

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3970967号
(P3970967)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G 18/70	(2006.01)	CO8G 18/70	
CO8G 18/77	(2006.01)	CO8G 18/77	Z
CO8G 18/79	(2006.01)	CO8G 18/79	A
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04	

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-29823	(73) 特許権者	392010599
(22) 出願日	平成9年1月30日(1997.1.30)		バイエル・コーポレーション
(65) 公開番号	特開平10-30014		BAYER CORPORATION
(43) 公開日	平成10年2月3日(1998.2.3)		アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州152
審査請求日	平成16年1月28日(2004.1.28)		05 ピッツバーグ、バイエルロード10
(31) 優先権主張番号	08/593, 129		O
(32) 優先日	平成8年2月1日(1996.2.1)	(74) 代理人	100062144
(33) 優先権主張国	米国(US)		弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	ウィリアム・イー・スラック
			アメリカ合衆国ウエストヴァージニア州2
			6041 マウンズビル、ボックス・10
			O、アール・デュー 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低表面エネルギーポリイソシアネート及び1又は2成分塗料組成物におけるその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 5 ~ 35 % 重量の NCO 含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、
ii) 25 重量 % までのイソシアヌレート基 (N₃ , C₃ , O₃ , MW 126 として計算) を含有しており、
iii) ウレタン及び尿素基より大きい当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が 25 で3カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量で、5 ~ 35 重量 % のアロファネート基を含有しており、
iv) 0 . 002 ~ 50 重量 % の量のシロキサン基 (SiO , MW 44 として計算) を含有するポリイソシアネート混合物であって、
上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であり、シロキサン基が炭素原子に直接結合した2個以上のイソシアネート反応性基と1個以上のシロキサン基を含有する化合物とイソシアネート基を反応させることにより組み込まれる前記ポリイソシアネート混合物。

【請求項2】

前記有機ジイソシアネートが 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを含む請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項3】

固形分を基にして 10 重量 % 未満のシロキサン基を含有する請求項1または2に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 4】

25 で 5000 mPa・s 未満の粘度と 20～50 重量%のシロキサン基含量をもつ請求項 3 に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 5】

固形分を基にして少なくとも 5 重量%のイソシアヌレート基含量をもつ請求項 1～4 のいずれかに記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 6】

i) 固形分を基にして 5～35 重量%の NCO 含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、

ii) 固形分を基にして 25 重量%までのイソシアヌレート基 (N_3 , C_3 , O_3 , MW 126 として計算) を含有しており、

iii) ウレタン及び尿素基より大きい当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が 25 で 3 カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量で、5～35 重量%のアロファネート基を含有しており、

iv) 固形分を基にして 0.002～50 重量%の量のシロキサン基 (SiO , MW 28 として計算) を含有するポリイソシアネート混合物であって、

上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であり、シロキサン基が炭素原子に直接結合した 2 個以上のヒドロキシル基と - $Si(CH_3)_2O$ - 基の形態の 2 個以上のシロキサン基を含有する化合物とイソシアネート基を反応させることにより組み込まれる前記ポリイソシアネート混合物。

【請求項 7】

前記有機ジイソシアネートが 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む請求項 6 に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 8】

固形分を基にして 10 重量%未満のシロキサン基を含有する請求項 6 または 7 に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 9】

25 で 5000 mPa・s 未満の粘度と 20～50 重量%のシロキサン基含量をもつ請求項 6 または 7 に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項 10】

i) 5～35 重量%の NCO 含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、

ii) 25 重量%までのイソシアヌレート基 (N_3 , C_3 , O_3 , MW 126 として計算) を含有しており、

iii) ウレタン及び尿素基より大きい当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が 25 で 3 カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量で、5～35 重量%のアロファネート基を含有しており、

iv) 0.002～50 重量%の量のシロキサン基 (SiO , MW 44 として計算) を含有しており、

上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であるポリイソシアネート混合物の製造方法であって、

a) イソシアネート反応性化合物の少なくとも 1 種がヒドロキシル基を含有するという条件で、有機ジイソシアネート 1 モル当たり 0.01～250 ミリモルの割合で炭素原子に直接結合した 2 個以上のイソシアネート反応性基と 1 個以上のシロキサン基を含有する化合物、及び場合によりシロキサンを含有しない 1 官能価又は多官能価アルコールと有機ジイソシアネートのイソシアネート基の一部を反応させてウレタン及び場合により尿素基を形成し、

b) 段階 a) の前、間又は後にアロファネート化触媒及び場合により三量化触媒を加え、

c) iii) の要件を満たすに十分な量の段階 a) で形成されたウレタン基をアロファネート基に変換し、

d) 触媒毒を添加及び/又は触媒を熱失活させることにより所望の NCO 含量でアロファ

10

20

30

40

50

ネート化及び三量化反応を停止し、

e) 場合により非反応有機ジイソシアネートを除去することを特徴とする前記方法。

【請求項 11】

場合によりイソシアネート基のブロッキング剤によりブロックされた請求項 1～9 のいずれかに記載のポリイソシアネート混合物と、イソシアネート反応性基を含有する化合物を含む 1 又は 2 成分塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアロファネート基とシロキサン基と場合によりイソシアヌレート基を含有する低表面エネルギーポリイソシアネート、シロキサン基を含有するイソシアネート反応性化合物の共存下に有機ジイソシアネートのイソシアネート基をアロファネート化することにより前記ポリイソシアネートを製造する方法、並びに 1 及び 2 成分塗料組成物におけるその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

ブロック形態又は非ブロック形態のポリイソシアネート成分と、一般には高分子ポリオールであるイソシアネート反応性成分を含有するポリウレタン塗料組成物は周知である。

これらの組成物から製造した塗料は多くの有用な特性をもつが、特に改善を必要とする 1 つの特性は表面品質である。クレーター等のような表面欠陥のない滑らかな表面をもつ塗膜を得るように塗料組成物を調合することは困難であり得る。

このような困難は 2 成分塗料組成物の高い表面張力に関係があると考えられる。高い表面張力に起因する別の問題は、塗膜を洗浄しにくいことである。潜在的応用分野の如何に拘わらず、塗膜が染みや落書き等を受ける可能性は高い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、表面張力を低下させ、より低い表面エネルギーと改善された表面をもつ塗膜を生成するのに適した塗料組成物を提供することである。本発明の別の目的は、改善された清浄性をもつ塗料組成物を提供することである。本発明の最後の目的は、公知ポリウレタン塗料の他の有用な特性、特に透明性を実質的に変えずにこれらの要件を満たす塗料組成物を提供することである。

驚くべきことに、これらの目的は、アロファネート基とシロキサン基と場合によりイソシアヌレート基を含有する後述する本発明のポリイソシアネートから塗料組成物を調合することにより達せられる。

