

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3607358号  
(P3607358)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I
B05D 7/24	B05D 7/24 302T
B05D 7/14	B05D 7/14 G
C09D 175/00	C09D 175/00
// C08G 18/38	C08G 18/38

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-128787	(73) 特許権者 591063187
(22) 出願日 平成7年5月1日(1995.5.1)	バイエル アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公開番号 特開平7-305025	ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(43) 公開日 平成7年11月21日(1995.11.21)	番地なし)
審査請求日 平成14年4月15日(2002.4.15)	D-51368 Leverkusen,
(31) 優先権主張番号 P4415778.9	Germany
(32) 優先日 平成6年5月5日(1994.5.5)	(74) 代理人 100062144
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	弁理士 青山 稜
	(74) 代理人 100083356
	弁理士 柴田 康夫
	(72) 発明者 クリスチヤン・ツヴィーナー
	ドイツ連邦共和国デー50735 ケル
	ン、ヒットルフシュトラーセ 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗料を使用して下地を塗被することによる被膜の調製方法であって、上記塗料がバインダーとして

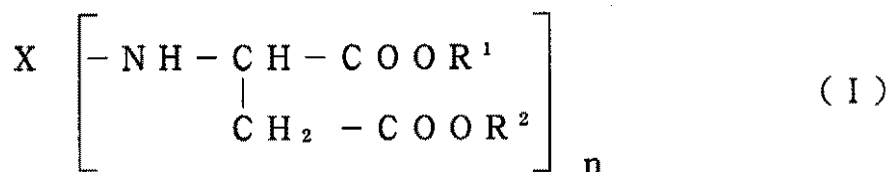
a) ポリイソシアネート成分及び

b) ポリイソシアネートに反応性の反応性成分

の二成分系を含有し、バインダー成分 b) が

b1) 5 から 95 重量部の一般式 (I) を有する化合物

【化1】



(式中、X はイソシアネートに対して不活性な n 価の基を表し、n 個の第一級脂肪族 (または脂環式) 性結合アミノ基を有する分子量範囲 M<sub>n</sub> が 60 から 6000 の有機ポリアミンから第一級アミノ基を除くことにより得られ、

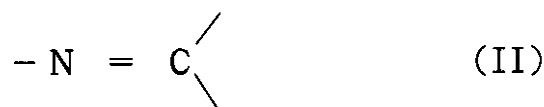
R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、1 から 18 個の炭素原子を有する同じあるいは異なるアルキル基を表し、

n は少なくとも 2 である整数である。)

及び

b 2 ) 5 から 9 5 重量部の、分子量範囲  $M_n$  が 1 1 2 から 6 5 0 0 である 1 分子あたり少なくとも 2 個の式 ( I I ) で表される構造単位を有する化合物

【化 2】

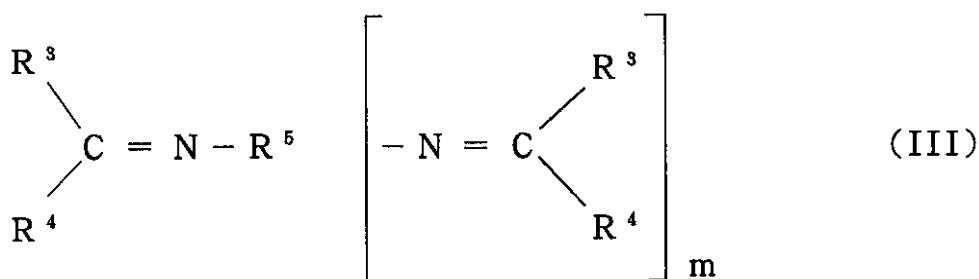


の本質的に水酸基を有さない混合物を含む (成分 b 1 ) 及び b 2 ) の重量部の合計は 1 0 10  
0 となる) ことを特徴とする前記被膜の調製方法。

【請求項 2】

成分 b 2 ) として使用される化合物が、分子量範囲  $M_n$  が 1 1 2 から 6 5 0 0 である一般式 ( I I I )

【化 3】



20

(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は、同じまたは異なる基を表し、水素または 8 個までの炭素原子を有する炭化水素基を表し、さらに基  $R^3$  及び  $R^4$  は、炭素原子と共に脂環式の 5 または 6 員環を形成してもよく、但し基  $R^3$  及び  $R^4$  が同時に水素を表すことはなく、

$R^5$  は、 $m + 1$  個の脂肪族 (または脂環式) 性結合第一級アミノ基を有する分子量範囲  $M_n$  が 8 8 から 2 0 0 0 の有機ポリアミンから、第一級アミノ基を除去することにより得られるような ( $m + 1$ ) 個の基を表し、

及び

m は 1 から 3 の整数を表す。)

