

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073047号  
(P4073047)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C O 7 C 281/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 281/12
<b>C O 7 C 281/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 281/06
<b>C O 8 G 18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G 18/10
<b>C O 8 G 18/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G 18/38
<b>C O 8 G 18/79</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G 18/79

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-291526
(22) 出願日	平成6年11月25日(1994.11.25)
(65) 公開番号	特開平8-151358
(43) 公開日	平成8年6月11日(1996.6.11)
審査請求日	平成13年11月19日(2001.11.19)

前置審査

(73) 特許権者	303046314
	旭化成ケミカルズ株式会社
	東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(74) 代理人	100103436
	弁理士 武井 英夫
(74) 代理人	100068238
	弁理士 清水 猛
(74) 代理人	100095902
	弁理士 伊藤 穰
(74) 代理人	100108693
	弁理士 鳴井 義夫
(72) 発明者	中林 亮
	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
	旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

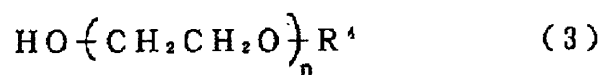
(54) 【発明の名称】 水系セミカルバジド化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1分子中にNCO基を3個以上有するポリイソシアネート化合物(a)と、下記一般式(3)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類からなる非イオン系親水性基を有する活性水素化合物(b)から誘導されるポリイソシアネート反応物(c)にヒドラジン誘導体を反応させることを特徴とする水系セミカルバジド化合物(A)の製造方法。

【化1】



(式中R'は1~25個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を表す。

また、nは5~80の整数を表す。)

【請求項2】

ポリイソシアネート反応物(c)とヒドラジン誘導体を、ケトン溶剤中で、且つ(c)の-NCO基とヒドラジン誘導体中の-NHNH<sub>2</sub>基及び/または-NHNH<sub>2</sub>基に転化し得る基との当量比が1:2~100で反応させることを特徴とする請求項1に記載の水系セミカルバジド化合物(A)の製造方法。

【請求項3】



の点でいまだ十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させ架橋塗膜を形成させることが一般的に行われている。

【0003】

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、作業性等から一液常温硬化型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、特公昭46-20053号公報、特開昭57-3850号公報、特開昭57-3857号公報、特開昭58-96643号公報、特開平4-249587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多官能性のカルボン酸ヒドラジド化合物を添加することにより、低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、硬度、耐汚染性等に優れた被覆組成物が提案されている。

10

【0004】

しかし、この方法で硬化剤として用いる多官能性のカルボン酸ヒドラジド化合物は、貯蔵の際に加水分解により毒性のある遊離のヒドラジンが生成し安全衛生上好ましくない。また、多官能性のカルボン酸ヒドラジド化合物は親水性のコントロールが困難である。すなわち、アジピン酸ジヒドラジドのごとき親水性の高い化合物を硬化剤にした場合、生成する塗膜の耐水性が非常に悪い。逆にセバシン酸ジヒドラジドのごとき親水性の低い化合物は、水性エマルジョンの硬化剤としての使用が困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた皮膜を得ることができる被覆組成物を提供することである。

20

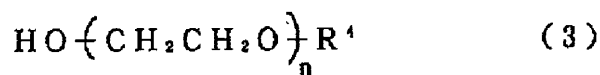
【0006】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、1分子中にNCO基を3個以上有するポリイソシアネート化合物(a)と、下記一般式(3)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類からなる非イオン系親水性基を有する活性水素化合物(b)から誘導されるポリイソシアネート反応物(c)にヒドラジン誘導体を反応させることを特徴とする水系セミカルバジド化合物(A)の製造方法である。

30

【化4】



(式中R'は1~25個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を表す。

また、nは5~80の整数を表す。)

【0007】

更に、ポリイソシアネート反応物(c)とヒドラジン誘導体を、ケトン溶剤中で、且つ(c)の-NCO基とヒドラジン誘導体中の-NHNH<sub>2</sub>基及び/または-NHNH<sub>2</sub>基に転化しうる基との当量比が1:2~100で反応させる水系セミカルバジド化合物(A)の製造方法が好ましい。-NHNH<sub>2</sub>基及び/または-NHNH<sub>2</sub>基に転化しうる基との当量比が1:2未満である場合は、生成物が高分子量化し、粘度の上昇が著く好ましくない、また1:100より多くなると未反応のヒドラジン誘導体が多く残存し好ましくない。

