

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-206843

(P2005-206843A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/42</b>	C08G 18/42	4 F 1 0 0
<b>B32B 27/40</b>	B32B 27/40	4 H 0 1 7
<b>C09D 7/12</b>	C09D 7/12	4 J 0 3 4
<b>C09D 175/04</b>	C09D 175/04	4 J 0 3 8
<b>C09J 11/00</b>	C09J 11/00	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-13841 (P2005-13841)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成17年1月21日 (2005.1.21)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	102004003495-8		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成16年1月23日 (2004.1.23)		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルクーゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
		(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100126789 弁理士 後藤 裕子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 オルトエステル基を含有するバインダー

## (57) 【要約】

## 【課題】

本発明は良好なフィルム特性、例えば力学抵抗および耐薬品性、良好なフィルム光学的品質および生産効率を有する速乾塗料を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は A) (少なくとも1以上のアクリルオルトエステルと官能価4-8および平均分子量80-500 g/molを有する低分子量ポリオールとの反応により調製した少なくとも1つのイソシアネート反応基を含有するポリオルトエステル) と B) (少なくとも1つのポリイソシアネート) との反応によるポリオルトエステル基および要すれば NCO基を含有するポリマーの調製方法に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A) と B) を反応することから成り、

A) が A 1) 1 以上の非環式オルトエステルと

A 2) 官能価 4 - 8 かつ数平均分子量 80 - 500 g / mol を有する低分子ポリオール、および

A 3) 要すればヒドロキシル基が互いに少なくとも 3 つの炭素原子で離れている 1, 3 - ジオールおよび / またはトリオールとを、

要すれば A 4) 触媒の存在下

に反応することにより得られた少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を含有するポリオルトエステルであり、かつ

B) が少なくとも 1 種のポリイソシアネートである、

ことを特徴とするポリオルトエステル基および要すれば NCO 基を含有するポリマーを調製する方法。

## 【請求項 2】

ステップ A) での成分が

A 1) トリエチルオルトアセテートおよび / またはトリエチルオルトプロピオネート ;

A 2) ペンタエリスリトール ; および

A 3) ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、トリメチロールプロパンまたはそれら各々の混合物からなる群から選択されるトリオールまたはジオール

である請求項 1 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 3】

ステップ A) における触媒が p - トルエンスルホンである請求項 1 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 4】

成分 A 1) の化合物のエステル交換される基と成分 A 2) および A 3) の化合物の OH 基との当量比が 1 : 1 - 3 ~ 1 : 1 - 5 である請求項 1 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 5】

ステップ A) からのポリオルトエステルの NCO 反応性基とステップ B) 中のポリイソシアネートの NCO 基との当量比が 1 : 1 - 1 : 3 - 2 である請求項 1 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 6】

このように得られたポリオルトエステルおよび要すれば NCO を含有するポリマーが、数平均分子量  $M_n$  500 ~ 300 g / mol を有する請求項 1 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 記載の製法で得られたポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマー。

## 【請求項 8】

請求項 7 記載のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーと溶媒、界面活性剤、インターナル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤 (hydrolysis stabilizers)、殺菌剤、流動性助剤 (flow assistants)、酸化防止剤、UV 吸収剤、およびそれらの組合せからなる群から選択される 1 種以上の助剤または添加剤とを組合せることを包含するコーティング、接着剤および / またはシールの製造方法。

## 【請求項 9】

- a) 請求項 7 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有する 1 以上のポリマー、  
b) 要すればポリイソシアネート、  
c) 触媒、および  
d) 要すれば溶媒、界面活性剤、インターナル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、殺菌剤、流動性助剤、酸化防止剤、U V 吸収剤、およびそれらの組合せからなる群から選択される助剤および添加剤  
を含有するコーティング組成物。

## 【請求項 10】

請求項 7 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーから得られた塗膜。

## 【請求項 11】

請求項 10 記載の塗膜で被覆された基材。

## 【請求項 12】

ステップ A) における触媒が p - トルエンスルホンである請求項 2 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 13】

成分 A 1) の化合物のエステル交換される基と成分 A 2) および A 3) の化合物の O H 基との当量比が 1 : 1 . 3 ~ 1 . 5 である請求項 2 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 14】

ステップ A) からのポリオルトエステルの N C O 反応性基とステップ B) 中のポリイソシアネートの N C O 基の当量比が 1 : 1 - 1 : 3 . 2 である請求項 2 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 15】

このように得られたポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーが数平均分子量  $M_n$  500 ~ 3000 g / mol を有する請求項 2 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーの調製方法。

## 【請求項 16】

請求項 2 に記載の方法で得られたポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマー。

## 【請求項 17】

- a) 請求項 16 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有する 1 以上のポリマー、  
b) 要すればポリイソシアネート、  
c) 触媒、および  
d) 要すれば溶媒、界面活性剤、インターナル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、殺菌剤、流動性助剤、酸化防止剤、U V 吸収剤、およびそれらの組合せからなる群から選択される助剤および添加剤を含有するコーティング組成物。

## 【請求項 18】

請求項 16 記載のポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有するポリマーから得られた塗膜。

## 【請求項 19】

請求項 18 記載の塗膜で被覆した基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【関連特許出願】

## 【0001】

本特許出願は、2004年1月23日出願のドイツ特許出願 No. 10 - 2004 - 003 - 495 . 8 の、35 U . S . C . セクション 119 ( a ) - ( d ) に基づく優先権

10

20

30

40

50

を主張する。

【技術分野】

【0002】

本発明はNCOおよびポリオルトエステル基を含有する新規なバインダー、それらの調製方法およびそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリオルトエステルは非環式オルトエステルと多官能性アルコールとのエステル交換によって生じる。水性溶媒中の酸触媒のもとでのポリオルトエステルの生成は、可逆的であるので、(ポリ)オルトエステル基は潜在的またはマスクしたOH基であると考えられる。加水分解を通して、OH基が放出されてもマスクングに初期に使用された非環式オルトエステルが完全に除去されなくて、ポリマー中に残る。従って、この系は脱離生成物のない潜在的OH化合物を表す。

