

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3910708号
(P3910708)

(45) 発行日 平成19年4月25日(2007.4.25)

(24) 登録日 平成19年2月2日(2007.2.2)

(51) Int.C1.

F 1

C09D 175/02	(2006.01)	C09D 175/02
C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/10
C08G 18/32	(2006.01)	C08G 18/32
C08G 18/50	(2006.01)	C08G 18/50
C08G 18/79	(2006.01)	C08G 18/79

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平9-362487
(22) 出願日	平成9年12月15日(1997.12.15)
(65) 公開番号	特開平10-176138
(43) 公開日	平成10年6月30日(1998.6.30)
審査請求日	平成16年12月13日(2004.12.13)
(31) 優先権主張番号	08/766,136
(32) 優先日	平成8年12月17日(1996.12.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	392010599 バイエル・コーポレーション BAYER CORPORATION アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州152 05 ピツツバーグ、バイエルロード10 O
(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葵
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(72) 発明者	サンジエイ・ルースラ アメリカ合衆国ミネソタ州55121 イ ーガン、フアナム・ドライヴ 3110
審査官	藤原 浩子

最終頁に続く

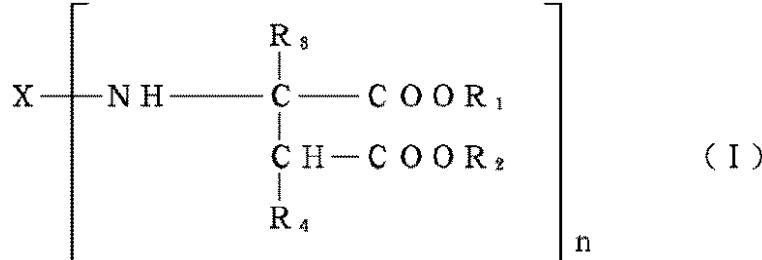
(54) 【発明の名称】水性二成分ポリウレア塗料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 固体分20~96重量%の水性塗料であつて、
a) 水に分散し得る平均NCO官能価2~6のポリイソシアネートと、
b) 下記の式

【化1】



10

〔式中、

Xは100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性である価数nの有機基を表し、

R₁及びR₂は互いに同じあるいは異なるは異なつていてよく、100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、又はR₁及びR₂が炭素原子と一緒に脂環式もしくは複素環式の環を形成し、

20

R_3 及び R_4 は互いに同じか又は異なっていてよく、水素又は 100 以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、

n は 2 ~ 6 の値を有する]

で示されるポリアスパラギン酸エステルと、

c) 成分 a) 及び b) の固形分の 4 重量 % 以上の量で存在する水とを含み、成分 a) 及び b) が少なくとも 0.9 : 1 のイソシアネート基対アミノ基当量比を与えるのに十分な量で存在する前記水性塗料。

【請求項 2】

前記ポリイソシアネートがイソシアヌレート基を含むポリイソシアネートアダクトをベースとする請求項 1 に記載の塗料。 10

【請求項 3】

前記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から生成される請求項 2 に記載の塗料。

【請求項 4】

前記 X が、 4,4'-ジアミノ - 3,3'-ジメチル - ジシクロヘキシルメタンからアミノ基を除去することによって得た基を表す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の塗料。

【請求項 5】

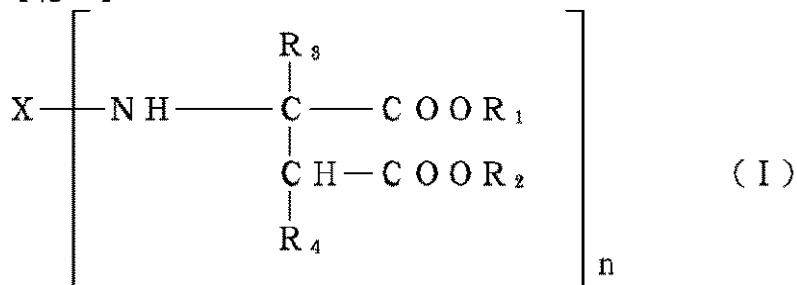
前記 X が、アミノを末端基とするポリエーテルからアミノ基を除去することによって得た基を表す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の塗料。

【請求項 6】

固形分 20 ~ 96 重量 % の水性塗料であって、
a) 水に分散し得る平均 NCO 官能価 2 ~ 6 のポリイソシアネートと、

b) 下記の式

【化 2】



[式中、

X は 100 以下の温度でイソシアネート基に対して不活性である 価数 n の有機基を表し、

R_1 及び R_2 は互いに同じかあるいは異なるていてよく、100 以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、又は R_1 及び R_2 が 炭素原子と一緒に脂環式もしくは複素環式の環を形成し、

R_3 及び R_4 は互いに同じか又は異なるていてよく、水素又は 100 以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、

n は 2 ~ 6 の値を有する]

で示されるポリアスパラギン酸エステルと、

c) 成分 a) 及び b) の固形分の 4 重量 % 以上の量で存在する水とを含み、成分 a) 及び b) が少なくとも 1.7 : 1 のイソシアネート基対アミノ基当量比を与えるのに十分な量で存在する前記水性塗料。

