

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5405018号
(P5405018)

(45) 発行日 平成26年2月5日 (2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013.11.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 8 G 18/40 (2006.01)

C O 9 D 5/03 (2006.01)

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 167/00 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 8 G 18/40

C O 9 D 5/03

C O 9 D 7/12

C O 9 D 167/00

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-505514 (P2007-505514)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成17年4月2日 (2005.4.2)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2007-530757 (P2007-530757A)		Bayer Material Scien ce AG
(43) 公表日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/003464	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02005/095482		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		弁理士 山田 卓二
審判番号	不服2012-21686 (P2012-21686/J1)	(74) 代理人	100104592
審判請求日	平成24年11月2日 (2012.11.2)		弁理士 森住 憲一
(31) 優先権主張番号	102004017005.3	(74) 代理人	100162710
(32) 優先日	平成16年4月2日 (2004.4.2)		弁理士 梶田 真理奈
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離産物を含まない、低焼付温度を有するポリウレタン粉末被覆剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) A 1) O H 価 1 5 ~ 2 0 0 m g K O H / g および平均分子量 4 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 を有する少なくとも 1 つのポリマーポリオールからなり、4 0 未満で固体形態および 1 3 0 超で液体形態で存在し、カルボキシル基含量 (C O O H (分子量 = 4 5) としての計算値) 0 . 5 ~ 2 . 0 重量 % を有するヒドロキシ官能性結合剤成分と、

B) ウレトジオン基を含有し、4 0 未満で固体形態および 1 2 5 超で液体形態で存在する、脂肪族および / または脂環族ジイソシアネートに基づく重付加化合物と、

C) 硬化触媒としての少なくとも 1 つの亜鉛化合物と、

D) 平均分子量 2 0 0 ~ 5 0 0 0 を有する、カルボキシル基に反応性の基含有成分とを含んでなり、

但し、成分 A) および B) は、成分 A) の各ヒドロキシ基に対して 0 . 8 ~ 2 . 2 個の成分 B) のイソシアネート基が存在するような量比で存在し、ここで成分 B) のイソシアネート基は、ウレトジオン基として二量体形態で存在するイソシアネート基と遊離イソシアネート基との合計を示すと理解され、

成分 A) および D) は、成分 A) の各カルボキシル基に対して 0 . 8 ~ 2 . 0 個の成分 D) のカルボキシル基に反応性の基が存在するような量比で存在し、

成分 A) ~ D) の全量中の成分 C) の割合は 0 . 0 5 ~ 5 重量 % であり、

成分 B) はカルボキシル基を含有せず、

成分 B) は、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-および/または4,2'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1,3-ジイソシアナト-2(4)-メチルシクロヘキサンまたはこれらのジイソシアネートの混合物に基づく重付加化合物、並びに少なくとも1重量%のカルボン酸エステル基(CO_2 (分子量 = 44)としての計算値)および/またはカーボネート基(CO_3 (分子量 = 60)としての計算値)を有する重付加化合物からなる群から選択される、
ポリウレタン粉末被覆剤であって、110 ~ 150 未満の温度で硬化する粉末被覆剤。

【請求項2】

成分 A) が、A2) 少なくとも1つのカルボキシル基を含有し、ウレトジオン基を含有せず、20個までの炭素原子を含有する脂肪族、脂環族、芳香族および/またはヘテロ芳香族の一塩基性または多塩基性カルボン酸、並びにポリカルボキシポリエステルおよびポリカルボキシポリアクリレートからなる群から選択される少なくとも1つの成分をさらに含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の粉末被覆剤。

10

【請求項3】

成分 B) が遊離イソシアネート基をさらに含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の粉末被覆剤。

【請求項4】

E) 粉末被覆剤技術から既知のさらなる補助物質および添加剤をさらに含んでなることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の粉末被覆剤。

20

【請求項5】

成分 A1) は、示差熱分析法(DTA)により決定される軟化点40 ~ 120、OH価25 ~ 200および平均分子量1000 ~ 5000を有するヒドロキシル基含有ポリエステルからなることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の粉末被覆剤。

【請求項6】

硬化触媒 C) は、少なくとも1つの有機亜鉛化合物からなることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の粉末被覆剤。

【請求項7】

アセチルアセトン酸亜鉛を、硬化触媒 C) として使用することを特徴とする、請求項6に記載の粉末被覆剤。

30

【請求項8】

ポリエポキシドおよび/またはβ-ヒドロキシアシルアミドを、成分 D) として使用することを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載の粉末被覆剤。

【請求項9】

70 ~ 82重量%のテレフタル酸ジグリシジルエステルと18 ~ 30重量%のトリメリット酸トリグリシジルエステルとの混合物を成分 D) として使用することを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載の粉末被覆剤。

【請求項10】

テトラアルキルアンモニウム塩および/またはテトラアルキルホスホニウム塩を、成分 E) として使用することを特徴とする、請求項4~9のいずれかに記載の粉末被覆剤。

40

【請求項11】

成分 A) および B) は、成分 A) の各ヒドロキシル基に対して1.0 ~ 2.0個の成分 B) のイソシアネート基が存在するような量比で存在し、ここで成分 B) のイソシアネート基は、ウレトジオン基として二量体形態で存在するイソシアネート基と遊離イソシアネート基との合計を示すと理解され、

成分 A) および D) は、成分 A) の各カルボキシル基に対して1.0 ~ 1.5個の成分 D) のカルボキシル基に反応性の基が存在するような量比で存在し、および成分 A) ~ D) の全量中の成分 C) の割合は、0.1 ~ 3重量%であることを特徴とする、請求項1~10のいずれかに記載の粉末被覆剤。

【請求項12】

50

基材を被覆するための、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の粉末被覆剤の使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の粉末被覆剤から得られ得るポリマーフィルムで被覆された基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分離しない、低焼付温度を有するポリウレタン粉末被覆剤に関する。

【背景技術】

【0002】

一層厳しい環境立法の圧力下、高固体ラッカーおよび水性被覆系に加えて粉末被覆剤の開発は、近年、益々重要になっている。付与の間に如何なる有害な溶媒も放出しない粉末被覆剤は、非常に高度の材料利用性を伴い加工することができ、したがって、特に環境に優しく、経済的であると考えられる。

【0003】

定性的に特に高いグレードの耐光性および耐候性被覆物は、ポリウレタンに基づく熱硬化性粉末被覆剤を用いて製造することができる。現在、上市されているポリウレタン(PUR)粉末被覆剤は、一般に、固体のブロック脂肪族または通常の脂環族ポリイソシアネートで硬化される固体ポリエステルポリオールからなる。しかしながら、これらの系は、ブロック剤として使用される化合物が熱的架橋の間に分離して大部分が逃げってしまうという欠点を有する。したがって、それらを加工する場合、技術的理由ならびに生態学および労働安全性の理由のため、特別な予防措置を採用して排気を浄化しおよび/またはブロック剤を回収しなくてはならない。

