

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4620196号
(P4620196)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/10 (2006.01)

C O 8 G 18/10

C O 8 G 18/00 (2006.01)

C O 8 G 18/00

C

C O 8 J 3/07 (2006.01)

C O 8 J 3/07

C F F

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-152196

(22) 出願日 平成11年5月31日(1999.5.31)

(65) 公開番号 特開2000-34331(P2000-34331A)

(43) 公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

審査請求日 平成18年5月30日(2006.5.30)

(31) 優先権主張番号 19824484.3

(32) 優先日 平成10年6月2日(1998.6.2)

(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 Aktiengesells
chaft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 稔

(74) 代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された貯蔵安定性をもつ高固形分ポリウレタン-尿素分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) A) 500 ~ 6000 の数平均分子量をもつ二官能性ポリオールと、
 B) 500 未満の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性の低分子量アルコールと、
 C) ジイソシアネート及び/又はトリイソシアネートと、
 D) ヒドロキシ基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から構成される群から選択される
 1又は2個のイソシアネート反応性基と酸基を含み、樹脂固形分に対して12 ~ 27 mg
 KOH / g の酸価を提供するために十分な量で存在する化合物
 を反応させることにより末端にイソシアネートをもつプレポリマーを形成し、
 b) プレポリマーを水に分散する前に、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメ
 チルイソプロピルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ジメチルエタノールアミ
 ン、モルホリン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリエタノ
 ールアミン、エタノールアミン及びそれらの混合物からなる群から選択される中和剤を用い
 て成分D) の酸基の65% ~ 95%を中和し、
 c) 中和したプレポリマーを水に分散し、
 d) イソシアネート基を水で連鎖延長してポリウレタン - 尿素を形成し、
 e) 連鎖延長反応の完了後に、成分D) の酸基の少なくとも115%を中和するために十
 分な合計量の中和剤を提供するように、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメ
 チルイソプロピルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ジメチルエタノールアミ
 ン、モルホリン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリエタノ

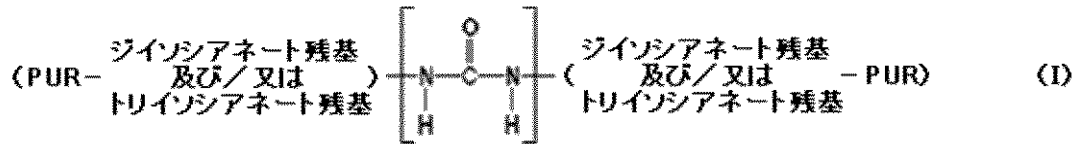
10

20

ルアミン、エタノールアミン及びそれらの混合物からなる群から選択される付加的中和剤を加える

ことにより製造される少なくとも 35 重量%の樹脂固形分と少なくとも 7.5 の pH をもつ水性ポリウレタン - 尿素分散液であって、ポリウレタン - 尿素が樹脂固形分に対して 1.0 ~ 4.0 % の式 (I) :

【化 1】



10

中の大括弧内に示す孤立尿素基を含む前記水性ポリウレタン - 尿素分散液。

【請求項 2】

末端にイソシアネートをもつプレポリマーが、

A) 500 ~ 6000 の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性のポリオール 45 ~ 75 重量%と、

B) < 350 の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性のアルコール 1 ~ 6 重量%と、

C) ジイソシアネート及び/又はトリイソシアネート 20 ~ 45 重量%と、

D) ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸及び/又はヒドロキシピバル酸 3 ~ 7 重量%と、

20

E) 数平均分子量 350 ~ 2500 の非イオン/親水性単官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル 0 ~ 5 重量%

を反応させることにより製造される請求項 1 に記載の水性ポリウレタン - 尿素分散液。

【請求項 3】

少なくとも 8.5 の pH と、15 ~ 25 mg KOH / g の酸価と、少なくとも 40 % の樹脂固形分をもち、

a) A) 840 ~ 2600 の数平均分子量をもつ二官能性ポリエステル及び/又はポリカーボネート 50 ~ 70 重量%と、

B) < 210 の数平均分子量をもつ二官能性アルコールと三官能性アルコールの混合物 1 ~ 4 重量%と、

30

C) イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び/又は 4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン 25 ~ 40 重量%と、

D) ジメチロールプロピオン酸及び/又はヒドロキシピバル酸 4 ~ 6 重量%を反応させることにより末端にイソシアネートをもつプレポリマーを形成し、

b) プレポリマーを水に分散する前に成分 D) の酸基の 75 % ~ 95 % を中和し、

c) 中和したプレポリマーを水に分散し、

d) イソシアネート基を水で連鎖延長してポリウレタン - 尿素を形成し、

e) 連鎖延長反応の完了後に、成分 D) の酸基の > 15.0 % を中和するために十分な合計量の中和剤を提供するように付加的中和剤を加える

ことにより製造され、ポリウレタン - 尿素が樹脂固形分に対して 1.75 ~ 3.25 % の式 (I) 中の大括弧内に示す孤立尿素基を含む請求項 1 に記載の水性ポリウレタン - 尿素分散液。

