

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6474834号
(P6474834)

(45) 発行日 平成31年2月27日 (2019. 2. 27)

(24) 登録日 平成31年2月8日 (2019. 2. 8)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 220/36	(2006.01)	CO8F 220/36
CO9D 201/02	(2006.01)	CO9D 201/02
CO9D 133/00	(2006.01)	CO9D 133/00
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04
CO9D 167/00	(2006.01)	CO9D 167/00

請求項の数 14 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-568887 (P2016-568887)	(73) 特許権者	390008981
(86) (22) 出願日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼル ルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2017-518414 (P2017-518414A)		BASF Coatings GmbH
(43) 公表日	平成29年7月6日 (2017. 7. 6)		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ ーリトシュトラーセ 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/056555		Glaseritstrasse 1,
(87) 国際公開番号	W02015/176854		D-48165 Muenster, Ge rmany
(87) 国際公開日	平成27年11月26日 (2015. 11. 26)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成29年1月30日 (2017. 1. 30)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	14169112.1	(72) 発明者	コルテン, カトリン
(32) 優先日	平成26年5月20日 (2014. 5. 20)		ドイツ, 59423 ウナ, ヴァッサーシ ュトラーセ 11
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		最終頁に続く
前置審査			

(54) 【発明の名称】 水性コーティング組成物用接着促進剤

(57) 【特許請求の範囲】

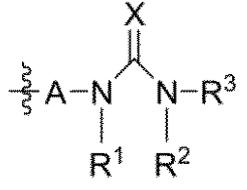
【請求項 1】

それぞれが互いに異なる少なくとも3種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができ、及びそれぞれが互いに異なる少なくとも3種の構造単位(S1)および(S2)および(S3)を有し、

各構造単位(S1)が少なくとも11個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基を有し、

各構造単位(S2)が、一般式(I)

【化1】



(I),

(式中、

XはOであり、

AはC₁₋₆アルキレン基であり、

R¹、R²およびR³は互いに独立してHもしくはC₁₋₁₀アルキルラジカルである

か、または、

R^1 および R^2 は一緒になって $-(CR^4R^5)_n-$ であり、 R^3 は上記定義のうちの1つであり、ここで、 R^4 および R^5 はそれぞれ互いに独立してHもしくは C_{1-6} アルキルラジカルであり、パラメーター n は2~5の範囲の整数を表す)

の、 C_{1-10} アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

各構造単位 (S3) がカルボキシル基、ヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有するコポリマーであって、

前記コポリマーが、

(s1) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して0.5~15mol%の範囲の量の、構造単位 (S1) を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、

10

(s2) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量mol%に対して0.5~15mol%の範囲の量の、構造単位 (S2) を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格、又は(メタ)アクリルアミド骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、および

(s3) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量mol%に対して5~50mol%の範囲の量の、ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート、ヒドロキシルブチル(メタ)アクリラート及び(メタ)アクリル酸から成る群から選択される、構造単位 (S3) を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、

20

の共重合によって得ることができ、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量が、合計で100mol%になることを特徴とするコポリマー。

【請求項2】

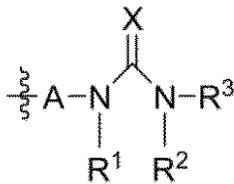
それぞれが互いに異なる少なくとも4種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができ、それぞれが互いに異なる少なくとも4種の構造単位 (S1) および (S2) および (S3) および (S4) を有し、

各構造単位 (S1) が少なくとも11個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基を有し、

各構造単位 (S2) が、一般式 (I)

【化2】

30



(I),

(式中、

XはOであり、

Aは C_{1-6} アルキレン基であり、

40

R^1 、 R^2 および R^3 は互いに独立してHもしくは C_{1-10} アルキルラジカルであるか、または、

R^1 および R^2 は一緒になって $-(CR^4R^5)_n-$ であり、 R^3 は上記定義のうちの1つであり、ここで、 R^4 および R^5 はそれぞれ互いに独立してHもしくは C_{1-6} アルキルラジカルであり、パラメーター n は2~5の範囲の整数を表す)

の、 C_{1-10} アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

各構造単位 (S3) がカルボキシル基、ヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有し、及び

構造単位 (S4) が構造単位 (S1) および構造単位 (S2) とは異なり、構造単位 (S3) と異なり、及び分岐および非分岐 C_{1-10} アルキル基、少なくとも1個の C_{1-10}

50

6 アルキル基で置換されていてもよい芳香族基、ならびに C_{1-6} アルキレン基を介して結合し少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されていてもよい芳香族基からなる群から選択される少なくとも1個の基を有するコポリマーであって、

前記コポリマーが、

(s1) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して0.5~15mol%の範囲の量の、構造単位(S1)を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、

(s2) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量mol%に対して0.5~15mol%の範囲の量の、構造単位(S2)を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格、又は(メタ)アクリルアミド骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、

(s3) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量mol%に対して5~50mol%の範囲の量の、ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート、ヒドロキシルブチル(メタ)アクリラート及び(メタ)アクリル酸から成る群から選択される、構造単位(S3)を形成することができる少なくとも1種の、(メタ)アクリル骨格を有するエチレン性不飽和モノマー、および

(s4) コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量mol%に対して20~90mol%の範囲の量の、構造単位(S4)を形成することができる、メチル(メタ)アクリラート、エチル(メタ)アクリラート、n-ブチル(メタ)アクリラート、イソブチル(メタ)アクリラート、tert-ブチル(メタ)アクリラート、ラウリル(メタ)アクリラート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリラート及びステアリル(メタ)アクリラート及びスチレンから成る群から選ばれる、ビニル基、および/または(メタ)アクリロイル基を有する、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、

の共重合によって得ることができ、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量が、合計で100mol%になることを特徴とするコポリマー。

【請求項3】

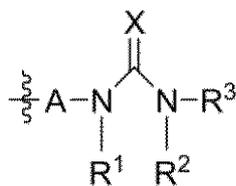
構造単位(S1)、(S2)および(S3)が、それぞれ互いに独立して、エチレン性不飽和基として少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーの共重合によってコポリマーに導入される、請求項1又は2に記載のコポリマー。

【請求項4】

各構造単位(S1)が、少なくとも13個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基を有し、

各構造単位(S2)が、一般式(I)

【化3】



(I),

(式中、

XはOであり、

Aは C_{1-6} アルキレン基であり、

R^1 および R^2 は一緒になって $-(CR^4R^5)_n-$ であり、 R^3 はHまたは C_{1-6} アルキルラジカルを意味し、ここで、 R^4 および R^5 はそれぞれ互いに独立してHまたは C_{1-6} アルキルラジカルを意味し、パラメーターnは2~5の範囲の整数を表す)の、 C_{1-6} アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

存在する各構造単位(S3)が、カルボキシル基およびヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有する、

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするのに適する水性コーティング組成物における接着促進添加剤として、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種のコポリマーを使用する方法。

【請求項 6】

前記使用される基材が、少なくとも 1 種のプラスチックで構成される基材または少なくとも 1 種のプラスチックを主成分とする基材である、請求項 5 に記載の使用する方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (A 1) および任意に少なくとも 1 種の架橋剤 (A 2) と、

少なくとも 1 種の顔料 (B) と、

ポリマー樹脂 (A 1) とは異なる、接着促進添加剤として使用される、成分 (C) としての請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種のコポリマーとを含む、基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするための水性コーティング組成物。

【請求項 8】

接着促進添加剤として使用されるコポリマー (C) を、コーティング組成物の全固形分率に対して 0.5 ~ 15 wt % の範囲の量で含む、請求項 7 に記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

ポリマー樹脂 (A 1) が、それぞれ官能性ヒドロキシル基を有する、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリ(メタ)アクリレート、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、任意に存在する架橋剤 (A 2) が、少なくとも 1 種のアルキル化されていてもよいメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物および/または少なくとも 1 種のブロックポリイソシアナートを含む、請求項 7 または 8 に記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

コーティング組成物が
コーティング組成物の全質量に対して 7.5 ~ 30 wt % の範囲の量の少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (A 1) と、

コーティング組成物の全質量に対して 2.5 ~ 15 wt % の範囲の量の任意に存在する少なくとも 1 種の架橋剤 (A 2) と、

コーティング組成物の全質量に対して 0.5 ~ 20 wt % の範囲の量の少なくとも 1 種の顔料 (B) と

を含み、コーティング組成物中に存在する水、(A 1)、(B) および (C) 成分の量、ならびにコーティング組成物中に任意に存在する少なくとも 1 種の更なる成分、(D)、(A 2) および/またはコーティング組成物中に存在する有機溶媒の量が、合計で 100 wt % になる、請求項 7 から 9 のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【請求項 11】

基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングする方法であって、少なくとも工程 (1)

(1) 基材を請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のコーティング組成物と少なくとも部分的に接触させる工程を含む、方法。

【請求項 12】

基材をマルチコート塗装系で少なくとも部分的にコーティングする方法であって、

(1) 基材にベースコートを少なくとも部分的に施すために、基材を請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のコーティング組成物と少なくとも部分的に接触させる工程と、

(2) 工程 (1) によって施したベースコートにクリアコートを施す工程と

10

20

30

40

50

を少なくとも含む、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に記載の方法によって得ることができるベースコート、または請求項 1 2 に記載の方法によって得ることができるマルチコート塗装系。

【請求項 1 4】

少なくとも請求項 7 から 1 0 のいずれか一項に記載のコーティング組成物でまたは請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法により少なくとも部分的にコーティングされた基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、それぞれが互いに異なる少なくとも 3 種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができるコポリマーであって、互いに異なる少なくとも 3 種の構造単位 (S1) および (S2) および (S3) を有するコポリマー、このコポリマーを水性コーティング組成物における接着促進添加剤として使用する方法、少なくとも 1 種のポリマー樹脂 (A1) と、少なくとも 1 種の顔料 (B) と、接着促進添加剤として使用される成分 (C) としての少なくとも 1 種の本発明のコポリマーとを含む水性コーティング組成物、ならびに基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングする方法および基材をマルチコート塗装系 (multicoat paint system) で少なくとも部分的にコーティングする方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

プラスチックは、車両部品、車内または車上搭載用構成部品、および車両の内部および外部の付属部品の材料として、車両の最終加工に広く浸透している。装飾上の理由 (例えば、着色) および/または技術的な目的 (例えば耐光性および耐候性) のため、プラスチックは、他の材料と同様、相当する適切なコーティング組成物でコーティングすることで、表面処理される。高品質のコーティングにとって重要な要件は、基材または下にある被膜、より特定すると下にある基材表面に対するその接着性である。プラスチック基材に対する接着性に関する重大な問題が、とりわけ、プラスチックのコーティングまたは表面処理の際に発生し得ることが広く知られている。当該コーティングの基材に対する接着性が許容範囲となるよう、このようなプラスチックは、典型的には表面活性化のための前処理に付される。最も一般的に用いられている技法は、火炎処理、プラズマ処理およびコロナ放電である。

20

【0003】

接着促進化合物または接着増進化合物を使用して接着性を向上させることも公知であり、こうした化合物は、特に、塩素化ポリオレフィンである。しかし、環境上の観点から、このような塩素化ポリオレフィンの使用は、極めて好ましくなく、したがって不都合である。

30

【0004】

この種の接着促進化合物は、典型的には、本来のコーティングの前に別のコーティング操作で接着促進化合物 (接着プライマー) を含むプライマーコートをプラスチック基材に塗布することによって用いられる。環境上の理由から、プラスチックのコーティングにおいてもこれまで以上に水性コーティング組成物が広まりつつあるのだが、プラスチックの基材をコーティングするのにこのような組成物を使用する場合、プラスチック基材とコーティングとの接着性の問題は、典型的には特に顕著となる。

40

【0005】

とりわけ問題があるのは、コーティングするプラスチック基材としての、ポリエチレンおよびポリプロピレン、エチレン - プロピレン - ジエンコポリマーで改質されたポリプロピレン (PP - EPDM) またはエチレン - ブチレン - ジエンコポリマーで改質されたポリプロピレン (PP - EBDM) などのポリオレフィン、ならびにポリブタジエンテレフタレートで改質されたポリカルボナート (PC - PBT) およびポリウレタン (PUR -

50

R I M) のコーティングである。特に、P P - E P D M で構成される基材、または P P - E P D M をベースとする基材は、典型的には、基材表面を火炎処理によって前処理した後、および、それに続いてそのように前処理した基材表面に接着プライマーを塗布した場合のみ、コーティングが可能である。

【 0 0 0 6 】

したがって、この従来の手順の欠点は、とりわけ、P P - E P D M で構成される基材、または P P - E P D M をベースとする基材の場合に、装飾的效果および/または技術的效果を得ることが目的の本来のコーティングの前に、接着プライマーを基材表面に塗布する、および/または前処理を実施する必要があることである。このため、その都度別の加工工程が必要となるが、これは、経済的観点からすると、特に時間と費用の負担が大きいため、望ましいことではない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

