

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3819443号

(P3819443)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月23日(2006.6.23)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B05D 7/24 (2006.01)</b>	B05D 7/24 301T
<b>B05D 1/36 (2006.01)</b>	B05D 7/24 301R
<b>C09D 5/00 (2006.01)</b>	B05D 1/36 B
<b>C09D 201/00 (2006.01)</b>	C09D 5/00 Z
	C09D 201/00

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-539200	(73) 特許権者	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成10年3月6日(1998.3.6)		アメリカ合衆国デラウェア州19898.
(65) 公表番号	特表2001-524868(P2001-524868A)		ウイルミントン、マーケットストリート1
(43) 公表日	平成13年12月4日(2001.12.4)		007
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/001334	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉
(87) 国際公開番号	W01998/040170	(74) 代理人	弁理士 西村 公佑
(87) 国際公開日	平成10年9月17日(1998.9.17)	(72) 発明者	マージ、カーリン
審査請求日	平成16年12月15日(2004.12.15)		ドイツ連邦共和国デー—42277ヴッパータール、ケーニヒスベルガーシュトラ—
(31) 優先権主張番号	19709560.7		セ51
(32) 優先日	平成9年3月7日(1997.3.7)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ラッカー塗布方法およびその方法のための塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色および/または効果ベースラッカー層のベースラッカー塗料を支持体に塗布し、次にウェット・オン・ウェット工程で透明ラッカー塗膜を付与してベースラッカー層と一緒に焼付けまたは硬化する前に、未硬化の透明ラッカー層を高エネルギー放射線に暴露することからなり、使用する透明ラッカー塗料は一つであり、その樹脂固形分は50~98重量%の系A)および2~50重量%の系B)からなり、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、結合剤、場合により反応性希釈剤および場合により架橋剤(結合剤および場合によってさらに反応性希釈剤を架橋させるための架橋剤である)を含有し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線的作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、場合により反応性希釈剤と組み合わせたポリマーまたはオリゴマーからなり、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は300~10000であることを特徴とする、着色および/または効果ベースラッカーと仕上塗透明ラッカーを用いて支持体にラッカーを塗布する方法。

【請求項2】

樹脂固形分は50~98重量%の系A)および2~50重量%の系B)からなり、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、結合剤、場合により反応性希釈剤および場合により架橋剤(結合剤および場合によってさらに反応性希釈剤を架橋させるための架橋

剤である)を含有し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、場合により反応性希釈剤と組み合わせたポリマーまたはオリゴマーからなり、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は300~10000であることを特徴とする透明ラッカー塗料。

【請求項3】

透明ラッカー塗料は70~95重量%の系A)および5~30重量%の系B)からなる樹脂固形分を有し、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は300~10000であることを特徴とする請求項1記載の方法。

10

【請求項4】

A)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は400~1500であることを特徴とする請求項1または3記載の方法。

【請求項5】

70~95重量%の系A)および5~30重量%の系B)からなる樹脂固形分を有し、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は300~10000であることを特徴とする請求項2記載の透明ラッカー塗料。

20

【請求項6】

A)およびB)からなる全樹脂固形分のC=C当量は400~1500であることを特徴とする請求項2または5記載の透明ラッカー塗料。

【請求項7】

自動車のラッカー塗料における請求項2、5および6の一つまたはそれ以上に記載の透明ラッカー塗料の使用。

30

【発明の詳細な説明】

本発明は着色および/または効果ベースラッカーと仕上塗透明ラッカーを用いて支持体にラッカーを塗布する方法、並びに本法に使用可能なラッカー塗料に関する。

最近の自動車の最初のラッカー塗膜は一般にベースラッカー/仕上塗透明ラッカーからなり、それは電気泳動的に下塗され、サーフェーサーが塗られた車体に塗布される。このような塗布工程において、着色および/または効果ベースラッカーと透明ラッカーは好ましくはウェット・オン・ウェットで塗布、すなわちベースラッカーとその後に塗布された透明ラッカーは一緒に焼付けられる。

このようなベースラッカー/透明ラッカーの二層ラッカー塗膜の光学的/審美的特性は実質的に透明ラッカー層の特性により影響される。理論上、透明ラッカー層のテクスチャーは三次元の支持体、例えば車体の水平面および垂直面において同じであり、これは例えば透明ラッカー表面の表面テクスチャーの長波および短波成分を測定することにより確認することができる。しかしながら、この理論上の状態を実際に達成することは簡単ではない。例えば、透明ラッカーは温度に依存して粘度が低下して非水平面で流れまたは垂れが起こりやすいため、一旦塗布されると、特に焼付け工程の加熱期間中に外側の透明ラッカー層の表面テクスチャーの相違、または均展が生じる。透明ラッカーの望ましくない流れ現象を防止する様々な方法がある。例えば、流れ現象に対して好ましい作用をする添加剤が焼付透明ラッカーに加えられる。しかしながら透明ラッカー層を相当する添加剤のない焼付透明ラッカーから形成される透明ラッカー層と比較すると、透明ラッカー層の光沢が低

