(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3976359号
(P3976359)
(45)発行日　平成19年9月19日(2007.9.19)　(24)登録日　平成19年6月29日(2007.6.29)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 18/10	(2006.01)	C08G	18/10	
C08G 18/34	(2006.01)	C08G	18/34	Z
C09D 175/02	(2006.01)	C09D	175/02	

請求項の数 1　(全 13 頁)

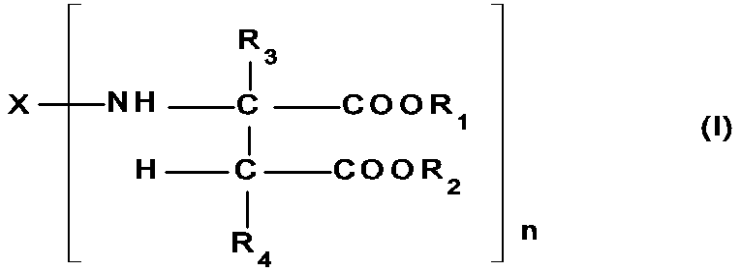
(21)出願番号　特願平8-144854
(22)出願日　平成8年5月16日(1996.5.16)
(65)公開番号　特開平8-311146
(43)公開日　平成8年11月26日(1996.11.26)
審査請求日　平成15年5月16日(2003.5.16)
(31)優先権主張番号　08/443504
(32)優先日　平成7年5月18日(1995.5.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　392010599
バイエル・コーポレーションBAYER CORPORATION
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州１５２０５　ピッツバーグ、バイエルロード１００
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100083356
弁理士　柴田　康夫
(72)発明者　ダグラス・エー・ウイツクス
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州１５２２８　マウント・レバノン、セネカ　７９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマー及び塗料におけるその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
官能価が少なくとも１．８であるポリイソシアネートと式
【化１】



(I)

（式中、
Ｘは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性なｎ価の有機基を表し、
R_1 及び R_2 は同一または異なるものであり、未置換の又は置換された炭化水素基を表し、
R_3 及び R_4 は同一または異なるものであり、水素あるいは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、
ｎは２～６である）
に相当するポリアスパルテートを、アスパルテート基とイソシアネート基の当量比＝１．

０５：１～１０：１で反応させることにより調製されるアスパルテート官能性ヒダントインプレポリマー。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマー、並びに前記プレポリマーを、任意にブロックされているポリイソシアネートと組み合わせてポリ尿素の製造に用いること、特に塗料のバインダーとして使用することに関する。

【０００２】

【従来の技術】

バインダーとして、任意にブロックされているポリイソシアネートをポリエーテル、ポリエステルまたはポリカーボネートポリオールと組み合わせて含有する塗料は公知である。被膜の調製だけでなく、エラストマー、注封材料、複合マトリックス及び他の類似の用途にも前述の組成物を使用することが可能である。これら公知のポリオールを用いることによる欠点の一つは、十分な熱安定性、化学安定性及び加水分解安定性が得られないことである。

ポリアスパルテートとポリイソシアネートとの反応により被膜を形成することは、米国特許発明明細書第５，１２６，１７０号に開示されている。ポリイソシアネートをポリアスパルテートと混合し、混合物を適切な支持体上に塗布した後反応させて尿素基含有被膜を形成する。尿素基のヒダントイン基への変換が起こらないように、被膜を低温にて硬化させている。

ドイツ特許出願公開明細書第２，１５８，９４５号では、ポリイソシアネートをβ－アミノカルボン酸誘導体（広義にはアスパルテートを含む、実施例７参照）と反応させて開鎖尿素誘導体を形成させ、続いて加熱して６員２，４－ジオキソヘキサヒドロピリミジン誘導体を形成している。

【０００３】

米国特許発明明細書第３，６３９，４１８号は、尿素中間体を形成するビス－アスパルテートとモノイソシアネートとの反応に関するものである。前記尿素中間体は、高温で加熱することにより対応するヒダントインに変換される。

米国特許発明明細書第３，５４９，５９９号は、化学量論量のポリアスパルテートとポリイソシアネートを反応させ、次いで尿素基をヒダントイン基へ変換して得られるカルボン酸エステル置換ポリヒダントインに関するものである。製造時に連鎖停止モノアスパルテートを用いなければ、得られる生成物は高分子ポリマーであり、エステル交換またはアミノリシス反応により、ヒダントイン形成後に残っているエステル基を介して架橋することも可能である。さらにこの特許では、ポリヒダントインの調製に芳香族ポリイソシアネートを用いることが主に記載されている。この種のポリヒダントインは、（環式）脂肪族ポリイソシアネートから得られる対応するポリヒダントインよりも、ポリヒダントインの粘度及び色並びに得られる生成物の柔軟性、色及び耐候性の点で劣るものである。

