

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-502124

(P2012-502124A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/12 (2006.01)	C08G 63/12	4H006
C09D 167/00 (2006.01)	C09D 167/00	4J029
C09D 169/00 (2006.01)	C09D 169/00	4J038
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04	4J040
C09J 167/00 (2006.01)	C09J 167/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く

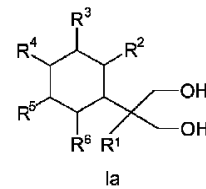
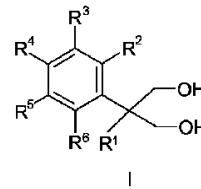
(21) 出願番号	特願2011-525504 (P2011-525504)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年8月24日 (2009. 8. 24)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成23年4月4日 (2011. 4. 4)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/060851		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02010/026066		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成22年3月11日 (2010. 3. 11)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	08163682.1	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成20年9月4日 (2008. 9. 4)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーを製造するための置換された2-アリール-2-アルキル-1, 3-プロパンジオールまたは置換された2-シクロヘキシル-2-アルキル-1, 3-プロパンジオールの使用

(57) 【要約】

式 I の置換された 2 - アリール - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール、または式 I a の置換された 2 - シクロヘキシル - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール、または式 I もしくは I a の化合物のアルコキシル化誘導体をモノマー化合物として使用することを特徴とする、モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマー。

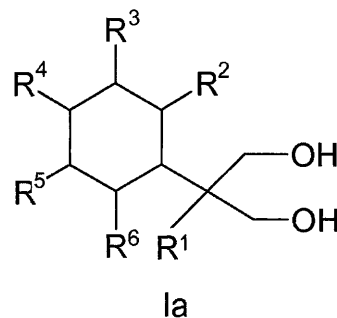
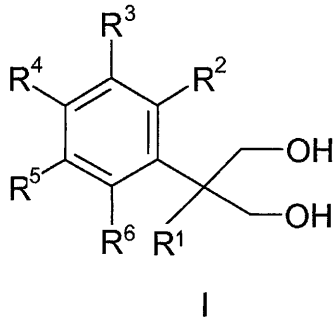


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマーにおいて、モノマー化合物として、式 I の置換された 2 - アリール - 2 - アルキル - 1, 3 - プロパンジオール、または式 I a の置換された 2 - シクロヘキシル - 2 - アルキル - 1, 3 - プロパンジオール

【化 1】



10

[式中、 R^1 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する線状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表し、かつ $R^2 \sim R^6$ は、相互に無関係に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソ - プロピル、*n* - ブチル、*t* - ブチルの群から選択されている] または式 I および I a の化合物のアルコキシル化誘導体を使用することを特徴とする、モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマー。

20

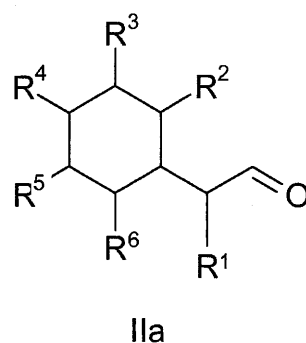
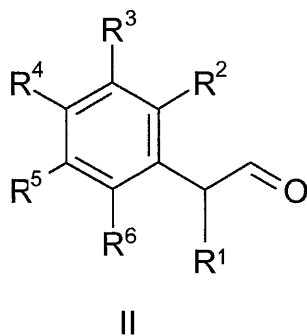
【請求項 2】

式 I または式 I a のモノマー化合物、またはそのアルコキシル化誘導体として、式 I 中で R^1 が、1 ~ 4 個の炭素原子を有する線状アルキル基を表し、かつ $R^2 \sim R^6$ が水素であるものを使用することを特徴とする、請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 3】

式 I または式 I a の化合物が、式 II または式 II a のアルデヒド

【化 2】



30

[式中、 R^1 および $R^2 \sim R^6$ は、前記のものを表す] と、ホルムアルデヒドとを、アルドール・カニッツァー反応において、またはアルドール縮合において反応させ、その後に水素化することによって得られるものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のポリマー。

40

【請求項 4】

式 I a の化合物が、相応する、同様に置換された式 I の化合物 [式中、 R^1 および $R^2 \sim R^6$ は前記のものを表す] の水素化によって得られるものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のポリマー。

【請求項 5】

ポリエステルであることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 6】

50

ポリカーボネートジオール（ジアルキルカーボネートまたは環式カーボネートとジオールとの、アルコールの分離下での反応によって得られる）であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 7】

ポリウレタンであることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 8】

ラクトンまたはラクタムの開環重合によって得られる重付加物であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のポリマー。

【請求項 9】

熱可塑性組成物を製造するための請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーおよび / またはポリマーの繰返単位を含有する熱可塑性組成物。

【請求項 11】

成形体を製造するための、請求項 10 記載の熱可塑性組成物の使用。

【請求項 12】

被覆材料、封止材料または接着剤を製造するための請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの使用。

【請求項 13】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの繰返単位を有する被覆材料、封止材料または接着剤。

【請求項 14】

水性材料であることを特徴とする、請求項 13 記載の被覆材料、封止材料または接着剤。

【請求項 15】

粉体塗料を製造するための請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの使用。

【請求項 16】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの繰返単位を有する粉体塗料。

【請求項 17】

放射線硬化性被覆材料を製造するための請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの使用。

【請求項 18】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの繰返単位を有する放射線硬化性被覆材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー化合物として、式 I の置換された 2 - アリール - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール、または式 I a の置換された 2 - シクロヘキシル - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール

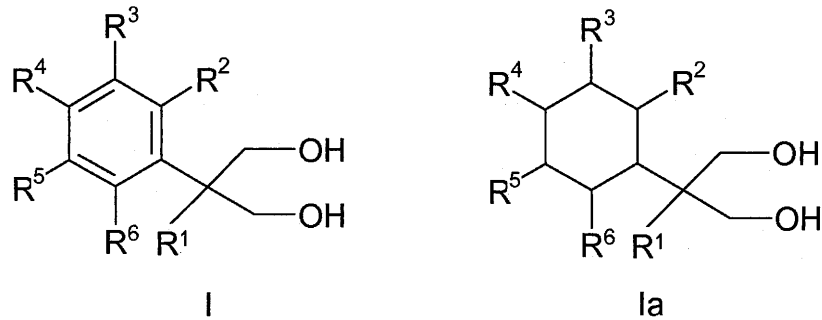
10

20

30

40

【化 1】



10

または式 I および I a の化合物のアルコキシル化誘導体を一緒に使用する、モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマーに関する。

【0002】

ジオールは、ポリマー、たとえばポリエステルまたはポリウレタンを製造するために必要とされる。Peter Werle 等の Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Alcohols, Polyhydric", 第 4 ~ 6 頁には、ネオペンチルグリコールの使用が記載されている。

【0003】

EP - A 5 6 2 5 7 8 には、ポリエステルを製造するための、たとえば種々のシクロヘキサジオール、たとえば 1, 4 - シクロヘキサジメタノールまたは 1, 4 - シクロヘキサジエタノールの使用が記載されている。

20

【0004】

ポリエステルを製造するための 2 - ペンチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオールの使用は、特開平 3 - 1 6 1 4 5 2 号公報から公知である。

【0005】

DE - A 1 0 0 9 9 1 5 は、カニッツァー反応を用いた 2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールの製造を記載している。BE - A 6 2 9 2 5 7 にも、カニッツァー反応による 2 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールの合成が記載されている。しかしこれらの特許権のいずれにも、ポリマーを製造するための 2 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールまたは 2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールの使用は記載されていない。

