

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501147

(P2005-501147A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 18/09

F I

C08G 18/08

テーマコード (参考)

4 J O 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2003-523517 (P2003-523517)	(71) 出願人	501236847
(86) (22) 出願日	平成14年8月21日 (2002.8.21)		シュタール インタナショナル パーフェ
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月19日 (2004.2.19)		ー
(86) 国際出願番号	PCT/NL2002/000554		オランダ国、エヌエルー5145 パー
(87) 国際公開番号	W02003/018660		エー ヴァールヴェイク、スロイスウェ
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)		ック 10
(31) 優先権主張番号	1018797	(74) 代理人	100068087
(32) 優先日	平成13年8月22日 (2001.8.22)		弁理士 森本 義弘
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)	(72) 発明者	ヘッセルマンズ、ローレンチウス コルネ
			リス ジョセフス
			オランダ国、エヌエルー5211 ジーエ
			ヌエスーヘルトーゲンボス、ヴーグターシ
			ュトラート 170

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】被覆材、被覆基材、接着剤、フィルムまたはシートを調製するプロセス

(57) 【要約】

本発明は被覆材、被覆基材、フィルムまたはシートを調製するプロセスに関する。本プロセスでは、ポリイソシアナート - 官能性、ポリケトン - 官能性、ポリエポキシド - 官能性、ポリアンヒドライド - 官能性および/またはポリカーボネート - 官能性の化合物またはポリマーと、反応性水素を含む化合物の分散系または微細粉末とを含み、室温では反応しないかほとんど反応しない被覆用混合物を基材に塗布し、その結果基材が被覆用混合物で被覆される。その後、温度を上げて前記混合物を反応させる。この際、他の成分を混合する前に、被覆用混合物または被覆用混合物の反応物の1つに添加剤を添加することにより、反応温度したがって反応速度は所望のとおり調整できる。発明によると、選択的に第2の反応系を形成し、2つの反応系を連続する2段階の反応として実質的に反応させ、この反応段階の間に被覆を再成形する。また発明にはプロセスによって得られた生成物も含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被覆材、被覆基材、フィルムまたはシートを調製するプロセスであって、ポリイソシアナート - 官能性、ポリケトン - 官能性、ポリエポキシド - 官能性、ポリアンヒドライド - 官能性および / または多環式カーボネート - 官能性の化合物またはポリマーと、反応性水素を含む化合物の分散系または微細粉末との反応系を含む被覆用混合物であって、室温において反応しないかまたはわずかにしか反応しない前記混合物を基材に塗布し、その結果、基材を被覆用混合物で被覆し、続いて温度を上昇させて前記の化合物を反応させるプロセスにおいて、

被覆用混合物または被覆用混合物の反応物の 1 つに、他の成分と混合する前に添加剤を加えて、反応温度したがって反応速度を所望どうりに調整し、選択的に第 2 の反応系を形成し、2 つの反応系を連続する 2 段階反応として実質的に反応させ、この 2 つの反応段階の間で被覆材を再成形することを特徴とする。

10

【請求項 2】

反応性水素を含む化合物は 30 以下の温度で結晶状となる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

反応性水素を含む化合物はポリヒドラジドおよび / またはポリセミカルバジド、および好ましくはアジピン酸ジヒドラジドまたはカルボジヒドラジドであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

20

【請求項 4】

添加剤は水、酸、塩基、金属触媒、溶剤、ポリイソシアナート - 官能性化合物、ポリケトン - 官能性化合物、メラミンおよび / または界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 5】

濃度、温度、添加剤の添加順序、被覆用混合物の反応物の 1 つへ添加剤を前もって別々に添加すること、被覆用混合物または被覆用混合物の反応物の 1 つにおける添加剤の平衡時間は反応を制御する要因であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

水、極性の非プロトン性有機溶剤、酸、塩基、金属触媒、および / または表面活性剤を被覆用混合物に添加することで反応速度を増加させ、本来の温度より 3 - 50 低い温度において被覆を形成することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

30

【請求項 7】

0.0001 - 10 重量 % の水および / または酸、アミン、ポリアミン、アルコールまたはポリオールを、ポリイソシアナート官能性化合物と混合する前に、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の反応性水素を含む化合物の分散系に添加することで反応を遅らせ、本来の温度より 3 - 50 高い温度において被覆を形成することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

【請求項 8】

1, 6 - ヘキサンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、4, 4' - ジイソシアナートシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジイソシアナートフェニールメタン、3 - イソシアナートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、(トリイソシアナートアルキル - またはシクロアルキル) - イソシアヌレート、(ジイソシアナート - アルキル - またはシクロアルキル) ウレトデオンまたは前記ジイソシアナートをベースとするイソシアナート - 官能性ポリウレタンなどの 0.002 - 0.20 当量のポリイソシアナート - 官能性化合物、および / または脂肪族または芳香族ポリカルボジイミドおよび / または有機溶剤を、ポリイソシアナート - 官能性化合物と混合する前に、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の反応性水素を

50

含む化合物の分散系に添加することで反応を遅らせ、本来の温度より 3 - 50 低い温度において被覆を形成することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の低分子量を有する 0.002 - 0.20 当量のポリイソシアナート - 官能性化合物を、反応性水素を含む化合物と混合する前に、請求項 1 に記載のイソシアナート - 官能性ポリマーに添加することで反応を遅らせ、本来の温度より 3 - 30 高い温度で被覆を形成することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 10】

アルデヒド、ポリアルデヒド、ケトン - および / またはポリケトン - 官能性化合物の 0.001 - 0.20 当量を、ポリイソシアナート - 官能性化合物と混合する前に、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の反応性水素を含む化合物の分散系に添加することで反応を遅らせ、本来の反応温度より 3 - 50 高い反応温度で被覆を形成することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 11】

請求項 7 ないし 10 のいずれか 1 項にしたがって、被覆用混合物のポットライフを 5 - 240 分から、少なくとも 1 日まで、好ましくは少なくとも 14 日まで増加させることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項、または請求項 7 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の第 2 の反応系の一方は、ケトン、アンヒドライド、エポキシド、異なる反応性を有するポリイソシアナート、ブロックイソシアナートおよび / または多環式カーボネート官能基、または請求項 1 に記載のイソシアナート官能性のある化合物を含み、もう一方は、反応性が低いか粒子径が異なるヒドラジドまたはセミカルバジド、アミン、ヒンダードアミン、塩素化アミン、ポリマープロテクトアミン、ブロックアミン、アゼチジン、アスパルテート、カルボキシル、芳香族アミン、ヒドロオキサイドおよび / またはメラミン官能基を含み、

および / または、その他の反応系は自己縮合により重合可能なポリシロキサンまたはメラミン官能基を含み、

および / または、その他の反応系は、第 2 の反応系からの反応基が反応性水素を含む化合物に、またはポリイソシアナート - 、ポリケトン - 、ポリエポキシ、ポリアンヒドライド、および / または第 1 の反応系の多環式カーボネート - 官能性化合物またはポリマーに、または別の化合物に結合され、付加重合される不飽和化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 13】

第 2 の反応系は、請求項 2 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の添加剤の存在で、請求項 12 により第 1 の反応系よりも速く反応させることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 14】

第 2 の反応系は、請求項 2 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の添加剤の存在で、請求項 12 により第 1 の反応系よりも遅く反応させることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 15】

請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載のプロセスによって得られた、被覆材、被覆基材、フィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は被覆材、被覆基材、接着剤、フィルムまたはシートを調製するプロセス、このようにして得られた生成物、およびプロセスに使用する被覆用混合物に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、被覆材、フィルムなどの調製に溶剤のないポリウレタンを使用する方法がいくつか開発されている。これらの方法の概要は特許文献1に記載されている。この特許出願では、発明は高度の固体系の開発において画期的躍進をとげたと記載されている。この発明には、ポリイソシアナート - 、ポリエポキシド - 、ポリアンヒドライド - 、またはポリケトン - 官能性化合物と反応性水素を含む化合物との混合物であって、室温では反応しない混合物を基材に塗布し、その後、混合物を50℃ないし300℃までの温度まで上げて反応を起させる被覆物を調製するプロセスが記載されている。反応性水素を含む化合物は固体であり、媒体中で微細な粉末や分散系として混合物の形で存在する場合がある。

10

【0003】

固体系の開発分野における新しい別の方法は特許文献2に記載されている。前述の系と別の反応系との組合せに関するものである。これら公知の系の問題は、用途によっては、反応温度を低くし、しかも被覆用混合物のポットライフを十分に長くするような要求が出されることである。この例としては、皮革などの温度に敏感な基材への用途がある。他の用途では高い反応温度が必要とされるという欠点がある。例として2段階反応における使用があり、この反応では第2の反応段階の早期開始を避ける必要がある。

【0004】

特許文献3には、温度が上昇すると溶融して、その後、ジアミンが反応できるポリマー層、特にポリウレタン層で囲むことによって、ポリイソシアナートと芳香族ジアミンまたは周囲温度では固体状の脂肪族ジアミンとの反応を遅らせる方法が記載されている。この発明は、強い膜を作り耐黄色化性があるとして知られるヒドラジドに関するものではないという欠点がある。さらに、反応時間は高温において1 - 2時間から1 - 2日かかり、この時間は被覆業界ではあまりにも長すぎるものである。さらに、芳香族ジアミンを使用して形成したポリウレタンフィルムの大きな問題点は、容易に黄変する点と、ジアミン自体が突然変異原性および/または発ガン性であるという点である。

20

【特許文献1】

WO - 1 2 3 4 5 1

【特許文献2】

オランダ特許出願 - 1 0 1 8 7 9 7

30

【特許文献3】

EP - 1 7 1 0 1 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は前述の欠点を効果的に除去したプロセスを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によると、被覆材、被覆基材、接着剤、フィルム、シートなどを調製するプロセスであって、このプロセスにおいて、ポリイソシアナート - 官能性、ポリケトン - 官能性、ポリエポキシド - 官能性、ポリアンヒドライド - 官能性および/または多環式カーボネート - 官能性の化合物またはポリマーと、反応性水素を含む化合物の分散系または微細粉末との反応系を含む被覆用混合物であって、室温において反応しないかまたはわずかしかな反応しない前記の混合物を基材に塗布し、その結果、基材を被覆用混合物で被覆し、続いて温度を上昇させて前記化合物を反応させるプロセスにおいて、被覆用混合物または被覆用混合物の反応物の1つに、他の成分と混合する前に添加剤を加えて、反応温度にしたがって反応速度を所望通りに調整し、選択的に別の反応系を形成し、2つの反応系を連続する2段階反応として実質的に反応させ、この2つの反応段階の間で被覆材を再成形することの特徴とするプロセスが提供される。このような再成形は粒子やひだに適用される。

40

【0007】

50

反応性水素を含む化合物は30以下の温度で結晶状となる化合物であることが好ましい。この化合物を非反応剤中に粉碎分散させて、結晶形状を維持する。

反応性水素を含む化合物はポリヒドラジドおよび/またはポリセミカルバジドおよび/またはピペラジンであるのが好ましく、化合物がアジピン酸ジヒドラジドおよび/またはカルボジヒドラジドであるのが最も好ましい。これらの化合物は特許文献1に記載されるように非反応剤中に分散系として存在するのが好ましい。

【0008】

通常添加剤は水、酸、塩基、溶剤、金属触媒、ポリケトン-官能性化合物、メラミンおよび/または表面活性剤である。

驚くべきことに、添加剤の濃度、添加剤の添加順序、被覆用混合物の反応物の1つへ反応物の混合の前に添加剤を別々に添加すること、被覆用混合物または被覆用混合物の反応物の1つにおける添加剤の平衡時間などのいくつかの要因は反応の調整に重要であることがわかった。

【0009】

特に、水、極性の非プロトン性有機溶剤、酸、塩基、金属触媒、および/または表面活性剤を被覆用混合物に添加することで反応速度が増加し、本来の温度より3-50低い、被覆材形成に必要とされる通常の温度において被覆材が形成されることが明らかとなった。このプロセス調整の大きな利点は、このプロセスは皮革などの温度に敏感な基材に適切であることである。第2の利点は被覆材を調製するためのエネルギーコストが低温のために節約できることである。

【0010】

驚くべきことに、0.0001-10重量%の水および/または酸および/またはアミン、ポリアミン、アルコールまたはポリオールを被覆用混合物に添加せずに、ポリイソシアナート-官能性化合物と混合する前に、反応性水素を含む化合物の分散系に最初に添加すると反応が遅くなり、本来の温度より3-50高い温度において被覆が形成されることが明らかになった。このことは、水-および/または酸-、アミン-、ポリアミン-、アルコール-、またはポリオール-を含む分散系をポリイソシアナート-官能性化合物と混合するとき、反応性水素を含む化合物が、粒子の強い極性特性または吸湿性特性のために、水および/または酸、アミン、ポリアミン、アルコールまたはポリオールの薄い層によって好適に囲まれことによって説明できる。反応性水素を含む化合物の一部はこの薄い層で溶解して、ポリイソシアナートと接触した瞬間に、直ちにポリイソシアナートと反応する。その結果、薄いウレウム-またはウレタン-オリゴマ-層が形成され、残りの粒子を取り囲み、残りのポリイソシアナートの障壁となる。アミン、ポリアミン、アルコールまたはポリオールが分散系に存在する場合は、これら化合物もポリイソシアナートと完全にまたは部分的に反応し、薄い障壁層の形成に役立つ。温度を増加させると障壁は破壊され、ポリイソシアナート-官能性化合物の残部と反応性水素を含む化合物の残部はさらに反応する。反応性水素を含む溶解した一部の化合物は単分子剤であり結晶状に固定していないため、この化合物は室温で反応する。