したがって、基材、より特定するとプラスチック基材の表面におけるベースコート of の生成に適し、事前に基材を接着プライマーでコーティングしなくても、および/または基材を前処理しなくても、下にある基材表面に対するベースコートの効果的な接着も可能にすると共に、更にその上に任意に施すクリアコートなどの被膜に対するベースコートの効果的な接着も可能にし、更には、従来 of コーティング組成物でも得ることができる所望 of 装飾的效果および/または技術的效果を得るのに少なくとも同程度に適切な水性コーティング組成物に対する必要性が存在する。更には、接着促進化合物としての塩素化ポリオレフィンの使用を排除するコーティング組成物に対する必要性が存在する。

20

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明 of の目的は、基材、好ましくは、P P - E P D M 等 of の少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材を、例えばベースコートで少なくとも部分的にコーティングするためのコーティング組成物であって、先行技術により公知 of コーティング組成物よりも有利な点を有するコーティング組成物を提供することである。より詳細には、本発明 of の目的は、従来用いられているコーティング組成物よりも環境に優しく経済的なコーティング方法を可能とする種類のコーティング組成物、即ち、特に、溶媒をベースとするコーティング組成物を使用せずに済ますことを可能とし、それでも基材を接着プライマーで事前にコーティングする必要がなく、および/または接着促進化合物としての塩素化ポリオレフィンの使用を必要とせず、および/または基材の前処理を必要とせずに、下にある基材表面に対し、加えて、更に任意に上に施す被膜に対して少なくとも同等 of 接着性、より特定すると接着性 of の向上が得られるコーティング組成物を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

この目的は、特許請求 of の範囲において請求される主題によって、また、以下の説明に記載する前記主題 of の好適な実施形態によって、達成される。

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明 of の第一の主題は、それぞれが互いに異なる少なくとも3種のエチレン性不飽和モノマー of の共重合によって得ることができるコポリマーであって、

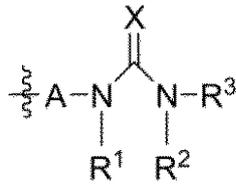
40

それぞれが互いに異なる少なくとも3種の構造単位 (S 1) および (S 2) および (S 3) を有し、

各構造単位 (S 1) が、少なくとも11個、好ましくは少なくとも13個 of の炭素原子を有する少なくとも1個 of の分岐アルキル基を有し、

各構造単位 (S 2) が、一般式 (I)

【化1】



(I),

(式中、

XはOもしくはS、好ましくはOであり、

AはC₁～₁₀アルキレン基であり、R¹、R²およびR³は互いに独立してHもしくはC₁～₁₀アルキルラジカルであるか、または、R¹およびR²は一緒になって-(CR⁴R⁵)_nであり、R³は上記定義のうちの1つであり、ここで、R⁴およびR⁵は互いに独立してHもしくはC₁～₆アルキルラジカルであり、パラメーターnは2～5の範囲の整数、好ましくは2もしくは3を表す)の、C₁～₁₀アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

各構造単位(S3)が、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基およびエポキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくはカルボキシ基およびヒドロキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有する、

コポリマーである。

【0011】

本発明の更なる主題は、この本発明のコポリマーを、基材、好ましくは、少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするのに適する水性コーティング組成物における接着促進添加剤として使用する方法である。

【0012】

本発明の更なる主題は、基材、好ましくは少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするための水性コーティング組成物であって

少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)および任意に少なくとも1種の架橋剤(A2)と、

少なくとも1種の顔料(B)と、

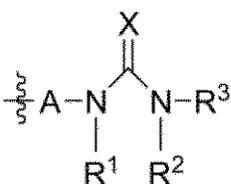
ポリマー樹脂(A1)とは異なる、接着促進添加剤として使用される成分(C)としての少なくとも1種の本発明のコポリマー、即ち、互いに異なる少なくとも3種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができる本発明のコポリマーであり、

互いに異なる少なくとも3種の構造単位(S1)および(S2)および(S3)を有し、

各構造単位(S1)が、少なくとも11個、好ましくは少なくとも13個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基を有し、

各構造単位(S2)が、一般式(I)

【化2】



(I),

10

20

30

40

50

(式中、

XはOもしくはS、好ましくはOであり、

AはC₁ ~ C₁₀アルキレン基であり、

R¹、R²およびR³は互いに独立してHもしくはC₁ ~ C₁₀アルキルラジカルであるか、または、

R¹およびR²は一緒になって-(CR⁴R⁵)_n-であり、R³は上記定義のうちの1つであり、ここで、R⁴およびR⁵はそれぞれ互いに独立してHまたはC₁ ~ C₆アルキルラジカルであり、パラメーターnは2 ~ 5の範囲の整数、好ましくは2または3を表す)

の、C₁ ~ C₁₀アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

各構造単位(S3)が、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基およびエポキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくはカルボキシル基およびヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有する、

コポリマーと

を含む、水性コーティング組成物である。

【0013】

驚くべきことに、基材表面、好ましくは少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材のベースコートを生成するのに本発明のコポリマーおよび本発明のコーティング組成物を使用すると、下にある基材表面に加え、特に本発明のコーティング組成物における成分(C)の存在のために、更に上に施すクリアコートなどの被膜に対しても効果的な接着が達成可能であることがわかっている。驚くべきことに、この効果的な接着は、本発明のコーティング組成物でコーティングされ、それに施されたクリアコートで任意にコーティングされている相当する基材が、特定の、より詳細には、風化作用などの様々な気候的条件にさらされ、こうした条件下で例えば数カ月といった一定期間保存された後であっても維持可能であることが明らかとなっている。数カ月にわたるこのような保存後であっても、驚くべきことに、接着特性の大幅な劣化は認められない。したがって、本発明のコーティング組成物によって少なくとも部分的にコーティングした基材の保存安定性は、傑出している。

【0014】

より詳細には、驚くべきことに、基材を接着プライマーでコーティングするための別の工程が必要ないためより経済的なコーティング手順を可能とする総体的効果を有する本発明のコポリマーまたは本発明のコーティング組成物を使用すれば、このような効果的な接着が基材を接着プライマーで予めコーティングしなくても達成できることがわかっている。

【0015】

より詳細には、驚くべきことに、このような効果的な接着は、基材を前処理しなくても可能であることがわかっている。

【0016】

好適な実施形態において、本発明の意義の範囲内における「含む」という用語は、例えば本発明のコポリマーまたは本発明の水性コーティング組成物については、「からなる」という意味を有する。この場合、この好適な実施形態において、本発明の水性コーティング組成物に関しては、本発明のコーティング組成物は、水、成分(A1)、(B)および(C)を含むだけでなく、少なくとも1種の更なる任意の成分(D)および/または(A2)および/または有機溶媒を任意に含んでもよい。全ての成分はそれぞれ、以下に述べるように本発明のコーティング組成物において、これらの好適な実施形態のいずれかに存在してもよい。

【0017】

本発明のコーティング組成物中に存在する成分、即ち水、(A1)、(B)および(C)、更に任意に存在する成分(D)および/または(A2)および/または有機溶媒の質

10

20

30

40

50

量%で表された割合は、コーティング組成物の全質量に対して好ましくは合計100wt%になる。

【0018】

基材

本発明に従って使用するのに適する基材は、当業者に典型的に用いられる公知の基材全てを含むが、とりわけプラスチック基材である。「プラスチック基材」または「プラスチックの基材」は、好ましくは少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材である。考えられるプラスチックとしては、当業者に公知の通例のプラスチック全て、より特定すると、ポリスチレン(P S)、ポリ塩化ビニル(P V C)、ポリウレタン(P UまたはP U R)または(P U R - R I M)、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル、ポリメチルメタクリレート(P M M A)、ポリフェニレンスルフィド(P P S)、ポリオキシメチレン(P O M)、ポリフェニレンエーテル(P P E)、ポリフェニレンオキシド(P P O)、ポリ尿素、ポリブタジエンテレフタレート(P B T)、ポリカルボナート(P C)、ポリブタジエンテレフタレートで改質されたポリカルボナート(P C)(P C - P B T)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー(A B S)、ポリエチレン(P E)およびポリプロピレン(P P)などのポリオレフィン、ならびに例えば、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(E P D M)またはエチレン-ブチレン-ジエンコポリマー(E B D M)で改質されたポリプロピレン(P P)などのポリオレフィンが挙げられる。ここでは、記載したもののうち異なる種類のプラスチックを含むプラスチック基材、換言すれば、これらのプラスチックの混合物も可能である。特に好適なプラスチックは、ポリプロピレン(P P)およびエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー(E P D M)で改質されたポリプロピレン(P P)である。E P D MによるP Pの改質は、本質的にプラスチックの弾性化を目的としており、プラスチックの塗装可能性といった因子に影響する場合がある。E P D Mの割合が低い場合、仕上げ剤の基材に対する塗装可能性または接着性は、E P D Mの割合が高い場合に比べて低くなることが多い。例えば、ポリプロピレンとE P D Mなどのプラスチックの全質量に対し、E P D Mの割合は、20~25wt%といった少なくとも20wt%が有利である。本発明の水性コーティング組成物は、E P D Mの割合が低い、例えば、25wt%以下、より特定すると20wt%以下のポリプロピレン/E P D Mプラスチックの塗装にとりわけ適する。

【0019】

好ましく使用される基材は、プライマーコート、より特定すると接着プライマーコートを有さず、換言すれば、本発明のコーティング組成物は、用いられた基材の基材表面に直接塗布される。

【0020】

本発明に従って用いられる基材は、前処理された基材であってもよい。この場合に可能な前処理としては、火炎処理、プラズマ処理およびコロナ放電、より特定すると火炎処理が挙げられる。ただし、好ましくは、本発明に従って用いられる基材は、前処理されていないもの、即ち、非処理基材である。

【0021】

本発明に従って用いられる基材は、プラスチックシートであってもよい。ただし、基材としては、プラスチック製の車体、または車内または車上取り付け用のある種の車両部品および構成部品、ならびに車両内部および車両外部用の車両付属部品も可能である。

【0022】

本発明のコポリマー

本発明のコポリマーは、それぞれが互いに異なる少なくとも3種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって得ることができ、互いに異なる少なくとも3種の構造単位(S 1)および(S 2)および(S 3)を有する。ただし、コポリマーの合成に、更なるモノマーを用いることも可能である。換言すれば、コポリマーは、(S 1)および(S 2)および(S 3)だけでなく、例えば構造単位(S 4)などの更なる構造単位を有してもよい。

【0023】

当業者は、「エチレン性不飽和モノマー」という用語を認識する。このようなモノマーは、少なくとも1個、好ましくは厳密に1個のエチレン性不飽和基、即ち、少なくとも1つの不飽和炭素-炭素二重結合を有する。エチレン性不飽和基の例は、ビニル基、アリル基および/または(メタ)アクリロイル基である。本発明のコポリマーそれ自体は、好ましくは最終的にエチレン性不飽和基を全く有しないものである。

【0024】

好ましくは、本発明のコポリマーのポリマー主鎖は、共重合により合成される。したがって、少なくとも11個、好ましくは少なくとも13個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基、一般式(I)の、 C_{1-10} アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基、およびカルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、アミノ基およびエポキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基は、好ましくは本発明のコポリマーの主鎖内ではなく側鎖または側基内に位置する。本発明のコポリマーは、線状、くし型、星形または分岐状構成を有してもよい。少なくとも3種の構造単位(S1)、(S2)および(S3)の分布は、ランダムでも構造化されたものでもよい。構造化された分布が存在する場合、少なくとも3種の構造単位(S1)、(S2)および(S3)は、傾斜状またはブロック状に分布する。本発明の傾斜状コポリマーは、好ましくはそのポリマー主鎖が互いに異なる少なくとも3種のエチレン性不飽和モノマーの共重合によって形成されるコポリマーであり、これら構造単位の少なくとも1種の濃度がポリマー主鎖に沿って連続的に減少し、残りの構造単位の濃度は増加するものである。本発明のブロック状コポリマー(ブロックコポリマー)は、好ましくはそのポリマー主鎖が、本発明のコポリマーを製造するための制御された重合反応中の異なる時点において、少なくとも2種のエチレン性不飽和モノマーを付加することによって形成されるコポリマーである。構造単位(S1)および(S2)および(S3)は、好ましくはいずれの場合も反復単位である。

【0025】

本発明のコポリマーは、好ましくは質量平均分子量が1000~100000g/mol、より好ましくは3000~80000g/mol、非常に好ましくは5000~60000g/mol、より特定すると7000~55000g/molまたは7500~50000g/mol、更により好ましくは10000~40000g/mol、最も好ましくは10000~30000g/molである。質量平均分子量を決定する方法は、以下に記載する。

【0026】

本発明のコポリマーは、好ましくは数平均分子量が100~50000g/mol、より好ましくは500~40000g/mol、非常に好ましくは1000~25000g/mol、より特定すると2000~20000g/mol、より一層好ましくは3000~15000g/mol、最も好ましくは3500~10000g/molである。数平均分子量を確定する決定方法は、以下に記載する。

【0027】

本発明のコポリマー好ましくは構造単位(S3)の組み込みによる官能性COOH基を有する。本発明のコポリマーは、好ましくは酸価がコポリマー1グラム当たり5~200、より好ましくは7.5~150、非常に好ましくは10~100、より特定すると12.5~50または15~40、最も好ましくは15~30mg KOHである。酸価を確定するための決定方法は、以下に記載する。