【0004】

特許文献1(欧州特許882-106号明細書)には、潜在的なOH基として二環式オルトエステル基を含有する架橋剤に基づくコーティング材料(material)について記載している。それら二環式オルトエステル基の加水分解および架橋は、ポリオルトエステルの場合と同じ原理に従って行われる。この種のコーティング材料はその結果、優れた耐薬品性を有する速乾フィルムになる。

【0005】

特許文献2(西独特開31-03-779号明細書)および特許文献3(西独特開31-28-217号明細書)には、OH基含有二環式オルトエステルとポリイソシアネートとの化学量論的付加物を開示し、それが反応性機能として二環式オルトエステル基を含有するポリウレタンを提供する。これらの機能が大気中の水分がない状態で、カチオン開環ホモ重合を経て互いに架橋化し得る。

【0006】

特許文献4(国際公開99-10397号明細書)には、二環式オルトエステルに加えてフリーのNCO基を有する化合物を開示し、その化合物は潜在的OH基の脱ブロック化の後に自己架橋的に硬化し得る。

【0007】

イソシアネートとの架橋における速乾速度とは逆に、潜在的なOH基として二環式オルトエステル基はそれらを比較的高い分子量の化合物への調製および導入することが、ペイントやプラスチックの製造に好適であるけれども、多段階の合成を必要とする欠点を有している。

【0008】

特許文献5(西独特開26-25-392号明細書)および特許文献6(欧州特許1-225-172号明細書)には、ポリオールを非環式オルトエステルでブロック化すること、およびこれらのマスクしたポリオールをポリイソシアネートと組み合わせて使用したポリウレタンを調製することが開示されている。OH基の脱ブロック化は、大気中の水分の影響の結果として、この場合塗布後に起こる。ポリアクリレートおよび脂環式ポリイソシアネートに基づいた常套の2K(2成分)ポリウレタン系と比較すると、しかしながら架橋に加えて速度上の利点がない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

自動車の再仕上げ材料には、急速乾燥塗料(fast-drying paints)、特に直鎖脂肪族イソシアネートに基づいた塗料が求められている。その理由は良好なフィルム特性、例えば良好な力学抵抗および耐薬品性、良好なフィルム光学的品質、および作業効率(少ないスプレーパス(spray passes)、急速乾燥)に存在する。生産性の向上のために第1に求められているのは、2Kポリウレタンコーティング材料を用いていた頃に可能であったもの

10

20

30

40

50

よりもより早く乾燥することでさえある。さらに、塗布の信頼性のために、非常に長いポットライフ (pot lives) が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は A) (少なくとも 1 以上の非環式オルトエステルと官能価 4 - 8 および数平均分子量 80 - 500 g/mol を有する低分子量ポリオールとの反応により調製した少なくとも 1 つのイソシアネート反応基を含有するポリオルトエステル) と B) (少なくとも 1 つのポリイソシアネート) との反応によるポリオルトエステル基および要すれば NCO 基を含有するポリマーの調製方法に関する。

【0011】

本発明は前記プロセスで調製したポリオルトエステル基および要すれば NCO 基を含有するポリマーも提供する。

【0012】

本発明はさらに前述のポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有するポリマーと溶媒、界面活性剤、インターナル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、殺菌剤、流動性助剤 (flow assistants)、酸化防止剤、UV 吸収剤、およびそれらの組合せからなる群から選択される 1 以上の助剤または添加剤とを組合せて含む塗膜、接着剤および / またはシールの製造方法も提供する。

【0013】

本発明はさらに a) ポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有する 1 以上の前記ポリマー、b) 要すればポリイソシアネート、c) 触媒、および d) 要すれば前記の助剤および添加剤を包含するコーティング組成物を提供する。

【0014】

本発明はさらに、ポリオルトエステルおよび要すれば NCO 基を含有する前記のポリマーから得られた塗膜、並びにそのような塗膜で被覆された基材を提供する。

【0015】

実施例または別途示されている箇所を除いて、明細書および請求の範囲で用いた成分の量、反応条件等を示す全ての数字は、全ての場合に用語「約 (about)」によって修飾されているものと理解すべきである。

【発明の効果】

【0016】

本発明は良好なフィルム特性、例えば力学抵抗および耐薬品性、良好なフィルム光学的品質、および生産効率を有する速乾塗料を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

従って、特定組成物のポリオルトエステルは、ポリイソシアネートと組合せた場合に、マスクした OH 基および要すればフリーの NCO 基を含有する付加物が得られ、それが速乾性ポリウレタン被覆系におけるバインダーとして使用し得ることを見出した。

【0018】

本発明は A) 少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を含有するポリオルトエステルが、

A 1) 1 以上の非環式オルトエステルと

A 2) 官能価 4 - 8 かつ数平均分子量 80 - 500 g/mol を有する低分子ポリオール、および

A 3) 要すればヒドロキシル基が互いに少なくとも 3 つの炭素原子で離れている 1, 3 - ジオールおよび / またはトリオールとを

要すれば

A 4) 触媒の存在下に、

反応することによって調製され、かつ

B) このポリオルトエステルが次いで少なくとも 1 つのポリイソシアネートと反応され

10

20

30

40

50

ることを特徴とする

ポリオルトエステル基および要すればNCO基を含有するポリマーの調製方法を提供する。

【0019】

成分A1)において使用可能なものの例は、トリエチルオルトホルメート、トリイソプロピルオルトホルメート、トリプロピルオルトホルメート、トリメチルオルトブチレート、トリエチルオルトアセテート、トリメチルオルトアセテート、トリエチルオルトプロピオネーター、トリメチルオルトバレレートが挙げられる。好ましいものの例として、トリエチルオルトホルメート、トリエチルオルトアセテート、トリメチルオルトアセテートおよび/またはトリエチルオルトプロピオネートであり、特に好ましいものはトリエチルオルトアセテートおよびトリエチルオルトプロピオネートが挙げられる。

10

【0020】

上記化合物は成分A1)で単独でまたは互いの好ましい混合において使用することができる。

【0021】

成分A2)の化合物として例示できるものは、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、エリスリトール、ジグリセリド、ビス(トリメチロールプロパン)、ジペンタエリスリトール、マンニトールまたはメチルグリコシドが挙げられる。A2)でペンタエリスリトールが好ましく使用される。