40

【請求項 4】

無溶剤であり、中和剤の合計量が成分 D) の酸基の > 16.5 % を中和するために十分である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水性ポリウレタン - 尿素分散液。

【請求項 5】

成分 C) の少なくとも 50 % が 1-メチル-2,4(2,6)-ジイソシアナトシクロヘキサンである請求項 1 に記載の水性ポリウレタン - 尿素分散液。

【請求項 6】

少なくとも 35 重量%の樹脂固形分と少なくとも 7.5 の pH をもつ水性ポリウレタン

50

- 尿素分散液の製造方法であって、

- a) A) 500 ~ 6000 の数平均分子量をもつ二官能性ポリオールと、
 B) 500 未満の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性の低分子量アルコールと、
 C) ジイソシアネート及び / 又はトリイソシアネートと、
 D) ヒドロキシ基、第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基から構成される群から選択される 1 又は 2 個のイソシアネート反応性基と酸基を含み、樹脂固形分に対して 12 ~ 27 mg KOH / g の酸価を提供するために十分な量で存在する化合物

を反応させることにより末端にイソシアネートをもつプレポリマーを形成する段階と、

- b) プレポリマーを水に分散する前に、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメチルイソプロピルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ジメチルエタノールアミン、モルホリン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン及びそれらの混合物からなる群から選択される中和剤を用いて成分 D) の酸基の 65 % ~ 95 % を中和する段階と、

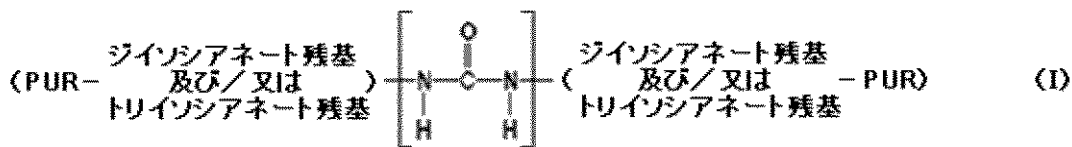
c) 中和したプレポリマーを水に分散する段階と、

d) イソシアネート基を水で連鎖延長してポリウレタン - 尿素を形成する段階と、

- e) 連鎖延長反応の完了後に、成分 D) の酸基の少なくとも 115 % を中和するために十分な合計量の中和剤を提供するように、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメチルイソプロピルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ジメチルエタノールアミン、モルホリン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン及びそれらの混合物からなる群から選択される付加的中和剤

を加える段階
 を含み、ポリウレタン - 尿素が樹脂固形分に対して 1.0 ~ 4.0 % の式 (I) :

【化 2】



中の大括弧内に示す孤立尿素基を含む前記方法。

【請求項 7】

末端にイソシアネートをもつプレポリマーが、

- A) 500 ~ 6000 の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性のポリオール 45 ~ 75 重量%と、
 B) < 350 の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性のアルコール 1 ~ 6 重量%と、
 C) ジイソシアネート及び / 又はトリイソシアネート 20 ~ 45 重量%と、
 D) ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸及び / 又はヒドロキシピバル酸 3 ~ 7 重量%と、
 E) 数平均分子量 350 ~ 2500 の非イオン / 親水性単官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル 0 ~ 5 重量%

を反応させることにより製造される請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

水性ポリウレタン - 尿素分散液が無溶剤であり、少なくとも 8.5 の pH と少なくとも 40 % の樹脂固形分をもち、

- a) A) 840 ~ 2600 の数平均分子量をもつ二官能性ポリエステル及び / 又はポリカーボネート 50 ~ 70 重量%と、
 B) < 210 の数平均分子量をもつ二官能性アルコールと三官能性アルコールの混合物 1 ~ 4 重量%と、
 C) イソホロ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 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1 - メチル - 2,4 - 及び / 又は - 2,6 - ジイソシアナトシクロヘキサン又はその混合物 25 ~ 40 重量%と、

D) ジメチロールプロピオン酸及び/又はヒドロキシピバル酸 4 ~ 6 重量% を 1 . 2 5 : 1 ~ 2 . 2 : 1 の N C O : O H 当量比で反応させることにより 5 0 ~ 8 0 % 有機溶液中で末端にイソシアネートをもつプレポリマーを形成する段階と、

b) プレポリマーを水に分散する前に成分 D) の酸基の 7 5 % ~ 9 5 % を中和する段階と、

c) 中和したプレポリマーを水に分散する段階と、

d) アミノ及び/又はヒドロキシ官能性連鎖延長剤を加えずにイソシアネート基を水のみで連鎖延長してポリウレタン - 尿素を形成する段階と、

e) 連鎖延長反応の完了後に、成分 D) の酸基の > 1 5 0 % を中和するために十分な合計量の中和剤を提供するように付加的中和剤を加える段階と、

f) 溶剤を留去する段階

を含み、ポリウレタン - 尿素が樹脂固形分に対して 1 . 7 5 ~ 3 . 2 5 % の式 (I) 中の大括弧内に示す孤立尿素基を含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の水性ポリウレタン - 尿素分散液を含む塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高固形分ポリウレタン - 尿素分散液、その製造方法並びにラッカー及び塗料組成物におけるその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

