

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6315833号
(P6315833)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8G 18/61	(2006.01) CO8G 18/61
CO8G 18/28	(2006.01) CO8G 18/28
CO9D 175/04	(2006.01) CO9D 175/04
CO9D 183/04	(2006.01) CO9D 183/04

請求項の数 12 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2015-523495 (P2015-523495)	(73) 特許権者	513277278 オールネックス オーストリア ゲーエム ペーハー
(86) (22) 出願日	平成25年7月16日 (2013.7.16)	(74) 代理人	オーストリア国 アー - 8402 ヴ エルンドルフ、ブンデスシュトラーセ 1 75
(65) 公表番号	特表2015-528843 (P2015-528843A)	(72) 発明者	110000855 特許業務法人浅村特許事務所 アルツ、アントン
(43) 公表日	平成27年10月1日 (2015.10.1)	(72) 発明者	オーストリア国、ノイ - ティルミッヂ 、アルツヴェク 13
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/065030	(72) 発明者	ハラー、ロベルト オーストリア国、グラーツ、ペンションズ ヴェク 12/16
(87) 國際公開番号	W02014/016171		
(87) 國際公開日	平成26年1月30日 (2014.1.30)		
審査請求日	平成28年3月17日 (2016.3.17)		
(31) 優先権主張番号	12177619.9		
(32) 優先日	平成24年7月24日 (2012.7.24)		
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水分散可能ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a a) 0.05 モル / kg から 1 モル / kg のシリコンの比物質量 $n(Si) / m(PU)$ と、

(c c) 0.8 モル / kg から 2 モル / kg の

$> N - CO - N <$ (式 I)

の尿素基の比物質量 $n(U) / m(PU)$ と

を有する水分散可能ポリウレタンであって、

それぞれの場合において、比物質量は、ポリウレタンの質量 $m(PU)$ に対する考慮される全体の物質の量 n の比として計算される、

水分散可能ポリウレタン。

【請求項 2】

(b b) 0.01 モル / kg から 0.5 モル / kg の、第三級脂肪族炭素原子 C^3 及び第四級脂肪族炭素原子 C^4 の比物質量の合計として測定される分岐度 $(n(C^3) + n(C^4)) / m(PU)$

をさらに有する、請求項 1 の水分散可能ポリウレタン。

【請求項 3】

(d d) 1 モル / kg から 4 モル / kg のヒドロキシル基の比物質量 $n(-OH) / m(PU)$

をさらに有する、請求項 1 又は 2 の水分散可能ポリウレタン。

10

20

【請求項 4】

400 g / モルの数平均分子量と、平均で 1 分子あたり 1 を超えるヒドロキシル基とを有するヒドロキシ官能ポリマー A_i の少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH から水素原子の除去により、少なくともヒドロキシ官能性ポリマー A_i に由来する構造ブロックを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、i は少なくとも 2 であり、ヒドロキシ官能ポリマー A_i の少なくとも 1 つはシリコン含有ポリオール A₁ である、水分散可能ポリウレタン。

【請求項 5】

- 少なくとも 1 つの酸基とそれに加え少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する酸 B₁ の少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH から水素原子の除去により、又は

10

- 少なくとも 1 つの酸基とそれに加え少なくとも 1 つの第一級又は第二級アミノ基を有する酸 B₁ の少なくとも 1 つのアミノ基 > NH から水素原子の除去により

誘導される構造ブロックを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

【請求項 6】

式 Q (N C O)_j の多官能性イソシアネート C (式中、Q は 4 から 40 の炭素原子を有する少なくとも 2 個の炭化水素ラジカルであり、j は少なくとも 2 の整数である) に由来する構造ブロック、及びさらに、これらの多官能性イソシアネートのいずれかに由来するイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート、及びウレトジオンを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、前記多官能性イソシアネートは、脂肪族、脂環族、芳香族、又は芳香脂肪族でもよく、前記構造ブロックは、構造 - (C O - N H -)_{j-i} - Q - (N = C = O)_i を有し、水分散可能ポリウレタン中に存在するすべての分子にわたる i の平均は、0 から j - 0.001 の値をとる、水分散可能ポリウレタン。

20

【請求項 7】

ヒドロキシアミン D のヒドロキシル基 - OH 又アミノ基 > NH の少なくとも 1 つから水素原子の除去により、ヒドロキシアミン D に由来する構造ブロックを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、ヒドロキシアミン D は少なくとも 1 つの第一級又は第二級アミノ基と少なくとも 1 つのヒドロキシ基を有し、ヒドロキシアミン D は、1 つ又はそれより多い第一級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第一級ヒドロキシル基、1 つ又はそれより多い第二級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第一級ヒドロキシル基、1 つ又はそれより多い第一級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第二級又は第三級ヒドロキシル基、又は 1 つ又はそれより多い第二級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第二級又は第三級ヒドロキシル基、を有する脂肪族化合物である、水分散可能ポリウレタン。

30

【請求項 8】

1 分子あたり少なくとも 2 つのヒドロキシル基及び 400 g / モル未満のモル質量を有する多水酸基アルコール E の少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH から水素原子の除去により、多水酸基アルコール E に由来する構造ブロックを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

【請求項 9】

少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH 又はアミノ基 > NH から水素原子の除去により、少なくとも 2 つのアミノ基を有する多官能性アミン F に由来する構造ブロックを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

40

【請求項 10】

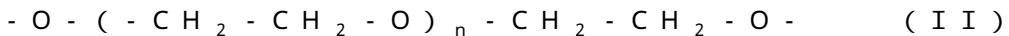
請求項 1 ~ 9 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンの製造方法であって、

a. 少なくとも 400 g / モルの数平均分子量と、平均で 1 分子あたり 1 を超えるヒドロキシル基とを有するヒドロキシ官能性ポリマー A_i の混合物 A を製造するステップであって、ヒドロキシ官能性ポリマー A_i の少なくとも 1 つは、シリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマー A₁ である、ステップと、

b. (b₁) 少なくとも 1 つの酸基とそれに加え少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する酸である、又は少なくとも 1 つの酸基とそれに加え少なくとも 1 つの第一級又は第二

50

級アミノ基を有する酸である、酸B1、及び(b2)式II



(式中、nは1から100)に従うオリゴオキシエチレン基、及び少なくとも1つのヒドロキシ基を有するポリエーテルB2、のいずれか又は両方とともに、あるいは、

(b3)少なくとも1つのヒドロキシル基又は第一級又は第二級アミノ基と、第三級アミノ基である少なくとも1つの塩基性基とをさらに有する塩基性化合物B3、及び(b4)式II



(式中、nは1から100)に従うオリゴ-オキシエチレン基及び少なくとも1つのヒドロキシル基を有するポリエーテルB2、のいずれか又は両方とともに、

ポリマー混合物Aを混合するステップと、

c.ステップbで製造された混合物のヒドロキシル基の少なくとも90%がイソシアネート成分Cとの反応によって消費されるまで、ステップbで製造された混合物を、1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも1つの多官能性イソシアネートCと反応させるステップであって、イソシアネート基の量は、ステップbで製造された混合物に存在するヒドロキシル基の数に対する成分C中のイソシアネート基の数の比が、2:1から1.1:1である、ステップと、

d.ステップcの反応混合物に、少なくとも1つの第一級又は第二級アミノ基及び少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つのヒドロキシアミンDと、1分子あたり少なくとも2つのヒドロキシル基を有する多水酸基アルコールEと、少なくとも2つのアミノ基を有する多官能性アミンFとを加えるステップであって、前記アミノ基のそれぞれ第一級及び第二級アミノ基から選択される、ステップと、

e.ステップdの反応混合物を水に分散させるステップと

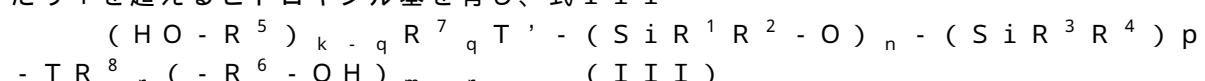
を含み、

反応物A、A1、B1、B2、B3、C、D、E及びFの量は、得られるポリウレタンPUが、請求項1に記載の条件(aa)と(cc)とを少なくとも満たすように選択される、

方法。

【請求項11】

請求項10の方法であって、ヒドロキシ官能性ポリマーの混合物Aは、平均で1分子あたり1を超えるヒドロキシル基を有し、式III



のシリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマーA1を、1~60%の質量分率で有し、

式中、

R¹は直線状又は分岐状でもよい1から10の炭素原子を有するアルキル、又は1から10の炭素原子を有する1つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシ基で置換されてもよい6から20の炭素原子を有するアリールであり、そして後者のアルキル又はアルコキシ基は直線状又は分岐状でもよく、

R²はR¹と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R³はR¹と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R⁴はR¹と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R⁵は直線状又は分岐状でもよい1から10の炭素原子を有するアルキレン基であり、1から10の炭素原子を有する1つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシル基で置換されてもよく、そして後者のアルキル又はアルコキシル基は直線状又は分岐状でもよく、

R⁶はR¹と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R⁷は、水素原子、1から20の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル基、並びに各々独立して6から30の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

R⁸は、水素原子、1から20の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル

10

20

30

40

50

基、並びに各々独立して 6 から 30 の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

T は、直接結合、若しくは $m + 1$ 結合部位を有する O、N からなる群から選択される原子、又は T が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $m + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、m は 1 から 4 でもよく、O の場合は 1 であり、N の場合は 2 であり、r は 0 から $m - 1$ の整数であり、もし p が 0 なら、T は O でなく、