【請求項 7】

前記ポリイソシアネートがイソシアヌレート基を含むポリイソシアネートアダクトをベースとする請求項 6 に記載の塗料。

【請求項 8】

前記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から生成

10

20

30

40

50

される請求項7に記載の塗料。

【請求項 9】

前記 X が、 4 , 4 ' - ジアミノ - 3 , 3 ' - ジメチル - ジシクロヘキシリメタンからアミノ基を除去することによって得た基を表す請求項6 ~ 8 のいずれかに記載の塗料。

【請求項 10】

前記 X が、 アミノを末端基とするポリエーテルからアミノ基を除去することによって得た基を表す請求項6 ~ 8 のいずれかに記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 結合剤として親水性ポリイソシアネート及びポリアスパラギン酸エステルを含む水性塗料に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

結合剤としてポリイソシアネート成分をイソシアネート反応性成分、特にポリヒドロキシ成分と組合わせて含む溶剤系二成分塗料は公知である。この種の塗料は高品質被膜の形成に適しており、硬質、弹性、耐摩耗性、耐溶剤性の、そして特に耐候性の被膜を製造するため調製することができる。

有機溶剤で希釈し得、結合剤としてポリイソシアネート成分をポリアスパラギン酸エステル又はポリアスパラギン酸エステルブレンドと組合わせて含み、ポリヒドロキシ成分も含む又は含まない二成分塗料も公知であり、米国特許明細書第 5 , 126 , 170 号及び第 5 , 236 , 741 号に開示されている。これらの塗料は、イソシアネート反応性成分がポリヒドロキシ化合物のみをベースとする塗料に比べて、同等の溶剤含量で遙かに低い粘度を示す塗料を配合するために使用し得る。ポリアスパラギン酸エステルをベースとする塗料は、溶剤系二成分ポリウレタン塗料と類似の優れた耐候性及び性能を与えることが知られている。 20

【0003】

このような塗料の使用は、政府による種々の規制で制限が進んでいる揮発性有機化合物の放出を減少させる。しかしながら、ポリイソシアネート及びポリアスパラギン酸エステルをベースとする塗料は、揮発性有機成分含量 (volatile organic content = VOC) を大幅に低下させることができない。有機性揮発成分含量を更に低下させるためには、塗料の粘度を、塗膜の性質、可使時間及び / 又は適用性に悪影響が生じる程度にまで増加させなければならない。 30

結合剤としてポリイソシアネート又は分散性ポリイソシアネート成分をイソシアネート反応性成分、例えば水性もしくは分散性ポリヒドロキシ成分と組合わせて含む水性二成分塗料も知られており、例えば米国特許明細書第 5 , 075 , 370 号及び第 5 , 389 , 718 号に開示されている。この種の塗料を使用すると、有機溶剤を全く含まず、一般的な溶剤系二成分ポリウレタン塗料と実質的に同等の性能を与える塗料を配合することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、1) 水で希釈することができるため、望ましい適用粘度を得るために公知の溶剤系二成分ポリウレタン塗料で必要とされる多量の溶剤が不要であり、2) 公知の水性二成分ポリウレタン塗料より大きい固形分で配合することができ、且つ3) 公知の二成分塗料の望ましい性質を有する被膜の形成に使用できる塗料を提供することにある。 40

【0005】

【課題を解決するための手段】

前述の目的は、親水性ポリイソシアネート及びポリアスパラギン酸エステルをベースとし、任意に別のイソシアネート反応性成分も加えた本発明の水性二成分ポリウレア塗料によって達成することができる。これらのポリアスパラギン酸エステルは、分散性であるこ 50

とが知られていないにもかかわらず、水で希釈することができ、それでも滑らかな連続塗膜を形成する。ポリアスパラギン酸エステルが水に対して相容性でなければ、このような現象は起こらないであろう。

非有機溶剤として水を使用すれば、本発明の塗料の揮発性有機成分含量を増加させずに改善された適用性を得ることができる。この種の塗料の利点は、硬化が低温(40°F)でも生起することにある。これらの塗料は、使用するポリアスパラギン酸エステル及びポリイソシアネート成分の種類と、イソシアネート基対アスパラギン酸エステル(第二アミノ)基の化学量論比とに応じて、種々の適用性及び物理的性質を与えることができる。驚いたことに、従来より大きいイソシアネート基対アミノ基比を使用すると、本発明の塗料で形成される被膜の化学的耐性を改善することができる。