を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリイソシアネート成分及びイソシアネート基に反応性で本質的に水酸基を有さない特定の反応性成分を含む二成分系をバインダーとして含有する塗料を使用して、いかなる下地をも塗被する被膜の新規な調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

イソシアネート基に反応性の反応性成分、特にポリヒドロキシル成分、と組み合わせてポリイソシアネート成分をバインダーとして含有する二成分の塗料は、かなり以前から公知である。それらは、硬質、弾性、耐摩耗性及び耐溶剤性、及び何よりも耐候性を与える高品質の被膜の調製に適している。

以下に詳細に記載する本発明の方法において、バインダーとしてポリイソシアネート成分及びイソシアネート基に反応性の反応性成分の二成分系を含む、二成分の新しい型の塗料を使用する。上記反応性成分は、アルジミンまたはケチミン基を有する化合物 (以下、それぞれ「ポリアルジミン」及び「ポリケチミン」という。) と以下に詳細に記載するある第二級ポリアミンとの混合物からなる。

第二級ポリアミンは、ヨーロッパ特許出願公開明細書第 0 4 0 3 9 2 1 号に記載されてい

30

40

50

るようなポリアスパラギン酸エステルである。上記アミンは、ラッカー用ポリイソシアネートと組み合わせて、特に、溶剤の濃度が低いまたは溶剤を含まない塗料においてバインダーとして適しており、低温での被膜の急速な硬化を可能にする。

ポリアルジミンまたはポリケチミンの使用により、ポリウレタン被膜（用語「ポリウレタン」はポリウレアも意味する）の調製の際に水分の影響があっても、ポリイソシアネートとの反応が可能になることはよく知られており、例えばドイツ特許出願公開明細書第1520139号またはドイツ特許出願公開明細書第3308418号に記載されている。

【0003】

ヨーロッパ特許出願公開明細書第0531249号には、ポリイソシアネート成分を、イソシアネート基に反応性の反応性成分または水分の影響があっても反応可能な成分と組み合わせて、バインダーとして含有する塗料が記載されている。上記の出願の一つの具体例では、反応性成分は、ヒドロキシ官能性樹脂とポリアルジミンまたはポリケチミン及び上記のポリアスパラギン酸エステルを混合した混合物である。

ポリアスパラギン酸エステル及びポリアルジミンまたはポリケチミンの組合せを反応性成分として使用することは、ヨーロッパ特許出願公開明細書第0403921号では言及されておらず、一方、ヨーロッパ特許出願公開明細書第0531249号によれば、上記の組合せは、もっぱら水酸基を有する樹脂との併用が考えられている。ポリイソシアネート成分に対して反応性の成分は、3つのそれぞれ完全に異なる成分よりなり、ラッカーの配合の際にコストの増大を導き、さらに、ポリアルジミンまたはポリケチミン及びポリアスパラギン酸エステル間の混合比を制限する。さらに、ポリアルジミンまたはポリケチミンまたはポリアスパラギン酸エステルのように低粘度を有し、同時に、低分子量の高官能価ポリイソシアネートと硬化する際に不可欠な樹脂特性を示すヒドロキシ官能性化合物を調製することはこれまで不可能であったので、そのような3つの反応性成分を使用するときには相当量の有機溶剤を使用しなければならず、したがって高い固形分を有する塗料の調製は不可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

驚くべきことに、水酸基を有する化合物の併用がそのようなラッカー系において全く不要となり、その結果、高い固形分を有し、急速部分乾燥の後に、例えば引掻き及び溶剤、に対する優れた耐性を示す塗料が今回見いだされたのである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

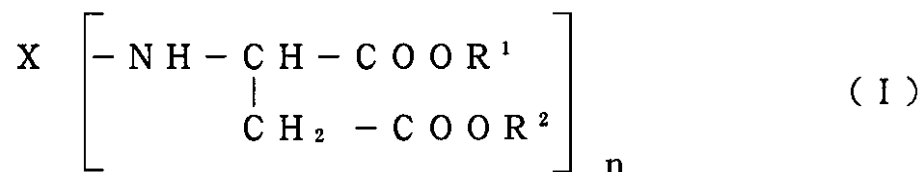
本発明の目的は、

a) ポリイソシアネート成分及び

b) ポリイソシアネートに反応性の反応性成分

の二成分系をバインダーとして含有する塗料を使用して、いかなる下地をも塗被することによる被膜の調製方法を提供することであり、バインダー成分b)がb1)5から95重量部の一般式(I)を有する化合物

【化4】



(式中、Xはイソシアネートに対して不活性なn価の基を表し、n個の第一級脂肪族(または脂環式)性結合アミノ基を有する分子量範囲M<sub>n</sub>が60から6000の有機ポリアミンから第一級アミノ基を除くことにより得られ、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、1から18個の炭素原子を有する同じあるいは異なるアルキル基を表し、

