

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4402377号
(P4402377)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int. Cl. F I
C08G 18/80 (2006.01) C08G 18/80
C09D 11/00 (2006.01) C09D 11/00
C09D 175/04 (2006.01) C09D 175/04
C09J 175/04 (2006.01) C09J 175/04

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-170624 (P2003-170624)	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成15年6月16日(2003.6.16)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2004-27227 (P2004-27227A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成16年1月29日(2004.1.29)		ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
審査請求日	平成18年6月14日(2006.6.14)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	10226925-4	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成14年6月17日(2002.6.17)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100068526
前置審査			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100138885
			弁理士 福政 充睦

最終頁に続く

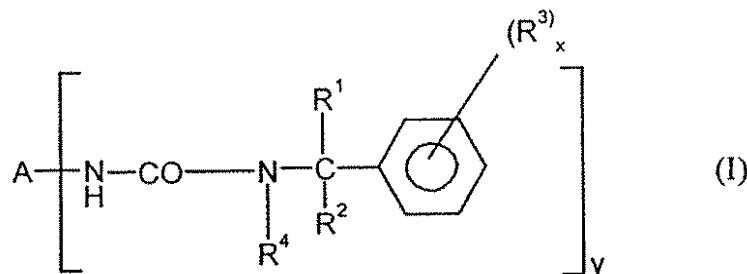
(54) 【発明の名称】 ブロックポリイソシアネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)：

【化1】



【式(I)において、

Aは、テトラメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナト-メチルシクロヘキサン(IPDI)、メチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)、トリイソシアナトノナン、芳香族ポリイソシアネート、カルボジイミド基、イソシアヌレート基、ビウレット基又はウレトジオン基含有ポリイソシアネート、遊離のイソシアネート基を含有するポリエステル系及び/又はポリ

アクリレート系ポリマー、及びそのようなポリマーの混合物から選択されるポリイソシアネートの反応後に残る残基を示し、

R¹、R²及びR³は、同じでも異なってもよいが、水素、C₁～C₄のアルキル基もしくはシクロアルキル基を示し、

R⁴は、C₁～C₄のアルキル基、C₆～C₁₀のシクロアルキル基もしくはC₇～C₁₄のアラルキル基を示し、

xは、数1、2、3、4もしくは5であり、並びに

yは、1～8の数を示す。]

で示されるブロックポリイソシアネート。

【請求項2】

請求項1に記載のブロックポリイソシアネートを配合物に加えることを含む、塗料、インク、接着剤及びエラストマーから選択されるいずれかの一を含む製造物の製造方法。

【請求項3】

a) 請求項1に記載のブロックポリイソシアネートをポリオール成分に加える工程；及び

b) ポリイソシアネートからブロックをはずす十分な温度に加熱する工程を含むポリオール成分の架橋方法。

【請求項4】

R¹、R²及びR³は、水素を示し、

R⁴は、tert-ブチルを示し、かつ

yは、2～6の数を示す

請求項1に記載のブロックポリイソシアネート。

【請求項5】

yは、2.5～4.0の数を示す請求項1に記載のブロックポリイソシアネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリイソシアネート用のブロック剤（又は保護剤：blocking agent）に関し、更に新規なブロックポリイソシアネートの製造での使用及び、適切な場合には自己架橋性一成分系（もしくはシステム）でのそれらの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

イソシアネート基を一時的に保護するために、ブロック剤（又は保護剤：blocking agent）を使用することが従来から既知である。室温で保管する際に安定な熱硬化性一成分ポリウレタンベーキング・システム（1K PU baking system）を製造するために、ブロックポリイソシアネートが使用される。その場合、ブロックポリイソシアネートは、例えば、水酸基含有ポリエステル、ポリアクリレート、他のポリマー、及び更に塗料（もしくはペンキ）及びインク（もしくはインキ）の成分（例えば、顔料、補助溶媒又は添加剤等）と混合される。室温で保管する際に安定な焼付ワニス（もしくはベーキングワニス：baking varnish）を得る別の方法は、ブロックイソシアネートと水酸基の両者を含むポリマーのイソシアネート基のいくらかをブロック（閉鎖もしくは保護）することである。

【0003】

ポリイソシアネートをブロックするために使用される主な化合物は、ε-カプロラクタム、メチルエチルケトオキシム（ブタノンオキシム）、ジエチルマロネート、二級アミン、及びトリアゾール誘導体及びピラゾール誘導体である（例えば、特許文献1～6参照）。

【0004】

二級アミンブロック剤は、例えば、特許文献7に記載されている。この特許文献7の特許請求の範囲に記載されているブロック剤は、芳香脂肪族（又はアラルキル）置換アミンを含むが、それらの使用は実施例には記載されていない。また、水系でのそのようなアミンの使用は、特許文献7に記載されていない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