先行文献のうち、本発明のアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの調製、及び任意にブロックされているポリイソシアネートに対する共反応体としての使用を教示するものは一つもない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、任意にブロックされているポリイソシアネートに対する改良された共反応体を提供することである。

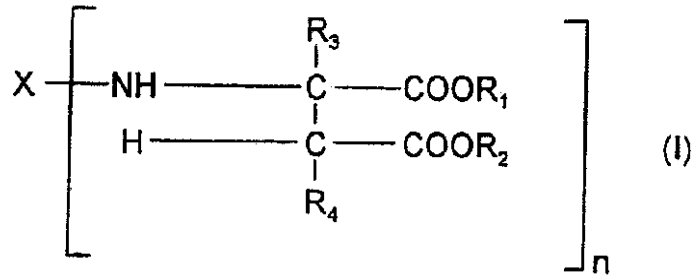
上記目的は、本発明のアスパルテート官能性ヒダントインプレポリマーにて達成されるのである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、官能価が少なくとも１．８であるポリイソシアネートと式

【化２】



(I)

（式中、
Ｘは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性なｎ価の有機基を表し、
R_1 及びR_2 は同一または異なるものであり、任意に置換されている炭化水素基を表し、
R_3 及びR_4 は同一または異なるものであり、水素あるいは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、
ｎは２～６、好ましくは２～４、さらに好ましくは２である）
に相当するポリアスパルテートを反応させることにより調製されるアスパルテート官能性ヒダントインプレポリマーに関するものである。
本発明は、また、任意にブロックされているポリイソシアネートと組み合わせて上記ポリヒダントインプレポリマーを含有する塗料、接着剤、エラストマー、注封材料または複合マトリックスの製造に適した組成物にも関する。

【０００６】

本発明のアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、ポリイソシアネートとポリアスパルテートを反応させて調製される。ポリイソシアネートは、官能価が１．８～６、好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４であり、最も好ましくは２である。適切なポリイソシアネート出発材料には、単量体ジイソシアネートやポリイソシアネート付加物が含まれ、単量体ジイソシアネートが好適である。
適切な単量体ジイソシアネートは、式

【化３】

$R(NCO)_2$

（式中、Ｒは、分子量が約１１２～１，０００、好ましくは約１４０～４００の有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる有機基を表す）
にて表すことができる。本発明の方法に好適なジイソシアネートは、上述の式中、Ｒが４～１８個の炭素原子を有する二価脂肪族炭化水素基、５～１５個の炭素原子を有する二価脂環式炭化水素基、７～１５個の炭素原子を有する二価芳香脂肪族炭化水素基、あるいは６～１５個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基を表すものである。

【０００７】

適切な有機ジイソシアネートの例としては、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１２－ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，３－及び１，４－ジイソシアネート、１－イソシアナト－２－イソシアナトメチルシクロペンタン、１－イソシアナト－３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリ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）、ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン、２，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－及び１，４－ビス－（イソシアナトメチル）－シクロヘキサン、ビス－（４－イソシアナト－３－メチルシクロヘキシル）－メタン、α，α，α’，α’－テトラメチル－１，３－及び／または－１，４－キシリレンジイソシアネート、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、２，４－及び／または２，６－ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、１，３－及び／または１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－及び／または２，６－トルイレンジイソシアネート、２，４－

及び／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ジイソシアナトナフタレン及びこれらの混合物が挙げられる。４－イソシアナトメチル－１，８－オクタメチレンジイソシアネート等の３個以上のイソシアネート基を含有するポリイソシアネート、並びに４，４’，４”－トリフェニルメタンジイソシアネート及びアニリン／ホルムアルデヒド縮合物をホスゲン化して得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートも使用可能である。

【０００８】

好適な有機ジイソシアネートには、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１－イソシアナト－３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリ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）、ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン、α，α，α’，α’－テトラメチル－１，３－及び／または－１，４－キシリレンジイソシアネート、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、２，４－及び／または２，６－ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、２，４－及び／または２，６－トルイレンジイソシアネート、並びに２，４－及び／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが含まれる。