10

20

30

40

50

n は少なくとも 2 である整数である。)

及び

b 2) 5 から 9 5 重量部の、分子量範囲  $M_n$  が 1 1 2 から 6 5 0 0 である 1 分子あたり少なくとも 2 個の式 ( I I ) で表される構造単位を有する化合物

【化 5】



の本質的に水酸基を有さない混合物〔成分 b 1) 及び b 2) の重量部の合計は 1 0 0 となる〕を含むことを特徴とする。 10

【0006】

本発明の方法は、脂肪族（または脂環式）性結合イソシアネート基を有するもともと公知のラッカー用ポリイソシアネートを、特にポリイソシアネート成分 a) として考察しようというものである。これらには、特に、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - 及び / または 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2 - メチル - 1, 5 - ジイソシアナトペンタン、1, 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、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 ( I P D I )、及び / または 1 - イソシアナト - 1 - メチル - 3 ( 4 ) - イソシアナトメチルシクロヘキサンのような、分子量範囲が 1 6 8 から 3 0 0 である脂肪族（または脂環式）ジイソシアネートの誘導体がある。 20

【0007】

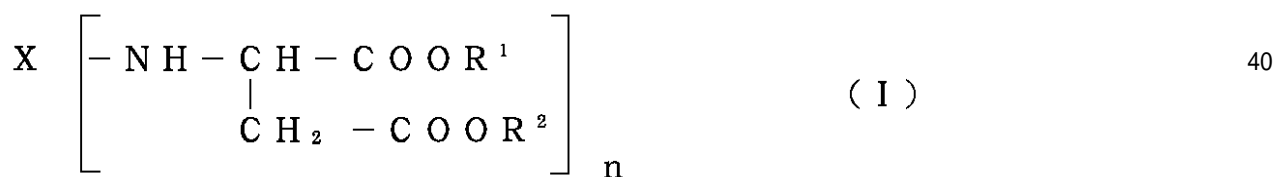
上記出発ジイソシアネートの「誘導体」は、ピウレット基、イソシアヌレート基、イソシアヌレート及びウレトジオン基、イソシアヌレート及びアロファネート基、またはウレタン基、を有する上記ジイソシアネートに基づくもともと公知のラッカー用ポリイソシアネートである。また、例えば、2, 4 - 及び / または 2, 6 - ジイソシアナトトルエンのような、芳香族ジイソシアネートの対応する誘導体も原理的には適しているが、あまり好ましくない。ウレタン基を有する上述の誘導体、すなわちウレタン基を有するポリイソシアネートは、特に、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール及び / またはトリメチロールプロパンのような分子量範囲が 6 2 から 2 9 9 の低分子量ポリヒドロキシル化合物に基づくものである。 30

特に成分 a) として適している好ましいラッカー用ポリイソシアネートは、NCO含有量が 1 6 から 2 4 重量%であり、2 3 における粘度が最大 5 0 0 0、好ましくは最大 3 0 0 0 m P a . s である、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく上述の型の誘導体である。

【0008】

成分 b 1) は式 ( I )

【化 6】



(式中、X、 $R^1$ 、 $R^2$  及び n はすでに上述した意味を有する) を有する化合物である。

【0009】

式 ( I ) を有するこれらの化合物 ( ポリアスパラギン酸エステルとしてもともと公知である ) のうち、n が 2 を表すものが特に好んで使用される。中でも 1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシル 50

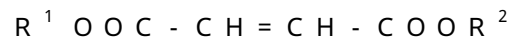
メタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ヘキサヒドロ-2, 4-及び/または2, 6-ジアミノトルエン、C-モノメチルジアミノシクロヘキシルメタンの異性体、または3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキシル-アミンからアミノ基を除去して得られるような、Xが2価の炭化水素基を表すものが特に好ましい。

好ましい出発成分b1)には、さらに、上述した一般式(I)を有するもののうち、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がメチル、エチル、n-ブチルまたは2-エチルヘキシル基を表すものが含まれる。

出発化合物b1)の調製は、式



を有する対応する第一級ポリアミンを、一般式



を有するマレイン酸またはフマル酸のエステルと反応させる、もともと公知の方法で行われる。

#### 【0010】

好ましいポリアミンには、例えば、分子量範囲M<sub>n</sub>が60から6000、好ましくは88から2000、及び特に88から238である、エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2, 5-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘキサン、2, 2, 4-及び/または2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1-アミノ-3, 3, 5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキサン、ヘキサヒドロ-2, 4-及び/または2, 6-ジアミノトルエン、他の、例えば、イソプロピル-2, 4-及び/または2, 6-ジアミノシクロヘキサン、2, 4'-及び/または4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、環置換基としてメチル基を有するジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体(=C-モノメチル-ジアミノジシクロヘキシルメタン)、3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキシルアミン、のようなアルキル置換されたシクロヘキサンジアミン、または、あまり好ましくないが、分子量範囲M<sub>n</sub>が148から6000である2または3個の脂肪族性結合第一級アミノ基を有するポリエーテルポリアミン、例えばジェファミン(Jeffamin登録商標)の名でテキサコ(Texaco)より上市されているようなものがある。

