

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028059号
(P4028059)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 5/20 (2006.01)

C O 9 D 5/20

B O 5 D 5/00 (2006.01)

B O 5 D 5/00

A

C O 8 J 11/06 (2006.01)

C O 8 J 11/06

C F F

C O 8 G 18/10 (2006.01)

C O 8 G 18/10

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-363886
 (22) 出願日 平成9年12月18日(1997.12.18)
 (65) 公開番号 特開平10-183060
 (43) 公開日 平成10年7月7日(1998.7.7)
 審査請求日 平成16年12月15日(2004.12.15)
 (31) 優先権主張番号 19653585.9
 (32) 優先日 平成8年12月20日(1996.12.20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者 ハンス・ペーター・ミュラー
 ドイツ連邦共和国デー51519 オーデンタール、ホルヴエーク 20
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 助溶剤フリーの水性陰イオン型ポリウレタン分散物および剥離性コーティングとしてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐光性コーティングを作成するのに適すると共にポリウレタン - 尿素の助溶剤フリーの水性陰イオン型分散物からなる被覆組成物において、その固形含有物が、少なくとも部分的に塩型で存在している、

- (a)(i) 20 ~ 60 重量%の脂肪族および/または脂環式ジイソシアネート、
 (ii) 20 ~ 80 重量%の500 ~ 10,000の数平均分子量を有するマクロジオールおよびその混合物、
 (iii) 2 ~ 12 重量%の2,2 - ビス - (ヒドロキシメチル) アルカンモノカルボン酸、
 (iv) 0 ~ 15 重量%の62 ~ 400の分子量を有するジオール、および
 (v) 0 ~ 10 重量%の32 ~ 350の分子量を有する連鎖停止剤としての一官能性アルコール
 から作成されたNCOプレポリマーと、
 (b) 0 ~ 15 重量%の60 ~ 300の範囲の分子量を有する連鎖延長剤としてのジアミン、
 (c) 0 ~ 10 重量%のモノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアよりなる群から選択される連鎖停止剤、
 (d) 0 ~ 3 重量%の水、および
 (e) 0.1 ~ 10 重量%の中和剤

10

20

との反応生成物（上記％の合計は１００％である）からなり、ただしプレポリマー（ａ）のＮＣＯ含有量は理論値の６５～８５％であることを特徴とする被覆組成物。

【請求項２】

請求項１の被覆組成物を支持体に施すと共にコーティングを１５０℃までの温度にて乾燥させることにより作成された耐光性コーティング。

【請求項３】

（Ⅰ）ＮＣＯプレポリマー（ａ）を必要に応じ５０～１００℃の沸点範囲を有する不活性溶剤の存在下に、

（ⅰ）２０～６０重量％の脂肪族および／または脂環式ジイソシアネートと、

（ⅱ）２０～８０重量％の５００～１０，０００の数平均分子量を有するマクロジオールおよびその混合物と、

（ⅲ）２～１２重量％の２，２－ビス－（ヒドロキシメチル）アルカンモノカルボン酸、

（ⅳ）０～１５重量％の６２～４００の分子量を有するジオールと、

（ⅴ）０～１０重量％の３２～３５０の分子量を有する連鎖停止剤としての一官能性アルコールと

を５０～１５０℃の温度にて反応させることにより作成し、

（Ⅱ）次いでプレポリマーのＮＣＯ基を

（ｂ）０～１５重量％の６０～３００の範囲の分子量を有する連鎖延長剤としてのジアミン、

（ｃ）０～１０重量％のモノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアよりなる群から選択される連鎖停止剤、および

（ｄ）固形分に対し０～３重量％の水

と反応させ〔ここで（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）は一緒に、または任意所望の順序で添加される〕、

（Ⅲ）０．１～１０重量％の中和剤および追加水を添加する

工程からなり、ただしプレポリマー（ａ）のＮＣＯ含有量が理論値の６５～８５％であり、反応を行った後に溶剤を必要に応じ減圧下で蒸留により除去することを特徴とする請求項１に記載の陰イオン型ポリウレタン分散物の製造方法。

【請求項４】

請求項１に記載の被覆組成物を支持体に施すと共に２０～１００℃の温度にてコーティングを硬化させることからなる支持体を一時的に保護するためのリサイクル可能な剥離性コーティングの製造方法。

【請求項５】

（Ⅰ）剥離されたコーティングを必要に応じ事前の清浄の後に微粉碎し、

（Ⅱ）工程（Ⅰ）の生成物を５０～１００℃の沸点範囲を有する不活性溶剤、水および中和剤に必要に応じ加熱しながら溶解させ、

（Ⅲ）有機溶剤を必要に応じ減圧下での蒸留により除去し、

（Ⅳ）水性分散物として再使用するためリサイクルされた被覆組成物を回収する

ことを特徴とする請求項４に記載のリサイクルされた剥離コーティングの再使用方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な溶剤フリーの水性陰イオン型ポリウレタン分散物、その製造方法および任意所望の支持体のためのラッカー、コーティング、接着剤もしくは結合剤としての（特に剥離性ラッカーとしての）その使用に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

