

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5547273号
(P5547273)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 75/00 (2006.01)	CO8L 75/00
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00
CO8G 18/38 (2006.01)	CO8G 18/38 Z
CO8J 3/205 (2006.01)	CO8J 3/205 CFF
CO8G 18/77 (2006.01)	CO8G 18/77 W

請求項の数 13 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-502493 (P2012-502493)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成22年3月23日 (2010. 3. 23)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2012-522078 (P2012-522078A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成24年9月20日 (2012. 9. 20)		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/001806	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02010/112156		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成22年10月7日 (2010. 10. 7)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成25年3月21日 (2013. 3. 21)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	09004630.1	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100162710
			弁理士 梶田 真理奈

最終頁に続く

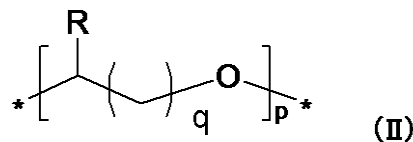
(54) 【発明の名称】 ナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) 式(I)

【化1】



〔式中、

Rは、水素またはC1～C10アルキル基であり、および

pは、1～1000の数であり、および

qは、1～3である〕

で示されるポリエーテル単位、

および/またはスルホネート基(SO₃として)、

および/またはホスフェート基またはホスホネート基(PO₄またはPO₃として)を有する少なくとも1つのイオン性および/または非イオン性乳化剤を含有する親水性ポリイソシアネートを、

B) 式(I) :

Q - Z - Si X_a Y_{3-a} (I)

〔式中、

Qは、イソシアネートに対して反応性を有する基であり、

Xは、加水分解性基であり、

Yは、同一または異なったアルキル基であり、

Zは、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキレン基であり、および

aは、1～3の整数である〕

で示されるアルコキシシラン

と反応させ、次いで、

C) 動的光散乱により分散体中で決定した200nm未満の平均粒度(Z平均)を有する、必要に応じて表面変性形態での無機粒子を、その中に分散させる

10

ナノ粒子変性ポリイソシアネートの製造方法。

【請求項2】

親水性ポリイソシアネートA)は、出発ポリイソシアネートA1)ならびに少なくとも1つのイオン性および/または非イオン性乳化剤D)を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

対応するジイソシアネートの変性により得られるウレットジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアジントリオン構造を有する、1重量%未満のモノマー出発イソシアネートの残存含有量を有するポリイソシアネートを、A1)に用いることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

20

【請求項4】

2.0～5.0の平均NCO官能価、8.0～27.0重量%のイソシアネート基の含有量および0.5重量%未満のモノマージイソシアネートの含有量を有する、脂肪族および/または脂環式ポリイソシアネートを、A1)に用いることを特徴とする、請求項2または3に記載の方法。

【請求項5】

乳化剤D)として、ポリイソシアネートA1)と親水性ポリエーテルアルコールとの反応生成物D1)を用いることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】

乳化剤D)として、モノマージイソシアネートまたはジイソシアネート混合物と、統計的手段において5～50、好ましくは5～25のエチレンオキシド単位を含有する純粋なポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールとの反応生成物D2)を用いることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1つに記載の方法。

30

【請求項7】

乳化剤D)として、ポリエーテルウレタン乳化剤D2)とポリイソシアネートA1)とを、触媒の存在下で、アロファネート形成を伴って混合および反応させることにより得られる反応生成物D3)を用いることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項8】

乳化剤D)として、ポリイソシアネートA1)と2-(シクロヘキシルアミノ)-エタンスルホン酸および/または3-(シクロヘキシルアミノ)-プロパンスルホン酸との反応生成物D4)を用いることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1つに記載の方法。

40

【請求項9】

乳化剤D)として、アルキルフェノールポリグリコールエーテルホスフェート、アルキルフェノールポリグリコールエーテルホスホネート、脂肪アルコールポリグリコールエーテルホスフェート、脂肪アルコールポリグリコールエーテルホスホネート、アルキルフェノールポリグリコールエーテルスルフェートまたは第3級アミンで中和された脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルフェートを用いることを特徴とする、請求項2～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項10】

50

Xは、アルコキシ基またはヒドロキシ基であり、
 Yは、直鎖または分枝状C₁～C₄-アルキル基であり、
 Zは、直鎖または分枝状C₁～C₄-アルキレン基であり、および
 Qは、イソシアネートと反応してウレタン、ウレアまたはチオウレアを形成する基である式(I)で示されるアルコキシシランを用いることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか1つに記載の方法により得られるナノ粒子変性ポリイソシアネート。

【請求項12】

ポリウレタンプラスチックの製造における出発成分としての、請求項11に記載のナノ粒子変性ポリイソシアネートの使用。

【請求項13】

被覆組成物または接着剤である、請求項11に記載のナノ粒子変性ポリイソシアネートを含むポリウレタン系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ粒子により変性された新規な親水性ポリイソシアネート、その製造方法、およびポリウレタンプラスチックの製造における出発成分として、特に水溶性または水分散性ラッカーバインダーまたはイソシアネート基に対して反応性である基を有するラッカーバインダー成分のための架橋剤としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

これまでにない厳しい環境立法を背景に、水分散性ポリイソシアネートは、近年、適用の種々の分野について重要性を獲得してきた。近年では、これらは、特に、高品質水希釈性二成分ポリウレタンラッカー(2KPURラッカー)のための架橋剤成分として、または水性分散接着剤のための添加剤としてとして用いられ、水性分散体を、繊維仕上げ用またはホルムアルデヒド不含繊維印刷用インキ中で架橋する役目を果たし、さらに、例えば紙の湿潤強力処理のための補助物質としても適している(例えばEP-A0959087およびそこに記載の文献参照)。

【0003】

多くの異なった方法、例えば疎水性ポリイソシアネートと親水性ポリエーテルアルコールとの反応(例えばEP-B0206059、EP-B0540985およびEP-B0959087参照)、特定の親水性ポリエーテルウレタンとの配合および/または反応(例えばEP-B0486881およびWO2005/047357参照)、イオン基を含む化合物との反応(例えばWO01/88006参照)、または疎水性ポリイソシアネートとイソシアネート基に対して不活性な適当な乳化剤との単純配合が、水分散性ポリイソシアネートの製造について知られている。

【0004】

DE102006054289およびEP07021690.2から、ポリイソシアネートをアミノアルコキシシランによりまたはアミノアルコキシシランとポリジメチルシロキサンにより変性し、ナノ粒子を添加することにより得られる、コロイド安定性の透明または半透明ナノ粒子含有ポリイソシアネートが知られている。しかしながら、水性分散体中での使用のための親水性ポリイソシアネートは、記載されていない。しかしながら、親水性ポリイソシアネートは、良好な組み込み可能性並びに被覆物の均質性を確保するために水性分散体中での使用に有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

20

30

40

50

- 【特許文献 1】欧州特許出願公開第 0 9 5 9 0 8 7 号明細書
 【特許文献 2】欧州特許第 0 2 0 6 0 5 9 号明細書
 【特許文献 3】欧州特許第 0 5 4 0 9 8 5 号明細書
 【特許文献 4】欧州特許第 0 9 5 9 0 8 7 号明細書
 【特許文献 5】欧州特許第 0 4 8 6 8 8 1 号明細書
 【特許文献 6】国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 7 3 5 7 号パンフレット
 【特許文献 7】国際公開第 0 1 / 8 8 0 0 6 号パンフレット
 【特許文献 8】独国特許第 1 0 2 0 0 6 0 5 4 2 8 9 号明細書
 【特許文献 9】欧州特許出願公開第 0 7 0 2 1 6 9 0 号明細書

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、ナノスケール無機粒子を分散した親水性ポリイソシアネートを提供することであった。このように変性されたポリイソシアネートは、可能な限り低い溶媒含有量を有しながら、貯蔵中の粘度および凝集安定性により区別され、水性分散体中へ容易に組み込まれる。ここで、低い溶媒含有量を達成することは有利であった。さらなる目的は、このようなポリイソシアネートから、ポリオールまたはポリアミン架橋による有利な特性で、水性用途においてヘイズを有さない被覆物の製造を可能とすることであった。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 0 7 】

意外にも、オリゴマー親水性ポリイソシアネート中のイソシアネート基とアルコキシシランとの部分反応は、上記のように変性された種々のポリイソシアネートにおける無機ナノ粒子の安定分散体をもたらすことを見出した。また、100%の固形分を得ること、およびそのように変性されたポリイソシアネートを有利な特性で水性用途に用いることも可能であった。従って、本発明のポリイソシアネートは、向上した防食特性および塩噴霧試験において良好な性能をもたらす。さらに、本発明のポリイソシアネートは、疎水ナノ粒子変性ポリイソシアネートと比べてより小さい相対粘度増加を示す。

【発明を実施するための形態】

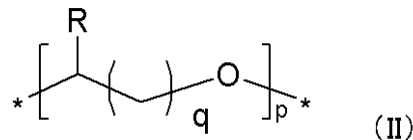
【 0 0 0 8 】

30

従って、本発明は、

A) 式 (I I) :

【化 1】



〔式中、

R は、水素または C 1 ~ C 1 0 アルキル基であり、および

40

p は、1 ~ 1 0 0 0 の数であり、および

q は、1 ~ 3 である〕

で示されるポリエーテル単位、

および / またはスルホネート基 (S O ₃ として)、

および / またはホスフェート基またはホスホネート基 (P O ₄ または P O ₃ として) を有

する少なくとも 1 つのイオン性および / または非イオン性乳化剤を含有する親水性ポリイ

ソシアネートを、

B) 式 (I) :

Q - Z - S i X _a Y _{3 - a} (I)

〔式中、

50

Qは、イソシアネートに対して反応性の基であり、
 Xは、加水分解性基であり、
 Yは、同一または異なったアルキル基であり、
 Zは、 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキレン基であり、および
 aは、1～3の整数である]

で示されるアルコキシシラン

と反応させ、次いで、

C) その中に、動的光散乱により分散体中で決定された200nm未満の平均粒度(Z平均)を有する、必要に応じて表面変性形態での無機粒子を分散する

ナノ粒子変性ポリイソシアネートの製造方法を提供する。

10

【0009】

本発明は、上記のように得られるポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物およびポリウレタン粒子の製造における出発成分として、特に水溶性または水分散性ラッカーバインダーまたはラッカーバインダー成分のための架橋剤成分としてのその使用に関する。