【0011】

また、1,6-ヘキサンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、4,4'-ジイソシアナートシクロヘキシルメタン、4,4'-ジイソシアナートフェニール-メタン、3-イソシアナートメチル-3,5,5'-トリメチルシクロヘキシル-イソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、(トリイソシアナートアルキル-またはシクロアルキル)-イソシアヌレート、(ジイソシアナート-アルキル-またはシクロアルキル)ウレトデオン、または前記ジイソシアナートをベースとするイソシアナート-官能性ポリウレタンなどの0.001-0.2当量のポリイソシアナート-官能性化合物、および/または脂肪族または芳香族ポリカルボジイミドおよび/または有機溶剤を、ポリイソシアナート-官能性化合物に混合する前に、反応性水素を含む化合物の分散系に添加すると、反応が遅れ、被覆材は本来の反応温度よりも3-50高い温度で形成される。

【0012】

また、このプロセスによると、前述の低分子量のポリイソシアナート - 官能性化合物の 1 つの 0 . 0 0 2 - 0 . 2 当量を、反応性水素を含む化合物と混合する前に、イソシアナート - 官能性ポリウレタンに添加することで反応が遅れ、そして、本来の反応温度より 3 - 5 0 高い温度で被覆が形成される。

【 0 0 1 3 】

前述の 2 つの場合で反応温度を増加させる必要性は次のように説明できる。0 . 0 0 2 - 0 . 2 当量のポリイソシアナート - 官能性化合物、または脂肪族または芳香族ポリカルボジイミドを、反応性水素を含む化合物を有する分散系に添加した後、または前述の低分子量のポリイソシアナート - 官能性化合物の 1 つの 0 . 0 0 2 - 0 . 2 当量をイソシアナート - 官能性ポリウレタンに添加した後、ポリイソシアナート - 官能性化合物とポリカルボジイミドはそれぞれ反応性水素を有する粒子のボーダーラインにある分子と反応する。そして薄いウレウム - またはウレタン - オリゴマ層と、アシルウレウム - オリゴマ層はそれぞれ残りの粒子の周りに形成され、これが残りのイソシアナートの障壁を形成する。温度を増加させるとこの障壁は破壊され、ポリイソシアナート - 官能性化合物の残部と反応性水素を含む化合物の残部とが反応する。

10

【 0 0 1 4 】

特許文献 3 の匹敵するプロセスではポリウレタン層に囲まれた芳香族ジアミンと固体脂肪族ポリアミンが使用される。しかし、本発明で使用されるポリヒドラジドおよびセミカルバジドおよびカルボジヒドラジドは固体状で使用する、前記ポリアミンに比べ特有の性質がある。この主な理由は、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドおよびカルボジヒドラジドの形態特性のため、室温では完全に不活性であり、温度が上がっていった 5 0 以上になってもしばしば不活性であり、反応性媒体と非反応性媒体の両方の媒体となる。従来の使用では、これらは脂肪族または芳香族ポリアミンと全く同じようにポリウレタンの調製において鎖エクステンダーや交差リンカーとして使用される。これらは水や有機溶剤で溶かすと、脂肪族ポリアミンに匹敵する反応性がある。しかし、ポリヒドラジドやセミカルバジドは固体状で使用する、得られたポリイソシアナート - 官能性化合物との混合物はポットライフが長く、特許文献 1 に記載されているようにポットライフが限定されない場合すらある。一方、脂肪族アミンは固体の場合でもポリイソシアナートと混合している間にすでにポリイソシアナートと反応し、ただちにゲルが形成される。特許文献 3 に記載され前記の匹敵する方法で、脂肪族ポリアミンをポリウレタン層で囲み、保護したポリアミンをポリイソシアナートと混合すると、混合物は 1 分以内に反応をする。第 1 の点では、ポリヒドラジド、セミカルバジドおよびカルボジヒドラジドの結晶エネルギーは脂肪族ポリアミンのエネルギーよりも非常に高いことを意味する。第 2 の点では、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドまたはカルボジヒドラジドを使用するオリゴマー層の障壁を破壊することは、脂肪族アミンを使用する場合よりも非常に難しい。

20

30

【 0 0 1 5 】

さらに、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、またはカルボジヒドラジドのポリイソシアナートに対する反応性は水または有機溶剤で溶かしたときは、芳香族ポリアミンの反応性よりもはるかに大きいことが知られている。特許文献 3 および引用された文献によると、固体状の芳香族ポリアミンはポリイソシアナートと混合するとき十分なポットライフを得るためにはある程度保護しなければならない。前述したように、このことはポリヒドラジド、ポリセミカルバジドおよびカルボジヒドラジドに対しては必要でない。保護した芳香族ポリアミンを使用する場合は、障壁層を破壊して完全に反応させるため、ポリイソシアナートとの反応混合物を 1 2 0 - 1 4 0 の温度で 1 - 2 時間加熱し、場合によっては 1 1 0 - 1 2 0 の温度で 1 - 2 日もかけて加熱する。この反応時間は被覆業界にとってはあまりにも長すぎる。反応時間は 5 0 - 2 0 0 の温度において、好ましくは 5 0 - 1 6 0 の温度において、反応時間としては 2 ないし 3 分が要求される。驚くべきことに、発明による障壁層を有するポリヒドラジド、ポリセミカルバジドおよびカルボジヒドラジドを使用すると、保護しないものを使用した場合と同じ時間でポリイソシアナートとの完全な反応が得られることが明らかになった。通常この時間は 5 0 から 1 6 0 の温度に

40

50

において2から3分であるが、ポリイソシアナートの種類によって、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドまたはカルボジヒドラジドのいずれを使用するかによって、また適用の種類によって異なる。ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドまたはカルボジヒドラジドを障壁層により保護する場合、反応混合物の反応時間はこのような層がない場合よりも高いが、反応は即座に起こり、しかも完全である。

【0016】

ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドおよびカルボジヒドラジドを純粋形状では勿論のこと、保護した形状で使用しても、いくつかの理由により有利である。第1点は、ポリイソシアナートと反応すると、非常に強い、抵抗のある黄色化しないフィルムが得られることである。これら化合物は、脂肪族や芳香族のポリアミンと違って、臭いを通さず、腐食しない。重要な利点は、特に芳香族ポリアミンと比較して、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジドまたはカルボジヒドラジドは突然変異性でもなく、発ガン性でもないことである。

10

【0017】

プロセスによると、アルデヒド - 、ポリアルデヒド - 、ケトン - および / またはポリケトン - 官能性化合物の0.001 - 0.20当量を、ポリイソシアナート - 官能性化合物と混合する前に、反応性水素を含む化合物の分散系に添加することで反応をさらに遅らせ、そして、本来の反応温度より3 - 50 高い反応温度で被覆が形成される。

【0018】

ポリイソシアナートの添加についても類似の方法で障壁が形成され、この場合、障壁はポリイミン層またはポリヒドラゾン層である。添加剤として使用されるケトン官能性化合物はジアルキルケトン、シクロアルキルケトン、アルカナル、ポリケトン - アルカン、 - シクロアルカンまたは - 芳香族、またはケトン - 官能性ポリエステルジオール、ポリアクリレートまたはポリウレタンなどのケトン官能基を主鎖または側鎖に有するケトン - 官能性ポリマーであるのが好ましい。

20

【0019】

ポリヒドラジドまたはポリセミカルバジドとポリイソシアナートとの被覆用混合物の多くのポットライフが少なくとも3週間である。しかし、特に反応性水素を含む化合物としてカルボジヒドラジドを使用すると、被覆用混合物のなかにはポットライフが短いものもある。ポリイソシアナート官能性化合物と混合する前に、反応性水素を含む分散系に、水および / または酸、アミン、ポリアミン、アルコール、ポリオールを添加し、またはイソシアナート - 官能性ポリウレタンに、0.001 - 0.20当量のポリケトン - 官能性化合物、または0.002 - 0.2当量の低分子量のポリイソシアナート - 官能性化合物を添加する第2の効果は、被覆用混合物のポットライフが5 - 240分から少なくとも1日に、好ましくは少なくとも14日に増加することである。

30

【0020】

前記のように、第2の反応系を存在させることが可能である。この反応系の一方は、ケトン、アンヒドライド、エポキシド、異なる反応性を有するポリイソシアナート、ブロックイソシアナートおよび / または環式カーボネート官能性、またはイソシアナート官能性のある化合物を含み、もう一方は反応性が低いか粒子サイズが異なるヒドラジドまたはセミカルバジド、アミン、ヒンダードアミン、塩素化アミン、ポリマープロテクトアミン、ブロックアミン、アゼチジン、アスパルテート、カルボキシル、芳香族アミン、ヒドロオキシサイドおよび / またはメラミン官能基を含み、および / または、その他の反応系は自己縮合により重合可能なポリシロキサンまたはメラミン官能基を含み、および / または、その他の反応系は付加重合を行う不飽和化合物を含む。第2の反応系からの反応基が反応性水素を含む化合物に、またはポリイソシアナート - 官能性、ポリケトン - 官能性、ポリエポキシド官能性、ポリアンヒドライド官能性、および / または第1の反応系のポリカーボネート - 官能性化合物またはポリマーに、または別の化合物に結合されうる。

40

【0021】

発明によると、前記添加剤が存在すると、第2の反応系は第1の反応系よりも速く反応することが可能となる。

50

前記添加剤が存在すると、第2の反応系の反応は第1の反応系のよりも遅く反応する別のオプションがある。

【0022】

特許文献1にはイソシアナート-官能性および/またはケトン-官能性および/またはエポキシド-官能性、および/または発明で使用するアンヒドライド-官能性化合物に関する概観および被覆用混合物の使用方法に関する概観が述べられている。当然、化合物にはアロヘナート基、ピウレット基、イソシアヌラート基などの非反応基およびカルボジイミド基または不飽和基などの反応基が含まれる。

【0023】

さらに発明は被覆材、被覆基材、フィルムまたはシートなどのプロセスで得られる生成物にも及ぶ。 10

さらに、本発明を次の実施例によって示すが、これは発明を限定するものではない。言うまでもなく、特許請求の範囲内にある他の数多くの実施形態が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

実施例で使用する略語および商品名は次の通りである。

HDI	: 1, 6 - ヘキサンジイソシアナート	
TDI	: 2, 4 - トルエンジイソシアナートまたは 2, 6 - トルエンジイソシアナートまたはこれら異性体の混合物	
IPDI	: 3 - イソシアナ - トメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキシルイソシアナート	20
DesW	: 4, 4' - ジイソシアナートシクロヘキシルメタン	
N-3300	: Desmodur N-3300; パイエル社から入手可能なHDIに基づいたトリイソシアヌラート	
ADH	: アジピン酸ジヒドラジド	
CDH	: カルボジヒドラジド	
トリトンX-100	: ユニオンカーバイド社から入手可能な非イオン乳化剤	
マーリバルO13/120	: コンデア社から入手可能な非イオン乳化剤	
エアロゾルOT100	: サイテック社から入手可能な陰イオン乳化剤	
シンパーロニック	: シンパーロニックPE-L62/LF; PUK社から入手可能なエチレンおよびプロピレングリコールのブロックポリマー	30
ビスフレックスTOT	: ラポルテ社から入手可能なポリエステル	
PEC-205	: ネオレジン社から入手可能なポリケトンジオール	
NMP	: N - メチルピロリジオネ	
MEK	: メチルエチルケトン (ブタノン)	
ETOAc	: エチルアセテート	
DMM	: ジプロピレングリコールのジメチルエーテル	
EAP	: リン酸エチル	
DAMCO	: ジアミノジシクロオクタノアート	
DBTL	: ラウリン酸ジブチルスズ	40
SA	: 化学量論的量	

【実施例1】

【0025】

(脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタンポリマーの調製)

窒素雰囲気のもとで、HDI 126.5 g (752.98ミリモル)を、分子量1007のポリプロピレングリコール358.49 g (400ミリモル)と、トリメチロールプロパン5.0 g (37.31ミリモル)と、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール10.0 g (96.0ミリモル)とからなる混合物に60 - 70 において攪拌しながら加えた。混合物を90 に加熱し、この温度において2時間反応させてイソシアナート官能性ポリウレタンを形成した。1時間の反応時間の後で0.1 gのスズオクトエイトを触 50

媒として加えた。反応混合物を冷却した。残留NCO含有量を測定したところ、重量で3.98%であった。

【実施例2】

【0026】

(芳香族イソシアナート官能性ポリウレタンの調製)

イソシアナート官能性ポリウレタンを、TDI 129.2 g (742.53ミリモル)と、分子量2000のポリプロピレングリコール658.76 g (658.76ミリモル)と、トリメチロールプロパン12.0 g (89.55ミリモル)とから調製したことを除いては実施例1の手順を繰り返した。反応温度は85であった。残留NCO含有量を測定したところ、重量で2.57%であった。

10

【実施例3】

【0027】

(脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタンの調製)

イソシアナート官能性ポリウレタンを、IPDI 112.78 g (507.56ミリモル)と、分子量1007のポリプロピレングリコール139.21 g (138.24ミリモル)と、分子量2000のポリプロピレングリコール163.77 g (81.89ミリモル)と、トリメチロールプロパン4.2 g (31.34ミリモル)とから調製したことを除いては実施例1の手順を繰り返した。反応温度は100であった。残留NCO含有量を測定したところ、重量で4.43%であった。

【実施例4】

【0028】

(不飽和基を取り込んで含むイソシアナート-官能性ポリウレタンの調製)

窒素雰囲気の下で、ヒドロキシポリエステルアクリレート(トーンM-100としてユニオンカーバイド社から入手可能)4.55 gと、ジラウリン酸ジブチルスズ0.02 gとを攪拌しながら実施例3で得られた生成物120 gに加えた。混合物を90において1.5時間攪拌して冷却した。残留NCO含有量は3.40%であった。実施例12で得られた生成物を試験する直前に、ジプロピレングリコール-ジメチルエーテル4 g中でUV開始剤(CGI-1800パンシバ)0.4 gを攪拌して50 gの生成物を得た。

【実施例5】

【0029】

(水またはN-メチルピロリジノン被覆用混合物に加えたときの、ポリウレタン被覆の形成に必要な反応温度に対する効果の評価)

