(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3978247号
(P3978247)
(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
C07C 275/16　(2006.01)　C07C 275/16
C07D 233/76　(2006.01)　C07D 233/76

請求項の数 1　(全 17 頁)

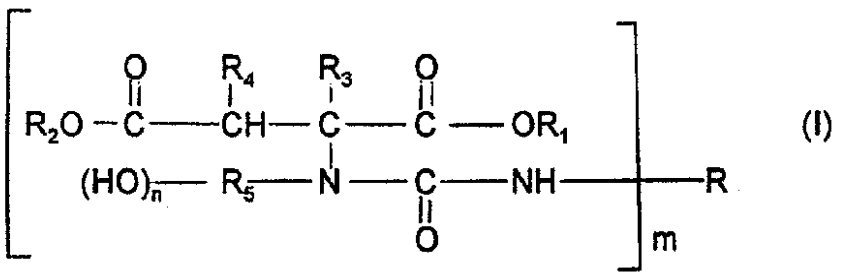
(21)出願番号　特願平8-144853
(22)出願日　平成8年5月16日(1996.5.16)
(65)公開番号　特開平8-311009
(43)公開日　平成8年11月26日(1996.11.26)
審査請求日　平成15年5月16日(2003.5.16)
(31)優先権主張番号　08/443502
(32)優先日　平成7年5月18日(1995.5.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(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　ピツツバーグ、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　リユバ・ケー・ギンデイン
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州１５２１６　ピツツバーグ、エヌ・メドークロフト・アヴエニユー　５３０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒダントイン基先駆体を有するヒドロキシ官能性プレポリマーおよび被覆組成物におけるその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
尿素基を有すると共に式
【化１】

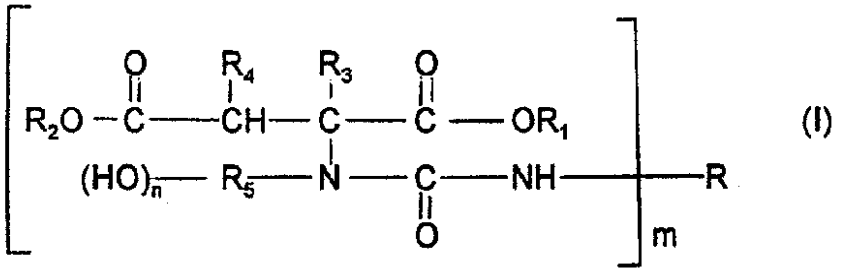


(I)

［式中、Ｒは有機モノマージイソシアネート、ポリイソシアネートアダクトまたはヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、
R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素、１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、

R_5 はアミノアルコールからアミノ基とヒドロキシル基とを除去して得られる炭化水素基を示し、
ｎは１～３の数値を有し、
ｍは２～６の数値を有する］
に対応するヒドロキシ官能性プレポリマー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、高温にて熱安定なヒダントイン基まで変換しうる、少なくとも２個の尿素基を持ったヒドロキシ官能性プレポリマー、並びにポリウレタンおよびポリアミドをそれぞれ製造するため適宜封鎖されたポリイソシアネートおよび／またはアミノプラスト樹脂と組合せた、特に被覆組成物における結合剤としてのその使用に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
結合剤として、適宜封鎖されたポリイソシアネートおよび／またはアミノプラスト樹脂をポリエーテル、ポリエステルもしくはポリカーボネート　ポリオールと組合せて含有する被覆組成物は公知である。これら組成物はさらにエラストマー、注封配合物、複合マトリックスの製造および他の関連用途にも使用することができる。これら公知のポリオールを使用する欠点の１つは、これらが充分な熱安定性、化学安定性および加水分解安定性を持たないことである。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
したがって本発明の課題は、向上した熱安定性、化学安定性および加水分解安定性を有する生成物を作成すべく使用しうる適宜封鎖されたポリイソシアネートもしくはアミノプラスト樹脂のための改良ポリオール共反応体を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
この課題は、高温にて熱安定なヒダントイン基まで変換しうる尿素基を持った本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーにより解決することができる。
コーチングを形成させるためのポリアスパルテートとポリイソシアネートとの反応が米国特許第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配合し、次いで混合物が適する支持体に施された後に反応させて尿素基含有コーチングを形成させる。コーチングを、尿素基からヒダントイン基への変換が生じないよう低温度で硬化させる。
ドイツ公開公報第２，１５８，９４５号においては、ポリイソシアネートをβ－アミノカルボン酸誘導体（これは広義にはアスパルテートをも包含する、実施例７参照）と反応させて開鎖の尿素誘導体を形成させ、次いでこれを加熱して六員の２，４－ジオキソヘキサヒドロピリミジン誘導体を生成させる。
米国特許第３，６３９，４１８号は、ビス－アスパルテートとモノイソシアネートを反応させて尿素中間体を生成させ、次いでこれを高温で加熱して対応のヒダントインまで変換することに関する。
【０００５】
米国特許第３，５４９，５９９号は、化学量論量のポリアスパルテートをポリイソシアネートと反応させ、次いで尿素基をヒダントイン基まで変換させて作成されるカルボン酸エステル置換ポリヒダントインに向けられる。その製造に際し連鎖停止モノアスパルテートを使用しなければ、得られる生成物は高分子ポリマーとなり、これはヒダントイン生成後に残留するエステル基を介しエステル交換もしくはアミノ分解反応によって架橋する。さらに、この引例は主としてポリヒダントインを作成するための芳香族ポリイソシアネートの使用に向けられる。この種のポリヒダントインは、（シクロ）脂肪族ポリイソシアネートから作成される対応のポリヒダントインよりもポリヒダントインの粘度および色、並び