30

【0006】

しかし 1, 3 - プロパンジオールは代替的に、たとえば WO 0 1 / 5 1 4 3 8、WO 9 7 / 1 7 3 1 3 または WO 9 8 / 2 9 3 7 4 に記載されているような、相応するカルボアルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール反応と、たとえば EP - A 4 4 4 1 2 または EP - A 4 4 4 4 4 に記載されているような、生じた 2 - ヒドロキシメチルアルデヒドのその後の水素化によって得ることもできる。

【0007】

あるいは、式 I a の化合物は、式 I の化合物の水素化によって製造することもできる。

【0008】

基本的には、ポリマーの適用技術的な特性を、これらの種々の使用において改善することが望まれている。

40

【0009】

被覆材料、接着剤、または封止材料中での結合剤としてポリマーを使用する際には、特にガラス転移温度が重要である。製造された被覆は、塗料の適用にとって良好な機械的特性、たとえば耐衝撃性および弾性、高い耐引掻性および衝撃抵抗性、水、溶剤、油脂および化学薬品に対する良好な抵抗性、ならびに高い光沢を有しているべきである。

【0010】

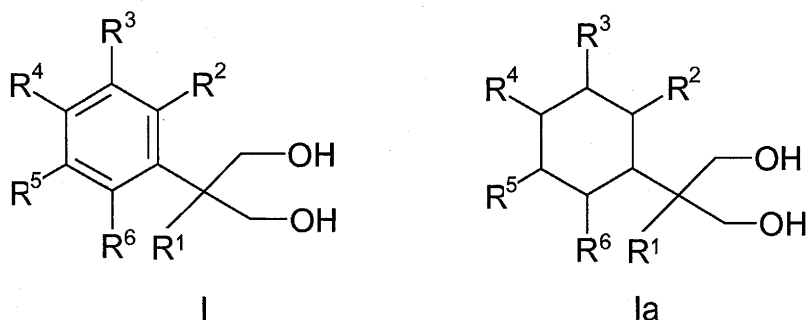
本発明の課題は、このようなポリマーを提供することであった。

【0011】

50

前記課題は、モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマーにおいて、モノマー化合物として、式 I の置換された 2 - アリール - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール、または式 I a の置換された 2 - シクロヘキシル - 2 - アルキル - 1 , 3 - プロパンジオール

【化 2】



10

[式中、 R^1 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する線状もしくは分枝鎖状のアルキル基を表し、かつ $R^2 \sim R^6$ は、相互に無関係に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソ - プロピル、*n* - ブチル、*t* - ブチルの群から選択されている] または式 I および I a の化合物のアルコキシル化誘導体を使用することを特徴とする、モノマー化合物の重縮合または重付加物形成によって得られるポリマーによって解決される。

【0012】

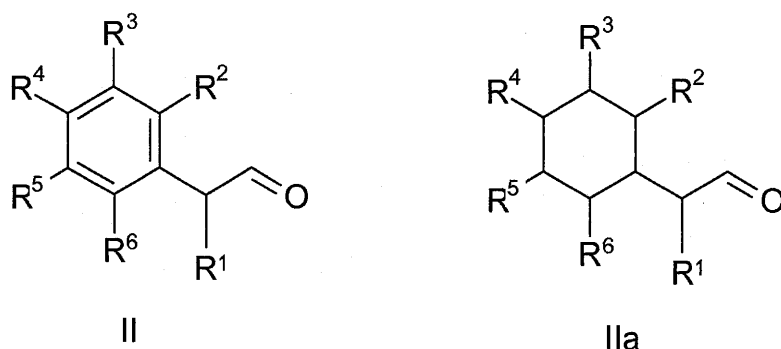
20

有利には本発明によるポリマーは、式 I もしくは式 I a のモノマー化合物、またはそのアルコキシル化誘導体として、式中で R^1 が、1 ~ 4 個の炭素原子を有する線状アルキル基を表し、かつ $R^2 \sim R^6$ が水素である化合物を使用する。

【0013】

有利には本発明によるポリマーは、式 I または式 I a の化合物が、式 II または式 II a のアルデヒド

【化 3】



30

[式中、 R^1 および $R^2 \sim R^6$ は、前記のものを表す] と、ホルムアルデヒドとを、アルドール・カニッツァー反応において、またはアルドール縮合において反応させ、その後に水素化することによって得られるものであることを特徴とする。

40

【0014】

有利には本発明によるポリマーは、式 I a の化合物が、同様に置換された対応する式 I の化合物 [式中、 R^1 および $R^2 \sim R^6$ は前記のものを表す] の水素化によって得られるものであることを特徴とする。

【0015】

有利には本発明によるポリマーは、ポリエステルであることを特徴とする。

【0016】

有利には本発明によるポリマーは、ポリカーボネートジオール (ジアルキルカーボネートまたは環式カーボネートとジオールとの、アルコールの分離下での反応によって得られる) であることを特徴とする。

50

【 0 0 1 7 】

有利には本発明によるポリマーは、ポリウレタンであることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

有利には本発明によるポリマーは、ラクトンまたはラクタムの開環重合によって得られる重付加物であることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

本発明のもう1つの対象は、熱可塑性組成物を製造するための本発明によるポリマーの使用である。

【 0 0 2 0 】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるポリマーおよび/または本発明によるポリマーの繰返単位を有する熱可塑性組成物である。

10

【 0 0 2 1 】

本発明のもう1つの対象は、成形体を製造するための本発明による熱可塑性組成物の使用である。

【 0 0 2 2 】

本発明のもう1つの対象は、被覆材料、封止材料または接着剤を製造するための本発明によるポリマーの使用である。

【 0 0 2 3 】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるポリマーの繰返単位を含有する被覆材料、封止材料または接着剤である。

20

【 0 0 2 4 】

有利には本発明による被覆材料、封止材料または接着剤は、水性材料である。

【 0 0 2 5 】

本発明のもう1つの対象は、粉体塗料を製造するための本発明によるポリマーの使用である。

【 0 0 2 6 】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるポリマーの繰返し単位を有する粉体塗料である。

【 0 0 2 7 】

本発明のもう1つの対象は、放射線硬化性の被覆材料を製造するための本発明によるポリマーの使用である。

30

【 0 0 2 8 】

本発明のもう1つの対象は、本発明によるポリマーの繰返し単位を有する放射線硬化性の被覆材料である。

【 0 0 2 9 】

本発明によるポリマーを製造するためには、式中で、 R^1 が、1～10個の炭素原子を有する線状もしくは分枝鎖状のアルキル鎖を表し、かつ $R^2 \sim R^6$ が、相互に無関係に、水素、メチル、エチル、プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチルの群から選択されている、式Iもしくは式I aの化合物、または式Iもしくは式I aのアルコキシル化誘導体を使用する。特に有利には、 R^1 は、1～4個の炭素原子を有する線状アルキル基であり、とりわけ有利には、 R^1 は、メチル基である。特に有利には $R^2 \sim R^6$ は、水素を表す。式IおよびI aのとりわけ有利な化合物は、2-メチル-2-フェニル-1,3-プロパンジオールおよび2-シクロヘキシル-2-メチル-1,3-プロパンジオールである。

40

【 0 0 3 0 】

一般式Iまたは式I aの化合物のアルコキシル化誘導体は、1のアルキレンオキシド、または複数のアルキレンオキシドからなる混合物との反応の生成物である。アルキレンオキシドの例は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、*n*-ブチレンオキシド、イソ-ブチレンオキシド、スチレンオキシドまたはシクロヘキセンオキシドである。特に前記のジオールは、エトキシ化およびプロポキシ化されている。アルコキシル化生成物は公知の

