

【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21年5月14日(2009.5.14)

【公開番号】特開2006-283024(P2006-283024A)

【公開日】平成18年10月19日(2006.10.19)

【年通号数】公開・登録公報2006-041

【出願番号】特願2006-93798(P2006-93798)

【国際特許分類】

C 0 8 G 18/77 (2006.01)

C 0 8 G 18/80 (2006.01)

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 18/77 Z

C 0 8 G 18/80

C 0 9 D 175/04

【手続補正書】

【提出日】平成21年3月27日(2009.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 5～35wt%のNCO含量および3wt%未満のモノマージイソシアネート含量を有し、ポリイソシアネートアダクトから製造され；

ii) ウレタン基より多い当量のアロファネート基が存在する量で、アロファネート基を含有し；

iii) フッ素原子(F、AW19として計算)を0.001～50wt%の量で含有する

ポリイソシアネート混合物であって、

前記パーセントは、ポリイソシアネート混合物の固形分に基づき、フッ素原子は、イソシアネート基と、2個またはそれ以上の炭素原子、1個またはそれ以上のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のフッ素原子を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる

ポリイソシアネート混合物。

【請求項2】

フッ素原子が、イソシアネート基と、2個またはそれ以上の炭素原子、1個のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のフッ素原子を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項3】

該ポリイソシアネートアダクトが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから製造されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含んで成る請求項1又は2に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項4】

固形分に基づいて0.1～10wt%のフッ素原子を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項5】

固形分に基づいて10～40wt%のフッ素原子を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポ

リイソシアネート混合物。

【請求項6】

- i) 5～35wt%のNCO含量および3wt%未満のモノマージイソシアネート含量を有し、ポリイソシアネートアダクトから製造され；
- ii) ウレタン基より多い当量のアロファネート基が存在する量で、アロファネート基を含有し；
- iii) フッ素原子(F、AW19として計算)を0.001～50wt%の量で含有する

ポリイソシアネート混合物

(ただし、前記パーセントは、ポリイソシアネート混合物の固形分に基づく)

の製造法であって、

- a) ポリイソシアネートアダクトのイソシアネート基の一部と、ポリイソシアネートアダクト1モルにつき0.01～500ミリモルの、2個またはそれ以上の炭素原子、1個またはそれ以上のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のフッ素原子を含有する化合物とを反応させて、ウレタン基を形成し；
 - b) 工程a)の前、その間、またはその後に、アロファネート化触媒を添加し；
 - c) ii)の条件を満たすために、充分な量の工程a)で形成されたウレタン基をアロファネート基に変換し；
 - d) 触媒毒の添加および/または触媒の熱的失活によって、所望NCO含量においてアロファネート化反応を停止し、モノマージイソシアネートを除去せずにポリイソシアネート混合物を回収する、
- 工程を含んで成る製造法。

【請求項7】

フッ素原子が、イソシアネート基と、炭素原子に直接的に結合した1個のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のフッ素原子を含有する化合物とを反応させることによって組み込まれる請求項6に記載の方法。

【請求項8】

該ポリイソシアネートアダクトが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから製造されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含んで成る請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】

イソシアネート基用ブロッキング剤によって任意にブロックされた請求項1に記載のポリイソシアネート混合物、および所望によりイソシアネート反応性基を有する化合物を含有する一または二成分被覆組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明によれば、ウレタン基および好ましくはアロファネート基は、2個またはそれ以上の炭素原子、1個またはそれ以上(好ましくは1個または2個、より好ましくは1個)のヒドロキシル基および1個またはそれ以上のフッ素原子(好ましくは-CF₂-のようなフルオロアルキル基の形で)を含有する化合物を用いてポリイソシアネート混合物に導入される。このような化合物の例は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の、2個またはそれ以上の炭素原子およびフッ素原子、好ましくはフルオロアルキル基を有するヒドロキシル基含有化合物を包含する。化合物は、直鎖、分岐鎖または環式であってよく、50000まで、好ましくは10000まで、より好ましくは6000まで、最も好ましくは2000までの分子量(ポリスチレンを標準として使用するゲル透過クロマトグラフィーにより測定される数平均分子量)を有する。これらの化合物は一般に、5より大、好ましくは25より大、より好ましくは35より大のヒドロキシル価を有する。ヒドロキシル基含有化合物は、場合により、