にこれらから作成されるポリウレタンおよびポリアミドの可撓性、色および風化性に関し劣っている。
上記引例はいずれも、本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーの製造または適宜封鎖されたポリイソシアネートおよび／またはアミノプラスト樹脂のための共反応体としてのその使用につき示唆していない。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、尿素基を有すると共に式
【化２】



(I)

［式中、Ｒは有機モノマージイソシアネート、ポリイソシアネートアダクトまたはヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、
R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素、または１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_5 はアミノアルコールからアミノ基とヒドロキシル基とを除去して得られる炭化水素基を示し、
ｎは１～３の数値を有し、
ｍは２～６の数値を有する］
に対応するヒドロキシ官能性プレポリマーに関するものである。
さらに本発明は、これらポリヒダントイン　プレポリマーを適宜封鎖されたポリイソシアネートもしくはアミノプラスト樹脂と組合せて含有するコーチング、接着剤、エラストマー、注封配合物もしくは複合マトリックスの製造に適する組成物にも向けられる。
【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーは、ポリイソシアネートをヒドロキシアスパルテートと反応させて作成される。適するポリイソシアネート出発物質はモノマージイソシアネートおよびポリイソシアネートアダクトを包含する。さらにヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体を含有するＮＣＯプレポリマーも適しており、これらは過剰のポリイソシアネートアダクトもしくはモノマージイソシアネート（好ましくはモノマージイソシアネート）をポリアスパルテートと反応させて作成することができる。
適するモノマージイソシアネートは式
$R(NCO)_2$
［式中、Ｒは約１１２～１，０００、好ましくは約１４０～４００の分子量を有する有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除去して得られる有機基を示す］
により示すことができる。本発明による方法に好適なジイソシアネートは、Ｒが４～１８個の炭素原子を有する二価の脂肪族炭化水素基、５～１５個の炭素原子を有する二価の脂環式炭化水素基、７～１５個の炭素原子を有する二価の芳香脂肪族炭化水素基または６～１５個の炭素原子を有する二価の芳香族炭化水素基を示す上記式により示されるものである。

【０００８】
適する有機ジイソシアネートの例は１，４－テトラメチル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－および－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もしくは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－および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－および／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－および／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－および／または１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トルイレンジイソシアネート、２，４－および／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、並びにその混合物を包含する。たとえば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のような３個もしくはそれ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートおよびたとえば４，４′，４″－トリフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート、並びにアニリン／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も使用することができる。

【０００９】
好適な有機ジイソシアネートは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ナトもしくは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－および／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－および／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－および／または２，６－トルイレンジイソシアネート、並びに２，４－および／または４，４′－ジフェニル－メタンジイソシアネートを包含する。
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アダクトとすることもできる。適するポリイソシアネートアダクトはイソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基および／またはオキサジアジン－トリオン基を有するものである。ポリイソシアネートアダクトは２～６の平均官能価と５～３０重量％のＮＣＯ含有量とを有する。

【００１０】
（１）　イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートはドイツ特許第２，６１６，４１６号、ヨーロッパ公開公報第３，７６５号、ヨーロッパ公開公報第１０，５８９号、ヨーロッパ公開公報第４７，４５２号、米国特許第４，２８８，５８６号および米国特許第４，３２４，８７９号に示されたように作成することができる。イソシアナト－イソシアヌレートは一般に３～３．５の平均ＮＣＯ官能価と５～３０重量％、好ましくは１０～２５重量％、特に好ましくは１５～２５重量％のＮＣＯ含有量とを有する。
（２）　ウレトジオンジイソシアネートはジイソシアネートにおけるイソシアネート基の１部を適する触媒（たとえばジアルキルホスフィン触媒）の存在下にオリゴマー化して作成することができ、さらに他の脂肪族および／または脂環式ポリイソシアネート、特に上記（１）に示した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使用することもできる。
（３）　ビウレット基含有ポリイソシアネートは米国特許第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

