

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3712295号

(P3712295)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

C O 8 G 18/80

C O 8 G 18/80

C O 7 C 263/18

C O 7 C 263/18

// C O 9 D 175/04

C O 9 D 175/04

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-91182	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年4月12日(1996.4.12)	(72) 発明者	白井 健敏 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭 化成工業株式会社内
(65) 公開番号	特開平9-278865	(72) 発明者	朝比奈 芳幸 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭 化成工業株式会社内
(43) 公開日	平成9年10月28日(1997.10.28)	審査官	吉宗 亜弓
審査請求日	平成15年3月24日(2003.3.24)	(56) 参考文献	特開昭55-082119 (JP, A) 特開平07-258381 (JP, A)

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組成物及びそれを用いた一液性熱硬化組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一部がマロン酸ジエステル系化合物である活性メチレン系化合物とポリイソシアネートとを塩基性化合物の存在下に反応させた後、該塩基性化合物に対して0.3～3当量の酸性化合物を用いて中和し、pH値を2.5～7.5とした、沸点が50～220である1官能性活性水素含有化合物を含むことを特徴とする活性メチレン系ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロックポリイソシアネート組成物とその製造方法、及びそれを用いた一液性熱硬化組成物に関し、更に詳しくは、熱安定性が高く、色調に優れたブロックポリイソシアネート組成物とその製造方法、及び低温硬化性が高く、貯蔵安定性に優れた一液性熱硬化組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリウレタン樹脂塗料は非常に優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性を有しているが、脂肪族または脂環式ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートを用いたポリウレタン樹脂塗料はさらに耐候性が優れ、その需要は増加する傾向にある。

【0003】

10

20

しかしながら、一般にポリウレタン樹脂塗料は二液性であるため、その使用には極めて不便であった。即ち、通常のポリウレタン樹脂塗料はポリオールとポリイソシアネートの二成分からなり、別々に貯蔵し、塗装時に混合する必要がある。また、一旦混合すると塗料は短時間でゲル化し使用できなくなるのが現状である。このことは自動車あるいは弱電気塗装のようなライン塗装を行う分野においては、自動塗装を行うことを極めて困難にしている。また、イソシアネートは水と容易に反応するため、電着塗料の様な水系塗料での使用は不可能である。更に作業終了時の塗装機及び塗装槽の洗浄などを充分に行う必要があるため作業能率は著しく低下する。

**【 0 0 0 4 】**

従来、前記の欠点を改善するために、活性なイソシアネート基をすべてブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートを用いることが提案されている。このブロックポリイソシアネートは、常温ではポリオールと反応しないが、加熱することによりブロック剤が解離し活性なイソシアネート基が再生されてポリオールと反応し架橋反応が起るので、前記の欠点を改善することが出来る。従って数多くのブロック剤の検討がなされ、例えばフェノール、メチルエチルケトオキシム、などが代表的なブロック剤とされている。

10

**【 0 0 0 5 】**

しかしながら、これらのブロック剤を用いたブロックポリイソシアネートにおいては、一般に140以上の高い焼付け温度が必要である。この様に高温での焼付けを必要とすることは、エネルギー的に不利であるばかりでなく、基材の耐熱性を必要とし、その用途が限定される要因となる。

20

また、特開平3-17116号公報にはピリジン系のブロックポリイソシアネートが低温焼付け型のブロックポリイソシアネートとして記載されている。しかし、このような低温焼付け型のブロックポリイソシアネートを用いた一液塗料は、低温焼付け可能である一方、貯蔵安定性が劣りその使用には大きな制約となっている。

**【 0 0 0 6 】**

一方、低温焼付け型のブロックポリイソシアネートとして、アセト酢酸エステル、マロン酸ジエステル等の活性メチレン系化合物を用いたブロックポリイソシアネートの研究がなされている。例えば、特開昭52-116420号公報には、ヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されたビュレット型ポリイソシアネートをアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネートが記載されている。また、特開昭60-149572号公報には、ヘキサメチレンジイソシアネートから誘導されたイソシアヌレート型ポリイソシアネートをアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネートが記載されている。また、特開昭57-121065号公報には、マロン酸ジエステルでブロックしたブロックポリイソシアネートが記載されている。しかし、これらの活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを硬化剤とする熱硬化性組成物は低温硬化性は優れるものの、貯蔵安定性が劣るために、低温での貯蔵を余儀なくされていた。