【0022】

成分A3)の1,3-ジオールの例は、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1,3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1,3-ジオール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1,3-オクタンジオールおよび1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン；脂肪酸モノグリセリド(生成物)、例えばグリセリルモノアセテート(生成物)およびグリセリルモノステアレート(生成物)が挙げられる。好ましくはネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールおよび2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。

20

【0023】

成分A3)のトリオールの例は、1,2,3-プロパントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリメチロールプロパンおよび数平均分子量100~1000g/molであるポリエステルベースのトリオールが挙げられる。後者は例えば、前述のトリオールからラクトン類、例えばε-カプロラクトン、γ-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、ε-バレロラクトン、3,5,5-および3,3,5-トリメチルカプロラクトンまたはそのようなラクトンの所望の混合物との反応によって調整することができる。成分A3)の好ましいトリオールは、トリメチロールプロパンである。

30

【0024】

成分A1)の化合物のエステル交換されるべき基の成分A2)およびA3)の化合物のOH基に対する当量比は好ましくは1:1.3~1:1.5である。

【0025】

ステップA)におけるエステル交換反応のための触媒として、当業者によく知られているエステル化触媒、例えば酸、塩基または遷移金属化合物を使用することができる。好ましくはルイス酸またはブレンステッド酸が挙げられ、p-トルエンスルホン酸が特に好ま

40

50

しい。

【0026】

それらは本発明のプロセス中で、成分A1) - A3)の量の総和に基づいて0.001 ~ 5重量%、好ましくは0.01 ~ 1重量%の量で使用される。

【0027】

ステップA)中のエステル交換の反応温度は、50 - 200、好ましくは75 ~ 150である。本発明の好ましい態様の1つにおいて、エステル交換の過程で除去されるアルコールは蒸留、適切には減圧蒸留によって反応混合物から除去される。この方法では、平衡における移行だけでなくエステル交換反応の終点を認識することも容易である。なぜなら得られた生成物(アルコール)の留去が終了するときには上記の反応が終了しているからである。

10

【0028】

本発明のプロセスのステップB)で 사용할ことが可能なポリイソシアネートは全ての有機ポリイソシアネート、好ましくは平均NCO官能価が少なくとも2および分子量が少なくとも140 g/molを有するものを含む。特に好適には(i)分子量140 ~ 300 g/molである未変性の有機ポリイソシアネート、(ii)分子量300 ~ 1000 g/molであるペイントポリイソシアネート、および(iii)ウレタン基を含有し、かつ分子量1000 g/mol以上を有するNCOプレポリマー、または(i)と(iii)の混合物が挙げられる。

【0029】

20

グループ(i)のポリイソシアネートの例は、1,4-ジイソシアナトブタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1,5-ジイソシアナト-2,2-ジメチルペンタン、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、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(IPDI)、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、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1,10-ジイソシアナトデカン、1,12-ジイソシアナトドデカン、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート異性体、トリイソシアナトノナン(TIN)、2,4-ジイソシアナトトルエンまたはその2,6-ジイソシアナトトルエンとの混合物(好ましくは混合物に基づいて2,6-ジイソシアナトトルエン35重量%以下)、2,2'-、-2,4'-、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンまたはジフェニルメタンシリーズの技術的ポリイソシアネート混合物、または上記のイソシアネートの所望の混合物が挙げられる。好ましくはジフェニルメタンシリーズのポリイソシアネートであり、より好ましくは異性体混合物の形態での使用が挙げられる。

30

【0030】

グループ(ii)のポリイソシアネートは自体公知のペイントポリイソシアネートである。用語「ペイントポリイソシアネート(paint polyisocyanates)」は、本発明の目的にとって、(i)に例示された種の単純ジイソシアネートの常套のオリゴマー化反応によって得られる化合物またはその混合物を意味する。好適なオリゴマー化反応の例は、カルボジイミド化、二量化、三量化、ピウレット化、ウレア形成、ウレタン化、アロファネート化、および/またはオキサジアジン構造の形成を用いた環化が挙げられる。しばしば「オリゴマー化」の過程において、前述の反応の多くが同時にまたは連続して進行する。

40

【0031】

「ペイントポリイソシアネート」(ii)は好ましくは、単純ジイソシアネートに基づいてピウレットポリイソシアネート、イソシアネート基を含有するポリイソシアネート、イソシアヌレートおよびウレトジオン基を含有するポリイソシアネート混合物、ウレタンおよび/またはアロファネート基を含有するポリイソシアネート、またはイソシアヌレート基およびアロファネート基を含有するポリイソシアネート混合物が挙げられる。

【0032】

そのようなペイントポリイソシアネートの調製は、知られており、例えば特許文献7(

50

西独特開 1 - 5 9 5 - 2 7 3 号明細書)、特許文献 8 (西独特開 3 - 7 0 0 - 2 0 9 号明細書)、特許文献 9 (西独特開 3 - 9 0 0 - 0 5 3 号明細書)、特許文献 1 0 (欧州特開 0 - 3 3 0 - 9 6 6 号明細書)、特許文献 1 1 (欧州特開 0 - 2 5 9 - 2 3 3 号明細書)、特許文献 1 2 (欧州特開 0 - 3 7 7 - 1 7 7 号明細書)、特許文献 1 3 (欧州特開 0 - 4 9 6 - 2 0 8 号明細書)、特許文献 1 4 (欧州特開 0 - 5 2 4 - 5 0 1 号明細書)、特許文献 1 5 (米国特開 4 - 3 8 5 - 1 7 1 号明細書)に記載されている。

【0033】

グループ (iii) のポリイソシアネートは、常套のイソシアネート基含有プレポリマーであり、上記例示の型の単純ジイソシアネートに基づきおよび/または一方ではペイントポリイソシアネート (ii) に基づき、他方では分子量 3 0 0 g / m o l 以上を有する有機ポリヒドロキシ化合物に基づく。グループ (ii) のウレタン基を含有するペイントポリイソシアネートは、分子量範囲 6 2 ~ 3 0 0 g / m o l からの低分子ポリオール誘導体であり、好適なポリオールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロールまたはそれらアルコールの混合物であるので、グループ (iii) の N C O プレポリマーは分子量 3 0 0 g / m o l 以上、好ましくは 5 0 0 g / m o l 以上、より好ましくは分子量 5 0 0 および 8 0 0 0 g / m o l の間であるポリヒドロキシ化合物を用いて調製される。特定のそのようなポリヒドロキシ化合物は、1 分子につきヒドロキシ基 2 ~ 6 個、好ましくは 2 ~ 3 個を含有し、かつエーテル、エステル、チオエーテル、カルボネートおよびポリアクリレートポリオールおよびそのようなポリオールの混合物からなる群から選択される。