40

【0008】

水系セミカルバジド化合物(A)と水系ポリカルボニル化合物(B)及び/または水系ポリエポキシ化合物(C)とからなり、その固形分重量比が((B)+(C))/(A)=100/0.1~10/90であることを特徴とする被覆組成物である。((B)+(C))/(A)が100/0.1未満である場合は、架橋密度が低くなり架橋の硬化が出現

50

しないので好ましくない。

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ポリイソシアネート反応物(c)を合成するのに用いる1分子中にNCO基を3個以上有するポリイソシアネート化合物(a)としては、例えば、ジイソシアネート化合物をビュレット結合、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によりオリゴマー化したポリイソシアネート化合物、更には1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン及びこれらの併用が挙げられる。

【0010】

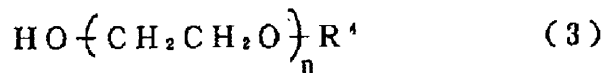
上記ジイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)等の脂肪族ジイソシアネート；4,4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート(水添MDI)、イソフォロンジイソシアネート(IPDI)、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添XDI)等の脂環族ジイソシアネート；2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートおよびその混合物(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ピフェニレンジイソシアネート(TODI)、粗製TDI、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、粗製MDI等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、フェニレンジイソシアネート等の芳香脂環族ジイソシアネート等、及びこれらの併用が挙げられる。

【0011】

これらジイソシアネート化合物のうち、生成する水系セミカルバジド化合物を用いた皮膜の耐熱黄変性、耐候性等の点から脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが望ましい。また、本発明において、ポリイソシアネート反応物(c)を製造するに用いる特定の非イオン性親水基を有する活性水素化合物(b)は下記一般式(3)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類である。

【0012】

【化5】



(式中R'は1~25個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を表す。

また、nは5~80の整数を表す。)

【0015】

ポリイソシアネート反応物(c)は、(a)と(b)を20~130の温度で実質的に無水の条件下でウレタン化反応させることにより得られる。該ウレタンプレポリマーを製造する際に用いるポリイソシアネート化合物(a)のNCO基と非イオン系親水性基及び/またはイオン系(後にイオン系に転化し得るものを含む)親水性基を有する活性水素化合物(b)中のNCO基と反応しうる活性水素基との当量比は1.1~500:1が好ましく、さらに好ましく2~100:1である。1.1:1未満であれば、後にセミカルバジド基に転換される量が非常に少なくなり、架橋剤として働かない、また500:1より多くなると、生成物が水に分散あるいは溶解しなくなるため好ましくない。

【0016】

ポリイソシアネート反応物(c)の製造にあたり、必要であれば触媒を使用することができる。触媒の具体例としては、例えば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級アミン類；ジアザビスシクロウンデセン系触媒等が挙げられる。

【0017】

10

20

30

40

50

またポリイソシアネート反応物(c)の製造は、無溶媒または溶媒中である。この溶媒としては、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。

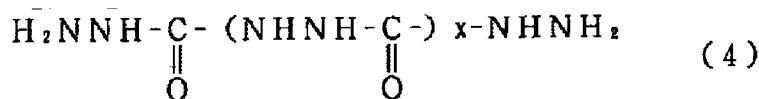
【0018】

本発明における水系セミカルバジド化合物は、ポリイソシアネート反応物(c)をヒドラジン誘導体と反応させることによって得られる。

本発明に用いるヒドラジン誘導体としては、例えばヒドラジン及びその水和物；エチレン-1,2-ジヒドラジン、プロピレン-1,3-ジヒドラジン、ブチレン-1,4-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類；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類、一般式(4)で表される炭酸ジヒドラジド類、一般式(5)で表されるビスセミカルバジド類等、及びその併用が挙げられる。