50

方法で前記のアルコールとアルキレンオキシド、特にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとの反応によって得られる。有利にはアルコキシル化度は、ヒドロキシル基あたり0~20、特に0~10である、つまりヒドロキシル基1モルは、有利には20モル、特に10モルのアルキレンオキシドによってアルコキシル化されていてもよい。

【0031】

有利な実施態様では、式Iもしくは式Iaの化合物はアルコキシル化されていない。

【0032】

式Iまたは式Iaの化合物は、相応する式IIもしくは式IIaのアルデヒドと、ホルムアルデヒドとのカニッツァー反応によって得られる。2-フェニル-2-メチル-1,3-プロパンジオールおよび2-シクロヘキシル-2-メチル-1,3-プロパンジオールの製造法は、すでにDE-A1009915およびBE-A629257に記載されている。さらに、式Iもしくは式Iaの化合物は、式IIもしくは式IIaの相応するアルデヒドとホルムアルデヒドとのアルドール反応、およびその後の水素化によって得ることができる。アルドール反応はたとえばWO01/51438、WO97/17313またはWO98/29374に記載されている。水素化は、EP-A44412またはEP-A44444の開示と同様に実施することができる。

10

【0033】

これらの方法に代えて、式IIaの化合物は、式IIの化合物の水素化によっても製造することができる。

【0034】

これらの方法に代えて、式Iaの化合物は、式Iの化合物の水素化によっても製造することができ、その際、化合物Iは、上記の方法の1の方法によって製造することができる。

20

【0035】

ポリマーについて

ポリマーは、1もしくは複数の式Iもしくは式Iaの化合物の併用下にモノマー化合物を重縮合または重付加物形成することによって得られ、ポリマーは、所望の場合には、他の、もしくは別の反応によって化学的に変性、たとえば官能化もしくは架橋することができる。

【0036】

モノマー化合物の重縮合の場合、水またはアルコールが分離され、重付加物形成の場合には、分離は起こらない。

30

【0037】

有利な重縮合物は、ジオールもしくはポリオールと、ジカルボン酸もしくはポリカルボン酸（これは反応性の誘導体の形、たとえば無水物もしくはエステルのもので使用することができる）との反応により得られるポリエステルである。ポリエステルという用語は、以下では、50質量%より多くが、特に有利には70質量%より多くが、およびとりわけ90質量%より多くが、ジオール、ポリオール、ジカルボン酸、およびポリカルボン酸から選択される構成成分からなるポリマーであると理解すべきである。

【0038】

ジアルキルカーボネートまたは環式カーボネートとジオールとの反応によりアルコールの分離下で得られるポリカーボネートジオールも挙げられる。

40

【0039】

重付加物として、特にポリウレタンが挙げられる。特にポリウレタンは本発明によるポリマーの繰返単位を含有していてもよい。たとえばラクトンまたはラクタムの開環重合によって得られる重付加物も考えられる。

【0040】

ポリウレタンという用語は、以下では、50質量%より多くが、特に有利には70質量%より多くが、およびとりわけ90質量%より多くが、ジイソシアネート、ポリイソシアネート、ジオールおよびポリオールから選択される構成成分からなるポリマーであると理

50

解すべきである。

【0041】

これらのポリマー全てに共通していることは、これらは実質的にジオールおよび該ジオールと反応性の化合物、たとえばジカルボン酸もしくはポリカルボン酸（ポリエステル）またはジイソシアネートもしくはポリイソシアネート（ポリウレタン）から構成されていることである。

【0042】

有利なポリマーは、ポリエステルおよびポリウレタンであり、特に有利であるのは、ポリエステルである。

【0043】

本発明によるポリマーは、有利には式Iもしくは式Iaの化合物またはそのアルコキシル化誘導体のモノマー成分を以下の含有率で含有している。以下の、ポリマー中での式Iもしくは式Iaの化合物、またはそのアルコキシル化誘導体の含有率に関する質量の記載は、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化化合物から誘導されるポリマーの単位に関するものである。重付加物の場合には、この単位の質量は、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体の化合物に相応して変化せず、重縮合物の場合には、これらの単位の質量は、ヒドロキシル基の水素原子の分だけ低減する。

【0044】

有利なポリマーは、少なくとも0.5質量%まで、特に有利には少なくとも2質量%まで、とりわけ有利には少なくとも5質量%まで、および殊には少なくとも10質量%まで、および特別な実施態様では少なくとも20質量%までが、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体からなる。ジオールと反応性の他の化合物の併用が必須であるので、ポリマーは一般に、90質量%以下、特に60質量%以下、もしくは50質量%以下が、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体からなる。式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体以外に、ポリマーはその他のジオールまたはポリオールを構成成分として含有してよい。有利な実施態様では、ポリマーを構成しているジオールおよびポリオールの、少なくとも10質量%、特に有利には少なくとも25質量%、およびとりわけ有利には少なくとも50質量%は、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体である。

【0045】

特にポリマーを構成しているジオールおよびポリオールの少なくとも70質量%、もしくは少なくとも90質量%は、式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体である。

【0046】

特別な実施態様では、ポリマーを構成している全てのジオールおよびポリオールの100質量%が、式Iもしくは式Iaの個々の化合物であるか、または式Iもしくは式Iaの化合物、またはこれらのアルコキシル化誘導体の混合物である。

【0047】

ポリエステルのその他の成分について

ポリエステルは、式Iの化合物またはそのアルコキシル化誘導体以外に、構成成分として別のジオールもしくはポリオールを含有してよい。

【0048】

別のジオールとして、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、およびこれらの高級縮合物の代表的な化合物、たとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、アルコキシル化フェノール化合物、たとえばエトキシ化もしくはプロポキシ化ビスフェノール、シクロヘキサジメタノールが挙げられる。別の適切なポリオールとして、三官能価およびより高い官能価を有するアルコール、たとえばグリセリン、トリ

10

20

30

40

50

メチロールプロパン、ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリトリット、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリトリット、ソルビット、マンニットが挙げられる。

【0049】

式Iもしくは式I aの化合物とジオールおよびトリオールとの有利な混合物は、2 - メチル - 2 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオールまたは2 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールとネオペンチルグリコールおよびトリメチロールプロパンの混合物である。

【0050】

前記のジオールまたはポリオールは、アルコキシ化、特にエトキシ化およびプロポキシ化されていてよい。アルコキシ化生成物は公知の方法で、前記のアルコールとアルキレンオキシド、特にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとの反応により得られる。有利にはアルコキシ化度は、ヒドロキシル基あたり0 ~ 20、つまりヒドロキシル基1モルは、有利には20モルまでのアルキレンオキシドによりアルコキシ化されていてよい。

【0051】

ポリエステルはさらに、構成成分としてジカルボン酸またはポリカルボン酸を含有している。ジカルボン酸またはポリカルボン酸は、ポリエステルの製造の際に、その反応性誘導体の形で、たとえば無水物またはエステルとして使用することができる。適切なジカルボン酸は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、これらの異性体および水素化生成物、たとえばテトラヒドロフタル酸である。マレイン酸およびフマル酸もまた不飽和ポリエステルのために考慮される。ポリエステルは、モノアルコールまたはモノカルボン酸を成分として含有していてよい。このような化合物の併用によって、分子量を調整もしくは制限することができる。

【0052】

特別な特性を達成するために、ポリエステルは、特別の官能基を有していてよい。水溶性または水分散性のポリエステルは、水溶性または水分散性を達成するために必要な量の親水基、たとえばカルボキシル基またはカルボキシレート基を含有している。架橋性ポリエステル、たとえば粉体塗料は、使用される架橋剤と架橋反応を開始する官能基を含有している。これは、ヒドロキシル基を有する化合物、たとえばヒドロキシアルキルアミドによる架橋を意図する場合には、同様にカルボン酸基であってよい。官能基は、たとえばポリエステルを不飽和ジカルボン酸(マレイン酸)によって変性することにより、または(メタ)アクリル酸と反応させることにより、エチレン性不飽和の基であってよい。このようなポリエステルは、熱により、もしくは化学的に架橋可能であるか、または放射線硬化可能である。

