

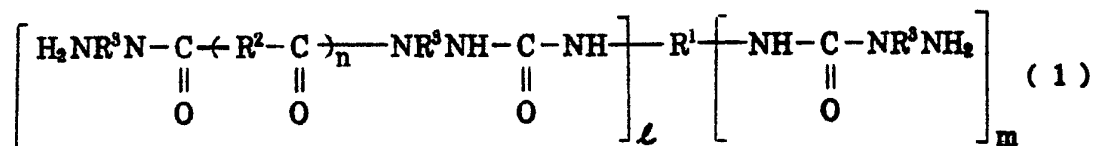


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 281/06, C07D 251/34, C08G 18/00, C08L 75/00, C09D 175/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/01252 (43) 国際公開日 1996年1月18日(18.01.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01334 (22) 国際出願日 1995年7月4日(04.07.95) (30) 優先権データ 特願平6/151889 1994年7月4日(04.07.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中林 亮(NAKABAYASHI, Akira)[JP/JP] 〒233 神奈川県横浜市港南区大久保3-1-1 旭化成上大岡社宅1-302 Kanagawa, (JP) 村上哲也(MURAKAMI, Tetsuya)[JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中181 旭化成社宅511 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 片桐光治(KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : SEMICARBAZIDE DERIVATIVE AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE DERIVATIVE		
(54) 発明の名称 セミカルバジド誘導体及び該セミカルバジド誘導体を含有する被覆用組成物		
$ \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{R}^1-\text{N}=\text{C} \leftarrow \text{R}^2-\text{C}=\text{N} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array} \right]_n - \text{NR}^3\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\left[\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{C}-\text{NR}^5\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_m \quad (1) $		
(57) Abstract A semicarbazide derivative represented by general formula (1) and a terminally blocked derivative thereof (wherein R ¹ represents a polyisocyanate residue free from a terminal isocyanate group or a triisocyanate residue free from a terminal isocyanate group; R ² represents alkylene, cycloalkylene or arylene; R ³ s represent each independently hydrogen or alkyl; n represents 0 or 1; and l and m represent each independently 0 or a positive integer, provided 3 ≤ (l+m) ≤ 20) and a coating composition containing both of the above derivatives.		

(57) 要約

式(1)で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体



〔式中、 R^1 は、末端イソシアネート基を有さないポリイソシアネート残基、もしくは末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し； R^2 は、アルキレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基を表し；各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表し； n は0又は1であり；そして ℓ 及び m は、各々0または正の整数であり、但し $3 \leq (\ell + m) \leq 20$ である。〕、さらにこれら誘導体及びその末端封鎖体を含む被覆用組成物が開示されている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

発明の名称

セミカルバジド誘導体及び該セミカルバジド

誘導体を含む被覆用組成物

発明の背景技術分野

本発明は、セミカルバジド誘導体、及び該セミカルバジド誘導体とポリカルボニル化合物とを含む被覆用組成物に関する。更に詳細には、本発明は、1分子中にイソシアネート基を3～20個有するポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させることにより得られるセミカルバジド誘導体またはその末端封鎖体に関する。本発明は又、上記のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つを硬化剤として、ポリカルボニル化合物と組み合わせて用いた被覆用組成物に関する。更に、本発明は、硬化剤としての上記のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つと、親水性基含有化合物及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つとを含むしてなる組成物（以下、屢々、“セミカルバジド組成物”と称す）にも関し、また、このセミカルバジド組成物とポリカルボニル化合物とを含むしてなる被覆用組成物にも関する。

本発明の被覆用組成物は常温硬化性及び貯蔵安定性に優れるのみならず、耐水性、耐汚染性、硬度、強靱性、耐候性、

顔料分散性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性、耐熱性、耐薬品性等の特性に優れ、特に耐水性、耐汚染性及び硬度に極めて優れた皮膜を形成するため、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤及び編織布の仕上げ剤として有用である。

従来技術

近年、コーティング分野において水性エマルジョンは、有機溶剤系から水系への転換素材として注目されているが、有機溶剤系コーティング材と比べ耐水性、耐汚染性、硬度等の点でいまだ充分な物性を示していない。

これらの物性を向上させる目的で、水性エマルジョン中に官能基を導入して、架橋重合体よりなる塗膜（以下、屢々、“架橋塗膜”と称する）を形成させることが一般に行われている。

該架橋塗膜を形成する水性エマルジョンとしては、施工性、作業性等から、硬化剤とポリマーを混合した形であり、且つ、塗布されると、加熱しなくても、水性媒体の蒸発に併って硬化皮膜を形成することのできる一液常温硬化型（cold-curing, one-pack type）に対する要求が大きく、その要求に対し近年カルボニル基とヒドラジド基の脱水縮合反応を利用したヒドラゾン架橋系水性エマルジョンが注目されている。

例えば、日本国特公昭46-20053号公報、日本国特開昭57-3850号公報、日本国特開昭57-3857号

ている。

発明の概要

本発明者らは、上記のような問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(α) イソシアネート基（以下、屢々“NCO基”と称する）を3～20個有するポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させて得られるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つ、及び(δ) 該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つと、親水性基含有化合物及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つとを含有してなるセミカルバジド組成物が、驚くべきことに、ポリカルボニル化合物と高い相溶性を示すことを知見した。更に本発明者らは、上記の(α) セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つか、或いは(δ) 該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つと、親水性基含有化合物及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つとを含有してなるセミカルバジド組成物を、硬化剤として、ポリカルボニル化合物と組み合わせて調製した水性被覆用組成物が、驚くべきことに、常温硬化性及び貯蔵安定性に優れるのみならず、架橋度が極めて高く、硬度、強靱性、耐水性、耐汚染性等を含む様々な特性に優れており、特に耐水性に関

公報、日本国特開昭 5 8 - 9 6 6 4 3 号公報、日本国特開平 4 - 2 4 9 5 8 7 号公報等では、カルボニル基含有共重合体水分散液に、硬化剤としてジカルボン酸ジヒドラジドを添加することにより、常温硬化性 (cold-curing ability) と貯蔵安定性を兼ね備え、硬度、耐汚染性等に優れた被覆用組成物を提供することが提案されている。しかし、この方法では、硬化剤として用いるジカルボン酸ジヒドラジドが、該被覆用組成物貯蔵の際に加水分解して架橋能力 (即ち、硬化特性) が低下してしまい、優れた硬度、耐汚染性、耐溶剤性等を有する架橋塗膜を形成する能力が経時的に低下するのみならず、上記公報では、ジカルボン酸ジヒドラジドとしてアジピン酸ジヒドラジドのごとき、カルボニル基含有共重合体との相溶性が低く且つ親水性の高い化合物を用いているので、得られる架橋皮膜は耐水性が著しく劣るという欠点があった。

このように、従来の硬化剤とポリカルボニル化合物を含有する従来の水性被覆用組成物は、硬化特性が経時的に低下するため、この被覆用組成物を基材表面に塗布した際に十分な硬化性能を発揮できなかった。また更に、ポリカルボニル化合物に対する相溶性に劣るジカルボン酸ジヒドラジドを硬化剤として用いているため、塗布して得られた架橋皮膜の耐水性が非常に悪くなるという問題がある。従って、常温硬化性と貯蔵安定性に優れ、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた架橋皮膜を得ることのできる水性被覆用組成物の開発が望まれ

しては従来の有機溶剤系のコーティング材とほぼ同等である皮膜を、比較的低温（周囲温度）で形成できることを知見した。本発明は、上記の知見に基いて完成したものである。

従って、本発明の1つの目的は、ポリカルボニル化合物と高い相溶性を示し、ポリカルボニル化合物の硬化剤として極めて有用な新規化合物を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の新規化合物とポリカルボニル化合物とを含有してなる被覆用組成物であって、常温硬化性及び貯蔵安定性に優れるのみならず、耐水性、耐汚染性、硬度、強靱性、耐候性、顔料分散性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性、耐熱性、耐薬品性（例えば耐溶剤性）等の特性に優れ、特に耐水性、耐汚染性、硬度及び強靱性に極めて優れた皮膜を、比較的低温で形成することのできる被覆用組成物を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

図面において：

図1は、実施例1で得られるセミカルバジド組成物の赤外線吸収スペクトルであり；

図2は、実施例2で得られるセミカルバジド組成物の赤外線吸収スペクトルであり；

図 3 は、実施例 3 で得られる親水性基含有化合物の赤外線吸収スペクトルであり；

図 4 は、実施例 3 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；

図 5 は、実施例 4 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；

図 6 は、実施例 5 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；

図 7 は、実施例 6 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；

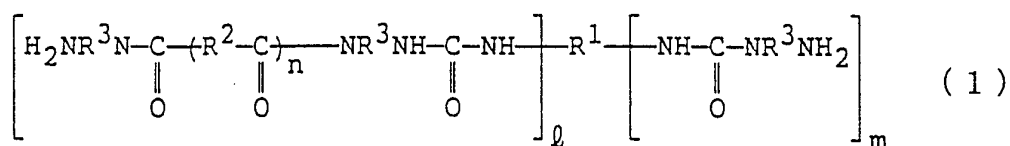
図 8 は、実施例 7 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；

図 9 は、実施例 8 で得られるセミカルバジド誘導体の赤外線吸収スペクトルであり；そして

図 10 は、比較例 3 で得られるセミカルバジド基含有オリゴウレタンの赤外線吸収スペクトルである。

発明の詳細な説明

本発明の 1 つの態様によれば、式 (1) で表されるセミカルバジド誘導体またはその末端封鎖体が提供される。



[式中、 R^1 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基又は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基で置換されている炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートの 3 量体～ 20 量体オリゴマーに由来する、末端イソシアネート基を有さないポリイソシアネート残基、もしくは R^1 は炭素数 1 ～ 8 のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数 2 ～ 20 のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し；

R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキ

レン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；

各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し；

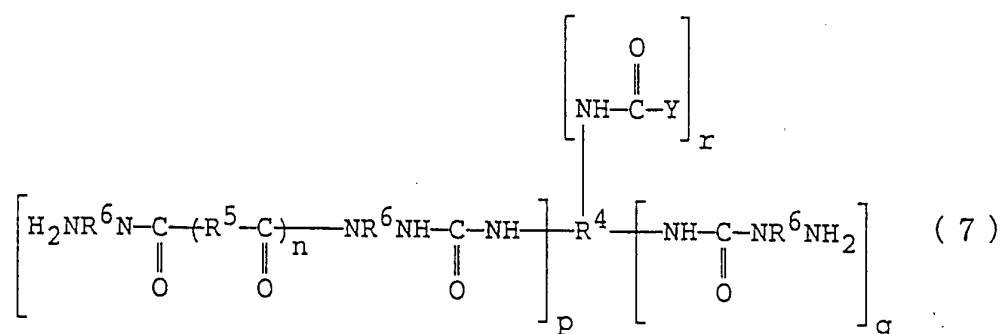
n は 0 又は 1 であり；そして

l 及び m は、各々 0 または正の整数であり、
但し $3 \leq (l + m) \leq 20$ である。]

上記式 (1) で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式 (1) における末端基 H_2NR^3N- の少なくとも 1 つが、式 $R^9R^8C=NR^3N-$ で表される封鎖末端基を有している（式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。）

また、本発明の他の 1 つの態様によれば、上記のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ (α) と、式 (7) で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも

1つ(β)とを含有することを特徴とする組成物が提供される。



[式中、R⁴は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートの

3量体～20量体のオリゴマーに由来する、末端イソシアネート基を有さないポリイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は上記ジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないジイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は炭素数1～8のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数2～20のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し；

R^5 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリーレン基を表し；

各 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し；

Yは、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系親水性基に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも1つを有する有機基を表し；

nは0又は1であり；そして

p 及び q は、各々 0 または正の整数であり、
 r は正の整数であり、 $0 \leq (p + q)$ 且つ $2 \leq (p + q + r) \leq 20$ である。]

上記式 (7) で表される化合物の末端封鎖体は、式 (7) における末端基 H_2NR^6N- の少なくとも 1 つが、式 $R^8R^9C=NR^6N-$ で表される封鎖末端基を有しており (式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい)、そして

該組成物において、上記成分 (α) の上記成分 (β) に対する重量比は 99 / 1 ~ 10 / 90 である。

また、本発明の更に他の 1 つの態様によれば、上記のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも 1 つ (α) と、カルボニル基含有ポリウレタン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース、及び (a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体とのカルボニル基含共重合体からなる群より選ばれる 1 種であるポリカルボニル化合物 (γ)、とを包含する被覆用組成物が提供される。

また、本発明の更に他の1つの態様によれば、上記の組成物 (δ)、並びにカルボニル基含有ポリウレタン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース、及び (a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体とのカルボニル基含共重合体からなる群より選ばれる1種であるポリカルボニル化合物 (γ)、を包含する被覆用組成物が提供される。

本発明において、上記した、及び後述するセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体、親水性基含有化合物、ビスセミカルバジド、モノケトン、モノアルデヒド、ヒドラジン及びその誘導体中の末端基及びポリエチレングリコールモノアルキルエーテルの式中の $R^1 \sim R^{11}$ 、 $A^1 \sim A^3$ 、 $X^1 \sim X^3$ で表される基を置換しているアルキル基、及びアルコキシ基のアルキル部は、直鎖状でもよいし分岐状でもよい。

本発明のセミカルバジド誘導体は、1分子中にNCO基を3～20個有するポリイソシアネートをヒドラジン又はその誘導体と反応させる事によって得ることができる。

それに対し、NCO基を2個持つジイソシアネートをヒドラジン又はその誘導体と反応させることによって得られる化合物は、被覆用組成物の硬化剤として用いた場合、架橋能力が低いため、強靱でかつ耐水性に優れた皮膜を得ることができない。

1 分子中に NCO 基を 3 ～ 20 個有するポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネートを、ビウレット結合、尿素結合、イソシアヌレート結合、ウレタン結合、アロファネート結合、ウレトジオン結合等を形成することによりオリゴマー化して 3 量体 ～ 20 量体にしたものが挙げられる。これらのポリイソシアネートの製造方法や、ポリイソシアネート中の結合に関しては、例えば、G. Oertel 編、Polyurethane Handbook (独国 Hanser Publishers 出版、1985 年) を参照することができる。

本発明の、式 (1) で表されるセミカルバジド誘導体の製造に用いることのできるジイソシアネートは、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基又は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基で置換されている炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートである。

上記のジイソシアネート類の例としては、ヘキサメチレン

ジイソシアネート (HDI) 等のアルキレンジイソシアネート ; 4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート (水添MDI)、イソホロレンジイソシアネート (IPDI)、ジメチルシクロヘキサレンジイソシアネート (水添XDI) 等のシクロアルキレンジイソシアネート ; 2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートおよびその混合物 (TDIs)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート (MDI)、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート (NDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェレンジイソシアネート (TODI)、粗製TDIs、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、粗製MDI、フェレンジイソシアネート等のアリーレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI) 等のアラルキレンジイソシアネート等、及びこれらの併用が挙げられる。

これらジイソシアネートのうち、これらジイソシアネートから得られるセミカルバジド誘導体を硬化剤として、ポリカルボニル化合物と共に含有する被覆用組成物より得られる皮膜の耐熱黄変性、耐候性等の向上の点からアルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネートが望ましい。

上記したように、これらのジイソシアネート類の少なくとも一種の3量体~20量体オリゴマーであるポリイソシアネートをヒドラジン又はその誘導体と反応させて本発明のセミカルバジド誘導体を得る。この場合、式(1)におけるR¹

は、末端イソシアネート基を有さない上記ポリイソシアネート残基である。

更に、本発明のセミカルバジド誘導体は、上記したポリイソシアネート以外にも、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタンなどの、炭素数1～8のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数2～20のアルキレンジイソシアネートを、ヒドラジン又はその誘導体と反応させて得ることもできる。この場合、式(1)におけるR¹は、上記のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基である。

本発明においては、ポリカルボニル化合物との相溶性の観点から、ジイソシアネートをオリゴマー化して得られる、1分子中にNCO基を3～20個有するポリイソシアネートを用いることが好ましい。

本発明において、上記のポリイソシアネートとヒドラジン又はその誘導体との反応により得られるセミカルバジド誘導体は、多官能となるため、該セミカルバジド誘導体を硬化剤として用いた被覆用組成物は、高い架橋能力を有し、強靱な皮膜を与えることができる。ポリイソシアネート1分子中のNCO基の数が20を超えると、生成するセミカルバジド基

$$\left[\text{H}_2\text{NRN}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}- \right]$$

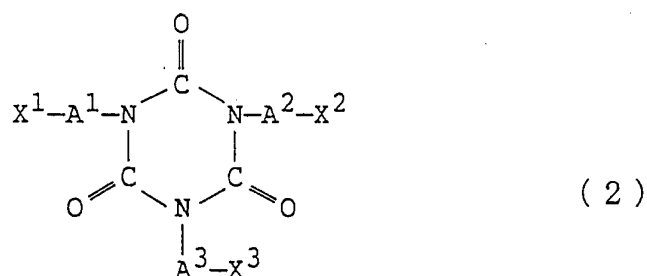
は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、炭

素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表す) で表される基を「セミカルバジド基」と称する] の数が過多になりセミカルバジド誘導体の粘度が高くなるため取り扱いが困難となる。従って、本発明で用いるポリイソシアネートの 1 分子中の NCO 基の数は 3 ～ 20 個であり、好ましくは 3 ～ 10 個である。

これらのポリイソシアネートのうち、好ましいものとしては、例えば、ジイソシアネートを触媒の存在下に環状 3 量化反応を行い、かつその転化率が約 5 ～ 約 80 重量%、好ましくは約 10 ～ 約 60 重量%となったときに反応を停止した後、余剰のジイソシアネートを除去精製して得られる、イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート (イソシアヌレート型ポリイソシアネート) が挙げられる。これらのイソシアヌレート型ポリイソシアネートの具体例としては、日本国特開昭 55-38380 号公報等に記載のような、ヘキサメチレンジイソシアネートに由来するポリイソシアネート、日本国特開昭 57-78460 号公報に記載のようなイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとを共重合して得られるポリイソシアネート、日本国特開昭 57-47321 号公報等に記載のような多官能アルコールで変性されたポリイソシアネート、日本国特開昭 64-33115