30

**【 0 0 0 7 】**

これに対し、本発明者らは特願平7-31953号に示す通り、特定の活性メチレン系ブロックポリイソシアネートと特定のアルコールを含む組成物を硬化剤として用いた熱硬化性組成物が貯蔵安定性において優れていることを見いだした。これらの活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物は、優れた低温硬化性と貯蔵安定性を有するものの、硬化剤組成物自身の熱安定性が必ずしも十分とはいえず、低温での貯蔵を余儀なくされていた。また、硬化剤組成物は色調がやや黄色みを帯び、上塗り塗料等の外観を重視する用途を中心にその一層の改良が熱望されていた。

40

**【 0 0 0 8 】****【 発明が解決しようとする課題 】**

本発明は、熱安定性が高く、色調に優れた硬化剤組成物、および低温硬化性が高く、貯蔵安定性に優れた一液性熱硬化組成物の提供を目的とする。

**【 0 0 0 9 】****【 課題を解決するための手段 】**

50

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、活性メチレン系ブロックポリイソシアネートの合成に使用した塩基性触媒を中和することで、上記課題を解決できることを見だし本発明に至った。即ち、本発明は、下記の通りである。

(A) 少なくとも一部がマロン酸ジエステル系化合物である活性メチレン系化合物とポリイソシアネートとを塩基性化合物の存在下に反応させた後、該塩基性化合物に対して0.3～3当量の酸性化合物を用いて中和し、pH値を2.5～7.5とした、沸点が50～220である1官能性活性水素含有化合物を含むことを特徴とする活性メチレン系ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

#### 【0010】

以下、本発明を更に詳しく述べる。

本発明の活性メチレン系ブロックポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートと活性メチレン系化合物を反応させることによって得られる。

上記ポリイソシアネートは、脂肪族、脂環式及び/または芳香族ジイソシアネートより誘導されるものである。脂肪族ジイソシアネートとしては炭素数4～30のものが、脂環式、芳香族ジイソシアネートとしては炭素数8～30のものが好ましく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと称す)、2,2,4(または、2,4,4)-トリメチル-1,6-ジイソシアネートヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと称す)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらは単独で使用しても併用しても良い。脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましく、中でも耐候性、工業的入手の容易さからHDI、IPDIが好ましく、HDIが最も好ましい。

#### 【0011】

これらジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、例えば、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート等がある。好ましくは、耐候性、耐熱性に優れたイソシアヌレート型ポリイソシアネートである。

#### 【0012】

ポリイソシアネートの平均官能基数は2～15が好ましい。更に好ましくは3～12、一層好ましくは4.5～10である。平均官能基数が2を下回ると架橋性が低下する傾向があり、十分な耐溶性、耐候性等を得るためには、高温または長時間の焼付が必要となる。一方、15を上回ると塗膜の平滑性を得るために多量のレベリング剤等の添加が必要となる。

#### 【0013】

ポリイソシアネートの平均官能基数は、ポリイソシアネート一分子に結合したイソシアネート基の数の平均値であり、数平均分子量とイソシアネート濃度の積をイソシアネートの式量(42)で除した値である。ここで、イソシアネート濃度とはイソシアネート基(NCO)のポリイソシアネートに対する重量比である。

#### 【0014】

イソシアヌレート型ポリイソシアネートを合成する際、例えば、特開昭57-47321号公報、特開昭61-111371号公報や特開平6-312969号公報等に記載の様に、イソシアヌレート化反応前、反応中及び/または反応後にヒドロキシル化合物を用いて変性、すなわちウレタン化することが出来る。

官能基数を4.5～10にするためには、これらウレタン変性イソシアヌレート型ポリイソシアネートもしくはウレタン/アロファネート型ポリイソシアネートが有利である。

#### 【0015】

変性に用いられるヒドロキシル化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、イソ

10

20

30

40

50

プロパノール、フェノール等のモノヒドロキシル化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル1,3-ペンタンジオール等のジヒドロキシル化合物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価ヒドロキシ化合物、アクリルポリオール類、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、フッ素ポリオール類等のポリオール等がある。