【0028】

本発明のコポリマーは、好ましくは構造単位(S3)の組み込みによる官能性OH基を有する。本発明のコポリマーは、好ましくはOH価(ヒドロキシル価)がコポリマー1グラム当たり5~100、より好ましくは10~90、非常に好ましくは20~80、より特定すると30~70または40~60mg KOHである。ヒドロキシル価を確定するための決定方法は、以下に記載する。

【 0 0 2 9 】

構造単位 (S 1)、(S 2) および (S 3) は、好ましくはいずれの場合も互いに独立して、エチレン性不飽和基として少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基を有するモノマーの共重合によってコポリマーに導入される。

【 0 0 3 0 】

本発明の意義の範囲内における「 (メタ) アクリロイル」および「 (メタ) アクリラート」という表現は、いずれの場合もそれぞれ「メタクリロイル」および/または「アクリロイル」、ならびに「メタクリラート」および/または「アクリラート」という定義を包含する。

【 0 0 3 1 】

各構造単位 (S 1) は、少なくとも 1 1 個、好ましくは少なくとも 1 2 個、非常に好ましくは少なくとも 1 3 個、より好ましくは少なくとも 1 4 個、より特定すると少なくとも 1 5 個または 1 6 個、最も好ましくは少なくとも 1 7 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個の分岐アルキル基を有する。構造単位 (S 1) は、好ましくは少なくとも 1 1 個の炭素原子を有する少なくとも 1 個のこのような分岐アルキル基を有するコポリマーの唯一の構造単位である。相当する線状 (非分岐) 基では、本発明のコポリマーを接着促進添加剤として用いた場合に十分な接着性を達成できないため、本発明では少なくとも 1 1 個の炭素原子を有するアルキル基が分岐状であることが不可欠である。

【 0 0 3 2 】

構造単位 (S 1) は、好ましくは構造単位 (S 1) を組み込むことができる対応するエチレン性不飽和モノマーを用いて本発明のコポリマーに組み込まれる。このようなモノマーの例は、例えば、少なくとも 1 1 個、より特定すると少なくとも 1 3 個の炭素原子を有する分岐アルキルラジカルが結合している (メタ) アクリラート基を有するものである。例えば分岐 C₁₋₇ アルキルラジカルを含むこの種の (メタ) アクリラートのようなモノマーは、市販されている。

【 0 0 3 3 】

本発明のコポリマーは、異なる種類の構造単位 (S 1) を有してもよい。例えば、本発明のコポリマーは、少なくとも 1 3 個の炭素原子を有する分岐アルキル基を有する少なくとも 1 種の構造単位 (S 1) と、少なくとも 1 7 個の炭素原子を有する分岐アルキル基を有する少なくとも 1 種の異なる構造単位 (S 1) とを有してもよい。

【 0 0 3 4 】

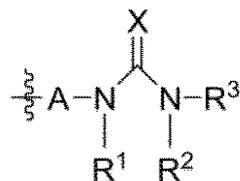
本発明のコポリマーは、好ましくは、

(s 1) 0 . 5 ~ 1 5 m o l %、より好ましくは 0 . 6 ~ 1 2 . 5 m o l %、非常に好ましくは 0 . 7 ~ 1 0 m o l %、更により好ましくは 0 . 8 ~ 7 . 5 m o l %、とりわけ好ましくは 0 . 9 ~ 5 m o l %、最も好ましくは 1 . 0 ~ 4 m o l % または 1 . 0 ~ 3 m o l % の範囲の量の、構造単位 (S 1) を形成することができる少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを使用して製造される。いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量の m o l % に対するものであり、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量は、合計で 1 0 0 m o l % となる。

【 0 0 3 5 】

各構造単位 (S 2) は、一般式 (I)

【 化 3 】



(I),

(式中、

10

20

30

40

50

XはOもしくはS、好ましくはOであり、
 AはC₁₋₁₀アルキレン基、好ましくはC₁₋₆アルキレン基であり、
 R¹、R²およびR³は互いに独立してHもしくはC₁₋₆アルキルラジカルなどのC₁₋₁₀アルキルラジカルであるか、または、
 R¹およびR²は一緒になって-(CR⁴R⁵)_n-であり、R³は上記定義のうちの1つであり、ここで、R⁴およびR⁵はそれぞれ互いに独立してHもしくはC₁₋₆アルキルラジカルであり、パラメーターnは2~5の範囲の整数、好ましくは2もしくは3を表し、

であり、

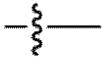
好ましくはR¹およびR²が一緒になって-(CR⁴R⁵)_n-であり、R³がHまたはC₁₋₆アルキルラジカルであり、R⁴およびR⁵がそれぞれ互いに独立してHまたはC₁₋₆アルキルラジカルであり、パラメーターnは2~5の範囲の整数、好ましくは2または3を表す)

の、C₁₋₁₀アルキレン基、好ましくはC₁₋₆アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有する。

【0036】

本発明との関連では、一般式(I)などの式に使用される記号

【化4】



は、当該ラジカルの上位の一般構造それぞれに対する結合、換言すれば、例えば、ラジカル-A-N(R¹)-C(=X)-N(R²)(R³)のコポリマー骨格への結合、より特定するとポリマー主鎖への結合を表す。例えば、ウレイドメチル(メタ)アクリラートがモノマーとして使用される場合、可変部分Aは、-O-C(=O)基を介してポリマー主鎖に結合する。例えば(メタ)アクリロイルアミド-エチルエチレンウレアがモノマーとして使用される場合、可変部分Aは-NH-C(=O)基を介してポリマー主鎖に結合する。

【0037】

構造単位(S2)は、好ましくは一般式(I)の少なくとも1個のこのような尿素基を有するコポリマーの唯一の構造単位である。

【0038】

構造単位(S2)は、好ましくは構造単位(S2)を組み込むことができる対応するエチレン性不飽和モノマーを用いて本発明のコポリマーに組み込まれる。その例は、ウレイドメチル(メタ)アクリラートおよび/または(メタ)アクリロイルアミドエチルエチレンウレアであり、いずれも市販されている。

【0039】

本発明のコポリマーは、好ましくは、

(s2)0.5~15mol%、より好ましくは0.75~12.5mol%、非常に好ましくは1.0~10mol%、更により好ましくは1.25~7.5mol%、とりわけ好ましくは1.5~5mol%、最も好ましくは1.75~4mol%の範囲の量の、構造単位(S2)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを使用して製造される。いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対するものであり、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量は、合計で100mol%となる。

【0040】

本発明のコポリマーは、異なる種類の構造単位(S2)を有してもよい。例えば、本発明のコポリマーは、X=Oであり、R¹およびR²が一緒になって-(CR⁴R⁵)_n-であり、R³がHであり、R⁴およびR⁵がそれぞれ互いに独立してHであり、パラメーターnが2を表す少なくとも1種の構造単位(S2)と、X=Oであり、R¹およびR²が一緒になって-(CR⁴R⁵)_n-であり、R³がHであり、R⁴およびR⁵がそれぞ

10

20

30

40

50

れ互いに独立してHであり、パラメーターnが3を表す更なる構造単位(S2)とを有してもよい。

【0041】

各構造単位(S3)は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、チオール基、第1級および2級アミノ基を含むアミノ基およびエポキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、好ましくはカルボキシル基およびヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有する。構造単位(S3)は、好ましくは前述の官能基のうちの少なくとも1種を有するコポリマーの唯一の構造単位である。

【0042】

本発明のコポリマーは、異なる種類の構造単位(S3)を有してもよい。例えば、本発明のコポリマーは、少なくとも1個のカルボキシル基を有する少なくとも1種の構造単位(S3)と、少なくとも1個のヒドロキシル基を有する少なくとも1種の更なる構造単位(S3)とを有してもよい。

10

【0043】

構造単位(S3)は、好ましくは構造単位(S3)をことができる対応するエチレン性不飽和モノマーを用いて本発明のコポリマーに組み込まれる。その例は、アルキル(メタ)アクリレートなどのOH官能性エチレン性不飽和モノマーであって、これら(メタ)アクリレートのアルキルラジカルがそれぞれ少なくとも1個のOH基または少なくとも1個の保護されたOH基を有するもの、より特定すると、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)アクリレートおよびヒドロキシブチル(メタ)アクリレートからなる群から選択されるものである。他にも、例えば、アリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテルおよびヒドロキシアルキルアリルエーテルが適している。構造単位(S3)の形成に使用できるCOOH官能性エチレン性不飽和モノマーの例は、(メタ)アクリル酸である。

20

【0044】

本発明のコポリマーは、好ましくは、

(s3) 5 ~ 50 mol%、より好ましくは7.5 ~ 45 mol%、非常に好ましくは10.0 ~ 40 mol%、更により好ましくは12.5 ~ 35 mol%、とりわけ好ましくは15 ~ 30 mol%、最も好ましくは15 ~ 25 mol%の範囲の量の、構造単位(S3)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを使用して製造される。いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対するものであり、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量は、合計で100 mol%となる。

30

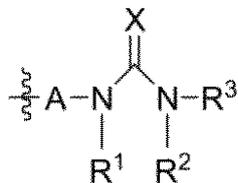
【0045】

好ましくは、

各構造単位(S1)は、少なくとも13個の炭素原子を有する少なくとも1個の分岐アルキル基を有し、

各構造単位(S2)は、一般式(I)

【化5】



(I),

40

(式中、

XはOもしくはS、好ましくはOであり、

AはC₁₋₆アルキレン基であり、

R¹、R²およびR³は互いに独立してHもしくはC₁₋₆アルキルラジカルであるか

50

、または、

R^1 および R^2 は一緒になって $-(CR^4R^5)_n-$ であり、 R^3 は上記定義のうちの1つであり、 R^4 および R^5 はそれぞれ互いに独立してHもしくは C_{1-6} アルキルラジカルであり、パラメーター n は2~5の範囲の整数、好ましくは2もしくは3を表し、

好ましくは R^1 および R^2 は一緒になって $-(CR^4R^5)_n-$ であり。 R^3 はHまたは C_{1-6} アルキルラジカルであり、 R^4 および R^5 はそれぞれ互いに独立してHまたは C_{1-6} アルキルラジカルであり、パラメーター n は2~5の範囲の整数、好ましくは2または3を表す)

の、 C_{1-6} アルキレン基を介して結合している少なくとも1個の尿素基を有し、

存在する各構造単位 (S3) は、カルボキシル基およびヒドロキシル基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1個の官能基を有する。

10

【0046】

本発明のコポリマーは、好ましくは、(S1) および (S2) とは異なり、(S3) とも異なる少なくとも1種の異なる構造単位 (S4) を有し、各構造単位 (S4) が、分岐および非分岐 C_{1-10} アルキル基、少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい C_{3-10} シクロアルキル基、少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい芳香族基、 C_{1-6} アルキレン基を介して結合し少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい芳香族基、ならびに C_{1-6} アルキレン基を介して結合し少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい C_{3-10} シクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも1個の基を有する。

20

【0047】

構造単位 (S4) は、構造単位 (S4) を組み込むことができる対応するエチレン性不飽和モノマーを好ましくは用いて本発明のコポリマーに組み込まれる。その例は、

(s4a) 分岐および非分岐 C_{1-10} アルキル基、

(s4b) 少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい C_{3-10} シクロアルキル基、

(s4c) 少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で任意に置換され、例えば6~16個の炭素原子を有する芳香族基、

(s4d) C_{1-6} アルキレン基を介して結合し少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい、例えば6~16個の炭素原子を有する芳香族基、および

30

(s4e) C_{1-6} アルキレン基を介して結合し少なくとも1個の C_{1-6} アルキル基で置換されているもよい C_{3-10} シクロアルキル基

からなる群から選択される少なくとも1種の基を有するエチレン性不飽和モノマーである。

【0048】

モノマー (s4a) の例は、例えば、メチル(メタ)アクリラート、エチル(メタ)アクリラート、 n -ブチル(メタ)アクリラート、イソブチル(メタ)アクリラート、tert-ブチル(メタ)アクリラート、ラウリル(メタ)アクリラート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリラートおよびステアリル(メタ)アクリラートなどのアルキル(メタ)アクリラートである。モノマー (s4b) の例は、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリラートまたはイソボルニル(メタ)アクリラートなどのシクロアルキル(メタ)アクリラートである。モノマー (s4c) の例は、例えば、フェニル(メタ)アクリラートなどのアリール(メタ)アクリラート、またはスチレンのような他のエチレン性不飽和モノマーである。モノマー (s4d) の例は、例えば、ベンジル(メタ)アクリラート等のアルキルアリール(メタ)アクリラートである。

40

【0049】

本発明のコポリマーは、好ましくは、

(s4) 20~90mol%、より好ましくは25~90mol%、非常に好ましくは30~87.5mol%、更により好ましくは35~85mol%、とりわけ好ましくは40~82.5mol%、最も好ましくは45~80mol%または50~80mol%

50

または60～80mol%の範囲の量の、構造単位(S4)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを使用して製造される。いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対するものであり、コポリマーの製造に使用される全モノマーの総量は、合計で100mol%となる。

