

(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2010-526921

(P2010-526921A)

(43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08G 63/685 (2006.01)	C08G 63/685	4 F 07 O
C08J 3/03 (2006.01)	C08J 3/03	C F D 4 J 02 9
C09D 175/06 (2006.01)	C09D 175/06	4 J 03 8
C09D 161/20 (2006.01)	C09D 161/20	
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-507826 (P2010-507826)	(71) 出願人	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルクーゼン
(86) (22) 出願日	平成20年5月7日 (2008.5.7)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月18日 (2010.1.18)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 車二
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/003634	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 國際公開番号	W02008/138518	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(87) 國際公開日	平成20年11月20日 (2008.11.20)		
(31) 優先権主張番号	102007023319.3		
(32) 優先日	平成19年5月16日 (2007.5.16)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸性化ポリエステル-ポリウレタン分散体

(57) 【要約】

本発明は、新規な酸性化ポリエステル-ポリウレタン分散体、その製造方法およびラッカー、被覆剤および接着剤を製造するための硬化剤樹脂との組み合わせにおけるその使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリオール、
- b) ジ - 、トリ - またはモノ - ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸の群から選択される、少なくとも 1 つの酸基およびイソシアネート基と反応可能な少なくとも 1 つの基を有する、少なくとも 1 つの（潜在性）イオン化合物、
- c) 少なくとも 1 つの酸無水物、および
- d) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネート成分の反応生成物を含有するヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

10

【請求項 2】

- 構成物質として、
- e) 少なくとも 1 つの、少なくともモノヒドロキシ官能性のポリエチレンオキシド成分をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 3】

- ポリオール a) は、少なくとも 75 重量 % のポリエステルポリオール、および 25 重量 % 以下のポリエーテルポリオールおよび / またはポリカーボネートポリオールおよび / または第 1 ポリエステルポリオールとは異なる第 2 ポリエステルポリオールからなることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

20

【請求項 4】

- 成分 b) は、ジメチロールプロピオン酸および / またはヒドロキシピバリン酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 5】

- 成分 c) は無水トリメリット酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 6】

- 第 1 工程において、ポリオール成分 a) および酸成分 b) を、NCO 値が 0 % に達するまでポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、その反応生成物を、IR 分光法によって無水物のバンドがもはや検出できなくなるまで無水物成分 c) と 80 ~ 180 ° で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、およびポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって分散を行うことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の製造方法。

30

【請求項 7】

- 第 1 工程において、ポリオール成分 a) 、酸成分 b) およびヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分 e) を、NCO 値が 0 % に達するまでポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、その反応生成物を、IR 分光法によって無水物のバンドがもはや検出できなくなるまで無水物成分 c) と 80 ~ 180 ° で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、およびポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって分散を行うことを特徴とする、請求項 2 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の製造方法。

40

【請求項 8】

- 第 1 工程において、ポリオール成分 a) の全量の部分量を、酸成分 b) とポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、ポリオール成分 a) の残存する量を添加し、成分 a) の全量の 15 ~ 75 重量 % を第 1 反応工程に用いることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

- 請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物。

50

【請求項 1 0】

A) 本発明によるヒドロキシ官能性ポリエスチル - ポリウレタン分散体、
 B) ブロックトポリイソシアネートおよび / または遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネートおよび / またはアミノ硬化剤樹脂（前記ポリイソシアネートは必要に応じて親水的に修飾されていてもよい）
 を含有する被覆組成物。

【請求項 1 1】

A) 60 ~ 98 重量 % の本発明によるポリエスチル - ポリウレタン分散体、
 B) 2 ~ 40 重量 % の、必要に応じて親水的に修飾されていてよい、遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネート
 を含有する、反応性二液型水性被覆組成物。

10

【請求項 1 2】

ラッカー、被覆剤、接着剤またはシーラントの製造のための、請求項 1 に記載のポリエスチル - ポリウレタン分散体の使用。

【請求項 1 3】

焼付けフィラー塗り、1コート塗り、石傷保護プライマーおよび着色上塗りの製造のための、請求項 1 に記載のポリエスチル - ポリウレタン分散体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、新規な酸性化されたヒドロキシ官能性ポリエスチル - ポリウレタン分散体、その製造方法およびラッカー、被覆剤および接着剤を製造するための硬化剤樹脂との組み合わせにおけるその使用に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

水希釈性ポリエスチルは、ヒドロキシ官能性ポリエスチルを酸無水物と反応させることによって得られ、その結果、ポリエスチル中に、中和後、親水的に修飾する作用を有する塩基に変換されるカルボキシル末端基が組み込まれる。この種の生成物は、例えば E P - A 0 3 3 0 1 3 9 および D E - A 3 7 3 9 3 3 2 に記載されている。このように組み込まれたカルボキシル基は、水溶液または分散体中において pH 値の上昇による鹹化が増加する傾向を呈すので、これら生成物は、比較的多い量の有機溶媒中に溶解され、製造または塗料を塗布する直前まで水中に分散されない。このようにすれば、鹹化への感受性に起因する可能性のある問題は最小化される。しかしながら、これは、低排出被覆剤のための現在の要件を満たさない、極めて高い含有量の有機溶媒に費用を費やして得られる。さらに、引き続く分散工程は、比較的困難であり、かつ複雑である。

30

【0 0 0 3】

ヒドロキシ官能性ポリエスチルは、ヒドロキシカルボン酸およびポリイソシアネートと反応させることによって製造されることが多い。このようにして、ポリマー中への親水的に修飾するために必要な酸基の組み込みは、加水分解安定性ウレタン基によって達成される。この種の生成物は、E P - A 0 4 9 8 1 5 6 、 E P - A 0 4 9 6 2 0 5 、 D E - A 3 9 3 6 2 8 8 または D E - A 3 3 4 5 6 1 8 に記載されている。これらのウレタン基含有ポリエスチル分散体は通常、貯蔵安定性および機械的または光学的フィルム特性に関して良好な水準の特性を示す。しかしながら、これらのウレタン基含有ポリエスチル分散体を製造するためには、比較的多量の溶媒が概して必要であり、これは後に再び蒸留する必要があるため不利である。さらに、生成物は純粋なポリエスチルよりも著しく高い分子量を有するが、これによって、純粋なポリエスチルに比べて、顔料湿润、光学的フィルム特性ならびに臨界基材への接着における欠点が生じる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