10

20

【0034】

N C O プレポリマー (iii) の調製において、更に、前記比較的高分子量ポリオールを前記の低分子量ポリオールと混合して用いることも可能であり、その直接の結果ウレタン基含有低分子量ペイントポリイソシアネート (ii) および比較的高分子量 N C O プレポリマー (iii) の混合物であり、それが本発明の出発成分 (C) として同様に好適である。

【0035】

N C O プレポリマー (iii) またはそれとペイントポリイソシアネート (ii) との混合物を調製するには、上記に例示されたタイプのジイソシアネート (i) または (ii) に例示したタイプのペイントポリイソシアネートを比較的高分子量ポリヒドロキシ混合物またはそれと例示した型の低分子量ポリヒドロキシ化合物とを、N C O / O H の当量比 1 . 1 : 1 ~ 4 0 : 1、好ましくは 2 : 1 ~ 2 5 : 1 を観察して反応し、ウレタンを形成する。所望により蒸留可能な出発ジイソシアネートの過剰量を用いるときには、反応後蒸留によってジイソシアネートを除去することも可能であり、それによってモノマーフリー N C O プレポリマー、即ち出発ジイソシアネート (i) と真の N C O プレポリマー (iii) との混合物が得られ、それを同様に成分 (A) として使用することも可能である。

30

【0036】

N C O プレポリマー (iii) の調製において、前記の比較的高分子量ポリオールを前記の低分子量ポリオールと混合して用いることも可能であり、それによって直接ウレタン基を含有する低分子量ペイントポリイソシアネート (ii) と比較的高分子量 N C O プレポリマー (iii) の混合物を得る。

40

【0037】

ステップ A) からのポリオルトエステルの N C O 反応性基 : B) 中のポリイソシアネートの N C O 基の当量比は、通常 1 : 1 - 1 : 4 0、好ましくは 1 : 1 - 1 : 1 0、より好ましくは 1 : 1 - 1 : 3 . 2 である。

【0038】

イソシアネート反応性ポリオルトエステルとポリイソシアネートとの反応は、好ましくは 6 0 - 1 5 0、好ましくは 8 0 - 1 3 0 の温度で行う。

【0039】

必要であれば、N C O / O H 反応の促進のためにステップ B) でポリウレタン化学の当業者によく知られている。そのような触媒の例は、有機金属化合物、アミン (例えば t -

50



アミン)または金属化合物、例えば鉛オクトエート、水銀スクシネート、錫オクトエートまたはジブチル錫ジラウレートが挙げられる。

【0040】

もしそれら触媒を使用するならば、それらはポリオルトエステルおよびポリイソシアネートの全体の量に基づいて、好ましくは0.001~5重量%を、好ましくは0.002~2重量%の量で使用される。

【0041】

エステル交換(ステップA)だけでなくイソシアネート反応性ポリオルトエステルとポリイソシアネートとの反応(ステップB)もまた、溶媒および/または助剤および添加剤の存在下で行うことができる。

10

【0042】

好適な溶媒の例はエステル類、例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート;ケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン;芳香族類、例えばトルエンおよびキシレンまたは塗料化学で一般的である比較的高沸点炭化水素混合物が挙げられる。

【0043】

所望により用いる助剤または添加剤は、例えば界面活性物質、インターナル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、殺菌剤、流動性助剤(flow assistants)、酸化防止剤(例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールタイプのUV-吸収剤または非置換または窒素原子上で置換したHALS化合物のタイプの光安定剤(例えば、Tinuvin<sup>(登録商標)</sup>292、Tinuvin<sup>(登録商標)</sup>770DF(Ciba Spezialitaeten GmbH、ドイツ国ランペルタイム)または他の商業的に入手可能な安定剤(例としては、非特許文献1「Lichtschutzmittel fuer Lacke」(A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996年)および非特許文献2「Stabilization of Polymeric Materials」(H. Zweifel, Springer Verlag, ベルリン、1997、付録3、181-213頁)に記載のもの)、またはそれらの化合物の所望の混合物が挙げられる。

20

【0044】

必要であるならば、粘度の調節はペイント技術からの当業者によく知られている塗料用溶剤を添加することによって行うことができる。この記述において例示されるものは、例えば:エチルアセテート、ブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メチルグリコールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート;ケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン;芳香族類、例えばトルエンおよびキシレンおよび塗料化学で一般的な比較的高沸点炭化水素混合物が挙げられる。

30

【0045】

本発明の方法によって得られるポリオルトエステルおよび要すればNCO基を含有するポリマーは、好ましくは数平均分子量 $M_n$  500~3000 g/mol、より好ましくは500~2200 g/molを有する。

40

【0046】

ポリオルトエステルとポリイソシアネートとの反応の後に存在するジ-および/またはトリイソシアネートの残存モノマーは、所望により例えば蒸留により除去でき、その結果本発明の方法によって得られるポリマーは、ジ-および/またはトリイソシアネートに関する残存モノマーレベル好ましくは<0.5重量%を有する。

