

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4411087号
(P4411087)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 175/14	(2006.01)	C09D 175/14	
B05D 3/06	(2006.01)	B05D 3/06	102C
B05D 7/24	(2006.01)	B05D 7/24	302T
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12	
C09D 161/20	(2006.01)	C09D 161/20	

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-584193 (P2003-584193)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年4月9日(2003.4.9)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-522560 (P2005-522560A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年7月28日(2005.7.28)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/010819		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/087246		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年10月23日(2003.10.23)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年4月10日(2006.4.10)		7
(31) 優先権主張番号	10/118,565	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成14年4月9日(2002.4.9)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	カルメン フロスバッハ
			ドイツ 42287 プッパータール イ
			ン デア マルブ 41
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二重硬化コーティング組成物および多層コーティングの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固形分が40～80重量%である、UV照射によるフリーラジカル重合と、さらにヒドロキシ基が関与する熱により誘導される重付加および/または重縮合とによって硬化されるコーティング組成物であって、前記固形分は、

(a) 30～90重量%の少なくとも1種類の、オレフィン性二重結合を有するヒドロキシ官能性ポリエステルウレタンと、

(b) 前記ポリエステルウレタン(a)以外のバインダー、少なくとも1種類の反応性希釈剤、ならびに前記バインダーおよび反応性希釈剤のあらゆる混合物からなる群より選択される、0～60重量%の少なくとも1種類の成分と、

(c) 10～50重量%の、ヒドロキシ官能性成分(a)および任意に(b)のための少なくとも1種類の架橋剤と、

からなる樹脂固形分を含み、

前記少なくとも1種類のポリエステルウレタン(a)は、数平均分子量が1000～5000であり、ヒドロキシル価が80～250mg KOH/gであり、オレフィン性二重結合当量250～2000に相当するオレフィン性二重結合を含有し、かつ少なくとも1つのイソシアネート基と少なくとも1つのオレフィン性二重結合とを含有する成分(a1)と、計算分子量が600～1400であり、酸価が0～30mg KOH/gであり、計算ヒドロキシ官能価4.5～10におけるヒドロキシル価が250～600mg KOH/gである非芳香族ポリエステルポリオール(a2)との、すべてのイソシアネー

10

20

ト基が消費されて進行する反応によって得られ、成分 (a) ~ (c) の重量 % 値の合計は 1 0 0 重量 % である

ことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項 2】

前記樹脂固形分が、40 ~ 70 重量のポリエステルウレタン (a) と、5 ~ 50 重量 % の成分 (b) と、10 ~ 50 重量 % の成分 (c) とからなることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記ポリエステルウレタン (a) は、数平均分子量が 1 2 0 0 ~ 3 0 0 0 であり、ヒドロキシル価が 1 0 0 ~ 2 0 0 m g K O H / g であり、オレフィン性二重結合当量 3 0 0 ~ 1 0 0 0 に相当するオレフィン性二重結合を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のコーティング組成物。

10

【請求項 4】

前記非芳香族ポリエステルポリオール (a 2) は、計算分子量が 8 0 0 ~ 1 2 0 0 であり、計算ヒドロキシル官能価 4 . 8 ~ 8 におけるヒドロキシル価が 2 7 0 ~ 4 0 0 m g K O H / g であることを特徴とする請求項 1、2、または 3 に記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

成分 (a 1) が、数平均分子量が 2 5 0 ~ 2 0 0 0 であり、N C O 値 3 ~ 1 5 に相当する遊離イソシアネート基を有し、オレフィン性二重結合当量 2 0 0 ~ 5 0 0 に相当するオレフィン性二重結合含有量を有する (メタ) アクリル酸イソシアナトアルキルおよびウレタン (尿素) プレポリマーから選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

20

【請求項 6】

前記非芳香族ポリエステルポリオール (a 2) が、(a 2 1) 0 ~ 2 0 重量 % の範囲の少なくとも 1 種類のジオールおよび 8 0 ~ 1 0 0 重量 % の範囲の 3 ~ 6 個のヒドロキシル基を有するポリオールからなる少なくとも 1 種類のヒドロキシル成分と、(a 2 2) 0 ~ 2 0 重量 % の範囲の少なくとも 1 種類のモノカルボン酸および 8 0 ~ 1 0 0 重量 % の範囲の少なくとも 1 種類のジカルボン酸からなるカルボキシル成分と、(a 2 3) 任意に、少なくとも 1 種類のヒドロキシカルボン酸成分とから合成され、成分 (a 2 1) および成分 (a 2 2) の重量 % 値の合計はそれぞれの場合で 1 0 0 重量 % となることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

30

【請求項 7】

前記非芳香族ポリエステルポリオール (a 2) が、30 ~ 60 重量 % の少なくとも 1 種類のヒドロキシル成分 (a 2 1) と、30 ~ 70 重量 % の少なくとも 1 種類のカルボキシル成分 (a 2 2) と、0 ~ 10 重量 % の少なくとも 1 種類のヒドロキシカルボン酸成分 (a 2 3) とから合成され、ポリエステルポリオール (a 2) の合成中の反応で生成される水を考慮しない場合に成分 (a 2 1) ~ (a 2 3) の重量 % 値の合計は 1 0 0 重量 % となることを特徴とする請求項 6 に記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

