

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4947952号
(P4947952)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/80 (2006.01)

C O 8 G 18/10 (2006.01)

C O 7 D 251/34 (2006.01)

C O 8 G 18/80

C O 8 G 18/10

C O 7 D 251/34

K

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-305771 (P2005-305771)	(73) 特許権者	503349707
(22) 出願日	平成17年10月20日 (2005.10.20)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(65) 公開番号	特開2006-117940 (P2006-117940A)		Bayer Material Science LLC
(43) 公開日	平成18年5月11日 (2006.5.11)		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
審査請求日	平成20年10月17日 (2008.10.17)		
(31) 優先権主張番号	10/970740	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成16年10月21日 (2004.10.21)		弁理士 青山 篠
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロクト・ビウレット化イソシアネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) a) 脂肪族および / または脂環族ジイソシアネートから製造された、
b) 少なくとも 2.5 のイソシアネート官能価を有し、
c) イソシアヌレート基を含有する、
ポリイソシアネート付加生成物を、ビウレット化剤と反応させてビウレット基を該ポリイソシアネートに組み込む工程と、
B) 該ビウレット含有ポリイソシアネートを、ブロック剤 3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネートと反応させる工程
を含む方法によって得られた、
少なくとも 4 のブロクト・イソシアネート官能価を有する、ブロクト・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物。

【請求項 2】

上記付加生成物は、少なくとも 2.8 のイソシアネート官能価を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

上記付加生成物は、少なくとも 3.0 および 8 以下のイソシアネート官能価を有する、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

上記成分 A) a) は、脂肪族ジイソシアネートである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

上記ビウレット化剤は、水、第二級アミンおよび第三級アルコールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

イソシアネートのビウレット化は、当該分野において既知である。米国特許3,903,127(特許文献1)および米国特許3,976,622(特許文献2)は、第一級脂肪族アミンを含む、種々の異なるビウレット化剤を記載する。カナダ国出願公開2,211,025(特許文献3)は、第三級アルコールまたは水と第三級アルコールの混合物を使用してイソシアネートをビウレット化することを記載する。最後に、米国特許4,220,749(特許文献4)は、ビウレット化剤として第二級モノアミンを使用することを記載する。これらの引用文献は、出発イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートを使用することを記載する。米国特許4,788,262(特許文献5)は、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体をビウレット化することを示唆するが、三量体とビウレットの混合物を例示するのみである(米国特許6,133,397(特許文献6)も参照のこと)。

【0003】

また、被覆組成物にポリイソシアネート硬化剤を使用することも既知である。3以上のイソシアネート官能価を有するポリイソシアネートが特に好適である。米国特許出願公開2003/0109664(特許文献7)は、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートをビウレット化することによる、より高い官能価のポリイソシアネートの製造を記載する。出発イソシアネートのなかで記載されたものは、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体である。使用されたビウレット化剤は、水である。該出願は、t-ブタノールまたはt-ブタノールと水の混合物でビウレット化されたイソシアネートと比べた場合、水のみでビウレット化された三量体含有イソシアネートは、改善された色彩を表すことを示す。また、該出願は、ビウレット化イソシアネートのイソシアネート基は、アルコール、ケチミンまたはオキシムでブロックされ得ることを広く示唆する。該出願に記載されたビウレット化イソシアネートは、先行技術のビウレット化イソシアネートよりも改善されたものであるが、このようなイソシアネートから製造された被覆物のゲル含量を改善することが所望されるであろう。

【0004】

広範な種々のブロック剤は、当該分野において既知である(例えば、Potterらにより、Water-Borne & Higher-Solids Coatings Symposium(ニューオリンズ、1986年2月)にて提示された「被覆剤中のブロック・イソシアネート(Blocked Isocyanates in Coatings)」を参照のこと)。ブロック剤のなかで記載されたものは、i)フェノール、クレゾールおよび長鎖脂肪族置換フェノール(例えばイソノニルフェノール)、ii)アミド(例えば-カプロラクタム)、iii)オキシム(例えばブタノンオキシム)、iv)活性メチレン基含有化合物(例えばマロネートおよびアセトアセテート)、およびv)重亜硫酸ナトリウムである。また、種々のブロック剤は、例えば、米国特許4,324,879(特許文献8)、同4,439,593(特許文献9)、同4,495,229(特許文献10)、同4,518,522(特許文献11)、同4,667,180(特許文献12)、同5,071,937(特許文献13)、同5,705,593(特許文献14)、同5,780,541(特許文献15)、同5,849,855(特許文献16)、同6,051,675(特許文献17)、同6,060,573(特許文献18)、同6,274,693(特許文献19)、同6,368,669(特許文献20)および同6,583,216(特許文献21)にも記載されている。