７号；もしくは第４，２２０，７４９号に開示された方法にしたがい、たとえば水、第三アルコール、第一および第二モノアミン、並びに第一および／または第二ジアミンのような共反応体を使用して作成することができる。好ましくは、これらポリイソシアネートは１８～２２重量％のＮＣＯ含有量と３～３．５の平均ＮＣＯ官能価とを有する。

【００１１】

（４）　ウレタン基含有ポリイソシアネートは米国特許第３，１８３，１１２号に開示された方法にしたがい過剰量のポリイソシアネート（好ましくはジイソシアネート）を４００未満の分子量を有する低分子量グリコールおよびポリオール、たと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およびその混合物と反応させて作成することができる。ウレタン基含有ポリイソシアネートは最も好ましくは１２～２０重量％のＮＣＯ含有量と２．５～３の（平均）ＮＣＯ官能価とを有する。

（５）　アロファネート基含有ポリイソシアネートは米国特許第３，７６９，３１８号、第４，１６０，０８０号および第４，１７７，３４２号に開示された方法により作成することができる。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１２～２１重量％のＮＣＯ含有量と２～４．５の（平均）ＮＣＯ官能価とを有する。

（６）　イソシアヌレートおよびアロファネート基含有ポリイソシアネートは米国特許第５，１２４，４２７号、第５，２０８，３３４号および第５，２３５，０１８号（参考のため、これら引例の開示をここに引用する）にしたがって作成することができ、好ましくはポリイソシアネートはこれらの基を約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とモノアロファネート基との比にて含有する。

（７）　カルボジイミド基含有ポリイソシアネートはジ－もしくはポリ－イソシアネートを公知のカルボジイミド化触媒の存在下でドイツ特許第１，０９２，００７号、米国特許第３，１５２，１６２号、並びにドイツ公開公報第２，５０４，４００号、第２，５３７，６８５号および第２，５５２，３５０号に記載されたようにオリゴマー化して作成することができる。

（８）　オキサジアジントリオン基を有すると共に２モルのジイソシアネートと１モルの二酸化炭素との反応生成物を含有するポリイソシアネートも使用することができる。

【００１２】

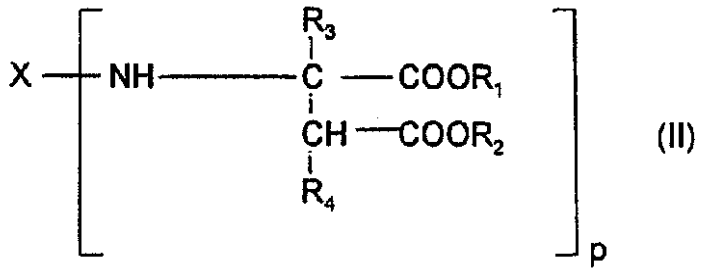
式（Ｉ）における「ｍ」に対応するポリイソシアネートの官能価は２～６、好ましくは２～４である。

好適ポリイソシアネートアダクトはイソシアヌレート基、ビウレット基およびイソシアヌレート基とアロファネート基もしくはウレトジオン基との混合基を有するポリイソシアネートである。

【００１３】

ヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーの製造に使用しうる適するポリイソシアネートは上記ポリイソシアネートアダクトおよび好ましくはモノマージイソシアネートである。これらプレポリマーの製造に出発物質として使用しうる適するポリアスパルテートは、式：

【化３】



(II)

［式中、Ｘはｐの原子価を有すると共に１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基、好ましくは脂肪族、芳香脂肪族もしくは脂環式ポリアミン（より好ましくはジアミン）からアミノ基を除去して得られる炭化水素基を示し、

R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく適宜置換された炭化水素基、好ましくは１～９個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくはメチル、エチルもしくはブチル基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素または１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基、好ましくは水素を示し、
ｐは少なくとも２、好ましくは２～６、より好ましくは２～４、特に好ましくは２の数値を有する］
に対応するものを包含する。

【００１４】

これらポリアスパルテートは、適宜置換されたマレイン酸もしくはフマル酸エステルをポリアミンと反応させて作成することができる。適する適宜置換されたマレイン酸もしくはフマル酸エステルは、式

$R_1OOC-CR_3=CR_4-COOR_2$　　（ＩＩＩ）

［式中、R_1 、R_2 、R_3 およびR_4 は上記の意味を有する］
に対応するものである。
ポリアスパルテートの製造に使用するのに適した適宜置換のマレイン酸もしくはフマル酸エステルの例はマレイン酸およびフマル酸のジメチル、ジエチルおよびジブチル（たとえばジ－ｎ－ブチル）エステル、並びに２－および／または３－位置にてメチルにより置換された対応のマレイン酸もしくはフマル酸エステルを包含する。
ポリアスパルテートを作成するのに適するポリアミンは、式