親水性改質ポリウレタン又はポリウレタン - ポリ尿素をベースとする水性バインダーは公知であり、例えば Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. E20, p. 1659 (1987)、"Advances in Urethane Science and Technology", Vol. 10, p. 121 - 162 (1987)、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, p. 677 (1992) に記載されている。

公知水性分散液は一般に、組成に応じて多種多様の用途に適した非常に良好な性質をもつ塗料組成物を構成する。その適用範囲は床の塗装に使用可能な硬質耐摩耗性塗料から、繊維布のコーティングに適した軟質高弾性塗料に及ぶ。

【0003】

多種多様のポリウレタン分散液が従来技術から公知であるが、一層良好なポリウレタン及びポリウレタン - ポリ尿素が必要とされている。分子量が高く、イオン基含量が高いにも拘わらず低粘度で少なくとも 4 0 % の固形分をもち、高度希釈形態でも貯蔵できるような分散液が必要とされている。

高いイオン基含量は分散液の安定性又はこれらの分散液をベースとする調合塗料組成物の安定性を増し、最適顔料湿潤を保証し、得られる塗膜が非常に良好な光学的性質をもつようにするために必要である。しかし、高分子量ポリマーの分散液でイオン基含量を高くすると、一般に固形分が非常に低くなる。塗布後に化学的架橋反応が全く又はほんの僅かしが生じず、良好な安定性が必要とされる用途では高分子量が不可欠である。金属ベースコートや木材ワニス等の利用分野では、高度希釈形態で分散液を使用することが多い。このような高度希釈液の場合にも良好な安定性を確保しなければならない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、良好な安定性に加え、迅速に乾燥し、有機溶剤を加えずに < 0 の最低塗膜形成温度をもち、非常に良好な清浄性 (即ち乾燥後のポリウレタン塗膜もしくはポリマー残渣又は塗布装置もしくは塗布工具から過剰に吹付けられたラッカーを除去できる) をもつポリウレタン - 尿素分散液を提供することである。

10

20

30

40

50

この目的は、以下に記載する本発明のポリウレタン - 尿素分散液により達成することができる。

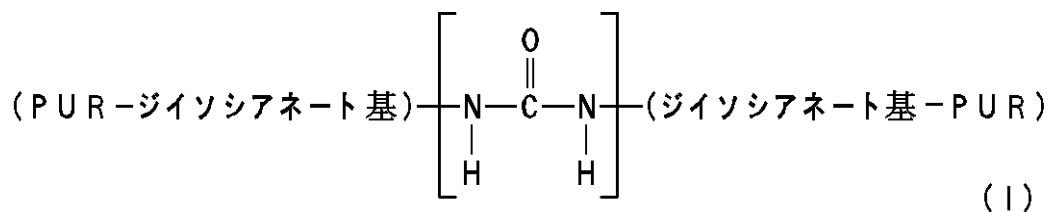
【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- a) A) 5 0 0 ~ 6 0 0 0 の数平均分子量をもつ二官能性ポリオールと、
 - B) 5 0 0 未満の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性の低分子量アルコールと、
 - C) ジイソシアネート及び / 又はトリイソシアネートと、
 - D) ヒドロキシ基、第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基から構成される群から選択される 1 又は 2 個のイソシアネート反応性基と酸基を含み、樹脂固形分に対して 1 2 ~ 2 7 m g K O H / g の酸価を提供するために十分な量で存在する化合物
- を反応させることにより末端にイソシアネートをもつプレポリマーを形成し、
- b) プレポリマーを水に分散する前に成分 D) の酸基の 6 5 % ~ 9 5 % を中和し、
 - c) 中和したプレポリマーを水に分散し、
 - d) イソシアネート基を水で連鎖延長してポリウレタン - 尿素を形成し、
 - e) 連鎖延長反応の完了後に、成分 D) の酸基の少なくとも 1 1 5 % を中和するために十分な合計量の中和剤を提供するように付加的中和剤を加える
- ことにより製造される少なくとも 3 5 重量 % の樹脂固形分と少なくとも 7 . 5 の p H をもつ水性ポリウレタン - 尿素分散液に関し、ポリウレタン - 尿素は樹脂固形分に対して 1 . 0 ~ 4 . 0 % の式 (I) :

【化 3 】



中の大括弧内に示す孤立 (isolated) 尿素基を含む。

【 0 0 0 6 】

本発明は更に、

- a) 場合により有機溶液中で成分 A)、B)、C) 及び D) から末端にイソシアネートをもつ酸官能性ポリウレタンプレポリマーを調製し、
- b) 酸基の 6 5 % ~ 9 5 % を中和剤で中和し、
- c) プレポリマーを水に分散し、
- d) プレポリマーを水で連鎖延長し、
- e) 連鎖延長の完了後に、酸基の少なくとも 1 1 5 % を中和するために十分な中和剤を加える