T' は、直接結合、若しくは $k + 1$ 結合部位を有する O、N からなる群から選択される原子、又は T' が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $k + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、k は 1 から 4 でもよく、O の場合は 1 であり、N の場合は 2 であり、q は 0 から k の整数であり、

n は 2 から 100 であり、そして、

p は 0 又は 1 である、

方法。

【請求項 12】

コーティング組成物の製造のための請求項 1 ~ 9 の水分散可能ポリウレタンの使用方法であって、水分散可能ポリウレタンに、湿潤剤、消泡剤、反固定剤、レベリング剤、殺生物剤、及び融合助剤、の群から選択される少なくとも 1 つの添加剤を混合して、バインダー混合物を形成するステップと、このように製造された前記バインダー混合物を、封止及び未封止イソシアネート、親水性封止及び未封止イソシアネート、アミノ樹脂架橋剤、アルコキシカルボニルアミノトリアジン、フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 つの架橋剤とを組み合わせるステップと、バインダーと架橋剤との混合物を、噴霧、浸漬、ブラッシング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、又はローラー・コーティングにより基材に塗布するステップと、塗布した基材を、任意選択的に高温で、乾燥させて、基材上にコーティングフィルムを形成するステップと、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水分散可能ポリウレタンに関する。さらに本発明はその製造方法及び製造した分散体の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンの分散体は、例えば米国特許 5,334,651 で知られている。これらのポリウレタンは、多官能性イソシアネート、少なくとも 400 g / モルの数平均モル質量を有するポリオール、及びイソシアネート基に対して反応性を有する少なくとも 2 つの基と、アニオン形成できる少なくとも 1 つの基とを有する化合物との反応生成物に基づいている。前記原料は反応して、イソシアネート官能性プレポリマーを形成し、そして、このプレポリマーは、第二ステップで、低モル質量ポリオールの少なくとも 1 つと、1 つの活性水素又は複数の活性水素を有する化合物と反応する。これらの活性水素は、イソシアネート基に対する反応性が異なる。これらのポリウレタンは少なくとも第二ステップの反応に起因してヒドロキシ官能性である。そして、その分散体は、イソシアネート架橋剤で硬化して、堅くそして強いフィルムを与える。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

これらのポリウレタンから製造されるコーティングフィルムは、特に、それらの耐溶媒性及び汚れ及び落書きに対する耐性の点で、まで改善の余地がある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明を導く調査で明らかになったのは、以下のことである。すなわち、ヒドロキシル基の 比物質量 と、尿素基の 比物質量 と、ヒドロキシ官能性ポリウレタンを構成する分子に

10

20

30

40

50

おける分岐度との所望の組み合わせ、並びに、開始材料又は遊離体の特別な選択が、適合した架橋剤 2 - パック組成の前記ポリウレタンから製造されるコーティングフィルムのケーニッヒ方法によって測定される硬度、落書き抑制特性、耐溶媒性をもたらす。

【0005】

従って、本発明は、

(a a) 0.05モル/kgから1モル/kgのシリコンの比物質量 $n(Si)/m(PU)$ と、

(c c) 0.8モル/kgから2モル/kgの
 $>N-CO-N<$ (式I)

の尿素基の比物質量 $n(U)/m(PU)$ とを有する水分散可能ポリウレタンであって、それぞれの場合において、比物質量は、ポリウレタンの質量 $m(PU)$ に対する考慮される全体の物質(例えば、Si及びCのような元素、及び $>N-CO-N<$ 及び-OHのような基)の総量 n の比として計算される、水分散可能ポリウレタンに関する。 10

【発明を実施するための形態】

【0006】

好ましい態様として、前記ポリウレタンは、

(b b) 0.01モル/kgから0.5モル/kgの、第三級脂肪族炭素原子C³及び第四級脂肪族炭素原子C⁴の比物質量の合計として測定される分岐度($n(C^3) + n(C^4)$) $/m(PU)$ 、及び

(d d) 1モル/kgから4モル/kgのヒドロキシル基の比物質量 $n(-OH)/m(PU)$

の1つ又は両方さらに有してもよい。 20

【0007】

本発明は、本発明による水分散可能ポリウレタンの製造方法であって、

a. 少なくとも400g/molの数平均分子量と、平均で1分子あたり1を超えるヒドロキシル基とを有するヒドロキシ官能性ポリマーA₁の混合物Aを製造するステップであって、ヒドロキシ官能性ポリマーA₁の少なくとも1つは、シリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマーA₁である、ステップと、

b. (b1) 少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシル基又は第一級又は第二級アミノ基と、少なくとも1つの酸基とを有する、ヒドロキシ官能性又はアミノ官能性酸B₁、及び(b2)式II 30

$-O-(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-O-$ (II)

(式中、nは1から100)に従うオリゴオキシエチレン基、及び少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシ基を有するポリエーテルB₂、のいずれか又は両方とともに、あるいは、(b3) 少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシル基又は第一級又は第二級アミノ基と、好ましくは第三級アミノ基である少なくとも1つの塩基性基とを有するヒドロキシ官能性又はアミノ官能性塩基性化合物B₃、及び(b4)式II

$-O-(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-O-$ (II)

(式中、nは1から100)に従うオリゴ-オキシエチレン基及び少なくとも1つ、好ましくは2つのヒドロキシル基を有するポリエーテルB₂、のいずれか又は両方とともに、ポリマー混合物Aを混合するステップと、 40

c. ステップbで製造された混合物のヒドロキシル基の少なくとも90%がイソシアネート成分Cとの反応によって消費されるまで、ステップbで製造された混合物を、1分子あたり少なくとも2つのイソシアネート基を有する少なくとも1つの多官能性イソシアネートCと反応させるステップであって、イソシアネート基の量は、ステップbで製造された混合物に存在するヒドロキシル基の数に対する成分C中のイソシアネート基の数の比が、2:1から1.1:1であるステップと、

d. ステップcの反応混合物に、少なくとも1つの第一級又は第二級アミノ基及び少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つのヒドロキシアミンDと、1分子あたり少なくとも2つのヒドロキシル基を有する多水酸基アルコールEと、少なくとも2つ 50

のアミノ基を有する多官能性アミン F とを加えるステップであって、前記アミノ基のそれぞれは、第一級及び第二級アミノ基から選択される、ステップと、

e. ステップ d の反応混合物を水に分散させるステップとを含み、

反応物 A、A 1、B 1、B 2、B 3、C、D、E 及び F の量は、得られるポリウレタン PU が、詳細に上述に記載されている条件 (a a) と (c c) とを少なくとも満たすように選択され、任意選択的に条件 (b b) と (d d) とも満たす方法に関する。

【0008】

本発明の文脈において、ヒドロキシ官能性ポリマーの混合物 A は、平均で 1 分子あたり 1 を超えるヒドロキシル基を有し、式 I I I



のシリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマー A 1 の少なくとも 1 % で 60 % までの質量分率を有し、

式中、

R^1 は直線状又は分岐状でもよい 1 から 10 の炭素原子を有するアルキル、又は 1 から 10 の炭素原子を有する 1 つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシ基で置換されてもよい 6 から 20 の炭素原子を有するアリールであり、そして後者のアルキル又はアルコキシ基は直線状又は分岐状でもよく、

R^2 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^3 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^4 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^5 は直線状又は分岐状でもよい 1 から 10 の炭素原子を有するアルキレン基であり、1 から 10 の炭素原子を有する 1 つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシル基で置換されてもよく、そして後者のアルキル又はアルコキシル基は直線状又は分岐状でもよく、

R^6 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^7 は、水素原子、1 から 20 の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル基、並びに各々独立して 6 から 30 の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

R^8 は、水素原子、1 から 20 の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル基、並びに各々独立して 6 から 30 の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

T は、直接結合、若しくは $m + 1$ 結合部位を有する O、N からなる群から選択される原子、又は T が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $m + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、 m は 1 から 4 でもよく、O の場合は 1 であり、N の場合は 2 であり、 r は 0 から $m - 1$ の整数であり、もし p が 0 なら、 T は O でなく、

T' は、直接結合、若しくは $k + 1$ 結合部位を有する O、N からなる群から選択される原子、又は T' が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $k + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、 k は 1 から 4 でもよく、O の場合は 1 であり、N の場合は 2 であり、 q は 0 から k の整数であり、

n は 2 から 100 であり、そして、

p は 0 又は 1 である、

【0009】

前記条件により、前記シリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマー A 1 は、分子中に少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する。

【0010】

好ましい態様の詳細な説明

好ましい態様において、前記水分散可能ポリウレタンは、第三級脂肪族炭素原子の比物質量 $n (C^3) / m (PU)$ と、第四級脂肪族炭素原子の比物質量 $n (C^4) / m (PU)$ との合計として測定され、少なくとも 0.01 モル / kg、そして多くて 0.5 モル / kg であり、好ましくは、0.02 モル / kg から 0.48 モル / kg で、特に好ましく

10

20

30

40

50

は、0.03モル/kgから0.45モル/kgであり、非常に好ましくは0.05モル/kgから0.40モル/kgの分岐度を有する。

【0011】

第三級及び第四級炭素原子は、好ましくは、直線状、分岐状、環状有機構造の一部でもよく、任意選択的に置換されてもよく、その有機構造は任意選択的にエーテル基-O-、イミノ基、-NH、又はアルキルイミノ基-N(アルキル)を含んでもよい3(第三級炭素原子C³)又は4(第四級炭素原子C⁴)、それ以上の炭素原子に単結合で直接結合しており、前記アルキルイミノ基のアルキル基は、1から20の炭素原子を有し、直線状、分岐状、環状、チオエーテル基-S-、又はカルボニル基-CO-であってよく、前記有機構造は、エステル基-O-CO-又はウレタン基-O-CO-NH-を更に含む。特に好ましくは、これらの第三級及び第四級炭素原子は、特に3価又は4価アルコールのウレタン形成又はエステル形成によって、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、ジ-トリメチロールエタン、ジ-トリメチロールプロパン及びジ-トリメチロールブタンのような3価又は4価アルコールに由来する。

