

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3972409号  
(P3972409)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int. Cl.		F I	
CO9D 175/08	(2006.01)	CO9D 175/08	
CO9D 183/08	(2006.01)	CO9D 183/08	
CO8G 18/48	(2006.01)	CO8G 18/48	Z
CO8G 18/61	(2006.01)	CO8G 18/61	
CO8G 18/77	(2006.01)	CO8G 18/77	Z

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平9-148539	(73) 特許権者	000002071
(22) 出願日	平成9年5月22日(1997.5.22)		チッソ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-324731		大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(43) 公開日	平成10年12月8日(1998.12.8)	(74) 代理人	100083688
審査請求日	平成16年2月24日(2004.2.24)		弁理士 高畑 靖世
		(72) 発明者	阿山 亨一
			熊本県水俣市築地4番218号
		審査官	松浦 新司
		(56) 参考文献	特開平02-286757 (JP, A)
			特開平02-286759 (JP, A)
			特開平02-286760 (JP, A)
			特開平01-275674 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング樹脂組成物、及びその硬化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に1個の水酸基を持つポリオキシアルキレンとの反応生成物に、水酸基含有樹脂を混合してなることを特徴とするコーティング樹脂組成物。

【請求項2】

ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に1個の水酸基を持つポリオキシアルキレンとの反応生成物に、水酸基含有樹脂と、ポリイソシアネートとを混合してなることを特徴とするコーティング樹脂組成物。

【請求項3】

ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に1個の水酸基を持つポリオキシアルキレンとの反応生成物に、更に水酸基含有樹脂を反応させて得られる反応生成物を含有することを特徴とするコーティング樹脂組成物。

【請求項4】

ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に1個の水酸基を持つポリオキシアルキレンとの反応生成物に、更に水酸基含有樹脂を反応させて得られる反応生成物と、ポリイソシアネートとを混合してなることを特徴とするコーティング樹脂組成物。

10

20

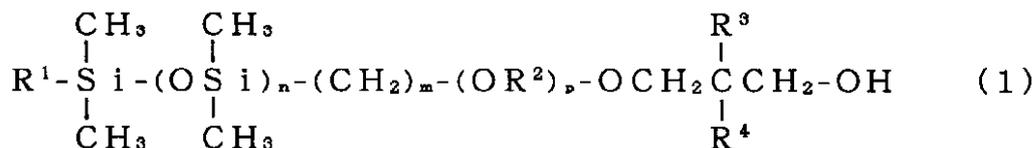
## 【請求項5】

ポリウレタン樹脂誘導体が、(A)一端側にアルキル基を有し、他端側に2個の水酸基を有するポリジメチルシロキサンと、(B)分子中に2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとを必須成分として反応させてなるものである請求項1乃至4のいずれかに記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項6】

(A)のポリジメチルシロキサンが、下記一般式(1)

## 【化1】



10

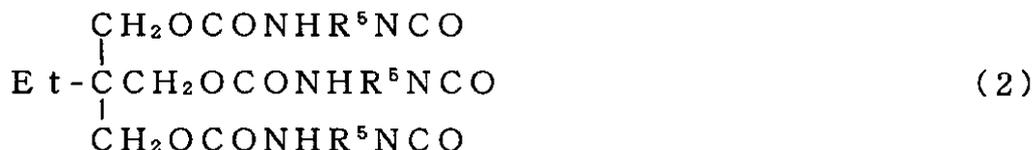
(但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1~4のアルキル基； $\text{R}^2$ はエチレン基又はプロピレン基； $\text{R}^3$ は水素、メチル基またはエチル基； $\text{R}^4$ はヒドロキシル基またはメチロール基； $n$ は0~100の整数； $p$ は0~100の整数； $m$ は2~9の整数である。)

で示されるポリジメチルシロキサンである請求項5に記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項7】

(B)のポリイソシアネートが、下記一般式(2)

## 【化2】



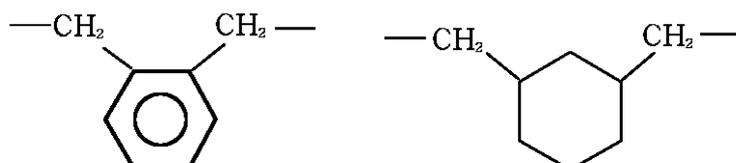
20

(但し、Etはエチル基； $\text{R}^5$ は $-(\text{CH}_2)_6-$ または

## 【化3】



30



40

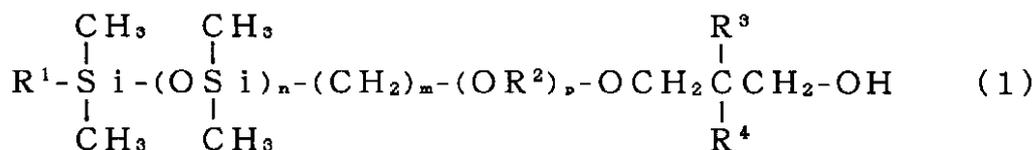
である。)

で示されるポリイソシアネートである請求項5又は6に記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項8】

ポリウレタン樹脂誘導体が、下記一般式(1)

## 【化4】

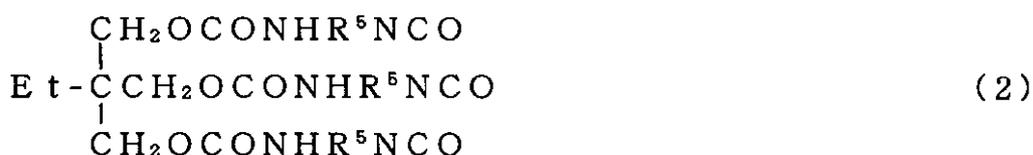


(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基； $R^2$ はエチレン基又はプロピレン基； $R^3$ は水素、メチル基またはエチル基； $R^4$ はヒドロキシル基またはメチロール基； $n$ は0～100の整数； $p$ は0～100の整数； $m$ は2～9の整数である。)

で示されるポリジメチルシロキサンと、

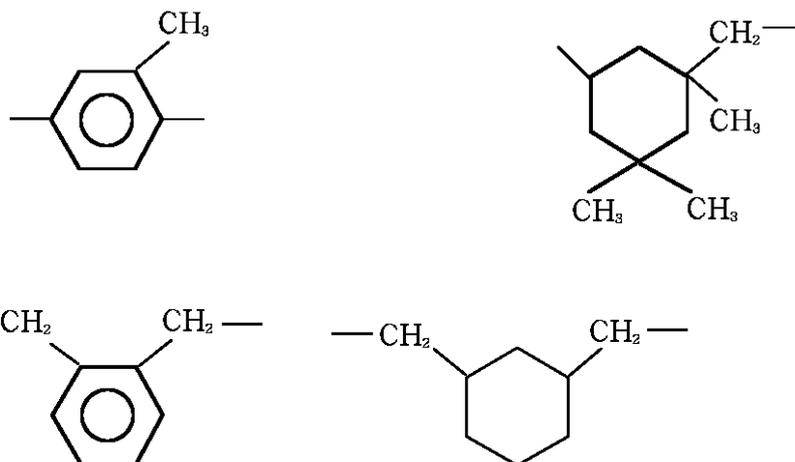
下記一般式(2)

## 【化5】



(但し、 $Et$ はエチル基； $R^5$ は $-(CH_2)_6-$ または

## 【化6】



である。)