特許文献7の第2頁第20～24行に記載されたブロック剤の一般式は、非常に多数のそのようなジアミンを含んでいる。しかし、特許文献7の第3頁第8行以降の記載によれば、その発明の化合物として、全ての二級アミンが適切とはかぎらないことに気付く。第5頁第20～29行には、極めて制限された数のジアミンがリストされている。同様に、第9及び10頁に記載された例示は、例えば、ジイソプロピルアミン等のジアルキルアミン、置換されたシクロヘキシルアミン等の置換された二級脂環族アミン又は2, 2, 4, 6-テトラメチルピペリジン等の脂環族N-複素環のみに関する。ジイソプロピルアミンを除き、これらの化合物は、少なくとも120の温度でイソシアネートと反応するので、当業者であれば、更なる反応に必要であれば、これらのブロック剤の除去は、より高い温度に達するまで起こらないと仮定するに違いない。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献8には、粉末コーティング材料(又は塗料)用硬化剤として、固体ブロックイソホロンジイソシアネートが特許請求の範囲に記載されている。ここでもアラルキル置換二級アミンブロック剤が特許請求の範囲に記載されており、たとえ特定の実施例は記載されていないとしても、tert-ブチルベンジルアミンが例示されている。特許文献9には、選択されたポリイソシアネート用のそのようなブロック剤が、粉末コーティング材料用硬化剤として特許請求の範囲に記載されているが、tert-ブチルベンジルアミン又は他の芳香脂肪族置換ジアミンは記載されていない。他の液体、溶媒(もしくは溶剤)含有製造物又は水性もしくは水希釈可能ブロックポリイソシアネートは、他のいずれの文献にも記載されていない。

20

【 0 0 0 7 】

最も頻繁に使用されるイソシアネート用ブロック剤は、ε-カプロラクタムとブタノンオキシムである。ε-カプロラクタムの場合、通常、160付近の焼付温度が使用されるのに対し、ブロック剤としてブタノンオキシムが使用されたブロック化一成分焼付ワニスでは、10～20低い温度でさえ焼付することができる。しかし、多くのコーティング系(コーティングシステム又は塗工系)では、所望のコーティング(塗布もしくは塗工)特性は、これらの焼付温度では、もはや達成されない。さらに、これらの温度でさえ、場合により高すぎるが見出されており、その結果、ブタノンオキシムを使用した場合より低温で完全に架橋するベーキング系(ベーキングシステム又は焼付系)に対する要求が増加している。

30

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】

欧州特許出願公開第 0 5 7 6 9 5 2 号明細書 (EP-A 0 576 952)

【 特許文献 2 】

欧州特許出願公開第 0 5 6 6 9 5 3 号明細書 (EP-A 0 566 953)

【 特許文献 3 】

欧州特許出願公開第 0 1 5 9 1 7 7 号明細書 (EP-A 0 159 177)

【 特許文献 4 】

米国特許第 4 4 8 2 7 2 1 号明細書 (US-A 4 482 721)

40

【 特許文献 5 】

国際公開第 9 7 / 1 2 9 2 4 号パンフレット (WO 97/12924)

【 特許文献 6 】

欧州特許出願公開第 0 7 4 4 4 2 3 号明細書 (EP-A 0 744 423)

【 特許文献 7 】

欧州特許出願公開第 0 0 9 6 2 1 0 号明細書 (EP-A 0 096 210)

【 特許文献 8 】

欧州特許出願公開第 0 1 7 8 3 9 8 号明細書 (EP-A 0 178 398)

【 特許文献 9 】

欧州特許出願公開第 0 7 8 7 7 5 4 号明細書 (EP-A 0 787 754)

50

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、ブタノンオキシムでブロックされたポリイソシアネートより低い架橋温度又は焼付温度を示すブロックポリイソシアネートを見出すことである。これらの系（又はシステム）は、オーバーベークの際に、ブタノンオキシムでブロックされた系と同レベルの又はより軽度の熱的な黄変を示すべきである。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の目的は、本発明のブロックポリイソシアネートとそれを含んで成る自己架橋性一成分ベーキング系（又は焼付系）によって達成された。