【0010】

本発明によるナノ粒子変性ポリイソシアネートの製造に適した親水性ポリイソシアネートA)は、出発ポリイソシアネートA1)並びに少なくとも1つのイオン性および/または非イオン性乳化剤D)を含んでなる。

【0011】

親水性ポリイソシアネートAの製造に適した出発ポリイソシアネートA1)は、脂肪族的、脂環式的、芳香族のおよび/または芳香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る。このようなポリイソシアネートは、例えばJ. Prakt. Chem. 336(1994年)、第185～200頁およびEP-A0798299に記載の、対応するジイソシアネートの変性により得られるウレットジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/オキサジアジントリオン構造を有する低モノマーポリイソシアネートまたはこのようなポリイソシアネートの任意の混合物である。「低モノマー」とは、1重量%未満のモノマー出発イソシアネートの残存含有量を意味する。

20

【0012】

出発ポリイソシアネートA1)は、好ましくは、専ら脂肪族的のおよび/または脂環式的に結合したイソシアネート基を有する上記ポリイソシアネートであり、さらに特に好ましくは、HDI、IPDIおよび/または4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づくイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートである。

30

【0013】

出発ポリイソシアネートA1)の製造のために、例えば、ホスゲン化により、またはホスゲン不含法、例えば熱的ウレタン開裂法等により得られる任意の所望のモノマージイソシアネートおよびトリイソシアネートを用いる。好ましいジイソシアネートは、脂肪族的、脂環式的、芳香脂肪族的のおよび/または芳香族的に結合したイソシアネート基を有する、140～400の分子量範囲のジイソシアネート、例えば1,4-ジイソシアナトブタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、2-メチル-1,5-ジイソシアナトペンタン、1,5-ジイソシアナト-2,2-ジメチルペンタン、2,2,4-および2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,10-ジイソシアナトデカン、1,3-および1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、2,4-および2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサン、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、2,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン、1,3-および1,4-ビス-(2-イソシアナト

40

50

- プロブ - 2 - イル) - ベンゼン (T M X D I)、2, 4 - および 2, 6 - ジイソシアナトトルエン (T D I)、2, 4' - および 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン (M D I)、1, 5 - ジイソシアナトナフタレンまたはこのようなジイソシアネートの任意の混合物等である。

【 0 0 1 4 】

出発ポリイソシアネート A 1) は、好ましくは、2 . 0 ~ 5 . 0、好ましくは 2 . 3 ~ 4 . 5 の平均 N C O 官能価、8 . 0 ~ 2 7 . 0 重量%、好ましくは 1 4 . 0 ~ 2 4 . 0 重量% のイソシアネート基の含有量、および 1 重量% 未満、好ましくは 0 . 5 重量% 未満のモノマジソシアネートの含有量を有する、専ら脂肪族のおよび / または脂環式的に結合したイソシアネート基を有する上記種類のポリイソシアネートである。

10

【 0 0 1 5 】

本発明のナノ粒子変性ポリイソシアネートの製造に適した親水性ポリイソシアネート A) は、出発ポリイソシアネート A 1) に加えて、少なくとも 1 つのイオン性および / または非イオン性乳化剤 D) を含有する。

【 0 0 1 6 】

上記乳化剤 D) は、その分子構造に起因して、ポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物を水性エマルジョン中で長期間にわたり安定化することができる任意の所望の表面活性物質である。

【 0 0 1 7 】

非イオン性乳化剤 D) のある種類は、例えばポリイソシアネート A 1) と親水性ポリエーテルアルコールとの反応生成物 D 1) である。

20

【 0 0 1 8 】

適当な親水性のポリエーテルアルコールは、統計的手段において 1 分子あたり 5 ~ 5 0 個のエチレンオキシド単位を有する一価または多価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールであり、適当なスター分子のアルコキシル化によってそれ自体既知の方法により得られる (例えば U l l m a n n s E n c y c l o p a e d i e d e r t e c h n i s c h e n C h e m i e、第 4 版、第 1 9 巻、V e r l a g C h e m i e、ワインハイム、第 3 1 ~ 3 8 頁参照)。このようなスター分子は、例えば、3 2 ~ 3 0 0 の範囲の分子量の任意の所望の一価または二価アルコール、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、s e c - ブタノール、異性体ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールおよびノナノール、n - デカノール、n - ドデカノール、n - テトラデカノール、n - ヘキサデカノール、n - オクタデカノール、シクロヘキサノール、異性体メチルシクロヘキサノール、ヒドロキシメチルシクロヘキサノール、3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、ベンジルアルコール、フェノール、異性体クレゾール、オクチルフェノール、ノニルフェノールおよびナフトール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオールおよびオクタンジオール、1, 2 - および 1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、4, 4' - (1 - メチルエチリデン) - ビスシクロヘキサノール、1, 2, 3 - プロパントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、2, 2, - ビス (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオールまたは 1, 3, 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) - イソシアヌレートであってよい。

30

40

【 0 0 1 9 】

アルコキシル化反応に適したアルキレンオキシドは、とりわけ、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらは、アルコキシル化反応において任意の所望の順序または混合物中で用いることができる。適当なポリエーテルアルコールは、純粋なポリエチレンオキシドポリエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルのいずれかであり、そのアルキレンオキシド単位は、少なくとも 7 0 m o l %、好ましくは少なくと

50

も 80 mol % のエチレンオキシド単位から構成される。

【0020】

好ましいポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、32～150の分子量範囲の上記モノアルコールを出発分子として用いて製造されたポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールである。特に好ましいポリエーテルアルコールは、統計的手段により5～50、さらに特に好ましくは5～25のエチレンオキシド単位を有する純粋なポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールである。

【0021】

このような非イオン性乳化剤D1)の製造は、原理上既知であり、例えばEP-B0206059およびEP-B0540985に記載されている。

10

【0022】

上記の製造は、ポリイソシアネート成分A1)と上記ポリエーテルアルコールとを、親水性形態へ変換させるべきポリイソシアネート成分A1)との引き続きの混合を伴う別個の反応工程において、または未反応ポリイソシアネートA1)の他に、ポリエーテルアルコールおよび成分A1)の一部からインサイチュで形成される乳化剤D1)を含有する、本発明による親水性ポリイソシアネート混合物を同時に形成する、ポリイソシアネート成分A1)をポリエーテルアルコールの適切な量と混合させるような方法により反応させることによって行うことができる。

【0023】

この種の非イオン性乳化剤D1)の製造は、2:1～400:1、好ましくは4:1～140:1のNCO/OH当量比を維持しながら40～180、好ましくは50～150の温度で通常行う。

20

【0024】

非イオン性乳化剤D1)を別個に調製する最初に記載した変法では、非イオン性乳化剤D1)を、2:1～6:1のNCO/OH当量比を維持しながら好ましく調製する。乳化剤D1)のインサイチュ製造の場合には、より大過剰のイソシアネート基を上記の広い範囲内で当然用いることができる。

【0025】

非イオン性乳化剤D1)を与える上記の親水性ポリエーテルアルコールとポリイソシアネート成分A1)との反応はまた、EP-B0959087に記載の方法に従って、NCO/OH反応により第1級生成物として形成されたウレタン基の少なくとも一部、好ましくは少なくとも60mol%を、さらにアロファネート基へと反応させるような方法により行ってもよい。この場合には、反応物は、上記NCO/OH当量比において40～180、好ましくは50～150の温度で、通常、上記の特許明細書に記載のアロファネート化反応を促進させるのに適した触媒の存在下で反応させる。

30

【0026】

適当な非イオン性乳化剤D)のさらなる種類は、統計的手段により5～50、好ましくは5～25のエチレンオキシド単位を含有する好ましく例えばモノマージイソシアネートまたはジイソシアネート混合物と、上記の一価または多価親水性ポリエーテルアルコール、とりわけ純粋なポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールとの反応生成物である。このような乳化剤D2)の製造は、既知であり、例えばEP-B0486881に記載されている。

40

【0027】

しかしながら、ポリエーテルウレタン乳化剤D2)は、成分を上記の相対的比率で適当な触媒の存在下でアロファネート化を伴って混合し、次いで、必要に応じてポリイソシアネートA1)と反応させることができる。また、未反応ポリイソシアネートA1)の他に、乳化剤D2)および成分A1)の一部からインサイチュで形成されるアロファネート構造を有する更なる非イオンの乳化剤型D3)を含有する本発明による親水性のポリイソシアネート混合物を同時に形成する。上記乳化剤D3)のインサイチュ製造はまた、既知であり、例えばWO2005/047357に記載されている。

50

p は、1 ~ 1000、好ましくは1 ~ 300の整数を表し、および
q は1 ~ 3の整数を表す]

で示される少なくとも1つのポリエーテル単位、

および/またはスルホネート基 (SO_3 として)、および/またはホスフェート基または
ホスホネート基 (PO_4 または PO_3 として)を有する少なくとも1つのイオン性および
/または非イオン性乳化剤を含有する親水性ポリイソシアネートを含有する芳香族、芳香
族脂肪族、脂環式および/または脂肪族ポリイソシアネートに基づくものである。

【0034】

好ましくは、Rは、水素またはメチル基であり、pは1 ~ 300である。

【0035】

好ましくは、一般式 (I I) で示されるポリエーテル単位は、ポリイソシアネート骨格
ヘウレタン基により結合する。

【0036】

出発ポリイソシアネート A 1) と、イオンまたは非イオン性乳化剤 D) との反応は、溶
媒を用いずに、または必要に応じてイソシアネート基に対して不活性な適当な溶媒中に行
うことができる。適当な溶媒は、それ自体既知の従来法によるラッカー用溶媒、例えば酢
酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルまたはエチルエーテルアセテート
、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、3 - メトキシ - n - ブチルアセテート、アセ
トン、2 - ブタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシ
レン、クロロベンゼン、揮発油、ソルベントナフサ、S o l v e s s o (登録商標)、I
s o p a r (登録商標)、N a p p a r (登録商標) (D e u t s c h e E X X O N
C H E M I C A L G m b H、ケルン、ドイツ) および S h e l l s o l (登録商標)
(D e u t s c h e S h e l l C h e m i e G m b H、エシュボーン、ドイツ)の
商品名で販売されているより高度に置換された芳香族化合物、炭酸エステル、例えばジメ
チルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2 - エチレンカーボネートおよび1, 2
- プロピレンカーボネート等、ラクトン、例えば - プロピオラクトン、 - ブチロラク
トン、 - カプロラクトンおよび - メチルカプロラクトン等、並びに溶媒、例えばプロ
ピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレン
グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルおよびブチルエーテルアセテ
ート、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドンおよびN - メチルカプロラクタム等
、またはこれらの溶媒の任意の混合物である。溶媒を使用する場合は、N - メチルピロリ
ドンおよびジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