水に分散されたポリウレタンプラスチックは公知であって、たとえばアングバンテ・マクロモレキュラレ・ヘミー、第９８巻（１９８１）、第１３３～１６５頁に記載されてい

10

20

30

40

50

る。水性ラッカーにおけるポリウレタン結合剤はワッサーラック(1992)、ISBN 3-8249-0100-5、第46頁に開示されている。

たとえば可撓性、耐磨耗性、引裂強さ、並びに硬度および強靱性のような優秀な諸性質のため、これらポリウレタンプラスチックはラッカー、コーティング、接着剤および結合剤の各部門にて広範囲の用途に使用することができる。

従来技術の水性ポリウレタン分散物は、揮発性有機化合物(VOC)の放出を減少させる厳格な要求に主として貢献している。しかしながら、従来技術の水性陰イオン型ポリウレタン分散物は一般にまだ高沸点の極性有機溶剤(たとえばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなど)を含有する。これら高沸点成分の添加は製造方法を簡単にする。陰イオン型ポリウレタンプラスチックが水相まで変換されると、高沸点成分は分散物中に残留する。このことは、これら分散物をラッカー、コーティングもしくは接着剤として使用する場合に望ましい。何故なら、有機極性化合物は可塑剤、均展剤および/または凝集剤として作用すると共に分散物の使用範囲を拡大するからである。

【0003】

欠点として、これら高沸点成分はラッカー、コーティングもしくは接着剤として使用する期間にわたり各層から蒸発すると共に、有機極性の高沸点成分はラッカー、コーティングおよび接着層の耐水性を減少させる。

助溶剤を含有する分散物を被覆表面の一時的保護のための剥離性コーティングとして使用する場合、有機極性の高沸点溶剤は被覆表面を損傷するので望ましくない。これら高沸点成分は、コーティングをプラスチックに施す場合にも望ましくない。

たとえば自動車の一時的保護に関する剥離性コーティングは公知である。日本国特許出願JP 05/171 068号はポリブチラル樹脂、可塑剤、レシチン、有機溶剤、非昇華性ヒンダードフェノール、沈降防止剤およびUV吸収剤よりなる剥離性コーティングを記載している。US-A 5,330,788号は、フィルム形成性アクリレートポリマーと表面活性化合物とを含有する水性被覆組成物を記載している。

【0004】

被覆組成物はアルカノールアミンおよび「表面活性剤」、すなわち表面活性物質を含有する。陰イオン型燐酸エステルが「表面活性剤」として添加される。アルカノールアミン、表面活性化合物およびキレート形成剤の水性濃厚物がストリッピング剤として使用される。ストリップされたコーティング廃棄物の行方については情報が無い。石チップングに対し自動車を保護するための自動車被覆法も記載されている。この方法に使用されるコーティングはイソプロパノール、トルエン、酢酸エチルの混液に溶解されたポリウレタンコーティング(詳細には記載されていない)である。損傷するとラッカーは剥離することがあり、自動車部品は被覆溶液にて再被覆される。

被覆物品もしくは未被覆物品を一時的に保護するための従来記載された方法は重大な欠点を伴う。一方においては、被覆表面に対し悪影響を与えうる有機溶剤がラッカー樹脂につき使用される。他方においては、ストリッピング剤が使用され、その或る種のものは強塩基性化合物を含有する。剥離されたラッカーの行方については情報が無い。

リサイクル可能な剥離性コーティングについては従来知られていない。たとえば自動車の外部を保護するための水性の剥離性コーティングにつき自動車産業の要望をここに挙げる事ができる。ワックス系の外部保護剤は各国において環境保護の理由からもはや許容しえない。

【0005】

剥離性コーティングから現在要求される性能は、コーティングが水性系であると共に助溶剤フリーとすべき点である。被覆溶液もしくは分散液は浸漬、ナイフ被覆、流延、刷毛塗りおよび噴霧(エアレスおよび静電)によって塗布できなければならない。

20~80におけるその後の乾燥は均質フィルムを与えなければならない。このフィルムは耐水性、透明、引裂耐性、UV耐性、温度耐性、沈澱(有機もしくは無機物質)に対する耐性としなければならず、さらに支持体に対し付着すると共に剥離により容易に除去できなければならない。コーティングは適する方法により再使用できなければならない。

10

20

30

40

50

従来公知の方法、処理およびコーティングはこれら要件の全てを満たすことはできない。したがって、本発明による水性ポリウレタン - ポリ尿素分散物がこれら要件の全てを満たすことは、特にポリウレタンコーティングがたとえばEP - A 634, 431号に開示されたような良好な付着特性を有するコーティングおよび多層コーティングの製造に特に適することが知られているため、驚異的であると考えねばならない。US 4, 139, 674号に記載された側鎖カルボキシル基を有する熱可塑性ポリウレタンは、これらがガラスラミネートの製造にとって理想的であるよう強力にガラスに接着する。