【0019】

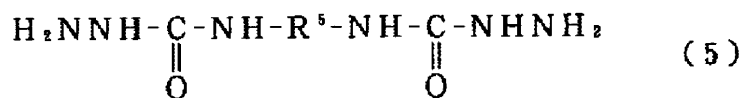
【化6】



(式中xは0～5の整数を意味する)

【0020】

【化7】



(式中R<sup>5</sup>は2価の直鎖状もしくは分岐状の2～9個の炭素原子を有する脂肪族残基または5～8個の炭素原子を有する脂環族残基または置換基を有しても有さなくても良い芳香族残基を表す。)

【0021】

ヒドラジン誘導体は、必要によりヒドラジド基あるいはヒドラジン基の少なくとも1部をあらかじめ下式(6)で表されるモノアルデヒドまたはモノケトン等と反応させ、ヒドラジン基として封鎖して用いることもできる。

【0022】

【化8】

10

20

30

40



(式中  $R^6$ 、 $R^7$  は各々水素原子及び／または直鎖状もしくは分岐状の 2～20 個の炭素原子を有する脂肪族残基及び／または 5～20 個の炭素原子を有する脂環族残基及び／または置換基を有しても有さなくても良い芳香族残基を表す。)

また、 $R^6$ 、 $R^7$  は化学結合によって環状構造を形成しても良い。

#### 【0023】

ヒドラジン誘導体をヒドラゾン基として封鎖したものをを用いる場合、生成するセミカルバジド基もモノアルデヒドまたはモノケトンで封鎖されたセミカルバゾン基となる。セミカルバゾン基をセミカルバジド基に変換することを考えると、モノアルデヒドまたはモノケトンは、取り扱い易く、30～200 の比較的低沸点（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）が好ましい。

#### 【0024】

本発明の水系セミカルバジド化合物の製造において、ポリイソシアネート反応物 (c) の NCO 基とヒドラジン誘導体中の -NHNH<sub>2</sub> 基または -NHNH<sub>2</sub> 基に転化しうる基との当量比は 1 : 2～100、好ましくは 1 : 5～80、さらに好ましくは 1 : 10～50 である。-NHNH<sub>2</sub> 基及び／または -NHNH<sub>2</sub> 基に転化しうる基との当量比が 1 : 2 未

#### 【0025】

また水系セミカルバジド化合物 (A) を製造後、余剰のヒドラジン誘導体は必要に応じ蒸留、抽出等で除去することができる。

本発明の水系セミカルバジド化合物 (A) の製造にあたり、必要であれば親水性ポリイソシアネート反応物 (c) の合成に用いることができる触媒を使用することができる。

#### 【0026】

また水系セミカルバジド組成物は、無溶媒または溶媒中で製造できる。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が使用できる。具体的には、親水性ポリイソシアネート反応物 (c) の合成に用いることができる溶媒として例記したものが挙げられる。

それらの中で -NCO 基と -NHNH<sub>2</sub> 基の反応速度の制御の点から、該セミカルバジド化合物の製造にはケトン系溶媒の使用が好ましい。

#### 【0027】

溶媒は水系セミカルバジド化合物中に残存しても良いが、常圧あるいは減圧下で加熱し蒸留除去することもできる。

本発明によって得られる水系セミカルバジド化合物 (A) は、1 適度な攪拌下、水系ポリイソシアネート反応物に水を添加する方法、2 適度な攪拌下、水に水系ポリイソシアネート反応物を添加する方法等によって水に分散あるいは溶解させることができる。

この際、必要により水系セミカルバジド化合物の分散性や分散安定性を補助する目的で界面活性剤を使用しても良い。使用される界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪アルコール、硫酸エステル、スルホン酸高級アルキル、スルホン酸アルキルアリル、スルホン化ひまし油、スルフォコはく酸エステル等に代表されるアニオン性界面活性剤あるいは、エチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコールまたはフェノール類、リン酸類との公知の反応生成物に代表されるノニオン性界面活性剤、4級アンモニウム塩等を含む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併用が挙げられる。