【0047】

本発明はさらに本発明の方法によって得られるポリオルトエステルおよび要すればNCO基を含有するポリマーを提供する。

【0048】

低粘度、低溶媒ポリウレタン系を調製するための多角的な開始材料からなる本発明の官

50

能性ポリマーは、除去生成物 (elimination products) を含有せず、かつ 1 種の成分または多成分系として配合することができる。

【 0 0 4 9 】

したがって本発明は更に；

a) ポリオルトエステルおよび要すれば N C O 基を含有する本発明の 1 以上のポリマー

b) 要すればポリイソシアネート、

c) 触媒、

d) 要すれば助剤および添加剤

を含有するコーティング組成物を提供する。

10

【 0 0 5 0 】

成分 b) の好適なポリイソシアネートは、ステップ B) に記載の化合物を全てを単独または互いの所望の混合物の形で包含する。

【 0 0 5 1 】

C) における触媒として、個々の触媒タイプまたは反応性において異なる 2 種以上の触媒の混合物を使用することが可能である。

【 0 0 5 2 】

マスクした O H 基を放出する脱ブロック化反応を触媒するには、典型的には酸化合物を用いる。

【 0 0 5 3 】

酸化合物の例としては無機酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸；スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸およびジノニルナフタレンジスルホン酸；カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2 - エチルヘキサン酸およびオクタン；リン酸に基づいた有機化合物、例えばモノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノイソプロピルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジデシルホスフェート、メタリン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリスクロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェートおよびトリクレジルホスフェート、およびルイス酸が挙げられる。

20

30

【 0 0 5 4 】

さらに成分 C) において酸触媒として上記酸とアミンとの中和生成物を使用することも可能である。

【 0 0 5 5 】

同様に、上記スルホン酸と第 1、第 2 または第 3 アルコール、例えば n - プロパノール、n - ブタノール、n - ヘキサノール、n - オクタノール、イソプロパノール、2 - ブタノール、2 - ヘキサノール、2 - オクタノール、シクロヘキサノール、t - ブタノールとのスルホンエステル、および上記スルホン酸とオキシラン基を有する化合物、と例えばグリシジルアセテートまたはブチルグリシジルエーテルとの - ヒドロキシアルキルスルホン酸エステルを与える反応生成物を使用することも可能である。

40

【 0 0 5 6 】

酸触媒として、スルホン酸およびリン酸に基づく前記化合物を使用することが成分 c) において好ましい。

【 0 0 5 7 】

特に好ましくは、ドデシルベンゼンスルホン酸の使用である。

【 0 0 5 8 】

また、酸触媒の代わりに、開放された潜在的 O H 基を N C O 基との N C O / O H 反応を促進させるための触媒を使用することが成分 C) において可能である。それらの触媒はポリウレタン化学の当業者によってよく知られている。それらの例としては、例えば t - ア

50

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 - エンドエチレンピペラジン、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、N, N - ジメチルアミノシクロヘキサン、N, N' - ジメチルピペラジンまたは  
金属塩、例えば鉄(III)クロリド、亜鉛クロリド、亜鉛2 - エチルカプロエート、錫  
(II)オクタン、錫(II)エチルカプロエート、錫(II)パルミテート、ジブチル錫(IV)  
ジラウレートおよびモリブデングリコレートまたはそのような触媒の所望の混合物が挙  
げられる。

#### 【0059】

c)において酸 - およびNCO/OH - 促進触媒の組合せを使用することが好ましい。

#### 【0060】

成分a)およびb)の化合物の量に対する成分c)の量は、典型的には0.001 ~ 5  
重量%、好ましくは0.01 ~ 1重量%である。

#### 【0061】

成分d)中で所望により用いる助剤または添加剤は、例えば界面活性物質、インターナ  
ル離型剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、加水分解安定剤、殺菌剤、流動性助剤、酸化防  
止剤(例えば2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール)、2 - ヒドロキシフェニ  
ルベンゾトリアゾールタイプのUV - 吸収剤または非置換窒素原子上で置換したHALS  
化合物のタイプの光安定剤(例えば、Tinuvin<sup>(登録商標)</sup> 292およびTinu  
vin<sup>(登録商標)</sup> 770DF (Ciba Spezialitaeten GmbH, ドイツ国ランペルタイム)  
または他の商業的に入手可能な他の安定剤(例としては非特許文献1(「Lichtschutzmit  
tel fuer Lacke」(A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996年)および非特許文  
献2(「Stabilization of Polymeric Materials」(H. Zweifel, Springer Verlag、ベ  
ルリン、1997年、付録3、181 - 213頁)に記載のもの)、またはそれら化合物  
の所望の混合物が挙げられる。

#### 【0062】

本発明のコーティング組成物の調製において、成分a)およびb)はNCO基/潜在的  
なOH基の当量比好ましくは0.5 : 2.0 : 1、より好ましくは0.8 : 1 ~ 1.5 :  
1、特に好ましくは1 : 1になるような比率で互いに混合する。

#### 【0063】

個々の成分a)およびb)の混合中または後に触媒成分c)、および必要であるならば  
、通常の助剤および添加剤を混合する。

#### 【0064】

ポリオルトエステルおよび要すればNCO基を含有する本発明のポリマーに基づいたコ  
ーティング組成物は、多くの物質および基材、例えば金属、ガラス、木材、プラスチック  
またはコンクリートに被覆するために好適である。

#### 【0065】

本発明のコーティング組成物は、自体公知の方法、例えばスプレー、ブラッシング、フ  
ローコーティング(flow coating)によって、またはロールまたはコーティングナイフを  
用いて所望の基材に塗布することができる。

#### 【0066】

好適な基材の例は金属、木材、ガラス、石、セラミック材料、コンクリート、硬性およ  
び軟性プラスチック、繊維、皮革または紙を包含する。

#### 【0067】

塗布後の硬化は、室温または昇温下に行うことができる。

#### 【0068】

【特許文献1】欧州特許882 - 106号明細書

【特許文献2】西独特開31 - 03 - 779号明細書

【特許文献3】西独特開31 - 28 - 217号明細書

【特許文献4】国際公開99 - 10397号明細書

【特許文献5】西独特開26 - 25 - 392号明細書

10

20

30

40

50

- 【特許文献6】欧州特許 1 - 2 2 5 - 1 7 2 号明細書  
 【特許文献7】西独特開 1 - 5 9 5 - 2 7 3 号明細書  
 【特許文献8】西独特開 3 - 7 0 0 - 2 0 9 号明細書  
 【特許文献9】西独特開 3 - 9 0 0 - 0 5 3 号明細書  
 【特許文献10】欧州特開 0 - 3 3 0 - 9 6 6 号明細書  
 【特許文献11】欧州特開 0 - 2 5 9 - 2 3 3 号明細書  
 【特許文献12】欧州特開 0 - 3 7 7 - 1 7 7 号明細書  
 【特許文献13】欧州特開 0 - 4 9 6 - 2 0 8 号明細書  
 【特許文献14】欧州特開 0 - 5 2 4 - 5 0 1 号明細書  
 【特許文献15】米国特開 4 - 3 8 5 - 1 7 1 号明細書

