

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4612155号  
(P4612155)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 18/79 (2006.01)** CO8G 18/79 W  
**CO9D 175/04 (2006.01)** CO9D 175/04

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-180034 (P2000-180034)	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成12年6月15日 (2000.6.15)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2001-26626 (P2001-26626A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成13年1月30日 (2001.1.30)		ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
審査請求日	平成19年5月31日 (2007.5.31)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	19927411-8	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成11年6月16日 (1999.6.16)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100068526
			弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100062144
			弁理士 青山 葆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非極性溶媒に良好な溶解性を有する耐光堅牢性ポリイソシアネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートから製造され;

- a) 少なくとも 2.0 の平均イソシアネート官能価、
  - b) 4.0 ~ 28.0 重量%のイソシアネート基の含有量 (NCO; 分子量 = 42 とし て算出)、および
  - c) 2.0 ~ 37.5 重量%の、最高 36 個の炭素原子を有するアルコキシ基の含有量、
- を有する;

ポリイソシアネート混合物であって、

アルコキシ基が、アロファネート基または必要によりウレタン基の構成成分であり、但し、アルコキシ基の > 50 モル%が、少なくとも 2 種類のジイソシアネートからそれぞれ製造される少なくとも 2 種類のポリイソシアネート分子に結合しているアロファネート基の構成成分であることを条件とする、ポリイソシアネート混合物であり、

A) 2.0 ~ 5.0 の平均 NCO 官能価、8.0 ~ 27.0 重量%の脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基の含有量 (NCO; 分子量 = 42 として算出)、および 1 重量%未満のモノマージイソシアネートの含有量、を有するポリイソシアネート成分であって、少なくとも 2 種類のジイソシアネート分子から構成され、モノマー性脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートを変性してウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアジント

リオン基を組み込むことによって製造されるポリイソシアネートから選択されるポリイソシアネート成分；および

B) 最高36個の炭素原子を有する(シクロ)脂肪族アルコール；をNCO/OH反応によって形成されるウレタン基の>50%がアロファネート基に変換されるように、1.9:1~80:1のNCO/OH当量比において反応させることによって得られることを特徴とする、

ポリイソシアネート混合物。

【請求項2】

該ポリイソシアネート分子が、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を有する、請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

10

【請求項3】

アルコキシ基の少なくとも80モル%がアロファネート基の構成成分である、請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項4】

アルコキシ基の少なくとも80モル%がアロファネート基の構成成分である、請求項2に記載のポリイソシアネート混合物。

【請求項5】

a) 少なくとも2.0の平均イソシアネート官能価、

b) 4.0~28.0重量%のイソシアネート基の含有量(NCO；分子量=42として算出)、および

20

c) 2.0~37.5重量%の、最高36個の炭素原子を有するアルコキシ基の含有量、を有する；

ポリイソシアネート混合物の製造方法であって、該方法が、

A) 2.0~5.0の平均NCO官能価、8.0~27.0重量%の脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基の含有量(NCO；分子量=42として算出)、および1重量%未満のモノマーイソシアネートの含有量、を有するポリイソシアネート成分であって、少なくとも2種類のジイソシアネート分子から構成され、モノマー性脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートを変性してウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアジントリオン基を組み込むことによって製造されるポリイソシアネートから選択されるポリイソシアネート成分；および

30

B) 最高36個の炭素原子を有する(シクロ)脂肪族アルコール；をNCO/OH反応によって形成されるウレタン基の>50%がアロファネート基に変換されるように、1.9:1~80:1のNCO/OH当量比において反応させることを含んで成る方法。

【請求項6】

架橋剤としての請求項1に記載のポリイソシアネート混合物、およびイソシアネート反応性基を有するラッカー結合剤またはラッカー結合剤成分を含んで成る被覆組成物。

【請求項7】

架橋剤としての請求項1に記載のポリイソシアネート混合物、およびヒドロキシ官能性ラッカー結合剤またはラッカー結合剤成分を含んで成る2成分ポリウレタン被覆組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非極性溶媒に溶解性のポリイソシアネート混合物、その製造方法、ならびに、非極性溶媒に高稀釈性のポリウレタンプラスチックの製造のための出発成分、特に、イソシアネート反応性基を有するラッカー結合剤および/または結合剤成分の架橋剤としての使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

脂肪族性または脂環式性結合イソシアネート基を有するポリイソシアネートは、自動車塗料または建設分野のような多くの分野において、高品質の非黄変2成分(2K)ポリウレタン(PU)被覆組成物(coating compositions)として使用することができる。それらの比較的高い粘性により、これらの(いわゆる耐光堅牢性)ラッカーポリイソシアネートは一般に、溶媒に希釈した形態で使用される。

#### 【0003】

ラッカーおよび塗料からの毒物学的または環境的に問題のある溶媒の放出を減少させることが要請される故に、代替製品、例えば、ミネラルスピリットまたはターペンタインのような、非極性の環境的適合性溶媒によって、これらの溶媒を置き換える努力が最近なされている。それらが既知の脂肪族または脂環式ポリイソシアネート架橋剤と十分に相溶性でない故に、これらの非極性溶媒で2K PU被覆組成物を希釈することがこれまでのところ可能でない。

10

#### 【0004】

ビウレット、イソシアヌレートおよび/またはウレトジオン基を有する脂肪族または脂環式ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)および/または4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンのような商業的に入手可能なジイソシアネートから製造され、耐光堅牢性ポリウレタン塗料の製造に特に重要であり、それらは全て非極性溶媒に僅かに溶解性であるにすぎない。