で示されるポリイソシアネートとを、1.4:1～1:10のモル比で反応させてなるものである請求項1乃至4のいずれかに記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項9】

水酸基含有樹脂が、アクリルポリオール、フッ素含有ポリオール、ポリオキシアリケン、ポリエステルポリオール、またはポリビニルアルコール、若しくはこれらの2以上の混合物である請求項1乃至8のいずれかに記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項10】

水酸基含有樹脂とポリウレタン樹脂誘導体との反応におけるこれらの配合比が、水酸基含有樹脂中の水酸基に対してポリウレタン樹脂誘導体中のイソシアネート基が0.1～10mol%の比率で反応させる請求項1乃至9のいずれかに記載のコーティング樹脂組成物。

## 【請求項11】

請求項1又は3に記載のコーティング樹脂組成物に、一分子当たり2以上のイソシアネ

10

20

30

40

50

ート基を有するポリイソシアネートを添加して架橋させることを特徴とするコーティング樹脂組成物の硬化方法。

【請求項 1 2】

コーティング樹脂組成物とポリイソシアネートとの配合量が、コーティング樹脂組成物中の水酸基 1 mol に対してポリイソシアネート中のイソシアネート基が 0.3 ~ 2.0 mol である請求項 1 1 に記載のコーティング樹脂組成物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は優れた離型性、滑り性、撥水性等を有する、ジメチルシロキサン変性ウレタンコーティング樹脂組成物に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

分子内に水酸基を有する樹脂は、一般に可撓性、接着性、皮膜形成性、顔料の分散性等が優れているため、塗料用バインダー、インキベース、接着剤、被覆材等の用途に多用されているが、これらの性質に加えて、更に離型性、滑り性、撥水性等を付与することを目的とし、水酸基を有する樹脂にシリコーンを添加することが検討されている。

【0003】

しかし、ジメチルシロキサン等のシリコーンを水酸基を有する樹脂に添加すると、シリコーンと樹脂との相溶性が小さいため、このシリコーンを添加した樹脂を塗布した場合、生成する皮膜が不透明になったり、表面状態が平滑にならない問題がある。さらに、相溶性を改善することができても、シリコーンと前記樹脂とは化学結合されていないので、時間の経過と共にシリコーンがブリードアウトし、初期の目的が達成できなくなる問題がある。 20

【0004】

上記問題を解決し、シリコーンの添加効果を持続させるため、水酸基含有樹脂をシリコーンで化学修飾することも提案されている。即ち、カルボキシル基、エポキシ基等の水酸基と反応する有機官能基を有する反応性シリコーンを用いて、樹脂中の水酸基にシリコーンをグラフトするものである。しかし、この方法は反応性が低いため、未反応のシリコーンが反応混合物中に多量に残り、実用的ではない。 30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記問題を解決するため種々検討した結果、ポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、水酸基含有樹脂とを反応させると、これらが共重合し、結果的に水酸基含有樹脂にポリジメチルシロキサンを組み込むことができ、このようにして得られるコーティング樹脂組成物はポリイソシアネートと容易に反応し、撥水性、離型性、滑り性等に優れたコーティング皮膜を形成することを知得し、本発明を完成するに至ったもので、その目的とするところは、上記問題を解決したコーティング樹脂組成物、及びその硬化方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明は、

〔1〕 ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、水酸基含有樹脂とを反応させてなることを特徴とするコーティング樹脂組成物を提案するもので、

〔2〕 ポリウレタン樹脂誘導体が、(A)一端側にアルキル基を有し、他端側に2個の水酸基を有するポリジメチルシロキサンと、(B)分子中に2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとを必須成分として反応させてなるものであること、

〔3〕 (A)のポリジメチルシロキサンが、下記一般式(1)

【0007】

10

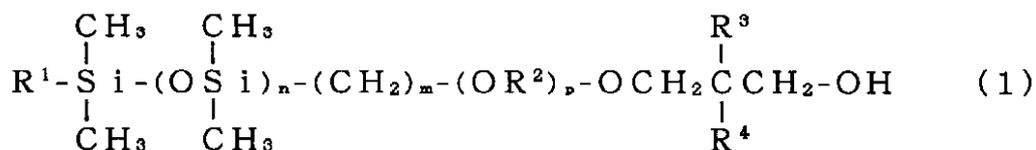
20

30

40

50

【化7】



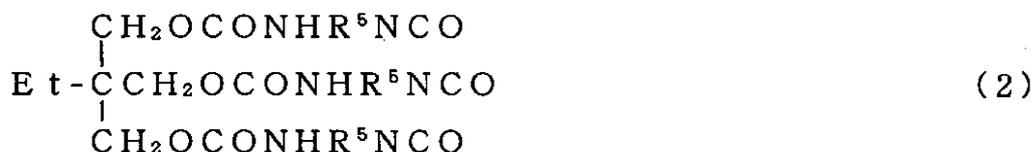
(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基； $R^2$ はエチレン基又はプロピレン基； $R^3$ は水素、メチル基またはエチル基； $R^4$ はヒドロキシル基またはメチロール基； $n$ は0～100の整数； $p$ は0～100の整数； $m$ は2～9の整数である。)

で示されるポリジメチルシロキサンであること、

〔4〕 (B)のポリイソシアネートが、下記一般式(2)

【0008】

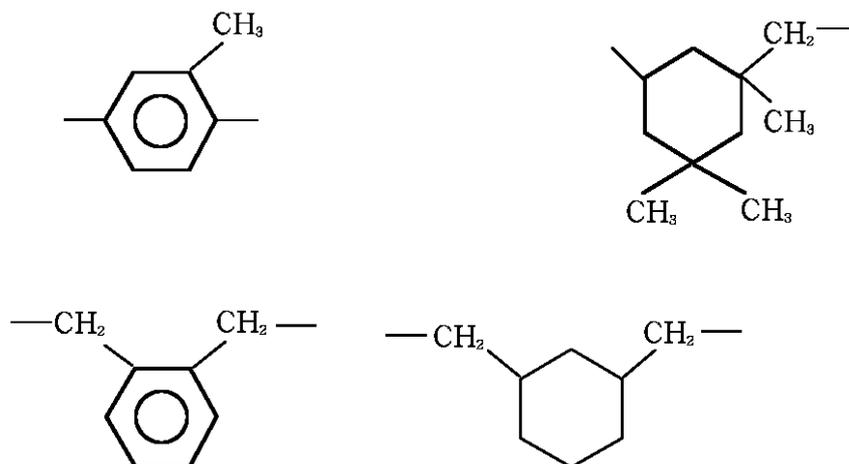
【化8】



(但し、Etはエチル基； $R^5$ は $-(\text{CH}_2)_6-$ または

【0009】

【化9】



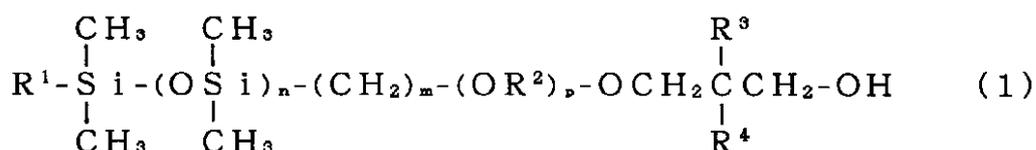
である。)

で示されるポリイソシアネートであること、

〔5〕 ポリウレタン樹脂誘導体が、下記一般式(1)