40

50

下することが多い。透明ラッカーの望ましくない流れ現象を防止するための方法として他に、蒸発分離および/または焼付け工程の間に焼付けラッカーの塗布後の支持体を軸の周りで回転させる方法があり、そのアプローチは例えばEP-B-0 261 644に開示されている。特に自動車用のベースラッカー/透明ラッカーの二層ラッカー塗膜の光学的/審美的特性を長期間保持できるかどうかは実質的に透明ラッカー層の耐薬品性および耐引掻きにより決まり、それは特に比較的長い使用期間にわたる酸性雨および洗浄時の引掻きに対する耐性の多少により表される。

EP-A-0 000 407はアクリル酸でエステル化されたヒドロキシ-官能ポリエステル樹脂、ビニル化合物、光重合開始剤およびポリイソシアネートに基づく放射線硬化性塗料を記載している。最初の硬化段階において塗膜はUV光により放射線硬化され、第二の硬化段階においてヒドロキシル/イソシアネート架橋により塗膜に最終硬度が付与される。第二の硬化段階は高められた温度で進行する。

10

EP-A-0 247 563はポリ(メタ)アクリロイル-官能化合物、ポリオールモノ(メタ)アクリレート、ポリイソシアネート、光安定剤および光重合開始剤に基づく放射線硬化性塗料を記載している。放射線硬度はUV光により進行する。さらに、放射線で硬化する結合剤の一部のヒドロキシル官能基により、例えば陰になった領域でのポリイソシアネートの硬化が可能になる。

EP-A-0 540 884は透明ラッカー塗料を乾燥または架橋した着色および/または効果ベースラッカー層に塗布することにより多層ラッカー塗膜を形成する方法を記載している。その方法において、透明ラッカー塗料は単に遊離ラジカルおよび/またはカチオン重合により硬化しうる塗料組成物を使用して塗布され、硬化は高エネルギー放射線により開始および/または達成される。

20

本発明の目的は優れた光学的/審美的特性を有する着色および/または効果ベースラッカーと仕上塗透明ラッカーを用いて支持体にラッカーをウェット・オン・ウェットで塗布する方法を提供することである。提供される方法は垂直面での透明ラッカーの流れを防止し、形成される透明ラッカー層は化学薬品および引掻き、特に酸および洗浄時の引掻きに対する感受性が低い。特に単純な組成の透明ラッカー塗料を使用して本法を実施することができる、好ましくはこのような塗料は慣用の、例えば商業的に入手できる成分から製造することができる、すなわち透明ラッカー塗料の商業的に入手できない構成成分は容易に合成することができる。

30

意外にも、本目的は着色および/または効果ベースラッカー層のベースラッカー塗料を支持体に塗布し、次にウェット・オン・ウェット工程で透明ラッカー塗膜を付与してベースラッカー層と一緒に焼付けまたは硬化する前に未硬化の透明ラッカー層を高エネルギー放射線に暴露することにより多層ラッカー塗膜を形成する方法であって、使用する透明ラッカー塗料は一つであり、その樹脂固形分は50~98重量%の系A)および2~50重量%の系B)からなり、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的にラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)のラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)の全樹脂固形分のC=C当量は300~10000であることを特徴とする方法により達成されることを見い出した。

40

本明細書を通して、重量百分率はそれぞれ樹脂固形分(透明ラッカー塗料の塗膜を形成するすべての成分の合計=系A)およびB)のすべての成分の合計)の組成に関するものである。本明細書を通して樹脂固形分は理論上の樹脂固形分を意味し、透明ラッカー塗料の塗布および硬化中における蒸発損失や焼付け損失を考慮していない。この樹脂固形分は透明ラッカー塗料中に任意に存在する他の非揮発性成分と一緒にその固形分を構成する。

本明細書を通して、「実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と反応しうる基を含まない」なる表現は工業汚染から生じる不純物を除いて系A)が遊離ラジカル重合性二重結合や系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まないことを意味する。

50

本発明はさらに、その樹脂固形分が50～98重量%の系A)および2～50重量%の系B)からなり、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、重量百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)の全樹脂固形分のC=C当量は300～10000であることを特徴とする、本発明の方法において使用可能な透明ラッカー塗料に関する。

着色および/または効果ベースラッカー塗膜層はベースラッカー/透明ラッカーの二層ラッカー塗膜の形成に使用されるような、またその多くは例えば特許文献から知られている、吹付塗布可能なそれ自体知られている着色および/または効果ベースラッカー塗料を使用して本発明の方法により形成することができる。

10

本発明の方法において着色および/または効果ベースラッカー層の形成に使用可能なベースラッカーは物理的に乾燥したり、共有結合の生成により架橋しうるものである。共有結合の生成により架橋するベースラッカーは内因的にまたは外因的に架橋する系である。

本発明の方法で使用できる着色および/または効果ベースラッカーは液状塗料である。これらは単成分または多成分の塗料であり、単成分塗料が好ましい。これらは有機溶剤に基づく系であり、好ましくは水性ベースラッカーからなり、その結合剤系は好適には、例えばアニオンの、カチオンのまたは非イオンの安定化される。