【0006】

したがって、本発明によるポリウレタン - 尿素が或る種の乾燥条件を維持すれば上記特徴を示さないことは特に驚異的かつ予想外である。

アンゲバンテ・マクロモレキュラレ・ヘミー、第98巻(1981)、第133~165頁に記載された水性ポリウレタン分散物が剥離性コーティングであることは開示されていない。EP - A 669, 352号、EP - A 407, 798号、EP - A 427, 979号およびEP - A 269, 972号は最も近縁の従来技術である。EP - A 269, 972号は、水に対し可溶性もしくは分散性であって末端もしくは側鎖配置されたポリエーテル鎖に存在する0.5~30重量%の酸化エチレン単位と固形物100g当たり0.1~120ミリ当量のカルボキシレート基とを含有するポリウレタンを記載している。この方法の生成物は繊維、皮、紙などを被覆するのに適する。これらは剥離性コーティングには適していない。何故なら、これらが極めて強力に支持体に付着すると共に水に露出されると膨潤するからである。これは、固形物中に親水性ポリエーテル鎖を含有する全てのポリウレタン分散物につき共通の欠点である。US - A 3, 412, 054号は、水に対する希釈性が制限されると共に助溶剤の存在を必要とするポリウレタン分散物を記載している。

【0007】

EP - A 427, 979号に記載された生成物はたとえば付着性および耐候性のような極めて良好な被覆性を有するが、その親水性の一官能性ポリエーテル鎖の含有量に基づき剥離性コーティングとして使用するには適していない。

EP - A 407, 798号は、ポリウレタンの水性分散物の製造方法および任意所望の支持体に対する被覆組成物としての使用を記載している。トリアルキルアンモニウム化合物がこの方法に使用されて、イソシアネート基およびアンモニアが反応するのを防止する。この方法は面倒であると共に、未置換のアンモニウムイオンの他に生成物はトリアルキルアンモニウム対イオンをも含有する。

DE - A 4, 343, 895号は、未中和のカルボキシル基および末端NCO基を有するプレポリマーをアンモニアと反応させ、次いでこれらを水中に分散させることによるポリウレタン分散物の製造方法を記載している。アンモニアは炭酸アンモニウムとして化学結合型で使用する。その実施例には、N - メチルピロリドンを助溶剤として使用することが開示されている。これら生成物は、好ましくはメラミン樹脂と架橋したコーティングを固体表面につき製造すべく使用される。これら生成物は、助溶剤としてのNMPの存在に基づき、およびこれらが架橋剤なしには剥離性フィルムを形成しないため、剥離性コーティングとしては適していない。

【0008】

EP - A 669, 352号は、良好な機械的フィルム特性および付着性を有する「ソフト感触」のコーティングを記載している。その実施例には、この方法の生成物が約2~3%の有機溶剤(特にNMP)の含有量を有することが開示されている。溶剤を含有する水性ポリウレタン樹脂は、これらが保護を意図する被覆層を浸蝕するため、剥離性コーティングとして不適当である。

少なくとも部分的にアンモニアにより中和され、他の親水性基および剥離されたコーティングシートを含有せず、或いは水性分散物までリサイクルするような側鎖カルボキシル基を有するポリウレタン - 尿素の溶剤フリーの水性分散物については従来記載されていない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は機械的性質、耐候性、耐光性、透明性、温度耐性、引裂強さ、伸び率、耐水性および沈澱（有機もしくは無機物質）に対する耐性、およびリサイクル性に関する要件を満たすコーティングおよび接着剤を与えるべく使用しうる陰イオン型ポリウレタンプラスチックを提供することにある。

驚くことに今回、ポリマーに結合した塩の基の種類および分散されたポリマー粒子の平均粒子寸法が欠点なしの層を形成させるのに重要であることが突き止められた。本発明による方法は、これらパラメータにより当業者が安定な陰イオン型の溶剤フリーのポリウレタン分散物を再現性よく得ると共に欠点なしのコーティングを特に工業被覆ラインで製造することを可能にする。

10

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、耐光性コーティングを作成するのに適すると共にポリウレタン - 尿素の助溶剤フリーの水性陰イオン型分散物を有する被覆組成物において、その固形含有物が、少なくとも部分的に塩型で存在している、

- (a) (i) 2 0 ~ 6 0 重量 % の脂肪族および / または脂環式ジイソシアネート、
- (ii) 2 0 ~ 8 0 重量 % の 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有するマクロジオールおよびその混合物、
- (iii) 2 ~ 1 2 重量 % の 2 , 2 - ビス - (ヒドロキシメチル) アルカンモノカルボン酸、好ましくは 2 , 2 - ジメチルロールプロピオン酸、
- (iv) 0 ~ 1 5 重量 % の 6 2 ~ 4 0 0 の分子量を有するジオール、および
- (v) 0 ~ 1 0 重量 % の 3 2 ~ 3 5 0 の分子量を有する連鎖停止剤としての一官能性アルコール