号公報に記載のような低粘度ポリイソシアネート、日本国特願平6-16688号公報に記載のような高分岐型ポリイソシアネートなどを挙げることができる。

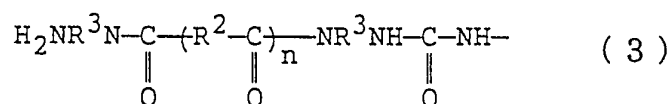
本発明においては、これらのイソシアヌレート型ポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させて得られる下式(2)で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体が好ましい(ヒドラジン又はその誘導体と、セミカルバジド誘導体のそれぞれの末端封鎖体については、後で説明する)。



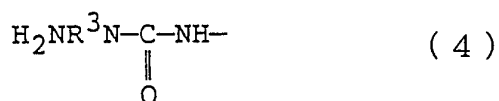
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ

基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレン基を表し；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式 (3) または式 (4) で表される基を表す。]



(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアラルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアラルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し； n は 0 又は 1 である。)



(式中、 R^3 は上で定義した通りである。)

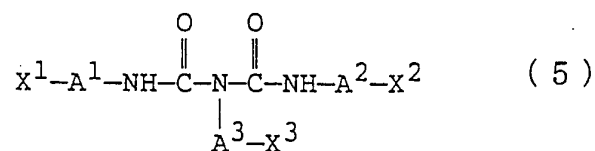
上記式 (2) で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式 (3) 又は (4) における末端基 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ に由来する、式 $\text{R}^9\text{R}^8\text{C}=\text{NR}^3\text{N}-$ で表される少なくとも 1 つの封鎖末端基を有している (式中、 R^8 、 R^9 は各々独立し

て水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。)。

また、ポリイソシアネートの他の好ましい例としては、水、t-ブタノール、尿素等のいわゆるビウレット化剤とジイソシアネートとを、ビウレット化剤／ジイソシアネートのモル比を約1／2～約1／100、好ましくは約1／3～約1／50で反応させた後、余剰のジイソシアネートを除去精製して得られるビウレット結合を有するポリイソシアネート（ビウレット型ポリイソシアネート）が挙げられる。これらのビウレット型ポリイソシアネートの具体例としては、日本国特開昭53-106797号公報、日本国特開昭55-11452号公報等に記載のような、ヘキサメチレンジイソシアネートに由来するポリイソシアネート、日本国特開昭59-95259号公報に記載のようなイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとを共重合して得られるポリイソシアネート等を挙げることができる。

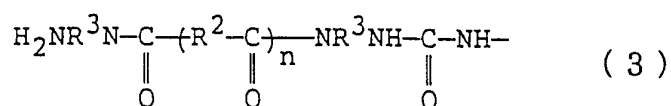
本発明においては、これらのビウレット型ポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させて得られる下式(5)

で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体も好ましい。

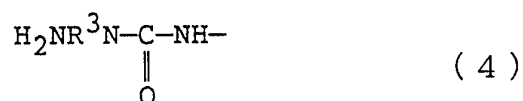


[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレン基を表し；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式(3)または式(4)で表される基を表す。]



(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2
 ～20のアルキレン基、炭素数5～20のシク
 ロアルキレン基、もしくは置換されていないか
 或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数
 1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数
 6～10のアリーレン基を表し；各 R^3 は、そ
 れぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20
 のアルキル基を表し； n は0又は1である。)



(式中、 R^3 は上で定義した通りである。)

上記式(5)で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖
 体は、式(3)又は(4)における末端基 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ に
 由来する、式 $\text{R}^9\text{R}^8\text{C}=\text{NR}^3\text{N}-$ で表される少なくとも1
 つの封鎖末端基を有している(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立し
 て水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル
 基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換され
 ていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1
 ～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリ
 ール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造
 を形成していてもよい。)

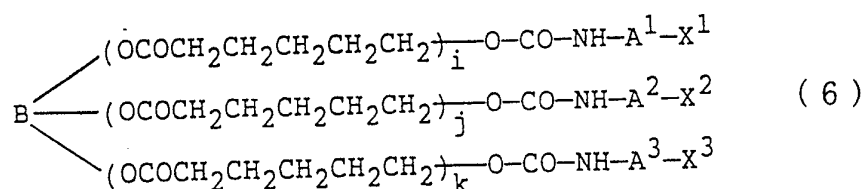
上記のイソシアヌレート型ポリイソシアネート、及びビウレット型ポリイソシアネートを用いて得られるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体は、ポリカルボニル化合物との相溶性が良好である。従って、ポリカルボニル化合物及び、硬化剤として該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含有してなる被覆用組成物を基材表面に塗布した際には、硬度、耐水性、耐薬品性、耐候性、耐熱性および外観等に優れた皮膜を得ることができる。

また、本発明に用いるポリイソシアネートの更に他の好ましい例としては、日本国特開昭61-28518号公報や日本国特開平4-50277号公報等に記載されているような、ポリカプロラクトンポリオールとジイソシアネートとを-NCO/-OHのモル比を約3～約50、好ましくは約5～約40で反応させた後、余剰のジイソシアネートを除去精製して得られる、ウレタン結合を有するポリイソシアネート（ウレタン型ポリイソシアネート）が挙げられる。

上記のウレタン型ポリイソシアネートを用いて得られるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖剤は、ポリカルボニル化合物との相溶性が良好である。従って、ポリカルボニル化合物及び、硬化剤として該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つを含有してなる被覆用組成物を基材表面に塗布した際は、柔軟性に優れ

た皮膜を得ることができる。この場合、特にセミカルバジド誘導体の重量平均分子量が2,000未満、及び該セミカルバジド誘導体の末端封鎖体の重量平均分子量が3,000未満の場合には、硬度、柔軟性、耐水性、耐熱性等に優れた皮膜を得ることができる。

本発明においては、これらのウレタン型ポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させて得られる下式(6)で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体も好ましい。



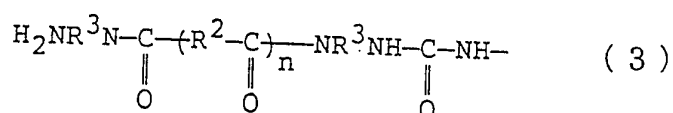
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換

されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレン基を表し；

B は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族トリオール、炭素数 5 ～ 20 の脂環族トリオール又は炭素数 6 ～ 20 の芳香族トリオールに由来する、水酸基を有さないトリオール残基を表し；

i, j 及び k はそれぞれ 0 ～ 50 の整数であり、但し i, j 及び k は $(i + j + k) \geq 1$ の関係を満足する；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式 (3) または式 (4) で表される基を表す。]



(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20

のアルキル基を表し；nは0又は1である。）

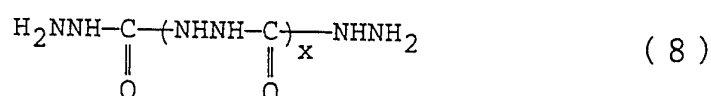


（式中、 R^3 は上で定義した通りである。）

上記式（6）で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式（3）又は（4）における末端基 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ に由来する、式 $\text{R}^9\text{R}^8\text{C}=\text{NR}^3\text{N}-$ で表される少なくとも1つの封鎖末端基を有している（式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。）。

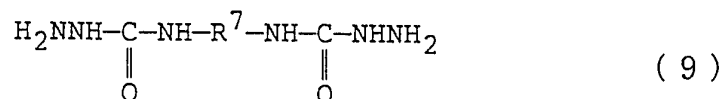
本発明に用いるヒドラジン又はその誘導体としては、例えばヒドラジン及びその水和物；モノメチルヒドラジン、モノエチルヒドラジン、モノブチルヒドラジン等のモノアルキル置換ヒドラジン化合物；エチレンー1，2ージヒドラジン、プロピレンー1，3ージヒドラジン、ブチレンー1，4ージヒドラジン等のジヒドラジン化合物；蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラ

ジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イ
タコン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フタル
酸ジヒドラジド等のジカルボン酸ジヒドラジド；トリメリト
酸トリヒドラジド等のトリカルボン酸トリヒドラジド；下式
(8) で表される炭酸ジヒドラジド；



(式中、x は 0 又は 1 の整数を表す。)

下式 (9) で表されるビスセミカルバジド類；



(式中、R⁷は直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～
20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロ
アルキレン基、もしくは置換されていないか或
いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1
～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6
～ 10 のアリーレン基を表す。)

及びこれ等の混合物が挙げられる。

本発明においては、セミカルバジド誘導体が、ヒドラジン
又はその誘導体の鎖延長により高分子化することを防ぐ目的

から、ヒドラジン又はその誘導体を、下式(10)で表されるモノケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)又はモノアルデヒド(例えばアセトアルデヒド)等と反応させることにより、ヒドラジン又はその誘導体の分子の一部の一つの末端基を封鎖し、ヒドラゾン又はその誘導体として用いることもできる。



(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状もしくは分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。)

上記の、ヒドラジン又はその誘導体の末端封鎖体を使用した場合は、少なくとも一つの末端セミカルバジド基が封鎖されてセミカルバゾン基となっている、セミカルバジド誘導体の末端封鎖体、又はセミカルバジド誘導体とその末端封鎖体との混合物が得られる。

即ち、本発明のセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式(1)における末端基 H_2NR^3N- の少なくとも1つが式

$R^9 R^8 C = N R^3 N -$ (R^3 、 R^8 及び R^9 は上に定義した通り)

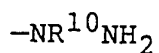
で表される封鎖末端基を有している。

本発明においては、ポリカルボニル化合物及びその硬化剤としてのセミカルバジド誘導体を含有する被覆用組成物を基材表面に塗布した時、セミカルバジド誘導体のセミカルバジド基と、ポリカルボニル化合物のカルボニル基との間の架橋が進行することが必要である。従って、架橋度の高い塗膜を形成するためには、セミカルバジド誘導体の末端部の加水分解による、封鎖剤として用いたモノアルデヒドまたはモノケトンに由来する末端封鎖基 ($R^9 R^8 C =$) のモノアルデヒドまたはモノケトンとしての脱離が必要である。

上記のセミカルバジド誘導体の末端封鎖体、並びにセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体との混合物からの、末端部の加水分解による末端封鎖基 ($R^9R^8C=$) のモノケトン又はモノアルデヒドとしての脱離は、ポリカルボニル化合物と混合する前に、加水分解及び留去により行っても良いし、或いは、それらをそのまま硬化剤として用いた被覆用組成物を調製して、塗布後の硬化過程において自然に脱離させてもよい。従って、上記封鎖剤としては $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の沸点を有するモノケトンが好ましい。

本発明のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体は、ポリイソシアネートと、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端封鎖体と末端非封鎖体との混合物とを、ポリイソシアネートの NCO 基と、ヒドラジン又はその誘導体中の下式

(11) で表される末端基及びこれに由来する封鎖末端基の合計とのモル比が $1:1.5 \sim 1:100$ 、好ましくは $2:5 \sim 2:50$ となるような量比で、 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で反応させることにより製造する。反応は、ヒドラジン又はその誘導体の末端基が封鎖されていない場合は瞬時に完了するが、封鎖されているヒドラジン又はその誘導体を用いる場合は、 $30 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ かけて反応させる。



(11)

(式中、 R^{10} は、水素原子または炭素数1～

20のアルキル基を表す。)

反応完了後は、余剰のヒドラジン又はその誘導体或いはそれらの末端封鎖体は適宜蒸留、抽出等で除去することができる。

本発明のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体の製造のための反応は、溶媒の非存在下又は存在下のいずれの条件でも行うことができる。溶媒としては、NCO基に不活性であるか、または反応成分よりも活性の低いものを使用できる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；酢酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶媒；t-ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等やその併用が挙げられる。

これらの溶媒は、ポリイソシアネート／溶媒の重量比が0.1／99.9～99／1、好ましくは0.1／99.9～50／50の範囲で用いることができる。

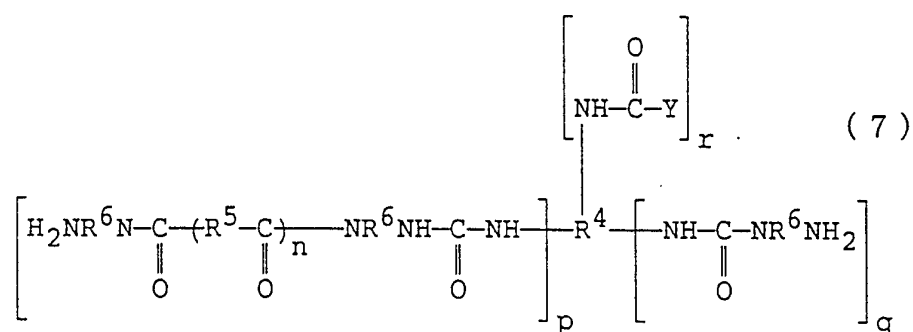
本発明によって得られるセミカルバジド誘導体は、重量平均分子量が2,000未満であることが好ましく、また該セミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、重量平均分子量が3,000未満であることが好ましい。セミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体が上記の範囲より大きな分子量を有すると、該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体から選ばれる少なくとも1つとポリカルボニル化合物とを含有する被覆用組成物の皮膜形成時における架橋度が低くなり、強靱でかつ耐水性に優れた皮膜を得ることができなくなる。

後述するように、ポリカルボニル化合物は水性媒体中に溶解及び／又は分散しているのが好ましい。従って、該ポリカルボニル化合物と混合する際の凝集を防止し、拡散を良好にする観点から、本発明のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体は、水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解よりなる群から選ばれる少なくとも一つの状態で用いることが好ましい。水性媒体としては水、又は水とアセトン及び／又はエーテル等の極性溶媒との混合物を用いることができる。

本発明のセミカルバジド誘導体及び／又はその末端封鎖体は、攪拌下、水性媒体を添加する方法、あるいは攪拌下、水性媒体に該セミカルバジド誘導体及び／又はその末端封鎖体を添加する方法等によって水性媒体に分散及び／又は溶解させることができる。この際、セミカルバジド誘導体及び／又はその末端封鎖体の水性媒体中の濃度は、0.1～90重量

%の範囲にできる。

また、式(1)で表されるセミカルバジド誘導体及び／又はその末端封鎖体の水性媒体中への分散性、分散安定性や溶解性を補助する目的で、下式(7)で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも1つを、界面活性剤として、該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも1つとを混合して使用することができる。



[式中、 R^4 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置

換されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートの 3 量体～ 20 量体のオリゴマーに由来する、末端イソシアネート基を有さないポリイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は上記ジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないジイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は炭素数 1 ～ 8 のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数 2 ～ 20 のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し；

R^5 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；

各 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は

炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し；

Y は、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系親水性基に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つを有する有機基を表し；

n は 0 又は 1 であり；そして

p 及び q は、各々 0 または正の整数であり、

r は正の整数であり、 $0 \leq (p + q)$ 且つ $2 \leq$

$(p + q + r) \leq 20$ である。]。

上記式 (7) で表される化合物の末端封鎖体は、式 (7) における末端基 H_2NR^6N- の少なくとも 1 つが式 $R^8R^9C = NR^6N-$ で表される封鎖末端基を有しており (式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。)。

即ち、式 (1) で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ (α) と、式 (7) で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ (β) とを含有するいわゆるセミカルバジド組成物を、ポリカルボニル用硬化剤

として有利に用いることができる。

この本発明のセミカルバジド組成物は、上記したようにポリカルボニル化合物と混合しやすいように、水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群から選ばれる少なくとも一つの状態であることが好ましい。

本発明のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体には、場合によっては、上記した式(7)で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体以外の、他の界面活性剤を加えてもよい。このような界面活性剤の例としては、脂肪酸石鹸、アルキルスルホン酸、アルキルコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、エチレンオキサイドとリン酸類との公知の反応生成物等のノニオン性界面活性剤、4級アンモニウム塩等を含有するカチオン性界面活性剤、(部分鹼化)ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤等やそれらの混合物が挙げられる。

しかし、界面活性剤としては、式(7)で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体が、セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体との親和性が高いので特に好ましい。そして、特に、式(1)で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも一つ(α)

と、式（7）で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも一つ（ β ）とを含有するセミカルバジド組成物であって、成分（ α ）の成分（ β ）に対する重量比が10／90～99／1の範囲内の組成物を、ポリカルボニル化合物用の硬化剤として用いると、特に安定で硬化性能に優れた被覆用組成物が得られる。

本発明の、式（7）で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体は、セミカルバジド基を有さない親水性基含有化合物と、セミカルバジド基及び親水性基含有化合物とに分類することができる。

セミカルバジド基を有さない親水性基含有化合物又はその末端封鎖体は、1分子中にNCO基を3～20個有するところの、ジイソシアネートの3量体～20量体オリゴマーであるポリイソシアネート、1分子中にNCO基を3個有する、炭素数1～8のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート（トリイソシアネート）、又は上記ポリイソシアネートのオリゴマー化に用いるのと同じジイソシアネートそのものを、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系親水性基に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基（以下、屢々、単に「親水性基」と称す）を有する活性水素含有化合物とを反応させて製造する。〔上記のジイソシアネートを活性水素含有化合物と反応させた場合は、得られるセミカルバジド基

を有さない親水性基含有化合物の R^4 は2価となる。〕本発明においては、セミカルバジド基を有さない親水性基含有化合物又はその末端封鎖体を用いることができる。しかし、耐水性の高い皮膜を得る観点から、セミカルバジド基を有さない親水性基含有化合物又はその末端封鎖体と、更にヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを反応させて得られる、セミカルバジド基及び親水性基含有化合物を用いるのが好ましい。