【0037】

しかしながら、反応を促進させるため、ポリウレタン化学から既知の従来法における触
媒を、ポリイソシアネート A) の製造において付随して使用することができ、その例は、
第3級アミン、例えばトリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチル
アミン、N, N - エンドエチレンピペラジン、N - メチルピペリジン、ペンタメチルジエ
チレントリアミン、N, N - ジメチルアミノシクロヘキサン、N, N' - ジメチルピペラ
ジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N - ジメチルアミノシクロヘキサン、N
, N' - ジメチルピペラジンまたは金属塩、例えば塩化鉄 (I I I)、アルミニウムトリ
(アセト酢酸エチル)、塩化亜鉛、n - オクタン酸亜鉛 (I I)、2 - エチル - 1 - ヘキ
サン酸亜鉛 (I I)、2 - エチルカプロン酸亜鉛 (I I)、ステアリン酸亜鉛 (I I)、
ナフテン酸亜鉛 (I I)、アセチルアセトン酸亜鉛 (I I)、n - オクタン酸スズ (I I
)、2 - エチル - 1 - ヘキサン酸スズ (I I)、エチルカプロン酸スズ (I I)、ラウリ
ン酸スズ (I I)、パルミチン酸スズ (I I)、ジブチルスズ (I V) オキシド、ジブチ
ルスズ (I V) ジクロリド、ジ酢酸ジブチルスズ (I V)、ジマレイン酸ジブチルスズ (I
V)、ジラウリン酸ジブチルスズ (I V)、ジ酢酸ジオクチルスズ (I V)、2 - エチ
ル - 1 - ヘキサン酸ジルコニウム (I V)、ネオデカン酸ジルコニウム (I V)、ナフテ
ン酸ジルコニウム (I V)、アセチルアセトン酸ジルコニウム (I V)、ビスマス 2 - エ
チル - 1 - ヘキサン酸、オクタン酸ビスマス、グリコール酸モリブデン、あるいはこのよ

10

20

30

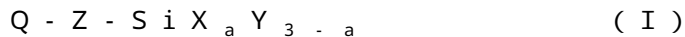
40

50

うな触媒の任意の所望の混合物である。

【0038】

本発明による方法を行うための適当な出発成分B)は、式(I)：



〔式中、Q、Z、X、Yおよびaは、上記の意味を有する〕

で示される任意の所望のアルコキシシランである。

【0039】

好ましいアルコキシシランは、基Xがアルコキシ基またはヒドロキシ基、特に好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブトキシ基を表す式(I)で示されるアルコキシシランである。

10

【0040】

好ましくは、式(I)におけるYは、直鎖または分枝状C₁~C₄-アルキル基、好ましくはメチルまたはエチルを表す。

【0041】

式(I)におけるZは、好ましくは直鎖または分枝状C₁~C₄-アルキレン基である。

【0042】

好ましくは、式(I)におけるaは、1または2を表す。

【0043】

好ましくは、式(I)における基Qは、イソシアネートと反応してウレタン、ウレアまたはチオウレア基を形成する基である。このような基は、好ましくはOH、SHまたは第1級または第2級アミノ基である。

20

【0044】

好ましいアミノ基は、式-NHR¹(式中、R¹は、水素、C₁~C₁₂-アルキル基またはC₆~C₂₀-アリール基)、または式R²OOC-CH₂-CH(COOR³)- (式中、R²、R³は、好ましくは同一または異なったアルキル基であり、必要に応じて分枝してもよく、1~22個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有する)で示されるアスパラギン酸エステル基に相当する。特に好ましくは、R²、R³はそれぞれ、メチル基またはエチル基である。

【0045】

このようなアルコキシシラン官能性アスパラギン酸エステルは、US5364955に記載の通り、それ自体既知の方法においてアミノ官能性アルコキシシランのマレイン酸エステルまたはフマル酸エステルへの付加により得られる。

30

【0046】

式(I)で示される化合物として、またはアルコキシシリル官能性アスパラギン酸エステルの製造において使用することができるアミノ官能性アルコキシシランは、例えば2-アミノエチルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシランである。

【0047】

B)における式(I)で示される第2級アミノ基を有するアミノアルコキシシランとして、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-(トリメトキシシリルプロピル)アミン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノイソブチルトリエトキシシランまたはN-エチル-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-エチル-3-アミノイソブチルメチルジエトキシシラン並びに類似のC₂~C₄-アルコキシシランを用いてもよい。

40

【0048】

50

アスパラギン酸エステルの調製に適したマレイン酸エステルまたはフマル酸エステルは、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジ-n-ブチルエステル並びに対応するフマル酸エステルである。マレイン酸ジメチルエステルおよびマレイン酸ジエチルエステルは特に好ましい。

【0049】

アスパラギン酸エステルの製造に好ましいアミノシランは、3-アミノプロピルトリメトキシシランまたは3-アミノプロピルトリエトキシシランである。

【0050】

マレイン酸エステルおよび/またはフマル酸エステルとアミノアルキルアルコキシシランとの反応は、0~100の温度範囲で行い、その相対比率は一般に、出発化合物が1:1のモル比で使用されるように選択される。該反応は、溶媒を用いずにまたは例えばジオキサン等の溶媒の存在下で行うことができる。しかしながら、溶媒の併用はあまり好ましくない。当然のことながら、さまざまな3-アミノアルキルアルコキシシランの混合物とフマル酸エステルおよび/またはマレイン酸エステルの混合物とを反応させてもよい。

10

【0051】

ポリイソシアネートの変性に好ましいアルコキシシランは、上記の種類の第2級アミノシラン、特に好ましくは上記の種類のアスパラギン酸エステル、並びにジ-およびモノ-アルコキシシランである。

【0052】

上記のアルコキシシランは、単独でまたは混合物として変性に使用することができる。

20

【0053】

変性において、変性すべきイソシアネートの遊離NCO基と式(I)で示されるアルコキシシランのNCO反応性基Qとの比は、好ましくは1:0.01~1:0.75、特に好ましくは1:0.05~1:0.4、さらに特に好ましくは1:0.02~1:0.2である。

【0054】

当然のことながら、原理上、NCO基のより多くの部分を上記のアルコキシシランで変性することも可能であるが、架橋に利用できる遊離NCO基の数が満足な架橋のためになお充分であることを確保しなければならない。

【0055】

アミノシランおよびポリイソシアネートの反応は、0~100、好ましくは0~50、特に好ましくは15~40で行われる。適切な場合には、冷却によって発熱反応を制御することができる。

30

【0056】

当然のことながら、シラン変性に続いて、こうして修飾されたポリイソシアネートの遊離NCO基をさらになお変性することができる。このような変性は、例えば当業者にそれ自体既知のポリウレタン化学のブロック剤を用いて遊離NCO基を部分的にまたは完全にブロックすることであってよい(イソシアネート基のブロッキングについて、DE-A10226927、EP-A0576952、EP-A0566953、EP-A0159117、US-A4482721、WO97/12924またはEP-A0744423参照)。適当なブロック剤は、例えばマロン酸ジエチルエステル、アセト酢酸エステル、アセトンオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトキシム、 γ -カプロラクタム、第2級アミン並びにトリアゾールおよびピラゾール誘導体、例えば3,5-ジメチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブチルベンジルアミン、シクロペンタノン-2-カルボキシメチルエステル、シクロペンタノン-2-カルボキシエチルエステルまたはこのようなブロック剤の任意の混合物である。対応するブロックトポリイソシアネート混合物は、上記の水性ラッカーバインダーまたはラッカー成分と組み合わせて水性1成分PUR焼成系として用いることができる。

40

【0057】

50

本発明の方法において、それ自体当業者に既知であり、NCO基に対して不活性である溶媒を、原則として、任意の時点において添加することが可能である。例えば、このような溶媒は、例えば酢酸ブチル、メチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、酢酸エチル、トルエン、キシレン、溶媒ナフサ並びにそれらの混合物のような溶媒である。

【0058】

ポリイソシアネートの変性中または変性後に、場合により表面変性されているナノ粒子を導入する。これは、粒子の攪拌により単純に行われる。しかしながら、例えば超音波、ジェット分散またはローター-ステーター原理による高速攪拌機により行う高い分散エネルギーの使用もまた考えられる。単純な機械的攪拌が好ましい。

10

【0059】

粒子は、原則として、パウダー形態および好ましくはイソシアネートに対して不活性な溶媒中での懸濁体または分散体の形態のいずれにおいても使用することができる。好ましくは、有機溶媒中での分散体の形態で粒子を使用することであり、溶媒は、イソシアネートに対して不活性である。

【0060】

オルガノゾルに適した溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、並びにポリウレタン化学におけるそれ自体従来法による溶媒、例えば酢酸ブチル、酢酸エチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、2-ブタノン、キシレン、1,4-ジオキサン、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンまたはそのような溶媒の任意の混合物等である。

20

【0061】

好ましい溶媒は、ポリウレタン化学における従来法による溶媒、例えば酢酸ブチル、酢酸エチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、2-ブタノン、キシレン、1,4-ジオキサン、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンまたはそのような溶媒の任意の混合物である。特に好ましい溶媒は、酢酸ブチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、エチルアセテート、トルエン、キシレン、溶媒ナフサ(炭化水素混合物)のような溶媒並びにそれらの混合物である。メチルエチルケトンのようなケトン溶媒は、プロセス溶媒として適当であるが、完成生成物のための溶媒として適していない。

30

【0062】

後の架橋に利用可能なNCO基の含有量と関連して、それから製造されるナノ粒子変性ポリイソシアネートの貯蔵中にNCO基の比較的高い分解が観測されるので、粒子分散体用の溶媒としても、ポリイソシアネート変性中のプロセス溶媒としてもアルコールを用いないことが有利であることが見出された。ポリイソシアネートを追加の工程においてブロックする場合、アルコールは、溶媒として用いてもよい。