10

【 0 0 1 1 】

通常、溶媒（又は溶剤）含有コーティング材料（又は塗料）に関するアミン系ブロック剤は、焼付の際に顕著な黄変を生ずる。これは、特に、アミン系ブロック剤の多分主要な代表例、即ち、ジイソプロピルアミンを有する場合である。この効果は、いわゆるオーバーベーク（overbaking）、と呼ばれる場合に悪化する。言い換えれば、このブロック剤を用いると、オーバーベークによる黄変に対する基準まで耐えるコーティング材料を製造することは困難である。オーバーベークする場合、焼付られたコーティング材料は、20 高い温度で、再び焼付られる。オーバーベーク試験は、コーティング系に対する重要な品質基準を示す。例えば、D I P A - ブロックポリイソシアネートを焼付る間の効果は、例えば、Polyurethane fuer Lacke und Beschichtungen/M. Bock, ed. Von Ulrich Zorll, Hannover 1999, Vincentz Verlag/Die Technologie des Beschichtens, page 32に記載されている。

20

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに芳香脂肪族ブロック剤を用いるとこの効果が生じないことが見出された。ブロック剤の芳香族の基礎構造に基づいて、純粋な脂肪族ブロック剤と比較して、更により厳しい黄変が、同様に考えられた。しかし、芳香脂肪族ブロック剤を用いてブロックされたブロックイソシアネートは、約120 で常套の触媒の存在下で焼付することができ、良好な機械特性と耐溶剤性を有するコーティング（皮膜又は塗膜）を与えた。黄変は、極めて低い（第1表参照）。たとえ140 で焼付/160 でオーバーベークしても、値は $b = 0.8$ を超えない（第1表参照）。従って、典型的には $b = 2$ であり、高品質コーティング材料用には使用できない純粋な脂肪族アミンと、これらのアミンは顕著に異なる。芳香脂肪族アミンブロックイソシアネートの架橋は、120 の温度で起こり、高品質コーティングフィルムを与える。同様に低黄変性ブロック剤のジメチルピラゾール（DMP）の場合、これに対し、140 の焼付温度を必要とする。従って、焼付のための熱エネルギーについて省エネルギーにすることを可能にし、及び/又は140 の焼付温度が高すぎる基材に被覆することを可能にする。技術的な優位性は、この点にみとめられる。

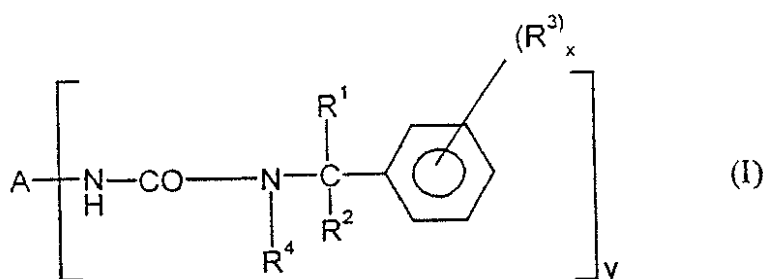
30

【 0 0 1 3 】

本発明は、下記式（I）：

【 化 2 】

40



〔 式（I）において、

50

A は、ポリイソシアネートの反応後に残る残基を示し、

R¹、R² 及び R³ は、同じでも異なってもよいが、水素、C 1 ~ C 4 のアルキル基もしくはシクロアルキル基（好ましくは C 6 ~ C 1 0 のシクロアルキル基）を示し、水素が好ましく、

R⁴ は、C 1 ~ C 4 のアルキル基、C 6 ~ C 1 0 のシクロアルキル基もしくは C 7 ~ C 1 4 のアラルキル基を示し、メチル、エチル、イソプロピル及び tert - ブチルが好ましく、tert - ブチルが特に好ましく、

x は、数 1、2、3、4 もしくは 5 であり、並びに

y は、1 ~ 8 の数を示し、2 ~ 6 の数が好ましく、2 . 5 ~ 4 . 0 の数が特に好ましい。

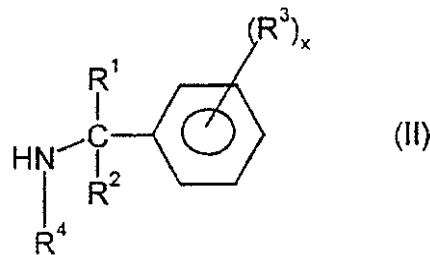
]

で示されるポリウレタンに基づくブロックポリイソシアネート及び自己架橋性一成分ベーキング系（もしくは焼付系）を提供する。

【0014】

本発明は、下記一般式（II）：

【化3】



[式（II）において、

R¹、R²、R³ 及び R⁴ 並びに x は、式（I）で特定した意味を有する。] で示される二級アミンと、ポリイソシアネートを反応させることを特徴とする、式（I）のブロックポリイソシアネートの製造方法も提供する。