【0012】

別の好ましい態様では、前記水分散可能ポリウレタンは、0.1モル/kgから1.8モル/kgの酸及び/又は酸アニオンの比物質量を有する。

【0013】

さらに好ましい態様では、前記水分散可能ポリウレタンは、1%から25%のオリゴ-オキシエチレン基の質量分率を有し、前記オリゴ-オキシエチレン基は、式IIに従う:

$$-O-(-CH_2-CH_2-O)_{n1}-CH_2-CH_2-O-$$

 式中、n1は、1から100である。

【0014】

さらに好ましい態様では、前記水分散可能ポリウレタンは、1%から25%のオリゴ-オキシエチレン基の質量分率であって、前記オリゴ-オキシエチレン基は、式IIに従い:

$$-O-(-CH_2-CH_2-O)_{n2}-CH_2-CH_2-O-$$

【0015】

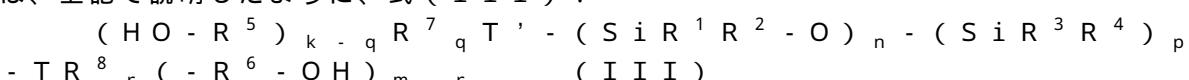
式中、n2は、1から100である質量分率と、0.1モル/kgから1.8モル/kgの酸及び/又は酸アニオンの比物質量との両方を有する。

【0016】

さらに好ましい態様では、前記水分散可能ポリウレタンは、0.1モル/kgから1.8モル/kgの塩基及び/又はカチオン基の比物質量を有する。それは、前記塩基と前記オキシエチレン基との両方含むこともできる。

【0017】

平均して、1分子当たり1を超えるヒドロキシル基を有するヒドロキシ官能性ポリマーは、上記で説明したように、式(III):



のシリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマーA1の、少なくとも0.5%、好ましくは少なくとも0.75%、特に好ましくは少なくとも1.0%であり、そして、最大で10%、好ましくは7.5%、特に好ましくは、最大で5%の質量分率を含む。

【0018】

このポリマーは、好ましくは直線状であり、すなわち、分岐状ではなく、m-r=1であり、したがって、k-q=1の場合、1分子中のヒドロキシル基の数は好ましくは2になる。

【0019】

平均で1分子あたり少なくとも2つのヒドロキシル基を有するヒドロキシ官能性ポリカーボネート、特に好ましくは、ジヒドロキシポリカーボネートを、少なくとも1%そして最

10

20

30

40

50

大で 99 % の質量分率を含むヒドロキシ官能性ポリマーの混合物 A を使用するのがさらに好ましい。

【0020】

好ましい態様において、前記方法は、ステップ(b)で、及び、ステップ(e)でヒドロキシ官能性酸 B 1 を使用することを含む。この場合、アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、アミン、水酸化アンモニウム及びアルキル化アンモニウム水酸化物(例えは、テトラメチル水酸化アンモニウム又はテトラエチル水酸化アンモニウム) から選択されるアルカリ試薬を加えることによって、水に分散させる前か、最中か、又はその後に、ステップ(d)の反応生成物を、中和することがさらに好ましい。

【0021】

さらに好ましい態様では、前記方法は、ステップ(b)で、及び、ステップ(e)でヒドロキシ官能性塩基性化合物 B 3 を使用することを含む。この場合、無機及び有機酸から選択される酸性試薬を加えることによって、水に分散する前か、最中か、その後に反応生成物を中和することがさらに好ましい。

【0022】

さらに好ましい態様では、前記方法は 1 分子あたり少なくとも 3 つのヒドロキシル基と、500 g / モルを超えないモル質量とを有する多水酸基有機化合物 A' を使用することを含み、多水酸基有機化合物は、ステップ(b)で加えることもできる。

【0023】

さらに好ましい態様では、前記方法は、ステップ(c)の反応混合物の少なくとも 5 % のイソシアネート濃度を使用することを含む。

【0024】

本発明はコーティング組成物の製造のための前記水分散可能ポリウレタンの使用の方法にも関し、前記方法は、水分散可能ポリウレタンに、湿潤剤、消泡剤、反固定剤、レベリング剤、殺生物剤、及び融合助剤の群から選択される少なくとも 1 つの添加剤を混合するステップであって、任意選択的に、色素及び着色剤を加え、バインダー混合物を形成するステップと、このように製造された前記バインダー混合物を、封止及び未封止イソシアネート、アミノ樹脂架橋剤、アルコキシカルボニルアミノトリアジン、及びフェノール樹脂から選択される少なくとも 1 つの架橋剤とを結合させるステップと、バインダーと架橋剤との混合物を、噴霧、浸漬、ブラッシング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、又はローラーコーティングにより基材に塗布するステップと、塗布した基材を任意選択的に高温で乾燥させ、基材上にコーティングフィルムを形成するステップとを含む。

【0025】

好ましくは、第三級及び / 又は第四級脂肪族炭素原子の比物質量として測定される分岐度の範囲は、0.05 モル / kg から 0.4 モル / kg であり、そして式 I :



の尿素基の比量の範囲は、1.0 モル / kg から 1.80 モル / kg であり、及びヒドロキシル基(- OH)の比物質量の範囲は、1.2 モル / kg から 3.5 モル / kg である。

【0026】

特に好ましくは、第三級及び / 又は第四級脂肪族炭素原子の比物質量として測定される分岐度の範囲は、0.1 モル / kg から 0.35 モル / kg である。そして、式 I (> N - C O - N <) の尿素基の比量の範囲は 1.0 モル / kg から 1.7 モル / kg である。そして、ヒドロキシル基(- OH)の比物質量の範囲は、1.4 モル / kg から 3.5 モル / kg ある。

【0027】

特に強調することとして、先に定められる、第三級及び / 又は第四級脂肪族炭素原子の比物質量として測定される分岐度の範囲は、0.2 モル / kg から 0.33 モル / kg であり、式 I (> N - C O - N <) の尿素基の比量の範囲は 1.0 モル / kg から 1.8 モル / kg であり、ヒドロキシル基(- OH)の比物質量の範囲は 1.4 モル / kg から 3

10

20

30

40

50

.5モル/ kgである。

【0028】

$b(X) = n(X) / m(\text{樹脂})$ として定義される、樹脂の物質量 $m(\text{樹脂})$ に対する特定の化学基 X （すなわち、分岐度に対応する第三級又は第四級脂肪族炭素原子、尿素基又はヒドロキシル基）の物質量 $n(X)$ の比 $b(X)$ に関するそのようなすべてのパラメータについて、DIN 32625にしたがって、比物質量と称する。なお、 $m(\text{樹脂})$ は、ポリウレタンの物質量である。

【0029】

今後ポリオールとして称されるヒドロキシ官能性ポリマーAは、少なくとも400g/モルの数平均分子量 M_n と、平均で1分子あたり1を超えるヒドロキシル基とを有し、好ましくは、500g/モルから5000g/モルの、特に、800g/モルから2000g/モルの数平均分子量 M_n を有する。それらのヒドロキシル数は、一般に、30mg/gから280mg/g、好ましくは50mg/gから200mg/g、そして、特に70mg/gからの160mg/gである。

【0030】

ポリウレタンの化学から公知の化合物であるこのようなポリオールの例は、ポリエーテルポリオール、ポリエステル-ポリオール、ポリカーボネート-ポリオール、ポリエステルアミド-ポリオール、ポリアミドポリオール、エポキシ樹脂ポリオール、これらとCO₂との反応生成物、及びポリアクリレートポリオールである。混合物として使用することもできるこのようなポリオールは、例えば、特許及び特許出願公開公報DE 2020905A、DE 2314513C3、及びDE 3124784C2において、そして、EP 0120466A1において記載されている。

【0031】

これらのポリオールの中で、ポリエーテル-及びポリエステル-ポリオールが好ましく、末端OH基のみを含有し、3未満、好ましくは、2.8から2.0、特に2.4から2.0の官能度を有するそのようなものが特に好ましい。2を超えるヒドロキシル官能度を有するポリオールは、得られるポリウレタンにさらに分岐を導入するための便利な手段であり、ここで分岐度は、本発明の条件(b)あたりの分岐度において、1つの官能度又は2を超えるカウントを有する官能度を有する構成物に由来している。

【0032】

ここで言及することができるポリエーテルポリオールは、例えば、ポリオキシエチレン-ポリオール、ポリオキシプロピレン-ポリオール、及びポリオキシブチレン-ポリオールであり、好ましくは末端OH基を有するポリテトラヒドロフランである。

【0033】

本発明による特に好ましいポリエステル-ポリオールは、ジ-及び任意選択的にポリ-（特にトリ-、及びテトラ-）オール、及びジ-及び任意選択的にポリ-（特にトリ-、及びテトラ-）カルボン酸、又はヒドロキシカルボン酸、又はラクトンである公知の重縮合物である。遊離酸の代わりに、1から4の炭素原子を有する低級アルコールに対応する酸無水物又は対応するエステルを、ポリエステルを製造するために使用することができる。適切なジオールの例は、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのようなポリアルキレングリコール、更には1,2-及び1,3-プロパンジオールである1,2-及び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又はネオペンチルグリコールヒドロキシパル酸エステルが挙げられる。使用することもできるポリオールとして、トリメチロールプロパン、グリセロール、エリスリトール、ペニタエリスリトール、トリメチロールベンゼン又はトリスヒドロキシエチルイソシアヌレートが、例という方法によって、ここに記載する。