【0010】

【化10】



10

20

30

40

50

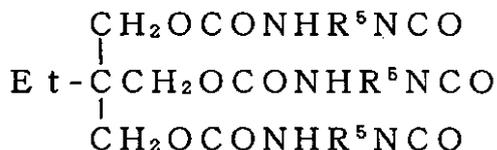
(但し、 $R^1$ は炭素数1～4のアルキル基； $R^2$ はエチレン基又はプロピレン基； $R^3$ は水素、メチル基またはエチル基； $R^4$ はヒドロキシル基またはメチロール基； $n$ は0～100の整数； $p$ は0～100の整数； $m$ は2～9の整数である。)

で示されるポリジメチルシロキサンと、

下記一般式(2)

【0011】

【化11】

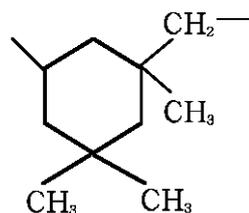
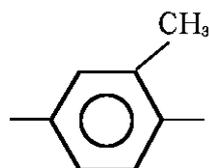


10

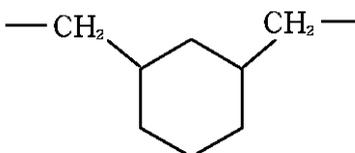
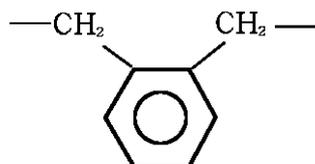
(但し、Etはエチル基； $R^5$ は $-(\text{CH}_2)_6-$ または

【0012】

【化12】



20



30

である。)

で示されるポリイソシアネートとを、1.4：1～1：10のモル比で反応させてなるものであること、

〔7〕 水酸基含有樹脂が、アクリルポリオール、フッ素含有ポリオール、ポリオキシアルキレン、ポリエステルポリオール、またはポリビニルアルコール、若しくはこれらの2以上の混合物であること、

〔8〕 水酸基含有樹脂とポリウレタン樹脂誘導体との反応におけるこれらの配合比が、水酸基含有樹脂中の水酸基に対してポリウレタン樹脂誘導体中のイソシアネート基が0.1～10mol%の比率で反応させることを含む。

【0013】

また本発明は、

〔9〕 上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のコーティング樹脂組成物に、一分子当たり2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートを添加して架橋させることを特徴とするコーティング樹脂組成物の硬化方法であり、

〔10〕 コーティング樹脂組成物とポリイソシアネートとの配合量が、コーティング樹脂組成物中の水酸基1molに対してポリイソシアネート中のイソシアネート基が0.3～2.0molであることを含む。

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

50

## 【発明の実施の形態】

本発明のコーティング樹脂組成物は、ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、水酸基含有樹脂とを反応させることにより得られるものである。

## 【0016】

前記ポリウレタン樹脂誘導体の化学構造は、ポリウレタン分子からなる主鎖と、前記主鎖に結合したポリジメチルシロキサン側鎖と、前記主鎖に結合したイソシアネート基とを主構成とするものである。

## 【0017】

前記ポリウレタン樹脂誘導体は、例えば、(A)一端側にアルキル基を有し、他端側に2個の水酸基を有するポリジメチルシロキサンと、(B)分子中に3以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとを反応させる等の方法により製造できるものである。

## 【0018】

前記ポリウレタン樹脂誘導体は、反応性の高いイソシアネート基を分子内に有するもので、これを利用してポリウレタン樹脂誘導体を種々の官能基を有する化合物で修飾することができ、従ってこのポリウレタン樹脂誘導体が本来有するシリコンとポリウレタンの特性に加えて、更に修飾による特異な性質を付加することができ、より幅広い用途に利用できるものである。

## 【0019】

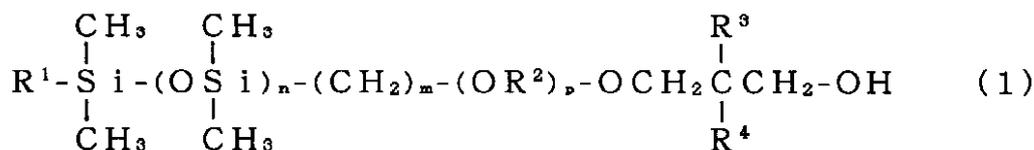
また更に、前記ポリウレタン樹脂誘導体は単独で自己架橋が可能であるので、従来からの用途である塗料、シーラント、接着剤等にも好適に使用できるものである。

## 【0020】

(A)の一端側にアルキル基を有し、他端側に2個の水酸基を有するポリジメチルシロキサンとしては、下記一般式(1)で示すものが好ましい。

## 【0021】

## 【化13】



一般式(1)において、R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基であり、これらの内では特にブチル基が好ましい。

## 【0022】

R<sup>2</sup>はエチレン基又はプロピレン基で、特にエチレン基が好ましい。

## 【0023】

R<sup>3</sup>は水素、メチル基またはエチル基で、特に水素基が好ましい。

## 【0024】

R<sup>4</sup>はヒドロキシル基またはメチロール基で、特にメチロール基が好ましい。

## 【0025】

nは0~100の整数、pは0~100の整数、mは2~9の整数である。

## 【0026】

(A)のポリジメチルシロキサンの具体例としては、

## 【0027】

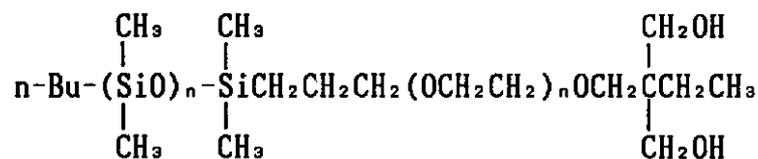
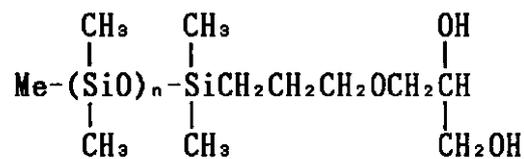
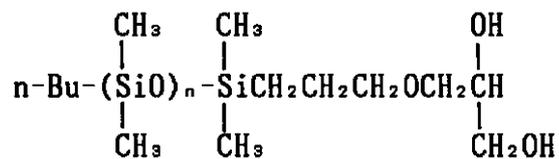
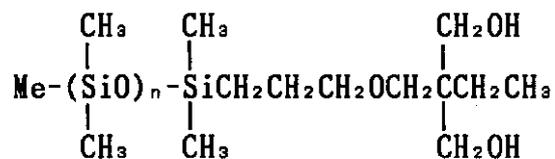
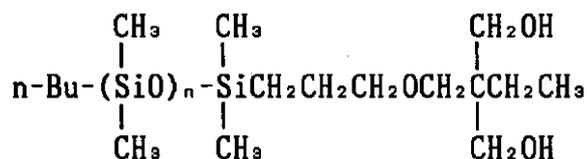
## 【化14】

10

20

30

40



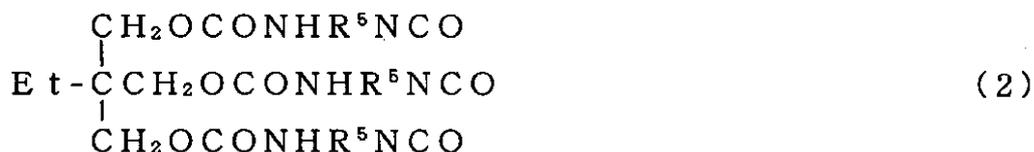
等が挙げられる。

【0028】

(B)の分子中に3以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、下記一般式(2)で示すものが好ましい。