50

【特許文献 1】欧州特許公開第 0330139 号公報
 【特許文献 2】独国特許公開第 3739332 号公報
 【特許文献 3】欧州特許公開第 0498156 号公報
 【特許文献 4】欧州特許公開第 0496205 号公報
 【特許文献 5】独国特許公開第 3936288 号公報
 【特許文献 6】独国特許公開第 3345618 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

製造し易く、特別なポリエステル原料を必要とせず、極めて良好な着色性および極めて良好な流動性、可変的に調節可能な硬度／弾性水準および耐性および良好な石傷保護および抗腐食特性を有する高品質な透明ラッカー、塗料および被覆剤の製造を可能とする水性ポリエステル-ポリウレタン分散体への必要性がなお存在する。かかる分散体はまた、種々の硬化剤樹脂と組み合わせて 40 で貯蔵した場合でも、粘度が大きく変化せず、または沈殿を生じさせずに安定性であるべきである。このことは、分散体および硬化剤が充分な相溶性でない場合、またはゆっくりした架橋反応が生じる場合に起こることが多い。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

驚くべきことに、酸無水物で酸性化された特別なヒドロキシ官能性ポリエステル-ポリウレタン分散体は、規定の要件を極めて良好に充足し、硬化剤樹脂、例えばメラミン樹脂および／またはポリイソシアネートなどと組み合わせた場合には、硬化して、要求された水準の特性を有するラッカーおよび被覆剤を形成することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、

- a) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリオール、
- b) ジ - 、トリ - またはモノ - ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸の群から選択される、少なくとも 1 つの酸基および少なくとも 1 つの、イソシアネート基と反応可能な基を有する少なくとも 1 つの（潜在性）イオン化合物、
- c) 少なくとも 1 つの酸無水物、および
- d) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネート成分

30

の反応生成物を含有するヒドロキシ官能性ポリエステル-ポリウレタン分散体を提供する。

【0008】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体の他の実施態様では、ポリエステル-ポリウレタン分散体は、構成物質として、

- e) 少なくとも 1 つの少なくともモノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分をさらに含有する。

30

【0009】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は必要に応じて、他の成分 f) を含有することもできる。

40

【0010】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は好適には、
 70 ~ 93 重量 %、好適には 75 ~ 95 重量 % の成分 a) 、
 0.1 ~ 3 重量 %、好適には 0.5 ~ 1.5 重量 % の成分 b) 、
 2 ~ 12 重量 %、好適には 3 ~ 7.5 重量 % の成分 c) 、
 2 ~ 12 重量 %、好適には 3 ~ 7 重量 % の成分 d) 、
 0.1 ~ 5 重量 %、好適には 0.25 ~ 3.5 重量 % の成分 e) 、および
 0 ~ 20 重量 %、好適には 0 ~ 10 重量 % の成分 f)

50

の反応生成物であり、成分 a) ~ f) の割合は合計 100 重量 % になる。

【 0 0 1 1 】

適当なポリオール a) は、ヒドロキシ官能性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステルアミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルアミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートポリエーテル、ポリエーテルエステルおよび / またはポリカーボネートポリエステルである。適当なポリオール a) は 1.5 ~ 4 の官能価を有する。

【 0 0 1 2 】

ポリオール成分 a) は好適には、少なくとも 2 つのポリオールの混合物からなるが、該ポリオールは、800 ~ 6000 g / mol 、好適には 650 ~ 2500 の平均分子量および 2 ~ 3.5 、好適には 1.8 ~ 2.5 の官能価を有する、ヒドロキシ官能性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリカーボネートポリエーテル、ポリエーテルエステルおよび / またはポリカーボネートポリエステルの群から選択され、少なくとも 1 つのポリオールはポリエステルである。好適なポリエーテルポリオールは 344 ~ 2500 g / mol の分子量および 2 ~ 3 の平均官能価を有する。

10

【 0 0 1 3 】

特に好適なポリオール a) は、少なくとも 75 重量 % のポリエステルポリオールおよび 25 重量 % 以下のポリエーテルポリオールおよび / またはポリカーボネートポリオールおよび / または第 1 ポリエステルポリオールとは異なる第 2 ポリエステルポリオールからなる。

20

【 0 0 1 4 】

ポリエステルポリオールの理論官能価は、以下の式：

【 数 1 】

$$\text{OH 当量} - \text{COOH 当量} / (\text{COOH モル} + \text{OH モル}) - \text{COOH 当量}$$

に従って決定する。

【 0 0 1 5 】

成分 a) として用いるポリエステルポリオールは、500 ~ 5000 g / mol 、好適には 750 ~ 4000 g / mol の計算によって決定された理論分子量を有する。

【 0 0 1 6 】

ポリエステルの理論的分子量は、以下の式：

30

【 数 2 】

$$\text{初期投入原料の量 [g]} / (\text{COOH モル} + \text{OH モル}) - \text{COOH 当量}$$

に従って決定する。

【 0 0 1 7 】

ポリオール a) として用いる好適なポリエステルは、

a 1) ジカルボン酸 30 ~ 70 重量 % 、

a 2) ジオール 20 ~ 60 重量 % 、

a 3) トリオールおよび / またはテトラオール 0 ~ 50 重量 % 、および

a 4) モノカルボン酸 0 ~ 50 重量 %

40

の反応生成物である。

【 0 0 1 8 】

適当なポリエステル原料 a 1) は、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、スペリン酸、コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、二量体脂肪酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸または無水トリメリット酸およびこれらの混合物である。好適な成分 a 1) はアジピン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸またはイソフタル酸である。

【 0 0 1 9 】

適当なポリエステル原料 a 2) は、例えば、1,2-エチレングリコール、ジ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-プロピレン

50

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、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール、ブテンジオール、ブチルジオール、水素化ビスフェノール、トリメチルベンタンジオール、1,8-オクタンジオールまたはトリシクロデカンジメタノールおよびこれらの混合物である。好適な成分a2)は、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたは1,6-ヘキサンジオールである。

【0020】

適当なポリエステル原料a3)は、例えば、トリメチロールプロパン、エトキシリ化トリメチロールプロパン、プロポキシリ化トリメチロールプロパン、プロポキシリ化グリセロール、エトキシリ化グリセロール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ひまし油またはこれらの混合物である。好適な成分a3)は、トリメチロールプロパン、グリセロール、ヒマシ油またはペンタエリトリトールである。