これらジイソシアネートとしては、上記した、式(1)で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体の製造に用いるのと同じジイソシアネートを用いることができる。即ち、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレンジイソシアネート、並びに置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートを用いることができる。

ド誘導体を製造する際の、ポリイソシアネートとヒドラジン又はその誘導体の反応と実質的に同様の条件で反応させる

(反応2) ことにより、上記成分(α)と成分(β)を含有するセミカルバジド組成物を単一の反応系で得ることができる。

これらの反応は、溶媒の非存在下又は存在下で行なうことができる。

溶媒としては、NCO基に不活性であるか、または反応成分よりも活性の低いものを使用できる。上記溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；酢酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶媒；t-ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；トルエンキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等やその併用が挙げられる。

これらの溶媒は、(反応1における)ポリイソシアネート又はトリイソシアネート／溶媒の重量比、及び(反応2における)ポリイソシアネート又はトリイソシアネートと活性水

本発明の、式（１）で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも１つ（ α ）と、式（７）で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも１つ（ β ）とを含有してなるセミカルバジド組成物を得る具体的方法としては、例えば以下に述べる２通りの方法を挙げることができる。しかし、これらの方法には限定されない。

方法〔Ⅰ〕：成分（ α ）と成分（ β ）との混合物を単一の反応系にて得る方法、及び

方法〔Ⅱ〕：成分（ β ）のみをまず得、別途調製した成分（ α ）と混合する方法。

上記の各方法は、組み合わせて実施してもよい。

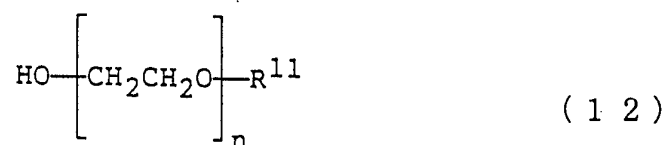
まず、以下に方法〔Ⅰ〕について具体的に説明する。

方法〔Ⅰ〕においては、上記のポリイソシアネート又はイソシアナトアルキル基で置換されているジイソシアネート（トリイソシアネート）と、上記した親水性基を有する活性水素含有化合物とを、NCO基と親水性基のモル比が１．１／１～５００／１、好ましくは２／１～１００／１となる量で、実質的に無水の条件下で、約０℃～約１３０℃、好ましくは約２０℃～約１００℃の温度で、約３０分～約１０時間かけて反応させ（反応１）、得られる反応生成物と、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端非封鎖体と末端封鎖体との混合物とを、上記した式（１）で表されるセミカルバジ

素含有化合物との反応生成物／溶媒の重量比が、 $0.1/99.9 \sim 99/1$ 、好ましくは $0.1/99.9 \sim 50/50$ の範囲となるようにして用いることができる。

また上記反応は、適宜触媒を使用して行うことができる。触媒の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸第一錫、オクチル酸鉛等の金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の有機３級アミン；ジアザビスクロウンデセン系触媒等が挙げられる。

方法〔Ⅰ〕に用いる親水性基、即ち非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有する活性水素含有化合物のうち、非イオン系親水性基を有する化合物の例としては、下記の式（１２）で表されるポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、並びにポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンーオキシプロピレン（ランダムおよび／またはブロック）グリコール、ポリオキシエチレンーオキシテトラメチレン（ランダムおよび／またはブロック）グリコール等のポリエーテルポリオール等が挙げられる。



(式中、 R^{11} は炭素数1～25のアルキル基を表し、 n は5～80の整数を表す。)

これらのうち、ポリエーテルまたはポリオールは、ポリイソシアネートと共に鎖延長反応を起こして高分子量化を招く傾向があるので、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルを用いるのが好ましい。

イオン系親水性基を有する活性水素含有化合物としては、アニオン基を有する活性水素含有化合物であるカルボン酸又はスルホン酸、或いはそれらのアミン化合物との塩又はそれらのアルカリ金属塩等が好ましい例として挙げられ、また、カチオン基を有する活性水素含有化合物であるオニウム塩等が好ましい例として挙げられる。

アニオン基を有する活性水素含有化合物としては、例えば、アニオン基に転化することが可能な酸基を有する活性水素含有化合物を、上記したセミカルバジド組成物の合成時か、又はセミカルバジド組成物を水性媒体中へ分散及び／又は溶解させる際に塩基で中和することにより、その酸基をアニオン基に転化して調製したものが挙げられる。中和は、セミカルバジド組成物を水性媒体中へ分散及び／又は溶解させる際に行うのが好ましい。

アニオン基に転化することが可能な酸基を有する活性水素含有化合物としては、例えば乳酸、グリコール酸、4-ヒド

ロキシ酪酸、p-フェノールカルボン酸等のモノヒドロキシカルボン酸；グリシン、アラニン、アスパラギン酸、 β -アラニン等のアミノ酸；p-フェノールスルホン酸等のモノヒドロキシスルホン酸；タウリン等のアミノスルホン酸等や、これらの併用、並びに α 、 α' -ジメチロールプロピオン酸、 α 、 α' -ジメチロール酢酸等の α 、 α' -ジメチロールアルカン酸が挙げられる。これらのうち、 α 、 α' -ジメチロールアルカン酸はポリイソシアネートと共に鎖延長反応を起こして高分子量化を招く傾向があるので、上記したモノヒドロキシカルボン酸、アミノ酸、モノヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸又はそれらの併用が好ましい。

上記のアニオン基に転化することが可能な酸基を有する活性水素含有化合物の酸基を中和するのに使用可能な塩基としては、例えばトリエチルアミン、アンモニア、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、ジブチルアミン等のアミン化合物；KOH、NaOH、LiOH等のアルカリ金属の水酸化物；及びこれらの併用が挙げられる。

カチオン基を有する活性水素含有化合物としては、例えば、カチオン基に転化することが可能な塩基を有する活性水素含有化合物を、上記したセミカルバジド組成物の合成時か、又はセミカルバジド組成物を水性媒体中へ分散及び／又は溶解させる際に酸基で中和することにより、その塩基をカチオン

基に転化して調製したものが挙げられる。また3級アミノ基を有する活性水素含有化合物の場合は、上記したセミカルバジド組成物の合成時か、又はセミカルバジド組成物を水性媒体中へ分散及び／又は溶解させる際に、3級アミノ基をアルキル化剤で4級化することによりカチオン基に転化して、カチオン基を有する活性水素含有化合物を得ることができる。中和は、セミカルバジド組成物を水性媒体中へ分散及び／又は溶解させる際に行うのが好ましい。

カチオン基に転化することが可能な塩基を有する活性水素含有化合物としては、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミンや、それらの炭素数2～4のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）付加物、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン等のN，N-ジアルキルモノアルカノールアミン等、及びこれらの併用が挙げられる。これ等のうち、特にN，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン等のN，N-ジアルキルモノアルカノールアミンが好ましい。

これらの活性水素含有化合物の塩基を中和するのに使用可能な酸としては、例えば酢酸、乳酸、塩酸、リン酸、硫酸及びこれらの併用が挙げられる。また、アルキル化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、メ

チルアイオダイド、ベンジルクロライド等が挙げられる。

次に、方法〔Ⅱ〕について具体的に説明する。

上記したように、方法〔Ⅱ〕においては、式（7）で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つ（ β ）のみをまず得てから、別途調製した式（1）で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体よりなる群から選ばれる少なくとも1つ（ α ）と混合する。

まず、成分（ β ）を得るための具体的方法としては、例えば、

1分子中にNCO基を2個有するジイソシアネートと、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基（親水性基）を有する活性水素含有化合物を、NCO基の親水性基に対するモル比が1／1～10／1になるような量比で反応させた後、ヒドラジン又はその誘導体と反応させる方法、及び

1分子中にNCO基を3～20個有するポリイソシアネート又は1分子中にNCO基を3個有するトリイソシアネートと、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基

（親水性基）を有する活性水素含有化合物とを、NCO基の親水性基に対するモル比が0．1／1～1．1／1になるような量比で反応させた後、ヒドラジン又はその誘導体と反応

させる方法、
などが挙げられる。

方法〔Ⅱ〕において、1分子中にNCO基を3～20個有するポリイソシアネート及び1分子中にNCO基を3個有するトリイソシアネートとしては、式（1）で表されるセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体の製造に用いるのと同じポリイソシアネート及びトリイソシアネートを用いることができ、また、1分子中にNCO基を2個有するジイソシアネートとしては、ポリイソシアネートの合成に用いるジイソシアネートを用いることができる。

上記の2通りの方法で得られる異なる2種の成分(β)は、それぞれ単独で成分(α)と混合してもよいし、またその両方を成分(α)と混合しても良い。

方法〔II〕に用いる非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基(親水性基)を有する活性水素含有化合物としては、上記の〔I〕の方法に用いるのと同じものが使用できる。

方法〔II〕では、まず、1分子中にNCO基を2個有するジイソシアネート、1分子中にNCO基を3～20個有するポリイソシアネート又は1分子中にNCO基を3個有するトリイソシアネートと、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系に転化し得る基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基(親水性基)を有する活性水素含有化合物との反応を、方法〔I〕と同様の反応条件下にて行う。

上記の反応は、溶媒の非存在下または存在下で、所望により触媒を使用して行うことができる。溶媒及び触媒としては、方法〔I〕に用いるのと同じものが使用できる。

次いで、得られる反応生成物と、ヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端封鎖体と末端非封鎖体との混合物とを、該反応生成物中のNCO基の、ヒドラジン又はその誘導体中の末端基及びこれに由来する末端封鎖基に対するモル比が1 : 1.5～1 : 100、好ましくは2 : 5～2 : 50になるよ

うな量比で、上記した式（１）で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体を製造する際の、ポリイソシアネートとヒドラジン又はその誘導体、或いはその末端封鎖体と末端非封鎖体との混合物との反応に用いる条件と実質的に同様の条件下で反応させることにより、成分（ β ）を得る。

かくして得られた成分（ β ）と、別途調製した成分（ α ）とを、（ α ）／（ β ）の重量比が１０／９０～９９／１になるよう混合することにより本発明のセミカルバジド組成物を得ることができる。

上記の方法〔Ⅰ〕又は方法〔Ⅱ〕によって得られる本発明のセミカルバジド組成物は、攪拌下、水性媒体を添加する方法、あるいは攪拌下、水性媒体に該セミカルバジド組成物を添加する方法等によって水性媒体に分散及び／又は溶解させることができる。その際、セミカルバジド組成物の水性媒体中の濃度は、０．１～９０重量％の範囲にできる。また、所望であれば、セミカルバジド組成物の分散性や分散安定性を補助する目的で上記した界面活性剤を用いてもよい。

本発明のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも１つ（ α ）並びにセミカルバジド組成物（ δ ）は、ポリカルボニル化合物（ γ ）との相溶性に優れているため、ポリカルボニル化合物（ γ ）及び、その硬化剤として該セミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも１つ（ α ）或いはいわゆる

セミカルバジド組成物 (δ) を含有してなる被覆用組成物は、常温硬化性や貯蔵安定性に優れるのみならず、従来では達し得なかった硬度、耐水性、耐汚染性等の様々な特性に優れた皮膜を形成することができる。

本発明においては、上記のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群より選ばれる少なくとも1つ (α) 或いは上記のセミカルバジド組成物 (δ) と、カルボニル基含有ポリウレタン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース、及び (a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0.1 ~ 30 重量%と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 70 ~ 99.9 重量%とのカルボニル基含有共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するポリカルボニル化合物 (γ) を混合することにより、常温硬化性や貯蔵安定性に優れるのみならず、硬度、耐水性、耐汚染性等の様々な特性に優れた皮膜を形成することのできる被覆用組成物を得ることができる。

本発明の被覆用組成物においては、成分 (α) 又は成分 (δ) と成分 (γ) との重量比が 0.1 / 99.9 ~ 90 / 10 であることが好ましく、0.5 / 99.5 ~ 30 / 70 であることが更に好ましい。

ポリカルボニル化合物 (γ) に関しては、例えば、日本国特開平 2 - 238015 号公報に記載されているヒドロキシ

アセトン等のカルボニル基を有するモノ及び／またはポリアルコールから製造できるカルボニル基含有ポリウレタンを用いることができる。アセトアセチル化ポリビニルアルコール及びアセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロースの製造に関しては、例えば、「新実験化学講座」第14巻（1977年、日本国丸善株式会社より出版）を参照することができる。また、アセトアセチル化ポリビニルアルコールの具体例として、Gohsefimer-2（日本国日本合学化学工業株式会社）を挙げるることができる。

本発明の被覆用組成物においては、成分（ γ ）が、（a）カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体0.1～30重量％と、（b）該単量体（a）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体70～99.9重量％とのカルボニル基含有共重合体であることが好ましい。

カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体（a）の例としては、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アクロレイン、ビニルメチルケトン、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、ホルミルスチロール等、及びその併用が挙げられる。

本発明において、単量体（a）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体（b）としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和

単量体、アクリルアミド系単量体、メタクリルアミド系単量体、シアン化ビニル等が挙げられる。

上記の（メタ）アクリル酸エステルの例としては、アルキル部の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アルキル部の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレンオキシド基の数が1～100個の（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド基の数が1～100個の（ポリ）オキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド基の数が1～100個の（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシドデシル等が挙げられる。

（ポリ）オキシエチレンモノ（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸エチレングリコール、メト

キシ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

（ポリ）オキシプロピレンモノ（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸プロピレングリコール、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸テトラプロピレングリコール等が挙げられる。

（ポリ）オキシエチレンジ（メタ）アクリレートの具体例としては、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ（メタ）アクリル酸ジエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸及びその半エステル、クロトン酸などがあり、（メタ）アクリルアミド系単量体の具体例としては、例えば（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどが

あり、また、シアン化ビニルの具体例としては、例えば（メタ）アクリロニトリルなどがある。

単量体（a）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体（b）の他の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン；ブタジエン等のジエン；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、安息香酸ビニル、p-ト-ブチル安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニル等のカルボン酸イソプロペニルエステル；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；酢酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル；アリルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル；γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン；4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン；4-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチルピペリジン；パーフルオロメチル（メタ）アクリレート；パーフルオロプロピル（メタ）アクリレート；パーフルオロプロピルメチル（メタ）アクリレート；ビニルピロリドン；トリメチロール

プロパントリ（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸グリシジル；（メタ）アクリル酸2，3－シクロヘキセンオキサイド；（メタ）アクリル酸アリル等やそれらの併用が挙げられる。

本発明の被覆用組成物は、水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態であることが好ましい。

本発明の被覆用組成物が、成分（ α ）と成分（ γ ）との水性媒体中への分散及び溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態で提供される場合には、該被覆用組成物は、それぞれが水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態である成分（ α ）と成分（ γ ）とを混合することにより得られたものであって、且つ成分（ α ）と成分（ γ ）の合計が、該被覆用組成物の分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～70重量%の範囲にあることが好ましい。混合する成分（ α ）の分散液及び／又は溶液においては、成分（ α ）が、その分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～90重量%の範囲にあることが好ましい。また、混合する成分（ γ ）の分散液及び／又は溶液においては、成分（ γ ）が、その分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～70重量%の範囲にあることが好ましい。

同様に、本発明の被覆用組成物が、成分（ δ ）と成分（ γ ）

との水性媒体中への分散及び／又は溶解からなる群より選ばれる少なくとも1つの状態で提供される場合は、該被覆用組成物は、それぞれが水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも1つの状態である成分(δ)と成分(γ)とを混合することにより得られたものであって、且つ成分(δ)と成分(γ)の合計が、該被覆用組成物の分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～70重量%の範囲にあることが好ましい。混合する成分(δ)の分散液及び／又は溶液においては、成分(δ)が、その分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～70重量%の範囲にあることが好ましい。また、混合する成分(γ)の分散液及び／又は溶液において、成分(γ)が、その分散液及び／又はその溶液の重量に対して0.1～70重量%の範囲にあることが好ましい。

上記の成分(α)と成分(γ)の分散液及び／又は溶液、及び上記の成分(δ)と成分(γ)の分散液及び／又は溶液のいずれにおいても、成分(γ)が、(a)カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体0.1～30重量%と、(b)該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体70～99.9重量%とのカルボニル基含有共重合体であることが好ましい。

本発明においては、上記の分散液及び／又は溶液中の成分(γ)としてのカルボニル基含有共重合体は、(a)カルボ

ニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との懸濁重合、乳化重合及び溶液重合からなる群より選ばれる少なくとも1つの方法によって得られたものであることが好ましく、そのなかでも、乳化重合によって得られるラテックスであることが特に好ましい。

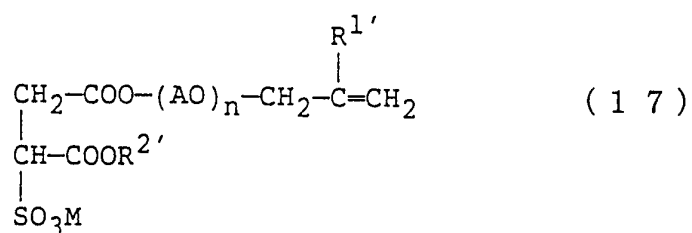
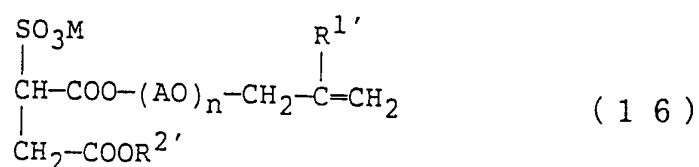
更に本発明においては、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合を、スルホン酸基を有するエチレン性不飽和単量体及びスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも1つの(c) 乳化剤の存在下において行うのが特に好ましい。