【0004】

ブロック剤の放出を避けるための可能性のある一つの方法は、ウレトジオン基を含有する既知のPUR粉末被覆剤架橋剤(例えば、独国特許公開DE-A 2 312 391、独国特許公開DE-A 2 420 475、欧州特許公開EP-A 0 045 994、欧州特許公開EP-A 0 045 996、欧州特許公開EP-A 0 045 998、欧州特許公開EP-A 0 639 598または欧州特許公開EP-A 0 669 353)を使用することである。これらの生産物に関して、ウレトジオン基の遊離イソシアネート基への熱的逆開裂およびそれらのヒドロキシ官能性結合剤との反応は、架橋原理として使用される。しかしながら、実際、ウレトジオン粉末被覆剤架橋剤は、今日まで、限定的にしか使用されていない。この理由は、内部ブロックイソシアネート基の比較的低い反応性にある。内部ブロックイソシアネート基は、概して、少なくとも160 °Cの焼付温度を必要とする。

【0005】

特にヒドロキシル基含有反応体の存在下、ウレトジオン基の分離が約100 °Cを発端とするかなりの範囲に早くも起こることは既知であるけれども、この温度領域内の反応は、それでもゆっくりと進行するので、ラッカーフィルムの完全な硬化には数時間の時間(これは、実用のためには非現実的な長さである)が必要とされる。独国特許公開DE-A 2 420 475、独国特許公開DE-A 2 502 934または欧州特許公開EP-A 0 639 598においては110 °C

を発端とする温度で早くも、および独国特許公開DE-A 2 312 391においては90 °Cからの温度でさえも、ウレトジオン基含有粉末被覆剤系のための可能性のある焼付条件として挙げられているが、しかしながら、特に記載された実施例は、十分に架橋された被覆物が、これらの刊行物に記載された粉末被覆剤を使用して、最大30分の実用に適した焼付時間下、150 °C ~ 160 °Cの温度からのみ出発して得られ得ることを示している。これらの刊行物は、商業的に適した規模で、実際に、150 °C ~ 160 °Cよりも低い温度で早くも完全に硬化し得る粉末被覆剤をどのように製造するか、についての如何なる情報も与えない。

【0006】

適当な触媒の併用による、ウレトジオン架橋PUR粉末被覆剤の硬化を促進する試みは

10

20

30

40

50

十分に行われている。この目的のため、種々の化合物、例えば、ポリウレタン化学から既知の有機金属触媒、例えば、酢酸スズ(II)、オクチル酸スズ(II)、エチルカプロン酸スズ(II)、ラウリン酸スズ(II)、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート(例えば、欧州特許公開EP-A 0 045 994、欧州特許公開EP-A 0 045 998、欧州特許公開EP-A 0 601 079、国際公開WO 91/07452または独国特許公開DE-A 2 420 475)、塩化鉄(III)、塩化亜鉛、2-エチルカプロン酸亜鉛およびグリコール酸モリブデン、第三級アミン、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチルアミン、N,N-エンドエチレン-ピペラジン、N-メチルピペリジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノ-シクロヘキサンおよびN,N'-ジメチルピペラジン(例えば、欧州特許公開EP-A 0 639 598)またはN,N,N'-三置換アミジン、特に二環式アミジン、例えば、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)(例えば、欧州特許公開EP-A 0 803 524)が提案されている。

10

【0007】

これらの触媒のなかで、上記二環式アミジンは、最低の焼付温度を可能にする。しかしながら、それらは、同時に多くの適用分野に受け入れ難いほどに高い焼付黄変(変色)を導く。この理由のため、アミジンにより触媒されたウレトジオン系は、今日まで、幅広い市場浸透を達成していない。実際、今日では、ルイス酸(特に上記タイプの有機スズ化合物)が、通常、触媒として使用される。これらの化合物は、信頼性および再現性のある様式で、例えば、150の温度にて30分以内に、または、より短いサイクル時間が所望される場合、例えば、180にて15分以内に、完全に反応して黄変安定性で良好な耐溶剤性および弾性を有する被覆物を形成することができる、ブロック剤を含有しないウレトジオン粉末被覆剤の処方物を可能にする。

20

さらに、非常に特別には、複合粉末被覆剤処方物は、焼付温度のさらなる低下を可能にする。

【0008】

欧州特許EP-B 1 137 689の教示によれば、ルイス酸触媒(例えば、上記スズまたは亜鉛化合物など)は、酸性基(例えば、カルボキシル基など)によって阻害される。したがって、それらの完全な触媒活性は、ウレトジオン粉末被覆剤系において、使用されるヒドロキシ官能性結合剤がカルボキシル基を含有しない場合にのみ認められ得る。この理由のため、結合剤中になお存在し得るカルボキシル基をできるだけ完全に変換してそれらを系から除くために、十分な量のカルボキシル基に反応性の剤(例えば、エポキシド)が、この刊行物に記載された、通常のヒドロキシ官能性結合剤、ウレトジオン基含有架橋剤、および特別なルイス酸触媒からなる粉末被覆剤に添加される。このように、ポリウレタン粉末の反応性を、約120の温度から出発して硬化の開始が早くも起こるような程度に増大することができる。

30

【0009】

酸によらずに触媒された粉末被覆剤の増大した反応性は、専ら薄層クロマトグラフィー調査によって欧州特許EP-B 1 137 689の実施例に示されている。ラッカー技術調査の結果は、開示されていない。我々独自の現実の粉末被覆剤処方物を使用する実験は、欧州特許EP-B 1 137 689に挙げられた条件下、すなわち、最大で5 mg KOH / gの低酸価のポリオールを使用し、および対応量のエポキシドを添加する条件下、架橋被覆物は、120の温度から出発して早くも得られ得ることを裏付けている。しかしながら、これらは、強い表面構造および光沢の欠如に反映される、完全に不適切な流動挙動を示す。

40

【0010】

また、エポキシドとの反応によってポリエステル樹脂の阻害性カルボキシル基残渣を除去することによる、ルイス酸で触媒されたウレトジオン粉末被覆剤の反応性の増大の可能性も、Metalloberfläche, No. 55 (2001)、6、第52～54頁中に議論されている。同様に、この刊行物は、完全硬化ラッカーフィルムは、市販の通常の粉末被覆剤樹脂および硬化剤を温度130および焼付時間30分で使用することによって得られ得るが、しかしながら、これらは乏しい流動挙動を示すという事実言及している。この場合、不満足な

