

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4602499号
(P4602499)

(45) 発行日 平成22年12月22日 (2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日 (2010.10.8)

(51) Int.Cl. F 1
 CO9D 175/00 (2006.01) CO9D 175/00
 CO9D 5/02 (2006.01) CO9D 5/02

請求項の数 21 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-344409	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成11年12月3日 (1999.12.3)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2000-169790 (P2000-169790A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成12年6月20日 (2000.6.20)		ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
審査請求日	平成18年11月30日 (2006.11.30)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	19855999-2	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成10年12月4日 (1998.12.4)		弁理士 青山 稔
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	シュテファン・グロート
			ドイツ連邦共和国51373レーフェルクーゼン、ハイマンシュトラッセ34番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシシランを含有する被覆組成物

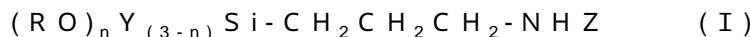
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均官能価が2.5~5.5であり、NCO含量が11.0~20.0重量%であり、モノマージイソシアネート含量が10重量%未満であり、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製されたポリイソシアネートを少なくとも50重量%含むポリイソシアネート成分と、

(B) イソシアネート基の当量を基準に、少なくとも0.7当量の以下の式(I):

【化1】



[式中、Rはメチルまたはエチルであり、

Yはメチルであり、

ZはH、C₁-C₁₂アルキル、またはCH₂CH₂CH₂-Si(OR)_nY_{3-n}であり、

nは1、2または3である]

で示されるアミノシラン

との反応生成物であるアルコキシシリル官能性のポリイソシアネートポリ尿素を、樹脂固形分を基準に、40~100重量%の量で含有する被覆組成物。

【請求項2】

アルコキシシリル官能性のポリイソシアネートポリ尿素が、前記(A)と(B)と、さらに(C)脂肪族C₁~C₈アルコール、C₅~C₆脂環式アルコール、脂肪族C₁~C₈アミン、C₅~C₆脂環式アミン、ブロッキング剤、ならびに、低分子量および高分子

量のポリヒドロキシ化合物から選択される他のイソシアネート反応性化合物との反応生成物である請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 3】

出発 NCO 基の 0 ~ 5 当量 % を、低分子量モノアルコールと反応させる請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 4】

ポリイソシアネート成分(A)が、少なくとも 70 重量 % の 4, 4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンポリイソシアネートのトリマー(イソシアヌレート)を含有する請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 5】

成分(A)が、2.8 より大きい平均官能価および 2.0 重量 % 未満のモノマージイソシアネート含量を有する請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 6】

成分(A)が、2.8 より大きい平均官能価および 2.0 重量 % 未満のモノマージイソシアネート含量を有する請求項 4 に記載の被覆組成物。

【請求項 7】

成分(A)が、3.0 より大きい平均官能価および 0.5 重量 % 未満のモノマージイソシアネート含量を有する請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 8】

成分(B)が、3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび/または 3-アミノプロピルトリメトキシシランを含んでなる請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 9】

成分(B)が、3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび/または 3-アミノプロピルトリメトキシシランを含んでなる請求項 4 に記載の被覆組成物。

【請求項 10】

成分(B)が、3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび/または 3-アミノプロピルトリメトキシシランを含んでなる請求項 6 に記載の被覆組成物。

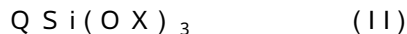
【請求項 11】

ポリイソシアネート成分(A)を、少なくとも 0.8 当量の成分(B)と反応させる請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 12】

樹脂固形分を基準に、20 ~ 50 重量 % の以下の式(II)：

【化 2】



[式中、X はメチル、エチル、イソプロピルまたはブチルであり、

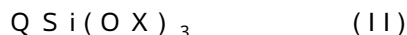
Q は水素、C₁ ~ C₈ アルキル、フェニル、メトキシ、エトキシ、3-グリシジルオキシプロピル、3-アミノプロピルまたは 3-メタクロイルオキシプロピルである]

で示されるシランまたは式(II)で示されるシランから得られる加水分解物/縮合物を含有する請求項 1 に記載の被覆組成物。

【請求項 13】

樹脂固形分を基準に、20 ~ 50 重量 % の以下の式(II)：

【化 3】



[式中、X はメチル、エチル、イソプロピルまたはブチルであり、

Q は水素、C₁ ~ C₈ アルキル、フェニル、メトキシ、エトキシ、3-グリシジルオキシプロピル、3-アミノプロピルまたは 3-メタクロイルオキシプロピルである]