$X-(-NH_2)_p$　　（ＩＶ）

［式中、Ｘおよびｐは上記の意味を有する］
に対応するものを包含する。
ポリアミンは８００～約１０，０００、好ましくは８００～約６，０００の分子量を有する高分子量アミン、並びに８００未満、好ましくは６００未満の分子量を有する低分子量アミンを包含する。分子量は数平均分子量（M_n ）であって、末端基分析（ＮＨ価）により決定される。これらポリアミンの例は、アミノ基が脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および／または芳香族炭素原子に結合したものである。

【００１５】

適する低分子量ポリアミンはエチレンジアミン、１，２－および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－および１，４－ブタンジアミン、１，３－および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－および／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－および／または２，６－ヘキサヒドロトルイレンジアミン、２，４′－および／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（たとえば３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノ－ジシクロヘキシルメタンおよび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－および／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－メンタンジアミン、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－および２，６－トルイレンジアミン、２，３－および３，４－トルイレンジアミン、２，４′－および／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た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′－ジアミノベンジン、ポリオキシプロピレンアミン、ポリオキ

シーエチレンアミン、２，４－ビス－（４′－アミノベンジル）アニリンおよびその混合物を包含する。さらに、たとえばジェファミン樹脂（たとえばハンツマン社から入手しうるジェファミンＤ－２３０およびＴ－４０３）のような所要の分子量を有するアミン末端ポリエーテルも適している。

【００１６】

適する高分子量ポリアミンは、ポリウレタンの公知ポリヒドロキシル化合物、特にポリエーテルから作成されるものを包含する。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プレポリマーを生成させ、次いで末端イソシアネート基をアミノ基まで加水分解して作成することができる。好ましくは、ポリアミンはポリヒドロキシル化合物の末端ヒドロキシ基をたとえばアミノ化によりアミノ基まで変換して作成される。好適な高分子量ポリアミンはたとえばハンツマン社から入手しうるジェファミン樹脂のようなアミン末端ポリエーテルである。

好適ポリアミンは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もしくは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－および／または２，６－トルイレンジアミン、４，４′－および／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およびＴ－４０３樹脂である。

上記出発物質からのポリアスパルテートの製造は、たとえば少なくとも１個（好ましくは１個）のオレフィン二重結合が各第一アミノ基につき存在するような比率で出発物質を用いることにより、０～１００℃の温度で行うことができる。過剰の出発物質は反応後に蒸留により除去することができる。反応は溶剤フリーで或いはたとえばメタノール、エタノール、プロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサンおよびこれら溶剤の混液のような適する溶剤の存在下に行うことができる。

【００１７】

ヒダントイン基またはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーは、ポリイソシアネートをポリアルパルテートと、１０：１、好ましくは５：１、より好ましくは３：１のイソシアネート基とアスパルテート基（すなわち第二アミノ基）との最大当量比、および１．０５：１、好ましくは１．６：１、より好ましくは２：１、特に好ましくは２．１：１のイソシアネート基とアスパルテート基（すなわち第二アミノ基）との最小当量比にて反応させることにより作成される。

反応は好ましくはポリアスパルテートを順次にポリイソシアネートに添加して行われる。尿素基含有中間体を生成させる反応は１０～１００℃、好ましくは２０～８０℃、より好ましくは２０～５０℃の温度で行われる。この付加反応が完結した後、得られるＮＣＯプレポリマーはヒダントイン基先駆体（すなわち尿素基）を含有し、この形態で尿素基を有するヒドロキシ官能性プレポリマーの製造のために使用することができる。

所望ならば、ヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーは、ヒダントイン基を有するＮＣＯプレポリマーまで変換することができる。しかしながら、尿素基をヒダントイン基まで変換する際に生ずるモノアルコールがＮＣＯプレポリマーのイソシアネート基と反応して封鎖イソシアネート基を生成しないことを確実にせねばならない。この形態にてＮＣＯプレポリマーは、ヒドロキシ アスパルテートと反応して本発明の尿素基を持ったヒドロキシ官能性プレポリマーを生成することができない。尿素基をヒダントイン基まで変換させることが望ましければ、反応はイソシアネート基の封鎖解除温度よりも高い温度で行って封鎖イソシアネート基の生成を防止せねばならない。

