

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504137

(P2005-504137A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C08G 18/02	C08G 18/02	Z	4J034
C09D 5/00	C09D 5/00	Z	4J038
C09D 5/03	C09D 5/03		
C09D 175/00	C09D 175/00		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21) 出願番号	特願2003-528883 (P2003-528883)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年9月19日 (2002. 9. 19)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月22日 (2004. 3. 22)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029938		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/025040		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年3月27日 (2003. 3. 27)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/324, 084		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年9月21日 (2001. 9. 21)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(71) 出願人	504111211
			バイエル アクチエンゲゼルシャフト
			ドイツ 51386 レーフェルクーゼン
			バイエルヴェルク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料用の架橋剤としてのビウレット含有ポリイソシアネートの調製および用途

(57) 【要約】

少なくとも4のイソシアネート官能価を有して製造されるビウレット基含有ポリイソシアネートは、少なくとも2.8の官能価を有するポリイソシアネートをビウレット化剤としての水と反応させることにより調製される。最も好ましくは、水は単独ビウレット化剤として用いられる。この調剤は架橋性塗料組成物中の硬化剤として有用である。この塗料組成物は、顔料の適する量が塗料組成物に導入される時、従来の顔料入りベースコート上の自動車クリアコートとして、あるいはベースコートまたはモノコートとして、あるいはプライマーまたはシーラーとしてさえも用いることが可能である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも 4 の官能価を有するビウレット基含有ポリイソシアネートを調製する方法であって、

- a) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネートから調製され、
 - b) 少なくとも 2 . 8 の平均イソシアネート官能価を有し、および
 - c) イソシアヌレート基またはイミノオキサジアジンジオン基のいずれかを含む
- ポリイソシアネート付加体であって、前記ポリイソシアネート付加体中に存在するイソシアネート付加体基の全モルを基準にして、合計で少なくとも 50 モル% の前記イソシアヌレート基および前記イミノオキサジアジンジオン基が存在することを条件とするポリイソシアネート付加体を、前記ポリイソシアネート付加体中のイソシアネート基の当量ごとに 0 . 01 ~ 0 . 15 モルの水と 50 ~ 180 の温度で反応させて、前記ポリイソシアネート付加体にビウレット基を導入する工程を含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

- a) は脂肪族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

- a) は 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

- a) はイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

- a) は 1 , 6 - 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ネートとの混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記イミノオキサジアジンジオン基は、前記イミノオキサジアジンジオン基および前記イソシアヌレート基の全モルを基準にして、少なくとも 10 モル% の量で前記イソシアヌレート基と混ざって存在することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

そのようにして調製された前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは 4 ~ 10 の範囲内の平均イソシアネート官能価を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

そのようにして調製された前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは約 500 ~ 3 , 000 の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 4 の官能価を有するビウレット基含有ポリイソシアネート組成物であって、

- a) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネートから調製され、
 - b) 少なくとも 2 . 8 の平均イソシアネート官能価を有し、および
 - c) イソシアヌレート基またはイミノオキサジアジンジオン基のいずれかを含む
- ポリイソシアネート付加体であって、前記ポリイソシアネート付加体中に存在するイソシアネート付加体基の全モルを基準にして、合計で少なくとも 50 モル% の前記イソシアヌレート基および前記イミノオキサジアジンジオン基が存在することを条件とするポリイソシアネート付加体を、前記ポリイソシアネート付加体中のイソシアネート基の当量ごとに 0 . 01 ~ 0 . 15 モルの水と 50 ~ 180 の温度で反応させて、前記ポリイソシアネート付加体にビウレット基を導入する工程を含む方法によって調製されることを特徴とする組成物。

40

【請求項 10】

- a) は脂肪族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

50

a) は 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

a) はイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 13】

a) は 1, 6 - 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ネートとの混合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記イミノオキサジアジンジオン基は、前記イミノオキサジアジンジオン基および前記イソシアヌレート基の全モルを基準にして、少なくとも 10 モル% の量で前記イソシアヌレート基と混ざって存在することを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

10

【請求項 15】

前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは 4 ~ 10 の範囲内の平均イソシアネート官能価を有することを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは 500 ~ 3000 の数平均分子量を有することを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 17】

膜形成性バインダーおよび任意選択的な液体キャリアを含有する架橋性塗料組成物であって、

20

前記バインダーが、

a) 成分 (b) のイソシアネート基と反応できる官能基を有する、オリゴマーまたはポリマーまたは分散したゲル化ポリマーと、

b)

i) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネートから調製され、

ii) 少なくとも 2.8 の平均イソシアネート官能価を有し、および

iii) イソシアヌレート基またはイミノオキサジアジンジオン基のいずれかを含む

ポリイソシアネート付加体であって、前記ポリイソシアネート付加体中に存在するイソシアネート付加体基の全モルを基準にして、合計で少なくとも 50 モル% の前記イソシアヌレート基および前記イミノオキサジアジンジオン基が存在することを条件とするポリイソシアネート付加体を、前記ポリイソシアネート付加体中のイソシアネート基の当量ごとに 0.01 ~ 0.15 モルの水と 50 ~ 180 の温度で反応させて、前記ポリイソシアネート付加体にビウレット基を導入するにより調製された少なくとも 4 の官能価および約 500 ~ 3,000 の数平均分子量を有する保護または非保護のビウレット基を含有するポリイソシアネート硬化剤と

30

を含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項 18】

i) は脂肪族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項 17 に記載の塗料組成物。

【請求項 19】

i) は 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 18 に記載の塗料組成物。

40

【請求項 20】

i) はイソホロンジイソシアネートであることを特徴とする請求項 18 に記載の塗料組成物。

【請求項 21】

a) は 1, 6 - 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ネートとの混合物であることを特徴とする請求項 18 に記載の塗料組成物。

【請求項 22】

前記イミノオキサジアジンジオン基は、前記イミノオキサジアジンジオン基および前記イ

50

ソシアヌレート基の全モルを基準にして、少なくとも10モル%の量で前記イソシアヌレート基と混ざって存在することを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項23】

前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは4～10の範囲内の平均イソシアネート官能価を有することを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項24】

前記ビウレット基含有ポリイソシアネートは500～3000の数平均分子量を有することを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項25】

前記塗料は液体溶媒系塗料であることを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。 10

【請求項26】

前記塗料は液体水性塗料であることを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項27】

前記塗料は粉末塗料であることを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項28】

前記組成物は、自動車およびトラックのためのクリアコート/カラーコート仕上げにおけるベースコートまたはクリアコートまたはアンダーコートの製造に適することを特徴とする請求項17に記載の塗料組成物。

【請求項29】

請求項17に記載の塗料組成物の乾燥され硬化された層で被覆された基材。 20

【請求項30】

乾燥され硬化された多層の塗料で被覆された自動車用基材であって、前記乾燥され硬化された塗料層の少なくとも1層が請求項17に記載の塗料組成物であることを特徴とする自動車用基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2.8の官能価を有するポリイソシアネートをビウレット化剤としての水と反応させることによる低粘度の高度に官能性のビウレット基含有ポリイソシアネートを調製する方法に関する。本発明は、優れた架橋特性、機械的特性および化学的特性を有する速硬性低VOC（揮発性有機分）塗料をもたらすための、自動車およびトラックを仕上げ、塗換するために用いられる架橋性塗料組成物、例えば、クリアコートおよび顔料入りベースコート中での硬化剤としてのこのビウレット調剤の用途にも関連する。 30

【背景技術】

【0002】

自動車およびトラックのためのクリアコート/カラーコート仕上げは最近用いられており、非常に普及している。1988年3月1日出願のクラウチ（Kurachi）らによる米国特許公報（特許文献1）および1972年2月1日出願のベネフィエル（Benefiel）らによる米国特許公報（特許文献2）には、「ウェットオンウェット」被着におけるカラーコートまたはベースコートへのクリアコートの被着、すなわち、カラーコートが完全に硬化する前にクリアコートを被着させることが示されている。クリアコート/カラーコート系は、自動車車体またはトラック車体上での仕上剤または塗換剤として用いられる時、抜群の光沢と優れたDOI（画像の特殊性）を有し、光沢のある輝く外観を車両に与え、クリアコートは、これらの特性のために特に重要である。 40

【0003】

多くの溶媒系および水性のクリア塗料組成物および顔料入り塗料組成物がクリアコートおよびベースコート仕上剤として用いられてきた。ポリイソシアネート架橋剤に加えて架橋性のポリオール、ポリアミン、および/またはアルコキシシランポリマーを含むワンパック型およびツーパック型のベースコートおよびクリアコートは、優れた光沢とDOIをもたらす。3以上のイソシアネート官能価を有するポリイソシアネート硬化剤の使用は、室 50

温または若干高温で膜をより速く形成するとともに膜の架橋特性、機械的特性および化学的特性を改善するので特に好ましい。しかし、プレポリマー経路を通してポリイソシアネートの官能価を増やす標準的なアプローチは、吹付可能な塗料を形成するとともに増加したVOCをもたらすために溶媒での更なる希釈を必要とする高い分子量および高い粘度の分子をもたらす。このアプローチは大過剰のイソシアネートも必要とし、それは製品の好ましくない混合物をもたらす。さらに、形成されるプレポリマーは、時間が経つと粘度増加が増加することを想定すれば、取り扱うのが難しい。

【 0 0 0 4 】	
【 特許文献 1 】	
米国特許第 4 , 7 2 8 , 5 4 3 号明細書	10
【 特許文献 2 】	
米国特許第 3 , 6 3 9 , 1 4 7 号明細書	
【 特許文献 3 】	
米国特許第 4 , 3 2 4 , 8 7 9 号明細書	
【 特許文献 4 】	
米国特許第 5 , 9 1 4 , 3 8 3 号明細書	
【 特許文献 5 】	
米国特許第 6 , 1 0 7 , 4 8 4 号明細書	
【 特許文献 6 】	
米国特許第 6 , 0 9 0 , 9 3 9 号明細書	20
【 特許文献 7 】	
米国特許第 5 , 1 2 4 , 4 2 7 号明細書	
【 特許文献 8 】	
米国特許第 5 , 2 0 8 , 3 3 4 号明細書	
【 特許文献 9 】	
米国特許第 5 , 2 3 5 , 0 1 8 号明細書	
【 特許文献 1 0 】	
米国特許第 6 , 0 9 6 , 8 2 3 号明細書	
【 特許文献 1 1 】	
米国特許第 3 , 1 2 4 , 6 0 5 号明細書	30
【 特許文献 1 2 】	
米国特許第 3 , 9 0 3 , 1 2 7 号明細書	
【 特許文献 1 3 】	
米国特許第 5 , 2 8 6 , 7 8 2 号明細書	
【 特許文献 1 4 】	
米国特許第 6 , 2 2 1 , 4 9 4 号明細書	
【 特許文献 1 5 】	
国際公開第 9 9 / 0 5 1 9 3 号パンフレット	
【 特許文献 1 6 】	
国際公開第 9 9 / 4 0 1 4 0 号パンフレット	40
【 特許文献 1 7 】	
国際公開第 9 7 / 4 4 4 0 2 号パンフレット	
【 特許文献 1 8 】	
米国特許第 5 , 6 8 4 , 0 8 4 号明細書	
【 特許文献 1 9 】	
米国特許第 5 , 3 2 6 , 8 2 0 号明細書	
【 特許文献 2 0 】	
米国特許第 5 , 7 6 3 , 5 2 8 号明細書	
【 特許文献 2 1 】	
国際公開第 0 0 / 5 5 2 7 0 号パンフレット	50

【特許文献 2 2】

米国特許第 6, 1 0 7, 3 9 2 号明細書

【特許文献 2 3】

米国特許第 5, 8 7 6, 8 0 2 号明細書

【特許文献 2 4】

米国特許第 4, 4 0 3, 0 0 3 号明細書

【特許文献 2 5】

米国特許第 4, 2 1 1, 8 0 4 号明細書

【特許文献 2 6】

米国特許第 5, 6 6 7, 8 9 4 号明細書

10

【特許文献 2 7】

米国特許第 6, 0 2 0, 0 6 9 号明細書

【特許文献 2 8】

国際公開第 0 0 / 1 2 5 7 9 号パンフレット

【特許文献 2 9】

D E 1 9 5 4 4 2 4 号明細書

【特許文献 3 0】

国際公開第 9 5 / 2 8 4 5 0 号パンフレット

【特許文献 3 1】

米国特許第 4, 9 5 7, 8 1 4 号明細書

20

【特許文献 3 2】

カナダ特許出願第 2, 2 1 1, 0 2 5 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

無色であり、貯蔵安定性であり、調製し易く、合成すると高い分子量および高い粘度の材料を形成しないより高い官能性のポリイソシアネート分子が必要とされている。こうした分子は、例えば、今日の環境汚染要件を満たす低 V O C 高固形物塗料の配合を可能にするとともに、速硬性であり、優れた架橋特性、機械的特性および化学的特性ならびに優れた光沢および D O I を有する塗料を提供するのであろう。しかし、特性のこうした組み合わせは、先行技術のポリイソシアネート硬化剤によっては提供されない。本発明は上述した特性を有するポリイソシアネートを提供する。

30

【0 0 0 6】

多くの特許には、ジイソシアネートから一個以上のビウレット基を含むポリイソシアネートを調製するビウレット化剤として水を用いる方法が開示されている。しかし、水を単独ビウレット化剤として用いる出発材料としてより高い官能性のポリイソシアネートの使用を示す特許はない。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 7】

本発明は、塗料中の硬化剤としての低粘度の高官能性のコンパクト構造を有するビウレット基含有ポリイソシアネートの調製および用途を規定する。

40

【0 0 0 8】

少なくとも 4 の官能価および約 5 0 0 ~ 3, 0 0 0 の数平均分子量を有するビウレット基含有ポリイソシアネートを調製する方法は、

a) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネートから (好ましくは 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートから) 調製され、

b) 少なくとも 2 . 8 の平均イソシアネート官能価を有し、および

c) イソシアヌレート基またはイミノオキサジアジンジオン基のいずれかを含む

ポリイソシアネート付加体であって、前記ポリイソシアネート付加体中に存在するイソシアネート付加体基の全モルを基準にして、合計で少なくとも 5 0 モル%の前記イソシアヌ

50

レート基および前記イミノオキサジアジンジオン基が存在することを条件とするポリイソシアネート付加体を、前記ポリイソシアネート付加体中のイソシアネート基の当量ごとに0.01~0.15モルの水、またはビウレット化剤の全モルを基準にして50モル%までの第三アルコール以外のビウレット化剤の混合物と50~180の温度で反応させて、前記ポリイソシアネート付加体にビウレット基を導入することを含む。

【0009】

前述した方法によって調製されたビウレット基含有ポリイソシアネートも本発明の一部である。これらの材料は、そのまま用いることができるか、または標準保護剤と合わせて用いることができる。

【0010】

膜形成性バインダーを含有する架橋性塗料組成物も本発明の一部である。ここで、バインダーは、

- a) 成分(b)のイソシアネート基と反応できる官能基を有する、オリゴマーまたはポリマーまたは分散したゲル化ポリマーと、
- b) 少なくとも4の官能価および約500~3,000の数平均分子量を有する前述した特性の保護または非保護のビウレット基を含有するポリイソシアネート硬化剤と含有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本明細書に記載するすべての分子量は標準としてポリスチレンを用いるGPC(ゲル透過技術)によって決定される。

【0012】

また、本開示における「ビウレット基含有」という形容詞は、それが表現する化合物がビウレット基の分(content)を有することを表す。

【0013】

本発明のポリイソシアネートを調製するために適する出発ポリイソシアネートは、

- a) 脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネート、好ましくは脂肪族ジイソシアネート、より好ましくは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートから調製され、
- b) 少なくとも2.8、好ましくは少なくとも3.0、最も好ましくは少なくとも3.2の平均イソシアネート官能価を有し、および
- c) イソシアヌレート基またはイミノオキサジアジンジオン基のいずれかを含む

ポリイソシアネート付加体であって、前記出発ポリイソシアネート付加体中に存在するイソシアネート付加体基の全モルを基準にして、合計で少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも60モル%、より好ましくは少なくとも75モル%の前記イソシアヌレート基および前記イミノオキサジアジンジオン基が存在することを条件とするポリイソシアネート付加体である。

【0014】

前述したモル%は、イソシアヌレート基およびイミノオキサジアジンジオン基の全モルを基準にしている。上で示したように、各基は、単独で、または他の基と混ざって存在してもよい。好ましい一実施形態において、イミノオキサジアジンジオン基は、イミノオキサジアジンジオン基およびイソシアヌレート基の全モルを基準にして、少なくとも10モル%、好ましくは少なくとも15モル%、より好ましくは少なくとも20モル%の量でイソシアヌレート基と混ざって存在する。

【0015】

出発ポリイソシアネート付加体は、好ましくは、10~25重量%、より好ましくは12~25重量%、最も好ましくは15~25重量%のNCO含有率を有し、好ましくは8、より好ましくは7、最も好ましくは6の官能価のための上限を有する。ポリイソシアネート付加体を調製するための出発材料は、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%のジイソシアネート(a

10

20

30

40

50

)、好ましくは1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む。ポリイソシアネート付加体中に存在してもよい他のイソシアネート付加体には、ウレトジオン、ピウレット、ウレタン、アロファネート、カルボジイミドおよび/またはオキサジアジントリオン、好ましくは、ウレトジオン、ピウレット、ウレタンおよび/またはアロファネート基が挙げられる。

【0016】

イソシアヌレート基を含む出発ポリイソシアネート付加体は知られており、米国特許公報(特許文献3)の教示に従って調製してもよい。この特許は本明細書に引用して援用する。本発明において、これらの付加体は出発材料として一般に好ましい。典型的には、イソシアヌレート基を含むこうしたポリイソシアネート付加体の有用な例は、以下に記載する従来の脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよび芳香族ジイソシアネートのいずれからも形成されるトリマーである。「デスモドール(Desmodur)」(登録商標)N-3390という商品名で販売されている1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマーなどの脂肪族ジイソシアネートのトリマーは最も好ましい。