#### 【0028】

本発明では、このようにして得られた水系セミカルバジド化合物 (A) を水系ポリカルボ

10

20

30

40

50

ニル化合物 (B) 及び/または水系ポリエポキシ化合物 (C) に、その固形分重量比が (B) + (C) / (A) = 100 / 0.1 ~ 50 / 50 の範囲内で添加することにより低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた皮膜を得ることができる。

【0029】

水系ポリカルボニル化合物 (B) としては、例えばカルボニル基を含有する共重合体水分散液 (あるいは水溶液)、特開平2-238015号公報に記載されているがごときヒドロキシアセトン等のカルボニル基のあるモノ及び/またはポリアルコールを原料とするカルボニル基含有ポリウレタン類、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シルセルロース等、及びこれらの併用が挙げられる。

10

【0030】

上記カルボニル基を含有する共重合体水分散液 (あるいは水溶液) は、(イ) カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体を 0.1 ~ 30 重量%、(ロ) 単量体 (イ) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体を 70 ~ 99.9 重量% 含有する単量体混合物を、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などによって共重合させることにより製造することができる。

【0031】

単量体 (イ) 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、ホルミルスチロール等や、その併用が挙げられる。

単量体 (ロ) 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類；ブタジエン等のジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン類；酢酸ビニル、n-酪酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-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類；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類；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類；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類；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類；ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、-(メタ)アクリロイルオ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ロメチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸やメタクリル酸のエステル類；アクリル酸、メタクリル酸マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、アクリルニトリル等やそれらの併用が挙げられる。

20

30

【0032】

水系ポリエポキシ化合物 (C) としては、例えばエポキシ基を含有する共重合体水分散液 (あるいは水溶液) 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。

40

【0033】

上記エポキシ基を含有する共重合体分散液 (あるいは水溶液) は、(ハ) エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を 0.1 ~ 30 重量%、(ニ) 単量体 (ハ) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体を 70 ~ 99.9 重量% 含有する単量体混合物を、溶媒の存在下または不存在下に重合開始源として重合開始剤や電離性放射線などを用い塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などによって共重合させることにより製造することができ

50

る。

【0034】

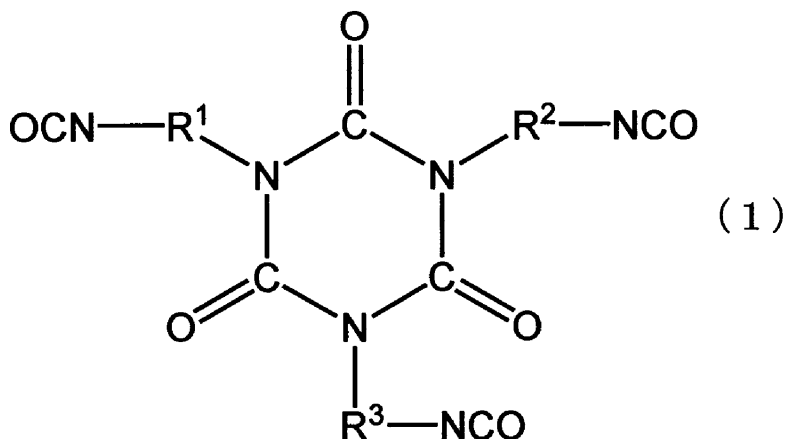
単量体(八)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルアリルエーテル、グリシジルビニルエーテル等や、その併用が挙げられる。

