

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4347945号
(P4347945)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/80	(2006.01)	C08G 18/80
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12
C09D 175/04	(2006.01)	C09D 175/04

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-79850
(22) 出願日	平成11年3月24日(1999.3.24)
(65) 公開番号	特開平11-322892
(43) 公開日	平成11年11月26日(1999.11.26)
審査請求日	平成18年3月14日(2006.3.14)
(31) 優先権主張番号	19813352.9
(32) 優先日	平成10年3月26日(1998.3.26)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	591063187 バイエル アクチエンゲゼルシャフト B a y e r A k t i e n g e s e l l s c h a f t ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし) D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n , Germany
(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葵
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(72) 発明者	エバーハルト・ケーニヒ ドイツ連邦共和国デー51375 レーフ エルクーゼン、ゲツエリンアレー 55 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C H 酸性エステルでブロックした熱変安定化ポリイソシアネート

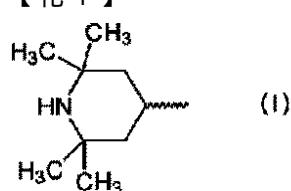
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- i) C H 酸性エステルでブロックしたイソシアネート基と、
- ii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にして上記ブロックトイソシアネート基の含量(NCO, MW 42として計算) 5 ~ 20 重量%と、
- iii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にしてホルムアルデヒド含量0.1 ~ 5 重量%

を有する安定化脂肪族及び/又は脂環式ブロックトポリイソシアネートであって、a) 式 I :

【化 1】



に対応する1個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤(HALS)と、

b) ヒドラジド基を含む化合物

を1:10~10:1(重量基準)で含んでなる安定剤混合物を10.0重量%までの量で更に含む、ブロックトポリイソシアネート。

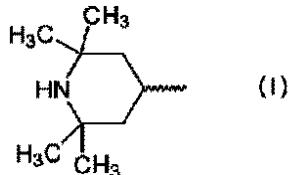
【請求項 2】

10

20

- a) 脂肪族及び / 又は脂環式ポリイソシアネートと (N C O 基の当量を基にして) 、
 b) C H 酸性エステルから構成される群から選択されるメンバーを含むブロッキング剤 8
 5 ~ 1 0 0 当量 % と、
 c) イソシアネート反応性基を含んでいてもよいヒドラジド化合物 0 ~ 1 5 当量 % と、
 d) ブロックトポリイソシアネートを基にして式 I :

【化 2】



10

に対応する 1 個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤 0 ~ 5 重量 % と、

- e) ブロックトポリイソシアネートを基にしてホルムアルデヒド 0 . 1 ~ 5 . 0 重量 % から請求項 1 に記載のブロックトポリイソシアネートを製造する方法であって、成分 a) 及び b) の反応の完了後にホルムアルデヒド e) を加えることを特徴とする前記方法。

【請求項 3】

1 0 0 で硬化することができ、請求項 1 に記載のブロックトポリイソシアネートと有機ポリヒドロキシ化合物を含む 1 成分ポリウレタン焼付組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

20

【発明の属する技術分野】

本発明は C H 酸性エステルでブロックし、ホルムアルデヒドで熱黄変安定化したポリイソシアネート、その製造方法及び 1 成分塗料組成物におけるその使用に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

イソシアネートのブロッキング剤としてのマロン酸エステル又はマロネートの使用は公知であり、例えば Liebigs Ann. Chem. 562 (1949) p. 205 以下に開示されている。より最近のこの種のブロッキング剤の具体例は例えば E P - A 6 0 0 , 3 1 4 に記載されている。C H 酸性エステルでブロックしたポリイソシアネート架橋剤の利点は、約 1 0 0 の架橋温度が得られることと、これらのブロッキング剤は大規模な工業的規模で取り扱い易いことにある。

30

約 1 0 0 の低架橋温度をもつブロックトポリイソシアネートはブロッキング剤の存在による黄変傾向さえなければ、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂の代用として工業的に有利であると思われる。

マロン酸エステル及び / 又はアセト酢酸エステルでブロックしたポリイソシアネートを含む 1 成分ポリウレタン焼付ラッカーは硬化時、特に過焼付時に激しく黄変することが知られている。N 原子上に置換基をもたない H A L S アミンとヒドラジドをブロックトイソシアネートに加えると黄変を緩和又は防止できることは D E - A 1 9 6 3 7 3 3 4 から公知である。しかし、これらのブロックトイソシアネートは全ての自動車塗装用途に使用できる訳ではない。