10

【0006】

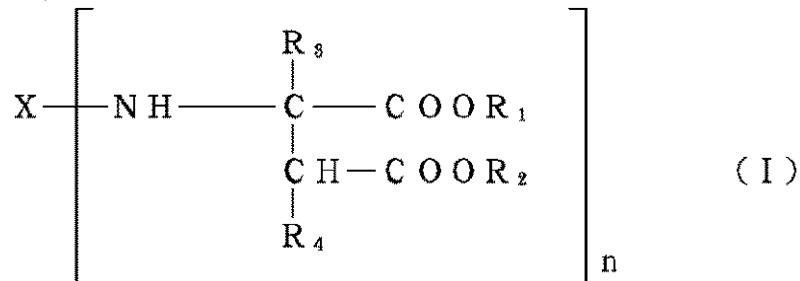
発明の概要

本発明は、固体分が20~96重量%であり、

a) 水に分散し得る平均NCO官能価2~6のポリイソシアネート成分と、

b) 下記の式

【化3】



20

(式中、

Xは100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性である価数nの有機基を表し、

R₁及びR₂は互いに同じかあるいは異なっていてよく、100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、又はR₁及びR₂が炭素原子と一緒に脂環式もしくは複素環式の環を形成し、

30

R₃及びR₄は互いに同じか又は異なっていてよく、水素又は100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、

nは2~6の値を有する)

で示されるポリアスパラギン酸エステルと、

c) 成分a)及びb)の固体分の4重量%以上の量で存在する水とを含み、成分a)及びb)が少なくとも0.9:1のイソシアネート基対アミノ基当量比を与えるのに十分な量で存在する水性塗料に関する。

【0007】

発明の詳細な説明

本発明のポリイソシアネート組成物は最小平均官能価が2、好ましくは2.5であり、最大平均官能価が6、好ましくは4.5である。

40

本発明の成分a)の製造に使用するのに適したポリイソシアネートアダクトとしては、イソシアヌレート、ウレトジオン、ビウレット、ウレタン、アロファネート、カルボジイミド又はオキサジアジントリオン基を含むものが挙げられる。これらの基を含むポリイソシアネートアダクトの製造方法は公知であり、米国特許明細書第4,518,522号、第4,663,377号及び第5,200,489号に記述されている。これらの明細書の開示は参考として本明細書に包含される。本発明で好ましいポリイソシアネートアダクトは、イソシアヌレート基を含むもの、イソシアヌレート基とアロファネート基との混合物を含むもの(例えば米国特許明細書第5,124,427号、第5,208,334号及び第5,235,018号に記載のもの、これらの明細書の開示は本明細書に参考とし

50

て包含される)、及びイソシアヌレート基とウレトジオン基との混合物を含むものである。

【0008】

適当な単量体ジイソシアネートは式 $R - (NCO)_2$ で示し得る。前記式中、Rは分子量約112~1,000、好ましくは約140~400の有機ジイソシアネートからイソシアヌレート基を除去することによって得た有機基を表す。本発明の方法にとって好ましいジイソシアネートは、Rが炭素原子数4~18の二価脂肪族炭化水素基、炭素原子数5~15の二価脂環式炭化水素基、炭素原子数7~15の二価芳香脂肪族(araliphatic)炭化水素基、又は炭素原子数6~15の二価芳香族炭化水素基を表す前記式で示されるものである。

10

【0009】

適当な有機ジイソシアネートの具体例としては、1,4-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、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-及び-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルトクロペンタン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート即ちIPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン、2,4'-ジシクロヘキシル-メタンジイソシアネート、1,3-及び1,4-ビス-(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナト-3-メチル-シクロヘキシル)-メタン、-, -, -, -, -テトラメチル-1,3-及び/又は-1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トルイレンジイソシアネート、2,4-及び/又は4,4'-ジフェニル-メタンジイソシアネート、1,5-ジイソシアナトナフタレン及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0010】

3個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート、例えば4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネート、例えば4,4',4"-トリフェニルメタンジイソシアネート、並びにアニリン/ホルムアルdehyド縮合物のホスゲン化によって得たポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートも使用し得る。

30

好ましい有機ジイソシアネートとしては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート即ちIPDI)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン、-, -, -, -, -テトラメチル-1,3-及び/又は-1,4-キシリレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、並びに2,4-及び/又は4,4'-ジフェニル-メタンジイソシアネートが挙げられる。特に好ましいのは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。

40

【0011】

本発明の水性分散液を製造するのに使用する単量体ポリイソシアネート又はポリイソシアネートアダクトは、カチオン、アニオン及び/又は非イオン基、好ましくは非イオン基を含むイソシアネート反応性化合物と反応させることにより親水性にする。ポリイソシアネートを分散性にする反応成分としては、側鎖又は末端親水性エチレンオキシド単位を含む化合物、及びイオン基もしくは潜在的イオン基を含む化合物が挙げられる。

側鎖又は末端親水性エチレンオキシド単位を含む化合物は、一つ以上、好ましくは一つのイソシアネート反応基を含み、親水性エチレンオキシド単位の含量をポリイソシアネートの重量の約40重量%以下、好ましくは約5~40重量%、より好ましくは約10~3