本発明によれば、ポリイソシアネート成分は、ポリイソシアネート付加物の形態でも構わない。適切なポリイソシアネート付加物は、イソシアヌレート、ウレトジオン、ビウレット、ウレタン、アロファネート、カルボジイミド及び／またはオキサジアジントリオン基を含有するものである。ポリイソシアネート付加物は、平均官能価が２～６、ＮＣＯ含有量が５～３０重量％である。

【０００９】

（１）ドイツ特許発明明細書第２，６１６，４１６号、欧州特許出願公開明細書第３，７６５号、欧州特許出願公開明細書第１０，５８９号、欧州特許出願公開明細書第４７，４５２号、米国特許発明明細書第４，２８８，５８６号及び米国特許発明明細書第４，３２４，８７９号に従って調製されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート。イソシアナト－イソシアヌレートは、通常、平均ＮＣＯ官能価が３～３．５、ＮＣＯ含有量が５～３０重量％、好ましくは１０～２５重量％、最も好ましくは１５～２５重量％である。

（２）適切な触媒（例えば、トリアルキルホスフィン触媒）の存在下で、ジイソシアネートのイソシアネート基の一部をオリゴマー化して調製されるウレトジオンジイソシアネート。他の脂肪族及び／または脂環式ポリイソシアネート、特に上記（１）のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートと混合して用いてもよい。

（３）米国特許発明明細書第３，１２４，６０５号、第３，３５８，０１０号、第３，６４４，４９０号、第３，８６２，９７３号、第３，９０６，１２６号、第３，９０３，１２７号、第４，０５１，１６５号、第４，１４７，７１４号、または第４，２２０，７４９号に開示された方法に従って、水、第三級アルコール、第一級及び第二級モノアミン、並びに第一級及び／または第二級ジアミン等の共反応体を用いて調製可能なビウレット基含有ポリイソシアネート。このポリイソシアネートは、好ましくはＮＣＯ含有量が１８～２２重量％であり、平均ＮＣＯ官能価が３～３．５である。

【００１０】

（４）米国特許発明明細書第３，１８３，１１２号に開示された方法に従って、過剰のポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートを分子量が４００未満の低分子量グリコール及びポリオール（例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、１，２－ジヒドロキシプロパン及びこれらの混合物）と反応させて得られるウレタン基含有ポリイソシアネート。ウレタン基含有ポリイソシアネートは、最も好ましくはＮＣＯ含有量が１２～２０重量％であり、（平均）ＮＣＯ官能価が２．５～３である。

（５）米国特許発明明細書第３，７６９，３１８号、４，１６０，０８０号及び４，１７７，３４２号に開示された方法にて調製可能なアロファネート基含有ポリイソシアネート。アロファネート基含有ポリイソシアネートは、最も好ましくはＮＣＯ含有量が１２～２１重量％であり、（平均）ＮＣＯ官能価が２～４．５である。

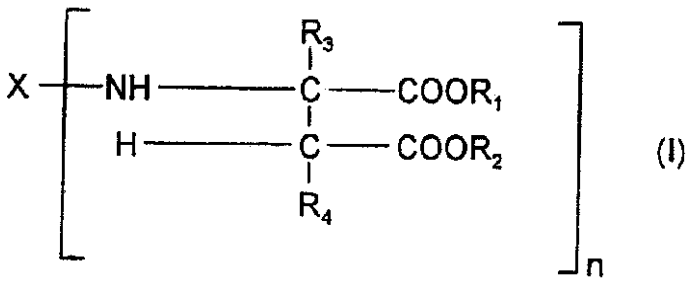
【００１１】

（６）米国特許発明明細書第５，１２４，４２７号、第５，２０８，３３４号及び第５，２３５，０１８号に記載された方法に従って調製可能なイソシアヌレート及びアロファネート基含有ポリイソシアネート。上記開示は本発明に含まれるものである。好ましくはこれらの基を、約１０：１～１：１０、好ましくは約５：１～１：７のモノイソシアヌレート基：モノアロファネート基のモル比にて含有するポリイソシアネート。
（７）ドイツ特許発明明細書第１，０９２，００７号、米国特許発明明細書第３，１５２，１６２号及びドイツ特許出願公開明細書第２，５０４，４００号、第２，５３７，６８５号及び第２，５５２，３５０号に記載されているように、公知のカルボジイミド化触媒の存在下にて、ジ－またはポリイソシアネートをオリゴマー化して得られるカルボジイミド基含有ポリイソシアネート。
（８）オキサジアジントリオン基を含有し、かつジイソシアネート２モルと二酸化炭素１モルとの反応生成物を含有するポリイソシアネート。
好適なポリイソシアネート付加物は、イソシアヌレート基、ビウレット基、及びイソシアヌレート基とアロファネート基あるいはウレトジオン基との混合基を含有するポリイソシアネートである。