実施例1, 2または3のイソシアナート-官能性ポリウレタンを、ピソフレックスTOT中のカルボジヒドラジドまたはアジピン酸ジヒドラジドの4:6(w/w)分散系のNCO含有量に関する当量で混合した。前もって、一定量の水またはNMPをイソシアナート-官能性ポリウレタンに混合した。得られた500 μmの混合物を予熱したプレート上に広げた。温度は一度に連続して5(±1)上昇させた。3分後に反応の進行を調べた。乾燥した柔軟なフィルムを得るのに必要な最低の温度を測定した。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

30

40

表1：イソシアナート官能性ポリウレタンおよびカルボジヒドラジド分散系
またはアジピン酸ジヒドラジド分散系を使用した被覆形成に対する、水または
NMPの効果

ポリウレタン	ポリウレタンに添加 (重量 %)	反応性水素を含む 化合物	3分以内で完 全硬化する最 低温度 (℃)	20℃での ポットライフ ^{a)} (分)
実施例1	—	CDH	90	>6000
	0.5% 水	CDH	80	40
	1.0% 水	CDH	80	9
	3.0% 水	CDH	70	3
	2.0% NMP	CDH	90	20-40
	5.0% NMP	CDH	80	20-40
	20% NMP	CDH	70	5
	5.0% イソヘキサン	CDH	90	>200
	20% イソヘキサン	CDH	90	>200
	2.0% EtOAc	CDH	90	>200
	5.0% EtOAc	CDH	85	>120
	20% EtOAc	CDH	80	25
	5.0% トルエン	CDH	85	>180
	20% トルエン	CDH	85	50
	5.0% MEK	CDH	85	>180
	20% MEK	CDH	80	30
	5.0% DMM	CDH	85	>60
	20% DMM	CDH	85	30
	—	ADH	120	>6000
	1% 水	ADH	120	300
	3% 水	ADH	120	90
実施例2	—	CDH	95	>6000
	1.0% 水	CDH	80	10
	3.0% 水	CDH	75	0.7
	5.0% 水	CDH	70	<0.3
実施例3	—	CDH	90	120
	1.0% 水	CDH	85	12
	3.0% 水	CDH	80	<3
	5.0% 水	CDH	80	<3
	5.0% NMP	CDH	95	30
	—	ADH	125	>6000
	1.0% 水	ADH	120	30-60
	3.0% 水	ADH	120	30-60

備考 a) 被覆用混合物のポットライフ

この結果から次のことがわかる。

【0031】

イソシアナート - 官能性ポリウレタンに水を加えることにより、被覆材形成に必要な最小反応温度を減少させることができる。IPDIベースのポリマーに比べて、HDIベースのポリマーやTDIベースのポリマーの方が効果が大きく、また水の比率が高いほど効果が大きい。

【0032】

水をイソシアナート - 官能性ポリウレタンに加えると、被覆用混合物のポットライフは短

10

20

30

40

50

くなる。

溶剤を加えても反応温度にはあまり影響しない。反応温度は多量のNMPを加えたときしか低くならない。

【0033】

ポットライフは溶剤を、特に多量に加えたとき急激に減少する。

CDHの場合はADHの場合に比べて効果が大きい。

【実施例6】

【0034】

(被覆用混合物にいくつかの添加剤を加えたときの、ポリウレタン被覆材の形成に必要な反応温度に対する効果の評価)

イソシアナート-官能性ポリウレタン、またはカルボジヒドラジドの分散系のいずれかにいくつかの成分を加えて実施例5の手順を繰り返した。さらに、水溶性のシンパーロニックPE-L62/LF中のCDHの分散系を試験した。この場合、実施例3のイソシアナート官能性ポリウレタンを使用した。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

表2：実施例3の脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタンおよびカルボジヒ
ドラジド分散系を使用した被覆形成に対する添加剤の効果

CDH分散系 ^{c)} に添加した添加剤 (重量%)	実施例3における ポリウレタンに添加 する添加剤	3分以内で 完全硬化する 最低温度 (℃)	20℃での ポットライフ ^{a)} (分)
—	—	90	60-90
—	1% 水	85	12
—	5% 水	80	<3
—	5% NMP	95	~30
1% マーリパル O 13/120	—	90	<2
1% マーリパル O 13/120	5% 水	80	<2
5% マーリパル O 13/120	—	90	<3
5% マーリパル O 13/120	5% 水	75	<3
1% エーロゾル OT 100	—	90	30-40
1% エーロゾル OT 100	5% 水	80	1
5% エーロゾル OT 100	—	95	30-40
5% エーロゾル OT 100	5% 水	75	1
5% エーロゾル OT 100	5% NMP	80	0.8
—	0, 1% HDI	95	<1 ^{d)}
—	0, 5% HDI	95	4 ^{d)}
—	1, 0% HDI	90	196 ^{d)}
—	1, 0% HDI ^{b)}	110	—
—	2, 0% HDI	100	196 ^{d)}
—	2, 0% HDI ^{b)}	120	—
—	2, 0% TDI	120	>288 ^{d)}
—	2, 0% IPDI	95	1-3 ^{d)}
—	2, 0% Des W	95	1-2 ^{d)}
シンパーロニック中のCDH分散系	—	95	40-60
シンパーロニック中のCDH分散系	1% 水	90	10-15
シンパーロニック中のCDH分散系	5% 水	85	<2
シンパーロニック中のCDH分散系	5% NMP	95	20-30

備考 a) 被覆用混合物のポットライフ

b) 被覆用混合物を50℃で74時間保持した後にテストした。

c) 分散系は、添加剤を添加した後に24時間平衡状態にした。

d) 50℃でのポットライフ (時)

この結果から次のことがわかる。

【0036】

反応温度はポリウレタンに比率の小さい水を加えることで減少できる。

反応温度はポリウレタンにNMPを加えることでわずかに増加できる。

反応温度はCDH分散系にマーリパルO13/120またはエーロゾルOTを5%加え、かつポリウレタンに水5%を加えることで減少できる。

【0037】

反応温度はCDH分散系にエーロゾルOT100を5%加え、かつポリウレタンにNMP

10

20

30

40

50

5 %を加えることで減少できる。

反応温度はポリウレタンに反応性の高いポリイソシアナートのHDIまたはTDIを加えることで増加できる。比率が大きいと効果は大きい。反応性の低いポリイソシアナートのIPDIとDesWに対しては効果は小さい。

【0038】

反応温度はHDIを加えた被覆用混合物を50 で74時間保持することで、かなり増加できる。

水をポリウレタンに加えると、被覆用混合物のポットライフは短くなる。

【0039】

HDIやTDIなどの反応性の高いイソシアナートをポリウレタンに加えると、混合物のポットライフは非常に延びる。 10

反応温度は、CDH分散系に水溶性の媒体を使用した場合はピソフレックスTOTを使用した場合よりもわずかに高い。

【実施例7】

【0040】

(反応性水素を含む化合物の分散系に界面活性剤および/または水を加えた後の、被覆用混合物からポリウレタン被覆を形成するのに必要な反応温度に対する効果の評価)

実施例5の手順を繰り返したが、本実施例7においては、被覆用混合物を調製する前に、トリトンX-100および/または水をカルボジヒドラジドの分散系に加えた。この場合、実施例3のイソシアナート官能性ポリウレタンを使用した。CDH分散系に水を加えた後、混合物を被覆用混合物に使用する前に24時間かけて平衡状態とした(平衡状態にするために保持した時間を意味する)。その結果を表3に示す。 20

【0041】

【表3】

表3：実施例3の脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタン

およびカルボジヒドラジド分散系の被覆形成に対する添加剤の効果

CDH分散系の トリトンX-100 (重量 %)	CDH分散系に 添加する添加剤 (重量 %)	3分以内で 完全硬化する 最低温度 (°C)	50°Cでの ポットライフ ^{a)} (時)
0	—	90	<0.8
0	1% 水	130	23-47
0	3% 水	135	23-96
0	5% 水	135	10-16
1	—	90	<1
1	1% 水	110	6-22
1	3% 水	125	6-22
1	5% 水	135	16-20
2	—	90	<0.5
2	1% 水	110	3-22
2	3% 水	125	47-96
2	5% 水	135	46-70
5	—	85	<1
5	1% 水	85	<1
5	3% 水	115	2-19
5	5% 水	125	10-17
5	5% NMP	90	<1

備考 a) 被覆用混合物のポットライフ

30

40

この結果から次のことがわかる。

【 0 0 4 2 】

反応温度はC D H分散系に水を加えることで増加できる。水を多く使用すると効果は大きい。

水とトリトン X - 1 0 0 の両方をC D H分散系に加えると効果が逆になることがわかる。反応温度は加える水の量が多いと増加し、一方、加えるトリトン X - 1 0 0 の量が多いと反応温度は減少する。

【 0 0 4 3 】

被覆用混合物のポットライフはC H D分散系に水を加えると長くなる。トリトン X - 1 0 0 の量が多いと、この効果は少なくなる。

10

【実施例 8】

【 0 0 4 4 】

(反応性水素を含む化合物の分散系にポリイソシアナートを加えた後の、ポリウレタン被覆を形成するため被覆用混合物に必要な反応温度に対する効果の評価)

実施例 5 の手順を繰り返したが、本実施例 8 では被覆用混合物を調製する前に、当量のポリイソシアナートをC D HまたはA D Hの分散系に加えた。C D H分散系またはA D H分散系にポリイソシアナートを加えた後、混合物を被覆用混合物に使用する前に24時間かけて平衡状態とした。この場合、実施例 1 および 3 のイソシアナート官能性ポリウレタンを使用した。その結果を表 4 および表 5 に示す。

【 0 0 4 5 】

20

【表 4】

表 4：実施例 1 および 3 の脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタンと

ADH分散系を使用した被覆形成に対するADH分散系中の少量のポリイソシアナートの効果

ポリウレタン	ADH分散系に 添加する添加剤	3分以内で完全硬化 する最低温度 (°C)	50°Cでの ポットライフ (時) ^{a)}
実施例 1	—	1 2 5	>5 0 0
	0. 0 2 SA HD I	1 2 5	>5 0 0
	0. 1 0 SA HD I	1 3 0	>5 0 0
	0. 0 2 SA N 3 3 0 0	1 3 0	>5 0 0
	0. 0 5 SA N 3 3 0 0	1 3 5	>5 0 0
実施例 3	—	1 2 0	>5 0 0
	0. 0 2 SA HD I	1 3 5	>5 0 0
	0. 1 0 SA HD I	1 4 0	>5 0 0
	0. 0 2 SA N 3 3 0 0	1 3 5	>5 0 0
	0. 0 5 SA N 3 3 0 0	1 4 5	>5 0 0

30

備考 a) 被覆用混合物のポットライフは、前記混合物が液体状態であり続ける時間である。

40

【 0 0 4 6 】

【表 5】

表5：実施例1および3の脂肪族イソシアナート官能性ポリウレタンとCDH分散系の被覆形

成に対する、CDH分散系中の少量のポリイソシアナートの効果

実施例の ポリウレタン	CDH分散系に添加する添加剤	50℃で被 覆用混合物 である時間 (時)	3分以内で完全硬 化する最低温度 (℃)	50℃での ポットライフ ^{a)} (時)
実施例1	—	0	85	>384
	0.02 SA HDI	0	110	>384
	0.02 SA IPDL	0	135	>384
	0.02 SA TDI	0	125	>384
実施例3	—	0	90	0-0.8
	0.001 SA HDI	0	95	1-2
	0.001 SA HDI +	0	130	90-120
	0.5% 水			
	0.01 SA HDI	0	100	21-96
	0.01 SA HDI	74	100	
	0.05 SA HDI	0	120	>864
	0.05 SA HDI	74	120	
	0.10 SA HDI	0	120	>864
	0.10 SA HDI	72	120	
	0.10 SA 生成物	0	110	168-288
	実施例1			
	0.10 SA 生成物	168	115	
	実施例1			
	0.01 SA TDI	0	120	432-648
	0.01 SA TDI	92	120	
	0.05 SA TDI	0	125	21-92
	0.05 SA TDI	92	120	
	0.01 SA IPDI	0	120	18-93
	0.01 SA IPDI	93	115	
	0.05 SA IPDI	0	125	>648
	0.05 SA IPDI	93	125	
	0.01 SA Des W	0	125	73-168
	0.01 SA Des W	73	125	
	0.05 SA Des W	0	130	408-624
	0.05 SA Des W	75	130	
	0.01 SA N-3300	0	120	92-168
	0.01 SA N-3300	92	120	
	0.05 SA N-3300	0	125	>624
	0.05 SA N-3300	92	125	

備考 a) 被覆用混合物のポットライフは、前記混合物が液体状態であり続ける時間である。

この結果から次のことがわかる。

【0047】

反応温度は、被覆用混合物を調製する前に、分子量の小さいポリイソシアナートまたはイソシアナート-官能性ポリウレタンの化学量論的小量をCDH分散系に加えることで増加できる。最も大きな効果はDes Wとこれに続くIPDI, TDI, HDIおよび実施例1のポリウレタンの場合である。

【0048】

ポットライフは化学量論的小量のポリイソシアナートをCDH分散系に加えることで長くできる。

CDH分散系を保護すると、平衡状態になっていない被覆用混合物の硬化温度は、50で平衡状態になった被覆用混合物の硬化温度と同程度である。

【0049】

反応温度はADHを使用するときと比べ、CDHを使用するときの方が低くなり、添加剤

10

20

30

40

50

の効果も C D H を使用するときの方が大きくなる。

【実施例 9】

【0050】

(いくつかの添加剤を反応性水素を含む化合物の分散系に加えた後の、被覆用混合物からポリウレタン被覆を調製する反応温度に対する効果の評価)