【0034】

適切なジカルボン酸は、芳香族及び脂環族ジカルボン酸、及びアルキル-及びアルケニルジカルボン酸、及び二量体脂肪酸である。例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタ

10

20

30

40

50

ル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、クロレンド酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マロン酸、スペリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸、2,2-ジメチルコハク酸、オクテニルコハク酸、及びドデシニルコハク酸である。存在しているものはそれらの酸の無水物も使用することができる。

【0035】

したがって、無水物は、「酸」という用語に含まれる。安息香酸及びヘキサン酸のようなモノカルボン酸の少量を使用することもできる。

【0036】

アジピン酸又はイソフタル酸のような飽和脂肪族又は芳香族酸が好ましい。より少ない量で使用できるポリカルボン酸として、トリメリット酸をここで言及することができ、特許出願公開公報DE 2811913 A1に記載されるポリ無水物又はそのような化合物の二つ以上の混合物も挙げられる。

【0037】

末端ヒドロキシル基を有するポリエステル-ポリオールの製造における反応物として用いることができるヒドロキシカルボン酸は、例えば、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシステアリン酸などを含む。用いることができるラクトンは、カプロラクトン、ブチロラクトンなどを含む。

【0038】

ポリウレタン樹脂のポリオール成分に由来する部分の質量分率（合成に使用されるAの質量を、樹脂の質量で割る）は、通常15%と80%の間、好ましくは40%と60%の間である。

【0039】

1分子当たりに少なくとも3つのヒドロキシル基を有する多水酸基有機化合物A'は、好ましくは、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペントエリスリトールのような3から20の炭素原子を有する脂肪族アルコール、又はマンニトール及びソルビトールのような糖アルコール、ジグリセロール、ジトリメチロールプロパン及びジペントエリスリトールのようなエーテルアルコールが挙げられる。又は多水酸基アルコールの導入は、ポリウレタン樹脂の水酸基数を増加させる便利な手段である。

【0040】

シリコン含有ポリオールA1は、好ましくは、有機基で、特に好ましくは、それぞれが正確に1つの官能性ヒドロキシル基を有する脂肪族基によって、末端が官能化されたポリジメチルシロキサン誘導体である。脂肪族基であることが好ましい有機基は、特に好ましい態様において、ポリジメチルシロキサン鎖の末端珪素原子に化学的に直接結合するアルキレン基である。前記有機基は正確に1つの官能性ヒドロキシル基を備えることが好ましい。したがって、好ましいシリコン含有ポリオールA1は、それらのヒドロキシ官能性に関して二つの官能性を有する。

【0041】

更なる好適な態様において、少なくとも、反応ステップ(c)の後に充足されているが、ステップ(a)でシリコン含有ポリオールA1を使わない条件(cc)に導く必要な特徴を有するイソシアネート官能性ウレタンプレポリマーを提供することによって、ポリウレタン分子にシリコン官能性を導入することができる。そして、もし、式IIIにも従い、1つのヒドロキシル官能性のみを有するポリシロキサンA1'とともに、残留イソシアネート基がある場合は、イソシアネート官能性プレポリマーはステップ(d)の前か、ステップ(d)か、又はステップ(d)の直後に反応させる。

この反応順序は、ポリシロキサン部分がポリウレタン分子鎖の末端に位置するという特徴を有する。本発明の根底にある実験において、シリコン変性度は、シリコン含有ジオール又はポリオールを変性することによって他の類似のポリウレタンと比較して少なくとも

10

20

30

40

50

5 % 減少できることが分かっている。この変性度は、ポリウレタン中のシリコンの質量分率 $w(Si)$ によって測定されるものであり、この質量分率 $w(Si)$ は、ポリウレタンの与えられた質量 $m(PU)$ におけるシリコンの質量 $m(Si)$ を、ポリウレタンの質量 $m(PU)$ でわることによって計算される。ただし、耐溶媒性と耐落書き特性とは同じレベルで維持する。

【0042】

少なくとも 1、好ましくは 2 つのヒドロキシル又はアミノ基と、少なくとも 1 つの酸基とを有するヒドロキシ官能性又はアミノ官能性酸 B 1 は、例えば、米国特許 3,412,054 及び 3,640,924 において、そして、ドイツ特許 DE 2624442 B2 及びドイツ特許出願公開公報 2744544 A1 に記載されている。これらの文献は参照により本明細書に組み込まれる。この点で特に適切であるポリオール、好ましくはジオールは、少なくとも 1 つのカルボキシル基、一般には 1 分子あたり 1 から 3 のカルボキシル基を有するものである。アニオン形成できる適切な基は、スルホン酸性基を含む。このような化合物の例は、 $2,2$ -ジメチルアルコキシ酸、例えば、 $2,2$ -ジメチロール酢酸、 $2,2$ -ジメチロールプロピオン酸、 $2,2$ -ジメチロールブチル酸、 $2,2$ -ジメチロールペンタン酸のような $2,2$ -ジアルキルアルコキシ酸、酒石酸のようなジヒドロキカルボン酸、グルコン酸のような多水酸基酸である。これらの中で特に好ましいのは、 $2,2$ -ジメチロールプロピオン酸及び $2,2$ -ジメチロールプロパン酸及び $2,2$ -ジメチロールブチル酸である。アミノ基を含有する化合物 B 1 の例は、 $2,2$ -ジアミノバレリアン酸及び $2,4$ -ジアミノトルエン-5-スルホン酸である。これらの化合物 B 1 の混合物を使用することもできる。ポリウレタン樹脂の化合物 B 1 の質量分率（合成に使用した B 1 の質量を樹脂の質量で割ったもの）は、通常 2 % ~ 20 %、好ましくは 4 % から 10 % である。

【0043】

ポリエーテル B 2 は式 I I :



（式中、 n は 1 から 100）に従っているオリゴ-オキシエチレン基と、少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシル基とを有し、それらは上記式 I I の側鎖又は末端オキシエチレン基を含み、上記式 I I の構造を含む少なくとも一価のアルコール又は少なくとも一価のアミンと、反応混合物に存在するイソシアネート基との反応によって、ポリウレタン樹脂に組み込まれる。好ましくは、合成に使用される化合物 B 2 の質量分率は、ポリウレタン樹脂の式 I I の基の質量分率 $w(I I)$ が、少なくとも 1 %、好ましくは少なくとも 3 % であるように選択される。式 I I のこれらの基の質量分率 $w(I I)$ は、式 I I の基の質量 $m(I I)$ 及びポリウレタン樹脂の質量 $m(PU)$ の比として計算され、水及び湿度耐性が悪影響を受けてしまうので、10 % を超えるべきではなく、好ましくは、7 % を超えるべきでない。構成要素 B 1 及び B 2 の両方とも存在する場合、好ましくはより低い範囲の B 1 及び B 2 の質量分率が使われる。

【0044】

本発明のポリウレタンは、式 $Q(NCO)_j$ （式中、 Q は、4 から 40 の炭素原子を有する少なくとも二価の炭化水素ラジカルであり、 j は少なくとも 2 の整数である）の多官能性イソシアネート C から誘導される構造ブロックと、これらの多官能性イソシアネートのいずれかに由来のイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート及びウレトジオンとを含み、多官能性イソシアネートは、脂肪族、脂環族、芳香族、又は芳香族-脂肪族でもよく、構造ブロックは、構造 $-(CO-NH)_{j-i}-Q-(N=C=O)_i$:（式中、水性分散体ポリウレタンに存在するすべての分子における i の平均は、0 から $j-0$ の値をとる。）を有する。これは、残留イソシアネート基がポリマー中にとどまることができるという事実を考慮する。なお、前記ポリマーは、例えばヒドロキシル基の添加によってウレタン基へ、又は、アミノ基の添加によりウレア基へ転換しない。

【0045】

多官能性イソシアネート C は、式 $Q(NCO)_j$ （式中、 j は少なくとも 2 の整数であ

10

20

30

40

50

る。)、そして、前記多官能性イソシアネートから導かれるイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート及びウレトジオンによって定義され、脂肪族、脂環族、芳香族、又は脂肪族-芳香族でもよく、二又は多官能性イソシアネートから導かれる、ジイソシアネート、3又はそれより多いイソシアネート基を有するイソシアネート、イソシアヌレート、ビウレット、アロファネート及びウレトジオンからなる群から選択される。適切なジイソシアネートは、脂肪族、脂環族、又は芳香族のジイソシアネートのような、ポリウレタン及び塗料分野において知られている化合物である。これらは、これらは好ましくは式Q($\text{NCO})_2$ を有し、Qは、4から40の炭素原子を有する二価炭化水素ラジカルであり、特に、4から20の炭素原子であり、好ましくは、4から12の炭素原子を有する脂肪族炭化水素ラジカル、6から15の炭素原子を有する脂環族炭化水素ラジカル、6から15の炭素原子を有する芳香族炭化水素ラジカル、又は7から15の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素ラジカルである。好ましく使用されうるそ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-ジイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシリソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、4,4'-ジイソシアナトジシクヘキシリメタン、2,2-(4,4'-ジイソシアナト)ジシクロヘキシリルプロパン、1,4-ジイソシアナトベンゼン、2,4-又は2,6-ジイソシアナトルエン又はこれらの異性体の混合物、4,4'-又は2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2,2-(4,4'-ジイソシアナト)ジフェニルプロパン、p-キシリレンジイソシアネート及び、, , , , -テトラメチル-m-又は-p-キシリレンジイソシアネート、及びこれらの化合物を含む混合物である。