【0004】

米国特許第 4,590,224 号は主に成形品又はフォームとしての完全反応ポリマーの製造に関し、該ポリマーはポリイソシアネートを三量化触媒の共存下にポリシロキサンポリオールと反応させることにより製造される。ポリイソシアネートのオリゴマー化によりイソシアヌレート基を形成する以外に、イソシアネート基の一部はポリオールと反応し、ポリオールの型に依存してウレタン又は尿素基を形成する。この特許はアロファネート基をポリイソシアネート成分に組み込むことを示唆しておらず、ポリウレタン塗料の透明性を維持するためにアロファネート基を組み込む重要性を認めていないことは明らかである。

ポリイソシアネートの表面張力を低下させ、その結果としてポリウレタン塗膜の表面エネルギーを低下させるために、アロファネート基とイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート又はアロファネート基を含有するポリイソシアネートにフッ素を組み込むことは、それぞれ同時係属出願である米国特許出願第 08/306,553 号及び 08/359,777 号に開示されている。また、ポリイソシアネートの表面張力を低下させ、その結果としてポリウレタン塗膜の表面エネルギーを低下させるために、モノアルコールを使用してアロファネート基を介してシロキサン基を組み込むことは、同時係属出願である米

10

20

30

40

50

国特許出願第 08 / 536 , 556 号に開示されている。

【 0005 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- i) 5 ~ 35 % 重量の NCO 含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、
 - ii) 25 重量 % までのイソシアヌレート基 (N_3 , C_3 , O_3 , MW 126 とし計算) を含有しており、
 - iii) ウレタン及び尿素基より大きい当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が 25 で 3 カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量で、 5 ~ 35 重量 % のアロファネート基を含有しており、
 - iv) 0 . 002 ~ 50 重量 % の量のシロキサン基 (SiO , MW 44 とし計算) を含有するポリイソシアネート混合物に関し、
- 上記百分率は未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であり、シロキサン基は炭素原子に直接結合した 2 個以上のイソシアネート反応性基と 1 個以上のシロキサン基を含有する化合物とイソシアネート基を反応させることにより組み込まれる。

10

【 0006 】

本発明は更に、

- i) 5 ~ 35 % 重量の NCO 含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、
 - ii) 25 重量 % までのイソシアヌレート基 (N_3 , C_3 , O_3 , MW 126 とし計算) を含有しており、
 - iii) ウレタン及び尿素基より大きい当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が 25 で 3 カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量のアロファネート基を含有しており、
 - iv) 0 . 002 ~ 50 重量 % の量のシロキサン基 (SiO , MW 44 とし計算) を含有しており、
- 上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であるポリイソシアネート混合物の製造方法に関し、該方法は、
- a) イソシアネート反応性化合物の少なくとも 1 種がヒドロキシル基を含有するという条件で、有機ジイソシアネート 1 モル当たり 0 . 01 ~ 250 ミリモルの割合で炭素原子に直接結合した 2 個以上のイソシアネート反応性基と 1 個以上のシロキサン基を含有する化合物、及び場合によりシロキサンを含有しない 1 官能価又は多官能価アルコールと有機ジイソシアネートのイソシアネート基の一部を反応させてウレタン及び場合により尿素基を形成し、
 - b) 段階 a) の前、間又は後にアロファネート化触媒及び場合により三量化触媒を加え、
 - c) iii) の要件を満たすに十分な量の段階 a) で形成されたウレタン基をアロファネート基に変換し、
 - d) 触媒毒を添加及び / 又は触媒を熱失活させることにより所望の NCO 含量でアロファネート化及び三量化反応を停止し、
 - e) 場合により非反応有機ジイソシアネートを除去することを特徴とする。

20

30

40

本発明は、 1 又は 2 成分塗料組成物におけるイソシアネート成分としての、場合によりブロック形態のポリイソシアネート混合物の使用にも関する。

【 0007 】

【発明の実施の形態】

本発明によると、「(シクロ)脂肪族に結合したイソシアネート基」なる用語は、脂肪族及び / 又は脂環式基に結合したイソシアネート基を意味する。「モノアルコール」なる用語は、脂肪族、脂環式基、アル脂肪族又は芳香族に結合した 1 個のヒドロキシル基を含有する化合物を意味する。「多官能価アルコール」なる用語は、脂肪族、脂環式基、アル脂肪族又は芳香族に結合した 2 個以上のヒドロキシル基を含有する化合物を意味する。

本発明の好適態様において、ポリイソシアネート混合物は式： $R(NCO)_2$ [式中、R

50

は芳香族又は好ましくは(シクロ)脂肪族に結合したイソシアネート基と140~400の分子量をもつ有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除去することにより得られる有機基を表す]により表される有機ジイソシアネートから製造される。本発明の方法に好適なジイソシアネートは、上記式中、Rが炭素原子数4~18の2価脂肪族炭化水素基、炭素原子数5~15の2価脂環式炭化水素基、炭素原子数6~15の2価芳香族炭化水素基又は炭素原子数7~15の2価アル脂肪族炭化水素基を表す化合物である。

【0008】

本発明の方法に特に適した有機ジイソシアネートの例としては、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-及び1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-2-イソシアナトメチルシクロペンタン、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソフォロンジイソシアネート又はIPDI)、4,4'-及び/又は2,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1,3-及び1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナト-3-メチルシクロヘキシル)メタン、キシレンジイソシアネート、','-テトラメチル-1,3-及び/又は-1,4-キシレンジイソシアネート、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4-及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-及び/又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートの混合物も使用できる。好適なジイソシアネートは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート及びビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンであり、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが特に好適である。

本発明によると、モノイソシアネート又は3個以上のイソシアネート基をもつポリイソシアネートと上記ジイソシアネートのブレンドを使用することも可能である。

【0009】

アロファネート基を含有するポリイソシアネートの適切な製造方法は公知であり、米国特許第3,769,318号、4,160,080号、4,177,342号及び4,738,991号に記載されており、これらの開示内容は参考資料として本明細書の一部とする。アロファネート化反応は温度50~250、好ましくは60~150、より好ましくは70~120で実施することができる。反応は反応温度を下げるか、例えば減圧や触媒毒の添加により触媒を除去することにより停止することができる。反応の停止後、未反応モノマージイソシアネートを例えば薄膜蒸発により除去することができる。

出発ジイソシアネート混合物のアロファネート化は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の不在下又は存在下で実施することができる。本発明の製品の利用分野に依存して低~中沸点溶媒又は高沸点溶媒を使用することができる。適切な溶媒としては、エステル類(例えば酢酸エチル又は酢酸ブチル)、ケトン類(例えばアセトン又はブタノン)、芳香族化合物(例えばトルエン又はキシレン)、ハロゲン化炭化水素類(例えば塩化メチレン及びトリクロロエチレン)、エーテル類(例えばジイソプロピルエーテル)、及びアルカン類(例えばシクロヘキサン、石油エーテル又はリグロイン)が挙げられる。

