

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4204121号
(P4204121)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 L 75/04 (2006.01)
C O 8 L 33/04 (2006.01)
C O 8 K 5/17 (2006.01)
C O 9 D 175/04 (2006.01)
C O 9 D 133/04 (2006.01)

C O 8 L 75/04
 C O 8 L 33/04
 C O 8 K 5/17
 C O 9 D 175/04
 C O 9 D 133/04

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-352178
 (22) 出願日 平成10年11月27日(1998.11.27)
 (65) 公開番号 特開平11-256033
 (43) 公開日 平成11年9月21日(1999.9.21)
 審査請求日 平成17年11月25日(2005.11.25)
 (31) 優先権主張番号 19753222.5
 (32) 優先日 平成9年12月1日(1997.12.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 篠
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者 クリストフ・イルレ
 ドイツ連邦共和国デー47800 クレフ
 エルト、ブツシュユトラーセ 165
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己架橋性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

室温で自己架橋性を有する貯蔵安定性水性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液であって、

A) ポリウレタンが、

A 1) ポリイソシアネート 30 ~ 75 重量%、

A 2) 数平均分子量 400 ~ 6,000 の高分子量ポリオール 20 ~ 70 重量%、

A 3) 1価アルコール 0 ~ 10 重量% 及び、

A 4) 数平均分子量 400 未満のポリオール、アミノポリオール又はポリアミン(これらの化合物のうちの少なくとも1種はイオン性基又はイオン性基を形成可能な基を含む) 2 ~ 20 重量%、

の反応生成物であるポリウレタン分散液 10 ~ 95 重量%(該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として)と、

B) アセトアセトキシ基を含むビニルモノマーを 0.5 ~ 20 重量%(該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として)含むビニルモノマー混合物から成分 A) の存在下で調製されたポリマー 5 ~ 90 重量%(該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として)と、

C) アミノ基のアセトアセトキシ基に対する当量比 0.5 : 1 ~ 1.1 : 1 で存在する少なくとも2官能性の第1級若しくは第2級アミンと、
 を含み、

10

20

成分 A) 及び B) の合計重量を基準として成分 A) 及び B) の重量 % の加算合計値は 100 である、前記ハイブリッド分散液。

【請求項 2】

A) ポリウレタンが、

A 1) ポリイソシアネート 30 ~ 75 重量 %、

A 2) 数平均分子量 400 ~ 6,000 の高分子量ポリオール 20 ~ 70 重量 %、

A 3) 1 価アルコール 0 ~ 10 重量 % 及び、

A 4) 数平均分子量 400 未満のポリオール、アミノポリオール又はポリアミン (これらの化合物のうちの少なくとも 1 種はイオン性基又はイオン性基を形成可能な基を含む) 2 ~ 20 重量 %、

の反応生成物であるポリウレタン分散液 40 ~ 90 重量 % (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として) と、

B) アセトアセトキシ基を含むビニルモノマーを 0.5 ~ 20 重量 % (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として) 含むビニルモノマー混合物から成分 A) の存在下で調製されたポリマー 10 ~ 60 重量 % (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として) と、

C) アミノ基のアセトアセトキシ基に対する当量比 0.5 : 1 ~ 1.1 : 1 で存在する少なくとも 2 官能性の第 1 級若しくは第 2 級アミンと、
を含む請求項 1 のハイブリッド分散液。

【請求項 3】

該ポリイソシアネート成分 A 1) は 1 - イソシアナト - 3,3,5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサンを含む請求項 2 のハイブリッド分散液。

【請求項 4】

該ポリイソシアネート成分 A 1) は 4,4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンを含む請求項 2 のハイブリッド分散液。

【請求項 5】

前記アセトアセトキシ基を含む化合物はアセトアセトキシエチルメタクリレートを含む請求項 1 のハイブリッド分散液。

【請求項 6】

該成分 C) の数平均分子量が 1,000 未満である請求項 1 のハイブリッド分散液。

【請求項 7】

請求項 1 のポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液をバインダーとして含むバインダー含有塗料組成物。