#### 【0005】

これに対して、アロファネート変性ポリイソシアヌレートは、非極性溶媒にかなり高い溶解性を有する。これらのポリイソシアヌレートは、EP-A 238013号、EP-A 496208号、EP-A 524500号、EP-A 524501号、EP-A 566037号、US 4789705号、US 5086175号、US 5258482号、US 5290902号、US 5380792号、JP 04036218A号、JP 04130124A号、JP 04130171A号、JP 61072013A号、またはJP 9012660A号によって、三量化触媒の存在下において脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートを線状または分岐脂肪族または脂環式モノアルコールまたはジオールと反応させることによって得られる。しかし、そのようなアロファネート三量体をモノマージイソシアネートから製造する場合に、予測できない潜伏期後に、反応が発熱性になる。回分法を使用する場合に、反応の結果として発生する熱を放散させる必要があり、これは必ずしも容易ではない。さらに、特にモノアルコールに基づく、前記公表物に記載されているアロファネート変性ポリイソシアヌレートは、対応する未変性ポリイソシアヌレートより顕著に低い耐溶媒性および耐薬品性を有する塗料を生じる。

20

30

#### 【0006】

例えば、EP-A 807623号に開示されている純粋アロファネートポリイソシアネートまたはいわゆるヘテロアロファネートも、非極性溶媒に良好な溶解性を有する。しかし、これらの製品も、わずかな抵抗特性を有する塗料を与え、従って、高品質の被覆組成物の架橋成分として十分に適してはいない。ジ-またはポリイソシアネートおよび長鎖モノアルコールまたはダイマージオールから製造されるウレタンに関しても、それらが炭化水素と良好な相溶性を示すことがUS 5086175号、JP 04132782A号、JP 04230651A号、およびJP 07268059A号によって開示されているにもかかわらず、同様のことが言える。

40

#### 【0007】

親油性残基を有する特殊ジイソシアネートのトリマー、例えば、脂環式環に結合した長鎖脂肪族残基を有する脂環式ジイソシアネート(EP-A 818485号)、分岐した線状脂肪族ジイソシアネート(DE-A 3151855号)、または11~20個の炭素原子を有する飽和脂肪族または脂環式ジイソシアネート(JP 03244623A)も、非極性溶媒で希釈できるポリイソシアネート架橋剤として提案されている。しかし、これらの特殊ジイソシアネートは大きい工業的規模で製造することができず、従って、コストが高い。

50

## 【0008】

DE-A3613064号、US3304286号、およびJP02302479A号は、ポリイソシアネートおよびポリオールから製造され、非極性溶媒に容易溶解性のイソシアネート官能性プレポリマーを開示している。これらの製品は、低含有量の遊離イソシアネート基および低い官能価を有するにすぎないことが多い。従って、それらは、2KPU系の架橋成分としてはあまり適していないが、湿分硬化一成分系における単一結合剤として使用するの好ましい。

## 【0009】

非極性溶媒に良好な溶解性を示し、全ての特性条件を満たし、即ち、特に、耐溶媒性および耐薬品性の高架橋被覆を与え、簡単で低コストな方法で得ることができる、耐光堅牢性ポリイソシアネートは知られていない。

10

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、先行技術の欠点を有さない、脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基を有する新規ポリイソシアネート混合物を提供することである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

この目的は、それらの製造方法と一緒に下記に詳細に説明される本発明のポリイソシアネート混合物によって達成される。アロファネート化条件において低モノマー含有量を有する脂肪族および/または脂環式ポリイソシアネートをアルコールと反応させることによって、低温においてさえ非極性溶媒に容易溶解性の、ヒドロキシ官能性ラッカー結合剤との組み合わせにおいて優れた抵抗特性を特徴とする被覆を与える高官能性ポリイソシアネート混合物を製造し得る、という驚くべき観察に本発明のポリイソシアネート混合物は基づいている。

20

## 【0012】

アロファネート基を有するポリイソシアネートの製造に関係するいくつかの公表物、例えば、EP-A000194号、EP-A303150号、およびEP-A682012号は、多くの好適な出発ポリイソシアネートに包含されるものとして、HDIまたはIPDIの三量化生成物のような、>2の官能価を有するポリイソシアネートについて一般的に記載しているが、アロファネート化条件における低モノマー含有量を有するポリイソシアネートとアルコールとの反応生成物が、非極性溶媒において特に良好な溶解特性を有することを、前記公表物は示唆も提案もしていない。

30

## 【0013】

本発明は、脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートから製造され；

- a) 少なくとも2.0の平均イソシアネート官能価、
- b) 4.0~28.0重量%のイソシアネート基の含有量(NCO;分子量=42として算出)、および
- c) 2.0~37.5重量%の、最高36個の炭素原子を有するアルコキシ基の含有量、を有する；ポリイソシアネート混合物であって、アルコキシ基が、アロファネート基または必要によりウレタン基の構成成分であり、但し、アルコキシ基の>50モル%が、少なくとも2種類のジイソシアネートからそれぞれ製造される少なくとも2種類のポリイソシアネート分子に結合しているアロファネート基の構成成分であることを条件とする、ポリイソシアネート混合物に関する。

40

## 【0014】

本発明はさらに、

- A) 2.0~5.0の平均NCO官能価、8.0~27.0重量%の脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基の含有量(NCO;分子量=42として算出)、および1重量%未満のモノマージイソシアネート含有量、を有するポリイソシアネート成分；および
- B) 最高36個の炭素原子を有する(環状)脂肪族アルコール；をNCO/OH反応に