【0010】

本発明によると、単にアロファネート基の形成を助長する触媒を使用するのではなく、イソシアヌレート基の形成を助長する触媒も使用できるし、アロファネート基とイソシアヌレート基の形成を助長する触媒も使用できる。イソシアヌレート基とアロファネート基を含有するポリイソシアネートを製造するために適切な方法及び触媒は公知であり、米国特許第5,124,427号、5,208,334号、5,235,018号及び5,444,146号に記載されており、これらの開示内容は参考資料として本明細書の一部とする。出発ジイソシアネート混合物の三量化は、上述のようにイソシアネート基に対して不活性な溶媒の不在下又は存在下で実施することができる。

10

20

30

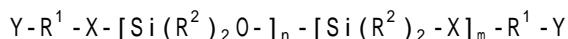
40

50

本発明によると、炭素原子に直接結合した2個以上のイソシアネート反応性基、好ましくはヒドロキシル基と、好ましくはジメチルシロキサン基 - Si(CH₃)₂O- の形態の1個以上のシロキサン基を含有する化合物を使用することにより、ウレタン及び/又は尿素基、好ましくはウレタン基をポリイソシアネートに組み込む。

【0011】

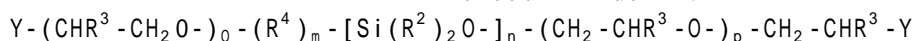
これらの化合物の例は式：



[式中、R¹ は場合により不活性置換された2価炭化水素基、好ましくはアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン又はブチレン）又はポリオキシアルキレン基（例えばポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレン基）を表し、R² は水素又は場合により不活性置換された低級アルキル、フェニルもしくはベンジル基、好ましくはエチルもしくはメチル、より好ましくはメチルを表し、XはR¹基とSi原子間の結合、例えば共有結合、-O-又は-COO-を表し、Yはイソシアネート反応性基、好ましくはヒドロキシル基又は第1もしくは第2アミノ基、より好ましくはヒドロキシル基であり、mは0又は1であり、nは1～1000、好ましくは2～100、より好ましくは4～15の整数である]に対応する化合物である。不活性置換基はシロキサン化合物とポリイソシアネート又はアロファネートの反応及び/又はイソシアネート基の三量化反応を妨げない置換基である。例えばフッ素等のハロゲン原子が挙げられる。

【0012】

R¹ がオキシアルキレン基を表す化合物の1例は式：



[式中、R²、Y、m及びnは上記と同義であり、R³ は水素又は炭素原子数1～12のアルキル基、好ましくは水素又はメチルであり、R⁴ は場合により不活性置換された2価炭化水素基、好ましくはアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン又はブチレン）を表し、oは1～200、好ましくは2～50、より好ましくは4～25の整数であり、pは0～200、好ましくは2～50、より好ましくは4～25の整数である]に対応する化合物である。

【0013】

これらのシロキサン化合物は、所望のシロキサン含量をもつ化合物を製造するために十分な量のアルキレンオキシド（好ましくはエチレン又はプロピレンオキシド）と適当なシロキサンを反応させることにより製造される。こうして得られたヒドロキシル末端をもつ化合物を公知方法でアミノ化することにより、アミノ又はアルキレンアミノ基を導入する。

他の適切なシロキサン含有化合物は直鎖、分枝鎖又は環状のいずれでもよく、50,000まで、好ましくは10,000まで、より好ましくは6000まで、最適には2000までの分子量（標準としてポリスチレンを使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定した数平均分子量）をもつ。これらの化合物は一般に5より大、好ましくは25より大、より好ましくは35より大のOH価をもつ。この型の化合物はHuls America, Inc. 刊“Silicon Compounds”, 第5版に開示されている。

【0014】

本発明のポリイソシアネート混合物を製造するためには、シロキサン含有化合物とジイソシアネートの最小比は、ジイソシアネート1モル当たりシロキサン含有化合物約0.01ミリモル、好ましくは約0.1ミリモル、より好ましくは約1ミリモルである。シロキサン含有化合物とジイソシアネートの最大比は、ジイソシアネート1モル当たりシロキサン含有化合物約250ミリモル、好ましくは約50ミリモル、より好ましくは約20ミリモルである。シロキサンの量は、得られるポリイソシアネート混合物が固形分を基にして最低で0.005重量%、好ましくは0.01重量%、より好ましくは0.1重量%のシロキサン基（MW44）を含有し、固形分を基にして最大で50重量%、好ましくは10重量%、より好ましくは7重量%、最適には3重量%のシロキサン基（MW44）を含有するように選択される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

シロキサン基を含有する上記化合物以外に、シロキサン基を含有しない他の1官能価又は多官能価アルコール類、好ましくはモノアルコール類を使用して最終生成物の性質を調節することもできる。例えば、シロキサン基を含有しないモノアルコール類を使用するとポリイソシアネート混合物の粘度を低下させることができる。この型の適切なモノアルコール類は米国特許第5,124,427号、5,208,334号、5,235,018号及び5,444,146号に開示されており、これらの開示内容は参考資料として本明細書の一部とする。シロキサン化合物が必要なアロファネート基含量に後で合致するために十分なヒドロキシル基を含有していない場合、例えばアミノ官能性シロキサンを使用する場合には、これらのシロキサンを含有しない任意アルコール類を使用することが必要である。これらのアルコール類はポリイソシアネート成分と反応してウレタン基を形成し、次いで、本発明に必須のアロファネート基を形成する。

10

【 0 0 1 6 】

適切なモノアルコール類の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、第3ブタノール、n-ペンタノール、2-ヒドロキシペンタン、3-ヒドロキシペンタン、異性体メチルブチルアルコール類、異性体ジメチルプロピルアルコール類、ネオペンチルアルコール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、2-エチルヘキサノール、トリメチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール類、キシレノール類、トリメチルフエノール類、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、2,6,8-トリメチルノナノール、2-t-ブチルシクロヘキサノール、4-シクロヘキシル-1-ブタノール、2,4,6-トリメチルベンジルアルコール、分枝鎖第1アルコール類及びその混合物(Henkelから商標名Standamulとして市販)、並びに直鎖第1アルコール類の混合物(Shellから商標名Neodolとして市販)が挙げられる。

20

好適なエーテル含有モノアルコール類としては、エトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、異性体メトキシ又はエトキシプロパノール類、異性体プロポキシメタノール及びエタノール類、異性体メトキシブタノール類、異性体ブトキシメタノール類、フルフラルコール、及び2000までの分子量をもち且つエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドから製造される他のモノアルコール類が挙げられる。

30

【 0 0 1 7 】

本発明によると上記モノアルコール類の混合物も使用することができる。

エチレンオキシド単位を含有するモノアルコール類からアロファネート基と場合によりイソシアヌレート基を含有する本発明のポリイソシアネートを製造する場合には、参考資料としてその開示内容を本明細書の一部とする米国特許第5,200,489号に記載されているようにポリイソシアネートを水に分散させることができる。