単量体(二)としては、前述した単量体(口)から単量体(八)を除いた単量体が例として挙げられる。

本発明によって得られる水系セミカルバジド化合物のうち、上記水系ポリカルボニル化合物(B)及び/または水系ポリエポキシ化合物(C)との混合によって生成する皮膜の硬度、耐薬品性、耐熱性等の点から好ましいものとしては、例えば1分子中にNCO基を3個以上有するポリイソシアネート化合物(a)として、例えば特開昭55-38380号公報等に記載されているがごとき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、特開昭57-78460号公報に記載されているがごとき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の共重合イソシアヌレート型ポリイソシアネート、特開昭57-47321号公報等に記載されているがごとき多官能アルコールで変性されたイソシアヌレート型ポリイソシアネート、特開昭64-33115号公報に記載されているがごとき低粘度イソシアヌレート型ポリイソシアネート、特願平6-16688号公報に記載されているがごとき高分岐型イソシアヌレート型ポリイソシアネート等に代表される下記一般式(1)で表されるイソシアヌレート化合物を用いて製造した水系セミカルバジド化合物及び1分子中にNCO基を3個以上有するポリイソシアネート化合物(a)として、例えば特開昭53-106797号公報、特開昭55-11452号公報等に記載されているがごときヘキサメチレンジイソシアネート系ビュレット型ポリイソシアネート、特開昭59-95259号公報に記載されているがごとき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の共重合ビュレット型ポリイソシアネート等に代表される下式で表されるビュレット化合物を用いて製造した水系セミカルバジド化合物が好ましく用いられる。

【0035】

【化9】

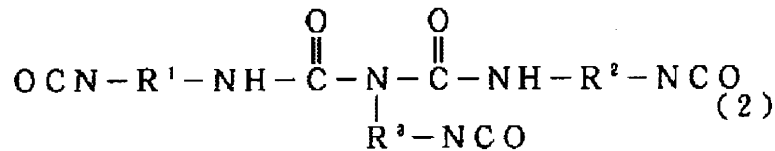


(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は2価の直鎖状もしくは分岐状の2～20個の炭素原子を有する脂肪族残基または5～20個の炭素原子を有する脂環族残基または置換基を有しても有さなくても良い芳香族残基を表す。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一であっても良いし、異なってもよい。)

【0036】

【化10】





(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は2価の直鎖状もしくは分岐状の2～20個の炭素原子を有する脂肪族残基または5～20個の炭素原子を有する脂環族残基または置換基を有しても有さなくても良い芳香族残基を表す。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同一であっても良いし、異なっているもよい。)

10

## 【0037】

本発明の水系セミカルバジド化合物を水系ポリカルボニル化合物及び/または水系ポリエポキシ化合物に配合してなる被覆組成物は、必要により顔料、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、造膜助剤、防錆剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせられて配合され、クリアーコート剤、トップコート剤、塗料、アンダーコート剤、布や紙の含浸剤、各種接着剤等として各種用途に利用することができる。

## 【0038】

20

## 【実施例】

実施例中の部は重量部を意味する。

実施例中に用いられる各種測定の方法は、下記の通りである。

- 1 赤外線吸収スペクトルは、JASCO FT/IR-5300で測定した。
- 2 フィルム強度は、テンシロン引張試験機(株)オリエンテックRTA-100)で、測定長:300mm、引張速度:50mm/分の条件で測定した。
- 3 フィルムの耐溶剤性は、フィルムを200メッシュの金網製の袋に入れた後、アセトン中に室温にて24時間浸漬後、フィルム重量の保持率を、(アセトン浸漬後のフィルム重量)÷(アセトン浸漬前のフィルム重量)として求めた。
- 4 フィルムの耐水性は、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、フィルム吸水率を、(水浸漬後のフィルム重量)÷(水浸漬前のフィルム重量)として求めた。
- 6 フィルムの湿潤強度保持率は、フィルムを水中に室温にて24時間浸漬後破断強度を測定し、浸漬前の破断強度に対する保持率を、(水浸漬後の破断強度)÷(水浸漬前の破断強度)として求めた。

30

## 【0039】

水系ポリカルボニル化合物の製造例

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300部、ペレックスOTP(花王(株)製、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムの40%水溶液)2部、エマルゲン950(花王(株)製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの25%水溶液)1部、ドデシルベンゼンスルホン酸Na1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11部、スチレン194部、アクリル酸ブチル275部、ダイアセトンアクリルアミド20部、イオン交換水330部、エマルゲン950を5部、過硫酸アンモニウム1部の混合液を反応器中へ滴下槽より3時間かけて流入させた。流入中は反応器中の温度を80に保った。流入終了後、反応器中の温度を85にして6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42.8%、粒径1050Aのカルボニル基含有共重合体水性エマルジョンを得た。