【請求項 8】

請求項 7 のバインダー含有塗料組成物を塗布した木材製支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、室温で自己架橋性を有する貯蔵安定性水性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液、貯蔵安定性 1 成分型塗料組成物中のバインダーとしてのその使用及びこれら塗料組成物で塗装された支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】

水性ポリウレタン分散液が接着剤及び塗料の製造に好適なことは公知である。ポリウレタン分散液で作られた塗膜は良好な対薬品性に加え、とりわけその耐摩耗性、靱性並びに、多種の支持体、例えば木材、金属及びプラスチックに対する良好な接着性により際立っている。

【0003】

ポリウレタンは通常、イソシアネート重付加プロセスにより製造される。これらのバインダーの各種製造方法は、例えば Prog.Org.Coatings、第 9 巻、281 頁 (1981) で D.Die

10

20

30

40

50

terichにより摘要されている。

【 0 0 0 4 】

例えばDE-A 1,953,348号並びにEP-A 167,188、189,945 及び 308,115号の各明細書に開示されているような好適な手法により、水性ポリウレタン分散液の性質を修飾するため、水性ポリウレタン分散液の存在下でビニルモノマーのフリーラジカル重合を行なうことは公知である。

【 0 0 0 5 】

また、例えばEP-A 098,752、 522,419、522,420 及び 649,865号の各明細書に開示されているように、末端若しくは側方向、 α -オレフィン性不飽和二重結合を当初にポリウレタンに組み入れることも公知である。これらのポリウレタンマクロモノマーは、後続段階においてフリーラジカル共重合により作られるポリアクリレートにより良い結合をなす利点を提供すると言われている。しかしまた、不飽和基を含まないポリウレタンの存在下でフリーラジカル重合時に多かれ少なかれ顕著なグラフト重合も起こることはDE-A 1,953,348号明細書に開示されている。また、不飽和ポリウレタンの使用の結果起こる高架橋密度が時には欠点となり得ることも開示されている。

【 0 0 0 6 】

ポリウレタン又はポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液の諸抵抗性をさらに改善するため、これらバインダーから調製された塗膜を化学的に架橋させるための種々の可能性が提案されている。2成分型塗料又は焼付け塗料組成物と比較して、貯蔵安定性を有しかつまた架橋剤成分の添加なしに室温で化学的に架橋する1成分型塗料組成物はその使用が容易であるという利点を提供する。

【 0 0 0 7 】

酸化乾燥を受ける基を有するポリウレタン分散液を提供することも公知である。そのような分散液の塗膜は大気中酸素の影響下で架橋する(“Advances in Urethane Science and Technology”、第9巻、121~162頁(1987)参照)。

【 0 0 0 8 】

EP-A 332,326号明細書は、カルボニル基を含むポリウレタン分散液をヒドラジン官能基を含むポリアクリレート分散液と混合すること、又はカルボニル基を含むポリアクリレート分散液をヒドラジン官能基を含むポリウレタン分散液と混合することを記載している。塗膜形成の後、該カルボニル基と該ヒドラジン基との反応により架橋が起こる。

【 0 0 0 9 】

EP-A 649,865号明細書は、カルボニル基を含むアクリレートモノマーとグラフト重合した、ポリウレタンマクロモノマーをベースにした自己架橋性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液の調製方法を開示している。ポリヒドラジンが架橋剤としてこの分散液に添加されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、ヒドラジン基を含む架橋剤を抱えた自己架橋性分散液は少量のヒドラジンを放出しうる欠点を有する。

【 0 0 1 1 】

他の提案された可能性は、カルボニル官能基をポリアミンと架橋させてエナミン若しくはアゾメチン基を形成することである。カルボニル官能基を有しかつカルボニル基をポリウレタン部分に含むポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液と、多官能性アミンとは貯蔵安定性を有する自己架橋性1成分型塗料組成物を形成することが記載されている。架橋は中和するアミンの気化により制御される(R.Tennebroek、J.Geurts、A.Overbeek、A.Harmsen 著、第4回 Nuernberg会議: “Creative Advances in Coatings Technology”、paper 17、(1997)参照)。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