ことによりこれらのポリウレタン - 尿素分散液を製造する方法にも関する。

最後に、本発明は本発明のポリウレタン - 尿素分散液を含む塗料組成物にも関する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

利用可能な成分 A) としては、少なくとも 2 個のイソシアネート反応性基、好ましくはヒドロキシ基と、5 0 0 ~ 6 0 0 0 の数平均分子量をもつポリマーが挙げられ、例えばポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルポリアミン、ポリカーボネート及びポリエステルアミンである。

ジヒドロキシポリエステルはジカルボン酸又はその無水物とジオールから製造することが好ましい。利用可能な酸及び無水酸の例としては、アジピン酸、コハク酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、無水マレイン酸及びダイマー脂肪酸が挙げられる。ジオールの例としては、エ

チレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、トリメチルペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール及び1, 8 - オクタンジオールが挙げられる。

【0008】

少量（即ち0.01～10重量％）の単、三又は四官能性出発材料（例えば2 - エチルヘキサン酸、安息香酸、大豆油脂肪酸、オレイン酸、ステアリン脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、無水トリメリト酸、トリメチロールプロパン、グリセロール及びペンタエリトリール）を含むポリエステルを製造することも可能である。

10

更に、ラクトン、特に ϵ -カプロラクトン、上記ジオールをジアリールもしくはジアルキルカーボネート又はホスゲンと反応させることにより得られるポリカーボネート及びヒマシ油から製造したポリエステルを成分A)として使用することも可能である。

利用可能なポリエーテルとしては、プロピレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランと、場合により副量のエチレンオキシド及び/又はスチレンオキシドをジオール、トリオール、水及びアミン等の適当なスターター分子に加えて重合することにより得られるものが挙げられる。

【0009】

成分A)は840～2600の分子量をもつ二官能性ポリエステル又はポリカーボネートから選択すると好ましい。

20

成分B)は500未満、好ましくは350未満の数平均分子量をもつ少なくとも二官能性の低分子量アルコールから選択される。成分B)として利用可能な化合物の例としては、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリメチルペンタンジオール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びその混合物が挙げられる。二官能性アルコール（例えばネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール又はエチレングリコール）と三官能性アルコール（例えばトリメチロールプロパン又はグリセロール）の混合物が好ましい。

【0010】

利用可能な成分C)としては、(シクロ)脂肪族ジイソシアネート及びトリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートが挙げられ、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 - 及び/又は - 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、テトラ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及び4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンである。2, 4 - 及び/又は2, 6 - ジイソシアナトトルエン又は4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン等の芳香族イソシアネートを使用してもよい。上記モノマー(シクロ)脂肪族イソシアネートから製造した分子量336～1500の高分子量又はオリゴマーポリイソシアネートも利用できる。

30

好ましいジイソシアネートは4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - 及び/又は - 2, 6 - ジイソシアナトシクロヘキサン並びにその混合物である。

40

【0011】

成分D)は少なくとも1個の酸基、好ましくはカルボン酸基と、ヒドロキシル基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選択される少なくとも1個、好ましくは1又は2個のイソシアネート反応性基をもつ化合物から選択される。好ましい化合物の例としては、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 - ジメチロールプロピオン酸、2, 2 - ジメチロール酪酸及び2, 2 - ジメチロールペンタン酸）、ジヒドロキシコハク酸、ヒドロキシピバル酸及びその混合物が挙げられる。ジメチロールプロピオン酸及び/又はヒドロキシピバル酸が特に好ましい。

50

米国特許第 4, 108, 814 号に記載されているように、場合によりエーテル基を含むスルホン酸ジオールも成分 D) として利用できる。遊離酸基は「潜在イオン」基とも呼ばれるが、中和基で中和後に得られる塩様基、好ましくはカルボン酸基が「イオン」基である。

成分 D) は樹脂固形分に対して 12 ~ 27、好ましくは 15 ~ 25 mg KOH / g の酸価を提供するために十分な量を使用する。酸価がこれよりも低いと、分散液の貯蔵安定性及び / 又は清浄性が不十分になり、酸価がこれよりも高いと、中和後に分散液の固形分が非常に低くなり、ラッカーや塗料の耐水性が不十分になる。

【0012】

構造成分 A)、B)、C) 及び D) に加え、少量の成分 E) も使用してポリウレタン - 尿素分散液を製造することができる。成分 E) は 1 又は 2 個のイソシアネート反応性基、好ましくはヒドロキシル基を含む非イオン親水性ポリエーテルから選択される。これらの化合物のポリエーテル鎖の少なくとも 70% はエチレンオキシド単位を含む。利用可能な親水性ポリエーテルの例としては、350 ~ 2500 の数平均分子量をもつ単又は二官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

【0013】

本発明の好ましい水分散性ポリウレタンは、

A) 500 ~ 6000 の数平均分子量をもつ 1 種以上の少なくとも二官能性のポリオール、好ましくは 840 ~ 2600 の数平均分子量をもつ 1 種以上の二官能性ポリエステル及び / 又はポリカーボネート 45 ~ 75 重量%、好ましくは 50 ~ 70 重量%と、