#### 【0011】

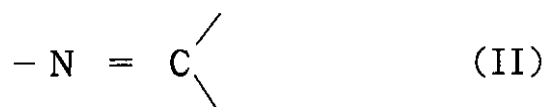
出発成分b1)の調製に適したマレイン酸及びフマル酸のエステルには、例えば、マレイン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-n-またはイソプロピルエステル、ジ-n-ブチルエステル、ジ-2-エチルヘキシルエステル、またはフマル酸の対応するエステルがある。

上述した出発物質からの「ポリアスパラギン酸エステル」b1)の調製は、例えば、温度範囲が0から100以内で、各第一級アミノ基が少なくとも1個、好ましくは1個のオレフィン性二重結合を有するような量比で行われ、できる限り過剰量で使用した出発物質は、反応後に蒸留によって分離し得る。反応は、物質中または、好ましい溶剤、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、酢酸エチルまたはブチル、またはこれらの混合溶剤、の存在下で行われる。

#### 【0012】

成分b2)は、1分子あたり少なくとも2個の式(II)

#### 【化7】



を有する構造単位を有する化合物である。

10

20

30

40

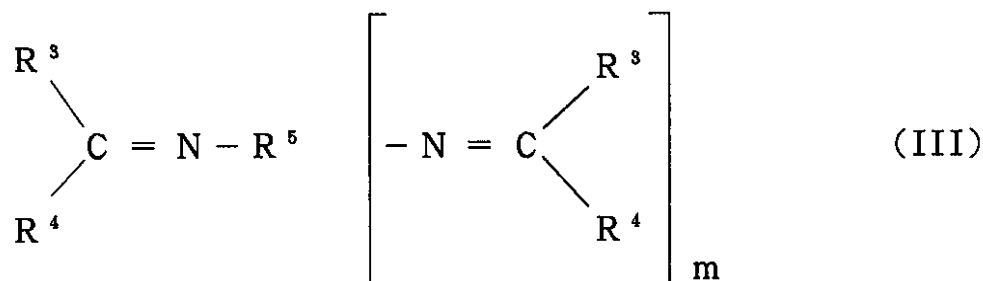
50

上記化合物は、本発明の記載内でポリアルジミンまたはポリケチミンと称され、分子量  $M_n$  が 112 から 6500、好ましくは 140 から 2500、特に 140 から 458 である。分子量は、各元素の原子量の総和として容易に決定できない場合は、例えば官能価及び官能基含有量から計算することができ（例えば、加水分解後に存在する第一級アミノ基を決定することにより決める）、あるいは、化合物が高分子量を有する場合は、ポリスチレンを標準に使用してゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより決定することができる。

## 【0013】

好ましいポリアルジミンまたはポリケチミンには、一般構造式 (III)

## 【化8】



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は、同じまたは異なる基を表し、水素または不活性な有機基、例えば 8 個までの炭素原子を有する炭化水素基、特に 1 から 8 個の炭素原子を有するアルキル基、を表し、さらに基  $R^3$  及び  $R^4$  は、炭素原子と共に脂環式の 5 または 6 員環を形成してもよく、但し基  $R^3$  及び  $R^4$  が同時に水素を表すことはなく、

$R^5$  は、分子量範囲  $M_n$  が 88 から 2000 であり、付加的に酸素及び/または窒素原子を含み、脂肪族（または脂環式）性結合アミノ基を有する対応するポリアミンから、第一級アミノ基を除去して得られるような  $(m+1)$  価の基を表し、及び  $m$  は 1 から 3 を表す。)

を有する化合物が含まれる。

式 (III) を有する化合物のうち、基  $R^3$  がすべて水素を表し、基  $R^4$  8 個までの炭素原子を有する炭化水素基を表し、 $m=1$  であるものが特に好ましい。

## 【0014】

ポリアルジミンまたはポリケチミンの調製に使用されるアルデヒド及びケトンには、式 (IV)

## 【化9】



に対応し、好ましくは 58 から 198 (ケトン) または 44 から 128 (アルデヒド) の分子量を有する。

## 【0015】

好ましいアルデヒドには、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、2,2-ジメチルプロパナール、2-エチルヘキサナール、3-シクロヘキサン-1-カルボキシアリド、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、パレルアルデヒド、ベンズアルデヒド、テトラヒドロベンズアルデヒド、ヘキサヒドロベンズアルデヒド、プロパルギルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、フェニルエタナール、2-メチルペンタナール、3-メチルペンタナール、4-メチルペンタナール、ソルブアルデヒドがある。