上述の組成物は2成分型ポリウレタン塗料の公知の高い性状水準に達しない。よって本発明の目的は、1成分型組成物の架橋を改善することにより塗膜の性質を改善することにあ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことにはこの塗膜の性質を改善する目的は、ポリアクリレート部分に組み入れられたアセトアセトキシ単位を含む本発明の自己架橋性ポリウレタンハイブリッド分散液により達成されることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明は、室温で自己架橋性を有する貯蔵安定性水性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液であって、

A) ポリウレタン分散液 10 ~ 95 重量% (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として) と、

B) アセトアセトキシ基を含むビニルモノマーを該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として 0.5 ~ 20 重量% 含むビニルモノマー混合物から成分 A) の存在下で調製されたポリマー 5 ~ 90 重量% (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として) と、

C) アミノ基のアセトアセトキシ基に対する当量比 0.5 : 1 ~ 1.1 : 1 で存在する少なくとも 2 官能性の第 1 級若しくは第 2 級アミンと、

を含み、

成分 A) 及び B) の合計重量を基準として成分 A) 及び B) の重量% の加算合計値は 100 である、

前記ハイブリッド分散液に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明はまた、これらハイブリッド分散液をバインダーとして含む 1 成分型塗料組成物及びこれら塗料組成物で塗装された支持体にも関する。

【 0 0 1 6 】

該ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液は貯蔵安定性を有し、低温、例えば室温下で塗膜形成中及び / 若しくは形成後に反応してエナミンを形成することができる。

成分 A)、B) 及び C) は水中、又は水と適当な共溶剤との混合物中に分散質として存在する。

【 0 0 1 7 】

該官能基を該ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散質のアクリレート部分に導入したが故に、高架橋密度を得ることが可能となった。該ポリアクリレートのグラフト重合及び該架橋反応の後でさえもまたポリウレタンの高分子セグメント形成の結果生じるポリウレタンの高品質の諸性質を保持するため、このポリウレタン部分はその小部分を化学的に架橋又はグラフト重合するのが有利である。これは以下に詳述する該ハイブリッド分散液により達成される。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

本発明によるポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液は、

A) ポリウレタン分散液 10 ~ 95 重量% (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として)、好ましくは 40 ~ 90 重量% と、

B) アセトアセトキシ基を含む化合物を該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として 0.5 ~ 20 重量% 含むビニルモノマー混合物から成分 A) の存在下で調製されたポリマー 5 ~ 90 重量% (該ハイブリッド分散液の全樹脂固形分含有量を基準として)、好ましくは 10 ~ 60 重量% と、

C) アミノ基のアセトアセトキシ基に対する当量比 0.5 : 1 ~ 1.1 : 1、好ましくは 0.5 : 1 ~ 1 : 1 で存在する少なくとも 2 官能性の第 1 級若しくは第 2 級アミンと、を含む。

成分 A) 及び B) の合計重量を基準として成分 A) 及び B) の重量% の加算合計値は好ましくは 100 である。

【 0 0 1 9 】

該ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液の調製に好適なポリウレタン分散液は公知である。このポリウレタン分散液は、

A 1) ポリイソシアネートの好ましくは 3 0 ~ 7 5 重量 % と、

A 2) 数平均分子量 4 0 0 ~ 6 , 0 0 0 の高分子量ポリオール¹⁾の好ましくは 2 0 ~ 7 0 重量 % と、

A 3) 場合により 1 価アルコールの好ましくは 0 ~ 1 0 重量 % と、

A 4) 数平均分子量 4 0 0 未満のポリオール、アミノポリオール又はポリアミン (これらの化合物のうちの少なくとも 1 種はイオン性基又はイオン性基を形成可能な基を含む) の好ましくは 2 ~ 2 0 重量 % と、

の反応生成物をベースにする。

成分 A 1) 、 A 2) 、 A 3) 及び A 4) の合計重量を基準として A 1) 、 A 2) 、 A 3) 及び A 4) の重量 % の加算合計値は好ましくは 1 0 0 である。