実施例 5 の手順を繰り返したが、本実施例 9 では被覆用混合物を調製する前に、P E C - 2 0 5 (ポリケトンジオール)、M E K (ケトン)、E A P (酸)、D A B C O (第三アミン)、イソホロンジアミン、ブタンジオール、芳香族または脂肪族ポリカルボジイミド溶液 (表 6 では芳香カルボまたは脂肪カルボとして表現) およびノまたは D B T L (スズ化合物) をカルボジヒドラジド分散系に加えた。いくつかのケースでは同様に水を加えた。ポリカルボジイミドを特許文献 3 に記載の実施例 1 8 および 3 2 にしたがって調製し、中間物のイソシアナート - 官能性ポリカルボジイミドを当量の n - プロパノールでキャップ形成した。添加剤を C D H 分散系に加えた後、混合物を被覆用混合物に使用する前に、混合物を 2 4 時間 2 0 で平衡状態にした。P E C - 2 0 5 を使用すると、平衡温度は 5 0 であった。実施例 1 および 3 のイソシアナート - 官能性ポリウレタンを使用した。その結果を表 6 に示す。

10

【0051】

【表 6】

表6：実施例3の脂肪族イソシアナート官能性ポリマーおよびCDH分散系を使用した被覆形

成に対する、CDH分散系中の添加剤の効果

実施例の ポリウレタン	CDH分散系に添加する添加剤	3分以内で 完全硬化 する最低温度 (℃)	50℃での ポットライフ ^{a)} (時)
実施例1	—	90	>500
	0.001 SA PEC-205	95	>500
	0.002 SA PEC-205	95	>500
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% 水	100	>500
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% 水 + 0.15% EAP	125	>500
	1.5% EAP	100	>500
	1.5% DABCO	95	>500
	0.45% DBTL	90	>500
	0.02 SA ブタンジオール	95	>500
	0.02 SA ブタンジオール + 0.5% 水	100	>500
	0.02 SA イソホロンジアミン	120	>500
	0.02 SA イソホロンジアミン + 0.5% 水	145	>500
	2% Cymel-303	90	>500
実施例3	—	95	3-4
	0.001 SA PEC-205	100	24-48
	0.002 SA PEC-205	105	24-48
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% 水	125	24-48
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% 水 + 0.15% EAP	120	24-48
	1% ブタノン	105	24-48
	1.5% EAP	115	24-48
	1.5% DABCO	95	2-3
	0.45% DBTL	95	2-3
	2% Cymel-303	100	1
	0.005 SA ピペラジン	105	5-22
	0.02 SA ピペラジン	105	5-21
	0.10 SA ピペラジン	110	5-20
	0.5% 脂肪族カルボ	105	1-23
	2.0% 脂肪族カルボ	110	1-23
	5.0% 脂肪族カルボ	115	1-21
	0.5% 芳香族カルボ	100	2-18
	2.0% 芳香族カルボ	100	4-8
	5.0% 芳香族カルボ	105	7-23
	0.5% 芳香族カルボ + 0.5%水	125	6-22
	2.0% 芳香族カルボ + 0.5%水	125	4-20
	5.0% 芳香族カルボ + 0.5%水	125	3-19

備考 a) 被覆用混合物のポットライフ

この結果から次のことがわかる。

【0052】

反応温度は当量で少量のポリケトンジオールを加えることで増加できる。効果は水も加えると大きくなり、水と酸の両方に加えると最も顕著になる。

反応温度は酸、アミン - またはOH - 官能性の化合物、または脂肪族または芳香族ポリカルボジイミド溶液を加えることで増加できる。同様に水を加えると、効果はより大きくなる。

【0053】

10

20

30

40

50

ポットライフはポリケトンジオール、水および／または酸を加えることで増加する。

【実施例 10】

【0054】

(ポリウレタン被覆が被覆用混合物から形成される場合の、反応温度に対する効果の評価、および少量のポリイソシアナートと反応性水素を含む化合物の分散系との混合物の平衡時間の後の、加えた溶剤の効果の評価)

実施例 5 の手順を繰り返すが、この実施例 10 では、被覆用混合物の調製に先立って、少量の HDI を CDH の分散系に加えた。HDI を CDH 分散系に加えた後、混合物を被覆用混合物に使用する前に、混合物を様々な時間に対して平衡状態にした。実施例 3 のイソシアナート - 官能性ポリウレタンを試験に使用した。その結果を表 7 に示す。さらに、CDH 分散系および HDI で処理した CDH 分散系を溶剤と混合し、少なくとも 90 時間で平衡状態にし、実施例 5 の手順に従って使用した。その結果を表 7 に示す。

10

【0055】

【表 7】

表 7：被覆用混合物を使用してポリウレタンの被覆を形成する反応温度に対して、少量の HD

I と CDH 分散系との混合物の平衡時間の効果、および CDH 分散系に溶剤を添加した効果

CDH 分散系に添加する 添加剤	CDH 分散系に 添加する溶剤	CDH 分散系 + HDI およ び／または溶 剤の平衡時間 (時)	3 分以内で 完全硬化する 最低温度 (°C)	50°C での ポットライフ ^{b)} (時)
---	---	---	90	0-0.8
0.02 SA HDI	---	0	90	0.5-0.8
0.02 SA HDI	---	0, 2	95	20-168
0.02 SA HDI	---	1	100	20-168
0.02 SA HDI	---	16	110	168-240
0.02 SA HDI ^{a)}	---	16	120	168-240
0.02 SA HDI	---	90	125	168-240
0.02 SA HDI	---	360	125	168-240
0.02 SA HDI	---	432	125	168-240
---	2% イソヘキサン	90	100	2-6
---	2% トルエン	90	105	6-28
---	2% NMP	90	100	5-28
---	2% EtOAc	90	100	4-27
0.02 SA HDI	2% イソヘキサン	90	125	>240
0.02 SA HDI	2% トルエン	90	125	>240
0.02 SA HDI	2% NMP	90	130	3-7
0.02 SA HDI	2% EtOAc	90	125	>240
0.02 SA HDI	20% イソヘキサン	90	125	>240
0.02 SA HDI	20% トルエン	90	125	>144
0.02 SA HDI	20% NMP	90	110	3
0.02 SA HDI	20% EtOAc	90	130	43-136

20

30

40

備考 a) HDI を有する CDH 分散系中に 50°C で 74 時間使用した後、16 時間平衡状態の被覆用混合物。

b) 被覆用混合物のポットライフ (時)

この結果から次のことがわかる。

【0056】

50

HDIで処理したCDH分散系を長時間かけて平衡状態にすることで、より高い反応温度が得られる。

被覆用混合物のポットライフはHDIで処理したCDH分散系を長時間かけて平衡状態にすることで延ばすことができる。

【0057】

反応温度は、CDH分散系に溶剤を加えることで、ある程度増加できる。

溶剤を加えたHDIで処理したCDH分散系を使用すると、反応温度は溶剤のない材料に匹敵する。多量のNMPが存在する場合しかポリヒドラジド周りのオリゴマー層は溶解したり、軟化したりはせず、反応温度は再び減少する。

【実施例11】

10

【0058】

(被覆用混合物に水または酸を加えることによる、ヒドラゾン被覆を形成する反応温度に対する効果の評価)

分子量2000のポリプロピレングリコール中にケトン量(1.87 meq/g)に関し重量分散で4:6当量のカルボジヒドラジドまたはアジピン酸ジヒドラジドポリプロピレンでPEC-205を混合した。水および/または酸をこの混合物に加えた。さらに、実施例6から得られた0.02 SAのHDIで完全に平衡状態になったCDH分散系をPEC-205で混合した。この混合物を赤外線セル上に広げ、セルを異なる温度で2, 3, 5, 8, 12, 20, 40, 60または90分間保った。反応を完成する時間を赤外線分光器で計った。ADHを使用したとき、信号は 1630 cm^{-1} で消滅し、信号は 1740 cm^{-1} で現れた。CDHを使用したとき、信号は 1637 cm^{-1} で消滅し、信号は 1740 cm^{-1} で現れた。この結果を表8に示す。

20

【0059】

【表8】

表8: ポリケトンジオールおよびカルボジヒドラジド分散系またはアジピンジヒドラジド分散系を使用した被覆形成に対する水および酸の効果

反応性水素を含む化合物	被覆用混合物に添加する添加剤	反応温度(℃)	完全硬化する時間(分)
ADH分散系	—	120	90
	2% 水	120	60
	5% 水	120	60
	—	140	60
	2% 水	140	20
	5% 水	140	20
	—	160	20
	2% 水	160	8
	5% 水	160	5
	2% (20% 水中のp-トルエンスルホン酸)	160	3
	2% (20% DMM中のp-トルエンスルホン酸)	160	3
	—	190	8
	2% 水	190	5
	5% 水	190	5
CDH分散系	—	160	40
	2% 水	160	40
	2% (20% 水中のp-トルエンスルホン酸)	160	8

30

40

この結果から次のことがわかる。

【0060】

反応温度を上昇させることにより、および/または水および/または酸を加えることによ

50

り、迅速な反応が得られる。

【実施例 12】

【0061】

(反応性水素を含む化合物の分散系にいくつかの添加剤を加えた後の、実施例 4 の生成物で実施した 2 段階反応に対する効果の評価)

実施例 4 の生成物 50 g を、ビスフレックス TOT 中の CDH の 4 : 6 (w / w) 分散系の NCO 量に関する当量、およびブラック顔料分散系 1 g (シュタールオランダ社のペルマクレ GP - 7715 とし て 入 手 可 能) で 混 合 し た。予め、いくつかの添加剤を CDH の分散系または被覆用混合物に加えた。得られた混合物を予熱したプレート上に 500 μ m フィルムとして広げた。温度を一度に連続して 5 (\pm 1) 上昇させた。3 分後に反応の進行をチェックした。乾燥した柔軟なフィルムを得るのに必要な最小温度を測定した。その結果を表 9 に示す。次に、20 秒間、温度 200 、圧力 6 \cdot 10⁵ Pa (6 気圧) で、型をフィルムに押圧することによってフィルムをエンボス加工した。その後、フィルムを総エネルギー量が 4000 mJ / cm で、波長が 240 nm の UV 放射線に曝してさらに硬化させた。エンボス加工したフィルムを 24 時間 120 に保ち粒子の安定性を試験した。その結果を表 9 に示す。

【0062】

【表 9】

表 9 : 実施例 4 の生成物で実施した 2 段階反応に対する添加物の効果

被覆用混合物への添加	CDH 分散系に添加	完全硬化する最低温度	エンボス加工性	フィルムを UV 放射線に曝す	120℃での粒子安定性
—	—	90	良い	曝さない	普通
3% 水	—	80	良い 良い 良い	曝す 曝さない	良い 普通
—	0,05 SA HDI	120	良い 良い 良い	曝す 曝さない	良い 普通
—	1% 水	130	良い 良い 良い	曝す 曝さない 曝す	良い 普通 良い

備考 添加剤を加えた CDH 分散系を 50℃で 24 時間平衡状態にする。

この結果から次のことがわかる。

【0063】

被覆用混合物に水を加えると第 1 反応段階の反応温度は減少する。これはフィルムが形成されている段階を意味する。

CDH 分散系に水または HDI を加えると、第 1 の反応段階の反応温度は増加する。これはフィルムが形成されている段階を意味する。

【0064】

添加剤はエンボス加工性能に影響を与えない。

フィルム中の粒子の安定性は、フィルムが第 2 の反応段階で UV 放射線に曝されると一層良くなる。

【実施例 13】

【0065】

(実施例 1 の生成物および、CDH 分散系と HDI で処理した CDH 分散系の混合物における 2 段階反応の評価)

実施例 1 のイソシアナート - 官能性ポリウレタンのプレポリマーを、ビスフレックス中の CDH 分散系 (4 : 6 w / w)、実施例 10 のものから HDI で処理し 95 時間で平衡状態にした CDH 分散系、またはこの 2 つの分散系の 0.5 : 0.5 SA の混合物で混合し

た。フィルムを予熱したプレート上に広げて、3分後に、フィルムの形成が終了していないためにまだ濡れた状態で粘着性があるのか、またはフィルム形成が終了したのかを調べた。その結果を表10に示す。

【0066】

【表10】

表10：実施例1の生成物、およびCDH分散系とHDIで処理したCDH分散系の混合物に

対する2段階反応の効果

反応性水素を含む化合物	下記温度での3分以内のフィルム段階		
	濡れている	粘着性がある	硬化フィルム
1.0 SA CDH分散系	20-75	80-85	90
1.0 SA (0.02 SA HDI を有するCDH分散系)	20-90	95-105	110
0.5 SA CDH分散系 + 0.5 SA (0.02 SA HDI を有するCDH分散系)	20-85	90-105	110
0.8 SA CDH分散系 + 0.2 SA (0.02 SA HDI を有するCDH分散系)	20-80	85-100	105

10

この結果から次のことがわかる。

20

【0067】

反応温度はCDH分散系にHDIを加えることで増加させることができる。

CDH分散系とHDIで処理したCDH分散系との混合物を使用すると、第1の反応は低い温度で起こるので、最初のフィルムはまだ粘着性があるが、第2の反応はより高い温度で起こる。

【実施例14】

【0068】

(実施例3の生成物および、CDH分散系とHDIで処理したCDH分散系との混合物における2段階反応の評価)

実施例3のイソシアナート官能性ポリレタンのプレポリマーを、ピソフレックス中のCDH分散系(4:6w/w)と実施例10のものをHDIで処理し95時間で平衡状態にしたCDH分散系とに当量比0.7:0.3で混合した。フィルムを100に予熱したプレート上に広げ、3分後にフィルムを取り除いた。続いて、20秒間、温度200、圧力 $6 \cdot 10^5$ Pa(6気圧)でフィルムに型を押し付けエンボス加工を行った。それからエンボス加工したフィルムを120で24時間加熱し、粒子の安定性を調べた。ピソフレックス中のCDH分散系のみが反応性水素を含む化合物として使用されたフィルムを比較の基準として使った。被覆用混合物に水の有り無しの場合において反応させた。その結果を表11に示す。

30

【0069】

【表11】

40

表 1 1 : 実施例 3 の生成物および、CDH分散系とHDIで処理したCDH分散系との混合物に対する 2 段階反応の効果

反応性水素を含む化合物	被覆用混合物に添加する添加剤 (重量%)	第 1 反応段階での硬化 (℃)	フィルムのエンボス加工性	120℃での粒子安定性
1.0 SA CDH分散系	—	95	普通	粒子はもとのままである
1.0 SA CDH分散系	3% 水	80	普通	粒子はもとのままである
0.7 SA CDH分散系 + 0.3 SA (0.02 SA HDI を有するCDH分散系)	—	95	良い	良い
0.7 SA CDH分散系 + 0.3 SA (0.02 SA HDI を有するCDH分散系)	3% 水	80	良い	良い

10

この結果から次のことがわかる。

20

【0070】

CDH分散系のみで調製したフィルムはもはやエンボス加工ができないほどにまで反応をして橋かけ結合をした。このことは被覆用混合物に水を添加したフィルムと水を添加しないフィルムの両方のフィルムに生じた。

【0071】

被覆用混合物に水が存在したフィルムに対しては第1の段階の反応温度は減少する。反応性水素を含む化合物の一部をHDIで処理したフィルムは第1の反応段階の後でもエンボス加工が可能であり、200℃でしかエンボス加工中に完全に硬化しない。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 March 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/018660 A1

(51) International Patent Classification: C08G 18/12, 18/38, C09D 175/04, C09J 175/04 (74) Agent: KUPECZ, Arpad; Octrooibureau Los en Stijger B.V., Weerlingschans 96, NL-1017 XS Amsterdam (NL).