成分 (c) が、アミノプラスチック樹脂、N C O 基がブロックされていてもよいポリイソシアネート、エステル化架橋剤、およびその組み合わせからなる群より選択される架橋剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

40

【請求項 9】

樹脂固形分および少なくとも 1 種類の光開始剤に加えて、前記固形分が、不揮発性添加剤、エクステンダー、および顔料からなる群より選択される少なくとも 1 種類の成分を含み、任意に少なくとも 1 種類の揮発性添加剤に加えて、揮発性分画が有機溶媒および水からなる群より選択される少なくとも 1 種類の成分を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

50

透明クリアコート¹の形成に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 1 1】

多層コーティングのコーティング層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のコーティング組成物によって適用され、続いて、熱的に、および追加的に UV 照射によって、硬化されることを特徴とする基材上への多層コーティングの形成方法。

【請求項 1 2】

外部クリアコート層が請求項 1 0 に記載のコーティング組成物によって適用され、続いて、熱的に、および追加的に UV 照射によって硬化されることを特徴とする基材上への多層コーティングの形成方法。

【請求項 1 3】

前記基材が、自動車の車体および車体部品からなる群より選択される基材を含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二重硬化コーティング組成物、および二重硬化コーティング組成物を使用する多層コーティングの形成方法、特に多層コーティングの外部クリアコートまたはトップコート²の形成方法に関する。

【0002】

本発明に関連して、用語「二重硬化コーティング組成物」とは、UV 照射によるフリーラジカル重合、さらにヒドロキシル基が関与する熱により誘導される重付加および/または重縮合によって硬化可能なコーティング組成物を意味する。

【背景技術】

【0003】

たとえば、米国特許公報（特許文献 1）には、UV 照射によるオレフィン性二重結合のフリーラジカル重合と、追加のポリイソシアネート硬化剤とによって硬化可能な、（メタ）アクリル酸によってエステル化されたポリエステルポリオールを主成分とする二重硬化コーティング組成物が開示されている。

【0004】

自動車の車体などの複雑な形状の三次元基材の場合、従来技術の二重硬化コーティング組成物によって適用されたコーティング層を有する基材の異なる表面区画のすべてにおいて、たとえば硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐擦傷性および耐損傷性（特に自動車が自動洗車にかけられる場合）などの技術的性質の組み合わせを許容レベルまで十分到達させることが、これまでではできていなかった。「異なる表面区画」とは、UV 照射を受けることができる表面区画と、陰の領域（UV 照射を受けることが困難、または一部のみ受けることができる表面領域、または受けることが不可能な領域）とを意味する。熱および UV 硬化が組み合わせるため UV 線を直接受ける表面区画では二重硬化コーティング層の技術的性質は優れているが、熱硬化のみが起こった陰の領域の性質のレベルは低く、特にこれらの領域において硬度が不十分となる。

【0005】

陰の領域におけるコーティング層の技術的性質を向上させる目的で、二重硬化コーティング組成物中のオレフィン性二重結合を含むヒドロキシ官能性バインダーのヒドロキシル価を増加させることは、一般に、従来方法ではバインダーのオレフィン性二重結合当量（1 モルのオレフィン性二重結合を含有する単位 g における質量）の増加を伴うため、UV 照射および熱の両方によって硬化する表面区画におけるコーティング層の性質レベルの低下が発生する。逆に、オレフィン性二重結合当量を減少させると、従来方法ではヒドロキシル価の減少を伴い、陰の領域における性質レベルの低下が起こる。一方、このようなバインダーとコーティング組成物の他の成分との間で相溶性の問題が頻繁に発生するため、単純にヒドロキシル価を増加させ同時にオレフィン性二重結合当量を減少させることによ

10

20

30

40

50

って目的が簡単に実現されるものでもない。

【0006】

公知の欠点を示さない二重硬化コーティング組成物の発見が必要であり、その組成部によって設けられたコーティング層は、熱のみによって硬化させた場合に少なくとも満足できるレベルの性質を示し、熱的に、およびUV照射の両方によって硬化させた場合に優れた性質を示すべきである。

【0007】

【特許文献1】米国特許第4,212,901号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は、上記目的を達成する二重硬化コーティング組成物を提供することによってこの要求を満たし、本発明の組成物は、特殊なポリエステルポリオールと、オレフィン性二重結合を含むイソシアネート官能性成分との反応生成物を含有し、前記反応生成物は、他のバインダー、反応性希釈剤、溶剤、ならびに架橋剤との良好な相溶性を特徴とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、二重硬化コーティング組成物を提供し、その樹脂固形分は、
 (a) 30～90重量%、好ましくは40～70重量%の少なくとも1種類の、オレフィン性二重結合を有するヒドロキシ官能性ポリエステルウレタンと、
 (b) 0～60重量%、好ましくは5～50重量%の少なくとも1種類のポリエステルウレタン(a)以外のバインダー、および/または少なくとも1種類の反応性希釈剤と、
 (c) 10～50重量%の、ヒドロキシ官能性成分(a)および任意に(b)のための少なくとも1種類の架橋剤と、で構成され、