【００１８】

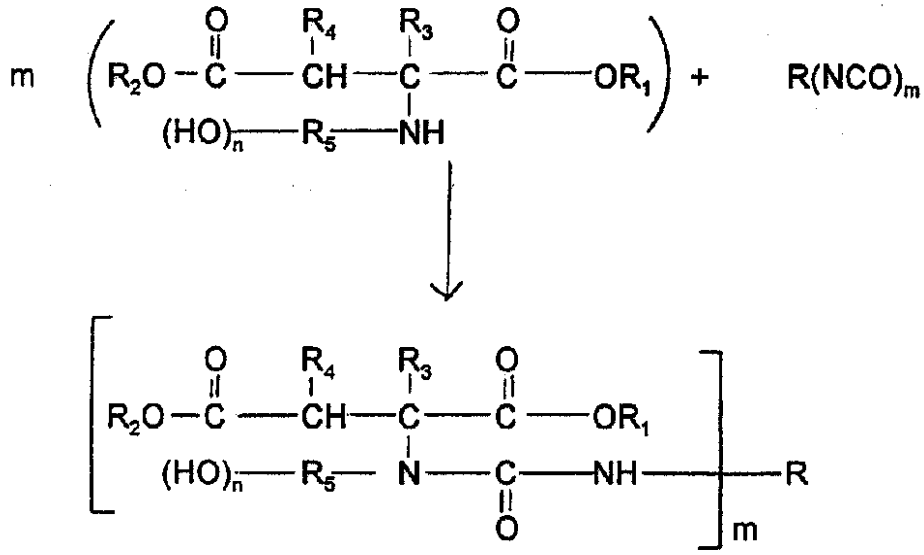
本発明による尿素基を有するヒドロキシ官能性プレポリマーを製造するための出発物質として使用しうる適するヒドロキシ　アスパルテートは、適宜置換されたマレイン酸もしくはフマル酸エステルをアミノアルコールと反応させて作成される。適する適宜置換されたマレイン酸もしくはフマル酸エステルはポリアスパルテートの製造につき上記したもので

あって、式
R_1 ＯＯＣ－CR_3 ＝CR_4 －ＣＯＯR_2 （ＩＩＩ）
［式中、R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく、１００℃以下の温度にてイソシアネートに対し不活性である有機基、好ましくは１～９個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくはメチル、エチルもしくはブチル基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素または１００℃以下の温度でイソシアネート基に対し不活性である有機基、好ましくは水素を示す］
に対応する。
式Ｉに対応する化合物の製造に使用するのに適した適宜置換のマレイン酸もしくはフマル酸エステルの例はマレイン酸およびフマル酸のジメチル、ジエチルおよびジブチル（たとえばジ－ｎ－ブチル）エステル、並びに２－および／または３－位置にてメチルにより置換された対応のマレイン酸もしくはフマル酸エステルを包含する。

【００１９】
ヒドロキシ アスパルテートを製造するのに適するアミノアルコールは１個の第一アミノ基と１～３個（好ましくは１個）のヒドロキシ基とを有するものであり、ただしヒドロキシ基は脂肪族（芳香脂肪族を含む）または脂環式に結合される。これらアミノアルコールは式
NH_2 －R_5 －（ＯＨ）$_n$ （Ｖ）
［式中、R_5 はアミノアルコールからアミノ基とヒドロキシ基とを除去して得られる炭化水素基を示し、
ｎは１～３の数値を有し、好ましくは１である］
に対応する。
適するアミノアルコールはエタノールアミン、１－アミノ－２－ヒドロキシプロパン、１－アミノ－３－ヒドロキシプロパン、１－ヒドロキシ－２－アミノプロパンおよび１，３－プロパノールアミン、異性体ブタノールアミン、２－アミノ－１，３－プロパンジオールおよび２－アミノ－２－ヒドロキシメチル－プロパンジオールを包含する。モノヒドロキシアミン、特にエタノールアミンおよび異性体プロパノールおよびフダノールアミンが好適である。
ヒドロキシ アスパルテートの製造は０～１００℃の温度における不飽和ジエステルに対するアミノアルコールのミハエル付加によって行われ、出発物質を少なくとも１個（好ましくは１個）のオレフィン二重結合が各アミノ基につき存在するような比率で使用する。過剰の出発物質は反応後の蒸留により除去することができる。反応は溶剤フリーにて或いはたとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ニトロメタンおよびこれら溶剤の混液のような適する溶剤の存在下に行うことができる。

【００２０】
本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーは、ポリイソシアネートをヒドロキシ アスパルテートと、１モルのヒドロキシ アスパルテート（すなわち１当量の第二アミノ基）が各当量のイソシアネート基につき存在するような量で反応させて作成される。いずれかの成分を過剰量にて使用しうるが、格別の利点は得られない。過剰のヒドロキシ アスパルテートは、その後の硬化工程にてイソシアネート基と反応することができる。過剰のイソシアネートは本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーと反応して部分連鎖延長反応をもたらす。
反応は、好ましくはポリイソシアネートをヒドロキシ アスパルテートへ順次に添加して行われる。尿素基を生成させる反応は、１０～１００℃、好ましくは２０～８０℃、より好ましくは２０～５０℃の温度にて行われる。