【0053】

不飽和ポリエステルは、モノもしくはポリエチレン性不飽和のラジカル重合性化合物、たとえばスチレン、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルアクリレート、ジアルキルアクリレート、たとえばエタンジオールまたはブタンジオールのジアクリレートと共重合することもできる。不飽和ポリエステルはこのために、たとえばWO 00 / 23495およびEP 1131372に記載されているように、エチレン性不飽和モノマーとの混合物として使用することができる。その際、前記のエチレン性不飽和化合物は、同時に溶剤(反応性希釈剤)としても役立つので、混合物は有利にはこれらの化合物中でのポリエステルの溶液として存在する。混合物は、たとえば被覆剤または含浸剤として、特に積層体を製造するためにも使用することができる。硬化は熱により、または光化学的に行うことができ、いずれの場合でも場合により開始剤の添加下で行うこともできる。このような、化学的に、熱により、またはUV照射により硬化することができる化合物は、熱硬化性樹脂とも呼ばれる。

【0054】

ポリウレタンの別の成分について

ポリウレタンは、本質的な構成成分としてジイソシアネートまたはポリイソシアネート

10

20

30

40

50

を含有している。

【0055】

特にジイソシアネート $Y(NCO)_2$ が挙げられるが、この場合、 Y は、4～15個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、6～15個の炭素原子を有する脂環式もしくは芳香族炭化水素基、または7～15個の炭素原子を有する芳香脂肪族の炭化水素基を表す。このようなジイソシアネートの例は、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサン(IPDI)、2,2-ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-プロパン、トリメチルヘキサジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトベンゼン、2,4-ジイソシアナトトルエン、2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナト-ジフェニルメタン、2,4'-ジイソシアナト-ジフェニルメタン、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)、ビス-(4-イソシアナト-シクロヘキシル)メタン(HMDI)の異性体、たとえばトランス/トランス-異性体、シス/シス-異性体、およびシス/トランス-異性体、ならびにこれらの化合物からなる混合物である。

10

【0056】

このようなジイソシアネートは市販されている。

【0057】

これらのイソシアネートの混合物として、特にジイソシアナトトルエンおよびジイソシアナトジフェニルメタンのそれぞれの構造異性体の混合物が重要であり、特に2,4-ジイソシアナトトルエン80モル%および2,6-ジイソシアナトトルエン20モル%からなる混合物が適切である。さらに、芳香族イソシアネート、たとえば2,4-ジイソシアナトトルエンおよび/または2,6-ジイソシアナトトルエンと、脂肪族もしくは脂環式イソシアネート、たとえばヘキサメチレンジイソシアネートまたはIPDIの混合物が特に有利であり、その際、脂肪族イソシアネート対芳香族イソシアネートの有利な混合比は、4:1～1:4である。

20

【0058】

ジイソシアネートまたはポリイソシアネートと反応させるジオールもしくはポリオールとして、一般式IもしくはIaの本発明による化合物を、純粋な物質として、または一般式Iもしくは式Iaの化合物の、またはこれらのアルコキシル化誘導体の混合物として、または他のジオールもしくはポリオールとの混合物として使用する。特にジオールもしくはポリオールとして、本発明によるポリマーを使用することができる。

30

【0059】

ポリウレタンの場合、ジオールもしくはポリオールとして、有利にはポリエステルジオールもしくはポリエステルポリオールを使用する。以下では一般にポリエステルオールと呼ぶ。このようなポリエステルオールは、予めジオールもしくはポリオールとジカルボン酸もしくはポリカルボン酸との反応によって得られる(ポリエステルの上記の記載を参照のこと)。一般式Iもしくは式Iaの化合物、または一般式Iもしくは式Iaの化合物またはこれらのアルコキシル化導体の混合物は、ポリウレタン中に、このようなポリエステルオールの形で含有されていてよい。別のジオール、ポリオールとして、上記のものが考えられ、これは直接ジイソシアネートもしくはポリイソシアネートと反応させる構成成分としても、ポリエステルオールの成分としても考えられる。ポリエステルオールのためのジカルボン酸またはポリカルボン酸として、同様に上記のものが考えられる。

40

【0060】

ポリウレタンは、成分としてモノアルコールまたはモノイソシアネートを含有していてもよい。このような化合物を併用することにより、分子量を調整もしくは制限することができる。

【0061】

特別な特性を達成するために、ポリウレタンは特別な官能基を有していてもよい。水溶性

50

もしくは水分散性のポリウレタンは、水溶性もしくは水分散性を達成するために必要な量の親水基、たとえばカルボキシル基もしくはカルボキシレート基を有している。適切な構成成分としてたとえばジメチロールプロピオン酸が挙げられる。架橋性ポリウレタンは、使用される架橋剤と架橋反応を開始する官能基を含有している。ポリウレタンは、ウレタン基以外に、特に他の官能基、たとえばジイソシアネートもしくはポリイソシアネートとアミノ化合物との反応により生じる尿素基を有していてもよい。ポリマーは、所望の場合には、製造の際に、または特に後の時点で、たとえば使用の際に、他の、または別の反応によって化学的に変性、たとえば官能化または架橋することができる。

【 0 0 6 2 】

特にポリマーは、必要条件が存在する場合に、架橋反応を開始する架橋性の基を含有してよい。ポリマーは特に、所望の時点で必要な条件下に（特に高めた温度で）ポリマーと架橋反応して熱硬化性樹脂が形成される、架橋剤との混合物として使用することもできる。

10

【 0 0 6 3 】

架橋剤の反応性に応じて、一成分（1 K）系と、二成分（2 K）系とが区別される。2 K系では、架橋剤は後の使用の直前に添加され、1 K系では、架橋剤は、早い時点で系に添加することができ（潜在的な架橋剤）、架橋は後に調整される条件下で、たとえば溶剤の除去および/または温度上昇の際に初めて生じる。

【 0 0 6 4 】

慣用の架橋剤はたとえばイソシアネート、エポキシド、酸無水物、またはラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有するポリマーの場合には、エチレン性不飽和モノマー、たとえばスチレンである。

20

【 0 0 6 5 】

ポリマーの使用について

ポリマーは、熱可塑性組成物の成分として適切である。ポリマー、たとえばポリエステルまたはポリウレタンは、このために有利には十分に高い分子量を有しており、ひいては熱可塑性の特性を有している。

【 0 0 6 6 】

熱可塑性組成物は、一般に、成形体を製造するために使用され、その際、慣用の方法、たとえば射出成形、押出成形、または吹き込み成形を適用することができる。

30

【 0 0 6 7 】

特にポリマーは、被覆材料、封止材料または接着剤の成分として適切である。

【 0 0 6 8 】

被覆材料、封止材料または接着剤は、本発明によるポリマーを、有利には結合剤として含有している。これらは別の結合剤、およびその他の添加剤、たとえば酸化防止剤、安定剤、着色剤、顔料、レベリング剤、増粘剤または湿潤助剤を含有してよい。

【 0 0 6 9 】

被覆材料、封止材料または接着剤は、水性の材料であるか、または溶剤を含有する材料であってよい。有利には水性材料である。このような材料は本発明による結合剤を有利には水中または有機溶剤中またはこれらの混合物中の溶液または分散液の形で含有している。必要であればポリマーは、水中または有機溶剤中での、有利には水中での溶解性または分散性をもたらすために、追加の官能基を含有している（上記を参照のこと）。