【0063】

本発明の好ましい実施態様では、C)における粒子として、周期表の主族II~IVの元素および/またはランタノイドを含む亜族I~VIIIIの元素の無機酸化物、混合酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、炭化物、ホウ化物および窒化物を用いる。成分C)の特に好ましい粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブおよび酸化チタンである。酸化ケイ素ナノ粒子は、さらに特に好ましい。

40

【0064】

C)に用いる粒子は、好ましくは、Z平均として分散体中で動的な光散乱により決定される、5~100nm、特に好ましくは5~50nmの平均粒度を有する。

【0065】

C)に用いる全ての粒子の好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも90%、さらに特に好ましくは少なくとも95%は、上に定義される寸法を有する。

50

【0066】

好ましくは、粒子は、表面変性形態で用いられる。C)に用いる粒子が表面変性される場合、その粒子を、例えば変性ポリイソシアネート中へ組み込む前に、シラン化により反応させる。この方法は、文献において知られており、例えばDE-A 19846660またはWO 03/44099に記載されている。

【0067】

表面は、例えばWO2006/008120およびFoerster, S. & Antonietti, M., Advanced Materials, 10, no. 3, (1998年)195に記載されているように、粒子表面またはブロックコポリマーによる相互作用に対応するヘッド基を有する界面活性剤によって吸着的/会合的に更に変性することができる。

10

【0068】

好ましい表面変性は、アルコキシシランおよび/またはクロロシランでのシラン化である。さらに特に好ましいのは、アルコキシ基に加えて不活性アルキル基または不活性ラルキル基を有するシランであり、更なる官能基を有さない。

【0069】

C)に適している市販の粒子分散体の例は、OrganosilicasolTM (Nissan Chemical America Corporation、米国)、Nanobyk (登録商標)3650 (BYK Chemie、ヴェーゼル、ドイツ国)、Hanse XP21/1264またはHanse XP21/1184 (Hanse Chemie、ハンブルク、ドイツ国)、HIGHLINK (登録商標)NanoG (Clariant GmbH、ズルツバハ、ドイツ国)である。適当なオルガノゾルは、10重量%~60重量%、好ましくは15重量%~50重量%の固形分である。

20

【0070】

C)に用いる粒子の含有量(固体として計算)は、変性ポリイソシアネートおよび粒子の系全体を基準として、典型的には1~70重量%、好ましくは5~60重量%、特に5~40重量%、さらに特に好ましくは5~20重量%である。

【0071】

本発明によるナノ粒子含有PICの固形分は、20~100重量%、好ましくは60~100重量%、特に好ましくは80重量%~100重量%である。さらに特に好ましい形態は90~100%を生じさせる。

30

【0072】

100%の固形分が、溶媒不含ポリイソシアネートにとって望ましい場合、変性ポリイソシアネートおよび粒子の系全体に基づくC)に用いる粒子の含有量(固体として計算)は、この場合、<30重量%、好ましくは<20重量%、さらに特に好ましくは<12重量%である。

【0073】

本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物は、上記組成物の透明生成物であり、これは必要に応じて、例えば従来法による上記のラッカー溶媒のような溶媒中で溶解形態であってもよい。これらは通常、高剪断力を用いずに沈殿安定性分散体へ、単に水中へ攪拌することにより容易に変換することができる。

40

【0074】

優れた分散性は、無機ナノ粒子によりもたらされる高度な架橋被膜を得ることが可能であるので、水性2KPURラッカーにおける、本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネートの使用について特に有利である。本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネートを用いて得られるラッカーフィルムは、高い硬度および弾性、優れた耐候性および耐化学薬品性並びに高光沢により区別される。特に、透明ラッカーにおける耐スクラッチ性、並びに意外にもプライマーおよび単層カバーラッカーにおける耐食性は、本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネートにより、これまでに知られている親水性ポリイソシアネートと比べて向上する。

50

【0075】

更に、非親水性化ポリイソシアネート、特にA1)における上記のラッカーポリイソシアネートを、本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物に、乳化前に必要に応じて添加することができ、好ましくは、相対比率は、得られるポリイソシアネート混合物が、通常、

(i)本発明のナノ粒子で変性された親水性ポリイソシアネート混合物、および

(ii)例として記載の種類の未変性ポリイソシアネート

の混合物から構成されるので、これも本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物に相当するように選択する。

【0076】

このような混合物では、本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物は、次いで添加される非親水性ポリイソシアネートの割合のための乳化剤として作用する。

【0077】

本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物は、イソシアネート重付加法によりポリウレタンプラスチックの製造に有益な出発材料である。

【0078】

本発明は、本発明により得られるナノ粒子変性ポリイソシアネート並びにこれらを含むポリウレタン系をさらに提供する。従って、本発明は、本発明によるナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物を含む被覆組成物も提供する。

【0079】

このような被覆組成物では、親水性ポリイソシアネート混合物は、好ましくは、製造して反応させることができる水性エマルションの形態で、水中に分散したポリヒドロキシル化合物と組み合わせて、水性2成分系として未ブロック形態で、および水性1成分系として上記の種類のブロック剤でブロックされた形態で用いる。

【0080】

特に好ましくは、本発明の親水性ポリイソシアネート混合物は、ラッカーバインダーまたは水中に溶解または分散したイソシアネート基に対して反応性である基、特にアルコールヒドロキシル基を有するラッカーバインダー成分のための架橋剤として、このようなバインダーまたはバインダー成分に基づく水性被覆組成物を用いる被覆物の製造に用いる。必要に応じて乳化形態での架橋剤とバインダーまたはバインダー成分との組み合わせは、任意の所望の方法による被覆組成物の処理前に簡単な攪拌により、当業者に既知の機械的補助の使用により、または2成分スプレーガンを用いて行うことができる。

【0081】

原則として、水中に溶解または分散した、イソシアネート基に対して反応性である基を有する任意のバインダーは、本発明のポリイソシアネート混合物のための反応物として適当である。

【0082】

ここで、ラッカーバインダーまたはラッカーバインダーの例として以下のものが挙げられる：水中に溶解または分散したヒドロキシル基含有ポリアクリレート、特に1000~10000g/molの範囲の分子量のもの、これは、架橋剤としての有機ポリイソシアネートにより、有用な2成分バインダー、または必要に応じて、水中に分散した、ポリエステルおよびアルキド樹脂化学から既知の種類のウレタン変性ヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂を表す。また、バインダーとしては、例えばウレタン基またはウレア基中に存在する活性水素原子によりポリイソシアネートと架橋性の、水中に分散したポリウレタンまたはポリウレアが挙げられる。

【0083】

本発明により水性ラッカーバインダーのための架橋剤成分として用いる場合、本発明の親水性ポリイソシアネート混合物は通常、0.5:1~2:1の、NCO基とNCO基に対して反応性である基、特にアルコールヒドロキシル基との当量比に対応する量で用いる。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

本発明の親水性ポリイソシアネート混合物は、必要に応じて、少量の非官能性水性ラッカーバインダーを、極めて特定の特性を得るために、例えば接着性を向上させるための添加剤として含有することもできる。

【 0 0 8 5 】

本発明の親水性ポリイソシアネート混合物を用いて処方された水性被覆物のための基材は、任意の所望の基材、例えば金属、木材、ガラス、石、セラミック材料、コンクリート、硬質および軟質プラスチック、繊維製品、皮革および紙等が考慮され、これらは、被覆前に従来法によるプライマーが必要に応じて付与されていてもよい。

【 0 0 8 6 】

通常、本発明の被覆組成物で処方された水性被覆組成物は、必要に応じて、ラッカー分野における従来法による補助物質および添加剤、例えば流れ助剤、着色顔料、充填剤、マツト化剤、無機または有機顔料、光安定剤、ラッカー添加剤、例えば分散剤、フロー剤、増粘剤、消泡剤および他の助剤物質、接着促進剤、殺菌剤、殺菌性安定剤または殺菌性抑制剤、および触媒または乳化剤を添加することができ、室温で乾燥した場合でさえ優れたラッカー特性を有する。

【 0 0 8 7 】

補助物質および添加剤として、ブチルアセテート、エチルアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、トルエン、2 - ブタノン、キシレン、1 , 4 - ジオキサン、ジアセトンアルコール、N - メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはこれらの溶媒の任意の混合物のような溶媒を用いることができる。好ましい溶媒、ブチルアセテート、2 - エチルアセテートおよびジアセトンアルコールである。

【 0 0 8 8 】

当然のことながら、これらは、強制条件下で、高温にてまたは260 までの温度で焼成することにより乾燥してもよい。

【 0 0 8 9 】

水性2KPURラッカーのための架橋剤成分としての好ましい使用に加えて、本発明のナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート混合物およびそれに基づくポリウレタン系は、ポリウレタン接着剤、ポリウレタンラッカーおよびポリウレタン被覆物の製造に通常適当であり、水性分散体接着剤、皮革および繊維製品被覆物または繊維製品印刷ペーストのための架橋剤として、AOX - 有利紙添加剤としてまたは鉱物建築材料、例えばコンクリートまたは石膏組成物のための添加剤として極めて適当である。

【 0 0 9 0 】

本発明のポリウレタン系は、被覆技術における従来の塗布法、例えばスプレー法、フラッディング法、ディップ法、スピンコート法またはドクターブレード塗布法等により基材へ塗布する。

【 実施例 】

【 0 0 9 1 】

特記のない限り、パーセントは重量パーセントであると理解される。

【 0 0 9 2 】

ヒドロキシル価(OH価)は、DIN 53240 - 2に従って決定した。

【 0 0 9 3 】

粘度は、Haake(ドイツ)製「Rotovisco 1」回転式粘度計を用いて、DIN EN ISO 3219/A.3に従って決定した。

【 0 0 9 4 】

酸価は、DIN EN ISO 2114に従って決定した。

【 0 0 9 5 】

色数(ALPHA)は、DIN EN 1557に従って決定した。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