本発明の方法で使用できるベースラッカー塗料は一種以上の慣用の塗膜形成結合剤を含有する慣用のラッカー系である。結合剤が内因的に架橋しないまたは自己乾燥しない場合、それらは場合により架橋剤を含有する。結合剤または架橋剤に関して制限はない。使用可能な塗膜形成結合剤の例はポリエステル、ポリウレタンおよび/または(メタ)アクリル酸コポリマー樹脂である。本明細書を通して、(メタ)アクリル酸はアクリル酸および/またはメタクリル酸を意味する。好ましい水性ベースラッカーは好ましくはポリウレタン樹脂を、特に好ましくは水性ベースラッカーの樹脂固形分の15重量%の最小比率で含有する。場合により存在する架橋剤の選択は厳密ではなく、結合剤の官能性に従って決定される、すなわち架橋剤は結合剤の官能性を補足する反応性官能基を有するものが選択される。このような結合剤および架橋剤の補足官能基の例はヒドロキシル/メチロールエーテル、ヒドロキシル/遊離イソシアネート、ヒドロキシル/ブロックトイソシアネート、カルボキシル/エポキシドである。これらが相互に適合するならば、二種以上のこのような補足官能基が同時にベースラッカーに存在してもよい。ベースラッカーにおいて場合により使用される架橋剤は単独で、または混合物として存在する。

20

30

慣用の物理的に乾燥する、および/または化学的に架橋する結合剤の他に、本発明の方法で使用されるベースラッカーはさらに無機および/または有機着色顔料および/または有効顔料、例えば二酸化チタン、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；金属顔料、例えばチタン、アルミニウムまたは銅から作られたもの；干渉顔料、例えば二酸化チタン被覆アルミニウム、被覆マイカ、グラファイト有効顔料、板状酸化鉄、板状銅フタロシアニン顔料を含有する。

ベースラッカーはさらに慣用のラッカー添加剤、例えば体質顔料、触媒、均展剤、クレーター防止剤、特に光安定剤を場合により抗酸化剤と組み合わせて含有してもよい。

40

吹付塗布される着色および/または効果ベースラッカー層は第一の改質ベースラッカー層と多層ラッカー塗膜の実際の色調を決定する第二のベースラッカー層からなる二層のベースラッカー系として塗布することができる。この場合、第一のベースラッカーは例えば追加の改質結合剤および/または体質顔料成分を含有することにより改質される。それは例えば追加成分と混合することにより実際の色調を決定する引き続いて塗布されるベースラッカーから製造することができる。

本発明の方法で使用できる透明ラッカー塗料は液状透明ラッカーである。これらは単成分および/または多成分の透明ラッカー塗料であり、単成分の貯蔵安定性透明ラッカー塗料が好ましい。これらは無溶剤または水性、好ましくは水性エマルジョンであり、あるいは好ましくは溶剤系である。透明ラッカー塗料の樹脂固形分は50～98重量%、好ましくは70

50

～95重量%の系A)および2～50重量%、好ましくは5～30重量%の系B)からなり、系A)は付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、系B)は高エネルギー放射線の作用下でオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により硬化し、重合百分率は合計で100重量%となり、そしてA)およびB)の全樹脂固形分のC=C当量は300～10000、好ましくは350～3000、特に400～1500であることが本発明にとって不可欠である。

付加および/または縮合反応により熱的に硬化し、実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まない系A)は任意の反応性希釈剤(焼付け中にラッカー塗膜に化学的に添加される化合物)および透明ラッカー塗料、好ましくはベースラッカー/透明ラッカーの二層ラッカー塗膜の形成で使用されるような透明ラッカー塗料のための任意の架橋系が添加される結合剤を含有する。結合剤は特に好ましくは当業者に知られている慣用の結合剤からなり、それにベースラッカー/透明ラッカーの二層塗膜の形成で従来から使用されているもの、また例えば数多くの特許文献から知られているもののような透明ラッカー塗料のための任意の反応性希釈剤および任意の架橋系が添加される。