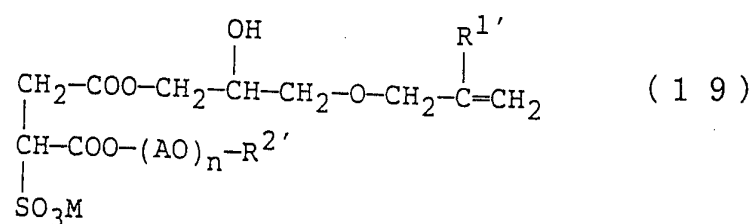
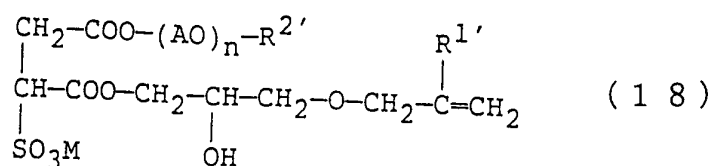
本発明において、スルホン酸基を有するエチレン性不飽和単量体及びスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも1つの乳化剤(c)は、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基(アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基)を有する化合物であることが好ましい。

これらのうち、ラジカル重合性の二重結合を有し、かつスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～4のアルキルエーテル基、炭素数2～4のポリア

ルキルエーテル基、炭素数6または10のアリール基及びコハク酸基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物であることがさらに好ましい。

スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により置換されたコハク酸基を有する化合物の具体例として、アリルスルホコハク酸塩、たとえば、式(16)、(17)、(18)、(19)で表される化合物が挙げられる。



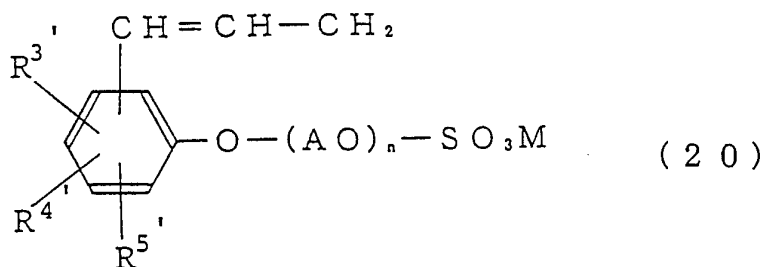


〔式中、 $\text{R}^{1'}$ は水素またはメチル基であり、
 $\text{R}^{2'}$ は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数
 1 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 5 ～ 12 のシ
 クロアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のアリール基、
 炭素数 6 ～ 19 のアラルキル基等の炭化水素基、
 又はその一部が水酸基、カルボン酸基等で置換
 されたもの、もしくはポリオキシアルキレンア
 ルキルエーテル基（アルキル部分の炭素数が 0
 ～ 20、及びアルキレン部分の炭素数が 2 ～ 4）
 、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエー
 テル基（アルキル部分の炭素数が 0 ～ 20、及
 びアルキレン部分の炭素数が 2 ～ 4）等のアル
 キレンオキサイド化合物を含む有機基であり、

Aは炭素数2～4個のアルキレン基または置換されたアルキレン基であり、nは0～200の整数であり、Mはアンモニウム、ナトリウムまたはカリウムである。]

上記化合物(16)及び(17)を含むものとして、例えば、日本国三洋化成(株)製エレミノール(商標)JS-2があり、上記化合物(18)及び(19)を含むものとして、例えば、日本国花王(株)製ラテムル(商標)S-120、S-180A及びS-180がある。

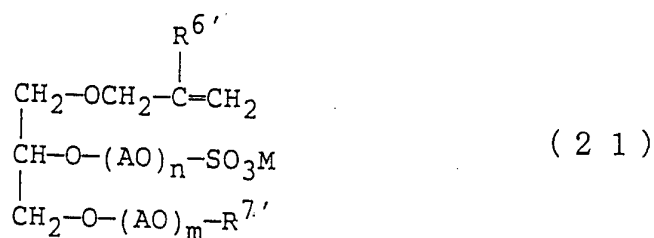
またスルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により置換された炭素数2～4のアルキルエーテル基又は炭素数2～4のポリアルキルエーテル基を有する化合物の例として、式(20)(21)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ の各々は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基であり、

60

R^{5'} は水素またはプロペニル基であり、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、nは1～200の整数であり、Mはアンモニウム、ナトリウム又はカリウムである。)



(式中、R^{6'} は水素またはメチル基であり、R^{7'} は炭素数8～24のアルキル基又はアシル基であり、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、nは0～20の整数であり、mは0～50の整数であり、Mはアンモニウム、ナトリウム又はカリウムである。)

上記式(20)で表されるアルキルフェノールエーテル誘導体として、例えば日本国第一工業製薬(株)製アクアロン(商標)HS-10があり、上記式(21)で表される化合物として、例えば日本国旭電化工業(株)製アデカリアソープ(商標)SE-1025Nがある。

その他、スルホネート基により置換されたアリアル基を有する化合物の具体例として、p-スチレンスルホン酸のアン

モニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩が挙げられる。
スルホネート基により置換されたアルキル基を有する化合物の具体例としてメチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミドのアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩が挙げられる。また上記以外のスルホネート基を有する化合物の具体例として、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が挙げられる。

これらの乳化剤（c）としてのエチレン性不飽和単量体は、エマルジョン中に、

〔i〕 単量体（a）と単量体（b）との共重合体からなるエマルジョン粒子にラジカル重合した共重合物として存在しているか、

〔ii〕 未反応物としてエマルジョン粒子へ吸着、あるいはエマルジョン水相中に存在しているか、或いは

〔iii〕 エマルジョン中に副生した水溶性又は親水性単量体との共重合物、又は該エチレン性不飽和単量体の重合物としてエマルジョン粒子へ吸着、或いはエマルジョン水相中に存在している。

特に〔i〕の状態で存在する比率を高めることによって、単量体（a）と単量体（b）との共重合体からなるエマルジョンを用いて得た被覆用組成物から満足のいく耐水性を有する皮膜を得ることができる。

また乳化剤 (c) としてのエチレン性不飽和単量体は、エマルジョンより得られるフィルムの熱分解ガスクロマトグラム質量分析 (Py-GC-MS)、又は熱分解質量分析 (Py-MS) により、同定することができる。他の方法として、エマルジョンの水相成分を分離した後、高速原子衝撃質量分析 (FABマスペクトル) によって同定することも可能である。

本発明では、スルホン酸基またはスルホネート基を持つエチレン性不飽和単量体およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる乳化剤 (c) 以外に、乳化剤として使用可能な通常の界面活性剤を併用することもできる。例えば、脂肪酸石鹼、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩等のアニオン型界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等の非反応性ノニオン型界面活性剤、及び日本国旭電化工業 (株) 製アデカリアソープ NE-20、NE-30、NE-40 等の α -[1-[(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシポリオキシエチレン、及び日本国第一製薬工業 (株) 製アクアロン RN-10、RN-20、RN-30、RN-50 等のポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル

等の反応性ノニオン型界面活性剤といわれるエチレン性不飽和単量体と共重合可能なノニオン型界面活性剤等を併用することができる。

上記の界面活性剤の使用量は、単量体（a）及び単量体（b）からなるエマルジョンに対する重量％として、アニオン型界面活性剤については0.5％以下、好ましくは0.25％以下、更に好ましくは0.1％以下であり、非反応性ノニオン型界面活性剤及び反応性ノニオン型界面活性剤については、2.0％以下、好ましくは1.0％以下、更に好ましくは0.5％以下である。この範囲を超えて使用すると、エマルジョンを用いて得た被覆用組成物から満足のいく耐水性を有する皮膜を得ることができなくなる。

また、本発明の成分（α）又は成分（δ）と、成分（γ）とからなる被覆用組成物において、乳化剤（c）を含む界面活性剤の合計は、0.1～20重量％であることが好ましい。

本発明において用いられるポリカルボニル化合物（γ）を得るに当たっては、ラジカル重合触媒として、熱または還元性物質などによって分解してラジカルを発生し、エチレン性不飽和単量体（α）及び（b）の付加重合を起こす化合物を挙げることができる。これらの化合物としては、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等を有利に使用することができる。その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-

ブチルハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ハイドロクロライド、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等を挙げることができる。ラジカル重合触媒の量としてはエチレン性不飽和単量体(a)と(b)に対して通常0.1~1重量%配合される。

通常は常圧下、65~90℃の重合温度で行なうことが好ましいが、モノマーの重合温度におけるモノマーの揮発を防止するなどの目的で、密閉系において高圧下でも実施することができる。重合時間としては、導入時間と、導入後の熟成(cooking)時間がある。導入時間は、各種原料を反応系へ同時に導入する場合は通常数分であり、各種原料を反応系へ逐次導入する場合は重合による発熱が除熱可能な範囲で反応系へ逐次導入するため、最終的に得られるエマルジョン中の重合体濃度によっても異なるが、通常10分以上である。導入後の熟成(cooking)時間としては、少なくとも10分以上であることが好ましい。この重合時間以下では、各原料がそのまま残留してしまう恐れがある。なお、重合速度の促進、及び70℃以下での低温の重合が望まれるときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせると有利である。さらに分子量を調節するた

めに、ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を任意に添加することも可能である。

本発明において、被覆用組成物中のポリカルボニル化合物(γ)を長期に安定に保つため、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジメチルアミノエタノール等のアミン類、塩酸、硫酸、酢酸、乳酸等の酸類を用いて、該被覆用組成物のpH4～10の範囲に調整することが好ましい。

また、本発明の被覆用組成物においては、所望であれば、ポリカルボニル化合物の90重量%以下をポリエポキシ化合物へ置き換えて用いることができる。ポリエポキシ化合物の併用により、得られる皮膜の耐水性はさらに向上する。

ポリエポキシ化合物としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を他の不飽和単量体と塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などにより共重合させて得られるエポキシ基を含有する共重合体や、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、環式脂肪族系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等を水に分散させたもの、及びこれらの併用が挙げられる。

本発明の被覆用組成物には、所望であれば、従来、水系塗料等に添加配合される添加剤、例えば顔料、充填剤、分散剤、

光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等を、目的に応じて単独又は組み合わせて、従来用いられる量、配合してもよい。

本発明の被覆用組成物は、上記したように常温硬化性及び貯蔵安定性に優れるのみならず、硬度、強靱性、耐水性、耐汚染性等の種々の特性に優れるため、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤及び編織布の仕上げ剤として有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、参考例、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものでない。

なお、参考例、実施例及び比較例中の部は重量部を意味する。

また、参考例、実施例及び比較例において各種の測定は以下に示す方法に従って行った。

1. 分子量分布の測定：

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン標品検量線より求めた。

(使用機器)・装置： 日本国東ソー(株)製

HLC-8020

LC-3A

・カラム：日本国東ソー(株)製

TSK gel G-5000

HXL

TSK gel G-4000

HXL

TSK gel G-2000

HXL

・データ処理：日本国東ソー(株)製

SC8010

・キャリアー：テトラヒドロフラン

2. 赤外線吸収スペクトルは、日本国日本分光（株）製 FT/IR-5300 で測定した。

3. 被覆用組成物の硬化性能の測定：

実施例 9～11 及び比較例 1～4 で得られた皮膜の外観を目視にて以下の判定基準に従って評価した。

○：透明で平滑な皮膜

△：透明であるが皮膜表面に荒れが見られる

×：不透明であり皮膜表面に荒れが見られる

更に、実施例 9～11 及び比較例 1～4 で得られた皮膜をガラス表面から剥離して得たフィルムを用いて以下の測定を行った。

(1) フィルム強度を、テンシロン引張試験機〔（株）オリエンテック製 RTA-100〕で測定用サンプル長：300mm、引張速度：50mm/分の条件で測定した。

(2) フィルムの耐溶剤性を、フィルムを 200メッシュの金網製の袋に入れた後、テトラヒドロフラン中に室温にて 24 時間浸漬後、フィルム重量の保持率を、（テトラヒドロフラン浸漬後のフィルム重量）÷（テトラヒドロフラン浸漬前のフィルム重量）×100 として求めて評価した。

(3) フィルムの耐水性を、フィルムを水中に室温にて 6 日間浸漬後、フィルムの状態を目視にて観察し、更にフィ

フィルム吸水率（％）を、 $[(\text{水浸漬後のフィルム重量}) - (\text{水浸漬前のフィルム重量})] \div (\text{水浸漬前のフィルム重量}) \times 100$ として求めて評価した。

(4) フィルムの強度保持率（％）を、フィルムを水中に室温にて24時間浸漬後、破断強度および伸び率100％時の強度を測定し、浸漬前の破断強度および伸び率100％時の強度に対するそれぞれの保持率を、 $(\text{水浸漬後の強度}) \div (\text{水浸漬前の強度}) \times 100$ として求めて評価した。

参考例 1 ポリカルボニル化合物（ γ ）の水性エマルジョンの調製

[エマルジョン（1）]

還流冷却器、滴下槽、温度計および攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水220部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム〔ペレックス（商標）OTP、日本国花王（株）製〕の40％水溶液2.3部を投入し、反応容器中の温度を80℃に上げてから、次にメタクリル酸9部、スチレン4.5部、アクリル酸ブチル234部、ダイアセトンアクリルアミド13.5部、メタクリル酸メチル189部、イオン交換水230部、ペレックスOTPを9部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔エマルゲン（商標）950、日本国花王（株）製〕の25％水溶液10部、過硫酸アンモニウム1部の混合液を反応容器中へ滴下槽より3時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を80℃に保った。流入終了後、

反応容器中の温度を80℃のまま2時間保った。その後室温まで冷却し、25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網で濾過し、固形分46.8%、平均粒径1050Åのカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(1)を得た。

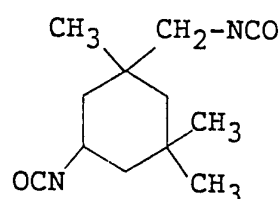
〔エマルジョン(2)〕

還流冷却器、滴下槽、温度計および攪拌装置を有する反応器に、イオン交換水218部、アデカリアソープ(商標)SE-1025N〔日本国旭電化工業(株)製〕の25%水溶液3.7部を投入し、反応容器中の温度を80℃に上げてから、次にメタクリル酸9部、スチレン4.5部、アクリル酸ブチル234部、ジアセトンアクリルアミド13.5部、メタクリル酸メチル189部、イオン交換水225部、アデカリアソープSE-1025Nを14.4部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔エマルゲン(商標)950、日本国花王(株)製〕の25%水溶液8部、過硫酸アンモニウム1部の混合液を反応容器中へ滴下槽より3時間かけて流入させた。流入中は反応容器中の温度を80℃に保った。流入終了後、反応容器中の温度を80℃のまま2時間保った。その後室温まで冷却し、25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網で濾過し、固形分46.8%、平均粒径1060Åのカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(2)を得た。

参考例 2 ポリイソシアネートの合成

[ポリイソシアネート (1)]

下式 (13) で表されるイソホロンジイソシアネート 22 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 168 部、ビウレット化剤としての水 2.4 部を、エチレングリコールメチルエーテルアセテートとリン酸トリメチルの 1 : 1 (重量比) の混合溶媒 130 部に溶解し、反応温度 160℃ にて 1.5 時間反応させた。



得られた反応液を薄膜蒸留缶 (wiped film evaporator)

[タイプ 2-03 WFE : 日本国神鋼パンテック (株) 製] を用いて、2 段階の処理 (1 回目は 1.0 mmHg / 160℃ の条件下、2 回目は 0.1 mmHg / 200℃ の条件下にて行った) により余剰のイソホロンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネート、および溶媒を留去回収し、残渣を得た。

得られた残渣は 99.2 重量% のポリイソシアネート (1) (イソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのコビウレット型ポリイソシアネート)、0.7 重量

%の残存イソホロンジイソシアネート、及び0.1重量%の残存ヘキサメチレンジイソシアネートを含んでいた。得られた残渣のNCO基含有量は15.6重量%、粘度は20000 (± 3000) mPa·sec / 40°、数平均分子量は約800 (± 100)、平均NCO基数は約3.7であった。この残渣に酢酸エチルを加え、ポリイソシアネート(1)の79.6%溶液を得た。

[ポリイソシアネート(2)]

ヘキサメチレンジイソシアネート168部、ビウレット化剤としての水1.5部を、エチレングリコールメチルエーテルアセテートとリン酸トリメチルの1:1(重量比)の混合溶媒130部に溶解し、反応温度160℃にて1時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留缶(wiped film evaporator)〔タイプ2-03WFE:日本国神鋼パンテック(株)製〕を用いて、2段階の処理(1回目は1.0mmHg / 160℃の条件下、2回目は0.1mmHg / 160℃の条件下にて行った)により余剰のヘキサメチレンジイソシアネートおよび溶媒を留去回収し、残渣を得た。

得られた残渣は99.9重量%のポリイソシアネート(2)(ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型ポリイソシアネート)及び0.1重量%の残存ヘキサメチレンジイソシアネートを含んでいた。得られた残渣の粘度は1900 (± 200) mPa·sec / 25°、数平均分子量は約6

00 (± 1.00)、平均NCO基数は約3.3、またNCO基含有量は23.3重量%であった。

〔ポリイソシアネート(3)〕

ヘキサメチレンジイソシアネート1000部にイソシアヌレート化触媒としてのテトラメチルアンモニウムアセテート0.01部を加え、60℃にて4時間反応を行った。リン酸0.2部を添加し、反応を停止した後、さらに90℃にて1時間加熱し、常温に冷却すると触媒失活物が固体として析出した。この析出物を濾過により除去した後、得られた反応液を薄膜蒸留缶(wiped film evaporator)〔タイプ2-03 WFE：日本国神鋼パンテック(株)製〕を用いて、1回目は1.0 mmHg / 160℃の条件下、2回目は0.1 mmHg / 160℃の条件下にて2段階の処理により余剰のヘキサメチレンジイソシアネートおよび溶媒を留去回収し、残渣を得た。

得られた残渣は99.9重量%のポリイソシアネート(3) (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート) 及び0.1重量%の残存ヘキサメチレンジイソシアネートを含んでいた。得られた残渣の粘度は1400 (± 200) mPa·sec / 25°、数平均分子量は約580 (± 80)、平均NCO基数は約3.2、またNCO基含有量は23.4重量%であった。

