

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成21年5月14日(2009.5.14)

【公開番号】特開2006-283025(P2006-283025A)

【公開日】平成18年10月19日(2006.10.19)

【年通号数】公開・登録公報2006-041

【出願番号】特願2006-94125(P2006-94125)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/77 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/77 Z

C 0 9 D 175/04

【手続補正書】

【提出日】平成21年3月27日(2009.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 5～35wt%のNCO含量および3wt%未満のモノマージイソシアネート含量を有し、ポリイソシアネートアダクトから製造され；

ii) ウレタン基より多い当量のアロファネート基が存在する量、かつ、25℃で1ヶ月間の保存においてポリイソシアネート混合物が安定かつ均質に維持される量で、アロファネート基を含有し；

iii) シロキサン基(SiO、MW44として計算)を0.002～50wt%の量で含有する

ポリイソシアネート混合物であって、

前記パーセントは、ポリイソシアネート混合物の固形分に基づき、シロキサン基は、イソシアネート基と、炭素原子に直接的に結合した1個またはそれ以上のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のシロキサン基を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる

ポリイソシアネート混合物。

【請求項2】

シロキサン基が、イソシアネート基と、炭素原子に直接的に結合した1個のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のシロキサン基を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項3】

該ポリイソシアネートアダクトが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから製造されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含んで成る請求項1又は2に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項4】

固形分に基づいて0.2～10wt%のシロキサン基を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項5】

固形分に基づいて10～40wt%のシロキサン基を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 6】

i) 5～35wt%のNCO含量および3wt%未満のモノマージイソシアネート含量を有し、ポリイソシアネートアダクトから製造され；

ii) ウレタン基より多い当量のアロファネート基が存在する量、かつ、25℃で1ヶ月間の保存においてポリイソシアネート混合物が安定かつ均質に維持される量で、アロファネート基を含有し；

iii) シロキサン基(SiO、MW44として計算)を0.002～50wt%の量で含有する

ポリイソシアネート混合物

(ただし、前記パーセントは、ポリイソシアネート混合物の固形分に基づく)

の製造法であって、

a) ポリイソシアネートアダクトのイソシアネート基の一部と、ポリイソシアネートアダクト1モルにつき0.01～500ミリモルの、炭素原子に直接的に結合した1個またはそれ以上のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のシロキサン基を含有する化合物とを反応させて、ウレタン基を形成し；

b) 工程a)の前、その間、またはその後に、アロファネート化触媒を添加し；

c) ii)の条件を満たすために、充分な量の工程a)で形成されたウレタン基をアロファネート基に変換し；

d) 触媒毒の添加および/または触媒の熱的失活によって、所望NCO含量においてアロファネート化反応を停止し、モノマージイソシアネートを除去せずにポリイソシアネート混合物を回収する、

工程を含んで成る製造法。

【請求項 7】

シロキサン基が、イソシアネート基と、炭素原子に直接的に結合した1個のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のシロキサン基を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

該ポリイソシアネートアダクトが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから製造されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含んで成る請求項6又は7に記載の方法。

【請求項 9】

イソシアネート基用ブロッキング剤によって任意にブロックされた請求項1に記載のポリイソシアネート混合物、および所望によりイソシアネート反応性基を有する化合物を含有する一または二成分被覆組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

本発明の生成物は、アロファネート基およびシロキサン基を含有するポリイソシアネート混合物である。生成物は、反応中に維持された温度、およびイソシアネート基消費の程度に依存して、アロファネート基に変換されていない残留ウレタン基も含有しうる。シロキサン含有ヒドロキシル化合物から形成されたウレタン基の少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、最も好ましくは少なくとも90%が、アロファネート基に変換されることが好ましいが、下記場合は、そうである必要はない：アロファネート基の当量数がウレタン基の当量数を超え、ポリイソシアネート混合物が25℃で1ヶ月間の保存において安定かつ均質に維持されることを確実にするのに充分なアロファネート基を、ポリイソシアネート混合物が含有するものとする。ポリイソシアネート混合物が不十分な数のアロファネート基を含有する場合、混合物は、曇っている場合があり、不溶性成分の漸進的硬化が保存中に起こる場合がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

低表面エネルギー性を得るために、得られたポリイソシアネートブレンドは、固形分に基づいて最少で、0.002wt%、好ましくは0.02wt%、より好ましくは0.2wt%のシロキサン基（MW44）、および固形分に基づいて最大で、10wt%、好ましくは7wt%、より好ましくは3wt%のシロキサン基（MW44）を含有すべきである。10wt%より多いシロキサン基含有量も低表面エネルギー被膜を与えるのに適しているが、より多い量を使用することによってさらに改善が得られるわけではない。本発明のポリイソシアネート混合物のシロキサン含有量、および得られるポリイソシアネートブレンドの所望のシロキサン含有量を知ることによって、ポリイソシアネート混合物および他のポリイソシアネートの相対量が容易に求められる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