で示されるシランまたは式(II)で示されるシランから得られる加水分解物/縮合物を含有する請求項 4 に記載の被覆組成物。

【請求項 14】

樹脂固形分を基準に、20 ~ 50 重量 % の以下の式(II)：

10

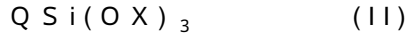
20

30

40

50

【化4】



[式中、Xはメチル、エチル、イソプロピルまたはブチルであり、

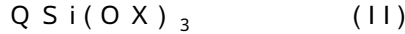
Qは水素、C₁～C₈アルキル、フェニル、メトキシ、エトキシ、3-グリシジルオキシプロピル、3-アミノプロピルまたは3-メタクロイルオキシプロピルである]

で示されるシランまたは式(11)で示されるシランから得られる加水分解物/縮合物を含有する請求項6に記載の被覆組成物。

【請求項15】

樹脂固形分を基準に、20～50重量%の以下の式(11)：

【化5】



[式中、Xはメチル、エチル、イソプロピルまたはブチルであり、

Qは水素、C₁～C₈アルキル、フェニル、メトキシ、エトキシ、3-グリシジルオキシプロピル、3-アミノプロピルまたは3-メタクロイルオキシプロピルである]

で示されるシランまたは式(11)で示されるシランから得られる加水分解物/縮合物を含有する請求項10に記載の被覆組成物。

【請求項16】

シランが、テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランから得られる加水分解物/縮合物を含んでなる請求項12に記載の被覆組成物。

【請求項17】

シランが、テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランから得られる加水分解物/縮合物を含んでなる請求項13に記載の被覆組成物。

【請求項18】

シランが、テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランから得られる加水分解物/縮合物を含んでなる請求項14に記載の被覆組成物。

【請求項19】

シランが、テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランから得られる加水分解物/縮合物を含んでなる請求項15に記載の被覆組成物。

【請求項20】

請求項1に記載の被覆組成物および水または触媒水溶液を含有するゾル-ゲル被覆組成物。

【請求項21】

請求項1に記載の被覆組成物で被覆された被覆、プラスチック、花崗岩、大理石、金属、木材、皮革および織物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、好ましくは室温で乾燥し、アルコキシシラン基を含有し、そして4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製したポリイソシアネートを基本とする被覆組成物、ならびに、該組成物を保護被覆として使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、グラフィッティ(絵、文字、模様などの書き付け)に起因する染料の浸透による被覆の損傷が、大きな問題になりつつある。通常の有機被覆は、ラッカー Sprey 中に含まれる溶媒により膨潤し、従って、染料が容易に浸透することができる。この後に、被覆を破壊することなく表面を綺麗にすることはもはや不可能である。

従って、溶媒および染料に対する効果的な障壁を形成し、これにより基礎を為す基材を汚染から保護する被覆に対する必要性が存在している。

【0003】

染料または汚染により除去することができる被覆(例えば、フランス特許出願公開 No.

10

20

30

40

50

2,747,325、国際特許出願公開 WO 97/24407)は正に満足しうる保護を与えるが、これらは繰返して新たに適用しなければならないので相当な費用を要する。

【0004】

表面エネルギーを低下させて表面の湿潤をより困難にするために、永久被覆をシリコンポリマーまたはフルオロポリマーで処理することができる(例えば、欧州特許出願公開 No.695,772、フランス特許出願公開 No.2,681,072)。この処理の欠点は、化学的に結合していないフルオロポリマーまたはシリコンポリマーが、風化作用により時間とともに洗い流され、その有効性を失うことである。対照的に、化学的に結合したポリマーは、不相溶作用、曇り作用および基材への接着不良につながるので、高レベルの透明度を示す装飾用の透明被覆はこの方法で処理することができない。

10

【0005】

対照的に、超高硬度のゾル-ゲル被覆(例えば、欧州特許出願公開 No.576,166)はグラフィッティからの良好な保護を与える。しかし、これらの系は高温で暖めなければならないので、例えば大きい自動車の被覆に使用するには適さない。また、これらの被覆組成物は、特に他の被覆に対して劣った接着を示し、石の衝突に対して不満足な耐性を示すことが多い。