10

【0017】

イミノオキサジアジンジオン基および任意にイソシアヌレート基を含む出発ポリイソシアネート付加体は知られており、米国特許公報(特許文献4)、米国特許公報(特許文献5)および米国特許公報(特許文献6)に記載されたように特殊な弗素含有触媒の存在下で調製してもよい。これらの特許は本明細書に引用して援用する。

20

【0018】

他の付加体基は、これらの付加体を別個に調製した後にイソシアヌレート基および/またはイミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネート付加体とブレンドすることにより、あるいは他の付加体基を同時に調製することにより、既知の方式で導入してもよい。

【0019】

例えば、イソシアヌレート基およびアロファネート基を含む出発ポリイソシアネート付加体は、米国特許公報(特許文献7)、米国特許公報(特許文献8)および米国特許公報(特許文献9)に記載されたプロセスに従って同時に調製してもよい。これらの特許の開示は本明細書に引用して援用する。他の出発ポリイソシアネート付加体の例は、有機ポリイソシアネートおよびポリオールから同時に調製してもよいイソシアヌレート基およびウレタン基を含む付加体である。以下に記載するジイソシアネートのどれも、こうした付加体を形成するためにポリオールと合わせて使用することが可能である。トリメチロールプロパンまたはエタンのようなトリメチロールアルカンなどのポリオールを用いることが可能である。一種の有用な付加体は、テトラメチルキシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応生成物であり、「サイタン(Cythane)」(登録商標)3160で販売されている。

30

【0020】

出発ポリイソシアネート付加体を形成するためにイソシアヌレート基および/またはイミノオキサジアジンジオン基を含むポリイソシアネートと後でブレンドするためのウレトジオン基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基およびオキサジアジントリオン基を含むポリイソシアネート付加体を調製するために適する方法は、米国特許公報(特許文献10)に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。これらの既知のポリイソシアネート付加体は、特定の用途の要求に応じて本発明によるピウレット基を含むポリイソシアネートとブレンドしてもよい。

40

【0021】

従来の脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよび芳香族ジイソシアネートのどれも、上述した出発ポリイソシアネート付加体のいずれをも形成するために使用することが可能である。典型的には、有用なジイソシアネートには、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ピフェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ビスクロヘキシルジイソシアネート、テトラメチレ

50

ンキシレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート、2,3-ジメチルエチレンジイソシアネート、1-メチルトリメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-メタンおよびジイソシアナトジフェニルエーテルなどが制限なく含まれる。上で示したように、出発ポリイソシアネート付加体の中で、第一イソシアヌレート基を含むものは最も好ましい。

【0022】

本発明によるビウレット基を含むポリイソシアネートを調製するために、出発ポリイソシアネート付加体は、ビウレット基としての水の存在下で、任意に第三アルコール以外の既知の他のビウレット化剤と混ぜて反応させる。既知の他のビウレット化剤は、ビウレット化剤の全モルを基準にして50モル%まで、好ましくは20モル%までの量で存在してもよい。最も好ましくは、水が単独ビウレット化剤として用いられる。適するプロセスは米国特許公報(特許文献11)および米国特許公報(特許文献12)で開示されている。これらの特許の開示は本明細書に引用して援用する。ビウレット化剤は、出発ポリイソシアネート付加体中のイソシアネート基の当量ごとに0.01~0.15モル、好ましくは0.025~0.12モル、より好ましくは0.03~0.1モルのビウレット化剤を提供するのに十分な量で用いられる。反応は、ビウレット化剤のすべてが反応するまで50~180、好ましくは60~160、最も好ましくは70~140の温度で行われる。

10

20

【0023】

得られたポリイソシアネートは、少なくとも4、好ましくは少なくとも4.5、より好ましくは少なくとも4.8の以下で記載するように計算されるイソシアネート官能価およびポリイソシアネートの重量を基準にして10~24重量%、好ましくは12~22重量%、より好ましくは14~20重量%のNCO含有率を有する。得られたポリイソシアネートは、好ましくは10、より好ましくは8、最も好ましくは7の最大官能価を有する。製品は使用のために溶媒中で適切に還元することができる。

【0024】

製品の官能価は、GPCによって一般に測定される出発ポリイソシアネート付加体の官能価および用いられる水の量に基づいてを計算される。以下の式により官能価を決定する際に、ビウレット化剤は三官能性である。1モルのビウレット化剤と3個のイソシアネート基が一個のビウレット基を形成するために必要とされるからである。

30

【0025】

【数1】

$$F = \text{NCO 当量 / モル} = \frac{\text{当量 NCO} - \text{当量 ビウレット化剤}}{(\text{当量 NCO} / F_i) - 2 \times \text{ビウレット化剤モル}}$$

40

【0026】

式中、

F_i = 出発ポリイソシアネート付加体の官能価

当量水 = ビウレット化剤モル × 3

【0027】

製品の分子量は標準としてポリスチレンを用いるGPCによって計算される。得られたビウレット含有ポリイソシアネートは、約500~3,000、好ましくは約500~2,500、最も好ましくは500~2,200の数平均分子量を有する。

【0028】

本発明の方法を用いて、ビウレット基含有ポリイソシアネートを連続式または回分式のい

50

ずれかで調製することが可能である。

【0029】

この方法によって得られる製品は、比較的低い粘度および低い分子量を塗料中で用いられるバインダーに対する高いイソシアネート官能価および高い反応性と結びつける点で特に区別される。ここで、バインダーはイソシアネート反応性基を含み、例えば、ヒドロキシル含有ポリアクリレートである。その他の利点は、調製するのが容易であり、揮発性イソシアネートの含有率が長期間の貯蔵でさえも上昇しないことである。それは、これらの化合物がモノマーへの分解に対して安定であるからである。その他の利点は、製品が追加的な法規制上の許可を必要としない標準イソシアネート基を含み、粘度増加に対して貯蔵安定性であり、そしてクリアコート系のために特に重要である実質的に無色であることである。

10

【0030】

この方法によって得られる製品は、塗料組成物、特に自動車塗料中の硬化剤として特に適する。こうした用途において、製品はそのまま用いてよいか、または従来の保護剤のいずれによっても保護してよい。こうした製品も本発明の一部である。典型的な保護剤は、アルコール、ケチミンおよびオキシムなどである。保護剤は、ワンパック塗料を配合する時に通常用いられる。

【0031】

本発明の塗料組成物は、一般に、イソシアネート反応性オリゴマー、ポリマーまたは分散したゲル化ポリマーを含む膜形成性バインダーおよび上述した保護または非保護のビウレット基を含有するポリイソシアネート硬化剤を含有する。

20

【0032】

本発明の塗料組成物は、好ましくは、ワンパック型またはツーパック型の液体溶媒系塗料組成物または水性塗料組成物に配合される。組成物は好ましくは液体塗料組成物であるけれども、組成物は粉末塗料組成物に配合してもよい。

【0033】

本発明の塗料組成物は、自動車車体およびトラック車体の外部を仕上げるために特に有用である。本組成物は、その用途に応じて、長持ちし、速硬性であり、前もって塗装した基材への優れた粘着力を有し、優れた架橋、ならびにケミカルアタックおよび環境風化に対する優れた抵抗を有するとともに、長期間にわたって優れた光沢外観を付与する塗料を提供することが可能である。

30

【0034】

典型的な鋼材自動車車体またはトラック車体は数層の塗料を有する。鋼材は、典型的には、無機の錆止め燐酸亜鉛層または燐酸鉄層で最初に被覆され、その上にプライマー塗料が被着され、それは典型的には電気被覆プライマーであるか、または修繕プライマーであることが可能である。典型的な電気被覆プライマーは、ポリイソシアネートで架橋されている陰極沈着性エポキシ変性樹脂を含む。典型的な修繕プライマーはアルキッド樹脂を含む。任意に、プライマーサーフェサーおよび/またはシーラーはプライマー塗料上に被着させて、ベースコートよりも良い外観および/またはプライマーコートへのベースコートの改善された粘着力を用意することが可能である。顔料入りベースコートまたはカラーコートが次にプライマーサーフェサー上に被着される。典型的なベースコートは、メタリック仕上げの場合に金属フレークを含んでもよい顔料と膜形成性バインダーとしてのポリエステルまたはアクリロウレタンを含有する。クリアトップコート(クリアコート)は、次に顔料入りベースコート(カラーコート)に被着させる。カラーコートおよびクリアコートは、好ましくは、それぞれ約0.1~3ミル(0.0025ミリ~0.076ミリ)および0.5~5.0ミル(0.0127ミリ~0.127ミリ)の乾燥膜厚さを有するように被着させる。本発明の組成物は、顔料または他の従来の成分の存在に応じて、ベースコート、クリアコートとして、あるいはプライマーまたはシーラーとしてさえも用いてよい。

40

【0035】

50

本組成物を溶媒系塗料として用いる時、上述したビウレット含有ポリイソシアネートは、自動車およびトラック向けのクリアコート/カラーコート仕上げのための速硬性低VOC高固形物溶媒系クリアコート組成物を配合する際に特に有用である。低粘度のコンパクトな高官能性のビウレット基含有ポリイソシアネート硬化剤を含めると、塗料の高まった硬化速度および改善された生産性、優れた架橋、ケミカルアタックおよび環境風化への改善された抵抗および低VOC配合をもたらす。これらのビウレットが、吹付のための溶媒による一層の希釈を必要とし、よって組成物のVOC含有率を高める高分子量高粘度材料を形成せずに高いイソシアネート官能価を有するからである。

【0036】

自動車およびトラックのためにクリアコート/カラーコート仕上げを仕上げるか、または塗換するために有用な本発明の典型的な溶媒系塗料組成物は、約10~60重量%の有機液体キャリアおよび相応じて約40~90重量%の膜形成性バインダーを含有する。好ましくは、塗料組成物は、約50~80重量%の膜形成性バインダーおよび20~50重量%の有機液体キャリアを含有する高固形物の組成物である。塗料組成物は、ASTM D-3960に規定された手順下で決定した時に塗料組成物ガロン当たり溶媒5ポンド未満のVOC含有率、好ましくは塗料組成物ガロン当たり溶媒約2.0~4.5ポンドの範囲内のVOC含有率を有する低VOC組成物でもある。バインダーは、バインダーの約10~90重量%を構成するポリイソシアネート架橋剤上のイソシアネート基と反応できる官能性成分を有するポリマーまたはオリゴマーまたは分散したゲル化ポリマー約10~90重量%を含有する。

10

20

【0037】

上で示したように、塗料組成物は、自動車の塗換および仕上げにおけるクリアコートとして用いるために特に適合するが、従来の顔料で着色することが可能であり、モノコートとして、またはベースコートとして、あるいはプライマーまたはシーラーなどのアンダーコートとしてさえも用いることが可能である。これらの塗料は、工業用途および建築用途などの非自動車用途においても使用してよい。

【0038】

塗料組成物中で有用なオリゴマーは、イソシアネート基と反応できる官能性成分および約200~2,000の重量平均分子量ならびに1.7未満の多分散性を有する。

【0039】

典型的には、有用なオリゴマーには、カプロラク톤を環式ポリオールと反応させることにより製造できるヒドロキシ官能性カプロラクトンオリゴマーが挙げられる。特に有用なカプロラクトンオリゴマーは、1994年2月15日出願のラム(Lamb)らによる米国特許公報(特許文献13)の欄4行3~欄5行2に記載されている。この特許の開示は本明細書に引用して援用する。他の有用なヒドロキシ官能性オリゴマーは、プロピレングリコールのようなアルキレングリコール、ヘキサンジオールのようなアルカンジオール、および低酸価に反応させたメチルヘキサヒドロフタル酸無水物のような酸無水物のオリゴマーなどのポリエステルオリゴマーである。これらのオリゴマーは、2001年4月24日出願のバルソッチ(Barsotti)らによる米国特許公報(特許文献14)に記載されている。この特許の開示は本明細書に引用して援用する。他の有用なオリゴマーはヒドロキシ官能性であり、非常に低い(20未満)酸価のオリゴマーをもたらす反応触媒としてトリエチルアミンを用いて1,2-エポキシブテンなどの一官能性エポキシを以下に記載された酸官能性オリゴマーと反応させることにより形成される。ヒドロキシ官能性オリゴマーのための前駆体として用いられる酸官能性オリゴマーには、例えば、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物などの酸無水物と約30~300、好ましくは150~250の酸価に反応させたペンタエリトリールなどのポリオールのオリゴマーが挙げられる。前述したヒドロキシ官能性オリゴマーは、1999年2月4日発行のバルソッチ(Barsotti)らによる(特許文献15)に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。

30

40

【0040】

50

別の反応性オリゴマーには、直鎖または分岐脂環式部分および少なくとも一方がシランまたはシリケート基で、残りがヒドロキシル基である少なくとも2個の官能基を有する反応性シリコンオリゴマーが挙げられる。こうしたシリコンオリゴマーは、1999年8月12日発行のバルソッチ (Barsotti) らによる (特許文献16) に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。他の反応性オリゴマーには、イソブチルアルデヒドなどのアルキルアルデヒドとイソホロンジアミンなどのジアミンの反応生成物であるアルジミンオリゴマー、メチルイソブチルケトンなどのアルキルケトンと2-メチルペンタメチレンジアミンなどのジアミンの反応生成物であるケチミンオリゴマー、イソフェロンジアミンなどのジアミンとジエチルマレエートなどのジアルキルマレエートの反応生成物であるポリアスパラギン酸エステルが挙げられる。他の有用なオリゴマーは、1997年11月27日発行のバルソッチ (Barsotti) らによる (特許文献17) に記載されている。この特許の開示は本明細書に引用して援用する。前述した別の分子のすべては技術上周知されている。

10

【0041】

オリゴマーに加えて、塗料組成物のためのバインダーは、イソシアネート基と反応できる官能性成分を有するアクリルポリマーまたはポリエステルであってもよい。改善された膜一体性のために前述したオリゴマーのいずれかと組み合わせて、こうしたポリマーを用いることが好ましい。

【0042】

有用なアクリルポリマーには、アクリレート、メタクリレートおよびスチレンなどの典型的なモノマー、ならびにヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはガンマメタクリルプロピルトリメトキシシラン、t-ブチルアミノエチルメタクリレートなどの官能性モノマーから製造される、典型的には2,000~50,000、好ましくは3,000~20,000の範囲内の重量平均分子量および好ましくは0~80の範囲内のTgを有するアクリルポリオールが挙げられる。本発明において用いるために適するアクリルポリマーの詳細は、1994年2月15日出願のラム (Lamb) らによる米国特許公報 (特許文献13) に示されている。この特許は本明細書に引用して援用する。

20

【0043】

典型的なアクリルポリマーは、スチレンの重合済みモノマー、メチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートまたはこれらのモノマーの混合物のいずれかであるメタクリレート、およびイソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートまたはエチルヘキシルメタクリレートあるいはこれらのモノマーの混合物のいずれかである第2のメタクリレートモノマーならびにヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびヒドロキシブチルアクリレートなどの、アルキル基中に1~4個の炭素原子を有するヒドロキシルアルキルメタクリレートまたはアクリレートから構成される。

30

【0044】

一種のこうしたアクリルポリマーは、約5~20重量%のスチレン、10~30重量%のメタクリレート、30~60重量%の第2のメタクリレートおよび10~30重量%のヒドロキシアルキルメタクリレートを含む。ポリマー中のモノマーの合計%は100%に等しい。

40

【0045】

もう一種のこうしたアクリルポリマーは上の百分率範囲内で以下の成分を含む。スチレン、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートまたはn-ブチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレート。

【0046】

もう一種のこうしたアクリルポリマーは上の百分率範囲内で以下の成分を含む。スチレン、メチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレ

50

ート、イソブチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレート。

【0047】

約1,000~10,000の範囲内の重量平均分子量を有し、メタクリレート、アクリレート、スチレンなどの典型的なモノマーおよびヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレートなどの官能性モノマー、ならびにエチレン系不飽和ヒドロキシ官能性アクリロシランから製造されるアクリロシランポリマーを含む他の有用なアクリルポリマーも用いることが可能である。

【0048】

一種の典型的なアクリロシランポリマーは、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート（それぞれアルキル基中に1~8個の炭素原子を有する）、イソボルニルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシアルキルメタクリレート（アルキル基中に1~4個の炭素原子を有する）、ならびにビニルアルコキシシラン、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シランなどのアルコキシシランを含む5~40重量%のエチレン系不飽和シラン含有モノマーの重合生成物である。他の有用なシランモノマーは、アクリルアトキシシラン、メタクリルアトキシシランを含むアクリルオキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシランなどのビニルアセトキシシラン、アクリルアトプロピルトリアセトキシシランおよびメタクリルアトプロピルトリアセトキシシラン、ならびにそれらのあらゆる混合物である。本明細書において有用なアクリロシランの詳細は、1997年11月4日出願のレウイン（Lewin）らによる米国特許公報（特許文献18）に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。

10

20

【0049】

典型的には、有用なポリエステルには、1,000~50,000、好ましくは2,000~5000の範囲内の重量平均分子量および好ましくは-50~100の範囲内のT_gを有するポリエステルポリオールが挙げられる。本発明において用いるために適するポリエステルは、脂環式ポリカルボン酸を含む適する多酸、および多価アルコールを含む適するポリオールから従来通り重合される。本発明において用いるために適するポリエステルの詳細は、1994年7月5日出願のホフマン（Hoffmann）らによる米国特許公報（特許文献19）に示されている。この特許は本明細書に引用して援用する。特に好ましい市販ポリエステルの一種は、オハイオ州シャグリンフォールズのエトナ・プロダクト（Etna Product Inc. (Chagrin Falls, OH)）によって販売されているSCD（登録商標）-1040ポリエステルである。