20

から作成された N C O プレポリマーと、

- (b) 0 ~ 1 5 重量 % の 6 0 ~ 3 0 0 の範囲の分子量を有する連鎖延長剤としてのジアミン、
- (c) 0 ~ 1 0 重量 % のモノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアよりなる群から選択される連鎖停止剤、
- (d) 0 ~ 3 重量 % の水、および
- (e) 0 . 1 ~ 1 0 重量 % の中和剤

30

との反応生成物（上記 % の合計は 1 0 0 % である）を含有し、ただしプレポリマー（ a ）の N C O 含有量が理論値の 6 5 ~ 8 5 % 、好ましくは 7 5 ~ 8 0 % であることを特徴とする被覆組成物に関するものである。

【 0 0 1 1 】

さらに本発明は、水性ポリウレタン - 尿素分散物を任意所望の支持体に施すと共にコーティングを 1 5 0 までの温度にて乾燥させることにより作成される耐光性コーティングにも関するものである。

【 0 0 1 2 】

さらに本発明は、

40

(I) N C O プレポリマー（ a ）を、必要に応じ 5 0 ~ 1 0 0 の沸点範囲を有する不活性溶剤の存在下に

- (i) 2 0 ~ 6 0 重量 % の脂肪族および / または脂環式ジイソシアネート、
- (ii) 2 0 ~ 8 0 重量 % の 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有するマクロジオールおよびその混合物、
- (iii) 2 ~ 1 2 重量 % の 2 , 2 - ビス - (ヒドロキシメチル) アルカンモノカルボン酸、好ましくは 2 , 2 - ジメチルロールプロピオン酸、
- (iv) 0 ~ 1 5 重量 % の 6 2 ~ 4 0 0 の分子量を有するジオール、
- (v) 0 ~ 1 0 重量 % の 3 2 ~ 3 5 0 の分子量を有する連鎖停止剤としての一官能性アルコール

50

を50～150の温度にて反応させることにより作成し、

(II) 次いでプレポリマーのNCO基を、

(b) 0～15重量%の60～300の範囲の分子量を有する連鎖延長剤としてのジアミン、

(c) 0～10重量%のモノアミン、アルカノールアミンおよびアンモニアよりなる群から選択される連鎖停止剤、および

(d) 固形分に対し0～3重量%

と反応させ[ここで(b)、(c)および(d)は一緒にまたは任意所望の順序で添加する]、

(III) 0.1～10重量%の中和剤および追加水を添加する

10

各工程からなり、ただしプレポリマー(a)のNCO含有量が理論値の65～85%、好ましくは75～80%であり、反応を行った後に溶剤(好ましくはアセトン)を必要に応じ減圧下で蒸留により除去することを特徴とする陰イオン型ポリウレタン分散物の製造方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明による水性分散物は自動車、鋼材およびアルミニウム支持体、ガラスおよびプラスチックシート、並びに他の任意所望の支持体を浸漬、ナイフ被覆、流延、噴霧、刷毛塗りおよび/次いで20～100、好ましくは20～80での乾燥により一時的に保護するためのリサイクル可能な剥離性コーティングとして施される。

20

これらコーティングは耐水性、透明、引裂耐性、UV耐性、温度耐性および沈澱(有機もしくは無機物質)に対する耐性であって、支持体に対し良好に付着するが剥離により容易に除去することができる。

さらに本発明による使用されかつ剥離されたコーティング層は、これらを事前の清浄の後の機械的微粉碎、アセトンと水と中和剤(好ましくはアンモニア)とに対する溶解(必要に応じ加熱を伴う)および必要に応じ減圧下での蒸留によるアセトンの除去によって再使用することもできる。回収された剥離性コーティングは、水性分散物として再使用すべく得られる。

【0014】

ポリウレタン-尿素分散物の製造方法は公知であって、たとえばD・ジエテリッチ、アングバンテ・ヘミー、第82巻、第53頁(1970)に記載されている。溶剤フリーの分散物はたとえばEP-A 735,069号に記載されている。ここに記載された方法はジメチロール酪酸の使用に限定される。その全説明は、ジメチロールプロピオン酸をEP-A 735,069号の方法には使用しえないことを示している。ジメチロール酪酸は工業的に利用しえない。

30

記載された従来技術の方法を用いれば、溶剤フリーのリサイクル可能な剥離性コーティングに課せられた要件を満たすポリウレタン-尿素分散物を製造することができない。驚くことに、これら目的は公知の各成分を所定量で使用するにより、特に以下説明する製造法を用いることにより達成することができた。

全く驚くことに、プレポリマー段階にて確立されたNCO含有量が理論含有量でなく、寧ろ理論含有量の65～85%の含有量であれば、ポリウレタン-尿素分散物から常に優秀な耐候性コーティングが得られることが判明した。このことは、本発明によるポリウレタン-尿素が連鎖延長反応から再現性よく得られることを意味する。