【0006】

アミノシランとポリイソシアネートとの反応生成物(シラン官能性の尿素)が知られており、例えば柔軟性被覆の製造に使用することができる(米国特許 No.5,700,868、No.4,625,012、No.4,474,933、および No.3,979,344、ドイツ特許出願公開 No.4,234,325、および No.2,155,259)。これら生成物の大部分は高分子量ポリマーに基づいており、またこれらの架橋密度は低いので、これら被覆は、着色性液体に対する保護被覆としての適性は低い。しかし、原則的に、シリコン官能性の尿素を、高い架橋密度を有するゾル-ゲル被覆の製造に使用することができる。これらの欠点は、これらの結晶化する傾向(顕著であることが多い)および/またはこれらの室温での硬化速度(非常に遅いので、適用の数日後であっても効果的な保護被覆が形成されないことが多い)である。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、好ましくは暖めなくてもよく、室温での適用の24時間後に染料の浸透(例えば、グラフィッティによる)を効果的に防止する程度にまで硬化する保護被覆を提供することである。別の目的は、良好な視覚的品質を持ち、良好な引掻き耐性を示し、従って自動車被覆に使用するのに適する被覆を提供することである。

30

【0008】

【課題を解決するための手段】

これらの目的は、高官能性の4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンポリイソシアネートを基本とし、適用から24時間以内にグラフィッティ由来の染料に対して効果的な障壁層を形成する、本発明のシロキサ硬化性被覆によって達成することができる。これらの被覆は、あらゆる基材に適用することができ、良好な引掻き耐性を示し、汚染からの効果的な保護を与えることができる。

40

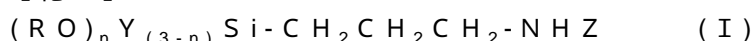
【0009】

即ち、本発明は、

(A) 平均官能価が2.5~5.5であり、NCO含量が11.0~20.0重量%であり、モノマージイソシアネート含量が10重量%未満であり、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製されたポリイソシアネートを少なくとも50重量%含むポリイソシアネート成分と、

(B) イソシアネート基の当量を基準に、少なくとも0.7当量の以下の式(I):

【化6】



[式中、Rはメチルまたはエチルであり、

50

Y はメチルであり、

Z は H、 C_1 - C_{12} アルキル、または $CH_2CH_2CH_2-Si(OR)_nY_{3-n}$ であり、

n は 1、2 または 3 である]

で示されるアミノシラン、および

(C) 所望による他のイソシアネート反応性化合物、

との反応生成物であるアルコキシシリル官能性のポリイソシアネートポリ尿素を、樹脂固形分を基準に、40 ~ 100 重量%の量で含有する被覆組成物に関する。

【0010】

また本発明は、本発明の被覆組成物に水または触媒水溶液を添加することによって調製される加水分解物/縮合物に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】

成分(A)は、2.5 ~ 5.5、好ましくは2.8 ~ 5.0、さらに好ましくは3.0 ~ 4.5の平均NCO官能価を持ち、固形分を基準に11.0 ~ 20.0重量%、好ましくは11.5 ~ 17.0重量%、さらに好ましくは12.0 ~ 16.0重量%のNCO含量を持ち、10重量%未満、好ましくは2.0重量%未満、さらに好ましくは0.5重量%未満のモノマーイソシアネート含量を持つ。成分(A)中に存在する化合物を調製するために使用するイソシアネートの50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上は、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製される。

【0012】

4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製されるあらゆるポリイソシアネートを成分(A)の製造に使用することができる。これらは、例えば、ビウレット、イソシアヌレート(トリマー)、イミノオキサジアジン ジオン、ウレトジオン(uretdione)、アロファネート、および低分子量の多官能アルコール(例えば、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコールおよびこれらの混合物)との付加生成物である。

【0013】

4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから調製されるイソシアヌレート(トリマー)が好ましく、特に、NCO含量が12 ~ 16重量%であり、NCO官能価が3.0 ~ 4.5であり、モノマー含量が<2重量%であるイソシアヌレートが好ましい。このトリマーは、例えば、欧州特許出願公開 No.330,996に記載されている三量体化法によって調製することができる。

【0014】

また、成分(A)は、他のジまたはポリイソシアネート、例えば、モノマーイソシアネート、例えば1,4-ブタンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート(HDI)、3-イソシアナトメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、2-メチル-1,5-ペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、1,12-ドデカンジイソシアネートおよびビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン; トリイソシアネート、例えば4-イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート; ならびにこれらのイソシアネート出発物質から調製することができるポリイソシアネート、例えば J.prakt Chem.[1994、336、185-200]および Lackharze, Chemie, Eigenschaften and Anwendungen [D.Stoye および W.Freitag 編、Hanser Verlag、Munich、Vienna、1996]に記載されているポリイソシアネートを含有することもできる。