【0046】

少なくとも1つの一級又は二級アミノ基と、少なくとも1つのヒドロキシル基とを有するヒドロキシアミンDは、1つ又はそれより多い一級アミノ基、1つ又はそれより多い一級ヒドロキシル基、1つ又はそれより多い二級アミノ基、及び1つ又はそれより多い一級ヒドロキシル基、1つ又はそれより多い一級アミノ基、1つ又はそれより多い二級又は三級ヒドロキシル基、又は1つ又はそれより多い二級アミノ基、及び1つ又はそれより多い二級又は三級ヒドロキシル基である。ヒドロキシル基と、一級及び二級アミノ基の両方とを有するヒドロキシアミンを使用することもできる。エタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、4-ヒドロキシメチルピペリジン、2-ヒドロキシプロピルアミン、3-アミノプロパノール、N,N-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(ジイソプラパノールアミン)、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、ネオペンタノールアミン、及び特に好ましくはジエタノールアミンである。

【0047】

1分子あたり少なくとも2つのヒドロキシ基と、400g/mol未満のモル質量とを有する多水酸基アルコールEは、エチレングリコール、1,2-及び1,3-プロパンジオール、1,2-及び1,4-ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール、及び二量体脂肪アルコールのような2から40の炭素原子を有するジヒドロキシ脂肪族アルコールから選択される。トリ-又は多水酸基アルコールの導入は、ポリウレタン樹脂の水酸基数を増加させる便利な手段である。

【0048】

少なくとも2つのアミノ基を有し、好ましくは、少なくとも二つのアミノ水素基を有する多官能性アミンFは、一級アミノ又は二級アミノ基のいずれかに由来する異なる反応性を有する。特に有用な化合物は、一級/二級のアミン、3-アミノ-1-メチルアミノプロパン、3-アミノ-1-エチルアミノプロパン、3-アミノ-1-シクロヘキシリアミノプロパン及び3-アミノ-1-メチルアミノブタンを含む。

【0049】

任意選択的に、本発明によるポリウレタン樹脂は成分Gの少量を含むこともできる。そ

10

20

30

40

50

して、それはいわゆる鎖延長剤に由来する。これらの化合物は、イソシアネート基に反応性である文脈の中で公知のものであり、好ましくは、イソシアネート官能性反応物に関して少なくとも二官能性である。これらの例は水、ヒドラジン及びその誘導剤、ジアミン及びエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペニタミンのようなポリアミン、1,2-及び1,3-ジアミノプロパン、イソホロンジアミン、2-及び3-メチルペニタミン、及びヘキサメチレンジアミンであり、それはヒドロキシル基のような更なる置換基を有することもできる。そのようなポリアミンは、ドイツ特許出願DE 3 6 4 4 3 7 1 A 1 に記載されている。ポリウレタン樹脂のこの成分Gに由来する部分の質量分率は、通常1%と10%の間、好ましくは、2%及び5%との間である。これらの鎖延長剤Gは、要素Fとして記載されている分子を含むことができ、少なくともそれらはプロセスの最後のステップe)に加えて、ステップd)のイソシアネート官能性反応生成物を作るので、それらとは異なることもできる。10

【0050】

本発明による使用できるポリウレタン樹脂の製造は、好ましくは、最初に、ポリイソシアネートC、ポリオールの混合物A、及び化合物B1及び/又はB2、及び任意選択的にB3からポリウレタンプレポリマーを製造することで行われる。ここで、このプレポリマーは、1分子中に平均して少なくとも1.7、好ましくは2から2.5のフリーイソシアネート基を有する。その後、このプレポリマーは、融液中の非溶媒系で又は後で除去できる有機溶媒中で溶解させて、残留イソシアネート基を消費させながら、及び任意選択的に完全に反応したポリウレタン樹脂を中和させ、それを水系に移動させながら、少なくとも1つのヒドロキシアミンD、多水酸基アルコールE、及び多官能性アミンFと反応させる。使用される溶媒は、その溶媒がイソシアネート官能性化合物と反応しないように選択されなければならない。必要に応じて、鎖延長剤Gとの反応は、溶媒又は融液中において実施することができ、又は水性システムへの移動の後実施することもできる。それは、鎖延長剤の一部を事前に加え、残りを水層に移動した後加えることができるのを言うまでもない。20

【0051】

ポリウレタンプレポリマーの製造は、周知の方法によって行われる。ポリイソシアネートは、ヒドロキシ官能性成分に対して過剰に使用され、フリーイソシアネート基を有する生成物にする。これらのイソシアネート基は、末端及び/又は側鎖であるが、好ましくは末端である。ポリイソシアネートの量は、ヒドロキシ官能性成分のけるヒドロキシル基の物質の量n(-OH)に対するイソシアネート基の物質の量n(-NCO)の比が、1.05モル/モルから2モル/モル、好ましくは1.2モル/モルから1.9モル/モルになるようにするのが都合が良い。30

プレポリマーの製造において、反応は、触媒が存在していないという条件で、しかも、任意選択的にイソシアネートに対して不活性な溶媒の存在下で、使用するイソシアネートの反応性に応じて60から140、好ましくは100から130の温度で通常実施する。溶媒を使用する場合は、選択されるイソシアネートの反応性に応じて、上記の温度は低く選択される。40

【0052】

この点で、適切な溶媒は特に水と相溶性を有するものであり、例えばエーテル、ケトン及びエステル、並びにN-メチルピロリドン又はN-エチルピロリドンがある。この溶媒の量は、樹脂又はその生成物又は開始材料の溶液において、20%の質量分率を超えるべきではなく、好ましくは5%から15%の範囲である。したがって、このプロセスを採用し、低VOC含有量を有するポリウレタン分散体を製造する(EUにおいて、「VOCは、101.3kPaの標準気圧で測定される250以下の最初の沸騰温度を有し、視覚又は聴覚に、損傷を与えることができるいかなる有機化合物」と、定義される。)。ポリイソシアネートを残留成分の溶液に加えることは、好都合である。しかしながら、最初にポリイソシアネートCをポリオール成分Aに加えて、成分Dを有する得られるプレポリマーを、融液中又はイソシアネートに対して不活性で、好ましくはピロリドン誘導体又はケ50

トンである溶媒において溶解させて反応することができる。

【0053】

その後、プレポリマーのフリーイソシアネート基の含有量が実質的にゼロに落ちるまで、プレポリマー又はその溶液は、成分E、F及びGの1つ又はそれ以上と、適切には50から110の間に、好ましくは70から110の間で反応させる。鎖延長剤Gが用いられる場合、もし反応が融液中で行われる場合、鎖延長剤Gが粘性を下げ、そして対処可能にするのを補助するので、水相においてのみ鎖延長剤の少なくとも一部を加えることは有利であることがわかっている。化合物Eが使用される場合、それは過剰に加えられる。この場合、Eの量は、Eの反応性基に対する、適切な場合に化合物F及び/又はGと事前に反応したプレポリマーのイソシアネート基の物質の量の比が、1:1.1~1:5であるようなものである。ここでF及び/又はGの質量は、Eの質量の0%から90%、好ましくは0.5%から20%にことができる。

もしB1による化合物が使用される場合、ポリウレタン樹脂に存在することができる（非中和）酸基の一部を、反応させることができ、このましくは、これらの酸基の5%から30%と、ジエポキシドのような酸基と反応する二官能性化合物とを反応させることもできる。

【0054】

第三級アミンは、化合物B1が使われる場合、酸基としてCOOH基を好ましくは含有する得られる生成物を中和するために特に適切であり、例えばそれぞれのアルキルラジカルにおいて1から12、好ましくは1から6の炭素原子を有するトリアルキルアミンである。これらの化合物の例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、2-(N,N-ジメチルアミノ)2-メチル-プロパノール-1及びトリプロピルアミンである。アルキルラジカルは、ジアルキルモノアルカノールアミン、アルキルジアルカノールアミン及びトリアルカノールアミンの場合の様に、例えば、ヒドロキシル基を含むこともできる。このような化合物の例は、ジメチルエタノールアミンである。そして、それが中和剤として好ましくは使われる。

【0055】

また、使用することができる中和剤は、適切である場合、アンモニア又は水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのような無機塩基を含む。

【0056】

中和剤は、0.3モル:1モルから1.3モル:1モル、好ましくは、約0.5モル:1モルから1モル:1モルのプレポリマーの酸基に関するモル比で通常使用される。

【0057】

化合物B3が使われる場合、塩基性基として第三級アミノ基を好ましく含む得られた生成物を中和するために、硝酸、硫酸又はリン酸のような無機酸、又はより好ましくは、酢酸及びギ酸のような揮発性の有機酸、又はさらに好ましくは、アセト酢酸のような加熱で分解する酸を用いることができる。

【0058】

中和剤は、約0.3モル:1モルから1.3モル:1モル、好ましくは、約0.5モル:1モルから1モル:1モルのプレポリマーの塩基性基に関するモル比で通常使用される。

通常室温と110の間で行われる中和は、例えば水含有中和剤をポリウレタン樹脂又はその逆に加えることなど、適切な方法で実行することができる。しかしながら、中和剤をポリウレタン樹脂に最初に加えて、それから水のみを加えることもできる。一般に、これは20%から70%、好ましくは30%から50%の固体の質量分率となる。

