

(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2006-111015

(P2006-111015A)

(43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/40 (2006.01)	B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6
B 2 9 K 105/20 (2006.01)	B 2 9 K 105:20	
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2005-297175 (P2005-297175)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成17年10月12日 (2005.10.12)		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	102004049592.0		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成16年10月12日 (2004.10.12)		ドイツ連邦共和国デー－5 1 3 6 8 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	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 軟質感触被膜により被覆された複合プラスチック成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】軟質感触表面を有し、容易に製造でき、軟質感触表面は成形及びプラスチックによる裏打ち射出成形の間に影響を受けない、プラスチックの複合成形品を提供する

【解決手段】A) A 1) 熱可塑性樹脂のキャリアフィルム、及びA 2) キャリアフィルムA 1) の1つの面上に配置された軟質感触塗料の被膜を含む熱可塑性成形性耐熱複合フィルム、並びにB) 軟質感触被膜から遠い方の、キャリアフィルムA 1) の他面上に配置された熱可塑性層を含む複合プラスチック成形品であって、軟質感触被膜A 2) は、i) 水酸基及び/又はアミノ基を含まないポリウレタン及び/又はポリウレタンウレア、ii) 水酸基及び/又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び/又はポリウレタンウレア、並びにiii) 架橋剤を含む組成物から得られる、複合プラスチック成形品。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A)

A 1) 熱可塑性樹脂のキャリアフィルム、および

A 2) キャリアフィルム A 1) の 1 つの面上に配置された軟質感触塗料の被膜を含む熱可塑性成形性耐熱複合フィルム、並びに

B) 軟質感触被膜から遠い方の、キャリアフィルム A 1) の他面上に配置された熱可塑性層

を含んでなる複合プラスチック成形品であって、

10

軟質感触被膜 A 2) は、

i) 水酸基及び / 又はアミノ基を含まないポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア

、

ii) 水酸基及び / 又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、

iii) 少なくとも 1 種の架橋剤、

iv) 任意のフィルム形成樹脂、及び

v) 任意の添加剤

を含む組成物から得られる、複合プラスチック成形品。

【請求項 2】

20

I) 熱可塑性樹脂のキャリアフィルム A 1) 及び該キャリアフィルム A 1) の 1 つの面上に配置された軟質感触塗料の被膜 A 2) を含む熱可塑性成形性耐熱複合フィルムを金型に供給し、

II) 軟質感触被膜から遠い方の、複合フィルム A) の他面に、熱可塑性樹脂を、裏打ち射出成形、裏打ちプレス、裏打ち注型又は裏打ち発泡する

ことを含んでなる、請求項 1 に記載の複合プラスチック成形品の製造方法であって、軟質感触被膜は、

i) 水酸基及び / 又はアミノ基を含まないポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア

、

ii) 水酸基及び / 又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、

30

iii) 少なくとも 1 種の架橋剤、

iv) 任意のフィルム形成樹脂、及び

v) 任意の添加剤

を含む組成物から得られる、製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の複合プラスチック成形品を含む、通信機器、自動車、船舶又は航空機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、軟質感触 (soft touch) 被膜の層とキャリアフィルム、特にポリカーボネートフィルムを有する熱可塑性成形性複合フィルム、及び裏打ち射出成形、裏打ち注型又は裏打ちプレスされた熱可塑性層からなる複合成形品、そのような複合成形品及び複合フィルムの製造方法、並びにそれらの、通信機器、乗物、船舶及び航空機の製造における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

軟質感触被膜により被覆された要素 (成形品) 及びそれらの製造方法は、一般に知られている。通例、軟質感触層及びプラスチック要素の複合成形品は、プラスチック要素を後

50

で被覆することにより製造される。特に自動車の製造では、大面積の部品又は複雑な形状の部品を製造しなければならない場合、そのような製法が好ましい。しかしながら、軟質感触層を後で適用することは、非常に多数の別個の作業工程を必要とし、そのような工程のいくつかは、人手により実施しなければならない、自動化できない。更に、部品のある部分への軟質感触層の被覆は、非常に経費をかけてしか行うことができない。加えて、3次元成形物品の被覆では、いわゆるスプレーしぶきにより、少なからぬ量の軟質感触塗料が失われることがある。欠陥無く塗装された3次元部品の割合は、工業的にはより容易に塗装できる2次元フィルムの場合に比べて、著しく小さい。

【0003】

原料を削減できる効果的で経済的な方法に到達する為に、1つの作業操作で直接プラスチック材料により複合フィルムを裏打ち射出成形又は裏打ちプレスするための試みがなされてきた。しかしながら、この場合、軟質感触層は、発生する高い加工温度の故に、恒常的に影響を受ける。例えば、光沢のある点又は面が観察される。敏感な層が裏打ち射出成形中に損傷を受けない様にするために、種々の解決策が提案されている。

【0004】

EP-B 529 094 は、基材とカバーフィルムの成形品を記載しており、カバーフィルムは、樹脂組成物（塗膜）及び発泡層を含んでいる。樹脂組成物は、カバーフィルムに柔らかい手触りを与え、ウレタン樹脂、イソシアネート、硬化剤、並びにプラスチックの弾性ビーズ及び／又は多孔性無機材料の粒子を含む。50ml / 100gを超える油吸着量を有する特殊なビーズ及び／又は材料が、柔らかい感触を与える。

【特許文献1】EP-B 529 094

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、軟質感触表面を有し、容易に製造でき、軟質感触表面は成形及びプラスチックによる裏打ち射出成形の間に影響を受けない、プラスチックの複合成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的は、本発明の複合成形品及びその製造方法により達成することができる。

すなわち、本発明は、

A)

A 1) 熱可塑性樹脂のキャリアフィルム、および

A 2) キャリアフィルム A 1) の1つの面上に配置された、耐熱性の軟質感触塗料の被膜

を含む熱可塑性成形性耐熱複合フィルム、

並びに

B) 軟質感触被膜から遠い方の、キャリアフィルム A 1) の他面上に配置された熱可塑性層

を含んでなる複合プラスチック成形品であって、

軟質感触被膜 A 2) は、

i) 水酸基及び／又はアミノ基を含まないポリウレタン及び／又はポリウレタンウレア

、

ii) 水酸基及び／又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び／又はポリウレタンウレア、

iii) 少なくとも1種の架橋剤、

iv) (上記 A 1) 及び A 2) 以外の) 任意のフィルム形成樹脂、及び

v) 任意の添加剤

を含む組成物から得られる、複合プラスチック成形品を提供する。

【0007】

10

20

30

40

50

さらに、本発明は、

I) 熱可塑性樹脂のキャリアフィルム A 1) 及び該キャリアフィルム A 1) の 1 つの面上に配置された軟質感触塗料の被膜 A 2) を含む熱可塑性成形性耐熱複合フィルムを金型に供給し、

II) 軟質感触被膜から遠い方の、複合フィルム A) の他面に、熱可塑性樹脂を、裏打ち射出成形、裏打ちプレス、裏打ち注型又は裏打ち発泡する

ことを含んでなる、請求項 1 に記載の複合プラスチック成形品の製造方法であって、軟質感触被膜は、

i) 水酸基及び / 又はアミノ基を含まないポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア

、
ii) 水酸基及び / 又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、

iii) 少なくとも 1 種の架橋剤、

iv) 任意のフィルム形成樹脂、及び

v) 任意の添加剤

を含む組成物から得られる、製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明により使用される軟質（柔軟）感触被膜は、所望の柔らかい触感を出すために多孔質無機充填剤を含まず、容易に形成することができる。

【0009】

ポリカーボネートのフィルム、及びポリカーボネートと他のプラスチックとのブレンドのフィルムが好ましく使用される。軟質感触層は、キャリアフィルムに非常によく接着する。

【0010】

接着剤又は発泡体の弾性付与層は必要ではない。軟質感触層のキャリアフィルムへの接着及び軟質感触層の伸展性は、亀裂又は白化（white fracture）を生じることなく成形工程に耐え得るのに十分である。

【0011】

場合により印刷された、軟質感触被膜により被覆された成形キャリアフィルムの裏打ち（backing）射出成形は、熱可塑性樹脂を用いて行われる。約 300 の材料温度でポリカーボネートを用いて行うこともできる。軟質感触層は、この操作中に損傷を受けずに保持される。軟質感触層が損傷を受けたことを示す光沢領域は、見出すことができない。

【0012】

本発明により複合成形品に使用される複合フィルムは、良好な接着性、成形性、伸展性、外観特性及び感覚特性を有し、成形中に亀裂を生じない。被覆は、クリアコーティング用途にも適している。

【0013】

本発明により使用される複合フィルムは、その 1 つの面上に軟質感触層を有し、少なくとも一部の領域で、亀裂又はいわゆる白化を生じることなく 3 次元部品を与えるように成形することができる。

軟質感触層は、キャリアフィルムに対して適度な接着性を有し、成形中にキャリアフィルムから脱離しない。

【0014】

本発明の複合成形品は、好ましくは通信機器、乗物・自動車及び航空機の製造に使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の製造方法は、軟質感触層と所望により印刷することができるキャリアフィルムとの複合フィルムを、3 次元成形品が得られるように成形する点に特徴がある。複合フィ

10

20

30

40

50

ルムは、軟質感触層が金型の内壁に面する様に金型内に配置され、熱可塑性樹脂により裏打ち射出成形 (back injection)、裏打ち注型 (back casting) 又は裏打ちプレス (back pressing) される。この方法は、いくつかの別個の工程で、又は 1 工程法で行うことができる。一般に、最初に形成された複合フィルムを金型内に配置し、裏打ち射出成形等の前に固定する。固定は、通例、静電気荷電、針、クリップ、テンター、点接着又は吸引により行われる。成形品は、裏打ち発泡 (back foaming) することもできる。

【0016】

本発明の複合成形品は、典型的には、真空法、圧縮空気法及び熱成形又はハイドロフォーム法により、成形又は熱成形することができる。しかしながら、好ましい方法は、高压成形法である。

10

【0017】

驚くべきことに、イオン変性ヒドロキシ及び / 又はアミン官能性ポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、ヒドロキシ及び / 又はアミノ基を含まないポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、並びに架橋剤の組み合わせが、軟質感触被膜に要求される特性プロフィール及び対応する複合フィルムを用いた複合成形品の製造に要求される特性プロフィールを満足する。

【0018】

本発明において使用される軟質感触組成物は、

- i) 水酸基及び / 又はアミノ基を含まないポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、
 - ii) 水酸基及び / 又はアミノ基を含むイオン変性ポリウレタン及び / 又はポリウレタンウレア、
 - iii) 少なくとも 1 種の架橋剤、
 - iv) 任意のフィルム形成樹脂、及び
 - v) 任意の添加剤
- を含む。

20

【0019】

非官能性化合物 i) 及び架橋性官能性化合物 ii) は、以下の成分から得ることができる：

- (1) ポリイソシアネート、
- (2) 200 ~ 8000 g / モルの数平均分子量を有するポリマーポリオール、
- (3) 62 ~ 400 の数平均分子量及び合計で 2 個以上の水酸基及び / 又はアミノ基を有する低分子量化合物、
- (4) 1 個の水酸基又はアミノ基を有する化合物 (連鎖停止剤)、
- (5) イソシアネート反応性イオン性又は潜在的イオン性親水性化合物、及び
- (6) イソシアネート反応性非イオン性親水性化合物。

30

【0020】

軟質感触被膜 (柔らかい手触りの被膜) は、発泡された軟質感触被膜の形で使用することもできる。これに関連して、水性、溶媒含有又は無溶媒軟質感触組成物の場合、非常に良好な触感および非常に高い耐引掻性により特徴付けられる発泡構造を、機械的発泡又は対応する加工条件により形成することができる。このような被膜は、損傷、すなわち白化又は接着性の低下、及び触感及び外観の変化を伴うことなく、複合成形品に成形・加工することができる。

40

【0021】

適当なポリイソシアネート (1) には、好ましくは 2 以上の NCO 官能価を有する芳香族、芳香脂肪族、脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートが包含され、ポリイソシアネートは、イミノオキサジアジンジオン、イソシアヌレート、ウレトジオン、ウレタン、アロファネート、ピウレット、ウレア、オキサジアジントリオン、オキサゾリジノン、アシルウレア及び / 又はカルボジイミド基を有することができ、この技術分野では既知である。このようなポリイソシアネートは、単独で、又は相互の混合物として使用することができる

50

。

【 0 0 2 2 】

適当なポリイソシアネートの例には、ブチレンイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアヌレート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタン又は任意の異性体含有量の混合物、イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネート、又はこれらジイソシアネートから製造される、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオン及び/又はオキサジアジントリオン基を有し、3個以上のNCO基を有する付加物(例えば、J. Prakt. Chem, 336(1994) p. 185-200に記載)を包含する。

10

【 0 0 2 3 】

例えば、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタンジイソシアネート(ノナントリイソシアネート)は、1分子あたり3個以上のNCO基を有する未変性ポリイソシアネートの例である。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、ポリイソシアネートは、専ら脂肪族的及び/又は脂環式に結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネート又はポリイソシアネート混合物である。

20

ヘキサメチレンジイソシアヌレート、イソホロンジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトヘキシル)メタン及びこれらの混合物が特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記成分(2)として適当なポリオールは、少なくとも1.8から4の数平均OH官能価、200~8000の数平均分子量及び2~3のOH官能価を有する。200~3000の数平均分子量を有するポリオールが特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

化合物(2)として使用することができるポリエステルポリオールは、好ましくは400~6000、より好ましくは600~3000の数平均分子量を有する。ポリエステルポリオールの水酸価は、好ましくは22~400、より好ましくは50~200、最も好ましくは80~160mgKOH/gである。ポリエステルポリオールは、1.5~6、より好ましくは1.8~3、特に好ましくは2の数平均OH官能価を有する。

30

【 0 0 2 7 】

適当な化合物には、ジオール及び所望によりポリ(トリ、テトラ)オール、並びにジカルボン酸及び所望によりポリ(トリ、テトラ)カルボン酸又はヒドロキシカルボン酸又はラク톤の既知の重縮合物である。遊離ポリカルボン酸に代えて、対応する無水ポリカルボン酸、又はポリエステルを製造するための低級アルコールとの対応するポリカルボン酸のエステルを使用することもできる。適当なジオールの例には、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、ポリアルキレングリコール(例えば、ポリエチレングリコール)、プロパンジオール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサ-1,6-ジオール、ネオペンチルグリコール又はヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルが包含され、最後の3つの化合物が好ましい。場合により共に使用されるポリオールとして、例えば、トリメチロールプロパン、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、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を挙げることもできる。

40

【 0 0 2 8 】

適当なジカルボン酸には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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、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、スベリン酸、2-メチルコハク酸、3,3-ジエチルグルタル酸及び2,2-ジメチル

50

コハク酸が包含される。これら酸の無水物も、存在するなら、使用することができる。本発明にとっては、無水物も「酸」に包含される。モノカルボン酸、例えば安息香酸及びヘキサンカルボン酸も、ポリオール平均官能価が2より大きいなら、使用することができる。飽和脂肪族酸又は芳香族酸、例えばアジピン酸又はイソフタル酸が好ましい。トリメリット酸は、場合により、少量で共使用してもよい。

【0029】

末端ヒドロキシ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体として使用できるヒドロキシカルボン酸には、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又はヒドロキシステアリン酸が包含される。使用できるラクトンには、カプロラクトン又はブチロラクトンが包含される。