【0016】

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。また、ポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、更に、アルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテルポリオール類、及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

10

【0017】

ポリエステルポリオール類としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及び、例えば、 $\epsilon$ -カプロラク톤を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。

20

【0018】

エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、 $\alpha$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類が挙げられる。

30

【0019】

好ましくは、トリメチロールプロパン、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類が用いられる。

これらヒドロキシル化合物は、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。変性量は、イソシアネート基に対する変性剤の水酸基の量が、0.1~2.0当量%が好ましい。より好ましくは0.5~1.5当量%、更に好ましくは1~1.0当量%である。

【0020】

ヒドロキシル化合物による変性は、一般に-20~150℃で行うことができる。好ましくは0~100℃である。高温になると副反応を起こす可能性があり、他方あまり低温になると反応速度が小さくなる

40

イソシアヌレート化反応は、通常、触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや、その酢酸塩、オクチル酸塩、ミリスチン酸塩、安息香酸塩等の有機弱酸塩、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム等のヒドロキシルアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや、その酢酸塩、オクチル酸塩、ミリスチン酸塩、安息香酸塩等の有機弱酸塩、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩、及び上記アルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等の金属塩、ヘキサメチレンジシラザン等のアミノシリル基含有化合物等が挙げら

50

れる。触媒濃度は、通常、イソシアネート化合物に対して10 ppm ~ 1.0重量%の範囲から選択される。

【0021】

反応は溶剤の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

反応温度は、通常20 ~ 160、好ましくは40 ~ 130である。

反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、燐酸等により触媒を失活させ、反応を停止する。

【0022】

未反応物と溶剤を除去し、ポリイソシアネートを得る。

本発明に使用される活性メチレン系化合物は、マロン酸ジエステル系化合物とアセト酢酸エステル系化合物に大別され、少なくとも一部はマロン酸ジエステル系化合物である。

マロン酸ジエステル系化合物の使用量は、ポリイソシアネートのイソシアネート基に対して、30当量%以上が好ましい。より好ましくは45当量%以上、更に好ましくは、60当量%以上である。

【0023】

マロン酸ジエステル系化合物としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ*n*-プロピル、マロン酸ジ*n*-ブチル、マロン酸エチル*n*-ブチル、マロン酸メチル*n*-ブチル、マロン酸エチル*t*-ブチル、マロン酸メチル*t*-ブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ジベンジル、マロン酸ジフェニル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸エチルフェニル、マロン酸*t*-ブチルフェニル、イソプロピリデンマロネート等があり、これらを併用することもできる。

【0024】

アセト酢酸エステル系化合物としては、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸*n*-プロピル、アセト酢酸*t*-ブチル、アセト酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニル等があり、これらを併用することもできる。

ポリイソシアネートのイソシアネート基の一部を活性メチレン系化合物と反応させる代わりに、例えば、アルコール類、フェノール類、酸アミド類、イミダゾール類、ピリジン類、メルカプタン類、オキシム類、アミン類等の化合物と反応させても構わない。これらの化合物の使用量はポリイソシアネートのイソシアネート基に対して30当量%以下が好ましい。

【0025】

ポリイソシアネートと活性メチレン系化合物との反応は、通常、触媒が用いられる。触媒としては塩基性化合物が好ましく、例えば、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムフェノラート、カリウムメチラート等の金属アルコラート、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや、その酢酸塩、オクチル酸塩、ミリスチン酸塩、安息香酸塩等の有機弱酸塩、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩、及び上記アルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等の金属塩、ヘキサメチレンジシラザン等のアミノシリル基含有化合物、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。

【0026】

触媒の添加量は、ポリイソシアネートに対して0.01 ~ 5重量%であり、好ましくは0.05 ~ 3重量%、特に好ましくは0.1 ~ 2重量%である。

ポリイソシアネートと活性メチレン系化合物との反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。

ポリイソシアネートと活性メチレン系化合物との反応は、一般に-20 ~ 150で行うことができるが、好ましくは0 ~ 100である。150を越えると副反応を起こす可能性があり、他方、あまり低温になると反応速度が小さくなる。