【0059】

添加物、色素、充填材、拡張剤、架橋剤、その他をさらに含む最終的な水性コーティング製造において、ポリウレタン樹脂の質量分率は、一般に5%から40%、好ましくは15%から30%である。

【0060】

10

20

30

40

50

得られたポリウレタン分散体は、架橋成分とともに、コーティング組成物の結合剤として使うことができ、ここにおいて、いわゆる1つのパックコーティング組成物は、大気条件すなわち室温、又は60℃を超えないわざかに高温で、ヒドロキシ官能性ポリウレタンと反応しない又は少なくとも大部分は反応しない架橋成分を含む。このような架橋成分は、ブロック又は封止多官能性イソシアネートであり、そのようなイソシアネートは、親水性に変性することができ、又は、アミノ樹脂、特にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂又はその他のトリアジン誘導樹脂、フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの樹脂性反応生成物のようなフェノール樹脂、又はアルコキシカルボニルアミノトリアジン、及びこれらの架橋成分の混合物であることができる。フリーイソシアネート基を有する多官能性イソシアネートは、ヒドロキシ官能性ポリウレタンと室温ですでに反応し、そして、使用直前にヒドロキシ官能性ポリウレタンと混合のみをすることができる、そのような混合物は2-パックコーティング組成物と呼ばれる。これらの架橋成分及び1-パック又は2-パックコーティング組成物は、従来技術において、十分に記載されている。

【0061】

それらは、弾力及び光沢のようなものを有するように製造されたコーティング組成物の用途特性を修正するのに役立つ別のヒドロキシ官能性結着樹脂のような付加的な構成要素を含むこともできる。

本発明による分散可能ポリウレタンを含む得られるコーティング組成物は、溶媒含有か、溶媒を含まないか、又は特性の高プロファイルを有する水性コーティングシステムのその他の種類が現状使われ、被覆されうる基材が、例えば、金属、コンクリート、セメント又は石膏のような鉱物の構造材料、纖維強化コンクリート構造材料、材木又は木の材料、紙、ボール紙、ポリマーフィルム、アスファルト、瀝青、さまざまな種類のプラスチック、織物又は革からなることができるところの、用途全般の領域で実際に適切である。

【0062】

シリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマーA1由来の部分の存在は、及び、水性分散可能ポリウレタンにおいて、上記詳述される質量分率の尿素構造の存在は、前記分散可能ポリウレタンを含有するコーティング組成物でその上面が被覆されている表面は、容易に清潔になることができて、ほこりが容易につかず、永久又は除去可能なフェルトペンで永久又は除去可能なインクによって永久にしみがつかない。

【0063】

驚くべきことに、本発明による分散可能ポリウレタンから製造されたコーティング組成物は、ポリマーフィルム上に、特に、ポリカーボネートシート及びポリエステル(PETP)フィルム上に、良好な接着力を有するコーティングを形成するということを発見した。ポリマーのシリコンの存在は、通常接着力特性を損なうので、接着力は未変性ポリウレタンの場合と同等か、又は優れていることは予期しなかった。

【0064】

本発明は、下記する例によって、更に例示されるが、それは、限定するものとして解釈するべきではない。

【0065】

以下のパラメータ及び分析法が、用いられた：

【0066】

DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402) にしたがって、酸価は、検査下のサンプルを中和するのに必要とされる水酸化カリウムの質量 m_{KOH} と、そのサンプルの質量 m_B 、又は溶液又は分散体の場合はサンプルの固体物の質量との比として定義され、その慣習的な単位は、「mg/g」である。測定は、基準に完全にしたがって実行する。

【0067】

DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) にしたがって、ヒドロキシル数は、そのサンプルと同じヒドロキ基の数を有する水酸化カリウムの質量 m_{KOH} と、そのサンプルの質量 (溶液又は分散体の場合はサンプルの固体物の質量) m_B との比とし

10

20

30

40

50

て定義され、その慣習的な単位は、「 mg/g 」である。測定は、基準に完全にしたがって実行する。

【0068】

濃度は、通常（特に記載がない場合）質量分率、すなわち、混合物の質量 m に対する対象である構成要素Bの質量 m_B の比であり、通常、%又は g/g で記載される。したがって、イソシアネート基の濃度は、混合物に存在するイソシアネート基の質量（-N=C=O、モル質量42.02g/モル）をその混合物の質量で割ったものであり、DIN EN ISO 11909に従って測定される。

【0069】

構成要素又は官能性基の比物質量 $b(X)$ （混合物の構成要素又は官能性基の物質の量 $n(X)$ を混合物の質量 m で割る、ここで、ウレア基>N-CO-N<、ヒドロキシル基-OH、又は第三級又は第四級の脂肪族炭素原子である分岐）は、単に「含有量」と称し、通常、ミリモル/g、又は同じ数値を示すSI単位系の比であるモル/kgで測定される。

【0070】

サンプル中のシリコンの比量 $n(\text{Si})/m(\text{サンプル})$ （式中、 $n(\text{Si})$ はシリコンの物質の量であり、 $m(\text{サンプル})$ はサンプル（固体ポリウレタン）の質量）は、サンプル中のシリコンの質量分率から計算される。シリコンの質量分率は、元素分析後、有機物（ HClO_4 ）を過塩素酸で全体酸化させ、残留物の重量を測定し、その後、残留物中に形成される二酸化珪素をHF処理により SiF_4 に転換して、質量差を決定する従来の方法で、サンプル中のシリコンの質量を見出す。質量から物質の量への転換は、シリコンの物質量28.0855g/molを使用して従来の方法で行われる。ウレア基の比量は、ポリウレタンのフィルム上で測定した-NH-CO-NHのプロトンNMR信号を積分することで決定した。較正曲線は、信号を正しく修正するために作成された。第三級及び第四級の炭素原子の比量は、固体ポリウレタンフィルム上の ^{13}C -NMRで測定されて、較正により確認した。

【0071】

ポリウレタン分散体の固体の質量分率は、ISO 3251（サンプル1g、乾燥時間1時間、温度125）にしたがって、通常の方法で決定された。

【0072】

例1 - ポリエステルAの製造

1,6-ヘキサンジオールの1180gと、アジピン酸1165gの混成物を充填して、キシレン280gを混ぜ、混合物を220まで昇温させた。反応中に形成した水は、キシレンを有する共沸混合物の形成を経て蒸留された。理論的な水の量（287g）及び3mg/g未満の酸価に到達した後に、減圧下で共沸形成物を蒸留し、残留しているポリエステルを室温まで冷却した。

【0073】

残渣において、固体の質量分率は、100%であり、ヒドロキシ数は110mg/gであった。

【0074】

例2 - ポリウレタン分散体

例1のポリエステルAの1067g、-ジメチロールプロピオン酸291g、トリメチロールプロパン175gの混合物を攪拌しながら60まで加熱した。m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート2274gが加えられ、得られた混合物を攪拌し、120まで加熱した。その温度で、反応は、イソシアネート基（-N=C=O）の質量分率が9.1%未満になるまで、続けられた。混合物は90まで冷却され、そして、トリメチロールプロパン1000g及びメチルイソブチルケトン2000gの混合物が加えられた。混合物の温度は、反応の熱により、100を超えるまで上昇した。1時間攪拌した後に、混合物は100未満まで冷やされた。98で、N,N-ジメチルエタノールアミン194g及び蒸留水550gの混合物が、加えられた。この混合物を30分間攪拌

10

20

30

40

50

した。その後直ちに、ポリマー溶液は 80 度で 12.5 kg の蒸留水に分散させた。そして、溶媒のメチルイソブチルケトンを蒸留した。以下のパラメータが、この分散体について見出された：

尿素含有量：0 モル / kg

Si 含有量：0 モル / kg

固体の質量分率：28.1 %

pH：8.7 (上記詳述されるように、測定される)

動粘性：540 mPa·s (上記詳述されるように、測定される)

【0075】

例3 - ポリウレタン分散体

10

1,6-ヘキサンジオールに基づく 241.6 g のヒドロキシ官能性ポリカーボネート (OH数：110 mg / g、バイヤーマテリアルサイエンス AG 製、Desmophen (商標) XP 2586 として市販されている) 241.6 g と、平均 12 シリコン原子及びポリマー分子中に正確に 2 つの -Si(CH₂)₃-OH 末端基を有するヒドロキシ官能性ポリジメチルシロキサン ((登録商標) WACKER シリコン IM 11) 19.4 g と、2,2-ジメチロールプロピオン酸 49.7 g と、トリメチロールプロパン 13.2 g との混合物を攪拌しながら 60 度まで加熱した。m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート 345 g が加えられ、得られた混合物を攪拌し、120 度まで加熱した。その温度で、反応は、イソシアネート基 (-N=C=O) の質量分率が 8.0 % 未満になるまで、続けられた。混合物は 90 度まで冷却され、そして、ジエタノールアミン 118.9 g が加えられた。反応物の塊は、発熱により、130 度まで上昇した。その温度で 1 時間攪拌した後に、混合物は 98 度まで冷やされた。その温度で、N,N-ジメチルエタノールアミン 33 g 及び水 350 g の混合物が、加えられた。得られた混合物を 30 分間攪拌した。その後直ちに、反応物の塊は 80 度で 1100 g の蒸留水の添加によって分散させた。反応物を、80 度で蒸留水 1100 g の添加により分散させ、1 時間攪拌した。以下のパラメータが、この分散体について見出された：