50

流動の原因は、160 超の焼付温度に関して特に開発され、したがって、低温での適用に観念的に適当でない市販の原材料の使用にある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明の目的は、ちょうど欧州特許EP-B 1 137 689の系のような低焼付温度で対応する短い焼付時間で硬化して、高反応性に関わらず、非常に良好な表面特性、特に優れた流動挙動を示す完全架橋ラッカーフィルムを与える、分離しない、および容易に入手可能な市販の通常の結合剤成分に基づく新規PUR粉末被覆剤を提供することであった。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本目的は、カルボキシル基の所定の最小限含量を有する結合剤に基づく、亜鉛で触媒されたウレトジオン粉末被覆剤を提供することによって達成された。

【0013】

本発明は、分離しない、およびウレトジオン粉末被覆剤架橋剤、通常のヒドロキシ官能性結合剤、亜鉛触媒ならびに系に存在するカルボキシル基に対して少なくとも当モル量のカルボキシル基に反応性の化合物からなるPUR粉末被覆剤を使用することによって、弾性および耐溶剤性の顕著な流動挙動の被覆物が、少なくとも6 mg KOH / gの酸価を有する(すなわち、比較的高残留量のカルボキシル基を有する)粉末被覆剤ポリオールを結合剤として使用する場合、110 を発端とする温度にて早くも得られ得るが、一方、カルボキシル基を含まない、またはカルボキシル基低含量の結合剤を使用する場合、その他の点では同一条件下、上記のような無視できない流動障害を導くという驚くべき観察に基づく。

20

【0014】

カルボキシル基の存在は、ウレトジオン架橋に対するルイス酸の触媒活性を低減し、したがって、カルボキシル基含量は、該反応性およびその結果として架橋温度に対して顕著な影響を与えるけれども、欧州特許EP-B 1 137 689に記載された粉末被覆剤結合剤は、それらのOH基含量によって専ら規定されている。反応系におけるカルボキシル基の許容される最大含量または実際の必要最小限含量の詳細は記載されていない。その実施例は、結合剤成分として、酸価 5 mg KOH / gを有するポリエステルポリオールならびに実質的に酸非含有のポリカプロラク톤を単に記載し、したがって、できるだけ低い酸価を有する結合剤の使用を提案している。

30

【0015】

本発明は、

A) A1) OH価15 ~ 200 mg KOH / gおよび平均分子量(官能価およびヒドロキシル含量から計算可能またはゲル透過クロマトグラフィーによって決定可能) 400 ~ 10,000を有する少なくとも1つのポリマーポリオールと、

必要に応じて

A2) 少なくとも1つのカルボキシル基を含有する少なくとも1つの成分と

40

からなり、40 未満で固体形態および130 超で液体形態で存在し、カルボキシル基含量(COOH(分子量 = 45)としての計算値) 0.5 ~ 2.0重量%を有するヒドロキシ官能性結合剤成分と、

B) ウレトジオン基と必要に応じて遊離イソシアネート基とを含有し、40 未満で固体形態および125 超で液体形態で存在する、脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートに基づく重付加化合物と、

C) 硬化触媒としての少なくとも1つの亜鉛化合物と、

D) 平均分子量200 ~ 5000を有する、カルボキシル基に反応性の基含有成分と、

必要に応じて

E) 粉末被覆剤技術から既知のさらなる補助物質および添加剤と

50

を含んでなり、

但し、成分 A) および B) は、成分 A) の各ヒドロキシル基に対して 0.8 ~ 2.2 個の成分 B) のイソシアネート基が存在するような量比で存在し、ここで成分 B) のイソシアネート基は、ウレトジオン基として二量体形態で存在するイソシアネート基と遊離イソシアネート基との合計を示すと理解され、

成分 A) および D) は、成分 A) の各カルボキシル基に対して 0.8 ~ 2.0 個の成分 D) のカルボキシル基に反応性の基が存在するような量比で存在し、

ここで 4 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族および / または脂環族ジカルボン酸および / または 4 ~ 18 個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシカルボン酸を成分 A 2) として併用する場合、成分 A)、B) および D) の全量中の成分 A 2) および D) の割合は 10 重量 % 未満であり、および

成分 A) ~ E) の全量中の成分 C) の割合は 0.05 ~ 5 重量 % である、
ポリウレタン粉末被覆剤を提供する。

【0016】

また、本発明は、任意の適当な耐熱性基材、すなわち、焼付温度にて所望されない物理的变化(機械的特性)または幾何学的変化(形状)を受けないものを被覆するための、この粉末被覆剤の使用を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の粉末被覆剤における成分 A) は、0.5 ~ 2.0 重量 % のカルボキシル基含量 (COOH (分子量 = 45) としての計算値) を有し、40 未満で固体形態で存在し、および 130 超で液体形態で存在し、少なくとも 1 つのポリマーポリオール A 1) と必要に応じて少なくとも 1 つのカルボキシル基を含有する少なくとも 1 つの成分 A 2) とからなるヒドロキシ官能性結合剤成分である。

【0018】

ポリマーポリオール A 1) として、結合剤成分 A) は、OH 価 15 ~ 200 mg KOH / g (好適には 25 ~ 150 mg KOH / g) を有し、平均分子量 (官能価およびヒドロキシル含量から計算可能) 400 ~ 10,000 (好適には 1000 ~ 5000) を有する粉末被覆剤技術から既知の任意のヒドロキシル基含有結合剤を含有し得る。該ポリオール成分 A 1) は、2.0 重量 % まで、好適には 1.6 重量 % まで、特に好適には 1.2 重量 % までのカルボキシル基を含有し得る。

【0019】

このような結合剤は、例えば、ヒドロキシル基含有ポリエステル、ポリアクリレートまたはポリウレタン、例えば、欧州特許公開 EP-A 0 045 998 または欧州特許公開 EP-A 0 254 152 中に粉末被覆剤結合剤として例示の目的で記載されているものなど、ならびに、このような樹脂の任意の混合物である。

【0020】

好適にはポリオール成分 A 1) は、その軟化点 (示差熱分析法 (DTA) によって決定される) が、40 ~ 120 の温度範囲、特に好適には 45 ~ 110 の温度範囲にあるヒドロキシル基含有ポリエステルである。

【0021】

必要に応じて、本発明の粉末被覆剤の結合剤成分 A) は、ポリオール A 1) に加えて、カルボキシ官能性成分 A 2) も含有し得る。

成分 A 2) は、例えば、20 個までの炭素原子を含有し、および必要に応じて (例えば、ハロゲン原子によって) 置換されていてもよく、および / または不飽和であり得る、脂肪族、脂環族、芳香族および / またはヘテロ芳香族の任意の適当な一塩基性または多塩基性カルボン酸である。

【0022】

適当なカルボン酸 A 2) は、例えば、46 ~ 370 の分子量範囲にあるもの、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カ