40

【 0 0 7 0 】

被覆材料、封止材料または接着剤は、ほぼ水または有機溶剤を含有していない材料であってもよい（いわゆる100%系）。このような材料は、一般に材料100質量部に対して、水またはその他の有機溶剤（1パールでの沸点は150未満）を、10質量部未満含有する。特に有利には、水またはその他の有機溶剤（1パールでの沸点は150未満）を、材料100質量部に対して、2質量部未満、特に有利には1質量部未満、もしくは0.5質量部未満含有する。

【 0 0 7 1 】

50

これは、室温でなお液状である材料であっても、たとえば粉末として存在し、かつ高めた温度で初めて加工される材料であってもよい。

【0072】

これらの材料、特に被覆材料は、放射線硬化性であるか、もしくは放射線硬化性材料もしくは被覆材料として使用することができ、これらは熱硬化性樹脂と呼ばれる。有利にはこれらの材料はこのために、放射線硬化性の本発明によるポリマー、特に放射線硬化性ポリエステルを含有する（上記を参照のこと）。放射線硬化は、高エネルギー放射線、たとえば電子線またはUV光により行うことができる。UV光を使用する場合には、ポリマーに有利には光開始剤を添加することができる。

【0073】

本発明の範囲で有利な使用は、粉体塗料として、または粉体塗料中での本発明によるポリマーの使用である。有利にはポリエステルを、架橋性の粉体塗料として使用する。有利な実施態様では、粉体塗料はポリエステル、架橋剤およびその他の添加剤、たとえば顔料およびレベリング剤を高温で混合し、かつ溶融させることにより製造する。該混合物は引き続き押出、および相応して押出物を加工することによって粉末形にすることができる。

【0074】

粉体塗料は通常の方法で、たとえば静電塗装によって所望の支持体、たとえば金属表面、プラスチック表面または木材表面に被覆することができる。

【0075】

本発明によるポリマーは、高いガラス転移温度を有する。さらに本発明によるポリマーは、極めて良好な加水分解抵抗性を有している。

【0076】

本発明によるポリマーは、被覆材料、封止材料および接着剤中でのその使用の際に、良好な機械的特性を有しており、特に被覆材料、たとえば粉体塗料は、高い耐衝撃性、良好な弾性および良好な光沢を有している。

【0077】

実施例

略号

A D S : アジピン酸、

C H M P D : 2 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、

D : 多分散度指数 (M_w / M_n)、

D P G : ジプロピレングリコール、

D B Z O : ジブチルスズオキシド、

D S C : 示差走査熱分析

G P C : ゲル透過クロマトグラフィー、

I P S : イソフタル酸、

M_n : 数平均分子量 [g / モル]、

M_w : 質量平均分子量 [g / モル]、

M P P D : 2 - メチル - 2 - フェニル - 1 , 3 - プロパンジオール、

n F A : 非揮発性成分、

N P G : ネオペンチルグリコール、

O H Z : O H 価、

S Z : 酸価、

T_g : ガラス転移温度、

T M P : トリメチロールプロパン、

T M S A : 無水トリメリット酸、

T P S : テレフタル酸、

1 : 熔融粘度、

2 : 溶液粘度。

【0078】

10

20

30

40

50

ポリマー特性決定法

分子量の測定は、GPCにより実施する。固定相：高架橋多孔質ポリスチレンジビニルベンゼン、PL-GELとしてPolymer Laboratories社から市場で入手可能。溶離剤：THF。流速：0.3ml/分。PSS社のポリエチレングリコール28700~194ダルトンにより較正。ポリエステル酸価は、DIN標準法53169により測定する。ポリエステルの熔融粘度1の測定は、コーン・プレート型粘度計を用いて振動モードにおいて160 および角速度0.1回転/sで実施する。ポリエステルの溶液粘度2の測定は、コーン・プレート型粘度計を用いて回転モードにおいて室温で実施する。溶液はポリエステル70%およびアルキルベンゼン/メチルプロピレングリコール(5:1)ベースの溶剤(Solveso 100(登録商標)/Solvenon PM(登録商標)の5/1の混合物)30%からなる。ポリエステルの T_g は、DSCを用いてASTM D3418により測定する。

10

【0079】

COOH基を有する粉末状ポリエステルの製造

ポリエステルP1

段階I：OH基を有するオリゴマーの製造

MPPD121.3g(0.73モル)、NPG253.5g(2.44モル)、TMP14.1g(0.11モル)、TPS424.6g(2.56モル)および触媒DBZO0.4gを、温度計、保護ガス導入部、攪拌機および還流冷却器を備えた2Lの四ツ口フラスコに装入する。窒素流を導通させ、かつ還流下に、反応体混合物を一気に180 20 に加熱する。水を連続的に留去する。引き続き、反応混合物を攪拌および窒素流下に3~5時間以内で段階的に230 に加熱し、かつ230 でさらに、オリゴマーが10~15mg KOH/gのSZを有するまで攪拌する。オリゴマーのSZは、12mg KOH/gである。

20

【0080】

段階II：COOH基を有するポリマーP1の製造

上記で合成したオリゴマーを180 に冷却し、次いでIPS182.0g(1.10モル)を添加する。温度を230 に高め、かつこの条件下でさらに、ポリマーが50±4mg KOH/gのSZを有するまで縮合させる。重合から生じた水を、反応の終了時に、弱い真空で除去し、所望のSZを達成する。分枝鎖状のCOOH基含有粉末状ポリエステルP1が得られ、そのSZは、46mg KOH/gである。P1は、80 のガラス転移温度 T_g および160 で89.8Pa·sの熔融粘度1を有する。GPC分析により以下の値が得られた： $M_n = 2010$ g/モル、 $D = 3.8$ (第1表を参照のこと)。

30

【0081】

ポリエステルP2~P5

P1の製造の際と同様に行うが、ただしこれらは第1表にまとめられている組成を有している。分枝鎖状のCOOH基含有粉末状ポリエステルが得られ、これらの特性データSZ、 M_n 、 D 、 T_g および1は、第1表に挙げられている。

P2：例2

P3：比較例3

P4：例4

P5：比較例5

40

【0082】

【表 1】

ポリエステル	組成						ポリエステルの特徴データ				
	MPPD [g]	CHMPD [g]	NPG [g]	TMP [g]	TPS [g]	IPS [g]	SZ [mg KOH/g]	M _n [g/mol]	D	T _g [°C]	η ₁ [Pa.s]
P1	121,3	0	253,5	14,1	424,6	182,0	46	2010	3,8	80	90
P2	0	125,1	252,2	14,1	422,4	181,0	52	2110	5,2	80	106
P3	0	0	396,0	17,0	510,3	218,7	49	2100	2,8	73	39
P4	137,0	0	300,9	13,8	479,9	205,7	37	2550	3,6	80	140
P5	0	0	407,9	14,6	506,1	216,9	38	2400	3,2	73	54

第1表

10

20

30

40

【0083】

本発明によるポリマー P 1、P 2 および P 4 は、明らかに相応する比較ポリマー P 3 および P 5 よりも高いガラス転移温度を有しており、これは粉体塗料にとっての利点である。

【0084】

OH 基を有する非晶質ポリエステルの製造
ポリエステル P 6

MPPD 139.3 g (0.84 モル)、NPG 138.5 g (1.33 モル)、TMP 112.5 g (0.84 モル)、IPS 325.1 g (1.96 モル)、ADS 122. 50