NCO含有量は、DIN EN ISO 11909に従って決定した。

【0097】

残存モノマー含有量は、DIN EN ISO 10283に従って決定した。

【0098】

プトキシル： 3-メトキシ-n-ブチルアセテートについての略称

【0099】

OrganosilicasolTM MEK-ST： メチルエチルケトンに分散したコロイド状シリカ、粒径10~15nm、30wt%SiO₂、0.5wt%未満のH₂O、5mPa・s未満の粘度、Nissan Chemical America Corporation、米国

10

【0100】

Dynasilan (登録商標) 1189： N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、Degussa/Evonik AG、ドイツ

【0101】

Surfynol (登録商標) 104 BC： 非イオン界面活性剤、Air Products、ドイツ

【0102】

Borchigel (登録商標) PW 25： 増粘剤、OMG Borchers GmbH、ドイツ

【0103】

Baysilone (登録商標) LA 200： 消泡/脱気剤、OMG Borchers GmbH、ドイツ

20

【0104】

Baysilone (登録商標) 3468： 湿潤剤、OMG Borchers GmbH、ドイツ

【0105】

Borchigen (登録商標) SN 95： 湿潤および分散添加剤、OMG Borchers GmbH、ドイツ

【0106】

Tronox (登録商標) R-KB-4： 二酸化チタン顔料、Tronox Inc.、ドイツ

30

【0107】

Tinuvin (登録商標) 292、1130： 光安定剤、Ciba AG、スイス

【0108】

Dynasyllan (登録商標) GLYMO： 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、Degussa/Evonik AG、ドイツ

【0109】

Bayhydrol (登録商標) XP 2470： 水希釈性OH官能性ポリアクリレート分散体、納入形態水/Solvent Naphtha (登録商標) 100/Dowanol (登録商標) PnB中に約45%、ジメチルエタノールアミン/トリエタノールアミンで中和、23で粘度2000±500mPa・s、OH含有量約3.9%、酸価約10mgKOH/g (Bayer Material Science AG/Leverkusen、ドイツ)

40

【0110】

Bayhydrol (登録商標) XP 2645： 水希釈性OH官能性ポリアクリレート分散体、納入形態水/Solvent Naphtha 100/Dowanol (登録商標) PnB中に約43%、ジメチルエタノールアミンで中和、23で粘度500~4000mPa・s、OH含有量約4.5%、酸価約9mgKOH/g (Bayer Material Science AG/Leverkusen、ドイツ)

【0111】

50

Bayhydrol (登録商標) XP 2695: 水希釈性OH官能性ポリアクリレート分散体、納入形態水/1-プトキシ-2-プロパノール中に約41%、トリエタノールアミン/ジメチルエタノールアミン(3:1)で中和、23 で粘度約2500 mPa・s、OH含有量約5.0%、酸価約9.4 mg KOH/g (Bayer Material Science AG/Leverkusen、ドイツ)

【0112】

粒度の決定

粒度は、HPPS粒度分析器(Malvern、ウースターシャー、UK)を用いた動的光散乱によって決定した。評価は、Dispersion Technology Software 4.10を用いて行った。多重散乱を防止するために、非常に希薄なナノ粒子の分散体を調製した。希薄ナノ粒子分散体の1滴(約0.1%~10%)を、分散体と同じ溶媒を約2ml含むキュベットに入れ、振とうし、測定のためにHPPS分析器中で20~25にて計測した。当業者に一般に知られているように、分散媒の関連するパラメーター、すなわち温度、粘度および屈折率を、事前にソフトウェアに入力した。有機溶媒の場合、ガラス製キュベットを用いた。強度または体積/粒径曲線ならびに粒径についてのZ平均を結果として得た。多分散指数が0.5未満となることを確保した。

【0113】

DIN EN ISO 1522「ペンジュラム減衰試験」に従うペンジュラム減衰(Koenig)。

【0114】

DIN EN ISO 20566「塗料およびニス-実験室自動車洗浄を用いる被覆系の耐スクラッチ性の決定」に従う耐スクラッチ実験室自動車洗浄(湿潤スクラッチ)。

【0115】

DIN EN ISO 13803「20度での被覆物の反射ヘイズの決定」およびDIN EN ISO 2813「被覆物の反射率系の決定」に従う光沢/ヘイズ測定

【0116】

耐溶媒性の決定

この試験により、硬化ラッカーフィルムの種々の溶媒への耐性を決定した。この試験のために、溶媒を、特定の時間ラッカー表面上で作用させる。次いで、視覚的におよび接触により、試験表面上に変化が起こったかどうか、およびどのような変化が起こったかの評価を、視覚的におよび接触により行った。ラッカーフィルムは通常、ガラスシート上にあるが、他の基材も可能である。溶媒キシレン、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、エチルアセテートおよびアセトン(以下参照)を含む試験管台を、脱脂綿の栓を有する試験管の開口部がフィルム上で横になるように置いた。1分および5分の溶媒への特定の暴露時間後に、試験管台を、ラッカー表面から取り除いた。次いで、溶媒残渣を、吸収紙または織布によりすぐに取り除いた。指の爪で注意深く引っ掻いた後、試験表面を、変化について目視的にすぐに確認する。以下の段階の間で区別する:

0 = 未変化

1 = 微量変化 例えば可視的变化のみ

2 = 軽微な変化 例えば指の爪で検出可能な認識することができる軟化

3 = 著しい変化 例えば指の爪で検出可能なかなりの軟化

4 = かなりの変化 例えば基材への指の爪による

5 = 破壊 例えば外部影響を伴わずに破壊されたラッカー表面

【0117】

上記の溶媒について見出した等級を、以下の順で示す。

実施例 0000 (変化なし)

実施例 0001 (アセトンの場合にのみ可視的变化)

番号の順序は、試験溶媒の順(キシレン、メトキシプロピルアセテート、酢酸エチル、アセトン)に従う。

【0118】

ハンマー試験による耐スクラッチ性の決定（乾燥スクラッチ）

スクラッチは、スチールウール00を平坦面に固定したハンマー（重量：柄を含まずに800g）を用いて行う。そのため、ハンマーを、被覆表面上に直角に注意深く設置し、被覆物上の経路を傾斜させず、および更なる体重を加えずに導く。スクラッチ媒体への暴露後、試験表面を、柔らかい布できれいにし、次いで光沢を、DIN EN ISO 2813に従ってスクラッチの方向へ横切って測定する。均質領域のみが測定し得る。スクラッチに関する情報は、通常、出発光沢に対して光沢の%保持率または損失として与えられる。

【0119】

DIN EN ISO 6270/2 CH「塗料およびニス - 耐湿性の決定」に従う
凝縮水

10

【0120】

DIN EN ISO 9227 NSSに従う塩噴霧試験：「人工的環境による腐食試験 - 塩噴霧試験」

【0121】

いずれの場合にも、DIN EN ISO 4628「塗料およびニス - 被覆物の分解の評価 - 欠陥の量および大きさ、および外観の一定の変化の強度の指定」による変化の評価。

【0122】

Weathering (CAM 180) : SAE J2527 CAM 180「
Controlled Irradiance Xenon - Arc Apparatus
を用いる自動車の外観材料の加速暴露についての性能系標準」に従うUV加速耐候。

20

【0123】

乳化剤型D4)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 1 :

21.7%のNCO含有量、3.5の平均NCO官能価(GPCによる)、0.1%のモノマーHDIの含有量および3000mPas(23)の粘度を有する1,6-ジイソシアナトヘキサシラン(HDI)に基づく400g(2.07val)のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、および23.5%のNCO含有量、3.1の平均NCO官能価(GPCによる)、0.2%のモノマーHDIの含有量および700mPas(23)の粘度を有する600g(3.36val)のHDI系イミノオキサジアジンジオン基含有ポリイソシアネートを、10時間80 で、乾燥窒素下で、30g(0.14val)の3-(シクロヘキシルアミノ)-プロパンスルホン酸(CAPS)および18g(0.14mol)のジメチルシクロヘキシルアミンと共に攪拌する。室温に冷却後、以下の特性データを有する実質的に無色透明なポリイソシアネート混合物を得る :

30

固形分： 100%

NCO含有量： 21.2%

NCO官能価： 3.2

粘度(23)： 3500mPas

色指数： 60APHA

【0124】

40

乳化剤型D1)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 2

870g(4.50val)の出発ポリイソシアネートA) - 1の製造において記載のイソシアヌレート基含有HDI系ポリイソシアネートを、100 で、乾燥窒素下で、攪拌しながら反応容器中に入れ、30分にわたり、130g(0.37val)の350の平均分子量を有するメタノール開始単官能性ポリエチレンオキシドポリエーテルを添加し、攪拌を、その温度にて、混合物のNCO含有量が約2時間後に17.4%の値へ減少するまで継続する。室温への冷却後に、以下の特性データを有する無色透明ポリイソシアネート混合物が得られる :

固形分： 100%

NCO含有量： 17.4%

50

NCO官能価： 3.2
 粘度(23)： 2800 mPa s
 色指数： 40 APHA

【0125】

乳化剤型D3)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 3

910 g (4.70 val)の出発ポリイソシアネートA) - 1の製造において記載のイソシアヌレート基含有HDI系ポリイソシアネートを、100 で、乾燥窒素下で、攪拌しながら反応容器中に入れ、30分にわたり、90 g (0.18 val)の500の平均分子量を有するメタノール開始単官能性ポリエチレンオキシドポリエーテルを添加し、次いで、攪拌を、その温度にて、混合物のNCO含有量が約2時間後に完全なウレタン化に相当する18.7%の値へ減少するまで継続する。次いで、0.01 gの亜鉛(II) 2-エチル-1-ヘキサン酸をアロファネート化触媒として添加する。これにより、反応混合物の温度は、放出される反応の熱により106 に上昇する。反応の熱が、触媒の添加から約30分後に低下した際、反応を、0.01 gの塩化ベンゾイルの添加により停止し、該反応混合物を室温に冷却する。以下の特性データを有する実質的に無色透明ポリイソシアネート混合物が得られる：

固形分： 100%
 NCO含有量： 18.2%
 NCO官能価： 3.5
 粘度(23)： 4000 mPa s
 色指数： 60 APHA

【0126】

乳化剤型D3)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 4

出発ポリイソシアネートA) - 3について記載の方法に従って、860 g (4.44 val)の上記イソシアヌレート基含有HDIポリイソシアネートおよび140 g (0.28 val)の上記ポリエチレンオキシドポリエーテルを、アロファネート化触媒としての0.01 gの亜鉛(II) 2-エチル-1-ヘキサン酸の存在下で反応させて以下の特性データを有する無色透明なポリイソシアネート混合物を与える。

