

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5752045号  
(P5752045)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月29日(2015.5.29)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 175/06	(2006.01) C09D 175/06
C09D 7/12	(2006.01) C09D 7/12
C09D 167/00	(2006.01) C09D 167/00
C09D 133/14	(2006.01) C09D 133/14
B05D 7/24	(2006.01) B05D 7/24

301U  
請求項の数 13 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-541324 (P2011-541324)
(86) (22) 出願日	平成21年12月8日 (2009.12.8)
(65) 公表番号	特表2012-512298 (P2012-512298A)
(43) 公表日	平成24年5月31日 (2012.5.31)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2009/066614
(87) 國際公開番号	W02010/069818
(87) 國際公開日	平成22年6月24日 (2010.6.24)
審査請求日	平成24年12月5日 (2012.12.5)
(31) 優先権主張番号	08172008.8
(32) 優先日	平成20年12月17日 (2008.12.17)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf en, Germany
(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】速乾性の被覆材料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

構成成分として

(A) 少なくとも 1 つのモノマーイソシアネートの反応によって得られる、少なくとも 1 つのポリイソシアネート、

(B) 少なくとも 1 つのヒドロキシ基含有ポリ(メタ)アクリレートポリオール、

(C) 少なくとも 1 つの超分岐ポリエステルポリオールであって、

- 少なくとも 1 つのジカルボン酸  $A_2$  又はその誘導体、- 任意に少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸  $A_x$  ( $x < 3$ ) 又はその誘導体及び- 少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール  $B_y$  ( $y < 3$ )

、並びに

- 任意に少なくとも 1 つのジオール  $B_2$ 

の重縮合によって得られるか又は

- 少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸  $A_x$  ( $x < 3$ )

又はその誘導体

- 任意に少なくとも 1 つのジカルボン酸  $A_2$  又はその誘導体及び- 少なくとも 1 つのジオール  $B_2$  、並びに- 任意に少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール  $B_y$  ( $y < 3$ )

3 )

10

20

3 )

の重縮合によって得られる該( C )少なくとも 1 つの超分岐ポリエステルポリオール、及び

( D )その表面が少なくともモノアルコキシリ化されたシリル化合物( S )で変性されている 5 ~ 1 5 0 nm のサイズのシリケート粒子

を含有する二成分ポリウレタン被覆材料であって、その際、被覆材料は、成分( A )、( B )及び( C )を混合することによって得られ、超分岐ポリエステルポリオール( C )の酸価は 5 ~ 1 0 0 mg KOH / g であり、かつ前記ジカルボン酸 A<sub>2</sub> は、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン - , - - ジカルボン酸、ドデカン - , - - ジカルボン酸、シス - 及びトランス - シクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸、シス - 及びトランス - シクロヘキサン - 1 , 3 - ジカルボン酸、シス - 及びトランス - シクロヘキサン - 1 , 4 - ジカルボン酸、シス - 及びトランス - シクロヘキサン - 1 , 3 - ジカルボン酸並びに芳香族ジカルボン酸から選択される、二成分ポリウレタン被覆材料。

【請求項 2】

前記ポリイソシアネート( A )が、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、ビウレット、ウレタン及びアロファネートから成る群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 記載の被覆材料。

【請求項 3】

前記モノマーイソシアネートが、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1 , 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及び4 , 4' - ジ(イソシアナトシクロヘキシリ)メタン又は2 , 4' - ジ(イソシアナトシクロヘキシリ)メタンから成る群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の被覆材料。

【請求項 4】

前記ポリ(メタ)アクリレートポリオール( B )が、5 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の分子量 M<sub>n</sub> (数平均)を有することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 5】

前記ポリ(メタ)アクリレートポリオール( B )が、DIN EN ISO 3682 に従って 2 0 0 mg KOH / gまでの酸価を有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 6】

前記ポリエステルポリオール( C )が、DIN 53240 Part 2 に従って 6 0 0 mg KOH / gまでの酸価及び OH 値の合計を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 7】

前記シリル化合物( S )が、式

( R<sup>1</sup> - O - )<sub>n</sub> - Si - R<sup>2</sup><sub>(4-n)</sub>

[式中、

R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルを表し、

R<sup>2</sup> は、1 ~ 2 0 個の炭素原子を包含する有機基を表し、かつ

n は、1 ~ 3 の整数を表す] の化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 8】

前記基 R<sup>1</sup> が C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキルであることを特徴とする、請求項 7 記載の被覆材料。

【請求項 9】

前記 n が 3 を表すことを特徴とする、請求項 7 記載の被覆材料。

【請求項 10】

R<sup>2</sup> が、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> - アリール及び C<sub>5</sub> ~ C<sub>12</sub> - シクロアルキルか

10

20

30

40

50

ら成る群から選択されていることを特徴とする、請求項 7 記載の被覆材料。

【請求項 1 1】

(S) が、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランから成る群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 1\_0 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1\_1 までのいずれか 1 項において定義される成分 (A)、(B) 及び (C) を、(A) 中のイソシアネート基対 (B) 及び (C) 中のイソシアネートに対して反応性の基のモル比 0.1 : 1 ~ 10 : 1 で互いに混合し、その際、場合によっては、他の塗料構成成分を混入してよく、引き続き基材に施与することを特徴とする、基材を被覆するための方法。

10

【請求項 1 3】

建築物の一部を被覆するための、大型車両及び航空機及び工業的な用途、農業分野及び建築分野における多用途車、化粧塗膜、橋、建築物、送電塔、タンク、コンテナ、パイプライン、発電所、化学プラント、船舶、クレーン、支柱、矢板壁、計器類、パイプ、フィッティング、法兰ジ、カップリング、ホール、屋根及び構造用鋼、家具、窓、扉、寄せ木張りの床の被覆、缶塗装及びコイル塗装のための、床仕上げ材、パーキングデッキ用の、又は OEM 及び補修適用としての自動車塗装における、請求項 1 から 1\_1 までのいずれか 1 項記載の被覆材料の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、速乾性の二成分ポリウレタン被覆材料、該被覆材料の製造方法及び該被覆材料の使用に関する。

【0002】

二成分ポリウレタン被覆材料は、広く普及しており、例えば、自動車産業における塗装のために用いられる。この種の塗膜には、なかでも、耐引撃性、柔軟性及び硬度に関する高い要求が課せられる。

30

【0003】

塗装に際しての処理には、迅速な乾燥が不可欠である。なぜなら、これは塗装された基材の加工を速めることを可能にするからである。

【0004】

被覆材料に、耐引撃性を高めるためにナノ粒状シリケート粒子を加えることは公知である。

【0005】

整理番号 PCT/EP2008/056270 を有する国際出願から、ナノ粒状シリケートを、それがより被覆材料中に混入されることができるよう変性することが公知である。その際、該シリケート表面には、被覆材料中に反応によって導入される官能基がもたらされる。

40

【0006】

そのようにして得られた被覆材料は、その乾燥特性に関して特別な性質を示さない。

【0007】

WO2007/146353A2 は、分岐又は超分岐オリゴマーにより被覆材料中にナノ粒状シリケート粒子を分散させることを記載する。

【0008】

その際に使用される分岐オリゴマーは、ここでは、シリケート粒子のための分散剤として作用し、かつ乾燥に対する顕著な効果を及ぼさない。そのうえ、ここで使用されるナノ

50

粒状シリケート粒子は、硬化プロセスの間に凝集し、その結果、ナノスケールの一次粒子の性質は失われることになる。

【0009】

この文献で記載される方法の欠点とは、そこで記載される有利な結合剤が、ナノ粒子及び結合剤の最適な相容性を保証するために、シリル基を持っていなければならないことである。

【0010】

本発明の課題は、他の二成分被覆材料と比べて改善された乾燥を示す二成分ポリウレタン被覆材料を提供することであった。

【0011】

該課題は、構成成分として

(A) 少なくとも1つのモノマーイソシアネートの反応によって得られる、少なくとも1つのポリイソシアネート、

(B) 少なくとも1つのヒドロキシ基含有ポリ(メタ)アクリレートポリオール、

(C) 少なくとも1つの超分岐ポリエステルポリオールであって、

- 少なくとも1つのジカルボン酸 $A_2$ 又はその誘導体、

- 任意に少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸 $A_x$  (x

3) 又はその誘導体及び

- 少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール $B_y$  (y 3)

、並びに

- 任意に少なくとも1つのジオール $B_2$

の重縮合によって得られるか又は

- 少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸 $A_x$  (x 3)

又はその誘導体

- 任意に少なくとも1つのジカルボン酸 $A_2$ 又はその誘導体、及び

- 少なくとも1つのジオール $B_2$ 、並びに

- 任意に少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール $B_y$  (y 3)

の重縮合によって得られる該(C)少なくとも1つの超分岐ポリエステルポリオール、及び

(D) その表面が少なくともモノアルコキシル化されたシリル化合物(S)で変性されている5~150nmのサイズのシリケート粒子

を含有する二成分ポリウレタン被覆材料によって解決された。

【0012】

本発明による被覆材料は、比較可能な二成分ポリウレタン被覆材料と比べて速められた乾燥を示す。その際、そのようにして得られた被覆の硬度は少なくとも保持される。有利には、本発明による被覆材料は、付加的に、加熱に際して改善されたりフロー挙動を示す。

【0013】

成分(A)：少なくとも1つのモノマーイソシアネートの反応によって得られる、少なくとも1つのポリイソシアネート

【0014】

成分(A)として、少なくとも1つのモノマーイソシアネートの反応によって得られる、少なくとも1つの、例えば1~4つの、有利には1~3つの、とりわけ有利には1~2つの、極めて有利にはちょうど1つのポリイソシアネートが使用される。

【0015】

使用されるモノマーイソシアネートは、芳香族、脂肪族又は環式脂肪族、有利には脂肪族又は環式脂肪族(これは本明細書中では略して(環式)脂肪族と呼ばれる)であってよく、とりわけ有利なのは脂肪族イソシアネートである。

【0016】

10

20

30

40

50

芳香族イソシアネートは、少なくとも1つの芳香族環系を含有するイソシアネートであり、つまり、純粋に芳香族的な化合物でもあり芳香脂肪族化合物もある。

【0017】

環式脂肪族イソシアネートは、少なくとも1つの環式脂肪族環系を含有するイソシアネートである。

【0018】

脂肪族イソシアネートは、もっぱら直鎖又は分岐鎖のみを含有するイソシアネートであり、つまり、非環式化合物である。

【0019】

モノマーイソシアネートは、有利には、ちょうど2個のイソシアネート基を持つジイソシアネートである。しかし、原則的には、1個のイソシアネート基を有するモノイソシアネートであってもよい。

【0020】

原則的には、平均して2個より多いイソシアネート基を有する高級イソシアネートも考慮される。それに適しているのは、例えば、トリイソシアナトノナン、2'-イソシアナトエチル-(2,6-ジイソシアナトヘキサノエート)、2,4,6-トリイソシアナトルエン、トリフェニルメタントリイソシアネート又は2,4,4'-トリイソシアナトジフェニルエーテルのようなトリイソシアネート又はジ-、トリ-及びより高級なポリイソシアネートからの混合物であって、それは、例えば、相応するアニリン/ホルムアルdehyド縮合物のホスゲン化によって得られ、かつメチレン橋を有するポリフェニルポリイソシアネートを表す。

【0021】

これらのモノマーイソシアネートは、イソシアネート基とそれ自体との実質的な反応生成物を有さない。

【0022】

モノマーイソシアネートは、有利には、炭素原子4~20個を有するイソシアネートである。慣例のジイソシアネートの例は、脂肪族ジイソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(1,6-ジイソシアナトヘキサン)、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネートの誘導体(例えばメチル-又はエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート)、トリメチルヘキサンジイソシアネート又はテトラメチルヘキサンジイソシアネート、環式脂肪族ジイソシアネート、例えば1,4-、1,3-又は1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-又は2,4'-ジ(ジイソシアナトシクロヘキシル)メタン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、1,3-又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン又は2,4-又は2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン並びに3(もしくは4),8(もしくは9)-ビス(イソシアナトメチル)-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]デカン-異性体混合物、並びに芳香族ジイソシアネート、例えば2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート及びその異性体混合物、m-又はp-キシリレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン及びその異性体混合物、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロロ-2,4-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトベンゼン又はジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネートである。

【0023】

とりわけ有利なのは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及び4,4'-又は2,4'

10

20

30

40

50

-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタンであり、極めて有利なのはイソホロンジイソシアネート及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートであり、殊に有利なのは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0024】

前述のイソシアネートの混合物も存在してよい。

【0025】

イソホロンジイソシアネートは、たいてい混合物として、それもシス-及びトランス異性体の混合物として、通例、約60:40~80:20(w/w)の比で、有利には約70:30~75:25の比で、とりわけ有利には約75:25の比で存在する。

【0026】

同様にジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネートも、種々のシス-及びトランス異性体の混合物として存在してよい。

【0027】

本発明のために、相当するアミンのホスゲン化によって得られるジイソシアネートのみならず、ホスゲンを使用せずに、即ちホスゲン不含の方法により製造されるジイソシアネートも使用することができる。EP-A-0 126 299(US 4 596 678)、EP-A-126 300(US 4 596 679)及びEP-A-355 443(US 5 087 739)の記載により、例えば、(環式)脂肪族ジイソシアネート、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、アルキレン基中に6個の炭素原子を有する異性体脂肪族ジイソシアネート、4,4'-又は2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン及び1-イソシアナト-3-イソシアナト-メチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネートもしくはIPDI)が、(環式)脂肪族ジアミンと、例えば尿素及びアルコールとを反応させて(環式)脂肪族ビスカルバミン酸エステルを得て、かつ該エステルの熱開裂により相応するジイソシアネート及びアルコールにすることによって製造されることができる。該合成は、たいてい連続的に循環処理において行われ、かつ場合によっては、N-非置換のカルバミン酸エステル、ジアルキルカーボネート及び反応プロセスから返送される他の副生成物の存在下で行われる。そのようにして得られたジイソシアネートは、通例、塩素化された化合物を、非常に僅かな割合で又はそれどころか測定可能でない割合で有し、このことは、例えば電子工業における適用にとって好ましい。