10

20

30

40

50

プリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イコサン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、エイコサン二酸、異性体シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フェニルエタン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸または異性体ピリジンジカルボン酸などである。

【0023】

また、適当なものは、ヒドロキシカルボン酸、例えば、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸またはサリチル酸、オキソカルボン酸、例えば、ビルビン酸またはアセト酢酸など、および不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸または桂皮酸などである。

【0024】

また、成分A2)として適当なものは、独国特許公開DE-A 1 992 5543、第3頁第62行～第4頁第58行に記載されているような、カルボキシ官能性ポリマー、特に粉末被覆剤技術から結合剤として既知の、10～150mg KOH/g(好適には30～60mg KOH/g)の範囲にある酸価を有する、ポリカルボキシポリエステルおよびポリカルボキシポリアクリレートである。

【0025】

特に適当なカルボキシ官能性成分A2)は、40～160の範囲の融点を有する、4～20個の炭素原子を有する飽和の一塩基性または多塩基性脂肪族および/または脂環族カルボン酸、上記ポリカルボキシポリエステルまたはこのような成分の任意の混合物である。上記ポリカルボキシポリエステルは、最も好適である。

【0026】

必要に応じて併用されるポリマーポリオールA1)およびカルボキシ官能性成分A2)は、本発明の粉末被覆剤において、A1)と必要に応じてA2)とからなる結合剤成分A)が0.5～2.0重量%、好適には0.6～1.6重量%、特に好適には0.8～1.2重量%のカルボキシル基を含有するようになる量比で用いられる。これは、本発明の粉末被覆剤ポリマーにおいて、0.5重量%未満、好適には0.6重量%未満、特に好適には0.8重量%未満のカルボキシル基を含有するポリオールA1)が使用される場合、カルボキシ官能性成分A2)の併用が必要不可欠であることを意味する。

【0027】

欧州特許EP-B 0 744 421から、結合剤系全体(補助物質および添加剤を含まない)中のジカルボン酸および/またはヒドロキシカルボン酸およびカルボキシル基に反応性の架橋剤成分の割合が少なくとも10重量%である場合、ヒドロキシ官能性結合剤およびウレトジオン基含有架橋剤に加えて、低分子量ジカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸ならびにカルボキシル基に反応性の基含有架橋剤成分を含有する粉末被覆剤は、硬化して完全艶消ラッカーフィルムを形成することは既知である。

【0028】

本発明の粉末被覆剤に関して、このことは、上記4～20個の炭素原子を有する脂肪族および/または脂環族ジカルボン酸および/または4～18個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシカルボン酸を成分A2)として併用する場合、成分A)、B)およびD)の全量中の成分A2)およびD)の割合は、10重量%未満、好適には最大で9重量%、特に好適には最大で8重量%であり得、これにより光沢被覆物が得られることを意味する。

【0029】

本発明の粉末被覆剤において、ヒドロキシ官能性結合剤A)は、ヒドロキシル基に反応性の架橋剤成分B)と組み合わせられる。該成分B)は、40未満で固体形態および125超で液体形態で存在し、ウレトジオン基と必要に応じて遊離イソシアネート基とを含有し、および脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートに基づく、特に1,6-ヘキサメ

10

20

30

40

50

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(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-および/または4,2'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1,3-ジイソシアナト-2(4)-メチルシクロヘキサンまたはこれらのジイソシアネートの任意の混合物に基づく、重付加化合物である。

【0030】

ウレトジオン基含有ポリイソシアネートと、イソシアネート基に反応性の二官能性および必要に応じて単官能性の化合物(特に二価および必要に応じて一価アルコール)との反応によるこのような重付加化合物の製造は、原理上既知であり、例えば、独国特許公開DE-A 2 420 475、欧州特許公開EP-A 0 045 996、欧州特許公開EP-A 0 045 998、欧州特許公開EP-A 0 639 598、欧州特許公開EP-A 0 669 353、欧州特許公開EP-A 1 024 158または国際公開WO 04/005363に記載されている。成分B)として適当なウレトジオン基と必要に応じて遊離イソシアネート基とを含有する重付加化合物は、通常、3~19重量%のウレトジオン基含量($C_2N_2O_2$ (分子量=84)としての計算値)および0~6.0重量%の遊離イソシアネート基含量($NC=O$ (分子量=42)としての計算値)を有する。これらの化合物の融点または融点範囲は、通常、40~125の温度範囲内にある。

【0031】

成分B)として特に好適なウレトジオン基含有重付加化合物は、1重量%である最小限含量のカルボン酸エステル基(CO_2 (分子量=44)としての計算値)および/またはカーボネート基(CO_3 (分子量=60)としての計算値)を有するものである。また、これらの特に好適なウレトジオン基含有重付加化合物も既に知られている。それらは、例えば、欧州特許公開EP-A 0 639 598、欧州特許公開EP-A 1 024 158、欧州特許EP-B 1 063 251または国際公開WO 04/005363に記載されるように製造することができる。

【0032】

成分B)は、本発明の粉末被覆剤において、結合剤成分A)の各ヒドロキシル基に対して0.8~2.2個、好適には1.0~2.0個、特に好適には1.2~1.8個の成分B)のイソシアネート基が存在するような量で使用される。これに関して、「成分B)のイソシアネート基」は、ウレトジオン基として二量体形態で存在するイソシアネート基と遊離イソシアネート基との合計を示すと理解される。

【0033】

硬化を促進するため、本発明の粉末被覆剤は、硬化触媒として少なくとも1つの亜鉛化合物C)を含有する。適当な触媒C)は、任意の無機または有機亜鉛化合物、例えば、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、フッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、リン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、チタン酸亜鉛、ヘキサフルオロケイ酸亜鉛、亜硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、シクロヘキサン酪酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタン二酸亜鉛、トリフルオロ酢酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛およびジメチルジチオカルバミン酸亜鉛など、またはこのような化合物の任意の混合物である。

アセチルアセトン酸亜鉛は、触媒C)として好適である。

亜鉛触媒C)は、本発明の粉末被覆剤において、成分A)~E)の全量基準で0.05~5重量%、好適には0.1~3重量%の量で使用される。

【0034】

本発明の粉末被覆剤中に含有される成分D)は、カルボキシル基に反応性の基を含有し、および平均分子量200~5000、好適には200~2000、特に好適には250~1000を有する化合物であり、例えば、通常、粉末被覆剤技術においてカルボキシル基含有粉末被覆剤結合剤のための架橋剤成分として使用され得るものである。

【0035】

適当な成分D)は、例えば、自体既知のポリエポキシド、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)およびトリグリシジルウラゾールまたはそれらのオリゴマー、グ