【0005】

最近、N-ベンジル-tert-ブチルアミン(米国特許出願公開2003/0236360(特許文献22))および3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネート(米国特許出願公開2004/0266969(特

10

20

30

40

50

許文献 2 3)) のような第二級アミンが、有用なブロック剤として記載されている。

【特許文献 1】米国特許 3,903,127

【特許文献 2】米国特許 3,976,622

【特許文献 3】カナダ国出願公開 2,211,025

【特許文献 4】米国特許 4,220,749

【特許文献 5】米国特許 4,788,262

【特許文献 6】米国特許 6,133,397

【特許文献 7】米国特許出願公開 2003/0109664

【特許文献 8】米国特許 4,324,879

【特許文献 9】米国特許 4,439,593

10

【特許文献 10】米国特許 4,495,229

【特許文献 11】米国特許 4,518,522

【特許文献 12】米国特許 4,667,180

【特許文献 13】米国特許 5,071,937

【特許文献 14】米国特許 5,705,593

【特許文献 15】米国特許 5,780,541

【特許文献 16】米国特許 5,849,855

【特許文献 17】米国特許 6,051,675

【特許文献 18】米国特許 6,060,573

【特許文献 19】米国特許 6,274,693

20

【特許文献 20】米国特許 6,368,669

【特許文献 21】米国特許 6,583,216

【特許文献 22】米国特許出願公開 2003/0236360

【特許文献 23】米国特許出願公開 2004/0266969

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、被覆組成物における硬化剤として特に適当な、ゲル含量が改善された被覆物を製造し得るブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

一実施態様において、本発明は、A) a) 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートから製造された、

b) 少なくとも 2.5 のイソシアネート官能価を有し、

c) イソシアヌレート基を含有する、

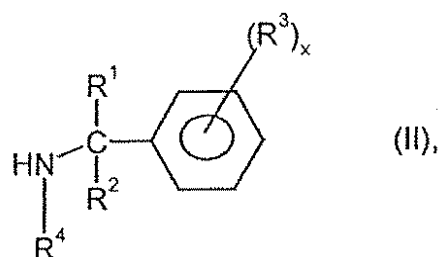
ポリイソシアネート付加生成物を、ビウレット化剤と反応させてビウレット基を該ポリイソシアネートに組み込む工程と、

B) 該ビウレット含有ポリイソシアネートを、式：

【0008】

40

【化 1】



【0009】

50

〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、
 R^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよび $C_7 \sim C_{14}$ アラルキルからなる群から選択される部分を表し、
 X は、1～5の数値を表す。〕

で示されるブロック剤と反応させる工程

を含む方法によって得られた、

少なくとも4のブロック・イソシアネート官能価を有する、ブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物に関する。

【0010】

10

別の実施態様において、本発明は、A) a) 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートから製造された、

b) 少なくとも2.5のイソシアネート官能価を有し、

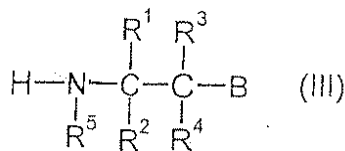
c) イソシアヌレート基を含有する、

ポリイソシアネート付加生成物を、ビウレット化剤と反応させてビウレット基を該ポリイソシアネートに組み込む工程と、

B) 該ビウレット含有ポリイソシアネートを、式：

【0011】

【化2】



20

【0012】

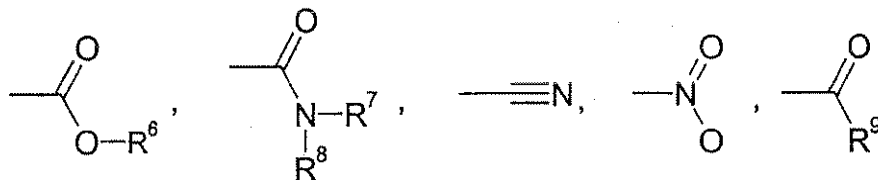
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルおよび $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