【 0 0 2 0 】

該イオン性基はカチオン性であってもアニオン性であってもよいが、アニオン性であるのが好ましい。該イオン性基を形成可能な基はポリウレタン中に組み入れられる基、例えば遊離のカルボキシル基であって、中和によりイオン性基に転化されることができる。

【 0 0 2 1 】

好適なポリイソシアネート A 1) としては、一般式



(式中 R_1 は、炭素原子 4 ~ 1 2 個の脂肪族炭化水素基、炭素原子 6 ~ 1 5 個の脂環式炭化水素基、炭素原子 6 ~ 1 5 個の芳香族炭化水素基又は炭素原子 7 ~ 1 5 個のアリール脂肪族 (araliphatic) 炭化水素基を表す)

に相当するジイソシアネートがある。

【 0 0 2 2 】

これらジイソシアネートの好ましい例として、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、4, 4 - ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4 - ジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4 - ジイソシアナトトルエン、2, 6 - ジイソシアナトトルエン、
、
、
 - テトラメチル - m - 若しくは - p - キシリレンジイソシアネート又はこれらジイソシアネートの混合物がある。特に好ましいジイソシアネートとしては 1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート) 及び 4, 4 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンがある。

【 0 0 2 3 】

例えばイソシアヌレート、ピウレット、ウレチドン若しくはカルボジイミド基を含むポリイソシアネートもまたポリイソシアネート A 1) として好適である。これらのポリイソシアネートは 3 を超える高官能価を有することができる。

【 0 0 2 4 】

高分子量ポリオール A 2) は、数平均分子量が 4 0 0 ~ 6 , 0 0 0 、好ましくは 6 0 0 ~ 2 , 5 0 0 、OH官能価が 1 . 8 ~ 約 4 、好ましくは 2 ~ 3 のウレタン化学で公知のポリオールから選ばれる。例としてはポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリアセタール、ポリオレフィン及びポリシロキサンがある。

【 0 0 2 5 】

ポリウレタン及びポリウレタン分散液において鎖長延長物質として使用可能な、分子量 4 0 0 未満のポリオール、アミノポリオール又はポリアミン A 4) もまたウレタン化学で公知である。例としてエタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセロール、エチレンジアミン、1, 4 - ジアミノブタン、イソホロンジアミン及び 4, 4 - ジアミノジシクロヘキシルメタンがある。

【 0 0 2 6 】

イオン性基を形成可能な好適な低分子量ポリオールとしてジメチロールプロピオン酸及び

10

20

30

40

50

N - メチルジエタノールアミンがある。

【 0 0 2 7 】

場合によりポリウレタン中に組み入れることもできる 1 価アルコール A 3) として、数平均分子量が 2 5 0 ~ 約 3 , 0 0 0 であって 1 分子当たり少なくとも 1 個の O H 基を含むポリオキシアルキレンエーテルがある。これらの化合物はエチレンオキシド及び場合によりプロピレンオキシドでアルコールをアルコキシ化することにより調製される。これらのエーテルは親水性であって、水中におけるポリウレタンの分散を改善する。

【 0 0 2 8 】

2 官能性 O H 成分の使用に加えて、該ポリウレタンプレポリマーを 1 官能性アルコールで末端化することも可能である。好適な 1 価アルコールとしては、重合性官能基を有するもの、例えばヒドロキシ官能性 (メタ) アクリル酸エステルがある。

10

【 0 0 2 9 】

自己架橋性ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液の調製の好ましい実施形態において、イソシアネート基は飽和若しくは不飽和 1 価アルコール成分で末端化されることがなく完全に鎖長延長される。

【 0 0 3 0 】

水性 P U R 分散液は公知の手法により調製される。該ポリイソシアネート成分は該高分子量ポリオール及び低分子量鎖長延長物質と反応してポリウレタンを作る。この調製は場合により溶剤中で進行することができ、この溶剤は該反応の終結後場合により分離されることができる。