10

20

30

40

50

リシジルエーテル、例えば、ビスフェノール A に基づくグリシジルエーテルなど、グリシジル官能性コポリマー、例えば、既知のメタクリル酸グリシジル(GMA樹脂)など、ならびにグリシジルエステル、例えば、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸およびヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステルなど、またはこのようなポリエポキシドの任意の混合物である。

【0036】

また、適当な成分 D) は、例えば、カルボキシル基含有ポリエステルのための架橋剤成分として欧州特許公開 EP-A 0 322 834 に記載されているような、例えば、 β -ヒドロキシアルキルアミド基含有化合物である。このような β -ヒドロキシアルキルアミドの製造は、通常、200 までの温度での有機ポリカルボン酸エステルと β -ヒドロキシアルキルアミンとの塩基触媒反応によって、同時にこれにより形成されるアルコールの留去を伴い行う。

10

【0037】

本発明の粉末被覆剤において、成分 D) として好適に使用されるものとしては、テレフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル、TGIC またはジカルボン酸部分に 4 ~ 12 個の炭素原子を有する飽和ジカルボン酸エステルに基づく β -ヒドロキシアルキルアミド、またはこれらの化合物の任意の混合物が存在する。特に好適には成分 D) は、70 ~ 82 重量%のテレフタル酸ジグリシジルエステルと 18 ~ 30 重量%のトリメリット酸トリグリシジルエステルとの混合物からなる。

20

【0038】

成分 D) は、本発明の粉末被覆剤において、好適には少なくとも等モル量の成分 D) のカルボキシル基に反応性の基が、成分 A) の各カルボキシル基に対して存在するような量で使用される。しかしながら、例えば、特に低い溶融粘度を有するポリオール成分 A 1) を使用する場合、半化学量論的モル量のカルボキシル基に反応性の基を用いる反応は、カルボキシル基の阻害効果を取り消すのにもはや十分である可能性があり、その結果、本発明の粉末被覆剤において、カルボキシル基に反応性の基とカルボキシル基との比は、0.8 ~ 2.0、好適には 1.0 ~ 1.5、特に好適には 1.0 ~ 1.3 の範囲であり得る。

【0039】

必要に応じて、本発明の粉末被覆剤は、粉末被覆剤技術から既知のさらなる補助物質および添加剤 E) を含有し得る。

30

これらとしては、例えば、通常のポリウレタン触媒、例えば、アルミニウムトリ(エチルアセトアセテート)、ヘキサン酸スズ(II)、n-オクタン酸スズ(II)、2-エチル-1-ヘキサン酸スズ(II)、エチルカブロン酸スズ(II)、ラウリン酸スズ(II)、パルミチン酸スズ(II)、酸化ジブチルスズ(IV)、二塩化ジブチルスズ(IV)、二酢酸ジブチルスズ(IV)、ジマレイン酸ジブチルスズ(IV)、ジラウリン酸ジブチルスズ(IV)、二酢酸ジオクチルスズ(IV)、グリコール酸モリブデン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンまたは 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンなど、またはこのような触媒の任意の混合物が挙げられる。

【0040】

必要に応じて併用し得るさらなる触媒のクラスは、成分 A) のカルボキシル基と成分 D) のカルボキシル基に反応性の基との反応を促進することができる文献から既知の通常化合物、例えば、アンモニウム塩、例えば、テトラブチルアンモニウムクロリド、プロミドまたはヨージド、テトラエチルアンモニウムクロリド、プロミドまたはヨージド、テトラメチルベンジルアンモニウムクロリド、ドデシルジメチル-(2-フェノキシエチル)アンモニウムプロミドまたはジエチル-(2-ヒドロキシエチル)-メチルアンモニウムプロミドなど、ホスホニウム塩、例えば、テトラブチルホスホニウムクロリド、プロミドまたはヨージド、テトラエチルホスホニウムクロリド、プロミドまたはヨージド、テトラメチルホスホニウムプロミド、オクタデシルトリブチルホスホニウムプロミド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムプロミドなど、イミダゾール構造を有する触媒、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-[(N-ベンジルアニリ

40

50

ノ)-メチル]-2-イミダゾリンホスフェイトまたは2-ベンジル-2-イミダゾリンヒドロクロリドなど、または第三級アミン、例えば、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N'-ジメチルピペラジンまたは1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンなどである。

必要に応じて併用し得る好適な触媒E)は、上記タイプのアンモニウム塩およびホスホニウム塩である。

【0041】

これらのさらなる触媒E)がとにかく使用される場合、それらは、成分A)~E)の全量を基準に4重量%まで、好適には2.4重量%までの量で用いられる。但し、粉末被覆剤中に含有される全ての触媒C)および必要に応じたE)の全量は、0.05~5重量%、好適には0.1~3重量%であり、このC)およびE)の全量における亜鉛触媒C)の割合は、少なくとも20重量%である。

10

【0042】

必要に応じて併用し得るさらなる補助物質および添加剤E)としては、例えば、流動性向上剤、例えば、ポリブチルアクリレートまたはポリシリコーンに基づくものなど、光保護剤、例えば、立体障害アミンなど、UV吸収剤、例えば、ベンズトリアゾールまたはベンゾフェノンなど、顔料、例えば、二酸化チタンなど、あるいは過焼付変色の危険性に対して保護するための色安定剤、例えば、必要に応じて不活性置換基を含有するトリアルキルホスファイトおよび/またはトリアリールホスファイトなど、例えば、トリエチルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイトまたはトリスノニルフェニルホスファイトが挙げられる。

20

【0043】

完成品の粉末被覆剤を製造するため、構成成分A)、B)、C)、D)および必要に応じてE)を互いに徹底的に混合し、次いで、熔融物の状態で組み合わせて均質材料を形成する。この手順は、適当な装置(例えば、加熱混練機)中で行うことができるが、好適には溶融押出によって行う。ここで押出温度は、一般に最大の剪断力が混合物に作用するように選択される。しかしながら、粉末被覆剤の未熟な架橋を避けるため、110の温度上限は超えるべきではない。

個々の成分A)~E)の組合せの順序は、この方法において大きく自由に選択することができる。

30

【0044】

本発明において同様に好適である完成品の粉末被覆剤の製造方法は、例えば、第一段階において、個々の成分の一部のみ(例えば、成分A)およびC)のみ、または成分B)およびC)のみ、あるいは、例えば、成分A)、C)およびD)のみ)を、好適には成分A)またはB)の製造の間または製造直後、熔融物の状態で互いに徹底的に混合し、次いで、その後のみ、第二段階において、残りの成分を、成分A)およびC)、またはB)およびC)、あるいは成分A)、C)およびD)からなる得られた保存安定性均質材料に添加し、次いで、混合物全体を一緒に押し出すことを含む。粉末被覆剤のこのタイプの製造に関して、結合剤成分A)の構成成分としてカルボキシル基含有成分A2)を併用する場合、個々の成分、すなわち、ポリマーポリオールA1)およびカルボキシル基含有成分A2)を、互いに独立して、さらなる粉末被覆剤構成成分と予め混合し、そして、その後のみ、一緒に押し出す間、全ての必要に応じて予め混合した個々の成分を結合剤成分A)と組み合わせることもできる。さらに、処方物構成成分の任意の濃縮物(マスターバッチ)、例えば、結合剤成分A)の一部中の触媒C)および/または架橋剤成分D)および/またはさらなる補助物質および添加剤E)の濃縮物を処方し、次いで、粉末被覆剤の製造において、これらを残りの成分に添加して本発明の粉末被覆剤を形成することもできる。

40

【0045】

選択した方法に関係なく、個々の成分A)、B)、C)およびD)の量比は、その他の点に関しては、上記のように、0.8~2.2個、好適には1.0~2.0個、特に好適には1.