実施例 1

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアセトン23部、参考例2で得たポリイソシアネート(1)の79.6%酢酸エチル溶液(NCO基含量15.6重量%)23部、「ユニオックス(商標)M1000」〔日本国日本油脂(株)製、水酸基価56.9のポリオキシエチレンメチルエーテル〕10部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.001部を入れ60℃にて4時間反応させた。次に還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたアセトン421部にヒドラジン1水和物74部を攪拌しながら30分かけて室温で添加した後更に1時間攪拌した。この反応液に先に得られた反応物を40℃にて攪拌しながら1時間かけて添加しその後更に40℃にて4時間攪拌した。その後、反応系を40℃にて攪拌しながら1183部の水を30分かけて添加し、さらに30分攪拌を続けた。得られた反応液中のアセトン、酢酸エチル、ヒドラジン、アセトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより固形分25%のセミカルバジド組成物の水分散体を得た。

このものの赤外線吸収スペクトルを図1に示す。

得られたセミカルバジド組成物の水分散体50部(固形分10部)にシクロヘキサノン100部を添加し150rpmにて5時間振とうした後、10000rpmにて10分間遠心分離を行った。下層の水相には親水基としてポリオキシエチレンメチルエーテル基が導入されたポリイソシアネート

(1) 由来の親水性基含有化合物及びその末端封鎖体が6.7部存在し、上層のシクロヘキサノン相にはポリイソシアネート(1)由来のセミカルバジド誘導体が3.3部存在した。

実施例 2

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にテトラヒドロフラン22部、参考例2で得られたポリイソシアネート(1)の79.6%酢酸エチル溶液(NCO基含量15.6重量%)23部、「ユニオックス(商標)M1000」〔日本国日本油脂(株)製、水酸基価56.9のポリオキシエチレンメチルエーテル〕10部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.001部を入れ60℃にて4時間反応させた。次に還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたテトラヒドロフラン147部にヒドラジン1水和物7.3部を攪拌しながら30分かけて室温で添加した後更に1時間攪拌した。この混合物に先に得られた反応物を40℃にて攪拌しながら1時間かけて添加しその後更に40℃にて4時間攪拌した。その後、反応系を40℃にて攪拌しながら182部の水を30分かけて添加し、さらに30分攪拌を続けた。得られた反応液中のテトラヒドロフラン、酢酸エチル、ヒドラジン、水等を加熱減圧下に留去することにより固形分30%のセミカルバジド組成物の水分散体を得た。

このものの赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

実施例 3

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアセトン 259 部、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 86 部、「ユニオックス M1000」(日本国日本油脂(株)製、水酸基価 56.9 のポリオキシエチレンメチルエーテル) 310 部、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.04 部を入れ 60℃ にて 7 時間反応させた。次に還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたアセトン 2600 部にヒドラジン 1 水和物 459 部を攪拌しながら 30 分かけて室温で添加した後更に 1 時間攪拌した。この反応液に先に得られた反応物を 40℃ にて攪拌しながら 1 時間かけて添加し、さらに 40℃ にて 4 時間攪拌した。その後、反応系を 40℃ にて攪拌しながら 4100 部の水を 30 分かけて添加し、さらに 30 分攪拌を続けた。得られた反応液中のアセトン、ヒドラジン、アセトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより固形分 40% の IPDI 骨格を有する親水性基含有化合物及びその末端封鎖体の水分散体を得た。

このものの赤外線吸収スペクトルを図 3 に示す。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたアセトン 3390 部にヒドラジン 1 水和物 597 部を攪拌しながら 30 分かけて室温で添加した後更に 1 時間攪拌した。この反応液に参考例 2 で得られたポリイソシアネート (1)

の 79. 6% 酢酸エチル溶液 (NCO 基含量 15. 6 重量%) 161 部を 40℃にて攪拌をしながら 1 時間かけて添加し、その後更に 40℃にて 4 時間攪拌した。その後、反応系を 40℃にて攪拌しながら 180 部の水を 30 分かけて添加し、さらに 30 分攪拌を続けた。得られた反応液中のアセトン、酢酸エチル、ヒドラジン、アセトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより白色結晶のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体を得た。

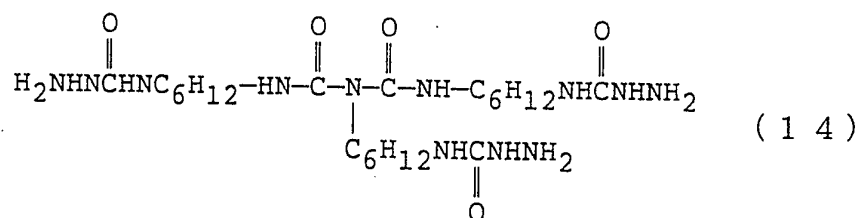
このものの赤外線吸収スペクトルを図 4 に示す。

得られたセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体 20 部を N-メチルピロリドン 80 部に溶解した後、上記 IPDI 骨格を有する親水性基含有化合物及びその末端封鎖体の水分散体 (固形分 40%) 50 部を室温にて攪拌しながら添加し、続いて水 50 部を攪拌しながら添加する事により固形分 20% のセミカルバジド組成物の水分散体を得た。

実施例 4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたメチルエチルケトン 3600 部にヒドラジン 1 水和物 400 部を攪拌しながら約 30 分かけて室温で添加した後、40℃にて 1 時間攪拌した。これに参考例 2 で得られたポリイソシアネート (2) (NCO 基含量 23. 3 wt%) 144 部をメチルエチルケトン 144 部に溶解した溶液を 40℃にて約 1 時間かけて添加し、さらに 40℃にて 3 時間攪拌を続け

た。得られた反応液中のメチルエチルケトン、ヒドラジン、メチルエチルケトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより168部のビウレット構造を有するセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる解析の結果、得られたセミカルバジド化合物中には下式(14)の化合物及びその末端封鎖体が47面積%存在した。

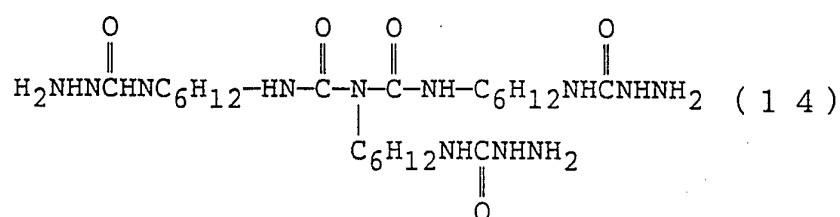


このものの赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

実施例 5

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたテトラヒドロフラン720部にヒドラジン1水和物80部を室温で添加した。これに参考例2で得られたポリイソシアネート(2)(NCO基含量23.3wt%)72部をテトラヒドロフラン72部に溶解した溶液を40℃にて約1時間かけて添加し、さらに40℃にて3時間攪拌を続けた。その後、反応系を40℃にて攪拌しながら水を360部30分かけて添加し、さらに30分反応を続けた。得られた反応液中のテトラヒドロフラン、ヒドラジン、水等を加熱減圧

下に留去することにより固形分 2.3% のビウレット構造を有するセミカルバジド誘導体の水溶液を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる解析の結果、得られたセミカルバジド誘導体中には下式 (14) の化合物が 5.7 面積% 存在した。

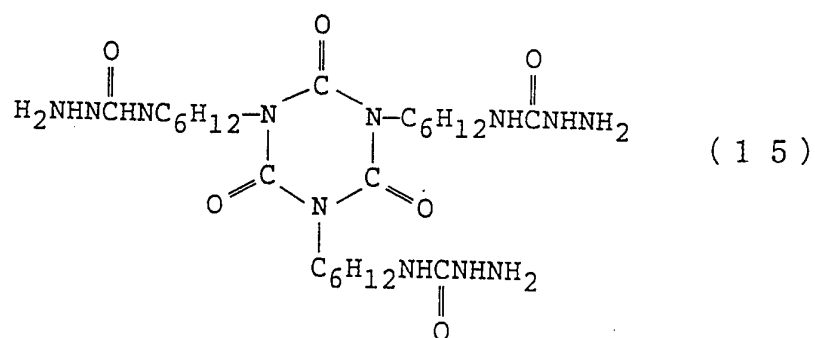


このものの赤外線吸収スペクトルを図6に示す。

实施例 6

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたメチルエチルケトン 3600 部にヒドラジン 1 水和物 400 部を攪拌しながら約 30 分かけて室温で添加した後、40℃にて 1 時間攪拌した。これに参考例 2 で得られたポリイソシアネート (3) (NCO 基含量 23.1 wt%) 73 部をメチルエチルケトン 73 部に溶解した溶液を 40℃にて約 30 分かけて添加し、さらに 40℃にて 3 時間攪拌を続けた。得られた反応液中のメチルエチルケトン、ヒドラジン、メチルエチルケトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより 84 部のイソシアヌレート構造を有するセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる解析の結果、得られ

たセミカルバジド誘導体中には下式（15）の化合物及びその末端封鎖体が58面積%存在した。



このものの赤外線吸収スペクトルを図7に示す。

得られたセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体50部をトルエン40部に溶解した後、「GAFA C-RE610」（日本国東邦化学工業（株）製、特殊リン酸エステル型非イオン性アニオン活性剤）10部を添加した。この混合物をホモジナイザーで5000rpmにて強撹拌し、そこにイオン交換水100部を20分かけて添加する事によりセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体の水分散体を得た。

実施例 7

アジピン酸ジヒドラジド 120 部をイオン交換水 1180 部に溶解した後、メチルエチルケトン 37 部を攪拌しながら約 10 分かけて室温で添加した。これに参考例 2 で得られたポリイソシアネート (3) 13 部をトルエン 13 部に溶解し実施例 6 に用いたのと同じアニオン活性剤 (GAFAC-RE 610) 2.5 部を添加した混合物をホモジナイザーで 5000 rpm にて強攪拌しながら約 20 分かけて添加することによりセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体の水分散体を得た。

このものの赤外線吸収スペクトルを図 8 に示す。

実施例 8

トリメチロールプロパンに ϵ -カプロラク톤を逐次付加させて得た数平均分子量 800 のトリオールにヘキサメチレンジイソシアネートを NCO 基 / OH 基のモル比が 8 となるような量比で反応させた後、余剰のヘキサメチレンジイソシアネートを蒸留除去することによりヘキサメチレンジイソシアネートのトリオール変性ウレタン型オリゴマー (NCO 基含量 8.0 wt %) を得た。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたメチルエチルケトン 1200 部にヒドラジン 1 水和物 133 部を攪拌しながら約 30 分かけて室温で添加した後、40℃にて 1 時間攪拌した。これに上記ヘキサメチレンジイソシ

アネートのトリオール変性ウレタン型オリゴマー140部を、トルエン15部とメチルエチルケトン124部の混合物に溶解した溶液を攪拌しながら、40℃にて約1時間かけて添加し、さらに40℃にて3時間攪拌を続けた。得られた反応液中のメチルエチルケトン、ヒドラジン、トルエン、メチルエチルケトンとヒドラジンの反応物、水等を加熱減圧下に留去することにより147部のウレタン構造を有するセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体を得た。

このものの赤外線吸収スペクトルを図9に示す。

実施例 9

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(1)100部に実施例1で得たセミカルバジド組成物の水分散体13.2部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平滑な塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

実施例 10

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(2)100部に実施例1で得たセミカルバジド組成物の水分散体13.2部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平

滑な塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

実施例 1 1

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(2) 100部に実施例2で得たセミカルバジド組成物の水分散体10.5部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平滑な塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

実施例 1 2

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(1) 100部に実施例3で得たセミカルバジド組成物の水分散体18.8部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平滑な塗膜を得た。

この塗膜をガラス板から剥離してフィルムを得、このフィルムの物性を測定した。フィルムの耐溶剤性の指標である重量保持率は92%であった。また耐水性試験の結果は、吸水率が5%、塗膜状態は無変化であり、良好であった。

実施例 1 3

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマル

ジョン（2）100部に実施例3で得たセミカルバジド組成物の水分散体18.8部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平滑な塗膜を得た。

この塗膜の物性をガラス板から剥離してフィルムを得、このフィルムの測定した。フィルムの耐溶剤性の指標である重量保持率は95%であった。また耐水性試験の結果は、吸水率が4%、フィルムの状態は無変化であり、良好であった。

比較例 1

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン（1）単独で、実施例9と実質的に同様の方法で成膜乾燥して塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

比較例 2

実施例1で得たセミカルバジド組成物の水分散体をアジピン酸ジヒドラジド（日本国日本ヒドラジン工業（株）製）の5%水溶液14.5部に代える他は実施例9と実質的に同様の方法で配合し、成膜乾燥して塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

比較例 3

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にイソホロンジイソシアネート（IPDI）を105.2部、ポリ

テトラメチレングリコール（重量平均分子量2000）を308.7部、ジメチロールプロピオン酸21.2部、トリエチルアミン16.0部、メチルエチルケトン452.7部、ジブチル錫ジラウレート0.013部を入れ、窒素気流下80℃にて5時間ウレタン化反応を行い、NCO基末端プレポリマー溶液を得た。得られたプレポリマー溶液290部に、攪拌下、40℃で309部の水を添加した後、続いて10%ヒドラジン水溶液31.6部を添加し、さらに40℃にて4時間攪拌した。得られた反応液中のメチルエチルケトンを加熱減圧下に留去した後、イオン交換水で濃度を調整し、固形分30%のセミカルバジド基含有オリゴウレタンの水分散体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる解析の結果、重量平均分子量は29,000であった。

このものの赤外線吸収スペクトルを図10に示す。

更に、参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン（2）100部に上記セミカルバジド基含有オリゴウレタンの水分散体を100部添加し、混合した被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥し、透明で平滑な塗膜を得た。

この塗膜の物性を測定した。結果を表1に示す。

比較例4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたテトラヒドロフラン360部にヒドラジン1水和物40

部を攪拌しながら30分かけて室温で添加した後、この溶液にヘキサメチレンジイソシアネート16部とテトラヒドロフラン16部とからなる混合物を室温にて1時間かけて添加し、更に24時間攪拌した。その後、反応系を攪拌しながら80部の水を30分かけて添加し、さらに30分攪拌を続けた。得られた反応液中のテトラヒドロフラン、ヒドラジン、水等を加熱減圧下に留去することにより固形分30%のセミカルバジド誘導体の水溶液を得た。

参考例1で合成したカルボニル基含有共重合体水性エマルジョン(1)100部にこのセミカルバジド誘導体の30%水溶液3.2部を添加し、室温で30分攪拌して被覆用組成物を得た。得られた被覆用組成物をガラス板上にて室温で成膜した後、さらに室温で1ヵ月間乾燥して塗膜を得た。結果を表1に示す。

表 1

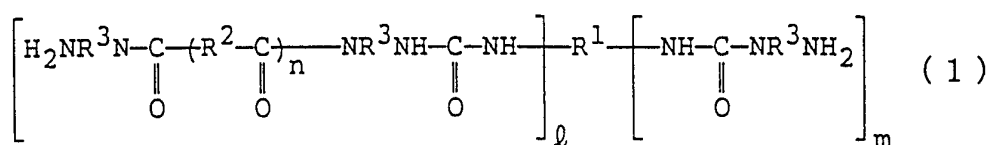
項 目		実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 10	実施例 11
フィルムの膜厚(μm)		51	55	52	51	52	51	51
フィルムの外観		○	△	×	○	○	○	○
フィルムの破断強度(kgf/cm^2)		169	108	153	120	160	174	177
フィルムの伸び率100% 時の強度(kgf/cm^2)		45	21	59	25	58	55	61
耐水性	吸水率(%)	2	34	53	30	35	1	1
	フィルムの状態	無変化	白化	白化	白化	白化	無変化	無変化
	破断強度保持率(%)	80	55	43	45	56	95	97
	伸び率100%時 の強度保持率(%)	90	41	38	40	48	98	100
耐溶剤性	重量保持率(%)	94	0	96	53	95	96	97

産業上の利用可能性

本発明の、セミカルバジド誘導体、その末端封鎖体又はそれらの混合物（ α ）、或いは上記（ α ）と、親水性基含有化合物、その末端封鎖体又はそれらの混合物とを含有してなるセミカルバジド組成物（ δ ）は、ポリカルボニル化合物と高い相溶性を示し、また、種々の溶剤に対する溶解性に優れる。上記（ α ）又は（ δ ）を硬化剤として、ポリカルボニル化合物と組み合わせて調製した被覆用組成物は、常温硬化性及び貯蔵安定性に優れるのみならず、架橋度が極めて高く、硬度、強靱性、耐水性、耐汚染性等を含む様々な特性に優れており、特に耐水性に関しては従来の有機溶剤系のコーティング材とほぼ同等である皮膜を、比較的低温（周囲温度）で形成することができる。従って、本発明の被覆用組成物は、塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤等に有利に用いることができる。

請求の範囲

1. 式(1)で表されるセミカルバジド誘導体またはその末端封鎖体。



[式中、R¹は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートの3量体～20量体オリゴマーに由来する、末端イソシアネート基を有さないポリイソシア

ネート残基、もしくは R^1 は炭素数1～8のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数2～20のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し；

R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリーレン基を表し；

各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し；

n は0又は1であり；そして

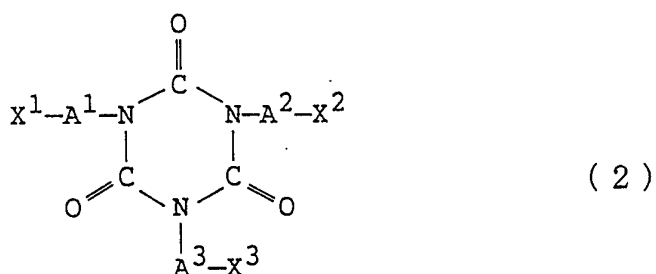
ℓ 及び m は、各々0または正の整数であり、
但し $3 \leq (\ell + m) \leq 20$ である。]

上記式(1)で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式(1)における末端基 H_2NR^3N- の少なくとも1つが式 $R^9R^8C=NR^3N-$ で表される封鎖末端基を有している(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で