50

5 g (0.84 mol) および触媒 DBZO 0.4 g を、温度計、保護ガス導入部、攪拌機および還流冷却器を備えた 2 L の四ツ口フラスコに装入する。窒素流を導通させ、かつ還流下に、反応体混合物を一気に 180 に加熱する。水を連続的に留去する。引き続き、反応混合物を攪拌および窒素流下に 3 ~ 5 時間以内で段階的に 230 に加熱し、かつ 230 でさらに、ポリエステル P6 が 10 ~ 15 mg KOH / g の SZ を有するまで攪拌する。分枝鎖状の非晶質 OH 基含有ポリエステル P6 が得られ、その SZ は、14 mg KOH / g である。P6 は、97 mg KOH / g の OHZ を有しており、かつ 30 のガラス転移温度 T_g を有している。GPC 分析により以下の値が得られた： $M_n = 1892$ g / mol； $D = 14.7$ 。P6 は、160 で 5.2 Pa · s の熔融粘度 1 を有する。室温でのポリエステル P6 の溶液粘度 2 (溶剤として nFA 70% および Solvesso 100 (登録商標) / Solvenon PM (登録商標) の 5 / 1 の混合物を用いた P6 溶液) は、48.6 Pa · s である (第 2 表を参照のこと)。

10

【0085】

ポリエステル P7 および P8

P6 の製造の際と同様に行うが、第 2 表にまとめられている組成を有する。ポリエステル P7 および P8 の特性値は、第 2 表に記載されている。

P7 : 例 7、

P8 : 比較例 8

【0086】

【表 2】

ポリ エステル	組成							ポリエステルの特徴データ					
	MPPD [g]	CHMPD [g]	NPG [g]	TMP [g]	IPS [g]	ADS [g]	SZ [mg KOH/g]	OHZ [mg KOH/g]	M _n [g/mol]	D	T _g [°C]	η ₁ [Pa.s]	η ₂ [Pa.s]
P6	139,3	0	138,5	112,5	325,1	122,5	14	97	1892	14,7	30	5,2	48,6
P7	0	193,8	185,9	150,9	436,3	164,5	14	99	1978	17,0	32	3,1	23,5
P8	0	0	326,6	163,9	473,9	178,6	15	108	2195	16,8	25	6,3	41,6

第2表

【 0 0 8 7 】

水で希釈可能なポリエステルの製造

10

20

30

40

50

ポリエステル P 9

段階 I : OH 基を有するオリゴマーの製造

MPPD 220.7 g (1.33 モル)、NPG 311.1 g (2.99 モル)、IPS 413.8 g (2.49 モル) および触媒 DBZO 0.6 g を、温度計、保護ガス導入部、攪拌機および還流冷却器を備えた 2 L の四ツ口フラスコに装入する。窒素流を導通させ、かつ還流下に、反応体混合物を一気に 160 に加熱する。水を連続的に留去する。引き続き、反応混合物を攪拌および窒素流下に 3 ~ 5 時間以内で段階的に 220 に加熱し、かつ 220 でさらに、反応混合物が 10 ~ 15 mg KOH / g の SZ を有するまで攪拌する。オリゴマーの SZ は、12 mg KOH / g である。

【0088】

段階 II : ポリマー P 9 の製造

上記で合成したオリゴマーを 160 に冷却し、次いで TMSA 159.6 g (0.83 モル) を添加する。温度を 230 に高め、かつこの条件下でさらに、ポリマーが 44 ~ 49 mg KOH / g の SZ を有するまで縮合させる。重合から生じた水を、反応の終了時に、弱い真空で除去し、所望の SZ を達成する。線状の、水で希釈可能なポリエステル P 9 が得られ、その SZ は、49 mg KOH / g である。P 9 は、60 のガラス転移温度 T_g および 160 で $10.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶融粘度 1 を有する。GPC 分析により以下の値が得られる： $M_n = 1200 \text{ g} / \text{モル}$ 、 $D = 2.4$ (第 3 表を参照のこと)。

【0089】

P 9 の加水分解抵抗性の評価

P 9 の 20 % コロイド状水溶液を製造し、N, N - ジメチルエタノールアミンにより pH 8 に調整し、かつ 45 で貯蔵する。コロイド状溶液が沈殿する前の時間の間隔を、ポリエステルの加水分解抵抗性のための尺度として評価する (第 4 表を参照のこと)。

【0090】

ポリエステル P 10 および P 11

P 9 の製造の際と同様に行うが、これらは第 3 表にまとめられている組成を有する。ポリエステル P 10 および P 11 の特性データは、第 3 表にまとめられている。

P 10 : 例 1 0

P 11 : 比較例 1 1

【0091】

【表 3】

第3表

ポリ エステル	組成					ポリエステルの特性データ				
	MPPD [g]	CHMPD [g]	NPG [g]	IPS [g]	TMSA [g]	SZ [mg KOH/g]	M_n [g/mol]	D	T_g [°C]	η_1 [Pa.s]
P9	220,7	0	311,1	413,8	159,6	49	1200	2,4	60	10,7
P10	0	123,4	167,6	223,0	86,0	48	1172	2,3	60	8,3
P11	0	0	490,4	451,6	174,1	47	1250	2,3	51	3,7

【0092】

10

20

30

40

【表 4】

第4表

ポリ エステル	水溶液が沈殿するまでの時間 (日数)
P9	> 60 日
P10	> 60 日
P11	14 日

10

【0093】

上記の表は、本発明によるポリエステル P9 および P10 は、特に高い加水分解抵抗性を有していることを示している。

【0094】

粉体塗料の製造

参照結合剤 (REF) として、DSM Resins B.V. のポリエステル樹脂 Uralac P-862 (T_g 58.0、SZ 35 mg KOH/g) を使用する。粉体塗料 PL1 ~ PL5 および PLR を製造するために、相応して粉体ポリエステル P1 ~ P5 または REF 570.0 g に、それぞれ市販の硬化剤 Primid (登録商標) XL-552 (EMS 社のヒドロキシアルキルアミド) 30.0 g、二酸化チタン顔料 Kronos (登録商標) 2160 (Kronos 社) 300.0 g、レベリング剤 Resiflow (登録商標) PV5 (Worlee Chemie GmbH 社) 9.0 g およびベンゾイン 2.5 g を実験室用ユニバーサルミキサ (MIT Mischtechnik GmbH 社) 中で混合し、溶融し、かつ引き続き二軸スクリープ押し出機 (MP19、APV 社) 中 80 ~ 100 で押し出す。得られる押し出物を次いで粗く破碎し、粉碎し、かつ篩分けする。こうして得られた粉体塗料 PL1 ~ PL5 および PLR を以下の試験にかける：

20

【0095】

【表 5】

試験パラメーター	試験法
流動性	流動化 DIN ISO 8130-5
ゲル化時間	DIN ISO 8130-6

30

【0096】

引き続き該粉体塗料をスチール試験板 (Q パネル R-36) 上に静電塗装し、160 で 10 分間焼き付ける。その際、60 μ m ~ 80 μ m の膜厚が望まれる。得られる被覆を以下の試験に供する：

40

【0097】

【表 6】

試験パラメーター	試験法
光沢	DIN EN ISO 2813
耐衝撃性	EN ISO 6272
衝撃感度	ASTM D 2794
弾性	EN ISO 1520
耐候性	促進耐候性試験 (QUV-A) DIN EN ISO 11507

10

【 0 0 9 8 】

塗料試験の結果は、第 5 表にまとめられている。

【 0 0 9 9 】

【表 7】

第5表

試験パラメーター	試験法	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PLR
		流動性 ゲル化時間	171, 8 126	150, 5 127	157, 4 136	147, 0 150	160, 5 131
粉体塗料	ゲル化時間 @ 180°C [s]						
	流動化						
試験板	光沢	66	82	86	80	79	63
	耐衝撃性	200	200	200	170	160	200
	衝撃感度	30	70	70	10	20	200
	弾性	8,4	10,2	10,4	10,3	10,0	10,6
	耐候性	92,0	99,0	96,0	93,7	58,0	93
	20°での光沢の測定 衝撃 [kg*cm] 裏面衝撃 [kg*cm] エリクセン深さ [mm] 1000 h 後の残留光沢 QUV-A [%]						