B は、以下の構造式：

【0013】

【化3】



【0014】

〔式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分である。〕

のいずれかで示される基である。〕

で示されるブロック剤と反応させる工程

を含む方法によって得られた、

少なくとも4のブロック・イソシアネート官能価を有する、ブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明のブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物を使用して製造され

40

50

た被覆物は、他のブロック剤から製造された同様の生成物に比べて、低い硬化温度における増加したゲル含量により示されるような改善された硬化を示す。さらに、本発明の組成物を使用して製造された被覆物は、改善された耐スクラッチ性および表面損傷抵抗を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のポリイソシアネートを製造するための適当な出発ポリイソシアネートは、

a) 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート、好適には脂肪族ジイソシアネート、より好適には1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートから製造された;

b) 少なくとも2.5、好適には少なくとも2.8、より好適には少なくとも3.0のイソシアネート官能価を有し;

c) イソシアヌレート基を含有する、
ポリイソシアネート付加生成物である。

【0017】

該出発ポリイソシアネート付加生成物は、好適には10~25重量%、より好適には12~25重量%、最も好適には15~25重量%のNCO含量を有し; および好適には8、より好適には7、最も好適には6の官能価の上限を有する。該ポリイソシアネート付加生成物を製造するための出発物質は、好適には少なくとも70重量%、より好適には少なくとも80重量%、最も好適には少なくとも90重量%の脂肪族ジイソシアネート、最も好適には1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含有する。

【0018】

出発イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート付加生成物は、既知であり、米国特許4,324,879(参照により本明細書に組み込まれる)の教示にしたがって製造することができる。本発明において、これらの付加生成物は、一般に、出発物質として好適である。このようなイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート付加生成物の有用例は、脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートから形成された三量体である。脂肪族ジイソシアネートの三量体、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体(これは商品名Desmodur N3390のもとBayer Polymers LLCから市販されている)が最も好適である。

【0019】

実質的に任意の脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートを、出発ポリイソシアネート付加生成物を形成するために使用することができる。有用なジイソシアネートとしては、限定されないが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス-シクロヘキシルジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(「イソホロンジイソシアネート」)などが挙げられる。

【0020】

本発明のビウレット基含有ポリイソシアネートを製造するため、出発ポリイソシアネート付加生成物を、当該分野において既知のタイプのビウレット化剤の存在下に反応させる。このようなビウレット化剤としては、水、第二級モノアミンおよび第三級アルコールが挙げられる。ビウレット化剤として水を使用することは、米国特許3,124,605および同3,903,127に記載されている(これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる)。

【0021】

第二級モノアミンを使用するビウレット化イソシアネートの製造は、米国特許4,220,749に記載されている(この開示は参照により本明細書に組み込まれる)。一般に、第二級アミンは、一般式: $(R_1)(R_2)NH$ [式中、 R_1 および R_2 は、同一または異なって、1~20個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基を表す。] で示されるものである。特に有用な第二級モノアミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ビス-(2-エチルヘキシル)アミンが挙げられる。イソシアネートおよびアミンは、アミンに対するイソシアネートの当量比約4:1~約14:1にて反応して、該ポリイソシアネートにビウレット基が組み込まれる。該反応は、約0~140、好適に

は 60 ~ 160 、より好適には 70 ~ 140 の温度にて行う。

【0022】

最後に、第三級アルコールおよび第三級アルコールと水の混合物を使用することは、カナダ国出願公開2,211,025に記載されている(この開示は参照により本明細書に組み込まれる)。

【0023】

得られたビウレット基含有ポリイソシアネートは、少なくとも4、好適には少なくとも4.5、より好適には少なくとも4.8のイソシアネート官能価と、ポリイソシアネートの重量に基づいて、約8 ~ 約24重量%、好適には約10 ~ 約22重量%、より好適には約10 ~ 約20重量%のNCO含量を有する。得られたポリイソシアネートは、好適には10、より好適には8、最も好適には7の最大官能価を有する。生成物は、使用に際して適当に溶媒中に希釈することができる。

10

【0024】

生成物の分子量は、ポリスチレンを標準として使用するGPCにより算出される。得られたビウレット基含有ポリイソシアネートは、約500 ~ 約10,000、好適には約500 ~ 約5,000、最も好適には約500 ~ 約3,000の数平均分子量を有する。