【００２１】
ヒドロキシ官能性プレポリマーの生成は次の反応式により示すことができる：
【化４】



【００２２】
尿素基を有するヒドロキシ官能性プレポリマーを製造するための代案具体例においては、ポリアスパルテートとヒドロキシ アスパルテートとを配合し、次いでポリイソシアネート成分と反応させる。アスパルテート基は、ヒドロキシ基が末端位置に存在するよう、ヒドロキシ基より優先してイソシアネート基と反応する。この具体例によれば、ヒダントイン基先駆体を含有するＮＣＯプレポリマーが、本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーの生成に際しその場で生成される。ポリアスパルテートおよびヒドロキシ アスパルテートの量は、上記指針を満たすよう２工程法におけると同様に選択される。すなわちポリアスパルテートのアスパルテート基に対し過剰のイソシアネート基を存在させるべきであり、過剰イソシアネートの各当量に対し１モルのヒドロキシ アスパルテートを存在させるべきである（イソシアネート基とアスパルテート基との全当量数が好ましくは約１：１となるように）。
本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーを、上記モノマー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 アダクトと組合せて使用することにより、２－成分組成物を生成させることができる。さらに、これらを、上記モノマーポリイソシアネートもしくはポリイソシアネート アダクト（好ましくはモノマージイソシアネート）および少なくとも２個のイソシアネート反応性基を有する有機化合物から作成されるＮＣＯプレポリマーと組合せて使用することもできる。イソシアネート基を有する適する化合物は、ヒダントイン基先駆体を有する上記ＮＣＯプレポリマーおよび少なくとも２個のヒドロキシ基を有する有機ポリヒドロキシ化合物に基づく公知のＮＣＯプレポリマーを包含する。
【００２３】
適するポリヒドロキシル化合物は４００～約６，０００、好ましくは８００～約３，０００の分子量を有する高分子量化合物および４００未満の分子量を有する適宜低分子量の化合物を包含する。分子量は数平均分子量（M_n）であって、末端基分析（ＯＨ価）により決定される。
高分子量化合物の例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およびポリヒドロキシポリチオエーテルである。ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびポリヒドロキシポリカーボネートが好適である。低分子量化合物および出発物質、並びに高分子量ポリヒドロキシ化合物の製造方法に関する詳細は、ここに参考のため引用する米国特許第４，７０１，４８０号に開示されている。一般にＮＣＯプレポリマーは約０．５～３０重量％、好ましくは約１～約２０重量％のイソシアネート含有量を有し、約１．０５：１～１０：１、好ましくは約１．１：１～３：１のＮＣＯ／ＯＨ当量比にて上記出発物質の反応により公知方法で作