置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。) 。

2. 該セミカルバジド誘導体の重量平均分子量が 2,000 未満であり、該末端封鎖体の重量平均分子量が 3,000 未満であることを特徴とする請求項 1 記載のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体。

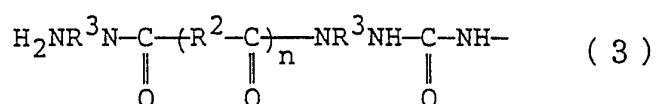
3. 式 (2) で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体であることを特徴とする請求項 1 記載のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体。



[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基又は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基で置換されている炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、置

換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキレン基を表し；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式 (3) または式 (4) で表される基を表す。]



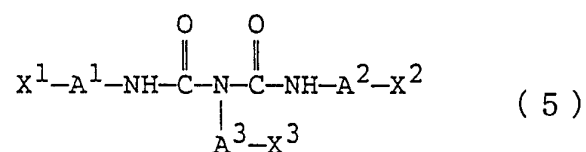
(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し； n は 0 又は 1 である。)



(式中、 R^3 は上で定義した通りである。)

上記式(2)で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式(3)又は(4)における末端基 H_2NR^3N- の少なくとも1つが式 $R^9R^8C=NR^3N-$ で表される封鎖末端基を有している(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1~18のアルキル基又は炭素数1~8のアルコキシ基で置換されている炭素数6~10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。))。

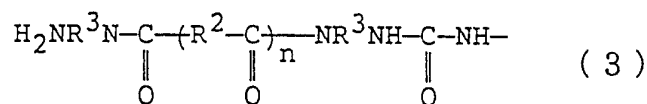
4. 式(5)で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体であることを特徴とする請求項1記載のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体。



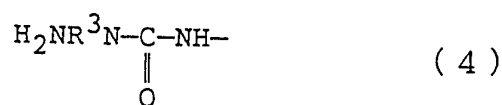
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数2~20のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1~1

8 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基
 又は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基で置換されて
 いる炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキレン基、置
 換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアル
 キル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換
 されている炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、も
 しくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 1
 8 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ
 基で置換されている炭素数 8 ～ 20 のアラルキ
 レン基を表し；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式
 (3) または式 (4) で表される基を表す。]



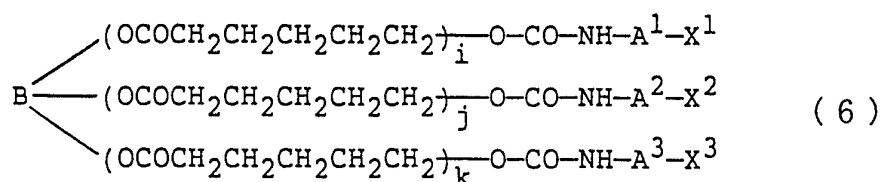
(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数 2
 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 20 のシク
 ロアルキレン基、もしくは置換されていないか
 或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数
 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数
 6 ～ 10 のアリーレン基を表し；各 R^3 は、そ
 れぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20
 のアルキル基を表し； n は 0 又は 1 である。)



(式中、 R^3 は上で定義した通りである。)

上記式(5)で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式(3)又は(4)における末端基 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ の少なくとも1つが式 $\text{R}^8\text{R}^9\text{C}=\text{NR}^3\text{N}-$ で表される封鎖末端基を有している(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい。))。

5. 式(6)で表されるセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体であることを特徴とする請求項1記載のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体。



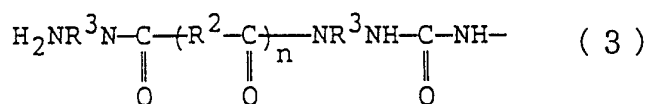
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 は、それぞれ独立して、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5～20のシクロアルキレン基、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレン基を表し；

Bは炭素数1～20の脂肪族トリオール、炭素数5～20の脂環族トリオール又は炭素数6～20の芳香族トリオールに由来する、水酸基を有さないトリオール残基を表し；

i 、 j 及び k はそれぞれ0～50の整数であり、但し i 、 j 及び k は $(i + j + k) \geq 1$ の関係を満足する；そして

X^1 、 X^2 、 X^3 は、それぞれ独立して、式(3)または式(4)で表される基を表す。]

97



(式中、 R^2 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリーレン基を表し；各 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し； n は0又は1である。)



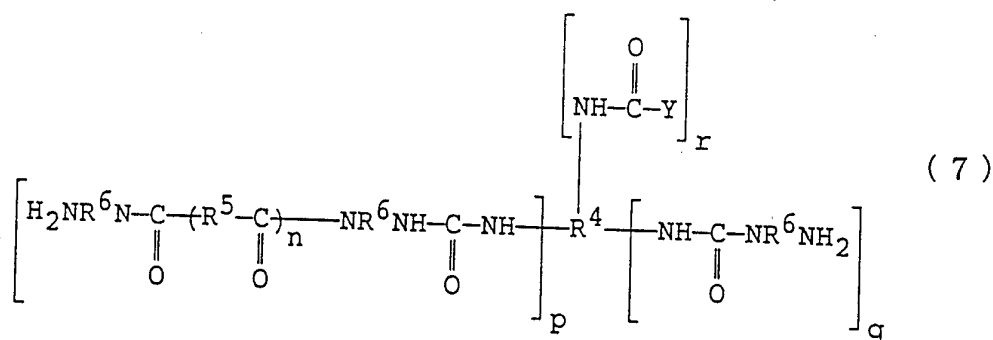
(式中、 R^3 は上で定義した通りである。)

上記式(6)で表されるセミカルバジド誘導体の末端封鎖体は、式(3)又は(4)における末端基 $\text{H}_2\text{NR}^3\text{N}-$ の少なくとも1つが式 $\text{R}^8\text{R}^9\text{C}=\text{NR}^3\text{N}-$ で表される封鎖末端基を有している(式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～10のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していて

もよい。)。

6. 水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群から選ばれる少なくとも一つの状態であることを特徴とする請求項1記載のセミカルバジド誘導体又はその末端封鎖体。

7. 請求項1記載のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも1つ(α)と、式(7)で表される親水性基含有化合物及びその末端封鎖体からなる群から選ばれる少なくとも1つ(β)とを含有することを特徴とする組成物。



[式中、R⁴は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキレン基で置換されている炭素数5

～2.0のシクロアルキレンジイソシアネート、置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数6～20のアリーレンジイソシアネート、及び置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基で置換されている炭素数8～20のアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネートの3量体～20量体のオリゴマーに由来する、末端イソシアネート基を有さないポリイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は上記ジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないジイソシアネート残基を表し、もしくは R^4 は炭素数1～8のイソシアナトアルキル基で置換されている炭素数2～20のアルキレンジイソシアネートに由来する、末端イソシアネート基を有さないトリイソシアネート残基を表し；

R^5 は、直鎖状又は分岐状の炭素数2～20のアルキレン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～8

100

のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 1

0 のアリーレン基を表し；

各 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し；

Y は、非イオン系親水性基、イオン系親水性基及びイオン系親水性基に転化しうる基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つを有する有機基を表し；

n は 0 又は 1 であり；そして

p 及び q は、各々 0 または正の整数であり、

r は正の整数であり、 $0 \leq (p + q)$ 且つ $2 \leq$

$(p + q + r) \leq 20$ である。]

上記式 (7) で表される化合物の末端封鎖体は、式 (7) における末端基 H_2NR^6N- の少なくとも 1 つが式 $R^8R^9C=NR^6N-$ で表される封鎖末端基を有しており (式中、 R^8 、 R^9 は各々独立して水素原子、直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されている炭素数 6 ～ 10 のアリール基を表し、 R^8 と R^9 は場合によっては共同して環状構造を形成していてもよい)、そして

該組成物において、上記成分 (α) の上記成分 (β) に対する重量比は 10 / 90 ～ 99 / 1 である。

8. 水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態であることを特徴とする請求項7記載の組成物。

9. 請求項1記載のセミカルバジド誘導体及びその末端封鎖体からなる群より選ばれる少なくとも1つ (α) と、カルボニル基含有ポリウレタン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース、及び (a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0.1 ~ 30 重量% と、 (b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 70 ~ 99.9 重量% とのカルボニル基含有共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有するポリカルボニル化合物 (γ)、とを包含する被覆用組成物。

10. 該成分 (α) と該成分 (γ) との重量比が 0.1 / 99.9 ~ 90 / 10であることを特徴とする請求項9記載の被覆用組成物。

11. 該成分 (γ) が、 (a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0.1 ~ 30 重量% と、 (b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 70 ~ 99.9 重量% とのカルボニル基含有共重合体であることを特徴とする請求項9記載の被覆用組成物。

1 2 . 水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態であり、該成分 (α) と該成分 (γ) の合計が、その分散液及び／又はその溶解液の重量に対して 0 . 1 ~ 7 0 重量%の範囲にあることを特徴とする請求項 9 記載の被覆用組成物。

1 3 . それぞれが水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態である該成分 (α) と該成分 (γ) とを混合することにより得られたものであることを特徴とする請求項 1 2 記載の被覆用組成物。

1 4 . 該成分 (γ) が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0 . 1 ~ 3 0 重量%と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 7 0 ~ 9 9 . 9 重量%とのカルボニル基含有共重合体であることを特徴とする請求項 1 3 記載の被覆用組成物。

1 5 . 成分 (γ) としてのカルボニル基含有共重合体が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との懸濁重合、乳化重合及び溶液重合からなる群より選ばれる少なくとも一つの方法によって得られたものであることを特徴とする請求項 1 4 に記載の被覆用組成物。

16. 成分(γ)としてのカルボニル基含有共重合体が、
(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b)
該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との
乳化重合によって得られるラテックスであることを特徴とす
る請求項15に記載の被覆用組成物。

17. 成分(γ)としてのカルボニル基含有共重合体が、ス
ルホン酸基を有するエチレン性不飽和単量体及びスルホネー
ト基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれ
る少なくとも1つの(c) 乳化剤の存在下、(a) カルボニ
ル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体(a)
と共重合可能なエチレン性不飽和単量体とを共重合すること
によって得られたものであることを特徴とする請求項14～
16のいずれかに記載の被覆用組成物。

18. 塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧
性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤であることを特
徴とする請求項9～17のいずれかに記載の被覆用組成物。

19. 請求項7記載の組成物(δ)と、カルボニル基含有ポ
リウレタン、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセ
トアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース、及び(a) カ
ルボニル基含有エチレン性不飽和単量体0.1～30重量%
と、(b) 該単量体(a)と共重合可能なエチレン性不飽和

単量体 70 ~ 99.9 重量% とのカルボニル基含有共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有するポリカルボニル化合物 (γ)、とを包含する被覆用組成物。

20. 該成分 (δ) と該成分 (γ) との重量比が 0.1 / 99.9 ~ 90 / 10であることを特徴とする請求項 19 記載の被覆用組成物。

21. 該成分 (γ) が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0.1 ~ 30 重量% と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 70 ~ 99.9 重量% とのカルボニル基含有共重合体であることを特徴とする請求項 19 記載の被覆用組成物。

22. 水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態であり、該成分 (δ) と該成分 (γ) の合計が、その分散液及び／又はその溶解液の重量に対して 0.1 ~ 70 重量% の範囲にあることを特徴とする請求項 19 記載の被覆用組成物。

23. それぞれが水性媒体中への分散及び水性媒体中への溶解からなる群より選ばれる少なくとも一つの状態である該成分 (δ) と該成分 (γ) とを混合することにより得られたものであることを特徴とする請求項 22 記載の被覆用組成物。

24. 該成分 (γ) が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体 0.1 ~ 30 重量%と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 70 ~ 99.9 重量%とのカルボニル基含有共重合体であることを特徴とする請求項 23 記載の被覆用組成物。

25. 成分 (γ) としてのカルボニル基含有共重合体が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との懸濁重合、乳化重合及び溶液重合からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの方法によって得られたものであることを特徴とする請求項 24 に記載の被覆用組成物。

26. 成分 (γ) としてのカルボニル基含有共重合体が、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との乳化重合によって得られるラテックスであることを特徴とする請求項 25 に記載の被覆用組成物。

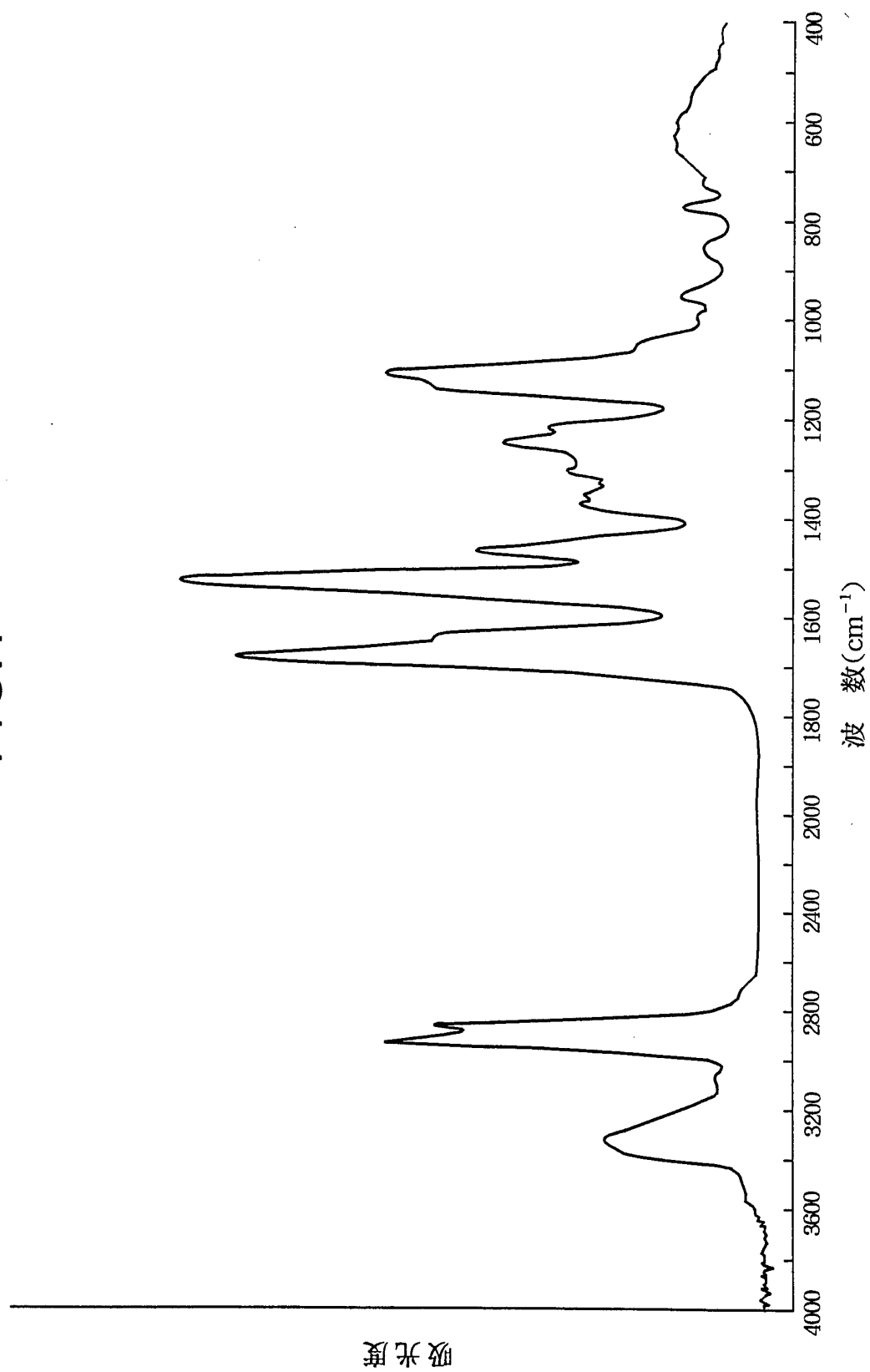
27. 成分 (γ) としてのカルボニル基含有共重合体が、スルホン酸基を有するエチレン性不飽和単量体及びスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの (c) 乳化剤の存在下、(a) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体と、(b) 該単量体 (a)

と共重合可能なエチレン性不飽和単量体とを共重合することによって得られたものであることを特徴とする請求項 24 ～ 26 のいずれかに記載の被覆用組成物。

28. 塗料、建材の下地処理材又は仕上げ材、接着剤、感圧性粘着剤、紙加工剤、又は編織布の仕上げ剤であることを特徴とする請求項 19 ～ 27 のいずれかに記載の被覆用組成物。