30

【0050】

ポリウレタンポリオール、アクリロウレタン、ポリエステルウレタンおよびポリエーテルウレタンなどの他の膜形成性ポリマーも用いることが可能である。

【0051】

イソシアネート基と反応できる官能基を含む分散したゲル化ポリマー（非水性分散液）、好ましくは分散したゲル化アクリルポリオールも、塗料組成物中で用いることが可能である。分散したヒドロキシ官能性ゲル化アクリルポリマーの例には、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸、メチルアクリレートの重合済みモノマーから形成されたコアおよびスチレン、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、イソボルニルメタクリレートおよびグリシジルメタクリレートのマクロモノマーから形成された安定化高分子成分を有するアクリルポリマーが挙げられる。コアは、50,000~500,000、好ましくは50,000~200,000の範囲内の重量平均分子量を有する高分子量ポリマーから形成される。アームはポリマーの約10~90%を構成し、約500~20,000、好ましくは3,000~20,000の範囲内の平均分子量を有する低分子量マクロモノマーから形成される。本組成物中で使用できる分散したゲル化ポリマーの詳細は、バルソッチ（Barsotti）らによる米国特許公報（特許文献20）に示されている（実施例1および2参照）。この特許は本明細書に引用して援用する。

40

50

【0052】

前述したオリゴマーまたはポリマーまたは分散したゲル化ポリマーのいずれの相溶性混合物も使用することが可能である。

【0053】

塗料組成物中で用いられるポリイソシアネート硬化剤は上述したビウレット基含有ポリイソシアネートである。ポリイソシアネートは、一般に、周囲条件(20)下で塗料を迅速に硬化させるのに有効な量で提供される。イソシアネート反応性成分(A)およびポリイソシアネート成分(B)は、それぞれ、好ましくは0.5/1~3.0/1、より好ましくは0.8/1~2.0/1のイソシアネート基対ヒドロキシル基の当量比で用いられる。これは、通常、上述した範囲内のバインダー中のポリイソシアネート含有率(B)に言い換える。上述したように、ポリイソシアネートは保護されていても、または保護されてなくてもよい。

10

【0054】

任意に、上述したポリイソシアネート硬化剤は、塗料組成物の膜形成能力を強化するために従来の他の有機イソシアネート架橋剤と組み合わせることが可能である。

【0055】

従来の芳香族、脂肪族、脂環式のジイソシアネート、三官能性イソシアネートおよびポリオールとジイソシアネートのイソシアネート官能性付加体のいずれをも用いることが可能である。典型的には、有用なジイソシアネートには、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ビスシクロヘキシルジイソシアネート、テトラメチレンキシレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート、2,3-ジメチルエチレンジイソシアネート、1-メチルトリメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)-メタンおよびジイソシアナトジフェニルエーテルなどの上述したものが挙げられる。使用できる典型的な三官能性イソシアネートには、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,3,5-ベンゼントリイソシアネートおよび2,4,6-トルエントリイソシアネートなどである。「デスマドール(Desmodur)」(登録商標)N-3390という商品名で販売されているヘキサメチレンジイソシアネートのトリマーなどのジイソシアネートのトリマー、および上述した他のトリマーのいずれをも用いることが可能である。有機ポリイソシアネートおよびポリオールから形成されるイソシアネート官能性付加体は用いることが可能である。付加体を形成するために、上述したポリイソシアネートのいずれをもポリオールと合わせて用いることが可能である。トリメチロールプロパンまたはエタンのようなトリメチロールアルカンなどのポリオールを用いることが可能である。一種の有用な付加体は、テトラメチルキシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応生成物であり、「サイタン(Cythane)」(登録商標)3160という商品名で販売されている。

20

30

【0056】

保護ポリイソシアネートも用いることが可能である。典型的な保護剤は、アルコール、ケチミンおよびオキシムなどの上述したものである。

40

【0057】

上述したポリイソシアネート架橋剤は、任意に、強化された膜一体性のために従来のメラミン硬化剤のいずれとも組み合わせることが可能である。低分子量アルコキシメラミンは好ましいけれども、従来の低分子量または高分子部分アルキル化メラミンホルムアルデヒドメラミンのどれも用いることが可能である。これらの樹脂をアルキル化するために用いられる典型的なアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどである。本明細書において用いるために適するこうしたメラミン樹脂の詳細は、2000年9月21日発行のウーリアヌク(Uhliauk)らによる(特許文献21)に記載されている。この特許は本明細書に引用して援用する。市販されている好ましいアル

50

キル化メラミン架橋剤には、サイメル (C y m e l) (登録商標) 373 樹脂、サイメル (C y m e l) (登録商標) 385 樹脂およびサイメル (C y m e l) (登録商標) 1168 樹脂が挙げられる。

【0058】

本発明の塗料組成物において、本明細書において活性剤とも呼ぶ前述したイソシアネート成分またはイソシアネート/メラミン成分は、典型的には、被着の前に他のバインダー成分とは別々に貯蔵される。これは、一般に好ましいツーパック型塗料組成物をもたらす。

【0059】

クリア組成物の耐候性を改善するために、バインダーの重量を基準にして約 0.1 ~ 10 重量%の紫外線安定剤スクリーナー、クエンチャーおよび酸化防止剤を添加することができる。典型的な紫外線スクリーナーおよび安定剤には、以下のものが挙げられる。

10

【0060】

ヒドロキシドデシクロキシ (d o d e c y c l o x y) ベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンおよびスルホン酸基を含むヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン。

【0061】

ジフェニロールプロパンのジベンゾエートおよびジフェニロールプロパンの第三ブチルベンゾエートなどのベンゾエート。

【0062】

トリアジンの3,5-ジアルキル-4-ヒドロキシフェニル誘導体、ジアルキル-4-ヒドロキシフェニルトリアジンの硫黄含有誘導体およびヒドロキシフェニル-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン。

20

【0063】

2-フェニル-4-(2,2'-ジヒドロキシベンゾイル)-トリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアゾールなどの置換ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール。

【0064】

ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニルセバケート)、ジ[4(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル)]セバケートなどのヒンダードアミンおよび上のいずれかの混合物。

【0065】

塗料組成物は、好ましくは、室温で組成物を硬化させるのに十分な量の触媒または触媒ブレンドを含有する。バインダーの重量を基準にして一般には約 0.01 ~ 2 重量%の触媒が用いられる。典型的には、有用な触媒は、トリエチルジアミンなどの第三アミンおよびジブチル錫ジラウレートおよびジブチル錫ジアセテートなどのアルキル錫エステルである。

30

【0066】

ポリアクリル酸、ポリアルキルアクリレート、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサンコポリマーおよびポリエステル変性ポリジメチルシロキサンなどの流れ調整剤は、バインダーの重量を基準にして一般には約 0.1 ~ 5 重量%の量において組成物中で用いられる。

40

【0067】

上述したポリマーを分散させたり、および/または希釈したりして本組成物を得るために、従来の溶媒および希釈剤が用いられる。

【0068】

クリア塗料として用いる時、乾燥された塗料と同じ屈折率を有する顔料を塗料組成物中で用いることが望ましい場合がある。典型的には、有用な顔料は、約 0.015 ~ 50 マイクロメートルの粒子サイズを有し、約 1:100 ~ 10:100 の顔料対バインダーの重量比で用いられ、そして約 1.4 ~ 1.6 の屈折率を有するシリカ顔料などの無機珪質顔料である。

【0069】

50

自動車またはトラックなどの車両へのクリア塗料としての塗料組成物の被着において、溶媒系組成物または水性組成物のいずれであってもよいベースコートを最初に被着させ、その後、溶媒または水を少なくとも除去するために乾燥させた後、通常は従来の吹付によってクリア塗料を被着させる。静電吹付も用いてよい。クリア塗料の乾燥膜厚さは約0.5～5ミル(0.0127ミリ～0.127ミリ)である。クリア塗料は、室温で一般に5分未満で粘着性とダストのない状態に乾燥させる。約40℃までの中程度により高い温度も用いることが可能である。クリア塗料がダストも粘着性もないように十分に硬化されると直ぐに、車両は作業場から移動させて、もう一台の車両の塗換を考慮に入れることが可能である。

【0070】

一般に、被着から約3～6時間以内に、クリア塗料は、欠陥を除くとともに仕上げの光沢を改善するために必要ならば、バフ研磨および研磨を考慮に入れるのに十分に硬化させる。クリア塗料は硬化し続け、7～10日後に、耐久耐候性の自動車仕上げのために必要とされる比較的高い硬度レベルに達する。

【0071】

本発明の塗料組成物は顔料を加えることも可能であり、クリアコート/カラーコート仕上げにおけるベースコートとして、またはモノコートとして、あるいはプライマーまたはシーラーなどのアンダーコートとしてさえも用いることが可能である。こうした塗料組成物中で用いられる典型的な顔料は、二酸化チタン、種々の色の酸化鉄、酸化亜鉛などの金属酸化物、カーボンブラック；、タルク、カオリン、バライト、カーボネート、シリケートなどの充填剤顔料、キナクリドン、銅フタロシアニン、ペリレン、アゾ顔料、インダントロンブルー、カルバゾールバイオレットなどのカルバゾール、イソインドリノン、イソインドロン、チオインジゴレッド、ベンズイミラゾリノンなどの様々な有機着色顔料、アルミニウムフレーク、ニッケルフレークまたはマイカなどの金属フレーク顔料などである。顔料は、高速混合、砂研磨、ボールミル磨砕、磨砕機研磨または二本ロール磨砕などの従来技術によってポリマー分散剤を用いて練り顔料または顔料分散液を最初に形成することにより通常は塗料に導入される。その後、練り顔料は、塗料組成物中で用いられる他の成分とブレンドされる。

【0072】

本発明の塗料組成物は、前もって塗装した基材、冷間圧延鋼、燐酸処理鋼、および電着によって従来のプライマーが被覆された鋼などの様々な金属基材または非金属基材への優れた粘着力を有する。これらの塗料組成物は、ポリエステル強化ガラス繊維、反応射出成形ウレタンおよび部分結晶質ポリアミドなどのプラスチック基材を被覆するために用いることが可能である。

【0073】

本発明の塗料組成物は、吹付、静電吹付、浸漬、ブラシ掛けおよび流し塗などの従来技術によって被着させることが可能である。好ましい技術は吹付および静電吹付である。塗換用途において、組成物は室温で乾燥させ、硬化させるが、40～100℃の高温で約5～30分にわたり強制乾燥させることが可能である。O.E.M.(相手先ブランド供給)用途に関しては、組成物は、典型的には100～150℃で約15～30分にわたり焼成して厚さ約0.1～3.0ミル(0.0025ミリ～0.076ミリ)の塗料を形成させる。組成物をクリアコートとして用いる時、組成物をカラーコート上に被着させ、それを粘着性のない状態に乾燥させてもよく、そして短時間にわたり硬化させるか、または好ましくはフラッシュ乾燥させた後にクリアコートを被着させる。その後、カラーコート/クリアコート仕上げは上述したように焼成して、乾燥され硬化された仕上げを提供する。本発明は、当業者によって容易に認められるように非焼成塗換系にも適用できる。

【0074】

「ウェットオンウェット」被着によってベースコート上にクリアトップコートを被着させる、すなわち、ベースコートを硬化も完全乾燥もさせずにトップコートをベースコートに被着させることは通例である。その後、被覆された基材は所定の時間にわたって加熱され

10

20

30

40

50

て、ベースコートとクリアコートの同時硬化を可能にする。

【0075】

本発明は、本発明のポリイソシアネートを用いて配合された水性塗料組成物も提供する。これらの組成物は、自動車およびトラック用のクリアコート/カラーコート仕上げのための水性ベースコートを配合する際に特に有用である。水性組成物は、一般に、膜形成性バインダーおよび少なくとも50%の水を含む水性キャリア媒体を含む。膜形成性バインダーは、ポリイソシアネート硬化剤と無機塩基またはアミンで中和されているヒドロキシ酸アクリルポリマーなどの、イソシアネートと反応性である官能基を含む一種以上の水分散性バインダーポリマーまたはオリゴマーとを含有する。水性キャリアは、典型的には、水性キャリア媒体へのバインダー成分の可溶化を助けるために少量の水混和性溶媒も含有する。塗料は上述したものなどの普通の他の添加剤も含有する。こうした水性組成物中で有用なポリマーまたはオリゴマーおよび他の添加剤の例は、2000年8月22日出願のアントネリ (Antonelli) による米国特許公報 (特許文献22) およびブルネマン (Brunnemann) による米国特許公報 (特許文献23) に記載されている。これらの特許の開示は本明細書に引用して援用する。水性ラテックス塗料は、1983年9月6日出願のバックハウス (Backhouse) による米国特許公報 (特許文献24) に記載されたものなどの架橋ポリマー微小粒子を用いて製造することも可能である。この特許は本明細書に引用して援用する。

10

【0076】

水分硬化塗料組成物も本発明のビウレット基含有ポリイソシアネートを用いて配合することが可能である。こうした組成物は、典型的には、ポリイソシアネート単独および従来の水分硬化触媒を含む。水分硬化組成物の詳細は、1980年7月8日出願のブリゾラ (Brizzolar) による米国特許公報 (特許文献25) に見られる。

20

【0077】

陰極電気被覆組成物もビウレット基含有ポリイソシアネートを用いて配合することが可能である。典型的な陰極電着プロセスの電気被覆浴中で用いられる樹脂組成物も技術上周知されている。これらの樹脂は、典型的には連鎖延長されているポリエポキシド樹脂から製造され、その後、樹脂中にアミン基を含めるために付加体が形成される。アミン基は、典型的には樹脂とアミン化合物の反応を通して導入される。これらの樹脂は、通常は保護ポリイソシアネートである架橋剤とブレンドされ、その後、酸で中和されて、通常は主エマルジョンと呼ばれる水エマルジョンを形成する。形成される主エマルジョンは、その後、顔料、凝集溶媒、水および他の添加剤と組み合わせられて、電気被覆浴を形成する。自動車用基材へのプライマーの電着は自動車工業において広く用いられている。陰極電気被覆組成物、樹脂組成物、被覆浴および陰極電着プロセスは、米国特許公報 (特許文献26) および米国特許公報 (特許文献27) で開示されている。これらの特許は本明細書に引用して援用する。

30

【0078】

本発明は、本発明のポリイソシアネートを含有する低VOC、本質無溶媒、且つ架橋性の粉末塗料組成物も提供する。これらの粉末塗料は、自動車プライマーまたはクリアコート用途のために特に有用である。粉末塗料は、一般に、本発明の新規ポリイソシアネート硬化剤とポリイソシアネート硬化剤と反応性である官能基を有する高Tg (ガラス転移温度) ポリマーの粒状混合物を普通の他の添加剤と合わせて含む。室温より高いTgを有するアクリルポリオールおよびポリエステルポリオールは一般に好ましい。本発明の粉末塗料中で用いるために適するポリマーおよび他の添加剤の詳細は、(特許文献28)、(特許文献29)、(特許文献30)、米国特許公報 (特許文献31) に記載されている。これらの特許の開示は本明細書に引用して援用する。

40

【0079】

以下の実施例を用いて本発明をさらに説明する。すべての部および百分率は、特に指示がない限り重量基準である。本明細書で開示したすべての分子量は、ポリスチレン標準を用いるGPC (ゲル透過クロマトグラフィ) によって決定される。

50

【実施例】

【0080】

以下の実施例（実施例1～3）は、処理中に三官能性イソシアネートおよび水を用いる本発明によるビウレット含有ポリイソシアネートの調製を示している。

【0081】

（実施例1）

分子当たり5個のイソシアネート基の官能価を有するビウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。

【0082】

冷水コンデンサ、熱電対、加熱マントル、メカニカルスターラーおよび窒素入口が装着された3リットル三口フラスコに、1000gのヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）トリマー（ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・エージ（Bayer AG (Pittsburgh, PA)）によって販売されている「デスマドール（Desmodur）」（登録商標）N-3390）および428.6gの酢酸n-ブチル（nBA）を添加した。混合物を窒素シール下で室温において攪拌した。その後、0.5gのジブチルホスフェートをフラスコに添加し、反応混合物を120に加熱した。一旦反応混合物が120に達すると、6.0gの蒸留水を1時間にわたって添加した。水の添加が終了した後、反応混合物を120でさらに30分にわたり攪拌し続けた。その後、温度を140に上げ、反応混合物を140で4～5時間にわたり維持した。これに続いて、反応混合物を室温に冷却した。冷却後に得られた製品は、12.3%のNCO含有率およびnBA中の固形物70重量%で347cps（25）の粘度を有していた。

【0083】

（実施例2）

分子当たり6個のイソシアネート基の官能価を有するビウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。

【0084】

実施例1のように装着された3リットル三口フラスコに、1000gのHDIトリマー（ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・エージ（Bayer AG (Pittsburgh, PA)）によって販売されているデスマドール（Desmodur）」（登録商標）N-3390）および428.6gの酢酸n-ブチル（nBA）を添加した。混合物を窒素シール下で室温において攪拌した。その後、0.5gのジブチルホスフェートをフラスコに添加し、反応混合物を120に加熱した。一旦反応混合物が120に達すると、7.2gの蒸留水を1時間にわたって添加した。水の添加が終了した後、反応混合物を120でさらに30分にわたり攪拌し続けた。その後、温度を140に上げ、反応混合物を140で6時間にわたり維持した。これに続いて、反応混合物を室温に冷却した。冷却後に得られた製品は、11.8%のNCO含有率およびnBA中の固形物70重量%で713cps（25）の粘度を有していた。

【0085】

（実施例3）

分子当たり7個のイソシアネート基の官能価を有するビウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。

【0086】

実施例1のように装着された3リットル三口フラスコに、1000gのHDIトリマー（ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・エージ（Bayer AG (Pittsburgh, PA)）によって販売されているデスマドール（Desmodur）」（登録商標）N-3390）および428.6gの酢酸n-ブチル（nBA）を添加した。混合物を窒素シール下で室温において攪拌した。その後、0.5gのジブチルホスフェートをフラスコに添加し、反応混合物を120に加熱した。一旦反応混合物が120に達すると、8.25gの蒸留水を1時間にわたって添加した。水の添加が終了した後、反応混合物を120でさらに30分にわたり攪拌し続けた。その後、温度を140に上げ、