20

前記少なくとも1種類のポリエステルウレタン(a)は、数平均分子量が1000～5000であり、ヒドロキシル価が80～250mg KOH/gであり、オレフィン性二重結合当量250～2000に相当するオレフィン性二重結合を含有し、かつ少なくとも1つのイソシアネート基と少なくとも1つのオレフィン性二重結合とを含有する成分(a1)と、計算分子量が600～1400、好ましくは800～1200であり、酸価が0～30mg KOH/gであり、計算ヒドロキシル官能価4.5～10、好ましくは4.8～8におけるヒドロキシル価が250～600mg KOH/g、好ましくは270～400mg KOH/gである非芳香族ポリエステルポリオール(a2)との、すべてのイソシアネート基が消費されて進行する反応によって得られ、成分(a)～(c)の重量%値の合計は100重量%である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書のこれまでおよびこれ以降に記載されるすべての数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、標準物質としてポリスチレン、移動相としてテトラヒドロフラン)によって測定した値である。

【0011】

40

本発明の二重硬化コーティング組成物中に存在するヒドロキシ官能性ポリエステルウレタン(a)は、数平均分子量が1000～5000、好ましくは1200～3000であり、ヒドロキシル価が80～250mg KOH/g、好ましくは100～200mg KOH/gであり、オレフィン性二重結合当量250～2000、好ましくは300～1000に相当するオレフィン性二重結合を含有する。ポリエステルウレタン(a)は、有機溶媒に対して溶解性であり、コーティング組成物の他の成分(b)および(c)と高い相溶性を有する。

【0012】

ポリエステルウレタン(a)は、後に詳細に説明するように成分(a1)および(a2)を反応させることによって得ることができる。ポリエステルウレタン(a)のヒドロキ

50

シル基は、成分 (a 1) および (a 2) の反応中に消費されなかったポリエステルポリオール (a 2) のヒドロキシル基であり、一方、ポリエステルウレタン (a) のオレフィン性二重結合は成分 (a 1) と、一部はポリエステルポリオール (a 2) とに由来する。反応物質 (a 1) および (a 2) は、性質および量、ならびに添加順序および反応制御の性質に関して選択が行われ、当業者に公知の従来方法で反応させることで、(a 1) のイソシアネート基が完全に消費され、上述の性質 (数平均分子量、ヒドロキシル価、オレフィン性二重結合当量) がポリエステルウレタン (a) において実現される。成分 (a 1) および (a 2) の反応は、バルク中、または好ましくはイソシアネートに対して不活性である溶媒 (混合物) 中、および / またはイソシアネートに対して不活性であり希釈剤として機能する反応性希釈剤 (混合物) 中、たとえば 60 ~ 100 の温度で進行させることができる。反応終了後、溶媒は、蒸留などによって所望の含有率となるまで任意に除去することができる。

10

【 0 0 1 3 】

ポリエステルウレタン (a) は、そのままの状態、あるいは反応性希釈剤中および / または溶媒中のたとえば 60 ~ 80 重量 % 有機溶液として、二重硬化コーティング組成物の製造に使用することができる。反応性希釈剤および / または溶媒は、(a 1) と (a 2) の反応中の希釈剤として使用される成分、および / または所望の固形分が得られるように独立して加えられる成分を含んでもよい。

【 0 0 1 4 】

ポリエステルウレタン (a) の生成に使用され、少なくとも 1 つのイソシアネート基と少なくとも 1 つのオレフィン性二重結合を有する成分 (a 1) は、たとえば、イソシアネート官能性、オレフィン系不飽和、およびフリーラジカル重合性であるモノマー、たとえば (メタ) アクリル酸イソシアナトアルキル、たとえば (メタ) アクリル酸イソシアナトエチルまたは (メタ) アクリル酸イソシアナトプロピルなどを含んでもよい。しかし好ましくは、ウレタン (尿素) プレポリマー、好ましくはウレタンプレポリマーを含む。このウレタン (尿素) プレポリマーは、たとえば数平均分子量が 250 ~ 2000 であり、NCO 値がたとえば 3 ~ 15 に相当する遊離のイソシアネート基と、オレフィン性二重結合当量がたとえば 200 ~ 500 に相当するオレフィン性二重結合とを含有する。ウレタン (尿素) プレポリマーの平均 NCO 官能基数は、たとえば、1 分子当たり 0.5 ~ 2.5 個となつてよい。

20

30

【 0 0 1 5 】

このようなウレタン (尿素) プレポリマー (a 1) は、特定の脂環式または脂肪族および / または芳香脂肪族のポリイソシアネート (a 1 1) を、イソシアネート基に付加することができる少なくとも 1 つの基、特にヒドロキシル基、第 1 級アミノ基、または第 2 級アミノ基と、少なくとも 1 つのオレフィン性二重結合、特に (メタ) アクリロイル基とを含む化合物 (a 1 2) 、好ましくはないが任意にこれとともに、イソシアネート基に付加することができる少なくとも 2 つの基、特にヒドロキシル基、第 1 級アミノ基、および / または第 2 級アミノ基を含む化合物 (a 1 3) と反応させることによって、当業者に公知の従来方法で生成されることが好ましい。ここで、反応物質 (a 1 1) 、 (a 1 2) 、および任意選択の (a 1 3) の反応は、イソシアネート基に付加することができる反応系における基が完全に消費されるように実施される。反応物質 (a 1 1) 、 (a 1 2) 、および (a 1 3) の性質および量、添加順序、ならびに反応制御の性質を選択することによって、ウレタン (尿素) プレポリマー (a 1) の特性 (数平均分子量、NCO 値、NCO 官能基数、オレフィン性二重結合当量) を当業者に公知の従来方法で得ることができる。成分 (a 1 1) 、 (a 1 2) 、および任意選択の (a 1 3) の反応は、バルク中、または好ましくはイソシアネートに対して不活性である溶媒 (混合物) 中、および / またはイソシアネートに対して不活性であり希釈剤として機能する反応性希釈剤 (混合物) 中、たとえば 60 ~ 100 の温度で進行させることができる。反応終了後、溶媒は、蒸留などによって所望の含有率となるまで任意に除去することができる。