付加および/または縮合反応により熱的に硬化する系A)は一種以上の塗膜形成結合剤、場合により一種以上の反応性希釈剤、さらに結合剤が内因的に架橋しないならば結合剤および場合により存在する反応性希釈剤のための一種以上の架橋剤からなる。外因的に架橋する好ましい系A)は結合剤、場合により存在する反応性希釈剤および架橋剤が望ましい架橋度となるような化学量論の比率、一般には60～90部の結合剤および場合により存在する反応性希釈剤対40～10部の架橋剤(全量は100部)の割合で存在するものである。これらが実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まず、付加および/または縮合反応により熱的に誘導硬化することを除けば、原則として結合剤、反応性希釈剤および架橋剤に関して制限はない。使用できる塗膜形成結合剤は例えばポリエステル、ポリウレタン、(メタ)アクリル酸コポリマーおよび/またはトリアジン誘導樹脂である。結合剤は好ましくは実質的に芳香族の構造単位を含まず、脂肪族および/または脂環式の単位に基づく。(メタ)アクリル酸コポリマー樹脂は芳香族の構造単位を例えば共重合スチレンの形態で含有する。内因的に架橋する結合剤の場合、これらは共有架橋に関与する基として互いに補足し合う反応性基を含有する。外因的に架橋する好ましい結合剤の場合、存在する架橋剤の選択はそれ自体厳密ではなく、結合剤の官能性により決定される、すなわち架橋剤は結合剤の官能性を補足する反応性官能基を有するものが選択され、それらの官能基は付加および/または縮合により熱的に互いに反応する。架橋する系A)に適した付加反応の例はエステルおよびヒドロキシル基を生成するカルボキシル基へのエポキシド基の開環付加反応、ウレタン基を生成するイソシアネート基へのヒドロキシル基の付加反応であり、また架橋する系A)に適した縮合反応の例はウレタン基を生成し、ブロッキング剤を脱離するヒドロキシル基とブロクトイソシアネート基の反応、水を脱離するヒドロキシル基とN-メチロール基の反応、エーテル化アルコールを脱離するヒドロキシル基とN-メチロールエーテル基の反応、エステル化アルコールを脱離するヒドロキシル基とエステル基のエステル交換反応、アルコールを脱離するヒドロキシル基とカルバメート基のウレタン交換反応、エーテル化アルコールを脱離するカルバメート基とN-メチロールエーテル基の反応である。これらが相互に適合するならば、二種以上の補足官能基が付加および/または縮合反応により熱的に硬化する系A)に同時に存在してもよく、それにより焼付け中に上記で例示した様々な反応が二種以上行われる。系A)において場合により使用される架橋剤は単独で、または混合物として存在する。

好ましい単成分系A)は結合剤としてヒドロキシ官能(メタ)アクリル酸コポリマー、ポリエステル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を単独でまたは混合物として有し、場合によりさらにヒドロキシ官能反応性希釈剤を含有し、またヒドロキシ官能結合剤および場合により存在するヒドロキシ官能反応性希釈剤のための架橋剤がそのヒドロキシル基と架

10

20

30

40

50

橋してエーテルおよび/またはエステル基および/またはエステル交換架橋剤および/またはブロックポリイソシアネートを生成する、例えばトリアジン系成分、例えばアミノ樹脂、特にメラミン樹脂からなるものである。

好ましい二成分系 A ) は結合剤としてヒドロキシ官能(メタ)アクリル酸コポリマー、ポリエステル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を単独でまたは混合物として有し、場合によりさらにヒドロキシ官能反応性希釈剤を含有し、またヒドロキシ官能結合剤および場合により存在するヒドロキシ官能反応性希釈剤のための架橋剤が遊離ポリイソシアネートからなるものである。

系 A ) において結合剤として使用できるヒドロキシ官能ポリエステル樹脂の例は慣用の、例えば500~5000、好ましくは1000~3000の数平均分子量(Mn)および30~450、好ましくは50~280mgのKOH/gのヒドロキシル値を有するものである。

10

系 A ) において結合剤として使用できるヒドロキシ官能ポリウレタン樹脂の例は慣用の、例えば500~5000、好ましくは1000~3000の数平均分子量(Mn)および30~450、好ましくは50~280mgのKOH/gのヒドロキシル値を有するものである。

系 A ) において結合剤として使用できるヒドロキシ官能(メタ)アクリル酸コポリマーの例は慣用の、例えば1000~10000の数平均分子量(Mn)および30~300、好ましくは50~250mgのKOH/gのヒドロキシル値を有するものである。(メタ)アクリル酸コポリマーはオリゴマーまたはポリマーのポリエステルおよび/またはポリウレタン樹脂の存在下で製造することができる。

系 A ) において使用できるヒドロキシ官能反応性希釈剤の例は一分子あたり少なくとも一個のヒドロキシル基と250~700mgのKOH/gのヒドロキシル値を有する低分子量化合物である。オリゴマーまたはポリマーのポリオール、例えば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およびオリゴウレタンポリオールが好適である。例えばポリオールをカプロラクトンと反応させることにより得られるポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、例えばオキシラン化合物をポリオールおよび/または水と反応させることにより得られるトリエチレングリコール、あるいはポリアミンを環状カーボネートと反応させることにより得られるオリゴウレタンポリオールのような商品もまた好適である。

20

系 A ) においてヒドロキシ官能結合剤および任意の反応性希釈剤のための架橋剤として使用できる遊離またはブロック形態のポリイソシアネートの例は脂環式または脂肪族のジイソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、1,3-および1,4-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これらの混合物である。

30

これらの単純なイソシアネートの他に適当なイソシアネートはイソシアネート基と結合する残基にヘテロ原子が存在するものである。これら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、アシル化尿素基およびビウレット基を有するポリイソシアネートである。

主にラッカーの製造において使用される既知ポリイソシアネート、例えばビウレット、イソシアヌレートまたはウレタン基を含有する上記の単純なポリイソシアネートの改質製品、特にトリス-(6-イソシアナトヘキシル)ビウレット; 過剰のイソホロンジイソシアネートを分子量が62~300の単純な多価アルコール、特にトリメチロールプロパンと反応させることにより得られるような、イソホロンジイソシアネートまたはヘキサンジイソシアネートから誘導されるイソシアヌレート、あるいは低分子量のウレタン基を有するポリイソシアネートが特に好適である。勿論、これらのポリイソシアネートの所望の混合物もまた使用することができる。