50

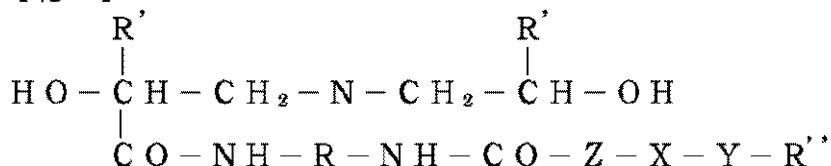
5重量%にするのに十分な量で使用される。イオン基又は潜在的イオン基を含む化合物は、一つ以上、好ましくは二つのイソシアネート反応基を含み、ポリイソシアネート100g当たり約120ミリ当量まで、好ましくは約5~80ミリ当量、より好ましくは約10~60ミリ当量、最も好ましくは約15~50ミリ当量の量で使用される。

【0012】

エチレンオキシド単位を含む末端又は側鎖親水鎖を有する親水性成分としては、下記の式：



【化4】



10

で示される化合物が挙げられる。

【0013】

前記式中、

Rは前述のジイソシアネートに対応するジイソシアネートからイソシアネート基を除去することによって得た二官能価基を表し、

R'は水素又は炭素原子数1~8の一価炭化水素基、好ましくは水素又はメチル基を表し 20

、

R''は炭素原子数1~12の一価炭化水素基、好ましくは炭素原子数1~4の未置換アルキル基を表し、

Xは5~90個、好ましくは20~70個の連鎖員(chain member)を有し、連鎖員の約40%以上、好ましくは約65%以上がエチレンオキシド単位からなり、残りが別のアルキレンオキシド単位、例えばプロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はスチレンオキシド単位、好ましくはプロピレンオキシド単位からなるポリアルキレンオキシドから末端酸素原子を除去することによって得た基を表し、

Yは酸素又は-NR'''〔式中R'''はR''と同じ意味を有する〕を表し、

ZはYに対応する基を表すが、更に-NH-も表し得る。 30

【0014】

前記式で示される化合物は、米国特許明細書第3,905,929号、第3,920,598号及び第4,190,566号（これらの明細書の開示は本明細書に参考として包含される）に記載の方法で製造し得る。一官能性親水性合成成分は例えば、n-ブタノール又はN-メチルブチルアミンのような一官能性化合物を、エチレンオキシドを使用し、任意に別のアルキレンオキシド、好ましくはプロピレンオキシドも使用してアルコキシリ化することにより製造する。得られた生成物は任意に、アンモニアと反応させて対応する第一アミノポリエーテルを形成することにより更に改質し得る（但し改質しない方が好ましい）。

好ましい一価官能ポリエーテルは、エチレンオキシド部分が200、好ましくは250、より好ましくは300の最小分子量を有するものである。エチレンオキシド部分の分子量の上限は1000、好ましくは950、より好ましくは900、最も好ましくは800である。ポリエーテル全体の最小分子量は200、好ましくは250、より好ましくは300である。ポリエーテルの分子量の上限は1500、好ましくは1200、より好ましくは1000、最も好ましくはエチレンオキシド部分の最大分子量と同じである。換言すれば、最も好ましいポリエーテルはエチレンオキシドのみをベースとする。 40

【0015】

ポリイソシアネートに親水性を与えるためのイオン基又は潜在的イオン基を含む化合物は、カチオン性又はアニオン性であり得る。アニオン基の具体例としては、カルボキシレート基及びスルホネート基が挙げられる。カチオン基の具体例としては第三及び第四アン 50

モニウム基、並びに第三スルホニウム基が挙げられる。イオン基は、対応する潜在的イオン基を、ポリイソシアネートとの反応の前、最中又は後で中和することによって形成する。潜在的イオン基を改質ポリイソシアネートの生成の前に中和する場合は、イオン基を直接導入する。中和をプレポリマーの生成の後で実施する場合は、潜在的イオン基を導入する。前述のカルボキシレート、スルホネート、第三スルホニウム及び第三又は第四アンモニウム基を導入するための適当な化合物は、米国特許明細書第3,479,310号、第4,108,814号、第3,419,533号及び第3,412,054号に記載されている。これらの明細書の開示は本明細書に参考として包含される。

【0016】

一官能性ポリエーテルを製造するための適当な出発分子としては、炭素原子数1~12、好ましくは1~4のモノアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール、シクロヘキサンノール、3-メチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン及びフェノールが挙げられる。米国特許明細書第4,472,550号には別の環状出発分子が記述されている。この先行特許明細書の開示は本明細書に参考として包含される。

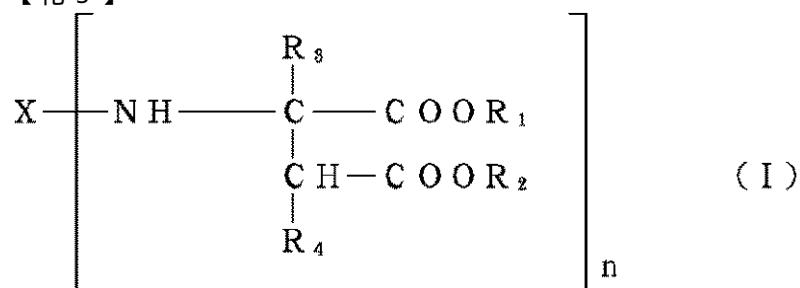
乳化剤の製造は、先行技術参考文献に記載のように、脂肪族ポリイソシアネートを親水基含有化合物と反応させることによって行う。