【0015】

取扱いをより容易にするために、ポリイソシアネート混合物(A)を、50重量%までの既知の被覆剤用溶媒で希釈することができる。適当な溶媒は、NCO基と反応しない溶媒であり、例えば酢酸ブチル、酢酸エチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、2-ブタノン、キシレン、1,4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトア

10

20

30

40

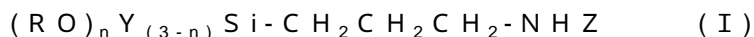
50

ミド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキドを包含する。

【0016】

ポリイソシアネート(A)を、イソシアネート基の当量を基準に、少なくとも0.7当量、好ましくは少なくとも0.8当量、さらに好ましくは少なくとも0.9当量の以下の式(I)：

【化7】



[式中、Rはメチルまたはエチルであり、

Yはメチルであり、

ZはH、C₁-C₁₂アルキル、またはCH₂CH₂CH₂-Si(OR)_nY_{3-n}であり、

nは1、2または3である]

で示されるアミノシランと反応させる。

【0017】

使用することができるアミノシランの例は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシランおよび3-(N-メチルアミノ)プロピルトリメトキシシランを包含する。好ましいアミノシランは、3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランである。異なるアミノシランの混合物を使用することもできる。

【0018】

所望により、残存するNCO当量を、イソシアネート反応性成分(C)、例えば低分子量アルコール、例えば脂肪族C₁~C₈アルコールおよびC₅~C₆脂環式アルコール；および/または脂肪族C₁~C₈アミンまたはC₅~C₆脂環式アミンと反応させることができる。さらに、ブロック剤、例えばブタノンオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネートまたはγ-カプロラクタムを使用することもできる。また、残存するNCO当量を、低分子量および高分子量のポリヒドロキシ化合物、例えばポリエーテル、ポリエステルまたはポリカーボネートと反応させることもできる。これらのポリオールを使用するときには、これら化合物との反応は、アミノシランとの反応の前に行うのが好ましい。好ましい態様においては、アミノシランに加えてポリオールを使用するが、全出発NCO基の0~5当量%を、溶媒として使用される低分子量モノアルコールと反応させる。

【0019】

適当な高分子量ポリヒドロキシ化合物は、ポリウレタン化学で知られており、400~8000、好ましくは500~6500の数平均分子量M_nを持ち、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリエーテル、ヒドロキシポリチオエーテル、ヒドロキシポリアセタール、ヒドロキシポリカーボネート、ダイマー脂肪アルコールおよび/またはエステルアミドを包含する。

【0020】

適当な低分子量ポリヒドロキシ化合物は、ポリウレタン化学で知られており、62~399の分子量を持ち、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,4-および1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デカン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリトリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシドおよび4,3,6-ジアンヒドロヘキシト(dianhydrohexite)である。

【0021】

10

20

30

40

50

適当なポリエーテルポリオールは、ポリウレタン化学で知られており、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドまたはエピクロロヒドリン、特にエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの付加化合物または混合付加化合物を包含する。これらは、二価～多価の開始分子、例えば水または前記のポリオールまたは1～4個のNH結合を持つアミンを用いて製造される。

【0022】

適当なポリエステルポリオールは、多価アルコール(好ましくは、所望により三価アルコールと混合した二価アルコール)と多塩基性カルボン酸(好ましくは二塩基性カルボン酸)の反応生成物を包含する。遊離のポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または対応する低分子量アルコールのポリカルボン酸エステルまたはこれらの混合物を、ポリエステル製造に用いることができる。

10

【0023】

ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/またはヘテロ環式であってよく、所望により、不飽和または置換(例えば、ハロゲン原子によって)されていてよい。その例は、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、トリメリット酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、マレイン酸、フマル酸、ダイマーおよびトリマー脂肪酸(例えば、所望によりモノマー脂肪酸と混合したオレイン酸)、テレフタル酸ジメチルエステルおよびテレフタル酸ビス-グリコールエステルを包含する。前述のポリオールが、多価アルコールとして適する。

20

【0024】

適当なポリカーボネートポリオールは、炭酸誘導体(例えば、ジフェニルカーボネートまたはホスゲン)とジオールの反応により得ることができる。適当なジオールの例は、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,4-および1,3-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、1,8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ-[5.2.1.02.6]デカン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールAおよびテトラプロモビスフェノールAまたは上記ジオールの混合物を包含する。