【００１２】

本発明のアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの調製において出発材料として使用可能な適切なポリアルパルテートには、式

【化４】



(I)

（式中、
Ｘは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性なｎ価の有機基、好ましくは脂肪族、芳香脂肪族または脂環式ポリアミン、さらに好ましくはジアミンからアミノ基を除いて得られる炭化水素基を表し、
R_1 及びR_2 は同一または異なるものであり、任意に置換されている炭化水素基、好ましくは１～９個の炭素原子を含有するアルキル基、さらに好ましくはメチル、エチルまたはブチル基を表し、
R_3 及びR_4 は同一または異なるものであり、水素あるいは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基、好ましくは水素を表し、
ｎは少なくとも２、好ましくは２～６、さらに好ましくは２～４、最も好ましくは２である）
に相当するものが含まれる。

【００１３】

上述のポリアスパルテートは、任意に置換されているマレイン酸またはフマル酸エステルをポリアミンと反応させて調製することができる。適切な任意に置換されているマレイン酸またはフマル酸エステルは、式

【化５】

$R_1OOC-CR_3=CR_4-COOR_2$ (II)

（式中、R_1 、R_2 、R_3 及びR_4 は上述の定義通り）
に相当するものである。
ポリアスパルテートの調製に適した任意に置換されているマレイン酸またはフマル酸エステルの例としては、マレイン酸及びフマル酸のジメチル、ジエチル及びジブチル（例えば

、ジ－ｎ－ブチル）エステル、並びに２－及び／または３－位をメチルで置換された対応するマレイン酸またはフマル酸エステルが挙げられる。
ポリアスパルテートの調製に適したポリアミンには、式
【化６】
$X-(-NH_2)_n$
（式中、Ｘ及びｎは上述の定義通り）
に相当するものが含まれる。
【００１４】
ポリアミンには、分子量が８００～約１０，０００、好ましくは８００～約６，０００の高分子量アミン、及び分子量が８００未満、好ましくは６００未満の低分子量アミンが含まれる。分子量は数平均分子量（M_n）であり、末端基分析（ＮＨ価）により求められる。上述のポリアミンの例としては、アミノ基が脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び／または芳香族炭素原子に結合しているものが挙げられる。
【００１５】
適切な低分子量ポリアミンには、エチレンジアミン、１，２－及び１，３－プロパンジアミン、２－メチル－１，２－プロパンジアミン、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、１，３－及び１，４－ブタンジアミン、１，３－及び１，５－ペンタンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジアミン、２，２，４－及び／または２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、トリアミノノナン、１，１０－デカンジアミン、１，１１－ウンデカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン、２，４－及び／または２，６－ヘキサヒドロトルイレンジアミン、２，４’－及び／または４，４’－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタン、３，３’－ジアルキル－４，４’－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタン（例えば、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタン及び３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタン）、１，３－及び／または１，４－シクロヘキサンジアミン、１，３－ビス（メチルアミノ）－シクロヘキサン、１，８－ｐ－メタンジアミン、ヒドラジン、セミカルバジドカルボン酸のヒドラジド、ビス－ヒドラジド、ビス－セミカルバジド、フェニレンジアミン、２，４－及び２，６－トルイレンジアミン、２，３－及び３，４－トルイレンジアミン、２，４’－及び／または４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アニリン／ホルムアルデヒド縮合反応により得られる高官能性ポリフェニレンポリメチレンポリアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリス－（２－アミノエチル）－アミン、グアニジン、メラミン、Ｎ－（２－アミノエチル）－１，３－プロパンジアミン、３，３’－ジアミノベンジジン、ポリオキシプロピレンアミン、ポリオキシエチレンアミン、２，４－ビス－（４’－アミノベンジル）－アニリン並びにこれらの混合物が含まれる。ジェファミン樹脂（例えばジェファミンＤ－２３０及びＴ－４０３、フンツマン製）等の所要の分子量を有するアミン末端ポリエーテルも適切である。
【００１６】
適切な高分子量ポリアミンには、ポリウレタンの公知のポリヒドロキシル化物から得られるもの、特にポリエーテルが含まれる。ポリアミンは、ポリヒドロキシル化合物を過剰の上記ポリイソシアネートと反応させてＮＣＯプレポリマーを形成し、続いて末端イソシアネート基をアミノ基に加水分解することにより調製が可能である。好ましくは、ポリヒドロキシル化合物の末端水酸基を例えばアミノ化によってアミノ基に変換することによりポリアミンを調製する。好適な高分子量ポリアミンは、フンツマン製のジェファミン樹脂といったアミン末端ポリエーテルである。
好適なポリアミンは、１－アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジアミンまたはＩＰＤＡ）、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）－メタン、ビス－（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）－メタン、１，６－ジアミノ－ヘキサン、２－メチルペンタメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリアミノノナン

、２，４－及び／または２，６－トルイレンジアミン、４，４’－及び／または２，４’－ジアミノ－ジフェニル－メタン、並びにジェファミンＤ－２３０及びＴ－４０３樹脂である。

【００１７】

上述の出発材料からのポリアスパルテートの調製は、例えば０～１００℃の温度にて、第一級アミノ基の各々に少なくとも１個、好ましくは１個のオレフィン型二重結合が含まれるような割合で出発材料を用いて行うことが可能である。

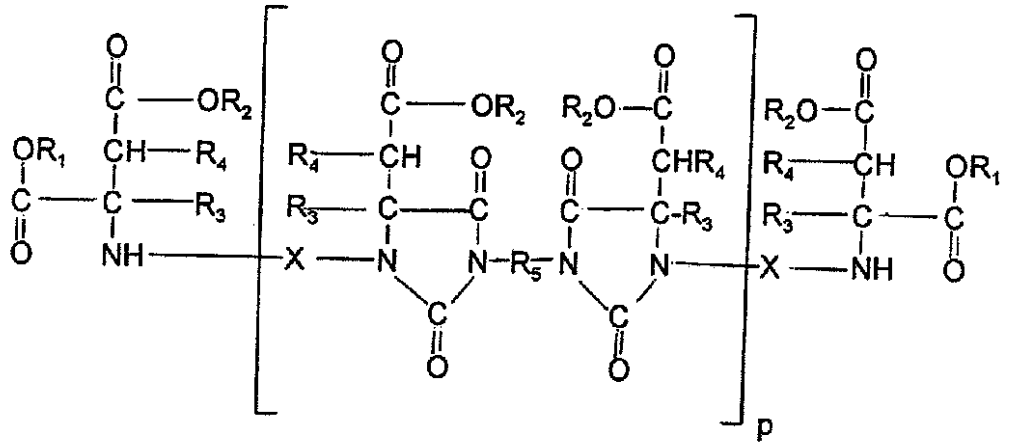
過剰の出発材料は、反応後に蒸留によって除去することができる。反応は、溶剤を用いなくても、あるいはメタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、及びこれらの混合溶剤といった適切な溶剤の存在下にて行うことも可能である。

本発明のアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、ポリイソシアネートをポリアスパルテートと、１．０５：１～１０：１、好ましくは１．１：１～１０：１、さらに好ましくは１．２：１～１０：１のアスパルテート基（即ち第二級アミノ基）：イソシアネート基の当量比にて反応させて調製される。反応は、好ましくは、ポリイソシアネートをポリアスパルテートに添加し、その添加量を増やしながら行う。尿素基含有中間体を形成する反応は、１０～１００℃、好ましくは２０～８０℃、さらに好ましくは２０～５０℃の温度にて行う。この付加反応が終了した後、温度を６０～２４０℃、好ましくは８０～１６０℃、さらに好ましくは１００～１４０℃に上げてモノアルコールを脱離させ、尿素基をヒダントイン基に変換する。尿素基とヒダントイン基の二段階形成の代わりに、尿素基とヒダントイン基を一段階で形成するために高温にて反応を完全に行うことも可能である。

【００１８】

官能価が２のポリイソシアネートとポリアスパルテートとを用いる場合、アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、式

【化７】



（式中、Ｘ、R_1、R_2、R_3及びR_4は前述の定義通りであり、
R_5は有機ジイソシアネート、好ましくは有機単量体ジイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる基を表し、
ｐは１～２０、好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５である）
にて表すことができる。

【００１９】

アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、前述の単量体ジイソシアネートまたは好ましくはポリイソシアネート付加物と組み合わせて二成分塗料を形成することが可能である。アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーはＮＣＯプレポリマーとも反応可能であり、前記ＮＣＯプレポリマーは、前述の単量体ポリイソシアネートまたはポリイソシアネート付加物、好ましくは単量体ジイソシアネートと、少なくとも２個のイソシアネート反応性基、好ましくは少なくとも２個の水酸基を含有する有機化合物から