50

2 ~ 1.8 個の成分 B) のイソシアネート基(ここで成分 B) のイソシアネート基は、ウレトジオン基として二量体形態で存在するイソシアネート基と遊離イソシアネート基との合計を示す) が、結合剤成分 A) の各ヒドロキシル基について存在するように、および 0.8 ~ 2.0 個、好適には 1.0 ~ 1.5 個、特に好適には 1.0 ~ 1.3 個の成分 D) のカルボキシル基に反応性の基が、成分 A) の各カルボキシル基について存在するように、および 4 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族および / または脂環族ジカルボン酸および / または 4 ~ 18 個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシカルボン酸を成分 A 2) として併用する場合、成分 A)、B) および D) の全量中の成分 A 2) および D) の割合が 10 重量%未満、好適には最大で 9 重量%、特に好適には最大で 8 重量%になるように、選択される。成分 B) および / または D) 中に必要に応じてさらに含有されるヒドロキシル基は、個々の成分の量比を選択する場合、無視される。上記 NCO / OH 当量比は、専ら成分 A) と成分 B) との量比を意味する。

10

【0046】

押し出された配合素材を、室温まで冷却後および(例えば、チョッピングまたは粗粉碎によって)適当に粉碎した後、粉末被覆剤に粉碎し、そして、篩に掛けることによって、所望の粒度を超える(例えば、0.1 mm を超える)粒子の画分を除く。

【0047】

このように製造された粉末被覆剤処方物は、通常の粉末付与方法(例えば、静電粉末噴霧または流動床焼結など)によって、被覆される基材に付与することができる。該被覆剤は、100 ~ 220 の温度に、しかしながら、好適にはポリウレタン粉末被覆剤のためには低い、110 ~ 160 の温度に、特に好適には 120 ~ 150 の温度に、例えば、約 5 ~ 60 分の範囲の時間加熱することにより硬化される。

20

【0048】

分離しない、および結合剤として少なくとも 0.5 重量%のカルボキシル基高残留量を有する粉末被覆剤ポリオールを含有する本発明の PUR 粉末被覆剤は、100 を発端とする焼付温度にて早くも、低い焼付温度に関わらず、顕著な光学的特性、特に非常に良好な流動挙動および高光沢度を特徴とする、硬質、弾性、耐溶剤性および耐薬品性の被覆物を与える。一方、カルボキシル低含量またはカルボキシル非含有の結合剤を使用するウレトジオン粉末被覆剤は、その他の点では同一の条件下、無視できない流動障害および強い表面構造を示す被覆物を形成する。

30

【0049】

本発明によれば、任意の適当な耐熱性基材、例えば、金属、ガラス、木材または耐熱性プラスチックなどの基材を被覆することができる。

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するのに役立つ。

【実施例】

【0050】

光沢度を除く全ての百分率の数値は、重量%を意味する。

〔出発化合物〕

- ・ヒドロキシ官能性結合剤 A)
- ・ポリオール A 1)

40

A 1-1) 47.3 重量部のテレフタル酸、44.6 重量部のネオペンチルグリコール、2.9 重量部のアジピン酸および 5.2 重量部の無水トリメリット酸から製造されたヒドロキシル基含有ポリエステル

OH 価: 40 mg KOH / g

酸価: 13 mg KOH / g

カルボキシル基含量: 1.04 %

融点範囲(DTA): 58 ~ 62

A 1-2) 47.3 重量部のテレフタル酸、44.6 重量部のネオペンチルグリコール、2.9 重量部のアジピン酸および 5.2 重量部の無水トリメリット酸から製造されたヒドロキシル基含有ポリエステル

50

OH価：40 mg KOH / g

酸価：2 mg KOH / g

カルボキシル基含量：0.16 %

融点範囲(DTA)：57 ~ 62

A 1-3) 45.8重量部のテレフタル酸、37.5重量部のネオペンチルグリコール、4.6重量部の1,6-ヘキサンジオール、0.7重量部のトリメチロールプロパンおよび11.4重量部のイソフタル酸から製造されたヒドロキシル基含有ポリエステル

OH価：20 mg KOH / g

酸価：7 mg KOH / g

カルボキシル基含量：0.56 %

融点範囲(DTA)：55 ~ 60

A 1-4) 53.5重量部のテレフタル酸、41.2重量部のネオペンチルグリコール、2.8重量部の1,6-ヘキサンジオール、および2.5重量部のイソフタル酸から製造されたヒドロキシル基含有ポリエステル

OH価：23 mg KOH / g

酸価：1 mg KOH / g

カルボキシル基含量：0.08 %

融点範囲(DTA)：59 ~ 64

【0051】

・カルボキシル基含有成分A2)

A 2-1) ドデカン二酸(酸価：487 mg KOH / g、融点128)

A 2-2) 47.4重量部のテレフタル酸、15.4重量部のイソフタル酸、32.7重量部のネオペンチルグリコール、4.1重量部のヘキサンジオールおよび0.4重量部のトリメチロールプロパンから製造されたカルボキシル基含有ポリエステル

酸価：35 mg KOH / g

カルボキシル基含量：2.81 %

OH価：3 mg KOH / g

融点範囲(DTA)：55 ~ 65

【0052】

・ウレトジオン基含有重付加化合物B)

ウレトジオン基含有成分B1)(欧州特許公開EP-A 0 639 598による)

【0053】

a) エステル基含有ジオールの製造：

901 gの1,4-ブタンジオールおよび1712 gのε-カプロラク톤を窒素雰囲気下、室温にて混合し、0.3 gのオクチル酸スズ(II)を添加し、次いで、全体を160にて5時間加熱する。室温まで冷却後、以下の特性データを有する無色液体生成物を得た。