10

【0030】

成分(2)の化合物は、NCO反応性基として、少なくとも部分的に第1級又は第2級アミノ基を含むことができる。

【0031】

好ましい化合物(2)には、400~6000、好ましくは600~3000の数平均分子量を有し、水酸基を含むポリカーボネートが包含され、これは、例えば、炭酸誘導体(例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチル又はホスゲン)と、ポリオール、好ましくはジオールとの反応により得ることができる。適当なジオールには、エチレングリコール、1,2-及び1,3-プロパンジオール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、及びラクトン変性ジオールが包含される。ジオール成分は、好ましくは40~100質量%のヘキサンジオール、好ましくは1,6-ヘキサンジオール及び/又はヘキサンジオール誘導体、好ましくは末端OH基に加えてエーテル又はエステル基を含む誘導体が包含される。それらの例には、1モルのヘキサンジオールと少なくとも1モル、好ましくは1~2モルのカプロラクトンとの反応、若しくはジ-又はトリヘキシレングリコールを与えるためのヘキサンジオール自体とのエーテル化により得られた生成物が包含される。ポリエーテルポリカーボネートジオールも使用することができる。ヒドロキシポリカーボネートは実質的に直鎖であるが、場合により、多官能性成分、特に低分子量ポリオールの使用により僅かに分岐していてもよい。その為に適しているポリオールには、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、チニール、マンニール、ソルビール、メチルグリセリド又は1,3,4,6-ジアンヒドロヘキシトリールが包含される。

20

30

【0032】

ヒドロキシポリカーボネートは、好ましくは直鎖であるが、場合により、多官能性成分、特に低分子量ポリオールの配合により分岐されていてもよい。そのために適しているポリオールには、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、ブタン-1,2,4-トリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、チニール、マンニール及びソルビール又はメチルグリコシド、並びに1,3,4,6-ジアンヒドロヘキシトリールが包含される。

40

【0033】

適当なポリエーテルポリオール(2)には、ポリテトラメチレングリコールポリエーテルが含まれ、これは、ポリウレタン化学では既知であり、例えば、カチオン開環によるテトラヒドロフランの重合によって製造することができる。

【0034】

ポリエーテル、例えば、開始分子をスチレンオキシド、エチレオンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はエピクロロヒドリン、特にプロピレンオキシドと反応させることにより調製されるポリオールも適している。

50

ポリエステルポリオール及び／又はポリカーボネートポリオールの使用が好ましい。

【0035】

一般に、ポリウレタン樹脂を製造するために使用される低分子量ポリオール(3)は、ポリマー鎖を硬くする又は分岐する効果を有する。その分子量は、好ましくは62~200である。適当なポリオールは、脂肪族、脂環式又は芳香族基を含むことができる。その例には、1分子につき約12個までの炭素原子を有する低分子量ポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール、ヒドロキシノジヒドロキシエチルエーテル、ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、水素化ビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン)及びこれらの混合物、トリメチロールプロパン、グリセロール又はペンタエリトリールが包含される。エステルジオール、例えば -ヒドロキシブチル- -ヒドロキシカプロン酸エステル、 -ヒドロキシヘキシル- -ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸(-ヒドロキシエチル)エステル又はテレフタル酸ビス(-ヒドロキシエチル)エステルも使用することができる。

10

【0036】

ジ-又はポリアミン及びヒドラジドも、化合物(3)として使用することができる。それらの例には、エチレンジアミン、1,2-及び1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエレントリアミン、1,3-及び1,4-キシリレンジアミン、 , , ' , ' -テトラメチル-1,3-及び-1,4-キシリレンジアミン、並びに4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジメチルエチレンジアミン、ヒドラジン又はアジピン酸ヒドラジドが包含される。

20

【0037】

NCO基に対して異なる反応性を有する活性水素を含む化合物も、化合物(3)として適している。それらの例には、第1級アミノ基に加えて第2級アミノ基を含む化合物、又は(第1級又は第2級)アミノ基に加えて水酸基を有する化合物が包含される。このような第1級/第2級アミンの例には、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-シクロヘキシルアミノプロパン又は3-アミノ-1-メチルアミノブタン；並びにアルカノールアミン、例えばN-アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、ネオペンタノールアミンが包含され、特にジエタノールアミンが好ましい。成分i)を調製する為に使用する場合、これら化合物は、連鎖延長剤として使用し、成分ii)を調製する為に使用する場合、連鎖停止剤として使用する。

30

【0038】

ポリウレタン樹脂は、連鎖停止剤である化合物(4)からも調製することができる。このような化合物は、NCO基と反応性である単官能性化合物であり、例えばモノアミン、特に第2級モノアミン又はモノアルコールである。それらの例には、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジン及びこれらの置換誘導体、ジ第1級アミンとモノカルボン酸に基づくアミドアミン、ジ第1級アミン、例えば第1級/第4級アミン(例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン)のモノケチミンなどが包含される。

40

【0039】

イオン性又は潜在的イオン性親水性化合物(5)は、少なくとも1つのイソシアネート反応性基と、少なくとも1つの官能基、たとえば、-COOY、-SO₃Yまたは-PO(OY)₂(ここで

50

、YはH、 NH_4^+ または金属カチオンである）、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NR}_3^+$ 、または $-\text{PR}_3^+$ （ここで、RはH、アルキルまたはアリールである）とを含む化合物全てであり、この化合物は水性媒体との相互作用によってpH依存性解離平衡に達してよく、その結果、負、正または中性に帯電されてもよい。

【0040】

適当なイオン性又は潜在的イオン性親水性化合物（5）には、モノ-及びジヒドロキシカルボン酸、モノ-及びジアミノカルボン酸、モノ-及びジヒドロキシスルホン酸、モノ-及びジアミノスルホン酸、モノ-及びジヒドロキシホスホン酸又はモノ-及びジアミノホスホン酸ならびにこれらの塩が含まれる。具体例には、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ヒドロキシピバリン酸（HPA）、N-(2-アミノエチル)- α -アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミン-プロピル-又はブチルスルホン酸、1,2-又は1,3-プロピレンジアミン- α -エチルスルホン酸、リンゴ酸、クエン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、アラニン、タウリン、リシン、3,5-ジアミノ安息香酸、IPDIとアクリル酸との付加物（EP-A 0 916 647、実施例1）及びそれらのアルカリ金属塩及び/又はアンモニウム塩、亜硫酸水素ナトリウムのブト-2-エン-1,4-ジオールとの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールのプロポキシ化付加物及び NaHSO_3 （たとえばDE-A 2 446 440、5-9頁、式I-IIIに記載）、ならびにN-メチルジエタノールアミンなどのカチオン基に変換することができる親水性構成成分を含む化合物が包含される。シクロヘキシルアミノプロパンスルホン酸（CAPS）（例えばWO 01/88006に記載）も、化合物（5）として使用することができる。

10

20

【0041】

好ましいイオン性又は潜在的イオン性化合物（5）は、カルボキシル基又はカルボキシレート基及び/又はスルホネート基及び/又はアンモニウム基を含む化合物である。より好ましいイオン性化合物（5）は、イオン性基又は潜在的イオン性基としてカルボキシル基及び/又はスルホネート基を含むものであり、例えば、N-(2-アミノエチル)- α -アラニンの塩、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸の塩、IPDIとアクリル酸との付加物（EP-A 0 916 647、実施例1）の塩及びジメチロールプロピオン酸の塩である。

【0042】

好ましいイオン性又は潜在的イオン性化合物（5）は、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含む化合物である。特に、 α -ジメチロールアルカン酸、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-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロールペンタン酸又はジヒドロキシコハク酸である。

30

【0043】

適している非イオン性親水性化合物（6）には、少なくとも1個の水酸基又はアミノ基を有するポリオキシアルキレンエーテルが包含される。このようなポリエーテルは、30～100質量%のエチレンオキシド単位含有量を有する。

【0044】

非イオン性親水性化合物には、1分子中に平均して5～70個、好ましくは7～55個のエチレンオキシド単位を含む単官能性ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコール、例えば、適当な出発分子のアルコキシ化により既知の方法で調製されるものである（例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 第4版、第19巻、Verlag Chemie, Weinheim、31-38頁）。

40

【0045】

適切な開始分子の例としては、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、イソブタノール、sec-ブタノール、異性体ペンタノール、異性体ヘキサノール、異性体オクタノールおよび異性体ノナノール、n-デカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノールまたは異性体ヒドロキシメチルシクロヘキサン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、テトラヒドロフルフリルアルコールなどの飽

50

和モノアルコール；ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル；アリルアルコール、1,1-ジメチルアリルアルコールまたはオレイルアルコールなどの不飽和アルコール；フェノール、異性体クレゾールまたは異性体メトキシフェノールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、アニシルアルコールまたはシンナミルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジイソブロピルアミン、ジブチルアミン、ビス-(2-エチルヘキシル)アミン、N-メチル-およびN-エチルシクロヘキシルアミンまたはジシクロヘキシルアミンなどの第二級モノアミン；ならびにモルホリン、ピロリジン、ピペリジンまたは1H-ピラゾールなどの複素環式第2級アミンが挙げられる。好ましい開始分子は、飽和モノアルコールであり、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルである。

10

【0046】

アルコキシル化反応に適したアルキレンオキシドは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらをアルコキシル化反応の間に任意の順序でまたは混合して用いることができる。

【0047】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、純粋なポリエチレンオキシドポリエーテルであっても、混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルであってもよく、後者の場合、少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位を含む。好ましい非イオン性化合物は、少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位及び60モル%以下のプロピレンオキシド単位を含む、単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

20

【0048】

イオン性親水性化合物(5)と非イオン性親水性化合物(6)との組み合わせも、成分i)に好ましく使用することができる。非イオン性親水性化合物とアニオン性親水性化合物の組み合わせが特に好ましい。

【0049】

好ましくは、成分(1)5~45質量%、成分(2)50~90質量%、成分(3)及び(4)合計1~30質量%、成分(5)0~12質量%及び成分(6)0~15質量%を用い、成分(5)及び(6)の合計は0.1~27質量%であり、全成分の合計は100質量%である。

30

【0050】

より好ましくは、成分(1)10~40質量%、成分(2)60~85質量%、成分(3)及び(4)合計1~25質量%、成分(5)0~10質量%及び成分(6)0~10質量%を用い、成分(5)及び(6)の合計は0.1~20質量%であり、全成分の合計は100質量%である。

【0051】

最も好ましくは、成分(1)15~40質量%、成分(2)60~82質量%、成分(3)及び(4)合計1~20質量%、成分(5)0~8質量%及び成分(6)0~10質量%を用い、成分(5)及び(6)の合計は0.1~18質量%であり、全成分の合計は100質量%である。

40

【0052】

成分ii)は、好ましくは、親水性を付与するためにイオン性親水性化合物(5)のみを含む。

架橋性の成分ii)は、この技術分野で既知の常套の方法により調製することができる。この成分は、親水性基として、カルボン酸基及び/又はスルホン酸基を含み、好ましくは少なくとも一部を中性化できるカルボン酸基を含む。以下の構成成分から調製される水希釈性ポリウレタンが特に適している：

5~50質量%、好ましくは8~30質量%の、ポリイソシアネート(1)、

25~90質量%、好ましくは30~85質量%の、200~8000g/モルの数平均分子量を有する少なくとも1種のポリマーポリオール(2)、

50

0 ~ 20 質量%、好ましくは1 ~ 15 質量%の、62 ~ 200 の分子量を有し、2 個又はそれ以上の水酸基及び/又はアミノ基を含む少なくとも1種の低分子量化合物(3)、

0 ~ 10 質量%、好ましくは0 質量%の、NCO基との反応に関して単官能性であるかまたは異なる反応性の活性水素を含み、各場合にウレタン基を含むポリマーの末端に存在する、少なくとも1種の化合物(4)、

1 ~ 10 質量%、好ましくは2 ~ 8 質量%の、イソシアヌレート基に対して反応性の基少なくとも2 個及びアニオンを形成できる基少なくとも1 個を含む少なくとも1種の化合物(5)、

0 ~ 15 質量%の、イソシアヌレート反応性非イオン性親水性化合物(6)

(ただし、化合物(1) ~ (6)の合計は100 質量%)。

10

【0053】

塗料組成物は、水性分散体の形で使用される成分i)を含む。成分i)の水性分散体の製造方法は、1 段又は多段で、均質相中で、又は多段法の場合には、部分的に分散相中で、実施できる。(1) ~ (6)の重付加が完全に又は部分的に実施された場合、分散工程、乳化工程又は溶解工程が行われる。その後、所望により、分散相中での更なる重付加又は変性が行われる。

【0054】

ポリウレタン(PU)i)の水性分散体(PU分散体)を調製するために、この技術分野で既知の全ての方法、例えば、プレポリマー混合法、アセトン法又はメルト分散法を使用することができる。PU分散体i)は、好ましくはアセトン法により調製される。

20

【0055】

アセトン法によりPU分散体i)を調製するには、第1級又は第2級アミノ基を含んではならない成分(2) ~ (6)、及びイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーの調製の為のポリイソシアネート成分(1)の全量又は一部を、まず反応容器に導入し、所望により、水混和性であるがイソシアネート基に対して不活性である溶媒により希釈し、50 ~ 120 の温度に加熱する。ポリウレタン化学で既知の触媒を、イソシアネート付加反応を促進するために使用することができる。触媒としてはジブチルスズジラウレートが好ましい。

【0056】

適当な溶媒は、既知の脂肪族ケトン官能性溶媒、例えばアセトン及びブタノンであり、調製の開始時のみならず、開始後にも少量ずつ加えることができる。アセトン及びブタノンが好ましい。

30

場合により開始時に添加されなかった成分(1) ~ (6)のいずれかは、後に添加できる。

【0057】

ポリウレタンプレポリマーの調製において、イソシアネート基対イソシアネート反応性基の当量比は、1.0 : 1 ~ 3.5 : 1、好ましくは1.1 : 1 ~ 3.0 : 1、より好ましくは1.1 : 1 ~ 2.5 : 1である。

【0058】

プレポリマーを生成するための成分(1) ~ (6)の反応は、部分的又は完全に行うことができ、完全に行うことが好ましい。このようにして、バルク又は溶液中で、遊離イソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーを得ることができる。

40

【0059】

ポリウレタンプレポリマーの調製中又は調製後に、アニオン性及び/又はカチオン性分散作用を有する基の部分又は完全塩を(出発分子中でそれまでに形成されていなければ)形成する。アニオン性基の場合、塩基、例えば第3級アミン(例えば、各アルキル基に1 ~ 12 個、好ましくは1 ~ 6 個の炭素原子を有するトリアルキルアミン)が使用される。このようなアミンの例には、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、トリプロピルアミン及びジイソプロピルアミンが包含される。アルキル基は、例えば、ジアルキルモノアルカノール又はアルキルジアルカノール-及びトリアルカノールアミ

50

ンのように、ヒドロキシル基を含んでいてよい。場合により、無機塩基、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを、中和剤として使用することもできる。トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン又はジイソプロピルエチルアミンが好ましい。

【0060】

好ましくはアニオン性基の50～100%、より好ましくは70～100%が、中和形態で存在する。カチオン性基の場合、硫酸ジメチルエステルまたはコハク酸を用いる。エーテル基を有する非イオン性親水性化合物(6)のみを用いるなら、中和工程は省略する。中和は、分散と同時にすることもでき、この場合、分散用水が中和剤を含んでいる。

【0061】

その後、別の工程で、得られたプレポリマーを、脂肪族ケトン(例えば、アセトン又はブタノン)を用いて溶解する(ただし、溶解が行われていないか、部分的にしか行われていない場合)。

【0062】

次いで、適当なNH₂-及び/又はNH-官能性成分を、残余のイソシアネート基と反応させる。この連鎖停止/連鎖延長は、分散前に溶媒中で、分散工程中に、又は分散工程後に水中で、行うことができる。好ましくは、連鎖延長は、プレポリマーを水に分散させる前に行う。

【0063】

NH₂基又はNH基を有する成分(5)を連鎖延長に用いる場合、プレポリマーの連鎖延長は、好ましくは分散工程の前に行われる。

【0064】

連鎖延長の程度、すなわち、連鎖延長に用いる化合物中のNCO-反応性基のプレポリマーNCO基に対する当量比は、50～150%、好ましくは70～120%、より好ましくは80～120%である。