他のヘテロ原子を、例えばエーテル基、エステル基、カーボネート基、アクリル基などの形で、含むことができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明の生成物は、アロファネート基およびフッ素原子を含有するポリイソシアネート混合物である。生成物は、反応中に維持された温度、およびイソシアネート基消費の程度に依存して、アロファネート基に変換されていない残留ウレタン基も含有しうる。フッ素原子含有ヒドロキシル化合物から形成されたウレタン基の少なくとも50%、より好ましくは少なくとも70%、最も好ましくは少なくとも90%が、アロファネート基に変換されることが好ましいが、アロファネート基の当量数がウレタン基の当量数を超えるなら、そうである必要はない。好ましくは、ポリイソシアネート混合物は、25℃で1ヶ月間（より好ましくは25℃で3ヶ月間）の保存において安定かつ均質に維持されることを確実にするのに十分なアロファネート基を含有する。ポリイソシアネート混合物が不充分な数のアロファネート基を含有する場合、混合物は、曇っている場合があり、不溶性成分の漸進的硬化が保存中に起こる場合がある。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

低表面エネルギー性を得るために、得られたポリイソシアネートブレンドは、固形分に基づいて最少で、0.001wt%、好ましくは0.01wt%、より好ましくは0.1wt%のフッ素原子（AW19）、および固形分に基づいて最大で、10wt%、好ましくは7wt%、より好ましくは3wt%のフッ素原子（AW19）を含有すべきである。10wt%より多いフッ素原子含有量も低表面エネルギー被膜を与えるのに適しているが、より多い量を使用することによってさらに改善が得られるわけではない。本発明のポリイソシアネート混合物のフッ素原子含有量、および得られるポリイソシアネートブレンドの所望のフッ素原子含有量を知ることによって、ポリイソシアネート混合物および他のポリイソシアネートの相対量が容易に求められる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

本発明によれば、得られるブレンドが本発明のポリイソシアネート混合物に必要とされる最少フッ素原子含有量を有する限り、本発明のポリイソシアネート混合物はいずれも、他のポリイソシアネートとブレンドすることができる。しかし、ブレンドされるポリイソシアネート混合物は、好ましくは5wt%、より好ましくは10wt%の最少フッ素原子含有量を有し、好ましくは50wt%、より好ましくは40wt%、最も好ましくは30wt%の最大フッ素原子含有量を有する。次に、これらのいわゆる「濃縮物」を他のポリイソシアネートとブレンドして、ポリイソシアネートブレンドを形成し、このブレンドを使用して低表面エネルギー特性を有する被膜を製造しうる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 9 】

本発明のポリイソシアネート混合物を含有する被覆組成物は、優れた乾燥時間を有し、金属性基材に驚くほどよく付着し、非常に耐光性であり、熱に対して色安定性であり、耐摩耗性に優れた被膜を与える。それらは、高い硬さ、弾性、極めて優れた耐薬品性、高光沢、優れた耐候性、優れた耐環境腐食性および優れた顔料着色性も有する。特に、該被覆組成物は優れた表面外観および優れた清浄性を有する。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 2

【補正方法】 変更

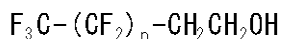
【補正の内容】

【 0 0 4 2 】

フッ素化アルコールBA-L

分子量約443を有し、式：

【化 2】



で示されるフッ素化アルコール（DuPont から Zonyl BA-L として販売）。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 1 】