【0021】

適当なポリエステル原料a4)は、例えば、C₈~C₂₂脂肪酸、例えば2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸、オレイン酸、大豆油脂肪酸、ピーナッツ油脂肪酸、他の不飽和脂肪酸、水素化脂肪酸、安息香酸またはこれらの混合物である。

【0022】

好適なポリエステルポリオールa)は、900~2500g/molの平均分子量および2~3.5の平均官能価および120~170、好適には130~160mgKOH/gのOH価を有する。

【0023】

適当な成分b)は、少なくとも1つの酸基およびイソシアネート基と反応可能な少なくとも1つの基を有する、少なくとも1つの(潜在性)イオン化合物である。適当な酸基は、例えばカルボキシ基およびスルホン酸基である。適当なイソシアネート基と反応可能な基は、例えばヒドロキシリル基およびアミノ基である。

【0024】

適当な化合物b)は、例えば、ジ-またはトリ-またはモノ-ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸、例えば2,2-ビス(ヒドロキシメチル)アルカンカルボン酸、例えばジメチロール酢酸、2,2-ジメチル醋酸または2,2-ジメチロールペントン酸、ジヒドロキシコハク酸、アミン(例えばイソホロンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンなど)へのアクリル酸のマイケル付加物、またはこれら酸の混合物、および/またはジメチロールプロピオン酸および/またはヒドロキシピバリン酸である。同様に、U.S.-A 4 1 0 8 8 1 4に記載されている種類の、必要に応じてエーテル基を有するスルホン酸ジオールの使用、または2-アミノエチルアミノエタンスルホン酸の使用も可能である。

【0025】

成分b)は、好ましくは、1個または2個のヒドロキシリル基および/またはアミノ基を有するカルボン酸である。特に好適には、ジメチロールプロピオン酸および/またはヒドロキシピバリン酸を成分b)として使用することである。

【0026】

成分b)によって組み込まれた本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体の酸価は、17.0mgKOH/g物質未満、好適には7.0mgKOH/g物質未満である。

【0027】

成分c)は、少なくとも1つの酸無水物、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸などからなる。無水トリメリット酸は好適である。

【0028】

成分c)によって組み込まれた本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体の酸価

10

20

30

40

50

は、1および69mgKOH/g物質の間、好適には17および45mgKOH/g物質の間、特に好適には28および36mgKOH/g物質の間である。

【0029】

成分b)およびc)の遊離酸基は「潜在性イオン」基を意味するが、中和剤での中和によって得られた、塩様基、カルボキシレート基またはスルホネート基は「イオン」基である。

【0030】

適当な成分d)は、少なくとも1つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネートを含有する。これらは、例えばジ-、トリ-または必要に応じてポリ-官能性の脂肪族イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1-メチル-2,4(2,6)-ジイソシアナトシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート、トリメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサヒドロキシリレンジイソシアネート、ノナントリイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンなどであってよい。芳香族イソシアネート、例えば2,4(2,6)-ジイソシアナトトルエンまたは2,4-もしくは4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、ならびに上記のイソシアネートに基づく336~1500の分子量を有する高分子量またはオリゴマーのポリイソシアネートなどは適当である。これらイソシアネートの混合物を使用することもできる。

10

【0031】

イソホロンジイソシアネートおよび/またはヘキサメチレンジイソシアネートおよび/または2,4(2,6)-ジイソシアナトトルエンは好適に用いられる。

20

【0032】

適当なモノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分e)は、エチレンオキシド、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはブロックコポリマー、例えば、モノヒドロキシ官能性エチレンオキシドポリエーテル、モノヒドロキシ官能性プロピレンオキシド/エチレンオキシドコポリエーテルまたはモノヒドロキシ官能性プロピレンオキシド/エチレンオキシドブロックポリエーテルのポリマーであり、メタノール、ブタノール、エタノール、メトキシプロパノール、ブチルグリコールまたはジエチレングリコールモノアルキルエーテルは適当な出発分子の例である。成分e)は350~2500g/mol、好適には500~2300g/molの分子量を有する。

30

【0033】

好適な成分e)は、モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分、例えばポリエーテルLB25(ブトキシポリエチレングリコール、分子量2250g/mol、Baye Material Science AG、德国)または500~1500g/molの分子量を有するメトキシポリエチレングリコール(例えばMPEG750、DOW Chemical Company、米国)などである。

【0034】

適当な成分f)は、モノアミン、ジアミン、ポリアミン、アミノアルコール、ジオール、トリオール、テトラオール、モノアルコール、ジ-またはトリ官能性ポリエーテル、二官能性ポリカーボネートポリオール、例えばヒドラジン(水和物)、アジピン酸ジヒドラジド、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ブチルグリコール、ブチルジグリコールまたはメトキシプロパノール、2-エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ポリプロピレンオキシドジオールまたはトリオールまたはポリTHFジオールまたは600~3000g/molの分子量を有する脂肪族ポリカーボネートジオールまたは上記の混合物またはこれらと他の成分f)との混合物であってよい。

40

【0035】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体を製造するために、種々の方法を原則として用いることができる。

50

【0036】

本発明は、第1工程において、ポリオール成分a)および酸成分b)を、NCO価が0%に達するまでポリイソシアネート成分d)と反応させ、第2工程において、該反応生成物を、IR分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで無水物成分c)と80～180で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および/または補助物質を添加し、分散を、ポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって行うことを特徴とする、本発明によるポリエスチル-ポリウレタン分散体の製造のための方法(I)を提供する。

【0037】

ヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分e)または必要に応じて成分f)を用いる場合には、これらは、本発明による方法(I)の第1工程において成分a)、b)およびd)と反応させる。

10

【0038】

本発明による方法(I)では、有機溶媒を必要に応じて既に存在させてよく、または適当な触媒を第1工程において添加してよい。次いで、過剰量の溶媒を完全にまたは部分的に蒸留によって分離することができる。

【0039】

本発明による方法(I)の他の実施態様では、ポリオール成分a)の全量の部分量を第1工程において酸成分b)とポリイソシアネート成分d)と反応させ、第2工程においてポリオール成分a)の残存する量を添加し、成分a)の全量の15～75重量%、好適には25～60重量%を第1反応工程に用いる。この手順は好適である。