【0065】

方法において、場合によりアミン成分(3)、(4)及び/又は(5)を、単独で又は混合物として、水又は溶媒希釈形態で、任意の添加順序により、使用することができる。

【0066】

水又は有機溶媒を希釈剤として使用する場合、希釈剤の量は好ましくは70～95質量%である。

【0067】

連鎖延長したプレポリマーからのPU分散体i)の製造は、連鎖延長の後で行う。その為に、溶解され連鎖延長されたポリウレタンプレポリマーを、所望により高剪断力、例えば激しい攪拌を加えながら分散用水に導入するか、あるいは分散水をプレポリマー溶液に攪拌しながら加える。好ましくは、水を溶解したプレポリマーに加える。

【0068】

分散工程後に分散体中になお含まれている溶媒は、所望により蒸留によって除去する。分散中の除去も可能である。

【0069】

分散体は、中和度及びイオン性基の含有量に依存して、超微分散に調節することができ、これにより、分散体は実質的に溶液のような外観を持つようになるが、十分に安定である非常に粗い分散の分散体も可能である。

【0070】

PU分散体i)の固形分は、25～65%、好ましくは30～60%、より好ましくは40～60%である。

【0071】

水性PU分散体i)をポリアクリレートで変性することも可能である。その為に、これらポリウレタン分散体の存在下で、オレフィン性不飽和モノマー、例えば(メタ)アクリル酸と炭素数1～18のアルコールのエステル、スチレン、ビニルエステル又はブタジエン

10

20

30

40

50

の乳化重合を行う。

【0072】

塗料組成物は成分ii)を含み、その調製中に水性形態へ変換されて分散体として存在するか、あるいは、イソシアネート基に対して不活性である水混和性溶媒中の溶液として存在する。

【0073】

架橋性成分ii)は、当該技術分野で既知の方法により調製することができる。架橋性成分は、カルボン酸及び/又はスルホン酸基、好ましくはカルボン酸基を含み、これら基の少なくとも一部は、親水性基として中和できる。

【0074】

化合物(2)~(6)は、例えば長鎖脂肪族カルボン酸又は脂肪アルコールに由来し得るC=C二重結合を含むこともできる。オレフィン性二重結合による官能化も、例えば、アリル基、アクリル酸又はメタクリル酸及びそれらのエステルの導入により、可能である。

【0075】

架橋性成分ii)の調製は、まずイソシアネート官能性プレポリマーを化合物(1)、(6)から調製し、第2の反応工程で、OH-及び/又はNH-官能性ポリウレタンを、非水性媒体中での化合物(3)、(4)及び(5)との反応により得ることにより、常套的に行われる(EP-A 0 355 682 第4頁39-45行参照)。しかしながら、この調製は、非水性媒体中での成分(1)~(6)の反応により直接OH及び/又はNH基を含むポリウレタンを生成することでも、行うことができる(EP-A 0 427 028 第4頁54行~第5頁1行参照)。

【0076】

化合物(2)は、プレポリマーの分子量を高くするために使用され、最初に減圧下での蒸留に付すことができるが、必ずしもそうする必要はない。このような化合物は、150以上、好ましくは170~230、より好ましくは180~220の温度で、10mbar以下、好ましくは2mbar以下、より好ましくは0.5mbar以下の減圧下、薄膜蒸発器により連続的に蒸留される。低分子量非反応性揮発性成分は、このような条件下で分離される。蒸留中、0.2~15質量%、好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは1~6質量%の揮発性成分が分離される。

【0077】

プレポリマーの調製は、通例、使用するイソシアネートの反応性に依存して、0~140の温度で行われる。好ましくは、成分(1)及び(2)は、0.5~0.99/1、好ましくは0.55~0.95/1、より好ましくはkは0.57~0.9/1のNCO/OH当量比で使用される。

【0078】

ウレタン化反応を促進するために、NCO/OH反応を促進できる適当な既知の触媒を使用することができる。触媒の例には、第3級アミン(例えば、トリエチルアミン、ジアザビスクロオクタンなど)、有機スズ化合物(例えば、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、ビス(2-エチルヘキサン酸)スズなど)、又は他の有機金属化合物が含まれる。

【0079】

プレポリマーの調製は、好ましくは、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下に行われる。適当な溶媒は水と相溶性であり、エーテル、ケトン、エステル、更にN-メチルピロリドンが含まれる。溶媒の量は、ポリウレタン樹脂と溶媒との合計質量に基づき、好ましくは30質量%まで、より好ましくは10~25質量%である。

【0080】

プレポリマーに組み込まれた酸基の少なくとも一部は中和される。この中和は、プレポリマーの調製中に、又は調製後に行うことができるが、適当な中和剤を添加することにより水への分散中又は分散後に行うこともできる(上記PU分散体i)参照)。中和剤として

10

20

30

40

50

好ましく機能する化合物の例は、ジメチルエタノールアミンである。中和剤は、プレポリマーの酸基に対するモル比で 0.3 : 1 ~ 1.3 : 1、好ましくは 0.4 : 1 ~ 1 : 1 の割合で使用される。

【0081】

中和工程は、好ましくは、0 ~ 80、好ましくは 40 ~ 80 の温度でプレポリマーの調製後に実施される。

【0082】

次いで、ヒドロキシ-及び/又はアミノ-官能性ポリウレタンは、水の添加又は水への導入により、水性分散体に転換される。

【0083】

PUポリマー ii) の樹脂は、1000 ~ 30000、好ましくは 1500 ~ 10000 の数平均分子量 M_n 、10 ~ 80 mgKOH/g、好ましくは 15 ~ 40 mgKOH/g の酸価、及び 0.5 ~ 6 質量%、好ましくは 1.0 ~ 4 質量% の OH 含有量を有する。

【0084】

PU分散体 i) 及び ii) は、更なる成分 (7) として、酸化防止剤、光安定剤及び/又は他の添加剤を含むことができる。

【0085】

所望により使用し得る光安定剤及び酸化防止剤 (7) には、ポリウレタン及びポリウレタン分散体の分野で既知の添加剤が含まれ、例えば、"Lichtschutzmittel fuer Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996) 及び "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997) に記載されている。PU分散体は、PU分散体に関連して知られているあらゆる添加剤、例えば乳化剤、消泡剤、増粘剤、充填剤、可塑剤、顔料、カーボンブラック及びシリカゾル、並びにアルミニウムの分散体、粘土又はアスベストも含み得る。

【0086】

塗料組成物は、架橋剤 iii) も含むことができる。架橋剤の選択により、1成分塗料組成物及び2成分塗料組成物の両方を調製することができる。本発明における1成分塗料組成物は、後の適用にとって顕著な又は有害な程度に架橋作用が起こらないようにして結合剤成分と架橋剤成分とを一緒に保存できる塗料組成物を意味する。架橋反応は、組成物の適用時にのみ、架橋剤の活性化により生じる。架橋剤の活性化は、例えば温度の上昇により行われ得る。本発明における2成分塗料組成物は、結合剤成分と架橋剤とを、それらの高反応性の故に、別の容器で貯蔵しなければならない塗料組成物を意味する。2つの成分は、適用の直前にのみ混合され、通常付加的な活性化なしに反応する。しかしながら、架橋反応を促進するために、触媒を使用したり、あるいは温度を高めたりすることもできる。

【0087】

適当な架橋剤 iii) には、ブロック又は未ブロックポリイソシアネート架橋剤、アミド-及びアミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、アルデヒド及びケトン樹脂 (例えばフェノール-ホルムアルデヒド樹脂)、レゾール、フラン樹脂、尿素樹脂、カルバメート樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、シアナミド樹脂及びアニリン樹脂、例えば "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx (Carl Hanser Verlag, Muenchen, 1971) に記載されているような樹脂が包含される。ポリイソシアネートが好ましい。

【0088】

架橋剤 iii) としては、遊離イソシアネート基を有するポリイソシアネートが特に好ましい。何故なら、得られる水性ポリウレタン塗料が特に高い水準の成膜特性を有するからである。適当な架橋剤 iii) には、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、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン又は1,3-(ビス-2-イソシアナトプロパ-2-イル)ベンゼン、又はウレトジオン基、ビウレット基、イソシアヌレート基又はイミ

10

20

30

40

50

ノオキサジアジンジオン基を含み、ヘキサメチレンジイソシアネート、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又はビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンから調製されるようなポリイソシアネート付加物、並びにウレタン基を含み、2,4-及び/又は2,6-ジイソシアナトトルエン又は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と低分子量ポリヒドロキシ化合物（例えばトリメチロールプロパン、異性体プロパングオール又はブタングオール）又はこれらポリヒドロキシ化合物の混合物から調製されるポリイソシアネート付加物が包含される。

【0089】

2成分塗料組成物も使用し得る。

【0090】

遊離イソシアネート基を含む化合物は、場合により、いわゆるブロッキング剤との反応によりより反応性の低い誘導体に変換でき、この誘導体は、例えば高温での活性化の後のみ反応する。このようなポリイソシアネートに適するブロッキング剤には、1価アルコール（例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール及びベンジルアルコール）、オキシム（例えば、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム及びシクロヘキサノンオキシム）、ラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクタム）、フェノール、トリアゾール、アミン（例えば、ジイソプロピルアミン又はジブチルアミン）、ジメチルピラゾール、マロン酸エステル（例えば、マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル又はマロン酸ジブチルエステル）などが包含される。

【0091】

脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び/又は脂肪族イソシアネート、好ましくは脂肪族又は脂環式イソシアネートに基づく遊離イソシアネート基を含む低粘度疎水性又は親水性ポリイソシアネートの使用がとりわけ好ましい。何故なら、塗膜が非常に高い水準の耐性を有するからである。このようなポリイソシアネートは、一般に10～3500mPas（23℃）の粘度を有する。

【0092】

必要ならば、ポリイソシアネートは、粘度を所定の範囲の値まで低下させるために、少量の不活性溶媒と混合して使用することができる。成分iii)中にトリイソシアナトノナンを、単独で又は混合物として、用いることもできる。

【0093】

成分i)及びii)は、成分iii)としての疎水性でさえある架橋剤の分散が確実になるように、通常十分に親水性である。しかしながら、所望により、知られている付加的な外部乳化剤を添加することもできる。しかし、水溶性又は水分散性のポリイソシアネート、例えばカルボキシレート、スルホネート並びに/若しくはポリエチレンオキシド基及び/又はポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシド基を含むように変性されたポリイソシアネートも、成分iii)として使用することができる。上記種類の種々の架橋剤の混合物を成分iii)として使用することもできる。

【0094】

水に分散、乳化又は溶解することができ、成分i)～iii)の構成物質とは異なるポリマーは、成分iv)のフィルム形成樹脂として適している。このようなポリマーの例には、任意にエポキシド基を含んでいてよいポリエステル、ポリウレタン、アクリルポリマー、ビニルポリマー（例えばポリ酢酸ビニル）、ポリウレタンディスパージョン、ポリアクリレートディスパージョン、ポリウレタン-ポリアクリレートハイブリッドディスパージョン、ポリビニルエーテル又はポリビニルエステルディスパージョン、及びポリスチレン又はポリアクリロニトリルディスパージョンが包含される。成分iv)のフィルム形成樹脂の固形分は、好ましくは10～100質量%、より好ましくは30～100質量%である。

【0095】

PUポリマーi)及びPUポリマーii)は、水に分散され、架橋剤iii)及び任意のフィルム形成樹脂iv)と混合される。

また、PUポリマーii)を、水混和性でイソシアネート基に対して不活性である溶媒に溶

10

20

30

40

50

解して溶液とし、それをPUポリマー i) に導入することにより水相に移し、次いで、架橋剤 iii) 及び任意のフィルム形成樹脂 iv) と混合することも可能である。

【0096】

架橋剤 iii) の、架橋剤と反応性の成分 ii) の化合物及び任意成分 iv) に対する比は、架橋剤に対して反応性の成分 ii) 及び iv) の基（例えば OH 基）の架橋剤の反応性基（イソシアネートの場合は NCO 基）に対する当量比が 0.5 : 1.0 ~ 3.5 : 1.0、好ましくは 1.0 : 1.0 ~ 3.0 : 1.0 となるように、選択する。

【0097】

成分 i)、ii) 及び iv) の混合物は、好ましくは 5 ~ 95 質量%、特に好ましくは 25 ~ 75 質量%の成分 ii) を含む。ここで、成分 i) 及び iv) の量は、成分 i)、ii) 及び iv) の合計が 100 質量%となるように選択される。

10

【0098】

塗料組成物は、通常の塗料添加剤、例えば、消泡剤、増粘剤、顔料、分散助剤、艶消し剤、触媒、皮張り防止剤、沈降防止剤及び/又は乳化剤、更には、望ましい軟質感触効果を増す為の添加剤を含むことができる。塗料組成物の調製に際して、添加剤を配合する時点は、特に重要ではない。

【0099】

硬化は、通常室温から 130 の温度で行われる。これに関して、未ブロックトポリイソシアネートを架橋剤として用いる 2 成分系では、上記温度範囲の中で比較的低い温度を使用する。

20

【0100】

キャリアフィルム上での塗膜の形成は、1 成分噴霧器又は場合により 2 成分噴霧器を使用して、種々の噴霧方法、例えば圧縮空気噴霧、無気噴霧又は静電噴霧（静電塗装）により行うことができる。しかしながら、塗料組成物は、他の方法、例えば刷毛塗り、ロール塗り、浸漬又はナイフ塗布により、適用することもできる。キャリアフィルムの一部を被覆するために、例えばスクリーン印刷法を採用することも好ましい。

層厚みは、2 ~ 100 μm 、好ましくは 5 ~ 75 μm 、より好ましくは 5 ~ 50 μm である。

【0101】

複合フィルムを製造するために、キャリアフィルムとして、通常のプラスチックフィルム、例えば PET、ポリカーボネート、PMMA 又はポリスルホンのフィルムを使用することができる。フィルムは、所望により、コロナ処理のような方法で前処理されていてもよい。フィルムの厚さは、好ましくは 2 ~ 2000 μm である。ポリカーボネート及びポリカーボネートブレンドのキャリアフィルムが好ましく使用される。キャリアフィルムは、複数のプラスチック層の複合フィルムであってもよい。

30

【0102】

既知の又は市販のポリカーボネート全てが、キャリアフィルムとして適している。キャリアフィルムとして好ましいポリカーボネートは、10000 ~ 60000 g/モルの分子量を有する。このようなポリカーボネートは、例えば DE-B-1 300 266 に記載の方法に従って界面重縮合により、又は DE-A-1 495 730 に従ってジフェニルカーボネートとビスフェノールの反応により、製造することができる。好ましいビスフェノールは、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、すなわちビスフェノール A である。

40

【0103】

他の適切な芳香族ジヒドロキシ化合物も使用することができ、その例には、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルファン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1,1-ジ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-又はジヒドロキシシクロアルカンが包含され、好ましくはジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン又はジヒドロキシシクロペンタン、及びこれらジヒドロキシ化合物の混合物である。

50

【 0 1 0 4 】

キャリアフィルムとして特に適しているポリカーボネートは、レゾルシノール又はアルキルレゾルシノールのエステルから誘導される単位を含むポリカーボネート、例えば W0 00/15718 又は W0 00/26274 に記載されているようなポリカーボネートである。これらポリカーボネートは、例えば General Electric Company から商品名 SolixTM として市販されている。

【 0 1 0 5 】

このようなキャリアフィルムに加えて、プラスチックのブレンド又は混合物のフィルムも使用することができる。ポリカーボネートとポリエステル（例えばポリブチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレート）とのブレンド、及びシクロヘキサジカルボン酸とシクロヘキサジメタノールのポリエステルは、特に有用であることが分かっている。そのような製品は、Bayer MaterialScience AG から商品名 BayfolTM として、又は General Electric Company から商品名 XylexTM として市販されている。

10

【 0 1 0 6 】

US-A 3 737 409 に開示されたコポリカーボネートも使用することができる。ビスフェノール A 及びジ-(3,5-ジメチルジヒドロキシフェニル)スルホンに基づくコポリカーボネートは、高い熱変形温度に特徴があり、特に好ましい。更に、異なるポリカーボネートの混合物も使用できる。