10

20

30

40

【0100】

本発明による粉体塗料 PL 1、PL 2 および PL 4 は、極めて良好な機械的特性および高い UV 抵抗性を有している。

【0101】

固体含有率の高い 1 成分塗料 (1 K) の製造

固体含有率の高い 1 K 塗料である 1 K - PL 6、1 K - PL 7 および 1 K - PL 8 を製造するために、相応して酢酸ブチル中のポリエステル P 6、P 7 および P 8 の 70% 溶液

50

を製造する。70%のポリエステル溶液80gを、そのつど市販の硬化剤Luwipal（登録商標）066（BASF社のメラミン縮合物）14g、n-ブタノール4g、および触媒p-トルエンスルホン酸2gと混合する。得られる溶液（nFA70%）を、コーターを用いてガラス板およびスチール試験板上に塗布する。その際、40 μ m～50 μ mの膜厚が所望される。引き続き、被覆した試験板を140℃で30分間焼き付ける。得られる被覆を以下の試験に供する：

【0102】

【表8】

	試験パラメーター	試験法
ガラス板	外観	表面を目視により評価
	光沢	DIN EN ISO 2813
	衝撃感度	DIN 53157
スチール試験板	衝撃感度	DIN 53157
	弾性	DIN 53156
	加水分解抵抗性	ダイムラー・クライスラー試験 PBODCC371
	耐薬品性	ダイムラー・クライスラー試験 PBODCC371

10

【0103】

塗料試験の結果は、第6表にまとめられている。1K-PL6および1K-PL7は、本発明によるものであり、1K-PL8は比較例である。

20

【0104】

【表 9】

第6表

	試験パラメーター	試験法	1K-PL6	1K-PL7	1K-PL8
ガラス板	外観	目視による評価	クリア	クリア	クリア
	光沢 衝撃感度	20°での光沢の測定 振り子減衰 (König) [秒] 振り子減衰 [振れ]	173 249 178	173 250 179	175 232 166
スチール 試験板	衝撃感度	振り子減衰 (König) [秒]	226	256	227
	弾性	振り子減衰 [振れ]	159	183	164
		エリクセン深さ [mm]	8,5	8,8	8,3
	加水分解抵抗性 耐薬品性	T _{max} [°C] - 蒸留水	68	71	78
		T _{max} [°C] - 水中のパンクレアチン (50%)	41	42	60
T _{max} [°C] - 硫酸 (1%)		41	42	39	
		T _{max} [°C] - 水酸化ナトリウム (1%)	56	51	53

10

20

30

40

【0105】

本発明による固体含有率の高い塗料1K-PL6および1K-PL7は、極めて良好な特性プロファイルを示している。特にCHMPDは、両方の支持体のガラスおよびスチール上での機械的特性において、NPGに対する利点を示している。

【0106】

固体含有率の高い2成分塗料(2K)の製造

固体含有率の高い2K-塗料の2K-PL6、2K-PL7および2K-PL8を製造するために、相応して酢酸ブチル中のポリエステルP6、P7およびP8の70%溶液を製造する。70%のポリエステル溶液70gをそれぞれ、均展剤Baysilon(登録商標)OL17(Borchers GmbH社のポリエーテル)の溶液(酢酸ブチル中

50

10%) 1g、触媒であるジブチルスズジラウレート溶液(酢酸ブチル中5%) 1g、メトキシプロピルアセテート3g、市販の硬化剤Basonat(登録商標)HI190BS(90%濃度、BASF社のポリイソシアネート)20g、および酢酸ブチル5gと混合する。得られる溶液(nFA67%)を、コーターを用いてガラス板およびスチール試験板上に塗布する。その際、40μm~50μmの膜厚が所望される。引き続き、被覆した試験板を80℃で30分間焼き付ける。得られる被覆を以下の試験に供する：

【0107】

【表10】

	試験パラメーター	試験法
ガラス板	外観 光沢 衝撃感度	表面を目視により評価 DIN EN ISO 2813 DIN 53157
スチール試験板	衝撃感度 弾性 加水分解抵抗性 耐薬品性	DIN 53157 DIN 53156 ダイムラー・クライスラー試験 PBODCC371 ダイムラー・クライスラー試験 PBODCC371

10

【0108】

塗料試験の結果は、第7表にまとめられている。2K-PL6および2K-PL7は、本発明によるものであり、2K-PL8は比較例である。

20

【0109】

【表 1 1】

第7表

試験パラメータ	試験法	2K-PL6	2K-PL7	2K-PL8
外観	目視による評価	クリア	クリア	クリア
光沢	20°での光沢の測定	168	171	166
衝撃感度	振り子減衰 (König) [秒]	196	206	186
	振り子減衰 [振り]	140	157	134
衝撃感度	振り子減衰 (König) [秒]	186	203	186
	振り子減衰 [振り]	133	145	133
弾性	エリクセン深さ [mm]	9,8	10,0	10,3
加水分解抵抗性	T _{max} [°C] - 蒸留水	61	61	55
耐薬品性	T _{max} [°C] - 水中のパンクレアチン(50%)	39	39	39
	T _{max} [°C] - 硫酸 (1%)	54	55	50
	T _{max} [°C] - 水酸化ナトリウム (1%)	51	53	52

【 0 1 1 0 】

本発明による固体含有率の高い塗料 2 K - P L 6 および 2 K - P L 7 は、N P G のみをベースとする塗料 2 K - P L 8 よりも明らかに耐衝撃性であり、かつ高い光沢と高い加水分解安定性を有している。

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/08 C08G63/12 C08G63/66 C09D167/00 C09J167/00 C08G18/32 C09D175/04 C09J175/04 C08G69/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 498 952 A (WIENER MARIA V) 3 March 1970 (1970-03-03) column 1, line 39 - line 51; claims; examples column 2, line 17 - line 20	1-5, 9-16
X	EP 0 302 516 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 8 February 1989 (1989-02-08) examples 1-3	1-5, 9-11
X	US 4 490 300 A (ALLEN GARY F [US] ET AL) 25 December 1984 (1984-12-25) column 1, line 40 - column 2, line 6 examples 1,2	1-4, 7, 9-11
	---	-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October 2009		Date of mailing of the international search report 27/10/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/060851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/056902 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; TERWILLEGAR ARNE MATTHEW [US]) 8 July 2004 (2004-07-08) page 1, line 29 - page 2, line 2 page 3, line 31 page 6, line 33 - page 7, line 15	1-5, 12-13, 17-18
A	US 6 555 612 B1 (MAYER BERND [DE] ET AL) 29 April 2003 (2003-04-29) column 1 - column 2 column 13	14
X	US 5 817 733 A (RINK HEINZ-PETER [DE]) 6 October 1998 (1998-10-06) column 2, line 15 - line 52 column 3, line 44 - line 60 example 4	1-5,7, 12-14
X	US 6 391 936 B1 (NOREN GERRY K [US] ET AL) 21 May 2002 (2002-05-21) column 5, line 3 - line 41 column 6, line 18 - line 50	1,8, 12-13, 17-18
A	GB 2 423 770 A (UCN KNOW HOW LTD [GB]; DSM IP ASSETS BV [NL]) 6 September 2006 (2006-09-06) page 3, line 29 - page 4, line 12 page 10, line 20	15-18
A	WO 02/24823 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 28 March 2002 (2002-03-28) page 3, line 18 - page 4, line 2	15-16
A	WO 99/30903 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 24 June 1999 (1999-06-24) page 1, line 25 - page 2, line 26	15-16
X	MATSUO JYUHO; AOKI KAZUTAKA; SANDA FUMIO; ENDO TAKESHI: "Substituent effect on the anionic equilibrium polymerization of six-membered cyclic carbonates" MACROMOLECULES, vol. 31, no. 14, 14 July 1998 (1998-07-14) , pages 4432-4438, XP002550253 schemes 1 and 2table 2	1-4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/060851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3498952	A	03-03-1970	NONE
EP 0302516	A2	08-02-1989	DE 3886296 D1 DE 3886296 T2 US 4910291 A
US 4490300	A	25-12-1984	CA 1216854 A1
WO 2004056902	A1	08-07-2004	AU 2003295263 A1 EP 1572775 A1
US 6555612	B1	29-04-2003	BR 0007748 A DE 19904330 A1 WO 0044834 A1
US 5817733	A	06-10-1998	AT 167496 T BR 9506633 A DE 4401544 A1 DK 740674 T3 WO 9520001 A1 EP 0740674 A1 ES 2120172 T3 JP 9507689 T
US 6391936	B1	21-05-2002	EP 0924274 A2 JP 4268711 B2 JP 11248980 A
GB 2423770	A	06-09-2006	AU 2006210126 A1 BR PI0607286 A2 CA 2594978 A1 CN 101111581 A EA 200701639 A1 EP 1846526 A1 WO 2006082080 A1 JP 2008537558 T KR 20070112122 A US 2008188583 A1 ZA 200705676 A
WO 0224823	A2	28-03-2002	AU 8992901 A
WO 9930903	A1	24-06-1999	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/060851