20

尿素含有量：1.44 モル / kg

Si 含有量：0.241 モル / kg

固体の質量分率：39.4 %

pH：7.9 (上記詳述されるように、測定される)

30

動粘性：290 mPa·s (上記詳述されるように、測定される)

【0076】

例4 - ポリウレタン分散体

1,6-ヘキサンジオールに基づくポリカーボネートジオール (OH数：110 mg / g、バイヤーマテリアルサイエンス AG から Desmophen (商標) XP 2586 として市販されている) 61.8 g と、2,2-ジメチロールプロピオン酸 16.9 g と、トリメチロールプロパン 10.1 g との混合物を攪拌しながら 60 度まで加熱した。m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート 132 g が加えられ、得られた混合物を攪拌し、120 度まで加熱した。その温度で、反応は、残留イソシアネート基 (-N=C=O) の質量分率が 9.1 % 未満であるまで、続けられた。プレポリマーは 90 度まで冷却され、そして、ジエタノールアミン 45.4 g が混合物に加えられた。反応混合物の温度は、発熱反応により上昇し、その温度で 1 時間攪拌した後に、混合物は 98 度まで冷やされた。その温度で、N,N-ジメチルエタノールアミン 11 g 及び蒸留水 33 g の混合物が、加えられた。得られた混合物を 30 分間攪拌した。そして、ポリマーは 80 度で 350 g の蒸留水に分散させ、1 時間攪拌した。

40

【0077】

以下のパラメータが、この分散体について見出された：

尿素含有量：1.63 モル / kg

Si 含有量：0 モル / kg

固体の質量分率：40.1 %

50

pH : 8.4 (上記詳述されるように、測定される)

動粘性 : 520 mPa·s (上記詳述されるように、測定される)

【0078】

例5 - ポリウレタン分散体

1,6-ヘキサンジオールに基づくポリカーボネートジオール (OH数: 110mg/g、バイヤーマテリアルサイエンスAGからDesmophen (商標) XP2586として市販されている) 990.6gと、例3のポリシロキサン63.5gと、2,2-ジメチロールプロピオン酸161gとの混合物を攪拌しながら60まで加熱した。m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート996gが加えられ、得られた混合物を攪拌し、120まで加熱した。その温度で、反応は、残ったイソシアネート基の質量分率が7.0%未満になるまで、続けられた。プレポリマーは、90まで冷却され、そして、ジエタノールアミン343gが加えられた。反応混合物の温度は、発熱反応により上昇し、その温度で1時間攪拌した後に、混合物は98まで冷やされた。その温度で、N,N-ジメチルエタノールアミン106g及び蒸留水400gの混合物が、加えられた。得られた混合物を30分間攪拌した。そして、ポリマーは80で3300gの蒸留水に分散させ、1時間攪拌した。以下のパラメータが、この分散体について見出された：

尿素含有量 : 1.28モル/kg

Si含有量 : 0.244モル/kg

固体の質量分率 : 40.7%

pH : 7.8 (上記詳述されるように、測定される)

動粘性 : 88 mPa·s (上記詳述されるように、測定される)

【0079】

例6 - ポリウレタン分散体

1,6-ヘキサンジオールに基づくポリカーボネート (OH数: 110mg/g、バイヤーマテリアルサイエンスAGからDesmophen (商標) XP2586として市販されている) 290gと、例3のポリシロキサン80.4gと、2,2-ジメチロールプロピオン酸101gと、トリメチロールプロパン60.6gとの混合物を攪拌しながら60まで加熱した。m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート788gが加えられ、得られた混合物を攪拌し、120まで加熱した。その温度で、反応は、残留イソシアネート基の質量分率が9.1%未満になるまで、続けられた。プレポリマーは、90まで冷却され、そして、ジエタノールアミン272gが加えられた。反応混合物の温度は、発熱反応により上昇し、その混合物を1時間攪拌した後に、98まで冷やされた。その温度で、N,N-ジメチルエタノールアミン67g及び蒸留水199gの混合物が加えられ、得られた混合物を30分間攪拌した。そして、ポリマーは80で2100gの蒸留水に分散させた。反応物を、80で蒸留水2100gに分散させ、1時間攪拌した。以下のパラメータが、この分散体について見出された：

尿素含有量 : 1.63モル/kg

Si含有量 : 0.495モル/kg

固体の質量分率 : 41.3%

pH : 7.7 (上記詳述されるように、測定される)

動粘性 : 500 mPa·s (上記詳述されるように、測定される)

【0080】

例7 - 性能試験

コーティング組成物は、以下の製法に従って例2~6の分散体の各々から製造された：

【0081】

パート1 :

- 例2から6の分散体を250g、

- ポリエーテル変性ポリシロキサン (Cytectオーストリア製、(登録商標) Aditol VXW 6503) に基づくレベリング及び基材湿潤剤を0.5g、

- ノニオン界面活性剤 (エアプロダクト・アンド・ケミカルズ社製 (登録商標) Su

50

r f y n o l 1 0 4) を 0 . 5 、 g

- パート 1 の混合物の粘度を 2 5 0 m P a . s から 3 5 0 m P a . s に調整するための水を 2 5 g (2 3 及び 1 0 0 s ⁻¹ の剪断率で測定) 、

パート 2 :

- 1 7 . 4 % (v . s .) のイソシアネート基の質量分率を有するヘキサメチレンジイソシアネート (ベイヤーマテリアルサイエンス A G 社の (登録商標) B a y h y d u r 3 1 0 0) に基づく親水性変性脂肪族重合イソシアネートを 7 0 g

【 0 0 8 2 】

コーティングフィルム特性は、きれいなガラスプレート (イソプロパノールで洗浄して 10 、 8 0 で 3 0 分間乾燥する) に、 2 0 0 μ m の厚さを有する湿式フィルムを貼りつけて、コーティングフィルムを 7 0 で 1 2 時間乾燥することによって得られるフィルムについて、試験をおこなった。ガラスプレートを大気温度で 1 2 時間置いた後、貼り付け試験の結果、ケーニッヒ D I N E N I S O 1 5 2 2 の手順にしたがって測定した硬さ、及びアセトン耐性を記録した。

アセトン耐性は、コーティングフィルム表面上へアセトンに浸漬させた綿パッドを置き、所定期間後、その溶媒耐性についてのコーティングフィルムの処理部分を検査することにより、決定した。すなわち、 3 0 秒ごとにフィルムは柔軟度、粘着度、破壊されたかどうか試験した。分で記載した時間は、コーティングフィルムの表面が影響を受けた最初の時を示す。結果は、下記の表にまとめる。

【 0 0 8 3 】

【 表 1 】

表 1 試験結果

例の分散体	2	3	4	5	6
尿素含有量 (モル/kg)	0	1.44	1.63	1.28	1.63
Si 含有量 (モル/kg)	0	0.241	0	0.244	0.495
落書き試験 ^a	0	4	3	4	5
ペンデュラム硬さ (秒)	105	119	160	118	183
アセトン耐性 (分)	90	240	600	120	240
ポリエステルフィルム接着性 ^b	5	0	5	1	0

【 0 0 8 4 】

a : A S T M D 6 5 7 8 による試験 : 赤及び黒のペンを含む溶剤を使用して何本か線を、硬化済みコーティングフィルムに書き、 5 分後、マーカーの線を綿シートで除去した。性能は、最も悪いものを 0 、最も優れたものを 5 とした基準にしたがって、格付けした。

5 = マーカーは、完全に除去可能であり、残留する色素はない。

4 = マーカーは、良好に除去可能であり、ほとんど残留する色素は見えない。

3 = マーカーは、エタノールで完全に除去可能であり、残留する色素は見えない。

2 = マーカーは、エタノールによって、良好に除去可能であり、ほとんど残留する色素は見えない

10

20

30

40

50

1 = マーカーは除去可能でなく、色素が残る

【0085】

b : テープを引きはがすクロスカット試験 : 5 mm × 5 mm の正方形の場所に 1 mm のスペースをあけて、互いに 90° に配向した架橋したペイントフィルムに 2 列の切断を用いる ; 「5」は、基材に対して全く接着性がないことを示す（引きはがした後に接着テープに接着している正方形内でペイントフィルムからすべて正方形が切り出さる）、「0」は、基材に完全に接着している（引きはがした後に接着テープに接着している正方形内でペイントフィルムに切り出された正方形がない）。中間の数値は、中間の結果を表す。

本願発明を以下に記す。

[発明 1]

10

(a a) 0.05 モル / kg から 1 モル / kg のシリコンの比物質量 $n(Si) / m(PU)$ と、

(c c) 0.8 モル / kg から 2 モル / kg の
 $>N-CO-N<$ (式 I)

の尿素基の比物質量 $n(U) / m(PU)$ と
 を有する水分散可能ポリウレタンであって、

それぞれの場合において、比物質量は、ポリウレタンの質量 $m(PU)$ に対する考慮される全体の物質（例えば、Si 及び C 等の元素、並びに $>N-CO-N<$ 及び -OH 等の基）の量 n の比として計算される、

水分散可能ポリウレタン。

20

[発明 2]

(b b) 0.01 モル / kg から 0.5 モル / kg の、第三級脂肪族炭素原子 C³ 及び第四級脂肪族炭素原子 C⁴ の比物質量の合計として測定される分岐度 ($n(C^3) + (n(C^4)) / m(PU)$)

をさらに有する、発明 1 の水分散可能ポリウレタン。

[発明 3]

(d d) 1 モル / kg から 4 モル / kg のヒドロキシル基の比物量 $n(-OH) / m(PU)$

をさらに有する、発明 1 又は 2 の水分散可能ポリウレタン。

[発明 4]