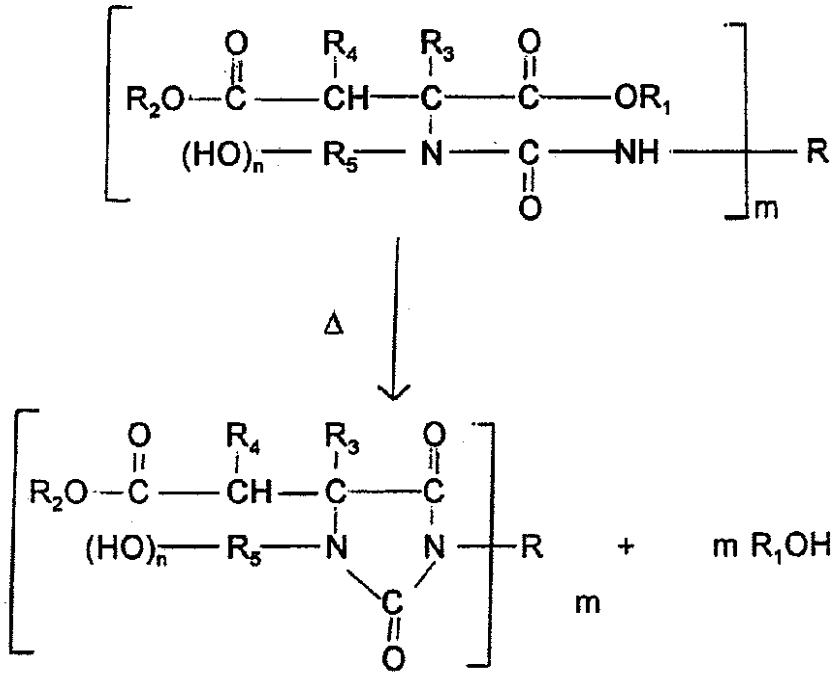
成される。

【００２４】

これら２－成分組成物から生成物を作成する際の或る時点でヒドロキシ官能性プレポリマーに存在する尿素基をヒダントイン基まで変換する必要があり、これには６０～２４０℃、好ましくは８０～２００℃、より好ましくは１００～１４０℃の高められた温度まで加熱する。ヒダントイン基の生成はモノアルコールの除去を伴う。ヒダントイン基は（１）ヒドロキシ官能性プレポリマーをポリイソシアネート成分と配合する前に加熱することにより、（２）２－成分組成物をウレタン基の生成の際に加熱することにより、または（３）ウレタン基の生成後に得られる生成物を加熱することにより生成させることができる。例示の目的で、以下の式はヒドロキシ官能性プレポリマーを加熱して得られるヒダントイン構造を示す（すなわち方法１）：

【００２５】

【化５】



【００２６】

ヒドロキシ官能性プレポリマーを封鎖ポリイソシアネートもしくはアミノプラスト樹脂と組合せて使用することにより、高温で硬化する１－成分組成物を生成させることもできる。これら用途においては、これら樹脂を封鎖ポリイソシアネートもしくはアミノプラスト樹脂と混合する前に尿素基をヒダントイン基まで変換する必要がない。何故なら、これら組成物は尿素基をヒダントイン基まで変換させるのに充分な高温にて硬化させねばならないからである。

適する封鎖ポリイソシアネートは、上記モノマージイソシアネート、ポリイソシアネートアダクトもしくはＮＣＯプレポリマーをイソシアネート基用の単官能性封鎖剤で封鎖して作成される。適する封鎖剤は公知であり、モノフェノール；第一、第二もしくは第三アルコール；たとえばアセト酢酸エステル、アセチルアセトンおよびマロン酸誘導体のようなエノール類を容易に生成する化合物；第二芳香族アミン；イミド；ラクタム；オキシム；メルカプタン；およびトリアゾールを包含する。

ヒドロキシ官能性プレポリマーは、封鎖型もしくは未封鎖型のいずれにおいても、３：１～１：３、好ましくは２：１～１：２、より好ましくは１．１：１．０～１．０：１．１のヒドロキシ基とイソシアネート基との当量比を与えるのに充分な量にて、ポリイソシアネート成分と混合される。

【００２７】

適するアミノプラスト架橋剤はメラミン、尿素、ベンゾグアナミンなどの公知化合物のアルデヒド縮合生成物を包含する。最も一般的に使用されるアルデヒドはホルムアルデヒドである。これら縮合生成物はメチロール基などのアルキロール基を有し、これらは一般にたとえばメタノールもしくはブタノールのような１～４個の炭素原子を有するアルコールでエーテル化される。アミノプラスト樹脂は、得られる生成物の所望の性質に応じ実質的にモノマーもしくはポリマーとすることができる。たとえばモノマーメラミン樹脂が好適である。何故なら、これらは高固形物含有量を有する組成物を作成しうるからであり、これに対しポリマーメラミンは強酸触媒の使用を回避すべき用途に有用である。
適するアミノプラスト架橋剤の特定例は、ヘキサメトキシメチルメラミン（アメリカン・シアナミド社からサイメル３０３として市販）；混合エーテルメトキシ／ブトキシメチルメラミン（アメリカン・シアナミド社からサイメル１１３５として市販）；ポリマーブトキシメチルメラミン（クック・ペイント・アンド・ワニス社からＭ－２８１－Ｍとして市販）；および高イミノポリマーメトキシメチルメラミン（アメリカン・シアナミド社からサイメル３２５として市販）を包含する。さらに、たとえば重合度、イミノ含有量、遊離メチロール含有量およびエーテル化に使用するアルコールの比などの点で異なる他の周知の架橋剤も適している。
これらアミノプラスト架橋剤は、約９０：１０～４０：６０、好ましくは約９０：１０～５０：５０の尿素基含有ヒドロキシ官能性プレポリマーとアミノプラスト樹脂との重量比にて用いることができる。

【００２８】

本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーから作成される生成物は、ポリイソシアネートもしくはアミノプラスト樹脂につき共反応体として一般的に使用される公知のエステル、カーボネートおよびエーテルと比較して向上した加水分解安定性、化学安定性および熱安定性を有する。
本発明によるヒドロキシ官能性プレポリマーを含有する組成物は、たとえばコーチング、接着剤、フォーム、エラストマー、注封配合物、複合マトリックスおよび微小気泡エラストマーを製造するための結合剤成分など各種の用途に適している。さらに、これら組成物はたとえば触媒、顔料、充填剤、均染剤、固化防止剤、ＵＶ安定剤など他の公知の添加剤をも含有することができる。