調製されるものである。前記有機化合物には、分子量が４００～約６，０００、好ましくは８００～約３，０００の高分子量化合物と、任意に分子量が４００未満の低分子量化合物が含まれる。分子量は数平均分子量（M_n）であり、末端基分析（ＯＨ価）により求められる。

【００２０】

高分子量化合物の例としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド及びポリヒドロキシポリチオエーテルが挙げられる。ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリヒドロキシポリカーボネートが好適である。低分子量化合物及び出発材料、並びに高分子量ポリヒドロキシ化合物の調製方法に関する詳細は、米国特許発明明細書第４，７０１，４８０号に開示されており、この開示は本発明に含まれる。ＮＣＯプレポリマーは、通常、イソシアネート含有量が約０．５～３０重量％、好ましくは約１～２０重量％であり、上述の出発材料をＮＣＯ／ＯＨ当量比約１．０５：１～１０：１、好ましくは約１．１：１～３：１にて反応させることにより常法にて調製されるものである。

アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、ブロックポリイソシアネートと併用して、高温で硬化する一成分組成物を形成することもできる。この用途では、前述の樹脂をブロックポリイソシアネートと併用する前に尿素基をヒダントイン基に変換する必要はない。これは、この組成物が高温で硬化しなければならず、樹脂が硬化温度まで加熱される間に尿素基がヒダントイン基に変換可能なためである。

【００２１】

適切なブロックポリイソシアネートは、前述の単量体ジイソシアネート、ポリイソシアネート付加物またはＮＣＯプレポリマーを、イソシアネート基に対する単官能性ブロッキング剤にてブロックすることにより得られる。適切なブロッキング剤は公知であり、モノフェノール、第一級、第二級または第三級アルコール、容易にエノールを形成する化合物（例えば、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン及びマロン酸誘導体等）、第二級芳香族アミン、イミド、ラクタム、オキシム、メルカプタン並びにトリアゾールが含まれる。

アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーは、第二級アミノ基：イソシアネート基の当量比が３：１～１：３、好ましくは２：１～１：２、さらに好ましくは１．１：１．０～１．０：１．１となるのに十分な量にて前述の共反応体と混合される。本発明のヒダントインプレポリマーから調製される生成物は、通常ポリイソシアネートの共反応体として使用される公知のエステル、カーボネート及びエーテルに比べて、加水分解安定性、化学安定性並びに熱安定性が向上している。

【００２２】

本発明のポリヒダントインプレポリマーを含有する組成物は、被膜、接着剤、フォーム、エラストマー、注封材料、複合マトリックス及び微孔質エラストマー等の各種用途に適している。組成物は、触媒、顔料、充填剤、レベリング剤、沈降防止剤、ＵＶ安定剤等の他の公知の添加剤を含有することも可能である。

好適な態様では、組成物は被膜の製造に使用され、吹付、刷毛塗り、浸漬または流し塗り、あるいはロールまたはドクターを用いる常法にて支持体に１層以上塗布される。この塗料は、各種支持体（例えば、金属、プラスチック、木材、セメント、コンクリートまたはガラス）上に被膜を形成させるのに適している。塗料は、薄鋼板上に被膜を形成させるのに特に適しており、例えば、車の車体、機械のトリムパネル、バットまたは容器の製造に適している。本発明の方法にて被覆すべき支持体は、本発明の方法を行う前に適切な下塗剤で処理することが可能である。

支持体を被覆した後、周囲温度にて、例えば自然乾燥またはいわゆる強制乾燥により、あるいは高温にて二成分組成物を硬化させることが可能である。一成分組成物の場合は、高温で硬化させなければならない。最大の利点は、被膜プラントの故障等により高温にさらされるような場合でも、樹脂が熱分解するようなことはない点にある。

【００２３】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明は以下の実施例に限られるものではない。特に記載がない限り、全ての部及び％は重量に基づくものである。

【００２４】

【発明の実施の形態】

以下の出発材料を実施例で使用した。

ビス－アスパルテート１

４，４’－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタン２１０部（１．０モル）を、周囲温度にて撹拌機、温度計及び滴下漏斗を備えた１リットル三ッ口フラスコに予め投入されたマレイン酸ジエチルエステル３４４部（２．０モル）へ撹拌しながら滴下した。発熱により反応混合物の温度が５０℃を越えないような速度にてアミンを添加した。添加終了後、反応フラスコの内容物を５０℃に１２時間維持した。粘度が約１４００mPa・s（２５℃）であり、アミン当量が約２７６の無色透明な液体を得た。