40

【 0 0 1 6 】

50

脂環式、脂肪族、および芳香脂肪族のポリイソシアネート (a 1 1) の例は、ノナントライソシアネート、ならびにテトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1, 12 - ドデカンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘキシルメタンジイソシアネート、またはそれらの混合物などのジイソシアネート、ならびにこのようなジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネート、たとえばイソシアネート基と結合する残基中にヘテロ原子を含有するポリイソシアネートである。後者の例は、カルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレチジオン基、ウレタン基、および/またはピウレット基を含むポリイソシアネートであり、たとえば特にトリス (6 - イソシアナトヘキシル) ピウレット、イソホロンジイソシアネートイソシアヌレート、またはヘキサンジイソシアネートイソシアヌレートである。ウレタン (尿素) プレポリマーの生成に使用される好ましいポリイソシアネート (a 1 1) は、ヘキサンジイソシアネート系ポリイソシアネートであり、たとえば特にトリス (6 - イソシアナトヘキシル) ピウレットまたはヘキサンジイソシアネートイソシアヌレートである。

10

【0017】

化合物 (a 1 2) の例は、アリルアルコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルまたはヒドロキシプロピルの異性体であるが、グリセロールモノ - およびジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ - およびジ(メタ)アクリレート、またはペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、N - tert - ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのモノアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ならびに(メタ)アクリル酸とモノエポキシドの付加生成物、たとえば分岐第3級C10 - アルカンモノカルボン酸のグリシジルエーテル(カルデュラE10(登録商標)(Cardura E 10(登録商標)))も挙げられる。

20

【0018】

ウレタン(尿素)プレポリマー(a 1)の合成中に使用されないことも好ましい化合物(a 1 3)の例は、ポリマーポリオール、ポリオール(a 2 1)の例として後述する化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのポリアミン、およびジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどのアミノアルコールである。

30

【0019】

ポリエステルウレタン(a)の生成に使用される非芳香族ポリエステルポリオール(a 2)は、複数の非芳香族ポリエステル構成ブロックで不規則に構成され、高度に分岐した構造を有する。しかし当然ながら、ポリエステルポリオール(a 2)は、たとえば最大2重量%(C₆、分子量72として計算)の少量の芳香族構造を含んでもよい。しかし、これらの少量の芳香族構造は、単に、非芳香族ポリエステル構成ブロック自体の工業的汚染によって生じうる。

【0020】

非芳香族ポリエステルポリオール(a 2)は、(a 2 1) 0 ~ 20重量%の範囲の少なくとも1種類のジオール、および80 ~ 100重量%の範囲の3 ~ 6個のヒドロキシル基を有する少なくとも1種類のポリオールとからなるヒドロキシル成分と、(a 2 2) 0 ~ 20重量%の範囲の少なくとも1種類のモノカルボン酸および80 ~ 100重量%の範囲の少なくとも1種類のジカルボン酸からなるカルボキシル成分と、(a 2 3) 任意に、少なくとも1種類のヒドロキシカルボン酸成分とを含む成分から合成されることが好ましく、成分(a 2 1) および成分(a 2 2) のそれぞれの場合で重量%値の合計は100重量%である。

40

【0021】

非芳香族ポリエステルポリオール(a 2)は、30 ~ 60重量%、特に40 ~ 55重量%の少なくとも1種類のヒドロキシル成分(a 2 1) と、30 ~ 70重量%、特に45 ~

50

60重量%の少なくとも1種類のカルボキシル成分(a22)と、0~10重量%、好ましくは0重量%の少なくとも1種類のヒドロキシカルボン酸成分(a23)とから合成されることが特に好ましい。ここで成分(a21)~(a23)の重量%値の合計は100重量%となり、ポリエステルポリオール(a2)の合成中の反応で生成される水は考慮しない。

【0022】

ヒドロキシル成分(a21)は、0~20重量%の少なくとも1種類の脂環式または脂肪族ジオール、および80~100重量%、好ましくはすべてが少なくとも1種類の3~6個のヒドロキシル基を有する脂環式または脂肪族ポリオールからなる。

【0023】

ヒドロキシル成分(a21)としての脂環式または脂肪族ジオールの例は、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,3-、1,4-、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチルヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノール類、1,4-シクロヘキサジメタノール、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が好ましい。

【0024】

ヒドロキシル成分(a21)としての3~6個のヒドロキシル基を有する脂環式または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、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ソルビトール、マンニトールである。グリセロール、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール、特にトリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが好ましい。