30

【0025】

ジオール成分は、40～100重量%のヘキサジオール、好ましくは1,6-ヘキサジオール、および/またはヘキサジオール誘導体を含有するのが好ましい。適当な誘導体は、末端OH基に加えてエーテルまたはエステル基を含有する誘導体、例えば、ドイツ特許出願公開No.1,770,245に従って、1モルのヘキサジオールと、少なくとも1モル、好ましくは1～2モルのカプロラク톤を反応させることによって、またはヘキサジオールを自己エーテル化させてジまたはトリヘキサメチレングリコールを形成させることによって得られる生成物である。これら誘導体の製造は、例えばドイツ特許出願公開No.1,570,540から既知である。また、ドイツ特許出願公開No.3,717,060に記載されたポリエーテル-ポリカーボネートジオールを使用することもできる。

40

【0026】

ヒドロキシポリカーボネートは、実質的に直鎖であるべきである。しかし、これらを、所望により、多官能成分、特に低分子量ポリオールの導入によってわずかに分岐させることができる。この目的に適するポリオールの例は、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリトリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシドおよび4,3,6-ジアンヒドロヘキシトを包含する。

【0027】

50

適当なポリエーテルは、平均して2～3個のヒドロキシル基および最大で50重量%までの導入されたポリエチレンオキシド単位を含有するプロピレンオキシドポリエーテルである。ポリエーテルは、200～9000の数平均分子量を持つ。また、200～4000の数平均分子量を持つ二官能テトラヒドロフランポリエーテル、ならびにOH含量および官能価から計算して2000～12,000の数平均分子量および0.04ミリ当量の最大の合計不飽和度を有するポリプロピレンオキシドポリエーテルも適する。

【0028】

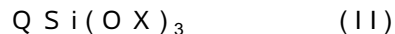
低い不飽和度を有するポリエーテルポリオールが知られており、例えば、欧州特許出願公開No.283,148、米国特許No.3,278,457、米国特許No.3,427,256、米国特許No.3,829,505、米国特許No.4,472,560、米国特許No.3,278,458、米国特許No.3,427,334、米国特許No.3,941,849、米国特許No.4,721,818、米国特許No.3,278,459、米国特許No.3,427,335および米国特許No.4,355,188に記載されている。低い不飽和度を有するポリエーテルポリオールの製造のための重要点は、金属シアン化物による触媒作用である。

10

【0029】

本発明の被覆組成物は、樹脂固形分を基準に、40～90重量%、好ましくは50～80重量%の本発明のシラン官能性のポリイソシアネートポリ尿素、ならびに、樹脂固形分を基準に、60重量%まで、好ましくは20～50重量%の以下の式(II)：

【化8】



[式中、Xはメチル、エチル、イソプロピルまたはブチルであり、

Qは水素、C₁～C₈アルキル、フェニル、メトキシ、エトキシ、3-グリシジルオキシプロピル、3-アミノプロピルまたは3-メタクロイルオキシプロピルである]

で示されるシランまたは式(II)で示されるシランから得られる加水分解物/縮合物を含有する。

20

【0030】

また、本被覆組成物は、40～95%、好ましくは60～90%の被覆剤化学で既知の溶媒をも含有する。好ましい溶媒は、脂肪族アルコール、例えばエタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノールおよびt-ブタノール、ならびに、エーテルアルコール、例えば1-メトキシ-2-プロパノールおよびC₁～C₄グリコールモノアルキルエーテルである。また、双極性溶媒、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびジオキサンを使用することもできる。さらに、芳香族溶媒、例えばトルエンまたはキシレンを、アルコールと混合して使用することもできる。また、エステルおよびエーテルエステル、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルまたは酢酸メトキシプロピルも適している。さらに、水を使用することもできるが、これはほとんどの場合、被覆用のゾルを生成させるために加水分解を行うべきときに、加工直前に水を添加することが有用であるにすぎない。

30

【0031】

本発明の被覆組成物を製造するために種々の方法が可能である。ポリイソシアネート混合物(A)を溶媒で希釈し、冷却しながら25～30の温度で、溶媒で希釈したアミノシラン(B)に滴下することができる。アルコールおよび/または強い極性の溶媒の使用が、沈殿および結晶化の防止を助けることが示された。アルコールを使用するときには、これをアミン成分と一緒に導入するのが好ましい。問題を引き起こしうる過剰のアミンを防止するために、化学量論量より少ない量のアミン成分を使用するのが有利である。成分(B)および所望による触媒を、この反応の後に加える。

40

【0032】

本発明の被覆組成物は、ゾル-ゲル被覆組成物として使用するのが好ましい。これらの被覆組成物においては、アルコキシシリル基の一部を、被覆剤の適用前に水で加水分解する。これらの加水分解された基は縮合してシロキサン基を形成することができる[「ゾル-ゲ