40

【0015】

成分(a-i)としては脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートが好適に使用される。その例はイソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-シクロヘキサンおよび1-メチル-2,6-ジイソシアナトシクロヘキサン(任意所望の混合比)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび/または1,3-シクロヘキサジイソシアネートを包含する。少量の芳香族ジイソシアネート、たとえば2,4-および2,6-トルエン

50

ジイソシアネートまたは 2, 4' - および 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートを使用することもできる。

成分 (a - i i) としては 500 ~ 10,000 の数平均分子量を有するマクロジオールが使用される。これらマクロジオールは好ましくは、ジカルボン酸を必要に応じ公知のエステル化触媒の存在下に好ましくは 140 ~ 240 の温度における溶融もしくは共沸縮合によりジオールと反応させて得られるポリエステルジオールである。

【0016】

適する酸もしくは酸無水物の例はアジピン酸、コハク酸（無水物）、マレイン酸（無水物）、セバシン酸、アゼライン酸、各種の市販の飽和（水素化）または不飽和型におけるダイマー脂肪酸、フタル酸（無水物）、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸（無水物）、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸（無水物）を包含する。適するジオールは市販のジオール、たとえばエチレングリコール、1, 2 - および 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - および 1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサングジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、またはこれらジオールの混合物を包含する。好適ポリエステルジオールはアジピン酸、ヘキサングジオールおよびネオペンチルグリコールからなる。

ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ヒドロキシポリテトラヒドロフランおよび酸化プロピレンに基づくヒドロキシポリエーテルも適している。

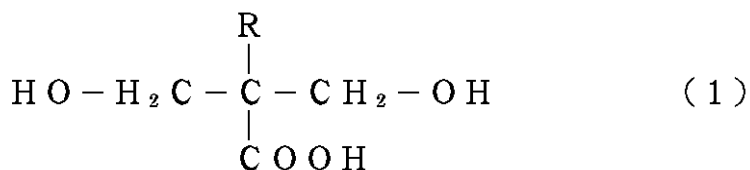
たとえば炭酸誘導体（たとえばジフェニルカーボネートもしくはホスゲン）を上記種類のアルコール（好ましくはジオール）と反応させることにより、適するポリカーボネートジオールが得られる。

末端基分析により決定しうるこれらポリオールの数平均分子量は 500 ~ 10,000、好ましくは 700 ~ 4000、より好ましくは 1000 ~ 2500 である。

【0017】

好適出発成分 (a - i i i) は全部で 5 ~ 8 個の炭素原子を有する 2, 2 - ビス - (ヒドロキシメチル) - アルカンモノカルボン酸から選択され、これは式 (I)

【化 1】



[式中、R は 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル残基を示す]

に対応する。2, 2 - ジメチロールプロピオン酸が特に好適である。

【0018】

成分 (a - i v) は 62 ~ 400 の分子量を有する短鎖ジオールから選択される。その例はポリエステルジオールの製造につき上記したものを包含する。1, 4 - ブタンジオールが特に好適である。

成分 (a - v) はメタノール、エタノール、ブタノール、ヘサノール、2 - エチルヘキサノール、オクタノールおよびドデカノール、並びに 32 ~ 350 の分子量を有する任意所望のアルコールから選択される。

少なくとも 2 個のイソシアネート反応性アミノ基を有する脂肪族および / または脂環式化合物を成分 (b) として使用することができる。その例はエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、p - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタンおよび 4, 4' - ジアミノ - 3, 3 - ジメチルジシクロヘキシルメタンを包含する。

【0019】

成分 (c) はアンモニア、一官能性アミン、たとえばメチル - 、エチル - 、n - プロピル - 、イソプロピル - アミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、

10

20

30

40

50

ジブチルアミン、並びにアミノアルコール、たとえばエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびプロパノールアミンから選択される。

中和剤 (e) はアンモニア、N - メチルモルホリン、ジメチルイソプロパノールアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、トリプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンおよびその混合物から選択される。

好適具体例においては、成分 (a - i) と (a - i i) と (a - i i i) とを反応器中へ導入すると共に、無水条件下で 50 ~ 150 、好ましくは 50 ~ 110 の温度にて反応させる。次いで反応物を冷却すると共に、標準的な工業用アセトンおよび 62 ~ 400 の分子量を有する短鎖ジオール (i v) 、並び必要に応じ一官能性アルコール (v) を添加し、混合物をその N C O 含有量が理論値の 65 ~ 85 % に低下するまで加熱する。N C O プレポリマーがこのように製造される。

10

【 0020 】

次いでプレポリマー混合物をさらにアセトンで希釈すると共に、計算量のジアミンと連鎖停止剤との混合物 (水中に溶解) と合する。このようにして、残留 N C O 基の 90 % までが連鎖延長剤、ジアミンおよび連鎖停止剤と反応する。次いで残留イソシアネート基を存在する水と反応させて、本発明によるポリウレタン - 尿素を生成させる。