【 0 1 0 7 】

耐衝撃性 PMMA は、適当な添加剤により耐衝撃性が付与されたポリメチルメタクリレートであり、好ましく使用される。適当な耐衝撃性 PMMA は、例えば M. Stickler, T. Rhein により Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 第 A 2 1 巻、第 4 7 3 ~ 4 8 6 頁 (VCH Publishers, Weinheim, 1992) に、及び H. Domininghaus により Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften (VDI-Verlag, Duesseldorf, 1992) に記載されている。

20

【 0 1 0 8 】

既知方法の全て、例えばアダプタによる方法、若しくは層の共押出又は積層による方法が、キャリアフィルムの製造に適している。キャリアフィルムは、溶液からのキャスト（流延）により製造することもできる。

【 0 1 0 9 】

キャリアフィルムの表面は、光沢があっても、表面模様付き又は艶消しにされていてもよい。

30

【 0 1 1 0 】

適当な裏打ち射出、裏打ちプレス又は裏打ち注型プラスチックには、既知の熱可塑性ポリマー物質の全てが含まれる。適切なポリマー物質には、ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなど；ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）など；ポリシクロオレフィン；ポリ（メタ）アクリレート；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリウレタン；ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン（POM）など；ポリスチレン；ポリフェニレンエーテル；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；スチレン（コ）ポリマー；又はこれらポリマーの混合物のような熱可塑性ポリマーが含まれる。

40

【 0 1 1 1 】

特に適しているポリカーボネートは、ビスフェノール A 及び TMC-ビスフェノールポリカーボネートである。好ましいポリマー混合物は、ポリカーボネート及びポリブチレンテレフタレート、又はポリカーボネート及び ABS ポリマーを含む。

【 0 1 1 2 】

複合フィルムにおける軟質感触層の非常に良好な成形特性及び良好な接着性、更に良好な伸展性の故に、水平形成、すなわち実質的に平らな成形品、又はシェル形成品のみならず、くぼみ及び突起（Ausformungen）（垂直突起を含む）又は空洞を有する成形品（例えば携帯電話のキーパッド）を製造することができる。複合フィルムによる良好な表面特性は、要求の厳しい形状を有する複合成形品でも得られる。

50

本発明の成形品は、通信機器、自動車、船舶及び航空機の製造に使用される。

【 0 1 1 3 】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

【実施例】

【 0 1 1 4 】

使用したフィルム：

BayfolTM CR 6-2：ポリカーボネートブレンドの375 μm厚押出フィルム（Bayer Material Science AG製）

【 0 1 1 5 】

軟質感触被膜の製造に使用した材料：

成分 i：

BayhydrolTM PR 240：

ヒドロキシル基を有さず、固形分40%および平均粒径100～300nmを有する脂肪族アニオン親水性PU分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

BayhydrolTM XP 2419：

ヒドロキシル基を有さず、固形分50%を有する脂肪族アニオン親水性PU分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

【 0 1 1 6 】

成分 ii：

BayhydrolTM XP 2429：

固形分55%、OH含量約0.8%を有する脂肪族ヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

BayhydrolTM VP LS 2058：

固形分約42%、OH含量約2%を有するヒドロキシ官能性ポリアクリレート水性分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

BayhydrolTM A 145：

固形分約45%、固形樹脂に基づいたOH含量約3.3%を有する水希釈可能なヒドロキシ官能性ポリアクリレート分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

BayhydrolTM PT 241：

固形分約41%、固形樹脂に基づいたOH含量約2.5%を有するヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

【 0 1 1 7 】

成分 iii：

BayhydurTM 3100：

イソシアネート含量17.4%を有するヘキサメチレン - ジイソシアネート（HDI）に基づく親水性脂肪族ポリイソシアネート（Bayer MaterialScience AG（ドイツ、レーフェルクーゼン）製）

【 0 1 1 8 】

添加剤：

BYK 348：湿潤剤（BYK-Chemie、ドイツ、ウェーゼル）

Tego-Wet KL 245：流動添加剤、水中50%濃度（Tegochemie、ドイツ、エッセン）

Aquacer 535：ワックスエマルジョン（BYK-Chemie、ドイツ、ウェーゼル）

Defoamer DNE：消泡剤（K. Obermeyer、ドイツ、Bad Berleburg）

Sillitin Z 86：充填剤（Hoffmann & Soehne、ドイツ、ノイブルク）

Pergopak M 3：充填・艶消し剤（Martinswerk、ドイツ、Bergheim）

Talcum IT extra：艶消し剤（Norwegian Talc、ドイツ、フランクフルト）

BayferroxTM：着色顔料（黒）（Bayer AG、ドイツ、レーフェルクーゼン）

10

20

30

40

50

OK 412: 艶消し剤 (Degussa、ドイツ、フランクフルト)

MPA: 1-メトキシ-2-プロピルアセテート

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

実施例 1 ～ 6 に使用した塗料組成物（実施例 1 および 2 : 本発明の軟質感触被膜、
実施例 3 ～ 6 : 比較例）：透明塗料組成物

実施例	1	2	3	4	5	6
成分 i :						
Bayhydrol™ PR 240	38.2	—	—	—	—	—
Bayhydrol™ XP 2419	—	33.5	—	—	—	—
成分 ii :						
Bayhydrol™ XP 2429	28.2	30.6	53.8	—	—	—
Bayhydrol™ VP LS 2058	—	—	—	46.6	—	—
Bayhydrol™ A 145	—	—	—	—	51.3	—
Bayhydrol™ PT 241	—	—	—	—	—	58.1
脱イオン水	14.2	15.3	19.5	12.2	13.0	11.4
Defoamer DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Tegowet KL 245	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Aquacer 535	1.4	1.5	1.7	1.7	1.6	1.6
Sillitin Z 86	3.3	3.6	3.9	3.9	3.7	3.6
Pergopak M3	5.0	5.4	5.8	5.9	5.5	5.5
OK 412	1.7	1.8	1.9	2.0	1.8	1.8
成分 iii :						
硬化剤: Bayhydur™ 3100	6.4	6.9	12.2	26.5	21.9	16.8
75 % MPA						
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH 比	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
固形分	～50	～50	～50	～50	～50	～50
塗布パラメータ	空気圧: 3 bar; ノイズ寸法: 1.4; 乾燥: 室温で10分間+80℃で30分間+60℃で16時間					

上記の量はすべて、重量%である。

【 0 1 2 0 】

予備分散した後、ストック塗料組成物（成分 i）および ii）並びに添加剤）を、実験室用シェーカーで練磨することによって調製した。分散体の温度は、40 を超えなかった。次いで、OK 412を約 10 分間攪拌・混合した。架橋後、塗料系を、約 30 秒間の流れ時間に調整し、フィルム Bayfol™ CR 6-2の粗面側に 1 層で、常套方法により噴霧し、次の乾燥条件で乾燥させた：大気中での蒸発、室温で 10 分間、80 で 30 分間、60 で 16 時間（エージング）。

被覆層の厚さは 30 ～ 40 μmであった。

塗膜で覆われたフィルムを種々の特性について試験した。結果を以下の表 2 および 3 に示す。

【 0 1 2 1 】

【表 2】

塗膜 1 ～ 6 で覆われたBayfol™ CR6-2フィルムの試験結果

実施例	視覚的印象 及び 触覚的性質 ¹	光沢 60° ²	耐溶媒性 (1分静止) ³ 下記溶媒中： EtAc / MPA / X EtOH / SP / H ₂ O	クロックメータ試験 ⁴ -/+ エタノール ストローク (Huebe), 動的
1 (本発明)	無傷 1	3.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 20
2 (本発明)	無傷 2	3.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 15
3 (比較)	無傷 2-3	1.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 20
4 (比較)	無傷 5	1.3	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 20
5 (比較)	無傷 5	2.6	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 100
6 (比較)	無傷 5	0.9	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 20

10

20

EtAc=酢酸エチル、MPA=1-メトキシ-2-プロピルアセテート、X=キシレン、
EtOH=エタノール、SP=特級揮発油

【0 1 2 2】

高圧成形による熱成形性

実施例 1 ～ 6 に従って被覆したBayfol™ 6-2フィルムを、DE-A 38 40 542に従って成形した。実験は、高圧成形装置モデルSAMK 360 (HDVF Kunststoffmaschinen GmbH製)で行った。加熱・換気ダイヤフラムを、裏打ち射出実験用成形型として使用した。成形パラメータは、次のように選択した：加熱時間 13 秒、加熱領域設定 240 ～ 280 、型温度 100 、成形圧力 120 bar。成形フィルムを形状に従って切り抜いた。成形後の塗膜の付着性、亀裂および白化を視覚的に評価した。

30

【0 1 2 3】

【表 3】

被膜 1 ～ 6 で覆われたBayfol™ CR6-2フィルムの試験結果

実施例	振子硬度 ⁵ [s]	加熱速度12秒での熱成形特性 ⁶ 型：2 ダイヤフラム
1 (本発明)	43	0-1
2 (本発明)	28	0-1
3 (比較)	48	3
4 (比較)	39	5
5 (比較)	74	5
6 (比較)	20	5

40

【0 1 2 4】

¹ 触覚的性質：数値：0 (非常に良好)、1 (良好)、2 (十分)、3 および 4 (不適切)、5 (不良)

² 光沢

³ 脱脂綿との接触 (室温で 1 分)：0 (損傷なし) - 5 (塗膜損傷)

⁴ クロックメータ Atlas CM6：使用したリンネル布の変色が目視できるまでのストローク

50

ク数： - = 乾燥布、 + = エタノールを浸した布

⁵ DIN EN ISO 1522に従ったケーニッヒ振子硬度

⁶ 数値： 0（非常に良好）、1（良好）、2（十分）、3および4（不適切）、5（不良）

0（亀裂なし）

1（わずかな亀裂）

2（亀裂）

3（よりひどい亀裂）

4（ひどい亀裂）

5（大部分にわたりかなりひどい亀裂）

10

【0 1 2 5】

表2および3に示した結果は、被覆フィルムの非常に良好な熱成形性が、本発明に従って使用した柔らかい手触りの透明被覆（実施例1および2）によってのみ得ることができることを示している。

【0 1 2 6】

【表 4】

実施例 7 ～ 12 で使用した塗料組成物（実施例 7 および 8：本発明の軟質感触塗膜、
実施例 9 ～ 12：比較例）；着色 1 層上塗り塗料系（黒）

実施例	7	8	9	10	11	12
成分 i：						
Bayhydrol™ PR 240	28.3	-	-	-	-	-
Bayhydrol™ XP 2419	-	27.5	-	-	-	-
成分 ii：						
Bayhydrol™ XP 2429	20.6	25.0	37.8	-	-	-
Bayhydrol™ VP LS 2058	-	-	-	33.3	-	-
Bayhydrol™ VP A 145	-	-	-	-	38.8	-
Bayhydrol™ PT 241	-	-	-	-	-	45.0
脱イオン水	26.5	17.5	31.0	24.6	21.6	18.8
Defoamer DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
Tegowet KL 245	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aquacer 535	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
Sillitin Z 86	2.4	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8
Pergopak M3	3.6	4.4	4.1	4.2	4.2	4.2
Talc IT extra	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
Bayferrox™ 318 M	9.6	11.7	10.9	11.3	11.2	11.3
OK 412	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
成分 iii：						
硬化剤：Bayhydur™ 3100 75 % MPA	4.7	5.7	8.6	18.9	16.5	13.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH比	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
固形分	～55	～55	～55	～55	～55	～55
塗布	空気圧：3 bar；ノズル寸法：1.4； 乾燥：室温で10分間 + 80℃で30分間 + 60℃で16時間					

上記の量はすべて、重量%である。

【0127】

予備分散した後、ストック塗料組成物を、実験室用シェーカーで練磨することによって調製した。分散体の温度は、40℃を超えなかった。次いで、OK412を約10分間攪拌・混合した。架橋後、塗料系を、水を添加すること（DIN ISO 2431、5mmノズル）によって約30秒間の流れ時間に調整し、フィルムBayfol™ CR 6-2の粗面上に1層で常套方法により噴霧し、次の乾燥条件で乾燥させた：大気中での蒸発、室温で10分間、80℃で30分間、60℃で16時間（エージング）。

被覆層の厚さは30～40μmであった。

被覆で覆われたフィルムを種々の特性について試験した。結果を以下の表5および6に示す。

【0128】

【表 5】

被覆 7 ～ 1 2 で覆われたBayfol™ CR6-2フィルムの試験結果

実施例	視覚的印象 及び 触覚的性質 ¹	光沢 60° ²	耐溶媒性 (1分静止) ³ 下記溶媒中： EtAc / MPA / X EtOH / SP / H ₂ O	クロックメータ試験 ⁴ -/+ エタノール ストローク (Huebe), 動的
7 (本発明)	微小な孔 1	1.6	5 / 4 / 5 2 / 4 / 0	> 100 / 20
8 (本発明)	微小な孔 2	1.7	4 / 4 / 4 3 / 3 / 0	> 100 / 10
9 (比較)	微小な孔 2-3	0.5	4 / 3 / 3 2 / 2 / 0	> 100 / 15
10 (比較)	無傷 5	0.6	1 / 0 / 1 1 / 1 / 0	80 / 10
11 (比較)	無傷 5	0.7	1 / 0 / 0 1 / 0 / 0	50 / 80
12 (比較)	無傷 5	0.3	2 / 0 / 0 1 / 1 / 0	> 100 / 15

10

20

【 0 1 2 9 】

高圧成形による熱成形性

実施例 7 ～ 1 2 に従って被覆したBayfol™ 6-2フィルムを、DE-A 38 40 542に従って成形した。実験は、高圧成形装置モデルSAMK 360 (HDVF Kunststoffmaschinen GmbH製)で行った。加熱 - 換気ダイヤフラムを、裏打ち射出実験用成形型として使用した。成形パラメータは、次のように選択した：加熱時間 1 3 秒、設定加熱範囲 2 4 0 ～ 2 8 0 、型温度 1 0 0 、成形圧力 1 2 0 bar。成形フィルムを形状に従って、切り抜いた。成形後の被覆の付着性、亀裂および白化 (変色) を視覚的に評価した。

【 0 1 3 0 】

30

【表 6】

被覆 7 ～ 1 2 で覆われたBayfol™ CR6-2フィルムの試験結果

実施例	振子硬度 ⁵ [s]	加熱速度12秒での熱成形特性 ⁶ 型：2 ダイヤフラム
7 (本発明)	45	0-1
8 (本発明)	29	1
9 (比較)	42	3
10 (比較)	45	5
11 (比較)	73	5
12 (比較)	22	4

40

【 0 1 3 1 】

表 5 および 6 で示された結果は、被覆フィルムの非常に良好な熱成形性が、特有の着色した柔らかい手触りの本発明の被覆 (実施例 7 および 8) によってのみ得られることができることを示している。

【 0 1 3 2 】

実施例 1 3 : スクリーン印刷による塗布

予備分散した後、実験 1 ～ 1 2 のストック塗料組成物を、実験室用シェーカーで練磨することによって調製した。分散体の温度は、4 0 を超えなかった。次いで、OK412を約

50

10分間攪拌・混合した。BayhydurTM 3100による架橋後、塗料系を、ガラス棒によりBorchigel 175(水中25%、Borchers製の増粘剤)と混合した。その後、BayfolTM CR 6-2の粗面上にスクリーン印刷により印刷し、室温で10分間放置した。フィルムをトンネル乾燥機により65℃、2m/分で乾燥した。

被覆層の厚さは10μmであった。

評価：

実施例1、2、7および8の軟質感触被膜で印刷したフィルムは、心地よい手触りを有し、白化および亀裂なしに、加圧下で形成できた(HPF)。

【0133】

実施例14：裏打ち射出に対する適性

10

軟質感触被膜で覆われた実施例1～12の成形フィルムの面が、熱可塑性物質の注入点の反対側になるように、切り抜いて成形した被覆フィルムを、開放した射出金型内に配置した。フィルムを、静電帯電によって型内に固定した。金型閉じた後に、相対粘度1.3(20℃の塩化メチレン中、濃度0.5g/100ccで測定)を有するビスフェノールAポリカーボネートを型中に射出した。完成部品の合計厚さは6mmであった。

【0134】

評価：

裏打ち射出後、柔らかい手触りの被覆で覆われた複合成形品は、光沢のある領域を示さなかった。小半径で形成された裏打ち射出複合体フィルムの領域は、全面にわたり均一な艶消し表面を示し、心地よい手触りを有していた。

20

【0135】

本発明を例示するために前記に詳しく説明したが、そのような説明は例示するものにとぎず、特許請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せずに当業者によってそれらに変更を加えうると理解されるものとする。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハイイツ・ブトライナー
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、ベテールシュトラセ 3 9 番
- (72)発明者 トルステン・ポール
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 7 レーフエルクーゼン、アム・テレンホーフ 6 番
- (72)発明者 ウヴェ・クリッペルト
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 9 9 ブルシャイト、グリースベルガー・シュトラセ 9 2 番
- (72)発明者 クラウス・マイヤー
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、カミレンシュトラセ 4 0 番
- (72)発明者 ベルント・ポスト
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 4 4 7 メールス、クラナッハシュトラセ 8 番
- (72)発明者 アルミン・ベルガー
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、イム・ムートシャイト 4 7 番
- (72)発明者 トルステン・リシェ
ドイツ連邦共和国デー - 5 9 4 2 3 ウнна、アム・ジュートフリートホーフ 3 番
- F ターム(参考) 4F100 AJ11 AK01A AK01C AK25 AK41B AK45 AL05 AL06B AT00A BA03
BA07 BA10B BA10C BA15 CA02B CA19 CA23 CC00B DJ01C EH17
EH31C EH312 EH36C EH362 EJ02C EJ022 GB31 GB32 GB90 JB16A
JB16C JJ03A JJ03B JK13B JL01 JL02 JN26
4F206 AA28 AD05 AD09 AE10 AG03 AH26 JA07 JB19 JF05 JF35
JL02

【 外国語明細書 】

5 **FORMABLE COMPOSITE FILMS OF PLASTIC AND COMPOSITE
ELEMENTS OF PLASTIC COATED WITH SOFT TOUCH COATING,
AND THE PRODUCTION THEREOF**

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 **Field of the Invention**

The invention relates to composite moldings of thermoplastically formable composite films having a layer of a soft touch coating and a carrier film, in particular a polycarbonate film, and a layer of a back-injected, back-cast or back-pressed thermoplastic, and to a process for the production of the composite elements and
15 composite films and their use in telecommunications equipment and in vehicle, ship and aircraft construction.