50

ルの科学：ゾル-ゲル加工の物理および化学」、Academic Press、New York、1990]。

【0033】

ゾル-ゲル被覆組成物を製造するために、被覆組成物の重量を基準に、0.5～25重量%、好ましくは2～20重量%の水を、所望により加水分解触媒と共に、本発明の被覆組成物に加える。適当な加水分解触媒の例は、ノール(W.NoII)[Chemie und Technologie der Silikone、VCH-Verlag、1968]により記載されている。その例は、酸、例えば塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、酢酸およびギ酸を包含する。樹脂固形分を基準に、2%まで、好ましくは0.5%までの酸を使用することができる。

【0034】

水性触媒を添加した後に、混合物を室温で約1時間反応させる。次いで、ゾル(通常は10～40%ゾルである)を、既知の方法により、例えば噴霧、フラッド(flooding)、ドクターブレード適用または浸漬によって適用することができる。また、特定の適用に対してはプライマーの使用も可能である。

10

【0035】

即時使用できる被覆混合物の可使用時間は、使用するポリイソシアネート混合物ならびに触媒の種類および量に依存して、2～24時間の範囲内である。

【0036】

得られる被覆(好ましくは、2～24μmの厚み)は、通常、室温で24時間後に満足する硬度に到達するので、例えばエタノール中の1%フクシン溶液または青色の不変性マーカーなどの模擬したグラフィッティからの染料の浸透を効果的に防止することができる。特定の適用のためには、例えば自動車分野においては、より高い温度で硬化を行うこともできる。

20

また、本発明の被覆剤を、水を添加することなく、自然乾燥被覆剤として既知の方法で製造することもできる。

【0037】

プラスチック(例えば、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS、ポリスチレン、PPOポリアミド配合物およびPPS)、被覆(先に被覆された表面)、大理石、花崗岩、金属、木材、皮革および織物などのあらゆる基材を、本発明の被覆でシールすることができる。

【0038】

30

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。これら実施例において、全ての部数および%表示は、他に記載することがなければ重量に基づくものである。

【0039】

アセトンおよびエタノールに対する耐性の試験において、被膜を5分間接触させた後に以下の基準に従って評価した：

- 0： 変化せず、
- 1： 非常にわずかな変化、
- 2： わずかな変化、
- 3： 中程度の変化、
- 4： 強い変化、
- 5： 被膜の破壊。

40

【0040】

1%のエタノール性フクシン(紫染料)溶液および青色の不変性マーカー[エッジング(Edding)850]を使用して、グラフィッティによる汚染を模擬した。15分間作用させた後、この染料をイソプロパノールを用いて除去した。

次いで、耐性を以下の基準に従って評価した：

- 0： 痕跡なし、
- 1： わずかな色の痕跡、

50

- 2 : わずかな染色、
- 3 : 表面損傷のない明らかな染色、
- 4 : 認識可能な縁部を有する明らかな染色、
- 5 : 表面の拭取り後に破壊される被膜。

【 0 0 4 1 】

実施例 1

4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン(2620g)を、60~75 の温度で2-エチルヘキサノール:メタノール(5:1)に溶解させた水酸化トリメチルベンジルアンモニウム(10%)触媒溶液(6g)を用いて、60 で三量体化し、26.8%のNCO含量を得た。ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート(0.5g)を加えて、三量体化反応を終了させた。次いで、透明な粗製の溶液を、欧州特許出願公開No.330,966の実施例12に従って得たジイソシアナトヘキサン(HDI)を基本とするイソシアヌレートポリイソシアネート(130g)と混合し、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンモノマーを200 / 0.15ミリバールで薄膜蒸留によって分離した。15.1%のNCO含量、約100 の融点、0.2%未満のモノマージイソシアネート含量、およびNCO含量から計算したときに3.5の平均NCO官能価を持つわずかに淡黄色の固体樹脂を得た。次いで、この固体樹脂を酢酸ブチルに溶解させて70%溶液を得た。

10

【 0 0 4 2 】

実施例 2

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(21.7g、0.098モル)をエタノール(252g)を用いて希釈した。実施例1からの70%のトリマー溶液(39.2g、0.1当量)を、N-メチルピロリドン(15.7g)と混合し、冷却しながら25~30 でアミン溶液に滴下した。最後に、この溶液を、IRスペクトルにおいてNCOバンドが消失するまで室温で放置した。次いで、テトラエトキシシラン(20.7g)を添加した。貯蔵安定性であり、20%の固体含量を有する溶液が得られた。即時使用できる被覆ゾルを得るために、0.0067Nの塩酸(14g)を、上記の溶液(100g)に添加し、これを1時間放置した。次いで、このゾルを、30μmのドクターブレードを用いてガラス板に適用し、24時間、室温で硬化させた。