粘度(23)：180 mPa s

OH価：416 mg KOH / g

遊離カプロラク톤：0.2 %

平均分子量(OH価からの計算値)：269

エステル基含量(計算値)：25.3 %

【0054】

b) エステル基およびウレトジオン基を含有する成分B1)の製造：

遊離イソシアネート基含量17.0 %およびウレトジオン基含量(熱滴定により決定)20.7 %を有する、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)に基づくウレトジオン基含有ポリイソシアネート(1000 g ; 4.05 val)を、乾燥窒素下80 に加熱する。次いで、a)からのエステル基含有ジオール(436 g ; 3.24 val)と2-エチル-1-ヘキサノール(105 g ; 0.81 val)との混合物を添加し、そして全体を、約2時間後に反応混合物のNCO含量が0.4 %の値

10

20

30

40

50

になるまで、最大で 105 の反応温度にて攪拌する。

該溶解物を金属板上に注いで冷却し、以下の特性データを有する実質的に無色の固体樹脂を得る。

NCO 含量 : 0.4 %

ウレトジオン基含量 : (計算値) : 13.4 %

総 NCO 含量 (計算値) : 13.8 %

IPDI モノマー : 0.09 %

融点 : 80 ~ 82

【0055】

・ウレトジオン基含有成分 B2) (欧州特許公開 EP-A 1 024 158 による)

10

a) エステル基含有ジオールの製造 :

エステル基含有ジオール C2)

761 g の 1,3-プロパンジオールおよび 1712 g の ε-カプロラク톤を、乾燥室素下、室温にて混合し、0.3 g のオクチル酸スズ(II)を添加し、次いで、全体を 160 にて 5 時間加熱する。室温まで冷却後、以下の特性データを有する無色液体生成物を得る。

粘度 (23) : 190 mPa s

OH 価 : 449 mg KOH / g

遊離カプロラク톤 : 0.3 %

平均分子量 (OH 価からの計算値) : 249

20

エステル基含量 (計算値) : 26.7 %

【0056】

b) エステル基とウレトジオン基とを含有する成分 B2) の製造 :

触媒として 0.1 g のジラウリン酸ジブチルスズ(IV) (DBTL) を、乾燥室素下、B1) の製造に記載されたウレトジオン基含有 IPDI ポリイソシアネート (1000 g ; 4.05 val) に添加し、そして全体を 80 に加熱する。次いで、a) からのエステル基含有ジオール (305 g ; 2.45 val) と 1,3-プロパンジオール (30.4 g ; 0.80 val) との混合物を、20 分以内に添加し、そして約 15 分後に反応混合物の NCO 含量が 2.7 % の値になるまで最大で 115 の反応温度にて攪拌する。

該溶解物を金属板上に注いで冷却し、以下の特性データを有する実質的に無色の固体樹脂を得る。

30

NCO 含量 (実測 / 計算値) : 2.7 / 2.5 %

ウレトジオン基含量 : (計算値) : 15.5 %

総 NCO 含量 (計算値) : 18.0 %

IPDI モノマー : 0.18 %

融点範囲 : 94 ~ 100

【0057】

・触媒 C)

C1) アセチルアセトン酸亜鉛

C2) パルミチン酸亜鉛

40

C3) 酢酸亜鉛

C4) 酸化亜鉛

【0058】

・カルボキシル基に反応性の成分 D)

D1) Araldit (登録商標) PT 910、Huntsman Advanced Materials (バーゼル、スイス国) からの市販品 :

テレフタル酸ジグリシジルエステル (70 ~ 82 重量%) とトリメリット酸トリグリシジルエステル (18 ~ 30 重量%) との混合物 (エポキシド基のエポキシド当量 150 g / val)

【0059】

50

〔実施例 1 (本発明および比較)〕

48.2 重量部の 1.0 % のカルボキシル基含量を有するヒドロキシル基含有ポリエステル A 1 - 1) を、

16.0 重量部の重付加化合物 B 1) (総 N C O と O H との当量比 1.5 : 1 に対応する)、

1.0 重量部の触媒 C 1) (アセチルアセトン酸亜鉛)、

2.0 重量部の成分 D 1) (Araldit (登録商標) PT 910) (カルボキシル基とカルボキシル基に反応性の基との当量比 1.2 : 1 に対応する)、

ならびに、

1.0 重量部のテトラブチルアンモニウムブロミド (さらなる触媒)、

1.5 重量部の市販の流動性向上剤 (Resiflow (登録商標) PV 88、Worlee Chemie、ハンブルク、独国)、

0.3 重量部のベンゾイン、および

30.0 重量部の白色顔料 (Kronos (登録商標) 2160、Titan、レバークーゼン、独国)

を有する補助物質および添加剤 E)

と徹底的に混合し、次いで、PLK 46 型 Buss 共混練機を用いて 150 r p m、注入口領域ならびにシャフト上の筐体温度 40、および加工部の筐体温度 80 にて均質化した。溶融温度 95 ~ 100 に到達した。固化した溶融物を、90 μ m の篩を備えた ACM II 分級ミル (Hosokawa Mikropul) を使用して粉碎し、篩に掛けた。

本発明の粉末被覆剤のゲル化時間 (DIN 55 990、パート 8、項 5.1 にしたがって決定) は、180 にて約 50 秒であった。

【0060】

比較の目的で、粉末被覆剤を、

49.5 重量部のカルボキシル基低含量ヒドロキシル基含有ポリエステル A 1 - 2) (カルボキシル基含量 : 0.16 %)、

16.4 重量部の重付加化合物 B 1)、

1.0 重量部の触媒 C 1) (アセチルアセトン酸亜鉛)、

0.3 重量部の成分 D 1) (Araldit (登録商標) PT 910)、

1.0 重量部のテトラブチルアンモニウムブロミド、

1.5 重量部の流動性向上剤 Resiflow (登録商標) PV 88、

0.3 重量部のベンゾイン、および

30.0 重量部の白色顔料 Kronos (登録商標) 2160 から、同様に製造した。

上記の本発明の粉末被覆剤のように、総 N C O と O H との当量比は、1.5 : 1 であり、カルボキシル基とカルボキシル基に反応性の基との当量比は、1.2 : 1 であった。同様に、この粉末被覆剤のゲル化時間は、180 にて約 50 秒であった。

【0061】

このように得られた 2 つの粉末被覆剤を、ESB カップ型ガンを用いて 70 K V の高電圧にて脱脂鋼板上に噴霧し、いずれの場合も 30 分間で、120、130 および 140 の温度にて硬化した。約 55 ~ 60 μ m の層厚みと共に、以下のラッカー技術特性が見出された。