【0050】

共重合は、例えばtert-ブチルペルオキシ-2-エチル-ヘキサノアートなどの少なくとも1種の開始剤を使用して開始してもよい。共重合は、好ましくは例えば、メチルエチルケトン(MEK)および/またはメチルイソブチルケトン(MIBK)などの有機溶媒中で行われる。共重合は、好ましくはラジカル性、カチオン性またはアニオン性の手段によって達成される。本発明のコポリマーの製造に特に好適なのは、ラジカル重合である。製造では、リビング重合プロセスまたは制御重合プロセス、例としては制御ラジカル重合プロセスまたは基転移重合の使用が可能である。

10

【0051】

本発明のコポリマーは、好ましくは、

(s1)いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して0.5～15mol%、より好ましくは0.6～12.5mol%、非常に好ましくは0.7～10mol%、更により好ましくは0.8～7.5mol%、とりわけ好ましくは0.9～5mol%、最も好ましくは1.0～4mol%または1.0～3mol%の範囲の量の、構造単位(S1)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、

20

(s2)いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して0.5～15mol%、より好ましくは0.75～12.5mol%、非常に好ましくは1.0～10mol%、更により好ましくは1.25～7.5mol%、とりわけ好ましくは1.5～5mol%、最も好ましくは1.75～4mol%の範囲の量の、構造単位(S2)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、

(s3)いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して5～50mol%、より好ましくは7.5～45mol%、非常に好ましくは10.0～40mol%、更により好ましくは12.5～35mol%、とりわけ好ましくは15～30mol%、最も好ましくは15～25mol%の範囲の量の、構造単位(S3)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および

30

(s4)任意に、いずれの場合もコポリマーの製造に使用される全モノマーの総量のmol%に対して20～90mol%、より好ましくは25～90mol%、非常に好ましくは30～87.5mol%、更により好ましくは35～85mol%、とりわけ好ましくは40～82.5mol%、最も好ましくは45～80mol%または50～80mol%または60～80mol%の範囲の量の、構造単位(S4)を形成することができる少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー

のラジカル共重合によって得ることができる。コポリマーの製造に使用される全モノマー(s1)、(s2)、(s3)および(s4)の総量は、合計で100mol%となる。

【0052】

本発明のコポリマーを水性コーティング組成物における接着促進添加剤として使用する

40

方法
本発明の更なる主題は、本発明のコポリマーを、基材、好ましくは、少なくとも1種のプラスチックで構成される基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材にベースコートで少なくとも部分的コーティングするのに適する水性コーティング組成物における接着促進添加剤として使用する方法である。

【0053】

水性コーティング組成物における接着促進剤、即ち、接着促進添加剤の適合性は、隣り合う被膜および/または基材への接着性を向上できるように、水性コーティング組成物を用いて得られるベースコートなどの被膜の界面に接着促進剤が特異的に蓄積するようなものでなければならないことを当業者は認識する。接着促進剤の水への溶解性が大きすぎる場

50

合、上記界面への特異的蓄積は起こらず、接着の向上も接着の促進も起こらない。

【0054】

本発明のコポリマーに関して上に記載する好適な実施形態は全て、このコポリマーを水性コーティング組成物における接着促進添加剤として使用する方法に関して好適な実施形態である。

【0055】

コーティング組成物

本発明の更なる主題は、少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)および任意に少なくとも1種の架橋剤(A2)と、少なくとも1種の顔料(B)と、ポリマー樹脂(A1)とは異なる、接着促進添加剤として本発明で使用される成分(C)としての少なくとも1種の

10

【0056】

本発明のコポリマーに関して上に記載する好適な実施形態は全て、このコポリマーを本発明の水性コーティング組成物における成分(C)として用いる方法に関して好適な実施形態である。

【0057】

本発明のコーティング組成物は、好ましくは分散液または溶液、より特定すると分散液の形態を採る。

【0058】

本発明の水性コーティング組成物は、液体希釈剤として水を含む。

20

【0059】

本発明のコーティング組成物に関する「水性」という用語は、好ましくは液体希釈剤として、換言すれば、液体溶媒および/または分散媒として、より特定すると分散媒として水を含むコーティング組成物を包含する。しかし、本発明のコーティング組成物は、任意に少なくとも1種の有機溶媒を更に含んでもよい。このような有機溶媒の例としては、例えば、トルエン、イソホロン、キシレン、ソルベントナフサ、Solve s s o 1 0 0、Shell s o l Aなどの複素環式、脂肪族または芳香族炭化水素類、エチルヘキサノール、ブトキシプロパノール、イソプロパノール、ブチルジグリコール、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどの一価または多価アルコール、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびジプロピレングリコールメチルエーテル、エチルグリ

30

コールおよびブチルグリコールなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、またはエトキシプロピオン酸エチルなどのエステル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)およびアセトンなどのケトン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジメチル-ホルムアミド、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、Solve s s o 1 0 0およびShell s o l Aなどのアミドが挙げられる。水混和性の有機溶媒が好ましく使用される。これら有機溶媒の割合は、いずれの場合も水性コーティング組成物の全質量に対して好ましくは25.0wt%以下、より好ましくは20.0wt%以下、非常に好ましくは15.0wt%以下、より特定すると10.0wt%以下または5.0wt%以下である。

【0060】

40

本発明との関連における「水性」という用語は、より詳細には、本発明のコーティング組成物が、いずれの場合も水性コーティング組成物の全質量に対して好ましくは少なくとも10wt%、より好ましくは少なくとも20wt%、非常に好ましくは少なくとも25wt%の水を含有することを意味する。特に好ましくは、「水性の」という用語は、「水性コーティング組成物の全質量に対して少なくとも10wt%(または少なくとも20もしくは25wt%)の水」という上記条件に加えて、本発明のコーティング組成物における有機溶媒の割合がいずれの場合も水性コーティング組成物の全質量に対して25wt%未満、より特定すると20wt%未満であることを意味すると解釈すべきである。

【0061】

本発明のコーティング組成物は、基材、例えば少なくとも1種のプラスチックで構成さ

50

れる基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材の基材表面にベースコートを生成するのに役立つ。

【0062】

「ベースコート」または「ベースコート膜」という用語は当業者には公知であり、好ましくは一般的な工業用表面処理、より特定すると自動車の表面処理において、基材に対し少なくとも部分的に施される中間の着色用コーティングの意味を持つ。このベースコートは、好ましくはいわゆる2コート塗装系の第1の被膜を形成する。第2の最外被膜は好ましくはベースコートを風化作用から保護すると共に、機械的および化学的作用からも保護するクリアコートである。

【0063】

本発明のコーティング組成物は、好ましくは固形分率、即ち、固形分がいずれの場合もコーティング組成物の全質量に対して10～50wt%の範囲、より好ましくは12.5～45wt%の範囲、非常に好ましくは15～40wt%の範囲、とりわけ好ましくは17.5～35wt%または20～30wt%の範囲である。

【0064】

当業者は、固形分率または固形分、即ち、不揮発性物質の割合を確定するための決定方法を認識している。ここでの固形分は、以下に記載の方法に従って決定される。

【0065】

本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)を含み、任意に少なくとも1種の架橋剤(A2)を含む。ポリマー樹脂(A1)は、本発明のコポリマーとは異なるポリマー樹脂である。

【0066】

少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)、任意に存在する架橋剤(A2)、およびコポリマー(C)は、本発明のコーティング組成物のバインダー成分である。

【0067】

「バインダー」という用語は、本発明の意義の範囲内においては、DIN EN ISO 4618(ドイツ語版、日付:2007年3月)に沿って好ましくは本発明のコーティング組成物などのコーティング組成物の、好ましくは膜形成に關与する不揮発性物質の割合を意味するものと理解される。したがって、コーティング組成物に存在する顔料(B)を含む顔料、および存在するあらゆる充填剤は、「バインダー」という用語には包含されない。不揮発性物質の割合は、以下に記載する方法に従って決定できる。より詳細には、「バインダー」という用語は、膜形成に關与すると共にコーティング組成物に存在するポリマー樹脂(A1)を意味するものと理解される。「バインダー」という用語は更に、例えば、成分(A2)などのコーティング組成物中に存在する架橋剤、コポリマー(C)、および存在してもよいものであってバインダーの定義に含まれるあらゆる添加剤(D)も包含される。

【0068】

本発明のコーティング組成物は、好ましくは少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)を含む分散液または溶液、より好ましくは少なくとも1種の分散液を用いて製造される。更には、本発明のコーティング組成物の製造では、少なくとも1種の架橋剤(A2)の少なくとも1種の分散液または溶液、より好ましくは少なくとも1種の分散液の使用が可能であり、これは、コーティング組成物(二成分コーティング組成物)の製造直前に(A1)を含有する溶液または分散液と混合される。

【0069】

当業者に公知の通例のポリマー樹脂は全て、ここでは本発明のコーティング組成物のポリマー樹脂(A1)として適している。

【0070】

少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)は、好ましくは架橋反応を可能とする反応性官能基を有する。このポリマー樹脂(A1)は、好ましくは外部架橋性ポリマー樹脂である。架橋反応を可能とするため、本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種のポリマ

10

20

30

40

50

一樹脂(A1)に加えて少なくとも1種の架橋剤(A2)を含む。ただし、これに代えて、自己架橋性ポリマー樹脂(A1)も使用し得る。

【0071】

本発明の水性コーティング組成物に存在するポリマー樹脂(A1)および/または任意に存在してもよい少なくとも1種の架橋剤(A2)は、好ましくは熱架橋性である。ただし、これに代えて、またはこれに加えて、放射線硬化架橋も可能である。これらの成分は、好ましくは室温以上の基材温度、即ち、18~23以上の基材温度に加熱すると架橋するものである。好ましくは、これらの成分は、40以上、より好ましくは50以上、非常に好ましくは60以上、とりわけ好ましくは70以上の基材温度でのみ架橋可能なものである。

10

【0072】

当業者に公知の任意通例の架橋可能な反応性官能基が、ポリマー樹脂(A1)の架橋可能な反応性官能基であると考えられる。ポリマー樹脂(A1)は、第1級アミノ基、第2級アミノ基、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、例えばビニル基または(メタ)アクリラート基などの少なくとも1個のC=C二重結合を有する基、およびエポキシ基、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の官能性反応基を好ましくは有する。好適なのは、ヒドロキシル基、カルボキシル基および/またはエポキシ基、より特定するとヒドロキシル基である。

【0073】

少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)は、好ましくはポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリスチレン、ポリカルボナート、ポリ(メタ)アクリラート、ビニルエステル系樹脂、エポキシ樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され、ポリマー樹脂の好ましくは70~100wt%が前述のポリマーの少なくとも1種から選択される。上記で言うポリマーとは、いずれの場合も好ましくはホモポリマーおよび相当するコポリマーの両方のことである。

20

【0074】

特に好ましくは、少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)は、それぞれ好ましくは官能性ヒドロキシル基を有するポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、およびポリ(メタ)アクリラートからなる群から選択され、より特定すると、好ましくはそれぞれ官能性ヒドロキシル基を有するポリウレタン、ポリエステル、およびポリ(メタ)アクリラートから選択される。このようなポリマー樹脂は、例えば、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 73~74ページに記載されている。ポリマー樹脂は、当業者には熟知されている手段で水に分散可能にしてもよい。これは、例えば、カルボキシレート基またはスルホン酸基を含有するモノマーの導入によるポリマー樹脂のイオン性修飾を伴ってもよい。別の可能性は、例えばポリグリコールエーテル鎖を用いた非イオン性修飾、または分散剤などの特定の添加剤(D)を例えば乳化剤として追加で用いることである。

30

【0075】

本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)を、いずれの場合もコーティング組成物の全質量に対して好ましくは5~40wt%の範囲、より好ましくは7.5~30wt%の範囲、非常に好ましくは10~25wt%の範囲の量で含む。

40

【0076】

本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種の架橋剤を成分(A2)として任意に含む。本発明のコーティング組成物は、好ましくは少なくとも1種の架橋剤を成分(A2)として含む。

【0077】

架橋剤(A2)は、好ましくは熱架橋または熱硬化に適するものである。このような架橋剤は当業者には公知である。架橋を加速させるため、適切な触媒を水性コーティング組

50

成物に添加することができる。

【0078】

当業者に公知の通例の架橋剤(A2)は全て、本発明の水性コーティング組成物の製造に使用し得る。適する架橋剤の例は、アミノ樹脂、ポリアミン、フェノール樹脂、多官能性マンニヒ塩基、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、無水物基を含有する樹脂または化合物、エポキシ基を含有する樹脂または化合物、トリス(アルコキシ-カルボニルアミノ)トリアジン、炭酸塩基を含有する樹脂または化合物、ブロック化および/または非ブロックポリイソシアナート、 α -ヒドロキシアルキルアミド、ならびにエステル交換できる基を平均で少なくとも2個有する化合物、例としては、マロン酸ジエステルとポリイソシアナートとの反応生成物、またはマロン酸の多価アルコールのエステルおよび部分エステルとモノイソシアナートとの反応生成物である。ブロックポリイソシアナートを架橋剤として選択した場合、本発明に従って使用される水性コーティング組成物は、一成分組成物として調合される。非ブロックポリイソシアナートを架橋剤として選択した場合、水性コーティング組成物は二成分組成物(2K)として調合される。