20

【 0 0 4 3 】

実施例 3

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(21.7g、0.098モル)を、エタノール(107g)を用いて希釈した。実施例1からの70%のトリマー溶液(39.2g、0.1当量)を、N-メチルピロリドン(15.7g)と混合し、冷却しながら25~30 でアミン溶液に滴下した。最後に、この溶液を、IRスペクトルにおいてNCOバンドが消失するまで室温で放置した。次いで、テトラエトキシシラン(20.7g)を添加した。貯蔵安定性であり、34%の固体含量を有する溶液が得られた。被覆を実施例2に記載したように調製した。

30

【 0 0 4 4 】

実施例2および3の生成物の特性を、以下の表にまとめた。

【表1】

40

実施例	2	3
固体含量	17.5%	29.8%
被膜外観	透明	わずかな曇り
24時間		
アセトン	0	0
エタノール	0	0
フクシン溶液	0	1
青色マーカー	0	0
48時間		
アセトン	0	0
エタノール	0	0
フクシン溶液	0	0
青色マーカー	0	0

10

20

【0045】

実施例4～8

実施例4～6は、本発明の実施例であり、一方、実施例7および8は比較例である。各成分を所定の順序で混合し、塩酸を添加した後、1時間放置した。次いで、このゾルを30 μ mのドクターブレードを用いてガラス板に適用した。この被膜を、24時間および48時間、室温で乾燥させた後に評価した。

30

【0046】

成分A

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(21.7g、0.098モル)を、エタノール(21.7g)で希釈した。実施例1からの70%のトリマー溶液(39.2g、0.1当量)を、N-メチルピロリドン(15.7g)と混合し、冷却しながら25～30 $^{\circ}$ Cでアミン溶液に滴下した。最後に、この溶液を、IRスペクトルにおいてNCOバンドが消失するまで室温で放置した。次いで、テトラエトキシシラン(20.7g)を添加した。貯蔵安定性であり、50%の固体含量を有する溶液が得られた。この溶液は、82.3%の4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタントリマーとアミノシランの付加生成物ならびに17.7%のHDIトリマーとアミノシランの付加生成物を含有していた。

40

【0047】

成分B

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(21.7g、0.098モル)を、エタノール(26.7g)を用いて希釈した。HDIトリマー(19.6g、0.1当量)をN-メチルピロリドン(19.6g)で処理し、冷却しながら25～30 $^{\circ}$ Cでアミン溶液に滴下した。最後に、この溶液を、IRスペクトルにおいてNCOバンドが消失するまで室温で放置した。HDIトリマーとアミノシランの付加生成物の透明な溶液が得られ、この溶液は12.5%の固体含量を有していた。

【0048】

以下の表は、本発明の生成物の特性を示す。

50

【表 2】

実施例	4	5	6	7 *	8 *
成分 A	24.7	19.78	14.83	9.89	4.94
成分 B	0	16.48	32.96	49.44	65.92
HDI トリマー 付加生成物の量	17.7%	31.9%	47.1%	63.4%	81.0%
エタノール	57.7	46.14	34.61	23.07	11.54
テトラエトキシシラ ン	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
0.0067N塩酸	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
被膜外観	透明	わずか な曇り	わずか な曇り	中程度 の曇り	強い曇 り
24時間					
アセトン	0	0	0	0	2
エタノール	0	0	0	2	2
フクシン溶液	0	1	1	3	5
青色マーカー	0	0	0	0	0
48時間					
アセトン	0	0	0	0	2
エタノール	0	0	0	0	2
フクシン溶液	0	0	0	0	4
青色マーカー	0	0	0	0	0

*比較例

【0049】

実施例 9 (比較例)

デスマフェン(Desmophen) A 6 6 5 ポリオールおよびデスマデュール(Desmodur) N 3 3 9 0 ポリイソシアネート(HDIトリマー)[NCO/OH = 1、50%の固体含量、0.2%のジブチルスズジラウレート]を基本として含有する2成分ポリウレタン透明被覆物を、120 μmのドクターブレードを用いてガラス板に適用し、60 °Cで一晩乾燥させた。エタノール、アセトン、フクシン溶液および青色マーカーに対する被膜の耐性を、24時間後に試験した。引掻き耐性を、室温で48時間貯蔵した後に、バイエルから供給されているロタハブ(Rotahub)引掻試験機[引掻き媒体 Agfa 701 コピー紙、接触力 0.7 N、試料ディスクの直径 70 mm、ディスク速度 197 rpm、ストローク速度 2 m/分]を