10

20

30

40

50

n - ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、2 - エチルヘキサナール、及びヘキサヒドロベンズアルデヒドが特に好ましい。

【0016】

好ましいケトンには、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル - t - ブチルケトン、メチル - n - アミルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルヘプチルケトン、メチルウンデシルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、エチルアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、5 - メチル - 3 - ヘプタノン、1 - フェニル - 2 - プロパノン、アセトフェノン、メチルニルケトン、ジニルケトン、3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサノンがある。

10

特に好ましいケトンは、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、3, 3, 5 - トリメチルシクロペンタノン、シクロブタノン、メチルシクロブタノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンである。

もちろん、様々なケトンまたはアルデヒドの混合物、ケトンとアルデヒドの混合物も特定の性質を得るために使用してもよい。

【0017】

化合物 b 2) の調製に使用されるポリアミンは、少なくとも2個、及び好ましくは2個の (m = 1) 脂肪族性及び/または脂環式性結合第一級アミノ基を有する有機化合物である。芳香族性結合アミノ基を有するそのようなアミンを使用しても、同様に可能であるが、あまり好ましくない。通常ポリアミンは60から6000、好ましくは88から2000、特に88から238、の分子量を有する。成分 b 2) の調製に適したポリアミンには、例えば、成分 b 1) に関してすでに上述した化合物がある。もちろん、例として上述した種類の様々なポリアミンを、成分 b 1) または成分 b 2) の調製の各場合に使用しても構わない。

20

ポリアルジミンまたはポリケチミンの調製は、もともと公知の方法に従い出発成分を反応させる一方、アミノ基対アルデヒド基またはケト基の量論比が1:1から1:1.5を維持するように行う。任意に、例えば p - トルエンスルホン酸、塩化水素、硫酸、または塩化アルミニウムのような、触媒量の酸物質を、反応を促進するために同時に使用してもよい。

30

【0018】

通常反応は20から180 以内の温度範囲で行われ、反応で生じた水を除去するのに共沸剤 (例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、及びオクタノン) の使用が必要な場合は、計算量の水 (第一級アミノ基1モルにつき1モルの水) が解離する時まであるいは水が解離しなくなるまで、反応を続ける。次いで相を分離し、または共沸剤及び場合によっては存在する未反応出発生成物を蒸留により分離する。

このようにして得られた生成物を、これ以上精製しないで成分 b 2) として使用してもよい。

本発明において使用されるバインダーの組合せには、成分 b 1) 及び b 2) が95:5から5:95、好ましくは80:20から20:80、の重量比に応じた量でそれぞれ含まれる。さらに、バインダーの組合せ中における成分 a)、b 1) 及び b 2) の量比は、イソシアネート基対イソシアネート基に反応性または反応する可能性のある基の当量比が、0.8:1から2:1、好ましくは0.8:1から1.2:1、となるように決定される。

40

本発明において使用されるバインダーの調製は、溶剤を使用しない、あるいはポリウレタン被膜の技術で通常使用される溶剤の存在下で、各成分を混合することにより行われる。

【0019】

好ましい溶剤には、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル、メチルイソブチルケトン、キシレン、N - メチルピロリドン、石油エーテル、クロロベンゼン、ソ

50

ルベッソ (Solivesso 登録商標)、またはこれらの混合溶剤がある。

通常、本発明において使用される塗料中では、バインダー成分 a ) 及び b ) の総量対溶剤の重量比が、40 : 60 から 100 : 0、好ましくは 60 : 40 から 90 : 10、である。

また、被膜技術における他の通例の補助物質及び添加物も、本発明の方法において使用される塗料に含まれていてもよい。これらには、特に、顔料、フィラー、流動性向上剤、触媒、沈降防止剤等が含まれる。

本発明の方法において得られた被膜の性質は、特に、出発成分 a )、b 1 ) 及び b 2 ) の種類及び量比の適当な選択により調整される。

#### 【0020】

本発明の方法を実施するために、本発明において使用される塗料は、もともと公知の方法、例えば、吹き付け、はけ塗り、浸漬 (dipping)、浸漬 (immersion)、またはローラーあるいはドクターブレードを使用する方法、によっていかなる下地にも一層またはそれ以上塗布される。本発明の方法は、例えば、金属、プラスチック、木材、ガラスといったいかなる下地にも塗布できる被膜の調製に適している。本発明の方法は、例えば、車体、機械、外装用シート、ドラム、または容器の製造時に使用されるような、鋼シートに塗布する被膜の調製に特に適している。本発明の方法により塗布される下地には、本発明の方法を実施する前に適当な下塗剤が必要である。