10

【0079】

特に好適な架橋剤(A2)の1種は、ブロックポリイソシアナート、およびメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物などのメラミン樹脂、より特定すると、エーテル化されている(アルキル化されている)メラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物からなる群から選択されるものである。

20

【0080】

利用可能なブロックポリイソシアナートは、例えば、イソシアナート基が化合物と反応しており、そのため形成されるブロックポリイソシアナートがヒドロキシル基等の反応性官能基に対して例えば、室温、即ち、18~23の温度では安定しているが、高温では、例えば80以上、より好ましくは110以上、非常に好ましくは130以上、とりわけ好ましくは140以上、または90~300もしくは100~250、より好ましくは125~250、非常に好ましくは150~250では反応するジイソシアナートなど、任意所望のポリイソシアナートである。ブロックポリイソシアナートの製造において、架橋に適する任意の有機ポリイソシアナートを使用することが可能である。使用される好適なポリイソシアナートは、例えばジイソシアナートとしては、(ヘテロ)脂肪族ジイソシアナート、(ヘテロ)脂環式ジイソシアナート、(ヘテロ)芳香族ジイソシアナート、または(ヘテロ)脂肪族-(ヘテロ)芳香族ジイソシアナートである。好適なジイソシアナートは、2~36個、より特定すると6~15個の炭素原子を含有する。好適な例は、エチレン1,2-ジイソシアナート、テトラメチレン1,4-ジイソシアナート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアナート(HDI)、2,2,4-(2,4,4)-トリメチルヘキサメチレン1,6-ジイソシアナート(TMDI)、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、1,9-ジイソシアナト-5-メチルノナン、1,8-ジイソシアナト-2,4-ジメチルオクタン、ドデカン1,12-ジイソシアナート、 α , ω -ジイソシアナトジプロピルエーテル、シクロブテン1,3-ジイソシアナート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアナート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアナート(イソホロンジイソシアナート、IPDI)、1,4-ジイソシアナトメチル-2,3,5,6-テトラメチルシクロヘキサン、デカヒドロ-8-メチル(1,4-メタノナフタレン-2(または3),5-イレンジメチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダン-1(または2),5(または6)-イレンジメチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダン-1(または2),5(または6)-イレンジイソシアナート、ヘキサヒドロトリレン2,4-および/または2,6-ジイソシアナート(H6-TDI)、トルエン2,4-および/または2,6-ジイソシアナート(TDI)、ペルヒドロジフェニルメタン2,4'-ジイソシアナート、ペルヒドロジフェニルメタン4,4'-ジイソシアナート(H₁₂MDI)、4,4'-ジイソシアナト-3,3',5,5'-テトラメチルジシクロヘキシ

30

40

50

ルメタン、4,4'-ジイソシアナト-2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタメチルジシクロヘキシルメタン、, '-ジイソシアナト-1,4-ジエチルベンゼン、1,4-ジイソシアナトメチル-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2-メチル-1,5-ジイソシアナトペンタン(MPDI)、2-エチル-1,4-ジイソシアナトブタン、1,10-ジイソシアナトデカン、1,5-ジイソシアナトヘキサン、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、ナフチレンジイソシアナート、2,5(2,6)-ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(NBDI)、ならびにこれらの化合物の任意の混合物である。イソシアナート官能性がより高いポリイソシアナートを使用してもよい。その例は、三量化ヘキサメチレンジイソシアナートおよび三量化イソホロンジイソシアナートである。10
 更には、ポリイソシアナートの混合物も利用し得る。とりわけ好適なのは、トルエン2,4-ジイソシアナートおよび/またはトルエン2,6-ジイソシアナート(TDI)、および/またはトルエン2,4-ジイソシアナートとトルエン2,6-ジイソシアナートの異性体混合物、および/またはジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)および/またはヘキサメチレン1,6ジイソシアナート(HDI)である。とりわけ好適なのは、ポリウレタン樹脂の製造に使用されるポリイソシアナートであるHDIである。

【0081】

適する架橋剤(A2)として同様に用いることが可能なのは、水溶性または水分散性メラミン樹脂、好ましくはメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物、より特定すると、任意にエーテル化されている(アルキル化されている、例えばC₁~C₆アルキル化されている)メラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物である。これらの水への溶解性または水への分散性は、水溶性縮合物を生成するアルカノールまたはエチレングリコールモノエーテル系の最も低級なメンバーに限っては、可能な限り低くなければならない縮合度だけでなく、エーテル化成分によっても決まる。特に好適なのは、少なくとも1種のC₁~₆アルコールでエーテル化されている、好ましくは少なくとも1種のC₁~₄アルコールでエーテル化されている、より特定するとメタノールでエーテル化されている(即ち、メチル化されている)メラミン樹脂、例えばメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物である。可溶化剤を更なる任意の添加剤として使用する場合、エタノール、プロパノールおよび/またはブタノールでエーテル化されているメラミン樹脂、より特定すると、相当するエーテル化されているメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物を水相に分散または溶解させることも30
 できる。

【0082】

好適な一実施形態において、本発明のコーティング組成物の架橋剤(A2)は、少なくとも1種の水溶性または水分散性メラミン樹脂であり、好ましくは少なくとも1種の水溶性または水分散性メラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物であり、より特定すると、少なくとも1種の水溶性または水分散性エーテル化(アルキル化)、好ましくはメチル化メラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物である。

【0083】

水性コーティング組成物は、好ましくは架橋剤(A2)を水性コーティング組成物の全質量に対して1~20wt%の量で、好ましくは2.5~15wt%の量で、より好ましくは3~10wt%の量で含む。40

【0084】

本発明のコーティング組成物は、それぞれ好ましくは官能性ヒドロキシル基を有するポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリ(メタ)アクリラートからなる群から選択される少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)と、任意に存在する架橋剤(A2)としての少なくとも1種のアルキル化されていてもよいメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物とを含む。

【0085】

本発明のコーティング組成物における少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)の任意に存在する少なくとも1種の架橋剤(A2)に対する相対質量比は、いずれの場合も本発明50

のコーティング組成物における少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)の固形分率と少なくとも1種の架橋剤(A2)の固形分率を基にして、好ましくは6:1~1:1の範囲、より好ましくは4:1~1.1:1の範囲、非常に好ましくは2.5:1~1.1:1の範囲、より特定すると2.2:1~1.1:1の範囲である。

【0086】

適するポリマー樹脂(A1)および任意に存在する架橋剤の選択と組合せは、生成すべきコーティング系の所望の特性および/または必要な特性に従ってなされる。選択の更なる基準は、所望の硬化条件および/または必要な硬化条件、より特定すると硬化温度(架橋温度)である。このような選択をする方法は、コーティング技術を持つ当業者は熟知しており、適切に用いることができる。ここでの可能性としては、それ自体公知の一成分コーティング系および二成分コーティング系である(この点に関しては、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、274~276ページおよび641~642ページも参照)。一成分系が好ましく用いられる。

10

【0087】

顔料(B)および任意に存在する添加剤(D)

本発明のコーティング組成物は、少なくとも1種の顔料を成分(B)として含む。

【0088】

「顔料」という用語は、例えばDIN55945(日付:2001年10月)より当業者には公知である。本発明の意義の範囲内において、「顔料」とは、好ましくは、本発明のコーティング組成物などの周囲の媒体に実質的に、好ましくは完全に不溶である粉末または小板状の化合物を意味する。顔料は、好ましくは屈折率が「充填剤」とは異なり、顔料の場合は屈折率が1.7以上である。

20

【0089】

この種の顔料は、好ましくは有機および無機の着色用顔料および体質顔料からなる群から選択される。適する無機着色用顔料の例は、亜鉛白、硫化亜鉛もしくはリトポン等の白色顔料;カーボンブラック、鉄マンガンブラックもしくはスピネルブラック等の黒色顔料;酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン、コバルトグリーンもしくはウルトラマリングリーン、コバルトブルー、群青もしくはマンガンブルー、ウルトラマリンバイオレットもしくはコバルトバイオレットおよびマンガンバイオレット、ベンガラ、硫セレン化カドミウム、モリブデンレッドもしくはウルトラマリンレッド等の有彩顔料;褐色酸化鉄、ミックスブラウン、スピネル相およびコランダム相もしくはクロムオレンジ;または鉄黄、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、硫化カドミウム、硫化カドミウム亜鉛、クロムイエローもしくはバナジウム酸ピスマスである。適する有機着色用顔料の例は、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アントラキノン顔料、ベンゾイミダゾール顔料、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ジオキサジン顔料、インダントロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチン顔料、チオインジゴ顔料、金属錯体顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料、またはアニリンブラックである。適する体質顔料または充填剤の例は、胡粉、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルクもしくはカオリン等のケイ酸塩、シリカ、水酸化アルミニウムもしくは水酸化マグネシウム等の酸化物、または織物繊維、セルロース繊維、ポリエチレン繊維もしくはポリマー粉末等の有機充填剤である。更なる詳細については、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、250ページ以下、「Fillers」を参照のこと。

30

40

【0090】

効果顔料も、水性コーティング組成物に存在する顔料(B)として使用し得る。当業者は、「効果顔料」という用語を熟知している。より詳細には、効果顔料とは、光学効果または色と光学効果の両方、より特定すると光学効果を付与する顔料である。DIN55944(日付:2011年12月)に従えば、顔料の相当する下位区分を行い得る。効果顔料は、好ましくは有機および無機の、光学効果顔料および色彩・光学効果顔料からなる群

50

から選択される。これらは、好ましくは有機および無機の、光学効果顔料または色彩・光学効果顔料からなる群から選択される。より詳細には、有機および無機の光学効果顔料および色彩・光学効果顔料は、任意にコーティングされた金属効果顔料、任意にコーティングされた金属酸化物効果顔料、任意にコーティングされた金属および非金属で構成される効果顔料、ならびに任意にコーティングされた非金属効果顔料からなる群から選択される。より詳細には、例えばケイ酸塩でコーティングされるなど、任意にコーティングされた金属効果顔料は、アルミニウム効果顔料、鉄効果顔料または銅効果顔料である。とりわけ好適なのは、例えばケイ酸塩でコーティングされるなど、任意にコーティングされたアルミニウム効果顔料であり、より特定すると、Stapa（登録商標）Hydro lac、Stapa（登録商標）Hydroxal、Stapa（登録商標）Hydro luxおよびStapa（登録商標）Hydro lanなどのEckartが販売する市販製品、最も好ましくはStapa（登録商標）Hydro luxおよびStapa（登録商標）Hydro lanである。本発明に従って使用される効果顔料、より特定すると、例えばケイ酸塩でコーティングされるなど、任意にコーティングされたアルミニウム効果顔料は、例えば、小片形態および/または小板形態など当業者に公知の任意通例の形態、より特定すると（コーン）フレーク形態または硬貨形態で使用できる。特に、金属および非金属製の効果顔料は、例えば、欧州特許出願EP 0 5 6 2 3 2 9 A 2に記載されるように酸化鉄でコーティングされた小板形状のアルミニウム顔料であり、金属、とりわけアルミニウムでコーティングされたガラスフレーク、または金属、より特定するとアルミニウム製の反射物層を含み、強いカラーフロップを呈する干渉顔料である。非金属効果顔料は、とりわけ真珠光沢顔料、より特定すると雲母顔料、金属酸化物でコーティングされた小板形状のグラファイト顔料、金属反射物層を含有せず強いカラーフロップを呈する干渉顔料、ピンクから茶色がかった赤にグラデーションする酸化鉄をベースとする小板形状の効果顔料、または有機液晶効果顔料である。本発明に従って使用される効果顔料の更なる詳細については、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、176ページ「Effect pigments」および380～381ページ「Metal oxide-mica pigments」から「Metal pigments」までを参照のこと。

【0091】

顔料（B）に関して、本発明の水性コーティング組成物の顔料含有量は、変わり得る。本発明の水性コーティング組成物の全質量に対する顔料含有量は、好ましくは0.1～50wt%の範囲、より好ましくは0.5～45wt%の範囲、非常に好ましくは1.0～40wt%の範囲、とりわけ好ましくは2.0～35wt%の範囲であり、より特定すると3.0～25wt%の範囲である。

【0092】

所望の用途によっては、本発明のコーティング組成物は、典型的には成分（D）として用いられる一つまたは複数の添加剤を含んでもよい。

【0093】

これらの添加剤（D）は、好ましくは、酸化防止剤、帯電防止剤、湿潤分散剤、乳化剤、流れ調整助剤、可溶化剤、消泡剤、湿潤剤、安定化剤、好ましくは熱および/または温度安定剤、加工安定剤、ならびにUV安定剤および/または光安定剤、難燃剤、光防護剤、脱気剤、重合抑制剤などの抑制剤、触媒、ワックス、湿潤分散剤、軟化剤、難燃剤、反応性希釈剤、レオロジー助剤、分散媒、ワックス、疎水化剤、親水化剤、増粘剤、チキソトロピー剤、耐衝撃性改良剤、膨張剤、加工助剤、可塑剤、充填剤、ガラス繊維および補強剤、ならびに前述の更なる添加剤の混合物からなる群から選択される。添加剤（D）に関して、本発明のコーティング組成物の添加剤含有量は変わり得る。本発明のコーティング組成物の全質量に対する含有量は、好ましくは0.01～20.0wt%、より好ましくは0.05～18.0wt%、非常に好ましくは0.1～16.0wt%、とりわけ好ましくは0.1～14.0wt%、より特定すると0.1～12.0wt%、最も好ましくは0.1～10.0wt%である。