10

20

30

40

50

## 【0027】

本発明においては、活性メチレン系化合物とポリイソシアネートの反応に用いた触媒である塩基性化合物の少なくとも一部を、下記の酸性化合物の添加により中和する。

本発明に使用される酸性化合物としては、例えば、塩酸、亜リン酸、リン酸等の無機酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸エチルエステル等のスルホン酸、または、その誘導体、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル、リン酸2エチルヘキシル、リン酸ジ(2エチルヘキシル)、リン酸イソデシル、リン酸ジイソデシル、エチレングリコールアシッドリン酸、ピロリン酸ブチル、亜リン酸ジブチル等のリン酸または亜リン酸の酸性エステル等が挙げられる。これら酸性化合物は2種以上を併用しても構わない。

10

## 【0028】

酸性化合物は、触媒に対して0.3~3当量の範囲で用いられるのが良い。好ましくは0.5~2当量、特に好ましくは0.7~1.5当量である。0.3当量より少ないと、中和の効果が充分発揮されず、ブロックポリイソシアネートの熱安定性や色調の改善が不十分である。一方、3当量以上添加しても更なる改善効果は認められず、経済的に不利である。

## 【0029】

かくして得られたブロックポリイソシアネート組成物のpH値は、1以上8.5以下の範囲である。好ましくは2~8、更に好ましくは2.5~7.5である。pH値が8.5を越えるとブロックポリイソシアネートの熱安定性や色調の改善が不十分である。一方、pH値が1未満では、基材を腐食する等の影響があり好ましくない。ここで、pH値は、活性メチレン系ブロックポリイソシアネートの樹脂濃度が30重量%となるようにメタノールで希釈したのち、pH測定用電極を使用して20で測定した値である。

20

## 【0030】

本発明の活性メチレン系ブロックポリイソシアネート組成物には、更に、1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物を含有させることが出来る。

本発明に使用される1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物は、本発明の一液性熱硬化組成物を、例えば塗膜にして熱硬化させる時に、少なくともその一部は揮発して組成物中から脱離するものであり、例えば、アルコール類、フェノール類、酸アミド類、イミダゾール類、ピリジン類、メルカプタン類、オキシム類、アミン類等が挙げられる。中でもアルコール類、フェノール類、オキシム類が好ましく、特にアルコール類が好ましい。これら1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物は、特に制限されないが、沸点が250以下であることが好ましい。より好ましくは50~220であり、更に好ましくは60~200である。沸点が高過ぎると、熱硬化時に塗膜から揮発しにくくなり、硬化性を低下させる原因となる。逆に低く過ぎる場合は、ワキ等の原因となる可能性がある。

30

## 【0031】

この様な沸点を有するアルコール類を例示すると、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、n-ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。また、ジアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等が挙げられる。フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、カテコール等が挙げられる。オキシム類としては、例えば、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。

40

## 【0032】

1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物の含有量は任意に選択することがで

50

きるが、ブロックされたイソシアネート基に対して10～500当量%が好ましい。より好ましくは20～400当量%、更に好ましくは30～300当量%である。

1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物の、活性メチレン系ブロックポリイソシアネートへの添加は、特に制限はないが、活性メチレン系化合物とポリイソシアネートの反応が70%以上進行してから行われるのがよい。好ましくは80%以上であり、特に好ましくは90%以上である。触媒を酸性化合物で中和後、1官能性および/または2官能性活性水素含有化合物を添加しても構わないし中和前に添加しても構わない。中和前に添加する方がより好ましい。

#### 【0033】

本発明の一液性熱硬化組成物の主成分として用いられる多価ヒドロキシ化合物とは、一分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物であり、例えば、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、含フッ素ポリオール類及びアクリルポリオール類等が挙げられる。

10

#### 【0034】

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。また、ポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、更に、アルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテルポリオール類、及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類等が含まれる。