【0025】

本発明の方法を使用して、ビウレット基含有ポリイソシアネートを、連続式またはバッチ式のいずれかで製造することができる。

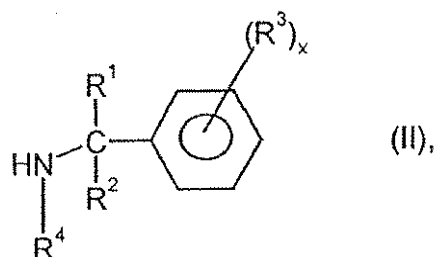
【0026】

20

次いで、該方法により得られた生成物は、ブロック剤でブロックされる。第一の実施態様において、ブロック剤は、式：

【0027】

【化4】



30

【0028】

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、 R^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよび $C_7 \sim C_{14}$ アラルキルからなる群から選択される部分を表し、 X は、1 ~ 5の数値を表す。]

で示される化合物である。好適には、非対称置換第二級アミン(すなわち、二つの異なる置換基を有する第二級アミン)である。N-ベンジル-tert-ブチルアミンは、最も好適な化合物である。

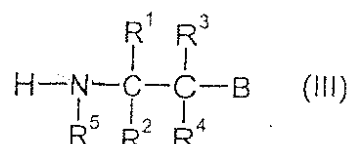
40

【0029】

第二の実施態様において、ブロック剤は、式：

【0030】

【化5】



50

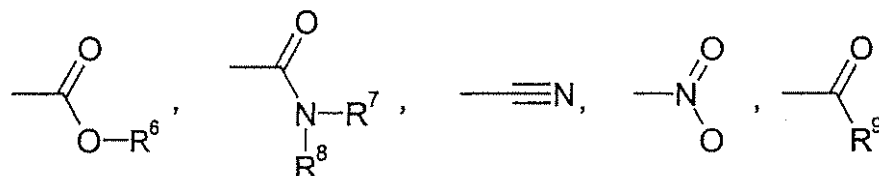
【 0 0 3 1 】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、 R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルおよび $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

Bは、以下の構造式：

【 0 0 3 2 】

【化6】



10

【 0 0 3 3 】

〔式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、 R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分である。〕

のいずれかで示される基である。〕

20

で示される化合物である。該式(III)で示されるブロック剤は、例えば、Organikum、第19版、Deutscher Verlag der Wissenschaften、ライプチヒ、1993年、523～525頁に記載されるような、例えば、化合物上の第一級アミンと、活性炭素-炭素二重結合との反応によって製造できる。この反応において、第一級アミンは、選択的に炭素-炭素二重結合と反応して、第二級の非対称アミンを得る。立体障害第一級アルキルアミン、例えば、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、任意にアルキル置換されたシクロヘキシルアミン、イソ-プロピルアミン、シクロプロピルアミン、ペンチル-、ヘキシル-、ヘプチル-、オクチル-およびノニルアミンの分枝状または環状異性体、またはベンジルアミン、および活性炭素-炭素二重結合を有する化合物、例えば、、-不飽和カルボン酸エステル、、-不飽和N,N-カルボン酸ジアルキルアミド、ニトロアルケン、アルデヒドおよびケトンなど、の上記した反応生成物として解釈され得る物質は、式(III)で示されるブロック剤として好適に使用される。アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸のアルキルエステル(例えば、メチルメタクリレート、イソノルボルニルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソノルボルニルアクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、クロトン酸メチルエステル、クロトン酸エチルエステル、クロトン酸プロピルエステルなど)への第一級アミンの付加生成物として解釈される物質は、特に好適に使用される。

30

40

【 0 0 3 4 】

アクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルまたはtert-ブチルエステルへのtert-ブチルアミン、イソプロピルアミンまたはシクロヘキシルアミンの付加生成物である物質が好適に使用される。メチルアクリレートへのtert-ブチルアミンの付加生成物、メチルメタクリレートへのtert-ブチルアミンの付加生成物、またはtert-ブチルアクリレートへのtert-ブチルアミンの付加生成物のいずれかである物質が特に好適に使用される。