ビス－アスパルテート２

２－メチル－１，５－ペンタンジアミン１１６部（１．０モル）を、周囲温度にて撹拌機、温度計及び滴下漏斗を備えた１リットル三ッ口フラスコに予め投入されたマレイン酸ジエチルエステル３４４部（２．０モル）へ撹拌しながら滴下した。発熱により反応混合物の温度が５０℃を越えないような速度にてアミンを添加した。添加終了後、反応フラスコの内容物を５０℃に１２時間維持した。粘度が約９０mPa・s（２５℃）であり、アミン当量が約２３０の無色透明な液体を得た。

【００２５】

ビス－アスパルテート３

イソホロンジアミン１７０部（１．０モル）を、周囲温度にて撹拌機、温度計及び滴下漏斗を備えた１リットル三ッ口フラスコに予め投入されたマレイン酸ジエチルエステル３４４部（２．０モル）へ撹拌しながら滴下した。発熱により反応混合物の温度が５０℃を越えないような速度にてアミンを添加した。添加終了後、反応フラスコの内容物を５０℃に１２時間維持した。粘度が約５００mPa・s（２５℃）であり、アミン当量が約２３０の無色透明な液体を得た。

ビス－アスパルテート４

２－メチル－１，５－ペンタンジアミン１１６部（１．０モル）を、周囲温度にて撹拌機、温度計及び滴下漏斗を備えた１リットル三ッ口フラスコに予め投入されたマレイン酸ジブチルエステル４５６部（２．０モル）へ撹拌しながら滴下した。発熱により反応混合物の温度が５０℃を越えないような速度にてアミンを添加した。添加終了後、反応フラスコの内容物を５０℃に１２時間維持した。粘度が約６４mPa・s（２５℃）であり、アミン当量が約２８６の無色透明な液体を得た。

【００２６】

実施例１～６－アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの調製

窒素雰囲気下にてビス－アスパルテートをフラスコに投入し、次いで温度を８０℃未満に維持しながら１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）をビス－アスパルテートに滴下した。真空にて反応混合物を１２０℃へ加熱し、ヒダントイン形成が完了したことを示すアルコール生成の終了まで加熱を続けた。以下の表に、反応体の量並びに得られたアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの特性を示す。

【００２７】

【表１】

実施例	1	2	3	4	5	6
イソシアネート量	HDI 54.04	HDI 32.92	HDI 14.09	HDI 17.62	HDI 12.03	HDI 9.13
ビス－アスパルテート量	2 295.96	1 217.08	3 85.91	1 232.38	1 237.97	1 240.87
NH／NCO	2:1	2:1	2:1	2:1	4:1	8:1
粘度1)	39,910	＞328,000	固体	78,440	15,730	8,429
アミン価	113.6	－	99.0	－	－	－

1） 酢酸ブチル中で測定した溶液の粘度。粘度は全て、ＣＰ－５２スピンドルを備えたブロックフィールドＤＶ－II＋粘度計を用いて２５℃にて測定した。

【００２８】

実施例７～９－アスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの調製

窒素雰囲気下にてビス－アスパルテートをフラスコに投入し、次いで温度を８０℃未満に維持しながら１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）をビス－アスパルテートに滴下した。真空にて反応混合物を１２０℃へ加熱し、ヒダントイン形成が完了したことを示すアルコール生成の終了まで加熱を続けた。以下の表に、反応体の量並びに得られたアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマーの特性を示す。

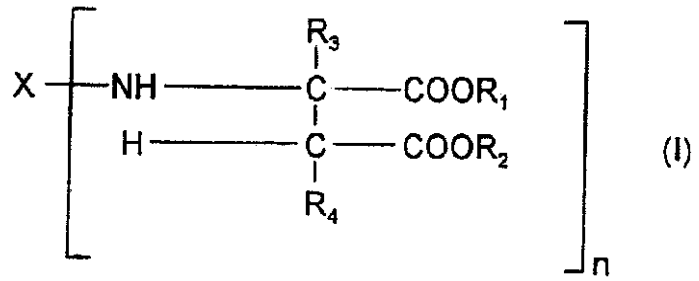
【００２９】

【表２】

実施例	7	8	9
イソシアネート量	HDI 13.15	HDI 24.68	HDI 31.60
ビス－アスパルテート量	4 186.5	4 175.32	4 168.40
NH／NCO	4：1	2：1	1.5：1
粘度1)	4950	7700	89,450
アミン価	138	93	64