40

好適なポリイソシアネートには、特に上記の単純なポリイソシアネート、とりわけジイソシアネートをイソシアネート基と反応しうる少なくとも二個の基を有する理論量以下の有機化合物と反応させることにより得られるような、末端イソシアネート基を有する既知プレポリマーもまた含まれる。

50

上記のポリイソシアネート架橋剤に適したブロッキング剤は慣用の化合物、例えば慣用のCH-酸、NH-、SH-またはOH-官能化合物である。これらはブロッキングのために単独でまたは混合物として使用することができる。これらの例はアセチルアセトンまたはCH-酸エステルのようなCH-酸化合物、例えば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、例えばn-ブタノール、イソプロパノール、t-ブタノール、フルフロール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール；オキシム、例えばメチルエチルケトキシム、アセトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム；ラクタム、例えばε-カプロラクタムまたは2-ピロリドン；イミダゾール、例えば2-メチルイミダゾール；ピラゾール、例えば2,3-ジメチルピラゾールである。CH-酸エステルおよび/またはオキシムが好ましいブロッキング剤である。

ヒドロキシ官能結合剤および場合により追加的に存在する反応性希釈剤と架橋してエーテル基を生成するトリアジン系成分の例は架橋剤として慣用のアミノ樹脂、好ましくはメラミン樹脂、例えばメタノール-エーテル化メラミン樹脂、例えば商品シメル(Cymel)325、シメル327、シメル350、シメル370およびマプレナル(Maprenal)MF 927である。別の使用可能なメラミン樹脂の例はブタノール-またはイソブタノール-エーテル化メラミン樹脂、例えば商品セタミン(Setamin)US 138またはマプレナルMF 610；ブタノールおよびメタノールの両方がエーテル化された同時エーテル化メラミン樹脂、例えばシメル254、およびヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)、例えばシメル301またはシメル303であり、後者は外部の酸触媒、例えば架橋のためにp-トルエンスルホン酸を必要とする。このような酸触媒は場合によりアミンまたはポリエポキシドでイオンのまたは非イオンの

10

20

にブロックされる。  
エステル交換架橋剤、例えば好ましくはトリス(アルコキシカルボニルアミノ)トリアジンはヒドロキシ官能結合剤および場合により追加的に存在する反応性希釈剤と架橋してエステル基を生成する、特にウレタン基(カルバミン酸エステル基)を生成する系A)のトリアジン系成分の例である。

本発明の方法において特に好ましいのは系A)としてその樹脂固形分が特に(メタ)アクリル酸コポリマーに基づくヒドロキシ官能結合剤および架橋剤として的一种以上のアミノ樹脂からなる外因的に架橋する系を含有する透明ラッカー塗料を使用することである。

系B)は遊離ラジカル重合により硬化する系からなる、すなわち系B)に対する高エネルギー放射線の作用により遊離ラジカルが生成し、その遊離ラジカルがオレフィン性二重結合の遊離ラジカル重合により系B)の架橋を開始させる。系B)はこれらを含む透明ラッカー塗料の塗布および硬化条件下でこけらが前記透明ラッカー塗料に存在する特定の系A)と反応しない、または有意に反応しないような組成である。

30

遊離ラジカル重合により硬化する系は遊離ラジカル重合性のオレフィン性二重結合、特に(メタ)アクリロイル基が分子中に存在するポリマーまたはオリゴマーのようなプレポリマーを含有する。遊離ラジカル重合性の二重結合の他に、プレポリマーは好ましくは系A)の構成成分と架橋することができる官能基をもたない。プレポリマーは反応性希釈剤、すなわち液状の反応性モノマーと組み合わせて存在してもよい。遊離ラジカル重合により硬化する系は好ましくは光重合開始剤もまた含有する。

プレポリマーまたはオリゴマーの例は芳香族の構造単位を例えば共重合スチレンの形態で含有する(メタ)アクリル酸官能(メタ)アクリル酸コポリマー、ならびに好ましくは芳香族の構造単位を含まず、脂肪族および/または脂環式の構造単位に基づき、好ましくは200~10000、特に好ましくは500~3000の数平均分子量(Mn)を有し、そして一分子当たり平均して2~20、好ましくは3~10個の遊離ラジカル重合性のオレフィン性二重結合を有するエポキシ樹脂(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタンまたはシリコン(メタ)アクリレートである。

40

反応性希釈剤が使用される場合、これらは好ましくはプレポリマーおよび反応性希釈剤の全重量に基づいて1~50重量%、好ましくは5~30重量%の量で使用される。これらはモノ-、ジ-またはポリ不飽和である所定の低分子量化合物を含有する。このような反応性

50

希釈剤の例は(メタ)アクリル酸およびそのエステル、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、置換ビニル尿素、エチレンおよびプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-および1,4-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、グリセロールトリ-、ジ-およびモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ-、ジ-およびモノ(メタ)アクリレート、スレチン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリ-およびテトラ(メタ)アクリレート、ジ-およびトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、並びにこれらの混合物である。