本発明の方法に対応する被膜は、約 0 から 160 の広い温度間隔範囲で乾燥する。

本発明の方法により達成されうる表面保護を以下の実施例において説明する。以下の実施例中のすべてのパーセントデータは、重量パーセントである。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下の出発物質は以下の実施例において使用されたものである。

ポリイソシアネート a )

ポリイソシアネート I

イソシアヌレート基を有する市販のラッカー用ポリイソシアネート。ヘキサメチレンジイソシアネートを三量化したもので、酢酸ブチル/ソルベントナフサ 100 (1 : 1) の 90 % 溶液、溶液の NCO 含有量 : 19.4 %、溶液の粘度 : 約 700 mPa s (23 )。

ポリイソシアネート II

ヘキサメチレンジイソシアネート及び n - ブタノールに基づく、アロファネート及びイソシアヌレート基を有するラッカー用ポリイソシアネート (ヨーロッパ特許出願公開明細書第 0496208 号による)。NCO 含有量 : 20.0 %、粘度 : 約 1000 mPa s (23 )。

#### 【0022】

ポリアスパラギン酸エステル b 1 )

ポリアスパラギン酸エステル I

3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン 1 モルをマレイン酸ジエチル 2 モルに加えることにより得られる市販のポリアスパラギン酸エステル。酢酸ブチルの 90 % 溶液。溶液の当量 : 約 325 g / NH、溶液の粘度 : 約 130 mPa s (23 )。

ポリアスパラギン酸エステル II

4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン 1 モルとマレイン酸ジエチル 2 モルのポリアスパラギン酸エステル (ヨーロッパ特許出願公開明細書第 0403921 号による)。当量 : 約 280 g / NH、粘度 : 約 1500 mPa s (23 )。

ポリアスパラギン酸エステル III

ヘキサヒドロ - 2, 4 - 及び 2, 6 - ジアミノトルエン (重量比 65 : 35) の混合物 1 モルとマレイン酸ジエチル 2 モルのポリアスパラギン酸エステル。当量 : 約 265 g / NH、粘度 : 約 350 mPa s (23 )。

#### 【0023】

10

20

30

40

50



ポリアルジミン / ポリケチミン b 2 )

ポリアルジミン I

1 - アミノ - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン ( I P D A ) 1  
 モルとイソブチルアルデヒド 2 モルのアルジミン。粘度：約 2 5 m P a s ( 2 3 )、当  
 量：約 1 3 9 g。

ポリアルジミン I I

ヘキサヒドロ - 2 , 4 - 及び 2 , 6 - ジアミノトルエン ( 重量比 6 5 : 3 5 ) の混合物 1  
 モルとイソブチルアルデヒド 2 モルのアルジミン。粘度：約 3 0 m P a s ( 2 3 )、当  
 量：約 1 2 0 g。

ポリアルジミン I I I

4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン 1 モルとイソブチルアルデヒド 2 モルのアル  
 ジミン。粘度：約 6 0 m P a s ( 2 3 )、当量：約 1 5 9 g。

10

ポリアルジミン I V

1 - アミノ - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン ( I P D A ) 1  
 モルと 2 - エチルエキサナール 2 モルのアルジミン。粘度：約 1 2 0 m P a s ( 2 3 )  
 、当量：約 2 0 0 g。

ポリケチミン I

1 - アミノ - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン ( I P D A ) 1  
 モルとメチルイソブチルケトン 2 モルの市販のケチミン。粘度：約 8 0 m P a s ( 2 3 )  
 )、当量：約 1 6 7 g。

20

【 0 0 2 4 】

第 1 表に記載されたラッカーは、あらかじめ油分を除去したガラス板にドクターブレード  
 で塗布し、以下の表中に示されたデータに従って乾燥させたものである。量のデータは重  
 量部である。

【 0 0 2 5 】

【 表 1 】

第 1 表

実施例番号	1	2	3	4	5	6
ポリイソシアネート a)	I 138.3	II 135.0	I 161.3	I 161.9	I 130.1	I 130.1
ポリアスパラギン酸 エステル b 1)	I 22.2	II 20.0	I 22.2	II 20.0	II 50.0	II 50.0
ポリアルジミン b 2)	I 80.0	I 80.0	II 80.0	II 80.0	II 50.0	II 50.0
ポリケチミン b 2)						
当量比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶剤 <sup>2)</sup>	4 0.1	酢酸 <sup>3)</sup> 5 8.8	4 3.0	4 5.2	4 1.3	4 1.3
固形分 (重量%)	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
乾燥	6 0' / 6 0℃	6 0' / 6 0℃	室温	室温	室温	3 0' / 1 2 0℃
指触乾燥	乾燥操作後	乾燥操作後	2.5 時間	2.0 時間	0.75 時間	乾燥操作後
耐溶剤性 <sup>3)</sup>						
酢酸メトキシプロピル	2	0	1	2	2	0
トルエン	2	0	1	2	2	0
酢酸エチル	2	0	2	3	3	0
アセトン	4	1	3	3	3	3
鉛筆硬度	3 H	2 H	H	H	H	2 H
膜厚 (μm)	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	6 0