ポリマー合成反応は好ましくは触媒を用いずに行われるが、公知のポリウレタン触媒 (たとえばトリエチルアミンのような第三アミン、たとえばオクタン酸錫 (I I) もしくはジラウリン酸錫のような錫化合物、並びに他の一般的に使用される触媒) を使用することも可能である。

20

N C O がもはや検出されなくなれば (I R 監視) 、計算量の中和剤 (好ましくはアンモニア溶液) を混合物に添加して、存在するカルボキシル基の 50 ~ 60 % がアンモニアにより中和されるようにする。

【 0021 】

所望の固形物濃度は水の添加に続く蒸留でのアセトンの除去により得られる。本発明の方法を用いて得られるポリウレタン - 尿素分散物は水中 20 ~ 60 重量 % 、好ましくは 30 ~ 40 % の固形物含有量を有する。平均粒子直径は 20 ~ 1000 nm 、好ましくは 50 ~ 500 nm である。

本発明による白色の貯蔵安定性ポリウレタン - 尿素分散物の pH 値は 6 ~ 9 である。20 ~ 100 、好ましくは 20 ~ 80 にて物理的に乾燥させた後、本発明によるポリ尿素分散物は透明な高光沢のコーティングをもたらす、これは UV 耐性、温度耐性 (- 35 ~ 80) 、沈澱 (有機もしくは無機物質) に対する耐性を有すると共に良好に付着するが、剥離によって良好に除去することもできる。コーティング層の引裂強さおよび伸び率は合理的に高い。

30

被覆化学から公知の添加剤、たとえば顔料、光安定化剤、沈降防止剤、増粘剤、表面活性化合物、消泡剤などを被覆組成物の処方に使用することができる。

【 0022 】

これら被覆組成物は慣用の被覆技術法を用い浸漬、ナイフ被覆、流延、噴霧、刷毛塗りもしくはローラ塗布によって施される。これらは自動車、鋼材およびアルミニウムの型材、ガラスおよびプラスチックシートまたは物品を一時的に保護するための剥離性コーティングとして使用される。被覆組成物が施された後、被覆物品を室温または 100 までの高められた温度にて乾燥させる。

40

本発明によるポリウレタン - 尿素分散物を 140 ~ 150 にて 30 分間まで乾燥させれば、支持体に強力に付着するコーティングが得られる。勿論、150 より高い乾燥温度も可能であるが、このような高温の使用は一般に不経済である。

使用されかつ剥離されたコーティング層のリサイクルは極めて簡単である。必要に応じ事前に清浄した後、剥離されたコーティング層を機械的に微粉碎し、反応容器内でアセトンに溶解させ (必要に応じ加熱を伴う) 、次いで必要に応じ溶解後に濾過し、計算量の中和剤 (好ましくはアンモニア) と合し、所要のポリウレタン - 尿素分散物の所望固形物含有量ま

50

で水により希釈し、アセトンを必要に応じ減圧下で蒸留除去する。

【0023】

【実施例】

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに説明し、ここで部数および%は特記しない限り全て重量による。

【0024】

実施例 1

アジピン酸、並びに 1, 6 - ヘキサンジオールおよびネオペンチルグリコール (0.65 : 0.35 のモル比) から作成されると共に 1700 の数平均分子量と 2% ヒドロキシル含有量とを有する 170 g (0.1 モル) のポリエステルを反応容器内で 120 およ
10
び 10 ミリバールにて 30 分間にわたり攪拌しながら脱水した。13.4 g (0.1 モル) のジメチロールプロピオン酸と 111 g (0.5 モル) のイソホロンジイソシアネートとを次いで窒素下に導入した。110 にて 1 時間の反応時間の後、混合物を 60 まで冷却し、100 g のアセトンに溶解させた。18 g (0.2 モル) の 1, 4 - ブタンジオールを添加した後、攪拌を NCO 含有量が 1.60% (理論値: 2.04%) になるまで 50 にて 22 時間続け、次いで混合物を 500 g のアセトンで希釈した。10.6 g (0.062 モル) のイソホロンジアミンと 1.07 g (0.016 モル) の 25% アンモニア溶液と 60 g の水とを含有する混合物を NCO プレポリマーに 50 にて添加した。次いで攪拌を 50 にて 5 時間続けた。この混合物を 3.4 g (0.05 モル) の 25%
20
アンモニア溶液で中和し、450 g の水で分散させた。アセトンで 50 および 150 ミリバールにて除去し、39.2% の固形物含有量と 263 nm の平均粒子寸法とを有する白色分散物を得た。中和の程度は 50% であり、塩含有量は固形物 1 kg 当たり 0.15 モルであった。

