【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成18年4月27日(2006.4.27)

【公開番号】特開2000-26570(P2000-26570A)
【公開日】平成12年1月25日(2000.1.25)
【出願番号】特願平11-63571
【国際特許分類】
*Ｃ０８Ｇ　18/80　　(2006.01)*
*Ｃ０９Ｄ　 5/00　　(2006.01)*
*Ｃ０９Ｄ 175/04　　(2006.01)*
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　18/80
Ｃ０９Ｄ　 5/00　　Ｚ
Ｃ０９Ｄ 175/04

【手続補正書】
【提出日】平成18年3月9日(2006.3.9)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）ポリイソシアネート成分と、イソシアネート基の当量に対し、
（ｂ）６０～８５当量％のピラゾール封鎖剤と、
（ｃ）１５～４０当量％の、親水性を付与するモノヒドロキシカルボン酸と、
（ｄ）０～１５当量％の、ＯＨ基および／またはＮＨ$_2$ 基を有する二官能性連鎖延長剤
とを含有し、（ａ）～（ｄ）の量は成分（ａ）のＮＣＯ基と成分（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）のイソシアネート反応性基との当量比が１：０．８～１：１．２となるように選択されることを特徴とする水性もしくは水希釈しうる封鎖ポリイソシアネート。
【請求項２】
ポリイソシアネート成分が、脂肪族および／または脂環式結合したイソシアネート基を有すると共に７～３０重量％のイソシアネート含有量を有するラッカーポリイソシアネートからなる請求項１に記載の封鎖ポリイソシアネート。
【請求項３】
ラッカーポリイソシアネートがビウレット基、イソシアヌレート基および／またはウレトジオン基を有すると共に１，６－ジイソシアナトヘキサン、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－シクロヘキサンおよび／またはビス－（４－イソシアナトシクロ－ヘキシル）メタンから作成される請求項２に記載の封鎖ポリイソシアネート。
【請求項４】
ピラゾール封鎖剤が３，５－ジメチルピラゾールからなる請求項１～３のいずれかに記載の封鎖ポリイソシアネート。
【請求項５】
モノヒドロキシカルボン酸がヒドロキシピバリン酸からなる請求項１～４のいずれかに記載の封鎖ポリイソシアネート。
【請求項６】
（ｉ）ポリイソシアネート成分（ａ）と必要に応じ固形物に対し５～１０重量％の水混和

性溶剤とを反応容器に導入し、
（ii）約５０重量％のＮＣＯ基をピラゾール封鎖剤と第１反応工程にて約８０℃で反応させ、ＮＣＯ基の一部をモノヒドロキシカルボン酸と次の反応工程にて反応させ、
（iii)ＮＣＯ基の残部を追加ピラゾール封鎖剤と反応させ、
（iv）その後に充分量のカルボキシル基をカルボキシレート基まで中和して安定な水性分散物を形成させる
ことを含んでなり、成分（ｂ）および（ｃ）は８０～１２０当量％の成分（ａ）のＮＣＯ基と反応するのに充分なイソシアネート反応性基を有することを特徴とする請求項１に記載の封鎖ポリイソシアネートの製造方法。
【請求項７】
請求項１に記載の封鎖ポリイソシアネートと、水に対し可溶性および／または分散性であるポリヒドロキシル化合物とを結合剤として含有する水性焼付け組成物。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の課題は、従来技術の欠点を解消すると共に、良好な反応性を示し、簡単に合成しうる、良好な耐腐食性を示す水性ポリイソシアネート架橋剤を提供することにある。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
さらに本発明は、
（ｉ）ポリイソシアネート成分（ａ）と必要に応じ固形物に対し５～１０重量％の水混和性溶剤とを反応容器に導入し、
（ii）約５０重量％のＮＣＯ基をピラゾール封鎖剤と第１反応工程にて約８０℃で反応させ、ＮＣＯ基の一部をモノヒドロキシカルボン酸と次の反応工程にて反応させ、
（iii)ＮＣＯ基の残部を追加ピラゾール封鎖剤と反応させ、
（iv）その後に充分量のカルボキシル基をカルボキシレート基まで中和して安定な水性分散物を形成させる
ことによる、成分（ｂ）および（ｃ）が８０～１２０当量％の成分（ａ）のＮＣＯ基と反応するのに充分なイソシアネート反応性基を有する前記ポリイソシアネート架橋剤の製造方法にも関するものである。
最後に本発明は、水に対し可溶性および／または分散性であるポリヒドロキシル化合物と組み合わせた水性もしくは水希釈性封鎖ポリイソシアネートの水性焼付けラッカー用結合剤としての使用にも関するものである。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】
適する中和剤の例はジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、Ｎ－メチルモルホリンおよび２－アミノ－２－メチルプロパノールを包含する。