【0029】

【化15】



ここで一般式(2)において、Etはエチル基を示す。

【0030】

R<sup>5</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-または

【0031】

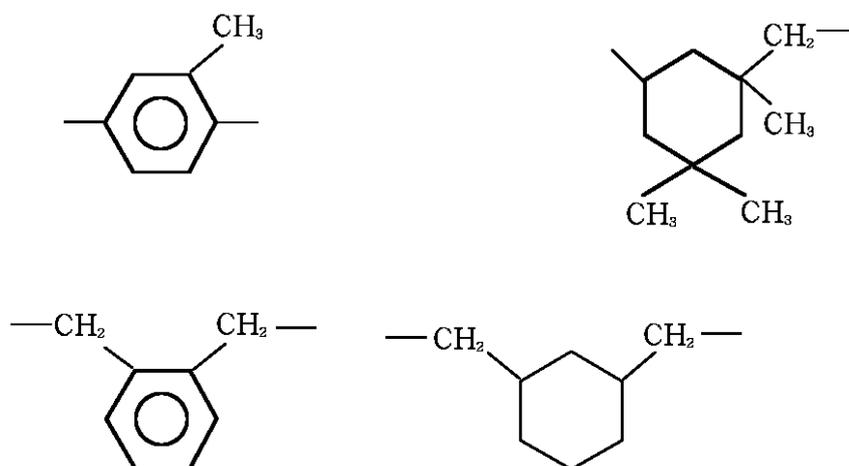
【化16】

10

20

30

40



10

である。

【0032】

上記(A)のポリジメチルシロキサンと、上記(B)のポリイソシアネートとの反応においては、その配合比は(A)のポリジメチルシロキサンの水酸基に対し、(B)のポリイソシアネートのイソシアネート基が1.05～1.5当量となるようにすることが好ましい。

【0033】

一般式(1)のポリジメチルシロキサンと、一般式(2)のポリイソシアネートとの反応により製造するポリウレタン樹脂誘導体は、本発明に於いて特に好ましいものである。この反応に於いては、一般式(1)のポリジメチルシロキサンと、一般式(2)のポリイソシアネートとは、1.4:1～1:10のモル比で反応させることが好ましいものである。

20

【0034】

(1)のポリジメチルシロキサンのモル比が上記値を超えると、ウレタン樹脂中の残存イソシアネート基が少なくなり、本発明の目的とする作用効果が減少する。上記反応においては、必ずしも全ての水酸基と、全てのイソシアネート基とが完全に反応するものではなく、従って水酸基が過剰当量配合されている場合においても、生成するウレタン分子の中には未反応のイソシアネート基が残存しているものである。

30

【0035】

また(2)のポリイソシアネートのモル比が上記値を超える場合、未反応の(2)のポリイソシアネートが残存することになるが、この場合、残存ポリイソシアネートが悪影響を及ぼす様な用途の場合は1:3以下にすることが好ましい。

【0036】

前記ポリウレタン樹脂誘導体を製造する際、特別な反応装置や条件を用いる必要は無い。

【0037】

上記反応において、溶媒は使用しなくても良いが、使用する方が好ましい。使用する溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が例示でき、これらを単独で、または2種以上を混合して使用できる。

40

【0038】

触媒の使用は任意である。また、使用する触媒としては、ウレタン樹脂の製造に通常使用されている公知のものを、単独で、または2種以上併用して用いることができる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクトエートなどの有機錫化合物、トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、などの3級アミンが例示できる。

【0039】

50

触媒の使用量は、ポリウレタン樹脂誘導体に対して 0.001 ~ 20 重量%、好ましくは 0.01 ~ 1.0 重量%である。

【0040】

反応温度は室温 ~ 150 が好ましく、特に 50 ~ 120 が望ましい。反応時間は、触媒使用の有無で異なるが、通常 1 時間 ~ 20 時間で完了する。

【0041】

このようにして製造した前記ポリウレタン樹脂誘導体は、高反応性のイソシアレート基と、及び分子側鎖としてジメチルシロキサンとを具備してなるものである。

【0042】

なお、このポリウレタン樹脂誘導体は化学修飾が可能で、自己架橋も可能である。該イソシアレート基と反応させてポリウレタン誘導体をさらに修飾する場合には、通常イソシアレート基と反応する官能基を有する化合物のいずれでも使用できる。修飾用の化合物としては、アルコール、カルボン酸、アミン、ウレア、ウレタン等の活性水素基を有する化合物が例示できる。

【0043】

本発明に於いては、上記等の方法で得たポリウレタン樹脂誘導体と、水酸基含有樹脂とを反応させ、本発明のコーティング樹脂組成物を得るものである。

【0044】

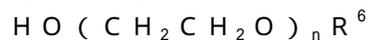
上記ポリウレタン樹脂誘導体と反応させる水酸基含有樹脂は、分子内に 1 個以上の水酸基を持つものであれば、何れのものでも使用できる。分子内に 1 個の水酸基を持つ水酸基含有樹脂と、分子内に 2 個以上の水酸基を持つ水酸基含有樹脂とは、後述するように、得られるコーティング樹脂の性質が異なり、本発明に於いてはそれぞれ重要なものである。

【0045】

分子中に 1 個の水酸基を持つ水酸基含有樹脂としては、下記式で示すものが特に好ましい。

【0046】

【化 17】



ここで、 $\text{R}^6$  は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素、またはビニル、アリル、メタクリル等の不飽和結合を有する官能基等である。工業的に入手し易いものであれば何れのものでも良い。 $\text{R}^6$  の炭素数が比較的小さいメチル、エチル、プロピル、ビニル、アリルの何れかであるポリオキシエチレンは、後述する相溶性効果が高く、好ましいものである。n は、1 ~ 500 程度が好ましいが、相溶性の観点から 10 ~ 200 程度がより好ましい。

【0047】

ポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に 1 個の水酸基を持つ上記ポリオキシアルキレン等の水酸基含有樹脂とを反応させて得られる本発明のコーティング樹脂組成物は、後述するするように塗料用水酸基含有樹脂と混合して使用するものである。このものは、例えばポリウレタン樹脂誘導体に結合したイソシアレート基の 10% 以上、好ましくは 100% 全量を消費する量のポリオキシアルキレンをポリウレタン樹脂誘導体に反応させることにより得られるものである。

【0048】

そして、このようにして得たコーティング樹脂組成物は、フッ素含有ポリオール、ポリオキシアルキレン、ポリビニルアルコール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオール等の塗料用水酸基含有樹脂と相溶性が高い。このため、ポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に 1 個の水酸基を持つ上記ポリオキシアルキレン等の水酸基含有樹脂とを反応させたコーティング樹脂組成物は、上記塗料用樹脂溶液と単に混合するだけで、透明な溶液になり、この溶液は本発明のコーティング樹脂組成物として好ましいものである。そして、この溶液に硬化剤としてポリイソシアネートを添加し、加熱するだけで、透明性に優れたシリコーン変性コーティングを得ることができるものである。

10

20

30

40

50

## 【0049】

なお、この場合ポリイソシアネートと架橋反応を起こす化合物は混合した塗料用水酸基含有樹脂であるが、ポリウレタン樹脂誘導体と分子中に1個の水酸基を持つ水酸基含有樹脂との反応で得られるコーティング樹脂組成物と前記塗料用水酸基含有樹脂とは極めて相溶性が良いため、このもののコーティング塗膜はブリードアウトを起こさないものである。