固形分： 100%
 NCO含有量： 16.2%
 NCO官能価： 4.0
 粘度(23)： 6500 mPa s
 色指数： 60 APHA

【0127】

乳化剤型D4)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 5

出発ポリイソシアネートA) - 1について記載の方法に従って、980 g (5.06 val)の上記イソシアヌレート基含有HDIポリイソシアネート、および20 g (0.09 val)のCAPS、11 g (0.09 mol)のジメチルシクロヘキシルアミンを反応させて以下の特性データを有する無色透明なポリイソシアネート混合物を与える。

固形分： 100%
 NCO含有量： 20.6%
 NCO官能価： 3.4
 粘度(23)： 5400 mPa s
 色指数： 40 APHA

【0128】

乳化剤型D5)を含有する出発ポリイソシアネートA) - 6

890 g (4.60 val)の出発ポリイソシアネートA) - 1の製造に記載のイソシアヌレート基含有HDI系ポリイソシアネートを、12時間80 にて、97 gのエトキシ化トリデシルアルコールホスフェート(Rhodafac(登録商標) RS-710、Rhodia)および中和剤として13 gのジメチルシクロヘキシルアミンからなる

10

20

30

40

50

110gの乳化剤混合物と共に攪拌する。室温に冷却後、以下の特性データを有する無色透明なポリイソシアネート混合物を得る。

固形分： 100%

NCO含有量： 19.3%

NCO官能価： 3.5

粘度(23)： 3000mPas

色指数： 30APHA

【0129】

出発ポリイソシアネートA1-1

23±0.5%のNCO含有量、0.2%以下のモノマーHDIの含有量、40未満の色指数および1200±300mPas(23)の粘度を有する1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)に基づくイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート

【0130】

出発ポリイソシアネートA1-2

23.5±0.5%のNCO含有量、0.3%未満のモノマーHDIの含有量、40未満の色指数および700±100mPas(23)の粘度を有するイミノオキサジアジンジオン基含有HDI系ポリイソシアネート

【0131】

実施例1

N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパラギン酸ジエチルエステルを、US-A5364955、実施例5の教示に従って、等モル量の3-アミノプロピルトリメトキシシランおよびマレイン酸ジエチルエステルを反応させることにより製造した。

【0132】

実施例2

700gのメチルエチルケトン中の1287.5gの出発ポリイソシアネートA)-1を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、700gのメチルエチルケトン中の112.5g(0.05val)の実施例1からのアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0133】

1279.5gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、220.5gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0134】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量15.99%、粘度12700mPas(23)、粘度54.2nm、10%SiO₂含有量。

【0135】

実施例3

1106.6gの出発ポリイソシアネートA)-1を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で、193.4g(0.1val)の実施例1からのアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0136】

1080gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、378.5gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0137】

1080gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、378.5gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60お

10

20

30

40

50

よび120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0138】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量13.3%、粘度24900mPas(23)、粘度54.6nm、10%SiO₂含有量。

【0139】

実施例4

250gのメチルエチルケトン中の466.1gの出発ポリイソシアネートA)-2を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gのメチルエチルケトン中の33.9g(0.05val)の実施例1からのアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

10

【0140】

508.4gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、91.6gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0141】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量13.22%、粘度7400mPas(23)、粘度31.4nm、10%SiO₂含有量。

20

【0142】

実施例5

250.0gのメチルエチルケトン中の465.0gの出発ポリイソシアネートA)-3を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gのメチルエチルケトン中の34.99g(0.05val)の実施例1からのアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0143】

937.2gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、162.8gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

30

【0144】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量13.5%、粘度17100mPas(23)、粘度46.7nm、10%SiO₂含有量。

【0145】

実施例6

250gのメチルエチルケトン中の468.3gの出発ポリイソシアネートA)-4を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gのメチルエチルケトン中の31.7g(0.05val)の実施例1からのアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

40

【0146】

510gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、90gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0147】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量12.55%、粘度16300mPas(23)、粘度34.6nm、10%SiO₂含有量。

50

【0148】

実施例7

250gのメチルエチルケトン中の472.7gの出発ポリイソシアネートA)-5を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gのメチルエチルケトン中の27.3g(0.05val)のDynasilan 1189を、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0149】

935gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、165gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

10

【0150】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量16.14%、粘度17700mPas(23)、粘度68.9nm、10%SiO₂含有量。

【0151】

実施例8

350gの酢酸ブチル中の467.3gの出発ポリイソシアネートA)-6を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、150gの酢酸ブチル中での実施例1からの32.7g(0.05val)のアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

20

【0152】

466.8gのアルコキシシランで変性されたポリイソシアネートを、79.6gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ、60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0153】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量13.16%、粘度7400mPas(23)、粘度21.4nm、10%SiO₂含有量。

30

【0154】

実施例9

250gのメトキシプロピルアセテート中の466.1gの出発ポリイソシアネートA)-2を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gのメトキシプロピルアセテート中の実施例1からの33.9g(0.05val)のアルコキシシランを、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0155】

アルコキシシランで上記のように変性した481.6gのポリイソシアネートを、268.4gのNissan Organosol MEK-STと混合し、65%の固形分へ60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。次いで750mLのメトキシプロピルアセテートを添加し、固形分を再び65%へ60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

40

【0156】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分69.1重量%、NCO含有量7.23%、粘度162mPas(23)、粘度29.2nm、固体中の26%SiO₂含有量。

【0157】

実施例10(比較)

250gの酢酸ブチル中の397.5gの出発ポリイソシアネートA1-1を、室温に

50

て、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、250gの酢酸ブチル中の102.5g(0.2val)のDynasilan 1189を、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0158】

936gのアルコキシシランで変性されたポリイソシネートを、164gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

【0159】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量12.3%、粘度8100mPas(23)、粘度32.8nm、固体中の10%SiO₂含有量。

10

【0160】

実施例11(比較例)

500gのメチルエチルケトン中の883.6gの出発ポリイソシアネートA1-2を、室温にて、標準的な攪拌装置に入れ、窒素を2リットル/時の速度で通過させた。次いで、2時間にわたり、室温で攪拌しながら、500gのメチルエチルケトン中の116.4g(0.1val)のDynasilan 1189を、理論NCO含有量に達するまで液滴状に添加した。添加の間、温度を最大40で維持した。

【0161】

939.4gのアルコキシシランで変性されたポリイソシネートを、160.6gのNissan Organosol MEK-STと混合し、100%の固形分へ60および120mbarにて回転蒸発器中で調節した。

20

【0162】

以下の特性データを有する透明液体ポリイソシアネートを得た：固形分100重量%、NCO含有量15.9%、粘度3250mPas(23)、粘度40.2nm、固体中の10%SiO₂含有量。

【0163】

【表 1】

実施例 1 2 ラッカー処方物 透明ラッカー

	1	2	3	4	5	6
ポリオール Bayhydrol型	XP 2645	XP 2645	XP 2470	XP 2470	XP 2695	XP 2695
固体 %	43	43	45	45	41	41
OH %	4.5	4.5	3.9	3.9	5.00	5.00
ポリイソシアネート	A)-5	実施例 7	A)-5	実施例 7	A)-5	実施例 7
固体 %	100	100	100	100	100	100
NCO %	20.6	16.14	20.6	16.14	20.6	16.14
PIC%によるSiO ₂ 含有量	0	10	0	10	0	10
NCO : OH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成分 1						
XP 2645	89.0	100.0				
XP 2470			101.6	91.2		
XP 2695					99.9	88.4
Surfynol 104 BC (納入形態 50%)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Borchigel PW 25 (納入形態 25%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Baysilone 3468 (BG中の溶液において10%)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Tinuvin 292	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Tinuvin 1130	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
脱塩H ₂ O DIN 6 40秒へ	10.1	10.0	10.0	8.1	10.8	9.3
成分 1合計	106.0	116.9	118.5	106.2	117.6	104.6
成分 2						
実施例 7 (3-メトキシ-n-ブチルアセテート中に80%)		55.5		46.0		52.0
実施例 A)-5 (3-メトキシ-n-ブチルアセテート中に80%)	38.7		40.1		46.1	
成分 1+2合計	144.7	172.4	158.6	152.2	163.7	156.5
脱塩H ₂ O 噴霧粘度へ	33.0	45.4	33.5	30.3	37.3	35.9
噴霧粘度 DIN 4 (約25秒)	24.0	23.0	22.0	26.0	25.0	22.0
%による固体	41.1	41.9	42.5	44.7	40.6	42.4
固形(%による固体中でのナノ含有量	0.0	4.9	0.0	4.5	0.0	5.1

【 0 1 6 4 】

比較例 1 2 . 1、1 2 . 3、1 2 . 5、本発明による実施例 1 2 . 2、1 2 . 4、1 2 . 6

ポリオール混合物を、いずれの場合にも反応容器中に入れ、添加剤および光安定剤を添加し、全体を、攪拌しながら完全に混合した。次いで、脱塩水を用いて40秒(DIN 6 ビーカー)のランアウト粘度へ調節した。1日の攪拌時間の後(脱気のため)、ポリイソシアネート/溶媒混合物を添加し、該混合物を完全に再び攪拌し、脱塩水を用いて25秒(DIN 4 ビーカー)の噴霧粘度へ調節した。

【 0 1 6 5 】

次いで、ラッカーを、Sata Digital RP 2 gravity spray gunを用いて、1.5クロス-コート中で調製した基材へ塗布した。30分の通気時間後、ラッカーを60で30分間乾燥した。乾燥層厚みは、いずれの場合にも約50~60μmであった。

【 0 1 6 6 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例13 ラッカー試験 実施例12からの透明ラッカー