20

【0040】

本発明はまた、第1工程において、ポリオール成分a)を、IR分光法によって無水物のバンドがもはや検出されなくなるまで無水物成分c)と80～180で反応させ、第2工程において、該反応生成物を、NCO価が0%に達するまで酸成分b)およびポリイソシアネート成分d)と反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および/または補助物質を添加し、分散を、水をポリマーに添加することによって、またはポリマーを水に添加することによって実施することを特徴とする、本発明によるポリエスチル-ポリウレタン分散体の製造のための方法(II)を提供する。

【0041】

30

ヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分e)または成分f)を用いる場合には、これらを本発明による方法(II)の第2工程において反応させる。

【0042】

本発明により方法(II)では、有機溶媒または中和剤を必要に応じて既に存在させてよく、または適当な触媒を第2工程において添加してよい。次いで、過剰量の溶媒を完全にまたは部分的に蒸留によって分離することができる。

【0043】

本発明による方法(II)の他の実施態様では、ポリオール成分a)の全量の部分量を第1工程において無水物成分c)と反応させ、第2工程においてポリオール成分a)の残存する量を添加し、成分a)の全量の15～75重量%、好適には25～60重量%を第1反応工程に用いる。この手順はまた、方法(II)に好適である。

40

【0044】

適当な触媒は、例えば、ジブチルスズジラウレート、オクタン酸スズ(II)、ジブチルスズオキシド、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、亜鉛またはビスマス塩、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシリアルアミンまたはエチルジイソプロピルアミンなどである。

【0045】

適当な中和剤は、例えば、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ジメチルイソブロピルアミン、エチルジイソブロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-ア

50

ミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、アンモニア、ジメチルシクロヘキシルアミン、モルホリン、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムまたはこれらの混合物である。

【0046】

中和剤の合計量は、中和度が、組み込まれた酸基に基づいて、少なくとも 40 ~ 150 %、好適には 60 ~ 100 % であるように添加する。中和度は、本発明による分散体の pH が 6.7 ~ 7.3 であるように特に好適に選択する。

【0047】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の製造のための適当な溶媒は、原則として、イソシアネート非反応性である全ての溶媒であり、例えば、N - エチルピロリドン、N - メチルピロリドン、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、メトキシプロピルアセテート、Solvant Naphtha (登録商標)、アセトンまたはメチルエチルケトンなどである。酸無水物との反応後、他の溶媒、例えばブチルグリコール、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールまたはブチルジグリコールなどを添加してもよい。過剰量の溶媒は蒸留によって除去することができるが、蒸留は、減圧下、例えば 20 ~ 80 の温度で、蒸留水中または蒸留水による分散の間または後に行うことができる。しかしながら、好適には、溶媒は、本発明によって得られる分散体が 5 重量 % 以下の有機溶媒を含有するような量で添加する。

【0048】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の固形分量は 30 ~ 55 重量 %、好適には 35 ~ 45 重量 % である。

【0049】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は、LCS 計測によって決定された、10 ~ 300 nm、好適には 15 ~ 60 nm、好適には 15 ~ 40 nm の粒径を有する。

【0050】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は、他のイオン性または非イオン性の分散体と共に混合してもよく、また併用してもよく、例えば以下のものは原則として適当である：ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、他のポリエステル、ポリアクリレートおよび / またはコポリマー分散体。

【0051】

本発明はまた、本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物を提供する。

【0052】

被覆組成物は通常の補助物質および添加剤を含有することができる。補助物質および添加剤として、例えば、硬化剤、例えばカルボジイミド、ポリイソシアネート、ブロックトポリイソシアネート、ならびにアミノ硬化剤樹脂、例えば部分的または完全にエーテル化されたメラミン樹脂またはウレアホルムアルデヒド縮合生成物または硬化性アミノ樹脂、有機または無機の顔料またはアルミニウムフレークをベースとする金属顔料；フィラー、例えばカーボンブラック、シリカ、タルク、カオリン、パウダーとして、またはファイバーの形態のガラス、セルロースおよびこれらの混合物または、ラッカー、被覆剤および接着剤の製造における従来の他の添加剤、例えば界面活性剤、乳化剤、安定剤、沈降防止剤、UV 安定剤、消泡剤、酸化防止剤、皮張り防止剤、流動促進剤、増粘剤または殺菌剤などの混合物が挙げられる。

【0053】

本発明はまた、ラッカー、被覆剤、接着剤またはシーラントの製造のための本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の使用を提供する。

【0054】

本発明はまた、

A) 本発明によるヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体、

B) ブロックトポリイソシアネートまたは遊離イソシアネート基を含有するポリイソシア

10

20

30

40

50

ネットまたはアミノ硬化剤樹脂（前記ポリイソシアネットは必要に応じて親水的に修飾されていてもよい）

を含有する被覆組成物を提供する。

【0055】

適当なブロックトポリイソシアネットは、例えば、二官能性イソシアネット、例えばイソホロンジイソシアネット、ヘキサメチレンジイソシアネット、2,4-または2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネットまたはこれらの高分子量三量体、ビウレット、ウレタンまたはアロファネットなどと、ブロック剤、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アセトキシム、ブタノンオキシム、カプロラクタム、フェノール、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、ジメチルピラゾール、トリアゾール、ジメチルトリアゾール、アセト酢酸、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、t-ブチルベンジルアミン、シクロペニタノンカルボキシエチルエステル、ジシクロヘキシルアミンまたはt-ブチルイソプロピルアミンなどの反応生成物である。

10

【0056】

上記のブロックトポリイソシアネットは、親水性基、例えばカルボキシレート、スルホネットおよび/またはポリエチレンオキシド構造などを導入することにより水分散性形態に変換してもよく、そうすれば、本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体と組み合わせて使用することができる。上記のブロックトポリイソシアネットは、ヒドロキシ官能性またはアミノ官能性の成分、また、より高い分子量の成分、例えばジオール、トリオール、アミノアルコール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート並びにこれらの混合物または他の原料の混合物を併用して、調製することもできる。

20

【0057】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、80～230の温度で硬化させる焼付けラッカーおよび被覆剤の製造のために使用することができる。適用の好適な分野は、焼付けフィラー塗り、1コート塗り、石傷保護プライマーおよび着色上塗りである。