10

【非特許文献1】「Lichtschutzmittel fuer Lacke」(A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover、1996年)

【非特許文献2】「Stabilization of Polymeric Materials」(H. Zweifel, Springer Verlag、ベルリン、1997年、付録3、181 - 213頁)

【実施例】

【0069】

すべての量は、別に指示がない限り、重量(グラム)と理解する。すべてのパーセントは、別に指示がない限り、重量パーセントと理解する。

【0070】

本発明および比較例における樹脂のNCO含量はドイツ工業規格(DIN)53185に従った滴定により測定した。

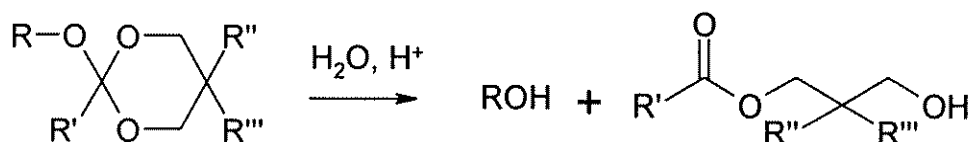
20

【0071】

ブロック化OH基の加水分解は以下の式：

【0072】

【化1】



30

に従って行われる。

【0073】

非環式オルトエステルでブロック化したOH基1モルが加水分解後に2つのフリーOH基を与える。

【0074】

従って、潜在的OH基含量は以下の式：

【0075】

【数1】

$$\text{OH content} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 100 \cdot \frac{\text{Initial mass A1}}{\text{Molar mass A1}}}{\text{Initial mass A1} + \text{Initial mass A2} + \text{Initial mass A3} - 3 \cdot 18 \cdot \text{mol A1} + \text{Initial mass B}}$$

40

に従って理論的に計算することができる。

【0076】

NCO転化をモニターするには、反応溶液のサンプルをFT-IRスペクトロメーター(Perkin Elmer, Paragon<sup>(登録商標)</sup> 1000, GB)を用いて測定し、フリーNCO基の存在を2270 cm<sup>-1</sup>でのNCO帯に基づいて検出した。

【0077】

動的粘度を、回転式粘度計(ViscoTester550<sup>(登録商標)</sup>, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe)を用いて23、剪断速度(shear rate)40 s<sup>-1</sup>で測定した。

50

## 【0078】

ケーニヒ (Koenig) ペンジュラム硬度 (pendulum hardness) をドイツ工業規格 (DIN) 53157 に従って測定した。

## 【0079】

固形分含量を DIN EN ISO 3251 (サンプル 1 g、強制空気オーブン (force-d-air oven) における乾燥時間: 125 で 1 時間) に従って測定した。

## 【0080】

プロセスライフ (processing life) の測定として流出時間を DIN 53211 に従って測定した。

## 【0081】

乾燥速度を DIN 53150 および DIN EN ISO 1517 に従って測定した。

## 【0082】

反応物:

TEOP: トリエチルオルトプロピオネート

TEOA: トリエチルオルトアセテート

BEPD: 2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール

pTSA: p - トルエンスルホン酸

MPA: メトキシプロピルアセテート

DBTL: ジブチル錫ジラウレート

HDI: ヘキサメチレンジイソシアネート

IPDI: イソホロンジイソシアネート

Byk (登録商標) 333, 355, 331 および 141: Byk Chemie, Wesel, ドイツ国製の流動性助剤

## 【0083】

使用したポリイソシアネート

## 【0084】

ポリイソシアネート A:

Desmodur (登録商標) VPLS 2102 (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン (Leverkusen)): NCO 含量 20.0% および粘度 23 で 300 mPa・s を有する HDI アロファネート。

## 【0085】

ポリイソシアネート B:

Desmodur (登録商標) N 3300 (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン): NCO 含量 21.8% および粘度 23 で 170 mPa・s を有する HDI ウレトジオン。

## 【0086】

ポリイソシアネート C:

Desmodur (登録商標) N 3600 (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン): NCO 含量 23.0% および粘度 23 で 1200 mPa・s を有する HDI 三量体。

## 【0087】

ポリイソシアネート D:

Desmodur (登録商標) N 3200 (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン): NCO 含量 23.0% および粘度 23 で 2500 mPa・s を有する HDI ビウレット。

## 【0088】

ポリイソシアネート E:

Desmodur (登録商標) VPLS 2138: (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン)

ン) : NCO 含量 11.5% および粘度 1500 mPa・s を有する、ブチルアセテート中 80% のイソホロンジイソシアネート (IPDI) n-ブタノール三量体 / アロファネート。

【0089】

ポリイソシアネート F :

Desmodur (登録商標) N 3390 (バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト (Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼン) : NCO 含量 19.6% および粘度 23 で 650 mPa・s を有する、ブチルアセテート中 90% の HDI 三量体。

【0090】

ポリオルトエステル - ポリイソシアネート付加物の調製

付加物を調製するための反応物のパート 1 を、下記表 1 および 2 に従って秤量し、スターラー、ヒーター、自動温度制御、窒素注入口および蒸留カラムを備え付けた反応装置に入れ、攪拌しながら 85 に加熱し、窒素ガスを通した。温度を徐々に 120 に上昇させながらエタノールを留去した。4 ~ 6 時間後にエタノール留去を終了し、120 で 500 mbar に減圧して残存しているエタノールを完全に留去した。次いでブチルアセテート (パート 2) を添加した。その後 120 でジイソシアネート (パート 3) を滴下し、次いで IR において NCO 帯が消滅するまで反応を 120 で保持した。最後にポリイソシアネート (パート 4) を 120 で滴下し、NCO 含量が理論値に達するまで攪拌を続けた。

【0091】

表 1 : ポリオルトエステル - ポリイソシアネート付加物 (NCO 含有)