20

#### 【0035】

ポリエステルポリオール類としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及び、例えば、 $\epsilon$ -カプロラク톤を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。

30

#### 【0036】

エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、 $\alpha$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類、及び、これらエポキシ樹脂をアミノ化合物、ポリアミド化合物等で変性した樹脂類等が挙げられる。

#### 【0037】

含フッ素ポリオール類としては、例えば、特開昭57-34107号公報、特開昭61-275311号公報等で開示されている、フルオロオレフィン、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体等がある。

40

アクリルポリオール類としては、一分子中に1個以上の活性水素を持つ重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって得られる。例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル類、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル類、または、グリセリンのアクリル酸モノエステル、あるいは、メタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する(メタ)ア

50

クリル酸エステル類、あるいは、これら(メタ)アクリル酸エステルの活性水素に - カプロラク톤を開環重合させることにより得られるモノマー等の群から選ばれた単独または混合物と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 - n - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 - n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 - n - ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和アミド、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のその他の重合性モノマー、また、特開平1 - 261409号公報、特開平3 - 6273号公報等で例示されている、例えば、4 - (メタ)アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (メタ)アクリロイルアミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1 - クロトノイル - 4 - クロトノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等の重合性紫外線安定性モノマーの群から選ばれた単独または混合物とを共重合することにより得られる。

10

**【0038】**

これらの中で特に好ましいものは、上記のポリエステルポリオール類、含フッ素ポリオール類、アクリルポリオール類である。

20

本発明に使用される多価ヒドロキシ化合物は、樹脂分水酸基価が10 ~ 300 mg KOH / gであることが好ましい。樹脂分水酸基価が10 mg KOH / g未満の場合には、架橋密度が減少し、耐酸性、耐候性等が低下する傾向があり、樹脂分水酸基価が300 mg KOH / gを超えると、逆に架橋密度が増大し、塗膜の機械的物性が低下する傾向がある。

**【0039】**

本発明の一液性熱硬化組成物において、活性メチレン系ブロックポリイソシアネート組成物中のブロックされたイソシアネート基と、多価ヒドロキシ化合物の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定されるが、0.1 ~ 2の範囲から選ばれるのが通常である。

メラミン樹脂を併用することもできる。メラミン樹脂としては、ヘキサメトキシメチロールメラミン、メチル・ブチル化メラミン、ブチル化メラミンなどが例示される。

30

**【0040】**

本発明の一液性熱硬化組成物においては、以下に示すような当該技術分野で常用される添加剤、顔料、溶剤等が使用できる。例えば、キナクリドン系、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の無機顔料、その他、炭素系顔料、金属箔状顔料、防錆顔料等の顔料、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系、ヒドラジド系等の酸化防止剤、錫系、亜鉛系、アミン系等のウレタン化触媒、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤等の添加剤等。また、必要に応じて適当な溶剤、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンの、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類などの群から目的及び用途に応じて適宜選択して使用することが出来る。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

**【0041】****【発明の実施の形態】**

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例中の「部」は重量基準である。

また、評価法、測定法等は下記の通りである。

50

(硬化性)

80 あるいは90 に保持されているオープン中で30分間焼き付けた硬化塗膜を、アセトンに24時間浸漬した時の重量残存率(%)で表した。重量残存率が90%以上を、80~90%を、70%~80%を、70%未満は×とした。

(貯蔵安定性)

フォードカップ#4で20秒/20 の塗料溶液を40 で1ヶ月貯蔵した時の粘度変化が、40秒未満のものを、40秒以上のものを×とした。

(硬化剤組成物の安定性)

50 で1ヶ月貯蔵した硬化剤組成物、および貯蔵していない硬化剤組成物をを用い一液性熱硬化組成物を作成した。これらを80 に保持されているオープン中で30分間焼き付けた。得られた硬化塗膜をアセトンに24時間浸漬し、重量残存率(%)を出し、貯蔵したものと貯蔵していないものの重量残存率の差で硬化剤組成物の安定性を表した。重量残存率の差が5%以下は、5~10%は、10~15%は、15%を越えたものは×とした。

10

(硬化剤組成物の色調)