40

## 【0040】

## 【実施例1】

50

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にメチルエチルケトン47部、「デュラネートTPA」（旭化成工業（株）製、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オリゴマー（NCO基含量23.1wt%））37部、「ユニオックスM1000」（日本油脂（株）製、水酸基価56.9のポリエチレングリコールモノメチルエーテル）10部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.0014部を入れ80にて4時間攪拌し親水性ポリイソシアナート反応物を得た。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メチルエチルケトン1063部にヒドラジン1水和物188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親水性ポリイソシアナート反応物を40にて攪拌しながら1時間かけて添加し、更に40にて4時間攪拌した。その後4031部の水を30分かけて40で添加しさらに30分攪拌を続けた。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固形分4.5%、粒径2160Aのイソシアヌレート構造を有するポリセミカルバジド化合物エマルジョンを得た。

【0041】

このものの赤外線吸収スペクトルを図1に示す。

【0042】

【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アセトン23部、「デュラネートV3000」（旭化成工業（株）製、ヘキサメチレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアナートのコピュレット型オリゴマー（NCO基含量15.6wt%、75.4%酢酸エチル溶液））23部、「ユニオックスM1000」（日本油脂（株）製、水酸基価56.9のポリエチレングリコールモノメチルエーテル）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時間反応し親水性ポリイソシアナート反応物を得た。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親水性ポリイソシアナート反応物を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1183部の水を30分かけて40で添加しさらに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13.1%のピュレット構造を有するポリセミカルバジド化合物水溶液を得た。

【0043】

このものの赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

【0044】

【実施例3】

実施例2の「ユニオックスM1000」の量を20部にかえた他は実施例2と同様の方法で固形分9.7%のピュレット構造を有するポリセミカルバジド化合物水溶液を得た。

【0045】

【参考実施例4】

製造例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100部に実施例1で得たポリセミカルバジド化合物エマルジョン46.8部を添加し混合した水性被覆組成物をガラス板上にて室温で1日間成膜し、さらに50で30時間真空乾燥して透明で平滑なフィルムを得た。

【0046】

このフィルムの物性を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

【参考実施例5】

実施例1で得たポリセミカルバジド化合物エマルジョンを実施例2で得たポリセミカルバジド化合物エマルジョン31.3部に代える他は実施例4と同様の方法で配合し、成膜

10

20

30

40

50

乾燥してフィルムを得た。このフィルムの物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【参考実施例 6】

実施例 1 で得たポリセミカルバジド化合物エマルジョンを実施例 3 で得たポリセミカルバジド化合物水溶液 20 部に代える他は実施例 4 と同様の方法で配合し、成膜乾燥してフィルムを得た。このフィルムの物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

【参考比較例 1】

製造例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単独で、実施例 4 と同様の方法で配合し、成膜乾燥してフィルムを得た。このフィルムの物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【参考比較例 2】

実施例 1 で得たポリセミカルバジド化合物エマルジョンをアジピン酸ジヒドラジド（日本ヒドラジン工業（株）製）の 5 % 水溶液 13.3 部に代える他は実施例 4 と同様の方法で配合し、成膜乾燥してフィルムを得た。このフィルムの物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

項 目		参考 実施例4	参考 実施例5	参考 実施例6	参考 比較例1	参考 比較例2
フィルムの破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		7 2	7 8	6 8	5 3	7 0
耐水性	吸水率(%)	9	2	0	2 4	2 5
	フィルムの状態	無変化	無変化	無変化	白化	白化
	湿潤強度保持率(%)	6 0	7 3	8 5	5 5	4 6
耐溶剤性	重量保持率(%)	7 8	7 8	7 8	2 8	7 8

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

本発明による水系セミカルバジド組成物を用いた被覆組成物は架橋密度が高く強靱で耐水性、耐薬品性、耐熱性等に優れた皮膜を比較的低温で得られる。

従って、本発明により、クリアーコート剤、トップコート剤、塗料、アンダーコート剤、布や紙の含浸剤、各種接着剤等として各種用途に利用することができる優れた被覆組成物が提供される。