40

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、C H 酸性エステルでブロックし、熱黄変傾向を示さないポリイソシアネートを提供することである。

この目的は、ホルムアルデヒドを含む本発明の安定化ブロックトポリイソシアネートにより達成することができる。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- i) C H 酸性エステルでブロックしたイソシアネート基と、

50

iii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にして上記ブロックトイソシアネート基の含量 (NCO, MW 42 として計算) 5 ~ 20 重量%と、

iii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にしてホルムアルデヒド含量 0.1 ~ 5 重量%

を有する安定化脂肪族及び / 又は脂環式ブロックトポリイソシアネートに関する。

【0005】

本発明は更に、

a) 脂肪族及び / 又は脂環式ポリイソシアネートと (NCO 基の当量を基にして)、

b) CH 酸性エステルから選択されるブロッキング剤 85 ~ 100 当量%と、

c) イソシアネート反応性基を含んでいてもよいヒドラジド基を含む化合物 0 ~ 15 当量%と、10

d) ブロックトポリイソシアネートを基にして式 (I) に対応する 1 個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤 0 ~ 5 重量%と、

e) ブロックトポリイソシアネートを基にしてホルムアルデヒド 0.1 ~ 5.0 重量% から上記安定化ブロックトポリイソシアネートを製造する方法であって、成分 a) 及び b) の反応の完了後にホルムアルデヒド e) を加える前記方法にも関する。

最後に、本発明は約 100 の比較的低い焼付温度で硬化することができ、有機ポリヒドロキシ化合物の架橋剤として本発明のブロックトポリイソシアネートを含む 1 成分ポリウレタン焼付組成物にも関する。

【0006】

【発明の実施の形態】

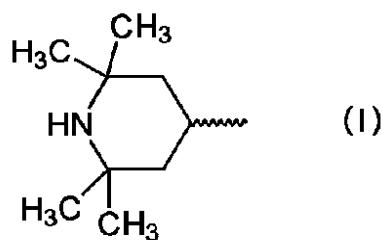
ホルムアルデヒドの存在はポリイソシアネート架橋剤の黄変を防ぐために不可欠である。

ホルムアルデヒドの量はブロックトポリイソシアネートの重量を基にして一般に 0.1 ~ 5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2.0 重量%、より好ましくは 0.8 ~ 1.2 重量% である。好適範囲は一般にブロックトイソシアネート基 1 当量当たりパラホルムアルデヒド 0.05 ~ 0.2 モルに相当する。

ホルムアルデヒド A) 以外に、ブロックトポリイソシアネートは、

a) 式 I :

【化 3】



に対応する 1 個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤 (HALS) と、

b) ヒドラジド基を含む化合物

を含む 1 : 10 ~ 10 : 1 安定剤混合物 10.0 重量%までを更に加えてもよい。

【0007】

本発明の方法は、まず約 50 でポリイソシアネート成分を少量の溶剤 (例えば酢酸 1 - メトキシ - 2 - プロピル) と共に反応容器に導入することにより実施される。塩基 (例えば 30% Na メチラート溶液 2%) との混合物としてマロン酸ジエチルエステル等の CH 酸性エステルを加える。全 NCO 基がブロックされるまで 60 ~ 90 の高温で反応を実施する。OH 基を介してヒドラジド安定剤を取り込む場合には、ポリイソシアネート成分の 90 当量% を CH 酸性エステルでブロックした後、残りの 10 NCO 当量% をヒドラジド安定剤の OH 基と反応させることが好ましい。

全イソシアネート基が反応又はブロックしたら、溶媒 (例えばイソブタノール) に溶かしたパラホルムアルデヒドと少量 (パラホルムアルデヒドを基にして約 3%) の塩基を 40 ~ 50 でブロックトポリイソシアネートに加える。次に、混合物を 40 で約 30 分間

20

30

40

50

搅拌し、リン酸ジブチル約3gを加えてpHを約7.5~7.0にする。他の安定剤（例えばHALSアミン）もこの溶液に加えてもよい。

得られる安定化プロックトポリイソシアネートは良好な貯蔵安定性をもつ透明薄黄色溶液である。本発明に必須のホルムアルデヒドはプロックトポリイソシアネート上に結合形態で存在する。分析によると遊離ホルムアルデヒドは0.001%しか測定できない。