【0028】

本発明の実施形態において、使用されるイソシアネートは、加水分解可能な塩素の全含有量を200ppm未満、有利には120ppm未満、とりわけ有利には80ppm未満、極めて有利には50ppm未満、殊に15ppm未満及び特に10ppm未満有する。これは、例えばASTM規定D 4663-98によって測定することができる。しかし、当然のことながら、例えば500ppmまでの、より高い塩素含有量を有するモノマーイソシアネートも使用することができる。当然のことながら、(環式)脂肪族ジアミンと、例えば尿素及びアルコールとの反応、得られた(環式)脂肪族ビスカルバミン酸エステルの開裂とによって得られている、かかるモノマーイソシアネートと、相当するアミンのホスゲン化によって得られている、かかるジイソシアネートとからの混合物も使用することができる。

【0029】

モノマーイソシアネートをオリゴマー化して得られることができるポリイソシアネート(A)は、通例、以下のように特徴付けられている:

【0030】

かかる化合物の平均NCO官能価は、通例、少なくとも1.8であり、かつ8までであってよく、有利には2~5、とりわけ有利には2.4~4であってよい。

【0031】

オリゴマー化の後のイソシアネート基の含有率は、NCO=4.2g/molとして計算して、他に記載がない場合、通例、5~25質量%である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

有利には、ポリイソシアネート(A)は以下の化合物である：

## 【0033】

1) イソシアヌレート基を有する、芳香族、脂肪族及び/又は環式脂肪族のジイソシアネートのポリイソシアネート。とりわけ有利なのは、この場合、相応する脂肪族及び/又は環式脂肪族イソシアナトイソシアヌレートであり、かつ殊にヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートを基礎とするものである。その際に存在するイソシアヌレートは、殊に、ジイソシアネートの環式三量体であるトリス-イソシアナトアルキルイソシアヌレートもしくはトリス-イソシアナトシクロアルキルイソシアヌレート、又は1個より多いイソシアヌレート環を有するそれらの高級同族体との混合物である。該イソシアナトイソシアヌレートは、一般的に、10~30質量%、殊に15~25質量%のNCO含有率及び2.6~8の平均NCO官能価を有する。10

## 【0034】

2) ウレトジオン基を有する、芳香族的、脂肪族的及び/又は環式脂肪族的に結合した、好ましくは脂肪族的及び/又は環式脂肪族的に結合した、かつ殊にヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから誘導されたイソシアネート基を有するポリイソシアネート。ウレトジオンジイソシアネートは、ジイソシアネートの環式二量体化生成物である。

ウレトジオン基を有するポリイソシアネートは、本発明の範囲内では、他のポリイソシアネート、殊に1)で挙げられたポリイソシアネートとの混合物として得られる。そのためにジイソシアネートを次の反応条件下で反応させてよい：ウレトジオン基のみならず他のポリイソシアネートも形成される反応条件、又はまずウレトジオン基が形成され、そしてこれが引き続き他のポリイソシアネートへと反応される反応条件又はジイソシアネートがまず他のポリイソシアネートへと反応させられ、そしてこれが引き続きウレトジオン基含有生成物へと反応される反応条件。20

## 【0035】

3) ビウレット基を有する、芳香族的、環式脂肪族的又は脂肪族的に結合した、有利には環式脂肪族的又は脂肪族的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、殊にトリス-(6-イソシアナトヘキシル)ビウレット又はそれの高級同族体とのその混合物。ビウレット基を有するこれらのポリイソシアネートは、一般的に、18~22質量%のNCO含有率及び2.8~6の平均NCO官能価を有する。30

## 【0036】

4) ウレタン基及び/又はアロファネート基を有する、芳香族的、脂肪族的又は環式脂肪族的に結合した、有利には脂肪族的又は環式脂肪族的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であって、例えば、それらは過剰量のジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートと、一価又は多価のアルコール(A)との反応によって得られる。ウレタン基及び/又はアロファネート基を有するこれらのポリイソシアネートは、一般的に、12~24質量%のNCO含有率及び2.5~4.5の平均NCO官能価を有する。ウレタン基及び/又はアロファネート基を有する、かかるポリイソシアネートは、触媒作用なしに又は有利には触媒、例えばアンモニウムカルボキシレート又は水酸化アンモニウム、又はアロファネート化触媒、例えばZn(II)化合物の存在下で、そのつど一価、二価又は多価の、有利には一価のアルコールの存在下で製造することができる。40

## 【0037】

5) オキサジアジントリオン基を含有する、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネート。オキサジアジントリオン基を含有する、かかるポリイソシアネートは、ジイソシアネート及び二酸化炭素から作ることができる。

## 【0038】

6) イミノオキサジアジンジオン基を含有する、好ましくはヘキサメチレンジイソシア50

ネット又はイソホロンジイソシアネットから誘導されたポリイソシアネット。イミノオキサジアジンジオン基を含有する、かかるポリイソシアネットは、特別な触媒によってジイソシアネットから製造可能である。

## 【0039】

7) ウレトンイミン変性ポリイソシアネット。

## 【0040】

8) カルボジイミド変性ポリイソシアネット。

## 【0041】

9) 例えばD E - A 1 1 0 0 1 3 1 8 6 又はD E - A 1 1 0 0 1 3 1 8 7 から公知である、超分岐ポリイソシアネット。

10

## 【0042】

10) ジイソシアネット及び/又はポリイソシアネットとアルコールとからの、ポリウレタン-ポリイソシアネットプレポリマー。

## 【0043】

11) ポリ尿素-ポリイソシアネットプレポリマー。

## 【0044】

12) ポリイソシアネット1)~11)、有利には1)、3)、4)及び6)は、それらの製造後に、ビウレット基又はウレタン基/アロファネート基を有する、芳香族的、環式脂肪族的又は脂肪族的に結合した、有利には(環式)脂肪族的に結合したイソシアネット基を有するポリイソシアネットに変えられることができる。ビウレット基の形成は、例えば、水の添加又はアミンとの反応によって行われる。ウレタン基及び/又はアロファネート基の形成は、一価、二価又は多価の、有利には一価のアルコールとの反応によって、場合によっては、適した触媒の存在下で行われる。ビウレット基又はウレタン基/アロファネート基を有するこれらのポリイソシアネットは、一般的に、18~22質量%のN C O含有率及び2.8~6の平均N C O官能価を有する。

20

## 【0045】

13) 親水性に変性されたポリイソシアネット、即ち1~12で記載される基に加えて、形式的に、N C O反応性基及び親水化基を有する分子を上記分子のイソシアネット基に付加することによって生ずる基を含有するポリイソシアネット。後者の基は、非イオン性基、例えばアルキルポリエチレンオキシド及び/又はリン酸、ホスホン酸、硫酸又はスルホン酸、もしくはそれらの塩から誘導されているイオン性基である。

30

## 【0046】

14) デュアルキュア適用のための変性されたポリイソシアネット、即ち1~10で記載される基に加えて、形式的に、N C O反応性基及びUV線又は化学線によって架橋可能な基を有する分子を上記分子のイソシアネット基に付加することによって生ずる基を含有するポリイソシアネット。これらの分子は、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び他のヒドロキシビニル化合物である。

## 【0047】

上で挙げられたジイソシアネット又はポリイソシアネットは、少なくとも部分的にブロック化された形態で存在していてもよい。

40

## 【0048】

ブロック化のために使用される化合物クラスは、D . A . W i c k s , Z . W . W i c k s , P r o g r e s s i n O r g a n i c C o a t i n g s , 3 6 , 1 4 8 - 1 7 2 ( 1 9 9 9 ) , 4 1 , 1 - 8 3 ( 2 0 0 1 ) 並びに43, 131-140 ( 2 0 0 1 ) の中で記載されている。

## 【0049】

ブロック化のために使用される化合物クラスの例は、フェノール、イミダゾール、トリアゾール、ピラゾール、オキシム、N-ヒドロキシイミド、ヒドロキシ安息香酸エステル、第二級アミン、ラクタム、C H酸性環式ケトン、マロン酸エステル又はアルキルアセトアセテートである。

50

## 【0050】

本発明の特別な実施形態において、ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、ビウレット、ウレタン及びアロファネートから成る群から、有利には、イソシアヌレート、ウレタン及びアロファネートから成る群から、とりわけ有利には、イソシアヌレート及びアロファネートから成る群から選択されており、殊に、それはイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートである。

## 【0051】

とりわけ有利な実施形態において、ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート基を含有する、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネートである。

## 【0052】

さらなるとりわけ有利な実施形態において、ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート基を含有する、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートからの及びイソホロンジイソシアネートからのポリイソシアネートの混合物である。

## 【0053】

可能な実施形態において、ポリイソシアネート(A)は、600~1500mPa<sup>\*</sup>sの粘度、殊に1200mPa<sup>\*</sup>sより下の粘度を有する、低粘度ポリイソシアネート、有利にはイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート、200~1600mPa<sup>\*</sup>s、殊に600~1500mPa<sup>\*</sup>sの粘度を有する低粘度ウレタン及び/又はアロファネート、及び/又はイミノオキサジアジンジオン基を含有するポリイソシアネートを含有する混合物である。

## 【0054】

この明細書中で粘度は、他に別記されない場合には、23でDIN EN ISO 3219/A.3に従って、コーンプレートシステムで1000s<sup>-1</sup>のずり速度により示される。

## 【0055】

ポリイソシアネートの製造方法は、WO 2008/068198、該文献中のとりわけ第20頁、第21行目~第27頁、第15行目に記載されているように行ってよく、この内容は、ここで参照をもって本出願の構成の一部となす。

## 【0056】

反応は、例えば、該文献中の第31頁、第19行目~第31頁、第31行目に記載されているように中断されることができ、かつ後処理は、該文献中の第31頁、第33行目~第32頁、第40行目に記載されているように行ってよく、これらの内容は、それぞれここで参照をもって本出願の一部となす。

## 【0057】

反応は、代替的に、WO 2005/087828、第11頁、第12行目~第12頁、第5行目に記載されているように中断されることもでき、この内容は、ここで参照をもって本出願の一部となす。

## 【0058】

熱的に不安定な触媒の場合、さらに、反応混合物を、少なくとも80より高い温度、有利には少なくとも100、とりわけ有利には少なくとも120に熱することによって反応を中断することも可能である。それには、通例、後処理において蒸留による未反応イソシアネートの分離のために必要とされるような反応混合物の加熱ですでに足りる。

## 【0059】

熱的に不安定ではない触媒の場合のみならず、熱的に不安定な触媒の場合も、失活剤の添加によって比較的に低い温度で中断する方策が存在する。適した失活剤は、例えば、塩化水素、リン酸、有機ホスフェート、例えばジブチルホスフェート又はジエチルヘキシルホスフェート、カルバメート、例えばヒドロキシアルキルカルバメート又は有機カルボン酸である。

## 【0060】

これらの化合物は、純粋に又は希釈して、反応の中断に必要とされる適した濃度で添加

10

20

30

40

50

される。

【0061】

成分(B)：少なくとも1つのヒドロキシ基含有ポリ(メタ)アクリレートポリオール

【0062】

成分(B)は、少なくとも1つの、例えば1~4つの、有利には1~3つの、とりわけ有利には1~2つの、極めて有利にはちょうど1つのポリ(メタ)アクリレートポリオールである。これらは、たいてい、実質的には(メタ)アクリル酸エステル、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル(メタ)アクリレートと、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば、1,2-プロパンジオール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール又は1,6-ヘキサンジオールのモノ(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体である。 10

【0063】

これらは、好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定可能な分子量M<sub>n</sub>(数平均)500~50,000、殊に1,000~10,000g/molを有し、かつヒドロキシル価16.5~26.4、好ましくは33~165mg KOH/g 固体樹脂を有する。

【0064】

有利な成分(B)は、DIN 53240-2に従って測定されたOH価15~250mg KOH/g 固体樹脂、有利には80~160mg KOH/gを有する。

【0065】

付加的に、結合剤(B)は、DIN EN ISO 3682による酸価200mg KOH/gまで、有利には150mg KOH/gまで、とりわけ有利には100mg KOH/gまで有してよい。 20

【0066】

成分(B)は、有利には、分子量M<sub>n</sub>1000、とりわけ有利には少なくとも2000、極めて有利には少なくとも5000g/molを有する。分子量M<sub>n</sub>は、原則的に、上限は設けられていなくてよく、有利には200,000g/molまで、とりわけ有利には100,000g/molまで、極めて有利には50,000g/molであってよい。

【0067】

共重合に際して、ヒドロキシル基を有するモノマーは、重合体の上述のヒドロキシル価が結果生じるような量で併用され、該ヒドロキシル価は、一般的に、重合体のヒドロキシル基含有率0.5~8質量%、好ましくは1~5質量%に相応する一般的に、ヒドロキシ官能性コモノマーは、使用されるモノマーの全質量に対して、3~75質量%、好ましくは6~47質量%の量で併用される。その外に、当然のことながら、説明した枠内で、ヒドロキシ官能性モノマーの量は、1分子当たり統計学的平均で少なくとも2個のヒドロキシル基を有する共重合体が生ずるように選択される。 30

【0068】

モノマーとして、例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル(メタ)アクリレート、20個までの炭素原子を有するビニル芳香族化合物、20個までの炭素原子を含有するカルボン酸のビニルエステル、エチレン性不飽和ニトリル、1~10個の炭素原子を含有するアルコールのビニルエーテル、-不飽和カルボン酸及びそれらの無水物及び2~8個の炭素原子及び1又は2個の二重結合を有する脂肪族炭化水素が挙げられる。 40