本発明の方法はバッチ式でも連続式でもよく、例えば下記のように実施される。水分を排除し、場合により不活性ガス下で出発ジイソシアネートを適切な攪拌容器又は管に導入し、場合によりトルエン、酢酸ブチル、ジイソプロピルエーテル又はシクロヘキサン等のようにイソシアネート基に対して不活性な溶媒と混合する。上記イソシアネート反応性シロキサン化合物と任意に使用するアルコールは、数種の態様に従って反応容器に導入することができる。これらの化合物は、反応容器にジイソシアネートを導入する前に出発ジイソシアネートと予備反応させてウレタン及び場合により尿素基を形成してもよいし、ジイソシアネートと混合して反応容器に導入してもよいし、ジイソシアネートを加える前又は後、好ましくは後に別々に反応容器に加えてもよいし、溶液を反応容器に導入する前にこれらの化合物に触媒を溶解させてもよい。

40

【 0 0 1 8 】

アロファネート化反応は温度約50℃で必要な触媒又は触媒溶液の共存下を開始し、発熱反応により示される。アロファネート基とイソシアヌレート基を形成する触媒が存在する

50

場合には、これらの2種の基の形成速度を制御することが可能である。反応温度が上昇するにつれてウレタン基からアロファネート基への変換速度はイソシアヌレート基の形成よりも迅速に増加する。従って、反応温度を変えることにより、種々多様なアロファネート基とイソシアヌレート基の比を得ることができる。

反応の進行は、滴定、屈折率又はIR分析等の適切な方法によりNCO含量を測定することにより追跡される。こうして所望のアロファネート化度で反応を停止することができる。アロファネート化反応の停止は、例えばNCO含量がジイソシアネート出発材料の初期イソシアネート基含量を基にして5～80重量%、好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～50重量%低下した後に行われる。

【0019】

一般に、高NCO含量で反応を停止する場合、即ちNCO含量が有意に低下する前に反応を停止する場合には、未反応出発ジイソシアネートの除去後に得られるポリイソシアネート混合物は低粘度をもつ。他方、低NCO含量で反応を停止する場合、即ちNCO含量が有意に低下した後に反応を停止する場合には、ポリイソシアヌレートと最初に形成されるイソシアヌレート及びアロファネートの他の高分子量副生物が形成されるため、得られる生成物の粘度は高くなる。このことは公知脂肪族ジイソシアネート出発材料に特に当てはまる。環状ジイソシアネートは反応をいつ停止するかに関係なく未反応モノマーの除去後に極めて高粘度の生成物又は固体を生じる。

アロファネート化及び場合により三量化反応の停止は、例えば上記文献中に例示として挙げられている型の触媒毒を加えることにより実施できる。例えば、塩基性触媒を使用する場合には、触媒量に少なくとも等当量の塩化ベンゾイル等の酸塩化物を加えて反応を停止する。例えば、所定の水酸化第4級アンモニウム等の熱不安定触媒を使用する場合にはこれらの触媒は反応中に分解するので、触媒毒を加えて触媒を失活させる必要はない。懸濁触媒を使用することも可能である。これらの触媒は所望の三量化度に達した後に反応混合物を濾過することにより除去される。

【0020】

場合により不溶性触媒成分を予め分離した後、反応の実施方法とイソシアネートの利用分野に依存して種々の方法で反応混合物を処理することができる。反応中に使用された溶媒及びポリイソシアネート生成物中に存在する未反応モノマーは公知方法で留去することができる。留去後に得られる生成物は一般にポリイソシアネート混合物の固形分を基にして合計2重量%未満、好ましくは1重量%未満の遊離(未反応)モノマージイソシアネートを含有する。本発明の生成物は200mPa・sの粘度をもつ低粘度液体から高粘度液体、更には固体までの範囲に及ぶ。

低粘度生成物は一般に1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート出発材料から得られ、5000mPa・s未満、好ましくは2000mPa・s未満、より好ましくは1300mPa・s未満の粘度をもつ。これらのジイソシアネートから高粘度生成物も得られるが、その場合には有意に低いNCO含量で反応を停止する。高粘度生成物は5000、好ましくは12,000、より好ましくは15,000～70,000mPa・sの最小粘度及び100,000、好ましくは90,000、より好ましくは70,000mPa・sの最大粘度をもつ。粘度は100%の固形分をもち且つ2重量%未満の未反応モノマーを含有する試料について25で測定される。超高粘度から固体の生成物は一般にイソフロンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン等の環状ジイソシアネート又は上記芳香族ジイソシアネートから得られる。

【0021】

本発明により得られるポリイソシアネート混合物は、低粘度又は高粘度のいずれの生成物が所望されるかに依存して約2～7の平均官能価をもつ。脂肪族ジイソシアネート出発材料から製造される低粘度生成物は2～4、好ましくは2.2～3.3の平均官能価と、10～35%、好ましくは10～25%、より好ましくは12～22%のNCO含量をもつ。脂肪族ジイソシアネート出発材料から製造される高粘度生成物は3～7、好ましくは3

10

20

30

40

50

、5～6の平均官能価と、5～25%、好ましくは10～17%のNCO含量と、ポリイソシアネート混合物を製造するために使用されるモノイソシアネートの分子量を少なくとも30%、好ましくは40%、より好ましくは50%上回る当量をもつ。環状ジイソシアネート出発材料から製造される超高粘度から固体の生成物は、2～6、好ましくは2.2～5の平均官能価と、10～40重量%、好ましくは12～25重量%のNCO含量をもつ。

本発明のポリイソシアネート混合物は25重量%まで、好ましくは20重量%までのイソシアヌレート基含量(N₃、C₃、O₃、MW126として計算)をもつ。アロファネート化/三量化触媒を使用する場合には、ポリイソシアネート混合物は一般に少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%のイソシアヌレート基含量をもつ。高選択性アロファネート化触媒を使用する場合にも、少量のイソシアヌレート基が形成される。ポリイソシアネート混合物は少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%のアロファネート基含量(N₂、C₂、H、O₃、MW101として計算)をもつ。アロファネート基含量の上限は35重量%、好ましくは30重量%である。

【0022】

脂肪族、脂環式又はアル脂肪族ジイソシアネート出発材料から製造されるポリイソシアネート混合物、特に脂肪族ジイソシアネート出発材料から製造される低粘度生成物はほぼ無色であり得、即ちAPHA色スケールで測定した場合に10～200、好ましくは10～150、より好ましくは10～100の黄色度指数をもつ。