【0008】

プロックトポリイソシアネートの製造に用いる出発ポリイソシアネートとしては、脂肪族及び/又は脂環式基に結合したイソシアネート基と7~30、好ましくは12~25重量%のイソシアネート含量をもつ公知ラッカーポリイソシアネートが挙げられる。好ましいラッカーポリイソシアネートはビウレット、イソシアヌレート及び/又はウレトジオン基を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサン(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)及び/又はビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(HMDI又はBayer AG製品Desmodur Wジイソシアネート)から製造されるものである。例えばEP-A798,299に記載されているようにイソシアヌレート基に加え、不斉三量体(即ちアミノオキサジアジンジオン基)を含み、1,6-ジイソシアナトヘキサンから製造されたラッカーポリイソシアネートを出発ポリイソシアネートとして使用することもできる。

特に好ましいポリイソシアネート成分はイソシアヌレート基を含み、Desmodur Wと少量のIPDI及びHDI(例えば重量比7:2:1のHMDI、IPDI及びHDIの混合三量体)から主に製造されるポリイソシアネートである。

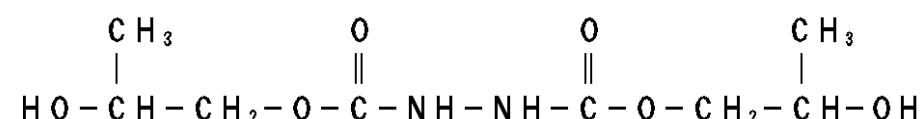
【0009】

利用可能なプロッキング剤としては、マロン酸ジエチルエステルやアセト酢酸エチルエ斯特ル又は対応するメチル、イソプロピル、イソブチルもしくはtert-ブチルエステル等のCH酸性エステルが挙げられる。マロン酸ジエチルエ斯特ルとアセト酢酸エチルエ斯特ルが好ましい。

好ましくはパラホルムアルデヒドの形態のホルムアルデヒドを安定化成分として使用する。

DE-A 19,637,334(参考資料として本明細書の一部とする米国特許出願第08/922,818号)に開示されている安定剤も安定化成分として使用できる。例えば、式:

【化4】



(分子量236)

に対応するヒドラジドが挙げられる。このヒドラジドは炭酸プロピレン2モルにヒドラジン水和物を加えることにより製造することができ、添加できる。前記文献にはピペリジニル窒素が置換基をもたない1個以上の2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基を含む式Iに対応する安定剤も開示されている。

【0010】

好ましい安定剤は上記式に対応するヒドラジドと、N原子上に置換基をもたないHALSアミンTinuvin 770 DF(登録商標)(Novartis)である。プロックトポリイソシアネートの重量を基にしてヒドラジド安定剤は3~6重量%、HALS安定剤は0.5~1.5重量%を加えることが好ましい。

利用可能な溶剤はポリウレタン化学で公知であり、NCO基に対して不活性であり、例えば酢酸1-メトキシ-2-プロピル、溶剤ナフサ100及び酢酸ブチルが挙げられる。NCO基をプロック後、アルコール(例えばイソブタノール)を加え、プロッキング剤のア

10

20

30

40

50

ルコール基とエステル交換させることも好ましい。

【0011】

以下、実施例により本発明のポリイソシアネート架橋剤の著しく改善された熱黄変安定性を立証する。

実施例

実施例1(本発明)

ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にして0.9%のホルムアルデヒドとDE-A-19, 637, 334(米国特許出願第08/922, 818号)に記載されている他の2種の安定剤でブロックトポリイソシアネートを安定化した。即ち、ヒドラジド安定剤4.2%をブロックトポリイソシアネートに加え、HALSアミン1.0%をブロックトポリイソシアネート溶液と混合した。 10

【0012】

A) 出発ポリイソシアネートの調製

バッチ:

700.0 g (5.34当量) ピス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(HMDI)

200.0 g (1.80当量) 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) 20

100.0 g (1.19当量) 1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)

1000.0 g (8.33当量) ジイソシアネート混合物、NCO含量
(計算値): 34.98%

- (2.92当量) 水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムの5%n-ブタノール溶液約2.5g
で存在するNCO基の2分の1を70%三量化 30