Description of the Prior Art

Elements of plastic coated with soft touch coatings and processes for the
20 production thereof are generally known. As a rule, a composite element of a soft touch layer and the component of plastic is produced by means of subsequent coating of the component. In automobile construction in particular, this is the preferred procedure if components of large area or those of complex geometry are to be produced. Nevertheless, this subsequent application of the soft touch layer
25 requires a large number of separate working steps, some of which have to be performed manually and cannot be automated. Moreover, certain part areas of the component can be coated with the soft touch layer only with a very high outlay. Furthermore, a not inconsiderable loss of the soft feel coating is to be expected in the coating of three-dimensionally formed articles due to the so-called overspray.
30 The proportion of three-dimensional components coated without defects is also significantly lower than in the case of the industrially simpler coating of two-dimensional films.

- 2 -

In order to arrive at an efficient and inexpensive process which saves raw materials, attempts have been made to back-inject or back-press composite films with a material of plastic directly in one working operation. However, in this case the soft touch layer is regularly affected because of the high processing
5 temperatures which occur. For example, points or areas of shine are observed. Various solutions are proposed so that the sensitive layers are not damaged during back-injecting.

EP-B 529 094 describes moldings of a substrate and a cover film, wherein the
10 cover film comprises a resin composition (coating) and a foamed layer. The resin composition gives the cover film a soft handle and contains a urethane resin, isocyanate, curing agent and elastic beads of plastic and/or particles of porous inorganic material. The special beads and/or articles having an oil absorption of more than 50 ml/100 g impart the soft touch feeling.

15 An object of the present invention is to provide composite moldings of plastic having a soft touch surface which are easy to produce and the soft touch surface of which is not affected during forming and back-injecting with plastic.

20 This object has been achieved with the composite moldings according to the invention and the production thereof.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to composite plastic moldings containing

25 A) a thermoplastically formable, heat-resistant composite film having

A1) a carrier film of a thermoplastic resin and

30 A2) a layer of a heat-resistant soft touch coating on one side of the carrier film (A1) and

- 3 -

B) a thermoplastic layer on the side of the carrier film (A1) facing away from the soft touch coating,

5 wherein the soft touch coating (A2) is obtained from a composition containing

- i) polyurethanes and/or polyurethane-ureas which are free from hydroxyl and/or amine groups,
- 10 ii) ionically modified polyurethanes and/or polyurethane-ureas which contain hydroxyl and/or amine groups,
- iii) at least one crosslinking agent,
- 15 iv) optionally film-forming resins other than A1) or A2), and
- v) optionally additives.

The present invention also relates to a process for the production of the composite moldings according to the invention by

20

- I) introducing a thermoplastically formable, heat-resistant composite film (A) of a carrier film (A1) of a thermoplastic and a coating (A2) of a soft touch coating on one side of the carrier film (A1) into a mold and
- 25 II) back-injecting, back-pressing, back-casting or back-foaming composite film A) with a thermoplastic resin on the side facing away from the soft touch coating,

wherein the soft touch coating is obtained from a composition containing

30

- 4 -

- i) polyurethanes and/or polyurethane-ureas which are free from hydroxyl and/or amine groups,
- 5 ii) ionically modified polyurethanes and/or polyurethane-ureas which contain hydroxyl and/or amine groups,
- iii) at least one crosslinking agent,
- iv) optionally film-forming resins and
- 10 v) optionally additives.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The soft touch coatings employed according to the invention contain no porous
15 inorganic fillers in order to generate the desired soft handle, and can easily be formed.

Films of polycarbonate and blends of polycarbonate and other plastics are preferably employed. The soft touch layer adheres very well to the carrier film.
20

Elastifying layers of adhesive or foam are not required. The adhesion of the soft touch layer to the carrier film and the extensibility of the soft touch layer are sufficient to withstand the forming step undamaged, without cracking or white fracture.
25

The back-injecting of the optionally printed and formed carrier film coated with soft touch coating is carried out with thermoplastics. It can even be carried out with polycarbonate at a material temperature of approx. 300 °C. The soft touch layer is retained undamaged during this operation. Shiny areas which would
30 indicate that the soft touch layer is damaged cannot be found.

- 5 -

The composite films employed for the composite moldings according to the invention have a good adhesion, formability, extensibility, visual properties and haptic properties and show no cracking during forming. The coating is also suitable for clear coating uses.

5

The composite film employed according to the invention has a soft touch layer on one side, at least in part areas, which can be formed to give three-dimensional components without cracking or so-called "white fracture".

10 The soft touch layer has adequate adhesion to the carrier film and does not become detached from the carrier film during shaping.

The composite elements according to the invention are preferably employed in telecommunications equipment and in vehicle, aircraft and ship construction.

15

The process according to the invention is distinguished in that the composite film of the soft touch layer and the carrier film, which can optionally be printed, is formed to give a three-dimensional molding. This molding is laid in a mold, the soft touch layer lying against the wall of the mold, and back-injected, back-cast or
20 back-pressed on the reverse with a thermoplastic. The process can be carried out in several separate steps or in one process step. In general, the initially formed composite film is laid in a mold and then fixed, before it is back-injected. Fixing is conventionally effected by electrostatic charging, needles, clips, tenters, point-wise gluing or by means of suction. The molding can also be back-foamed.

25

The composite moldings according to the invention can typically be formed and thermoformed by the vacuum process, the compressed air process and the thermo- or hydroforming process. However, the preferred process is the high pressure forming process.

30

Surprisingly, combinations of ionically modified, hydroxy- and/or amine-functional polyurethanes and/or -ureas, polyurethanes and/or -ureas which are free from hydroxyl and/or amine groups and crosslinking agents fulfil the profile of requirements for the soft touch coating and for the production of composite moldings by means of the corresponding composite films.

The soft touch coating compositions employed according to the invention contain

- I) polyurethanes and/or polyurethane-ureas which are free from hydroxyl and/or amine groups,
- II) ionically modified polyurethanes and/or polyurethane-ureas containing hydroxyl and/or amine groups,
- III) at least one crosslinking agent,
- IV) optionally further film-forming resins,
- V) optionally coating additives.

The non-functional compounds (I) and the functional crosslinkable compounds (II) are obtainable from the following components:

- (1) polyisocyanates,
- (2) polymeric polyols having number average molecular weights of 200 to 8,000 g/mol,
- (3) low molecular weight compounds having number average molecular weights 62 to 400, which have a total of two or more hydroxyl and/or amino groups,

- 7 -

- (4) compounds which have one hydroxyl or amino group (chain terminators),
- (5) isocyanate-reactive, ionic or potential ionic hydrophilic compounds, and
- 5 (6) isocyanate-reactive, nonionic hydrophilic compounds.

The soft feel coatings (soft touch coatings) can also be employed in the form of foamed soft feel coatings. In this context, in the case of aqueous, solvent-
10 containing or also solvent-free soft feel formulations, a foam structure which is distinguished by very good haptic properties and very good scratch resistance can be generated by mechanical foaming or corresponding processing conditions. Such coatings can be formed and processed to composite moldings without damage, i.e. without white fracture or loss of adhesion and without a change in the
15 haptic properties and visual properties.

Suitable polyisocyanates (1) include the aromatic, araliphatic, aliphatic or cycloaliphatic polyisocyanates having an NCO functionality of preferably ≥ 2 , which can also have iminooxadiazinedione, isocyanurate, uretdione, urethane,
20 allophanate, biuret, urea, oxadiazinetrioxone, oxazolidinone, acylurea and/or carbodiimide groups, and are known in the art. The polyisocyanates can be employed individually or in any desired mixtures with one another.

Examples of suitable polyisocyanates include butylene-diisocyanate,
25 hexamethylene-diisocyanate (HDI), isophorone-diisocyanate (IPDI), 2,2,4- and/or 2,4,4-trimethylhexamethylene-diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes or mixtures thereof of any desired isomer content, isocyanatomethyl-1,8-octane-diisocyanate, 1,4-cyclohexylene-diisocyanate, 1,4-phenylene-diisocyanate, 2,4- and/or 2,6-toluylene-diisocyanate, 1,5-naphthylene-
30 diisocyanate, 2,4'- or 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate, triphenylmethane-4,4',4''-triisocyanate or adducts prepared from these diisocyanates, having a

- 8 -

uretdione, isocyanurate, urethane, allophanate, biuret, iminooxadiazinedione and/or oxadiazinetriene structure and having more than 2 NCO groups, such as those described in J. Prakt. Chem. 336 (1994) p. 185 - 200.

- 5 4-isocyanatomethyl-1,8-octane-diisocyanate (nonane-triisocyanate) e.g. is an example of a non-modified polyisocyanate having more than 2 NCO groups per molecule.

- 10 The polyisocyanates are preferably polyisocyanates or polyisocyanate mixtures having exclusively aliphatically and/or cycloaliphatically bound isocyanate groups.

- Hexamethylene-diisocyanate, isophorone-diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane and mixtures thereof are particularly preferred.

- 15 Suitable polyols mentioned under (2) preferably have a number-average OH functionality of at least 1.8 to 4, a number-average molecular weight range from 200 to 8,000 and an OH functionality of 2 to 3. Polyols having number-average molecular weight ranges from 200 to 3,000 are particularly preferred.

- 20 Polyester polyols which can be employed as compounds (2) preferably have a number-average molecular weight of 400 to 6,000, more preferably 600 to 3,000. Their hydroxyl number is preferably 22 to 400, more preferably 50 to 200 and most preferably 80 to 160 mg KOH/g. They have a number-average OH
25 functionality of 1.5 to 6, preferably 1.8 to 3 and particularly preferably 2.

- Suitable compounds include the known polycondensates of di- and optionally poly(tri, tetra)ols and di- and optionally poly(tri, tetra)carboxylic acids or hydroxycarboxylic acids or lactones. Instead of the free polycarboxylic acids, it is
30 also possible to use the corresponding polycarboxylic acid anhydrides or corresponding polycarboxylic acid esters of lower alcohols for the preparation of

the polyesters. Examples of suitable diols include ethylene glycol, butylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyalkylene glycols (such as polyethylene glycol), propanediol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, neopentylglycol or hydroxypivalic acid neopentylglycol ester; the last three
5 compounds mentioned are preferred. As polyols which are optionally co-employed there may be mentioned here, for example, trimethylolpropane, glycerol, erythritol, pentaerythritol, trimethylolbenzene or tris-hydroxyethyl isocyanurate.

- 10 Suitable dicarboxylic acids include phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, glutaric acid, tetrachloro-phthalic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, malonic acid, suberic acid, 2-methyl-succinic acid, 3,3-diethylglutaric acid and 2,2-dimethylsuccinic acid. Anhydrides
15 of these acids can also be used, if they exist. For the purposes of the present invention, the anhydrides are consequently included under the term "acid". Monocarboxylic acids, such as benzoic acid and hexanecarboxylic acid, can also be used provided that the average functionality of the polyol is higher than 2. Saturated aliphatic or aromatic acids are preferred, such as adipic acid or
20 isophthalic acid. Trimellitic acid may be may optionally be co-used in smaller amounts.

Hydroxycarboxylic acids which can be used as reaction participants in the preparation of a polyester polyol with terminal hydroxyl groups include hydroxy-
25 caproic acid, hydroxybutyric acid, hydroxydecanoic acid or hydroxystearic acid. Lactones which can be used include caprolactone or butyrolactone.

The compounds of component (2) can also contain at least a proportion of primary or secondary amino groups as NCO-reactive groups.

- 10 -

Suitable compounds (2) include polycarbonates having a number-average molecular weight from 400 to 6,000, preferably 600 to 3,000, and containing hydroxyl groups, which are obtainable e.g. by reaction of carbonic acid derivatives, e.g. diphenyl carbonate, dimethyl carbonate or phosgene, with
5 polyols, preferably diols. Suitable diols include ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propanediol, 1,3- and 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, neopentylglycol, 1,4-bishydroxymethylcyclohexane, 2-methyl-1,3-propanediol, 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, dipropylene glycol, polypropylene glycols, dibutylene glycol, polybutylene glycols, bisphenol A, tetrabromobisphenol A, and
10 also lactone-modified diols. The diol component preferably contains 40 to 100 wt.% of hexanediol, preferably 1,6-hexanediol and/or hexanediol derivatives, preferably those which contain ether or ester groups in addition to terminal OH groups. Example include products which have been obtained by reaction of 1 mole of hexanediol with at least 1 mole, preferably 1 to 2 moles, of caprolactone
15 or by etherification of hexanediol with itself to give di- or trihexylene glycol. Polyether-polycarbonate diols can also be employed. The hydroxypolycarbonates should be substantially linear. However, they can optionally be slightly branched by incorporation of polyfunctional components, in particular low molecular weight polyols. Polyols which are suitable for this include glycerol,
20 trimethylolpropane, hexane-1,2,6-triol, butane-1,2,4-triol, trimethylolpropane, pentaerythritol, chinitol, mannitol, sorbitol, methyl glycoside or 1,3,4,6-dianhydrohexitols.

The hydroxypolycarbonates are preferably linear, but can optionally be branched
25 by incorporation of polyfunctional components, in particular low molecular weight polyols. Polyols which are suitable for this include glycerol, trimethylolpropane, hexane-1,2,6-triol, butane-1,2,4-triol, trimethylolpropane, pentaerythritol, chinitol, mannitol and sorbitol or methyl glycoside and 1,3,4,6-dianhydrohexitols.

30

- 11 -

Suitable polyether polyols (2) include the polytetramethylene glycol polyethers which are known per se in polyurethane chemistry and which can be prepared e.g. via polymerization of tetrahydrofuran by cationic ring-opening.

- 5 Also suitable are polyethers, such as the polyols prepared by reacting starter molecules with styrene oxide, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxides or epichlorohydrin, in particular of propylene oxide.

The use of polyester polyols and/or polycarbonate polyols is preferred.