50

よって形成されるウレタン基の > 50% がアロファネート基に変換されるように、1.9 : 1 ~ 80 : 1 の NCO / OH 当量比で反応させることによって、これらのポリイソシアネート混合物を製造する方法にも関する。

【0015】

本発明はさらに、非極性溶媒で高度に稀釈されているかまたは稀釈することができ、ならびに、これらのポリイソシアネート混合物およびイソシアネート反応性基を要すれば有するラッカー結合剤または結合剤成分を含有する、被覆組成物にも関する。

【0016】

ポリイソシアネート成分 A ) は、2.0 ~ 5.0、好ましくは 2.3 ~ 4.5 の平均 NCO 官能価； 8.0 ~ 27.0 重量%、好ましくは 14.0 ~ 24.0 重量% のイソシアネート基含有量； および 1.0 重量% 未満、好ましくは 0.5 重量% 未満、より好ましくは 0.0001 ~ 0.5 重量% のモノマージイソシアネート含有量を有する。成分 A ) は脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基を有する 1 種類またはそれ以上の有機ポリイソシアネートを含有する。

10

【0017】

ポリイソシアネート成分 A ) は、少なくとも 2 種類のジイソシアネート分子から構成され、モノマー性脂肪族および/または脂環式ジイソシアネートを変性してウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ビウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアジントリオン基を組み込むことによって製造される、好ましいポリイソシアネートから選択される。それらの製造が、例えば、J. Prakt. Chem.336(1994)185-200、DE - A 1 6 7 0 6 6 6 号、DE - A 1 9 5 4 0 9 3 号、DE - A 2 4 5 2 5 3 2 号、DE - A 3 7 0 0 2 0 9 号、および DE - A 3 9 0 0 0 5 3 号、または EP - A 3 3 6 2 0 5 号、EP - A 3 3 9 3 9 6 号、および EP - A 7 9 8 2 9 9 号に開示されている。

20

【0018】

ポリイソシアネート A ) を製造するのに好適なジイソシアネートは、140 ~ 400 の分子量を有し、脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基を有するジイソシアネートである。そのようなジイソシアネートの例は、1,4 - ジイソシアナトブタン、1,6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI)、2 - メチル - 1,5 - ジイソシアナトペンタン、1,5 - ジイソシアナト - 2,2 - ジメチルペンタン、2,2,4 - または 2,4,4 - トリメチル - 1,6 - ジイソシアナトヘキサン、1,10 - ジイソシアナトデカン、2,4 - または 2,6 - ジイソシアナト - 1 - メチルシクロヘキサン、1,3 - および 1,4 - ジイソシアナトヘキサン、1,3 - および 1,4 - ビス (イソシアナトメチル) - 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 (イソホロンジイソシアネートまたは IPDI)、4,4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス (イソシアナト - メチル) ノルボルナン、およびそれらの混合物である。

30

【0019】

好ましい出発成分 A ) は、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を有し、HDI、IPDI、および/または 4,4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンから製造されるポリイソシアネート混合物である。

40

【0020】

成分 B ) は、飽和または不飽和の直鎖または分岐鎖アルコールから選択される。そのようなアルコールの例は、1 ~ 36 個、好ましくは 1 ~ 23 個の炭素原子を有するモノアルコール、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブタノール、n - ペンタノール、2 - ヒドロキシペンタン、3 - ヒドロキシペンタン、メチルブチルアルコール異性体、ジメチルプロピルアルコール異性体、n - ヘキサノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、n - ノナノール、2 - エチルヘキサノール、トリメチルヘキサノール、n - デカノール、n - ウンデカノール、n - ドデカノール (ラウリルアルコール)、n - テトラデカノール、n - ペンタデカノール、n - ヘキサデカノール、n - ヘプタデカノール、n - オクタデカノール (ステ

50

アリルアルコール)、2,6,8-トリメチルノナノール、2-t-ブチルシクロヘキサノール、4-シクロヘキシル-1-ブタノール、およびHenkel AGによってLorolの商品名で市販されている直鎖または分岐鎖第一級アルコールである。

【0021】

さらに、 $n \sim 36$ 個、好ましくは $n \sim 23$ 個( $n$  = アルコールのOH官能価)の炭素原子を有するジアルコールおよび/または高官能価アルコール、例えば、1,2-エタンジオール、1,2-および1,3-プロパンジオール、1,2-および1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスシクロヘキサノール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、およびウンデカンジオール;高分子量ジオール、例えば、1,12-オクタデカンジオール;および高官能価アルコール、例えば、1,2,3-プロパントリオール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリメチロールプロパン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、および1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートも、成分B)として好適である。

10

【0022】

本発明にあまり好ましくない他の使用し得るアルコールB)は、ヒドロキシル基に加えて、イソシアネート基に対して非反応性の他の官能基、例えば、エステル基、エーテル基、および他のヘテロ原子、例えば、ハロゲン原子、珪素、または窒素を有するアルコールである。

20

【0023】

好ましい成分B)は、モノアルコールおよびこれらのモノアルコールとジアルコールおよび/または高官能価アルコールとの混合物である。

【0024】

本発明の方法は、NC/OH反応によって初めに形成されるウレタン基の $> 50$ モル%、好ましくは少なくとも $80$ モル%、より好ましくは少なくとも $90$ モル%がさらに反応してアロファネート基を形成するように、出発成分A)およびB)を、 $40 \sim 180$ 、好ましくは $50 \sim 150$ の温度において、 $1.9 : 1 \sim 80 : 1$ 、好ましくは $2 : 1 \sim 50 : 1$ のNC/OH当量比で反応させることによって行われる。