本発明によれば、得られるブレンドが本発明のポリイソシアネート混合物に必要とされる最少シロキサン含有量を有する限り、本発明のポリイソシアネート混合物はいずれも、他のポリイソシアネートとブレンドすることができる。しかし、ブレンドされるポリイソシアネート混合物は、好ましくは5wt%、より好ましくは10wt%の最少シロキサン含有量を有し、好ましくは50wt%、より好ましくは40wt%、最も好ましくは30wt%の最大シロキサン含有量を有する。次に、これらのいわゆる「濃縮物」を他のポリイソシアネートとブレンドして、ポリイソシアネートブレンドを形成し、このブレンドを使用して低表面エネルギー特性を有する被膜を製造しうる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

本発明のポリイソシアネート混合物を含有する被覆組成物は、優れた乾燥時間を有し、金属性基材に驚くほどよく付着し、非常に耐光性であり、熱に対して色安定性であり、耐摩耗性に優れた被膜を与える。それらは、高い硬さ、弾性、極めて優れた耐薬品性、高光沢、優れた耐候性、優れた耐環境腐食性および優れた顔料着色性も有する。特に、該被覆組成物は優れた表面外観および優れた清浄性を有する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

実施例 1

ポリイソシアネート混合物1の製造

機械攪拌器、冷水コンデンサー、加熱マントルおよび窒素導入口を取り付けた1Lの三口丸底フラスコに、ポリイソシアネート3600 693g（3.76当量、実滴定値に基づく）およ

びシロキサンアルコール0411 7g (0.007当量)を加えた。反応物を攪拌し110 に加熱すると共に、合計0.10gのオクタン酸第一錫を混合物に添加した。110 で5時間加熱した後に、NCO含量が22.46%の理論値に達し；熱源を除去し、冷水/氷浴を適用した。粘度は25において1320mPa.sであり、液体の表面エネルギーは22.6dyne/cmであった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

【表 3】

実施例	15	16	17	18
右実施例からのポリイソシアネート混合物	1	2	4	5
ポリイソシアネート混合物のSiO %	0.5	4.6	0.0	0.0
ポリイソシアネート混合物のアロファネート %	0.1	0.9	0.1	1.1
ポリイソシアネート混合物, g	5	5	5	5
ポリオール, g	12.63	11.54	12.56	12.05
触媒, g	0.01	0.01	0.01	0.01
表面エネルギー, dyne/cm	15.1	15.3	39.2	33.9

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

【表 4】

実施例	19	20	21	22	23 (比較)	24	25 (比較)
右実施例のポリイソシアネート混合物	2	2	2	10	5	1	4
ポリイソシアネート混合物, g	1	1	1	1	1	1	1
未改質ポリイソシアネート 質量, g	3600 9	3200 9	3400 9	4470 9	3600 9	3600 9	3600 9
ブレンドのSiO %	0.5	0.5	0.5	0.4	0.0	0.05	0.0
ブレンドのアロファネート %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01
表面張力, dyne/cm	23	23	22	26	45	25	45

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

このデータは、実施例1、2および10のポリイソシアネート混合物がシロキサン基不含の未改質ポリイソシアネートで希釈でき、しかも低表面張力を与えることを示している。実施例4および5の比較ポリイソシアネートの、同じ未改質ポリイソシアネートでの希釈は、高表面張力を変化させなかった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 6 】

【表 5】

実施例	26	27 (比較)	28	29 (比較)	30	31 (比較)
右実施例からのポリイソシアネート混合物	2	5	1	4	19	23
ポリイソシアネート混合物の SiO %	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
ポリイソシアネート混合物の アロファネート %	0.9	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリイソシアネート混合物, g	20	20	20	20	20	20
溶媒, g	2.2	3.5	2.2	2.2	2.2	2.2
触媒, g	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面エネルギー, dyne/cm	22	42	21	36	22	22

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 7 】

このデータは、濃縮物から製造したポリイソシアネート混合物を使用して製造した湿分硬化被膜が、同量のシロキサン基を使用して直接的に製造したポリイソシアネート混合物から製造した被膜と同じ低い表面エネルギーを有していたことを示す。比較ポリイソシアネートから製造した被膜は、高い表面エネルギーを有していた。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 9 】

【表 6】

実施例	32	33 (比較)	34	35 (比較)	36	37 (比較)
右実施例からのポリイソシアネート	2	5	1	4	19	23
ポリイソシアネートの SiO %	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
ポリイソシアネートの アロファネート %	0.9	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ポリイソシアネート, g	5	5	5	5	5	5
触媒, g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
表面エネルギー, dyne/cm	15	34	115	36	14	39