## 【0050】

一方、2個以上の水酸基を持つ水酸基含有樹脂としては、水酸基価として10～400程度のものが好ましく、特に好ましくは水酸基価15～250程度である。この場合、水酸基含有樹脂は、通常溶媒に溶解した状態での溶液の水酸基価を表す。粘度は、ガードナー粘度としてC～Zが好ましく、粘度が高い場合は、希釈して使用することが可能である。コーティングの際、特に好ましくはガードナー粘度としてF～V程度に調整して使用することが好ましい。

10

## 【0051】

このような樹脂として、具体的には大日本インキ化学工業製のアクリディックA-801やA-814、並びに武田薬品工業製のタケラックUA-702やUA-902、日立化成工業製のヒタロイド3008や3004等のアクリルポリオールが挙げられる。

## 【0052】

また、ポリエステルポリオールとしては、武田薬品工業製のタケラックU-24やU-27等が挙げられる。

## 【0053】

また、フッ素含有ポリオールとしては、旭硝子製のルミフロンLF-400やLF-600等が特に好ましい。

20

## 【0054】

更に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン、ポリビニルアルコール、ポリウレタンポリオール等が例示できる。

## 【0055】

2個以上の水酸基を持つ水酸基含有樹脂とポリウレタン樹脂誘導体との反応におけるこれらの配合割合は、水酸基含有樹脂中の水酸基に対してポリウレタン樹脂誘導体中のイソシアネート基の比率が、10モル%以下になるように配合して反応させることが好ましい。ポリウレタン樹脂誘導体には複数のイソシアネート基が存在するため、比率が10モル%を超えると、反応中や得られたコーティング樹脂組成物の保存中にゲル化する恐れがある。また、上記比率が0.1モル%未満になると、水酸基含有樹脂に組み込まれるポリジメチルシロキサンの比率が低くなり、撥水性等の特徴が減少するため、上記比率は10～0.1モル%が好ましい。

30

## 【0056】

ポリウレタン樹脂誘導体と、分子中に1個または2以上の水酸基を持つ水酸基含有樹脂との反応は、特別な反応装置や条件を用いる必要は無く、当業者に周知の反応装置、条件で反応を行うものである。

## 【0057】

反応を行う際、溶媒を使用することが好ましい。使用する溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が例示できる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を混合して使用できる。

40

## 【0058】

触媒は使用してもしなくてもよい。使用する触媒としては、ウレタン樹脂の製造に通常使用しているものが好ましい。ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクトエートなどの有機錫化合物、トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、などの3級アミンが例示できる。触媒は単独で用いても良いが、2種以上併用してもよい。触媒の使用量はポリウレタン樹脂誘導体に対して0.001～20

50

重量%、好ましくは0.01～1.0重量%である。

【0059】

反応温度は室温～150 が好ましく、50 ～120 が特に好ましい。

【0060】

反応時間は触媒の有無で異なるが、一般に1時間～20時間で反応は完了する。

【0061】

ポリウレタン樹脂誘導体と水酸基含有樹脂との反応で得られた本発明のコーティング樹脂組成物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有するポリイソシアネートを硬化剤として用いて硬化させることができる。

【0062】

硬化剤としては、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、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の、公知のポリウレタン樹脂に通常使用されるジイソシアネート類、これらの有機イソシアネートと他の化合物の付加体、例えば、前記一般式(2)のポリイソシアネートなどが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

本発明のコーティング樹脂組成物と、硬化剤との配合割合は、コーティング樹脂組成物中の水酸基に対し、ポリイソシアネート中のイソシアネート基が0.3～2.0当量となるように配合することが好ましい。

【0064】

このコーティング樹脂組成物を硬化剤で硬化させるには、通常のウレタンコーティングの硬化条件でよい。具体的には、大気中または湿度がコントロールされた状態で数日間放置しておいても硬化可能であり、また50～150程度で加熱する場合は、数分間から数時間で硬化できる。これらの硬化条件は、その用いられ方により、建造物の外壁に施工する場合には室温でそのまま硬化され得るし、あるいは鋼板に予め塗装する場合には、鋼板塗装ラインにて、例えば100程度で1～2分間で硬化される場合もある。

【0065】

本発明のコーティング樹脂組成物は、硬化剤を混合した状態でそのまま対象物の表面に塗布し、加熱硬化させることにより、各種の対象物の表面に撥水性、離型性、滑り性等の好ましい性質を有する塗膜を形成することができるものである。

【0066】

また、本発明のコーティング樹脂組成物は、顔料や染料、その他の充填剤を配合して塗料等に利用することもできるものである。

【0067】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0068】

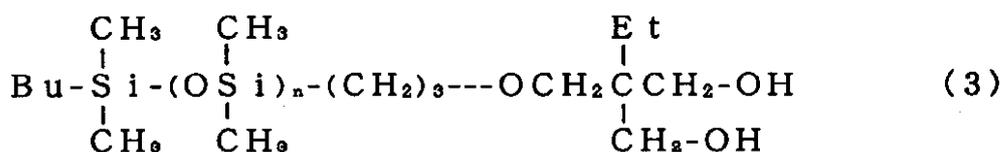
【実施例】

ポリウレタン樹脂誘導体の製造例1.

下記式(3)で表される水酸基当量670の片末端ジオール変性シリコン13.9g(水酸基として0.02mol)と、

【0069】

【化18】



下記式(4)で表されるNCO当量333.3で固形分濃度75重量%のポリイソシアネ

10

20

30

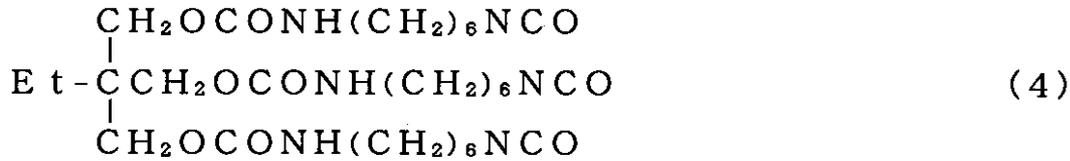
40

50

ート(タケダ薬品工業製タケネートD160N)10.0g(イソシアネートとして0.03mol)

【0070】

【化19】



10

とトルエン40gを100mlフラスコに入れ、80で22時間加熱撹拌した。

【0071】

図1に加熱撹拌時間が0、及び22時間の時のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、溶離液トルエン)のチャートを示した。図1から、シリコンのほぼ全てが消費されたことが、確認された。

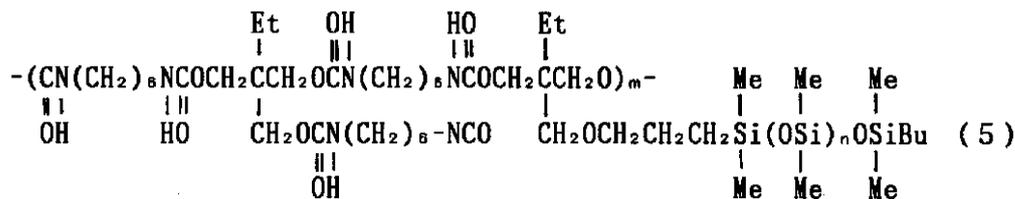
【0072】

図2に、加熱撹拌22時間後の反応組成物のIRチャートを示した。IRチャートから、反応組成物はイソシアネートとジメチルシリコンとを含有していることが確認された。これらの分析結果は、本反応で得られた組成物は下記式(5)で代表されるポリウレタン樹脂誘導体であることを示す。