【0025】

ポリエステルポリオール(a2)に含まれるカルボキシル成分(a22)は、0~20重量%の少なくとも1種類の脂環式または脂肪族モノカルボン酸、および80~100重量%、好ましくはすべてが少なくとも1種類の脂環式または脂肪族ジカルボン酸からなる。

【0026】

カルボキシル成分(a22)としての脂環式または脂肪族モノカルボン酸の例は、飽和脂肪酸、たとえば2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸、やし脂肪酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ステアリン酸、パルミチン酸である。イソノナン酸、やし脂肪酸が好ましい。

【0027】

カルボキシル成分(a22)としての脂環式または脂肪族ジカルボン酸の例は、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,3-および1,4-シクロヘキサジカルボン酸、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であるが、マレイン酸、フマル酸、および二量体脂肪酸、好ましくはC₃₆-二量体脂肪酸も挙げられる。二量体脂肪酸は、オレフィン系および/または芳香族の炭素-炭素二重結合も含有しうる工業用混合物を含む。ヘキサヒドロフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、および二量体脂肪酸が好ましい。存在するのであれば、これらに対応するジカルボン酸無水物を、ジカルボン酸の代わりに使用することもできる。

【0028】

特に、ポリエステルポリオール(a2)が、少なくとも2種類のジカルボン酸(a22)の中の1種類として二量体脂肪酸を含み、特に、5~45重量%の二量体脂肪酸および55~95重量%の少なくとも1種類の他のジカルボン酸の重量比で含むことが好ましい。

【0029】

少なくとも1種類の脂環式または脂肪族ヒドロキシカルボン酸(a23)も、任意にポリエステルポリオール(a2)の合成に関与することができるが、成分(a21)~(a

10

20

30

40

50

23)の成分の合計に対し10重量%以下の量で使用される。ヒドロキシカルボン酸の例は、12-ヒドロキシステアリン酸、6-ヒドロキシヘキサ酸、クエン酸、酒石酸、ジメチロールプロパン酸である。存在するのであれば、それらの対応するラク톤を、モノヒドロキシカルボン酸の代わりに使用することもできる。

【0030】

非芳香族ポリエステルポリオール(a2)は、前述の成分(a21)、(a22)、および任意選択の(a23)の重縮合によって生成することができ、ポリエステルポリオール(a2)に関して前述の特徴(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)が得られるように成分(a21)~(a23)の性質および量が選択される。重縮合は、当業者に公知の従来方法を使用して実施することができ、たとえば従来の180~250の高温、たとえば溶融物中で実施することができる。キシレンなどの共留剤も任意に使用することができる。成分(a21)~(a23)は、多段階または好ましくは一段階の合成方法で互いに反応させてポリエステルポリオール(a2)を得ることができる。好ましくは、成分(a21)~(a23)のすべてを最初に同時に投入し、ともに加熱して、任意に溶融させて、互いに重縮合させて、ポリエステルポリオール(a2)が得られる。

10

【0031】

樹脂固形分の0~60重量%、好ましくは5~50重量%を構成する成分(b)は、ポリエステルウレタン(a)とは異なる1種類以上のバインダーおよび/または反応性希釈剤を含み、特にそれぞれの場合でヒドロキシル基および/またはオレフィン性二重結合を反応性官能基として含む(メタ)アクリル系コポリマー樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、および/または反応性希釈剤を含む。

20

【0032】

ヒドロキシ官能性バインダー(b)の例は、数平均分子量が500~5000、好ましくは1000~3000であり、ヒドロキシル価が30~600mg KOH/g、好ましくは50~400mg KOH/gである従来のヒドロキシ官能性ポリエステルまたはポリウレタン樹脂、ならびに数平均分子量が1000~10000であり、ヒドロキシル価が30~200mg KOH/g、好ましくは50~180mg KOH/gであるヒドロキシ官能性(メタ)アクリル系コポリマー樹脂である。

【0033】

オレフィン性二重結合を含むバインダー(b)の例は、数平均分子量がたとえば500~10000、好ましくは500~5000である、(メタ)アクリロイル官能性(メタ)アクリル系コポリマー、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエーテル(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレート、およびエポキシ樹脂(メタ)アクリレートである。

30

【0034】

ヒドロキシ官能性反応性希釈剤(b)の例は、分子量がたとえば500未満であり、1分子当たり少なくとも2つのヒドロキシル基を有し、ヒドロキシル価が250~700mg KOH/gの範囲である低分子量化合物である。ポリエーテルポリオール、オリゴエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラク톤ポリオール、およびオリゴウレタンポリオールなどのオリゴマーポリオールまたはポリマーポリオールが好適である。

40

【0035】

成分(a)または(a1)の合成における不活性希釈剤としても使用することができるオレフィン性二重結合を有する反応性希釈剤(b)は、分子量がたとえば1000未満である低分子量化合物を含む。この反応性希釈剤はモノ-、ジ-、またはポリ不飽和であってよい。モノ不飽和反応性希釈剤の例は、(メタ)アクリル酸およびそれらのエステル、マレイン酸およびその半エステル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン、ビニルトルエンである。ジ不飽和反応性希釈剤の例は、ジ(メタ)アクリレート、たとえばアルキレングリコールジ(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