	1	2	3	4	5	6
ポリオール	XP 2645	XP 2645	XP 2470	XP 2470	XP 2695	XP 2695
ポリイソシアネート	A)-5	実施例7	A)-5	実施例7	A)-5	実施例7
PIC%によるSiO ₂ 含有量	0	10	0	10	0	10
乾燥 [時間]						
T1	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
T2	5.5	5.5	4	5	4	4
T3	>6	>6	5.5	5.5	5.5	5.5
T4	>6	>6	>6	>6	>6	>6
μmによる層厚み	46.0	48.0	60.0	60.0	52.0	60.0
光沢	86.6	86.9	86.6	87.0	82.9	85.1
ヘイズ	12.7	8.9	8.0	6.1	29.5	21.6
耐スクラッチ性ハンマー試験 / スチールウール						
暴露後の残存光沢	37.8	45.3	47.4	52.5	47.5	53.0
リフロー後の残存光沢 (2時間 60℃)	75.4	80.3	77.6	79.3	72.1	81.5
暴露後の相対残存光沢 [%]	43.6	52.1	54.7	60.3	57.3	62.3
リフロー後の相対残存光沢 (2時間 60℃) [%]	87.1	92.4	89.6	91.1	87.0	95.8
秒によるペンジュラム高度 室温						
2時間 室温	30	24	25	18	27	21
1日 室温	175	175	115	78	146	125
7日 室温	184	184	110	73	128	113
耐スクラッチ性 Amtec Kistler						
10サイクル後の残存光沢	64.5	72.0	61.8	62.8	60.2	67.4
リフロー後の残存光沢 (2時間 60℃)	77.5	81.1	72.5	77.0	69.2	75.7
暴露後の相対残存光沢 [%]	74.5	82.9	71.4	72.2	72.6	79.2
リフロー後の相対残存光沢 (2時間 60℃) [%]	89.5	93.3	83.7	88.5	83.5	89.0
耐化学薬品性						
2時間 1日 7日後の等級						
水 (1時間 作用)	2 / 2 / 2	2 / 2 / 2	2 / 2 / 2	2 / 2 / 2	2 / 2 / 2	2 / 2 / 2
キシレン	4 / 2 / 1	4 / 2 / 1	4 / 1 / 1	4 / 1.5 / 0.5	4 / 1 / 0	3 / 2 / 0
MPA	4 / 2 / 1	4 / 2 / 0.5	4 / 1 / 1	4 / 1.5 / 0.5	3.5 / 1.5 / 0	3 / 2 / 1
プレミアムガソリン	4 / 2 / 0.5	4 / 2 / 1	3 / 1.5 / 1	3 / 1.5 / 0.5	3 / 2 / 0.5	2.5 / 2 / 0
ラッカー後の視覚評価	OK	OK	OK	OK	軽微なザラツキ	軽微なザラツキ
乾燥後の視覚評価	OK	OK	OK	OK	軽微なザラツキ	軽微なザラツキ

【0167】

比較例13.1、13.3、13.5、本発明による実施例13.2、13.4、13.6

【0168】

優れたフィルム外観および高度の光沢を有する、澄んだ透明、ヘイズフリーまたは低ヘイズのフィルムが全ての場合に得られる。ナノ変性親水性ポリイソシアネートを含有する透明ラッカーを、困難を伴わずに加工することができ、ナノ粒子は、フィルム外観および

10

20

30

40

50

光沢に全く悪影響を与えない。

【0169】

この方法によりナノ変性した透明ラッカーの乾燥および湿潤スクラッチ結果は、いずれの場合にも未変性変形のを越える約5～15%である。耐化学薬品性の評価もまた向上する。

【0170】

【表3】

実施例14 ラッカー処方物 単層被覆ラッカー 白色

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリオール Bayhydro型	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
固体 %	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
OH %	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
ポリイソシアネート	A)-1	Ex. 2	A)-2	Ex. 4	A)-3	Ex. 5	A)-4	Ex. 6	A)-5	Ex. 7
固体 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NCO %	21.2	15.36	17.4	13.25	18.2	23	16.2	12.34	20.6	16.14
PIC%によるSiO ₂ 含有量	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0
NCO:OH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成分1										
Bayhydro XP 2470	288.1	249.6	264.7	231.7	270.1	293.5	256.1	223.2	284.7	255.6
Surfynol 104 BC 納入形態 (50% BA)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Borchigel PW 25 納入形態 (25% PG/H ₂ O)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Baysilone LA 200 (10% BG)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Borchigen SN 95 納入形態 (25% H ₂ O)	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9
Tronox R-KB-4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4	174.4
蒸留H ₂ O DIN 6 = 20 秒	15.0	20.7	11.0	14.7	11.4	20.1	10.0	10.1	14.7	14.7
全成分1	532.3	499.5	504.9	475.6	510.7	542.8	495.3	462.5	528.6	499.5
成分2										
A)-1 (プトキシシル中80%)	110.5									
実施例2 (プトキシシル中80%)		132.1								
A)-2 (プトキシシル中80%)			123.7							
実施例4 (プトキシシル中80%)				142.2						
A)-3 (プトキシシル中80%)					120.6					
実施例5 (プトキシシル中80%)						105.2				
A)-4 (プトキシシル中80%)							128.5			
実施例6 (プトキシシル中80%)								147.0		
A)-5 (プトキシシル中80%)									112.4	
実施例7 (プトキシシル中80%)										128.8
Dynasilan Glymo	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
Tinuvin 292	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
全成分1 + 2	649.4	638.2	635.2	624.4	637.9	654.6	630.4	616.1	647.6	634.9
脱塩H ₂ O MVへの粘度	20.0	22.3	28.2	28.3	26.3	20.4	29.3	30.5	20.3	21.5
秒による噴霧粘度 DIN4	25.0	25.0	24.0	25.0	23.0	25.0	24.0	23.0	22.0	24.0
%による固体	58.7	59.2	57.0	58.4	57.4	57.7	57.2	58.6	58.7	59.7
固体中のナノ含有量 (%)	0.0	2.4	0.0	2.6	0.0	1.9	0.0	2.7	0.0	2.3

プトキシシル: 3-メトキシ-n-ブチルアセテート

10

20

30

40

50

【0171】

比較例14.1、14.3、14.5、14.7、14.9、本発明による実施例14.2、14.4、14.6、14.8、14.10

ポリオール混合物を、いずれの場合にも反応容器中に入れ、添加剤および光安定剤を添加し、全体を、攪拌しながら完全に混合した。次いで、顔料の粉碎を、パウダーミル中またはSkandex装置により、30～60分の粉碎時間行った。次いで、該混合物を、脱塩水を用いて20秒(DIN 6 ビーカー)のランアウト粘度へ調節した。1日の攪拌時間の後(脱気のため)、ポリイソシアネート/溶媒混合物を添加し、該混合物を完全に再び攪拌し、脱塩水を用いて25秒(DIN 4 ビーカー)の噴霧粘度へ調節した。

10

【0172】

次いで、ラッカーを、Sata Digital RP 2 gravity spray gun(1.4mmノズル)を用いて、1.5クロス-コートにより調製した基材へ塗布した。30分の通気時間後、ラッカーを60℃で30分間乾燥した。乾燥層厚みは、いずれの場合にも約50μmであった。ラッカー試験を7日後に行い、10日間の室温での貯蔵後に防食試験を行った。

【0173】

【表 4】

実施例 15 ラッカー試験 実施例 14からの単層被覆ラッカー白色-防食特性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリオール	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
ポリイソシアネート	A)-1	Ex. 2	A)-2	Ex. 4	A)-3	Ex. 5	A)-4	Ex. 6	A)-5	Ex. 7
PIG%によるSiO ₂ 含有量	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0
層厚み μm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
凝縮水試験										
7日後	1/1	0/0	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
14日後	2/1-2	1/1	1/1-3	1/1	2/1-4	2/1-2	1/1	1/1-4	1/1	2/1
21日後	3/1-2	2/1-2	3/1-3	1/1-2	2/1-4	3/1-2	1/1	1/1-4	2/1-2	3/1-2
35日後	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	2/1-5	5/1-3	5/1-3
42日後	3/1-2	3/1-3	3/1-4	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	3/1-5		
49日後	3/1-2	3/1-3	3/1-5	2/1-4	3/1-5	3/1-3	2/1-5	3/1-5		
56日後	3/1-3	3/1-3	3/1-5	2/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
70日後	4/1-5	4/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
84日後				3/1-5	4/1-5	3/1-5	3/1-5	3/1-5		
39日後										
塩噴霧試験										
3日後	5	3	7	3 // 1/1 // 1	8	5	7	5	10 // 1/1 // 1	5
10日後	20	12	35	18 // 1/1 // 1	15	18 // 1/1-2 // 1	30	20 // 1/1-2 // 1	20 // 1/1 // 1	12
14日後	30	18	50 // 1/1 // 1	22	22	25 // 1/1-5 // 1	50	25 // 1/1-2 // 1	30	20
21日後	35 // 1/1-5	20	5/1-5 // 1	5/1-5 // 1	32	3/1-5 // 1	4/1-5	5/1-5 // 1	50 // 1/1-5 // 1	25 // 1/1-3
28日後	4/1-5	30			3/1-5	3/1-5 // 1			5/1-5 // 1	30 // 1/1-5
35日後		3/1-5			4/1-5	5/1-5				3/1-5
42日後		35 // 4/1-5								4/1-5
ペンシユラム硬度										
+2時間	71	59	39	25	46	47	36	27	91	61
1日後	132	121	93	64	103	78	85	72	148	124
after 7日後	158	152	124	96	135	100	119	106	169	156
乾燥後の耐性、1日、7日										
蒸留H ₂ O、1時間	4-5 / 3 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 2 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 3 / 1	4-5 / 2 / 1	4-5 / 2 / 1
ブレミアムガソリン、10分	5 / 3 / 2	5 / 3-4 / 2	5 / 4-5 / 2	5 / 4-5 / 2	5 / 3 / 2	5 / 4 / 2	5 / 4 / 2	5 / 4-5 / 2	5 / 2 / 2	5 / 2 / 2
MPA、10分	5 / 3 / 1-2	5 / 3-4 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 3 / 1	5 / 4 / 2	5 / 4 / 2	5 / 4-5 / 2	5 / 2 / 1-2	5 / 2 / 1-2
キシレン、10分	5 / 3 / 1-2	5 / 3-4 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 4-5 / 1	5 / 3 / 1	5 / 4 / 2	5 / 4 / 2	5 / 4-5 / 1-2	5 / 2 / 1-2	5 / 2 / 1-2
光沢 20°	81.0	78.9	82.7	80.3	81.4	77.9	78.9	77.7	79.3	77.5
ヘイズ	4.1	4.0	3.4	3.4	4.0	3.9	4.0	4.0	4.9	5.5
ハンマースクラッチ										
スチールウール										
10往復後の残存光沢	79.5	78.7	81.3	79.6	80.1	76.0	78.1	77.0	77.9	77.1
10往復後の残存相対光沢 (%)	98.1	99.7	98.3	99.1	98.4	97.6	99.0	99.1	98.2	99.5