アロファネート化/三量化触媒を使用して脂肪族ジイソシアネート出発材料から製造される低粘度生成物において、本発明のポリイソシアネート中のモノイソシアヌレート基とモノアロファネート基の比は約10:1～1:10、好ましくは約5:1～1:7である。これらの値はモノイソシアヌレート及びモノアロファネート基のピークの下面積を測定してゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により決定することができる。本発明によると、「モノイソシアヌレート」なる用語は、1個のイソシアヌレート基を含有し且つ3個のジイソシアネート分子から形成されるポリイソシアネートを意味し、「ポリイソシアヌレート」なる用語は2個以上のイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートを意味する。「モノアロファネート」なる用語は、1個のアロファネート基を含有し且つ2個のジイソシアネート分子と1個のモノアルコール分子から形成されるポリイソシアネートを意味し、「ポリアロファネート」なる用語は2個以上のアロファネート基を含有するポリイソシアネートを意味する。

【0023】

本発明の生成物は、アロファネート基、好ましくはジメチルシロキサン基の形態のシロキサン基、及び場合によりイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートである。生成物は更に、反応中に維持される温度とイソシアネート基消費度に依存してアロファネート基に変換されない残留ウレタン基も含有し得る。シロキサン含有ヒドロキシル化合物から形成されるウレタン基の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも90%をアロファネート基に変換することが好ましいが、アロファネート基の当量数がウレタン基の当量数を上回り、ポリイソシアネート混合物がポリイソシアネート混合物を3カ月間25℃で安定且つ均質に貯蔵できるために十分なアロファネート基を含有するのであればその必要はない。ポリイソシアネート混合物が不十分な数のアロファネート基しか含有しない場合には、貯蔵中に混合物が曇り、不溶性成分が漸次沈殿する恐れがある。例えば、ポリイソシアネート混合物が上述のようなシロキサンを含有しないモノアルコール類から形成されるアロファネート基を含有する場合には、シロキサン含有ヒドロキシル化合物から形成されるウレタン基をアロファネート基に変換する必要はない。

【0024】

本発明の生成物は、少なくとも2個のイソシアネート反応性基を含有する化合物との反応によりポリイソシアネート重付加生成物を製造するのに有用な出発材料である。本発明の生成物を湿分硬化させて塗膜を形成することもできる。好適生成物は1又は2成分塗料組成物、より好ましくはポリウレタン塗料組成物である。ポリイソシアネートがブロック

10

20

30

40

50

されていない場合には、2成分組成物が得られる。他方、ポリイソシアネートがブロックされている場合には、1成分組成物が得られる。

塗料組成物中で使用する前に、本発明のポリイソシアネート混合物を他の公知ポリイソシアネート、例えばピウレット、イソシアヌレート、アロファネート、ウレタン、尿素、カルボジイミド及び/又はウレトジオン基を含有するポリイソシアネート付加物とブレンドしてもよい。これらの他のポリイソシアネートとブレンドすべき本発明のポリイソシアネート混合物の量は、本発明のポリイソシアネートのシロキサン含量、得られる塗料組成物の所期用途及びこの用途に所望される低表面エネルギー特性値により異なる。

低表面エネルギー特性を得るためには、得られるポリイソシアネートブレンドは固形分を基にして最少限で0.002重量%、好ましくは0.02重量%、より好ましくは0.2重量%から最大限で10重量%、好ましくは7重量%、より好ましくは3重量%までのシロキサン基(MW44)を含有すべきである。本発明のポリイソシアネート混合物のシロキサン含量と得られるポリイソシアネートブレンドの所望のシロキサン含量を知ることにより、ポリイソシアネート混合物と他のポリイソシアネートの相対量を容易に決定することができる。

【0025】

本発明によると、本発明のポリイソシアネート混合物のいずれも他のポリイソシアネートとブレンドすることができる。但し、ブレンドすべきポリイソシアネート混合物は最少限5重量%、好ましくは10重量%、より好ましくは20重量%から最大限50重量%、好ましくは45重量%までのシロキサン含量をもつことが好ましい。その後、これらの所謂「濃厚液」を他のポリイソシアネートとブレンドすると、低表面エネルギー特性をもつ塗量の製造に使用可能なポリイソシアネートブレンドを形成することができる。

高シロキサン含量をもつ濃厚液を調製してからシロキサンを含有しないポリイソシアネートとブレンドすると、いくつかの利点を得られる。まず第1に、1種の濃厚液を生成するだけで多数の生成物を低表面エネルギーポリイソシアネートに変換することができる。市販のポリイソシアネートを濃厚液とブレンドしてこのような低表面エネルギーポリイソシアネートを形成することにより、シロキサン含有形態及びシロキサン非含有形態の両者の生成物の各々を別々に調製する必要がなくなる。

第2に、濃厚液の調製後に未反応出発ジイソシアネートを除去する必要がなくなる。市販ポリイソシアネートは上述のような未反応出発ジイソシアネートの含量が非常に低くなければならない。しかし、シロキサン含量の高い濃厚液をほんの少量だけシロキサン非含有ポリイソシアネートとブレンドすれば低表面エネルギーポリイソシアネートが得られるので、これらのモノマーをコストの高い蒸留工程で除去する必要なしに必要な低レベルの未反応出発ジイソシアネートに達することができる。

【0026】

本発明の生成物に好適な反応パートナーはポリヒドロキシポリエステル、ポリヒドロキシポリエーテル、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリラクトン、ポリヒドロキシポリウレタン、ポリヒドロキシポリエポキシド及び場合によりポリウレタン塗料技術から公知の低分子量多価アルコール類である。特にブロック形態のポリアミン、例えばポリケチミン、オキサゾリジン又はポリアルジミンも本発明の生成物に適切な反応パートナーである。反応性希釈剤としても機能する第2級アミノ基を含有するポリアスパラギン酸誘導体(スクシネート)も適切である。

塗料組成物を製造するためには、(ブロック又は非ブロック形態のいずれで存在するかに関係なく)イソシアネート基とイソシアネート反応性基の当量比が約0.8~3、好ましくは約0.9~1.5となるようにポリイソシアネート成分とイソシアネート反応性成分の量を選択する。

硬化を促進するためには、塗料組成物に公知ポリウレタン触媒、例えば第3級アミン(例えばトリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルアミノシクロヘキサン、N-メチルピペリジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、1,4-ジアザビスシクロ[2,2,2]-オクタン及びN,N'-ジメチルピペラ

10

20

30

40

50

ジン)、又は金属塩〔例えば塩化鉄(Ⅲ)、塩化亜鉛、2-エチルカブロン酸亜鉛、エチルカブロン酸錫(Ⅱ)、ジブチル錫(Ⅳ)ジラウレート及びグリコール酸モリブデン〕を配合してもよい。

【0027】

本発明の生成物は、1成分塗料組成物、好ましくは公知ブロッキング剤によりブロックされた形態でイソシアネート基を使用するポリウレタン塗料組成物の有用な出発材料でもある。ブロッキング反応は、好ましくは高温(例えば約40~160℃)で場合により適切な触媒、例えば上記第3級アミン又は金属塩の共存下にイソシアネート基を適切なブロッキング剤と反応させることにより公知方法で実施される。