20

【0058】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、反応性二液型(2K)水性ポリウレタンラッカーおよび被覆剤の製造のために用いることができる。

30

【0059】

好適には、

- A) 60～98重量%の本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体、
- B) 必要に応じて親水的に修飾されていてよい、遊離イソシアネット基を含有するポリイソシアネット2～40重量%

を含有する、反応性二液型水性被覆組成物である。

【0060】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、原則として、幅広い種類の基材、特に金属、木材、セラミック、石、コンクリート、ピチューメン、ハードボード、ガラス、磁器、プラスチック、皮革または多くの異なった種類の繊維製品を、被覆、塗装、結合、処理および封止するのに適している。

40

【0061】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物は、極めて良好な加工性によって区別され、優れたフィルム外観および流動性、非常に小さいクレーター形成性、良好な耐性、バランスのよい水準の硬さ/弾性を示す被覆剤を提供する。

【0062】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は単独で基材に適用され、非常に良好な流動性を有し、欠陥またはクレーターを有さない透明コートが得られ、非常に大きいフィルム厚みが可能である。

【実施例】

50

【0063】

ポリエステルポリオール P E S 1)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、無水フタル酸 2486 g、トリメチロールプロパン 563 g、ネオペンチルグリコール 874 g およびジエチレングリコール 890 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4100 (錫触媒、A r k e m a I n c . 、米国) の存在下、190 で、酸価が 2.4 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 1) は、148 mg KOH / g 物質の O H 値を有する。

【0064】

ポリエステルポリオール P E S 2)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、イソフタル酸 1743 g、トリメチロールプロパン 563 g、ネオペンチルグリコール 1747 g およびアジピン酸 920 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4100 (錫触媒、A r k e m a I n c . 、米国) の存在下、190 で、酸価が 2.4 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 2) は、146 mg KOH / g 物質の O H 値を有する。

【0065】

ポリエステルポリオール P E S 3)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、無水フタル酸 932 g、トリメチロールプロパン 549 g、ジエチレングリコール 1765 g およびイソフタル酸 1743 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4100 (錫触媒、A r k e m a I n c . 、米国) の存在下、190 で、酸価が 2.1 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 3) は、136 mg KOH / g 物質の O H 値を有する。

【0066】

ポリエステルポリオール P E S 4)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 15 L 反応器中において、無水フタル酸 7104 g、トリメチロールプロパン 1568 g、ジエチレングリコール 5043 g およびひまし油 856 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4100 (錫触媒、A r k e m a I n c . 、米国) の存在下、190 で、酸価が 2.2 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 4) は、150 mg KOH / g 物質の O H 値を有する。

【0067】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 1)

ポリエステルポリオール P E S 4) 444 g、ジメチロールプロピオン酸 10 g およびポリエーテル L B 25 (モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量 2250 g / mol ; B a y e r M a t e r i a l S c i e n c e A G 、独国) 15.5 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート 12.8 g およびヘキサメチレンジイソシアネート 38.6 g の混合物を、120 で、N C O 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g およびさらなるポリエステルポリオール P E S 4) 444 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出できなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 113 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 52 g で中和し、蒸留水 1246 g を添加することによって分散する。

固体分 41.2 % 、p H 値 6.8 および平均粒度 27 nm を有する P E S - P U R 分散体 1) を得る。

【0068】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 2)

ポリエステルポリオール P E S 2) 443 g、ジメチロールプロピオン酸 10 g および

10

20

30

40

50

ポリエーテル L B 25 (モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量 2250 g / mol ; Bayer MaterialScience AG、独国) 7.7 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート 12.8 g およびヘキサメチレンジイソシアネート 38.6 g の混合物を、120 で、NCO 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加し、次いで N - エチルピロリドン 56 g を添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなるポリエステルポリオール PES 4) 442 g および N - エチルピロリドン 28 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (IR) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 28 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 55 g で中和し、蒸留水 1230 g を添加することによって分散する。

固体分 43.2 %、pH 値 7.3 および平均粒度 19 nm を有する PES - PUR 分散体 2) を得る。

【0069】

酸性化されたヒドロキシ官能性 PES - PUR 分散体 3)

ポリエステルポリオール PES 1) 437 g、ジメチロールプロピオン酸 10 g およびポリエーテル L B 25 (モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量 2250 g / mol ; Bayer MaterialScience AG、独国) 7.8 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート 12.8 g およびヘキサメチレンジイソシアネート 38.6 g の混合物を、120 で、NCO 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加し、次いで N - エチルピロリドン 55 g を添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなるポリエステルポリオール PES 1) 436 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (IR) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 55 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 55 g で中和し、蒸留水 1217 g を添加することによって分散する。

固体分 41.1 %、pH 値 7.3 および平均粒度 24 nm を有する PES - PUR 分散体 3) を得る。

【0070】

酸性化されたヒドロキシ官能性 PES - PUR 分散体 4)

ポリエステルポリオール PES 3) 476 g、ジメチロールプロピオン酸 10 g およびポリエーテル L B 25 (モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量 2250 g / mol ; Bayer MaterialScience AG、独国) 7.8 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート 31.9 g およびヘキサメチレンジイソシアネート 24.2 g の混合物を、120 で、NCO 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加し、次いで N - エチルピロリドン 57 g を添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなるポリエステルポリオール PES 3) 475 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (IR) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 63 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80

に冷却し、ジメチルエタノールアミン 54 g で中和し、蒸留水 1320 g を添加することによって分散する。

固体分 40.2 %、pH 値 6.8 および平均粒度 21 nm を有する PES - PUR 分散体 4) を得る。

【0071】

酸性化されたヒドロキシ官能性 PES - PUR 分散体 5)

ポリエステルポリオール PES 4) 402 g、66 g / モルの OH 値を有するアジピン酸 / ヘキサンジオール / ネオペンチルグリコールポリエステル 69 g およびジメチロールプロピオン酸 11.3 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計

10

20

30

40

50

量投入し、100で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート37.3gおよびヘキサメチレンジイソシアネート18.8gの混合物を、120で、NCO含有量が0%になるまで搅拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸57.4g、さらなるポリエステルポリオールPES4)433gを添加し、160に加熱し、赤外線(IRR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで搅拌する。次に、ブチルグリコール114gを搅拌しながら添加し、該混合物を、80に冷却し、ジメチルエタノールアミン53gで中和し、蒸留水1253gを添加することによって分散する。