封鎖ポリイソシアネートの作成に際し、８０～１００当量％（好ましくは１００当量％）の成分（ｂ）、（ｃ）および（ｄ）のイソシアネート反応性基を成分（ａ）の各イソシアネート基につき存在させる。

水溶液もしくは水性分散物を作成するには、封鎖されると共に親水性にされた成分（ａ）の温溶液を温蒸留水と混合すると共に撹拌する。室温にて貯蔵安定性である有機溶解された水希釈性架橋剤を作成するには、上記バッチを追加溶剤と配合してその粘度を減少させねばならない。

本発明によるポリイソシアネート架橋剤は次の利点を有する：

－これらは高官能性（３～４の官能価）のポリイソシアネート成分（ａ）を用いて比較的問題なしに製造することができる；

－焼付け条件は１２０～１３０℃にてたった３０分間だけである；

－熱黄変化はブタノンオキシムで封鎖されたポリイソシアネート架橋剤の場合よりも顕著に低い。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１０

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１０】

【実施例】

簡単な合成および向上した耐腐食性（塩水噴霧試験）につき以下の実施例で示す。

実施例１

本発明によるこの実施例においては、７５当量％のラッカーポリイソシアネートのＮＣＯ基をジメチルピラゾールで封鎖すると共に２５当量％をヒドロキシピバリン酸で親水性にした。

【手続補正６】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１２

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１２】

実験：

ポリイソシアネートとＮ－メチルピロリドンとジメチルピラゾールの一部（４８ｇ、０．５モル）とを、７．５～７．７％のＮＣＯ含有量が測定されるまで８５℃にて約５時間にわたり反応させた。その後、結晶ヒドロキシピバリン酸を添加すると共に、バッチを３．４％のＮＣＯ含有量が測定されるまで約６５℃にて約２時間３０分にわたり撹拌した。

次いで残量の固体ジメチルピラゾール（２４ｇ、０．２５モル）を添加し、バッチをその後に遊離ＮＣＯ基がもはやＩＲ分光測定法により検出されなくなるまで６５℃にて約３０分間にわたり撹拌した。次いでバッチを、撹拌しながらジメチルエタノールアミンの添加により中和した。７０℃の脱イオン水を滴下し、封鎖ポリイソシアネート架橋剤の微光性青色分散物（これは殆ど溶液である）を得た。封鎖ＮＣＯ含有量は４．０％であり、封鎖ＮＣＯ当量は１０５０ｇであった。

【手続補正７】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１９】

| | | |
|---|---|---|
| ケーニッヒ振り子硬度 | 約７秒 | 約１９秒 |
| トルエン／酢酸メトキシプロピル／酢酸エチル／アセトンに対する１分間耐性（０＝影響なし；５＝フィルム破壊） | ５／５／５／５ | ４／３／５／５ |
| 焼付け条件１４０℃にて３０分間ケーニッヒ振り子硬度 | 約３２秒 | 約３８秒 |
| トルエン／酢酸メトキシプロピル／酢酸エチル／アセトンに対する１分間耐性 | ４／３／４／４ | ４／２／４／４ |