20

【 0 0 3 1 】

さらに進んだ段階においては中和可能な基は塩の形に転化され、分散液は該ポリウレタンを水と混合することにより形成される。なおも存在する残留 N C O 基は分散段階中又は後に鎖長延長される。該 N C O 基は水か、又は該分散液に添加された鎖長延長物質 (例えばポリアミン) と反応する。もし低沸点溶剤が使用されたとき、この溶剤は蒸留により分離、回収されることができる。

【 0 0 3 2 】

該分散液は、中和の程度に応じて非常に微細に分割された形で得られることができ、溶液の外観を呈する。該分散液はまた非常に粗く分割された形で存在することができ、この形で安定に留まり得ることもあり得る。固形物含有量は 2 0 ~ 5 0 重量 % の間で変化可能でもある。

30

【 0 0 3 3 】

該ポリウレタン分散液の調製後、ビニルモノマーの重合が次段階で起こる。これらのモノマーはフリーラジカルにより重合可能であると共にアセトアセトキシ基を含む少なくとも 1 種の成分、例えばアセトアセトキシエチルアクリレート又は、好ましくはアセトアセトキシエチルメタクリレートを含む。アセトアセトキシ基を含まない他のモノマーもまた利用することができる。例としては、スチレン ; (例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル及びアクリル酸 2 - エチルヘキシルのような) 炭素原子 1 ~ 1 2 個をアルコール基中にもつ (メタ) アクリル酸エステル ; (エチレングリコール、 1 , 4 - ブタンジオール及び 1 , 6 - ヘキサジオールのような) ジオールのジ (メタ) アクリル酸エステル ; (メタ) アクリルアミド ; (メタ) アクリロニトリル ; 及び (酢酸ビニル又はパーサティック酸 (versatic acid) ビニルエステルのような) 炭素原子 2 個以上をもつ脂肪酸のビニルエステルがある。

40

【 0 0 3 4 】

ヒドロキシル若しくは酸基をもつモノマー、例えば (メタ) アクリル酸ヒドロキシルエチル又は (メタ) アクリル酸が使用できる反面、好ましくは、酸官能基をもつモノマーは該重合に取り込まれない。重合可能なモノマーの量は、該ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液の全樹脂固形物含有量を基準として 5 ~ 9 0 重量 % 、好ましくは 1 0 ~ 6 0 重量 % である。

【 0 0 3 5 】

50

該重合は好ましくは水性乳化重合により行なわれる。フリーラジカル開始剤により開始された、不飽和モノマーの乳化共重合は、該ポリウレタン分散液の存在下で行なわれる。該乳化重合は、

1) 初めに該ポリウレタン分散液を、場合により界面活性剤と共に重合槽内に導入し、次いで該モノマー及び該フリーラジカル開始剤を別々に一定時間、例えば0.5～6時間にわたり配量することによるか、又は

2) 初めに該ポリウレタン分散液の一部を重合槽内に導入し、残部を該モノマー及び該フリーラジカル開始剤と共にそれぞれ別々の流れとして一定時間、例えば0.5～6時間にわたり配量することにより、

行なうことができる。

10

【0036】

しかしながら、該ポリウレタン分散液、モノマー及びフリーラジカル開始剤を別々にかつ全期間にわたり連続的に重合槽中に配量し、水の少なくとも一部のみを当初導入するような手順で行なうこともまた可能である。この重合方法は、初めに該ポリウレタン分散液、モノマー混合物及びフリーラジカル開始剤を重合槽中に導入し、所望の重合温度に加熱し、この温度に2～10時間保持するバッチ方式で行なうにもまた好適である。

【0037】

好適なフリーラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、有機過氧化物、有機ヒドロペルオキシド、過酸化水素及び、好ましくは酸化還元系がある。特に好ましい例は、酸化成分としてのt-ブチルヒドロペルオキシドのようなラジカルを供給する水溶性非イオン性過氧化物及び還元成分としてのホルムアルデヒドスルホキシレート若しくはアスコルビン酸並びに触媒量の鉄(II)塩からなる酸化還元系である。