【0015】

非対称に置換された式（II）の二級アミン、即ち二つの異なる置換基を有する二級アミンが、特に好ましい。

【0016】

本発明は、更に、塗料（もしくはペンキ）、インキ（もしくはインク）並びに接着剤もしくはエラストマー等の他のベーキング系を製造するために、またゴムの加硫の際の添加剤として、本発明のブロックポリイソシアネートの使用を提供し、それらを用いて被覆されたこれらの材料で製造された物品も提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本明細書で使用しているように、たとえ特に記載されていなくとも、明細書の下記の部分において、例えば、材料の量、反応時間と反応温度、量の比、分子量の値、及びその他の全ての数値の範囲、量、値（もしくは価）及び%は、たとえ値、量又は範囲に、用語「約」が、明白に付されていなくとも、まるで用語「約」が前に付されているかのように読んでよい。

【0018】

下記の略語を使用する：ブチルアセテート（BA）、ジブチル錫ラウレート（DBTL）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（MPA）、及び溶媒のナフサ（SN）。

【0019】

本発明の目的に使用されるポリイソシアネートとして、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - 及び 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシア

10

20

30

40

50

ナト - メチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート、IPDI)、メチレンビス (4 - イソシアナトシクロヘキサン)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、トリイソシアナトノナン等のイソシアネート含有量が 0.5 ~ 50 重量%、好ましくは 3 ~ 30 重量%、特に好ましくは 5 ~ 25 重量%である、全ての既知の、脂肪族、脂環族及び芳香族ポリイソシアネートを用いることができる。

【0020】

トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン 2, 4' - 及び/もしくは 4, 4' - ジイソシアネート (MDI)、トリフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート、ナフチレン 1, 5 - ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートも適当である。

【0021】

イソシアネート基を含む基又は残基の中にヘテロ原子を含有するポリイソシアネートによって、好ましい適合性がもたらされる。そのようなポリイソシアネートとして、カルボジイミド基、アロファネート (allophanate) 基、イソシアヌレート基、ウレタン基及びビウレット (biuret) 基含有ポリイソシアネートを例示できる。

【0022】

コーティング材料の製造に主に使用される既知のポリイソシアネートが、本発明において特に適切であるが、例えば、上述の簡単なポリイソシアネートの変性物、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの変性物であって、ビウレット基、イソシアヌレート基又はウレトジオン (uretdione) 基を含むものを例示することができる。

【0023】

過剰に使用される IPDI 又は TDI を、分子量が 62 ~ 300 の範囲の簡単な多価アルコール、特に、トリメチロールプロパン又はグリセロールと反応させることによって得られるような、ウレタン基を含有する低分子量ポリイソシアネートも適当である。

【0024】

更に、適当なポリイソシアネートは、上述の簡単なポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートを、少なくとも二つのイソシアネート反応性官能基を含有する化学量論的な量より少ない量の有機化合物と反応させることによって得られるような、末端イソシアネート基を含む既知のプレポリマーである。これらの既知のプレポリマーでは、イソシアネート基と NCO 反応性水素原子との比は、1.05 : 1 ~ 10 : 1 であることが好ましく、1.1 : 1 ~ 3 : 1 であることがより好ましく、水素原子は、水酸基に由来することが好ましい。NCO プレポリマーの製造に使用される出発物質の性質及び比は、適宜選択することができるが、NCO プレポリマーの平均 NCO 官能価は、2 ~ 3 であることが好ましく、数平均分子量は、500 ~ 10000 であることが好ましく、800 ~ 4000 であることがより好ましい。

【0025】

更に、本発明の目的に適当なポリイソシアネートは、遊離のイソシアネート基を含有するポリウレタン系、ポリエステル系、及び/又はポリアクリレート系ポリマーであり、場合により、そのようなポリマーの混合物である。それらの中の遊離のイソシアネート基のいくつかのみは、本発明のブロック剤と反応し、また、残りは過剰の水酸基含有ポリエステル、ポリウレタン及び/又はポリアクリレート、適当な場合にはそれらの混合物と反応して、遊離の水酸基を含有するポリマーを与え、更にイソシアネート反応性官能基を加えることなく適切な焼付温度に加熱すると、架橋を生ずるポリマー (自己架橋性一成分ベーキングシステム (もしくは焼付系) : self-crosslinking one-component backing system) を与える。

【0026】

もちろん、上述したポリイソシアネートは、相互に相互に組み合わせた混合物として使用することができ、また、塗料、インク及び他の配合物を製造するためのメラミン樹脂等の他の架橋剤との混合物として用いてもよい。

【0027】

本発明のブロックポリイソシアネートは、それ自体既知の方法を用いて製造することができる。例えば、まず一又はそれ以上のポリイソシアネートを導入し、ブロック剤を撹拌しながら、（例えば、約10分かけて）計量しながら入れてよい。遊離のイソシアネートをもはや検知できなくなるまで撹拌を続ける。一又はそれ以上のポリイソシアネートを、二又はそれ以上のブロック剤の混合物を用いてブロックすることもできる。