適切なブロッキング剤としてはモノフェノール類(例えばフェノール、クレゾール類、トリメチルフェノール類及び第3ブチルフェノール類)、第3アルコール類(例えば第3ブタノール、第3アミルアルコール及びジメチルフェニルカルビノール)、エノールを容易に形成する化合物(例えばアセト酢酸エステル、アセチルアセトン及びマロン酸誘導体、例えばマロン酸ジエチルエステル)、第2芳香族アミン類(例えばN-メチルアニリン、N-メチルトルイジン、N-フェニルトルイジン及びN-フェニルキシリジン)、イミド類(例えばスクシンイミド)、ラクタム類(例えばε-カプロラクタム及びγ-バレロラクタム)、ピラゾール類(例えば3,5-ジメチルピラゾール)、オキシム類(例えばブタノンオキシム、メチルアミルケトキシム及びシクロヘキサノンオキシム)、メルカプタン類(例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、2-メルカプトベンズチアゾール、2-ナフチルメルカプタン及びドデシルメルカプタン)、及びトリアゾール類(例えば1H-1,2,4-トリアゾール)が挙げられる。

【0028】

本発明のポリイソシアネート混合物は、2成分水性塗料組成物中のポリイソシアネート成分としても使用できる。これらの組成物中で有用であるためには、外部乳化剤とブレンドするか又はカチオン、アニオンもしくは非イオン基を含有する化合物と反応させてポリイソシアネート混合物を親水性にしなければならない。ポリイソシアネートを親水性にする方法は同時係属出願である米国特許第5,194,487号及び5,200,489号に開示されており、これらの開示内容は参考資料として本明細書の一部とする。修飾ポリイソシアネート混合物は表面張力が低いため、顔料分散と支持体湿潤を強化できる。

塗料組成物は更に、顔料、染料、充填剤、均展剤及び溶剤等の他の添加剤も含有し得る。塗料組成物は塗装、ロール塗、流し込み又は吹付等の慣用方法により塗布すべき支持体に溶液として又は熔融物から塗布することができる。

本発明のポリイソシアネートを含有する塗料組成物は、良好な乾燥時間をもち、金属塩基に驚くほど良好に接着し、特に耐光堅牢性であり、熱の存在下で色安定性であり且つ非常に耐摩耗性の塗膜を提供する。更に、塗料組成物は高い硬度、弾性、非常に良好な耐薬品性、高い光沢度、良好な耐候性、良好な耐環境腐食性及び良好な顔料着色品質をもつことを特徴とする。特に、塗料組成物は優れた表面外観と優れた清浄性をもつ。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、実施例中に記載する全ての部及び百分率は特に指定しない限り重量を基にする。

【0030】

【実施例】

アルコール1

1分子当たり2個のOH部位と1200の平均ヒドロキシル当量をもつポリジメチルシロキサンポリオキシエチレンコポリマー(Dow Corningの市販品Q4-3667 Fluid)。

ポリイソシアネート1 - 本発明による

起泡器、攪拌機及び温度計を備えた反応器に100部の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)と1.0部のアルコール1を加え、攪拌下に乾燥窒素ガスをバブリ

10

20

30

40

50

ングしながら 90 まで加熱した。溶液を攪拌しながら水酸化トリメチルベンジルアンモニウム触媒の 0.5% 酢酸エチル溶液 2.02 部を加えた。触媒溶液の添加は、反応混合物を約 90 に維持するような速度で行った。触媒添加の完了後に、反応混合物を更に 15 分間 90 に維持し、次いでジ - (2 - エチルヘキシル) ホスフェート 0.01 部を加えた。反応の停止後、混合物の NCO 含量は 40.3% であった。残留モノマー HDI を拭い取り薄膜蒸発により除去し、濾過 (1 ミクロン) 後に下記特性をもつ液体アロファネート修飾イソシアヌレートが得られた。

粘度: 25 で 4410 mPa・s

NCO 含量: 20.5%

遊離 HDI モノマー含量: 0.3%

ケイ素含量 (SiO): 0.38%

液体表面張力: 27.0 dy n / cm。

【0031】

ポリイソシアネート 2 - (比較例)

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) (Miles Inc. の市販品 Desmodur N - 3300) から下記特性をもつイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを調製した。

粘度: 25 で 3000 mPa・s

NCO 含量: 21.6%

遊離 HDI モノマー含量: < 0.2%

ケイ素含量 (SiO): 0%

液体表面張力: 48.6 dy n / cm。

ポリイソシアネート 2 の表面張力をポリイソシアネート 1 の表面張力と比較すると明らかに、低表面張力を得るためにはシロキサンの存在が必要である。

【0032】

ポリイソシアネート 3 - (比較例)

起泡器、機械的攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 ml 容三ツ口フラスコにヘキサメチレンジイソシアネート 301.7 部と 1 - ブタノール 13.3 部を加えることにより、イソシアヌレート基とアロファネート基を含有するポリイソシアネートを調製した。反応混合物に乾燥窒素をバブリングしながら混合物を攪拌下に 60 に 1 時間加熱した。次に反応混合物の温度を 90 まで上げた。90 で反応混合物に水酸化 N, N, N - トリメチル - N - ベンジルアンモニウムの 4.4% 1 - ブタノール溶液 0.214 部を加えた。反応混合物が 34.8% の NCO 含量に達したら、ジ - (2 - エチルヘキシル) ホスフェート 0.214 部を加えて反応を停止した。過剰のモノマーを薄膜蒸発により除去すると、下記特性をもつほぼ無色透明の液体が得られた。

粘度: 25 で 630 mPa・s

NCO 含量: 19.7%

遊離 HDI モノマー含量: 0.35%

ケイ素含量 (SiO): 0%

液体表面張力: 43.3 dy n / cm。

ポリイソシアネート 3 の表面張力をポリイソシアネート 1 の表面張力と比較すると明らかに、アロファネート基を含有するが、シロキサン基を含有しないポリイソシアネートは、表面張力の低いポリイソシアネートを製造するのには不適切である。

【0033】

ポリイソシアネート 4 - (比較例)

起泡器、機械的攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三ツ口フラスコに 100 部のポリイソシアネート 2 と 2.2 部のアルコール 1 を加えた。反応混合物を 60 に 2 時間加熱しながら攪拌下に乾燥窒素をバブリングした。25 まで冷却後、反応混合物は濁り、固体粒子を含んでいた。濾過後、下記特性をもつ無色透明の生成物が得られた。