20

【0038】

該乳化重合は一般に20～100、好ましくは40～65の温度で行なわれる。

【0039】

該重合反応が完了したとき、レーザー相関分光法で測定された平均粒径が15～200nm、好ましくは30～100nmの微細分割された水性ポリマーエマルションが得られる。

【0040】

該重合に利用されるモノマー若しくはモノマー混合物のホモ及び/又はコポリマーに加えて、該分散液はまた、グラフトベースとしての該ポリウレタンの高分子鎖上へのモノマーのグラフト重合生成物の含有量をも含む。該乳化剤による連鎖移動反応により生じるそのようなグラフト反応は公知であって、例えばFortschritte der Hochpolymer-Forschung、第1巻、300頁(1959)及びDE-A 1,953,348号明細書に記載されている。

30

【0041】

結果として生じる該ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液は酸官能基とアセトアセトキシ官能基とを含む。組み入れられる該アセトアセトキシ基は専ら該ポリアクリレート部分に組み入れられるが、該酸基は優先して該ポリウレタン部分に組み入れられる。

【0042】

該共重合反応が終結したとき、組み入れを容易にするために好ましくは水に溶解したポリアミン又は種々のポリアミンの混合物が該分散液に添加される。好適なポリアミンとしては、1個を超えるアミノ基をもつすべての化合物、好ましくは数平均分子量1000未満のポリアミン、より好ましくは、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びイソホロンジアミンのようなジ第1級(diprimary)脂肪族アミン又は、ジエチレントリアミン若しくはトリエチレンテトラミンのような第1級及び第2級アミノ基の双方を含む化合物がある。

40

【0043】

代りに、ポリアミン又は種々のポリアミンの混合物が該ポリウレタンプレポリマーの中和に使用されることができる。しかしこれは、該中和時において該プレポリマーはもはやイソシアネート官能基を含んではならないことを意味する。この実施形態と合致して、鎖長

50

延長は該ポリウレタンを水中に分散する以前に起こらねばならない。

【 0 0 4 4 】

もし該ポリウレタン分散液の鎖長延長が水中で行なわれるならば、本発明のポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液はある場合には該中和用アミンと該架橋用ポリアミンとの双方が存在するが故に高 pH 値を有する。しかしできる限り低い pH 値、例えば 7 ~ 8 . 5 の pH 値を確立するのがしばしば望ましい。もし該中和用アミンが該架橋用アミンよりも気化し易ければ、性状若しくは貯蔵性を悪化することなしに、あとで系から（例えば蒸留により）該中和用アミンを除去することが可能である。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液は、低温、例えば周囲温度で架橋する塗料組成物中のバインダーとして使用されることができる。このポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液は好ましくは木材及びプラスチック塗装用組成物中のバインダーとして使用される。

【 0 0 4 6 】

以下本発明をさらに説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるべきものではない。特に断わらない限り、すべての部及び%はそれぞれ重量部及び重量%で表す。

【 0 0 4 7 】

【実施例】

使用する略号：

P U D : ポリウレタン分散液
M M A : メタクリル酸メチル
B M A : メタクリル酸ブチル
A A E M : メタクリル酸アセトアセトキシエチル
D E T A : ジエチレントリアミン
A P S : 平均粒径
S C : 固形分

【 0 0 4 8 】

ポリウレタン分散液 A 1 :

初めに数平均分子量 1 , 0 0 0 のポリ（テトラヒドロフラン）ジオール 6 9 0 g、シクロヘキサジメタノール 9 8 g、ジメチロールプロピオン酸 1 3 9 g 及び N - メチルピロリドン 3 8 3 g を、還流冷却器、内部温度計及び攪拌機を装備した 4 リットル三つ口フラスコ中に導入した。7 0 に加熱することにより透明な溶液を調製した。次いでメチレン - ビス - 4 - イソシアナトシクロヘキサン（Desmodur（商標）、Bayer AG社製）9 7 7 g を添加し、混合物を 1 0 0 に加熱した。この温度で該プレポリマー溶液のイソシアネート含有量が 4 . 8 % になるまで攪拌した。次いでこの溶液を 5 0 に冷却し、トリエチルアミン 1 0 5 g を添加した。