好ましくは遊離ラジカル重合により硬化する系B)に存在する光重合開始剤は例えば遊離ラジカル重合性プレポリマー、反応性希釈剤および光重合開始剤の全重量に基づいて0.1~5重量%、好ましくは0.5~3重量%の量で使用される。その吸収は260~450nmの範囲内の波長であることが好ましい。光重合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、例えば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、例えばアシルホスフィンオキシドである。光重合開始剤は単独でまたは組み合わせて使用することができる。さらに相乗成分、例えば第三アミンもまた使用することができる。

系B)の上記成分の他に、これらはさらに熱的に活性化する遊離ラジカル開始剤を含有してもよい。80~120の温度から、これらは遊離ラジカルを生成する。熱に不安定な遊離ラジカル開始剤の例は有機過酸化物、有機アゾ化合物またはC-Cを開裂する開始剤、例えばジアルキル過酸化物、ペルオキシカルボン酸、ペルオキシジカーボネート、ペルオキシドエステル、ヒドロペルオキシド、ケトン過酸化物、アゾジニトリルまたはベンゾピナコールシリルエーテルである。好ましい使用量は遊離ラジカル重合性プレポリマー、反応性希釈剤および遊離ラジカル開始剤の全量に基づいて0.1~5重量%である。遊離ラジカル開始剤は混合物として使用することができる。

本発明の方法において使用できる透明ラッカーは系A)およびB)の他に透明顔料または体質顔料、慣用のラッカー添加剤、例えば抗酸化剤、増感剤、触媒、均展剤、染料、流動学的添加剤および光安定剤をラッカーで慣用の量で含有してもよい。

本発明の方法において使用できる透明ラッカー塗料は溶剤なしで配合することができ、その場合、その固形分は100重量%であり、系A)およびB)と非揮発性成分からなる樹脂固形分で構成される。本発明の方法において使用できる透明ラッカー塗料は好ましくは固形分が40~80重量%である。この場合、これらは揮発性有機溶剤、例えばグリコールエーテル、例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、例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、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、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；エステル、例えばブチルアセテート、イソブチルアセテート、アシルアセテート；ケトン、例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、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール；芳香族炭化水素、例えばキシレン、ソルベッソ100(登録商標：155~185の沸点範囲を有する芳香族炭化水素混合物)および脂肪族炭化水素を含有し、またはこれらはエマルション形態の水性塗料であってよい。ここで乳濁状態は外部の乳化剤を加えることにより達成することができ、あるいは系A)および/またはB)は水中で自己乳化作用を示す基、例えばイオン基を含有する系からなる。エマルション系はまた、有機溶剤、特に水と混和しうる溶剤を含有してもよい。

意外にも、本発明の方法において使用できる透明ラッカー塗料は樹脂固形分を構成する系A)およびB)を混合することにより、またはその構成成分を(樹脂固体のC=C当量に

10

20

30

40

50



関する上記の要件に従って) 50~98部のA) 対50~2部のB)、好ましくは70~95部のA) 対30~5部のB)の固体重量比で樹脂固形分に寄与しない上記成分と混合することにより簡単に製造することができる。混合は好ましくは、上記で説明したように商業的に入手できる成分および/または簡単に合成した成分を使用して行われる。混合中に加える各成分の順番は原則として自由であり、実際の要求に応じて決定されるが、あまり好ましくない多成分透明ラッカー塗料の場合には、多成分系により決定される制限がある。本発明の方法で使用される透明ラッカー塗料は特に好ましくは、樹脂固形分の組成および樹脂固体のC=C当量に関して本発明にとって不可欠であると述べた上記の要件に従って系B)および所望により有機溶剤をその樹脂固形分が付加および/または縮合反応により熱的に硬化する系A)からなり、その系A)は実質的に遊離ラジカル重合性二重結合を含まず、また実質的に系B)の遊離ラジカル重合性二重結合と他の様式で反応しうる基を含まない、それ自体完全な単成分焼付透明ラッカーに混合することにより製造される。

10

本発明の方法において、着色および/または効果ベースラッカー層は場合により下塗された支持体、特に下塗された車体またはその部品に塗布される。車体またはその部品の下塗の例は電気塗布されたプライマー層および吹付塗布されたサーフェーサー層、または電気塗布されたプライマー層および第二の電気泳動的に塗布された塗膜層からなる二層の下塗である。

着色および/または効果ベースラッカー層は着色および/または効果ベースラッカーを乾燥塗膜の厚さが色調に応じて一般に10~25 $\mu\text{m}$ となるように吹付けることにより塗布される。

20

着色および/または効果ベースラッカー塗膜層が施されると、例えば20~80で簡単な蒸発分離段階があり、次に本発明の透明ラッカー塗料の透明ラッカー層がウェット・オン・ウェット法を使用して乾燥塗膜の厚さが一般に25~50 $\mu\text{m}$ となるように塗布される。とりわけ、有機溶剤および/または水を含む透明ラッカー塗料を使用する場合、塗膜は場合により簡単に蒸発分離される。例えば好ましくは赤外線を用いて加熱することにより蒸発分離を促進することは大抵好都合であり、好ましい。塗布および蒸発分離は好ましくは380nm未満の波長の光に対する暴露をかなりの程度まで防止できるように行われる。