10

As a rule, the low molecular weight polyols (3) employed for building up the polyurethane resins have the effect of stiffening or branching the polymer chain.

The molecular weight is preferably between 62 and 200. Suitable polyols can contain aliphatic, alicyclic or aromatic groups. Examples include the low

- 15 molecular weight polyols having up to about 12 carbon atoms per molecule, such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butylene glycol, cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,6-hexanediol, hydroquinone dihydroxyethyl ether, bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane), hydrogenated bisphenol A
20 (2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane) and mixtures thereof, trimethylolpropane, glycerol or pentaerythritol. Ester diols, such as δ -hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-caproic acid esters, ω -hydroxyhexyl- γ -hydroxybutyric acid esters, adipic acid (β -hydroxyethyl) ester or terephthalic acid bis(β -hydroxyethyl) ester, can also be used.

25

Di- or polyamines and hydrazides can also be employed as compound (3).

Examples include ethylenediamine, 1,2- and 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, isophoronediamine, an isomer mixture of 2,2,4- and 2,4,4-trimethylhexamethylenediamine, 2-methylpentamethylene-

- 30 diamine, diethylenetriamine, 1,3- and 1,4-xylylenediamine, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-

- 12 -

1,3- and -1,4-xylylenediamine and 4,4-diaminodicyclohexylmethane, dimethylethylenediamine, hydrazine or adipic acid dihydrazide.

Compounds which contain active hydrogen having different reactivity to NCO groups are also suitable as compound (3). Examples include compounds, which also contain secondary amino groups in addition to a primary amino group, or also contain OH groups in addition to an amino group (primary or secondary). Examples of these primary/secondary amines include 3-amino-1-methylaminopropane, 3-amino-1-ethylaminopropane, 3-amino-1-cyclohexylaminopropane or 3-amino-1-methylaminobutane; and alkanolamines, such as N-aminoethylethanolamine, ethanolamine, 3-aminopropanol, neopentanolamine and particularly preferably diethanolamine. When used to prepare component (I), they are employed as chain lengtheners, and when they are used to prepare component (II), they are employed as chain termination.

15

The polyurethane resin can also be prepared from compounds (4), which are chain terminators. These compounds are monofunctional compounds which are reactive with NCO groups, such as monoamines, in particular mono-secondary amines, or monoalcohols. Examples include ethanol, n-butanol, ethylene glycol monobutyl ether, 2-ethylhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, octylamine, laurylamine, stearylamine, isononyloxypentylamine, dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine, N-methylaminopropylamine, diethyl(methyl)aminopropylamine, morpholine, piperidine and substituted derivatives thereof, amide-amines based on diprimary amines and monocarboxylic acids, monoketimines of diprimary amines, e.g. primary/tertiary amines, such as N,N-dimethylaminopropylamine and the like.

20
25

Ionic or potential ionic hydrophilic compounds (5) include all compounds which contain at least one isocyanate-reactive group and at least one functionality, such as -COOY, -SO₃Y, -PO(OY)₂ (Y for example = H, NH₄⁺, metal cation), -NR₂, -NR₃⁺ (R = H, alkyl, aryl), which enter into a pH-dependent dissociation

30

- 13 -

equilibrium on interaction with aqueous media and can be negatively, positively or neutrally charged in this manner. Preferred isocyanate-reactive groups are hydroxyl or amino groups.

- 5 Suitable ionic or potential ionic hydrophilic compounds (5) include mono- and dihydroxycarboxylic acids, mono- and diaminocarboxylic acids, mono- and dihydroxysulfonic acids, mono- and diaminosulfonic acids, and mono- and dihydroxyphosphonic acids or mono- and diaminophosphonic acids and their salts. Examples include dimethylolpropionic acid, dimethylolbutyric acid,
10 hydroxypivalic acid, N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-amino-ethylamino)-ethanesulfonic acid, ethylenediamine-propyl- or -butylsulfonic acid, 1,2- or 1,3-propylenediamine- β -ethylsulfonic acid, malic acid, citric acid, glycolic acid, lactic acid, glycine, alanine, taurine, lysine, 3,5-diaminobenzoic acid, an addition product of IPDI and acrylic acid (EP-A 0 916 647, Example 1) and alkali metal
15 and/or ammonium salts thereof; the adduct of sodium bisulfite on but-2-ene-1,4-diol, polyether-sulfonate, the propoxylated adduct of 2-butenediol and NaHSO₃, e.g. described in DE-A 2 446 440 (page 5-9, formula I-III) and compounds which contain as the hydrophilic structural component units, e.g. amine-based, which can be converted into cationic groups, such as N-methyl-diethanolamine. Cyclohexyl-
20 aminopropanesulfonic acid (CAPS), described e.g. in WO-A 01/88006, can also be used as the compound (5).

- Preferred ionic or potential ionic compounds (5) are those which have carboxyl or carboxylate and/or sulfonate groups and/or ammonium groups. Particularly
25 preferred ionic compounds (5) are those which contain carboxyl and/or sulfonate groups as ionic or potential ionic groups, such as the salts of N-(2-aminoethyl)- β -alanine, 2-(2-amino-ethylamino)-ethanesulfonic acid or the addition product of IPDI and acrylic acid (EP-A 0 916 647, Example 1) and dimethylolpropionic acid.
- 30 Preferred ionic or potential ionic compounds (5) are those which have carboxyl and/or carboxylate groups. Particularly preferred ionic compounds (5) are

- 14 -

dihydroxycarboxylic acids, especially α,α -dimethylolalkanoic acids, such as 2,2-dimethylolacetic acid, 2,2-dimethylolpropionic acid, 2,2-dimethylolbutyric acid, 2,2-dimethylolpentanoic acid or dihydroxysuccinic acid.

- 5 Suitable nonionic hydrophilic compounds (6) include polyoxyalkylene ethers which contain at least one hydroxyl or amino group. These polyethers have a content of 30 wt.% to 100 wt.% of ethylene oxide units.

- Nonionic hydrophilic compounds include monofunctional polyalkylene oxide
 10 polyether alcohols containing an average of 5 to 70, preferably 7 to 55 ethylene oxide units per molecule, such as those prepared in known manner by the alkoxylation of suitable starter molecules (e.g. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38).
- 15 Suitable starter molecules include saturated monoalcohols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, the isomeric pentanols, hexanols, octanols and nonanols, n-decanol, n-dodecanol, n-tetra-decanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, cyclohexanol, the isomeric methyl-cyclohexanols or hydroxymethylcyclohexane, 3-ethyl-3-hydroxy-methyloxetane
 20 or tetrahydrofurfuryl alcohol, diethylene glycol monoalkyl ethers (such as diethylene glycol monobutyl ether), unsaturated alcohols (such as allyl alcohol, 1,1-dimethylallyl alcohol or oleyl alcohol), aromatic alcohols (such as phenol, the isomeric cresols or methoxyphenols), araliphatic alcohols (such as benzyl alcohol, anisyl alcohol or cinnamyl alcohol), secondary monoamines (such as dimethyl-
 25 amine, diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibutylamine, bis-(2-ethylhexyl)-amine, N-methyl- and N-ethylcyclohexylamine or dicyclohexylamine), and heterocyclic secondary amines (such as morpholine, pyrrolidine, piperidine or 1H-pyrazole). Preferred starter molecules are saturated monoalcohols, especially diethylene glycol monobutyl ether.

- 15 -

Alkylene oxides which are suitable for the alkoxylation reaction include ethylene oxide and propylene oxide, which can be employed in the alkoxylation reaction in any desired sequence or in admixture.

- 5 The polyalkylene oxide polyether alcohols are either pure polyethylene oxide polyethers or mixed polyalkylene oxide polyethers, the alkylene oxide units of which contain ethylene oxide units to the extent of at least 30 mol%, preferably to the extent of at least 40 mol%. Preferred nonionic compounds are monofunctional mixed polyalkylene oxide polyethers, which contain at least 40 mol% of ethylene
10 oxide units and not more than 60 mol% of propylene oxide units.

A combination of ionic and nonionic hydrophilic agents (5) and (6) are preferably used for component (I). Combinations of nonionic and anionic hydrophilizing agents are particularly preferred.

15

Preferably, 5 to 45 wt.% component (1), 50 to 90 wt.% component (2), 1 to 30 wt.% of the total of compounds (3) and (4), 0 to 12 wt.% component (5) and 0 to 15 wt.% component (6) are employed, the total of (5) and (6) being 0.1 to 27 wt.% and the total of all the components adding up to 100 wt.%.

20

More preferably, 10 to 40 wt.% component (1), 60 to 85 wt.% component (2), 1 to 25 wt.% of the total of compounds (3) and (4), 0 to 10 wt.% component (5) and 0 to 10 wt.% component (6) are employed, the total of (5) and (6) being 0.1 to 20 wt.% and the total of all the components adding up to 100 wt.%.

25

Most preferably, 15 to 40 wt.% component (1), 60 to 82 wt.% component (2), 1 to 20 wt.% of the total of compounds (3) and (4), 0 to 8 wt.% component (5) and 0 to 10 wt.% component (6) are employed, the total of (5) and (6) being 0.1 to 18 wt.% and the total of all the components adding up to 100 wt.%.

30

- 16 -

Component (II) preferably contains only ionic hydrophilic compounds (5) to provide hydrophilicity.

5 The crosslinkable components (II) can be prepared by conventional processes known in the art. They contain carboxylic acid and/or sulfonic acid groups, preferably carboxylic acid groups, at least a proportion of which can be neutralized, as hydrophilic groups. Water-dilutable polyurethanes prepared from the following structural components are particularly suitable:

10 5 - 50 wt.%, preferably 8 - 30 wt.% polyisocyanates (1),

25 - 90 wt.%, preferably 30 - 85 wt.% of at least one polymeric polyol having a number-average molecular weight of 200 to 8,000 g/mol (2),

15 0 - 20 wt.%, preferably 1 - 15 wt.% of at least one low molecular weight compound of molecular weight 62 - 200 containing two or more hydroxyl and/or amino groups (3),

20 0 - 10 wt.%, preferably 0 wt.% of at least one compound (4) which is mono-functional with respect to the reaction with NCO groups or contains active hydrogens of different reactivity, these units in each case being in terminal positions of the polymer containing urethane groups,

25 1 - 10 wt.%, preferably 2 - 8 wt.% of at least one compound (5) which contains at least two groups which are reactive towards isocyanate groups and at least one group which is capable of anion formation,

0 - 15 wt.% of isocyanate-reactive, nonionic hydrophilic compounds (6),

30 wherein the total of components (1) to (6) adds up to 100 %.

- 17 -

The coating compositions contain components (I) which are employed in the form of their aqueous dispersions. The process for the preparation of the aqueous dispersions (I) can be carried out in one or more stages in a homogeneous or, in the case of the multi-stage reaction, partly in a disperse phase. When the polyaddition of (1) to (6) has been completely or partly carried out, a dispersing, emulsifying or dissolving step takes place. Thereafter, a further polyaddition or modification in a disperse phase is optionally carried out.

For the preparation of the aqueous PU dispersions (I), all the processes known from the prior art, such as the prepolymer mixing process, acetone process or melt dispersing process, can be used. The PU dispersion (I) is preferably prepared by the acetone process.

For the preparation of the PU dispersion (I) by the acetone process, components (2) to (6), which should not contain primary or secondary amino groups, and the polyisocyanate component (1) for the preparation of an isocyanate-functional polyurethane prepolymer are initially introduced into the reaction vessel in their entirety or in part, and optionally diluted with a solvent which is water-miscible but inert towards isocyanate groups and heated up to temperatures in the range from 50 to 120 °C. The catalysts known in polyurethane chemistry can be employed to accelerate the isocyanate addition reaction. Dibutyltin dilaurate is preferred.

Suitable solvents are the known aliphatic, ketone-functional solvents, such as acetone and butanone, which can be added not only at the start of the preparation but optionally also later in portions. Acetone and butanone are preferred.

Any of components (1) to (6) which optionally are not yet added at the start of the reaction are then metered in.

- 18 -

In the preparation of the polyurethane prepolymer, the equivalent ratio of isocyanate groups to groups which are reactive with isocyanate is 1.0 to 3.5, preferably 1.1 to 3.0, and more preferably 1.1 to 2.5.

- 5 The reaction of components (1) to (6) to give a prepolymer is partly or completely carried out, but preferably completely. Polyurethane prepolymers which contain free isocyanate groups are obtained in this way in substance or in solution.

- 10 After or during the preparation of the polyurethane prepolymers, the partial or complete salt formation of the groups having an anionic and/or cationic dispersing action takes place, if this has not yet been carried out in the starting molecules. In the case of anionic groups, bases, such as tertiary amines (e.g. trialkylamines having 1 to 12, preferably 1 to 6 C atoms in each alkyl radical), are employed. Examples include trimethylamine, triethylamine, methyldiethylamine,
15 tripropylamine and diisopropylethylamine. The alkyl radicals can also contain, for example, hydroxyl groups, as in the case of the dialkylmonoalkanol-, alkylodialkanol- and trialkanolamines. Inorganic bases, such as ammonia or sodium hydroxide or potassium hydroxide, can optionally be employed as the neutralizing agent. Triethylamine, triethanolamine, dimethylethanolamine or
20 diisopropylethylamine are preferred.

- Preferably, between 50 and 100 % of the anionic groups are present in neutralized form, more preferably between 70 and 100 %. In the case of cationic groups, sulfuric acid dimethyl ester or succinic acid are employed. If only nonionic
25 hydrophilic compounds (6) with ether groups are used, the neutralization step is omitted. The neutralization can also be carried out simultaneously with the dispersing, such that the dispersing water contains the neutralizing agent.

- Thereafter, in a further step the prepolymer obtained is dissolved with the aid of
30 aliphatic ketones, such as acetone or butanone, if this has not yet or has only partly happened.

- 19 -

Suitable NH_2 - and/or NH -functional components are then reacted with the remaining isocyanate groups. This chain lengthening/termination here can be carried out either in a solvent before the dispersing, during the dispersing step or
5 in water after the dispersing step. Preferably, the chain lengthening is carried out before dispersing the prepolymer in water.

If compounds (5) having NH_2 or NH groups are employed for the chain lengthening, the chain lengthening of the prepolymers is preferably carried out
10 before the dispersing step.

The degree of chain lengthening, that is to say the ratio of equivalents of NCO-reactive groups of the compounds employed for the chain lengthening to free NCO groups of the prepolymer, is between 40 to 150 %, preferably between 70 to
15 120 %, and more preferably between 80 to 120 %.

Aminic components (3), (4) and/or (5) can optionally be employed in the process individually or in mixtures, in water- or solvent-diluted form, and in any sequence of addition.

20

If water or organic solvents are co-used as a diluent, the diluent content is preferably 70 to 95 wt.%.

The preparation of PU dispersion (I) from the chain extended prepolymers is
25 carried out after the chain lengthening. For this, the dissolved and chain-lengthened polyurethane polymer either is introduced into the dispersing water, optionally under severe shear forces, such as vigorous stirring, or the dispersing water is stirred into the prepolymer solutions. Preferably, water is added to the dissolved prepolymer.

30

- 20 -

The solvent still contained in the dispersions after the dispersing step is optionally then removed by distillation. Removal during the dispersing is also possible.

5 The dispersion can be adjusted to be very finely divided, depending on the degree of neutralization and content of ionic groups, so that it practically has the appearance of a solution, but very coarsely divided dispersions, which are also adequately stable, are also possible.

10 The solids content of PU dispersion (I) is between 25 to 65 %, preferably 30 to 60 %, and more preferably between 40 to 60 %.

15 It is also possible to modify aqueous PU dispersions (I) with polyacrylates. For this, an emulsion polymerization of olefinically unsaturated monomers, e.g. esters of (meth)acrylic acid and alcohols having 1 to 18 carbon atoms, styrene, vinyl esters or butadiene, is carried out in these polyurethane dispersions.

20 The coating compositions contain components (II), which are either converted into the aqueous form during their preparation and thus are present as a dispersion or, alternatively are also present as a solution in a water-miscible solvent which is inert to isocyanate groups.