【 0 0 3 5 】

式(III)で示されるブロック剤の製造は、適当な(好適には極性の)溶媒中で行うことができる。所望の生成物を、必要に応じて、蒸留または抽出によって溶媒および/または副

50

生成物から分離することができ、次いで、ポリイソシアネートと反応させることができる。しかしながら、適当なラッカー溶媒中で反応を行うこともでき、そして得られた反応混合物をブロック・ポリイソシアネートの製造に直接使用することもできる。もちろん、上記以外の経路、例えば、式(III)で示されるエチルエステルのメチルエステルへのエステル交換反応によって製造された式(III)で示されるブロック剤も使用することができる。

【0036】

一般に、ポリイソシアネート付加生成物とブロック剤との間の反応は、120 未満の温度、好適には40 ~ 80 の温度で行う。既知の触媒を、わずかな発熱反応を維持するために添加する。反応は、触媒添加後、約2時間~約6時間行う。理想的には、材料の比率は、各イソシアネート当量に対してブロック剤1当量となるだろう。実際の比率は、イソシアネート1当量当たりブロック剤1 ± 0.05当量である。

10

【0037】

本発明の生成物は、被覆組成物(特に自動車の被覆物)における硬化剤として特に適当である。本発明の被覆組成物は、通常、イソシアネート反応性オリゴマーもしくはポリマーまたは分散ゲル化ポリマーを含んでなる成膜結合剤と、上記ブロック・ビウレット基含有ポリイソシアネート硬化剤を含有する。

【0038】

上記のように、被覆組成物は、自動車の塗り換えおよび仕上げにおけるクリアコートとしての使用に特に適しているが、従来の顔料で着色することもでき、モノコートとして、またはベースコートとして、あるいはプライマーまたはシーラーなどのアンダーコートとしてさえも使用することができる。これらの被覆物は、非自動車用途(例えば、工業用途および建築用途)にも使用することができる。

20

【0039】

本発明のブロック・イソシアネートから製造された被覆物は、他のブロック剤から製造された同様の生成物に比べて、低い硬化温度における増加したゲル含量により示されるような改善された硬化を示すことも見出された。さらに、本発明のブロック・イソシアネート由来の被覆物は、改善された耐スクラッチ性および表面損傷抵抗を示す。

【実施例】

【0040】

以下の実施例において、全ての部およびパーセントは、他に示さない限り重量基準である。以下の材料を使用した。

30

【0041】

(DESMO870)

Desmophen A 870 BA : n-ブチルアセテート中の固形分70%のヒドロキシル官能性ポリアクリレート ; OH価97、23 での粘度3500 mPa・s、当量576 ; Bayer MaterialScience LLCから入手可能。

(DESMO2388)

Desmophen LS2388 : n-ブチルアセテート中の固形分80%のヒドロキシル官能性ポリエステル ; OH価約125、23 での粘度3500 mPa・s、当量約447 ; Bayer MaterialScience LLCから入手可能。

40

(Bay OL)

Baysilone OL-17 : PMA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)中の10%のポリエーテル変性メチルポリシロキサン ; Borchersから入手可能(流動調節剤として販売)。

(T-12)

Dabco T-12 : n-ブチルアセテート中の10%のジブチルスズジラウレート ; Air Productsから入手可能。

(T-928)

Tinuvin 928 : n-ブチルアセテート中の20%のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾー

50

ルに基づくUV吸収剤；Ciba Specialty Chemicalsから入手可能。

(CGL)

CGL-052L2；Ciba Specialty Chemicalsからのヒドロキシル官能性トリアジンに基づくヒンダードアミン光吸収剤。

(T-400)

Tinuvin 400：15%のメトキシプロパノールを溶媒として含有するヒドロキシフェニルトリアジン系UV吸収剤；Ciba Specialty Chemicalsから入手可能。

(n-BA/PMA/EEP)

n-ブチルアセテート、PMアセテート(CAS#108-65-6、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとしても既知)およびEastmanからのEktapro EEP(CAS#763-69-9、エチル3-エトキシプロピオネートとしても既知)の4：5：6のブレンド。

【0042】

(ポリイソシアネート溶液A)