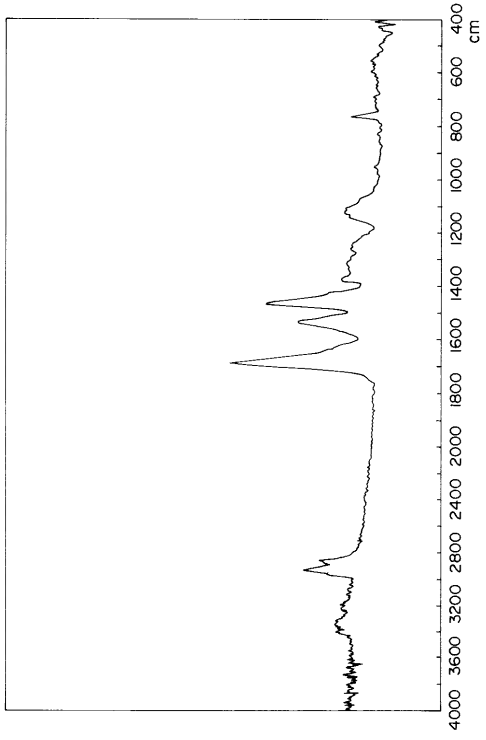
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の化合物の 1 例の赤外線吸収スペクトル図である。

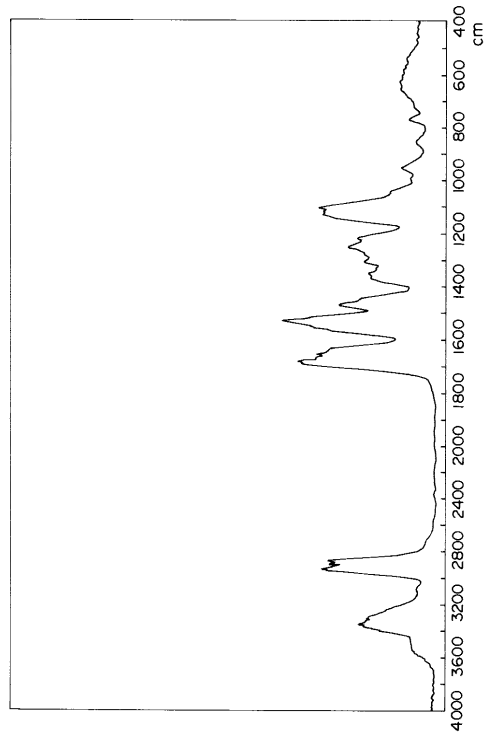
【図 2】別の例の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 3】別の例の赤外線吸収スペクトル図である。

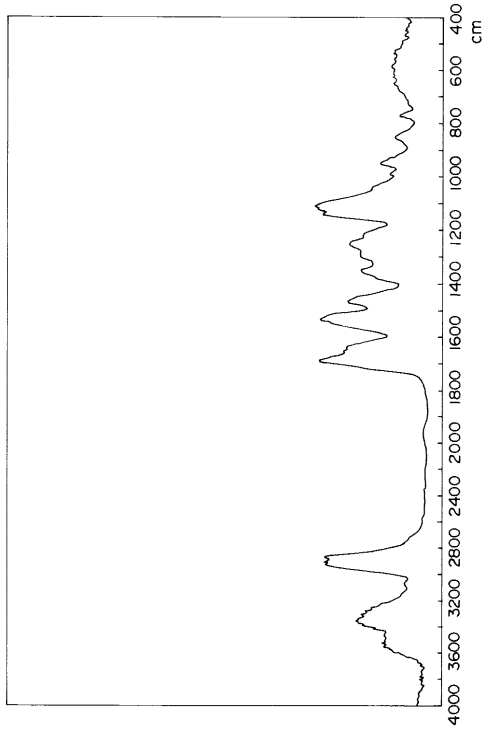
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 9 D 163/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 163/00	
<i>C 0 9 D 175/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 175/00	
<i>C 0 9 K 3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 3/00	R

(72)発明者 村上 哲也  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平06-093077(JP,A)  
特許第3194232(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 281/12  
C07C 281/06  
C08G 18/10  
C08G 18/38  
C08G 18/79  
C09D 163/00  
C09D 175/00  
C09K 3/00