【0069】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして有利なのは、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル基を有するもの、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0070】

殊に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの混合物も適している。

【0071】

1~20個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルは、例えば、ビニルラウレ 50

ート、ビニルステアレート、ビニルプロピオネート及びビニルアセテートである。

【0072】

， - 不飽和カルボン酸及びそれらの無水物は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸又はマレイン酸無水物、有利にはアクリル酸であってよい。

【0073】

ヒドロキシ官能性モノマーとして、， - 不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸（この明細書中では略して"（メタ）アクリル酸"と呼ぶ）と、好ましくは2～20個の炭素原子及び少なくとも2個のヒドロキシ基を有するジオール又はポリオール、例えばエチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1，2-プロピレンギリコール、1，3-プロピレンギリコール、1，1-ジメチル-1，2-エタンジオール、ジプロピレンギリコール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ペンタエチレンギリコール、トリプロピレンギリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコール、2-エチル-1，3-プロパンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、1，6-ヘキサンジオール、2-メチル-1，5-ペンタンジオール、2-エチル-1，4-ブタンジオール、2-エチル-1，3-ヘキサンジオール、2，4-ジエチル-オクタン-1，3-ジオール、2，2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、1，1-、1，2-、1，3-及び1，4-ビス（ヒドロキシメチル）-シクロヘキサン、1，2-、1，3-又は1，4-シクロヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリトリトール、ソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリトリトール、アドニトール（リビトール）、アラビトール（リキシトール）、キシリトール、ズルシトール（ガラクチトール）、マルチトール、イソマルト、モル質量162～4500、有利には250～2000を有するポリTHF、ポリ-1，3-プロパンジオール又はモル質量134～2000を有するポリプロピレンギリコール又はモル質量283～2000を有するポリエチレンギリコールとのモノエステルが言及される。

【0074】

有利なのは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピルアクリレート、1，4-ブタンジオールモノアクリレート又は3-（アクリロイルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートであり、とりわけ有利なのは、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び/又は2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0075】

ビニル芳香族化合物として、例えば、ビニルトルエン、-ブチルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-n-デシルスチレン及び好ましくはスチレンが考慮に入れられる。

【0076】

ニトリルの例は、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルである。

【0077】

適したビニルエーテルは、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルヘキシルエーテル及びビニルオクチルエーテルである。

【0078】

2～8個の炭素原子及び1又は2個のオレフィン性二重結合を有する非芳香族炭化水素として、ブタジエン、イソブレン、並びにエチレン、プロピレン及びイソブチレンが挙げられる。

【0079】

さらに、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン並びにN-ビニルカプロラクタムが使用可能であり、さらに、エチレン性不飽和酸、殊にカルボン酸、酸無水物又は酸

10

20

30

40

50

アミド、並びにビニルイミダゾールが使用可能である。エポキシ基を有するコモノマー、例えばグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート又はN-メトキシメチルアクリルアミド又は-メタクリルアミドのようなモノマーも、少量で併用されることができる。

【0080】

有利なのは、1～18個、好ましくは1～8個の炭素原子をアルコール基中に有するアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、これらのアクリレートに相当するメタクリレート、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルアセテート又はビニルステアレートもしくはこの種のモノマーの任意の混合物である。

【0081】

ヒドロキシ基を持つモノマーは、ヒドロキシ基を持つ(メタ)アクリレートの共重合に、他の重合可能な、有利にはラジカル重合可能なモノマーとの混合物において使用され、有利には、50%質量より多くが、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル(メタ)アクリレート、有利にはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、20個までの炭素原子を有するビニル芳香族化合物、20個までの炭素原子を含有するカルボン酸のビニルエステル、ビニルハロゲン化物、4～8個の炭素原子及び1又は2個の二重結合を有する非芳香族炭化水素、不飽和ニトリル及びそれらの混合物から成るものである。とりわけ有利なのは、ヒドロキシ基を持つモノマーに加えて、60質量%より多くが、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル(メタ)アクリレート、スチレン及びその誘導体又はそれらの混合物から成るポリマーである。

【0082】

重合体の製造は、慣例の方法による重合によって実施することができる。好ましくは、重合体の製造は、乳化重合において又は有機溶液中で行われる。連続的な又は不連続的な重合方法が可能である。不連続的な方法に関して、バッチ法及びフィード法が挙げられ、その際、後者の方法が有利である。フィード法の場合、溶剤は単独で又はモノマー混合物の一部と装入され、重合温度に加熱され、重合は、モノマー装入物の場合、ラジカル的に開始され、かつ残りのモノマー混合物は、開始剤混合物と一緒に、1～10時間、好ましくは3～6時間の間に計量供給される。場合によっては、重合を少なくとも99%の変換率まで実施するために、引き続きなお再活性化される。

【0083】

溶剤として、例えば、ソルベントナフサ、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンのような芳香族化合物、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、メトキシプロピルアセテートのようなエステル、ブチルグリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールエーテルのようなエーテル、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン、メチレンクロリド又はトリクロロモノフルオロエタンのようなハロゲン含有溶剤が考慮に入れられる。

【0084】

成分(C)：少なくとも1つの超分岐ポリエステロール

【0085】

成分(C)は、少なくとも1つの、例えば1～4つの、有利には1～3つの、とりわけ有利には1～2つの、極めて有利にはちょうど1つの高官能性の、高分岐又は超分岐した、分子量M<sub>n</sub>少なくとも500g/mol及び多分散度M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>1.2～5.0を有する、

- 少なくとも1つのジカルボン酸A<sub>2</sub>又はその誘導体、
  - 任意に少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸A<sub>x</sub>(x3)又はその誘導体及び
  - 少なくとも1つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコールB<sub>y</sub>(y>3)
- 、並びに

10

20

30

40

50

- 任意に少なくとも 1 つのジオール  $B_2$ 、有利にはジオール  $B_2$  の不存在での重縮合によって得られるか又は

- 少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のカルボン酸  $A_x$  (  $x \geq 3$  ) 又はその誘導体

- 任意に少なくとも 1 つのジカルボン酸  $A_2$  又はその誘導体、有利にはジカルボン酸  $A_2$  又はその誘導体の不存在で、及び

- 少なくとも 1 つのジオール  $B_2$ 、並びに

- 任意に少なくとも 1 つの三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール  $B_y$  (  $y \geq 3$  )

の重縮合によって得られるポリエステルポリオールである。

10

#### 【 0 0 8 6 】

"不存在で"との用語は、この明細書の範囲内では、ヒドロキシ基含有構成単位  $B_y$  及び  $B_2$  の全ての OH 基の 20 モル%未満、有利には 10 モル%未満、とりわけ有利には 5 モル%未満、極めて有利には 0 モル%が二官能性アルコール  $B_2$  に由来することと解される。

#### 【 0 0 8 7 】

同じことが、酸成分  $A_2$  にも同様に当てはまる。

#### 【 0 0 8 8 】

ポリエステルポリオール ( C ) は、通例、100 Pa · s を上回らない粘度を有する ( DIN EN 3219 に従って 80 で測定して )。

20

#### 【 0 0 8 9 】

ポリエステルポリオール ( C ) は、DIN 53240、Part 2 に従って、計 600 mg KOH / g の酸価及び OH 値の合計を持つ。

#### 【 0 0 9 0 】

有利には、OH 値は、100 ~ 500 mg KOH / g、とりわけ有利には 150 ~ 450 mg KOH / g、極めて有利には 150 ~ 400 mg KOH / g である。

#### 【 0 0 9 1 】

有利には、酸価は、100 mg KOH / g を上回らず、とりわけ有利には 5 ~ 100 mg KOH / g であり、極めて有利には 10 ~ 90 mg KOH / g である。

#### 【 0 0 9 2 】

ポリエステルポリオール ( C ) は、通例、ガラス転移温度 -60 ~ 100 、有利には -50 ~ 90 、とりわけ有利には -40 ~ 80 を有する。

30

#### 【 0 0 9 3 】

ポリエステル ( C ) は、分子量  $M_n$  少なくとも 500 g / モル、有利には少なくとも 600 g / モル及びとりわけ有利には 750 g / モルを有する。分子量  $M_n$  の上限値は、有利には 100,000 g / モルであり、とりわけ有利には、それは 80,000 g / モルを上回らず、極めて有利には 30,000 g / モルを上回らない。

#### 【 0 0 9 4 】

多分散度並びに数平均分子量及び質量平均分子量  $M_n$  及び  $M_w$  に関するデータは、ここではゲル浸透クロマトグラフィーに基づいており、その際、標準としてポリメチルメタクリレート及び溶離剤としてテトラヒドロフラン又はヘキサフルオロイソプロパノールを使用した。該手法は、Analytiker Taschenbuch, Vol. 4, pages 433 to 442 ( Berlin 1984 ) に記載されている

40

ポリエステルポリオール ( C ) の多分散度は、1.2 ~ 5.0、有利には 1.4 ~ 4.0、とりわけ有利には 1.5 ~ 3.0、極めて有利には 1.0 までである。

#### 【 0 0 9 5 】

超分岐ポリエステルとは、この発明の範囲内では、構造的にも分子的にも一様でない、ヒドロキシ基及び任意にカルボキシル基を有する非架橋ポリエステルと解される。ポリエステロールは、有利には非架橋であり、このことは、この明細書の範囲内では、架橋度が、ポリマーの不溶性割合を介して測定して、15 質量%未満、有利には 10 質量%未満で

50

存在することを意味する。

【0096】

ポリマーの不溶性分は、ゲル浸透クロマトグラフィーのために使用されるとの同じ溶剤、つまり、テトラヒドロフラン又はヘキサフルオロイソプロパノールを用いた4時間の抽出によって、どの溶剤にポリマーがより可溶性であるのかに応じて、ソクスレー装置中で、かつ恒量となるまで残留物を乾燥し、残る残留物を秤量した後に測定した。

【0097】

ポリエステロール(C)は、通常、非常に良好に可溶性であり、即ち25で清澄な、本発明によるポリエステルをテトラヒドロフラン(THF)、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、エタノール及び多数の他の溶剤中で50質量%までの含有率で、それどころか80質量%までの含有率で有することもある透明な溶液を作製することができ、裸眼でゲル粒子を検知することはできない。これは本発明によるポリエステルの架橋度が低いことを示している。

【0098】

超分岐ポリエステルは、一方では、デンドリマーと同様に中心分子から出発して形成されていてよく、しかしながら、可能な分岐点の間の鎖長は一様ではない。該超分岐ポリエステルは、他方では、線状にも、官能性側基を有して構成されていてよいが又は、この両方の極端な状態の組み合わせとして、線状かつ分岐状の分子部を有してもよい。樹枝状の及び超分岐したポリマーの定義については、P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718及びH. Frey他, Chemistry - A European Journal, 2000, 6, No. 14, 2499を参照されたい。

【0099】

"超分岐した"とは、本発明と関連して、分岐度(Degree of Branching DB)、即ち1分子当たりの樹枝状結合の平均数+末端基の平均数が、10~99.9%、有利には20~99%、とりわけ有利には20~95%であることと解される。"樹枝状の"とは、本発明と関連して、分岐度が99.9~100%であることと解される。"分岐度"の定義については、H. Frey他, Acta Polym. 1997, 48, 30-35を参照されたい。

【0100】

構成単位については、以下の事柄が詳説される:

【0101】

ジカルボン酸(A<sub>2</sub>)のものには、例えば、脂肪族ジカルボン酸、例えばシユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリレン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン-1,2-ジカルボン酸、ドデカン-1,2-ジカルボン酸、シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シス-及びトランス-シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸が含まれる。さらに、芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸も使用されることができる。比較的有利ではないにも関わらず、不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸又はフマル酸も使用可能である。

【0102】

上述のジカルボン酸は、以下の基から選択される1個以上の基で置換されていてよい:

【0103】

C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルブロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、トリメチルペンチル、n-ノニル又はn-デシル、n-ドデシル

10

20

20

30

40

50

ル、n-オクタデシル及びn-イコシル。

【0104】

$C_3 \sim C_{12}$  - シクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシル；有利なのは、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルである；

【0105】

アルキレン基、例えばメチレン又はエチリデンあるいは

【0106】

$C_6 \sim C_{14}$  - アリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル及び9-フェナントリル、有利には、フェニル、1-ナフチル及び2-ナフチル、とりわけ有利にはフェニル。

【0107】

置換されたジカルボン酸の例示的な代表するものとして以下のものが挙げられる：2-メチルマロン酸、2-エチルマロン酸、2-フェニルマロン酸、2-メチルコハク酸、2-オクタデセニルコハク酸及びその無水物（下記を参照されたい）、2-エチルコハク酸、2-フェニルコハク酸、イタコン酸、3,3-ジメチルグルタル酸。

【0108】

さらに、前で挙げられたジカルボン酸の2つ以上の混合物が使用されうる。

10

【0109】

ジカルボン酸は、それ自体で又は誘導体の形態で使用することができる。

【0110】

誘導体とは、有利には

- モノマーの形態又はそれにポリマーの形態での当該無水物、
- モノアルキルエステル又はジアルキルエステル、有利にはモノ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル又はジ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル、とりわけ有利にはモノメチルエステル又はジメチルエステル又は相応するモノエチルエステル又はジエチルエステル、

- さらになおモノビニルエステル又はジビニルエステル並びに
- 混合エステル、有利には、様々の $C_1 \sim C_4$ -アルキル成分を有する混合エステル、とりわけ有利には混合メチルエチルエステルと解される。