内部温度計及び攪拌機を装備した第 2 の 4 リットル三つ口フラスコ中に初めに脱イオン水 2 , 5 0 8 g を導入した。この水を 4 0 に加熱し、攪拌下 1 5 分にわたって該プレポリマー溶液 2 , 0 8 7 g を添加した。次いでこの混合物を 4 0 ~ 5 0 で 1 0 分間攪拌し、水 2 7 7 g にエチレンジアミン 4 8 g を溶かした溶液を 3 0 分にわたって添加した。

【 0 0 4 9 】

ポリウレタン分散液 A 2 :

該ポリ（テトラヒドロフラン）ジオールを数平均分子量 1 , 0 0 0 のポリエステルカーボネートジオールで置換したことを除いて A 1 記載の手順を繰り返した。

【 0 0 5 0 】

ポリウレタン分散液 A 3 :

該ポリ（テトラヒドロフラン）ジオールを、アジピン酸とジエチレングリコールとから調製した数平均分子量 1 , 0 0 0 のポリエステルジオールで置換したことを除いて A 1 記載の手順を繰り返した。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液 B 1 :

ポリウレタン分散液 A 1 の 4 1 2 g、水 1 4 2 g、硫酸鉄(II)の 0 . 9 % 水溶液 0 . 7 g 及び E D T A (エチレンジアミン四酢酸)の 0 . 9 % 水溶液 0 . 7 g を、還流冷却器、内部温度計及び攪拌機を装備した 1 リットル四つ口フラスコ中に導入し、5 0 に加熱した。

【 0 0 5 2 】

それぞれ溶液 I、II 及び III (下記表 1 参照)の 2 5 % を攪拌下 5 分間にわたって添加した。わずかな発熱が該重合反応の開始を示した。反応混合物を 5 0 で 3 0 分間攪拌し、各溶液 I、II 及び III の残りの 7 5 % を互いに平行して 1 時間にわたって配量した。該混合物をさらに 1 時間反応させてから 2 5 に冷却した。冷却後、ジエチレントリアミンの (2 5 % 水) 溶液 3 g を 1 5 分間にわたって滴下した。さらに 3 0 分後、混合物をろ過した (ろ紙 T 5500、Seitz 社製)。

【 0 0 5 3 】

該分散液は次の性質を有した :

平均粒径 : 6 4 nm (レーザー相関分光法)

固形分含有量 : 3 5 . 3 %

p H : 9 . 8

【 0 0 5 4 】

【表 1】

溶液 I:	MMA 9 4 g、BMA 3 7 g、AAEM 1 9 g
溶液 II:	水 6 7 g 中に Na ホムルアルデヒドスルホキシレート 0 . 7 g を溶解
溶液 III:	水 7 5 g 中に t - ブチルヒドロペルオキシド (7 0 % 水溶液) 1 . 5 g を溶解

【 0 0 5 5 】

ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液 B 2 ~ B 7 :

ポリウレタンポリアクリレートハイブリッド分散液 B 2 ~ B 7 は上述の手順に従い下記の組成 (表 2 参照) を用いて調製した。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

重量／g	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7 ¹⁾
PUD A 1	4 1 2	4 1 2	—	—	1 3 5	4 1 2
PUD A 2	—	—	4 1 2	—	—	—
PUD A 3	—	—	—	4 1 2	—	—
MMA	1 0 0	8 7	9 4	9 4	1 4 8	9 4
BMA	4 0	3 5	3 8	3 8	1 4 8	3 8
AAEM	9	2 8	1 9	1 9	1 0 8	1 9
DETA	1. 5	4. 5	3. 0	3. 0	17. 3	3. 0
該分散液の性質：						
APS／mm	6 4	7 1	3 5	1 0 5	9 5	6 9
SC／%	35. 3	35. 4	36. 2	35. 8	33. 6	37. 0
pH	9. 8	10. 2	10. 1	10. 3	10. 9	8. 4

