヘキサヒドロフタル酸および 287 g のペンタエリトリトールを 50 g の次亜リン酸により 30 mg KOH / g 固体樹脂の酸価に 200 で溶融エステル化した。

SC : 94.5 %

OHV : 264 mg KOH / g 固体樹脂

カラーインデックス：零ガードナー

10

20

30

40

50

【0081】

その後、スターラー、還流コンデンサおよび添加漏斗ならびに温度コントロールを有する三口フラスコに 0.6 g のエトキシプロパノール、10.6 g の「カルデュラ (Cardura)」(登録商標) E 10 (シェル (Shell AG)) および 26.01 g のポリエステル 2 を導入し、145 に加熱した。その後、1.9 g のアクリル酸、7 g のスチレンおよび 2.7 g のヒドロキシエチルメタクリレートのモノマー混合物を 0.8 のエトキシプロパノールに溶解させた 0.2 g の過酸化ジクミルに 2.5 時間にわたり同時に配分した。添加の完了後に重合を 30 分にわたり続けた。その後、2.2 g のアクリル酸、4.2 g のイソブチルアクリレートおよび 2.2 g のヒドロキシエチルアクリレートからなる第 2 の工程に関するモノマー混合物を 0.1 g の過酸化ジクミルおよび 0.6 g のエトキシプロパノールの開始剤溶液に 2.5 時間にわたり同時に配分した。添加の完了後に重合を 3 時間にわたり続けた。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を 80 に冷却し、1.6 g のジメチルエタノールアミンで中和した。その後、39.3 g の水を添加した。以下の特性を有する溶媒のない水性分散液を得た。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1:1.1

SC : 50 %

AV : 29 mg KOH / g 固体樹脂

OHV : 190 mg KOH / g 固体樹脂

中和度：70 %

Mw / Mn : 23000 / 2900

10

【0082】

実施例 3 ~ 4 (比較例)

EP 626432 号明細書に対応するアクリレートコポリマー 3 およびポリエステル 1 からの比較シードポリマー 3 の製造

スターラー、還流コンデンサ、添加漏斗および温度コントロールを有する三口フラスコ内に 6.3 g のジエチレングリコールモノブチルエーテル、17.7 g の「カルデュラ (Cardura)」(登録商標) E 10 および 7.0 g のポリエステルを初期的に導入し、145 に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、6.92 g のアクリル酸、2.44 g のラウリルアクリレート、2.44 g のスチレン、4.9 g のイソブチルメタクリレート、4.96 g のブタンジオールモノアクリレートおよび 7.63 g のイソブチルメタクリレートのモノマー混合物を 0.28 g の「トリゴノックス (Trigono x)」B および 1.68 g の「トリゴノックス (Trigono x)」21 に 5 時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に 2 時間にわたり継続して重合した。樹脂を 80 に冷却し、1.75 g のジメチルエタノールアミンで中和した。その後、36 g の水を添加した。

20

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1:2

AV : 26 mg KOH / g 固体樹脂

OHV : 129 mg KOH / g 固体樹脂

中和度：70 %

SC : 56 %

30

【0083】

アクリレートコポリマー 4 およびポリエステル 1 からの比較シードポリマー 4 の製造

スターラー、還流コンデンサ、添加漏斗および温度コントロールを有する三口フラスコ内に 6.1 g のエトキシプロパノール、7.04 g の「カルデュラ (Cardura)」(登録商標) E 10 および 5.93 g のポリエステル 1 を初期的に導入し、145 に加熱した。前記温度に到達すると直ぐに、2.03 g のアクリル酸、7.66 g のスチレンおよび 2.6 g のヒドロキシエチルアクリレートのモノマー混合物を 1.9 g のエトキシプロパノールに溶解させた 0.46 g の「トリゴノックス (Trigono x)」B に 2.5 時間にわたり同時に配分した。混合物は添加の完了後に 30 分にわたり継続して重合した。その後、1.46 g のアクリル酸、7.7 g のイソブチルアクリレート、3.0 g