20

【0073】

【化20】



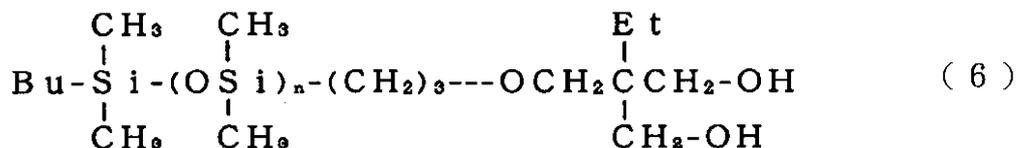
30

ポリウレタン樹脂誘導体の製造例2

下記式(6)で表される水酸基当量2240の片末端ジオール変性シリコン15.0g(水酸基として0.0067mol)と、

【0074】

【化21】



40

ポリイソシアネート(タケダ薬品工業製タケネートD160N)3.4g(イソシアネートとして0.01mol)と、トルエン40g、及びジブチル錫ジラウレートの1重量%トルエン溶液0.2gとを100mlフラスコに入れ、80で4時間加熱撹拌した。

【0075】

図3に加熱撹拌時間が0、及び4時間の時のGPC(溶離液トルエン)チャートを示した。図3から、加熱撹拌時間4時間の時点で、ほぼ全てのシリコンが消費されたことが確認された。

50

## 【0076】

加熱攪拌4時間後の反応物のIRチャートを図4に示した。図4のIRチャートから、反応後に得られた反応物にはイソシアネートが含有されることが確認された。

## 【0077】

ポリウレタン樹脂誘導体の製造例3

水酸基当量670の片末端ジオール変性シリコーン0.32g(水酸基として0.005mol)と、NCO当量400で固形分濃度75重量%のポリイソシアネート(タケダ薬品工業製タケネートD140N)3.2g(イソシアネートとして0.08mol)と、トルエン6.5gと、キシレン4gとをフラスコに入れて80で1時間加熱攪拌してポリウレタン樹脂誘導体を得た。

10

## 【0078】

ポリウレタン樹脂誘導体の製造例4

水酸基当量6040の片末端ジオール変性シリコーン0.34g(水酸基として0.0005mol)と、NCO当量400で固形分濃度75重量%のポリイソシアネート(タケダ薬品工業製タケネートD140N)3.2g(イソシアネートとして0.08mol)と、トルエン6.5gとキシレン4gを50mlフラスコに入れて80で1時間加熱攪拌してポリウレタン樹脂誘導体を得た。

## 【0079】

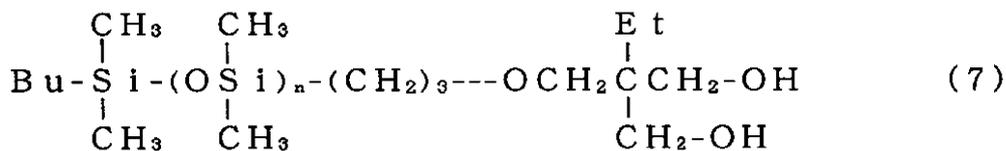
ポリウレタン樹脂誘導体の製造例5

下記式(7)で表される水酸基当量670の片末端ジオール変性シリコーン13.9g(水酸基として0.02mol)と、

20

## 【0080】

## 【化22】



30

ポリイソシアネート(タケネートD160N)13.3g(イソシアネートとして0.04mol)と、トルエン51gと、及びジブチル錫ジラウレートの1重量%トルエン溶液0.2gとを100mlフラスコに入れ、80で3時間加熱攪拌した。

## 【0081】

3時間後のGPC(溶離液トルエン)、及びIR測定結果から、加熱攪拌時間3時間の時点でシリコーンはほぼ全量消費され、得られた反応物にはイソシアネートと、ジメチルシリコーンとが含有されていることが確認された。

## 【0082】

## 比較例1

製造例1で得られたポリウレタン樹脂誘導体8.4g(イソシアネートとして0.014mol)と、アクリルポリオール(A-801:大日本インキ化学工業製、不揮発分50重量%、水酸基濃度0.001mol/g)50g(水酸基として0.05mol)と、トルエン7gと、ジブチル錫ジラウレートの1重量%トルエン溶液0.3gとを200mlフラスコに仕込み、90で5時間加熱攪拌し、コーティング樹脂組成物を得た。加熱攪拌前、及び後のIRスペクトルを図5、6に示した。加熱攪拌後にはイソシアネートに帰属されるピークは消失し、反応が終了したことが確認された。

40

## 【0083】

得られたコーティング樹脂組成物は、常温で1月間以上経過後も粘度変化はなく、安定なものであった。

## 【0084】

50

次いで、上記コーティング樹脂組成物 10.0 g (水酸基として 0.0074 mol) と、ポリイソシアネート (D160N) 2.71 g (イソシアネートとして 0.0081 mol) とを混合し軟鋼板に厚さ 20 μm に塗布し、10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。

【0085】

得られたコーティングの物性は以下の通りであった。

【0086】

【表 1】

表 1

水との接触角	: 98°
鉛筆硬度	: HB (キズ) 3H (破壊)
折り曲げ	: 2mm 異常無し
基盤目	: 100 / 100
ラビングテスト	: 100 回で膜減り 1 μm 以下 (キシレン)
塗膜の透明度	: やや曇り

10

20

#### 比較例 2

製造例 1 で得られたポリウレタン樹脂誘導体を 3.4 g (イソシアネートとして 0.006 mol) と、アクリルポリオール (A-801: 大日本インキ化学工業製、不揮発分 50 重量%、水酸基濃度 0.001 mol/g) を 30 g (水酸基として 0.03 mol) と、トルエン 7 g と、ジブチル錫ジラウレートの 1 重量%トルエン溶液 0.1 g とを 200 ml フラスコに仕込み、90 で 3 時間加熱攪拌した。得られた反応混合物は、1 月間以上経過後も粘度変化はなく安定なものであった。

30

【0087】

次いで、上記反応混合物を 15.0 g (水酸基として 0.01 mol) と、ポリイソシアネート (D160N) 3.8 g (イソシアネートとして 0.011 mol) とを混合して軟鋼板に厚さ 16 μm に塗布し、10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。

【0088】

得られたコーティングの物性は以下の通りであった。

【0089】

【表 2】

40

表 2

水との接触角	: 98°
鉛筆硬度	: F (キズ) 4H (破壊)
折り曲げ	: 2mm異常なし
碁盤目	: 100/100
ラビングテスト:	100回で膜減りなし
	(キシレン)
塗膜の透明度	: やや曇り

10

**比較例 3**

製造例 2 で得られたポリウレタン樹脂誘導体 1.07 g (イソシアネートとして 0.0006 mol) と、アクリルポリオール (A-801: 大日本インキ化学工業製、不揮発分 50 重量%、水酸基濃度 0.001 mol/g) 30 g (水酸基として 0.03 mol) と、トルエン 12.7 g とを 100 ml フラスコに仕込み、90 で 5 時間加熱攪拌した。得られたコーティング樹脂組成物は 1 月間経過後も粘度変化はなく、安定なものであった。