【0025】

アロファネート化反応は、好適な触媒、例えば、既知のアロファネート化触媒を要すれば使用することによって、促進することができる。触媒の例は、英国特許第994890号に開示されているような金属カルボキシレート、金属キレート、および第三級アミン;米国特許第3769318号に開示されているようなアルキル化剤;および、EP-A000194号に開示されているような強酸である。

30

【0026】

好適なアロファネート化触媒は、金属化合物、例えば、亜鉛化合物(例えば、亜鉛(II)ステアレート、亜鉛(II)n-オクタノエート、亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエート、亜鉛(II)ナフテネート、および亜鉛(II)アセチルアセトネート)、錫化合物(例えば、錫(II)n-オクタノエート、錫(II)2-エチル-1-ヘキサノエート、錫(II)ラウレート、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレエート、およびジオクチル錫ジアセテート)、アルミニウムトリ(エチルアセトアセテート)、鉄(III)クロリド、カリウムオクトエート、ピスマス、マグネシウム、コバルト、またはニッケルと強酸、例えば、トリフルオロ酢酸、硫酸、塩化水素、臭化水素、燐酸または過塩素酸との化合物、およびこれらの触媒の混合物である。

40

【0027】

本発明にあまり好ましくないが、使用し得る触媒は、アロファネート化反応だけを触媒するのではなく、イソシアネート基の三量化も触媒してイソシアヌレート構造を形成する化合物も包含する。これらの触媒の例が、例えば、EP-A649866号、第4頁、第7

50

行～第5頁、第15行に開示されている。

【0028】

本発明の方法に好ましい触媒は、亜鉛(II)化合物および/またはビスマス(III)化合物である。特に好ましい触媒は、亜鉛(II)n-オクタノエート、亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエート、亜鉛(II)ステアレート、および/またはビスマス(III)2-エチル-1-ヘキサノエートである。

【0029】

触媒は、反応物の全重量に基づいて0.001～5.0重量%、好ましくは0.005～1.0重量%の量で、本発明の方法に要すれば使用される。

【0030】

触媒は、どのような好ましい方法によっても反応混合物に添加することができる。例えば、実際の反応が開始する前に、任意の触媒を、ポリイソシアネート成分A)および/またはアルコール成分B)に組み込むことができる。ウレタン化反応の間の好ましい時点において、あるいは、2段階反応の場合は、ウレタン化の後、即ち、イソシアネートおよびヒドロキシル基のウレタン基への完全な変換に理論的に相当するNCO含有量に到達した際に、触媒を反応混合物に添加することもできる。ウレタン化反応において、初めに、ポリイソシアネート成分A)の1種類またはそれ以上の構成成分を、アルコールB)と反応させ、次に、ウレタン化の後、触媒をポリイソシアネート成分A)の残りの構成成分と一緒に添加することもできる。

【0031】

反応の進行を、例えば、NCO含有量の滴定によって、監視することができる。所望のNCO含有量に到達した際、即ち、反応混合物におけるアロファネート基/ウレタン基のモル比が>1:1、好ましくは少なくとも4:1、より好ましくは少なくとも9:1になった際に、反応を停止させる。反応が熱によってだけ制御される場合は、例えば、反応混合物を室温に冷却することによってこれを行うことができる。アロファネート化触媒を使用するのが好ましい場合は、好適な触媒毒、例えば、塩化ベンゾイルまたは二塩化イソフタロイルのような酸塩化物を添加することによって、反応を停止させることができる。しかし、そのような停止は、本発明の方法に不可欠ではない。

【0032】

本発明の方法において、得られるポリイソシアネート混合物が前記a)～c)に記載した条件を満たすように、出発成分の種類および量が前記パラメーターの範囲で選択され、ここで、a)平均NCO官能価が少なくとも2.0、好ましくは2.3～9.9、より好ましくは2.8～5.9であり；b)NCO含有量が、4.0～28.0重量%、好ましくは5.0～24.0重量%、より好ましくは8.0～21.0重量%；および、c)アルコキシ基の含有量が2.0～37.5重量%、好ましくは3.0～29.0重量%、より好ましくは4.0～20.0重量%であり、それにおいて、アルコキシ基がアロファネート基または必要によりウレタン基の構成成分であり、但し、アルコキシ基の>50モル%、好ましくは少なくとも80モル%、より好ましくは少なくとも90モル%が、少なくとも2種類のジイソシアネートからそれぞれ製造される少なくとも2種類のポリイソシアネート分子に結合しているアロファネート基の構成成分であることを条件とする。

【0033】

アルコキシ基の含有量は、下記式[1]によって求められる：

【式1】

$$\text{アルコキシ基の\%} = \frac{\text{アルコールB)の重量} \times 100}{\text{ポリイソシアネートA)の重量} + \text{アルコールB)の重量}} \quad [1]$$

10

20

30

40

## 【0034】

本発明の製品のNCO官能価は、下記式[2]によって出発成分の種類および官能価から算出することができる：

## 【式2】

$$F = \frac{\Sigma \text{NCO 当量} - \Sigma(1+x) \cdot \text{OH 当量}}{\Sigma \left( \frac{\text{NCO 当量}}{f_{\text{NCO}}} \right) + \Sigma \left( \frac{\text{OH 当量}}{f_{\text{OH}}} \right) - \Sigma(1+x) \cdot \text{OH 当量}} \quad [2]$$