【0028】

本発明のブロックポリイソシアネートは、溶媒（もしくは溶剤）中で製造することが好ましい。通常使用されているアミンに対して、非対称の二級アミンは、それらを用いて製造したブロックポリイソシアネートの溶液が結晶性の減少を示すという、対称な二級アミンと比較して優位性を示す。従って、例えばコイル被覆、高固形分コーティング材料又は自動車

10

のトップコート材料等の分野に使用される高い固形分含有量を有するブロックポリイソシアネートの溶液を製造することができる。適当な溶媒を有機溶媒から選択してよい。適当な溶媒には、イソシアネート反応性基を有さない全ての既知の溶媒が含まれ、例えば、キシレン、N-メチルピロリドン、ブチルアセテート、比較的高沸点の脂肪族及び/もしくは芳香族、ブチルジグリコールアセテート、アセトン等を例示できる。

【0029】

本発明のポリイソシアネートを製造する際に、触媒、補助溶媒及び他の補助剤と添加剤を用いることもできる。

【0030】

更に、本発明のポリイソシアネートは、自己架橋性一成分ベーキング系として使用される。それらは、コーティング材料用のバインダーを製造するために、塗料、インク、並びに接着剤及びエラストマー等の他のベーキングシステム用に、また、ポリオール成分用の架橋剤（成分）として、配合物に加えられる。

20

【0031】

本発明のポリイソシアネートは、上述したように、自己架橋性ポリマーであるか、又はポリオール成分に対する架橋剤として使用することができる。適切なポリオール成分は、ポリヒドロキシポリエステル、ポリヒドロキシポリエーテル又は、例えば、ポリヒドロキシポリアクリレート等のそれ自体既知の水酸基含有付加ポリマーを含み、単独で又は混合物の形態で使用してよい。これらの化合物は、一般的に、100%生成した生成物に基づいて、20~200、好ましくは50~130の水酸基価を有する。

30

【0032】

ポリヒドロキシポリアクリレートは、アクリル酸及び/もしくはメタクリル酸の簡単なエステルとスチレンの常套のコポリマーであって、水酸基は、例えば、これらの酸の、2-ヒドロキシ-エチル、2-ヒドロキシプロピル、2-、3-もしくは4-ヒドロキシブチルエステル等のヒドロキシアルキルエステルを用いることによって導入される。

【0033】

適当なポリエーテルポリオールは、ポリウレタン化学でそれ自体既知であって、例えば、水、エチレングリコール、プロパンジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール及び/もしくはペンタエリスリトール等の2~4官能価を有する適切な開始剤分子のエトキシ化及び/もしくはプロポキシ化生成物である。

40

【0034】

適当なポリエステルポリオールとして、ポリウレタンの化学でそれ自体既知のものを例示でき、特に、例えば先に例示したタイプのアルカンポリオール等の多価アルコールと、過剰量のポリカルボン酸及び/もしくはポリカルボン酸無水物、特にジカルボン酸及び/もしくはジカルボン酸無水物との反応生成物を例示できる。適当なポリカルボン酸及びポリカルボン酸無水物として、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸、マレイン酸無水物、それらとシクロペンタジエンとのディールス-アルダー付加物、フマル酸又は脂肪酸の二量体もしくは三量体を例示することができる。ポリエステルポリオールを製造する際に、もちろん例示した多価アルコールの所望の混合物又は例示した酸及び/もしくは酸無

50

水物の所望の混合物を使用することができる。

【0035】

上述したポリエステルポリオールは、例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, pages 1 to 47 に記載されている既知の方法を用いて製造することができる。必要であれば、これらのポリヒドロキシ化合物の親水変性を、例えば、欧州特許明細書EP-A-0157291又はEP-A-0427028に記載されているような、それ自体既知の方法に基づいて行うことができる。

【0036】

本発明のポリイソシアネートを使用する塗料、インキ及び他の配合物の製造は、それ自体既知の方法に基づいて行うことができる。ポリイソシアネートとポリオールの他にも、常套の添加剤及び他の助剤（例えば、顔料、色素、充填剤、均染剤、均展剤、脱泡剤、触媒等）を、当業者が容易に決定できる量で、配合物に添加してよい。

10

【0037】

本発明のブロックポリイソシアネートは、例えば焼付ワニスを製造するために、産業上のコーティング（塗工又は塗布）をするために、更に、自動車産業で仕上げ塗布をする際に使用される。これらの目的のために、本発明のコーティング（もしくは塗料）組成物は、ナイフ塗布（もしくは塗工）、ディップ（もしくは浸漬）塗布、圧縮空気を用いるスプレーもしくは空気を用いないスプレー等のスプレー（もしくは吹き付け）塗布、及び例えば、高速回転ベル塗布等の静電塗布を用いて塗布してよい。乾燥膜（又は皮膜）の厚さは、例えば10～120 μmであってよい。乾燥膜は、90～160、好ましくは110～140、特に好ましくは120～130の温度範囲で、焼付ることによって硬化する。