50

、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジ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)アクリレートである。ポリ不飽和反応性希釈剤の例は、グリセロールトリ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートである。

【0036】

ヒドロキシル基およびオレフィン性二重結合を有する反応性希釈剤(b)の例は、グリセロールモノ-およびジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ-およびジ(メタ)アクリレート、またはペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどの化合物である。

10

【0037】

樹脂固形分の成分(c)は、ヒドロキシ官能性成分(a)および任意に(b)のための架橋剤を含む。特に、この成分(c)は、ヒドロキシ官能性バインダーを架橋させるための従来の架橋性成分を含み、たとえば、アミノプラスチック樹脂、特にメラミン樹脂、NCO基がブロックされていてもよいポリイソシアネート、および/またはエステル交換架橋剤、たとえばトリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジンを含む。

【0038】

好ましい架橋剤(c)は遊離のポリイソシアネートであり、この場合、別々に保管した成分を互いに混合することによって適用の直前に二重硬化コーティング組成物が生成される。2成分の好ましい場合では、2成分の一方がコーティング基剤成分であり、他方の成分が遊離のポリイソシアネート架橋剤を含有する。

20

【0039】

架橋剤(c)としての遊離またはブロックされた形態で使用可能なポリイソシアネートの例は、成分(a11)として前述したポリイソシアネートである。

【0040】

特に好適なポリイソシアネート架橋剤は、従来のコーティング用ポリイソシアネート架橋剤であり、特にトリス(6-イソシアナトヘキシル)ピウレット、イソホロンジイソシアネートイソシアヌレート、またはヘキサンジイソシアネートイソシアヌレートである。

【0041】

ポリイソシアネート架橋剤用の好適なブロック剤は、従来のブロック剤であり、たとえばCH-酸性、NH-、SH-、またはOH-官能性のブロック剤である。その例は、アセチルアセトン、アセト酢酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、脂肪族または脂環式アルコール、オキシム、ラクタム、イミダゾール類、ピラゾール類、トリアゾール類である。

30

【0042】

すぐに適用可能な状態では、本発明の二重硬化コーティング組成物は、樹脂固形分と、少なくとも1種類の光開始剤と、これとともに任意に不揮発性添加剤と、任意に顔料と、任意にエクステンダーとで構成される固形分が40~80重量%となる。組成物に含まれる揮発性成分は、有機溶媒および/または水、さらに任意に揮発性添加剤である。本発明の二重硬化コーティング組成物は非水性であることが好ましい。

40

【0043】

本発明の二重硬化コーティング組成物に使用可能な有機溶媒の例は、グリコールエーテル、たとえばエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル；グリコールエーテルエステル、たとえば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メトキシプロピルアセテート；エスエル類、たとえば酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル；ケトン類、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン；アルコール類、たとえばメタノール、エタノール、ブ

50

ロパノール、ブタノール；芳香族炭化水素、たとえばキシレン、ソルベッソ（登録商標）100（Solvesso（登録商標）100）（沸点範囲155～185の芳香族炭化水素混合物）、ソルベッソ（登録商標）150（Solvesso（登録商標）150）（沸点範囲182～202の芳香族炭化水素混合物）、および脂環式または脂肪族炭化水素である。

【0044】

本発明の二重硬化コーティング組成物は、その樹脂固形分に対して0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%の光開始剤を含む。光開始剤の例は、ベンゾインおよびその誘導体、アセトフェノンおよびその誘導体、たとえば2,2-ジアセトキシアセトフェノン、ベンゾフェノンおよびその誘導体、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノン、1-ベンゾイルシクロヘキサノール、有機リン化合物物、たとえばアシルホスフィンオキシドである。

10

【0045】

光開始剤に加えて、本発明の二重硬化コーティング組成物は、すぐに適用可能な状態の二重硬化コーティング組成物に対してたとえば最大5重量%の量で、コーティングと関連して従来使用される添加剤を含むことができ、たとえばレベリング剤、熱分解法シリカなどのレオロジー剤、アミンおよびポリイソシアネートから調製される尿素基を含有する反応生成物（「垂れ調節剤」）、早期のフリーラジカル重合を抑制する阻害剤、熱フリーラジカル開始剤、触媒、染料、光安定剤、UV吸収剤、酸化防止剤、ミクログルなどのポリマー微粒子、ホルムアルデヒド放出物質を含むことができる。

20

【0046】

クリアコートコーティング組成物または不透明コーティング組成物としての意図される用途に依存して、本発明の二重硬化コーティング組成物は、着色しなくてもよいし、透明または不透明に着色してもよい。したがって、本発明の組成物が（顔料+エクステンダー）：樹脂固形分の重量比がたとえば0.1：1～3：1となる比率でエクステンダーおよび/または顔料を含んでもよい。無機または有機の着色顔料の例は、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、キナクリドンまたはピロロピロール顔料である。特殊効果を付与する顔料の例は、金属顔料、たとえばアルミニウムまたはその他の金属から製造される顔料；干渉顔料、たとえば金属酸化物をコーティングした金属顔料、たとえば二酸化チタンまたは混合酸化物がコーティングされたアルミニウム、コーティングされたマイカ、たとえば二酸化チタンがコーティングされたマイカである。有用なエクステンダーの例は、二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、およびタルカムである。