必ずしも必要ではないが、透明ラッカーの塗布は例えば三次元の支持体の表面全体にまで拡張することができる。従って、本発明の方法において例えば好ましくは三次元の支持体の外部領域、特に目に見える表面だけに透明ラッカー塗料を塗布することができる、すなわち例えば車体の閉じられたキャビティには塗布することができない。

30

任意の蒸発分離段階の後、透明ラッカー塗膜を高エネルギー放射線に暴露する。このような放射線は電子ビーム線、好ましくは紫外線からなる。電子ビーム線の場合、照射は不活性雰囲気下で行われなければならないが、UV線を使用する場合にはその必要がない。180~420nm、好ましくは200~400nmの波長範囲で発光するUV線源が好ましい。このようなUV線源の例は場合によりドーピングされる高圧、中圧および低圧水銀光源、ガス放電管、例えば低圧キセノン灯、パルスおよび非パルスUVレーザー、UV点光源、例えばUV-発光ダイオード、暗光管、高エネルギー電子フラッシュ装置、例えばUVフラッシュランプである。

UV線源は連続的にまたは不連続的に作動する設計であってよい。後者の場合、レーザー光源が適している。さらに使用する光源、またはUVフラッシュランプの前に可動性ダイヤフラムを配置することにより迅速につけたり消したりできるUV源(パルス化可能な光源)が得られる。

40

工業用光学素子において慣用的に使用される光制御システム、例えば吸収フィルター、反射器、レンズシステム、光学繊維を補助装置として使用することができる。

放射線源の配置は一般に知られているが、支持体例えば車体またはその部品の特徴に適合させることができる。

例えばUV照射トンネルを通過させて支持体の全体に照射することができ、また支持体に合わせて移動する放射線カーテンを使用することができる。自動装置を用いて支持体の上をガイドすることにより点光源または小領域光源もまた使用することができる。

50

放射線源からの距離は固定することができ、また支持体の形状に合わせて特定の値にすることができる。放射線源は好ましくは湿ったラッカー表面から2～50cm、特に好ましくは5～30cm離れた所に位置する。UVレーザーが使用される場合、より長い距離が可能である。

勿論、上記の処理法を組み合わせることもできる。これは単一の工程段階で、あるいは時間的または空間的に分離した工程段階で行われ得る。

照射時間は例えば使用する放射プロセス、紫外線源の性質および数に応じて例えば100ミリ秒～5分のUVフラッシュ時間である。照射時間、すなわち透明ラッカー塗膜層を実際に紫外線に暴露する時間は好ましくは5分未満である。

形状が複雑な三次元の支持体、例えば自動車の車体に放射線で硬化するラッカーを塗布する場合、例えばキャビティ、折り目および他の構造的に定まったアンダーカットのような陰になった領域では高エネルギー放射線への接近が十分でないため硬化が不十分であるという問題がしばしば生じる。この問題は本発明の方法により回避することができる。本発明の方法で達成される透明ラッカーの硬化度は陰になった領域において完全に十分なものである、すなわち熱硬化段階により達成される透明ラッカーの硬化度は観察する人の目に見えない領域において十分に高いものである。さらに、本発明の方法では透明ラッカー塗料を実質的に三次元の支持体の外部領域、特に目に見える表面にだけ、すなわち例えば自動車の車体に閉じられたキャビティでない領域に塗布することが好ましい。この場合、陰になった領域で起こり得る透明ラッカー層の硬化が不十分であるという問題は殆ど関係ない。しかしながら、所望により陰になった領域に例えば点、小領域または全方向放射線源を場合により例えば内部のキャビティまたはエッジに照射するための自動的に移動する装置と一緒に使用して照射することができる。照射されると、透明ラッカー塗膜層は不粘性となり、支持体は焼付け工程に送られ、その工程において透明ラッカー塗膜層は着色および/または効果ベースラッカー層と一緒に例えば80～160の高められた温度で焼付けられるか、または例えば20～60の低温で硬化される。本発明の方法は、所望により通常の焼付け時間を特に系B)を含まない透明ラッカー塗料から形成される透明ラッカー塗膜層に必要な焼付け時間と比較して短縮することができるという利点をもたらす。本発明の方法では最終硬度もまた、より迅速に、例えば焼付け工程の直後に達成される。

知られているウェット・オン・ウェット法を使用して行われる本発明の方法は、特に自動車およびその部品においてすぐれた光学的/審美的特性を有するベースラッカー/透明ラッカーの二層ラッカー塗膜の形成を可能にする。本発明の方法は自動車の最初のラッカー塗装および部品のラッカー塗装だけでなく、自動車の修理のためのラッカー塗装にも使用することができる。焼付け中の透明ラッカーの垂直面での流れは効果的に防止される。本発明の方法を使用して得られる透明ラッカー層は化学薬品および引掻き、特に酸および洗浄時の引掻きに対する感受性の低下を示す。意外にも、上記の利点は本発明の方法で達成されるが、本発明の方法で使用される透明ラッカー塗料の樹脂固形分は簡単な組成であり、樹脂固形分を形成する架橋系A)およびB)は互いに架橋しない。透明ラッカー塗料は既知成分、例えば商業的に入手できる成分から配合することができる。