B) 500 未満、好ましくは 350 未満の数平均分子量をもつ 1 種以上の少なくとも二官能性のアルコール、より好ましくは 210 未満の数平均分子量をもつ二官能性アルコールと三官能性アルコールの混合物 1 ~ 6 重量%、好ましくは 1 ~ 4 重量%と、

C) 1 種以上のジイソシアネート及び / 又はトリイソシアネート、好ましくはイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び / 又は 4, 4 - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン 20 ~ 45 重量%、好ましくは 25 ~ 40 重量%と、

D) ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸及び / 又はヒドロキシピバル酸、好ましくはジメチロールプロピオン酸及び / 又はヒドロキシピバル酸 3 ~ 7 重量%、好ましくは 4 ~ 6 重量%と、

E) 350 ~ 2500 の数平均分子量をもつ非イオン / 親水性単官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル 0 ~ 5 重量%

の反応生成物である。

【0014】

成分 A)、B)、D) 及び場合により E) とイソシアネート官能性成分 C) の反応は公知方法で 1 又は数段階で実施される。反応体の量は NCO : OH 当量比が 1.25 : 1 ~ 2.2 : 1、好ましくは 1.4 : 1 ~ 1.7 : 1 となるように選択される。反応はジブチル錫ジラウレート、2 - オクタン酸錫、ジブチル錫オキシド又はジアザビスシクロノナン等の触媒を少量加えて実施してもよい。

粘度、攪拌、混合及び除熱に伴う問題を避けるために、反応は 45 ~ 95 重量%有機溶液中、特に 50 ~ 80 重量%アセトン溶液中で実施すると好ましい。

NCO 官能性ポリウレタンポリマーを水に分散する前に、酸基の 65 ~ 95%、好ましくは 75 ~ 95% を中和するために十分な中和剤を加える。利用可能な中和剤としては、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメチルイソプロピルアミン、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムが挙げられる。

ポリウレタンプレポリマーを水に分散後、全 NCO 基が水と反応 (連鎖延長) するまで攪拌する。次に、最初に組込まれた酸基の少なくとも 115%、好ましくは > 150%、より好ましくは > 165% を中和するために十分な付加量の中和剤を加える。この段階に利用可能な中和剤としては、上記のものに加え、ジメチルエタノールアミン、アンモニア、モルホリン、メチルジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン及びエタノールアミンを挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

分散液は種々の中和剤の混合物を含むことが好ましく、例えばトリエチルアミン又はジメチルイソプロピルアミンをジメチルエタノールアミン又はアミノメチルプロパノールと混合する。分散液中の中和剤は各々水混和性と蒸気圧が異なるため、特に有利な塗布性及び乾燥性が得られる。

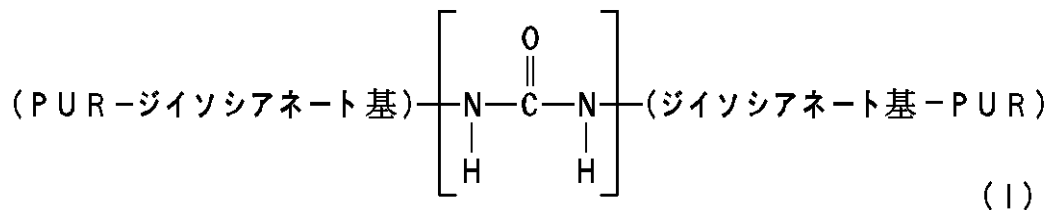
ポリウレタンプレポリマーを調製するために使用した溶剤の一部又は好ましくは全部を分散液から蒸留により分離することができる。本発明の分散液は有機溶剤を含まないことが好ましい。蒸留は、中和剤が同時に留去されないように実施することが好ましい。中和剤が留去された場合には対応量の中和剤を分散液に加えて補充する。

水中でNCO官能性ポリウレタンプレポリマーを連鎖延長するためには、40%までのNCO基を公知単、二又は三官能性アミノ連鎖延長剤又は連鎖停止剤と反応させることができる。これらの物質はイオン基、酸基又はヒドロキシル基も含んでいてもよい。しかし、水のみを使用して連鎖延長を実施することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の分散液は樹脂固形分に対して1.0~4.0重量%、好ましくは1.75~3.25重量%の孤立尿素基を含む。尿素基の量はプレポリマーのイソシアネート基含量に基づいて計算することができる。尿素基は式(I)中の大括弧内に示される。