粘度: 25 で 3100 mPa・s

NCO含量：20.7%

遊離HDIモノマー含量：<0.2%

ケイ素含量(SiO)：0.64%

液体表面張力：30.8 dy n / c m。

生成物は濁っており、固体粒子を含んでおり、濾過後はケイ素含量が高いにも拘わらず依然として実施例1の生成物よりも表面張力が高いため、アロファネート基(ポリイソシアネート1)はウレタン基よりも有利であることが明らかである。

【0034】

ポリイソシアネート5 - 本発明による

攪拌機と温度計を備えた反応器に100部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、5.4部のn-ブタノール及び1.0部のアルコール1を加えた。反応混合物を90℃まで加熱した後、アセチルアセトン酸亜鉛50ppmを加えた。約1時間後にNCO含量は26.0重量%であった。塩化ベンゾイル100ppmを加えて反応を停止し、反応混合物を25℃まで冷却した。アロファネート基を含有する曇った黄色いポリイソシアネート混合物が得られ、下記特性を有していた。

粘度：25℃で122 mPa・s

NCO含量：26.0%

ケイ素含量(SiO)：0.30%

液体表面張力：25.4 dy n / c m。

【0035】

ポリイソシアネート6 - (比較例)

起泡器、機械的攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三ツ口フラスコに100部のMDIと5.4部の1-ブタノールを加えた。反応混合物を90℃に加熱しながら攪拌下に乾燥室素をバブリングした。90℃で2時間後にアセチルアセトン酸亜鉛50ppmを一度に加えた。NCO含量が26.0%に達したら、塩化ベンゾイル100ppmを加えて反応を停止し、25℃まで冷却した。得られた薄黄色ポリイソシアネートは下記特性を有していた。

粘度：25℃で72 mPa・s

NCO含量：26.0%

ケイ素含量(SiO)：0%

液体表面張力：48.7 dy n / c m。

ポリイソシアネート5の表面張力をポリイソシアネート6の表面張力と比較すると明らかなように、アロファネート基を含有するが、シロキサン基を含有しないポリイソシアネートは表面張力の低いポリイソシアネートを製造するのには不適切である。

【0036】

ポリイソシアネート7 - 本発明による

起泡器、機械的攪拌機、温度計及び冷却器を備えた三ツ口フラスコに100部の4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)と5.4部の1-ブタノールを加えた。反応混合物を90℃に加熱しながら攪拌下に乾燥室素をバブリングした。90℃で2時間後にアセチルアセトン酸亜鉛50ppmを一度に加えた。NCO含量が26.0%に達したら、塩化ベンゾイル100ppmを加えて反応を停止し、60℃まで冷却した。これに1.0部のアルコール1を加え、混合物を60℃で2時間反応させた。反応混合物を25℃まで冷却し、濾過すると、下記特性をもつ濁った薄黄色のポリイソシアネートが得られた。

NCO含量：25.6%

ケイ素含量(SiO)：0.28%

液体表面張力：25.5 dy n / c m。

本実施例は、ポリイソシアネートがウレタン基よりも多数のアロファネート基を含む場合には、ウレタン基を介してシロキサン基を組み込むことができ、表面張力の低いポリイソシアネートが得られることを実証するものである。

10

20

30

40

50

【0037】

実施例1 - 本発明による

酢酸n-ブチル中70%の固形分と607の当量をもつヒドロキシル機能性ポリアクリレート/ポリエステル(Bayer Corp.の市販品Desmophen 2945)をポリイソシアネート1と1.1:1のNCO:OH当量比で混合することにより塗料組成物を調製した。Exxate 700(Exxonから市販されているエステルをベースとする溶剤)、酢酸N-ブチル及びメチルアミルケトンを含む溶剤混合物(1:4:1)で組成物を70%固形分まで希釈し、5分間反応させた。この時点でガラスに湿潤膜厚5ミルに塗布し、70°F、相対湿度55%で2週間硬化させた。得られた塗膜は透明で24.9 dy n / cmの表面エネルギーを有していた。

10

【0038】

実施例2(比較例)

ポリイソシアネート1の代わりにポリイソシアネート2及び3を別々に使用した以外は実施例1と同様に操作した。得られた塗膜は透明であったが、表面エネルギーはそれぞれ43.7及び43.6 dy n / cmであった。

これらの表面エネルギーを実施例1で得られた表面エネルギーと比較すると明らかなように、表面エネルギーの低い塗膜を得るためにはポリイソシアネート成分がアロファネート基とシロキサン基の両者を含むことが必要である。

【0039】

実施例3(比較例)

酢酸n-ブチル中70%の固形分と607の当量をもつヒドロキシル機能性ポリアクリレート/ポリエステル(Bayer Corp.の市販品Desmophen 2945)をポリイソシアネート4と1.1:1のNCO:OH当量比で混合することにより塗料組成物を調製した。Exxate 700(Exxonから市販されているエステルをベースとする溶剤)、酢酸N-ブチル及びメチルアミルケトンを含む溶剤混合物(1:4:1)で組成物を70%固形分まで希釈し、5分間反応させた。この時点でガラスに湿潤膜厚5ミルに塗布し、70°F、相対湿度55%で2週間硬化させた。得られた塗膜はやや曇っており、表面エネルギーは30.2 dy n / cmであった。

塗膜は曇っており、実施例1の塗膜よりも高い表面エネルギーを有していたので、ウレタン基よりもアロファネート基を介してシロキサン基を組み込むほうが有利であることが明らかである。

20

30

【0040】

実施例4 - 本発明による

固形分100%と340の当量をもつヒドロキシル機能性ポリエステル(Bayer Corp.の市販品Desmophen 1150)90部を乾燥用ペースト(Bayer Corp.の市販品Baylith L)10部とブレンドし、一晚温浸させた。このブレンドをポリイソシアネート5と1.05:1のNCO:OH当量比で混合することにより塗料組成物を調製した。組成物を5分間温浸させた後、冷間圧延鋼に湿潤膜厚5ミルに塗布し、70°F、相対湿度55%で2週間硬化させた。26.3 dy n / cmの表面エネルギーをもつ透明な薄茶色の塗膜が得られた。

40

【0041】

実施例5(比較例)

ポリイソシアネート5の代わりに比較ポリイソシアネート6を使用した以外は実施例4と同様に操作した。得られた塗膜は透明であったが、表面エネルギーは41.6 dy n / cmであった。

この表面エネルギーを実施例4で得られた表面エネルギーと比較すると明らかなように、表面エネルギーの低い塗膜を得るためにはポリイソシアネート成分がアロファネート基とシロキサン基の両者を含むことが必要である。

【0042】

実施例6 - 本発明による

50

固形分 100%と340の当量をもつヒドロキシル機能性ポリエステル(Bayer Corp.の市販品Desmophen 1150)90部を乾燥用ペースト(Bayer Corp.の市販品Baylith L)10部とブレンドし、一晚温浸させた。このブレンドをポリイソシアネート7と1.05:1のNCO:OH当量比で混合することにより塗料組成物を調製した。組成物を5分間温浸させた後、冷間圧延鋼に湿潤膜厚5ミルに塗布し、70°F、相対湿度55%で2週間硬化させた。26.9 dy n / c mの表面エネルギーをもつ透明な薄茶色の塗膜が得られた。