25 Crosslinkable components (II) can be prepared by the processes known in the prior art. They contain carboxylic acid and/or sulfonic acid groups, preferably carboxylic acid groups, at least a proportion of which can be neutralized, as hydrophilic groups.

30 The compounds (2) to (6) can also contain C=C double bonds, which can originate e.g. from long-chain aliphatic carboxylic acids or fatty alcohols. Functionalization with olefinic double bonds is also possible, for example, by incorporation of allylic groups, acrylic acid or methacrylic acid and the esters thereof.

The preparation of crosslinkable components (II) is conventionally carried out by a procedure in which an isocyanate-functional prepolymer is first prepared from compounds (1) to (6), and in a second reaction step an OH- and/or NH-functional polyurethane is obtained by reaction with compounds (3), (4) and (5) in a non-
5 aqueous medium, as described e.g. in EP-A 0 355 682, p. 4, l. 39 - 45. However, the preparation can also be carried out by a procedure in which the polyurethane resin containing OH and/or NH groups is formed directly by reaction of components (1) to (6) in a non-aqueous medium, as described e.g. in EP-A 0 427
10 028, p. 4, l. 54 - p. 5, l. 1.

Compounds (2), which are employed for building up the molecular weight of the prepolymer, can, but do not necessarily have to, be first subjected to a distillation step under reduced pressure. These compounds are preferably distilled
15 continuously in a thin film evaporator at temperatures ≥ 150 °C, preferably at 170 to 230 °C, and more preferably at 180 to 220 °C, under a reduced pressure of ≤ 10 mbar, preferably ≤ 2 mbar, and more preferably ≤ 0.5 mbar. Low molecular weight, non-reactive volatile contents are separated off under these conditions. Volatile contents of 0.2 to 15 wt.%, preferably 0.5 to 10 wt.%, and more
20 preferably 1 to 6 wt.% are separated off during the distillation.

The preparation of the prepolymer is usually carried out at temperatures of 0 ° to 140 °C, depending on the reactivity of the isocyanate employed. Components (1) and (2) are preferably employed at an NCO/OH equivalent ratio of 0.5 to
25 0.99/1, preferably 0.55 to 0.95/1 and more preferably 0.57 to 0.9/1.

To accelerate the urethanization reaction, suitable known catalysts for accelerating the NCO/OH reaction can be employed. Examples include tertiary amines, such as triethylamine or diazobicyclooctane; organotin compounds, such as dibutyltin
30 oxide, dibutyltin dilaurate or tin bis(2-ethylhexanoate); or other organometallic compounds.

- 22 -

The prepolymer preparation is preferably carried out in the presence of solvents which are inert to isocyanate groups. Suitable solvents, which are compatible with water, include ethers, ketones and esters as well as N-methylpyrrolidone.

- 5 The amount of this solvent preferably does not exceed 30 wt.% and more preferably is in the range from 10 to 25 wt.%, based on the total weight of polyurethane resin and solvent.

- 10 At least a proportion of the acid groups incorporated in the prepolymer are neutralized. This can take place during or also after the preparation of the prepolymer, but also during or after dispersing in water, by addition of suitable neutralizing agents (see previously described PU dispersion (I)). An example is dimethylethanolamine, which preferably serves as the neutralizing agent. The neutralizing agent is usually employed in a molar ratio to the acid groups of the
15 prepolymer of 0.3:1 to 1.3:1, preferably 0.4:1 to 1:1.

The neutralization step is preferably carried out after the preparation of the prepolymer at temperatures of 0 to 80 °C, preferably 40 to 80 °C.

- 20 The hydroxy- and/or amino-functional polyurethane is then converted into an aqueous dispersion by addition of water or by introducing into water.

- The resins of the PU polymers (II) have a number-average molecular weight M_n of 1,000 to 30,000, preferably 1,500 to 10,000; an acid number of 10 to 80,
25 preferably 15 to 40 mg KOH/g; and an OH content of 0.5 to 6 wt.%, preferably 1.0 to 4 wt.%.

PU dispersions (I) and (II) can contain, as a further component (7), antioxidants, light stabilizers and/or other additives.

- 23 -

- Light stabilizers and antioxidants (7) which can optionally be used include the additives which are known for polyurethanes and polyurethane dispersions and are described, for example, in "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996) and "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997). The PU dispersions can also contain all the additives known for PU dispersions, such as emulsifiers, defoamers and thickeners, fillers, plasticizers, pigments, carbon black and silica sols and dispersions of aluminium, clay or asbestos.
- 10 The coating compositions can also contain crosslinking agents (III). Both one-component coating compositions and two-component coating compositions can be prepared, depending on the choice of the crosslinking agent. One-component coatings in the context of the present invention are understood as meaning coating compositions in which the binder component and crosslinking component can be
- 15 stored together without a crosslinking action taking place to an extent which is noticeable or harmful for the later application. The crosslinking reaction takes place only on application, after activation of the crosslinking agent. This activation can be effected e.g. by an increase in temperature. Two-component coating compositions in the context of the present invention are understood as
- 20 meaning coating compositions in which the binder component and crosslinking component must be stored in separate vessels because of their high reactivity. The two components are mixed only shortly before application, and then in general react without additional activation. However, catalysts can also be employed or higher temperatures used to accelerate the crosslinking reaction.
- 25 Suitable crosslinking agents (III) include blocked or unblocked polyisocyanate crosslinking agents, amide- and amine-formaldehyde resins, phenolic resins, aldehyde and ketone resins (such as phenol-formaldehyde resins), resols, furan resins, urea resins, carbamic acid ester resins, triazine resins, melamine resins,

- 24 -

benzoguanamine resins, cyanamide resins and aniline resins, such as those described in "Lackkunstharze", H. Wagner, H. F. Sarx, Carl Hanser Verlag Munich, 1971. Polyisocyanates are preferred.

- 5 Polyisocyanates having free isocyanate groups are especially preferred as crosslinking component (III), since the aqueous polyurethane coatings obtained display a particularly high level of coating properties. Suitable crosslinking agents (III) include 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane, hexamethylene-diisocyanate, 1,4-diisocyanatocyclohexane or bis-(4-
- 10 isocyanatocyclohexane)-methane or 1,3-(bis-2-isocyanatoprop-2-yl)-benzene, or polyisocyanate adducts such as those prepared from hexamethylene-diisocyanate, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane or bis-(4-isocyanatocyclohexane)-methane which contain uretdione, biuret, isocyanurate or iminoxadiazinedione groups, and polyisocyanate adducts which contain urethane
- 15 groups and are prepared from 2,4- and/or 2,6-diisocyanatotoluene or 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexane and low molecular weight polyhydroxy compounds, such as trimethylolpropane, the isomeric propanediols or butanediols or mixtures of such polyhydroxy compounds.
- 20 Two-component coating compositions can also be employed.

The compounds containing free isocyanate groups can optionally be converted by reaction with so-called blocking agents into less reactive derivatives, which then react only after activation, for example at higher temperatures. Suitable blocking

25 agents for these polyisocyanates include monohydric alcohols, such as methanol, ethanol, butanol, hexanol, cyclohexanol and benzyl alcohol; oximes such as acetoxime, methyl ethyl ketoxime and cyclohexanone oxime; lactams such as ϵ -caprolactam; phenols; amines such as diisopropylamine or dibutylamine; dimethylpyrazole; triazole; malonic acid dimethyl ester, malonic acid diethyl ester

30 or malonic acid dibutyl ester.

- 25 -

The use of low-viscosity, hydrophobic or hydrophilic polyisocyanates having free isocyanate groups based on aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic and/or aromatic isocyanates, preferably aliphatic or cycloaliphatic isocyanates, is very particularly preferred, since a particularly high level of resistance of the coating can be
5 achieved in this way. These polyisocyanates in general have a viscosity at 23 °C of 10 to 3,500 mPas.

If necessary, the polyisocyanates can be employed in admixture with small amounts of inert solvents in order to lower the viscosity to a value within the
10 range mentioned. Triisocyanatononane can also be employed in component (III), by itself or in mixtures.

Components (I) and (II) are in general sufficiently hydrophilic, so that the dispersibility of even hydrophobic crosslinking agents as component (III) is
15 ensured. If desired, however, additional external emulsifiers, which are known, can also be added. However, water-soluble or dispersible polyisocyanates, such as those modified to contain carboxylate, sulfonate and/or polyethylene oxide groups and/or polyethylene oxide/polypropylene oxide groups, can also be employed as component (III). The use of mixtures of various crosslinking agents of the
20 abovementioned type in component (III) is also possible.

Polymers which are dispersible, emulsifiable or soluble in water and differ from the constituents of components (I) to (III) are suitable as the film-forming resins of component (IV). Examples of these are polyesters optionally containing
25 epoxide groups, polyurethanes, acrylic polymers, vinyl polymers such as polyvinyl acetate, polyurethane dispersions, polyacrylate dispersions, polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions, polyvinyl ether or polyvinyl ester dispersions and polystyrene or polyacrylonitrile dispersions. The solids content of the film-forming resins of component (IV) is preferably 10 to 100 wt.%, more
30 preferably 30 to 100 wt.%.

- 26 -

PU polymers (I) and PU polymers (II) are dispersed in water and mixed with the crosslinking agent (III) and optionally with film-forming resins (IV).

5 It is also possible for PU polymers (II) to be in the form of a solution in a solvent which is water-miscible and inert towards isocyanate groups and to be transferred into the aqueous phase by introducing it into PU dispersion (I) and then mixed with the crosslinking agent (III) and optionally with the film-forming resins (IV).

10 The ratio of the crosslinking agent (II) to the compounds which are reactive with it of components (II) and optionally (IV) is chosen such that the equivalent ratio of groups from (II) and (IV) which are reactive towards the crosslinking agent (e.g. OH groups) to the reactive groups of the crosslinking agent (in the case of isocyanates, NCO groups) is 0.5:1.0 to 3.5:1.0, preferably 1.0:1.0 to 3.0:1.0 and more preferably 1.0:1.0 to 2.5:1.0.

15 The mixture of components (I), (II) and (IV) preferably contains 5 to 95 wt.%, particularly preferably 25 to 75 wt.% of component (II), where the amounts of (I) and (IV) are chosen such that the total amounts of (I), (II) and (IV) add up to 100 wt.%.

20 The coating compositions can contain conventional coating additives such as defoamers, thickeners, pigments, dispersing auxiliaries, matting agents, catalysts, skin prevention agents, antisetling agents and/or emulsifiers, as well as additives which intensify the desired soft feel effect. The time during the preparation of the
25 coating compositions when the additives are incorporated is not critical.

Curing is conventionally carried out at temperatures between room temperature and 130 °C. In this context, the two-component technology with non-blocked polyisocyanates as crosslinking agents allows the use of comparatively low curing
30 temperatures in the abovementioned range.

- 27 -

The production of the coating on the carrier film can take place by the various spraying processes, such as, for example, the compressed air, airless or electrostatic spraying process, using one- or optionally two-component spraying equipment. However, the coating compositions can also be applied by other
5 methods, for example by brushing, rolling, dipping or knife-coating.

In order to coat part regions on the film, e.g. screen printing is preferably employed. The layer thicknesses can be between 2 micrometres and 100 micrometres, preferably between 5 and 75 μm , and more preferably between
10 5 and 50 μm .

For the production of the composite films, conventional films of plastic, e.g. PET, polycarbonate, PMMA or polysulfone, can be employed as the carrier layer. The films can optionally be pretreated by processes such as corona treatment. The
15 films preferably have thicknesses of between 2 and 2,000 micrometers. Carrier layers of polycarbonate and polycarbonate blends are preferably used. The carrier films can also be composite films of several layers of plastic.

All polycarbonates which are known or commercially obtainable are suitable as
20 the carrier film. The polycarbonates which are suitable as the carrier film preferably have a molecular weight in the range from 10,000 to 60,000 g/mol. They are obtainable e.g. in accordance with the processes of DE-B-1 300 266 by interfacial polycondensation or in accordance with the process of DE-A-1 495 730 by reaction of diphenyl carbonate with bisphenols. The preferred bisphenol is
25 2,2-di(4-hydroxyphenyl)propane, generally referred to as bisphenol A.

Other suitable aromatic dihydroxy compounds can also be used, such as 2,2-di (4-hydroxyphenyl)pentane, 1,6-dihydroxynaphthalene, 4,4'-dihydroxydiphenyl- sulfane, 4,4'-dihydroxydiphenyl ether, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone, 4,4'-
30 dihydroxydiphenylmethane, 1,1-di(4-hydroxyphenyl)ethane, 4,4'-dihydroxy- diphenyl- or dihydroxydiphenylcycloalkanes, preferably

- 28 -

dihydroxydiphenylcyclohexanes or dihydroxycyclopentanes, as well as mixtures of these dihydroxy compounds.

Polycarbonates, which are particularly suitable as the carrier film, are those which
5 contain units derived from esters of resorcinol or alkylresorcinols, such as those described, for example, in WO 00/15718 or WO 00/26274. These polycarbonates are marketed, for example, by General Electric Company under the brand name Sollex®.

10 In addition to these carrier films, blends or mixtures of plastics can also be employed. Blends of polycarbonate and polyesters, e.g. polybutylene terephthalate or polyethylene terephthalate, and polyesters of cyclohexanedicarboxylic acid and cyclohexanedimethanol, have proved to be particularly advantageous. Such products are marketed under the names Bayfol®
15 by Bayer MaterialScience AG or Xylex® by General Electric Company.

Copolycarbonates according to US-A 3 737 409 can also be used. Copolycarbonates based on bisphenol A and di-(3,5-dimethyldihydroxyphenyl) sulfone, which are distinguished by a high heat distortion point, are of particular interest.

20 It is also possible to employ mixtures of different polycarbonates.

Impact-resistant PMMA is a polymethyl methacrylate which has been given impact resistance by suitable additives and is preferably employed. Suitable impact-modified PMMA's are described, for example, by M. Stickler, T. Rhein in
25 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry vol. A 21, pages 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, and H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992.

All the known processes, for example by adapter or co-extrusion or laminating of
30 layers on one another, are suitable for the production of the carrier film. The carrier film can also be cast from solution.

The surface of the carrier film can be shiny, structured or matted.

Suitable back-injecting, back-casting or back-pressing plastics include all the
5 known thermoplastic polymeric materials. Suitable materials include
thermoplastic polymers, such as polyolefins, e.g. polyethylene or polypropylene;
polyesters, e.g. polybutylene terephthalate (PBT) and polyethylene terephthalate
(PET); polycycloolefins; poly(meth)acrylates; polyamides; polycarbonates;
polyurethanes; polyacetals, e.g. polyoxymethylene (POM); polystyrenes;
10 polyphenylene ethers; polysulfones; polyether sulfones; polyether ketones; styrene
(co)polymers; or mixtures of these polymers.

Particularly suitable polycarbonates are bisphenol A and TMC-bisphenol
polycarbonates. Preferred polymer mixtures comprise polycarbonate and
15 polybutylene terephthalate or polycarbonate and ABS polymer.

Because of the very good forming properties and the good adhesion as well as the
good stretching properties of the soft touch layer in the composite film, not only
level-shaped, i.e. substantially flat, or shell-shaped moldings, but also those
20 having indentations and shapings, including perpendicular shapings or depressions
(such as mobile phone keypads) can be produced. The good surface properties
accompanying the composite films are also accessible in the case of composite
moldings having a demanding geometry.

25 The composite moldings according to the invention are used in
telecommunications equipment and in vehicle, ship and aircraft construction.

The invention is to be explained in more detail with the aid of the following
examples.

- 30 -

EXAMPLES

Films employed:

- 5 Bayfol® CR 6-2: 375 µm thick extruded film from Bayer MaterialScience AG made from a polycarbonate blend

Materials employed for the soft touch coating:

10 **Component 1:**

Bayhydrol® PR 240:

- Aliphatic, anionic hydrophilic PU dispersion free from hydroxyl groups and
15 having a solids content of 40 % and an average particle size of 100-300 nm from Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Bayhydrol® XP 2419:

- 20 Aliphatic, anionic hydrophilic PU dispersion free from hydroxyl groups and having a solids content of 50 % from Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Component II:

25

Bayhydrol® XP 2429:

- Aliphatic, hydroxy-functional polyester-polyurethane dispersion having a solids content of 55 %, OH content approx. 0.8 % from Bayer MaterialScience AG,
30 Leverkusen, DE.