(21) International Application Number: PCT/NL 02/00554

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 21 August 2002 (21.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 1018797 22 August 2001 (22.08.2001) NL

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UZ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): STAHL INTERNATIONAL B.V. [NL/NL]; Sluisweg 10, NL-5145 PE Waalwijk (NL).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): HESSELMANS, Laurentius, Cornelis, Josephus [NL/NL]; Vughtstraat 170, NL-5211 GN 'S-Hertogenbosch (NL); VAN DEN GOORBERGH, Johanna, Antonia, Maria [NL/NL]; Laagelinde 10, NL-5142 BH Waalwijk (NL); DERKSEN, Andries, Johannes [NL/NL]; Bosbessstraat 27, NL-6542 Nijmegen (NL).

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/018660 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A COATING, A COATED SUBSTRATE, AN ADHESIVE FILM OR SHEET

(57) Abstract: The invention describes a process for the preparation of a coating, coated substrate, film or sheet, in which process a coating mixture comprising a reactive system of a polyisocyanate-functional, a polyketone-functional, a polyepoxide-functional, a polyarylether-functional and/or a poly carbonate-functional compound or polymer and a dispersion or fine powder of a compound containing a reactive hydrogen, which mixture is not or low reactive at room temperature, is applied onto a substrate, resulting in a substrate coated with the coating mixture, followed by reacting the compounds mentioned above by elevating the temperature, in which the reaction temperature and consequently the reaction rate can be adjusted as desired by the addition of an additive to the coating mixture, or to one of the reactants of the coating mixture, prior to the mixing with the other component. According to the invention optionally a second reactive system is present and both systems are essentially reacted as a sequential two step reaction and between these reaction steps the coating is remoulded. The invention further comprises the product obtained by the process.

WO 03/018660

1

PCT/NL02/00554

Process for the preparation of a coating, a coated substrate, an adhesive, film or sheet.

The invention relates to a process for the preparation of a coating, coated substrate, adhesive, film or sheet, to the thus obtained product and to the coating mixture to be used in the process.

5 In the course of years several methods have been developed for solvent-free application of polyurethanes in the preparation of coatings, films and the like. An overview of these methods is presented in WO-123451. In this patent application an invention is described which
10 caused a breakthrough in the development of high solid systems. This invention describes a process for the preparation of coatings in which a mixture of a polyisocyanate-, polyepoxide-, polyanhydride-, or polyketone- functional compound and a compound containing
15 a reactive hydrogen, which mixture is not reactive at room temperature, is applied onto a substrate, whereafter the mixture reacts at elevated temperatures from 30-300°C. The compound containing a reactive hydrogen is a solid, which may be present in the mixture as a fine powder or as a
20 dispersion in a medium.

Another new method in the field of developing high solid content systems is described in the Dutch patent application no 1018797. It relates to a combination of the system described above and another reactive system.
25 A problem of these known systems is that for certain applications a lower reaction temperature is required, while in addition the pot-life of the coating mixture must be sufficiently long. An example of this is the application to temperature-sensitive substrates, such as
30 leather. Other applications have the disadvantage that a higher reaction temperature is required. An example is the application in a two- step reaction in which an early start of the second reaction- step has to be prevented.

EP-171015 describes a method of delaying the

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

2

reactions between polyisocyanate and aromatic diamines or, at ambient temperature, solid aliphatic diamines by surrounding the same with a polymer layer, in particular with a polyurethane layer, which melts when the temperature is elevated, whereafter the diamine can react. A disadvantage of this invention is that it does not relate to hydrazides, which are known to yield strong films and to be anti-yellowing. Moreover the reaction time is from 1-2 hrs to possibly 1-2 days, also at higher temperatures, which is much too long in the coating industry. In addition, the considerable disadvantage of the polyurethane films which are formed by using aromatic diamines is that they yellow easily and the diamines themselves are mutagenic and/or carcinogenic.

The object of the present invention is to provide a process in which the disadvantages mentioned are eliminated effectively.

According to the present invention there is provided a process for the preparation of a coating, coated substrate, adhesive, film, sheet and the like, in which process a coating mixture which comprises a reactive system of a polyisocyanate-functional, polyketone-functional, polyepoxide-functional, polyanhydride-functional and/or polycyclic carbonate-functional compound or polymer and a dispersion or fine powder of a compound containing a reactive hydrogen, which mixture is not or low-reactive at room temperature, is applied onto a substrate, resulting in a substrate coated with the coating mixture, followed by reacting the compounds mentioned above by elevating the temperature, characterized, in that the reaction temperature and consequently the reaction rate can be adjusted as desired by the addition of an additive to the coating mixture, or to one of the reactants of the coating mixture prior to the mixing with the other component, and in which optionally another reactive system is present and both systems are essentially reacted as a sequential two step reaction while between these reaction steps the coating is

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

3

remoulded. Such a remoulding may be the application of a grain or a fold.

Preferably the compound containing the reactive hydrogen is a compound which is crystalline at a temperature below 30°C. At grinding the compound or dispersing it in a non-reactive material it maintains its crystalline form.

Preferably the compound containing reactive hydrogen is a polyhydrazide and/or polysemicarbazide and/or piperazine, while, most preferably, the compound is adipic dihydrazide and/or carbodihydrazide. Preferably these compounds are present as a dispersion in a non-reactive material as described in WO-123451.

Usually the additive is water, acid, base, a metal catalyst, a solvent, a polyisocyanate-functional compound, a polyketone-functional compound, a melamine and/or a surfactant.

Surprisingly it appeared that several factors are of importance in the adjustment of the reaction such as, the concentration of the additive, the sequence of the addition of the additives, the separate addition of the additives to one of the reactants of the coating mixture prior to mixing of these reactants, the equilibration time of the additives in the coating mixture or in one of the reactants of the coating mixture.

In particular it appeared that the reaction rate is increased by the addition of water, a polar non-protic organic solvent, an acid, a base, a metal catalyst, and/or a surfactant to the coating mixture, and a coating is formed at a temperature which is 3-50°C below the original reaction temperature; which is the conventional temperature which is needed for the formation of the coating. A great advantage of this adjustment of the process is that the process is now also suitable for temperature-sensitive substrates, such as leather. A second advantage is that at lower temperatures the energy costs for preparing a coating are lower.

Surprisingly it appeared that the reaction is delayed when 0.0001-10% by weight of water and/or acid

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

4

and/or an amine, polyamine, alcohol or polyol is not added to the coating mixture, but first to a dispersion of the compound containing the reactive hydrogen, prior to mixing it with a polyisocyanate-functional compound, and a coating is formed at a temperature that is 3-50°C higher than the original reaction temperature. An explanation for this is that when the water- and/or acid-, amine-, polyamine-, alcohol-, or polyol-containing dispersion is mixed with a polyisocyanate-functional compound, the compound containing a reactive hydrogen is preferably surrounded by a thin layer of the water and/or acid, amine, polyamine, alcohol or polyol, because of the strong polar or hygroscopic character of the particles. A part of the compound containing a reactive hydrogen dissolves in this thin layer and reacts immediately with the polyisocyanate, the moment that it makes contact with the polyisocyanate. As a consequence a thin ureum- or urethane- oligomer layer is formed surrounding the rest of the particle, which is a barrier for the rest of the polyisocyanate. In the case that an amine, polyamine, alcohol or polyol is present in the dispersion, these compounds also react completely or partially with the polyisocyanate and contribute to the formation of the thin barrier layer. At increasing the temperature the barrier is broken and the rest of the polyisocyanate-functional compound and the rest of the compound containing a reactive hydrogen react further. The part of the compound containing a reactive hydrogen which is dissolved does react at room temperature, because this is mono-molecular material and is not fixed in the crystalline form.

The addition of 0.001-0.2 equivalents of a polyisocyanate-functional compound, such as 1,6-hexanediisocyanate, toluenediisocyanate, 4,4'-diisocyanatocyclohexylmethane, 4,4'-diisocyanatophenylmethane, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate, tetramethylxylenediisocyanate, a (triisocyanatoalkyl- or cycloalkyl)-isocyanurate, a (diisocyanato-alkyl- or cycloalkyl)uretdion, or an isocyanate-functional polyurethane based on the mentioned

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

5

diisocyanates, and/or an aliphatic or aromatic polycarbodiimide and/or an organic solvent, to a dispersion of the compound containing a reactive hydrogen, prior to the mixing with the polyisocyanate-functional compound also delays the reaction and a coating is formed at a temperature that is 3-50°C higher than the original reaction temperature.

According to the process the reaction is also delayed by the addition of 0.001-0.2 equivalent of one of the polyisocyanate-functional compounds with a low molecular weight described above, to a polyisocyanate-functional polyurethane, prior to the mixing with the compound containing a reactive hydrogen and a coating is formed at a temperature that is 3-50°C higher than the original reaction temperature.

An explanation for the need to increase the reaction temperature for both cases described above is, that after the addition of 0.002-0.2 equivalents of a polyisocyanate-functional compound, or an aliphatic or aromatic polycarbodiimide, to the dispersion with the compound containing a reactive hydrogen or, after the addition of 0.001-0.2 equivalent of one of the mentioned low-molecular polyisocyanate-functional compounds to an isocyanate-functional polyurethane, the polyisocyanate-functional compound, respectively the polycarbodiimide reacts with the borderline molecules of the particle with the reactive hydrogen and a thin ureum- or urethane-oligomer layer, respectively an acylureum-oligomer layer is formed around the rest of the particle, which forms a barrier for the rest of the polyisocyanate. At increasing the temperature the barrier is broken and the rest of the polyisocyanate-functional compound and the rest of the compound containing a reactive hydrogen react.

In EP-171015 a comparable process is used with aromatic diamines and solid aliphatic polyamines which are surrounded by a polyurethane layer. However, the polyhydrazides and semicarbazides and carbodihydrazide, which are applied in the present invention, have unique properties compared to the polyamines mentioned,

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

6

especially when they are applied in a solid form. The main reason for this is that, because of the morphological properties of the polyhydrazides, polysemicarbazides and carbodihydrazide, they are completely inert at room temperature and even at temperatures up to and above 50°C they are often inert in both, reactive and non-reactive, media. In conventional applications they are used as chain extender or as crosslinker in the preparation of polyurethanes, just like aliphatic or aromatic polyamines. They have a reactivity comparable to that of the aliphatic polyamines when they are dissolved in water or in an organic solvent. However, when the polyhydrazides and semicarbazides are in the solid form, the obtained mixtures with a polyisocyanate-functional compound have a long pot-life, and sometimes even an unlimited pot-life, as described in WO-123451, while aliphatic amines, also when they are solid, already react with a polyisocyanate during the mixing with a polyisocyanate and a gel is formed immediately. When in a comparable way as in EP-171015 and according to the description above an aliphatic polyamine is surrounded by a polyurethane layer, and the protected polyamine is mixed with a polyisocyanate, the mixture does react within 1 minute. In the first place, this means that the crystal energy of the polyhydrazides, semicarbazides and carbodihydrazide is much higher than that of the aliphatic polyamines. In the second place, it is much more difficult to break the barrier of the oligomer layer in which a polyhydrazide, polysemicarbazide or carbodihydrazide is used, than when an aliphatic amine is used.

Further, it is known that the reactivity of polyhydrazides, polysemicarbazides or carbodihydrazide, when they are dissolved in water or in an organic solvent, is much greater than that of aromatic polyamines towards polyisocyanates. Yet, according to EP-171015 and the references cited therein, the aromatic polyamines in a solid form have to be protected somehow to obtain a sufficient pot-life when mixed with a polyisocyanate. As mentioned before, this is not required for polyhydrazides,

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

7

semicarbazides and carbodihydrazide. When applying the protected aromatic polyamines, the reaction mixture with the polyisocyanate is heated for 1 to 2 hrs at 120-140°C, and sometimes even for 1 to 2 days at a temperature of 110 to 120°C to break the barrier layer and to obtain a complete reaction. These reaction times are far too long in the coating industry. A reaction time of 2 to 3 minutes is required at a temperature of 50 to 200°C and preferably at 50 to 160°C. Surprisingly it appeared that in the application of the polyhydrazides, polysemicarbazides and carbodihydrazide which have a barrier layer according to the invention, a complete reaction with a polyisocyanate can be obtained in the same time as with the unprotected material. Usually this time is from 2 to 3 min at 50 to 160°C and depends on the type of polyisocyanate, whether a polyhydrazide, polysemicarbazide or carbodihydrazide is used and on the type of application. The reaction temperature of the reaction mixtures, in which the polyhydrazide, polysemicarbazide or carbodihydrazide is protected by a barrier layer, may be higher than in the absence of such a layer, but the reaction is immediate and complete.