20

【0038】

第1表に示すように、焼付温度が120の新規なブロック剤は、DMPを用いてブロックされ140で焼付られたポリイソシアネートと同等の特性を示す。

【0039】

これらの条件下、ブロック剤としてtert-ブチルベンジルアミンを用いてブロックされた本発明のブロックポリイソシアネートは、熱的オーバーベークの性質（もしくは作用）の点について、従来最良のブロック剤、即ち、DMPと同等の熱的なオーバーベークの性質を、溶媒含有ベースコートに関して同時に示す（DMP-ブロックポリイソシアネートとの比較を参照）。従って、ブタノンオキシムブロック生成物よりオーバーベークによる黄変が軽度となる。

30

【0040】

【実施例】

粒子のサイズ（寸法又は径）は、レーザー・コレレーション・スペクトロスコピー（laser correlation spectroscopy: LCS）を用いて測定した。

【0041】

実施例1（溶媒含有ポリイソシアネート架橋剤の製造）

117g（0.6当量）の市販のイソシアヌレート含有塗料ポリイソシアネート（これは、1,6-ジイソシアナトヘキサン（HDI）に基づき、21.4重量%のNCO含有量を有し、23の粘度は約3000 mPa·sであり、官能価は約3.5である）（デスマジュール（Desmodur）（登録商標）N3300、バイエル社）と、98g（0.6当量）のベンジル-tert-ブチルアミンを215gのブチルアセテート中で反応させた。温度は約40に上昇した。反応は2時間以内に終了した。ブロックされたNCO価は、5.86重量%であった。このようにして得られたブロックイソシアネートを、コーティングフィルム（又は塗膜）を製造するために使用した。

40

【0042】

【表1】

デスマフェン(Desmophen) (登録商標) A870(ハニエル社)、BA中70% :	8.9 g	
実施例1のブロックポリイソシアネート、BA中50% :	99.8 g	
バイシロン(Baysilone) (登録商標) OL 17(ハニエル社)、MPA中10% :	1.1 g	
モダフロー(Modaflow) (登録商標) (ソルティア社:Solutia Inc.)、MPA中1% :	1.1 g	
ティヌビン(Tinuvin) (登録商標) 292 (チバ社、ラッパルタイム:Ciba AG, Lampertheim)、MPA中10% :	10.5 g	
ティヌビン(Tinuvin) (登録商標) 1130		10
(チバ社、ラッパルタイム:Ciba AG, Lampertheim)、MPA中10% :	21.0 g	
K-KAT 348 (キング・インダストリーズ:King Industries)、MAP中25% :	6.3 g	
MAP/SN 100(1:1) :	1.3 g	
全量 :	220.0 g	
固形分 : 50.0%		

【 0 0 4 3 】

デスマフェン(Desmophen) (登録商標) A870 : 酢酸ブチル中で供給された水酸基官能性ポリアクリレート樹脂 20

バイシロン(Baysilone) (登録商標) OL 17 : シリコーン流体

モダフロー(Modaflow) (登録商標) : 流れ調整剤

ティヌビン(Tinuvin) (登録商標) 292 : 紫外線安定剤

ティヌビン(Tinuvin) (登録商標) 1130 : 酸化防止剤 / 紫外線吸収剤

K-KAT 348 : 金属カルボン酸塩触媒

【 0 0 4 4 】

結果 : 本発明のブロック剤を用いてブロックされたポリイソシアネートを、ジメチルピラゾール - ブロックポリイソシアネート (デスマジュール (登録商標) N 3 3 0 0、バイエル社、MPA / 溶剤ナフサ中の溶液) である、ポリイソシアネート V P L S 2 2 5 3 (バイエル社) と比較した。 30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

第1表：

tert-ブチルベンジルアミンブロックポリイソシアネートと

3,5-ジメチルピラゾールブロックポリイソシアネートとの比較

名称	実施例 1	比較例：VP LS 2253
組成	27.2% N 3300 22.8% N-ベンジル- tert-ブチルアミン 50.00% ブチルセテート	49.9% N 3300 25.1% DMP 8.3% MPA 16.7% SN 100
供給形態	BA 中 50%	MPA/SN 100 (8:17)中 75%
PIC 主成分	N 3300	N 3300
ブロック剤	N-ベンジル-tert-ブチルアミン	3,5-ジメチルピラゾール
ポリオール	A 870	A 870
触媒	1.5 K-Kat 348	10.0% DBTL
スプレ時の固形分含有量	50.0 %	50.0 %
ISO 5 カップ 流出時間	21 秒	22 秒
コーティング材料の目視評価	透明	透明