1000.0 g (5.41当量) NCO含量(測定値): 22.7%
250.0 g 酢酸メトキシプロピル 40

1250.0 g (5.36当量) NCO含量(測定値): 18.0%
イソシアヌレート基を含む混合ポリイソシアネートの80%溶液

【0013】

手順:

溶存する弱酸性二酸化炭素を除去するために、室温で減圧下に攪拌しながらジイソシアネート混合物を窒素で「通気」し、約70まで加熱した。発熱により三量化反応が開始す 50

るまで触媒溶液を精密配量した。約1.5時間後にNCO含量が22.7%の計算値まで低下するまで時々触媒を補充することにより、反応を80~86℃に維持した。混合物を酢酸メトキシプロピルで希釈し、粘度(23℃)約1,000mPa·s、NCO含量約18.0%及びNCO当量約233.0gをもつ混合三量化ラッカーポリイソシアネートの薄黄色のやや曇った溶液を得た。

【0014】

B) 安定化プロックトポリイソシアネートの調製

バッチ:

233.0 g (1.0当量)	実施例1A)からのポリイソシアネート溶液	10
148.0 g (0.925モル)	Naメチラートの30%メタノール溶液 3gで触媒したマロン酸ジエチルエスチル	
14.2 g (0.12当量)	ヒドラジン水和物1モルと炭酸プロピレン2モルからの文献記載のヒドラジン付加物、分子量236	20
3.5 g	HALSアミン(Timuvin 770 DF、Novartis AG)	
71.8 g	酢酸メトキシプロピル	
3.0 g (0.1モル)	下記量のイソブタノールとNaメチラート溶液(30%)0.1gの溶液としてのパラホルムアルデヒド	
118.4 g	イソブタノール	30
3.0 g	リン酸ジブチル	
594.9 g (0.925当量)	プロックトNCO基	

固形物:	計算値 60%
プロックトNCO含量:	6.5%
粘度(23℃):	約900 mPa·s
外観:	透明、Hazen 55
NCO当量(プロックト):	645 g

【0015】

手順:

実施例1A)からのポリイソシアネート溶液を攪拌しながら約50℃まで加熱した。マロン酸ジエチルエスチルとNaメチラートの混合物を少量ずつ加えた。プロッキング反応はまず発熱性であった。温度が70℃まで上昇するように配量した後、NCO含量が約0.85%(計算値0.82%)まで低下するまで約70℃で更に3時間攪拌した。次にヒド

40
50

ラジン付加物を一度に加え、NCO含量がIRスペクトロスコピーにより全く検出できなくなるまで混合物を80で10時間攪拌した。混合物を約50まで放冷させた。パラホルムアルデヒド、イソブタノール及びNaメチラート溶液の透明溶液を加えた後、混合物を約40で30分間攪拌した。次にジブチルリン酸を加え、pH7.6とした。得られた溶液は透明であり(Hazen色数約55)、粘度(23)約900mPa.s、計算固体分60%及び計算(プロックト)NCO当量約654gであった。

【0016】

実施例2(比較例)

パラホルムアルデヒドを加えなかった以外は実施例1Bと同様に操作した。得られた生成物は計算(プロックト)NCO当量約640gであった。

10

【0017】

本実施例は実施例1及び2のポリイソシアネート架橋剤による透明塗料の製造と熱黄変の差を実証する。

【0018】

透明塗料組成物の組成(重量部)	1	2
ヒドロキシ官能性コポリマー(Desmophen A 665、Bayer AG、65%酢酸ブチル/キシレン溶液、OH当量567g)	82.61	82.61
Baysilonol OL 17、10%キシレン溶液、Bayer AG	1.10	1.10
DBTL、10%酢酸メトキシプロピル(MPA)溶液、Chemische Werke Munchen	5.48	5.48
ベンゾトリアゾール光安定剤(Tinuvin 1130、Novartis、10%MPA溶液)	10.96	10.96
HALS(Tinuvin 292、Novartis、10%MPA溶液)	10.96	10.96
酢酸メトキシプロピル(MPA)	22.81	22.16
酢酸ブチル	22.81	22.76
実施例2のプロックトポリイソシアネート、NCO当量 640 g	93.25	—
実施例1のプロックトポリイソシアネート、NCO当量 645 g	—	93.97