The use of polyhydrazides, polysemicarbazides and carbodihydrazide is advantageous for several reasons, both in the protected form as well as in the pure form. In the first place, in the reaction with polyisocyanates very strong, resistant and non-yellowing films are obtained. Unlike aliphatic or aromatic polyamines these compounds do not have a penetrating smell and they are not corrosive. An important advantage, particularly with respect to aromatic polyamines, is that the polyhydrazides, polysemicarbazides or carbodihydrazide are not mutagenic and/or carcinogenic.

According to the process the reaction is further delayed by the addition of 0.001 to 0.20 equivalents of an aldehyde-, polyaldehyde-, ketone- and or polyketone-functional compound to a dispersion of the compound containing a reactive hydrogen, prior to mixing with a polyisocyanate-functional compound, and a coating is

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

8

formed at an reaction temperature which is 3-50°C higher than the original reaction temperature.

In an analogous way as with the addition of polyisocyanates a barrier is formed, which in this case is a polyimine layer or a polyhydrazone layer. The ketone functional compound which is used as additive is preferably a dialkyl ketone, a cycloalkyl ketone, an alkanal, a polyketone-alkane, -cycloalkane or -aromatic, or a ketone-functional polymer with ketone functions in the main chain or in the side chain, such as a ketone-functional polyesterdiol, polyacrylate or polyurethane.

Many of the coating mixtures of the polyhydrazide or polysemicarbazide with a polyisocyanate have a pot-life of at least 3 weeks. However, the pot-life of some of them is shorter, in particular when carbodihydrazide is used as the compound containing a reactive hydrogen. A second effect of the addition of water and/or acid, an amine, a polyamine, an alcohol, a polyol, or of the addition of 0.002 to 0.20 equivalents of a polyisocyanate-functional compound to a dispersion containing a reactive hydrogen, prior to mixing with the polyisocyanate functional compound, or of 0.001-0.20 equivalent of a polyketone - functional compound, or of 0.002-0.2 equivalent of a low molecular polyisocyanate-functional compound to a isocyanate-functional polyurethane, is that the pot-life of the coating mixture is increased from 5-240 min up to at least 1 day and preferably to at least 14 days.

As mentioned before, there is possible a second reactive system present. It comprises on the one hand a ketone, anhydride, epoxide, a polyisocyanate with a different reactivity, a blocked isocyanate and/or a cyclic carbonate function, or the compound with the isocyanate functionality, and on the other hand a hydrazide or semicarbazide with a lower reactivity or with a different particle size, an amine, a hindered amine, chlorinated amine, a polymer protected amine, a blocked amine, azetidine, aspartate, carboxyl, aromatic amine, hydroxide and/or melamine function, and/or the other reactive system comprises polysiloxane or melamine functions, which are

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

9

polymerisable by self-condensation, and/or the other reactive system comprises an unsaturated compound which undergoes an addition polymerisation, in which the reactive groups from the second reactive system may be
5 coupled to the compound containing the reactive hydrogen, or to the polyisocyanate-functional, a polyketone-functional, a polyepoxide functional, a polyanhydride functional, and/or a polycarbonate-functional compound or polymer of the first reactive system or to another
10 compound.

According to the invention it is possible that the second reactive system reacts faster than the first reactive system in the presence of the mentioned additives.

15 Another option is that the reaction of the second reactive system is slower than that of the first reactive system in the presence of the mentioned additives.

In WO 0123451 an overview is presented of the isocyanate-functional and/or ketone-functional and/or
20 epoxide-functional, and/or anhydride-functional compounds which may be used in the invention and of the ways that the coating mixtures may be applied. Naturally, the compounds may contain non-reactive groups such as allophenate groups, biurete groups, isocyanurate groups,
25 and reactive groups such as carbodiimide groups or unsaturated groups.

The invention further extends to the product obtained by the process, such as a coating, coated substrate, film or sheet.

30 The present invention is further illustrated by the following examples to which the invention is however not limited. It goes without saying that numerous other embodiments are possible, all within the scope of protection.

35 Examples

The following abbreviations and commercial names will be used in the examples:

HDI : 1,6-hexanediisocyanate

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

10

	TDI	: 2,4-toluenediisocyanate or 2,6-toluenediisocyanate or mixtures of these isomers
5	IPDI	: 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylisocyanate
	Des W	: 4,4'-diisocyanatocyclohexylmethane
	N-3300	: Desmodur N-3300; a trisocyanurate based on HDI from Bayer
	ADH	: adipic dihydrazide
10	CDH	: carbodihydrazide
	Triton X-100	: non-ionic emulsifier obtainable from Union Carbide
	Marlipal O 13/120	: non-ionic emulsifier obtainable from Condea
15	Aerosol OT 100	: anionic emulsifier obtainable from Cytec
	Synperonic	: Synperonic PE-L62/LF; a block polymer of ethylene- and propyleneglycol obtainable from PUK.
20	Bisoflex TOT	: a polyester obtainable from Laporte
	PEC-205	: a polyketonediol obtainable from Neoresins
	NMP	: N-methylpyrrolidinone
	MEK	: methylethylketone (butanone)
25	EtOAc	: ethyl acetate
	DMM	: dimethyl ether of dipropyleneglycol
	EAP	: ethyl-acid phosphate
	DABCO	: diaminobicyclo-octanoate
	DBTL	: dibutyltin laureate
30	SA	: stoichiometric amount

Example 1: Preparation of an aliphatic isocyanate-functional polyurethane polymer.

Under a nitrogen atmosphere 126.5. g (752.98 mmol) of HDI was added at 60-70°C to a mixture of 358.49 g (400 mmol) of polypropylene glycol with a molecular weight of 1007, 5.0 g (37.31 mmol) of trimethylolpropane and 10.0 g (96.0 mmol) of 2,2-dimethyl-1,3-propanediol while stirring. The mixture was heated to 90°C and was reacted

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

11

for two hours at this temperature, forming an isocyanate-functional polyurethane. After 1 hr of reaction time 0.1 g of tin octoate was added as a catalyst. The reaction mixture was cooled down. The remaining NCO-content was measured and was 3.98% by weight.

Example 2: Preparation of an aromatic isocyanate-functional polyurethane.

The procedure of Example 1 was repeated, with the exception that an isocyanate-functional polyurethane was prepared from 129.2 g (742.53 mmol) of TDI, 658.76 g (658.76 mmol) of polypropylene glycol with a molecular weight of 2000 and 12.0 g (89.55 mmol) of trimethylolpropane. The reaction temperature was 85°C. The remaining NCO-content was measured and was 2.57% by weight.

Example 3: Preparation of an aliphatic isocyanate-functional polyurethane.

The procedure of Example 1 was repeated, with the exception that an isocyanate-functional polyurethane was prepared from 112.78 g (507.56 mmol) of IPDI, 139.21 g (138.24 mmol) of polypropylene glycol with a molecular weight of 1007, 163.77 g (81.89 mmol) of polypropylene glycol with a molecular weight of 2000 and 4.2 g (31.34 mmol) of trimethylolpropane. The reaction temperature was 100°C. The remaining NCO-content was measured and was 4.43% by weight.

Example 4: Preparation of an isocyanate-functional polyurethane containing incorporated unsaturated groups.

Under a nitrogen atmosphere 4.55 g of a hydroxy-polyesteracrylate (obtainable as Tone M-100 from Union Carbide) and 0.02 g of dibutyltin dilaurate were added to 120 g of the product of Example 3 while stirring. The mixture was stirred for 1.5 hr at 90°C and cooled down. The remaining NCO-content was 3.40%. Just before testing the product in Example 12, 0.4 g of an UV-initiator (CGI-

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

12

1800 van Ciba) in 4 g of dipropylene glycol-dimethylether was stirred into 50 g of the product.

5 Example 5 : Evaluation of the effect of the addition of
 water or N-methylpyrrolidinone to a coating
 mixture on the reaction temperature needed
 for the formation of a polyurethane coating
 The isocyanate-functional polyurethane of Example
 1, 2 or 3 was mixed with a, with respect to the NCO-
10 content, equivalent amount of a 4:6 (w/w) dispersion of
 carbodihydrazide or adipic dihydrazide in Bisoflex TOT.
 Beforehand an amount of water or NMP was mixed into the
 isocyanate-functional polyurethane. 500 µm of the obtained
 mixture was spread onto a pre-heated plate. The
15 temperature was raised serially with 5°C (± 1°C) at a
 time. After 3 min the progress of the reaction was
 checked. The lowest temperature required to obtain a dry
 and flexible film was measured. The results are presented
 in Table A.

20

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

13

Table A: Effect of water or NMP on the coating formation using an isocyanate-functional polyurethane and a carbodihydrazide dispersion or an adipic dihydrazide dispersion.

5

Poly-urethane	Added to the polyurethane (weight %)	compound containing reactive hydrogen	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	pot-life ^{a)} at 20°C (min)
Example 1	-	CDH	90	>6000
	0.5% water	CDH	80	40
	1.0% water	CDH	80	9
	3.0% water	CDH	70	3
	2.0% NMP	CDH	90	20-40
	5.0% NMP	CDH	80	20-40
	20% NMP	CDH	70	5
	5.0% isohexane	CDH	90	>200
	20% isohexane	CDH	90	>200
	2.0% EtOAc	CDH	90	>200
	5.0% EtOAc	CDH	85	>120
	20% EtOAc	CDH	80	25
	5.0% toluene	CDH	85	>180
	20% toluene	CDH	85	50
	5.0% MEK	CDH	85	>180
	20% MEK	CDH	80	30
	5.0% DMM	CDH	85	>60
	20% DMM	CDH	85	30
	-	ADH	120	>6000
	1% water	ADH	120	300
	3% water	ADH	120	90
Example 2	-	CDH	95	>6000
	1.0% water	CDH	80	10
	3.0% water	CDH	75	0.7
	5.0% water	CDH	70	<0.3
Example 3	-	CDH	90	120
	1.0% water	CDH	85	12
	3.0% water	CDH	80	<3
	5.0% water	CDH	80	<3
	5.0% NMP	CDH	95	30
	-	ADH	125	>6000
	1.0% water	ADH	120	30-60
	3.0% water	ADH	120	30-60

Remarks relating to Table A:

a) pot-life of the coating mixture

10 The results show that

- by the addition of water to an isocyanate-functional polyurethane the minimal reaction temperature for the formation of a coating can be decreased. The effect is

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

14

stronger with a HDI-based polymer or TDI-based polymer than with a IPDI-based polymer and the effect is also stronger with a higher percentage of water.

- the pot-life of the coating mixture is shorter when water is added to the isocyanate-functional polyurethane.
- the addition of solvents has a marginal effect on the reaction temperature; a lower reaction temperature can only be reached by the addition of a larger amount of NMP.
- the pot-life drastically decreases by the addition of solvents, in particular in larger amounts.
- the effects with CDH are more explicit than with ADH.

- 15 Example 6: Evaluation of the effect of various additives to a coating mixture on the reaction temperature needed for the formation of a polyurethane coating.

The procedure of Example 5 was repeated with several components which were added either to the isocyanate-functional polyurethane, or to the dispersion of carbodihydrazide. Further a dispersion of CDH in the water-soluble Symperonic PE-L62/LF was tested. In this case the isocyanate-functional polyurethane of Example 3 was used. The results are presented in Table B.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

15

Table B: Effect of additives on the coating formation using the aliphatic isocyanate-functional polyurethane of Example 3 and a carbodiimide dispersion.

Additive added to the CDH-dispersion ^{c)} (weight %)	Additive added to the polyurethane of Example 3	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	pot-life ^{a)} at 20°C (min)
-	-	90	60-90
-	1% water	85	12
-	5% water	80	<3
-	5% NMP	95	<30
1% Marlupal O 13/120	-	90	<2
1% Marlupal O 13/120	5% water	80	<2
5% Marlupal O 13/120	-	90	<3
5% Marlupal O 13/120	5% water	75	<3
1% Aerosol OT 100	-	90	30-40
1% Aerosol OT 100	5% water	80	1
5% Aerosol OT 100	-	95	30-40
5% Aerosol OT 100	5% water	75	1
5% Aerosol OT 100	5% NMP	80	0.8
--	0,1% HDI	95	< 1 ^{d)}
--	0,5% HDI	95	4 ^{d)}
--	1,0% HDI	90	196 ^{d)}
--	1,0% HDI ^{b)}	110	--
--	2,0% HDI	100	196 ^{d)}
--	2,0% HDI ^{b)}	120	--
--	2,0% TDI	120	>288 ^{d)}
--	2,0% IPDI	95	1-3 ^{d)}
--	2,0% Des W	95	1-2 ^{d)}
CDH-dispersion in Synperonic	-	95	40-60
CDH-dispersion in Synperonic	1% water	90	10-15
CDH-dispersion in Synperonic	5% water	85	<2
CDH-dispersion in Synperonic	5% NMP	95	20-30

5

Remarks relating to Table B

a) pot-life of the coating mixture.

b) Tested after a storage time of the coating mixture of 74 hrs at 50°C.

10 c) Dispersion was equilibrated for 24 hrs after the addition of the additive.

d) pot-life in hrs at 50°C.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

16

The results show that:

- the reaction temperature can be decreased by the addition of a low percentage of water to the polyurethane.
- 5 - the reaction temperature can be increased slightly by the addition of NMP to the polyurethane.
- the reaction temperature can be decreased by the addition of 5% Marlupal O 13/120 or Aerosol OT to the CDH-dispersion and the addition of 5% water to the
- 10 polyurethane.
- the reaction temperature can be decreased slightly by the addition of 5% Aerosol OT 100 to the CDH-dispersion and the addition of 5% NMP to the polyurethane.
- the reaction temperature can be increased by the
- 15 addition of the more reactive polyisocyanates HDI and TDI to the polyurethane. At a higher percentage the effect is stronger. The effect is weaker for the less reactive polyisocyanates IPDI and Des W.
- the reaction temperature can be greatly increased by
- 20 storing the coating mixture with additional HDI at 50°C for 74 hrs.
- when water is added to the polyurethane, the pot-life of the coating mixture will shorten.
- when a more reactive polyisocyanate such as HDI or TDI
- 25 is added to the polyurethane, the pot-life of the mixture will be greatly extended.
- the reaction temperature is slightly higher when a water-soluble medium is used for the CDH-dispersion than when Bisoflex TOT is applied.