反応混合物を140 で7～8時間にわたり維持した。これに続いて、反応混合物を室温に冷却した。冷却後に得られた製品は、11.3%のNCO含有率およびnBA中の固形物70重量%で1,948cps(25)の粘度を有していた。

【0087】

以下の実施例(実施例4および比較例5～7)は、本発明により製造されたポリイソシアネートが、ピウレット化剤としてt-ブタノールを用いる先行技術の方法によって調製されたポリイソシアネートと比べた時に改善された特性を有することを実証している。

【0088】

(実施例4)

分子当たり5個のイソシアネート基の官能価を有するピウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。 10

【0089】

冷水コンデンサ、熱電対、加熱マントルおよびメカニカルスターラーが装着された500ml三口フラスコに、200gのN-3300(0.34モル)、51gの酢酸ブチル、1.14gの水(0.06モル)および0.1gのジブチルホスフェート(0.0005モル)を投入した。混合物を窒素下で室温において攪拌し、その後、140 に2時間にわたり加熱し、14.25%の理論NCO含有率を得るまで、その温度で9.75時間にわたり反応させた。室温に冷却後に得られた製品は、14.15%のNCO含有率、酢酸n-ブチル中の固形物80重量%で1,277cps(25、100剪断速度)の粘度および45APHAの色を有していた。 20

【0090】

(実施例5-比較)

分子当たり5個のイソシアネート基の官能価を有するピウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。

【0091】

冷水コンデンサ、熱電対、加熱マントルおよびメカニカルスターラーが装着された500ml三口フラスコに、200gのN-3300(0.34モル)、56gの酢酸ブチル、4.69gのt-BuOH(0.06モル)および0.5gのジブチルホスフェート(0.0024モル)を投入した。混合物を窒素下で室温において攪拌し、その後、140 に2時間にわたり加熱し、14.25%の理論NCO含有率を得るまで、150～155 で10時間にわたり反応させた。室温に冷却後に得られた製品は、14.22%のNCO含有率、nBA中の固形物80重量%で1,188cps(25、100剪断速度)の粘度および245APHAの色を有していた。 30

【0092】

(実施例6-比較)

分子当たり5個のイソシアネート基の官能価を有するピウレット基含有ポリイソシアネートを以下の手順によって調製した。

【0093】

冷水コンデンサ、熱電対、加熱マントルおよびメカニカルスターラーが装着された500ml三口フラスコに、200gのN-3300(0.34モル)、54gの酢酸ブチル、0.57gの水(0.03モル)と混合された2.35gのt-BuOH(0.03モル)および0.3gのジブチルホスフェート(0.0014モル)を投入した。混合物を窒素下で室温において攪拌し、その後、150 に3時間にわたり加熱し、14.25%の理論NCO含有率を得るまで、140～150 で6.25時間にわたり反応させた。室温に冷却後に得られた製品は、14.04%のNCO含有率、nBA中の固形物80重量%で1,301cps(25、100剪断速度)の粘度および81APHAの色を有していた。 40

【0094】

(実施例7-比較)

分子当たり5個のイソシアネート基の官能価を有するピウレット基含有ポリイソシアネート 50

トを以下の手順によって調製した。

【0095】

冷水コンデンサ、熱電対、加熱マントルおよびメカニカルスターラーが装着された500 ml三口フラスコに、200 gのN-3300(0.34モル)、52 gの酢酸ブチル、0.91 gの水(0.05モル)と混合された0.94 gのt-BuOH(0.01モル)および0.3 gのジブチルホスフェート(0.0014モル)を投入した。混合物を窒素下で室温において攪拌し、その後、150 に3時間にわたり加熱し、14.25%の理論NCO含有率を得るまで、その温度で9.25時間にわたり反応させた。室温に冷却後に得られた製品は、14.18%のNCO含有率、nBA中の固形物80重量%で1,594 cps(25、100剪断速度)の粘度および9.3 APHAの色を有していた。

10

【0096】

実施例4および比較例5~7は、ビウレット化剤として水を用いて本発明により調製されたビウレット基含有ポリイソシアネートが改善された色を有する、すなわち、(特許文献32)に記載されたようにビウレット化剤としてt-ブタノールまたはt-ブタノールと水との混合物を用いて調製された比較ビウレット基含有ポリイソシアネートより淡い黄色であることを実証している。

【0097】

以下の実施例(実施例8~9)は、上述したビウレット基含有ポリイソシアネート硬化剤に加えて、以下に記載する塗料組成物中で用いられるヒドロキシ官能性バインダー樹脂の調製を示している。

20

【0098】

(実施例8)

アクリルポリマーバインダー樹脂を以下の手順によって調製した。

【0099】

攪拌機、冷水コンデンサ、熱電対、窒素入口、加熱マントルおよび添加ポンプと添加口が装着された2リットルのフラスコに、攪拌され加熱して還流させている(137~142)305.3 gのキシレンを添加した。その後、17.0 gのt-ブチルパーアセテートおよび85.2 gのキシレンを含む開始剤混合物と同時に、106.1 gのスチレン、141.4 gのメチルメタクリレート、318.3 gのイソブチルメタクリレート、141.4 gのヒドロキシエチルメタクリレートおよび10.4 gのキシレンを含むモノマー混合物を添加ポンプと添加口によりフラスコに添加した。モノマー混合物を180分にわたり添加し、開始剤混合物に関する添加時間も180分であった。重合プロセス全体を通して還流状態で(137~142)バッチを保持した。その後、4.3 gのt-ブチルパーアセテートおよび57.8 gのメチルエチルケトンを含む開始剤混合物を反応混合物に直ちに60分にわたり添加し、その後、バッチを60分にわたり還流状態で保持した。その後、バッチを90 より低く冷却し、13.0 gのメチルエチルケトンを添加した。得られたポリマー溶液は、60重量%の固形物およびZ6のガードナーホルト粘度を有する。ゲル透過クロマトグラフィ(ポリスチレン標準)によって決定した時、アクリルポリマーの数平均分子量は5,000であり、重量平均分子量は11,000であった。

30

40

【0100】

(実施例9)

テトラヒドロキシ官能性オリゴマーを以下の手順によって調製した。

【0101】

攪拌機、コンデンサ、加熱マントル、窒素入口、熱電対および添加口が装着された12リットルのフラスコに、2447.2 gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、792.4 gのペンタエリトールおよび1.36 gのトリエチルアミンを添加した。反応混合物を攪拌し、窒素シール下で140 に加熱し、この時点で、3759 gのメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を6時間にわたり添加した。その後、赤外線分光トレースで酸無水物帯が観察されなくなるまで反応混合物を140 で保持した。酸オリゴ

50

マーが形成された。

【0102】

攪拌機、コンデンサ、加熱マントル、窒素入口、熱電対および添加口が装着された5リットルのフラスコに、上で調製された2798.4gの酸オリゴマーおよび2.76gのトリエチルアミンを添加した。混合物を攪拌し、窒素下で60℃に加熱した。その後、696.9gの1,2-エポキシブタンを120分にわたって添加し、その後、温度を105℃に上げ、酸価が約10以下に低下するまで、その温度で保持した。組成物の重量%固形物は71.5であり、ガードナー粘度Vであり、オリゴマーは、数平均分子量895および重量平均分子量1022を有していた。

【0103】

(塗装実施例)

以下の実施例(実施例10~12)は、上述したビウレット含有ポリイソシアネートを用いて調製されたクリアコート組成物の調製、およびビウレットサンプルを標準商用HDIトリマーと比較する比較例を示している。クリアコート組成物の自動車塗換クリアコート被着を試験した。以下の試験方法を用いた。

【0104】

(膜硬度)

塗料のミクロ硬度はフィッシャースコープ(Fischer scope)硬度試験器(モデルHM100V)を用いて測定した。50、1秒ステップの直列で傾斜された100mNの最大力のために試験器を設定した。硬度をN/mm²で記録した。

【0105】

膜硬度は塗料膜が研磨される用意が整っている時の目安である。

【0106】

(膨潤率)

独立膜(TPOから除去されたもの)の膨潤率は、塩化メチレン中で膨潤させることにより決定した。独立膜をアルミニウムフォイルの2層間に入れ、LADDパンチを用いて、直径約3.5mmのディスクを膜から打ち抜いた。アルミニウムフォイルを独立膜の両側から除去した。10倍の倍率およびフィルターレンズを有する顕微鏡を用いて、膜の非膨潤直径(D₀)を測定した。塩化メチレンの4滴を膜に添加し、膜を放置して数秒にわたり膨潤させ、その後、ガラススライドをその上に置いた。その後、膨潤率を

$$\text{膨潤率} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

として計算した。

【0107】

膨潤率は膜の架橋密度および早期硬化特性の目安である。

【0108】

(乾燥時間)

組成物の被覆層の乾燥時間は、BK乾燥時間試験器を用いてBK3表面乾燥時間およびBK4通し乾燥時間として測定した。

【0109】

表面乾燥時間は物理乾燥または(埃ピックアップの最小化および後続の塗料層の迅速被着を見込む)感触的乾燥(dry-to-touch)の目安であり、通し乾燥時間は通し乾燥または(車両の早期研磨および吹付ブースから外部貯蔵への車両の取り出しを見込む)化学乾燥の目安である。自動車の塗換において、早期の物理乾燥および化学乾燥の両方を有する塗料は塗換作業場の生産性を大幅に改善する能力を有する。これらの特性を得るとともに今日の低VOC要件(<4.4lbs/gal VOC)も満たすことは、真に抜群の偉業である。

【0110】

(ゲル分率)

独立膜(TPOから除去されたもの)のゲル分率は沸騰アセトン中で決定した。約0.5gの膜(注意深く秤量した)を網篩に入れた。篩中の膜をアセトン中で6時間にわたり沸

10

20

30

40

50

騰させ、放置して冷やした。篩をアセトンから取り出し、一晚乾燥させ、その後、再秤量した。読みを

$\% \text{ゲル分率} = (\text{沸騰後の膜の重量} / \text{沸騰前の膜の重量}) \times 100$

として報告した。

【0111】

従って、100の%ゲル分率読みは完全架橋を表す。すなわち、試験膜は全くアセトンに溶解しなかった。0の読みは架橋が起きなかったことを表す。すなわち、試験膜のすべてはアセトンに溶解した。

【0112】

(水スポット)

水スポット評点は、膜が硬化において、いかにうまく早期に架橋されるかの目安である。水スポット損傷が膜上で形成される場合、これは、硬化が完全でなく、膜を水研ぎできるか、研磨できるか、あるいは吹付ブースから外部貯蔵へ移動できる前に一層の硬化が必要とされることの目安である。水スポット評点は以下の方式で決定される。

【0113】

被覆、吹付またはドロダウにしたばかりのパネルを塗装面を上にして平坦表面上に置いた。その後、脱イオン水をピペットにより1時間間隔で被着させた。直径約1/2インチの滴をパネル上に置き、放置して蒸発させた。小滴の位置を特定して、後で結果を採点した。蒸発後に、パネルを斑点領域の変形および変色について検査した。脱イオン水で湿らせた一片のチーズクロスでパネルを軽く拭いた。その後、一片の乾いたチーズクロスでパネルを軽く拭いて乾かした。その後、変形度および変色度を1~10目盛の目視尺度で採点した。10は最善である。すなわち、斑点も変形も変色も証拠なし。9は辛うじて検出できる。8は若干リング状。7は極若干変色または若干変形。6は若干の光沢損失または若干変色。5は確かな光沢損失または変色。4は若干腐食または確かな変形。3は若干の浮き、悪い腐食または変色。2は確かな浮き。1は最悪、すなわち、膜の溶解。

【0114】

(実施例10)

この実施例は、三種のビウレットサンプルを標準商用HDIトリマーによるクリアコート系と比較する。

【0115】

クリアコート組成物を以下の成分から調製した。

【0116】

【表1】

10

20

30

パート I	A	B	C	D	
ヒドロキシ官能性オリゴマー(実施例 9 で調製)	63.21	46.39	45.25	44.06	
「チヌピン」 [®] 292(チバ・ガイギーによって販売されている光安定剤)	1.41	1.41	1.41	1.41	
トルエン/メチルエチルケトン中の 25%「チヌピン」 [®] 328(チバ・ガイギーによって販売されている UV スクリーナー)	5.51	5.51	5.51	5.51	
ブチルアクリレート	16.37	17.41	21.42	16.45	10
酢酸エチル中の 2%ジブチル錫ジラウレート	1.90	1.90	1.90	1.90	
キシレン中の 50%BYK [®] 306(BYK ケミーによって販売されている流れ調整添加剤)	2.42	2.42	2.42	2.42	
酢酸	0.38	0.38	0.38	0.38	
キシレン	16.37	12.62	8.45	13.95	
合計パート I	107.57	88.04	86.74	86.07	
パート II					20
「デスモドール」 [®] N-3300(バイエル・エージーによって販売されている HDI トリマー)	43.7				
5 官能性ビウレット(実施例 1 で調製)		81.96			
6 官能性ビウレット(実施例 2 で調製)			83.26		
7 官能性ビウレット(実施例 3 で調製)				83.93	
酢酸ブチル	18.37				
合計パート II	62.43	81.96	83.26	83.93	

30

【 0 1 1 7 】

パート I および II の成分を 1 . 4 7 の N C O / O H で固形物 6 0 % であったクリアコート組成物にブレンドした。2 . 5 ~ 3 ミル (0 . 0 6 4 ~ 0 . 0 7 6 ミリ) の膜をもたらすために被覆はガラス、T P O (熱ポリオレフィンおよび「ユニプライム (U n i p r i m e) (E D 5 0 0 0) 上で 1 0 ミル (0 . 2 5 ミリ) のドロウダウンブレードを用いた。膜を室温で乾燥させ、他の膜を 1 4 0 ° F (6 0) で 3 0 分にわたり乾燥させ、その後、室温で貯蔵した。

【 0 1 1 8 】

実験サンプルは、標準 HDI イソシアヌレートトリマー (「デスモドール (D e s m o d u r) 」 N - 3 3 0 0) を用いる対照より速い乾燥時間、迅速な水スポットのない時間を有し、速く硬い膜を形成した。詳細を以下で示す。

40

【 0 1 1 9 】

(塗装結果)

以下は組成物の重要特性の比較である。

【 0 1 2 0 】

【 表 2 】

特性	A	B	C	D	
BK3 乾燥時間	125	47	52	47	
H ₂ O スポット 1 時間	7	9	9	9	
H ₂ O スポット 2 時間	9	10	10	10	
H ₂ O スポット 3 時間	10	10	10	10	
膨潤率 1 日	1.69	1.59	1.65	1.56	
膨潤率 7 日	1.60	1.59	1.49	1.60	10
微小硬度 1 日	10	10	11	10	
微小硬度 7 日	24	48	53	54	
膨潤率クールダウンで 140°F	2.1	2.02	1.96	1.53	
膨潤率 140°F 1 日	1.77	1.70	1.67	1.50	
微小硬度 140°F 1 日	20	22	19	23	
微小硬度 140°F 7 日	57	98	85	95	
微小硬度 285°F × 30 分	146	142	142	144	20

【 0 1 2 1 】

(実施例 1 1)

三種の実験ピウレットサンプルを標準商用 HDI トリマークリアコート系と比較する。

【 0 1 2 2 】

クリアコート組成物を以下の成分から調製した。

【 0 1 2 3 】

【 表 3 】

パート I	A	B	C	D
ヒドロキシ官能性アクリル(実施例 8 で調製)	88.86	75.07	74.02	72.86
「チヌビン」 [®] 292(上述したもの)	1.03	1.03	1.03	1.03
トルエン/メチルエチルケトン中の 25%「チヌビン」 [®] 328(上述したもの)	4.03	4.03	4.03	4.03
酢酸エチル中の 2%ジブチル錫ジラウレート	1.39	1.39	1.39	1.39
酢酸ブチル	24.8	29.62	36.36	28.59
キシレン中の 50%BYK [®] 306(上述したもの)	1.77	1.77	1.77	1.77
酢酸	0.28	0.28	0.28	0.28
キシレン	24.8	21.99	15.36	23.59
合計パート I	146.95	135.17	134.23	133.54
パート II				
「デスモドール」 [®] N-3300(上述したもの)	16.14			
5 官能性ビウレット(上述したもの)		34.83		
6 官能性ビウレット(上述したもの)			35.77	
7 官能性ビウレット(上述したもの)				36.46
酢酸ブチル	6.92			
合計パート II	23.06	34.83	35.77	36.46

10

20

30

40

【 0 1 2 4 】

パート I および II の成分を 1 . 4 7 の N C O / O H で固形物 4 3 % であったクリアコート組成物にブレンドした。2 ~ 2 . 5 ミル (0 . 0 5 1 ~ 0 . 0 6 4 ミリ) の膜をもたらすために被覆はガラス、T P O (熱ポリオレフィンおよび「ユニプライム (U n i p r i m e) (E D 5 0 0 0) 上で 1 0 ミル (0 . 2 5 ミリ) のドローダウンプレードを用いた。膜を室温で乾燥させ、他の膜を 1 4 0 ° F (6 0) で 3 0 分にわたり乾燥させ、その後、室温で貯蔵した。

【 0 1 2 5 】

実験サンプルは、標準 H D I イソシアヌレートトリマー (「デスモドール (D e s m o d u r) 」 N - 3 3 0 0) を用いる対照より迅速な水スポットのない時間、および低い膨潤率を有していた。他のすべての特性はほぼ同じであった。詳細を以下で示す。

【 0 1 2 6 】

(塗装結果)

以下は組成物の重要特性の比較である。

【 0 1 2 7 】

【表 4】

特性	A	B	C	D	
BK3 乾燥時間	64	66	66	57	
H ₂ O スポット 1 時間	8	8	8	8	
H ₂ O スポット 2 時間	9	10	10	10	
H ₂ O スポット 3 時間	10	10	10	10	
膨潤率 1 日	1.84	1.64	1.66	1.74	
膨潤率 7 日	1.68	1.56	1.56	1.61	10
微小硬度 1 日	42	46	43	40	
微小硬度 7 日	94	104	99	88	
膨潤率クールダウンで 140°F	2.04	2.02	1.98	2.00	
膨潤率 140°F 1 日	1.86	1.74	1.79	1.78	
微小硬度 140°F 1 日	65	59	55	50	
微小硬度 140°F 7 日	104	109	105	97	
微小硬度 285°F × 30 分	156	145	137	132	20