- 1) イソシアネート基と反応性の基及び反応する可能性のある基の総量に対するイソシアネート基の当量比。
- 2) 特に記載がなければ、各場合に使用された溶剤はポリイソシアネート中に含まれていたものである。
- 3) 溶剤を含ませた綿棒でラッカーの表面を1分間拭う試験 (0=無変化のフィルム、5=破れたフィルム)

【 0 0 2 6 】

【 表 2 】

10

20

30

第1表 (続き)

実施例番号	7	8	9	10	11	12
ポリイソシアネート a)	I 127.0	I 113.7	I 118.3	I 87.6	I 121.8	I 94.0
ポリアスパラギン酸 エステル b1)	III 20.0	III 50.0	II 22.2	II 80.0	III 20.0	II 50.0
ポリアルジミン b2)	III 80.0	III 50.0				IV 50.0
ポリケチミン b2)			I 80.0	I 20.0	I 80.0	
当量比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶剤 <sup>2)</sup>	40.9	39.2	37.6	36.0	43.4	36.7
固形分 (重量%)	80	80	80	80	80	80
乾燥	60' / 60℃	60' / 60℃	60' / 60℃	室温	30' / 120℃	60' / 60℃
指触乾燥	乾燥操作後	乾燥操作後	乾燥操作後	0.5時間	乾燥操作後	乾燥操作後
耐溶剤性 <sup>3)</sup> 酢酸メトキシプロピル トルエン 酢酸エチル アセトン	0 0 0 3	0 0 0 3	0 0 0 0	0 0 0 1	0 0 2 3	0 0 0 4
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H
膜厚 (μm)	50	50	50	50	50	50

- 1) イソシアネート基と反応性の基及び反応する可能性のある基の総量に対するイソシアネート基の当量比。
- 2) 特に記載がなければ、各場合に使用された溶剤はポリイソシアネート中に含まれていたものである。
- 3) 溶剤を含ませた綿棒でラッカーの表面を1分間拭う試験 (0=無変化のフィルム、5=破れたフィルム)

## 【0027】

本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

1. 塗料を使用して下地を塗被することによる被膜の調製方法であって、上記塗料がバインダーとして

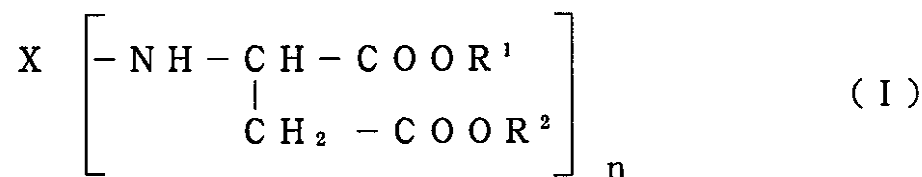
a) ポリイソシアネート成分及び

b) ポリイソシアネートに反応性の反応性成分

の二成分系を含有し、バインダー成分 b) が

b1) 5 から 95 重量部の、一般式 (I) を有する化合物

【化10】



(式中、Xはイソシアネートに対して不活性なn個の基を表し、n個の第一級脂肪族(または脂環式)性結合アミノ基を有する分子量範囲M<sub>n</sub>が60から6000の有機ポリアミ

10

20

30

40

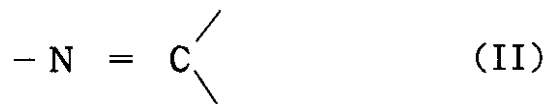
50

ンから第一級アミノ基を除くことにより得られ、  
 $R^1$  及び  $R^2$  は、1 から 18 個の炭素原子を有する同じあるいは異なるアルキル基を表し、  
 $n$  は少なくとも 2 である整数である。) )

及び

b 2 ) 5 から 9 5 重量部の、分子量範囲  $M_n$  が 1 1 2 から 6 5 0 0 である 1 分子あたり少なくとも 2 個の式 ( I I ) で表される構造単位を有する化合物

【化 1 1】



10

の本質的に水酸基を有さない混合物を含む〔成分 b 1 ) 及び b 2 ) の重量部の合計は 1 0 0 となる〕ことを特徴とする前記被膜の調製方法。

【0 0 2 8】

2 . 成分 b 1 ) として使用される化合物が、 $R^1$  及び  $R^2$  がメチル、エチル、 $n$  - ブチル、または 2 - エチルヘキシル基を表し、 $n$  が 2 を表す一般式 ( I ) を有することを特徴とする上記 1 に記載の方法。