20

30

40

50

合計重量	250.00	250.00
------	--------	--------

プロックトNCO:OH当量比 1:1

【0019】

市販コーティングローラーを使用して湿潤膜厚約90μmの膜をガラスプレートに塗布し、23で1分間蒸発後、循環空気炉で100で30分間焼付した。CieLab法により塗料のb値(黄変)を測定した。次に同一プレートを160で30分間過焼付し、再びCieLab法により対応するb値を測定した。塗料1及び2のb値の差即ちb値

50

は以下の通りであった（ b 値が大きいほど、黄変が激しい）。

【0019】

塗料

1 (比較例) 2 (本発明)

CieLab法による $30' / 100^{\circ}\text{C}$

と $30' / 160^{\circ}\text{C}$ の Δb 値

2. 6 0. 5

表から明らかなように、ホルムアルデヒドで安定化したポリイソシアネート架橋剤から製造した塗料 2 は b 値が著しく低く、僅か 0.5 であった。塗料 2 は、

10

- 100°C で 30 分間の低い焼付温度、
- b 値が僅か 0.5 という良好な過焼付耐性、
- 良好な塗料特性の利点を兼備する。

【0020】

以上、例示の目的で本発明を詳細に説明したが、以上の説明は単に例示の目的に過ぎず、発明の精神及び範囲内で種々の変形が当業者により可能であり、本発明は請求の範囲によってのみ制限されると理解されたい。

本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。

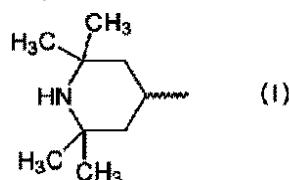
- [1] i) C H 酸性エステルでブロックしたイソシアネート基と、
 ii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にしてブロックトイソシアネート基含量
 (NCO, MW 42 として計算) 5 ~ 20 重量% と、
 iii) ブロックトポリイソシアネートの固形分を基にしてホルムアルデヒド含量 0.1 ~ 5
 重量%

20

を有する安定化脂肪族及び/又は脂環式ブロックトポリイソシアネート。

[2] a) 式 I :

【化 1】



30

に対応する 1 個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤 (HALS) と、

b) ヒドラジド基を含む化合物

を含む 10.0 重量%までの正の量の 1 : 10 ~ 10 : 1 安定剤混合物を更に含む [1] に記載のブロックトポリイソシアネート。

[3] a) 脂肪族及び/又は脂環式ポリイソシアネートと (NCO 基の当量を基にして)、

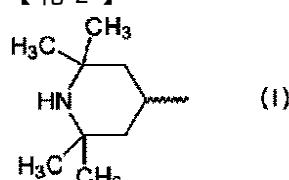
b) C H 酸性エステルから構成される群から選択されるメンバーを含むブロッキング剤 8 5 ~ 100 当量% と、

c) イソシアネート反応性基を含んでいてもよいヒドラジド化合物 0 ~ 1.5 当量% と、

d) ブロックトポリイソシアネートを基にして式 I :

40

【化 2】



に対応する 1 個以上の基を含むヒンダードアミン光安定剤 0 ~ 5 重量% と、

e) ブロックトポリイソシアネートを基にしてホルムアルデヒド 0.1 ~ 5.0 重量%

から [1] に記載のブロックトポリイソシアネートを製造する方法であって、成分 a) 及

50

び b) の反応の完了後にホルムアルデヒド e) を加えることを特徴とする前記方法。

[4] 約 100 で硬化することができ、[1] に記載のブロックトポリイソシアネートと有機ポリヒドロキシ化合物を含む 1 成分ポリウレタン焼付組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 クラウス・コプツシユ

ドイツ連邦共和国デー 4 0 6 6 7 メーアブツシユ、メルゼシュトラーセ 9 1

(72)発明者 ヴォルフラム・キュットナー

ドイツ連邦共和国デー 5 1 4 6 7 ベルギツシユ・グラツドバツハ、ヴァイツエンフェルト 6 3

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 2 5 3 4 7 (J P , A)

獨国特許出願公開第 1 9 6 3 7 3 3 4 (D E , A 1)

特開平 0 7 - 2 0 7 2 2 3 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 5 7 5 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00- 18/87

C09D 5/00-201/10