【 0 1 2 8 】

(実施例 1 2)

二種の実験ピウレットサンプルをもう一種の標準商用 H D I トリマークリアコート系と比較する。

【 0 1 2 9 】

クリアコート組成物を以下の成分から調製した。

【 0 1 3 0 】

【 表 5 】

パートI	A	B	C	
ヒドロキシ官能性アクリル(上述したもの)	70.73	66.15	65.31	
ヒドロキシ官能性オリゴマー(上述したもの)	9.41	8.80	8.69	
「チヌピン」 [®] 292(上述したもの)	1.03	1.03	1.03	
トルエン/メチルエチルケトン中の25%「チヌピン」 [®] 328(上述したもの)	4.03	4.03	4.03	
酢酸ブチル	62.01	56.41	58.32	
酢酸エチル中の2%ジブチル錫ジラウレート	1.39	1.39	1.39	10
キシレン中の50%BYK [®] 306(上述したもの)	1.77	1.77	1.77	
酢酸	0.28	0.28	0.28	
合計パートI	150.64	139.86	140.81	
パートII				
「デスモドール」 [®] N-3300(上述したもの)	19.36			
5官能性ビウレット(上述したもの)		30.14		20
6官能性ビウレット(上述したもの)			29.19	

【0131】

パートIおよびIIの成分を1.03のNCO/OHで固形物40%であったクリアコート組成物にブレンドした。2~2.5ミル(0.051~0.064ミリ)の膜をもたらすために被覆はガラス、TPO(熱ポリオレフィンおよび「ユニプライム(Uniprime)(ED5000)上で10ミル(0.25ミリ)のドロダウンプレードを用いた。膜を室温で乾燥させ、他の膜を140°F(60°C)で30分にわたり乾燥させ、その後、室温で貯蔵した。

30

【0132】

実験サンプルは、標準HDIイソシアヌレートトリマー(「デスモドール(Desmodur)」N-3300)を用いる対照より速い乾燥時間、低い早期膨潤率を有し、速く硬い膜を形成した。詳細を以下で示す。

【0133】

(塗装結果)

以下は組成物の重要特性の比較である。

【0134】

【表6】

特性	A	B	C	
BK3 乾燥時間	71	57	61	
H ₂ O スポット 1 時間	8	8	8	
H ₂ O スポット 2 時間	9	9	9	
H ₂ O スポット 3 時間	10	10	10	
膨潤率 6 時間	2.10	1.83	1.87	
膨潤率 1 日	1.73	1.68	1.71	10
膨潤率 7 日	1.60	1.58	1.60	
微小硬度 1 日	32	32	25	
微小硬度 7 日	84	78	77	
膨潤率クールダウンで 140°F	2.0	1.97	1.92	
膨潤率 140°F 1 日	1.79	1.72	1.69	
微小硬度 140°F 1 日	17	20	20	
微小硬度 140°F 7 日	100	108	110	20
微小硬度 285°F × 30 分	158	156	155	

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/025040 A1

- (51) International Patent Classification: **C08G 18/02**, 18/78, 18/79 (DE): **SHAFFER, Myron, W** [US/US]; Rd. 1, Box 494, New Cumberland, WV 26047 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/29938 (74) Agent: **BENJAMIN, Steven, C.**; I.I. Du Pont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (22) International Filing Date: 19 September 2002 (19.09.2002)
- (25) Filing Language: English (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GI, GM, GR, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) Publication Language: English (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (30) Priority Data: 60/324,084 21 September 2001 (21.09.2001) US
- (71) Applicants (*for all designated States except US*): **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). **BAYER CORPORATION AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Bayer-Werk, 51386 Leverkusen (DE).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (*for US only*): **ADAMS, Jerome, T.** [US/US]; 403 Regency Court, Hockessin, DE 19707 (US). **BARSOFTI, Robert, J.** [US/US]; 4167 Coles Mill Road, Franklinville, NJ 08322 (US). **LEWIN, Laura, A.** [US/US]; 405 Trissell Lane, Greenville, DE 19807 (US). **HALPAAP, Reinhard** [DE/DE]; In Der Hilscheid 6, 51519 Odenthal (DE). **MAGER, Dieter** [DE/DE]; Carl-Leverkus-Str. 31A, 51373 Leverkusen (DE).
- Published:**
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/025040 A1

(54) Title: PREPARATION AND USE OF BIURET-CONTAINING POLYISOCYANATIS AS CROSS-LINKING AGENTS FOR COATINGS

(57) Abstract: Biuret group-containing polyisocyanates are produced having an isocyanate functionality of at least (4) are prepared by reacting polyisocyanates having a functionality of at least (2.8) with water as the biuretizing agent. Most preferably water is used as the sole biuretizing agent. The preparation is useful as a curing agent in crosslinkable coating compositions. The coating composition can be used as an automotive clearcoat over a conventional pigmented basecoat, or as a basecoat or monocoat or even as a primer or sealer when a suitable amount of pigment is incorporated therein.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

TITLE
PREPARATION AND USE OF BIURET-CONTAINING
POLYISOCYANATES
AS CROSS-LINKING AGENTS FOR COATINGS

5

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to a process for the preparation of highly functional biuret group-containing polyisocyanates of low viscosity by reacting polyisocyanates having a functionality of at least 2.8 with water as the biuretizing agent. This invention also relates to the use of this biuret preparation as a curing agent in crosslinkable coating compositions, for example, clear coats and pigmented basecoats used for finishing and refinishing automobiles and trucks, to give fast curing low VOC (volatile organic content) coatings with superior crosslinking and mechanical and chemical properties.

Clear coat/color coat finishes for automobiles and trucks have been used in recent years and are very popular. Kurauchi et al U.S. Patent No. 4,728,543 issued March 1, 1988 and Benefiel et al U.S. Patent No. 3,639,147 issued February 1, 1972 show the application of a clear coat to a color coat or basecoat in a "wet on wet" application, i.e., the clear coat is applied before the color coat is completely cured. The clear coat/color coat systems, when used as an original finish or refinish on automobile or truck bodies, have outstanding gloss and excellent DOI (distinctness of image), providing the vehicle with a lustrous shiny appearance, and the clear coat is particularly important for these properties.

A number of solvent borne and water borne clear and pigmented coating compositions have been utilized as clear coat and basecoat finishes. One-pack or two-pack basecoats and clear coats comprising crosslinkable polyols, polyamines, and/or alkoxy silane polymers alongside polyisocyanate curing agents give excellent gloss and DOI. The use of polyisocyanate curing agents having an isocyanate functionality of 3 or higher are particularly preferred, as they form faster films at ambient or slightly elevated temperatures and improve the crosslinking and mechanical and chemical properties of the film. However, the standard approach of increasing functionality of polyisocyanates through the prepolymer route results in molecules of high molecular weight and high viscosity that require further dilution with solvents to form sprayable coatings and result in increased VOCs. This approach also requires a significant excess of isocyanate, which results in an undesirable mixture of products. Moreover, the prepolymers that are formed are difficult to handle, given that they undergo viscosity increases upon aging.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

There is a need for higher functional polyisocyanate molecules that are colorless, storage stable, and easy to prepare, and which on synthesis do not form materials of high molecular weight and high viscosity. Such molecules would, for example, enable the formulation of low VOC high solids coatings which meet today's pollution requirements, and provide coatings that are fast curing and have superior crosslinking and mechanical and chemical properties and excellent gloss and DOI. Such a combination of properties, however, is not provided by the prior art polyisocyanate curing agents. The present invention provides polyisocyanates with the aforementioned described characteristics.

Numerous patents disclose methods for the preparation of polyisocyanates containing one or more biuret groups from diisocyanates, which employ water as the biuretizing agent. However, none show use of higher functional polyisocyanates as the starting material where water is used as the only biuretizing agent.

15

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides for preparation and use of biuret group-containing polyisocyanates having a compact, highly functional structure, of low viscosity, as curing agents in coatings.

The process for preparing the biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of at least 4 and a number average molecular weight of about 500 to 3,000, comprises reacting a polyisocyanate adduct which

- a) is prepared from an aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diisocyanate (preferably from 1,6-hexamethylene diisocyanate);
- b) has an average isocyanate functionality of at least 2.8; and
- c) contains either isocyanurate or iminooxadiazine dione groups, provided that a total of at least 50 mole percent, based on the total moles of isocyanate adduct groups present in the polyisocyanate adduct, of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups are present,

30

with 0.01 to 0.15 moles of water or a mixture of up to 50 mole percent, based on the total moles of biuretizing agent, of biuretizing agents other than tertiary alcohols for each equivalent of isocyanate groups in the polyisocyanate adducts at a temperature of 50 to 180°C to incorporate biuret groups into the polyisocyanate adduct.

35

WO 03/025040

PCT/US02/29938

Biuret group-containing polyisocyanates prepared by the forgoing process are also a part of this invention. These materials can be used as is or with standard blocking agents.

5 Crosslinkable coating composition containing a film-forming binder are also a part of this invention, wherein the binder contains

- a) an oligomer or polymer or dispersed gelled polymer having functional groups capable of reacting with isocyanate groups on component (b); and
- 10 b) a blocked or unblocked biuret group-containing polyisocyanate curing agent of the forgoing character with a functionality of at least 4 and a number average molecular weight of about 500 to 3,000.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

15 All molecular weights referred to herein are determined by GPC (gel permeation technology) using polystyrene as the standard.

Also in this disclosure, the adjective "biuret group-containing" indicates that the compounds it describes have a content of biuret groups.

20 Suitable starting polyisocyanates for preparing the polyisocyanates of the present invention are polyisocyanate adducts which

- a) are prepared from aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diisocyanates, preferably aliphatic diisocyanates and more preferably 1,6-hexamethylene diisocyanate;
 - 25 b) have an average isocyanate functionality of at least 2.8, preferably at least 3.0 and more preferably at least 3.2; and
 - c) contain either isocyanurate or iminooxadiazine dione groups, provided that a total of at least 50 mole percent, preferably at least 60 mole percent and more preferably at least 75 mole percent, based on the total moles of isocyanate adduct groups present in the starting polyisocyanate adducts, of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups are present.
- 30

The preceding mole percents are based on the total moles of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups. As indicated above, each group may be present alone or in admixture with the other. In one preferred embodiment iminooxadiazine dione groups are present in admixture with the isocyanurate

WO 03/025040

PCT/US02/29938

groups in an amount of at least 10 mole percent, preferably at least 15 mole percent and more preferably at least 20 mole percent, based on the total moles of iminooxadiazine dione and isocyanurate groups.

The starting polyisocyanate adducts preferably have an NCO content of 10 to 25% by weight, more preferably 12 to 25% by weight and most preferably 15 to 25% by weight; and preferably have an upper limit for the functionality of 8, more preferably 7 and most preferably 6. The starting material to prepare the polyisocyanate adducts preferably contains at least 70% by weight, more preferably at least 80% by weight and most preferably at least 90% by weight of diisocyanate (a), preferably 1,6-hexamethylene diisocyanate. Other isocyanate adduct groups that may be present in the polyisocyanate adducts include uretdione, biuret, urethane, allophanate, carbodiimide and/or oxadiazinetriene, preferably uretdione, biuret, urethane and/or allophanate groups.

Starting polyisocyanate adducts containing isocyanurate groups are known and may be prepared in accordance with the teachings of U.S. Patent 4,324,879, herein incorporated by reference. In the present invention, these adducts are generally preferred as the starting materials. Typically useful examples of such polyisocyanate adducts containing isocyanurate groups are trimers formed from any of the conventional aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic diisocyanates that are listed below. Trimers of aliphatic diisocyanates, such as the trimer of 1,6-hexamethylene diisocyanate which is sold under the tradename Desmodur® N-3390, are most preferred.

Starting polyisocyanate adducts containing iminooxadiazine dione and optionally isocyanurate groups are also known and may be prepared in the presence of special fluorine-containing catalysts as described in U.S. Patents 5,914,383, 6,107,484 and 6,090,939, herein incorporated by reference.

Other adduct groups may be incorporated in known manner either by separately preparing these adducts and then blending them with the polyisocyanate adducts containing isocyanurate and/or iminooxadiazine dione groups or by simultaneously preparing the other adduct groups.

For example, starting polyisocyanate adducts containing isocyanurate groups and allophanate groups may be prepared simultaneously in accordance with the processes set forth in U.S. Patents 5,124,427, 5,208,334 and 5,235,018, the disclosures of which are herein incorporated by reference. Examples of other starting polyisocyanate adducts are those containing isocyanurate and urethane groups which may be prepared simultaneously from an organic polyisocyanate and a polyol. Any of the diisocyanates listed below can be used with a polyol to form

WO 03/025040

PCT/US02/2938

such an adduct. Polyols such as trimethylol alkanes like trimethylol propane or ethane can be used. One useful adduct is the reaction product of tetramethylxylidene diisocyanate and trimethylol propane and is sold under the tradename of Cythane® 3160.

5 Suitable methods for preparing polyisocyanate adducts containing uretdione groups, urethane groups, allophanate groups, carbodiimide groups and oxadiazinetrione groups for subsequent blending with the polyisocyanates containing isocyanurate and/or iminooxadiazinedione groups to form the starting polyisocyanate adducts are described in U.S. Patent 6,096,823, the disclosure of
10 which is herein incorporated by reference. These known polyisocyanate adducts may also be blended with the polyisocyanates containing biuret groups according to the invention depending upon the particular application needs.

Any of the conventional aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic diisocyanates can be used to form any of the starting polyisocyanate adducts listed
15 above. Typically useful diisocyanates include, without limitation, 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-biphenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, bis cyclohexyl diisocyanate, tetramethylene xylene diisocyanate, ethyl ethylene diisocyanate, 2,3-dimethyl ethylene diisocyanate, 1-methyltrimethylene diisocyanate, 1,3-cyclopenthylylene
20 diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methane, diisocyanatodiphenyl ether and the like. As indicated above, among the starting polyisocyanate adducts, those containing primarily isocyanurate groups are most preferred.

25 To prepare the polyisocyanates containing biuret groups according to the present invention the starting polyisocyanate adducts are reacted in the presence of water as a biuretizing agent, optionally in an admixture with other known biuretizing agents other than tertiary alcohols. The other known biuretizing agents may be present in amounts of up to 50 mole percent, preferably up to 20 mole
30 percent, based on the total moles of biuretizing agent. Most preferably water is used as the sole biuretizing agent. Suitable processes are disclosed in U.S. Patents 3,124,605 and 3,903,127, the disclosures of which are herein incorporated by reference. The biuretizing agent is used in an amount sufficient to provide 0.01 to 0.15 moles, preferably 0.025 to 0.12 moles and more preferably 0.03 to 0.1 moles
35 of biuretizing agent for each equivalent of isocyanate groups in the starting polyisocyanate adducts. The reaction is carried out at a temperature of 50 to

WO 03/025040

PCT/US02/29938

180°C, preferably 60 to 160°C and more preferably 70 to 140°C, until all of the biuretizing agent has reacted.

The resulting polyisocyanate has an isocyanate functionality, which is calculated as described below, of at least 4, preferably at least 4.5 and more preferably at least 4.8 and an NCO content of 10 to 24% by weight, preferably 12 to 22% by weight and more preferably 14 to 20% by weight, based on the weight of the polyisocyanate. The resulting polyisocyanates preferably have a maximum functionality of 10, more preferably 8 and most preferably 7. The products can be suitably reduced in solvent for use.

The functionality of the product is calculated on the basis of the functionality of the starting polyisocyanate adduct, which is generally measured by GPC, and the amount of water used. In determining the functionality according to the following equation, the biuretizing agent is trifunctional since one mole of biuretizing agent and three isocyanate groups are required to form one biuret group:

$$F = \text{NCO Equiv/Moles} = \frac{\text{Eq NCO} - \text{Eq biuretizing agent}}{(\text{Eq NCO}/F_1) - 2 \times \text{moles biuretizing agent}}$$

wherein

F_1 = functionality of starting polyisocyanate adduct

Eq water = moles biuretizing agent x 3.

The molecular weight of the product is calculated by GPC using polystyrene as the standard. The resulting biuret-group containing polyisocyanate has a number average molecular weight of about 500-3,000, preferably about 500-2,500 and most preferably 500-2,200.

Using the process of the invention, the biuret group-containing polyisocyanate can be prepared either continuously or batchwise.

The products obtained by this process are distinguished in particular in that they couple comparatively low viscosity and low molecular weight with a high isocyanate functionality and a high reactivity with respect to binders employed in coatings, said binders containing isocyanate-reactive groups and being, for example, hydroxyl-containing polyacrylates. Other advantages are that they are easy to prepare, the content of volatile isocyanates do not rise even on prolonged storage as these compounds are stable to breakdown to monomer, they contain standard isocyanate groups which do not require additional regulatory clearance,

WO 03/025040

PCT/US02/29938

and that the products are storage stable with respect to viscosity increases and are substantially colorless, which is especially important for clear coat systems.

5 The products obtained by the process are particularly suitable as curing agents in coating compositions, especially in automotive coatings. In such applications, the products may be used as is or may be blocked with any of the conventional blocking agents. Such products are also a part of this invention. Typical blocking agents are alcohols, ketimines, oximes and the like. Blocking agents are normally employed when formulating one-pack coatings.

10 The coating compositions of this invention generally contain a film-forming binder which comprises an isocyanate-reactive oligomer or polymer or dispersed gelled polymer, and a blocked or unblocked biuret group-containing polyisocyanate curing agent as described above.

15 The coating compositions of this invention preferably are formulated into one- or two-pack liquid solvent borne or water borne coating compositions. Although the compositions are preferably liquid coating compositions, they may be formulated into powder coating compositions as well.