20

**【0090】**

次いで、上記コーティング樹脂組成物を 15.0 g (水酸基として 0.01 mol) と、ポリイソシアネート (D160N) 3.8 g (イソシアネートとして 0.011 mol) とを混合して軟鋼板に厚さ 15 μm に塗布し、10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。

**【0091】**

得られたコーティングの物性は以下の通りであった。

30

**【0092】****【表 3】**

表 3

水との接触角	: 102°
鉛筆硬度	: F (キズ) 4H (破壊)
折り曲げ	: 2mm異常なし
碁盤目	: 100/100
ラビングテスト:	100回で膜減り 1 μm 以下
	(キシレン)
塗膜の透明度	: 曇り

40

50

比較例 4

製造例 3 で得られた反応液全量（イソシアネートとして 0.0075 mol）と、アクリルポリオール（A-801）7.52 g（水酸基として 0.0072 mol）とを混合し、室温で 4 時間熟成した後、アルミ板に厚さ 6 μm に塗布した。10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。得られた塗膜の水との接触角は 101° であった。塗膜は透明なものであった。

【0093】

比較例 5

製造例 4 で得られたコーティング樹脂組成物全量（イソシアネートとして 0.008 mol）と、アクリルポリオール（A-801）7.94 g（水酸基として 0.008 mol）とを混合し、室温で 3 時間熟成した後、アルミ板に厚さ 7 μm に塗布した。10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。得られた塗膜の水との接触角は 105° であった。塗膜は曇っていた。

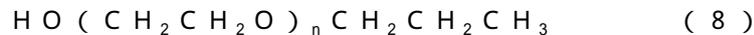
【0094】

実施例 1

製造例 5 で得られたポリウレタン樹脂誘導体 15 g（イソシアネートとして 0.0038 mol）と、下記式（8）、

【0095】

【化 23】



で示されるポリオキシエチレン（水酸基当量 1470）0.85 g（水酸基として 0.006 mol）とを 50 ml フラスコに仕込み、90 で 3 時間加熱撹拌した。得られた反応液 5.0 g（イソシアネートとして 0.001 mol）にアクリルポリオール（A-801）を 14.7 g（水酸基として 0.0147 mol）と、トルエン 6 g とを添加して 90 で、30 分間加熱撹拌し、コーティング樹脂組成物を得た。

【0096】

冷却後、このコーティング樹脂組成物にポリイソシアネート（D160N）を 5.0 g（イソシアネートとして 0.015 mol）と、トルエン 6 g とを混合して軟鋼板に厚さ 15 μm に塗布し、10 分間乾燥後、80 で 2 時間加熱した。

【0097】

得られたコーティングの物性は以下の通りであった。

【0098】

【表 4】

表 4

水との接触角	: 99°
鉛筆硬度	: B (キズ) 4H (破壊)
折り曲げ	: 2mm異常なし
碁盤目	: 100/100
ラビングテスト	: 100回で膜減りなし (キシレン)
塗膜の透明度	: 透明

表 4 に示すように、得られたコーティングは完全に透明であることから、分子中に水酸基を一個含むポリオキシアルキレンをポリウレタン樹脂誘導体に反応させた場合は、水酸基

10

20

30

40

50

含有樹脂との相溶性が向上することが確認できた。

【0099】

実施例2

製造例1で得られたポリウレタン樹脂誘導体15g(イソシアネートとして0.0024mol)と、前記式(8)で示すポリオキシエチレン(水酸基当量1470)3.5g(水酸基として0.0024mol)と、ジブチル錫ジラウレートの1重量%トルエン溶液0.1gとを50mlフラスコに仕込み、80で4時間加熱攪拌した。得られた反応液4.0gに、フッ素含有ポリオール(旭硝子株式会社製 F-600 水酸基当量1900)を15g(水酸基として0.017mol)と、ポリイソシアネート(D160N)5.7g(イソシアネートとして0.017mol)と、キシレン10.0gとを混合して軟鋼板に厚さ18μmに塗布し、10分間乾燥後、80で2時間加熱した。得られたコーティングは、水との接触角101°で、無色透明であった。

10

【0100】

比較例6(実施例1に対する比較例である)

アクリルポリオール(A-801 大日本インキ化学工業製、不揮発分50重量%、水酸基濃度0.001mol/g)15g(水酸基として0.015mol)と、ポリイソシアネート(D-160N)5.5g(イソシアネートとして0.017mol)と、ジブチル錫ジラウレートの1重量%トルエン溶液0.05gと、トルエン12gとを混合し、軟鋼板に厚さ20μmに塗布後、10分間乾燥させ、次いで80で2時間加熱した。得られたコーティングの物性は表5の通りであった。

20

【0101】

【表5】

表5

水との接触角	: 83°
鉛筆硬度	: HB(キズ) 4H(破壊)
折り曲げ	: 2mm異常なし
碁盤目	: 全剥離
ラビングテスト	: 100回で膜減り2μm (キシレン)
塗膜の透明度	: ほぼ透明

30

比較例7

アクリルポリオール(A-801)8g(水酸基として0.008mol)と、ポリイソシアネート(D-140N)3.2g(イソシアネートとして0.008mol)と、キシレン4gとを混合し、アルミ板に厚さ7μmに塗布後、10分間乾燥させ、次いで80で2時間加熱した。得られたコーティングの水との接触角は85°であった。

40

【0102】

比較例8(実施例2に対する比較例)

フッ素含有ポリオール(LF-600、水酸基当量1900)15g(水酸基として0.017mol)と、ポリイソシアネート(D-160N)5.7g(イソシアネートとして0.017mol)と、キシレン10gとを混合し、軟鉄板に厚さ16μmに塗布後、10分間乾燥させ、次いで80で2時間加熱した。得られたコーティングの水との接

50

触角は84°で、白濁していた。

【0103】

【発明の効果】

本発明のコーティング樹脂組成物は、ポリウレタン分子主鎖にポリジメチルシロキサン側鎖とイソシアネート基とを有するポリウレタン樹脂誘導体と、水酸基含有樹脂とを反応させて製造するもので、反応は簡単で、工業的に実施し易いものである。また、このコーティング樹脂組成物は、ポリジメチルシロキサンが化学結合しているため、これをコーティングに使用した場合、長期間にわたりポリジメチルシロキサンがブリードアウトする事もなく、良好な離型性、撥水性、滑り性等を発揮するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリウレタン樹脂誘導体の製造例1に於いて、片末端ジオール変性シリコーンの未反応量の時間変化を示す、GPCチャートである。

【図2】 ポリウレタン樹脂誘導体の製造例1に於いて、反応22時間経過時の反応液を分析試料とする、IRチャートである。

【図3】 ポリウレタン樹脂誘導体の製造例2に於いて、片末端ジオール変性シリコーンの未反応量の時間変化を示す、GPCチャートである。

【図4】 ポリウレタン樹脂誘導体の製造例2に於いて、反応4時間経過時の反応液を分析試料とする、IRチャートである。

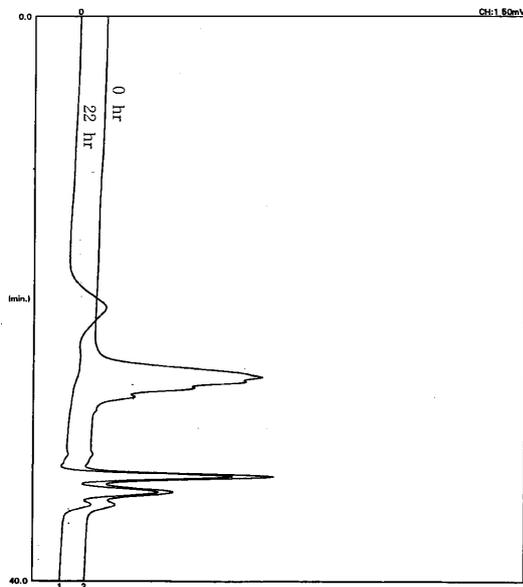
【図5】 比較例1のコーティング樹脂組成物の製造に於いて、反応前の原料混合物のIRチャートである。