固体分43.0%、pH値6.7および平均粒度23nmを有するPES-PUR分散体5)を得る。

10

【0072】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体6)

ポリエステルポリオールPES4)261gおよびジメチロールプロピオン酸6.8gを、搅拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4L反応容器に計量投入し、100で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート37.5gを、120で、NCO含有量が0%になるまで搅拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸34.1gおよびさらなるポリエステルポリオールPES4)261gを添加し、160に加熱し、赤外線(IRR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで搅拌する。次に、ブチルグリコール66gを搅拌しながら添加し、該混合物を、80に冷却し、ジメチルエタノールアミン31gで中和し、蒸留水635gを添加することによって分散する。

20

固体分44.3%、pH値6.7および平均粒度25nmを有するPES-PUR分散体6)を得る。

20

【0073】

適用試験結果：

流出試験：

PER-PUR分散体1)、2)、3)、4)、5)および6)を、20%水を添加することによってそれぞれ希釈し、これらの希釈溶液を、該溶液が流動できるように清浄ガラス板上にそれぞれ注ぐ。次いで、流動性(評価：適切=OK、不適切=OKでない)およびクレーター形成性(評価：m=クレーターの量(m1=クレーター無しまたは極めて少ないクレーター)～(m5=極めて多いクレーター)/およびg=クレーターの寸法(g1=クレーター無しまたは極めて小さいクレーター)～(g5=極めて大きいクレーター))の目視評価を行う。

30

【0074】

流出試験 PES-PUR分散体1) クレーター：m1/g1、流動性：OK

流出試験 PES-PUR分散体2) クレーター：m1/g1、流動性：OK

流出試験 PES-PUR分散体3) クレーター：m1/g1、流動性：OK

流出試験 PES-PUR分散体4) クレーター：m1/g1、流動性：OK

流出試験 PES-PUR分散体5) クレーター：m1/g1、流動性：OK

流出試験 PES-PUR分散体6) クレーター：m1/g2、流動性：OK

40

【0075】

透明ラッカーをポリエステル-ポリウレタン分散体から製造する：

PES-PUR分散体1)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体1)207g、15.5gのMaprenal(登録商標)MF904(メラミン樹脂、Ineos Melamins GmbH、フランクフルト、德国)；1.7gのAdditol(登録商標)XW395(湿潤添加剤、Cytex Surface Specialties、米国)、1.7gのSurfynol(登録商標)104E(界面活性剤、Air Products Chemicals Europe B.V.、オランダ)、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.5gおよび蒸留水58gである。

50

【0076】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分35%および38秒のISO 5に従う流動時間有する。流動時間は10日間40での貯蔵後でさえ安定である。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、113秒のDIN 53157に従うペンジュラム硬度および0123の部分溶解性*で得る。

*部分溶解性試験：4つの異なった溶媒への各1分間の硬化ラッカーフィルムの暴露評価：0=異常は検出されない、1=軽微な軟化（可逆）、2=中程度な軟化（可逆）、3=著しい軟化、4=ラッカーへ軽微な損傷、5=ラッカーが浮き上がる。

【0077】

PES-PUR分散体2)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体2)197g、15.5gのMaprenal（登録商標）MF904；1.7gのAdditol（登録商標）XW 395、1.7gのSurfynol（登録商標）104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液3.9gおよび蒸留水20gである。

【0078】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分42%および40秒のISO 5に従う流動時間有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、168秒のペンジュラム硬度および2222の部分溶解性で得る。

【0079】

PES-PUR分散体3)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体3)207g、15.5gのMaprenal（登録商標）MF904；1.7gのAdditol（登録商標）XW 395、1.7gのSurfynol（登録商標）104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.5gおよび蒸留水35gである。

【0080】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分38%および32秒のISO 5に従う流動時間有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、224秒のペンジュラム硬度および0124の部分溶解性で得る。

【0081】

144時間硬化後の鋼板へのラッカーのDIN 53167に従う塩噴霧試験により、わずか13mmのラッカーフィルムにおけるカット上のクリープ腐食が生じる。

【0082】

PES-PUR分散体4)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体4)211.4g、15.5gのMaprenal（登録商標）MF904；1.7gのAdditol（登録商標）XW 395、1.7gのSurfynol（登録商標）104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液5.2gおよび蒸留水34gである。

【0083】

PES-PUR分散体5)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体5)198g、15.5gのMaprenal（登録商標）MF904；1.7gのAdditol（登録商標）XW 395、1.7gのSurfynol（登録商標）104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液5.2gおよび蒸留水52gである。

【0084】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分37%および41秒のISO 5に従う流動時間有する。40日間40での貯蔵後でさえ、流動時間はほとんど変化しない（3

10

20

30

40

50

7秒）。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、104秒のベンジュラム硬度および0134の部分溶解性で得る。

【0085】

硬化剤としてメラミンを有するPES-PUR分散体6)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体6)170.5g、29.4gのCymel(登録商標)328(メラミン硬化剤樹脂、Cytec Industries、米国)、1.7gのAdditol(登録商標)XW395、1.7gのSurfynol(登録商標)104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.1gおよび蒸留水53gである。

【0086】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分39%および41秒のISO5に従う流動時間有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、198秒のベンジュラム硬度および0000の部分溶解性で得る。

【0087】

硬化剤としてブロックトイソシアネートを有するPES-PUR分散体6)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体6)100g、97.1gのBayhydur(登録商標)BL5140(ブロックトポリイソシアネート基を有する分散体、Bayer Material Science、レーフエルクーゼン、独国)；1.7gのAdditol(登録商標)XW395、1.7gのSurfynol(登録商標)104E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.1gおよび蒸留水53gである。

【0088】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分36%および40秒のISO5に従う流動時間有する。焼付け後、高弾性ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、171秒のベンジュラム硬度および0333の部分溶解性で得る。

【0089】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140で焼付けする。該ラッカーは、固形分37%および31秒のISO5に従う流動時間有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、207秒のベンジュラム硬度および0022の部分溶解性で得る。

【0090】

144時間の塩噴霧試験により、18mmのラッカーフィルムにおけるカット上のクリープ腐食が生じる。

【0091】

PES-PUR分散体1)からの着色ラッカー(着色度100%)