攪拌機、窒素吸入口、熱電対およびヒーターを備えた500mlの丸底フラスコ中に、200部(1.08当量)のDesmodur TP LS 2294ポリイソシアネート(100%固体でのNCO含量23%および25での粘度1000cpsを有する、ヘキサンジイソシアネートに基づく三量体化イソシアネート；Bayer MaterialScience LLCから入手可能)、50部のブチルアセテート、0.10部のジブチルホスフェート触媒および1.43部(0.08当量)の水を添加し、均質になるまで混合した。反応物を140に加熱し、その温度に8時間保持した。加熱時間の終了後、反応物を室温に冷却した。イソシアネート含量は、15.28%NCO(理論上14.22%)であった。25での粘度は、603cpsであった。官能価は、一分子当たり約5のイソシアネートであった。

【0043】

(ブロックト・イソ1：比較例)

攪拌機、窒素吸入口、熱電対、ヒーターおよび添加漏斗を備えた1lの丸底フラスコ中に、350.0部(1.80当量)のDesmodur N 3300(NCO含量約22重量%および25での粘度2500mPa・sを有する、溶媒非含有ヘキサンジイソシアネート三量体；Bayer MaterialScience LLCから入手可能)および212.4部のブチルアセテートを充填した。フラスコの内容物の攪拌を開始し、滴下漏斗に287.3部(1.80当量)の3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネートを充填した。3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネート(BAMP)を、60分間に亘って反応フラスコ中にゆっくりと滴下した。反応物の温度は、発熱反応に起因して上昇した。添加期間中、温度を60未満に維持した。全ての3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネートを添加した後、加熱マントルを作動させ、温度を60に維持した。60で1～2時間後、遊離イソシアネートは、IRによって検出されなかった。この時点で加熱を停止し、内容物を冷却した。最終生成物の25での粘度は、841cpsであった。密度は、8.826lbs/galであった。算出された当量は、471g/当量であった。

【0044】

(ブロックト・イソ2)

攪拌機、窒素吸入口、熱電対、ヒーターおよび添加漏斗を備えた1lの丸底フラスコ中に、483.64部(1.56当量)のポリイソシアネート溶液Aおよび112.27部のブチルアセテートを充填した。フラスコの内容物の攪拌を開始し、滴下漏斗に150.0部(0.92当量)の3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネートを充填した。3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネート(BAMP)を、60分間に亘って反応フラスコ中にゆっくりと滴下した。反応物の温度は、発熱反応に起因して上昇した。添加期間中、温度を60未満に維持した。全ての3-tert-ブチルアミノメチルプロピオネートを添加した後、加熱マントルを作動させ、温度を60に維持した。60で1～2時間後、遊離イソシアネートは、IRによって検出されなかった。この時点で加熱を停止し、内容物を冷却した。最終生成物の25での粘度は、1,722cpsであった。密度は、8.91lbs/galであった。算出された当量は、512g/当量であった。

【 0 0 4 5 】

(ブロクト・イソ 3 : 比較例)

攪拌機、窒素吸入口、熱電対、ヒーターおよび添加漏斗を備えた 1 l の丸底フラスコ中に、177.04部(0.91当量)のDesmodur N 3300、29.91部のPMアセテートおよび65.53部のキシレンを充填した。フラスコの内容物の攪拌を開始し、滴下漏斗に115.0部(0.92当量)のt-ブチルベンジルアミンを充填した。t-ブチルベンジルアミン(BEBA)を、30分間に亘って反応フラスコ中にゆっくりと滴下した。反応物の温度は、発熱反応に起因して上昇した。添加期間中、温度を60℃未満に維持した。全てのt-ブチルベンジルアミンを添加した後、加熱マントルを作動させ、温度を60℃に維持した。60℃で1~2時間後、遊離イソシアネートは、IRによって検出されなかった。この時点で加熱を停止し、46.73部の2-ブタノールをフラスコに添加し、そして内容物を冷却した。最終生成物の25℃での粘度は、883cpsであった。密度は、8.91bs/galであった。算出された当量は、512g/当量であった。

10

【 0 0 4 6 】

(ブロクト・イソ 4)