硬化剤組成物を5cmの石英セルに入れ、島津製作所(株)製の分光器UV-160を用いて吸光度を測定した。硬化剤組成物の色調は430nmの吸光度と550nmの吸光度の差で表した。この値が大きいと色調は黄色みを帯び、好ましくない。

(硬化剤組成物のpH値)

活性メチレン系ブロックポリイソシアネートの樹脂濃度が30%となるように硬化剤組成物をメタノールで希釈したのち、東亜電波工業(株)のデジタルpHメータHM-30Vを使用して20 で測定した値である。

20

【0042】

【製造例1】(ポリイソシアネートの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI100部、トリメチロールプロパン3.3部を仕込み、攪拌下、反応器内温度を80 で2時間保持した。その後反応器内温度を60 に保持し、テトラブチルアンモニウムアセテートを添加、収率が45%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。25 における粘度が2500mPas、イソシアネート含有量19.5%、平均官能基数5.1のヒドロキシル変性イソシアヌレート型ポリイソシアネート-Iを得た。

30

【0043】

【製造例2】(ポリイソシアネートの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI100部を仕込み、攪拌下反応器内温度を60 に保持し、テトラブチルアンモニウムアセテートを添加、収率が23%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去し、25 における粘度が1700mPas、イソシアネート含有量23.0%、平均官能基数3.2のイソシアヌレート型ポリイソシアネート-IIを得た。

40

【0044】

【実施例1】

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、ポリイソシアネート-Iを100部、マロン酸ジエチル52部、アセト酢酸エチル21部、キシレン39部を仕込み、28%ナトリウムメチレート溶液0.7部を室温で添加し、60 で6時間反応した。その後、1-ブタノール71部を添加し1時間その温度で攪拌を続けた。それに燐酸ジブチル0.8部を添加し、樹脂分60%、ブロックされたイソシアネート基の含有量(イソシアネート基として)6.9%の活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物を得た。この硬化剤組成物のpH値は5.4であり、色調は吸光度差で0.06であった。

【0045】

50

**【実施例 2】**

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、ポリイソシアネート-Iを100部、マロン酸ジエチル62部、アセト酢酸エチル13部、キシレン39部を仕込み、それに28%ナトリウムメチラート溶液0.7部を室温で添加し80℃で4時間反応した。その後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート(城北化学工業(株)製のJP-508、酸価298mg KOH/g)0.7部と1-ブタノール71部を添加し充分攪拌し、樹脂分60%、ブロックされたイソシアネート基の含有量(イソシアネート基として)6.8%の活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物を得た。この硬化剤組成物のpH値は5.3であり、色調は吸光度差で0.12であった。

10

**【0046】****【実施例 3】**

表1で示した配合で、実施例2と同様にして活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物を得た。この硬化剤組成物の特性値を表1に示す。

**【0047】****【実施例 4 ~ 10】**

表1で示した配合で、実施例1と同様にして活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物を得た。この硬化剤組成物の特性値を表1に示す。

**【0048】****【比較例 1】**

リン酸ジブチルを添加しなかった以外は実施例1と同様にして活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物を得た。この硬化剤組成物のpH値は9.5であった。この硬化剤組成物の特性値を表1に示す。表1に示す通り、黄色みを帯びた色調になり好ましくなかった。

20

**【0049】****【表 1】**

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
ポリイソシアネート	I	100部	100部	100部	100部	100部	100部	73部			100部
	II										
アセト酢酸エチル	T1890							27部	100部		
	24A										
	P301								100部		
アセト酢酸エチル	52部	62部	62部	78部	52部	52部	61部	50部	63部	35部	52部
アセト酢酸エチル	21部	13部	13部		21部	21部	25部	20部	25部	14部	21部
キシレン	39部	39部	39部	40部	39部	39部	41部	38部	42部	3部	39部
ノブタノール	71部	71部	71部	73部	71部	71部	76部	69部	77部	51部	71部
触媒	0.7部	0.7部	0.7部		0.7部	0.7部	0.8部	0.7部	0.8部	0.5部	0.7部
				0.4部							
酸性化合物	0.8部			0.8部	0.4部	1.5部	0.8部	0.8部	0.8部	0.6部	
		0.7部									
			0.6部								
樹脂分 (%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
イソシアネート含有量(%)	6.9	6.8	6.8	6.7	6.9	6.8	7.6	6.8	7.6	6.4	6.9
中和当量	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
pH値	5.4	5.0	4.5	5.2	7.4	4.2	5.2	5.4	5.3	4.9	9.5
色調(吸光度差)	0.06	0.12	0.18	0.08	0.16	0.06	0.10	0.08	0.07	0.13	0.35