30

【0047】

本発明の二重硬化コーティング組成物は、有機溶媒を主成分として配合されることが好ましい。しかし、水に希釈できる形態も想定されうる。水性形態への変換は、中和性基の中和によって、および/または非イオン性乳化剤を添加し水相に変換することによって、当業者に公知の従来方法で進行させることができる。有機溶媒は、蒸留などによって水を加える前または後に除去することができる。水相への変換は、たとえばローター/ステーター装置を使用して進行させることができる。

40

【0048】

本発明の二重硬化コーティング組成物は、たとえば、金属、プラスチック、または金属およびプラスチックから製造された複合基材などのあらゆる所望の基剤上への多層コーティングの形成、特に多層コーティングの外部着色トップコート、透明クリアコート、または透明シーリングコートの形成に使用することができる。外部コーティング層は、たとえば、基材上に先に適用されたコーティング上にウェットオンウェット法で適用することができ、その後2つの層を互いに硬化させることができる。したがって、本発明は、多層コーティングの形成方法にも関する。この場合、好ましくは本発明の非水性二重硬化コーティング組成物は、水性または溶媒を含有する着色および/または特殊効果が付与されたベースコート層上に透明クリアコートを適用することが好ましい。本発明の二重硬化コーテ

50

ィング組成物は、繊維強化プラスチック基剤上のプライマー層の形成にも好適である。

【0049】

本発明の二重硬化コーティング組成物は、公知の方法、特に吹き付けを使用して、たとえば15～50 μmの乾燥塗膜厚さで適用される。一般に設けられる短いフラッシュオフ段階の後、適用された二重硬化コーティング組成物を、20～160の温度で熱的に架橋させる。熱的架橋は好ましくは、焼き付け、および/またはIRおよび/または近赤外線照射によって実施される。UV照射によってフリーラジカル重合によるさらなる架橋が実施され、ここでUV照射は熱架橋前、熱架橋中、および/または熱架橋後に実施することができる。焼き付け中の物体温度は、好ましくは60～160の間であり、特に好ましくは120～150の間である。陰の領域を有する三次元基材の場合、当然ながら、UV照射が到達可能なコーティング層の表面区画でUV照射が行われ、自動車車体の場合では、たとえば見ることができる外面などで行われる。

10

【0050】

本発明の二重硬化コーティング組成物は、本来の自動車における前述の多層コーティングの形成、自動車車体および車体部品のコーティングの修復に特に好適である。

【0051】

本発明の二重硬化コーティング組成物から適用されたコーティングは、熱的に、およびUV照射の両方によって硬化させた場合に、優れた耐溶剤性、耐酸性、耐損傷性、硬度、および非常に良好な光学的性質を特徴とする。コーティングを熱のみで硬化させた場合は、非常に良好な光学的性質および耐損傷性が得られるだけでなく、十分な耐溶剤性、耐酸性、及び硬度も得られる。したがって、本発明の二重硬化コーティング組成物は、UV照射の到達量の変動しやすいまたは到達できない表面区画を有する、自動車車体および車体部品などの複雑な形状の三次元基材のコーティングに特に好適である。

20

【実施例】

【0052】

(実施例1(ポリエステルポリオール(a2)の生成))

773gのトリメチロールプロパン、604gの無水ヘキサヒドロフタル酸、および231gの二量体脂肪酸(コグニス(Cognis)の商品名エンポール(登録商標)1008(Empol(登録商標)1008))を、60gのキシレンと混合し、最高230まで加熱した。酸価5mg KOH/gが得られるまで、水を除去しながらエステル化を続けた。125まで冷却した後、固形分79.5重量%と322gの酢酸ブチルが得られた。

30

【0053】

このポリエステルポリオールは、OH価が324mg KOH/gであり、計算ヒドロキシル官能価は5.6であり、計算分子量は980であった。

【0054】

(実施例2(タイプ(a)のポリエステルウレタンバイндアの生成))

398gのHDIイソシアヌレート(ローディア(Rhodia)のトロネート(登録商標)HDT(Tolonate(登録商標)HDT))、1.2gのメチルヒドロキノン、1gのジブチルスズジラウレート溶液(10%)、および100gの酢酸ブチルを混合し、60に加熱した。207gのペンタエリスリトールトリアクリレート(147gのペンタエリスリトールテトラアクリレート中に加えたものを、温度が80を超えないようにしながら加えた。溶液のNCO値が6.7%に達してから、81gのアクリル酸ヒドロキシエチルを、温度が80を超えないようにしながら分割して加えた。100gの酢酸ブチルですすいだ。溶液のNCO値が2.8%に達してから、833gの実施例1のポリエステルポリオール(a2)を加えた。NCO値が検出されなくなるまで反応混合物を80に維持した。次に、この混合物に酢酸ブチルを加えて希釈して、固形分73.1重量%の樹脂溶液を得た。

40

【0055】

このポリエステルウレタンは、オレフィン性二重結合当量が487であり、OH価が1

50

29 mg KOH / gであった。

【0056】

(実施例3(比較例のバインダーの生成))

