

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年9月22日(2005.9.22)

【公開番号】特開2004-137330(P2004-137330A)

【公開日】平成16年5月13日(2004.5.13)

【年通号数】公開・登録公報2004-018

【出願番号】特願2002-301855(P2002-301855)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/61

C 0 8 K 3/22

【F I】

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/61

C 0 8 K 3/22

【手続補正書】

【提出日】平成17年4月6日(2005.4.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及びノ又はポリアミンと、少なくとも1個の反応性基を有するポリシロキサン化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基を同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる組成物であって、その溶液においては、微粒子アルミナが上記の親水性ポリウレタン系樹脂溶液に安定して分散していることを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項2】

微粒子アルミナの含有量が、上記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%である請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項3】

微粒子アルミナは、平均粒径が1～300nmである請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項4】

微粒子アルミナは、上記の親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとの混合物を用いることで含有される請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項5】

親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量が30～80重量%、ポリシロキサンセグメントの含有量が0.1～10重量%である請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項6】

親水性セグメントがポリエチレンオキサイドセグメントである請求項 1 に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物。

【請求項 7】

有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと、少なくとも 1 個の反応性基を有するポリシロキサン化合物と、少なくとも 1 個の反応性基と少なくとも 1 個の第 3 級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも 1 個の反応性基と少なくとも 1 個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメントと第 3 級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる親水性ポリウレタン系樹脂組成物を製造する方法において、上記親水性ポリウレタン系樹脂を、上記原料成分中の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとの混合物を使用して製造することを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】

上記の混合物が、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物から、アルミナゾルの分散媒を除去したものである請求項 7 に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

上記の混合物中の微粒子アルミナの含有量が、生成する上記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して 5 ~ 95 重量%となる量である請求項 7 に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】

微粒子アルミナは、平均粒径が 1 ~ 300 nm である請求項 7 に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】

親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量が 30 ~ 80 重量%、ポリシロキサンセグメントの含有量が 0.1 ~ 10 重量%である請求項 7 に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと、少なくとも 1 個の反応性基を有するポリシロキサン化合物と、少なくとも 1 個の反応性基と少なくとも 1 個の第 3 級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも 1 個の反応性基と少なくとも 1 個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメントと第 3 級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる組成物であって、その溶液においては、微粒子アルミナが上記の親水性ポリウレタン系樹脂溶液に安定して分散していることを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

又、本発明は、有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリ

アミンと、少なくとも1個の反応性基を有するポリシロキサン化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる親水性ポリウレタン系樹脂組成物を製造する方法において、上記親水性ポリウレタン系樹脂を上記原料成分中の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとの混合物を使用して製造することを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の第3級アミノ基の含有量は、分子量10，000当たり1個以下では、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、第3級アミノ基の含有量が分子量20当たり1個以上では樹脂中の親水性部分の減少による撥水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の含有量は、該樹脂の分子量1，000当たり0.001～10個が好ましく、更に好ましくは0.01～1.0個である。加水分解性シリル基の含有量が少なすぎると、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、加水分解性シリル基の含有量が多すぎると該樹脂中の親水性部分が減少し、又、該樹脂の架橋構造により耐水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

次にイソシアネート基を有するシランカップリング剤〔 $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NCO$ 〕8部を加え、80 で8時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分濃度を20%に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン樹脂組成物の溶液を得た。この溶液の粘度(25 )は21 dPa・sであった。得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(GPCで測定、標準ポリスチレン換算。以下の例も同様である。)は58,000であり、アルミナの含有量は14.7%、ポリウレタン樹脂中のポリシロキサンセグメントの含有量は2.7%、親水性セグメントの含有量は70.8%であった。

【手続補正7】

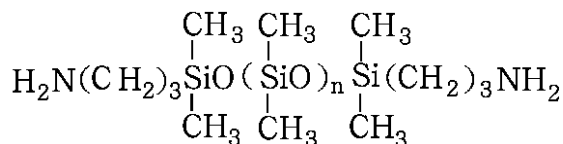
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】



(nは分子量が3, 880となる整数)

前記液状生成物(D)8部、トルエンジイソシアネート51部、参考例2のポリオール(B)150部、上記構造を有するポリジメチルシロキサンジアミン(分子量:3,880)4部、及びN,N-ジメチル-N,N-ジヒドロキシエチル-1,3-ジアミノプロパン9部を200部のジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン(重量比=1/1)の混合溶剤中、80℃で5時間反応させてイソシアネート末端ポリウレタン樹脂を得た。次に内温を20℃にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した9部の1,4-ジアミノブタンの溶液を徐々に滴下し、滴下終了後同温度で1時間反応させた。更に50部のメチルエチルケトンに溶解した14部の-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液を徐々に滴下し、30℃で1時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを赤外吸収スペクトルから確認した後、固形分20%に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン-ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液の粘度は33 dPa·s(25℃)であり、ポリウレタン-ポリウレア樹脂の重量平均分子量は61,000であり、アルミナの含有量は30.6%、該樹脂中のポリシロキサセグメント及び親水性セグメントの含有量は、それぞれ、2.0%及び44.1%であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

実施例3

(アルミナ分散分子末端型加水分解性シリル基/ポリシロキサセグメント/第3級アミノ基含有ポリウレア樹脂組成物の製造)

18部の水添MDI、実施例2のポリジメチルシロキサンジアミン(分子量:3,880)3部、ポリエチレンオキサジジン(ジェファ-ミンED;分子量2,000)4部、参考例3のポリアミン(C)146部及びメチルイミノビスプロピルアミン2部を200部のジメチルホルムアミド中で、30℃、4時間反応させてイソシアネート末端ポリウレア樹脂を得た。次に内温を20℃にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した1部の1,4-ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後、同温度で1時間反応させた。更に50部のメチルエチルケトンに溶解した3部の-アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30℃で1時間反応させイソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分20%に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は16 dPa·s(25℃)の粘度を有していた。ポリウレア樹脂の重量平均分子量は37,000であり、アルミナの含有量は74.6%、該樹脂中のポリシロキサセグメント及び親水性セグメントの含有量は、それぞれ、3.9%及び42.0%であった。