【化4】

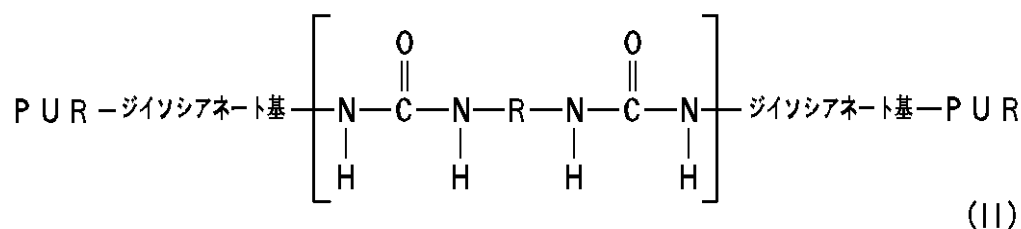


計算は、ポリウレタンプレポリマー中のNCO基の2分の1が水と反応してCO₂及びアミノ基を形成した後、NCO基の残りの2分の1と反応してモノ尿素基を形成し、分子量を増すという仮定に基づいて行われる。

【 0 0 1 7 】

本発明の分散液は、式(II)：

【化5】



(式中、Rは炭化水素基、例えば炭素原子数2~10の低分子量ジアミンを表す)中の大括弧内に示す尿素基を高濃度で含まないことが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の分散液は(例えばLKS測定により測定した場合に)20~600、好ましくは50~150nmの粒径をもつ。

10~100秒の流出時間(DIN4ピーカー、23)に対応する粘度における分散液の固形分は少なくとも35%、好ましくは少なくとも40%である。

分散液のpHは少なくとも7.5、好ましくは少なくとも8.5である。分散液の重量平均分子量(M_w、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定)は>25,000、好ましくは>50,000である。

本発明の製品は任意支持体、好ましくは木材、セラミック、石、コンクリート、ビチュー

メン、ハードファイバー、ガラス、磁器及び多種多様のプラスチックの塗装に利用できる。編織布及び皮コーティングの仕上げ剤としても利用できる。特に好ましい利用分野は、良好な顔料湿潤、適切な流動挙動、高分子量、希釈溶液中も含めた粘度及び貯蔵安定性、並びに使用する装置及び設備の良好な清浄性が重視される分野である。これらの分野の例としては、自動車修理及び特に単色又は金属ベースコートによる自動車連続塗装が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

分散液は他のイオン又は非イオン分散液、例えばポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート及びコポリマー - プラスチック分散液等と混合することができる。公知外部（即ち化学的に組込まない）乳化剤、好ましくはイオン乳化剤の添加も可能である。

10

本発明の分散液を含む塗料組成物は、更に他の公知添加剤を添加してもよい。

これらの添加剤としては、湿潤剤（例えばカルボジイミド）、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、部分又は完全エーテル化メラミン樹脂、顔料、アルミニウムフレークをベースとする金属顔料、充填剤（例えばカーボンブラック、シリカ、タルカム及びカオリン）、二酸化チタン、ガラス粉、ガラス繊維、セルロース、アセト酪酸セルロース、流動助剤、耐候性改善用安定剤、増粘剤及び沈降防止剤が挙げられる。

塗膜を作製するための分散液の加工は刷毛塗り、流し塗り、吹付、浸漬、ロール塗り及びナイフ塗り等の種々の方法により実施することができる。

種々の塗布技術により得られた製品の乾燥は室温又は 2 0 0 まで、好ましくは 6 0 ~ 1 5 0 の高温で実施することができる。

20

【 0 0 2 0 】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

実施例

実施例中、全ての部及び百分率は重量に基づく。ポリマージオール成分の分子量は数平均分子量である。

実施例 1

攪拌機、冷却器及び加熱装置を取り付けた 1 0 リットル容反応容器にポリカーボネートジオール（分子量 2 0 0 0、ヘキサンジオール / - カプロラクトン系）1 3 4 0 g、ポリエステルジオール（分子量 2 0 0 0、アジピン酸 / ネオペンチルグリコール系）9 0 0 g、ジメチロールプロピオン酸 1 8 0 g、1, 4 - ブタンジオール 3 1 . 7 g 及びトリメチロールプロパン 6 2 . 2 g を配量した。混合物をアセトン 1 7 0 0 g に溶かした後、理論 N C O 含量が得られるまで還流温度でイソホロンジイソシアネート 1 0 1 8 g 及び 4, 4 - ジシクロヘキサメチレンジイソシアネート 1 7 7 g と反応させた。次にトリエチルアミン 1 2 1 g と水 5 2 0 0 g を加え、N C O 基が検出されなくなるまで混合物を 5 0 で攪拌した。次にトリエチルアミン 1 2 1 g を加え、アセトンを留去した。p H 9 . 6 の低粘度 4 2 % 分散液 1) が得られた。カルボキシル基組込量に対する中和剤の量は分散前は 8 9 %、最終分散液中では 1 7 8 % であった。樹脂固形分に対する酸価は約 2 0 m g K O H / g であった。孤立尿素基の含量は樹脂固形分に対して 2 . 7 % であった。

30

【 0 0 2 1 】

40

比較実施例 2

合計量 2 4 2 g の中和剤（カルボキシル基に対して 1 7 8 % の量に対応）を分散前に加えた以外は実施例 1 と同様に操作した。連鎖延長が完了したら、アセトンを留去した。分散液 2) を分散液 1) と同一粘度にするためには、分散液 2) の固形分を 3 0 % まで低下するような量の水を加える必要があった。