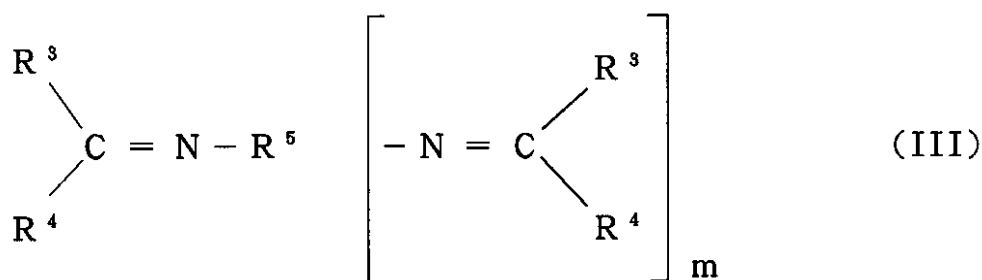
3 . 成分 b 1 ) として使用される化合物が、 $X$  が、1 - アミノ - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン、4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、ヘキサヒドロ - 2 , 4 - 及び / または 2 , 6 - ジアミノトルエン、 $C$  - モノメチルジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体または 3 ( 4 ) - アミノメチル - 1 - メチルシクロヘキシルアミンからアミノ基を除去することにより得られるような基を表す一般式 ( I ) を有することを特徴とする上記 1 または 2 のいずれかに記載の方法。

20

【0 0 2 9】

4 . 成分 b 2 ) として使用される化合物が、分子量範囲  $M_n$  が 1 1 2 から 6 5 0 0 である一般式 ( I I I )

【化 1 2】



30

( 式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は、同じまたは異なる基を表し、水素または 8 個までの炭素原子を有する炭化水素基を表し、さらに基  $R^3$  及び  $R^4$  は、炭素原子と共に脂環式の 5 または 6 員環を形成してもよく、但し基  $R^3$  及び  $R^4$  が同時に水素を表すことはなく、

40

$R^5$  は、 $m + 1$  個の脂肪族 ( または脂環式 ) 性結合第一級アミノ基を有する分子量範囲  $M_n$  が 8 8 から 2 0 0 0 の有機ポリアミンから第一級アミノ基を除去することにより得られるような (  $m + 1$  ) 価の基を表し、

及び

$m$  は 1 から 3 の整数を表す。 )

を有することを特徴とする上記 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【0 0 3 0】

5 . 成分 b 2 ) として使用されるこれらの成分が、基  $R^3$  のすべてが水素を表し、基  $R^4$  が 8 個までの炭素原子を有する炭化水素基を表す一般式 ( I I I ) を有することを特徴とする上記 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

50

6. 成分 b 2) として使用されるこれらの化合物が、 $R^5$  が分子量範囲が 88 から 238 であるポリアミンから第一級アミノ基を除去することにより得られるような基を表し、 $m$  が 1 を表す式 ( I I I ) を有することを特徴とする上記 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

7. 成分 b 2) として使用される化合物が、 $R^5$  が、1 - アミノ - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - アミノメチルシクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、ヘキサヒドロ - 2, 4 - 及び/または 2, 6 - ジアミノトルエン、または C - モノメチルジアミノジシクロヘキシルメタンの異性体、または 3 ( 4 ) - アミノメチル - 1 - メチルシクロヘキシルアミンからアミノ基を除去することにより得られるような基を表す一般式 ( I I I ) を有することを特徴とする上記 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

10

8. 成分 a) のイソシアネート基対イソシアネート基に反応性または反応する可能性のある基である成分 b) の基の当量比が、0.8 : 1 から 2 : 1 であることを特徴とする上記 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ラインハルト・ハルパーブ  
ドイツ連邦共和国デー5 1 5 1 9 オデンタール、イン・デア・ヒルドシャイド 6
- (72)発明者 ヨーゼフ・ペダイン  
ドイツ連邦共和国デー5 1 0 6 1 ケルン、ハーフェルカムプ 6
- (72)発明者 ヴォルフガング・キール  
ドイツ連邦共和国デー5 1 5 1 9 オデンタール、カール-レーフェルクス-シュトラッセ 3  
7

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平03-043472(JP,A)  
特開昭59-168022(JP,A)  
特開平05-271617(JP,A)  
特開平05-295065(JP,A)  
特開平03-043472(JP,A)  
特開平06-049408(JP,A)  
特開平04-331275(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C09D175/00-175/16  
B05D 7/24  
C08G 18/00- 18/87