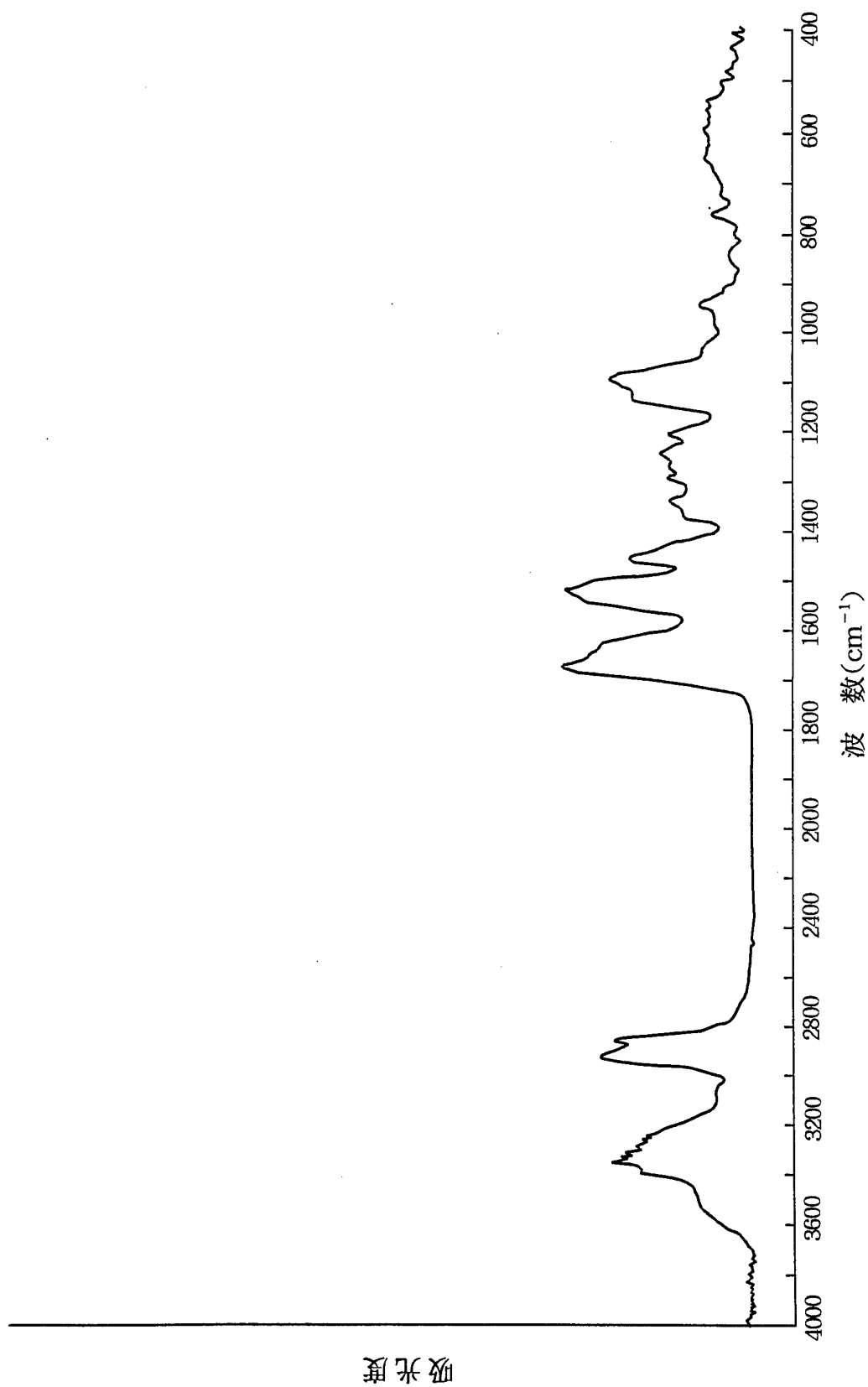
1/10

FIG.1



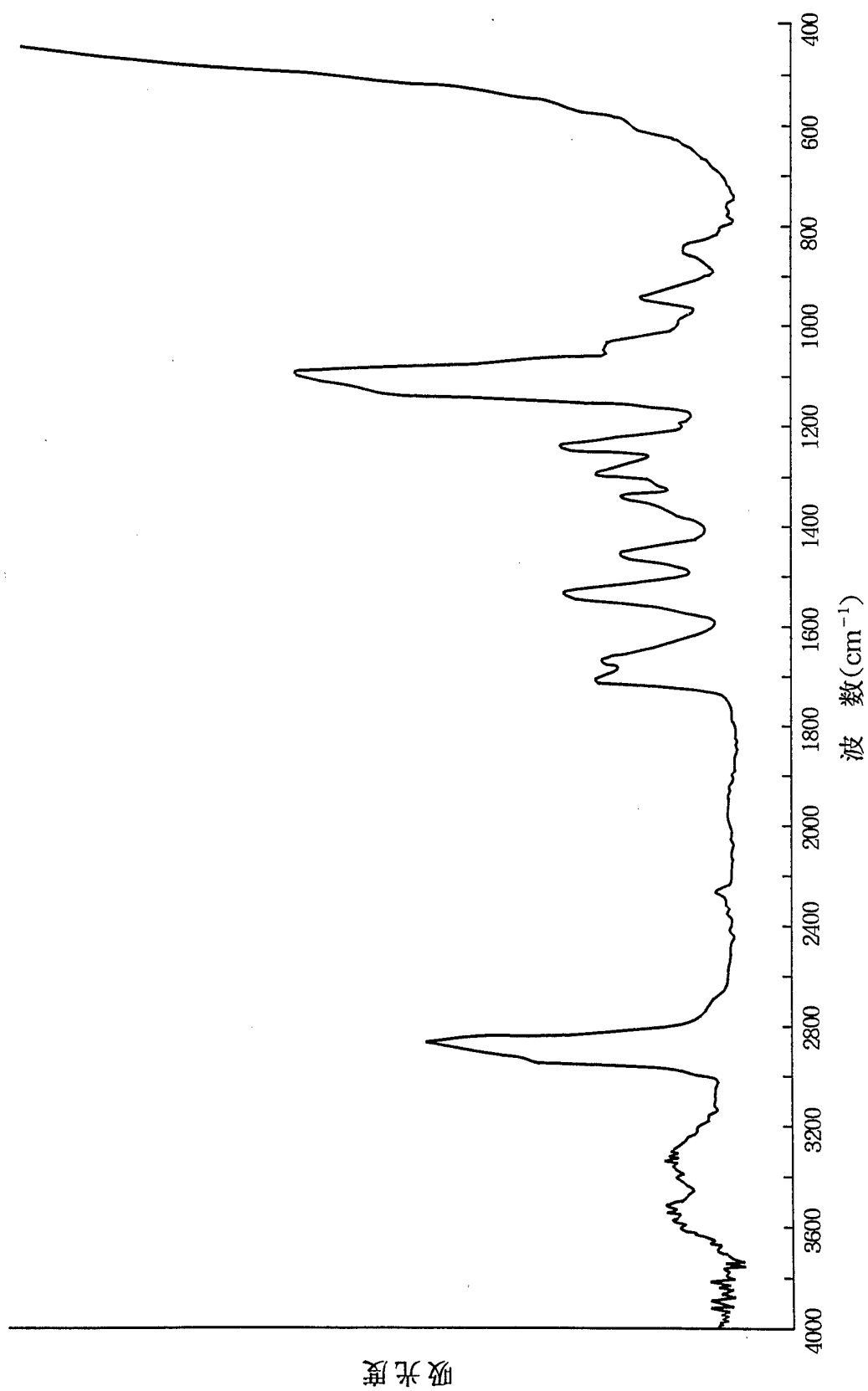
2/10

FIG. 2



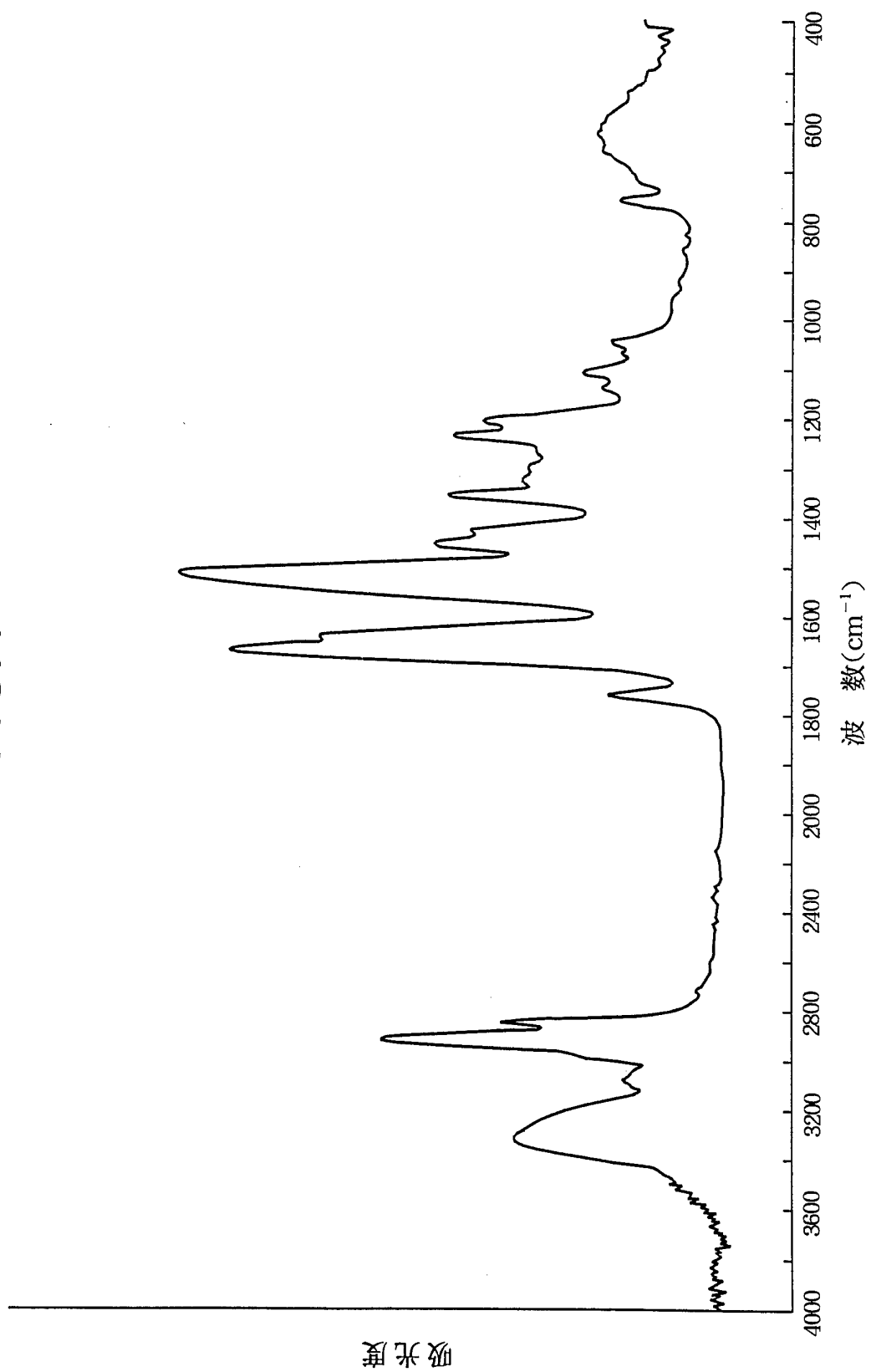
3/10

FIG.3



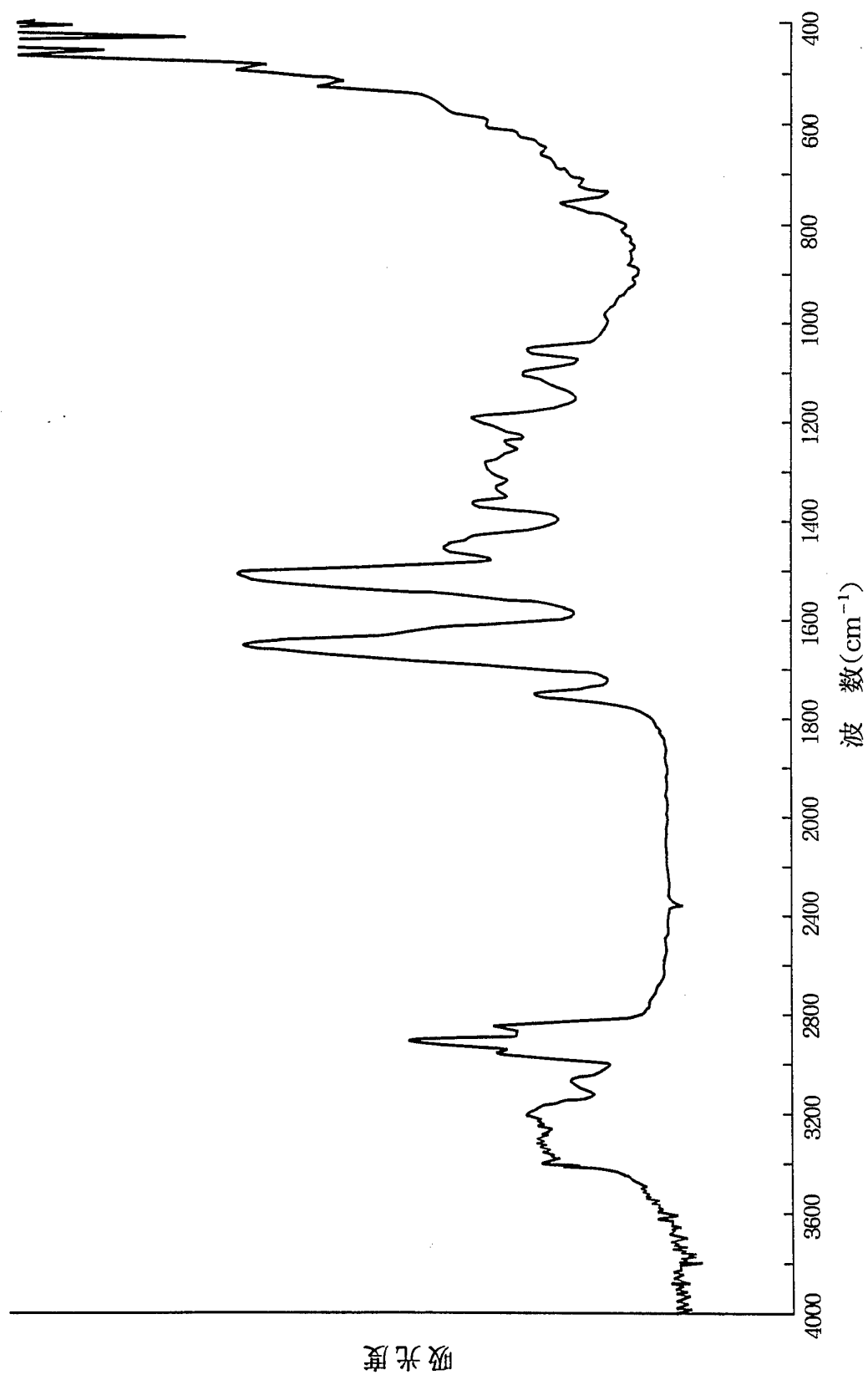
4/10

FIG.4



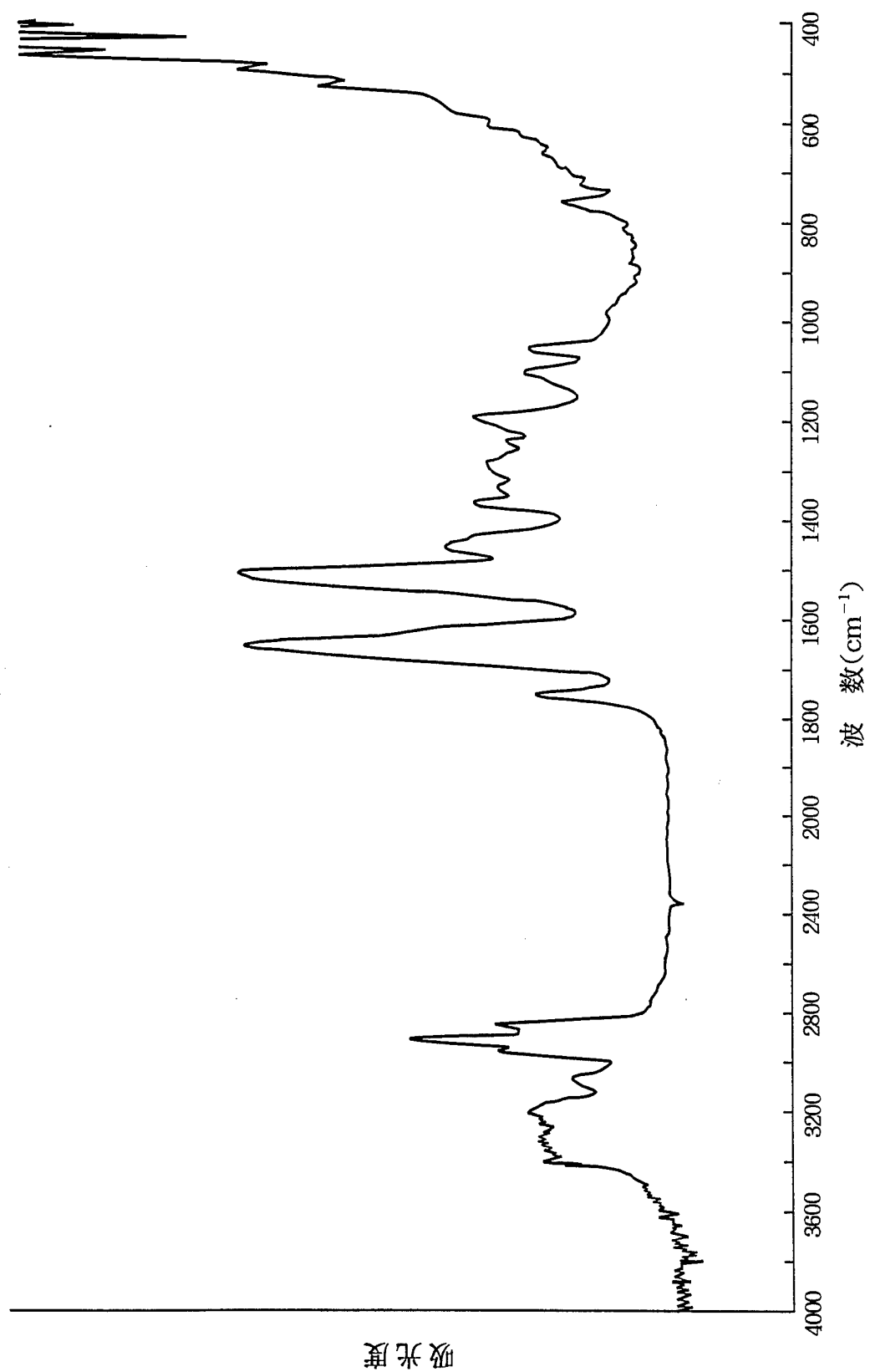
5/10

FIG.5



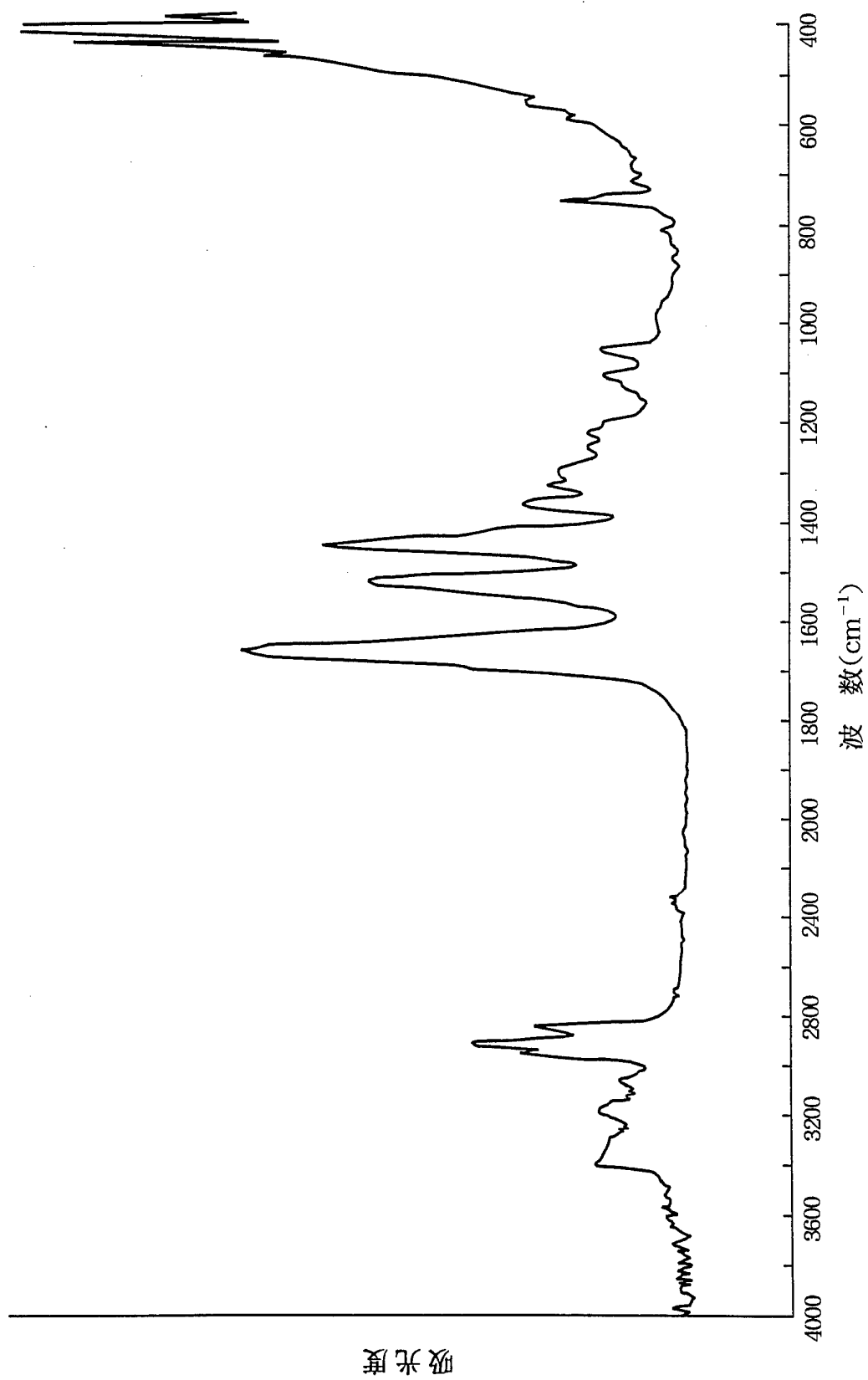
6/10

FIG. 6



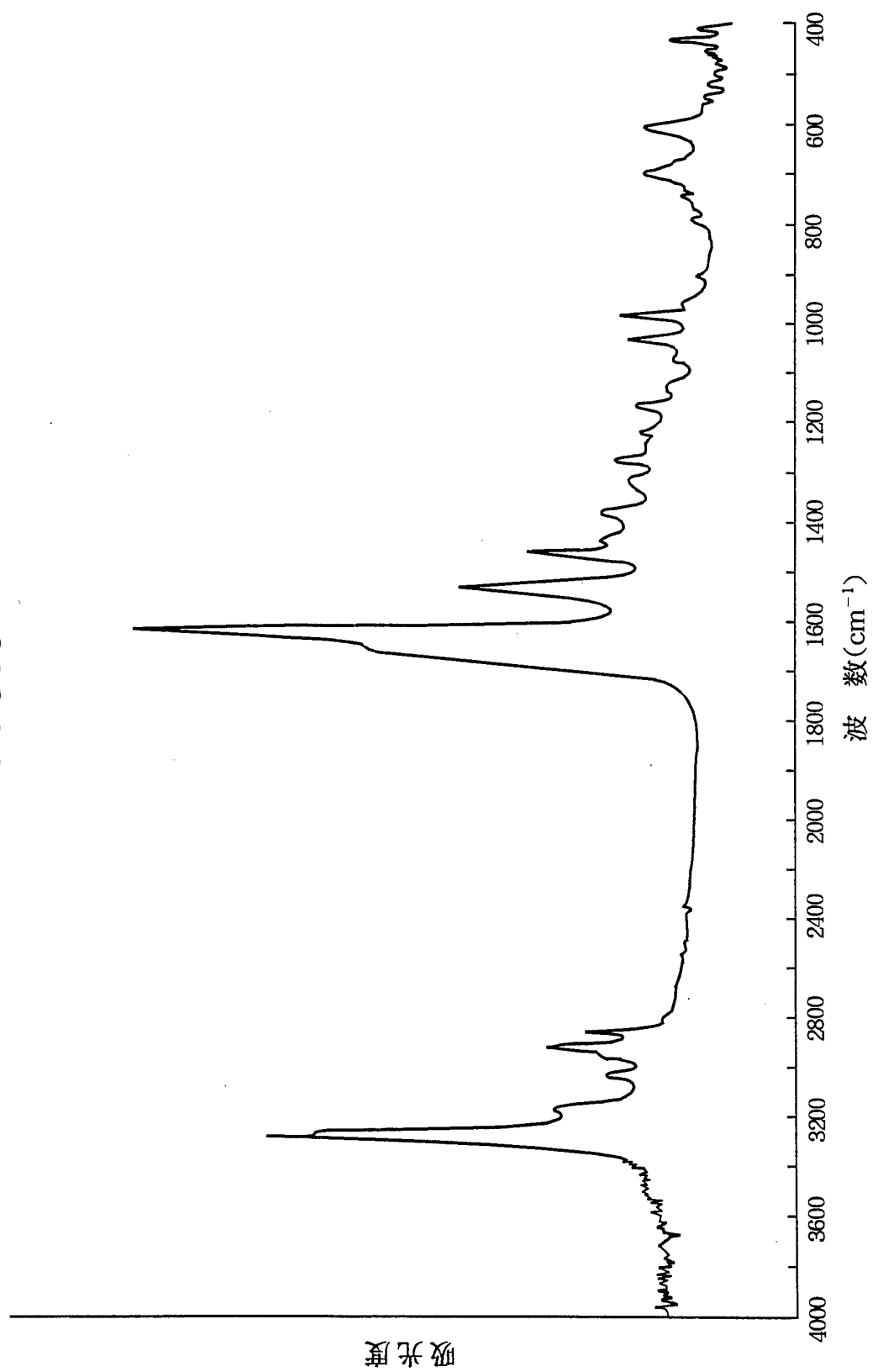
7/10

FIG. 7



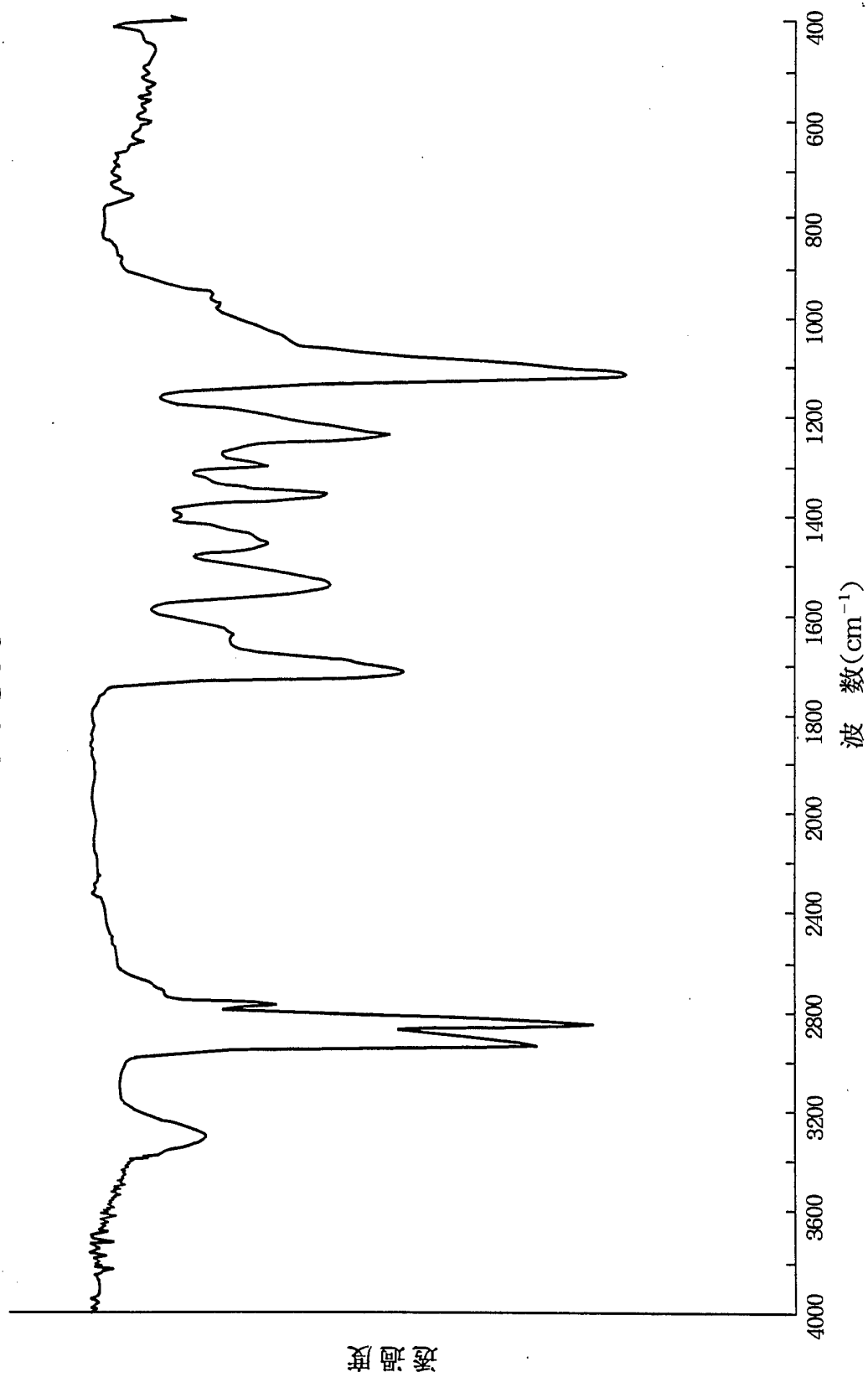
8/10

FIG. 8



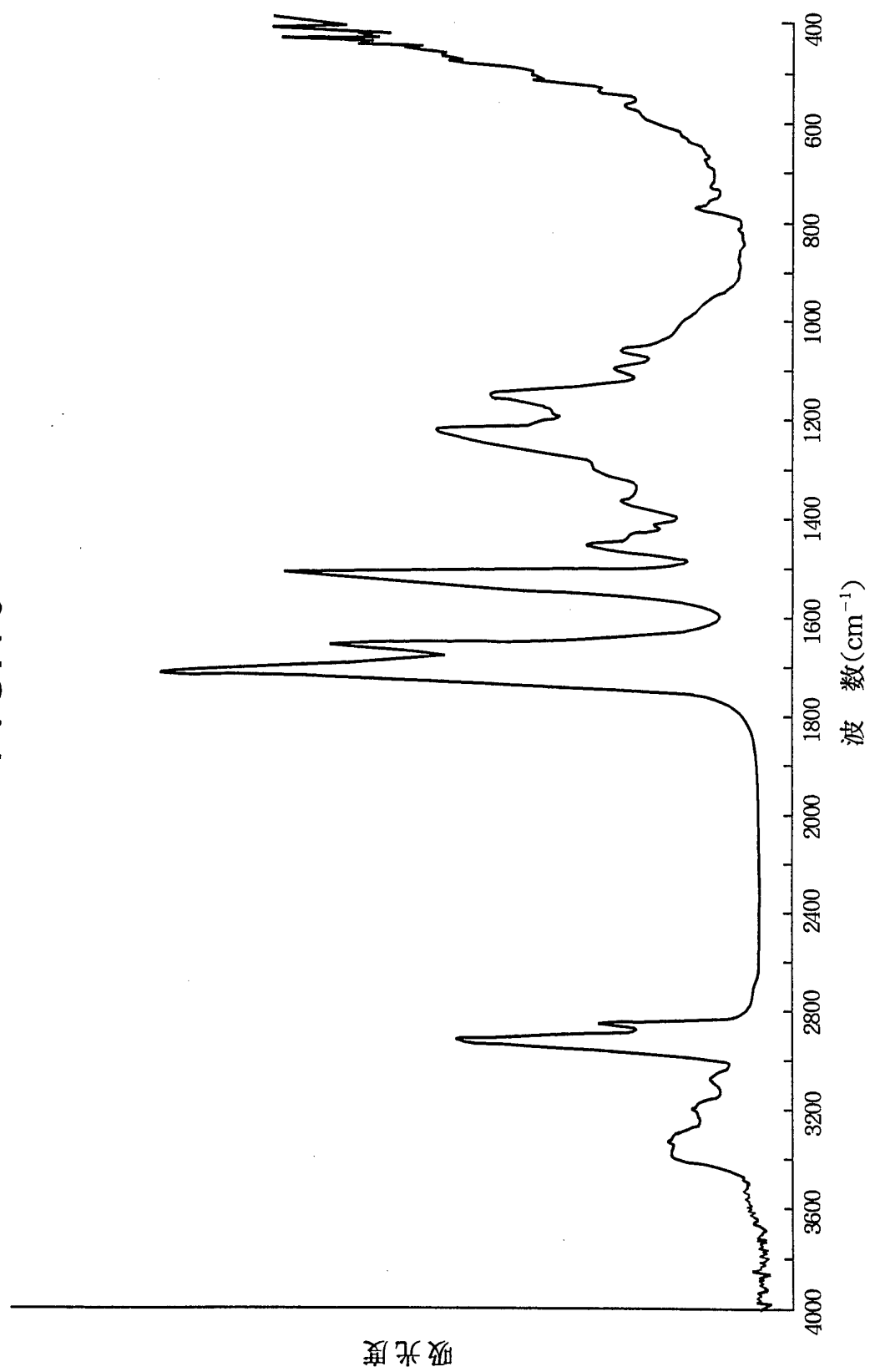
9/10

FIG. 9



10/10

FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C281/06, C07D251/34, C08G18/00, C08L75/00,
C09D175/00

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)

Int. Cl⁶ C07C281/06, C07D251/34, C08G18/00, C08L75/00,
C09D175/00

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 practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-16966, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), January 25, 1994 (25. 01. 94) (Family: none)	1-2, 4, 6, 9-28
P,Y	JP, 6-271761, A (Kuraray Co., Ltd.), September 27, 1994 (27. 09. 94) (Family: none)	1-2, 4, 6, 9-28
A	JP, 61-250018, A (PPG Industries Inc.), November 7, 1986 (07. 11. 86) & US, 4590254, A & EP, 205829, A & AU, 8655782, A	1-2, 9-28
A	JP, 51-79197, A (Bridgestone Corp.), July 9, 1976 (09. 07. 76) (Family: none)	1-2, 9-28
A	JP, 47-6196, A (Farbenfabriken Bayer AG.), April 6, 1972 (06. 04. 72) & DE, 2044838, A & NL, 7112501, A & FR, 2106438, A & US, 3793238, A & GB, 1353413, A	1-2, 9-28