親水性ポリイソシアネートの粘度を低下させるためには、少量、即ち無溶剤ポリイソシアネート組成物の約1~10重量%の有機溶剤、例えばエチルアセテート、アセトン又はメチルエチルケトンを、本発明に従って使用する前の組成物に添加し得る。しかしながら、本発明のポリイソシアネート組成物には有機溶剤を使用しない方が好ましい。

【0017】

本発明で使用するのに適したポリアスパラギン酸エステルとしては、下記の式：

【化5】



で示されるものが挙げられる。前記式中、

Xは100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性である値数nの有機基、好ましくは、脂肪族、芳香脂肪族又は脂環式ポリアミン、より好ましくはジアミンからアミノ基を除去することによって得た基、より好ましくは前述のようにして得た炭化水素基を表し、

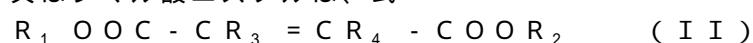
R₁及びR₂は互いに同じかあるいは異なっていてよく、100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基、好ましくは炭素原子数1~9のアルキル基、より好ましくはメチル、エチルもしくはブチル基を表し、又はR₁及びR₂が炭素原子と一緒に脂環式もしくは複素環式の環を形成し、

R₃及びR₄は互いに同じか又は異なり得、水素又は100以下の温度でイソシアネート基に対して不活性の有機基を表し、

nは少なくとも2、好ましくは2~6、より好ましくは2~4の値を有し、最も好ましくは2である。

【0018】

これらのポリアスパラギン酸エステルは、任意に置換したマレイン酸又はフマル酸エステルをポリアミンと反応させることによって生成し得る。適当な任意に置換したマレイン酸又はフマル酸エステルは、式



(式中R₁、R₂、R₃及びR₄は前述の定義に従う)で示されるエステルである。

10

20

20

30

40

40

50

ポリアスパラギン酸エステルの製造に使用するのに適した任意に置換したマレイン酸又はフマル酸エステルの具体例としては、マレイン酸及びフマル酸のジメチル、ジエチル及びジブチル（例えばジ-n-ブチル）エステル、並びに2-及び/又は3-位でメチルに置換された対応するマレイン酸又はフマル酸エステルが挙げられる。

【0019】

ポリアスパラギン酸エステルを製造する為の適當なポリアミンとしては、式



〔式中X及びnは前述の定義に従う〕で示されるものが挙げられる。

ポリアミンには、分子量400～約10,000、好ましくは400～約6,000の高分子量アミン、及び分子量400未満の低分子量アミンがある。分子量は数平均分子量（M_n）であり、末端基分析（NH数）によって決定される。これらのポリアミンの具体例としては、アミノ基が脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び/又は芳香族炭素原子に結合しているものが挙げられる。

【0020】

適當な低分子量ポリアミンとしては、エチレンジアミン、1,2-及び1,3-プロパンジアミン、2-メチル-1,2-プロパンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、1,3-及び1,4-ブタンジアミン、1,3-及び1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジアミン、2,2,4-及び/又は2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、トリアミノノナン、1,10-デカンジアミン、1,11-ウニデカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジアミン、2,4'-及び/又は4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジアルキル-4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン（例えば3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン及び3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン）、1,3-及び/又は1,4-シクロヘキサンジアミン、1,3-ビス（メチルアミノ）-シクロヘキサン、1,8-p-メンタンジアミン、ヒドラジン、セミカルバジドカルボン酸ヒドラジド、ビス-ヒドラジド、ビス-セミカルバジド、フェニレンジアミン、2,4-及び2,6-トルイレンジアミン、2,3-及び3,4-トルイレンジアミン、2,4'-及び/又は4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アニリン/ホルムアルデヒド縮合反応によって得た高級官能ポリフェニレンポリメチレンポリアミン、N,N,N-トリス-(2-アミノ-エチル)-アミン、グアニジン、メラミン、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン、3,3'-ジアミノ-ベンジジン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシ-エチレンジアミン、2,4-ビス-(4'-アミノベンジル)-アニリン並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0021】

好ましいポリアミンは1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサン（イソホロンジアミン即ちIPA）、ビス-(4-アミノシクロ-ヘキシル)-メタン、ビス-(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)-メタン、1,6-ジアミノ-ヘキサン、2-メチルペンタメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリアミノ-ノナン、2,4-及び/又は2,6-トルイレンジアミン並びに4,4'-及び/又は2,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンである。

適當な高分子量ポリアミンとしては、ポリウレタンの公知のポリヒドロキシル化合物、特にポリエーテルから製造したものが挙げられる。ポリアミンは、ポリヒドロキシル化合物を過剰量の前記ポリイソシアネートと反応させてNCOプレポリマーを形成し、次いで末端イソシアネート基をアミノ基に加水分解することにより製造し得る。好ましくは、ポリヒドロキシル化合物の末端ヒドロキシ基を例えばアミノ化によりアミノ基に変換することによってポリアミンを製造する。好ましい高分子量ポリアミンはアミンを末端基とするポリエーテル、例えばTexaco社から市販されているJeffamine樹脂である。