10

## 【0035】

式中、 $1 > x > 0$ であり、 $x$ は、本発明の方法においてアロファネート基に変換されるウレタン基の割合を意味する。出発ポリイソシアネートA)の官能価 $f_{\text{NCO}}$ は、NCO含有量および分子量から算出することができ、分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または蒸気圧浸透によって求めることができる。 $f_{\text{OH}}$ は、使用されるアルコール中のOH基の数から求められ、混合物の場合は、混合物の個々のアルコール中のOH基の量および数から求められる。

## 【0036】

本発明の方法は、要すれば、イソシアネート基に対して不活性な好適な溶媒中で行うこともできる。溶媒の例は、既知のラッカー溶媒、例えば、酢酸エチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ミネラルスピリット、置換芳香族化合物(例えば、Solvent Naphtha, Solvesso, Shell sol, Isopar, Nappar、およびDiasolの商品名で商業的に入手し得る)、カルボン酸エステル(例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-エチレンカーボネート、および1,2-プロピレンカーボネート)、ラクトン(例えば、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、および $\epsilon$ -メチルカプロラクトン)、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルおよびブチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、およびそれらの混合物である。

## 【0037】

本発明の製品は、清澄な実質的に無色のポリイソシアネート混合物であり、これは、出発ポリイソシアネートA)と異なり、濁らずに非極性溶媒で稀釈することができる。高度に稀釈される場合でさえ、例えば30重量%の固形物含有量においても、および低い温度、例えば-5 ~ +5においてさえ、製品は非沈降溶液である。

## 【0038】

非極性溶媒は、例えば、Swasol 310 (Maruzen Petrochemical Co. Ltd; アニリン点43.5)、Exxon Naphtha No.6 (Exxon Chemical Japan; アニリン点43)、Exxon Naphtha No.5 (Exxon Chemical Japan; アニリン点55)、および、例えば、EP-A 566037号(第5頁、第40行~第46行参照)およびUS 5086175号(第4頁、第43行~第55行参照)に開示されている他の溶媒、またはこれらの溶媒の好ましい混合物である。

## 【0039】

本発明によって変性されていないポリイソシアネート、特にラッカーポリイソシアネートA)を、本発明のポリイソシアネート混合物に任意に添加することができる。その量は、得られるポリイソシアネートが、前記a)~c)に記載の条件を満たし、従って、本発明のポリイソシアネート混合物も含んで成るように選択するのが好ましい。混合物は一般に

50

( i ) 本発明のアロファネート変性ポリイソシアネート；および  
( i i ) 本発明によって変性されていないポリイソシアネート；  
を含有する。

【 0 0 4 0 】

本発明のポリイソシアネート混合物は、イソシアネート重付加法によるポリウレタンプラスチックの製造に有用な出発物質である。ポリイソシアネートの反応相手として存在するポリヒドロキシル成分が、既知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリアクリレートポリオールであるのが好ましい2 K P U被覆組成物の架橋成分として、それらは非常に適している。ヒドロキシル基以外のイソシアネート反応性基を有するラッカー結合剤またはラッカー結合剤成分も、本発明のポリイソシアネート混合物の反応相手として好適である。

10

【 0 0 4 1 】

これらの反応相手は、ポリウレタン、あるいは、ウレタンまたは尿素基に存在する活性水素原子によって架橋し得るポリウレタンを包含する。他の好適な反応相手は、例えばE P - A 4 0 3 9 2 1号に開示されている種類の第二級アミン、あるいはポリケトイミン、ポリアルドイミンまたはオキサゾロンのようなブロックトアミノ基を有するポリアミンを包含する。湿分の存在下において、ブロックされていないアミノ基が形成されるか、またはオキサゾロンの場合は、ヒドロキシル基が形成され、次に、本発明のポリイソシアネート混合物と反応する。少量の非官能性ラッカー結合剤を、本発明のポリイソシアネート混合物に添加して、例えば、付着性を向上させる添加剤のような高特性 ( highly specific properties ) を得ることもできる。

20

【 0 0 4 2 】

本発明のポリイソシアネート混合物に基づく2成分被覆組成物ラッカーにおけるポリイソシアネートおよび/または結合剤成分は一般に、溶媒で稀釈された形態で使用される。好適な溶媒は、本発明の製品の性能に関して前記に記載した溶媒、またはそのような溶媒の好ましい混合物を包含する。しかし、本発明のポリイソシアネート混合物を含有する2 K P U被覆組成物において、反応相手を、非極性溶媒、より好ましくは環境的にわずかに有害であるにすぎない非極性溶媒、例えば、Swasol 310 ( Maruzen Petrochemical Co. Lt d. ; アニリン点 4 3 . 5 )、Exxon Naphtha No.6 ( Exxon Chemical Japan ; アニリン点 4 3 )、Exxon Naphtha No.5 ( Exxon Chemical Japan ; アニリン点 5 5 )、および例えばE P - A 5 6 6 0 3 7号 ( 第5頁、第40行~第46行) およびU S 5 0 8 6 1 7 5号 ( 第4頁、第43行~第55行) に開示されている他の溶媒、ならびにそのような溶媒の好ましい混合物、における稀釈溶液の形態で使用するのが好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

ポリイソシアネート混合物は、ポリウレタン化学において既知のブロッキング剤でブロックされた形態において、ラッカー結合剤またはラッカー結合剤成分と組み合わせて、1成分P U焼付系として使用することもできる。好適なブロッキング剤は、マロン酸ジエチルエステル、アセト酢酸エステル、アセトンオキシム、ブタノンオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、およびそれらの混合物を包含する。