10

20

30

【 0 0 4 6 】

【 表 3 】

(第1表の続き)

名称	実施例 1		比較例
バッキング条件	30' 120°C	30' 140°C	30' 140°C
コーティングフィルムの目視評価	良好	良好	良好
振り子型減衰 (振り)	128	137	129
ケニヒ法 (振り) (秒)	179	192	181
耐溶剤性 (X/MPA/EA/Ac) ¹⁾			
1分	1 1 2 3	0 0 2 3	1 1 2 3
5分	2 2 4 4	2 2 4 4	2 2 4 4
エリクセン・カップング (Erichsen cupping)	10.0 mm	9.5 mm	3.5 mm
耐薬品性 (°C)			
(傾斜オフン)			
木の樹脂 (樹液)	40	42	36
ブレーキ液	36	36	36
パンクレアチン、50%	36	36	36
NaOH、1%	47	49	46
H ₂ SO ₄ 、1%	43	45	43
標準グレードのカリソ、10分 ¹⁾	0	0	2

1) 0 - 良 ; 5 - 劣

【0047】

【表4】

10

20

30

(第1表の続き)

	実施例 1		比較例
耐引掻性 (引掻抵抗) (7Mテック・キストラ・ラボラトリ洗浄装置 : Amtec Kistler Laboratory washing unit)			
初期の光沢 20°	91.4	91.4	91.3
10 洗浄サイクル後の光沢の損失(Δ光沢) 20°	12.1	11.7	14.5
相対的に残留した光沢 (%)	86.8	87.2	84.1
SM ^h -スコート上のクリアコートの熱的黄変			
初期の黄変(b)	3.6	3.5	3.3
30'、140°Cでの $a^* - b^* - k(\Delta b)$	0.5		0.5
30'、160°Cでの $a^* - b^* - k(\Delta b)$		0.8	0.5

10

20

【0048】

実施例 2 (溶媒含有ポリイソシアネート架橋剤の製造)

24.7 g (0.07 当量) の市販のイソシアヌレート含有塗料ポリイソシアネート (これは、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン (イソホロンジイソシアネート: IPDI) に基づき、11.9 重量%の NCO 含有量を有し、23 の粘度は約 600 mPa·s である) (バイエル社製の市販品デスモジュール (登録商標) Z4470) と、11.4 g (0.07 当量) のベンジル-tert-ブチルアミンを、15.5 g のブチルアセテート中で反応させた。温度は約 40 に上昇した。反応は、2 時間以内で終了した。ブロックされた NCO 価は、5.7 重量%であった。このようにして得たブロックイソシアネートを、コーティングフィルムを製造するために使用した。

30

【0049】

実施例 3 (溶媒含有ポリイソシアネート架橋剤の製造)

117 g (0.6 当量) の市販のイソシアヌレート含有塗料ポリイソシアネート (これは、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づき、15.1 重量%の NCO 含有量を有し (固体の融点は約 100 であり)、約 3.5 の官能価を有する) (下記のように製造されたバイエル社製のデスモジュール (Desmodur) (登録商標) W) と、98 g (0.6 当量) のベンジル-tert-ブチルアミンを、215 g のブチルアセテート中で反応させた。温度は約 40 に上昇した。反応は、2 時間以内で終了した。ブロックされた NCO 価は、4.47 重量%であった。このようにして得られたブロックイソシアネートを、コーティングフィルムを製造するために使用した。

40

【0050】

4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンの三量体は、下記のように製造した: 60~70 の温度で、2-エチルヘキサノール:メタノール=5:1 に溶解したトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキサイド触媒の 10% 強の溶液を 6 g 使用して、2620 g の 4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンを、NCO 含有量が 26.8 重量%になるまで、60 で三量化した。三量化反応の終わりに、0.5 g のビス(2-エチルヘキシル)ホスフェートを加えた。その後透明なクルード溶液を、欧州特許明細

50

書EP-A0 330 966の実施例12に基づいて得られた、ジイソシアナトヘキサ
ン(HDI)に基づく130gのイソシアヌレートポリイソシアネートと混合した。そし
て、モノマーの4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンを、200 / 0.1
5 mbarにて薄膜蒸留によって分離除去した。15.1重量%のNCO含有量を有し、
融点は約100 であり、モノマーのジイソシアネートの含有量は<0.2重量%であり
、平均NCO官能価は、NCO含有量から計算すると3.5である、青白い、わずかに黄
色の固体の樹脂を得た。その後固体の樹脂を、酢酸ブチルに70%の濃度で溶かした。