40

50

のヒドロキシプロピルアクリレートおよび1.43gのヒドロキシエチルアクリレートからなる第2の工程に関するモノマー混合物を0.28gの「トリゴノックス(Trigono x)」Bおよび1gのエトキシプロパノールの開始剤溶液に2.5時間にわたり同じ温度で同時に配分した。添加の完了後に重合を3時間にわたり続けた。その後、溶媒を蒸留によって除去した。樹脂を80℃に冷却し、1.21gのジメチルエタノールアミンで中和した。その後、94.4gの水を添加した。

アクリレート部分の中の第一級OH対第二級OHの比：1:1.5

AV: 29mg KOH / g 固体樹脂

OHV: 149mg KOH / g 固体樹脂

中和度: 70%

10

Mw/Mn: 17800 / 3600

SC: 39.6%

【0084】

実施例5～6

シードポリマー1に基づくクリアコート(CC1)の製造

53.1部のシードポリマー1を8.8部の「ドワノール(Dowanol)」(登録商標)PnB(ダウ・ケミカル(Dow Chemical)製)および21.1部の脱イオン(DI)水と混合することによりクリアコート配合物を製造した。クリアコートを16.9部の「デスマジュール(Desmodur)」(登録商標)XP2410(エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート中で80%) (非対称HDI系ポリイソシアネート、バイエル(Bayer))と混合し、(DIN EN ISO 2431、DIN4Cupに準拠して測定して)25sの粘度に調節した。

20

【0085】

シードポリマー2に基づくクリアコート(CC2)の製造

48.6部のシードポリマー2を6.6部の「ドワノール(Dowanol)」(登録商標)PnB(ダウ・ケミカル(Dow Chemical)製)および14.5部の脱イオン(DI)水と混合することによりクリアコート配合物を製造した。クリアコートを23.1部の硬化剤「デスマジュール(Desmodur)」(登録商標)XP2410(エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート中で80%) (非対称HDI系ポリイソシアネート、バイエル(Bayer))と混合し、(DIN EN ISO 2431、DIN4Cupに準拠して測定して)25sに脱イオン水により調節した。

30

各々の場合、クリアコート1および2を40～50μmの乾燥フィルム厚さにコイル被覆シート上に吹付ガンで被着させた。35分にわたり気化除去した後、硬化を80℃で30分にわたり行った。以下の表は塗料の結果を示している。

【0086】

		CC1	CC2
光沢 -20° / 60°		84 / 91	83 / 91
曇り度		21	40
耐キシレン性 (焼付け後 1 時間)			
硬度		5	7
膨潤		6	6
硬度	再生から 1 日後	9	9
膨潤		8	8
耐水性 (焼付け後 1 時間)			
硬度	1 時間後	9	9
膨潤		10	10
硬度	再生から 1 日後	9	9
膨潤		10	10
ケーニヒ後の ペンジュラム硬度		51μm	59μm
乾燥フィルム厚さ			
1 時間後の ペンジュラム		55 / 58	92 / 92
1 日後の ペンジュラム		109 / 115	135 / 135
7 日後の ペンジュラム		132 / 127	141 / 142

【0087】

実施例 7 ~ 8

比較シードポリマー 3 および 4 に基づく比較クリアコート (CC3、CC4) の製造

52.2 部のシードポリマー 3 を 2.7 部の「ドワノール (Dowanol)」(登録商標) PnB (ダウ・ケミカル (Dow Chemical) 製) および 20.9 部の DI と混合した。硬化は 17.6 部の「デスマジュール (Desmodur)」(登録商標) X P 2410 (エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート中で 80%) (非対称 HDI 系ポリイソシアネート、バイエル (Bayer)) により進行する。粘度を DI 水により (DIN EN ISO 2431、DIN 4 Cup) に準拠して測定して) 20 s に調節した。

58.9 部のシードポリマー 4 を 8.6 部の「ドワノール (Dowanol)」(登録商標) PnB (ダウ・ケミカル (Dow Chemical) 製) および 14.7 部の DI 水と混合した。硬化は 17.8 部の「デスマジュール (Desmodur)」(登録商標) X P 2410 (エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート中で 80%) (非対称 HDI 系ポリイソシアネート、バイエル (Bayer)) により進行する。粘度を DI 水により (DIN EN ISO 2431、DIN 4 Cup) に準拠して測定して) 20 s に調節した。