成分は、99.5gの顔料ペースト、PES-PUR分散体1)119g、9.5gのMaprenal(登録商標)MF904、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液1.8gおよび蒸留水32gであり、ビードミル中において粉碎する。

【0092】

次いで、ラッカーフィルムを適用し、8分間室温で、10分間80、次いで22分間165で硬化させる。該ラッカーは、固形分49%および40秒のISO5に従う流動時間有する。焼付け後、ラッカーフィルムを、極めて良好なフローおよびフィルム外観、140秒のベンジュラム硬度および1122の部分溶解性で得る。ガードナー光沢度は78%(60°)である。エリクセン押込は9.5mmであり、衝撃試験の値は>80/>80(イン/アウト)であり、DIN53151によるクロスカット試験(0=最も好ましい値、5=最も好ましくない値)は0である。

【0093】

144時間の鋼板への塩噴霧試験により、13mmのラッカーフィルムにおける傷上の

10

20

30

40

50

クリープ腐食が生じる。

【0094】

電気泳動ラッカー層、PES-PUR分散体1)に基づく上記の着色ラッカーによるフィラー、ブリリアントブラック色のベースコートおよび透明ラッカーからなる完全ラッカーリーについて、石傷試験を非常に良好な結果で実施する：

【0095】

DIN 55996-1/BによるVDA衝撃(2×500g、2バール、45°)：
衝撃度(評価0～5、0=最も好ましい値)=1.5、分離の主な水準=電気泳動ラッカーリー

【0096】

DIN 55996-2によるBMWウェッジ(3バール、-20°)：
傷寸法(mm)=2.1、分離の主な水準=電気泳動ラッカーリー

10

【0097】

DIN 55996-3によるDC衝撃(250km/h、-20°)：
傷寸法(mm):2、分離の主な水準=金属板

【0098】

ポリエステルポリオール PES5)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する5L反応器中において、イソフタル酸1570g、トリメチロールプロパン576g、ネオペンチルグリコール1789gおよびアジピン酸1146gを、2gの触媒Fascat(登録商標)4100(錫触媒、Arkema Inc.、米国)の存在下、190°で、酸価が2.2に達するまでエステル化する。ポリエステルPES5)は、155mg KOH/g物質のOH価を有する。

20

【0099】

ポリエステルポリオール PES6)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する5L反応器中において、無水フタル酸2279g、トリメチロールプロパン590g、ネオペンチルグリコール698g、ジエチレングリコール1166gおよびアジピン酸321gを、2gの触媒Fascat(登録商標)4100(錫触媒、Arkema Inc.、米国)の存在下、190°で、酸価が2.4に達するまでエステル化する。ポリエステルPES6)は、149mg KOH/g物質のOH価を有する。

30

【0100】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体7)

ポリエステルポリオールPES5)448g、10gのポリエーテルLB25およびN-エチルピロリドン55.8を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4L反応容器に計量投入し、100°で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート48.3gを、120°で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸57.3g、さらなるポリエステルポリオールPES5)448gを添加し、160°に加熱し、赤外線(IR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール55gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80°に冷却し、ジメチルエタノールアミン50.8gで中和し、蒸留水1190gを添加することによって分散する。

40

固体分42.7%、pH値7.2および平均粒度23nmを有するPES-PUR分散体7)を得る。

【0101】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体8)

ポリエステルポリオールPES6)448g、ジメチロールプロピオン酸6.8gおよびN-エチルピロリドン55.8gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4L反応容器に計量投入し、100°で均質化する。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート48.3gの混合物を、120°で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加

50

する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなるポリエステルポリオール P E S 6) 44.8 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 55 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 54 g で中和し、蒸留水 1290 g を添加することによって分散する。

固体分 41.7%、p H 値 7.1 および平均粒度 25 nm を有する P E S - P U R 分散体 8) を得る。

【 0102 】

P E S - P U R 分散体 7) からの透明ラッカー :

成分は、分散体 7) 199 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) M F 904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) X W 395、1.7 g の Surlynol (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの 10% 水溶液 5.1 g および蒸留水 26 g である。

【 0103 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固体分 40% および 41 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、88 秒のベンジュラム硬度および 2224 の部分溶解性で得る。

【 0104 】

144 時間の塩噴霧試験により、20 mm のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。

【 0105 】

P E S - P U R 分散体 8) からの透明ラッカー :

成分は、分散体 8) 204 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) M F 904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) X W 395、1.7 g の Surlynol (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの 10% 水溶液 4.5 g および蒸留水 46 g である。

【 0106 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固体分 37% および 40 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、162 秒のベンジュラム硬度および 1124 の部分溶解性で得る。

【 0107 】

144 時間の塩噴霧試験により、10 mm のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。

【 0108 】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 9)

ポリエステルポリオール P E S 5) 581 g、7.8 g のポリエーテル L B 25、10 g のジメチロールプロピオン酸および 24 Proglide (登録商標) D M M (グリコールエーテル溶媒、D O W、U K) を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート 48.3 g を、120 で、N C O 含有量が 0% になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなる 315 g のポリエステルポリオール P E S 5) を添加し、160 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 95 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 51 g で中和し、蒸留水 1190 g を添加することによって分散する。

固体分 42%、p H 値 7.1 および平均粒度 25 nm を有する分散体 9) を得る。

【 0109 】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 10)

10

20

30

40

50

ポリエステルポリオールP E S 5) 4 4 8 g 、無水トリメリット酸 5 7 . 3 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、1 6 0 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、該混合物を 1 1 0 に冷却し、S o l v e s s o (登録商標) 1 0 0 (炭化水素混合物、E x x o n M o b i l e 、米国) 2 4 . 5 g 、ポリエステルポリオールP E S 5) 4 4 8 g 、7 . 8 g のポリエーテルL B 2 5 および 1 0 g のジメチロールプロピオン酸を計量し、均質化する。次に、イソホロンジイソシアネート 6 3 . 8 g を、1 3 5 で、N C O 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加する。次に、ブチルグリコール 9 6 . 4 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、8 0 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 5 2 g で中和し、蒸留水 1 2 0 0 g を添加することによって分散する。

10

固体分 4 2 % 、p H 値 7 . 3 および平均粒度 2 5 n m を有する分散体 1 0) を得る。

【 0 1 1 0 】

P E S - P U R 分散体 9) からの透明ラッカー :