10

20

【表 1】

付加物	1	2	3	4
パート 1 :				
TEOP	176 g	-	-	-
TEOA	-	162 g	162g	162g
ペンタエリスリトール	136 g	136 g	136g	68g
BEPD	-	-	-	160g
pTSA	0.3 g	-	-	-
エタノール	- 138 g	- 138 g	-138g	-138g
パート 2				
ブチルアセテート	169 g	198 g	185 g	200 g
パート 3				
HDI	42 g	-	-	-
IPDI	-	-	-	-
パート 4				
ポリイソシアネート A	-	630 g	-	-
ポリイソシアネート B	457.5 g	-	579 g	-
ポリイソシアネート C	-	-	-	549 g
固形分	80%	80%	80%	80%
NCO含量	9.4%	8.0%	8.9%	8.0%
潜在的OH含量	4.0%	3.4%	3.7%	3.3%
23℃での粘度	977 mPas	380 mPas	370 mPas	1685 mPas

10

20

30

【0092】

表 2 : ポリオルトエステルポリイソシアネート付加物 (NCO - フリー)

【表 2】

付加物	5	6	7	8	9	10	11
パート 1							
TEOA	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g
ペンタエリスリトール	136 g	68 g	102 g	102 g	102 g	102 g	102 g
BEPD	-	160 g	80 g	80 g	-	-	-
TMPD	-	-	-	-	73 g	-	-
NPG	-	-	-	-	-	52 g	-
TMP	-	-	-	-	-	-	44.7 g
pTSA	0.1 g	-	-	-	-	-	-
エタノール	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g
パート 2							
ブチルアセテート	200 g	234 g	190 g	209 g	206 g	194 g	171 g
パート 3							
HDI	-	-	-	-	-	-	-
IPDI	-	-	55.5 g	-	-	-	55.5 g
パート 4							
ポリイソシアネート A	210 g	-	-	-	-	-	-
ポリイソシアネート B	-	-	-	-	-	-	-
ポリイソシアネート C	-	183 g	91.5 g	183 g	183 g	183 g	91.5 g
固形分	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%
NCO 含量	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%
潜在的 OH 含量	6.0%	5.1%	6.3%	5.7%	5.8%	6.1%	7.0%
23℃での粘度	780 mPas	1290 mPas	498 mPas	1565 mPas	3787 mPas	935 mPas	1645 mPas

10

20

30

## 【0093】

## 比較ポリオルトエステル 16 および 17 の調製

ポリオルトエステルの調製のための反応物を以下の表 3 に従って秤量し、スターラー、ヒーター、自動温度制御、窒素注入口および蒸留カラムを備え付けた反応装置に入れ、攪拌しながら 85 に加熱し、窒素ガスを通した。温度を徐々に 150 に上昇させてエタノールを留去した。4～6 時間後にエタノール留去を終了し、150 で 500 mbar に減圧して残存しているエタノールを完全に留去した。

40

## 【0094】

表 3：ポリオルトエステル - ポリイソシアネート付加物



【表 3】

付加物	12	13	14	15	16	17
パート 1						
TEOA	162 g	162 g	162 g	162 g	162 g	-
TEOF	-	-	-	-	-	148 g
ペンタエリスリトール	-	102 g	102 g	68 g	33.5 g	-
TMP	178.7 g	-	-	-	-	-
エチレングリコール	-	31 g	-	-	-	-
1, 2-ヘキシジオール	-	-	59 g	-	-	-
CHDM	-	-	-	72 g	-	-
BEPD	-	-	-	-	160 g	160 g
水中ギ酸 90%	-	-	-	-	1 g	1 g
エタノール	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g	- 138 g
パート 2						
ブチルアセテート	208 g	183 g	198 g	187 g	0 g	0 g
パート 3						
HDI	-	-	-	-	-	-
IPDI	-	-	-	-	-	-
パート 4						
ポリイソシアネート C	183 g	183 g	183 g	183 g	-	-
固形分	65%	65%	65%	65%	100%	100%
NCO 含量	0%	0%	0%	0%	-	-
潜在的 OH 含量	5.7%	6.5%	6.0%	6.4%	15.8%	17.0%
23℃での粘度 (mPa.s)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	642 mPas	458 mPas

10

20

30

40

## 【0095】

付加物 12 の場合、OH 官能価 4 - 8 を有するポリオール A 2 ) の代わりに、OH 官能価 3 を有するトリメチロールプロパンを用いたが、反応混合物はゲル化した。

## 【0096】

付加物 13 ~ 15 の場合、異なって、成分 A 3 ) 中で本発明のものでないジオールを用いた。反応混合物はゲル化した。

## 【0097】

付加物 12 - 15 の挙動は、本発明の組合せのポリオールを用いたときのみ成分 A 2 )

50

および A 3 ) の結果として貯蔵安定した系が得られることを明確に示す。欧州特開 1 - 2 2 5 - 1 7 2 号明細書における全てのポリオールおよび特定の例の組合せは、従って本発明のポリオールの合成に好適であるとは言い難い。

【 0 0 9 8 】

アクリレートポリオール ( 比較 ) :

固形分含量 7 0 重量 %、ヒドロキシル基含量 2 . 8 重量 % および 2 3 での粘度 1 2 0 0 m P a · s ( V P L S 2 3 5 0、バイエルマテリアルサイエンスアクチェンゲゼルシャフト ( Bayer MaterialScience AG)、ドイツ国、レーフェルクーゼンによる実験製品 ) を含有するブチルアセテート中の溶液におけるポリアクリレートポリオール。

【 0 0 9 9 】

塗料調製

前記の表 1 , 2 および 3 の付加物と表 4 および 5 に示すように商業的に入手可能なペイント添加剤、触媒および要すればポリイソシアネートとを攪拌しながら混合し、次いで 1 5 0 μ m コーティングナイフを用いてガラスに塗布し、 6 0 で 1 0 分間で硬化した。

【 0 1 0 0 】

このように製造されたペイントフィルムの耐石油性を、商業的に使用可能な最高品質 ( Super-grade ) 石油を浸漬した綿のパッドを塗布したペイントフィルム上に各々 1 分および 5 分間置くことによって測定した。その後、ペイントフィルムを布で拭き取って乾かし、品質 0 - 5 ( 変化なし、5 : 激しく膨油 ) を視覚的に評価した。さらにその後サンプルを室温で一日置き、この試験を再度行った ( カッコ中に評価 ) 。