【0062】

10

20

30

40

【表 1】

	粉末被覆(本発明)			比較		
	120℃	130℃	140℃	120℃	130℃	140℃
焼付温度	120℃	130℃	140℃	120℃	130℃	140℃
エリクセン押込深さ[mm] ^{a)}	7.0	>9.0	>9.0	7.0	>9.0	>9.0
衝撃強度[lbs] ^{b)}	20	>80	>80	20	>80	>80
光沢度 ^{c)} (20° /60°)	77/94	77/95	82/96	32/55	34/57	35/58
視覚的に評価した流動性	非常に良好	非常に良好	非常に良好	強い構造	強い構造	強い構造
耐溶剤性 ^{d)}	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1

^{a)} DIN EN ISO 1520による

^{b)} ASTM D2794による

^{c)} DIN 67530による ; 反射角20° および60°

^{d)} アセトン含浸コットンパッドを用いる二重ワイピングストローク数/評価

(0=無傷のフィルム、1=湿ったフィルム表面、2=基材に至るまで膨張したフィルム、3=溶解したフィルム、m=艶消し(光沢なし))

10

【0063】

比較は、両ラッカーが130 の焼付温度にて早くも完全に架橋することを示す。しかしながら、結合剤としてカルボキシル基高残留含量を有するポリオールA 1-1)を含有する本発明の粉末被覆剤は、非常に良好な流動挙動および高光沢度を有する被覆物を与える。一方、カルボキシル低含量ポリオールA 1-2)を使用して製造された比較系は、その他の点では同一の条件下、強い表面構造を有し、その結果として顕著に低減された光沢度を有するラッカーフィルムを形成する。

20

【0064】

さらに、本発明の粉末被覆剤を噴霧した鋼板を、100 、110 および120 の温度にて、いずれの場合も60分間硬化した。以下の表は、ポリウレタン粉末被覆剤に関してこれらの極めて穏やかな条件下に得られた被覆物のラッカー技術特性を示す。

【0065】

【表 2】

	本発明の粉末被覆物		
	100℃	110℃	120℃
エリクセン押込深さ[mm] ^{a)}	3.0	>9.0	>9.0
衝撃強度[lbs] ^{b)}	20	>80	>80
光沢度 ^{c)} (20° /60°)	71/89	73/90	76/93
視覚的に評価した流動性	非常に良好	非常に良好	非常に良好
耐溶剤性 ^{d)}	50/0-1	50/0-1	50/0-1

^{a)~d)} 上記参照

30

【0066】

【実施例 2 ~ 10】

白色に着色した粉末被覆剤を、実施例1に記載された方法にしたがって、幾つかの場合にカルボキシル基含有成分A 2)と併用した種々のポリエステルポリオールA 1)、種々のウレトジオン基含有粉末被覆剤架橋剤B)および種々の亜鉛触媒C)から出発して製造し、およびESBカップガンを用いて70KVの高電圧を使用して脱脂鋼板上に噴霧した。次いで、ラッカー2~8を、いずれの場合も130 で30分間焼き付け、およびラッカー9および10を、いずれの場合も120 で30分間焼き付けた。以下の表は、粉末被覆剤の組成(重量部)ならびにそれらから得られた被覆物のラッカー技術データ(実施例1中のような脚注^{a)~d)}および評価を意味する)を示す。

40

【0067】

実施例は、結合剤成分A)が少なくとも0.5重量%のカルボキシル基を含有する本発明

50

の粉末被覆剤 2 および 4 ~ 9 が、高光沢度の滑らかに作動する被覆物を導き、一方、カルボキシシル基低含量結合剤に基づく比較系 3) および 1 0) は、同様に架橋ラッカーフィルムを形成するが、しかしながら、これは、かなり低い光沢度を有し、および顕著な流動障害 (構造) を示すことを裏付けている。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

実施例	2	3 比較	4	5	6	7	8	9	10 比較
ポリエステルポリオールA1-1)	-	-	-	-	48.2	48.2	48.2	51.4	-
ポリエステルポリオールA1-2)	-	-	48.3	40.3	-	-	-	-	52.6
ポリエステルポリオールA1-3)	55.8	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリエステルポリオールA1-4)	-	55.6	-	-	-	-	-	-	-
ドデカン二酸A2-1)	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-
カルボキシシルポリエステルA2-2)	-	-	-	10.9	-	-	-	-	-
ウレトジオン架橋剤B1)	9.1	10.4	15.7	13.4	16.0	16.0	16.0	-	-
ウレトジオン架橋剤B2)	-	-	-	-	-	-	-	12.8	13.2
アセチルアセトン酸亜鉛C1)	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	1.0	1.0
パルミチン酸亜鉛C2)	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
酢酸亜鉛C3)	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
酸化亜鉛C4)	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
Araldit® PT 910 DI)	1.3	0.2	1.5	1.6	2.0	2.0	2.0	2.0	0.4
テトラブチルアンモニウムブロミド	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Resiflow® PV 88	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ベンゾイン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Kronos® 2160	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
A) 中のカルボキシシル基含量[%]	0.56	0.08	0.72	0.73	1.0	1.0	1.0	1.0	0.16
当量比 NCO : OH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
当量比 エポキシド : COOH	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.4
エリクセン押込深さ [mm] ^{a)}	>9.0	9.0	>9.0	>9.0	>9.0	>9.0	>9.0	>9.0	>9.0
衝撃強度 [lbs] ^{b)}	>80	>80	>80	>80	>80	>80	60	>80	>80
光沢度 ^{c)} (20° / 60°)	79/95	26/69	72/94	58/87	77/95	67/91	79/95	74/96	45/59
視覚的に評価した流動性	非常に 良好	強い構 造	非常に 良好	非常に 良好	非常に 良好	良好	非常に 良好	非常に 良好	強い構 造
耐溶剤性 ^{d)}	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/1-2	50/0	50/0-1

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェイムズ・ローリンズ
アメリカ合衆国 3 9 4 6 5 ミシシッピ州ペタル、レッド・ファーン・トレイル 2 6 番
- (72)発明者 ミヒャエル・グラール
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 1 レーフェルクーゼン、アン・デア・レームクーレ 2 0 番
- (72)発明者 ドロタ・グレスクタ - フランス
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 6 9 9 エアクラート、アウフ・デン・ゼンゲン 4 3 番
- (72)発明者 ハンス - ヨーゼフ・ラース
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 4 6 7 ベルギッシュ・グラートバッハ、ムッツァー・シュトラッセ 1 3 1 番
- (72)発明者 ラインハルト・ハルパーズ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、イン・デア・ヒルトシャイト 6 番

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 菅野 芳男

審判官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 2 7 6 4 9 (J P , A)
特開平 7 - 1 8 8 5 8 9 (J P , A)
特開平 1 - 9 8 6 7 2 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 8 4 2 7 3 (J P , A)
特開昭 5 3 - 5 8 5 3 6 (J P , A)
特開昭 4 9 - 5 5 7 9 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 9 2 5 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 6 5 7 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D175/04