10

20

30

40

50

【0022】

前述の出発材料からポリアスパラギン酸エステルを製造する操作は、例えば0～100の温度で、各第一アミノ基毎に一つ以上、好ましくは一つのオレフィン二重結合が存在するような割合で出発物質を使用して実施し得る。過剰出発物質は反応後に蒸留によって除去し得る。反応は、溶剤を使用せずに、又は適当な溶剤、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン及びこれらの溶剤の混合物の存在下で実施し得る。

本発明の塗料は、公知の添加剤、例えば充填剤、可塑剤、顔料、カーボンブラック、シリカゾル、均展剤、湿潤剤、消泡剤及び安定剤も含み得る。

本発明の二成分塗料を製造するためには、イソシアネート及びアスパラギン酸エステル成分並びに任意的な添加剤を任意の適当な順序で水と混合し得る。好ましくは、アスパラギン酸エステル成分を任意の添加剤と混合し、次いでイソシアネート成分と混合する。次いで、得られた混合物を簡単な攪拌下で公知の方法により水中に分散させる。しかしながら、反応性成分の一つ、好ましくはアスパラギン酸エステル成分を水と一緒に導入し、次いで残りの成分を導入することも可能である。10

【0023】

イソシアネート及びアスパラギン酸エステル成分は、0.9：1、好ましくは1.7：1、より好ましくは4：1のイソシアネート基対アミノ基最小当量比、及び20：1、好ましくは12：1の最大当量比に対応する量で混合する。化学的耐性がより大きい被膜が所望される場合には、より大きいNCO：NH当量比を使用する。被膜の可撓性／硬度は例えば、アスパラギン酸エステルの製造に使用するポリアミンの選択によって変えることができる。20

生成される塗料は、最小固形分が20重量%、好ましくは50重量%、より好ましくは70重量%である。最大固形分は96重量%、好ましくは95重量%、より好ましくは90重量%である。本発明の二成分塗料の固形分は、35～40重量%の固形分を有するのが典型的な一成分及び二成分ポリウレタン分散液の固形分より遙かに多い。固形分及び有機溶剤の存在に依存して、本発明の塗料は水中油又は油中水エマルションの形態を有する。。

本発明の塗料は、結合剤成分以外に、被膜分野で公知の添加剤、例えば充填剤、顔料、軟化剤、高沸点液、触媒、UV安定剤、酸化防止剤、殺菌剤、アルジサイド、脱水剤、チキソトロープ剤、湿潤剤、流動促進剤、艶消剤、滑り防止剤、エアレーター及びエキステンダーも含み得る。添加剤は、特定用途の要件並びに成分a)及びb)に対する相容性に基づいて選択する。本発明の塗料は塗被すべき支持体に、塗装、ロール塗、流し塗又は噴霧といったような一般的方法で適用し得る。30

【0024】

【発明の実施の形態】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。これらの実施例では、特に指摘がない限り、部及び%は総て重量部及び重量%である。

【0025】

【実施例】

実施例では次の出発物質を使用した：親水性改質したポリイソシアネートは、後述の一官能性ポリエーテルをHDI三量体、即ち1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート基の一部を三量化することによって製造したイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートと反応させることによって製造した。前記ポリイソシアネートはトリス-(6-イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレート及びその高級同族体を含み、イソシアネート含量が21.6重量%、单量体ジイソシアネート含量が0.2%未満、20の粘度が3000mPa.s、平均イソシアネート官能価が約3.5である。40

ポリイソシアネートと反応させる一官能性ポリエーテルの量は、ポリイソシアネートの重量に基づく重量%で表に示す。反応は、窒素下で攪拌しながら、理論的イソシアネート含量が得られるまで実施した。前記含量は通常、2～3時間後に得られた。反応が完了した時点で反応生成物を冷却し、乾燥窒素下で貯蔵した。

10

20

30

40

50

【0026】

ポリイソシアネート1

HDI三量体（Desmodur 3300、Bayer Corp. から市販）を、メタノールのエトキシル化によって生成した分子量350の一官能性ポリエーテルと反応させることにより改質ポリイソシアネートを製造した。該改質ポリイソシアネートは12.3%のポリエーテルを含んでいた。

ポリイソシアネート2

前述のHDI三量体を、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物（エチレンオキシド対プロピレンオキシドのモル比83:17）でn-ブタノールをアルコキシル化することによって生成した分子量2150（OH数26.2）の一官能性ポリエーテルと反応させることにより、改質ポリイソシアネートを製造した。10

ポリイソシアネート3

前述のHDI三量体を、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物（エチレンオキシド対プロピレンオキシドのモル比99:1）でn-ブタノールをアルコキシル化することによって生成した分子量630の一官能性ポリエーテルと反応させることにより、改質ポリイソシアネートを製造した。