成分は、P E S - P U R 分散体 9) 2 0 2 g 、1 5 . 5 g のM a p r e n a l (登録商標) M F 9 0 4 ; 1 . 7 g のA d d i t o l (登録商標) X W 3 9 5 、1 . 7 g のS u r f y n o l (登録商標) 1 0 4 E 、ジメチルエタノールアミンの 1 0 % 水溶液 6 . 3 g および蒸留水 2 9 g である。

【 0 1 1 1 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 1 0 分間蒸発させた後、3 0 分間 1 4 0 で焼付けする。該ラッカーは、固体分 3 9 % および 3 7 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。4 0 日間 4 0 での貯蔵後でさえ、流動時間はほとんど変化しない (3 7 秒) 。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、1 3 2 秒のペンジュラム硬度および 2 2 4 4 の部分溶解性で得る。

20

【 0 1 1 2 】

1 4 4 時間の塩噴霧試験により、1 2 m m のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。ブロックトポリイソシアネート硬化剤 (B a y h y d u r (登録商標) B L 5 1 4 0) との組み合わせにより、4 0 での貯蔵の際に安定性であるラッカーを、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および 1 3 5 秒のペンジュラム硬度および > 9 m m のエリクセン押込を有するフィルムと同様に得る。

30

【 0 1 1 3 】

P E S - P U R 分散体 1 0) からの透明ラッカー :

成分は、P E S - P U R 分散体 9) 2 0 2 g 、1 5 . 5 g のM a p r e n a l (登録商標) M F 9 0 4 ; 1 . 7 g のA d d i t o l (登録商標) X W 3 9 5 、1 . 7 g のS u r f y n o l (登録商標) 1 0 4 E 、ジメチルエタノールアミンの 1 0 % 水溶液 3 . 2 g および蒸留水 2 4 g である。

【 0 1 1 4 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 1 0 分間蒸発させた後、3 0 分間 1 4 0 で焼付けする。該ラッカーは、固体分 4 0 % および 4 2 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、1 7 3 秒のペンジュラム硬度および 2 2 4 4 の部分溶解性で得る。

40

【 0 1 1 5 】

1 4 4 時間の塩噴霧試験により、1 7 m m のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。ブロックトポリイソシアネート硬化剤 (B a y h y d u r (登録商標) B L 5 1 4 0) との組み合わせにより、4 0 での貯蔵の際に安定性であるラッカーを、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および 1 9 5 秒の極めて高いペンジュラム硬度を有するフィルムと同様に得る。

【 0 1 1 6 】

全体的に考察すると、本発明によるP E S - P U R 分散体は安価であり、種々の硬化剤を組み合わせた際、4 0 での貯蔵の場合でさえ安定性であり、塗布および焼付け後、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および可変的に調節可能な硬度 / 弹性比を

50

有するラッカーおよび被覆剤を生じさせる分散体を簡単に製造する。溶媒耐性も広い範囲内で可変であり、該分散体は、例えば高品質焼付けフィラーまたは石傷保護被覆剤の製造に適している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2008/003634
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/34 C09D175/06		
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		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 669 352 A (BAYER) 30 August 1995 (1995-08-30) page 3, line 1 - page 5, line 55; claims 1-5; examples -----	1, 9, 11, 12
A	EP 0 427 028 A (BAYER) 15 May 1991 (1991-05-15) cited in the application page 2, line 47 - page 5, line 1; claims 1-8; examples -----	1, 9, 11, 12
<input 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 *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 Juni 2008		Date of mailing of the International search report 27/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/003634

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0669352	A 30-08-1995	AT CA DE ES JP JP	174355 T 2143026 A1 4406159 A1 2124444 T3 3662622 B2 7247333 A	15-12-1998 26-08-1995 31-08-1995 01-02-1999 22-06-2005 26-09-1995
EP 0427028	A 15-05-1991	CA DE ES JP JP US	2026499 A1 3936288 A1 2059949 T3 2888959 B2 3162469 A 5126393 A	02-05-1991 02-05-1991 16-11-1994 10-05-1999 12-07-1991 30-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/003634

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/34 C09D175/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D
--

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	EP 0 669 352 A (BAYER) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 3, Zeile 1 – Seite 5, Zeile 55; Ansprüche 1-5; Beispiele	1,9,11, 12
A	EP 0 427 028 A (BAYER) 15. Mai 1991 (1991-05-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 47 – Seite 5, Zeile 1; Ansprüche 1-8; Beispiele	1,9,11, 12

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum 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
A Veröffentlichung, die der allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher 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
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)	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Juni 2008	27/06/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, Andreas
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/003634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0669352	A	30-08-1995	AT	174355 T		15-12-1998
			CA	2143026 A1		26-08-1995
			DE	4406159 A1		31-08-1995
			ES	2124444 T3		01-02-1999
			JP	3662622 B2		22-06-2005
			JP	7247333 A		26-09-1995
EP 0427028	A	15-05-1991	CA	2026499 A1		02-05-1991
			DE	3936288 A1		02-05-1991
			ES	2059949 T3		16-11-1994
			JP	2888959 B2		10-05-1999
			JP	3162469 A		12-07-1991
			US	5126393 A		30-06-1992

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 D 5/00 (2006.01) C 0 9 D 5/00 D

(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,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,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,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72) 発明者 ハラルト・ブルム

ドイツ連邦共和国デー - 9 7 8 4 0 ハーフェンローア、ベルクシュトラーセ 11 番

(72) 発明者 ハイノ・ミューラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、オプラデナー・シュトラーセ 129 番

F ターム(参考) 4F070 AA47 AC12 AC36 AC46 AE28 AE30 CA03 CA12 CA13 CB12
4J029 AA05 AB04 AC03 AE12 AE13 AE16 BF09 BF25 BF26 BH01
CA06 CB05 CH01 DA10 EF01 FC05 FC16 FC17 FC36 FC45
HA01 HA05 HB01 HB06 HB07 HD01 HD07 KB13 KB15 KB16
KB17 KB18 KB22 KB23 KB26 KC05
4J038 DA112 DA162 DD011 DD041 DG001 DG111 DG261 DG301 DG331 GA06
KA03 KA04 MA10 NA01 NA03 NA11 NA24 NA26 NA27 PA07
PA19