【表 5】

実施例16 実施例14からのラッカー試験単層被覆ラッカー白色 - UV耐候 CAM 180										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリオール	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470	XP 2470
ポリイソシアネート	A)-1	Ex. 2	A)-2	Ex. 4	A)-3	Ex. 5	A)-4	Ex. 6	A)-5	Ex. 7
PIC%によるSiO ₂ 含有量	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	10.0
層厚み μm	48	51	43	50	49	50	43	47	43	49
UV加速耐候 CAM 180										
光沢 60°										
開始値	92	91	92	92	93	91	89	90	92	91
250時間	90	89	88	86	89	88	86	87	92	90
500時間	90	88	87	86	89	88	86	86	91	89
750時間	89	87	87	86	88	87	84	84	90	88
1000時間	86	85	83	83	85	84	82	81	87	86
1250時間	87	85	84	83	86	86	82	83	88	86
1500時間	86	84	83	83	85	85	82	81	85	87
1750時間	84	82	81	81	84	83	80	78	86	85
デルタ E										
250時間	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2
500時間	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1
750時間	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
1000時間	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
1250時間	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4
1500時間	0.8	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.5
1750時間	0.7	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5

【0175】

比較例 16.1、16.3、16.7、16.9、本発明による実施例 16.2、16.4、16.6、16.8、16.10

塩噴霧試験の等級：DINカットの全面積におけるプリスター（mmによる）//プリスター：量/大きさ//錆（0 - 良い 5 - 悪い）

【0176】

10

20

30

40

50

凝縮水試験の等級：プリスター：量ノ大きさ（0 - 良い 5 - 悪い）

【0177】

良好な外観および高度の光沢を有するヘイズフリーフィルムが全ての場合に得られる。ナノ変性親水性ポリイソシアネートを含む被覆ラッカーは、困難なく加工することができ、ナノ粒子は、フィルム外観および光沢に悪影響を全く及ぼさない。

【0178】

ラッカーフィルムの防食特性、特に塩噴霧耐性の分野における改良は、明確である。本発明によるナノ変性ポリイソシアネートの使用は、同一暴露下での未変性ポリイソシアネートと比べて、かなり少ない損傷をもたらすか、あるいは相当する損傷が存在するまでかなり長い暴露時間を可能とする。

10

【0179】

CAM180UV加速耐候（実施例16.1~16.10）の結果は、本発明によるナノ粒子変性ポリイソシアネートの、黄変傾向（デルタE）についてまたは試験ラッカーフィルムの光沢における低減について悪影響を示さない。場合によっては、ラッカーフィルムの黄変について僅かに好ましい傾向が見られる。

【0180】

【表6】

実施例17 ナノ粒子変性疎水性ポリイソシアネートおよび本発明によるナノ粒子変性親水性ポリイソシアネートの粘度挙動

ポリイソシアネート	出発ポリイソシアネート	粘度比
本発明による実施例2	A)-1	3.6 : 1
本発明による実施例4	A)-2	2.6 : 1
本発明による実施例6	A)-4	2.4 : 1
本発明による実施例7	A)-5	3 : 1
実施例10（比較）	A1-1	4.6 : 1
実施例11（比較）	A1-2	4.8 : 1

20

対応する粘度は、実施例から採取した。

【0181】

ナノ粒子がポリマーの粘度を増加させることは知られている。しかしながら、水性用途における使用のために、用いるポリイソシアネートの粘度を可能な限り低く維持することがその組み込み可能性を促進させるために必要である。意外にも、本発明によるナノ粒子変性親水性ポリイソシアネート（実施例2、4、6、7）は、DE102006054289（比較例10および11）からの同様のナノ粒子変性ポリイソシアネートと比較して、出発ポリイソシアネートの変性後により少ない相対粘度上昇を示すことを見出した。

30

【0182】

比較例18（実施例5との比較）

標準的な攪拌装置中で、442.8gの出発ポリイソシアネートA)-3を、157.2gのNissan Organosol MEK-STと混合し、回転蒸発器中で60

40

および120mbarにて約90%の固形分へ濃縮した。

【0183】

沈殿物を含むし、以下の特性データを有する部分的にゲル化した曇ったポリイソシアネートが得られた：固形分約90重量%、NCO含有量14.5%、粘度：測定できず、粘度623nm、固体中の10%SiO₂含有量。

【0184】

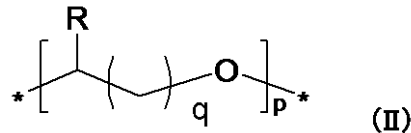
比較例18は、ポリエーテル変性ポリイソシアネートのみでは、ナノ粒子を、安定性ナノ粒子分散体として調製することができないことを示す。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] A)式(II)

50

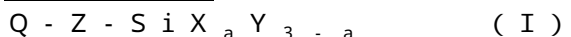
【化1】



〔式中、

Rは、水素またはC1～C10アルキル基であり、およびpは、1～1000の数であり、およびqは、1～3である〕で示されるポリエーテル単位、および/またはスルホネート基(SO₃として)、および/またはホスフェート基またはホスホネート基(PO₄またはPO₃として)を有する少なくとも1つのイオン性および/または非イオン性乳化剤を含有する親水性ポリイソシアネートを、

B)式(I):



〔式中、

Qは、イソシアネートに対して反応性を有する基であり、Xは、加水分解性基であり、Yは、同一または異なったアルキル基であり、Zは、C₁～C₁₂アルキレン基であり、およびaは、1～3の整数である〕で示されるアルコキシシランと反応させ、次いで、C)動的光散乱により分散体中で決定した200nm未満の平均粒度(Z平均)を有する、必要に応じて表面変性形態での無機粒子を、その中に分散させるナノ粒子変性ポリイソシアネートの製造方法。[2]親水性ポリイソシアネートA)は、出発ポリイソシアネートA1)ならびに少なくとも1つのイオン性および/または非イオン性乳化剤D)を含んでなることを特徴とする、[1]に記載の方法。[3]対応するジイソシアネートの変性により得られるウレットジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアントリオン構造を有する低モノマーポリイソシアネートを、A1)に用いることを特徴とする、[2]に記載の方法。[4]2.0～5.0の平均NCO官能価、8.0～27.0重量%のイソシアネート基の含有量および0.5重量%未満のモノマージイソシアネートの含有量を有する、専ら脂肪族のおよび/または脂環式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を、A1)に用いることを特徴とする、[2]または[3]に記載の方法。[5]乳化剤D)として、ポリイソシアネートA1)と親水性ポリエーテルアルコールとの反応生成物D1)を用いることを特徴とする、[2]～[4]のいずれか1つに記載の方法。[6]乳化剤D)として、モノマージイソシアネートまたはジイソシアネート混合物と、統計的手段において5～50、好ましくは5～25のエチレンオキシド単位を含有する純粋なポリエチレングリコールモノメチルエーテルアルコールとの反応生成物D2)を用いることを特徴とする、[2]～[4]のいずれか1つに記載の方法。[7]乳化剤D)として、ポリエーテルウレタン乳化剤D2)とポリイソシアネートA1)とを、触媒の存在下で、アロファネート形成を伴って混合および反応させることにより得られる反応生成物D3)を用いることを特徴とする、[2]～[4]のいずれか1つに記載の方法。

10

20

30

40

50

[8] 乳化剤 D) として、ポリイソシアネート A 1) と 2 - (シクロヘキシルアミノ) - エタンスルホン酸および / または 3 - (シクロヘキシルアミノ) - プロパンスルホン酸との反応生成物 D 4) を用いることを特徴とする、 [2] ~ [4] のいずれか 1 つに記載の方法。

[9] 乳化剤 D) として、アルキルフェノールポリグリコールエーテルホスフェート、アルキルフェノールポリグリコールエーテルホスホネート、脂肪アルコールポリグリコールエーテルホスフェート、脂肪アルコールポリグリコールエーテルホスホネート、アルキルフェノールポリグリコールエーテルスルフェートまたは第 3 級アミンで中和された脂肪アルコールポリグリコールエーテルスルフェートを用いることを特徴とする、 [2] ~ [4] のいずれか 1 つに記載の方法。

10

[10] X は、アルコキシ基またはヒドロキシ基であり、
Y は、直鎖または分枝状 C₁ ~ C₄ - アルキル基であり、
Z は、直鎖または分枝状 C₁ ~ C₄ - アルキレン基であり、および
Q は、イソシアネートと反応してウレタン、ウレアまたはチオウレアを形成する基である式 (I) で示されるアルコキシシランを用いることを特徴とする、 [1] ~ [9] のいずれか 1 つに記載の方法。

[11] [1] ~ [10] のいずれか 1 つに記載の方法により得られるナノ粒子変性ポリイソシアネート。

[12] ポリウレタンプラスチックの製造における出発成分としての、 [11] に記載のナノ粒子変性ポリイソシアネートの使用。

20

[13] [11] に記載のナノ粒子変性ポリイソシアネートを含有するポリウレタン系。

[14] 被覆組成物または接着剤であることを特徴とする、 [13] に記載のポリウレタン系。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 175/04 (2006.01) C 0 9 D 175/04
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12
C 0 9 J 11/04 (2006.01) C 0 9 J 11/04
C 0 9 J 175/04 (2006.01) C 0 9 J 175/04

(72)発明者 アルノ・ネンネマン
ドイツ5 1 4 6 9ベルギッシュ・グラートバッハ、ケーニヒスベルガー・シュトラッセ16番
(72)発明者 オリヴァー・ピルリク
ドイツ5 1 3 7 9レーフェルクーゼン、イム・ヘーデリッヒスフェルト28番
(72)発明者 ハンス・ヨーゼフ・ラース
ドイツ5 1 5 1 9オーデンタール、アムゼルヴェーク14番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2008-174722(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 7 5 / 0 0
C 0 8 G 1 8 / 3 8
C 0 8 G 1 8 / 7 7
C 0 8 J 3 / 2 0 5
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 7 5 / 0 4
C 0 9 J 1 1 / 0 4
C 0 9 J 1 7 5 / 0 4