【0027】

ポリアスパラギン酸エステル1

238部の4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-ジシクロヘキシルメタン（BASFからLaromine C 260として市販）（1.0モル）を、攪拌機と温度計と添加漏斗とを備えた1L三首フラスコ内に予め室温で充填しておいた344部のマレイン酸ジエチルエステル（2.0モル）に攪拌しながら滴下した。アミンは、発熱によって反応混合物の温度が50℃を超えることがないような速度で加えた。添加終了後、反応フラスコの中味を12時間にわたり50℃に維持した。得られた生成物をn-ブチルアセテートで固形分90%にした。該生成物は無色透明の液体で、粘度が約300Pa.s（25℃）、固形分に基づく当量が約291であった。20

ポリアスパラギン酸エステル2

516部のマレイン酸ジエチルエ斯特（3.0モル）を、攪拌機と温度計と添加漏斗とを備えた2L三首フラスコ内に予め室温で充填しておいた403部（1.0モル）のアミンを末端基とする三官能性プロピレンオキシドポリエーテル（Texacoから市販のJeffamine T-403）に攪拌しながら滴下した。ジエスチルは、発熱によって反応混合物の温度が50℃を超えることがないような速度で加えた。添加終了後、反応フラスコの中味を12時間にわたり50℃に維持した。得られた生成物は無色透明の液体であり、粘度が約96Pa.s（25℃）、アミン当量が約306であった。30

【0028】

添加剤1

均展及び起泡抑制添加剤（3Mから市販のFC-430）。ブチルカルビトール中5%溶液として使用。

添加剤2

硬化剤（Stoufferから市販のVicetawet 35B）。

添加剤3

分子篩（Bayer Corp. から市販のBayolith L粉末）。

【0029】

実施例1～19

ポリアスパラギン酸エステルを任意の添加剤とブレンドすることにより塗料を製造した。特に指摘しない限り、得られた混合物は、水性塗料を形成するためにイソシアネート及び水と順次混合した。ある実施例では、ポリアスパラギン酸エステルを水と混合した後でイソシアネートを加えた。比較実施例では、塗料に水を加えなかった。

これらの塗料を、スチールパネル及びガラス支持体に未乾燥塗膜厚み3milで適用し、温度25℃及び相対湿度55%で2週間硬化させた。結果は下記の表に示す。

10

20

30

40

50

【0030】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2
ポリアスパラギン酸エステル1	292	292
脱イオン水		32.4
ポリイソシアネート1	428	428
乾燥時間(時)		
指触乾燥	6.5	5.5
表面乾燥	13	12
硬質乾燥	17.5	19
外観	なめらかな塗膜	なめらかな塗膜
磨耗(mg重量損失)	45.2	53
振子硬度(秒)	179	189
耐衝撃性(インチーポンド)		
正	160	130
逆	150	160
ケミカルスポット耐性(4時間)		
イソプロピルアルコール	S t	S t
MEK	S t	S t
トルエン	S t	S t
50% NaOH	N E	N E
18% NH ₄ OH	N E	N E
アニリン	F	F
50% 硫酸	N E	N E
37% HCl	F	F
酢酸	F	F

10

20

30

40

【0031】

これらの実施例は、本発明の塗料を用いて形成した被膜が、水を含まない公知の二成分塗料で形成したものと実質的に同じであることを示している。従って、本発明のように水を溶剤として使用しても、形成される被膜の特性に悪影響はない。

【0032】

【表2】

表2

	実施例 3	
ポリアスパラギン酸エステル1 (n-ブチルアセテート中 90 %)	2 6. 1 4	
二酸化チタン	2 1. 4 8	
分子篩A	2. 3 8	
ポリイソシアネート2	2 0	
脱イオン水	2 8	
乾燥時間 (時)	2. 5	
指触乾燥	1 1	
硬質乾燥	1 4. 5	
耐磨耗性 (mg重量損失)	1 1 2. 2	
振子硬度 (秒)	2 4 °C	4. 5 °C
1 日	5 3. 2	4 0. 6
2 日	7 9. 1	7 3. 3
8 日	9 1	8 8. 2

10

20

30

【0033】

この実施例は、塗料を室温より低い温度で硬化させても、得られる被膜は室温で形成したものと類似の性質を示すことを明らかにしている。これはポリイソシアネート及びポリオール成分を含む二成分水性塗料に典型的なものではない。

【0034】

【表3】

表3

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリアスパラギン酸エステル1 (90% 固形分)	1.8	1.8	1.8	1.8
ポリアスパラギン酸エステル2		1.8		1.8
ポリイソシアネート3	1.4.8	1.5.7	1.4.8	1.5.7
脱イオン水	2	2		
表面の外観	透明	透明	透明	透明
乾燥時間(時)	4.5	4.5	4.5	
指触乾燥	9		9	
硬質乾燥	1.3		1.3	
耐擦傷性	1.9.5		1.9.5	
振子硬度(秒)	1.7.6	5.1.1	1.8.2	3.9.2
ケミカルスポット耐性(24時間暴露)				
IPA	S	NE	S	S
MEK	S	S	S	S
トルエン	S	NE	NE	NE
5%酢酸	F	F	S,R	F
37%HCl	F	F	F	F
50%硫酸	B	F	B	F
アニリン	F	F	F	F