40

【 0 0 4 4 】

本発明のポリイソシアネート混合物が、ラッカー結合剤の架橋成分として使用される場合に、それらは一般に、0.5 : 1 ~ 2.0 : 1、好ましくは0.8 : 1 ~ 1.2 : 1、より好ましくは0.9 : 1 ~ 1.1 : 1の、(必要によりブロックされている) N C O基/イソシアネート反応性基、特にアルコール性ヒドロキシル基の当量比に相当する量で使用される。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリイソシアネート混合物を使用して配合される被覆組成物によって、所望のどのような基材でも被覆することができる。基材の例は、金属、木材、ガラス、石、セラミ

50

ック材料、コンクリート、硬質および軟質プラスチック、繊維製品、革、ならびに紙である。被覆する前に、これらの基材に必要により、既知のプライマーを適用することもできる。

【0046】

被覆組成物は、触媒、均展剤、着色顔料、増量剤、または艶消剤のような既知の添加剤も含有することができる。得られる塗料は一般に、室温で乾燥させた場合でさえ、良好な工業特性を有する。それらは、高温における強制条件において、または最高260の温度における焼付によって、乾燥させることもできる。

【0047】

本発明のポリイソシアネート混合物は、従来の既知の溶媒に基づく2K PU系と比較して、環境的に問題のある溶媒の低放出または零放出を示し、および従来の溶媒に溶解された被覆組成物と比較して、顕著に向上した被覆特性 (overcoating characteristics) を有する、高品質の耐光堅牢性被覆組成物の配合を可能にする。例えばアロファネートトリマーと比較して、より高い官能価の本発明のポリイソシアネート混合物は、耐溶媒性および耐薬品性のような向上したラッカー特性を付与する。

10

【0048】

下記実施例によって本発明をさらに説明するが、それらに限定することを意図するものではない。

【0049】

【実施例】

20

「アロファネート化度」という語句は、NCO含有量から算出される、モノアルコールおよびポリイソシアネートからアロファネート基に変換されたウレタン基のパーセンテージを意味する。特に指定されない限り、全ての部およびパーセンテージは重量によるものである。

【0050】

出発ポリイソシアネート

ポリイソシアネートA1)

EP - A 7 9 8 2 9 9 号 (米国特許第 5 9 1 4 3 8 3 号) に従って、1,6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI) から製造され、23.2%のNCO含有量、3.3の平均官能価 (GPCによる)、および0.4%のモノマーHDI含有量をする、イミノオキサジアジンジオン基を有するポリイソシアネート。

30

【0051】

ポリイソシアネートA2)

EP - A 0 0 3 7 6 5 号 (米国特許第 4 2 8 8 5 8 6 号) に従ってIPDIから製造され、11.8%のNCO含有量、3.3の平均官能価 (GPCによる)、および0.2%のモノマーIPDI含有量をする、Solvent Naphtha溶媒中のイソシアヌレート基を有するポリイソシアネートの70%溶液。

ポリイソシアネートA3)

DE - A 3 8 0 6 2 7 6 号に従ってHDIから製造され、23.6%のNCO含有量、3.2の平均官能価 (GPCによる)、および0.3%のモノマーHDI含有量をする、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート。

40

【0052】

比較ポリイソシアネート

比較ポリイソシアネートV1)

EP - A 4 9 6 2 0 8 号 (米国特許第 5 1 2 4 4 2 7 号) に従ってHDIから製造され、20%のNCO含有量、2.4の平均官能価 (GPCによる)、および0.1%のモノマーHDI含有量をする、アロファネート基およびイソシアヌレート基を有するポリイソシアネート。

【0053】

実施例 1

50

540 gのポリイソシアネートA1)および360 gのポリイソシアネートA2)を、乾燥室素下に攪拌しながら、81.6 gの工業用脂肪アルコール(Lorol、Henkel AGにから入手可能であり、下記特性を有する：酸価最大0.1；鹼化価最大1.2、ヒドロキシル価265～279；含水量最大0.2%；鎖分布：<C12：0～3%；C12：45～58%；C14：18～24%；C16：8～12%；C18：11～15%；>C18：0～1%)と合わせ、15.4%の滴定NCO含有量に到達するまで80 に加熱した。次に、0.2 gの亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 に上げ、完全なアロファネート化に相当する13.7%のNCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。0.01 gの塩化ベンゾイルを添加し、同時にその混合物を冷却することによって、反応を停止させた。

10

## 【0054】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 13.7%

NCO官能価(式[2]による)： 3.93

アロファネート化度：  $x = 1$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 8.3%

## 【0055】

実施例2

582.9 gのポリイソシアネートA1)および582.9 gのポリイソシアネートA2)を、乾燥室素下に攪拌しながら、81.6 gの実施例1に記載の工業用脂肪アルコールおよび4.5 gの1,12-オクタデカンジオールと合わせ、15.4%の滴定NCO含有量に到達するまで80 に加熱した。次に、0.25 gの亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 に上げ、完全なアロファネート化に相当する14.4%のNCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。0.01 gの塩化ベンゾイルを添加し、同時にその混合物を冷却することによって、反応を停止させた。

20

## 【0056】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 14.4%

NCO官能価(式[2]による)： 3.68

アロファネート化度：  $x = 0.94$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 5.4%

30

## 【0057】

実施例3

270 gのポリイソシアネートA1)および180 gのポリイソシアネートA2)を、乾燥室素下に攪拌しながら、40.8 gの実施例1に記載の工業用脂肪アルコールと合わせ、15.4%の滴定NCO含有量に到達するまで80 に加熱した。次に、0.1 gのビスマス(III)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 に上げ、13.8%の滴定NCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。0.01 gの塩化ベンゾイルを添加し、同時にその混合物を冷却することによって、反応を停止させた。