本実施例は、ポリイソシアネートがウレタン基よりも多数のアロファネート基をもつ場合には、ウレタン基を介してシロキサン基を組み込むことができ、表面エネルギーの低い塗膜が得られることを実証するものである。

10

【0043】

表面張力及び表面エネルギー測定

液体(樹脂)表面張力(d y n / c m)の全報告値は環又はd u N o u y法を使用して測定した。この静的方法では、張力計を使用して細い白金環にかかる力を測定した。

固体(膜)表面エネルギー(d y n / c m)の全報告値はO w e n s - W e n d t法を使用して測定した。2種の溶媒(水とヨウ化メチレン)の接触角はゴニオメーターで測定した。数回の読取値を平均した。その後、平均を使用し、極性力及び分散力の寄与を考慮して塗膜の固体表面エネルギーを計算した。

【0044】

以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、以上の説明は単に例示の目的に過ぎず、発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者には種々の変形が可能であり、本発明は特許請求の範囲のみに制限されるものと理解すべきである。

20

【0045】

以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：

1. i) 5 ~ 35%重量のNCO含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、
ii) 25重量%までのイソシアヌレート基(N_3 , C_3 , O_3 , MW 126として計算)を含有しており、
iii) ウレタン及び尿素基を上回る当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が25で3カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量のアロファネート基を含有しており、
iv) 0.002 ~ 50重量%の量のシロキサン基(SiO , MW 44として計算)を含有するポリイソシアネート混合物であって、
上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であり、シロキサン基が炭素原子に直接結合した2個以上のイソシアネート反応性基と1個以上のシロキサン基を含有する化合物とイソシアネート基を反応させることにより組み込まれる前記ポリイソシアネート混合物。

30

【0046】

2. 前記有機ジイソシアネートが1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む上記第1項に記載のポリイソシアネート混合物。
3. 固形分を基にして10重量%未満のシロキサン基を含有する上記第1項に記載のポリイソシアネート混合物。
4. 固形分を基にして10重量%未満のシロキサン基を含有する上記第2項に記載のポリイソシアネート混合物。
5. 25で5000 m P a . s 未満の粘度と20 ~ 50重量%のシロキサン基含量をもつ上記第3項に記載のポリイソシアネート混合物。
6. 25で5000 m P a . s 未満の粘度と20 ~ 50重量%のシロキサン基含量をもつ上記第4項に記載のポリイソシアネート混合物。
7. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第1項に記載のポリイソシアネート混合物。
8. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第2項

40

50

に記載のポリイソシアネート混合物。

9. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第3項に記載のポリイソシアネート混合物。

10. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第4項に記載のポリイソシアネート混合物。

11. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第5項に記載のポリイソシアネート混合物。

12. 固形分を基にして少なくとも5重量%のイソシアヌレート基含量をもつ上記第6項に記載のポリイソシアネート混合物。

【0047】

13. i) 固形分を基にして5～35重量%のNCO含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、

ii) 固形分を基にして25重量%までのイソシアヌレート基(N_3 , C_3 , O_3 , MW 126として計算)を含有しており、

iii) ウレタン及び尿素基を上回る当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が25で3カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量のアロファネート基を含有しており、

iv) 固形分を基にして0.002～50重量%の量のシロキサン基(SiO , MW 28として計算)を含有するポリイソシアネート混合物であって、

上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であり、シロキサン基が炭素原子に直接結合した2個以上のヒドロキシル基と $-Si(CH_3)_2O-$ 基の形態の2個以上のシロキサン基を含有する化合物とイソシアネート基を反応させることにより組み込まれる前記ポリイソシアネート混合物。

【0048】

14. 前記有機ジイソシアネートが1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む上記第13項に記載のポリイソシアネート混合物。

15. 固形分を基にして10重量%未満のシロキサン基を含有する上記第13項に記載のポリイソシアネート混合物。

16. 固形分を基にして10重量%未満のシロキサン基を含有する上記14項に記載のポリイソシアネート混合物。

17. 25で5000mPa・s未満の粘度と20～50重量%のシロキサン基含量をもつ上記第13項に記載のポリイソシアネート混合物。

18. 25で5000mPa・s未満の粘度と20～50重量%のシロキサン基含量をもつ上記第14項に記載のポリイソシアネート混合物。

【0049】

19. i) 5～35重量%のNCO含量をもち且つ有機ジイソシアネートから製造され、

ii) 25重量%までのイソシアヌレート基(N_3 , C_3 , O_3 , MW 126として計算)を含有しており、

iii) ウレタン及び尿素基を上回る当量のアロファネート基が存在し且つポリイソシアネート混合物が25で3カ月間安定且つ均質に貯蔵されるような量のアロファネート基を含有しており、

iv) 0.002～50重量%の量のシロキサン基(SiO , MW 44として計算)を含有しており、

上記百分率が未反応有機ジイソシアネートを除くポリイソシアネート混合物の固形分を基にした値であるポリイソシアネート混合物の製造方法であって、

a) イソシアネート反応性化合物の少なくとも1種がヒドロキシル基を含有するという条件で、有機ジイソシアネート1モル当たり0.01～250ミリモルの割合で炭素原子に直接結合した2個以上のイソシアネート反応性基と1個以上のシロキサン基を含有する化合物、及び場合によりシロキサンを含有しない1官能価又は多官能価アルコールと有機ジ

10

20

30

40

50

イソシアネート基のイソシアネート基の一部を反応させてウレタン及び場合により尿素基を形成し、

b) 段階 a) の前、間又は後にアロファネート化触媒及び場合により三量化触媒を加え、

c) i i i) の要件を満たすに十分な量の段階 a) で形成されたウレタン基をアロファネート基に変換し、

d) 触媒毒を添加及び/又は触媒を熱失活させることにより所望の NCO 含量でアロファネート化及び三量化反応を停止し、

e) 場合により非反応有機ジイソシアネートを除去することを特徴とする前記方法。

【 0 0 5 0 】

20. 場合によりイソシアネート基のブロッキング剤によりブロックされた上記第 1 項 10
に記載のポリイソシアネート混合物と、イソシアネート反応性基を含有する化合物を含む
1 又は 2 成分塗料組成物。

フロントページの続き

- (72)発明者 エドワード・ピー・スクイラー
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 2 0 5 ピッツバーグ、クリストファー・サークル 1 0
0
- (72)発明者 フイリツプ・イー・イエスケ
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 2 2 8 ピッツバーグ、アパートメント・エイ - 5、ロー
ンクロフト・アヴェニュー 1 0 1

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 0 2 5 2 4 6 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 7 9 8 1 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 3 0 8 6 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 18/00