【0051】

実施例4(比較例I)

N-ベンジル-tert-ブチルアミンの代わりにブタノンオキシムを用いて、実施例2
で記載した手順を繰り返した。得られたディスパージョン(又は分散体)は、下記の性質
を有していた。

10

【0052】

固形分含有量： 38重量%
pH： 8.5
粘度(23)： 4000 mP s · s
粒子サイズ(LCS)： 42 nm

【0053】

本発明を説明するために、詳細に記載したが、そのような詳細な説明は、単に本発明を説
明することを目的とするものであり、特許請求の範囲によって制限され得ることを除いて
、当業者であれば、本発明の精神及び範囲から離れることなく変更することができること
を理解すべきである。

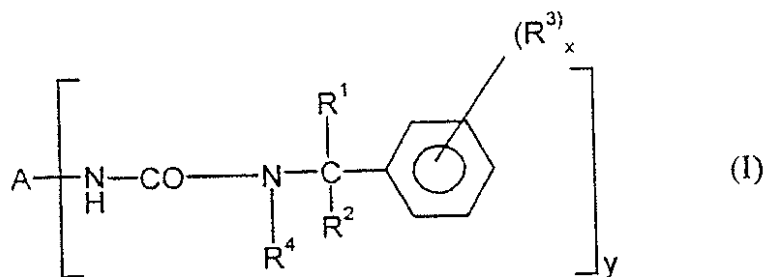
20

【0054】

本発明の主たる態様及び好ましい態様を以下に記載する。

1) 下記式(I)：

【化4】



30

[式(I)において、

Aは、ポリイソシアネートの反応後に残る残基を示し、

R¹、R²及びR³は、同じでも異なってもよいが、水素、C1~C4のアルキル基
もしくはシクロアルキル基(好ましくはC6~C10のシクロアルキル基)を示し、

R⁴は、C1~C4のアルキル基、C6~C10のシクロアルキル基もしくはC7~C1
4のアラルキル基を示し、

40

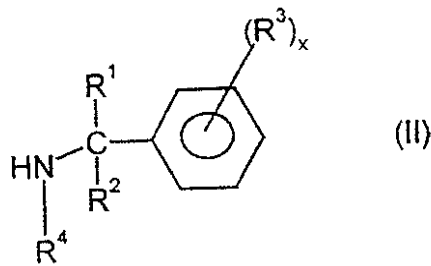
xは、数1、2、3、4もしくは5であり、並びに

yは、1~8の数を示す。]

で示されるブロックポリイソシアネート。

2) 下記式(II)：

【化5】



[式(II)において、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 並びに x は、式(I)で特定した意味を有する。]で示される
二級アミンと、ポリイソシアネートを反応させる、上記1)に記載のブロックポリイソシ
アネートの製造方法。 10

3) 二級アミンとして、N-ベンジル-tert-ブチルアミンを使用する上記1)に
記載のブロックポリイソシアネート。

4) ブロックポリイソシアネートは、有機溶媒中で製造される上記1)に記載のブロッ
クイソシアネート。

5) 上記1)に記載したブロックポリイソシアネートを配合物に加えることを含む、塗
料、インク、接着剤及びエラストマーから選択されるいずれかの一を含む製造物の製造方
法。

6) 上記製造物は、自己架橋系である上記5)に記載の製造方法。 20

7) 上記製造物は、焼付系である上記5)に記載の製造方法。

8) a) 上記1)に記載したブロックポリイソシアネートをポリオール成分に加える工
程；及び

b) ポリイソシアネートからブロックをはずす十分な温度に加熱する工程
を含むポリオール成分の架橋方法。

9) R^1 、 R^2 及び R^3 は、水素を示し、

R^4 は、tert-ブチルを示し、かつ

y は、2~6の数を示す

上記1)に記載のブロックポリイソシアネート。

10) y は、2.5~4.0の数を示す上記1)に記載のブロックポリイソシアネート 30

。

フロントページの続き

- (72)発明者 クリストフ・ギュルトラー
ドイツ連邦共和国50676ケルン、マウリティウスヴァル23番
- (72)発明者 ヤン・マツァネク
ドイツ連邦共和国51061ケルン、レオポルト-グメリン-シュトラッセ44番
- (72)発明者 ヨアヒム・ベッツォルト
ドイツ連邦共和国40789モンハイム、イルティスシュトラッセ2番
- (72)発明者 トーマス・クリムマッシュ
ドイツ連邦共和国51379レーフェルクーゼン、アム・ケットナースブッシュ13番
- (72)発明者 ハイノ・ミュラー
ドイツ連邦共和国51375レーフェルクーゼン、オブラデナー・シュトラッセ129番

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開2003-048950(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00 - 18/87