20

【0111】

$C_1 \sim C_4$ -アルキルは、この明細書の範囲内では、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、s e c - ブチル及びt e r t - ブチル、有利にはメチル、エチル及びn-ブチル、とりわけ有利にはメチル及びエチル、極めて有利にはメチルを意味する。

【0112】

ジカルボン酸と1つ以上のその誘導体とからの混合物を使用することも可能である。同じく、本発明の範囲内では、1つ以上のジカルボン酸の複数の異なる誘導体の混合物を使用することも可能である。

30

【0113】

とりわけ有利には、構成単位 $A_2$ として、マロン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジカルボン酸（ヘキサヒドロフタル酸）、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はそれらのモノアルキルエステル又はジアルキルエステルが使用される。

【0114】

極めて有利なのは、セバシン酸、アジピン酸、1,2-及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸である。

【0115】

40

50

反応可能なトリカルボン酸又はポリカルボン酸( $A_x$ )は、例えば、アコニット酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸)並びにメリット酸及び低分子量のポリアクリル酸である。

## 【0116】

添え字"x"は、この際、"A"で表されるカルボキシ基の官能価を表し、その際、 $x > 3$ 、有利には $x = 3$ 又は4及びとりわけ有利には $x = 3$ が適用される。

## 【0117】

トリカルボン酸又はポリカルボン酸( $A_x$ )は、本発明による反応では、それ自体で使用することができるが、しかし誘導体の形態でも使用することができる。

10

## 【0118】

誘導体とは、有利には

- モノマーの形態又はそれにポリマーの形態での当該無水物、
- モノアルキルエステル又はジアルキルエステル、有利にはモノ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル又はジ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルエステル、とりわけ有利にはモノメチルエステル又はジメチルエステル又は相応するモノエチルエステル又はジエチルエステル、
- さらになおモノビニルエステル又はジビニルエステル並びに
- 混合エステル、有利には、様々の $C_1 \sim C_4$ -アルキル成分を有する混合エステル、とりわけ有利には混合メチルエチルエステル

と解される。

20

## 【0119】

本発明の範囲内では、トリカルボン酸又はポリカルボン酸とその誘導体の1つ以上からの混合物、例えば、ピロメリット酸とピロメリット酸二無水物とからの混合物を使用することも可能である。同じく、本発明の範囲内では、1つ以上のトリカルボン酸又はポリカルボン酸の複数の異なる誘導体の混合物、例えば、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸とピロメリット酸二無水物とからの混合物を使用することも可能である。

## 【0120】

本発明によるジオール( $B_1$ )として、例えば、エチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-2,3-ジオール、ペンタン-1,2-ジオール、ペンタン-1,3-ジオール、ペンタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ペンタン-2,3-ジオール、ペンタン-2,4-ジオール、ヘキサン-1,2-ジオール、ヘキサン-1,3-ジオール、ヘキサン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,5-ジオール、ヘプタン-1,2-ジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオール、1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール及び1,4-シクロヘキサンジオール、1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,2-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン及び1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1,2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン及び1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、(2)-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールHO( $C_2H_5CH_2O$ )<sub>n</sub>-H又はポリプロピレングリコールHO( $C_2H_5[C_2H_5CH_2O]$ )<sub>n</sub>

40

50

- H [ 式中、n は整数であり、かつ n = 4 である ] 、ポリエチレン - ポリプロピレングリコール ( その際、エチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位の順序はブロック状又はランダム状であってよい ) 、ポリテトラメチレングリコール ( 好ましくは、5000 g / モルまでの分子量まで ) 、ポリ - 1 , 3 - プロパンジオール ( 好ましくは、5000 g / モルの分子量を有する ) 、ポリカプロラクトン又は前出の化合物の 2 つ以上の代表するものの混合物である。この際、前で挙げられたジオール中の 1 個の又は 2 個のヒドロキシル基も、SH 基によって置換されてよい。有利には使用されるジオールは、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 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 8 - オクタンジオール、1 , 2 - シクロヘキサンジオール、1 , 3 - シクロヘキサンジオール及び 1 , 4 - シクロヘキサンジオール、1 , 3 - ビス ( ヒドロキシメチル ) シクロヘキサン及び 1 , 4 - ビス ( ヒドロキシメチル ) シクロヘキサン並びにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールである。

#### 【 0121 】

二価のアルコール B<sub>2</sub> は、任意にさらに別の官能基、例えばカルボニル、カルボキシ、アルコキカルボニル又はスルホニル、例えばジメチロールプロピオン酸又はジメチロール酷酸、並びにそれらの C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキルエステルを含有してよく、しかしながら、有利には、アルコール B<sub>2</sub> は、さらに別の官能性を有さない。

#### 【 0122 】

少なくとも三官能性のアルコール ( B<sub>x</sub> ) は、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミン、トリス ( ヒドロキシエチル ) アミン、トリス ( ヒドロキシプロピル ) アミン、ペントエリトリトール、ジグリセリン、トリグリセリン又はグリセリンの高級縮合生成物、ジ ( トリメチロールプロパン ) 、ジ ( ペンタエリトリトール ) 、トリスヒドロキシメチルイソシアヌレート、トリス ( ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート ( THEIC ) 、トリス ( ヒドロキシプロピル ) イソシアヌレート、イノシトール又は糖、例えばグルコース、フルクトース又はスクロース、糖アルコール、例えばソルビトール、マンニトール、トレイトール、エリトリトール、アドニトール ( リビトール ) 、アラビトール ( リキシトール ) 、キシリトール、ズルシトール ( ガラクチトール ) 、マルチトール、イソマルト、三官能性の又はそれより高い官能性のアルコール及びエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び / 又はブチレンオキシドを基礎とする三官能性の又はそれより高い官能性のポリエーテロールを包含する。

#### 【 0123 】

添え字 "y" は、この際、"B" で表されるヒドロキシ基の官能価を表し、その際、y = 3 、有利には y = 3 又は 4 及びとりわけ有利には y = 3 が適用される。

#### 【 0124 】

この際、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、ペントエリトリトール、トリス ( ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート並びにエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシドを基礎とするそれらのポリエーテロールがとりわけ有利である。

#### 【 0125 】

極めて有利なのは、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチルロールプロパン及びペントエリトリトールである。

#### 【 0126 】

ポリエステルは、バルク又は溶剤の存在下で製造されることがある。溶剤として適しているのは、例えば、パラフィン又は芳香族化合物といった炭化水素である。とりわけ適したパラフィンは、n - ヘプタン及びシクロヘキサンである。とりわけ適した芳香族化合物は、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、異性体混合物としてのキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン及び o - ジクロロベンゼン及び m - ジクロロベ

ンゼンである。さらに、酸触媒の不存在での溶剤として、極めて有利には、例えば、ジオキサン又はテトラヒドロフランといったエーテル及び、例えば、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンといったケトンが適している。

【0127】

添加される溶剤の量は、本発明によれば、使用されるべき出発材料の質量に対して、少なくとも0.1質量%、有利には少なくとも1質量%、とりわけ有利には少なくとも10質量%である。使用される反応されるべき出発材料の質量に対して過剰量の溶剤、例えば1.01～10倍の量の溶剤も使用することができる。使用される反応されるべき出発材料の質量に対して100倍を上回る溶剂量は好ましくない。なぜなら、反応相手の明らかにより低い濃度の場合、反応速度は明らかに減退し、このことは不経済な長期の反応所要時間につながるからである。

【0128】

有利な実施形態では、反応は溶剤なしで実施される。

【0129】

該方法の実施のために、反応の開始時に混ぜられる添加剤として、水除去剤の存在下で作業することができる。適しているのは、例えば、モレキュラーシーブ、殊にモレキュラーシーブ4、MgSO<sub>4</sub>及びNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>である。応中にさらなる水除去剤を加えるか又は水除去剤を新しい水除去剤と交換してもよい。反応中に形成される水もしくはアルコールを除去し、かつ例えば、水を共沸剤により取り除く水分離器を使用してもよい。

【0130】

さらに、ストリッピングによる分離を行ってよく、例えば、反応条件下で不活性のガスを反応混合物に導入することによって分離を、場合によっては蒸留に付加して行ってよい。不活性ガスとして、好ましくは窒素、希ガス、二酸化炭素又は燃焼ガスが適している。

【0131】

該方法は触媒の不存在で実施されることができる。しかしながら、好ましくは、少なくとも1つの触媒の存在下で作業される。それは有利には、酸性の無機触媒、有機金属触媒又は有機触媒あるいは複数の酸性の無機触媒、有機金属触媒又は有機触媒からの混合物である。

本発明の意味での酸性無機触媒として、例えば、硫酸、硫酸塩及び硫酸水素塩、例えば硫酸水素ナトリウム、リン酸、ホスホン酸、次亜リン酸、硫酸アルミニウム水和物、ミヨウバン、酸性シリカゲル(pH 6、殊に5)及び酸性酸化アルミニウムが挙げられる。さらに、例えば、一般式Al(O R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>のアルミニウム化合物及び一般式Ti(O R<sup>3</sup>)<sub>4</sub>のチタン酸塩は、酸性無機触媒として使用可能であり、その際、基R<sup>3</sup>は、そのつど同じであるか又は異なっていてよく、かつ互いに無関係に、次のものから選択されている：

【0132】

C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル又はn-オクタデシル。

【0133】

C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>-シクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシル；有利なのは、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルである。

【0134】

有利には、Al(O R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>もしくはTi(O R<sup>3</sup>)<sub>4</sub>中の基R<sup>3</sup>は、そのつど同じであり、かつn-ブチル、イソプロピル又は2-エチルヘキシルから選択されている。

【0135】

10

20

30

40

50

有利な酸性有機金属触媒は、例えば、ジアルキル錫オキシド  $R^{3_2}S_nO$  又はジアルキル錫エステル  $R^{3_2}S_n(O R^4)_2$  から選択されており、その際、 $R^3$  は、上記のように定義されており、かつ同じであるか又は異なっていてよい。

【0136】

$R^4$  は、 $R^3$  と同じ意味を有していてよく、かつ付加的に  $C_6 \sim C_{12}$  - アリール、例えば、フェニル、o - トリル、m - トリル又は p - トリル、キシリル又はナフチルであってよい。 $R^4$  は、そのつど同じであるか又は異なっていてよい。

【0137】

有機錫触媒の例は、n - オクタン酸錫 (II)、2 - エチルヘキサン酸錫 (II)、ラウリン酸錫 (II)、ジアルキル錫オキシド、ジフェニル錫オキシド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート又はジオクチル錫ジアセテートである。

【0138】

酸性有機金属触媒のとりわけ有利な代表するものは、ジブチル錫オキシド、ジフェニル錫オキシド及びジブチル錫ジラウレートである。

【0139】

有利な酸性有機触媒は、例えばホスフェート基、スルホン酸基、スルフェート基又はホスホン酸基を有する酸性有機化合物である。とりわけ有利なのは、スルホン酸、例えばパラトルエンスルホン酸である。酸性イオン交換体も、酸性有機触媒として、例えば、約 2 モル% のジビニルベンゼンで架橋されているスルホン酸基含有ポリスチレン樹脂が使用されてよい。

【0140】

前で挙げられた触媒の 2 つ以上の組み合わせも使用されることができる離散した分子の形態で存在する有機触媒又は金属有機触媒又は無機触媒も、固定化された形態で、例えばシリカゲル又はゼオライトに固定化された形態で使用することも可能である。

【0141】

酸性の無機触媒、金属有機触媒又は有機触媒を使用することが所望される場合、本発明により、触媒 0.1 ~ 1.0 質量%、有利には 0.2 ~ 2 質量% が使用される。

【0142】

酵素又は酵素の分解生成物は、本発明の意味では酸性有機触媒には属さない。同じく、本発明により反応させられたジカルボン酸は、本発明の意味では酸性有機触媒には属さない。

【0143】

本発明による方法の実施のために、好ましくは酵素の使用は省かれる。

【0144】

本発明による方法は、好ましくは、不活性ガス雰囲気下、即ち反応条件下で不活性のガスの下で、例えば二酸化炭素、燃焼ガス、窒素又は希ガスの下で実施され、なかでも、特にアルゴンが挙げられる。

【0145】

該方法は、60 ~ 250 の温度で実施される。好ましくは、80 ~ 200 の温度、とりわけ有利には 100 ~ 180 で作業される。

【0146】

本発明による方法の圧力条件は、通例、重要ではない。明らかに低減された圧力、例えば、10 ~ 500 mbar で作業してよい。本発明による方法は、500 mbar より高い圧力でも実施することができる。有利なのは、簡単であるという理由から、大気圧での反応である；しかし、僅かに高められた圧力、例えば 1200 mbar までの圧力での実施も可能である。明らかに高められた圧力下、例えば 10 bar までの圧力でも作業することができる。有利なのは、低減された圧力又は大気圧での反応であり、とりわけ有利なのは、大気圧での反応である。

【0147】

10

20

30

40

50

本発明による方法の反応所要時間は、通常、10分間～48時間、有利には30分間～24時間、とりわけ有利には1～12時間である。

【0148】

反応が終了した後、高官能性の、高分岐及び超分岐したポリエステルが、例えば、触媒の濾別及び場合によっては溶剤の抜き取りによって容易に単離することができ、その際、溶剤の抜き取りは、通常、減少された圧力下で実施される。さらなる良好に適した後処理法は、水の添加後のポリマーの沈殿及び引き続く洗浄及び乾燥である。

【0149】

反応混合物のさらなる後処理は、例えば、WO 2005/118677 A1、該文献中のとりわけ第13頁、第18行目～第17頁、第5行目に記載されているように行ってよく、これは、ここで参照をもって本出願の構成の一部となす。