多層ラッカー塗膜の形成

実施例1(比較)

銀色の水性ベースラッカーを電気泳動的にプライマーおよびサーフェーサー層が付与された金属シートに乾燥塗膜の厚さが15 $\mu$ mとなるように吹付塗布し、80で10分間予備乾燥した。次に商業的に入手できる自動車用透明ラッカー(52重量%の樹脂固形分、ヒドロキシ官能アクリレート結合剤およびメラミン樹脂架橋剤からなる)を乾燥塗膜の厚さが40 $\mu$ mとなるように吹付塗布し、室温で10分間蒸発分離し、赤外線により1分間促進し、そして140(対象物の温度)で15分間焼付けた。

実施例2

実施例1からの透明ラッカー1000gを72重量部のヘキサ官能脂肪族ウレタンアクリレート(理論分子量800)、22重量部のヘキサジオールジアクリレート、1.5重量部のアシルホスフィンオキシド型光重合開始剤および1.5重量部のアセトフェノン型光重合開始剤から

10

20

30

40

50

製造した混合物52gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例1と同様に処理した。但し、蒸発分離および焼付けの間に透明ラッカー表面をUVフラッシュ(キセノン入りのUVフラッシュランプ、3500Ws、対象物との距離20cm)からの光に40秒間、10回暴露した。

#### 実施例3

実施例1からの透明ラッカー1000gを実施例2に記載の混合物104gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例2と同様に処理した。

#### 実施例4

実施例1からの透明ラッカー1000gを75重量部のヘキサ官能脂肪族ウレタンアクリレート(理論分子量800)、22重量部のトリプロピレングリコールジアクリレート、1.5重量部のアシルホスフィンオキシド型光重合開始剤および1.5重量部のアセトフェノン型光重合開始剤から製造した混合物234gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例2と同様に処理した。

#### 実施例5

実施例1からの透明ラッカー1000gを75重量部のヘキサ官能脂肪族ウレタンアクリレート(理論分子量1000)、22重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート、1.5重量部のアシルホスフィンオキシド型光重合開始剤および1.5重量部のアセトフェノン型光重合開始剤から製造した混合物26gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例2と同様に処理した。

#### 実施例6

実施例1からの透明ラッカー1000gを実施例5に記載の混合物88gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例2と同様に処理した。

#### 実施例7

実施例1からの透明ラッカー1000gを75重量部のヘキサ官能脂肪族ウレタンアクリレート(理論分子量800)、22重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート、1.5重量部のアシルホスフィンオキシド型光重合開始剤および1.5重量部のアセトフェノン型光重合開始剤から製造した混合物78gと均質に混合した。

次に、得られた透明ラッカーを実施例1と同様に処理した。但し、蒸発分離および焼付けの間に透明ラッカー表面をUV照射(中圧水銀光源、120W/cm、ベルト速度3m/分、対象物との距離10cm)に付した。

表1は比較用の実施例1および本発明の実施例2~7で得られた多層ラッカー塗膜の特性を示す。

10

20

30

表 1

実施例	振子硬度 (振 動)	キシレンテスト <sup>1)</sup> 後の振子硬度	耐引掻き性 <sup>2)</sup>		耐酸性 <sup>3)</sup>
			a	b	
1	91	27	90	55	11
2	97	42	93	62	20
3	103	105	89	75	22
4	115	117	90	71	./.
5	95	90	93	60	22
6	108	98	93	63	24
7	120	120	92	79	>30

- 1) キシレンテストはキシレンを含浸させた生綿の綿棒を多層塗膜に10分間当てることにより行った。振子硬度はそれぞれ1時間の回復時間後に測定した。
- 2) 表示した値は引掻きに暴露する前の初期光沢度（欄 a）および下記の引掻きに暴露した後の残留光沢度（欄 b）であり、それぞれ20°の角度で光沢度を測定した。引掻きへの暴露はNO.265モデルのエリクセンピーターブロックを用いた往復ストローク法により行った。寸法：75×75×50mm、底面の面積=3750mm<sup>2</sup>。重量は2kgである。寸法30×50mmで厚さ2.5mmの羊毛フェルト片を粘着テープで研磨ブロックの下に張り付けた。次に1gの水溶性研磨ペーストを使用する表面に均一に分配した。前後のストロークを9秒で10回行った。往復ストロークはブロックの75mmの縁に平行して行った。その移動距離は一方向で90mmである。次にその表面を冷水ですすぎ、光沢度を測定した。
- 3) 耐酸性は10%硫酸の小滴試験を使用して試験した。試験シートをホットプレートの上に置き、60℃に加熱した。加熱中に各シートが確実にホットプレートに平らに置かれているように注意を払わなければならない。加熱終了後、すなわち60℃で1滴の酸を透明ラッカー表面に1分ごとに塗布した。全時間は30分間である。試験終了後、ラッカー塗膜を水で洗浄した。表示した値は最初に目に見える変化（膨潤）が塗膜に現れる暴露時間（分）である。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 デセル, カール - フリードリヒ  
ドイツ連邦共和国デー 4 2 1 0 7 ヴッパータール . ハルトシュトラッセ 1 3 5

審査官 細井 龍史

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B05D

C09D