20 The coating compositions of this invention are particularly useful for finishing the exterior of automobile and truck bodies. Depending on its use, the present composition is capable of providing a coating which is durable, is fast curing, has excellent adhesion to previously painted substrates, has superior crosslinking and excellent resistance to chemical attack and environmental weathering, and imparts a superior glossy appearance for an extended period.

25 A typical steel auto or truck body has several layers of coatings. The steel is typically first coated with an inorganic rust-proofing zinc or iron phosphate layer over which a primer coating is applied which is typically an electrocoated primer or can be a repair primer. A typical electrocoat primer comprises a cathodically depositable epoxy modified resin that is crosslinked with a polyisocyanate. A typical repair primer comprises an alkyd resin. Optionally, a primer surfacer and/or sealer can be applied over the primer coating to provide for better appearance and/or improved adhesion of the basecoat to the primer coat. A pigmented basecoat or color coat is next applied over the primer surfacer. A typical basecoat comprises a pigment, which may include metallic flakes in the case of a metallic finish, and polyester or acrylourethane as a film-forming binder. A clear topcoat (clearcoat) is then applied to the pigmented basecoat (colorcoat). 30 The color coat and clearcoat are preferably applied to have a dry film thickness of about 0.1-3 mils and 0.5-5.0 mils, respectively. A composition of this invention,

WO 03/025040

PCT/US02/29938

depending on the presence of pigments or other conventional components, may be used as a basecoat, clearcoat, or even as an undercoat such as a primer or sealer.

When the present composition is used as a solvent borne coating, the biuret-containing polyisocyanates described above are particularly useful in formulating fast curing low VOC high solids solvent borne clearcoat compositions for clear coat/color coat finishes for automobiles and trucks. The inclusion of compact, highly functional, biuret group-containing polyisocyanate curing agent of low viscosity results in: increased cure rate of the coating and improved productivity; superior crosslinking; improved resistance to chemical attack and environmental weathering; and low VOC formulations, since these biurets have high isocyanate functionality without forming high molecular weight and high viscosity materials, which would require further dilution with solvents for spraying and thereby increase the VOC content of the composition.

A typical solvent borne coating composition of this invention useful for finishing or refinishing clear coat/color coat finishes for automobiles and trucks contains about 10-60% by weight of an organic liquid carrier and correspondingly, about 40-90% by weight of film forming binder. Preferably, the coating composition is a high solids composition that contains about 50-80% by weight of film-forming binder and 20-50% by weight of the organic liquid carrier. The coating composition is also preferably a low VOC composition that has a VOC content of less than 5 pounds of solvent per gallon and preferably in the range of about 2.0 to 4.5 pounds of solvent per gallon of coating composition, as determined under the procedure provide in ASTM D-3960. The binder contains about 10-90% by weight of a polymer or oligomer or dispersed gelled polymer having functional components that are capable of reacting with isocyanate groups on the polyisocyanate crosslinking agent which comprises about 10-90% by weight of the binder.

As indicated above, the coating composition is particularly suited for use as a clear coat in automotive refinishing and finishing but can be pigmented with conventional pigments and used as a monocoat or as basecoat or even as an undercoat such as a primer or sealer. These coatings may also be used in non-automotive applications such as in industrial and architectural applications.

The oligomers useful in the coating composition have functional components capable of reacting with the isocyanate groups and a weight average molecular weight of about 200-2,000 and a polydispersity of less than 1.7.

Typically useful oligomers include hydroxy functional caprolactone oligomers which may be made by reacting caprolactone with a cyclic polyol.

WO 03/025040

PCT/US02/29388

Particularly useful caprolactone oligomers are described on col. 4., line 3 - col. 5, line 2 of Lamb et al U.S. Patent 5,286,782 issued Feb. 15, 1994, the disclosure of which is herein incorporated by reference. Other useful hydroxy functional oligomers are polyester oligomers such as an oligomer of an alkylene glycol, like propylene glycol, an alkane diol, like hexane diol, and an anhydride like methyl hexahydrophthalic anhydride reacted to a low acid number. These oligomers are described in Barsotti et al U.S. Patent 6,221,494 issued Apr. 24, 2001, the disclosure of which is herein incorporated by reference. Other useful oligomers are hydroxy functional and are formed by reacting a monofunctional epoxy such as 1,2 epoxy butane with the below described acid functional oligomers using triethyl amine as a reaction catalyst resulting in very low (less than 20) acid number oligomers. The acid functional oligomers that are used as precursors for the hydroxy functional oligomers include, for example, an oligomer of a polyol such as pentaerythritol reacted with an anhydride such as methyl hexahydrophthalic anhydride to an acid number of about 30-300, preferably 150-250. The foregoing hydroxyl functional oligomers are described in Barsotti et al WO 99/05193 published Feb. 4, 1999, herein incorporated by reference.

Additional reactive oligomers include reactive silicon oligomers having a linear or branched cycloaliphatic moiety and at least two functional groups with at least one being a silane or a silicate group, the remaining being a hydroxyl group. Such silicon oligomers are described in Barsotti et al WO 99/40140 published Aug. 12, 1999, herein incorporated by reference. Other reactive oligomers include aldimine oligomers which are the reaction products of alkyl aldehydes, such as, isobutyraldehyde with diamines, such as isophorone diamine. Ketimine oligomers which are the reaction product of alkyl ketones, such as, methyl isobutyl ketone with diamines, such as, 2-methyl pentamethylene diamine. Polyaspartic esters, which are the reaction product of diamines, such as, isophorone diamine with dialkyl maleates, such as, diethyl maleate. Other useful oligomers are described in Barsotti et al WO 97/44402 published Nov. 27, 1997, the disclosure of which is herein incorporated by reference. All of the foregoing additional molecules are well known in the art.

Besides the oligomers, the binder for the coating composition may be an acrylic polymer or polyester having functional components capable of reacting with isocyanate groups. It is preferred to use such polymers in combination with any of the aforementioned oligomers for improved film integrity.

Typically useful acrylic polymers include acrylic polyols having a weight average molecular weight in the range from 2,000 to 50,000, preferably 3,000 to

WO 03/025040

PCT/US02/29938

20,000 and a Tg preferably in the range of 0°C to 80°C, which are made from typical monomers such as acrylates, methacrylates, styrene and the like and functional monomers such as hydroxy ethyl acrylate, glycidyl methacrylate, or gamma methacrylyl propyl trimethoxy silane, t-butyl amino ethyl methacrylate, and the like. The details of acrylic polymers suitable for use in this invention are provided in Lamb et al. U.S. Patent 5,286,782 issued Feb. 15, 1994, herein incorporated by reference.

A typical acrylic polymer is composed of polymerized monomers of styrene, a methacrylate which is either methyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, or a mixture of these monomers and a second methacrylate monomer which is either isobutyl methacrylate, n-butyl methacrylate or ethyl hexyl methacrylate or a mixture of these monomers and a hydroxyl alkyl methacrylate or acrylate that has 1-4 carbon atoms in the alkyl group such as hydroxyl ethyl methacrylate, hydroxy propyl methacrylate, hydroxy butyl methacrylate, hydroxy ethyl acrylate, hydroxy propyl acrylate, hydroxyl butyl acrylate and the like.

One such acrylic polymer contains about 5-20% by weight of styrene, 10-30% by weight of the methacrylate, 30-60% by weight of the second methacrylate and 10-30% by weight of the hydroxy alkyl methacrylate. The total percentage of the monomers in the polymer equal 100%.

Another such acrylic polymer contains the following constituents in the above percentage ranges: styrene, methyl methacrylate, isobutyl methacrylate or n-butyl methacrylate and hydroxy ethyl methacrylate.

Another such acrylic polymer contains the following constituents in the above percentage ranges: styrene, methyl methacrylate, isobornyl methacrylate, 2-ethyl hexyl methacrylate, isobutyl methacrylate and hydroxy ethyl methacrylate.

Other useful acrylic polymers include acrylosilane polymers can also be used having a weight average molecular weight in the range from about 1,000 to 10,000, which are made from typical monomers such as methacrylates, acrylates, styrene, and functional monomers, such as hydroxy alkyl acrylate, hydroxy alkyl methacrylate, and an ethylenically unsaturated hydroxy functional acrylosilane.

One typical acrylosilane polymer is the polymerization product of an alkyl methacrylate, an alkyl acrylate each having 1-8 carbon atoms in the alkyl group, isobornyl methacrylate, styrene, hydroxy alkyl methacrylate having 1-4 carbon atoms in the alkyl group, and 5-40% by weight of an ethylenically unsaturated silane containing monomer, including alkoxy silanes such as vinylalkoxy silanes,

WO 03/025040

PCT/US02/29938

for example, vinyl trimethoxy silane, vinyl triethoxy silane and vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, and the like. Other useful silane monomers are acyloxysilanes, including acrylatoxy silane, methacrylatoxy silane and vinylacetoxysilanes, such as vinylmethyl diacetoxysilane, acrylatopropyl triacetoxysilane, and methacrylatopropyltriacetoxysilane, and any mixtures thereof. The details of acrylosilane polymers useful herein are described in Lewin et al U.S. Patent 5,684,084 issued Nov. 4, 1997, herein incorporated by reference.

Typically useful polyesters include polyester polyols having a weight average molecular weight in the range from 1,000 to 50,000, preferably from 2,000 to 5000 and a Tg preferably in the range from -50°C to 100°C. The polyesters suitable for use in the invention are conventionally polymerized from suitable polyacids, including cycloaliphatic polycarboxylic acids, and suitable polyols, which include polyhydric alcohols. The details of polyesters suitable for use in this invention are provided in Hoffmann et al U.S. Patent 5,326,820 issued Jul. 5, 1994, herein incorporated by reference. One of the commercially available polyester, which is particularly preferred, is SCD® -1040 polyester, which is supplied by Etna Product Inc., Chagrin Falls, Ohio.

Other film-forming polymers can also be used such as polyurethane polyols, acrylourethanes, polyester urethanes and polyether urethanes, and the like.

Dispersed gelled polymers (non aqueous dispersions) containing functional groups capable of reacting with isocyanate groups can also be used in the coating composition, preferably dispersed gelled acrylic polymers. Examples of hydroxy functional dispersed gelled acrylic polymers include acrylic polymers which have a core formed from polymerized monomers of methyl methacrylate, glycidyl methacrylate, methacrylic acid, methyl acrylate and stabilizing polymeric components formed from a macromonomer of styrene, butyl methacrylate, butyl acrylate, hydroxy ethyl acrylate, methacrylic acid, isobornyl methacrylate, and glycidyl methacrylate. The core is formed from a high molecular weight polymer having a weight average molecular weight of 50,000 to 500,000, preferably in the range of from 50,000 to 200,000. The arms make up about 10 to 90 percent of the polymer and are formed from low molecular weight macromonomer having an average molecular weight of in the range from about 500 to 20,000, preferably 3,000 to 20,000. The details of dispersed gelled polymers which can be used in the present composition are provided in Barsotti et al. U.S. Patent 5,763,528 (see Examples 1 and 2), herein incorporated by reference.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

Compatible mixtures of any of the aforementioned oligomers or polymers or dispersed gelled polymers can also be used.

The polyisocyanate curing agent used in the coating composition is the biuret group-containing polyisocyanate described above. The polyisocyanate is generally provided in an effective amount to rapidly cure the coating under ambient conditions (20°C). The isocyanate reactive and polyisocyanate components (A) and (B), respectively are preferably employed in an equivalent ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups of 0.5/1 to 3.0/1, more preferably 0.8/1 to 2.0/1. This usually translates to a polyisocyanate content (B) in the binder within the above stated range. As described above, the polyisocyanate may be blocked or unblocked.

Optionally, the polyisocyanate curing agent described above can be combined with other conventional organic polyisocyanate crosslinking agents to enhance the film forming ability of the coating composition.

Any of the conventional aromatic, aliphatic, cycloaliphatic, diisocyanates, trifunctional isocyanates and isocyanate functional adducts of a polyol and a diisocyanate can be used. Typically useful diisocyanates include those listed above, such as 1,6-hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-biphenylene diisocyanate, toluene diisocyanate, bis cyclohexyl diisocyanate, tetramethylene xylene diisocyanate, ethyl ethylene diisocyanate, 2,3-dimethyl ethylene diisocyanate, 1-methyltrimethylene diisocyanate, 1,3-cyclopentylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylene diisocyanate, 1,3-phenylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methane, diisocyanatodiphenyl ether and the like. Typical trifunctional isocyanates that can be used are triphenylmethane triisocyanate, 1,3,5-benzene triisocyanate, 2,4,6-toluene triisocyanate and the like. Trimers of diisocyanates can also be used such as the trimer of hexamethylene diisocyanate which is sold under the tradename Desmodur® N-3390, as well as any of the other trimers listed above. Isocyanate functional adducts can be used that are formed from an organic polyisocyanate and a polyol. Any of the aforementioned polyisocyanates can be used with a polyol to form the adduct. Polyols such as trimethylol alkanes like trimethylol propane or ethane can be used. One useful adduct is the reaction product of tetramethylxylidene diisocyanate and trimethylol propane and is sold under the tradename of Cythane® 3160.

Blocked polyisocyanates can also be used. Typical blocking agents are those listed above such as alcohols, ketimines, oximes and the like.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

The polyisocyanate crosslinking agent(s) described above can also be optionally combined with any of the conventional melamine curing agents for enhanced film integrity. Any of conventional monomeric or polymeric partially alkylated melamine formaldehyde melamine can be used, although monomeric alkoxy melamines are preferred. Typical alcohols that are used to alkylate these resins are methanol, ethanol, propanol, butanol, and the like. The details of such melamine resins suitable for use herein are described in Uhljanuk et al WO 00/55270 published Sep. 21, 2000, herein incorporated by reference. Preferred alkylated melamine crosslinking agents that are commercially available include Cymel® 373, Cymel® 385, and Cymel® 1168 resins.

In the coating composition of the present invention, the aforementioned isocyanate or isocyanate/melamine component, also referred to herein as the activator, is typically stored separately from the other binder components prior to application. This results in a two-pack coating composition which is generally preferred.

To improve weatherability of the clear composition about 0.1-10% by weight, based on the weight of the binder, of ultraviolet light stabilizers screeners, quenchers and antioxidants can be added. Typical ultraviolet light screeners and stabilizers include the following:

Benzophenones such as hydroxy dodecycloxy benzophenone, 2,4-dihydroxy benzophenone, hydroxy benzophenones containing sulfonic acid groups and the like.

Benzoates such as dibenzoate of diphenylol propane, tertiary butyl benzoate of diphenylol propane and the like.

Triazines such as 3,5-dialkyl-4-hydroxyphenyl derivatives of triazine, sulfur containing derivatives of dialkyl-4-hydroxy phenyl triazine, hydroxy phenyl-1,3,5-triazine and the like.

Triazoles such as 2-phenyl-4-(2,2'-dihydroxy benzoyl)-triazole, substituted benzotriazoles such as hydroxy-phenyltriazole and the like.

Hindered amines such as bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl sebacate), di[4(2,2,6,6-tetramethyl piperidinyl)] sebacate and the like and any mixtures of any of the above.

The coating composition preferably contains sufficient amount of a catalyst or catalyst blend to cure the composition at ambient temperatures. Generally, about 0.01-2% by weight, based on the weight of the binder, of catalyst is used. Typically useful catalysts are tertiary amines such as triethylene diamine

WO 03/025040

PCT/US02/29938

and alkyl tin esters such as dibutyl tin dilaurate, dibutyl tin diacetate, and the like. Typically, these are combined with acetic acid to improved the pot life of the composition.

5 Generally, flow control agents are used in the composition in amounts of about 0.1-5% by weight, based on the weight of the binder, such as polyacrylic acid, polyalkylacrylates, polyether modified dimethyl polysiloxane copolymer and polyester modified polydimethyl siloxane.

Conventional solvents and diluents are used to disperse and/or dilute the above mentioned polymers to obtain the present composition.

10 When used as a clear coating, it may be desirable to use pigments in the coating composition which have the same refractive index as the dried coating. Typically, useful pigments have a particle size of about 0.015-50 microns and are used in a pigment to binder weight ratio of about 1:100 to 10:100 and are inorganic siliceous pigments such as silica pigment having a refractive index of
15 about 1.4-1.6.

In the application of the coating composition as a clear coating to a vehicle such as an automobile or a truck, the basecoat which may be either a solvent based composition or a waterborne composition is first applied and then dried to at least remove solvent or water before the clear coating is applied usually by
20 conventional spraying. Electrostatic spraying may also be used. The dry film thickness of the clear coating is about 0.5-5 mils. The clear coating is dried at ambient temperatures generally in less than 5 minutes to a tack and dust free state. Moderately higher temperatures up to about 40°C also can be used. As soon as the clear coating is sufficiently cured to be dust free and tack free the vehicle can
25 be moved from the work area to allow for the refinishing of another vehicle.

Generally, within about 3 to 6 hours after application, the clear coating is sufficiently cured to allow for buffing and polishing if needed to remove imperfections and improve gloss of the finish. The clear coating continues to cure and after 7-10 days reaches a relatively high level of hardness that is required for a
30 durable and weatherable automotive finish.

The coating composition of this invention can also be pigmented and used as a basecoat in a clear coat/color coat finish or as a monocoat or even as an undercoat such as a primer or sealer. Typical pigments that are used in such a coating composition are metallic oxides such as titanium dioxide, iron oxides of
35 various colors, zinc oxide, carbon black, filler pigments such as talc, china clay, barytes, carbonates, silicates and a wide variety of organic colored pigments such

WO 03/025040

PCT/US02/29938

as quinacridones, copper phthalocyanines, perylenes, azo pigments, indanthrone blues, carbazoles such as carbazole violet, isoindolinones, isoindolones, thioindigo reds, benzimidazolones, and metallic flake pigments such as aluminum flake, nickel flake or mica and the like. The pigments are usually introduced into the coating by first forming a mill base or pigment dispersion with a polymer dispersant by conventional techniques, such as high speed mixing, sand grinding, ball milling, attritor grinding or two roll milling. The mill base is then blended with the other constituents used in the coating composition.