【0088】

各々の場合、比較クリアコートを 40 ~ 50 μm の乾燥フィルム厚さにコイル被覆シート上に吹付ガンで被着させた。35 分にわたり気化除去した後、硬化を 80 °C で 30 分にわたり行った。以下の表は塗料の結果を示している。

【0089】

10

20

30

40

50

		CC 3	CC 4
光沢 -20° / 60°		79 / 88	85 / 91
曇り度		15	11
耐キシレン性 (焼付け後 1 時間)			
硬度		1	2
膨潤		2	4
硬度	再生から 1 日後	9	9
膨潤		10	9
耐水性 (焼付け後 1 時間)			
硬度		9	9
膨潤		10	10
硬度	再生から 1 日後	9	9
膨潤		10	10
ケーニヒ後の ペンジュラム硬度		62μm	51μm
1 時間後の ペンジュラム		6 / 6	44 / 40
乾燥フィルム厚さ			
1 日後の ペンジュラム		16 / 16	98 / 101
7 日後の ペンジュラム		22 / 23	124 / 121

10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

適切なポリイソシアネート硬化剤との本発明により用いられるシードポリマーの良好な相溶性 / 混和性は、比較クリアコートを基準にして本発明によるクリアコートの改善された耐キシレン性および耐水性ならびに改善されたペンジュラム硬度から明らかである。

【 0 0 9 1 】

試験方法

キシレン試験

フィルターパッドをキシレンに浸漬した。フィルターパッドを試験流体から個々に引き上げ、一旦過剰の液体を抜いてしまうと、滑らかな面を試験塗料の上にして置き、直ちに時計皿で覆った。3 分後、フィルターパッドを除去し、露出した試験表面を隅々まで拭いた。その後、指の爪で引っ搔く（指爪試験）とともに試験塗料の非露出部分と比較することにより硬度を直ちに評価した。膨潤を目視で評価した。評価を以下の尺度によって行った。

【 0 0 9 2 】

水試験

脱イオン水の滴をピペットで試験塗料上に置いた。滴を 15 分後に除去し、露出した試験表面を拭いて乾かした。その後、指の爪で引っ搔くとともに試験塗料の非露出部分と比較することにより硬度を直ちに評価した。膨潤を目視で評価した。評価を以下の尺度によつて行った。

【 0 0 9 3 】

		硬度	膨潤
10	完全	貫入なし	膨潤なし
9	優		
8	優良	極僅かな貫入	極僅かな膨潤
7	良～優良		
6	良	僅かな貫入	僅かな膨潤
5	完全には許容でない良		
4	並	中程度に強い貫入	中程度に強い膨潤
3	劣並		
2	劣	強い貫入	強い膨潤
1	超劣		
0	不可	極めて強い貫入	極めて強い膨潤

10

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. A) 少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性結合剤と、

B) 遊離イソシアネート基を有する少なくとも 1 種のポリイソシアネート架橋剤と、
を含む水性塗料組成物であって、

20

成分 A) が、

A 1) I) 以下のモノマー：

a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 20 ~ 65
重量 % と、

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー 5
~ 20 重量 % と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 0 ~ 15 重量 % と、

d) 少なくとも 1 種の他の重合性不飽和モノマー 5 ~ 70 重量 % と、

(但し、成分 a) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)

を第 1 の工程で重合させるとともに、

30

I I) 以下のモノマー：

b) 成分 a) とは異なる少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性不飽和モノマー
15 ~ 40 重量 % と、

c) 不飽和酸官能性モノマー 5 ~ 30 重量 % と、

d) 他の重合性不飽和モノマー 30 ~ 80 重量 % と、

(但し、成分 b) ~ d) の重量 % は 100 重量 % になる)