【図6】 比較例1のコーティング樹脂組成物の製造に於いて、反応後の反応混合物のIRチャートである。

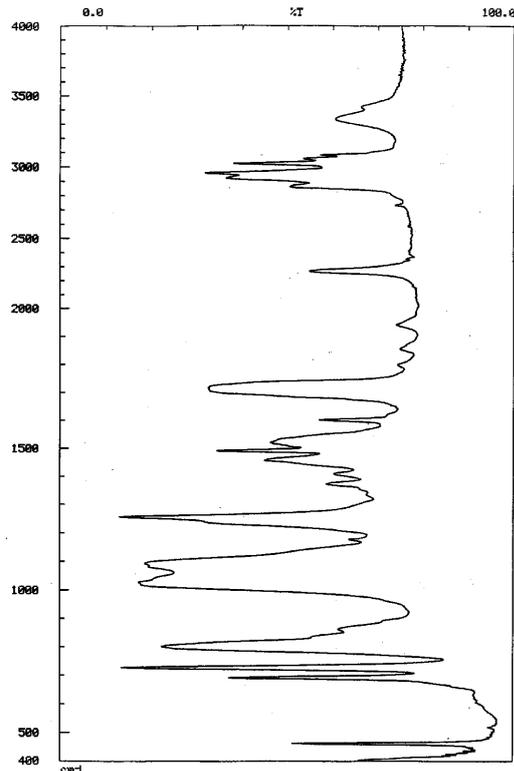
10

20

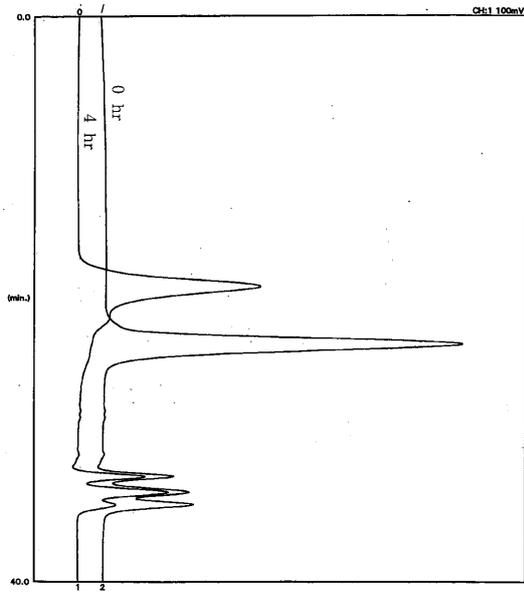
【図1】



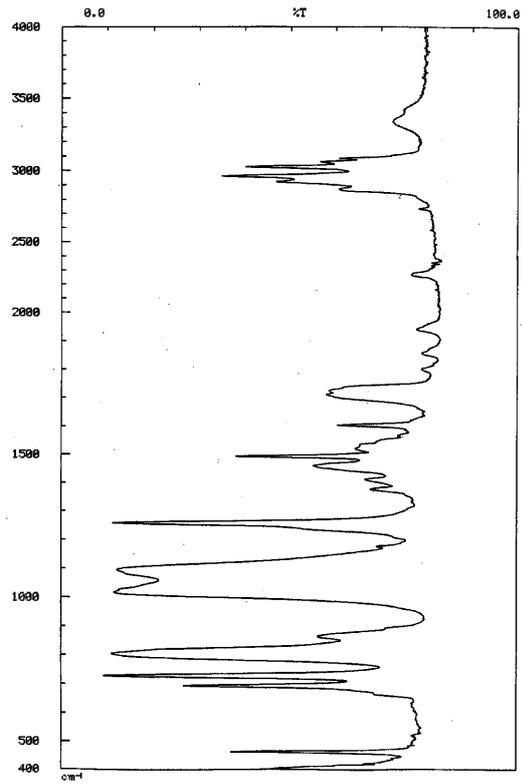
【図2】



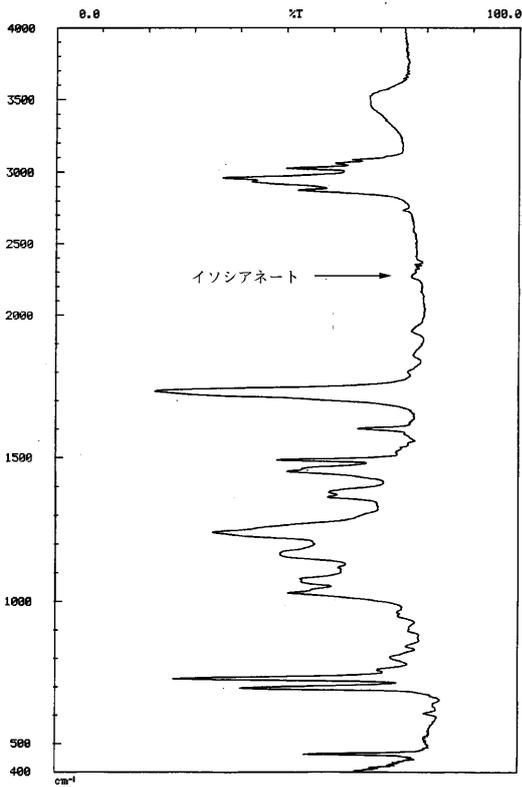
【 図 3 】



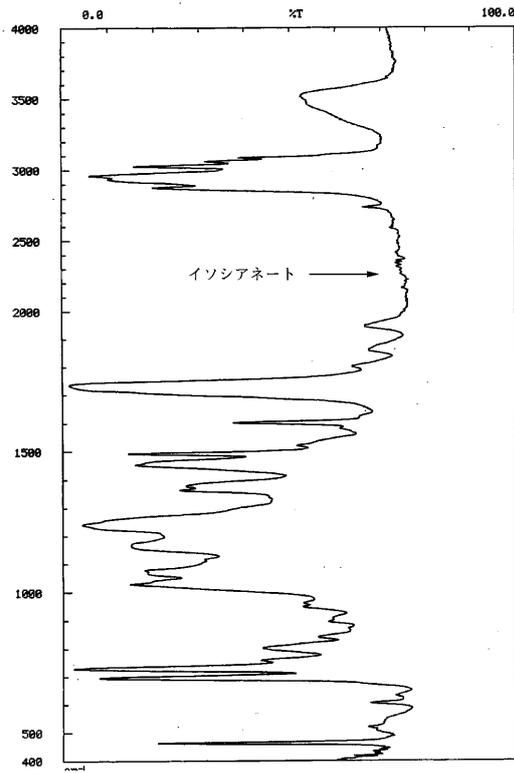
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C09D175/00 ~ 175/16

C09D183/00 ~ 183/16

C08G18/00 ~ 18/87

C08G77/00 ~ 77/62