40

## 【0058】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 13.8%

NCO官能価(式[2]による)： 3.89

アロファネート化度：  $x = 0.97$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 8.3%

## 【0059】

実施例4

50

初めに、666 gのポリイソシアネートA2)を、乾燥室素下に攪拌しながら、90 °Cにおいて導入し、62 gの実施例1に記載の工業用脂肪アルコールを、9.1%の滴定NCO含有量に到達するまで滴下した。次に、444 gのポリイソシアネートA3)および0.24 gの亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 °Cに上げ、完全なアロファネート化に相当する13.5%のNCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。0.01 gの塩化ベンゾイルを添加し、同時にその混合物を冷却することによって、反応を停止させた。

【0060】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 13.5%

NCO官能価(式[2]による)： 3.60

アロファネート化度：  $x = 1$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 5.3%

【0061】

#### 実施例5

初めに、666 gのポリイソシアネートA2)および444 gのポリイソシアネートA3)を、乾燥室素下に攪拌しながら、80 °Cにおいて導入し、62 gの実施例1に記載の工業用脂肪アルコールを、14.6%の滴定NCO含有量に到達するまで滴下した。次に、0.24 gの亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 °Cに上げ、13.5%の滴定NCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。0.01 gの塩化ベンゾイルを添加し、同時にその混合物を冷却することによって、反応を停止させた。

【0062】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 13.5%

NCO官能価(式[2]による)： 3.59

アロファネート化度：  $x = 0.99$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 5.3%

【0063】

#### 実施例6

初めに、666 gのポリイソシアネートA2)および444 gのポリイソシアネートA3)を、乾燥室素下に攪拌しながら、80 °Cにおいて導入し、62 gの実施例1に記載の工業用脂肪アルコールを、14.6%の滴定NCO含有量に到達するまで滴下した。次に、0.29 gの亜鉛(II)2-エチル-1-ヘキサノエートを添加して、アロファネート化反応を開始させた。温度を110 °Cに上げ、13.6%の滴定NCO含有量に到達するまで、その混合物をこの温度で攪拌した。反応を冷却によって停止させた。

【0064】

下記特性を有する実質的に無色の清澄なポリイソシアネートを得た：

NCO含有量： 13.6%

NCO官能価(式[2]による)： 3.55

アロファネート化度：  $x = 0.93$

式[1]によるアルコキシ基の含有量： 5.3%

【0065】

#### 実施例7(溶解安定性)

非極性溶媒(Swasol 310、Maruzen Petrochemical Co. Ltd.から入手可能、アニリン点43.5 °C)中の、実施例1~6の各ポリイソシアネート混合物の30%溶液を製造した。溶液を製造する際に、ポリイソシアネートA2)に存在する溶媒の量を考慮した。次に、0 °Cにおける溶液の溶解安定性を14日間にわたって観察した。未変性出発ポリイソシアネートA1)、A2)、およびA3)を比較として使用した。

【0066】

10

20

30

40

50

【表 1】  
製造した溶液の貯蔵安定性試験

		0℃で14日間の貯蔵後
実施例1からのポリイソシアネート		清澄溶液
実施例2からのポリイソシアネート		清澄溶液
実施例3からのポリイソシアネート		清澄溶液
実施例4からのポリイソシアネート		清澄溶液
実施例5からのポリイソシアネート		清澄溶液
実施例6からのポリイソシアネート		清澄溶液
出発ポリイソシアネートA1)	比較	2相
出発ポリイソシアネートA2)	比較	2相
出発ポリイソシアネートA3)	比較	2相
比較ポリイソシアネートV1)	比較	清澄溶液

10

20

## 【0067】

本発明のアロファネート変性ポリイソシアネート混合物、およびアロファネートトリマーV1)が、未変性出発ポリイソシアネートA1)、A2)、およびA3)と比較して、非極性溶媒に顕著によく溶解することを、比較が示している。

## 【0068】

## 実施例8 使用

63重量部のポリアクリレートポリオール(開始剤としての2.50%のジ-t-ブチルペルオキシドの存在下において、44.62%スチレン、27.89%ブチルアクリレート、22.57%ヒドロキシプロピルメタクリレート、1.82%メチルメタクリレート、および0.60%アクリル酸の重合によって製造され、53mg KOH/g 固形物のOH価を有する)、0.6重量部の均展剤(Baysilone lacquer additive OL 17、Bayerから入手可能、キシレン中10%)、1.1重量部の促進剤(亜鉛2-エチルヘキサノエート、キシレン中10%)、および35.3重量部の非極性溶媒(Swasol 310、Maruzen Petrochemical Co. Ltd、アニリン点43.5)を含有するストックラッカー(stock lacquer)、ならびに実施例1~6の各ポリイソシアネート混合物の前記非極性溶媒中の75%溶液から、清澄な塗料組成物を製造した。ポリイソシアネート成分およびストックラッカーを、各場合において、1:1のNCO/OH当量比で使用した。

30

40

## 【0069】

清澄塗料組成物を、塗布枠(application frame)を使用して、ガラス板にナイフ塗布した。短時間でフラッシュさせた後、フィルムを乾燥室で120において30分間で乾燥させ、次に60で16時間にわたって保存した。

## 【0070】

得られる被膜の抵抗性を、種々の溶媒を使用して検査した。溶媒に浸した綿棒を硬化した被膜に適用し、その領域を時計皿で覆った。所定時間(暴露時間)後、時計皿および綿棒を除去し、残留する溶媒残渣を、ティッシュペーパーで吸い取ることによって注意深く除去した。被膜のその領域を目視検査した。