- 31 -

Bayhydrol® VP LS 2058:

- Aqueous, hydroxy-functional polyacrylate dispersion having a solids content of approx. 42 %, OH content approx. 2 % from Bayer MaterialScience AG,
5 Leverkusen, DE.

Bayhydrol® A 145:

- Water-dilutable, OH-functional polyacrylate dispersion having a solids content of
10 approx. 45 %, OH content, based on the solid resin, approx. 3.3 % from Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Bayhydrol® PT 241:

- 15 Hydroxy-functional polyester-polyurethane dispersion having a solids content of approx. 41 %, OH content, based on the solid resin, approx. 2.5 % from Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Component III:

- 20 Bayhydur® 3100:

- Hydrophilic, aliphatic polyisocyanate based on hexamethylene-diisocyanate (HDI) having an isocyanate content of 17.4 % from Bayer MaterialScience AG,
Leverkusen, DE

25

Additives:

- BYK 348: wetting agent (BYK-Chemie, Wesel, DE)
- Tego-Wet KL 245: flow additive, 50 % strength in water (Tegochemie, Essen,
30 DE)

- 32 -

	Aquacer 535:	wax emulsion (BYK-Chemie, Wesel, DE)
	Defoamer DNE:	defoamer (K. Obermeyer, Bad Berleburg, DE)
5	Sillitin Z 86:	filler (Hoffmann & Söhne, Neuburg, DE)
	Pergopak M 3:	filler, matting agent (Martinswerk, Bergheim, DE)
	Talcum IT extra:	matting agent (Norwegian Talc, Frankfurt, DE)
10	Bayferrox [®]	colored pigment (black) (Bayer AG, Leverkusen, DE)
	OK 412:	matting agent (Degussa, Frankfurt, DE)
15	MPA:	1-methoxy-2-propyl acetate

- 33 -

Table 1: Coating compositions employed in Examples 1 to 6 (Example 1 and 2: soft touch coatings according to the invention, Examples 3 to 6: comparison examples); clear coating compositions

Example	1	2	3	4	5	6
Component I:						
Bayhydrol [®] PR 240	38.2	-	-	-	-	-
Bayhydrol [®] XP 2419	-	33.5	-	-	-	-
Component II:						
Bayhydrol [®] XP 2429	28.2	30.6	53.8	-	-	-
Bayhydrol [®] VP LS 2058	-	-	-	46.6	-	-
Bayhydrol [®] A 145	-	-	-	-	51.3	-
Bayhydrol [®] PT 241	-	-	-	-	-	58.1
Water, demineralized	14.2	15.3	19.5	12.2	13.0	11.4
Defoamer DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Tegowet KL 245	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Aquacer 535	1.4	1.5	1.7	1.7	1.6	1.6
Sillitin Z 86	3.3	3.6	3.9	3.9	3.7	3.6
Pergopak M3	5.0	5.4	5.8	5.9	5.5	5.5
OK 412	1.7	1.8	1.9	2.0	1.8	1.8
Component III:						
Curing agent: Bayhydur [®] 3100 75 % MPA	6.4	6.9	12.2	26.5	21.9	16.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH ratio	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Solids content	~50	~50	~50	~50	~50	~50
Application parameters	Air pressure: 3 bar; nozzle size: 1.4; Drying: 10' RT + 30' 80 °C + 16 h 60 °C					

5

All the amounts stated are in per cent by weight.

The stock coating composition (components (I) and (II) and the additives) was prepared, after predispersing, by grinding via a laboratory shaker. The temperature of the dispersion did exceed 40 °C. OK 412 was than stirred in for approx. 10 min. After the crosslinking, the coating system was adjusted to a flow time of approx. 30 s (addition of water; DIN ISO 2431, 5 mm nozzle), sprayed conventionally in one layer on to the rough side of the film Bayfol[®] CR 6-2 and

10

- 34 -

dried under the following drying conditions: evaporation in air at RT for 10 min, 30 min at 80 °C and 16 h at 60 °C (aging).

The coating layer thickness was between 30 and 40 µm.

5

The films coated with coating were then tested for various properties. The results are shown in the following Tables 2 and 3.

Table 2: Test results of the Bayfol® CR 6-2 films coated with coatings 1-6

Example	Visual impression and haptic properties¹	Gloss 60°²	Resistance to solvents (1 min static)³ in EtAc / MPA / X EtOH / SP / H₂O	Crockmeter test⁴ - / + ethanol strokes, dynamic
1 (inv.)	flawless 1	3.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 20
2 (inv.)	flawless 2	3.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 15
3 (comp.)	flawless 2-3	1.2	4 / 2 / 1 2 / 1 / 0	> 100 / 20
4 (comp.)	Flawless 5	1.3	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 20
5 (comp.)	flawless 5	2.6	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 100
6 (comp.)	flawless 5	0.9	1 / 1 / 1 0 / 1 / 0	> 100 / 20

10 EtAc = ethyl acetate, MPA = 1-methoxy-2-propyl acetate, X = xylene, EtOH = ethanol, SP = super-grade petrol

- 35 -

Thermoformability by means of high pressure forming

The Bayfol® 6-2 films coated according to Examples 1 to 6 were shaped in accordance with DE-A 38 40 542. The experiments were carried out on a high pressure forming installation from HDVF Kunststoffmaschinen GmbH, model SAMK 360. A heating-ventilation diaphragm was used as the forming mold for the back-injection experiments. The forming parameters were chosen as follows: heating rate 13 sec, heating field setting 240°C-280°C, mold temperature 100°C, forming pressure 120 bar. The formed films were stamped out according to shape. The adhesion, the cracking and white discoloration of the coatings after the forming were evaluated visually.

Table 3: Test results of the Bayfol® CR 6-2 films coated with coatings 1-6

Example	Pendulum hardness ⁵ [s]	Thermoforming properties ⁶ at 12 s heating rate mold: 2 diaphragms
1 (inv.)	43	0-1
2 (inv.)	28	0-1
3 (comp.)	48	3
4 (comp.)	39	5
5 (comp.)	74	5
6 (comp.)	20	5

15

¹ Haptic properties; numerical value: 0 (very good), 1 (good), 2 (satisfactory), 3 and 4 (no longer adequate), 5 (poor)

² Gloss

- 36 -

- ³ Contact with a cottonwool pad (1 min at RT): 0 (no damage) - 5 (coating destroyed)
- ⁴ Crockmeter Atlas CM6: number of strokes until a discoloration of the linen cloth used is visible; - = dry cloth, + = cloth soaked with ethanol
- 5 ⁵ König pendulum hardness in accordance with DIN EN ISO 1522
- ⁶ Numerical value: 0 (very good), 1 (good), 2 (satisfactory), 3 and 4 (no longer adequate), 5 (poor)
- 0 (no cracking)
- 1 (slight cracking)
- 10 2 (cracking)
- 3 (more severe cracking)
- 4 (severe cracking)
- 5 (very severe cracking over most of the area)
- 15 The results listed in Tables 2 and 3 demonstrate that very good thermoformabilities of the coated film can be obtained only with the soft touch clear coatings employed according to the invention (Examples 1 and 2).
- Table 4:** Coating compositions employed in Examples 7 to 12 (Example 7 and 8: soft touch coatings according to the invention, Examples 9 to 12: comparison examples); pigmented one-layer top coating systems (black)
- 20

- 37 -

Table 4

Example	7	8	9	10	11	12
Component I:						
Bayhydrol [®] PR 240	28.3	-	-	-	-	-
Bayhydrol [®] XP 2419	-	27.5	-	-	-	-
Component II:						
Bayhydrol [®] XP 2429	20.6	25.0	37.8	-	-	-
Bayhydrol [®] VP LS 2058	-	-	-	33.3	-	-
Bayhydrol [®] VP A 145	-	-	-	-	38.8	-
Bayhydrol [®] PT 241	-	-	-	-	-	45.0
Water, demineralised	26.5	17.5	31.0	24.6	21.6	18.8
Defoamer DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
Tegowet KL 245	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aquacer 535	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
Sillitin Z 86	2.4	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8
Pergopak M3	3.6	4.4	4.1	4.2	4.2	4.2
Talc IT extra	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
Bayferrox [®] 318 M	9.6	11.7	10.9	11.3	11.2	11.3
OK 412	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
Component III:						
Curing agent: Bayhydur [®] 3100 75 % MPA	4.7	5.7	8.6	18.9	16.5	13.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH ratio	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Solids content	~55	~55	~55	~55	~55	~55
Application	Air pressure: 3 bar; nozzle size: 1.4; Drying: 10' RT + 30' 80 °C + 16 h 60 °C					

All the amounts stated are in per cent by weight.

- 38 -

The stock coating composition was prepared, after predispersing, by grinding via a laboratory shaker. The temperature of the dispersion did not exceed 40 °C.

OK 412 was then stirred in for approx. 10 min. After the crosslinking, the coating
5 system was adjusted to a flow time of approx. 30 s by addition of water (DIN ISO 2431, 5 mm nozzle), sprayed conventionally in one layer on to the rough side of the film Bayfol® CR 6-2 and dried under the following drying conditions: evaporation in air at RT for 10 min, 30 min at 80 °C and 16 h at 60 °C (ageing).

10 The coating layer thickness was between 30 and 40 µm.

The films coated with coating were then tested for various properties. The results are shown in the following Tables 5 and 6.

- 39 -

Table 5: Test results of the Bayfol® CR 6-2 films coated with coatings 7-12

Example	Visual impression and haptic properties¹	Gloss 60°²	Resistance to solvents (1 min static)³ in EtAc / MPA / X EtOH / SP / H₂O	Crockmeter test⁴ - / + ethanol strokes, dynamic
7 (inv.)	slightly perforated 1	1.6	5 / 4 / 5 2 / 4 / 0	> 100 / 20
8 (inv.)	slightly perforated 2	1.7	4 / 4 / 4 3 / 3 / 0	> 100 / 10
9 (comp.)	slightly perforated 2-3	0.5	4 / 3 / 3 2 / 2 / 0	> 100 / 15
10 (comp.)	flawless 5	0.6	1 / 0 / 1 1 / 1 / 0	80 / 10
11 (comp.)	flawless 5	0.7	1 / 0 / 0 1 / 0 / 0	50 / 80
12 (comp.)	flawless 5	0.3	2 / 0 / 0 1 / 1 / 0	> 100 / 15

Thermoformability by means of high pressure forming

5

The Bayfol® 6-2 films coated according to Examples 7 to 12 were formed in accordance with DE-A 38 40 542. The experiments were carried out on a high pressure forming installation from HDVF Kunststoffmaschinen GmbH, model SAMK 360. A heating-ventilation diaphragm was used as the forming mold for the back-injection experiments. The forming parameters were chosen as follows:

10

- 40 -

heating rate 13 sec, heating field setting 240 °C-280 °C, mold temperature 100 °C, forming pressure 120 bar. The formed films were stamped out according to shape. The adhesion, the cracking and white discoloration of the coatings after the forming were evaluated visually.

5

Table 6: Test results of the Bayfol® CR 6-2 films coated with coatings 7-12

Example	Pendulum hardness ⁵ [s]	Thermoforming properties ⁶ at 12 s heating rate mold: 2 diaphragms
7 (inv.)	45	0-1
8 (inv.)	29	1
9 (comp.)	42	3
10 (comp.)	45	5
11 (comp.)	73	5
12 (comp.)	22	4

The results listed in Tables 5 and 6 demonstrate that very good

10 thermoformabilities of the coated film can be obtained only with the specific pigmented soft touch coatings according to the invention (Examples 7 and 8).

Example 13: Application by means of screen printing

15 The stock coating composition corresponding to experiments 1 to 12 was prepared, after predispersing, by grinding via a laboratory shaker. The temperature of the dispersion did not exceed 40 °C. OK 412 was then stirred in for approx. 10 min. After the crosslinking with Bayhydur® 3100, the coating system was mixed with Borchigel I 75 (25 % in water; thickener from Borchers)

by means of a glass rod. Thereafter, it was printed on to the rough side of Bayfol® CR by means of screen printing and the film was stored at room temperature for 10 minutes. The film was then dried at 65 °C in a tunnel dryer at 2 m / min.

- 5 The coating layer thickness was approx. 10 µm.

Evaluation: The films printed with the soft touch coatings of Examples 1, 2, 7 and 8 had a pleasant handle and could be formed under pressure (HPF) without white fracture and cracking.

10

Example 14: Suitability for back-injecting

The stamped-out, formed and coated films were laid in the opened injection mold such that the side of the formed film from Examples 1 to 12 coated with soft touch
15 coating lay opposite the injection point of the thermoplastic. The film was fixed in the mold by electrostatic charging. After the mold was closed, bisphenol A polycarbonate having a rel. viscosity of 1.3 (measured in methylene chloride at 20 °C and a concentration of 0.5 g/100 cl) was injected in. The total thickness of the finished component was 6 mm.

20

Evaluation: After the back-injection, the composite moldings coated with the soft touch coating showed no shiny areas. The regions of the back-injected composite film formed with small radii also showed homogeneous matting over the entire area and had a pleasant handle.

25

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A composite plastic molding comprising
 - 5 A) a thermoplastically formable, heat-resistant composite film comprising
 - A1) a carrier film of a thermoplastic resin and
 - A2) a coating of a soft touch coating on one side of the carrier film
 - 10 (A1) , and
 - B) a thermoplastic layer on the side of the carrier film (A1) facing away from the soft touch coating,
- 15 wherein the soft touch coating (A2) is obtained from a composition comprising
 - i) a polyurethane and/or a polyurethane-urea which is free from hydroxyl and/or amine groups,
 - 20 ii) an ionically modified polyurethane and/or polyurethane-urea which contains hydroxyl and/or amine groups,
 - iii) at least one crosslinking agent,
 - 25 iv) optionally a film-forming resin and
 - v) optionally an additive.
2. A process for the production of the composite plastic molding of
- 30 Claim 1 which comprises

- 43 -

- I) introducing a thermoplastically formable, heat-resistant composite film (A) of a carrier film (A1) of a thermoplastic resin and a coating (A2) of a soft touch coating on one side of the carrier film (A1) into a mold and
- 5 II) back-injecting, back-pressing, back-casting or back-foaming composite film A) with a thermoplastic resin on the side facing away from the soft touch coating,
- wherein the soft touch coating is obtained from a composition comprising
- 10 i) a polyurethane and/or polyurethane-urea which is free from hydroxyl and/or amine groups,
- ii) an ionically modified polyurethane and/or polyurethane-urea which contains hydroxyl and/or amine groups,
- 15 iii) at least one crosslinking agent,
- iv) optionally a film-forming resin and
- 20 v) optionally an additive.

3. Telecommunications equipment, a motor vehicle, a ship or an aircraft containing the composite plastic molding of Claim 1.

**FORMABLE COMPOSITE FILMS OF PLASTIC AND COMPOSITE
ELEMENTS OF PLASTIC COATED WITH SOFT TOUCH COATING,
AND THE PRODUCTION THEREOF**

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to composite plastic moldings containing

- A) a thermoplastically formable, heat-resistant composite film having
 - A1) a carrier film of a thermoplastic resin and
 - A2) a layer of a heat-resistant soft touch coating on one side of the carrier film (A1) and
- B) a thermoplastic layer on the side of the carrier film (A1) facing away from the soft touch coating,

wherein the soft touch coating (A2) is obtained from a composition containing

- i) polyurethanes and/or polyurethane-ureas which are free from hydroxyl and/or amine groups,
- ii) ionically modified polyurethanes and/or polyurethane-ureas which contain hydroxyl and/or amine groups,
- iii) at least one crosslinking agent,
- iv) optionally film-forming resins other than A1) or A2), and
- v) optionally additives.

The present invention also relates to a process for the production of these composite moldings and their use in telecommunications equipment and in vehicle, ship and aircraft construction.