【 0 0 2 2 】

実施例 3

攪拌機、冷却器及び加熱装置を取り付けた 1 0 リットル容反応容器にポリエステルジオール（分子量 2 0 0 0、アジピン酸 / ヘキサンジオール / ネオペンチルグリコール系、ジオールモル比 6 5 : 3 5 ）2 2 4 0 g、ブタンジオール 4 3 . 2 g、ジメチロールプロピオ

50

ン酸 180 g 及びトリメチロールプロパン 62.2 g を配量した。混合物をアセトン 1300 g に溶かした後、理論 NCO 含量が得られるまでイソホロンジイソシアネート 1261 g と反応させた。次にトリエチルアミン 113 g と蒸留水 4650 g を加え、NCO 基が検出されなくなるまで混合物を 50 で撹拌した。次にジメチロールエタノールアミン 122.5 g を加え、アセトンを留去した。pH 9.6 の 45% 分散液 3) が得られた。カルボキシル基の量に対する中和剤の合計量は 186% であった。樹脂固形分に対する酸価は約 20 mg KOH / g であった。孤立尿素基の量は樹脂固形分に対して 3.1% であった。

【0023】

実施例 4

撹拌機、冷却器及び加熱装置を取り付けた 10 リットル容反応容器にポリエステルジオール (分子量 2000、無水フタル酸 / ヘキサンジオール系) 800 g、ポリエステルジオール (分子量 1700、アジピン酸 / ヘキサンジオール / ネオペンチルグリコール系、ジオールモル比 65 : 35) 1224 g、ジメチロールプロピオン酸 139.4 g、ヒドロキシピバル酸 49.1 g、1,6-ヘキサンジオール 19 g 及びトリメチロールプロパン 93.8 g を配量した。混合物をアセトン 1070 g に溶かした後、理論 NCO 含量が得られるまで還流温度で 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 1389 g と反応させた。次にトリエチルアミン 130 g と水 4800 g を加え、NCO 基が検出されなくなるまで混合物を 50 で撹拌した。次に 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール 106 g を加え、アセトンを留去した。pH 9.3 の 42% 分散液 4) が得られた。カルボキシル基の量に対する中和剤の合計量は 170% であった。樹脂固形分に対する酸価は約 22 mg KOH / g であった。孤立尿素基の含量は樹脂固形分に対して 2.6% であった。

【0024】

比較実施例 5

トリエチルアミン 80.5 g を中和剤の第 1 回添加分として加え、トリエチルアミン 72 g を中和剤の第 2 回添加分として加えた以外は実施例 1 と同様に操作した。カルボキシル基組込量に対する中和剤の量は分散前は 60%、最終分散液中では 112% であった。pH 9.3 の 42% 分散液 5) が得られた。

比較実施例 6

第 2 回添加分の中和剤を加えなかった以外は実施例 1 と同様に操作した。pH 7.5 の 42% 分散液 6) が得られた。カルボキシル基の量に対する中和剤の量は 89% であった。

【0025】

比較実施例 7

撹拌機、冷却器及び加熱装置を取り付けた 10 リットル容反応容器にポリエステルジオール (分子量 2000、アジピン酸 / ヘキサンジオール / ネオペンチルグリコール系、ジオールモル比 65 : 35) 996 g、ポリカーボネートジオール (分子量 2000、ヘキサンジオール / - カプロラクトン系) 996 g、ジメチロールプロピオン酸 69 g (樹脂固形分に対して 2.25% の量の成分 D) に対応)、ブタンジオール 54 g 及びトリメチロールプロパン 46.8 g を配量した。混合物をアセトン 1464 g に溶かした後、理論 NCO 含量が得られるまでイソホロンジイソシアネート 877 g と反応させた。次にトリエチルアミン 46.2 g と蒸留水 4131 g を加え、NCO 基が検出されなくなるまで混合物を 50 で撹拌した。次に 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール 40.2 g を加え、アセトンを留去した。pH 9.4 の 42% 分散液 7) が得られた。カルボキシル基の量に対する中和剤の合計量は 177% であった。樹脂固形分に対する酸価は約 9 mg KOH / g であった。分散液は貯蔵安定性が非常に不良であり、室温で数日間貯蔵後に相分離した。

【0026】

比較実施例 8

攪拌機、冷却器及び加熱装置を取り付けた 20 リットル容反応容器にポリエステルジオール（分子量 2000、アジピン酸ノヘキサンジオールノネオペンチルグリコール系、ジオールモル比 65 : 35）900 g、ポリカーボネートジオール（分子量 2000、ヘキサンジオールノ - カプロラクトン系）900 g、ジメチロールプロピオン酸 279.6 g（樹脂固形分に対して 7.7% の量の成分 D）に対応）、ブタンジオール 16.2 g 及びトリメチロールプロパン 70.2 g を配量した。混合物をアセトン 1680 g に溶かした後、理論 NCO 含量が得られるまでイソホロンジイソシアネート 1315 g と反応させた。次にトリエチルアミン 187.2 g と蒸留水 4540 g を加えた。高粘性分散液が得られ、これに更に水 7040 g を加え、所望の低粘度にした。その後、NCO 基が検出されなくなるまで混合物を 50 で攪拌した。次に 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール 165 g を加え、アセトンを留去した。pH 9.6 の 22.5% 分散液 8) が得られた。カルボキシル基の量に対する中和剤の合計量は 179% であった。樹脂固形分に対する酸価は約 32 mg KOH / g であった。