【0035】

【表4】

表4

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
ポリアスパラギン酸 イクタル 1	25.03	25.05	25.04	25.02	4.13	4.08
ポリイソシアネート 2	22.9	22.92	41.85	41.71	31.56	30.09
脱イオン水	9.58*	9.58	13.83*	13.83	7.83*	7.94
NCO/NH 比	1.1	1.1	2	2	9	9
100 往復摩擦	不合格	不合格	NE	NE	NE	NE
振子硬度(秒)	174	185	182	172	147	144
耐衝撃性(インチーポンド)						
正	60	80	80	80	50	80
逆	40	60	20	20	20	30
ケミカルスパート耐性(4時間暴露)						
I PA	S	S	S	S	NE	NE
トルエン	S	S	S	S	S	NE
M E K	S	S	F	F	S	NE
P M A	S	S	NE	NE	NE	NE
37% HCl	F	F	F	F	F	F
50% 硫酸	F	F	NE	NE	B	NE
50% NaOH	NE	NE	NE	NE	NE	NE
18% NH ₄ OH	NE	NE	NE	NE	NE	NE
アニリン	F	F	F	F	F	F

* 水をポリイソシアネートの添加の前にポリアスパラギン酸エステルに加えた。

表 5

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
ポリアスパラギン酸エチル 2	25.03	25	25.03	25.04	4.07	4.05
ポリイソシアネート 2	34.35	34.35	40.31	40.31	35.56	35.9
脱イオン水	11.8*	11.87	13.10*	13.02	8.0*	7.24
NCO/NH 比	1.1	1.1	2	2	9	9
100往復摩擦	不合格	不合格	不合格	100	NE	NE
振子硬度(秒)	88	49	87		115	
耐衝撃性(インチボンド)						
正	80	80	80	100	80	60
逆	40	60	50	50	30	30
ケミカルスボット耐性(4時間暴露)						
IPA	S	S	S	S	NE	NE
トルエン	S	S	S	S	NE	NE
MEK	F	S	S	S	NE	NE
PMA	NE	S	B,S	B,S	NE	NE
37% HCl	F	F	F	F	F	F
5.0% 硫酸	NE	F	NE	NE	NE	NE
5.0% NaOH	NE	NE	NE	NE	NE	NE
18% NH ₄ OH	NE	NE	NE	NE	NE	NE
アニリン	F	F	F	F	F	F

* 水をポリイソシアネートの添加の前にポリアスパラギン酸エチルに加えた。

【0037】

ガードナー乾燥時間はガードナー円形乾燥時間記録計を使用して測定した。

指触乾燥： 乾燥の第一段階では塗膜が移動性であり、鉄筆でけがいた溝(筋)に一部が逆流する。塗膜は、逆流が生起しなくなり鉄筆が明確な溝を残すようになった時点で「指触乾燥」したとみなし得る。

表面乾燥： 鉄筆が明確な溝を残さなくなり、硬化中の塗膜の乾燥上方層を破壊し始めたら、塗膜は「表面乾燥」したとみなされる。

硬質乾燥： 鉄筆が塗膜を破壊しなくなり、表面を自由に移動するようになれば、塗膜の断面は「硬質乾燥」状態に到達したとみなし得る。

耐擦傷性： 鉄筆が塗膜表面を全く傷つけなくなれば、塗膜は耐擦傷性とみなし得る。

耐溶剤性はチーズクロスをメチルエチルケトンで湿し、次いで各パネルを100回こすることによって調べた。往復摩擦は、塗被パネルを一往復擦ることからなる。摩擦操作終了後、5分間の待機時間に次いで、各パネルを親指の爪で引っ搔いた。損傷が観察されなければ、塗膜は合格であると評価した。

塗膜の振子硬度は、ASTM D-4366-87 (Koenig Pendulum Hardness) に従って測定した。耐摩耗性はASTM D-4060 (CS 17 ホイール、1000サイクル、各サイクル毎に1000g) に従って測定した。耐衝撃性はASTM D-2794に従って測定した。

【0038】

ケミカルスポット耐性は、パネル上に特定の液体を一滴配置し、これを4oz. ガラスジャーで覆うことによって調べた。速く蒸発する溶剤の場合は、塗被パネルの液体の上に綿ボール (cotton ball) を配置した。適当な時間が経過した後で塗被パネルを洗浄し、液体の作用を決定する評価を行い、下記のいずれか一つに分類した：

N E 作用なし、

S , R 塗膜が軟化したが1時間後に回復、

S 塗膜軟化、

B 塗膜のふくれ、

F 塗膜破損。

【0039】

以上、例示の目的で本発明を詳細に説明してきたが、この詳細は例示のためのものに過ぎず、当業者は「特許請求の範囲」によって限定され得る発明の思想及び範囲を逸脱せずに種々の変形をなし得る。

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平3 - 43472 (JP, A)
特開平6 - 49408 (JP, A)
特開平7 - 228831 (JP, A)
特開平7 - 305025 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D175/00-175/16

C08G 18/00- 18/87