## 【0050】

なお、表1に関する注釈は、下記(1)～(8)の通りである。

(1) T1890: VESTANT・T1890/100 (ヒュルス社製、IPDI系イソシアヌレート型ポリイソシアネート、樹脂分100%、イソシアネート含有量17.2

%)

(2) 24A: デュラネート24A-100 (旭化成工業(株)製、HDI系ビュレット型ポリイソシアネート、樹脂分100%、イソシアネート含有量23.5%)

(3) P301: デュラネートP301-75E (旭化成工業(株)製、HDI系ウレタン型ポリイソシアネート、樹脂分75%、イソシアネート含有量13.0%)

(4) ナトリウムメチラート: 28%メタノール溶液

(5) DBP: 燐酸ジブチル

(6) JP508: 2-エチルヘキシルアシッドホスフェート(城北化学工業(株)製、酸価298)

(7) p-TSA: パラトルエンスルホン酸

10

(8) イソシアネート含有量: ブロックされたイソシアネート基の含有量

【0051】

【実施例11】

実施例1で得た硬化剤組成物100部、アクリルポリオール(大日本インキの商品名アクリデックA-801、樹脂分水酸基価100mg KOH/g、樹脂分50%)184部を配合し、これにシンナーとして酢酸エチル/トルエン/酢酸ブチル/キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(重量比=30/30/20/15/5)の混合液を加え、フォードカップ#4で20秒/20に粘度を調整し一液性熱硬化組成物を得た。得られた一液性熱硬化組成物をエアースプレーガンで乾燥膜厚50ミクロンになるように塗装し、硬化性を評価した。一液性熱硬化組成物の一部で貯蔵安定性の評価を行った。また、実施例1で得た硬化剤組成物を50で1ヶ月貯蔵後、同様にして硬化性の評価を行い、硬化剤組成物の安定性を評価した。得られた結果を表2に示す。

20

【0052】

【実施例12~20】

表2で示した配合で、実施例1と同様にして一液性熱硬化組成物を得、硬化性、貯蔵安定性、および硬化剤組成物の安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0053】

【比較例2】

表2で示した配合で、実施例11と同様にして一液性熱硬化組成物を得、硬化性貯蔵安定性、および硬化剤組成物の安定性の評価を行った。得られた結果を表2に示す。表2に示した通り、硬化剤組成物の安定性が低く、貯蔵による硬化性の低下が見られた。

30

【0054】

【表2】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例2
硬化剤組成物	実施例1 100部	実施例2 100部	実施例3 100部	実施例4 100部	実施例5 100部	実施例6 100部	実施例7 100部	実施例8 100部	実施例9 100部	実施例10 100部	比較例1 100部
A-801	184部	182部	182部	179部	184部	182部	203部	182部	203部	171部	184部
硬化性	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	○
貯蔵安定性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
硬化剤組成物の安定性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×

(注) A-801; アクリリックA-801 (大日本インキ化学工業製)

10

20

30

40

### 【0055】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、熱安定性が高く、色調に優れた活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを含む硬化剤組成物が得られ、従来のポリオールとブロックポリイソシアネートで主に構成された無黄変一液型ポリウレタン塗料に比べ、低温硬化性、貯蔵安定性に優れた一液性熱硬化組成物が得られる。本発明の一液性熱硬化組成物は、自動車の上中塗り塗料、耐チップング塗料、電着塗料、自動車部品用塗料、自動車補修用塗料、家電・事務機器等

50

の金属製品等のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック用塗料、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤、等として優れた性能を発揮する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08G 18/00- 18/87

C07C263/00-263/20