【0094】

「充填剤」という用語は、例えばD I N 5 5 9 4 5（日付：2001年10月）により当業者には公知である。本発明の意義の範囲内において、好ましくは「充填剤」とは、本発明のコーティング組成物に実質的に不溶、好ましくは完全に不溶であり、より特定すると、体積を増加させるために使用される物質を意味する。本発明の意義の範囲内において、「充填剤」は好ましくは「顔料」とは屈折率が異なり、充填剤の場合、屈折率は1.7未満である。当業者に公知の任意通例の充填剤を成分(D3)として使用してもよい。適する充填剤の例は、カオリン、ドロマイト、カルサイト、胡粉、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、グラファイト、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩、より特定するとヘクトライト、ベントナイト、モンモリロナイト、タルクおよび/または雲母、シリカ、より特定するとヒュームドシリカなどの相当するフィロケイ酸塩、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムなどの水酸化物、または布地繊維、セルロース繊維、ポリエチレン繊維もしくはポリマー粉末などの有機充填剤であり、更なる詳細については、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、1998、250ページ以下、「Fillers」を参照のこと。

10

【0095】

成分(C)としての本発明のコポリマー

本発明のコーティング組成物は、本発明のコポリマーを成分(C)として含む。本発明のコーティング組成物は、好ましくは接着促進添加剤として使用されるコポリマー(C)を、いずれの場合もコーティング組成物の全固形分率に対して0.5~15wt%の範囲の量で、より好ましくは1.0~10wt%の範囲の量で、非常に好ましくは1.5~9wt%の範囲の量で、より特定すると2.0~8wt%の範囲の量で含む。

20

【0096】

本発明のコーティング組成物は、好ましくは、

コーティング組成物の全質量に対して7.5~30wt%の範囲の量の少なくとも1種のポリマー樹脂(A1)と、

コーティング組成物の全質量に対して2.5~15wt%の範囲の量の任意に存在する少なくとも1種の架橋剤(A2)と、

コーティング組成物の全質量に対して0.5~20wt%の範囲の量の少なくとも1種の顔料(B)と

30

を含み、

より特定すると、接着促進添加剤として使用される少なくとも1種のコポリマー(C)がコーティング組成物の全固形分率に対して0.5~15wt%の範囲の量で存在する場合、

コーティング組成物中に存在する水、成分(A1)、(B)および(C)の量、ならびにコーティング組成物に任意に存在する少なくとも1種の更なる成分(D)および/または(A2)の量、および/またはコーティング組成物に任意に存在する有機溶媒の量は、合計で100wt%になる。

【0097】

本発明のコーティング組成物の生成方法

40

本発明の更なる主題は、本発明のコーティング組成物の生成方法である。本発明の方法は、水、成分(A1)、任意に成分(A2)、成分(B)および成分(C)、ならびに任意に成分(D)および/または有機溶媒などの更なる成分を混合する工程を少なくとも含む。

【0098】

本発明のコーティング組成物の製造は、その方法論に関しては何ら特殊性はなく、むしろ通例公知の技法に従って行われる。本発明の方法における混合工程は、好ましくは高速攪拌器、攪拌槽、または例えばインライン式溶解機などの溶解機によって実施される。

【0099】

本発明のコーティング組成物を使用する方法

50

本発明の更なる主題は、本発明のコーティング組成物を、基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするのに使用する方法である。

【0100】

本発明のコーティング組成物および接着促進添加剤として使用される本発明のコポリマーに関して上に記載する好適な実施形態は全て、基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングするというその使用方法の点でも本発明のコーティング組成物の好適な実施形態である。

【0101】

少なくとも部分的にコーティングされた基材

本発明の更なる主題は、本発明のコーティング組成物で少なくとも部分的にコーティングされた基材である。使用される基材は、好ましくは既に上に記載したプラスチック基材であり、換言すれば、少なくとも1種のプラスチックで構成された基材または少なくとも1種のプラスチックを主成分とする基材である。

10

【0102】

少なくとも部分的にコーティングされた基材は、車両表面処理、より特定すると自動車表面処理の美観のおよび技術的に要求の厳しい分野に適している。少なくとも部分塗装系的にコーティングされたプラスチック基材などの基材、特に本発明の方法に従って得られるマルチコート塗装系で少なくとも部分的にコーティングされるプラスチック基材などの基材は、車内または車上搭載用車両部品および構成部品、ならびに車両の内部および外部の車両付属部品として使用できる。生成されるコーティングおよびマルチコート塗装系の傑出した接着性に加え、良好な変化に富む装飾的効果が得られる。

20

【0103】

基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングする方法

本発明の更なる主題は、基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングする方法であって、少なくとも1つの工程(1)

(1) 基材を本発明のコーティング組成物と少なくとも部分的に接触させる工程を含む。

【0104】

本発明のコーティング組成物および接着促進添加剤として使用される本発明のコポリマーに関して上に記載する好適な実施形態は全て、基材をベースコートで少なくとも部分的にコーティングする本発明の方法において用いることに関しても、本発明のコーティング組成物の好適な実施形態である。

30

【0105】

本発明の水性コーティング組成物のプラスチック基材などの基材への塗布、即ち、工程(1)のように接触させることは、例えば、噴霧、ナイフコーティング、刷毛塗り、注入、浸漬、含浸、滴下またはローリングなどの任意通例の塗布技法によって、好ましくは噴霧塗布によって行い得る。塗布時、コーティングすべき基材自体を静止させ、塗布装置またはユニットを移動させてもよい。あるいは、コーティングすべき基材を移動させ、塗布ユニットを基材に対して静止させるか、適切に移動させてもよい。好ましくは、例えば、圧縮空気噴霧(空気式塗布)、無気噴霧、高速回転、静電噴霧塗布(ESTA)などの噴霧塗布技法が、例えばホットエアホットスプレーなどのホットスプレー塗布と任意に併用される。

40

【0106】

本発明の水性コーティング組成物は、通例公知の膜厚、例えば10~200ミクロン、好ましくは50~150ミクロンのウェット膜厚に塗布される。すると、硬化後に結果として得られる乾燥膜厚は、例えば、2~40ミクロン、より特定すると5~20ミクロンの範囲である。

【0107】

本発明の更なる主題は、本発明の方法によって得ることができるベースコートである。

【0108】

50

基材をマルチコート塗装系で少なくとも部分的にコーティングする方法

本発明の更なる主題は、基材をマルチコート塗装系で少なくとも部分的にコーティングする方法であって、

(1) 基材にベースコートで少なくとも部分的に施すために基材を少なくとも部分的に請求項7から10のいずれか一項に記載のコーティング組成物と接触させる工程、および

(2) 工程(1)で塗布したベースコートに更なる被膜、好ましくはクリアコートを施す工程

を少なくとも含む、方法である。

【0109】

本発明のコーティング組成物および接着促進添加剤として使用される本発明のコポリマーに関して上に記載する好適な実施形態は全て、基材をマルチコート塗装系で少なくとも部分的にコーティングする本発明の方法において用いることに関しても、本発明のコーティング組成物の好適な実施形態である。

【0110】

更なる被膜は、工程(1)のようにして塗布されたベースコートに対して通例は施されるものであり、この更なる被膜は、より特定するとクリアコートである。ベースコートは、好ましくはクリアコート材料を工程(2)のようにして施す前に乾燥させる。「乾燥」という用語は、本発明との関連においては、好ましくは塗布したコーティング材料から溶媒を除去することを意味する。バインダーの性質によっては、当然この段階で架橋反応が既に起こっていてもよい。ただし、架橋はまだ未完了である。換言すると、本工程の結果は、完全に硬化したコーティング膜ではない。乾燥は、最初に室温(20~23)で5~30分、好ましくは10~20分行い、続いて30~90、より特定すると50~80の温度で再度5~30分、好ましくは10~20分行ってもよい。

【0111】

クリアコート材料は、公知のように、塗布および硬化後に、保護特性および/または装飾的特性を有する透明なコーティング(クリアコート)を形成するコーティング材料である。保護特性とは、例えば、引っかけ傷に対する抵抗性および風化作用に対する抵抗性、より特定するとUV抵抗性を意味する。装飾的特性として理解されるものの例は、良好な光沢である。使用すべきクリアコート材料は、プラスチックの表面処理の分野において通例使用されるクリアコート材料であり、その選択および使用は、当業者に公知である(この点に関しては、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 325ページも参照のこと)。

【0112】

クリアコート材料を塗布するための一般的技法は、ベースコート材料に関して先に記載したものと同一である。クリアコート材料は、通例公知の膜厚、例えば50~250ミクロン、好ましくは100~180ミクロンのウェット膜厚となるように塗布される。すると、硬化後に結果として得られる乾燥膜厚は、例えば、15~80ミクロン、より特定すると25~50ミクロンの範囲である。

【0113】

ベースコート(工程(1)のようにして塗布)およびクリアコート(工程(2)のようにして塗布)の硬化は、好ましくは同時に行われる。方法論に関しては何ら特殊性はなく、むしろ、例えば、強制空気炉における加熱またはIRランプの照射などの通例の公知の技法に従って行われる。他にも可能なのは、放射線硬化系の場合のUV照射による化学線硬化である。硬化条件、特に硬化温度は、例えば、使用される基材の感温性または用いるバインダーの選択から導き出される。それ故、硬化は、例えば室温(20~23)の範囲、さもなければ例えば40~120、好ましくは60~90の範囲の高温で行われてもよい。硬化段階の時間も個々に選択され、既に記載したものを含む要因(例えば、バインダーおよび/または硬化温度の選択)次第である。例えば、硬化は、5~120分、好ましくは10~40分の時間をかけて行ってもよい。硬化は、例えば1~60分間

10

20

30

40

50

の室温での液切り段階または予備乾燥段階が任意に先行してもよい。どの基材および/またはコーティング組成物の場合にどの硬化条件を用いるかは、本分野における一般的な技術的知識の一部であり、したがって当業者は条件を選択し適用することができる。

【0114】

本発明の更なる主題は、本発明の方法によって得ることができるマルチコート塗装系である。

【0115】

決定方法

1. 不揮発性物質の割合の決定:

不揮発性物質の割合(固形分率)は、DIN EN ISO 3251(日付:2008年6月1日)に従って決定される。これは、1gのサンプルを量り取って事前に乾燥させたアルミニウム皿に入れ、サンプルを乾燥炉にて130で60分間乾燥させ、デシケーター内で冷却し、再度計量するものである。使用されたサンプルの総量に対する残渣が不揮発性物質の割合に相当する。

10

【0116】

2. 酸価の決定:

酸価は、DIN EN ISO 2114(日付:2002年6月)に従い、「方法A」を用いて決定される。報告されている酸価は、ここではDIN基準に明記されている全酸価に相当する。サンプル中に存在する遊離酸を、変色指示薬の存在下において水酸化カリウム標準溶液で滴定する。酸価は、分析対象の化合物1gをDIN EN ISO 2114に明記された条件下で中和するのに必要な水酸化カリウムの質量mgに等しい。

20

【0117】

3. OH価(ヒドロキシル価)の決定:

OH価は、DIN 53240-2(日付:2007年11月)に従って決定される。OH基を、過剰量の無水酢酸とのアセチル化によって反応させる。続いて過剰な無水酢酸を水の添加によって反応させて酢酸を形成し、全ての酢酸をエタノール性KOHで逆滴定する。OH価は、分析対象の化合物1gをアセチル化する際に結合する酢酸の量に相当するKOHの量mgで表す。

【0118】

4. 数平均分子量および質量平均分子量の決定:

数平均(M_n)分子量および質量平均(M_w)分子量は、テトラヒドロフランを溶離剤として用いポリスチレン標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により決定され、DIN 55672-1(日付:2007年8月)に基づく。スチレン-ジビニルベンゼンコポリマーをカラム材料として使用する。この方法は、多分散性(質量平均分子量(M_w)の数平均分子量(M_n)に対する比)の決定に使用できる。

30

【0119】

5. 接着性の決定

用いられた基材に塗布したベースコート(ベースコートは、本発明のコーティング組成物または比較コーティング組成物の基材への塗布によって得ることができる)と基材自体との接着性は、以下に記載の方法によって決定および評価できる。

40

【0120】

DIN EN ISO 55662(日付:2009年12月)に従って水蒸気噴流試験を実施する。その後、評価システムを用いた評価を行う。

【0121】

水蒸気噴流を60の温度および6.7barで1分間、10cmの距離から調査対象のコーティングされた基材に直角に向ける。次いで、接着性を0~5の段階の評価システムによって評価する。評価0は水蒸気噴流処理後に視認できる痕跡が認められないコーティングに与えられ(非常に良好な接着性)、評価5は水蒸気噴流試験後に大きく剥がれた領域が認められたコーティングに与えられる(不十分な接着性)。