Coating compositions of this invention have excellent adhesion to a variety of metallic or non-metallic substrates, such as previously painted substrates, cold rolled steel, phosphatized steel, and steel coated with conventional primers by electrodeposition. These coating composition can be used to coat plastic substrates such as polyester reinforced fiberglass, reaction injection-molded urethanes and partially crystalline polyamides.

Coating compositions of this invention can be applied by conventional techniques such as spraying, electrostatic spraying, dipping, brushing, flowcoating and the like. The preferred techniques are spraying and electrostatic spraying. In refinish applications, the composition is dried and cured at ambient temperatures but can be forced dried at elevated temperatures of 40-100°C for about 5-30 minutes. For O.E.M. (original equipment manufacture) applications, the composition is typically baked at 100-150°C for about 15-30 minutes to form a coating about 0.1-3.0 mils thick. When the composition is used as a clearcoat, it is applied over the color coat which may be dried to a tack-free state and cured or preferably flash dried for a short period before the clearcoat is applied. The color coat/clearcoat finish is then baked as mentioned above to provide a dried and cured finish. The present invention is also applicable to non-baking refinish systems, as will be readily appreciated by those skilled in the art.

It is customary to apply a clear topcoat over a basecoat by means of a "wet-on-wet" application, i.e., the topcoat is applied to the basecoat without curing or completely drying the basecoat. The coated substrate is then heated for a predetermined time period to allow simultaneous curing of the base and clear coats.

The present invention also provides water borne coating compositions formulated with the polyisocyanates of this invention. These compositions are particularly useful in formulating waterborne basecoats for clear coat/color coat finishes for automobiles and trucks. The water borne compositions generally comprise a film-forming binder and an aqueous carrier medium comprising at

WO 03/025040

PCT/US02/29938

least 50% water. The film-forming binder contains the polyisocyanate curing agent and one or more water-dispersible binder polymers or oligomers containing functional groups that are reactive with isocyanates, such as hydroxy-acid acrylic polymers that have been neutralized with an inorganic base or amine. The aqueous carrier also typically contains minor amounts of a water-miscible solvent to help solubilize the binder components in the aqueous carrier medium. The coating also contains the usual other additives such as those listed above. Examples of polymers or oligomers and other additives useful in such water borne compositions are described in Antonelli et al U.S. Patent 6,107,392 issued Aug. 22, 2000 and Brunnemann et al. U.S. Patent 5,876,802, the disclosures of which are herein incorporated by reference. Waterborne latex coatings can also be made using crosslinked polymer microparticles, such as those described in Backhouse U.S. Patent 4,403,003 issued Sep. 6, 1983, herein incorporated by reference.

Moisture-cure coating compositions can also be formulated with the biuret group-containing polyisocyanate of the present invention. Such compositions typically comprise polyisocyanate alone and conventional moisture-cure catalyst. The details of moisture cure compositions can be found in Brizzolara U.S. Patent 4,211,804 issued Jul. 8, 1980, herein incorporated by reference.

Cathodic electrocoating compositions can also be formulated with the biuret group-containing polyisocyanates. Resin compositions used in electrocoating baths of a typical cathodic electrodeposition process also well known in the art. These resins typically are made from polyepoxide resins which have been chain extended and then an adduct is formed to include amine groups in the resin. Amine groups typically are introduced through reaction of the resin with an amine compound. These resins are blended with a crosslinking agent usually a blocked polyisocyanate and then neutralized with an acid to form a water emulsion which is usually referred to as a principal emulsion. The principal emulsion that is formed is then combined with pigment, coalescent solvents, water, and other additives to form the electrocoating bath. Electrodeposition of primers to automotive substrates is widely used in the automotive industry. Cathodic electrocoating compositions, resin compositions, coating baths and cathodic electrodeposition processes are disclosed in U.S. Patents 5,667,894 and 6,020,069, herein incorporated by reference.

The present invention also provides low VOC, essentially solventless, crosslinkable powder coating compositions containing the polyisocyanate of this invention. These powder coatings are particularly useful for automotive primer or clear coat applications. The powder coating generally comprises a particulate

WO 03/025040

PCT/US02/29938

10 mixture of the novel polyisocyanate curing agent of this invention and a high Tg
(glass transition temperature) polymer having functional groups that are reactive
with the polyisocyanate curing agent, together with the usual other additives.
Acrylic polyols and polyester polyols are generally preferred having a Tg above
5 room temperature. The details of the polymers and other additives suitable for use
in the powder coatings of the present invention are described in WO 00/12579,
DE 1954424, WO 95/28450, US Patent 4,957,814, the disclosures of which are
herein incorporated by reference.

The invention will be further described by reference to the following
10 Examples. All parts and percentages are on a weight basis unless otherwise
indicated. All molecular weights disclosed herein are determined by GPC (gel
permeation chromatography) using a polystyrene standard.

EXAMPLES

15 The following examples (Examples 1-3) show the preparation of biuret-
containing polyisocyanates in accordance with the present invention using
trifunctional isocyanates and water during processing.

EXAMPLE 1

20 A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 5
isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

To a 3-liter 3-necked flask equipped with a cold water condenser,
thermocouple, heating mantle, mechanical stirrer and nitrogen inlet was added
1000 grams of hexamethylene diisocyanate (HDI) trimer (Desmodur® N-3390 by
Bayer AG, Pittsburgh PA) and 428.6 grams of n-butyl acetate (nBA). The mixture
25 was stirred at room temperature under a nitrogen blanket. 0.5 Grams of dibutyl
phosphate was then added to the flask and the reaction mixture was heated to
120°C. Once the reaction mixture reached 120°C, 6.0 grams of distilled water
was added over a period of 1 hour. After the addition of water was completed, the
reaction mixture continued to be stirred at 120°C for an additional ½ hour.
30 Thereafter, the temperature was increased to 140°C and the reaction mixture was
maintained at 140°C for 4 to 5 hours. Following this, the reaction mixture was
cooled to room temperature. After cooling, the resulting product had an NCO
content of 12.3% and a viscosity of 347 cps (25°C) at 70% weight solids in nBA.

EXAMPLE 2

35 A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 6
isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

WO 03/025040

PCT/US02/29938

To a 3-liter 3-necked flask equipped as in Example 1 was added 1000 grams of HDI trimer (Desmodur® N-3390 by Bayer AG, Pittsburgh, PA) and 428.6 grams of n-butyl acetate (nBA). The mixture was stirred at room temperature under a nitrogen blanket. 0.5 Grams of dibutyl phosphate was then added to the flask and the reaction mixture was heated to 120°C. Once the reaction mixture reached 120°C, 7.2 grams of distilled water was added over a period of 1 hour. After the addition of water was completed, the reaction mixture continued to be stirred at 120°C for an additional ½ hour. Thereafter, the temperature was increased to 140°C and the reaction mixture was maintained at 140°C for 6 hours. Following this, the reaction mixture was cooled to room temperature. After cooling, the resulting product had an NCO content of 11.8% and a viscosity of 713 cps (25°C) at 70% weight solids in nBA.

EXAMPLE 3

A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 7 isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

To a 3-liter 3-necked flask equipped as in Example 1 was added 1000 grams of HDI trimer (Desmodur® N-3390 by Bayer AG, Pittsburgh, PA) and 428.6 grams of n-butyl acetate (nBA). The mixture was stirred at room temperature under a nitrogen blanket. 0.5 Grams of dibutyl phosphate was then added to the flask and the reaction mixture was heated to 120°C. Once the reaction mixture reached 120°C, 8.25 grams of distilled water was added over a period of 1 hour. After the addition of water was completed, the reaction mixture continued to be stirred at 120°C for an additional ½ hour. Thereafter, the temperature was increased to 140°C and the reaction mixture was maintained at 140°C for 7 to 8 hours. Following this, the reaction mixture was cooled to room temperature. After cooling, the resulting product had an NCO content of 11.3% and a viscosity of 1,948 cps (25°C) at 70% weight solids in nBA.

The following examples (Example 4 and Comparison Examples 5-7) demonstrate that a polyisocyanate produced according to the present invention has improved properties, when compared to polyisocyanates prepared by the prior art process using t-butanol as the biuretizing agent.

EXAMPLE 4

A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 5 isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

200 grams of N-3300 (0.34 mole), 51 grams of butyl acetate, 1.14 grams of water (0.06 mole), and 0.1 grams of dibutyl phosphate (0.0005 mole) were

WO 03/025040

PCT/US02/29938

charged into a 500-ml, 3-neck flask equipped with a cold water condenser, thermocouple, heating mantle, and mechanical stirrer. The mixture was stirred at room temperature under nitrogen, then heated to 140°C over 2 hours and reacted at that temperature for 9.75 hours until the theoretical NCO content of 14.25% was obtained. After cooling to room temperature, the resulting product had an NCO content of 14.15%, a viscosity of 1,277cps (25°C, 100 shear rate), and a color of 45 APHA at 80% solids in n-butyl acetate.

EXAMPLE 5 – Comparison

A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 5 isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

200 grams of N-3300 (0.34 mole), 56 grams of butyl acetate, 4.69 grams of *t*-BuOH (0.06 mole), and 0.5 grams of dibutyl phosphate (0.0024 mole) were charged into a 500-ml, 3-neck flask equipped with a cold water condenser, thermocouple, heating mantle, and mechanical stirrer. The mixture was stirred at room temperature under nitrogen, then heated to 140°C over 2 hours and reacted between 150°C and 155°C for 10 hours until the theoretical NCO content of 14.25% was obtained. After cooling to room temperature, the resulting product had an NCO content of 14.22%, a viscosity of 1,188 cps (25°C, 100 shear rate), and a color of 245 APHA at 80% solids in nBA.

EXAMPLE 6 – Comparison

A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 5 isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

200 grams of N-3300 (0.34 mole), 54 grams of butyl acetate, 2.35 grams of *t*-BuOH (0.03 mole) mixed with 0.57 grams of water (0.03 mole), and 0.3 grams of dibutyl phosphate (0.0014 mole) were charged into a 500-ml, 3-neck flask equipped with a cold water condenser, thermocouple, heating mantle, and mechanical stirrer. The mixture was stirred at room temperature under nitrogen, then heated to 150°C over 3 hours and reacted between 140°C and 150°C for 6.25 hours until the theoretical NCO content of 14.25% was obtained. After cooling to room temperature, the resulting product had an NCO content of 14.04%, a viscosity of 1,301 cps (25°C, 100 shear rate), and a color of 81 APHA at 80% solids in nBA.

EXAMPLE 7 – Comparison

A biuret group-containing polyisocyanate having a functionality of 5 isocyanate groups per molecule was prepared by the following procedure:

WO 03/025040

PCT/US02/29938

200 grams of N-3300 (0.34 mole), 52 grams of butyl acetate, 0.94 grams of *t*-BuOH (0.01 mole) mixed with 0.91 grams of water (0.05 mole), and 0.3 grams of dibutyl phosphate (0.0014 mole) were charged into a 500-ml, 3-neck flask equipped with a cold water condenser, thermocouple, heating mantle, and mechanical stirrer. The mixture was stirred at room temperature under nitrogen, then heated to 150°C over 3 hours and reacted at that temperature for 9.25 hours until the theoretical NCO content of 14.25% was obtained. After cooling to room temperature, the resulting product had an NCO content of 14.18%, a viscosity of 1,594 cps (25°C, 100 shear rate), and a color of 93 APHA at 80% solids in nBA.

10

Example 4 and Comparison Examples 5-7 demonstrate that the biuret group-containing polyisocyanates prepared according to the invention using water as the biuretizing agent possess improved color, i.e., are less yellow, than the comparison biuret group-containing polyisocyanates prepared using *t*-butanol or a mixture of *t*-butanol and water as the biuretizing agent as described in Canadian Application 2,211,025.

15

The following examples (Examples 8-9) show the preparation of hydroxy functional binder resins that are utilized in the coating compositions described below along with the above described biuret group-containing polyisocyanate curing agents.

20

EXAMPLE 8

An acrylic polyol binder resin was prepared by the following procedure:

To a 2-liter flask fitted with an agitator, cold water condenser, thermocouple, nitrogen inlet, heating mantle, and addition pumps and ports was added 305.3 grams of xylene which is agitated and heated to reflux (137 to 142°C). A monomer mixture comprising 106.1 grams styrene, 141.4 grams methyl methacrylate, 318.3 grams isobutyl methacrylate, 141.4 grams hydroxy ethyl methacrylate and 10.4 grams xylene was then added to the flask via the addition pumps and ports simultaneously with an initiator mixture comprising 17.0 grams *t*-butyl peracetate and 85.2 grams xylene. The monomer mixture was added over a period of 180 minutes and the addition time for the initiator mixture was also 180 minutes. The batch was held at reflux (137 to 142°C) throughout the polymerization process. An initiator mixture comprising 4.3 grams *t*-butyl peracetate and 57.8 grams methyl ethyl ketone was then immediately added to the reaction mixture over 60 minutes and the batch was subsequently held at reflux

25

30

35

WO 03/025040

PCT/US02/29938

for 60 minutes. The batch was then cooled to below 90°C and 13.0 grams of methyl ethyl ketone was added. The resulting polymer solution has weight solids of 60% and Gardner Holdt viscosity of Z6. The number average molecular weight of the acrylic polymer was 5,000, weight average molecular weight was 11,000, as determined by gel permeation chromatography (polystyrene standard).

EXAMPLE 9

A tetra hydroxy functional oligomer was prepared by the following procedure:

To a 12-liter flask fitted with an agitator, condense, heating mantle, nitrogen inlet, thermocouple and an addition port was added 2447.2 grams propylene glycol monomethylether acetate, 792.4 grams pentaerythritol and 1.36 grams triethyl amine. The reaction mixture was agitated and heated to 140°C under a nitrogen blanket at which time 3759 grams of methyl hexahydrophthalic anhydride was added over 6 hours. The reaction mixture was then held at 140°C until no anhydride bands were observed on an infrared spectroscopic trace. An acid oligomer was formed.

To a 5-liter flask fitted with an agitator, condense, heating mantle, nitrogen inlet, thermocouple and an addition port was added 2798.4 grams of acid oligomer prepared above and 2.76 grams triethyl amine. The mixture was agitated and heated to 60°C under nitrogen. 696.9 grams of 1,2-epoxy butane was then added over 120 minutes after which the temperature was raised to 105°C and held at that temperature until the acid number dropped to about 10 or less. The percent weight solids of the composition was 71.5, Gardner viscosity V, and the oligomer has a number average molecular weight 895 and weight average molecular weight 1022.

PAINT EXAMPLES

The following examples (Examples 10-12) show the preparation of clear coat compositions prepared with the biuret-containing polyisocyanates described above, and a comparison example that compares the biuret samples to a standard commercial HDI trimer. The clear coat compositions were tested for automotive refinish clear coat applications. The following test methods were used:

Film Hardness

The micro-hardness of the coatings was measured using a Fischerscope hardness tester (model HM100V). The tester was set for maximum force of 100 mN ramped in series of 50, 1 second steps. The hardness was recorded in N/mm².

WO 03/025040

PCT/US02/29938

The film hardness is an indication of when the coating film is ready to be buffed.

Swell Ratio

5 The swell ratio of the free films (removed from TPO) was determined by swelling in methylene chloride. The free film was placed between two layers of aluminum foil and using a LADD punch, a disc of about 3.5 mm diameter was punched out of the film. The aluminum foil was removed from either side of the free film. Using a microscope with 10x magnification and a filar lens the unswollen diameter (D_0) of the film measured. Four drops of methylene chloride were added to the film, the film was allowed to swell for a few seconds and then a glass slide was placed over it. The swell ratio was then calculated as:

$$\text{Swell ratio} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

15 The swell ratio is a measure of the crosslink density of the film and the early cure properties.

Dry Time

The dry time of a coated layer of composition was measured as BK3 surface dry time and BK4 through dry time using a BK dry time tester.

20 The surface dry time is a measure of physical dry or dry-to-touch (which allows for minimizing dirt pick up and rapid application of subsequent coating layers) and the through dry time is a measure of through dry or chemical dry (which allows for early buffing of a vehicle and the removal of the vehicle from the spray booth to outside storage). In automotive refinishing, a coating which has both early physical dry and chemical dry has the ability to greatly improve the productivity of a refinish shop. To get these properties and also meet today's low VOC requirements (< 4.4 lbs/gal VOC) is truly an outstanding accomplishment.

Gel Fraction

30 The gel fraction of free films (removed from TPO) was determined in boiling acetone. Approximately 0.5 grams of film (carefully weighed) was placed in a wire mesh screen. The film in the screen was boiled in acetone for 6 hours, allowed to cool. The screen were removed from the acetone, dried overnight, then reweighed. The reading was reported as:

WO 03/025040

PCT/US02/29938

Percent gel fraction = (wt. of film after boiling/ wt. of film before boiling) x 100.

Thus, a percent gel fraction reading of 100 indicates complete crosslinking, i.e., none of the test film dissolved in acetone and a reading of 0 indicates that no crosslinking took place, i.e., all of the test film dissolved in acetone.

Water Spot

Water spot rating is a measure of how well the film is crosslinked early in the cure. If water spot damage is formed on the film, this is an indication that the cure is not complete and further curing is needed before the film can be wet sanded or buffed or moved from the spray booth to outside storage. The water spot rating is determined in the following manner.

Freshly coated, sprayed or draw down, panels were laid on a flat surface, painted surface up. Deionized water was then applied with a pipette at 1 hour timed intervals. A drop of approximately 1/2 inch in diameter was placed on the panel and allowed to evaporate. The location of the droplet was identified to later rate the results. After evaporation, the panel was checked for deformation and discoloration of the spotted areas. The panel was wiped lightly with a piece of cheesecloth wetted with deionized water, which was followed by lightly wiping the panel dry with a piece of dry cheesecloth. The degree of deformation and discoloration was then rated on a visual scale of 1 to 10 scale, with 10 being the best, i.e., no evidence of spotting or distortion or discoloration, 9 being barely detectable, 8 slight ring, 7 very slight discoloration or slight distortion, 6 slight loss of gloss or slight discoloration, 5 definite loss of gloss or discoloration, 4 slight etching or definite distortion, 3 slight lifting, bad etching or discoloration, 2 definite lifting, and 1 being the worst, i.e., dissolving of film.