## 【0071】

50

【表 2】

溶媒	暴露時間
キシレン／MP A／酢酸エチル／アセトン	1分
Swasol 310 溶媒／Exxon 6 溶媒／Exxon 5 溶媒	5分、および差異を増加させるために、さらに30分

10

## 【0072】

フィルム硬度を、Koenig振子減衰値（pendulum damping value）（DIN 53 157）によって求めた。

## 【0073】

比較のために、同様の方法によって、比較ポリイソシアネートV1）からも塗料を造した。出発イソシアネートは前記溶媒に溶解しない故に、同様の方法によって、出発イソシアネートA1）、A2）、またはA3）から塗料を製造することができなかった。

## 【0074】

## 【表 3】

被覆性質

20

	ポリイソシアネートを与える実施例						比較
	1	2	3	4	5	6	
フィルムの光学的特性	清澄	清澄	清澄	清澄	清澄	清澄	V 1)
下記に対する抵抗性：							
キシレン	0	0	0	0	0	0	4
メトキシプロピルアセテート	0	0	0	0	0	0	1
エチルアセテート	0	0	0	0	0	1	4
アセトン	0	0	1	0	1	1	4
Swasol 310*溶媒	0	0	0	0	0	0	1
Exxon Naphtha No.5**溶媒	0	0	0	0	0	0	0
Exxon Naphtha No.6****溶媒	0	0	0	0	0	0	0
Koenig 振子減衰 [DIN 53 157]	201	198	195	200	197	198	194

## 【 0 0 7 5 】

\*) Maruzen Petrochemicals Co. Ltd.

\*\*) Exxon Chemical Japan

\*\*\*) Exxon Chemical Japan

## 【 0 0 7 6 】

等級付けの規準：

- 0 処理後にフィルムに変化がなかった。
- 1 フィルムに永久的に印が付いた（リング）。
- 2 引っ掻くことによってフィルムに印を付けることができる。
- 3 フィルムを掻き取ることができる。
- 4 フィルムが完全に破壊された。

## 【 0 0 7 7 】

先行技術のアロファネートトリマー V 1) を含有する被覆組成物から作られるフィルムは、中程度の抵抗特性を示すにすぎないが、本発明のポリイソシアネート含有する被覆組成物から作られるフィルムは、良好な耐溶媒性を示すことが、比較によって明らかである。

## 【 0 0 7 8 】

本発明を例示のために前記に詳細に説明したが、そのような説明は、例示を目的とするに

すぎず、請求の範囲によって限定される以外は、本発明の意図および範囲を逸脱せず当業者によって変更を加え得ると理解すべきものとする。

【0079】

本発明の好ましい態様は次のとおりである。

- A . a ) 2.3 ~ 9.9 の平均イソシアネート官能価、  
 b ) 5.0 ~ 24.0 重量%のイソシアネート基の含有量 ( N C O ; 分子量 = 42 として算出 )、および  
 c ) 3.0 ~ 29.0 重量%の、最高36個の炭素原子を有するアルコキシ基の含有量、を有する；

請求項1に記載のポリイソシアネート混合物。

10

【0080】

B . 該ポリイソシアネート分子が、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を有する、前記A項に記載のポリイソシアネート混合物。

C . ポリイソシアネート成分A)が、2.3 ~ 4.5 の平均N C O官能価、14.0 ~ 24.0 重量%の脂肪族性および/または脂環式性結合イソシアネート基の含有量 ( N C O ; 分子量 = 42 として算出 )、および0.5 重量%未満のモノマーイソシアネートの含有量を有する、請求項5に記載の方法。

【0081】

D . ポリイソシアネート成分A)が、1,6 - ジイソシアナトヘキサンおよび/または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から製造され、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を有する、ポリイソシアネートを含んで成る、請求項5に記載の方法。

20

【0082】

E . ポリイソシアネート成分A)が、1,6 - ジイソシアナトヘキサンおよび/または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から製造され、イソシアヌレートおよび/またはイミノオキサジアジンジオン基を有する、ポリイソシアネートを含んで成る、請求項5に記載の方法。

【0083】

F . 有機亜鉛 ( I I ) またはビスマス ( I I I ) 化合物に基づくアロファネート化触媒の存在下において、反応を行うことを含んで成る、請求項5に記載の方法。

30

G . 成分B)が、一官能価および二官能価アルコールの混合物を含んで成る、請求項5に記載の方法。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100083356  
弁理士 柴田 康夫
- (74)代理人 100156085  
弁理士 新免 勝利
- (74)代理人 100157174  
弁理士 佐藤 洋
- (72)発明者 カルステン・ダニエルマイヤー  
アメリカ合衆国15102ペンシルベニア州ベセル・パーク、アイアン・ラン・ロード153番
- (72)発明者 ルッツ・シュマルシュティーク  
ドイツ連邦共和国50676ケルン、シュヌーアガッセ45番
- (72)発明者 ハンス・ヨーゼフ・ラース  
ドイツ連邦共和国50733ケルン、ナミビアシュトラッセ34番
- (72)発明者 ハラルト・メルテス  
ドイツ連邦共和国50670ケルン、ニラー・シュトラッセ3エフ番
- (72)発明者 ラインハルト・ヤーン  
ドイツ連邦共和国51375レーフェルクーゼン、カンディンスキーシュトラッセ7番

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平07-330860(JP,A)  
特開平07-304724(JP,A)  
特開平05-070444(JP,A)  
特開平04-306218(JP,A)  
特開昭64-066155(JP,A)  
特開平09-268212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00-18/87  
C09D 175/00-175/16  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)