【0025】

実施例 2

実施例 1 を反復したが、ただしアンモニアの代わりに中和剤として 3.56 g (0.04 モル) のジメチルエタノールアミンを用いた。アセトン除去した後、35% の固形物含有量と 309 nm の平均粒子寸法とを有する白色分散物が得られた。中和の程度は 40% であり、塩含有量は固形物 1 kg 当たり 0.12 モルであった。

【0026】

実施例 3

実施例 1 を反復したが、ただし中和は 4.08 g (0.06 モル) の 25% アンモニア溶液を用いて行い、ポリウレタン - 尿素混合物を 680 g の水で分散させた。アセトン除去した後、31.4% の固形物含有量と 183 nm の平均粒子寸法とを有する白色分散物が得られた。中和の程度は 60% であり、塩含有量は固形物 1 kg 当たり 0.18 モルであった。

【0027】

実施例 4

アジピン酸、並びに 1, 2 - ヘキサンジオールおよび 1, 4 - ブタンジオール (0.69 : 0.31 のモル比) から作成されると共に 1961 の数平均分子量と 1.73% ヒドロ
40
キシル基含有量とを有する 245.1 g (0.125 モル) のポリエステルを反応容器内で 30 分間にわたり 120 および 10 ミリバールにて脱水した。16.75 g (0.125 モル) のジメチロールプロピオン酸と 131 g (0.5 モル) のジシクロヘキシルメタン 4, 4 - ジイソシアネートとを次いで窒素下に導入した。110 にて 1 時間の反応時間の後、混合物を 80 まで冷却し、250 g の 2 - ブタノンに溶解させた。11.25 g (0.125 モル) の 1, 4 - ブタンジオールを添加した後、攪拌を NCO 含有量が 1.28% (理論値: 1.60%) になるまで 80 にて 12 時間続け、次いで混合物を 500 g のアセトンで 50 にて希釈した。17 g (0.1 モル) のイソホロンジアミンと 1.7 g (0.025 モル) の 25% アンモニア溶液と 100 g の水とを含有する混合物を NCO プレポリマーに 50 にて添加した。次いで攪拌を 50 にて 1 時間続けた
50

。この混合物を 4.45 g (0.05 モル) のジメチルエタノールアミンで中和し、530 g の水で分散させた。有機溶剤を 50 および 100 ミリバールにて除去した後、38.7 % の固形物含有量と 480 nm の平均粒子寸法とを有する白色分散物が得られた。中和の程度は 40 % であり、塩含有量は固形物 1 kg 当たり 0.12 モルであった。

【0028】

実施例 5

実施例 1 からの 170 g (0.1 モル) のポリエステルを反応容器内で 30 分間にわたり 120 および 10 ミリバールにて攪拌しながら脱水した。13.4 g (0.1 モル) のジメチロールプロピオン酸と 111 g (0.5 モル) のイソホロンジイソシアネートとを次いで窒素下で導入した。110 にて 1 時間の反応時間の後、混合物を 60 まで冷却し、100 g のアセトンに溶解させた。18 g (0.2 モル) の 1,4-ブタンジオールを添加した後、攪拌を NCO 含有量が 1.62 % (理論値: 2.04 %) になるまで 50 にて 21 時間続け、次いで混合物を 500 g のアセトンで希釈した。1.09 g (0.016 モル) の 25 % アンモニア溶液と 60 g の水とを含有する混合物を NCO プレポリマーに 50 にて添加し、攪拌を 50 にて 21 時間続けた。この混合物を 3.4 g (0.05 モル) の 25 % アンモニア溶液で中和し、450 g の水で分散させた。アセトンを 50 および 150 ミリバールで除去した後、39.8 % の固形物含有量と 210 nm の平均粒子寸法とを有する白色分散物が得られた。

中和の程度は 50 % であり、塩含有量は固形物 1 kg 当たり 0.16 モルであった。

【0029】

実施例 6: コーティングを作成するための水性陰イオン型ポリウレタン-尿素分散物の使用
99.5 g の実施例 1 の生成物を 0.5 g の支持体濡らし用の流動促進添加剤 (ByK-ヘミー GmbH、ウェーゼルからの ByK 346 Lft) と一緒に均質攪拌すると共に、蒸留水により 23 にて DIN 4 mm カップで 30 秒間の排液時間まで希釈した。

【0030】

実施例 7: コーティングを作成するための水性陰イオン型ポリウレタン分散物の使用
99.5 g の実施例 2 の生成物を 0.5 g の支持体濡らし用の流動促進添加剤 (ByK-ヘミー GmbH、ウェーゼルからの ByK 346 Lft) と一緒に均質攪拌すると共に、蒸留水により 23 にて DIN 4 mm カップで 30 秒間の排液時間まで希釈した。

【0031】

剥離性被覆分散物の使用

実施例 6 および 7 からの剥離性被覆分散物を、1.5 mm 直径のノズルと 3 バールの噴霧圧力とを有する慣用の被覆ガンにより各種の試験支持体 (たとえば自動車工業からの公知の 2-成分 PUR 透明コートで予備被覆された金属シート) に対し 160 ~ 300 μm の湿潤フィルム厚さまで約 23 にて 50 ~ 65 の相対湿度で噴霧した。