10

【0150】

さなる有利な実施形態では、本発明によるポリエステルは、すでに反応によって得られている官能基に加えて、さらなる官能基を有してよい。この際、官能化は分子量形成中に又は事後に、即ち本反応の終了後に、有利には事後に行ってよい。これは、成分A<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>、A<sub>x</sub>及び/又はB<sub>y</sub>の転化率が、少なくとも75%で、有利には少なくとも80%で、とりわけ有利には少なくとも85%で、極めて有利には少なくとも90%で、殊に少なくとも95%で及び特に少なくとも97%で完了していることを意味する。その際、分子量増成中の飽和モノカルボン酸又は不飽和モノカルボン酸を用いた官能化は、有利には完了している。

20

【0151】

分子量増成の前又は分子量増成の間に、ヒドロキシル基又はカルボキシル基に加えて、さらなる官能基又は官能性エレメントを有する成分が添加される場合、統計学的に分布した、カルボキシル基又はヒドロキシル基とは異なる官能基を有するポリエステルポリマーが得られる。

【0152】

官能基は、例えば、さらに次の基であってよい：エーテル基、カーボネート基、ウレタン基、尿素基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、ケト基又はアルデヒド基、一置換アミノ基、二置換アミノ基又は三置換アミノ基、ニトリル基又はイソニトリル基、カルボン酸アミド基、スルホンアミド基、シラン基又はシロキサン基、スルホン酸基、スルフェン酸基又はスルフィン酸基、ホスホン酸基、ビニル基又はアリル基又はラクトン基。

30

【0153】

この種の効果は、例えば、重縮合中に、官能化された構成単位Eを化合物として添加することによって得られることができ、該構成単位Eは、ヒドロキシル基又はカルボキシル基に加えて、さらなる官能基又は官能性エレメント、例えばメルカプト基、第一級アミノ基、第二級アミノ基又は第三級アミノ基、エーテル基、カルボニル基、スルホン酸又はスルホン酸の誘導体、スルフィン酸又はスルフィン酸の誘導体、ホスホン酸又はホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸又はホスフィン酸の誘導体、シラン基、シロキサン基を持つ。アミド基による変性のために、エステル化に際して、例えば、エタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、2-(ブチルアミノ)エタノール、2-(シクロヘキシルアミノ)エタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-(2'-アミノエトキシ)エタノール又はアンモニアの高級アルコキシ化生成物、4-ヒドロキシピペリジン、1-ヒドロキシエチルピペラジン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリス(ヒドロキシエチル)アミノメタン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン又はイソホロンジアミンを付加的に使用することができる。

40

【0154】

メルカプト基を用いた変性のために、例えばメルカプトエタノールを使用することができる。第三級アミノ基は、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパ

50

ノールアミン又はN,N-ジメチルエタノールアミンの導入によって製造することができる。エーテル基は、例えば、二官能性の又はそれより高い官能性のポリエーテロールの縮合導入によって発生されることがある。長鎖アルカンジオールとの反応によって長鎖アルキル基が組み入れられ、アルキルジイソシアネート又はアリールジイソシアネートとの反応は、アルキル基、アリール基及びウレタン基を有するポリエステルを発生させる。

## 【0155】

事後の官能化は、得られた高官能性の、高分岐又は超分岐したポリエステルを付加的な処理工程で、ポリエステルのOH基及び/又はカルボキシル基と反応することができる適した官能化試薬と反応させることにより得ることができる。

## 【0156】

飽和又は不飽和の、脂肪族の、芳香脂肪族の又は芳香族のモノカルボン酸Fを用いたヒドロキシ基含有の本発明によるポリエステルの官能化は、有利にはもっぱら事後に、即ち本発明の終了後に別個の工程で行ってよい。

## 【0157】

適した飽和モノカルボン酸Fは、1~30個の、有利には2~30個の、とりわけ有利には4~25個の、極めて有利には6~20個の、殊に8~20個の炭素原子を包含してよい。

## 【0158】

適した飽和モノカルボン酸Fの例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、カプロン酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、イソノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、-又は-ナフタリン酸である。

## 【0159】

適した-, -不飽和モノカルボン酸Fは、3~20個の、有利には3~10個の、とりわけ有利には3~6個の、極めて有利には3~5個の、殊に3~4個の炭素原子を包含してよい。

## 【0160】

適した-, -不飽和モノカルボン酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、-クロロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸又はグルタコン酸であり、有利なのは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びクロトン酸であり、とりわけ有利なのは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びクロトン酸、極めて有利なのは、アクリル酸及びメタクリル酸であり、殊にアクリル酸である。

## 【0161】

飽和又は不飽和のモノカルボン酸Fを用いた反応は、該カルボン酸を用いる代わりに、それらの誘導体を用いても、例えば、それらの無水物、塩化物又はエステルを用いても、有利にはそれらの無水物又はエステルを用いても、とりわけ有利にはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルアルコールとのエステルを用いても、極めて有利にはそれらのメチルエステルを用いても行うことができる。

## 【0162】

エステル化の意味での反応は、例えば、少なくとも1つのエステル化触媒、例えば硫酸、アリールスルホン酸又はアルキルスルホン酸又はその混合物の存在下で行うことができる。アリールスルホン酸の例は、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸又はデシルベンゼンスルホン酸であり、アルキルスルホン酸の例は、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸又はトリフルオロメタンスルホン酸である。強酸性のイオン交換体又はゼオライトも、エステル化触媒として使用可能である。有利なのは、硫酸及びイオン交換体である。

## 【0163】

反応の温度は、通例、40~160であり、それは、反応中に生ずる水を共沸混合物

10

20

30

40

50

形成溶剤、例えば *n* - ペンタン、*n* - ヘキサン、*n* - ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン又はキシレンにより取り除くことに有効でありうる。

【 0 1 6 4 】

反応混合物中に含有される水が共沸混合物形成溶剤では取り除かれない場合には、これを、不活性ガス、有利には酸素含有ガス、とりわけ有利には空気又は希薄空気を用いたストリッピングにより取り除くことが可能である。

【 0 1 6 5 】

エステル化の意味での反応は、例えば、少なくとも 1 つのエステル交換反応触媒、例えば、例として挙げればハフニウム、チタン、ジルコン又はカルシウムの金属キレート化合物、アルカリ金属アルコキシド及びマグネシウムアルコキシド、有機錫化合物又はカルシウム化合物及びリチウム化合物、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩又はハロゲン化物、しかしながら、好ましくは、チタンアルコキシド、マグネシウムアルコキシド又はアルミニウムアルコキシドの存在下で行うことができる。

10

【 0 1 6 6 】

エステル化に際して放出されたアルコールは、例えば、蒸留、ストリッピング又は真空をかけることによって取り除くことができる。

【 0 1 6 7 】

反応温度は、通例、80 ~ 140 である。

【 0 1 6 8 】

20

さらに、ヒドロキシル基を含有する高官能性のポリエステルは、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はイソブチレンオキシドとの反応によつても、高官能性のポリエステル - ポリエーテルポリオールに変えられることができる。その時にこれらの化合物は、例えば水溶性で得られることができる。

【 0 1 6 9 】

成分 (D) : その表面が少なくともモノアルコキシル化されたシリル化合物 (S) で変性されている、5 ~ 150 nm のサイズのシリケート粒子。

【 0 1 7 0 】

シリケート粒子 (D) は、被覆材料の他の成分とのより良好な相容性のために、その表面が、少なくとも 1 つの、有利にはちょうど 1 つの化合物 (S) と反応させられ、これにより、被覆材料中の混和性、分散性及び / 又は安定性が生じる。

30

【 0 1 7 1 】

シリケート粒子 (D) は、例えば、 $\text{SiO}_2$  として計算して、pH 値 2 ~ 4 にて 10 ~ 60 質量 % のシリカ含有率を有する 5 ~ 150 nm の平均粒径を有する水性シリカゾル (K) に、少なくとも 1 つの少なくともモノアルコキシル化されたシリル基及び少なくとも 1 つの疎水性基を有する少なくとも 1 つの化合物 (S) を、(K) の表面積 1 m<sup>2</sup> 当たり 0.1 ~ 20 マイクロモルの量で混合することによって得られる。

【 0 1 7 2 】

使用されるポリケイ酸粒子の水性コロイド溶液 (K) (シリカゾル) は、1 ~ 150 nm、有利には 2 ~ 120 nm、とりわけ有利には 3 ~ 100 nm、極めて有利には 4 ~ 80 nm、殊に 5 ~ 50 nm 及び特に 8 ~ 40 nm の平均粒径を有する粒子を含有する。

40

【 0 1 7 3 】

シリカの含有率は、 $\text{SiO}_2$  として計算して、10 ~ 60 質量 %、有利には 20 ~ 55 質量 %、とりわけ有利には 25 ~ 40 質量 % である。より少ない含有率を有するシリカゾルも使用可能であるが、しかしながら、その時に水の超過含有量は、後の工程で蒸留により分離されなければならない。

【 0 1 7 4 】

水溶液 (K) は、ポリケイ酸のコロイド溶液であり、該溶液は、場合によっては、ほんの一部の程度に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、アルミニウムイオン、鉄 (II) イオン、鉄 (III) イオン及び / 又はジルコニウムイ

50

オンで安定化されていてよく、有利には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン及び／又は鉄（Ⅲ）イオン、とりわけ有利には、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び／又はアンモニウムイオン、極めて有利にはアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ金属イオン及び殊にアルカリ金属イオンで安定化されていてよい。

【0175】

アルカリ金属イオンの中では、ナトリウムイオン及び／又はカリウムイオンが有利であり、とりわけ有利なのはナトリウムイオンである。

【0176】

アルカリ金属イオンの中では、マグネシウムイオン、カルシウムイオン及び／又はベリリウムイオンが有利であり、とりわけ有利なのは、マグネシウムイオン及び／又はカルシウムイオンであり、極めて有利なのはマグネシウムイオンである。 10

【0177】

金属イオン対（K）中のケイ素原子のモル比は、0：1～0.1：1、有利には0.02～0.04：1である。

【0178】

使用されるシリカゾル（K）は、pH値の調整後に、2～4、有利には2～3の水相のpH値を有する。

【0179】

水性コロイド溶液は、この明細書中では、場合によっては安定化された1～150nmの平均粒径を有するシリカ粒子の溶液と解され、該溶液は、20で1ヶ月の期間にわたる貯蔵に際しても沈殿しない。 20

【0180】

ゾルとは、この明細書中では、コロイド分散系の、インコヒーレント（即ち各粒子は自由に流動性である）な、水中での固体の溶液と解され、ここでは、シリカゾルとして解されるのは、水中での二酸化ケイ素のコロイド分散系の溶液である。

【0181】

本発明により使用される酸性水性シリカゾル（K）は、例えば、3つの異なる仕方：

- 適応するアルカリ性シリカゾルを酸性化することによって、
- 低分子量シリカ、有利には水ガラス、即ち1nmより小さい直径を有する塩型粒子からの製造によって、又は
- 低分子量シリカのエステルの縮合によって

得られることができる。

【0182】

アルカリ性シリカゾルの水溶液は、通例、pH値7～11、有利には8～11、とりわけ有利には8～10、極めて有利には9～10を有する。アルカリ性シリカゾルは、商業的に入手可能であることから、本発明による方法のために簡単に調達でき、かつ有利な出発生成物となる。

【0183】

これらのアルカリ性シリカゾル中の粒子は、たいてい、1～150nm、有利には2～120nm、とりわけ有利には3～100nm、極めて有利には4～80nm、殊に5～50nm及び特に8～30nmの平均粒径を有する。 40

【0184】

シリカの含有率は、 $\text{SiO}_2$ として計算して、15～60質量%、有利には20～55質量%、とりわけ有利には25～40質量%である。より少ない固体含有率を有するアルカリ性シリカゾルも使用可能であるが、しかしながら、その時に水の超過含有量は、後の工程で蒸留により分離されなければならない。

【0185】

アルカリ性シリカゾルは、上述の金属イオンで安定化されていてよい。

【0186】

金属イオン対 (K) 中のケイ素原子のモル比は、0 : 1 ~ 0 . 1 : 1、有利には0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 4 : 1である。

【0187】

これらのアルカリ性シリカゾルのpH値は、通例、少なくとも8、有利には8 ~ 12、とりわけ有利には8 ~ 11及び極めて有利には8 ~ 10である。

【0188】

これらのアルカリ性シリカゾルからの本発明により使用されるべきシリカゾル (K) の製造は、例えば、鉛酸の添加又は該アルカリ性シリカゾルにイオン交換体を混合することによって、これらのシリカゾルにおける所望のpH値を調整することによって行われる。

【0189】

酸性化は、任意の酸を用いて、有利には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、酢酸、ギ酸、メチルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸を用いて、又は酸性イオン交換体を混合することによっても、有利には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、酸性イオン交換体又は酢酸を用いた酸性化によって、とりわけ有利には、塩酸、硝酸、酸性イオン交換体又は硫酸を用いて、極めて有利には、酸性イオン交換体又は硫酸を用いた酸性化によって行われる。

【0190】

シリカゾル (K) を、アルカリ性シリカゾルにイオン交換体を混合することによって製造することが有利な実施形態である。この結果、シリカゾル (K) 中での電解質含有率は低く、例えば、0 . 2 質量%未満、有利には0 . 1 質量%未満である。

【0191】

電解質とは、ここでは、シリケート、水酸化物及びプロトン以外の無機イオン成分と解される。主としてアルカリ性シリカゾルの安定化に由来するこれらの電解質は、それらが既に出発材料中に存在していない限りにおいて、粒子の安定化のためにその製造後に懸濁液に添加される。

【0192】

例えばイオン交換体を用いた酸性化によって、又は鉛酸を添加することによって、水ガラスからシリカゾル (K) を製造することも考えられる。水ガラスとして、そのために有利には、ケイ酸カリウム及び/又はケイ酸ナトリウムが使用され、とりわけ有利には、それは1 ~ 10モルのSiO<sub>2</sub>対1モルのアルカリ金属酸化物の比、極めて有利には1 . 5 ~ 6、殊に2 ~ 4モルのSiO<sub>2</sub>対1モルのアルカリ金属酸化物の比を有する。