【0122】

50

D I N E N I S O 5 5 6 6 2 に従って水蒸気噴流試験を実施する前に、調査対象のコーティングされた基材を任意に条件調節室での風化作用に付す、即ち、D I N E N I S O 6 2 7 0 - 2 C H (日付：2 0 0 5 年 9 月) に従い一定の湿度条件下で保存する。調査対象のコーティングされた基材は、この場合、条件調節室にて湿度 1 0 0 % および 4 0 で 1 0 日間保存する。次いで、条件調節室から取り出して 2 4 時間後の標本の接着性を上記水蒸気噴流試験によって調べ、その後接着性を上記評価システムによって評価する。

【発明を実施するための形態】

【0123】

以下の本発明の実施例および比較例は、本発明を説明するためのものであり、制限を加えるものと理解すべきではない。

10

【0124】

本発明の実施例および比較例

別段の指示がない限り、部で表示するデータは質量部であり、パーセントで表示するデータはいずれの場合も質量パーセントである。

【0125】

1. 本発明のコーティング組成物および比較コーティング組成物の製造

1.1 本発明のコポリマーの製造

コポリマー 1

コポリマー 1 を以下の表 1 に明記する成分から出発して製造する。

20

【0126】

【表 1】

表 1:

アイテム	コポリマー1の製造に使用する成分	質量部
1	メチルエチルケトン(MEK)	47.31
2	開始剤1: Tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート(TBPEH)	3.23
3	モノマー1: n-ブチルアクリラート スチレン 2-ヒドロキシエチルアクリラート アクリル酸	6.65 8.40 5.38 1.08
4	開始剤2: Tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート(TBPEH)	3.23
5	モノマー2: n-ブチルアクリラート スチレン Misch1 C17A アクリル酸	8.73 9.12 4.30 2.15 0.43
6	ジメチルエタノールアミン	0.63
7	n-ブチルグリコール	5.98
8	脱イオン水	53.87

30

40

【0127】

M i s c h 1 は、B A S F が市販し、ウレイドメチルメタクリラート(U M A) 2 5 w t % とメタクリル酸メチル 7 5 w t % を含有するモノマー混合物である。C 1 7 A は、分岐 C₁₇ アルキルラジカルが結合しているアクリラート基を有するモノマーである。

【0128】

50

アイテム 1 を反応器に充填し、75 に加熱する。この温度で、アイテム 2 および 3 の添加を開始する。これらのアイテムは、アイテム 3 は 2 時間かけて、アイテム 2 は 2.5 時間かけて一定の速度で計量供給する。この 2.5 時間の終了後、重合を 30 分間継続する。次いでアイテム 4 および 5 をこの混合物に一定の速度で計量供給によって添加する。アイテム 5 は 2 時間かけて計量供給し、アイテム 4 は 2.5 時間かけて計量供給する。この 2.5 時間の終了後、重合を 30 分間継続する。

【0129】

アイテム 6 および 7 の添加後に得られる混合物は、固形分が 49.5 wt%、酸価がこの混合物中の固形物 1 グラム当たり 22.3 mg KOH、OH 価がこの混合物中の固形物 1 グラム当たり 54 mg KOH である。アイテム 8 を添加すると、pH が 9.1、固形分が 24.6 wt% の水性分散液が得られる。水性分散液中に存在するコポリマー 1 は、数平均分子量が 4639 g/mol、質量平均分子量が 18590 g/mol である。

10

【0130】

結果として得られるコポリマー 1 の水性分散液を、以下の 1.3 節に記載するように使用する。

【0131】

コポリマー 2

コポリマー 2 を、以下の表 2 に明記する成分から出発して製造する。

【0132】

Sipomer WAM II は、Rhodia が市販するモノマー、メタアクリロイルアミドエチルエチレンウレアである。

20

【0133】

【表 2】

表 2:

アイテム	コポリマー 2 の製造に使用する成分	質量部
1	メチルエチルケトン(MEK)	48.89
2	開始剤 1: Tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート(TBPEH)	3.33
3	モノマー 1: n-ブチルアクリラート スチレン 2-ヒドロキシエチルアクリラート アクリル酸	6.87 8.68 5.56 1.11
4	開始剤 2: Tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート(TBPEH)	3.33
5	モノマー 2: n-ブチルアクリラート スチレン Sipomer WAM II C17A アクリル酸	10.13 9.43 1.11 1.11 0.44
6	ジメチルエタノールアミン	0.63
7	n-ブチルグリコール	5.98
8	脱イオン水	53.87

30

40

【0134】

アイテム 1 を反応器に充填し、75 に加熱する。この温度で、アイテム 2 および 3 の添加を開始する。これらのアイテムは一定の速度で、アイテム 3 は 2 時間かけて、アイテム 2 は 2.5 時間かけて計量供給する。この 2.5 時間の終了後、重合を 30 分間継続す

50

る。次いでアイテム 4 および 5 をこの混合物に一定の速度で計量供給によって添加する。アイテム 5 は 2 時間かけて計量供給し、アイテム 4 は 2 . 5 時間かけて計量供給する。この 2 . 5 時間の終了後、重合を 3 0 分間継続する。

【 0 1 3 5 】

アイテム 6 および 7 の添加後に得られる混合物は、固形分が 4 8 . 7 w t %、酸価がこの混合物中の固形物 1 グラム当たり 3 1 . 2 m g K O H、O H 価がこの混合物中の固形物 1 グラム当たり 6 0 m g K O H である。アイテム 8 を添加すると、p H が 7 . 6 ~ 9 . 1、固形分が 2 3 ~ 2 8 w t % の水性分散液が得られる。水性分散液中に存在するコポリマー 2 は、数平均分子量が 4 0 7 1 g / m o l、質量平均分子量が 1 3 5 4 0 g / m o l である。

10

【 0 1 3 6 】

結果として得られるコポリマー 2 の水性分散液を、以下の 1 . 3 節に記載するように使用する。

【 0 1 3 7 】

コポリマー 3

コポリマー 3 は、コポリマー 1 と同様に製造するが、違いは、C 1 7 A に代えてモノマー C 1 3 A を使用する点である。モノマー C 1 3 A は、分岐 C₁₃ アルキルラジカルが結合しているアクリラート基を有するモノマーである。

【 0 1 3 8 】

1 . 2 本発明でないコポリマー（比較コポリマー）の製造

合計 2 種類の本発明でないコポリマー（比較コポリマー）V C 1 および V C 2 を製造する。

20

【 0 1 3 9 】

コポリマー V C 1 および V C 2 をコポリマー 1 の場合と同様に製造するが、違いは、C 1 7 A に代えて V C 1 の場合はモノマー C 9 A を使用し、V C 2 の場合はモノマー C 1 6 C 1 8 A を使用する点である。モノマー C 9 A は、分岐 C₉ アルキルラジカルが結合しているアクリラート基を有するモノマーである。モノマー C 1 6 C 1 8 A は、それぞれ線状（非分岐）C₁₆ アルキルラジカルまたは線状（非分岐）C₁₈ アルキルラジカルが結合しているアクリラート基を有する 2 種類のモノマーの混合物である。

【 0 1 4 0 】

1 . 3 本発明のコーティング組成物の製造

本発明のコポリマー 1 を含む水性分散液、本発明のコポリマー 2 を含む水性分散液、および本発明のコポリマー 3 を含む水性分散液をそれぞれ使用して本発明の水性コーティング組成物を製造する。これらはいずれの場合も基材へのベースコートの生成に適したものである。

30

【 0 1 4 1 】

まず、合計 3 種類の水性ベースコート材料 1、2 および 3 を、以下の表 3 に記載する成分を表 3 に示す順序で用いて製造する。成分のそれぞれに関して w t % で表す数字は、いずれの場合もそれぞれの水性ベースコート材料 1、2 または 3 の全質量に対するものである。

40

【 0 1 4 2 】

L a p o n i t e R D は、市販のチキソトロピー剤である。P l u r i o l P 9 0 は、市販のポリエチレングリコールである。V i s c a l e x H V 3 0 は、市販のレオロジー助剤である。F o a m s t a r M F 3 2 4 は、市販の消泡剤である。C y m e l 3 2 7 および 1 1 3 3 は、市販のメラミン - ホルムアルデヒド樹脂である。顔料ペースト 1 は、カーボンブラック顔料 M o n a r c h 1 4 0 0 の 1 0 % (w t %) 水中分散液である。顔料ペースト 2 は、ルチルチタン顔料 T i t a n r u t i l 2 3 1 0 の 5 0 % (5 0 w t %) 水中分散液である。顔料ペースト 3 は、ポリアクリラートベースの青色着色ペーストである。顔料ペースト 4 は、ポリアクリラートベースの白色着色ペーストである。顔料ペースト 5 は、ポリエステルベースの黒色着色ペーストである。顔料ペースト

50

6 は、ポリアクリレートベースの赤色着色ペーストである。アルミニウム効果顔料として、固形分が 65 wt % の分散液を使用する。ジメチルエタノールアミンを水溶液（水に 10 質量 %）の形態で使用する。Parocryl VP567750 は、市販の OH - 官能性アクリレート樹脂の有機溶媒分散液である。

【 0 1 4 3 】

【 表 3 】

表3:水性ベースコート1~3の製造:

ベースコート1~3の製造に使用される成分	ベースコート1の量[wt%]	ベースコート2の量[wt%]	ベースコート3の量[wt%]
Laponite RD	19.20	32.99	19.72
水	9.82	13.68	18.21
市販のOH-官能性ポリウレタン樹脂の分散液(含水量:66.0wt%、有機溶媒含有量:6.3wt%)	32.96	15.09	17.21
市販のOH-官能性ポリエステル樹脂の分散液(含水量:17.7wt%、有機溶媒含有量:20.0wt%)	3.17	7.70	5.60
n-ブトキシプロパノール	2.11	-	-
n-ブチルグリコール	-	4.05	6.60
市販のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂(イソブチル-/メチル-エーテル化;固形分93wt%)	-	-	4.58
Cymel 327	4.40	-	-
Cymel 1133	-	3.54	-
TMDD BG 52(市販の湿潤剤)	0.53	-	-
TMDD BG 54(市販の湿潤剤)	-	2.02	-
ジメチルエタノールアミン	1.58	-	-
市販のOH-官能性アクリレート樹脂の分散液(含水量:49.5wt%、有機溶媒含有量:13.0wt%)	5.38	-	-
Parocryl VP 567750	-	5.17	4.40
Foamstar MF324	0.53	-	-
エチルヘキサノール	4.22	-	1.56
BYK 347(市販の湿潤剤)	0.53	-	-
BYK 346(市販の湿潤剤)	-	-	0.66
Pluriol P900	2.11	1.01	1.79
イソプロパノール	2.32	-	-
Viscalex HV 30	0.42	4.00	-
顔料ペースト1	10.68	-	-
顔料ペースト2	0.04	-	-
顔料ペースト3	-	0.04	-
顔料ペースト4	-	0.20	-
顔料ペースト5	-	-	0.89
顔料ペースト6	-	-	13.30
アルミニウム効果顔料	-	5.43	-
ジプロピレングリコールメチルエーテル	-	5.08	-
赤色顔料	-	-	3.02
雲母効果顔料	-	-	2.46

【 0 1 4 4 】

コーティング組成物 B 1 a - C 1、B 1 b - C 1 および B 1 c - C 1

本発明のコーティング組成物 B 1 a - C 1、B 1 b - C 1 および B 1 c - C 1 を、いずれの場合も水性ベースコート材料 1 の全固形分に対し、2.5 wt % (B 1 a)、5 wt % (B 1 b) または 7.5 (B 1 c) wt % のコポリマー 1 を水性ベースコート材料 1 に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器 (260 ~ 1820 rpm) で攪拌することによって製造する。2.5 wt %、5 wt % または 7.5 wt % というコポリマー 1 の量は、いずれの場合もコポリマーそれ自体に関するもの、即ち、1.1 節に記載するようにして得られるコポリマー 1 を含む水性分散液中のコポリマー 1 の固形分に対してのものである。

【0145】

コーティング組成物 B 1 a - C 2、B 1 b - C 2 および B 1 c - C 2

本発明のコーティング組成物 B 1 a - C 2、B 1 b - C 2 および B 1 c - C 2 を、いずれの場合も水性ベースコート材料 1 の全固形分に対し、2.5 wt % (B 1 a)、5 wt % (B 1 b) または 7.5 (B 1 c) wt % のコポリマー 2 を水性ベースコート材料 1 に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器 (260 ~ 1820 rpm) で攪拌することによって製造する。2.5 wt %、5 wt % または 7.5 wt % というコポリマー 2 の量は、いずれの場合もコポリマーそれ自体に関するもの、即ち、1.1 節に記載するようにして得られるコポリマー 2 を含む水性分散液中のコポリマー 2 の固形分に対してのものである。