を少なくとも 1 つの更なる工程で重合させることによる非水相中で行われるラジカル共重合によって得られる、 60 ~ 250 mg KOH / g のヒドロキシル価と 5 ~ 50 mg KOH / g の酸価を有する少なくとも 1 種の水希釈性ヒドロキシ官能性 (メタ) アクリルコポリマー 40 ~ 95 重量 % と、

40

(但し、(メタ) アクリレート A 1) コポリマーの中の第一級ヒドロキシル基対第二級ヒドロキシル基の比は 1 : 0 . 1 ~ 1 : 1 . 2 であり、前記第二級ヒドロキシル基の少なくとも 80 % はモノマー a) から生じる)

A 2) 少なくとも 1 種の水希釈性ポリエステルオリゴマー 5 ~ 60 重量 % と、

を含み、成分 A 1) および A 2) の重量 % の合計が 100 重量 % になり、成分 A 1) の製造のためのラジカル重合が成分 A 2) の存在下で少なくとも部分的に行われ、および / または成分 A 2) が重合中または重合の完了後に添加される水性塗料組成物。

2. 前記 (メタ) アクリルコポリマー A 1) が 80 ~ 170 mg KOH / g のヒドロキシル価と 10 ~ 35 mg KOH / g の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

3. 前記ポリエステルオリゴマー A 2) が 200 ~ 4000 の計算分子量、 80 ~ 400

50

mg KOH/g のヒドロキシル価および $0 \sim 35 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

4. 前記ヒドロキシ官能性結合剤 A) が $120 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価および $20 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する、上記 1 に記載の塗料組成物。

5. (メタ)アクリレートコポリマー A 1) が、

a) モノエポキシエステルと不飽和酸官能性モノマーの反応生成物 $20 \sim 50$ 重量 % と、

b) , - オレフィン系不飽和モノカルボン酸から誘導された少なくとも 1 種のヒドロキシアルキルエステル $10 \sim 30$ 重量 % と、

c) 少なくとも 1 種の不飽和酸官能性モノマー $5 \sim 15$ 重量 % と、

d 1) 少なくとも 1 種のビニル芳香族重合性不飽和モノマー $15 \sim 25$ 重量 % と、

d 2) (メタ)アクリル酸と炭素原子数 $1 \sim 20$ の脂肪族一価の分岐または直鎖および環式アルコールの少なくとも 1 種のエステル $5 \sim 30$ 重量 % と、

を含む、上記 1 に記載の塗料組成物。

6. 上記 1 に記載の塗料組成物を用いて基材上に多層被膜を製造し、前記被膜を硬化させる方法。

7. 外側顔料入りトップコート層および外側透明クリアコート層からなる群から選択された被膜層の塗布および硬化を含む多層被膜の被膜層として被膜層を製造する方法であって、上記 1 に記載の塗料組成物からの前記被膜層が被着される方法。

8. 前記基材が自動車車体、自動車車体の部品またはそれらの混合品を含む、上記 6 に記載の方法。

9. 前記基材が自動車車体、自動車車体の部品またはそれらの混合品を含む、上記 7 に記載の方法。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ベッカー ヴィーブケ
ドイツ連邦共和国 4 5 2 8 9 エッセン エルフェンホルツフェルト 1 0

(72)発明者 デューコフレ フォルカー
ドイツ連邦共和国 4 2 1 1 9 ヴッペルタール カール テオドル シュトラーセ 1 9

(72)発明者 フロスバッハ カルメン
ドイツ連邦共和国 4 2 2 8 7 ヴッペルタール マルペ 4 1

(72)発明者 クロイザー ブリギット
ドイツ連邦共和国 4 2 3 6 9 ヴッペルタール エリアス エラー シュトラーセ 9 2

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特表平 11 - 506477 (JP, A)
特開平 06 - 172705 (JP, A)
特開平 07 - 026205 (JP, A)
特表平 08 - 512338 (JP, A)
特開平 07 - 041523 (JP, A)
特表平 10 - 508338 (JP, A)
特表 2005 - 522560 (JP, A)
米国特許第 05773513 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 175/06

B05D 7/24

C09D 5/00

C09D 7/12

C09D 175/04