¹⁾ ジエチレントリアミン溶液の添加後、該分散液に窒素を通流し、該分散液を 5 0 で 8 時間加熱してトリエチルアミンを除去した。

【 0 0 5 7 】

分散液 B 1 ～ B 7 の 1 0 0 部に次の配合剤を添加することにより透明な塗料組成物を処方した。

補助溶剤： N-メチルピロリドン (1 1 重量部； B 6 : 1 2. 5 部)

ブチルグリコール／水 1 : 1 (1 0 重量部)

脱泡剤： Tego Foamex 805 (Tego Chemie社製)、納入形態 (0. 2 重量部)

湿潤剤： Byk 346 (Byk Chemie社製)、納入形態 (0. 5 重量部)

増粘剤： Acrysol RM8 (Rohm & Haas社製) 水に 5 % (1. 0 重量部)

【 0 0 5 8 】

塗膜強度（DIN 53 157に準拠した振子減衰による）を測定するため、該塗料組成物をガラス板に塗布して濡れ状態の塗膜厚さを200 μ mとした。耐水性、耐エタノール（50%水溶液）性及び耐アセトン性を測定するため、透明組成物をオーク材パネルに3層（各100g/m²塗布）に塗布し、次いでそれぞれにつき50で30分間強制乾燥した。第2及び第3層の塗布の前には塗膜表面を軽く砂で磨いた。各抵抗性は次の方法により測定した。これら試片の作製後7日を経て、各溶剤をしみこませた脱脂棉製パッドを該塗膜上に置いてペトリ皿で覆った。各々24時間（水）、5分（エタノール）又は10秒（アセトン）後、濡れた塗膜を注意深く台所用紙で乾かしてから測定を行なった。軟化、曇り、接着性低下及びアンダーマイグレーションを0～4点評点法で評価した（表3参照）。 10

【 0 0 5 9 】

【表 3】

	軟化	曇り	接着性低下	アンダーマイグレーション
0	変化なし	変化なし、透明	変化なし	変化なし
1	非常に僅少	もや状	掻き取り困難	微小泡あり
2	少しあり	曇り	掻き取り可能	泡あり
3	指のつめで傷つけ容易	非常に曇り	掻き取り容易	泡多し
4	拭き取り可能	乳状	叩けば塗膜が剥離	液体蓄積

【 0 0 6 0 】

下記の試験結果（表4参照）は、本発明の分散液から作成された塗膜が高い耐水及び耐溶剤性を有することを示す。

【 0 0 6 1 】

【表 4】

10

20

30

40

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
振子減衰 (DIN 53 157)							
1 時間後	29	17	29	21	31	34	21
1 日後	91	49	84	49	95	74	62
7 日後	144	132	141	127	126	133	137
耐溶剤性							
水 (2 4 時間)	0200	0100	0100	0000	1000	0110	0100
エタノール (5 分)	0000	2000	0000	0000	2010	2000	2000
アセトン (1 0 秒)	1000	0000	1000	1000	1100	1000	1000

10

20

【 0 0 6 2 】

以上、本発明を説明する目的で詳細に記載したが、そのような詳細は、単にそのためであり、当業者は、特許請求の範囲に限定されるものを除き、本発明の精神及び範囲を逸脱せずにその変更を成し得ることを理解されよう。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ハラルド・ブルーム
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、パウル・クレー・シュトラッセ 4 2
- (72)発明者 ヴォルフガング・クレマー
ドイツ連邦共和国デー 4 7 6 4 7 ケルケン、リーリエンヴェーク 6
- (72)発明者 ロルフ・ロシユー
ドイツ連邦共和国デー 4 7 8 7 7 ヴイリツヒ、フェルディナンド・ベヘル・ヴェーク 2

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第 7 0 5 8 5 5 (E P , A 2)
特開平 0 7 - 2 6 8 2 0 8 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 0 6 5 7 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L 1/00-101/16
C09D 101/00-201/10
C08F 2/00- 2/60
PLUSPAT(QWEB)