30

Example 7: Evaluation of the effect on the reaction temperature needed for the formation of a polyurethane coating from the coating mixture after the addition of a surfactant and/or water to a dispersion of a compound

35 containing a reactive hydrogen.

The procedure of Example 5 was repeated, while in this example Triton X-100 and/or water were added to the dispersion of the carbodihydrazide, prior to the

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

17

preparation of the coating mixture. In this case the isocyanate-functional polyurethane of Example 3 was used. After the addition of water to the CDH-dispersion the mixture was equilibrated for 24 hrs (which means stored in order to reach an equilibrium) before it was used in the coating mixture. The results are presented in Table C. Table C: Effect of additives on the coating formation of the aliphatic isocyanate-functional polyurethane of Example 3 and a carbodiimide dispersion.

10

Triton X-100 in CDH dispersion (weight %)	additive added to the CDH- dispersion (weight %)	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	Pot-life at 50°C ^{a)} (hrs)
0	-	90	<0.8
0	1% water	130	23-47
0	3% water	135	23-96
0	5% water	135	10-16
1	-	90	<1
1	1% water	110	6-22
1	3% water	125	6-22
1	5% water	135	16-20
2	-	90	<0.5
2	1% water	110	3-22
2	3% water	125	47-96
2	5% water	135	46-70
5	-	85	<1
5	1% water	85	<1
5	3% water	115	2-19
5	5% water	125	10-17
5	5% NMP	90	<1

Remarks relating to Table C

a) pot-life of the coating mixture.

The results show that:

- 15 - the reaction temperature can be increased by the addition of water to the CDH dispersion. The effect is greater when more water is used.
- by the addition of both water and Triton X-100 to the CDH-dispersion opposite effects are found: the reaction temperature will be increased by the addition of more water, while the temperature will be decreased by the addition of more Triton X-100.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

18

- The pot-life of the coating mixture can be lengthened by the addition of water to the CDH-dispersion. This effect will be less in the presence of more Triton X-100.

5

Example 8: Evaluation of the effect on the reaction temperature needed for the coating mixture to form a polyurethane coating after the addition of polyisocyanates to a dispersion of a compound containing a reactive hydrogen.

10

The procedure of Example 5 was repeated, while in this case an equivalent short measure of a polyisocyanate was added to the dispersion of CDH or ADH, prior to the preparation of the coating mixture. After the addition of the polyisocyanate to the CDH-dispersion or ADH-dispersion, the mixture was equilibrated for 24 hrs before it was used in the coating mixture. In this case isocyanate-functional polyurethanes of examples 1 and 3 were used. The results are presented in Table D and E.

15

Table D: Effect of a short measure of polyisocyanates in the ADH-dispersion on the coating formation using the aliphatic isocyanate-functional polyurethane of Example 1 and 3 and an ADH-dispersion.

20

polyurethane	additive added to the ADH dispersion	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	Pot-life at 50°C between ^{a)} (hrs)
Example 1	-	125	>500
	0.02 SA HDI	125	>500
	0.10 SA HDI	130	>500
	0.02 SA N3300	130	>500
	0.05 SA N3300	135	>500
Example 3	-	120	>500
	0.02 SA HDI	135	>500
	0.10 SA HDI	140	>500
	0.02 SA N3300	135	>500
	0.05 SA N3300	145	>500

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

19

Table E: Effect of a short measure of polyisocyanates in the CDH-dispersion on the coating formation from the aliphatic isocyanate-functional polyurethane of Example 1 and 3 and a CDH-dispersion.

5

polyurethane from Example	additive added to the CDH-dispersion	coating-mixture at 50°C during (hrs)	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	Pot-life at 50°C between ^{a)} (hrs)
Example 1	-	0	85	>384
	0.02 SA HDI	0	110	>384
	0.02 SA IPDI	0	135	>384
	0.02 SA TDI	0	125	>384
Example 3	-	0	90	0-0.8
	0.001 SA HDI	0	95	1-2
	0.001 SA HDI + 0.5% water	0	130	90-120
	0.01 SA HDI	0	100	21-96
	0.01 SA HDI	74	100	
	0.05 SA HDI	0	120	> 864
	0.05 SA HDI	74	120	
	0.10 SA HDI	0	120	> 864
	0.10 SA HDI	72	120	
	0.10 SA product Example 1	0	110	168-288
	0.10 SA product Example 1	168	115	
	0.01 SA TDI	0	120	432-648
	0.01 SA TDI	92	120	
	0.05 SA TDI	0	125	21-92
	0.05 SA TDI	92	120	
	0.01 SA IPDI	0	120	18-93
	0.01 SA IPDI	93	115	
	0.05 SA IPDI	0	125	> 648
	0.05 SA IPDI	93	125	
	0.01 SA Des W	0	125	73-168
	0.01 SA Des W	73	125	
	0.05 SA Des W	0	130	408-624
	0.05 SA Des W	75	130	
	0.01 SA N-3300	0	120	92-168
	0.01 SA N-3300	92	120	
	0.05 SA N-3300	0	125	> 624
	0.05 SA N-3300	92	125	

Remarks relating to Table D and E

a) The pot-life of the coating mixture is the time that the mixture remains liquid

10

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

20

The results show that:

- the reaction temperature can be increased by the addition of a stoichiometric short measure of a polyisocyanate with a low molecular weight or an isocyanate-functional polyurethane to a CDH-dispersion, prior to the preparation of the coating mixture. The strongest effect is found with Des W, followed by IPDI, TDI, HDI and the polyurethane from Example 1.
- the pot-life can be lengthened by the addition of a stoichiometric short measure of polyisocyanate to the CDH-dispersion.
- when the CDH dispersion is protected, the curing temperature of a non-equilibrated coating mixture is comparable to that of a coating mixture which is equilibrated at 50°C.
- the reaction temperature is lower when CDH is used than when ADH is used and the effects of the additives are stronger when CDH is used.

- 20 Example 9: Evaluation of the effects on the reaction temperature to prepare a polyurethane coating from a coating mixture after the addition of several additives to a dispersion of a compound containing a reactive hydrogen.

25 The procedure of Example 5 was repeated, while in this Example PEC-205 (a polyketonediol), MEK (a ketone), EAP (an acid), DABCO (tertiary amine), isophorondiamine, butanediol, an aromatic or aliphatic polycarbodiimide solution (in Table F presented as aliph-carb en arom-carb) and/or DBTL (a tin compound) was added to the dispersion of the carbodihydrazide, prior to the preparation of the coating mixture. In several cases water was added as well. The polycarbodiimides were prepared according to EP-507407

30 Example 18 and 32, and the intermediate isocyanate-functional polycarbodiimides were capped with an equivalent amount of n-propanol. After the addition of the additives to the CDH-dispersion the mixtures were equilibrated for 24 hrs at 20°C before they were used in

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

21

the coating mixture. When PEC-205 was used the temperature for equilibration was 50°C. The isocyanate-functional polyurethanes of Example 1 and 3 were used. The results are presented in Table F.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

22

Table F: Effect of additives in the CDH-dispersion on the coating formation using the aliphatic isocyanate-functional polymer of Example 3 and a CDH-dispersion.

poly-urethane	Additive added to the CDH-dispersion	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	Pot-life at 50°C between ^{a)} (hrs)
Example 1	-	90	>500
	0.001 SA PEC-205	95	>500
	0.002 SA PEC-205	95	>500
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% water	100	>500
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% water + 0.15% EAP	125	>500
	1.5% EAP	100	>500
	1.5% DABCO	95	>500
	0.45% DBTL	90	>500
	0.02 SA butanediol	95	>500
	0.02 SA butanediol + 0.5% water	100	>500
	0.02 SA isophorone-diamine	120	>500
	0.02 SA isophorone-diamine + 0.5% water	145	>500
	2% Cymel-303	90	>500
Example 3	-	95	3-4
	0.001 SA PEC-205	100	24-48
	0.002 SA PEC-205	105	24-48
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% water	125	24-48
	0.002 SA PEC-205 + 0.5% water + 0.15% EAP	120	24-48
	1% butanone	105	24-48
	1.5% EAP	115	24-48
	1.5% DABCO	95	2-3
	0.45% DBTL	95	2-3
	2% Cymel-303	100	1
	0.005 SA piperazine	105	5-22
	0.02 SA piperazine	105	5-21
	0.10 SA piperazine	110	5-20
	0.5% aliph-carb	105	1-23
	2.0% aliph-carb	110	1-23
	5.0% aliph-carb	115	1-21
	0.5% arom-carb	100	2-18
	2.0% arom-carb	100	4-8
	5.0% arom-carb	105	7-23
	0.5% arom-carb + 0.5% water	125	6-22
	2.0% arom-carb + 0.5% water	125	4-20
	5.0% arom-carb + 0.5% water	125	3-19

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

23

Remarks relating to Table F:

a) Pot-life of the coating mixture

The results show that:

- the reaction temperature can be increased by the addition of an equivalent short measure of a polyketonediol. The effect is stronger when water is added too and most pronounced when both water and acid are added.
- the reaction temperature can be increased by the addition of an acid, an amine- or an OH- functional compound, or an aliphatic or aromatic polycarbodiimide solution. When water is added as well, the effect is stronger.
- the pot-life is increased by the addition of a polyketonediol, water and/or acid.

Example 10: Evaluation of the effect on the reaction temperature where a polyurethane coating is formed from a coating mixture and of the effect of added solvents after the equilibration time of the mixture of a short measure of a polyisocyanate and a dispersion of a compound containing a reactive hydrogen.

The procedure of Example 5 was repeated, while in this example a short measure of HDI was added to the dispersion of CDH, prior to the preparation of the coating mixture. After the addition of HDI to the CDH-dispersion the mixtures were equilibrated for various periods of time, before they were used in the coating mixture. The isocyanate-functional polyurethane of Example 3 was used in the tests. The results are presented in Table G. Further, CDH-dispersions and CDH-dispersions treated with HDI were mixed with a solvent and equilibrated for at least 90 hrs and used according to the procedure of Example 5. The results are also presented in Table G.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

24

Table G: the effect of the equilibration time of the mixture of a short measure of HDI and a dispersion of CDH on the reaction temperature of the formation of a polyurethane coating using a coating mixture and the effect of the addition of solvents to the CDH-dispersion

Additive added to the CDH-dispersion	solvent added to the CDH-dispersion	equilibration time CDH-dispersion + HDI and/or solvent (hrs)	minimal temperature complete curing within 3 min (°C)	Pot-life at 50°C between ^{b)} (hrs)
--	--	--	90	0-0.8
0.02 SA HDI	--	0	90	0.5-0.8
0.02 SA HDI	--	0,2	95	20-168
0.02 SA HDI	--	1	100	20-168
0.02 SA HDI	--	16	110	168-240
0.02 SA HDI ^{a)}	--	16	120	168-240
0.02 SA HDI	--	90	125	168-240
0.02 SA HDI	--	360	125	168-240
0.02 SA HDI	--	432	125	168-240
--	2% isohexane	90	100	2-6
--	2% toluene	90	105	6-28
--	2% NMP	90	100	5-28
--	2% EtOAc	90	100	4-27
0.02 SA HDI	2% isohexane	90	125	>240
0.02 SA HDI	2% toluene	90	125	>240
0.02 SA HDI	2% NMP	90	130	3-70
0.02 SA HDI	2% EtOAc	90	125	>240
0.02 SA HDI	20% isohexane	90	125	>240
0.02 SA HDI	20% toluene	90	125	>144
0.02 SA HDI	20% NMP	90	110	3
0.02 SA HDI	20% EtOAc	90	130	43-136

remarks relating to Table G:

- a) coating mixture after 74 hrs at 50°C, in which a CDH-dispersion with HDI is used which is equilibrated for 16 hrs
- b) Pot-life of the coating mixture
- The results show that:
- a higher reaction temperature can be obtained by equilibrating the CDH-dispersion with HDI for a longer period.
 - after a definite length of time of equilibration of the

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

25

- the pot-life of the coating mixture is lengthened by a longer equilibration period of the CDH-dispersion with HDI.
- the reaction temperature can be increased to some extent by the addition of a solvent to the CDH-dispersion.
- when a CDH-dispersion with HDI to which also a solvent is added is used, the reaction temperature is comparable to the material without solvent. Only in the presence of a larger amount of NMP the oligomer layer around the polyhydrazide dissolves or softens and the reaction temperature decreases again.

Example 11: Evaluation of the effect of the addition of water or acid to a coating mixture on the reaction temperature for the formation of a hydrazone coating.

PEC-205 was mixed with a, with respect to the ketone amount (1.87 meq/g), equivalent amount of a 4:6 by weight dispersion of carbodihydrazide or adipic dihydrazide in polypropylene glycol with a molecular weight of 2000. Water and/or acid was added to the mixture. Further, the completely equilibrated CDH-dispersion with 0.02 SA HDI from Example 6 was mixed with PEC-205. The mixtures were spread onto an infrared cell and the cell was placed for 2, 3, 5, 8, 12, 20, 40, 60 or 90 min at different temperatures. The time to complete the reaction was tested by infrared spectroscopy. When ADH was used the signal at 1630 cm^{-1} disappeared and a signal appeared at 1740 cm^{-1} . When CDH was used the signal at 1637 cm^{-1} disappeared and a signal at 1740 cm^{-1} appeared. The results are presented in Table H.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

26

Table H: Effect of water and acid on the coating formation using a polyketonediol and a carbodihydrazide dispersion or an adipic dihydrazide dispersion.