10

20

30

40

50

用いて試験した。光沢(20°)はDIN 67530に従って測定した。曇り度はISO / CD 13803に従って測定した。

【0050】

実施例 10 (本発明)

実施例 2 に記載した即時使用できる被覆ゾルを、実施例 2 と同様にして、実施例 9 に記載したポリウレタンの透明被膜に適用した。引掻き耐性および化学物質に対する耐性を実施例 9 と同様にして試験した。

【0051】

実施例 11 (比較例)

4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン(600g)[デスモデュールW、バイエル社(Bayer AG)からの供給品]を真空下でガス抜きし、イオノール(Ionol)(500ppm)で処理した。次いで、このバッチを60℃に加熱し、1-ブタノール中の水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム(0.6g)を添加した。NCO含量が28.5%まで低下した後、さらに触媒(0.3g)を添加し、温度を68℃に上げた。25.4%のNCO含量に到達したときに、ジブチルホスフェート(0.15g)を反応停止剤として添加し、このバッチをN-メチルピロリドン(257.7g)を用いて希釈し、室温まで冷却した。トリマー化された4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタントリマーが得られた。これは、2.2の平均官能価および58.5%の遊離4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン含量を有していた。

3-アミノプロピルトリメトキシシラン(21.7g、0.098モル)を、エタノール(210g)を用いて希釈した。トリマーの上記溶液(23.62g、0.1当量)を、冷却しながら25~30℃でアミン溶液に滴下した。最後に、この溶液をIRスペクトルにおいてNCOバンドが消失するまで室温で放置した。次いで、テトラエトキシシラン(16.0g)を添加した。20%の固体含量を有する溶液が得られた。

即時使用できる被覆ゾルを得るために、0.0067Nの塩酸(14g)を、上記の溶液(100g)に添加し、これを1時間放置した。次いで、このゾルを30μmのドクタープレートを用いてガラス板に適用し、24時間、室温で硬化させた。引掻き耐性および化学物質に対する耐性を実施例 9 と同様にして試験した。

【0052】

比較例 9 および 11 ならびに実施例 10 (本発明)の生成物の耐性を試験し、以下に示した。

【表 3】

10

20

30

実施例	9*	10	11*
初期のポリイソシアネートのNCO官能価	—	3.5	2.2
被膜外観	透明	透明	透明
アセトン	1	0	0
エタノール	3	0	2
フクシン溶液	4	0	3
エッチング[Edding [®]]850	3	0	1
ロタ-ハブ(Rota-Hub)装置での引掻き耐性試験			
初期光沢 ¹⁾	91.1	87.1	87.0
30ストローク後の最終光沢 ¹⁾	75.6	86.5	81.0
Δ光沢 ¹⁾	15.5	0.6	6.0
初期曇り度 ²⁾	6.0	7.7	7.9
30ストローク後の最終曇り度 ²⁾	48.2	9.5	15.3

*比較例

¹⁾DIN 67530

²⁾DIN...ISO/CD 13803

【0053】

低い官能価が特性に対して負の効果を持つことが比較例11から明らかである。即ち、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンポリマーのみが、本発明に適する。

【0054】

本発明を、説明の目的で前記に詳細に記載したが、このような詳細は、該目的のためのものであって、請求の範囲による限定を除いて、本発明の思想および範囲から逸脱することなく、当業者によって変更が為されうることを理解すべきである。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ラインハルト・ハルパーブ
ドイツ連邦共和国51519オーデンタル、イン・デア・ヒルトシャイト6番
- (72)発明者 マルクス・メッヒテル
ドイツ連邦共和国50937ケルン、シュルツブルクシュトラーセ174番
- (72)発明者 ルッツ・シュマルシュティーク
ドイツ連邦共和国50676ケルン、シュヌーアガッセ45番
- (72)発明者 フィリップ・イー・イエスク
ドイツ連邦共和国51061ケルン、ヴォルフスカウル7番

審査官 増永 淳司

- (56)参考文献 特開2000-038394(JP,A)
特表2002-526615(JP,A)
特開2000-119368(JP,A)
特開平10-114813(JP,A)
特開昭55-040722(JP,A)
特開昭62-185764(JP,A)
特開平05-209122(JP,A)
特開平10-053637(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 175/00

C09D 5/02