実施例 1

ポリイソシアネート混合物1の製造

機械攪拌器、冷水コンデンサー、加熱マントルおよび窒素導入口を取り付けた500mLの三口丸底フラスコに、ポリイソシアネート3600 346.5g（1.89当量、実滴定値に基づく）およびフッ素化アルコールBA-L 3.5g（0.008当量）を加えた。反応物を攪拌し110 に加熱すると共に、合計0.06gのオクタン酸第一錫を混合物に添加した。110 で5時間加熱した後に、NCO含量が22.56%の理論値に達し；熱源を除去し、冷水／氷浴を適用した。粘度は25 において1193mPa.sであり、液体の表面エネルギーは29.3dyne / cmであった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 4 】

【表 1 - 2】

実施例	6	7	8	9
ポリイソシアネート	3400	2410	4470	4470
フッ素化アルコール	BA-L	BA-L	BA-L	BA-L
-OH wt %	1	1	1	10
OH当量%	0.45	0.40	0.57	5.7
NCO %	20.78	23.13	11.86	10.31
F %	0.5	0.5	0.4	3.4
アロファネート %	0.2	0.2	0.2	1.5
25°Cでの粘度, cps	138	768	834	1391
表面張力, dyne/cm	24.5	28.4	29.7	23.9

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

【表 4】

実施例	18	19	20	21	22 (比較)	23	24 (比較)
右実施例のポリイソシアネート混合物 質量, g	2 1	2 1	2 1	9 1	5 1	1 1	4 1
未改質ポリイソシアネート 質量, g	3600 9	3200 9	3400 9	4470 9	3600 9	3600 9	3600 9
ブレンドのF %	0.5	0.5	0.5	0.3	0.0	0.5	0.0
ブレンドのアロファネート %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02
表面張力, dyne/cm	26	24	24	28	45	28	45

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

【表 5】

実施例	25	26 (比較)	27	28 (比較)	29	30 (比較)
右実施例からのポリイソシアネート混合物	2	5	1	4	18	22
ポリイソシアネート混合物のF %	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
ポリイソシアネート混合物のアロファネート %	2.1	2.3	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリイソシアネート混合物, g	6	6	6	6	6	6
溶媒, g	1.5	1.5	0.7	0.7	0.7	0.7
触媒, g	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
表面エネルギー, dyne/cm	12	40	11	40	14	42

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 4】

このデータは、濃縮物から製造したポリイソシアネート混合物を使用して製造した湿分硬化被膜が、同量のフッ素原子を使用して直接的に製造したポリイソシアネート混合物から製造した被膜と同じ低い表面エネルギーを有していたことを示す。比較ポリイソシアネートから製造した被膜は、高い表面エネルギーを有していた。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 5】

実施例 3 1 ~ 3 6

二成分被覆組成物の製造

表6に示すポリイソシアネート混合物と、三官能性ポリエステルポリオール (Desmophen 670A-80、Bayer Material Science LLCから販売) とをNCO : OH当量比1.05 : 1.00で混合し、ポリイソシアネート / ポリオールブレンド100部につきジブチル錫ジラウレート0.05gを添加することによって、二成分被覆組成物を製造した。8ミルの引落としバー (drawdown bar) を使用して、被覆剤を未研磨冷間圧延鋼パネル上に引落した。被覆剤を、周囲条件下に実験台上で一晩硬化させた。実施例31 ~ 36の詳細を表6に示す。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 6】

【表 6】

実施例	31	32 (比較)	33	34 (比較)	35	36 (比較)
右実施例からのポリイソシアネート混合物	2	5	1	4	18	22
ポリイソシアネート混合物のF %	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
ポリイソシアネート混合物の アロファネート %	2.1	2.3	0.2	0.2	0.2	0.2
ポリイソシアネート混合物, g	5	5	5	5	5	5
触媒, g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
表面エネルギー, dyne/cm	10	28	12	31	12	33