攪拌機、窒素吸入口、熱電対、ヒーターおよび添加漏斗を備えた 1 l の丸底フラスコ中に、255.08部(0.91当量)のポリイソシアネート溶液 A および 19.8 部のブチルアセテートを充填した。フラスコの内容物の攪拌を開始し、滴下漏斗に 150.0 部(0.92当量)のt-ブチルベンジルアミンを充填した。t-ブチルベンジルアミン(BEBA)を、30分間に亘って反応フラスコ中にゆっくりと滴下した。反応物の温度は、発熱反応に起因して上昇した。添加期間中、温度を60℃未満に維持した。全てのt-ブチルベンジルアミンを添加した後、加熱マントルを作動させ、温度を60℃に維持した。60℃で1~2時間後、遊離イソシアネートは、IRによって検出されなかった。この時点で加熱を停止し、2-ブタノール(47.21g)をフラスコに添加し、そして内容物を冷却した。最終生成物の25℃での粘度は、7,220cpsであった。密度は、8.61bs/galであった。算出された当量は、519g/当量であった。

20

【 0 0 4 7 】

以下の表 1 は、試験した被覆組成物を記載し、表 2 は、試験結果を記載する。組成物を、Binks 95型サイホンガンを使用して塗布して、約 4 ミルの湿フィルムを作製した。15分間のフラッシング後、パネルを、それらの所望の温度範囲にしたがって硬化した。

30

【 0 0 4 8 】

以下の試験を行った。

(振り子硬度)

ケーニッヒ型Erichsen Model 299-300を用いて 3 " × 6 " のガラスパネル上の約 2 ミル DFT のクリアコートについて測定した。

(ゲル含量)

約 1 インチ平方の遊離したフィルムを、予め重量測定した 100 メッシュのステンレススチールネットスクリーン上に置き、再度重量測定し、その後、加熱したガラスフラスコ中に置き、アセトンと共に 60℃で7時間還流した。該スクリーンをアセトンから除き、アセトンですすぎ、40℃で16時間乾燥後、再度重量測定した。次いで、遊離したフィルムのもとの重量と還流後の重量の差を使用して、ゲル含量を決定した。

40

(引張強さ)

ASTM D-2370(グリップ間隔 2 "、クロスヘッド速度 1 インチ/分、6 " × 0.5 " カuttingダイ)にしたがって測定した。伸び計を使用せず、破過点における伸びを測定した。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

処方(成分の列の全ての数値は重量部)

原料	被覆剤 1	被覆剤 2	被覆剤 3	被覆剤 4
Desmo870	167.38	146.67	167.06	151.03
Desmo2388	111.39	92.94	111.18	95.70
Bay OL	4.21	4.18	4.23	4.15
T-12	20.31	18.16	20.43	18.84
Tinuvin 928	20.31	18.16	20.43	18.84
CGL-052L2	6.77	6.05	6.18	6.28
Tinuvin 400	4.78	4.27	4.81	4.43
n-BA/PMA/EEP	240.02	297.65	222.10	272.07
ブロックト・イソ 1	266.69			
ブロックト・イソ 2		248.30		
ブロックト・イソ 3			289.56	
ブロックト・イソ 4				259.47

10

【0050】

【表 2】

フィルム試験結果

系	振り子硬度(s)	ゲル含量(%)	引張強さ(psi)
被覆剤 1	137	94.43	2534
被覆剤 2	245	94.45	3170
被覆剤 3	69	93.6	2293
被覆剤 4	87	93.81	3536

20

【0051】

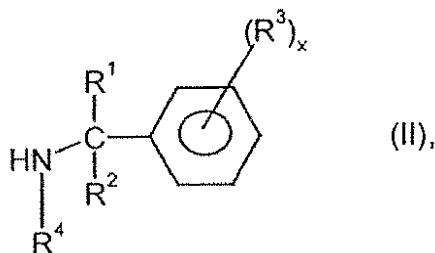
本発明の好適な実施態様は、以下の通りである。

- (1) A) a) 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートから製造された、
b) 少なくとも 2.5 のイソシアネート官能価を有し、
c) イソシアヌレート基を含有する、
ポリイソシアネート付加生成物を、ビウレット化剤と反応させてビウレット基を該ポリイソシアネートに組み込む工程と、
B) 該ビウレット含有ポリイソシアネートを、式：

30

【0052】

【化 7】



40

【0053】

〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一または異なって、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、
 R^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ シクロアルキルおよび $C_7 \sim C_{14}$ アラルキルからなる群から選択される部分を表し、
 X は、1 ~ 5 の数値を表す。〕

50

で示されるブロック剤と反応させる工程

を含む方法によって得られた、

少なくとも4のブロックト・イソシアネート官能価を有する、ブロックト・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物。