【 0 1 0 1 】

表 4 : コーティングおよび性能データ

10

20

【表 4】

実施例	1	2	3	4	5	6
付加物 1	72.12 g		-	-	-	-
付加物 2	-	100 g	-	-	-	-
付加物 3	-	-	100 g	-	-	-
付加物 4	-	-	-	58.14 g	-	-
付加物 5	-	-	-	-	100 g	-
付加物 6	-	-	-	-	-	100 g
Byk <sup>(登録商標)</sup> 331	0.12 g	0.16 g	0.16 g	0.10 g	0.26 g	0.11 g
Byk <sup>(登録商標)</sup> 141	0.72 g	1.00 g	1.00 g	0.62 g	1.62 g	0.66 g
DBTL	0.58 g	1.60 g	1.60 g	0.99 g	2.59 g	1.06 g
MPA/キシレン/BA 1:1:1	20.52 g	35.00 g	32.00 g	34.38 g	81.63 g	28.61 g
ポリイソシアネート D	-	-	-	2.87 g	64.45 g	26.45 g
ドデシルベンゼンスルホン酸	3.61 g	5.00 g	5.00 g	2.91 g	5.00 g	2.05 g
固形分	60%	57%	58%	50%	51%	53.5%
ドイツ工業規格 (DIN) 4 における流出時間 (秒)						
0.0 時間後	20	21	21	18	22	22
1.0	20	19	20	18	25	23
2.0	20	19	19	18	29	24
3.0	20	20	19	19	31	27
4.0	20	20	20	21	35	32
10分60℃での乾燥時間	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
T1+分	0	0	0	0	0	0
T3+時間	0	0	0	0	0	0
T4+時間	0	0	0	0	0	0
ペンデュラム硬度 (Pendulum hardness)	62 秒	52 秒	50 秒	28 秒	112 秒	55 秒
耐油性 (1分/5分)	0/0	0/0 (2/3)	0/0 (2/3)	1/1 (2/3)	0/0 (2/4)	1/1 (3/4)

0 = 変化なし、5 = 激しく膨油

【0102】

表 4 : コーティングおよび性能データ

【表 5】

実施例	7	8	9*	10*	11*
付加物 8	100 g	100 g	-	-	-
付加物 1 6	-	-	27.64 g	-	-
付加物 1 7	-	-	-	25.26 g	-
アクリレートポリオール	-	-	-	-	56.28 g
Byk <sup>®</sup> 3 3 3	-	-	-	-	0.72 g
Byk <sup>(登録商標)</sup> 3 5 5	-	-	-	-	0.51 g
Byk <sup>(登録商標)</sup> 3 3 1	0.27 g	0.35 g	0.15 g	0.14 g	-
Byk <sup>(登録商標)</sup> 1 4 1	0.33 g	0.43 g	0.93 g	0.89 g	0.51 g
DBTL	2.64 g	3.47 g	1.49 g	1.43 g	0.16 g
MPA/キシレン/BA 1:1:1	55.68 g	41.99 g	21.5 g	24.89 g	30.26 g
ポリイソシアネートD	67.66 g	-	46.91 g	46.12 g	-
ポリイソシアネートE	-	135.3 g	-	-	-
ポリイソシアネートF	-	-	-	-	20.62 g
ドデシルベンゼンスルホン酸	5.00 g	5.00 g	1.38 g	1.26 g	-
固形分	57.7%	60.8%	75%	72%	58%
D I N 2 (秒) での流出時間					
0.0 時間後	20	20	22	20	20
1.0	28	20	34	30	21
2.0	34	25	43	48	23
3.0	34	26	45	55	32
4.0	35	28	46	68	37
6.0	36	31			
1 0 分 6 0 °C の乾燥時間	1/0	0/0	5/3	5/3	4/1
T1 + 分	0	0	4.5	7	0
T3+ 時間	0.5	0	> 7	> 7	6
T4+ 時間	2	0	> 7	> 7	> 6
ペンジュラム硬度	68 秒	139 秒	69 秒	133 秒	109 秒
耐石油性 1 分 / 5 分後	0/1 (2/3)	2/3 (5/5)	3/3 (4/4)	2/3 (5/5)	4/4 (5/5)

0 = 変化なし、5 = 激しく膨油

## 【0 1 0 3】

加工性能の測定としての流出時間および塗布後の乾燥時間から明確であるように、本発明（実施例 1 - 8）によるポリオルトエステルに基づいたペイントシステムは、比較システム 9 - 1 1 と比較して高い塗布信頼性および早い乾燥挙動によって区別される。本発明の塗料はまた実施例 9 ~ 1 1 の比較塗料と比べてより優れた耐石油性を有する。

## 【0 1 0 4】

本発明は説明の目的のために前述に詳細に記載されているが、そのような詳細は、単にその説明の目的のためであり、特許請求の範囲による限定を除いて、本発明の精神と範囲を逸脱しない限り、当業者によって変更をなし得るものと理解すべきである。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 175/04	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 K 3/10	C 0 9 K 3/10	D

(72)発明者 ハンス・ペーター・ミューラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、ホルヴェーク 2 0 番

(72)発明者 マイケ・ニーステン

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、モルゲングラベン 2 番

(72)発明者 イェルク・シュミッツ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 5 ケルン、ヴィーナー・プラッツ 2 番

(72)発明者 ホルガー・ムントシュトック

ドイツ連邦共和国デー - 4 2 9 2 9 ヴェルメルスキルヒェン、ロルツィング・シュトラッセ 1 1 番

F ターム(参考) 4F100 AK51B AK51K AT00A BA02 CA05B CA06B CA07B CA08B CA12B CA13B  
 CA18B CA23B EH46B JB01 JK01 JL02  
 4H017 AA03 AB04 AC17 AE05  
 4J034 DB03 DC50 DF01 DF20 HA06 HA07 HC12 HD08 JA02 JA12  
 RA07 SA02  
 4J038 DG051 DG08 DG261 KA06 KA07 KA08 KA09 KA12 MA07 MA09  
 4J040 EF051 EF281 KA23 KA25 KA27 KA29 KA35 KA36 KA42