【0193】

この場合、反応混合物は、所望のサイズのシリカゾル (K) が形成されるまで反応させられ、次いで本発明による方法が続けられる。

【0194】

低分子量シリカ（オルトケイ酸及びオリゴケイ酸）は、通常、数質量%の含有率を有する高度に希釈された水溶液中でのみ安定性であり、そのために、通例、さらなる使用前に濃縮される。

【0195】

さらに、シリカゾル (K) の製造は、低分子量シリカのエステルの縮合によって行うことができる。これらは、たいていC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>-アルキルエステル、とりわけ、オリゴケイ酸及び殊にオルトケイ酸のエチルエステルであり、それらは酸性中又は塩基性中でシリカゾル (K) を形成する。

【0196】

SiO<sub>2</sub>ナノ粒子の表面の官能化のために、有利な実施形態では、得られた酸性化溶液に、0 ~ 10倍の、有利には0 . 2 ~ 5倍の、とりわけ有利には0 . 4 ~ 3倍の、かつ極めて有利には0 . 5 ~ 2倍の量の水（使用されるシリカゾルの量に対して）が混合され、また0 . 1 ~ 20倍の、有利には0 . 3 ~ 10倍の、とりわけ有利には0 . 5 ~ 5倍の、かつ極めて有利には1 ~ 2倍の量（使用されるシリカゾルの量に対して）の少なくとも1つの有機溶剤 (L) が混合される。有利な実施形態は、付加的な水を添加しないことである。

10

20

30

40

50

## 【0197】

溶剤 (L) は、シラン (S) との反応前又は反応の間に反応混合物に添加してよく、有利にはシランとの反応前又は反応の間に、とりわけ有利にはシランとの反応の間に添加してよい。

## 【0198】

有機溶剤 (L) は、以下の基準により選択される：該有機溶剤 (L) は、混合条件下で、水との十分な混和性のみならず、有機被覆材料との混和性も有するべきである。

## 【0199】

反応条件下での水との混和率は、少なくとも 20 質量 % (出来上がった水 - 溶剤混合物に対して)、有利には少なくとも 50 質量 %、とりわけ有利には少なくとも 80 質量 % であるべきである。混和率が低すぎる場合、変性されたシリカゾルからゲルが形成するか又は比較的大きいナノ粒子凝集体が凝集分離する恐れがある。

10

## 【0200】

被覆材料は、完全に溶剤 (L) もしくは水 - 溶剤混合物中に可溶性であるべきである。

## 【0201】

さらに、溶剤 (L) は、常圧 50 hPaまでの圧力範囲で有利には 80 未満の沸点を有するべきであり、その結果、簡単に蒸留により分離可能となる。

## 【0202】

有利な実施形態において、溶剤 (L) は、共沸混合物又は異相共沸混合物を蒸留の条件下で水と形成し、その結果、留出物は、蒸留後に水相と有機相を形成する。

20

## 【0203】

適した溶剤 (L) の例は、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - プタノール、2 - プタノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、1 - クロロ - 2 - プロパノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、2 - エトキシエタノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、2 - メトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル及びアセトンである。

## 【0204】

水と溶剤 (L) を同時にシリケート溶液に添加することが有利な実施形態でありえ、その際、水と溶剤 (L) を互いに予混合して添加することがまた有効でありうる。

30

## 【0205】

水と溶剤 (L) もしくはその混合物の添加は、ひと注ぎで、少量ずつか又は連続的に行ってよい。

## 【0206】

この措置によって、ゾルの前処理に依存して、シリケート粒子の凝集が減少されるか又はそれどころか防止されることができる。

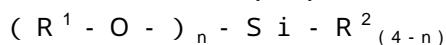
## 【0207】

変性のために、反応混合物になお少なくとも 1 つの化合物 (S) が加えられ、該化合物は、少なくとも 1 個の、有利にはちょうど 1 個の少なくともモノアルコキシリ化された、例えばモノアルコキシリ化 - トリアルコキシリ化された、有利にはちょうどトリアルコキシリ化されたシリル基及び、被覆材料の他の成分との相容性を改善する、少なくとも 1 個の、有利にはちょうど 1 個の基  $R^2$  を有する。

40

## 【0208】

有利には、化合物 (S) は、式



[式中、

$R^1$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキル、有利には  $C_1 \sim C_4$  - アルキルを、

$n$  は、1 ~ 3 の整数、有利には 3 を表す] の化合物である。

## 【0209】

$R^2$  は、式中、被覆材料の他の成分との相容性を高める、1 ~ 20 個の炭素原子を包含

50

する有機基を表す。有利には、それは、該成分の少なくとも1つの官能基に対して反応性である基、又は疎水性である。

【0210】

有利な反応性基は、メルカプト基又はエポキシ基である。

【0211】

これらの場合には、有利な化合物(S)は、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン又は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0212】

とりわけ有利には、基R<sup>2</sup>は、しかしながら、疎水性基である。極めて有利には、R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>-アリール又はC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>-シクロアルキルであり、かつ

C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルの例は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル及びn-エイコシルである。

【0213】

C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルの例は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチルである。

【0214】

有利な基R<sup>1</sup>は、メチル、エチル、n-ブチル及びtert-ブチル、とりわけ有利にはメチル及びエチルである。

【0215】

C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>-シクロアルキル基の例は、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシルであり；有利なのは、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルであり；とりわけ有利なのはシクロヘキシルである。

【0216】

C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>-アリール基は、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル及び9-フェナントリル、有利には、フェニル、1-ナフチル及び2-ナフチル、とりわけ有利にはフェニルである。

【0217】

有利には、基R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル又はC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>-アリールであり、とりわけ有利にはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルであり、極めて有利にはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルである。

【0218】

有利な基R<sup>2</sup>は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル及びフェニルであり、とりわけ有利なのは、メチル、エチル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル及びフェニルであり、極めて有利なのは、イソブチル及びフェニルである。

【0219】

有利な化合物(S)は、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランである。

【0220】

シリカゾル(K)と少なくとも1つの化合物(S)との反応は、使用されるシリカゾル

10

20

30

40

50

の等電点  $\pm 1$  pH 単位に相当する pH 範囲で行われることが重要でありうる。たいてい、それは pH 値 2 ~ 4 である。

【0221】

酸性化は、任意の酸を用いて、有利には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、酢酸、ギ酸、メチルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸を用いて、又は酸性イオン交換体に導くことによっても、有利には、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、酢酸又はイオン交換体を用いた、とりわけ有利には、塩酸、硝酸又はイオン交換体又を用いては硫酸を用いた酸性化によって、かつ極めて有利には、硫酸又はイオン交換体を用いた酸性化によって行われる。

【0222】

化合物 (S) との反応によって、使用されるシリカゾル (K) の表面は、本来は極性のシリカゾルと、たいてい無極性の被覆材料との相容性が改善されるように変性される。同時に、WO2006/044376 に記載される完全な変性は、さらなる利点にはならない。

【0223】

それゆえ一般には、(S) が、(K) の表面  $1\text{m}^2$ 当たり 0.1 ~ 2.0 マイクロモルの量で、(K) の表面  $1\text{m}^2$ 当たり、有利には 0.25 ~ 1.5 マイクロモル、とりわけ有利には 0.5 ~ 1.0 マイクロモル、極めて有利には 1 ~ 8 マイクロモルの量で使用されるのであれば十分である。

【0224】

これは一般には、(K) 1 グラム当たり (S) 0.01 ~ 5 ミリモル、(K) 1 グラム当たり、有利には (S) 0.05 ~ 4 ミリモル、とりわけ有利には (S) 0.1 ~ 3 ミリモルの量に相当する。

【0225】

有利には、反応は、20 モル% を上回らない、有利には 15 モル% を上回らない、とりわけ有利には 10 モル% を上回らない、極めて有利には 5 モル% を上回らない使用されるシラン (S) が未反応で反応混合物中に残るように行われる。

【0226】

このために、(S) との反応は、攪拌下で 10 ~ 60 の温度、有利には 20 ~ 50 の温度、とりわけ有利には 20 ~ 40 の温度で行われる。

【0227】

これらの反応条件下で、30 分 ~ 48 時間、有利には 45 分間 ~ 36 時間、とりわけ有利には 1 ~ 24 時間、反応させる。

【0228】

化合物 (S) は、 $\text{SiO}_2$  含有率に対して、0.1 ~ 4.0 質量% の量で、有利には 0.5 ~ 3.0 質量%、とりわけ有利には 1 ~ 2.0 質量% の量で添加される。

【0229】

(K) の表面積当たりの化合物 (S) の最適な量を定めるために、例えば、以下のように行ってよい：

まず、系統だった順序で (K) のサンプルを、例えば、(K) の表面上のヒドロキシ基の 20%、40%、60%、80% 及び 100% が (S) で変性されるような量の (S) と反応させる。当然のことながら、他の量及びより大きな差の量又はより小さい差の量も、(K) の変性において可能である。

【0230】

これらのサンプルの粘度が測定され、かつ (S) の量に対してプロットされる。通常、(S) の量に依存して粘度がほんの僅かにしか変化しない範囲と、(S) の量に依存して粘度が強く変化する範囲とが見つけられる。理想的には、相応して直線外挿を用いた場合に交点（該交点は、場合によっては、 $\pm 10\%$  の範囲で、有利には  $\pm 5\%$  の範囲で、粘度に関して (K) の表面積当たりの (S) の最適な量を示す）を形成する 2 つのブランチが形成される。

【0231】

10

20

30

40

50

水と溶剤 (L) の添加及びシランとの引き続く反応後に、シリカゾル (K) は、一般に、3 ~ 30 質量のコロイド溶液として存在し、その際、水対溶剤 (L) の比は、一般に、10 : 90 ~ 90 : 1 (v/v)、有利には 25 : 75 ~ 75 : 25、とりわけ有利には 40 : 60 ~ 60 : 40 である。

## 【0232】

水と有機溶剤 (L) の留去が、常圧又は減少された圧力下で、有利には 10 hPa ~ 常圧にて、とりわけ有利には 20 hPa ~ 常圧にて、極めて有利には 50 hPa ~ 常圧にて、殊に 100 hPa ~ 常圧にて行われる。

## 【0233】

蒸留が行われる温度は、そのつどの圧力での水及び / 又は有機溶剤 (L) の沸点に左右される。 10

## 【0234】

有利には、蒸留条件は、水と有機溶剤が該条件下で共沸混合物を形成するように選択される。

## 【0235】

有利には、該温度は、80 を上回らず、有利には 70 を上回らない。

## 【0236】

蒸留は、不連続的、半連続的又は連続的に行ってよい。

## 【0237】

例えば、蒸留は、場合によっては短い精留塔が取り付けられていてよい攪拌槽から行ってよい。 20

## 【0238】

攪拌槽の場合の熱供給は、従来の構造の内部熱交換器及び / 又は外部熱交換器及び / 又は二重壁加熱、好ましくは、自然循環又は強制循環による外部循環式蒸発器により行われる。反応混合物の完全混合は、公知の方法で、例えば、攪拌、ポンプ循環又は自然循環によって行われる。

## 【0239】

蒸留は、有利には蒸留装入物を流下膜式蒸発器又は熱交換器に導くことによって行われる。

## 【0240】

そのための蒸留装置として適しているのは、当業者に公知の全ての蒸留装置、例えば、循環式蒸発器、薄膜式蒸発器、流下膜式蒸発器、ワイヤーブレード式蒸発器であり、場合によっては、そのつど精留塔並びにストリッピング塔が取り付けられてある。熱交換器として適しているのは、例えば、Robert 蒸発器又は多管式熱交換器又はプレート式熱交換器である。 30

## 【0241】

化合物 (D) 中の溶剤 (L) の残留含有率は、15 質量 % 未満、有利には 10 質量 % 未満、とりわけ有利には 5 質量 % 未満、極めて有利には 3 質量 % 未満、殊に 2 質量 % 未満及び特に 1 質量 % 未満であるべきである。

## 【0242】

有利には、化合物 (D) の含水率は、5 質量 % を下回り、とりわけ有利には 3 質量 % を下回り、極めて有利には 2 質量 % を下回り、殊に 1 質量 % を下回る。 40

## 【0243】

本発明による二成分ポリウレタン被覆材料は、通例、(A) 中のイソシアネート基対 (B) 及び (C) 中のイソシアネートに対して反応性の基の化学量論比 0.1 : 1 ~ 10 : 1、有利には 0.2 : 1 ~ 5 : 1、とりわけ有利には 0.3 : 1 ~ 3 : 1、極めて有利には 0.5 : 1 ~ 2 : 1、殊に 0.8 : 1 ~ 1.2 : 1 及び特に 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1 を有する。

## 【0244】

成分 (B) : (C) の質量比は、通例、100 : 1 ~ 1 : 50、有利には 80 : 1 ~ 1

50

: 30、とりわけ有利には 50 : 1 ~ 1 : 20、極めて有利には 25 : 1 ~ 1 : 10、殊に 10 : 1 ~ 1 : 5 及び特に 3 : 1 ~ 1 : 2 である。

【0245】

$\text{SiO}_2$ として計算した、被覆材料中のシリケート粒子 (D) の割合は、成分 (A)、(B) 及び (C) の合計に対して、少なくとも 0.5 質量% かつ 50 質量% まで、有利には 1 ~ 40 質量%、とりわけ有利には 1.5 ~ 30 質量%、極めて有利には 2 ~ 25 質量% 及び殊に 2 ~ 15 質量% であつてよい。