〔2〕上記付加生成物は、少なくとも2.8のイソシアネート官能価を有する、上記第〔1〕項に記載の組成物。

〔3〕上記付加生成物は、少なくとも3.0および8以下のイソシアネート官能価を有する、上記第〔2〕項に記載の組成物。

〔4〕上記成分A) a)は、脂肪族ジイソシアネートである、上記第〔1〕項に記載の組成物。

〔5〕上記ビウレット化剤は、水、第二級アミンおよび第三級アルコールからなる群から選択される、上記第〔1〕項に記載の組成物。

〔6〕A) a)脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートから製造された、

b)少なくとも2.5のイソシアネート官能価を有し、

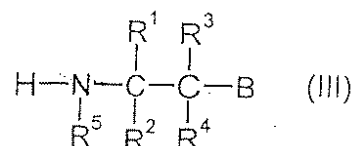
c)イソシアヌレート基を含有する、

ポリイソシアネート付加生成物を、ビウレット化剤と反応させてビウレット基を該ポリイソシアネートに組み込む工程と、

B)該ビウレット含有ポリイソシアネートを、式：

【0054】

【化8】



【0055】

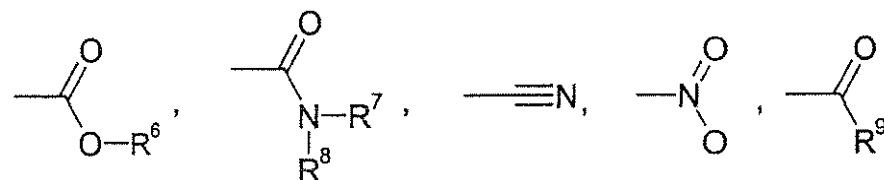
〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一または異なって、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

Bは、以下の構造式：

【0056】

【化9】



【0057】

〔式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分を表し、

R^9 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルおよび $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ シクロアルキルからなる群から選択される部分である。）

のいずれかで示される基である。）

で示されるブロック剤と反応させる工程

を含む方法によって得られた、

少なくとも4のブロックト・イソシアネート官能価を有する、ブロックト・ビウレット基含有ポリイソシアネート組成物。

〔7〕上記付加生成物は、少なくとも2.8のイソシアネート官能価を有する、上記第〔

10

20

30

40

50

6) 項に記載の組成物。

〔8〕上記付加生成物は、少なくとも3.0および8以下のイソシアネート官能価を有する、上記第〔7〕項に記載の組成物。

〔9〕上記成分A)a)は、脂肪族ジイソシアネートである、上記第〔7〕項に記載の組成物。

〔10〕上記ビウレット化剤は、水、第二級アミンおよび第三級アルコールからなる群から選択される、上記第〔7〕項に記載の組成物。

〔11〕上記第〔1〕項～第〔10〕項のいずれかに記載の組成物から得られた被覆物。

〔12〕上記第〔11〕項に記載の被覆物によって被覆された基材。

フロントページの続き

- (72)発明者 ラニー・ディ・ベナム
アメリカ合衆国 1 5 0 7 1 - 9 4 9 5 ペンシルベニア州オークデイル、シェイディ・パーク・コート 9 0 6 番
- (72)発明者 カイリ・マーティン
アメリカ合衆国 1 5 0 1 7 - 1 0 9 7 ペンシルベニア州ブリッジビル、クラブビュー・ドライブ 7 0 9 8 番
- (72)発明者 リチャード・アール・ローズラー
アメリカ合衆国 1 5 0 9 0 - 7 5 8 3 ペンシルベニア州ウェックスフォード、ヒルクレスト・サークル 8 6 3 番
- (72)発明者 マイロン・ダブリュー・シャッフアー
アメリカ合衆国 2 6 0 4 7 - 9 7 6 9 ウェストバージニア州ニュー・カンバーランド、ボックス 4 9 4、ロード・ナンバー 1
- (72)発明者 マイケル・ケイ・ジェフリーズ
アメリカ合衆国 2 6 0 3 7 - 1 1 0 6 ウェストバージニア州フォランズビー、ウォーカー・ロード 2 0 6 番

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 3 / 2 5 0 4 0 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 8 0

C 0 9 D 1 7 5 / 0 0

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4