【0146】

コーティング組成物 B 2 - C 1 および B 3 - C 1、ならびに B 2 - C 2 および B 3 - C 2

本発明のコーティング組成物 B 2 - C 1 および B 3 - C 1 を、いずれの場合も水性ベースコート材料 2 の全固形分に対し、5 wt % のコポリマー 1 を水性ベースコート材料 2 に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器 (260 ~ 1820 rpm) で攪拌することによって製造する。本発明コーティング組成物 B 2 - C 2 および B 3 - C 2 を、いずれの場合も水性ベースコート材料 3 の全固形分に対し、5 wt % のコポリマー 2 を水性ベースコート材料 3 に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器 (260 ~ 1820 rpm) で攪拌することによって製造する。5 wt % というコポリマー 1 またはコポリマー 2 の量は、いずれの場合もコポリマーそれ自体に関するもの、即ち、1.1 節に記載するようにして得られるコポリマー 1 または 2 を含む水性分散液中のコポリマー 1 または 2 の固形分に対してのものである。

【0147】

コーティング組成物 B 1 - C 3

本発明コーティング組成物 B 1 - C 3 を、いずれの場合も水性ベースコート材料 1 の全固形分に対して 5 wt % のコポリマー 3 を水性ベースコート材料 1 に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器 (260 ~ 1820 rpm) で攪拌することによって製造する。

【0148】

1.4 比較コーティング組成物の製造

V 1 および V 2 および V 3

比較コーティング組成物 V 1、V 2 および V 3 として、いずれの場合も (非添加の) 水性ベースコート材料 1 (V 1)、水性ベースコート材料 2 (V 2)、および水性ベースコート材料 3 (V 3) を使用する。換言すれば、いずれの場合も、本発明で用いられたコポリマーを含有しないタイプのベースコート材料を使用する。

【0149】

V 4 a および V 4 b

2 種類の比較コーティング組成物 V 4 a および V 4 b を、いずれの場合も水性ベースコート材料 1 の全固形分に対して 5 wt % の比較コポリマー V C 1 (V 4 a) または比較コポリマー V C 2 (V 4 b) を水性ベースコート材料 1 に添加し、結果として得られる混合

10

20

30

40

50

物を実験室用攪拌器（260～1820rpm）で攪拌することによって製造する。

【0150】

V5aおよびV5b

2種類の比較コーティング組成物V5aおよびV5bを、いずれの場合も水性ベースコート材料1の全固形分に対して2.5wt%（V5a）または5.0（V5b）wt%の市販の接着促進剤（Toyoboが販売するHardlen NA3002）を水性ベースコート材料1に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器（260～1820rpm）で攪拌することによって製造する。市販の接着促進剤の量は、市販の接着促進剤の固形分に対してのものである。Toyoboが販売するHardlen NA3002は、塩素化ポリオレフィンである。

10

【0151】

V6aおよびV6b

2種類の比較コーティング組成物V6aおよびV6bを、いずれの場合も水性ベースコート材料1の全固形分に対して1.0wt%（V6a）または2.0（V6b）wt%の市販の接着促進剤（BYK Chemieが販売するByk4500）を水性ベースコート材料1に添加し、結果として得られる混合物を実験室用攪拌器（260～1820rpm）で攪拌することによって製造する。市販の接着促進剤の量は、市販の接着促進剤の固形分に対してのものである。

【0152】

2.本発明のコーティング組成物の一種または比較コーティング組成物を使用してコーティングされた基材の製造

20

用いられた基材は様々なプラスチック基材であり、いずれの場合も大きさが10cm×10cm×0.3cmの試験板の形態である。使用されるプラスチック基材は、ポリプロピレン（PP）基材（基材T1）、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマーで改質されたポリプロピレン（PP-EPDM）基材（基材T2）である。基材は、2秒間火炎処理に付す。

【0153】

それぞれの用いられた基材に対し、本発明コーティング組成物B1a-C1、B1b-C1、B1c-C1、B1a-C2、B1b-C2、B1c-C2、B2-C1、B3-C1、B2-C2もしくはB3-C2もしくはB1-C3、または比較コーティング組成物V1、V2、V3、V4a、V4b、V5aもしくはV5b、またはV6aもしくはV6bの一種を空気式塗布する。こうして塗布したそれぞれのベースコートを室温（20～23）で10分間乾燥させ、次いで更に10分間強制空気炉（炉温度）にて80で乾燥させる（中間乾燥）。

30

【0154】

続いて、結果として得られるベースコートでコーティングされたプラスチック基材のそれぞれにクリアコート材料を塗布する。使用するクリアコート材料の組成は、いずれの場合も以下の表4に再現してある。この後、塗布した水性ベースコート材料と塗布したクリアコート材料を室温（20～23）で10分間同時硬化し、次いで強制空気炉（炉温度）にて80で30分間同時硬化する。ベースコートはいずれの場合も乾燥膜厚が15μmであり、クリアコートは乾燥膜厚が35μmである。

40

【0155】

【表 4】

表4:クリアコートの製造に使用される成分

クリアコートの製造に使用される成分	量[wt%]
Parocryl AC 30.3 (溶媒含有アクリラート樹脂)	50.93
Setal 82166 SS-55	25.51
シクロヘキサノン	3.91
ソルベントナフサ230/290	1.95
Parocryl AC 30.3 (溶媒含有アクリラート樹脂)	9.78
Disolucion de Silicona F-2	1.54
流れ調整剤(Baysilon OL44の5%強度溶液)	0.49
Tinuvin 292 (市販の光安定剤)	0.93
Tinuvin 1130 (市販のUV吸収剤)	0.93
触媒(ジブチルスズジラウラートの1%強度溶液)	0.59
クミルヒドロペルオキシド(80%強度)	0.39
酢酸1-メトキシプロパ-2-イル	3.05

10

20

【 0 1 5 6 】

表 4 中、成分のそれぞれに関して w t % で表す数字は、いずれの場合もクリアコート材料の全質量に対するものである。

【 0 1 5 7 】

こうして得られるのは、コーティング組成物 B 1 a - C 1、B 1 b - C 1、B 1 c - C 1、B 1 a - C 2、B 1 b - C 2、B 1 c - C 2、B 2 - C 1、B 3 - C 1、B 2 - C 2、B 3 - C 2、B 1 - C 3、V 1、V 2、V 3、V 4 a、V 4 b、V 5 a または V 5 b、および V 6 a または V 6 b のうちの 1 種、ならびにクリアコートでコーティングされた基材 T 1 (コーティングされた基材 T 1 - B 1 a - C 1、T 1 - B 1 b - C 1、T 1 - B 1 c - C 1、T 1 - B 1 a - C 2、T 1 - B 1 b - C 2、T 1 - B 1 c - C 2、T 1 - B 2 - C 1、T 1 - B 3 - C 1、T 1 - B 2 - C 2 および T 1 - B 3 - C 2 および T 1 - B 1 - C 3、ならびに T 1 - V 1、T 1 - V 2 および T 1 - V 3、ならびに T 1 - V 4 a、T 1 - V 4 b、T 1 - V 5 a および T 1 - V 5 b、ならびに T 1 - V 6 a および T 1 - V 6 b) である。

30

【 0 1 5 8 】

更に得られるのは、コーティング組成物 B 1 a - C 1、B 1 b - C 1、B 1 c - C 1、B 1 a - C 2、B 1 b - C 2、B 1 c - C 2、B 2 - C 1、B 3 - C 1、B 2 - C 2、B 3 - C 2、B 1 - C 3、V 1、V 2、V 3、V 4 a、V 4 b、V 5 a または V 5 b のうちの 1 種、およびクリアコートでコーティングされた基材 T 2 (コーティングされた基材 T 2 - B 1 a - C 1、T 2 - B 1 b - C 1、T 2 - B 1 c - C 1、T 2 - B 1 a - C 2、T 2 - B 1 b - C 2、T 2 - B 1 c - C 2、T 2 - B 2 - C 1、T 2 - B 3 - C 1、T 2 - B 2 - C 2 および T 2 - B 3 - C 2 および T 2 - B 1 - C 3、ならびに T 2 - V 1、T 2 - V 2 および T 2 - V 3、ならびに T 2 - V 4 a、T 2 - V 4 b、T 2 - V 5 a および T 2 - V 5 b) である。

40

【 0 1 5 9 】

種類の異なるコーティングされた基材それぞれについて、合計 6 個のサンプルを生成し、各サンプルを以下の 3 節に記載するように個別に調査する。その後、それぞれの平均を求める。

【 0 1 6 0 】

3 . コーティングされた基材の接着特性の調査

50

3.1 表5に示すコーティングされた基材について、いずれの場合も用いた基材に塗布したベースコートと基材自体との接着性を上記の方法によって決定および評価する（それぞれのコーティングされた基材を一定の湿度条件下で予備保存することはしない）。

【0161】

表5に結果を要約する。

【0162】

表5から明らかのように、本発明のコポリマー1または2または3を、ベースコートを生成するために使用されるコーティング組成物に使用することによって、それぞれの基材T1またはT2に対する接着性の大幅な向上が達成可能である。

【0163】

比較例T2 - V4aおよびT2 - V4bからは特に、少なくとも11個の炭素原子を有する線状アルキル基、または分岐はしているが11個よりも少ない炭素原子を有するアルキル基が構造単位(S1)である比較コポリマーの接着促進効果が不十分であることが明らかである。

【0164】

【表 5】

表5:

コーティングされた基材	ベースコートと基材との接着性の評価
T1-V1 (比較)	4
T1-B1a-C1	0.5
T1-B1b-C1	0
T1-B1c-C1	0
T1-B1a-C2	0.5
T1-B1b-C2	0
T1-B1c-C2	0
T1-B1-C3	1
T2-V1 (比較)	5
T2-V4a (比較)	4.5
T2-V4b (比較)	3.5
T2-B1a-C1	0
T2-B1b-C1	0.5
T2-B1c-C1	0
T2-B1a-C2	0
T2-B1b-C2	0
T2-B1c-C2	0.5
T2-B1-C3	2.5
T1-V2 (比較)	3
T1-B2-C1	0.5
T1-B2-C2	0.5
T1-V3 (比較)	4
T1-B3-C1	0
T1-B3-C2	0
T2-V2 (比較)	4
T2-B2-C1	0.5
T2-B2-C2	0
T2-V3 (比較)	4
T2-B3-C1	0.5
T2-B3-C2	0

10

20

30

【 0 1 6 5 】

3.2 また、表6に示すコーティングされた基材について、いずれの場合も用いられた基材に塗布したベースコートと基材自体との接着性を、DIN EN ISO 6270 - 2 CH (日付: 2005年9月)に従いそれぞれのコーティングされた基材を上記の一定の湿度条件下で予備保存することを含む上記の方法によって決定および評価する。

40

【 0 1 6 6 】

表6に結果を要約する。

【 0 1 6 7 】

【表 6】

表6:

コーティングされた基材	ベースコートと基材との接着性の評価
T1-V1 (比較)	3
T1-V6a (比較)	4
T1-V6b (比較)	4
T1-V5a (比較)	5
T1-V5b (比較)	4
T1-B1a-C1	0
T1-B1b-C1	1
T1-B1c-C1	0
T1-B1b-C2	0
T1-B1c-C2	1
T2-V1 (比較)	3
T2-V5a (比較)	0
T2-V5b (比較)	0
T2-B1a-C1	0
T2-B1b-C1	0
T2-B1c-C1	0
T2-B1b-C2	1
T2-B1c-C2	1

10

20

【 0 1 6 8 】

表 6 から明らかなように、本発明のコポリマー 1 または 2 を、ベースコートを生成するために使用されるコーティング組成物に使用することによって、それぞれの基材 T 1 または T 2 に対する接着性の大幅な向上が達成可能である。コーティング組成物 V 5 a および V 5 b を用いても E P D M - P P (基材 T 2) に対する効果的な接着が達成可能であるが、市販の接着促進剤 H a r d l e n N A 3 0 0 2 を含むこれらの組成物は塩素化ポリオレフィン含有しており、そのために何よりも環境上の観点からは望ましくない。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 163/00	(2006.01)	C 0 9 D 163/00	
C 0 9 D 7/65	(2018.01)	C 0 9 D 7/65	
B 0 5 D 1/36	(2006.01)	B 0 5 D 1/36	Z
B 0 5 D 7/24	(2006.01)	B 0 5 D 7/24	3 0 1 C
		B 0 5 D 7/24	3 0 2 P
		B 0 5 D 7/24	3 0 2 T
		B 0 5 D 7/24	3 0 2 V
		B 0 5 D 7/24	3 0 2 U
		B 0 5 D 7/24	3 0 2 S
		B 0 5 D 7/24	3 0 3 E

- (72)発明者 アンデルセン, オードレー
ドイツ、48329 ハフィクスベック、アム ハビヒツバッハ 56
- (72)発明者 ゼトラー, マルクス
ドイツ、48163 ミュンスター、イン デア ヴェーデ 54
- (72)発明者 ボシェ-プロイス, シュテファニー
ドイツ、48607 オホトルプ、ローゼンシュトラーセ 16
- (72)発明者 フェリンク, フレデリク
ドイツ、48165 ミュンスター、アメルスピュレナー シュトラーセ 18
- (72)発明者 ミスケ, アンドレア
ドイツ、67346 シュバイアー、ジークベルトシュトラーセ 5

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特表2003-515630(JP, A)
特表2008-536966(JP, A)
米国特許出願公開第2011/0218295(US, A1)
特開2012-036371(JP, A)
特開2013-053191(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 0 / 7 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6