EXAMPLE 10

This example compares the three biuret samples to a clear coat system with a standard commercial HDI trimer.

Clear coat compositions were prepared from the following constituents:

WO 03/025040

PCT/US02/29938

	A	B	C	D	
Part I					
	Hydroxy Func Oligomer	63.21	46.39	45.25	44.06
	(prepared in Example 9)				
5	Timuvin® 292 (Light stabilizer from Ciba-Geigy)	1.41	1.41	1.41	1.41
	25% Timuvia® 328 (UV screener from Ciba-Geigy) in toluene/ methyl ethyl ketone	5.51	5.51	5.51	5.51
10	Butyl acetate	16.37	17.41	21.42	16.45
	2% Dibutyltin dilaurate in ethyl acetate	1.90	1.90	1.90	1.90
	50% BYK® 306 (Silicon (flow control additive from BYK Chemie) in xylene	2.42	2.42	2.42	2.42
15	Acetic acid	0.38	0.38	0.38	0.38
	Xylene	16.37	12.62	8.45	13.95
	Total Part I	107.57	88.04	86.74	86.07
Part II					
20	Desmodur® N 3300 (HDI trimer from Bayer AG)	43.7			
	5 Func biuret (prepared in Example 1)		81.96		
	6 Func biuret (prepared in Example 2)		83.26		
25	7 Func biuret (prepared in Example 3)			83.93	
	Butyl acetate	18.73			
	Total Part II	62.43	81.96	83.26	83.93

30 The constituents of Parts I and II were blended to a clear coat composition that was 60% solids with NCO /OH of 1.47. The coatings were with a 10 mil drawdown blade on glass, TPO (thermal polyolefin and Uniprime (ED5000) to give films 2.5 – 3 mils. The films were dried at room temperature, and other films were dried at 140F for 30 minutes and then stored at room temperature.

35 The experimental samples had faster dry times, quicker water spot free times, and formed harder films faster than the control using standard HDI isocyanurate trimer (Desmodur N 3300). The details are shown below.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

Paint Results

The following is a comparison of the important properties of the compositions:

Properties	A	B	C	D
5				
BK3 DRY TIME	125	47	52	47
H2O SPOT 1 HR	7	9	9	9
H2O SPOT 2 HRS	9	10	10	10
H2O SPOT 3 HRS	10	10	10	10
10				
SWELL RATIO 1 DAY	1.69	1.59	1.65	1.56
SWELL RATIO 7 DAY	1.60	1.59	1.49	1.60
MICRO-HARDNESS 1 DAY	10	10	11	10
MICRO-HARDNESS 7 DAY	24	48	53	54
Swell ratio 140F at cool down	2.1	2.02	1.96	1.53
15				
Swell ratio 140F 1 day	1.77	1.70	1.67	1.50
Micro-hardness 140F 1 day	20	22	19	23
Micro-hardness 140F 7 days	57	98	85	95
Micro-hardness 285f x 30 min	146	142	142	144

20

EXAMPLE 11

Three experimental biuret samples are compared to standard commercial HDI trimer clear coat system.

Clear coat compositions were prepared from the following constituents:

WO 03/025040		PCT/US02/29938			
	A	B	C	D	
Part I					
	Hydroxy Func Acrylic (prepared in Example 8)	88.86	75.07	74.02	72.86
5	Timuvin® 292 (described above)	1.03	1.03	1.03	1.03
	25% Timuvin® 328 in toluene/ methyl ethyl ketone (described above)	4.03	4.03	4.03	4.03
	2% Dibutyltin dilaurate in ethyl acetate	1.39	1.39	1.39	1.39
10	Butyl acetate	24.8	29.62	36.36	28.59
	50% BYK® 306 in xylene (described above)	1.77	1.77	1.77	1.77
	Acetic acid	.28	.28	.28	.28
	Xylene	24.8	21.99	15.36	23.59
15	Total Part I	146.95	135.17	134.23	133.54
Part II					
	Desmodur® N 3300 (described above)	16.14			
20	5 func biuret (described above)		34.83		
	6 funct biuret (described above)			35.77	
	7 func biuret (described above)				36.46
	Butyl acetate	6.92			
25	Total Part II	23.06	34.83	35.77	36.46

The constituents of Parts I and II were blended to a clear coat composition that was 43% solids with NCO /OH of 1.47. The coatings were with a 10 mil drawdown blade on glass, TPO (thermal polyolefin and Uniprime (ED5000) to give films 2 – 2.5 mils. The films were dried at room temperature, and other films were dried at 140F for 30 minutes and then stored at room temperature.

The experimental samples had quicker water spot free times, and lower swell ratios than the control using standard HDI isocyanurate trimer (Desmodur N 3300). All other properties were about the same. The details are shown below.

Paint Results

The following is a comparison of the important properties of the compositions:

WO 03/025040		PCT/US02/29938			
Properties	A	B	C	D	
	BK3 DRY TIME	64	66	66	57
	H2O SPOT 1 HR	8	8	8	8
5	H2O SPOT 2 HRS	9	10	10	10
	H2O SPOT 3 HRS	10	10	10	10
	SWELL RATIO 1 DAY	1.84	1.64	1.66	1.74
	SWELL RATIO 7 DAY	1.68	1.56	1.56	1.61
	MICRO-HARDNESS 1 DAY	42	46	43	40
10	MICRO-HARDNESS 7 DAY	94	104	99	88
	Swell ratio 140F at cool down	2.04	2.02	1.98	2.00
	Swell ratio 140F 1 day	1.86	1.74	1.79	1.78
	Micro-hardness 140F 1 day	65	59	55	50
	Micro-hardness 140F 7 days	104	109	105	97
15	Micro-hardness 285F x 30 min	156	145	137	132

EXAMPLE 12

Two biuret samples are compared to another standard commercial HDI trimer clear coat system.

20 Clear coat compositions were prepared from the following constituents:

WO 03/025040		PCT/US02/29938		
Properties	A	B	C	
	BK3 DRY TIME	71	57	61
	H2O SPOT 1 HR	8	8	8
5	H2O SPOT 2 HRS	9	9	9
	H2O SPOT 3 HRS	10	10	10
	SWELL RATIO 6 HOURS	2.10	1.83	1.87
	SWELL RATIO 1 DAY	1.73	1.68	1.71
	SWELL RATIO 7 DAY	1.60	1.58	1.60
10	MICRO-HARDNESS 1 DAY	32	32	25
	MICRO-HARDNESS 7 DAY	84	78	77
	Swell ratio 140F at cool down	2.0	1.97	1.92
	Swell ratio 140F 1 day	1.79	1.72	1.69
	Micro-hardness 140F 1 day	17	20	20
15	Micro-hardness 140F 7 days	100	108	110
	Micro-hardness 285F x 30 min	158	156	155

WO 03/025040

PCT/US02/29938

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for preparing a biuret group-containing polyisocyanate
5 having a functionality of at least 4 which comprises reacting a polyisocyanate adduct which
 - a) is prepared from an aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diisocyanate;
 - b) has an average isocyanate functionality of at least 2.8; and
 - c) contains either isocyanurate or iminooxadiazine dione groups, provided
10 that a total of at least 50 mole percent, based on the total moles of isocyanate adduct groups present in the polyisocyanate adduct, of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups are present, with 0.01 to 0.15 moles of water for each equivalent of isocyanate groups in the polyisocyanate adducts at a temperature of 50 to 180°C to incorporate biuret
15 groups into the polyisocyanate adduct.
2. The process of Claim 1 wherein a) is an aliphatic diisocyanate.
3. The process of Claim 2 wherein a) is 1,6-hexamethylene
20 diisocyanate.
4. The process of Claim 2, wherein a) is isophorone diisocyanate.
5. The process of Claim 2, wherein a) is a mixture of 1,6-
25 hexamethylene diisocyanate and isophorone diisocyanate.
6. The process of Claim 1, wherein iminooxadiazine dione groups are present in admixture with the isocyanurate groups in an amount of at least 10 mole percent, based on the total moles of iminooxadiazine dione and isocyanurate
30 groups.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

7. The process of Claim 1 wherein the biuret group-containing polyisocyanate so prepared has an average isocyanate functionality in the range of 4-10.
8. The process of Claim 1 wherein the biuret group-containing polyisocyanate so prepared has a number average molecular weight between about 500 and 3,000.
9. A biuret group-containing polyisocyanate composition having a functionality of at least 4 which is prepared by a process comprising reacting a polyisocyanate adduct which
- is prepared from an aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diisocyanate;
 - has an average isocyanate functionality of at least 2.8; and
 - contains either isocyanurate or iminooxadiazine dione groups, provided that a total of at least 50 mole percent, based on the total moles of isocyanate adduct groups present in the polyisocyanate adduct, of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups are present,
- with 0.01 to 0.15 moles of water for each equivalent of isocyanate groups in the polyisocyanate adducts at a temperature of 50 to 180°C to incorporate biuret groups into the polyisocyanate adduct.
10. The composition of Claim 9 wherein a) is an aliphatic diisocyanate.
11. The composition of Claim 10 wherein a) is 1,6-hexamethylene diisocyanate.
12. The composition of Claim 10 wherein a) is isophorone diisocyanate.
13. The composition of Claim 10 wherein a) is a mixture of is 1,6-hexamethylene diisocyanate and isophorone diisocyanate.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

14. The composition of Claim 9 wherein iminooxadiazine dione groups are present in admixture with the isocyanurate groups in an amount of at least 10 mole percent, based on the total moles of iminooxadiazine dione and isocyanurate groups.
- 5
15. The composition of Claim 9 wherein the biuret group-containing polyisocyanate has an average isocyanate functionality in the range of 4-10.
16. The composition of Claim 9 wherein the biuret group-containing polyisocyanate has a number average molecular weight of 500 to 3000.
17. A crosslinkable coating composition containing a film-forming binder and an optional liquid carrier, wherein the binder contains
- 15 a) an oligomer or polymer or dispersed gelled polymer having functional groups capable of reacting with isocyanate groups on component (b); and
- b) a blocked or unblocked biuret group-containing polyisocyanate curing agent having a functionality of at least 4 and a number average molecular weight of about 500 to 3,000 prepared by reacting a polyisocyanate adduct
- 20 which
- i) is prepared from an aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diisocyanate;
- ii) has an average isocyanate functionality of at least 2.8; and
- 25 iii) contains either isocyanurate or iminooxadiazine dione groups, provided that a total of at least 50 mole percent, based on the total moles of isocyanate adduct groups present in the polyisocyanate adduct, of isocyanurate and iminooxadiazine dione groups are present,
- with 0.01 to 0.15 moles of water for each equivalent of isocyanate groups
- 30 in the polyisocyanate adducts at a temperature of 50 to 180°C to incorporate biuret groups into the polyisocyanate adduct.
18. The coating composition of Claim 17 wherein i) is an aliphatic diisocyanate.
- 35
19. The coating composition of Claim 18 wherein i) is 1,6-hexamethylene diisocyanate.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

20. The coating composition of Claim 18 wherein i) is isophorone diisocyanate.
- 5 21. The coating composition of Claim 18 wherein a) is a mixture of 1,6-hexamethylene diisocyanate and isophorone diisocyanate.
22. The coating composition of Claim 17 wherein iminooxadiazine dione groups are present in admixture with the isocyanurate groups in an amount
10 of at least 10 mole percent, based on the total moles of iminooxadiazine dione and isocyanurate groups.
23. The coating composition of Claim 17 wherein the biuret group-containing polyisocyanate has an average isocyanate functionality in the range of
15 4-10.
24. The coating composition of Claim 17 wherein the biuret group-containing polyisocyanate has a number average molecular weight of 500 to 3000.
- 20 25. The coating composition of Claim 17 wherein the coating is a liquid solvent borne coating.
26. The coating composition of Claim 17 wherein the coating is a
25 liquid water borne coating.
27. The coating composition of Claim 17 wherein the coating is a powder coating.
- 30 28. The coating composition of Claim 17 wherein said composition is suitable for the production of the base coat or the clear coat or undercoat in a clear coat/color coat finish for automobiles and trucks.

WO 03/025040

PCT/US02/29938

29. A substrate coated with a dried cured layer of the coating composition of Claim 17.

30. An automotive substrate coated with a dried cured multi-layer coating, wherein at least one of the dried cured coating layers is the coating composition of Claim 17.

【 国際公開パンフレット (コレクション) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

REVISED VERSION

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2003/025040 A1

(51) International Patent Classification: C08G 18/02, 18/78, 18/79 (74) Agent: BENJAMIN, Steven, C.; E.I. Du Pont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(21) International Application Number: PCT/US2002/029938

(22) International Filing Date: 20 September 2002 (20.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/324,084 21 September 2001 (21.09.2001) US

(71) Applicants (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bayer-Werk, 51386 Leverkusen (DE). BAYER CORPORATION [US/US]; 100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM). European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR). OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ADAMS, Jerome, T. [US/US]; 403 Regency Court, Hockessin, DE 19707 (US). BARSOTTI, Robert, J. [US/US]; 4167 Coles Mill Road, Franklinville, NJ 08322 (US). LEWIN, Laura, A. [US/US]; 105 Thissell Lane, Greenville, DE 19807 (US). HALPAAP, Reinhard [DE/DE]; In Der Hilscheid 6, 51519 Odenthal (DE). MAGER, Dieter [DE/DE]; Carl-Leverkus-Str. 31A, 51375 Leverkusen (DE). SHAFFER, Myron, W [US/US]; Rd. 1, Box 494, New Cumberland, WV 26047 (US).

(88) Date of publication of the revised international search report: 11 March 2004

(15) Information about Correction:

see PCT Gazette No. 11/2004 of 11 March 2004, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PREPARATION AND USE OF BIURET-CONTAINING POLYISOCYANATES AS CROSS-LINKING AGENTS FOR COATINGS

(57) Abstract: Biuret group-containing polyisocyanates are produced having an isocyanate functionality of at least (4) are prepared by reacting polyisocyanates having a functionality of at least (2,8) with water as the biurelizing agent. Most preferably water is used as the sole biurelizing agent. The preparation is useful as a curing agent in crosslinkable coating compositions. The coating composition can be used as an automotive clearcoat over a conventional pigmented basecoat, or as a basecoat or monocoat or even as a primer or sealer when a suitable amount of pigment is incorporated therein.

WO 2003/025040 A1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/29938										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/02 C08G18/78 C08G18/79												
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) IPC 7 C08G												
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 practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.										
A	US 3 969 262 A (WAGNER ET AL) 13 July 1976 (1976-07-13) column 1, line 39 -column 2, line 37 column 3, line 64 -column 5, line 11; claims 1,3	1										
A	GB 2 073 764 A (HERCULES) 21 October 1981 (1981-10-21) page 1, line 29 -page 2, line 24; claims 1,2; examples A,B	1-3										
A	EP 0 798 299 A (BAYER) 1 October 1997 (1997-10-01) cited in the application page 2, line 21 -page 3, line 52 page 7, line 8 - line 46; claims 1,2	1										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>** 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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*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 (see specification)</td> <td>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such recombination being obvious to a person skilled in the art.</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	** 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	*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	*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 (see specification)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such recombination being obvious to a person skilled in the art.	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	** 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											
E earlier document but published on or after the international filing date	*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											
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 (see specification)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such recombination being obvious to a person skilled in the art.											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family											
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report											
16 December 2002	30/12/2002											
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sourgonje, A											

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 02/29938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3969262	A	13-07-1976	DE 1924302 A1 19-11-1970
			US 3899454 A 12-08-1975
			AT 297343 B 27-03-1972
			BE 750347 A1 16-10-1970
			CA 949696 A1 18-06-1974
			FR 2047737 A5 12-03-1971
			GB 1308652 A 21-02-1973
			NL 7006860 A 17-11-1970
			SE 365226 B 18-03-1974
			ZA 7002699 A 29-09-1971
			ES 379640 A1 01-08-1972
			NO 130905 B 25-11-1974
			GB 2073764
FR 2478623 A1 25-09-1981			
IT 1146449 B 12-11-1986			
JP 56160395 A 10-12-1981			
NO 810949 A 21-09-1981			
EP 798299	A	01-10-1997	DE 19611849 A1 02-10-1997
			CA 2200823 A1 26-09-1997
			EP 0798299 A1 01-10-1997
			JP 9268212 A 14-10-1997
			US 5914383 A 22-06-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 392010599

バイエル・コーポレーション

BAYER CORPORATION

アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 15205 ピッツバーグ、バイエルロード100

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(72) 発明者 ジェローム ティー・アダムス

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン レジエンシー コート 403

(72) 発明者 ロバート ジェイ・パーソッティ

アメリカ合衆国 08322 ニュージャージー州 フランクリンヴィル コールズ ミル ロード 4167

(72) 発明者 ローラ エー・レウイン

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 グリーンヴィル ティッセル レーン 105

(72) 発明者 ラインハルト ハルパーブ

ドイツ 51519 オーデンタル イン デア ヒルシュード 6

(72) 発明者 ディーター マーガー

ドイツ 51373 レーフェルクーゼン カール-レーフェルクス-シュトラッセ 31エー

(72) 発明者 マイロン ダブリュ シェファー

アメリカ合衆国 26047 ワイオミング州 ニュー カンバーランド ロード 1 ボックス 494

F ターム(参考) 4J034 AA02 AA04 BA02 CA01 CE01 HA01 HA02 HA07 HA13 HB05

HB07 HB08 HC03 HC12 HC13 HC22 HC35 HC45 HC61 HC64

HC71 HC73 JA32 JA42 JA45 QA01 QA05 QC05 RA07

4J038 DG011 DG061 DG261 DG271 DG281 DG291 MA02 MA08 MA09 MA10

MA14 PA07 PB07