【0246】

本発明による被覆材料の製造のために、ポリイソシアネート組成物 (A) 及び結合剤 (B) 及び (C) は、(A) 中のイソシアネート基対 (B) 及び (C) 中のイソシアネートに対して反応性の基の所望のモル比で互いに混合され、その際、場合によっては、さらに別の典型的な塗料構成成分を混入してよい。引き続き、基材に施与される。

10

【0247】

有利な実施形態において、成分 (D) は、成分 (A)、(B) 又は (C) の 1 つの中で予混合され、かつ、これらの予混合された成分は、その時になって初めて、さらなる成分と混合される。とりわけ有利には、成分 (D) は、成分 (B) 又は (C) の 1 つの中で、極めて有利には成分 (B) 中で予混合される。

【0248】

被覆材料中のさらなる典型的な塗料添加剤 (G) として、例えば UV 安定剤、例えば UV 吸収剤及び適したラジカル補足剤 (殊に HALS 化合物、障害アミン光安定剤)、活性剤 (促進剤)、乾燥剤、帶電防止剤、難燃剤、増粘剤、チキソトロープ剤、界面活性剤、粘度調整剤、可塑剤又はキレート剤を使用してよい。有利なのは UV 安定剤である。

20

【0249】

適した UV 吸収剤には、オキサニリド、トリアジン及びベンゾトリアゾール (後者のものは、例えば Ciba Spezialitaetenchemie 社の商標 Tinuvin<sup>(R)</sup> として入手可能) 及びベンゾフェノン (例えば Ciba Spezialitaetenchemie 社の Chimassorb<sup>(R)</sup> 81) が含まれる。有利なのは、例えば、95% のベンゼンプロパン酸、3 - (2H - ベンゼントリアゾール - 2 - イル) - 5 - (1,1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ、C7 ~ 9 - 分岐及び線状のアルキル基; 5% の 1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート (例えば Tinuvin<sup>(R)</sup> 384) 及び - [3 - [3 - (2H - ベンゼントリアゾール - 2 - イル) - 5 - (1,1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - オキソプロピル] - - ヒドロキシプロピル (オキソ - 1,2 - エタンジイル) (例えば Tinuvin<sup>(R)</sup> 1130)、それぞれ、例えば Ciba Spezialitaetenchemie の製品である。DL - - トコフェロール、トコフェロール、ケイ皮酸誘導体及びシアノアクリレートも同様に、この目的のために使用することができる。

30

【0250】

これらは、単独で又は適したラジカル捕捉剤、例えば、立体障害アミン (HALS 化合物又は HAS 化合物と呼ばれることが多い; 障害アミン (光) 安定剤)、例えば 2,2,6,6 - テトラメチルピペリジン、2,6 - ジ - tert - ブチルピペリジン又はその誘導体、例えば、ビス - (2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバシネットと一緒に使用することができる。これらは、例えば Ciba Spezialitaetenchemie 社の Tinuvin<sup>(R)</sup> 及び Chimassorb<sup>(R)</sup> の銘柄として入手可能である。しかしながら、ルイス酸と共に使用されるのに有利なのは、N - アルキル化されている障害アミン、例えば、ビス (1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) - [ [3,5 - ビス (1,1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート (例えば Ciba Spezialitaetenchemie 社の Tinuvin<sup>(R)</sup> 144) ; ビス (1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケートとメチル (1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケートとからの混合物 (例えば Ciba Spezialitaetenchemie

40

50

i e 社の T i n u v i n<sup>(R)</sup> 2 9 2 ) ; 又は N - ( O - アルキル化 ) されている障害アミン、例えばデカンニ酸、ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ( オクチルオキシ ) - 4 - ピペリジニル ) エステル、 1 , 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシド及びオクタン ( 例えば C i b a S p e z i a l i t a e t e n c h e m i e 社の T i n u v i n<sup>(R)</sup> 1 2 3 ) との反応混合物である。

## 【 0 2 5 1 】

U V 安定剤は、通常、調製物中に含有される固体成分に対して、 0 . 1 ~ 5 . 0 質量 % の量で使用される。

## 【 0 2 5 2 】

増粘剤として、ラジカル ( 共 ) 重合した ( 共 ) 重合体以外に、慣用の有機及び無機の増粘剤、例えばヒドロキシメチルセルロール又はベントナイトが考慮に入れられる。 10

## 【 0 2 5 3 】

キレート剤として、例えば、エチレンジアミン酢酸及びその塩並びに - ジケトンを使用してよい。

## 【 0 2 5 4 】

さらに、なお成分 ( H ) として、フィラー、染料及び / 又は顔料が含有されていてよい。

## 【 0 2 5 5 】

本来の意味での顔料は、 C D R o e m p p C h e m i e L e x i k o n - V e r s i o n 1 . 0 , S t u t t g a r t / N e w Y o r k : G e o r g T h i e m e V e r l a g 1 9 9 5 に従って、 D I N 5 5 9 4 3 を基準として、粒状の " 適用媒体中で実質的に不溶性の、無機又は有機の、有彩色又は無彩色の着色剤 " である。 20

## 【 0 2 5 6 】

その際、実質的に不溶性であるとは、溶解度が 2 5 で 1 g / 適用媒体 1 0 0 0 g を下回っており、有利には 0 . 5 を下回っており、とりわけ有利には 0 . 2 5 を下回っており、極めて有利には 0 . 1 を下回っており、かつ殊に 0 . 0 5 g / 適用媒体 1 0 0 0 g を下回っていることを意味する。

## 【 0 2 5 7 】

本来の意味における顔料の例は、吸収顔料及び / 又は効果顔料、有利には吸収顔料の任意の系を包含する。その際、顔料成分の数及び選択は、いかなる制限も受けない。該顔料は、そのつどの要求、例えば、工程 a ) で記載されるように、例えば、所望の色彩印象に任意に適合させることができる。例えば、規準化された混合塗料系の全ての顔料成分に基づくことができる。 30

## 【 0 2 5 8 】

効果顔料とは、薄板状の構造を示し、かつ表面被覆に特別な装飾的な色彩効果を付与する全ての顔料と解される。効果顔料は、例えば、自動車塗装及び工業塗装において通常使用可能な全ての効果付与する顔料である。この種の効果顔料の例は、純粋な金属顔料 ; 例えばアルミニウム顔料、鉄顔料又は銅顔料 ; 干渉顔料、例えば二酸化チタン被覆マイカ、酸化鉄被覆マイカ、混合酸化物被覆マイカ ( 例えば、二酸化チタン及び F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは二酸化チタン及び C r<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を有する ) 、金属酸化物被覆アルミニウム又は液晶顔料である。 40

## 【 0 2 5 9 】

色付与する吸収顔料は、例えば、塗装工業において通常使用可能な有機又は無機の吸収顔料である。有機吸収顔料の例は、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料及びピロロピロール顔料である。無機吸収顔料の例は、酸化鉄顔料、二酸化チタン及びカーボンブラックである。

## 【 0 2 6 0 】

染料も、同様に着色剤であり、かつ顔料とは適用媒体中でのその溶解度の点で異なり、即ちそれは、 2 5 で 1 g / 適用媒体 1 0 0 0 g より高い溶解度を有する。

## 【 0 2 6 1 】

染料の例は、アゾ染料、アジン染料、アントラキノン染料、アクリジン染料、シアニン染料、オキサジン染料、ポリメチン染料、チアジン染料、トリアリールメタン染料である。これらの染料は、塩基性又はカチオン性の染料、媒染染料、直接染料、分散染料、顕色染料、バット染料、金属錯体染料、反応性染料、酸性染料、硫化染料、カップリング染料又は直接性染料(Substantive Farbstoffe)として使用されることができる。

#### 【0262】

彩色的に不活性の充填剤とは、一方では彩色的に効果がなく；即ち僅かな基礎吸収しか示さず、その屈折率が被覆媒体の屈折率と類似しており、かつ他方では表面被覆における、即ち施与された塗膜中での効果顔料の配向（平行アライメント）、さらになお被覆又は被覆材料の特性、例えば硬度又はレオロジーにも影響を及ぼし得る全ての物質／化合物と解される。以下では、例示的に使用可能な不活性の物質／化合物が挙げられるが、しかしながら、彩色的に不活性の、トポロジーに影響を及ぼす充填剤の概念は、これらの例に制限されない。定義に応じた適した不活性の充填剤は、例えば、透明のまたは半透明の充填剤又は顔料、例えばシリカゲル、沈降硫酸バリウム、ケイ藻土、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、結晶性二酸化ケイ素、非晶質シリカ、酸化アルミニウム、例えば0.1～50μmのサイズを有する、例えばガラス、セラミック又はポリマーからの微小球または中空微小球であってよい。さらに、不活性の充填剤として、任意の固体の不活性の有機粒子、例えば尿素・ホルムアルデヒド縮合物、微粉化ポリオレフィンワックス及び微粉化アミドワックスを使用することができる。不活性の充填剤は、そのつど混合物でも使用することができる。しかしながら、有利には1つの充填剤のみが使用される。

#### 【0263】

有利な充填剤には、ケイ酸塩、例えば、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるケイ酸塩、例えばDegussa社のAerosil<sup>(R)</sup>、ケイ土、タルク、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が包含される。

#### 【0264】

さらに、被覆材料に、イソシアネート基とイソシアネート基に対して反応性の基との反応を促進することができる少なくとも1つの触媒を混合してよい。

#### 【0265】

イソシアネート基とイソシアネート基に対して反応性の基との反応を促進することができる化合物は、出発材料混合物中でのその存在によって、同一の反応条件下でその不存在での同じ出発材料混合物より高い割合のウレタン基含有反応生成物をもたらす化合物である。

#### 【0266】

これらの化合物は、文献公知であり、例えば、G, Oertel (Ed.), Polyurethane, 3rd edition 1993, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, pages 104～110, section 3.4.1. "Catalysts"から公知であり、有利なのは、有機アミン、特に、第三級の、脂肪族、環式脂肪族又は芳香族のアミン、ブレンステッド酸及び／又はルイス酸性有機金属化合物であり、とりわけ有利なのは、ルイス酸性有機金属化合物である。

#### 【0267】

例えば、ルイス酸性有機金属化合物は、錫化合物、例えば有機カルボン酸の錫(II)塩、例えば錫(II)ジアセテート、錫(II)ジオクテート、錫(II)ビス(エチルヘキサノエート)及び錫(II)ジラウレート及び、有機カルボン酸のジブチル錫(IV)塩、例えばジメチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジブチレート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジオクチル錫ジラウレート及びジオクチル錫ジアセテートが考慮される。そのうえ、錫(II)塩、例えば錫(II)ジオクトエートを使用することができる。

#### 【0268】

他に記載がない場合、カルボン酸、例えばオクトエートは、分岐異性体及び／又は非分

10

20

30

40

50

岐異性体、有利には非分岐異性体であつてよい。

【0269】

金属錯体、例えば、鉄、チタン、アルミニウム、ジルコン、マンガン、ニッケル、亜鉛及びコバルトのアセチルアセトネットも可能である。

【0270】

さらなる金属触媒は、Blank他によってProgress in Organic Coatings, 1999, Vol. 35, pages 19~29に記載される。

【0271】

錫不含及び亜鉛不含の代替物質として、なかでもジルコニウム、ビスマス及びアルミニウム化合物が使用される。これらは、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネット(例えばKing Industries社のK-KAT<sup>(R)</sup>4205)；ジルコニウムジオネート(例えばKing Industries社のK-KAT<sup>(R)</sup>XC-9213；XC-A209及びXC6212)；ビスマス化合物、殊にトリカルボキシレート(例えばKing Industries社のK-KAT<sup>(R)</sup>348、XC-B221；XC-C227、XC8203)；アルミニウムジオネート(例えばKing Industries社のK-KAT<sup>(R)</sup>5218)である。錫不含及び亜鉛不含の触媒は、その他に、例えば、Borchers社の商品名Borchi<sup>(R)</sup>Kat、Goldschmidt社のTK又はShepherd社(Lausanne在)のBICAT<sup>(R)</sup>でも売られている。

【0272】

これらの触媒は、溶剤系、水系及び/又はブロック系に適している。

【0273】

モリブデン触媒、タンゲステン触媒及びバナジウム触媒が、殊にブロックポリイソシアネートの反応のために、WO2004/076519及びWO2004/076520の中で記載される。

【0274】

セシウム塩も触媒として使用することができる。セシウム塩として、この際、以下のアニオン: F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、OCN<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、SH<sup>-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>、(OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sup>-</sup>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>、(C<sub>n</sub>H<sub>2n-3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>並びに(C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>が用いられる化合物が考慮に入れられ、その際、nは1~20の数である。

【0275】

この際、有利なのは、アニオンが式(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>並びに(C<sub>n+1</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>[式中、nは1~20に等しい]に従う、セシウムカルボキシレートである。とりわけ有利なセシウム塩は、アニオンとして一般式(C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>[式中、nは1~20の数である]のモノカルボキシレートを有する。この場合、殊にホルミエート、アセテート、ブロピオネート、ヘキサノエート及び2-エチルヘキサノエートが言及されるべきである。

【0276】

有利なルイス酸性有機金属化合物は、ジメチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジブチレート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、亜鉛(II)ジオクトエート、ジルコンアセチルアセトネット及びジルコン-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートである。

【0277】

しかしながら、とりわけ有利なのはジブチル錫ジラウレートである。

【0278】

本発明による被覆材料の施与に続けて、140までの、有利には20~80の、とりわけ有利には60までの周囲温度にて塗料混合物が硬化される。

【0279】

10

20

30

40

50

これは温度に依存して、一般に、12時間を上回る時間はかかりず、有利には8時間まで、とりわけ有利には6時間まで、極めて有利には4時間まで、殊に3時間までかかる。

【0280】

基材の被覆は、通常の、当業者に公知の方法により行われ、その際、少なくとも1つの被覆材料が、被覆されるべき基材に所望の厚さで施与され、かつ場合によっては含有される被覆材料の揮発性構成成分が、場合によっては加熱下で取り除かれる。このプロセスは、所望される場合には、1回又は数回繰り返してよい。基材への施与は、公知の手段で、例えば、スプレー塗り、ヘラ塗り、ナイフ塗布、ブラシ塗り、ロール塗り、圧延、注型、積層、背面射出成形又は同時押出によって実施してよい。