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G63/08	C08G63/12	C08G63/66 C09D167/00 C09J167/00
C08G18/32	C09D175/04	C09J175/04 C08G69/02
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 3 498 952 A (WIENER MARIA V) 3. März 1970 (1970-03-03) Spalte 1, Zeile 39 - Zeile 51; Ansprüche; Beispiele Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 20	1-5,9-16
X	EP 0 302 516 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 8. Februar 1989 (1989-02-08) Beispiele 1-3	1-5,9-11
X	US 4 490 300 A (ALLEN GARY F [US] ET AL) 25. Dezember 1984 (1984-12-25) Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 2, Zeile 6 Beispiele 1,2	1-4,7, 9-11
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
14. Oktober 2009	27/10/2009	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Masson, Patrick	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/060851

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/056902 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; TERWILLEGAR ARNE MATTHEW [US]) 8. Juli 2004 (2004-07-08) Seite 1, Zeile 29 - Seite 2, Zeile 2 Seite 3, Zeile 31 Seite 6, Zeile 33 - Seite 7, Zeile 15	1-5, 12-13, 17-18
A	US 6 555 612 B1 (MAYER BERND [DE] ET AL) 29. April 2003 (2003-04-29) Spalte 1 - Spalte 2 Spalte 13	14
X	US 5 817 733 A (RINK HEINZ-PETER [DE]) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 52 Spalte 3, Zeile 44 - Zeile 60 Beispiel 4	1-5,7, 12-14
X	US 6 391 936 B1 (NOREN GERRY K [US] ET AL) 21. Mai 2002 (2002-05-21) Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 18 - Zeile 50	1,8, 12-13, 17-18
A	GB 2 423 770 A (UCN KNOW HOW LTD [GB]; DSM IP ASSETS BV [NL]) 6. September 2006 (2006-09-06) Seite 3, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 12 Seite 10, Zeile 20	15-18
A	WO 02/24823 A2 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 28. März 2002 (2002-03-28) Seite 3, Zeile 18 - Seite 4, Zeile 2	15-16
A	WO 99/30903 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Seite 1, Zeile 25 - Seite 2, Zeile 26	15-16
X	MATSUO JYUHO; AOKI KAZUTAKA; SANDA FUMIO; ENDO TAKESHI: "Substituent effect on the anionic equilibrium polymerization of six-membered cyclic carbonates" MACROMOLECULES, Bd. 31, Nr. 14, 14. Juli 1998 (1998-07-14) , Seiten 4432-4438, XP002550253 schemes 1 and 2Tabelle 2	1-4,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/060851

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3498952	A	03-03-1970	KEINE		
EP 0302516	A2	08-02-1989	DE	3886296 D1	27-01-1994
			DE	3886296 T2	28-04-1994
			US	4910291 A	20-03-1990
US 4490300	A	25-12-1984	CA	1216854 A1	20-01-1987
WO 2004056902	A1	08-07-2004	AU	2003295263 A1	14-07-2004
			EP	1572775 A1	14-09-2005
US 6555612	B1	29-04-2003	BR	0007748 A	13-11-2001
			DE	19904330 A1	10-08-2000
			WO	0044834 A1	03-08-2000
US 5817733	A	06-10-1998	AT	167496 T	15-07-1998
			BR	9506633 A	16-09-1997
			DE	4401544 A1	27-07-1995
			DK	740674 T3	06-04-1999
			WO	9520001 A1	27-07-1995
			EP	0740674 A1	06-11-1996
			ES	2120172 T3	16-10-1998
			JP	9507689 T	05-08-1997
US 6391936	B1	21-05-2002	EP	0924274 A2	23-06-1999
			JP	4268711 B2	27-05-2009
			JP	11248980 A	17-09-1999
GB 2423770	A	06-09-2006	AU	2006210126 A1	10-08-2006
			BR	PI0607286 A2	25-08-2009
			CA	2594978 A1	10-08-2006
			CN	101111581 A	23-01-2008
			EA	200701639 A1	28-12-2007
			EP	1846526 A1	24-10-2007
			WO	2006082080 A1	10-08-2006
			JP	2008537558 T	18-09-2008
			KR	20070112122 A	22-11-2007
			US	2008188583 A1	07-08-2008
			ZA	200705676 A	30-07-2008
WO 0224823	A2	28-03-2002	AU	8992901 A	02-04-2002
WO 9930903	A1	24-06-1999	KEINE		

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 169/00	(2006.01)	C 0 9 J 169/00	
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 D 5/03	(2006.01)	C 0 9 D 5/03	
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D 5/00	Z
C 0 7 C 31/27	(2006.01)	C 0 7 C 31/27	
C 0 7 C 33/26	(2006.01)	C 0 7 C 33/26	
C 0 7 C 29/38	(2006.01)	C 0 7 C 29/38	
C 0 7 C 29/141	(2006.01)	C 0 7 C 29/141	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72) 発明者 ダリヨ ミヨロヴィチ

ドイツ連邦共和国 マンハイム オーベレ リートシュトラッセ 2 6

(72) 発明者 セバスティアン ガルニエ

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム プレスラウアー シュトラッセ 1 3

(72) 発明者 チアン ミヤオ

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュトイベンシュトラッセ 5 5

(72) 発明者 マリア ギシャ ガルディア

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュヴァルトツヴァルトシュトラッセ 3 8

(72) 発明者 ゲルト - ディーター テベン

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェルダースシュトラッセ 1 2

F ターム(参考) 4H006 AA03 AB46 FC22 FC52 FE11 FG22

4J029 AA03 AB01 AB07 AC01 AD01 AD02 AD07 AE11 AE13 BA03

BA10 BB01 BD02 CA02 CA04 CA06 CB05 CB06 FC03 FC05

FC08 GA13 GA14 GA23 HA01 HB01 JB171 JF371

4J038 DD041 DE011 DG111 DG261 MA07 MA08 PA02 PA17

4J040 ED021 EF111 EF281 JA02 JA03 JB02