10

【0027】

分散液の貯蔵安定性

分散液の貯蔵安定性を試験した。相分離を示さず、沈降（沈殿の形成）が観察されなかった分散液を「OK」とみなした。

a) 分散液を水で希釈（1 : 1 重量比）し、室温で 1 週間貯蔵した。

分散液 1) OK

分散液 2) OK

20

分散液 3) OK

分散液 4) OK

分散液 5) 少量の沈殿

分散液 6) 沈殿

分散液 7) 沈殿、2 相

分散液 8) OK

b) 元の分散液を希釈せずに 50 で 1 週間貯蔵した。

分散液 1) OK

分散液 2) OK

分散液 3) OK

30

分散液 4) OK

分散液 5) 少量の沈殿

分散液 6) 沈殿

分散液 7) 多量の沈殿、2 相

分散液 8) OK

【0028】

清浄性

清浄性を試験するために、分散液をガラスプレートに未乾燥膜厚 90 μm に塗布し、21 / 20% 相対湿度で 40 分間乾燥した。次に、ガラスプレートに洗浄液（水 90%、ブチルグリコール 9.2% 及びジメチルエタノールアミン 0.8% の混合物）2 ml を滴下し、ガラスプレートを傾けた。洗浄液を表面に滴下している間の溶解挙動を評価した。約 15 分後のガラス表面も評価した。

40

以下の基準（1 ~ 5 ; 1 = 最良値、5 = 最低値）に基づいて評価を行った。

1 : 洗浄液を表面に滴下すると直ぐに塗膜が溶ける。表面に残渣 / 塗膜は残らない。

2 : 洗浄液を表面に滴下するとゆっくりと塗膜が溶ける。表面に残渣 / 塗膜は殆ど残らない。

3 : 洗浄液を表面に滴下すると塗膜の一部のみが溶ける。表面に残渣又は薄い塗膜が残る。

4 : 洗浄液を表面に滴下すると塗膜の一部のみが溶ける。表面にかなりの残渣が残る。

5 : 洗浄液を表面に滴下しても塗膜は殆ど溶けない。少量しか除去されない。

50

分散液 1) 1
分散液 2) 2
分散液 3) 1
分散液 4) 1
分散液 5) 5
分散液 6) 3
分散液 7) 3
分散液 8) 1

【 0 0 2 9 】

本発明の分散液 1)、3) 及び 4) は希釈形態でも元の未希釈形態でも良好な貯蔵安定性を示した。また、非常に良好な清浄性も示した。カルボキシル基と中和剤の含量が高く、p H 値も分子量も高いにも拘わらず、分散液の固形分は 4 0 % を上回り、しかも粘度は非常に低かった (2 3 、D I N 4 ピーカー流出時間 < 3 0 秒)。従って、ポリウレタン - 尿素分散液の典型的な高品質特性 (例えば硬度、弾性、耐光性、耐候性、迅速乾燥及び高い層強度) が必要とされる分野で経済的製造と種々の適用が可能になる。

比較分散液 2) 及び 8) は良好な貯蔵安定性を示した。しかし、固形分が夫々 3 0 % 及び 2 2 . 5 % と非常に低いため、製造が不経済であり、固形分が高いほうが有利な多くの利用分野にはあまり適していない。固形分が低いと、塗料で達成可能な問題のない乾燥塗膜強度が著しく制限される。比較分散液 2) の清浄性は本発明の分散液よりも著しく不良であった。比較分散液 8) の清浄性は非常に良好であった。しかし、カルボキシル基と中和

剤の含量が非常に高いため、対応するラッカー及び塗料の耐水性が制限された。比較分散液 5)、6) 及び 7) は固形分は高かったが、貯蔵安定性と清浄性は本発明の分散液よりも著しく不良であった。

【 0 0 3 0 】

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内で種々の変形が当業者により可能であり、本発明は請求の範囲によってのみ制限されると理解されたい。

10

20

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 ヴィーラント・ホーヴェスタット
ドイツ連邦共和国デー 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、ヴァイスドルンヴェーク 1 3
- (72)発明者 ロタール・カール
メキシコ国エスタド・デ・メキシコ 5 2 9 8 6、フラック・アティザパン・デ・ザラゴザ、シー
・デ・サヤヴェドラ、シー・デ・ケント 3 1
- (72)発明者 ダグラス・エー・ウィツクス
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、セネカ・ドライブ 7 9

審査官 久保田 英樹

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 18/00- 18/87
C09D 175/00-175/16
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)