30

400 g / モルの数平均分子量と、平均で 1 分子あたり 1 を超えるヒドロキシル基とを有するヒドロキシ官能ポリマー A_i の少なくとも 1 つのヒドロキシル基 -OH から水素原子の除去により、少なくともヒドロキシ官能性ポリマー A_i に由来する構造ブロックを含む発明 1 ~ 3 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、_i は少なくとも 2 であり、ヒドロキシ官能ポリマー A_i の少なくとも 1 つはシリコン含有ポリオール A₁ である、水分散可能ポリウレタン。

[発明 5]

ヒドロキシ官能性又はアミノ官能性酸 B₁ のヒドロキシル基 -OH 又はアミノ基 >NH の少なくとも 1 つから水素原子の除去により、少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシル基又はアミノ基と、少なくとも 1 つの酸基とを有するヒドロキシ官能性又はアミノ官能性酸 B₁ に由来する構造ブロックを含む発明 1 ~ 4 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

40

[発明 6]

式 $Q(NCO)_j$ の多官能性イソシアネート C (式中、Q は 4 から 40 の炭素原子を有する少なくとも 2 個の炭化水素ラジカルであり、j は少なくとも 2 の整数である) に由来する構造ブロック、及びさらに、これらの多官能性イソシアネートのいずれかに由来するイソシアヌレート、ビウレット、アロファネート、及びウレトジオンを含む、発明 1 ~ 5 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、前記多官能性イソシアネートは、脂肪族、脂環族、芳香族、又は芳香脂肪族でもよく、前記構造ブロックは、構造 - (CO-NH-)_j - Q - (N=C=O)_i を有し、水分散可能ポリウレタン中に存在す

50

るすべての分子にわたる i の平均は、0 から $j - 0.001$ の値をとる、水分散可能ポリウレタン。

[発明 7]

ヒドロキシアミン D のヒドロキシル基 - OH 又アミノ基 > NH の少なくとも 1 つから水素原子の除去により、ヒドロキシアミン D に由来する構造ブロックを含む、発明 1 ~ 6 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンであって、ヒドロキシアミン D は少なくとも 1 つの第一級又は第二級アミノ基と少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有し、ヒドロキシアミン D は、1 つ又はそれより多い第一級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第一級ヒドロキシル基、1 つ又はそれより多い第二級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第一級ヒドロキシル基、1 つ又はそれより多い第一級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第二級又は第三級ヒドロキシル基、又は 1 つ又はそれより多い第二級アミノ基と 1 つ又はそれより多い第二級又は第三級ヒドロキシル基、を有する脂肪族化合物である、水分散可能ポリウレタン。

10

[発明 8]

1 分子あたり少なくとも 2 つのヒドロキシル基及び 400 g / モル未満のモル質量を有する多水酸基アルコール E の少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH から水素原子の除去により、多水酸基アルコール E に由来する構造ブロックを含む、発明 1 ~ 7 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

[発明 9]

少なくとも 1 つのヒドロキシル基 - OH 又はアミノ基 > NH から水素原子の除去により、少なくとも 2 つのアミノ基を有する多官能性アミン F に由来する構造ブロックを含む、発明 1 ~ 8 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタン。

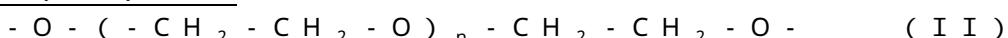
20

[発明 10]

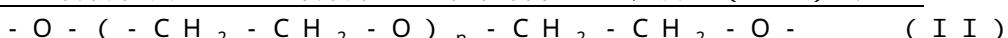
発明 1 ~ 9 のいずれか一項の水分散可能ポリウレタンの製造方法であって、

a. 少なくとも 400 g / モルの数平均分子量と、平均で 1 分子あたり 1 を超えるヒドロキシル基とを有するヒドロキシ官能性ポリマー A_i の混合物 A を製造するステップであって、ヒドロキシ官能性ポリマー A_i の少なくとも 1 つは、シリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマー A₁ である、ステップと、

b. (b 1) 少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシル基又は第一級又は第二級アミノ基と、少なくとも 1 つの酸基とを有する、ヒドロキシ官能性又はアミノ官能性酸 B₁、及び (b 2) 式 II



(式中、n は 1 から 100) に従うオリゴオキシエチレン基、及び少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシ基を有するポリエーテル B₂、のいずれか又は両方とともに、あるいは、(b 3) 少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシル基又は第一級又は第二級アミノ基と、好ましくは第三級アミノ基である少なくとも 1 つの塩基性基とを有するヒドロキシ官能性又はアミノ官能性塩基性化合物 B₃、及び (b 4) 式 II



(式中、n は 1 から 100) に従うオリゴ - オキシエチレン基及び少なくとも 1 つ、好ましくは 2 つのヒドロキシル基を有するポリエーテル B₂、のいずれか又は両方とともに、ポリマー混合物 A を混合するステップと、

30

c. ステップ b で製造された混合物のヒドロキシル基の少なくとも 90 % がイソシアネート成分 C との反応によって消費されるまで、ステップ b で製造された混合物を、1 分子あたり少なくとも 2 つのイソシアネート基を有する少なくとも 1 つの多官能性イソシアネート C と反応させるステップであって、イソシアネート基の量は、ステップ b で製造された混合物に存在するヒドロキシル基の数に対する成分 C 中のイソシアネート基の数の比が、2 : 1 から 1.1 : 1 である、ステップと、

40

d. ステップ c の反応混合物に、少なくとも 1 つの第一級又は第二級アミノ基及び少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する少なくとも 1 つのヒドロキシアミン D と、1 分子あたり少なくとも 2 つのヒドロキシル基を有する多水酸基アルコール E と、少なくとも 2 つのアミノ基を有する多官能性アミン F とを加えるステップであって、前記アミノ基のそれ

50

それは第一級及び第二級アミノ基から選択される、ステップと、

e. ステップdの反応混合物を水に分散させるステップと

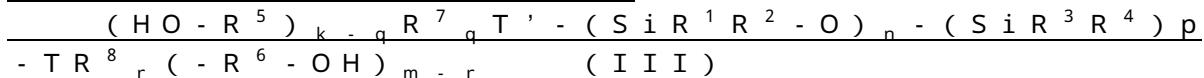
を含み、

反応物A、A1、B1、B2、B3、C、D、E及びFの量は、得られるポリウレタンPUが、発明1に記載の条件(aa)と(cc)とを少なくとも満たすように選択される

方法。

[発明11]

発明10の方法であって、ヒドロキシ官能性ポリマーの混合物Aは、平均で1分子あたり1を超えるヒドロキシリル基を有し、式III



のシリコン含有ヒドロキシ官能性ポリマーA1の少なくとも1%で60%までの質量分率を有し、

式中、

R^1 は直線状又は分岐状でもよい1から10の炭素原子を有するアルキル、又は1から10の炭素原子を有する1つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシ基で置換されてもよい6から20の炭素原子を有するアリールであり、そして後者のアルキル又はアルコキシ基は直線状又は分岐状でもよく、

R^2 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^3 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^4 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^5 は直線状又は分岐状でもよい1から10の炭素原子を有するアルキレン基であり、1から10の炭素原子を有する1つ又はそれより多いアルキル又はアルコキシリル基で置換されてもよく、そして後者のアルキル又はアルコキシリル基は直線状又は分岐状でもよく、

R^6 は R^1 と同じ基から選択されるがそれとは独立しており、

R^7 は、水素原子、1から20の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル基、並びに各々独立して6から30の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

R^8 は、水素原子、1から20の炭素原子を有する直線状又は分岐状でもよいアルキル基、並びに各々独立して6から30の炭素原子を有するアリール、アルカリル及びアラルキル基、からなる群から選択され、

T は、直接結合、若しくは $m + 1$ 結合部位を有するO、Nからなる群から選択される原子、又は T が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $m + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、 m は1から4でもよく、Oの場合は1であり、Nの場合は2であり、 r は0から $m - 1$ の整数であり、もし p が0なら、 T はOでなく、

T' は、直接結合、若しくは $k + 1$ 結合部位を有するO、Nからなる群から選択される原子、又は T' が脂肪族又は芳香族基の場合は同じ炭素原子でない $k + 1$ 結合部位を有する脂肪族若しくは芳香族基であり、 k は1から4でもよく、Oの場合は1であり、Nの場合は2であり、 q は0から k の整数であり、

n は2から100であり、そして、

p は0又は1である、

方法。

[発明12]

コーティング組成物の製造のための発明1～9の水分散可能ポリウレタンの使用方法であって、水分散可能ポリウレタンに、湿潤剤、消泡剤、反固定剤、レベリング剤、殺生物剤、及び融合助剤、任意選択的に色素及び着色剤、の群から選択される少なくとも1つの添加剤を混合して、バインダー混合物を形成するステップと、このように製造された前記バインダー混合物を、封止及び未封止イソシアネート、親水性封止及び未封止イソシアネート、アミノ樹脂架橋剤、アルコキシカルボニルアミノトリアジン、フェノール樹脂から

10

20

30

40

50

なる群から選択される少なくとも 1 つの架橋剤とを組み合わせるステップと、バインダーと架橋剤との混合物を、噴霧、浸漬、ブラッシング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、又はローラー・コーティングにより基材に塗布するステップと、塗布した基材を、任意選択的に高温で、乾燥させて、基材上にコーティングフィルムを形成するステップと、を含む方法。

フロントページの続き

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特表2013-508526(JP,A)
特開平05-025239(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C09D 175/04

C09D 183/04