【0281】

硬化されるべき膜の厚さは、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 数mm、有利には1~2,000  $\mu\text{m}$ 、とりわけ有利には5~200  $\mu\text{m}$ 、極めて有利には5~60  $\mu\text{m}$  (溶剤が塗料から取り除かれている状態での塗料に対して) であってよい。

【0282】

さらに、本発明による多層塗膜で被覆された基材も本発明の対象である。

【0283】

とりわけ適しているのは、とりわけ高い適用安全性、屋外耐候性、光学的特性、耐溶剤性、耐化学薬品性及び耐水性が要求される適用のためのポリウレタン塗料である。

【0284】

得られた二成分被覆材料及び塗料配合物は、基材、例えば木材、木材化粧板、紙、厚紙、ボール紙、織物、皮革、不織布、プラスチック表面、ガラス、セラミック、鉱物性建材、例えばセメント成形ブロック及び繊維セメント板又は金属の被覆のために適しており、それらは、そのつど任意に前もって被覆されているかもしくは前もって処理されていてよい。

【0285】

この種の被覆材料は、内部被覆又は外部被覆として、あるいは内部被覆又は外部被覆において、つまり、有利には建築物の一部の、日光に晒されている適用において、(大型)車両及び航空機及び工業的な用途、農業分野及び建築分野における多用途車、化粧塗膜、橋、建築物、送電塔、タンク、コンテナ、パイプライン、発電所、化学プラント、船舶、クレーン、支柱、矢板壁、計器類、パイプ、フィッティング、フランジ、カップリング、ホール、屋根及び構造用鋼、家具、窓、扉、寄せ木張りの床の被覆、缶塗装及びコイル塗装のために、床仕上げ材用に、例えばパーキングデッキにて又は病院内で、殊にOEM及び補修適用としての自動車塗装において適している。

【0286】

有利には、この種の被覆材料は、周囲温度から80までの、有利には60までの、とりわけ有利には40までの温度で使用される。それらは、有利には、高温では硬化されることができない物、例えば大型のマシン、航空機、大規模車両、及び補修塗料である。

【0287】

殊に、本発明による被覆材料は、クリアコート、ベースコート及びトップコート、プライマー及びサーフェーサーとして使用される。

【0288】

この明細書中でのヒドロキシ価及び酸価は、他に記載がない場合、DIN 53240, Part 2に従って測定される。

【0289】

ガラス転移温度  $T_g$  は、この明細書中では、有利には、ASTM規定 D 3418 - 03 に従って示差走査熱分析により、有利には10 / 分の加熱速度で測定される。

【0290】

実施例

ポリマー1

10

20

30

40

50

水分離器を有する四つ口ガラスフラスコ 500 mL に、セバシン酸 (380.1 g)、トリメチロールプロパン (120.1 g) 及びジブチル錫ラウレート (0.051 g) を室素雰囲気で装入し、かつ攪拌下で 180 に加熱した。1 h 後、反応混合物を 120 に冷却し、かつ攪拌下でイソノナン酸 (67.9 g) を加えた。120 でさらに 130 分後、反応を冷却し、かつ生成物を酢酸ブチルに溶解した。

酸価 (S Z) 96 mg KOH / g

ヒドロキシル価 (O H N) 213 mg KOH / g

数平均分子量 M<sub>n</sub> 504 g / モル

質量平均分子量 M<sub>w</sub> 27675 g / モル

固体含有率 61 %

10

【0291】

ポリマー 2

還流冷却器及び水分離器を有する四つ口フラスコ 6 L に、ジトリメチロールプロパン (2267.3 g)、セバシン酸 (1831.8 g) 及びジブチル錫ラウレート (0.858 g) を室素雰囲気で装入し、かつ攪拌下で 150 ~ 170 に加熱した。2 h の反応時間後に冷却し、かつ生成物を酢酸ブチル 1 L に溶解した。

S Z 85

O H Z 341

M<sub>n</sub> 1409 g / モル

M<sub>w</sub> 3352 g / モル

20

T<sub>g</sub> -37

【0292】

ポリマー 3

水分離器を有する四つ口フラスコ 1 L に、窒素雰囲気で、ジトリメチロールプロパン (276.5 g)、セバシン酸 (202.2 g) 及びジブチル錫ラウレート (0.1 g) を装入し、かつ攪拌下で 160 ~ 180 に加熱した。1.5 h の反応時間後に冷却し、かつ生成物を酢酸ブチル 125 mL に溶解した。S Z 66 mg KOH / g

O H Z 294 mg KOH / g

M<sub>n</sub> 1955 g / モル

M<sub>w</sub> 6633 g / モル

30

T<sub>g</sub> -21

【0293】

ポリマー 4

水分離器を有する四つ口フラスコ 500 mL に、窒素雰囲気で、シクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボン酸 (1139 g)、トリメチロールプロパン (1775 g) 及びジブチル錫ラウレート (1.09 g) を装入し、かつ攪拌下で 160 ~ 180 に加熱した。4 h 後に、アジピン酸ジメチルエステル (576.2 g) を 2 h の間にわたって添加し、引き続きさらに 2 h の間、283 g の水 - エタノール混合物の分離除去下で沸騰させた。冷却後、清澄な、黄色のポリエステルが得られた

S Z 15 mg KOH / g

40

O H Z 427 mg KOH / g

M<sub>n</sub> 290 g / モル

M<sub>w</sub> 1150 g / モル

T<sub>g</sub> -38

【0294】

ポリマー 5

被覆材料とより混合しやすくするための、市販の超分岐ポリエステルの疎水変性

還流冷却器及び水分離器を有する四つ口フラスコに、B o l t o r n (R) H 40 (P e r s t o r p 社の超分岐ポリエステル、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸から合成、O H 値: 470 ~ 500 mg KOH / g、M<sub>n</sub> 7300 g / モル、M<sub>w</sub> 5100 g / モル、

50

Tg 約 40 、約 64 個の末端ヒドロキシ官能基 (298.0 g) 、イソノナン酸 (201.6 g) 及びジブチル錫ラウレート (0.25 g) を窒素雰囲気で装入し、かつ攪拌下で 190 に加熱した。2 h の反応時間後、15 mg KOH / g の酸価にて、バッヂを冷却し、かつ生成物を酢酸ブチル (125 ml) に溶解した。

#### 【0295】

ナノ粒子の合成

シリケート 1

160 g の L e v a s i l 200 (SiO<sub>2</sub> 30 質量%、約 pH 2.5) 及び 160 ml のイソプロパノールの分散液に、攪拌下で 9.36 g のイソブチルトリエトキシシランを添加し、かつ 16 時間さらに攪拌した。圧力を減少させつつ、かつ 2 L のイソプロパノールを連続的に添加しながら、分散液を 50 で約 300 g に濃縮した。酢酸ブチル 500 ml の添加後、分散液を 259 g に濃縮した。0.1% の残留含水率を有する官能化されたシリケート粒子 (DLS: 44 nm) の透明な分散液が得られる。

#### 【0296】

応用技術的な比較試験：

試験法：

塗料を、80 もしくは 130 で 30 分間焼き付けた。

#### 【0297】

耐引撃性：耐引撃性の試験のために、1 × 1 cm のサイズのスコッチブライトパッド (Scotchbride<sup>(R)</sup>、7448 type S ultrafine) を用いて、塗面全体に 500 g の荷重を掛けて擦った。塗料の光沢を、Mikro TRI-Gloss 測定装置によって測定した。10 回及び 50 回の往復摩擦 (Doppelhueben) (dH) 後の光沢の低下は、塗料の耐引撃性の基準と見なすことができる。50 回の往復摩擦後、塗料を、60 で 1 h もしくは 60 で 30 分及び室温 (r. t.) で 12 h 貯蔵し、引き続きリフロー性の基準として再度光沢を調べた。

#### 【0298】

振かん強度 (Pendelhaerte) をケーニッヒ法によって測定した (DIN EN ISO 1522)。エリクセン押出値 (Erichsentiefung) を、DIN EN ISO 1520 により調べた。粘着乾燥時間の測定のために、塗面を綿パッドで触れ、綿がもはや表面に付着しない場合に、塗料は粘着乾燥していると見なす。

#### 【0299】

塗料の乾燥挙動を試験するために、約 60 ~ 80 g の砂が充填された、ホイールを備えたホッパーを、塗料で被覆されたガラス板の上に一定の送り速度で引く。送り速度は 1 cm / h である。試験の終了後、該板から、緩んだ砂を無くす。砂乾燥は、試験の開始 ~ 砂粒が最終的に持続的に付着するまでの期間とされる。完全乾燥は、ホッパーのホイールが塗料に痕跡をなす時間として調べられる。

#### 【0300】

【表1】

	比較例1	実施例1	
Basonat® HI 100 [g]	30,2	30,2	
Joncryl® 922 [g]	35,0	35,0	
ポリマー 1 [g]	35,0	35,0	
Nanobyk® 3650 [g]		7,06	
酢酸ブチル [g]	74,0	68,0	10
粘着乾燥 [分]	270	240	
エリクソン押出値 [mm], 30', 80°C	> 9	> 9	
エリクソン押出値 [mm], 30', 130°C	> 9	> 9	
光沢 (60°), 30', 80°C	97,7	96,1	
光沢 (60°), 10 dH, 30', 80°C	27,4	51,8	20
光沢 (60°), 50 dH, 30', 80°C	24,2	47,0	
光沢 (60°), 1h, 60°C, 30', 80°C	60,7	89,8	
光沢 (60°), 30', 130°C	97,2	95,8	
光沢 (60°), 10 dH, 30', 130°C	25,3	44,0	
光沢 (60°), 50 dH, 30', 130°C	22,3	32,7	30
光沢 (60°), 1h, 60°C, 30', 130°C	62,7	86,8	

## 【0301】

BASF SE社 (Ludwigsstadt在) のBasonat® HI : DIN EN ISO 11909に従って21.5~22.5%のNCO含有率を有するヘキサメチレンジイソシアネートを基礎とするイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート

Joncryl® 922 : OH価140mg KOH/gを有するBASF社のポリアクリレートオール

Nanobyk® 3650 : 20nmの粒度 (D50) を有する表面変性されたBYK社のシリカ粒子

## 【0302】

【表2】

	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4
Basonat HI 100 [g]	7,71	10,04	10,32	11,56
Joncryl 922 [g]	9,75	7,50	8,25	6,00
ポリマー5 [g]	9,75			
ポリマー2 [g]		7,50		
ポリマー3 [g]			8,25	
ポリマー3 [g]				6,00
Nanobyk 3650 [g]	1,53	1,57	1,73	1,39
酢酸ブチル [g]	10,95	14,25	16,50	11,25
粘着乾燥 [分]	500	240	220	260
振かん硬度 [ケーニッヒ] 7h r.t.	粘着性	8	10	6
振かん硬度 [ケーニッヒ] 24h r.t.	11	67	59	78
振かん硬度 [ケーニッヒ] 3d r.t.	45	100	94	108
振かん硬度 [ケーニッヒ] 7d r.t.	56	106	98	116
振かん硬度 [ケーニッヒ] 7d r.t., 15h, 60°C	63	107	100	113
光沢 (60°), 30', 60°C	96,9	97,5	97,9	94,8
光沢 (60°), 50 dH, 30', 60°C	4,9	43,4	51,4	34,1
光沢 (60°), 1h, 60°C, 30', 60°C	6,6	89,7	93,3	84,6
砂乾燥 [h]	10	3	3	5
完全乾燥 [h]	12	3	3	4

10

20

30

【0303】

【表3】

	比較例3	実施例5	実施例6
Basonat® HI 100 [g]	10,32	10,32	10,32
Joncryl® 922 [g]	8,25	8,25	8,25
ポリマー 3 [g]	8,25	8,25	8,25
Nanobyk® 3650 [g]		1,73	
シリケート1 [g]			2,69
酢酸ブチル [g]	16,50	16,50	15,55
粘着乾燥 [分]	240	210	240
光沢 (60°), 30', 60°C	97,1	96,8	95,8
光沢 (60°), 10 dH, 30', 60°C	35,3	47,8	34,5
光沢 (60°), 50 dH, 30', 60°C	38,3	43,5	45,0
光沢 (60°), 1h, 60°C, 30', 60°C	85,6	92,0	85,5

10

20

## 【0304】

BASF SE社 (Ludwigsstadt在) のBasonat® HI : DIN EN ISO 11909に従って21.5~22.5%のNCO含有率を有するヘキサメチレンジイソシアネートを基礎とするイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート

Joncryl® 922 : OH値140mg KOH/gを有するBASF社のポリアクリレートオール

Nanobyk® 3650 : 20nmの粒度(D50)を有する表面変性されたBYK社のシリカ粒子。

---

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I  
C 0 8 G 18/42 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 2 T  
C 0 8 G 18/42 Z

(72)発明者 モニカ ハーベレヒト  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン クロイツシュトラーセ 12  
(72)発明者 アンゲリカ マリア シュタインブレヒャー  
ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト ヘアトヴェーク 94イー  
(72)発明者 クリストフ クヤート  
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヘアマン - エーラース - シュトラーセ 23 アー  
(72)発明者 アレクサンダー トラウト  
ドイツ連邦共和国 マンハイム フレーリヒシュトラーセ 71

審査官 犀田 博一

(56)参考文献 特開2004-263172 (JP, A)  
特開2007-016164 (JP, A)  
特開平08-239458 (JP, A)  
特開平10-067844 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0  
1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0