1）酢酸ブチル中で測定した溶液の粘度。粘度は全て、ＣＰ－５２スピンドルを備えたブロックフィールドＤＶ－II＋粘度計を用いて２５℃にて測定した。

【００３０】
以上、本発明を明確にするために詳細に記載してきたが、このような詳細は単に発明を明らかにするためのものにすぎず、当業者であれば、特許請求の範囲で制限される範囲を除いて、本発明の思想及び範囲からはずれることのない様々な態様も実施可能である。
【００３１】
本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。
１．官能価が少なくとも１．８であるポリイソシアネートと式
【化８】



(I)

（式中、
Ｘは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性なｎ価の有機基を表し、
R_1 及びR_2 は同一または異なるものであり、任意に置換されている炭化水素基を表し、
R_3 及びR_4 は同一または異なるものであり、水素あるいは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、
ｎは２～６である）

に相当するポリアスパルテートを反応させることにより調製されるアスパルテート官能性ヒダントインプレポリマー。

【００３２】

２．R_1 及びR_2 がメチル、エチルまたはブチル基を表し、R_3 及びR_4 が水素を表す上記１に記載のヒダントインプレポリマー。

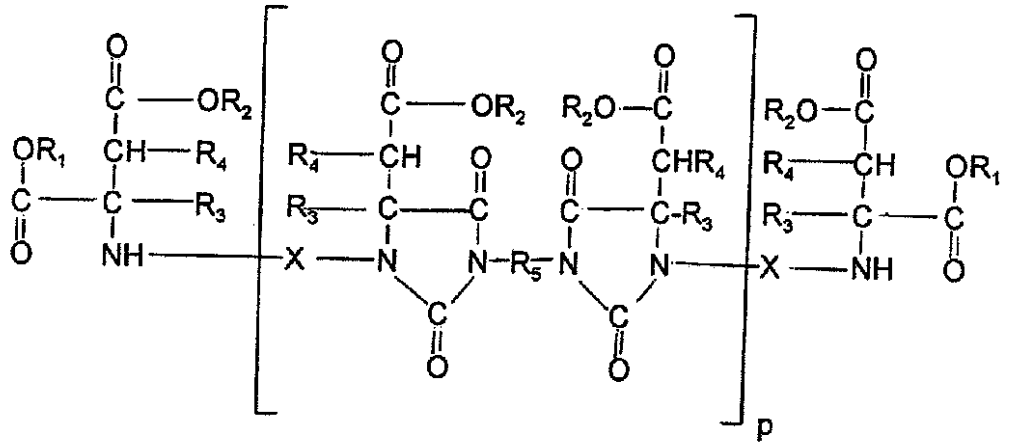
３．ｎが２である上記１に記載のヒダントインプレポリマー。

４．ｎが２である上記２に記載のヒダントインプレポリマー。

【００３３】

５．式

【化９】



（式中、

Ｘは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性なｎ価の有機基を表し、

R_1 及びR_2 は同一または異なるものであり、１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、

R_3 及びR_4 は同一または異なるものであり、水素あるいは１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対して不活性な有機基を表し、

R_5 は有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる基を表し、

ｐは１～２０である）

に相当するアスパルテート官能性ポリヒダントインプレポリマー。

【００３４】

６．R_1 及びR_2 がメチル、エチルまたはブチル基を表し、R_3 及びR_4 が水素を表す上記５に記載のヒダントインプレポリマー。

７．ｎが２である上記５に記載のヒダントインプレポリマー。

８．ｎが２である上記６に記載のヒダントインプレポリマー。

フロントページの続き

(72)発明者　リユバ・ケー・ギンデイン
アメリカ合衆国ペンシルヴアニア州１５２１６　ピツツバーグ、エヌ・メドークロフト・アヴエニユー　５３０
(72)発明者　フイリツプ・イー・イエスク
アメリカ合衆国ペンシルヴアニア州１５２２８　ピツツバーグ、アパートメント　エー－５、ローンクロフト・アヴエニユー　１０１
(72)発明者　イー・ハーカン・ジヨンソン
アメリカ合衆国ペンシルヴアニア州１５１０８　コラオポリス、シエイデイー・グレン・ドライヴ　２９６

審査官　松浦　新司

(56)参考文献　特公昭４６－０２２９４３（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０３－０４３４７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４９４０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G18/00～18/87
C09D175/00～175/16