901 gのHDIイソシアヌレート(ローディア(Rhodia)のトロネート(登録商標)HDT(Tolonate(登録商標)HDT))を、260 gの酢酸ブチル、1.2 gのメチルヒドロキノン、および1 gのジブチルスズジラウレート溶液(10%)と混合し、60 に加熱した。温度が80 を超えないようにしながら365 gのアクリル酸ヒドロキシエチルを加えた。104 gの酢酸ブチルですすいだ。溶液のNCO値が4.1に達してから、211 gのトリメチロールプロパンを加えた。NCO値が検出されなくなるまで反応混合物を80 に維持した。次に、この混合物に酢酸ブチルを加えて希釈して、固形分75.1重量%の樹脂溶液を得た。

10

【0057】

このバインダーはオレフィン性二重結合当量が470であり、OH価が120 mg KOH / gであった。

【0058】

実施例2および3の樹脂溶液を使用してコーティング基剤4および5を調製した。

【0059】

【表1】

成分	コーティング基剤、実施例4	コーティング基剤、実施例5
実施例2の樹脂溶液	53.6	./.
実施例3の樹脂溶液	./.	49.6
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	./.	4.0
Byk®345 (BYKのレベリング剤)	0.4	0.4
Byk®306 (BYKの湿潤剤)	0.2	0.2
チヌビン®292 (チバのHALS光安定剤)	0.8	0.8
チヌビン®400 (チバのUV吸収剤)	0.8	0.8
ダロキュア®1173 (チバの光開始剤)	0.7	0.7
イルガキュア®819 (チバの光開始剤)	0.7	0.7
酢酸ブチル	20.6	20.6
ブチルグリコールアセテート	22.2	22.2

20

30

40

【0060】

コーティング基剤4および5のそれぞれ100重量部を、それぞれの場合で25重量部の硬化剤(ヘキサメチレンジイソシアネート三量体、80%、酢酸ブチルおよびソルベソ(登録商標)100(Solveso(登録商標)100)の1:1混合物に溶解)と混合して、クリアコート組成物6および7を得た。

【0061】

陰極電着コーティングプライマー、サーフェイサー、およびフラッシュオフした黒色水性ベースコートにコーティングした金属試験パネルに、各場合クリアコート乾燥塗膜厚さ

50

35 μmでクリアコート組成物6および7を空気圧で吹き付け塗装し、20 で5分間のフラッシュオフの後、140 (物体温度)で10分間焼き付けを行った。高光沢黒色多層コーティングが得られ、これらについて後述の技術試験を行った。

【0062】

同様に作製した金属試験パネルのクリアコート層を、技術試験の前にUV照射によってさらに架橋させた。このために、高圧水銀ランプ(240 W/cm)を使用して線量1.3 J/cm²および強度0.5 W/cm²を確保しながらコーティングに放射線照射した。

【0063】

【表2】

	硬度 ¹⁾	耐酸性 ²⁾	耐損傷性 ³⁾
クリアコート6 (熱)	85	2	85
クリアコート6 (熱+UV)	170	1	80
クリアコート7 (熱)	10	5	82
クリアコート7 (熱+UV)	140	1	80

¹⁾ DIN EN-ISO 1522 に準拠する硬度試験、単位は秒。

²⁾ 10%の硫酸の1滴をクリアコート表面に置き、その金属試験シートを45°Cのホットプレート上に30分間置いた。クリアコート表面を次に洗浄して、腐食の進行を評価した(評価尺度は0~5、0=兆候なし、1=わずかな腐食の進行、2=初期の腐食の進行、3=明らかな腐食の進行、4=クリアコートが破壊され、ベースコートも腐食し変色、5=シート金属までコーティングが破壊)。

³⁾ 残留光沢を単位%で測定した(クリアコート表面の初期光沢の、洗浄擦過後の光沢との比率、各場合の光沢測定は照明角度20°で実施した)。洗浄擦過は、アムテック・キストラー (Amtec Kistler) 実験室用洗車装置 (Th.クリマッシュおよび Th.エングバート (c.f. Th. Klimmasch and Th. Engbert)、Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken [自動車トップコートの洗車装置に対する抵抗性を評価するための標準的実験室試験方法の開発]、DFO 会報 32、59~66 ページより、技術セミナー、1997年4月29~30日ケルンにおけるセミナーの議事録、Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf より刊行を参照されたい) を使用して実施した。

【0064】

本発明によるクリアコート6および比較例のクリアコート7のそれぞれは、同等のヒドロキシル価および同等のオレフィン性二重結合当量を有するバインダーを含有し、熱的に、およびUV照射の両方で硬化させた場合には、技術的性質における実質的な差は見られなかった。熱のみで硬化させた場合(陰の領域における硬化のシミュレーション)、本発明によるクリアコート6は、硬度および耐酸性に関して、比較例のクリアコート7よりも優れていた。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス フェイ

ドイツ 5 5 1 2 8 マインツ ドライサーストラッセ 2 3 1

(72)発明者 エーヴァ フリッジ

ドイツ 4 5 5 4 9 スプロックホエーフェル コーレントレバーベーク 9

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開昭61-031330(JP,A)

特開平08-176471(JP,A)

特開2001-040247(JP,A)

特開昭64-011169(JP,A)

特開昭54-132633(JP,A)

特開昭54-017967(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10