Compound containing a reactive hydrogen	additive added to the coating mixture	Reaction temperature (°C)	complete curing within (min)
ADH-dispersion	-	120	90
	2% water	120	60
	5% water	120	60
	-	140	60
	2% water	140	20
	5% water	140	20
	-	160	20
	2% water	160	8
	5% water	160	5
	2% (20% p-TSA in water)	160	3
	2% (20% p-TSA in DMF)	160	3
	-	190	8
	2% water	190	5
	5% water	190	5
CDH-dispersion	-	160	40
	2% water	160	40
	2% (20% p-TSA in water)	160	8

5

The results show that:

- A quicker reaction can be obtained by increasing the reaction temperature, and/or by the addition of water and/or an acid.

10

Example 12: Evaluation of the effect on two-step reactions which are executed with the product of Example 4 after the addition of several additives to a dispersion of a compound containing a reactive hydrogen.

15

50 g of the product of Example 4 was mixed with a, with respect to the NCO-amount, equivalent amount of a 4:6 (w/w) dispersion of CDH in Bisoflex TOT and with 1 g of a black pigment dispersion (obtainable as PermaQure GP-7715 from Stahl Holland). Beforehand several additives were added to the dispersion of CDH or to the coating mixture. The obtained mixtures were spread as 500 µm films

20

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

27

onto a pre-heated plate. The temperature was serially raised by of 5°C (\pm 1°C) at a time. After 3 min the progress of the reactions was checked. The lowest temperature required to obtain a dry and flexible film was measured. The results are presented in Table I. Next the films were embossed by pressing a pattern into them for 20 sec at 200°C and $6 \cdot 10^5$ Pa (6 atm). Thereafter the films were further cured by exposure to UV-radiation at 240 nm and a total energy amount of 4000 mJ/cm. The embossed films were placed for 24 hrs at 120°C to test the stability of the grain. The results are presented in Table I.

Table I: Effect of additives on the two-step reaction executed with the product of Example 4.

added to the coating mixture	Added to the CDH-dispersion ¹⁾	minimal temperature complete curing	emboss-ability of the films	films exposed to UV-radiation	grain stability at 120°C
-	-	90	good	no	moderate
3% water	-	80	good	yes	good
			good	no	moderate
-	0,05 SA HDI	120	good	yes	good
			good	no	moderate
-	1% water	130	good	yes	good
			good	no	moderate

Remarks relating to Table I

- The CDH-dispersion with additives was equilibrated for 24 hrs at 50°C.

The results show that:

- the addition of water to the coating mixture allows the reaction temperature of the first reaction step to be decreased; which means the stage during which the film is formed.
- the addition of water or HDI to the CDH-dispersion may cause the reaction temperature of the first reaction step to be increased; which means the stage during which

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

28

the film is formed.

- the additives have no influence on the embossability.
- the stability of the grain in the films is much better when the films are exposed to UV-radiation in a second

5 reaction step.

Example 13: Evaluation of the two-step reaction between the product of Example 1 and a mixture of a CDH-dispersion and a CDH-dispersion which is treated with HDI.

10

The isocyanate-functional polyurethane prepolymer of Example 1 was mixed with a CDH-dispersion in Bisoflex (4:6 w/w), a CDH dispersion which was treated with HDI and equilibrated for 95 hrs from Example 10, or a mixture of these two dispersions in a ratio of 0.5 : 0.5 SA. Films were spread onto a pre-heated plate and after 3 min the film was checked to see if it was still wet, tacky because of the formation of the film was not completed, or if the film formation was completed. The results are presented in Table J.

20

Table J: Results of the two-step reaction between the product of Example 1 and a mixture of a CDH-dispersion and a CDH-dispersion which is treated with HDI.

25

compound containing reactive hydrogen	phase of the film within 3 min at a temperature of		
	wet	tacky	cured film
1.0 SA CDH-dispersion	20-75	80- 85	90
1.0 SA (CDH-dispersion with 0.02 SA HDI)	20-90	95-105	110
0.5 SA CDH-dispersion + 0.5 SA (CDH-dispersion with 0.02 SA HDI)	20-85	90-105	110
0.8 SA CDH-dispersion + 0.2 SA (CDH-dispersion with 0.02 SA HDI)	20-80	85-100	105

The results show that

- the reaction temperature can be increased by the addition of HDI to the CDH-dispersion.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

29

- when a mixture is used of the CDH-dispersion and a mixture of the CDH dispersion which was treated with HDI, a first reaction takes place at a lower temperature, so that the initial film is still tacky and sticky and the second reaction takes place at a higher temperature.

Example 14: Evaluation of the two-step reaction between the product of example 3 and a mixture of a CDH dispersion and a CDH dispersion which was treated with HDI.

The isocyanate-functional polyurethane prepolymer of Example 3 was mixed with a CDH-dispersion in Bisoflex (4:6 w/w) and a CDH dispersion which was treated with HDI and equilibrated for 95 hrs from Example 10, in a ratio of 0.7: 0.3 equivalent. A film was spread onto a pre-heated plate at 100°C and after 3 min the film was removed. Subsequently the film was embossed by pressing a pattern in it for 20 sec at 200°C and $6 \cdot 10^5$ Pa (6 atm). The embossed film was then heated for 24 hours at 120°C to check the stability of the grain. A film in which only the CDH-dispersion in Bisoflex was used as compound containing a reactive hydrogen was used as standard for comparison. The reactions were executed with or without water in the coating mixture. The results are presented in Table K.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

30

Table K: Results of the two-step reaction between the product of Example 3 and a mixture of a CDH-dispersion and a CDH dispersion which was treated with HDI.

5

Compound containing reactive hydrogen	Added additive to a coating mixture (weight %)	curing of the first reaction step (°C)	emboss-ability of the films	grain stability at 120°C
1.0 SA CDH-dispersion	--	95	moderate	grain stays as it was
1.0 SA CDH-dispersion	3% water	80	moderate	grain stays as it was
0.7 SA CDH-dispersion + 0.3 SA(CDH-dispersion with 0.02 SA HDI)	--	95	good	good
0.7 SA CDH-dispersion + 0.3 SA(CDH-dispersion with 0.02 SA HDI)	3% water	80	good	good

The results show that:

- The films which were prepared with only the CDH-dispersion have reacted and crosslinked so far that they cannot be embossed anymore. This appeared to be the case for both the films with and without the addition of water to the coating mixture.
- For the films in which water was present in the coating mixture the reaction temperature of the first step can be decreased.
- The films, in which a part of the compound containing a reactive hydrogen is treated with HDI, are still embossable after the first reaction step and only cure completely during embossing at 200°C.

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

31

CLAIMS

1. A process for the preparation of a coating, coated substrate, film or sheet, in which process a coating mixture comprising a reactive system of a
5 polyisocyanate-functional, polyketone-functional, polyepoxide-functional, polyanhydride-functional and/or polycyclic carbonate-functional compound or polymer and a dispersion or fine powder of a compound containing a reactive hydrogen, which mixture is not or low-reactive at
10 room temperature, is applied onto a substrate, resulting in a substrate coated with the coating mixture, followed by reacting the compounds mentioned above by elevating the temperature, **characterized**, in that the reaction temperature and consequently the reaction rate can be
15 adjusted as desired by the addition of an additive to the coating mixture, or to one of the reactants of the coating mixture, prior to the mixing with the other component, and in which optionally a second reactive system is present and both systems are essentially reacted as a sequential
20 two step reaction while between these reaction steps the coating is remoulded.

2. A process according to claim 1, **characterized**, in that the compound containing the reactive hydrogen is a compound which is crystalline at a temperature below 30°C

25 3. A process according to claim 1 and 2, **characterized**, in that the compound containing a reactive hydrogen is a polyhydrazide and/or or polysemicarbazide and is preferably adipic dihydrazide or carbodihydrazide.

4. A process according to claims 1-3,
30 **characterized**, in that the additive is water, acid, base, a metal catalyst, a solvent, a polyisocyanate-functional compound, a polyketone-functional compound, a melamine and /or a surfactant.

5. A process according to claims 1-4,
35 **characterized**, in that the concentration, the temperature, the sequence of the addition of the additives, the separate, prior addition of the additives to one of the

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

32

reactants of the coating mixture, the equilibration time of the additives in the coating mixture or in one of the reactants of the coating mixture are factors that control the reaction.

5 6. A process according to claims 1-5,
characterized, in that the reaction rate is increased by the addition of water, a polar non-protic organic solvent, an acid, a base, a metal catalyst, and/or a surfactant to the coating mixture, and a coating is formed at a
10 temperature which is 3-50°C below the original temperature.

 7. A process according to claims 1-5,
characterized, in that the reaction is delayed by the addition of 0.0001-10 weight % of water and/or acid,
15 amine, polyamine, alcohol or polyol to a dispersion of the compound containing a reactive hydrogen, in accordance with claims 1-3, prior to mixing it with a polyisocyanate-functional compound, and a coating is formed at a temperature that is 3-50°C higher than the original
20 temperature.

 8. A process according to claims 1-5,
characterized, in that the reaction is delayed by the addition of 0.002-0.20 equivalents of a polyisocyanate-functional compound, such as 1,6-hexanediisocyanate,
25 toluenediisocyanate, 4,4'-diisocyanatocyclohexylmethane, 4,4'-diisocyanatophenylmethane, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate, tetramethylxylenediisocyanate, a (triisocyanatoalkyl- or cycloalkyl)-isocyanurate, a (diisocyanato-alkyl- or
30 cycloalkyl)uretdion or an isocyanate-functional polyurethane based on said diisocyanates, and/or an aliphatic or aromatic polycarbodiimide and/or an organic solvent, to a dispersion of the compound containing a reactive hydrogen, in accordance with claim 1-3, prior to
35 the mixing with a polyisocyanate-functional compound, and a coating is formed at a temperature that is 3-50°C higher than the original temperature.

 9. A process according to claims 1-5,
characterized, in that the reaction is delayed by the

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

33

addition of 0.002-0.20 equivalents a polyisocyanate-functional compound with a low molecular weight as mentioned in claim 8 to a isocyanate-functional polymer according to claim 1, prior to mixing with the compound
5 containing a reactive hydrogen, and a coating is formed at a temperature of 3-30°C higher than the original temperature.

10. A process according to claims 1-5,
characterized, in that the reaction is delayed by the
10 addition of 0.001-0.20 equivalent of an aldehyde, polyaldehyde, ketone- and or polyketone-functional compound to a dispersion of the compound containing a reactive hydrogen, in according with claims 1-3, prior to the mixing with a polyisocyanate-functional compound, and
15 a coating is formed at a reaction temperature which is 3-50°C higher than the original reaction temperature.

11. A process according to claims 1-5 and 7-10,
characterized, in that, in according with claims 7-10, the pot-life of coating mixtures is increased from 5-240 min
20 up to at least 1 day and preferably to at least 14 days.

12. A process according to claims 1-11,
characterized, in that the second reactive system according to claim 1 comprises on the one hand a ketone, anhydride, epoxide, a polyisocyanate with a different
25 reactivity, a blocked isocyanate and/or a cyclic carbonate function, or the compound with the isocyanate functionality from claim 1, and on the other hand a hydrazide or semicarbazide with a lower reactivity or with a different particle size, an amine, a hindered amine,
30 chlorinated amine, a polymer protected amine, blocked amine, azetidine, aspartate, carboxyl, aromatic amine, hydroxide and/or melamine function and/or that the other reactive system comprises polysiloxane or melamine functions which are polymerisable by self-condensation,
35 and/or that the other reactive system comprises an unsaturated compound which undergoes an addition polymerisation, in which the reactive groups from the second reactive system may be coupled to the compound containing a reactive hydrogen, or to the polyisocyanate-,

WO 03/018660

PCT/NL02/00554

34

polyketone-, polyepoxide, polyanhydride, and/or a polycyclic carbonate-functional compound or polymer of the first reactive system or to another compound.

13. A process according to claim 1-12,
- 5 **characterized**, in that the second reactive system, in accordance with claim 12 reacts faster than the first reactive system in the presence of the additives according to claims 2-12.
14. A process according to claims 1-12,
- 10 **characterized**, in that the second reactive system, in accordance to claim 12, reacts more slowly than the first reactive system in the presence of the additives according to claims 2-12.
15. Coating, coated substrate, film or sheet
- 15 obtained by the process according to claims 1-14.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In national Application No PCT/NL 02/00554
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/12 C08G18/38 C09D175/04 C09J175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 23451 A (STAHL INTEFRNATIONAL) 5 April 2001 (2001-04-05) page 2, line 24 -page 5, line 10; claims 1-6; examples 1-7,14-21	1
X	US 4 912 152 A (NEJIGAKI ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) column 1, line 43 -column 7, line 39; claims 1-13	1
A	GB 917 450 A (BAYER) 6 February 1963 (1963-02-06) page 1, column 2, line 60 -page 4, column 2, line 56; claim 1; example 3	1,3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2002		Date of mailing of the international search report 15/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Palantien 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				In International Application No. PCT/NL 02/00554	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0123451	A	05-04-2001	NL 1013179 C2		02-04-2001
			AU 7971900 A		30-04-2001
			BR 0014669 A		01-10-2002
			EP 1233991 A2		28-08-2002
			WO 0123451 A2		05-04-2001
US 4912152	A	27-03-1990	JP 2000614 A		05-01-1990
			JP 2632939 B2		23-07-1997
GB 917450	A	06-02-1963	DE 1123467 B		08-02-1962
			FR 1301498 A		17-08-1962
			US 3432456 A		11-03-1969

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヴァン デン ゴールベルグ、ヨハンナ アントニア マリア
オランダ国、エヌエル - 5 1 4 2 イーエイチ ヴァールヴェイク、ラーゲインデ 1 0

(72)発明者 デルクセン、アンドリース ヨハネス
オランダ国、エヌエル - 6 5 4 2 ネイメーヘン、ボスベスシュトラート 2 7

F ターム(参考) 4J034 CA04 CA05 CA15 CB03 CB04 CC03 CE01 CE03 DF29 DG04
GA55 HA01 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61
HC64 HC67 HC71 HC73 JA32 KA04 KD01 KD02 KD03 KD08
KD11 KD27 KE01 KE02 QB19 RA07 RA08