P,A	JP, 6-299116, A (Miles Inc.),	3, 9-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 13, 1995 (13. 09. 95)

Date of mailing of the international search report

October 3, 1995 (03. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	October 25, 1994 (25. 10. 94) (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ C07C281/06, C07D251/34, C08G18/00, C08L75/00, C09D175/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ C07C281/06, C07D251/34, C08G18/00, C08L75/00, C09D175/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 6-16966, A (日本化薬株式会社), 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 9-28
P, Y	JP, 6-271761, A (株式会社 クラレ), 27. 9月. 1994 (27. 09. 94) (ファミリーなし)	1-2, 4, 6, 9-28
A	JP, 61-250018, A (ビービージー・インダストリーズ・ インコーポレイテッド), 7. 11月. 1986 (07. 11. 86)	1-2, 9-28
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13. 09. 95	03. 10. 95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 脇村 善一 ㊟	4 H 9 4 5 1
	電話番号 03-3581-1101 内線	3443

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&US, 4590254, A & EP, 205829, A &AU, 8655782, A	
A	JP, 51-79197, A (ブリヂストンタイヤ株式会社), 9. 7月. 1976 (09. 07. 76) (ファミリーなし)	1-2, 9-28
A	JP, 47-6196, A (ファルベンフアブリケン・バイエル・ アクチエンゲゼルシャフト), 6. 4月. 1972 (06. 04. 72) &DE, 2044838, A & NL, 7112501, A &FR, 2106438, A & US, 3793238, A &GB, 1353413, A	1-2, 9-28
P, A	JP, 6-299116, A (マイルス・インコーポレーテッド), 25. 10月. 1994 (25. 10. 94) (ファミリーなし)	3, 9-28