【0032】

乾燥

湿潤フィルムを 50 ~ 65 の相対湿度および約 23 にて約 5 分間にわたりフラッシュさせ、次いで新鮮空気オープン内で 80 にて 10 分間にわたり乾燥させた。これは 50 ~ 70 μm の乾燥フィルムをもたらした。

【0033】

10

20

30

40

実施例6および7からのコーティング特性

	実施例6	実施例7	
キセノテスト、ヘラウスDIN 53231、方法D（17：3、 螺旋通路）	>250時間 耐性	>250時間 耐性	
縮合水分試験 DIN 50017KK	>250時間 耐性	>250時間 耐性	10
MB薬品試験 30分間36～75℃	実施例6および7		
樹木樹脂	（自動車）コーティングに対し75℃にて 1時間後に損傷なし		20
パンクレアチン	（自動車）コーティングに対し75℃にて 1時間後に損傷なし		
1%硫酸	（自動車）コーティングに対し58℃にて 1時間後に損傷なし		30
FMA試験 （ガソリンに対する10分間の 露出に続く綿ウールでの押打	（自動車）コーティングに対し1時間後に 損傷なし		

【0034】

実施例8（リサイクル）

実施例2の水性ポリウレタン-尿素分散物から製造された剥離性コーティング膜の塩含有量を滴定法で測定した。実測値は0.11モル/フィルム1kgであった。130gのフィルムを300gのアセトンに溶解させると共に0.36gのジメチルエタノールアミンを添加した後、混合物を300gの水で分散させた。アセトンを除去した後、分散物は31.2%の固形物含有量と46%の中和程度とを有した。塩含有量は0.14モル/固体樹脂1kgであり、平均粒子寸法は160nmであった。ナイフ被覆により施こすと共に80で乾燥した200μmのフィルムは透明かつ光沢があり、欠点がなく、しかも最初のフィルムと同様に容易に剥離することができる。

【0035】

比較例

170g（0.1モル）の実施例1のポリエステルを反応容器内で120 および10ミ 50

リバールにて30分間にわたり攪拌しながら脱水させた。13.4g(0.1モル)のジメチロールプロピオン酸と111g(0.5モル)のイソホロンジイソシアネートとを窒素下で導入した。110℃にて1時間の反応時間の後、混合物を60℃まで冷却し、100gのアセトンに溶解させた。18g(0.2モル)の1,4-ブタンジオールを添加した後、混合物をNCO含有量が1.95%(理論値:2.04%)になるまで50℃にてさらに6時間にわたり攪拌し、500gのアセトンで希釈した。10.6g(0.062モル)のイソホロンジアミンと1.07g(0.016モル)の25%アンモニア溶液と60gの水との混合物をNCOプレポリマーに50℃にて添加した。次いで混合物を50℃にて5時間にわたり攪拌し、3.4g(0.05モル)の25%アンモニア溶液で中和し、450gの水で分散させた。

10

【0036】

アセトンを50℃および150ミリバールにて除去した後、粗大な分散物が得られて貯蔵に際し沈降した。

試験を反復したが、ただしNCOプレポリマーにつきNCO含有量を1.98%のNCOにすると共に、中和を4.08g(0.06モル)の25%アンモニア溶液で行った。このようにして得られた分散物は微細であって沈降しなかった。

室温および80℃で乾燥させたこの分散物から製造されたフィルムは亀裂を示し、均質でなかった。

追加実施例(実施例1および比較例におけると同じ組成)において、2.04%の計算NCO含有量より極く僅か低いNCO値にて再現性はもはや得られないことが判明した。

20

【0037】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく多くの改変をなしうるものが当業者には了解されよう。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/65 (2006.01) C 0 8 G 18/65 B

- (72)発明者 ホルスト・グルットマン
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、ヤコブ - カイザー - シュトラーセ 3
- (72)発明者 ホルガー・キャツセルマン
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 3 1 7 マクマレイ、クラブヴュー・ドライヴ 2 2 1
- (72)発明者 ヘイノ・ミユラー
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 7 レーフェルクーゼン、ウイルヘルム - ロイシュナー - シュト
ラーセ 1 7
- (72)発明者 ヨアヒム・ペッツォルト
ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 8 9 モンヘイム、アルフレッド - デルブ - シュトラーセ 4
- (72)発明者 マンフレッド・ボツク
ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、ハイドンシュトラーセ 1 8

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平 7 - 2 6 8 2 4 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 0 5 1 6 8 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 8 5 7 0 7 (J P , A)
特開平 5 - 6 5 2 7 (J P , A)
特開平 5 - 1 7 6 8 2 (J P , A)
特開平 8 - 3 2 5 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09D 175/00-175/16
C09D 5/20