【００２９】

好適具体例において組成物は、たとえば噴霧、刷毛塗り、浸漬もしくはフラッジングなどの公知方法により或いはローラまたはドクターアプリケータにより１つもしくはそれ以上の層を支持体に施してコーチングを作成すべく使用される。これら被覆組成物は、各種の支持体、たとえば金属、プラスチック、木材、セメント、コンクリートまたはガラスに対するコーチングの形成に適している。これら被覆組成物は、たとえば自動車本体、機械トリムパネル、バットもしくはコンテナの製造につき鋼板に対するコーチングの形成に特に適している。本発明の方法により被覆すべき支持体は、本発明による方法を行う前に、適する下塗で処理することができる。
支持体を被覆した後、２－成分組成物を、たとえば空気乾燥またはいわゆる強制乾燥により室温で、或いは高温で硬化させることができる。これら２－成分系の硬化温度は、尿素基をヒダントイン基まで変化させる時点にも依存する。１－成分組成物は高温で硬化させねばならない。樹脂は、たとえばプラント塗布ラインの故障の際に生じうるような所望温度よりも高い温度で硬化させるかまたはそのような温度に暴露した場合にも、樹脂が熱分解しないという大きい利点を有する。

【００３０】

【実施例】

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに説明し、ここで部数および％は特記しない限り全て重量による。
以下の出発物質を各実施例で使用した。
ヒドロキシ　アスパルテート１

１７２．０部のマレイン酸ジエチル（ＤＥＭ）を窒素下でフラスコに充填し、次いで温度を６０℃に維持しながら７５．０部の３－アミノプロパノール（ＰＡ）をマレイン酸エステルに滴下した。反応を７時間かけて完結させた。

ヒドロキシ　アスパルテート２

２２８．０部のマレイン酸ジブチル（ＤＢＭ）を窒素下でフラスコに充填し、次いで温度を６０℃に維持しながら７５．０部の３－アミノプロパノール（ＰＡ）をマレイン酸エステルに滴下した。反応を７時間かけて完結させた。

ヒズ－アスパルテート１

１１６部の２－メチル－１，５－ペンタンジアミン（１．０モル）を、撹拌機と温度計と添加漏斗とが装着された１Ｌの３つ首フラスコに室温にて予め充填された３４４部のマレイン酸ジエチルエステル（２．０モル）に撹拌しながら滴下した。アミンを、発熱が反応混合物の温度を５０℃以上に上昇させないような速度で添加した。添加を完了した後、反応フラスコの内容物を５０℃に１２時間維持した。得られた生成物は約９０ｍＰａ．ｓ（２５℃）の粘度と約２３０のアミン当量とを有する無色透明の液体であった。

【００３１】

ポリイソシアネート１

ガスバブラーと機械撹拌機と温度計と凝縮器とが装着された５００ｍＬの３つ首フラスコに３０１．７部のヘキサメチレンジイソシアネートと１３．３部の１－ブタノールとを添加した。乾燥窒素を撹拌反応混合物にバブリングさせながらこれを６０℃にて加熱した。ウレタン反応が完結した際（約１時間）、温度を９０℃まで上昇させた。９０℃の反応混合物に、０．２１４部の１－ブタノールに溶解させた水酸化トリメチルベンジルアンモニウムの４．４％触媒溶液を添加した。反応温度を９０～１００℃に維持した。反応混合物が４０．１％および３７．０％のＮＣＯ含有量に達した際、さらに０．１２部の触媒溶液を添加した。反応混合物が３４．８％のＮＣＯ含有量に達した際、反応を０．２１４部の燐酸ジ－（２－エチルヘキシル）の添加により停止させた。過剰のモノマーを薄層蒸発により除去して、殆ど無色透明の６３０ｍＰａ．ｓ（２５℃）の粘度と１９．７％のＮＣＯ含有量と０．３５％の遊離モノマー（ＨＤＩ）含有量とを有する液体を得た。収率は４８．６％であった。この収率は、蒸留前の生成物中の遊離ヘキサメチレンジイソシアネートの比率を測定して計算した。

ポリイソシアネート２

６５．８８部（０．２９当量）のビス－アスパルテート１を４８．１２部（０．５８当量）の１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）に８０℃にて滴下した。反応を、尿素基の形成が完結するまで（約２時間を要する）、この温度にて持続させた。

ヒドロキシ官能性ポリヒダントイン プレポリマーの作成

ヒドロキシ アスパルテートを窒素雰囲気下でフラスコ中へ充填し、次いでポリイソシアネートをアスパルテートに滴下し、温度を尿素基の生成が完了するまで８０℃未満に維持した。下表は反応体および添加剤の量を示す。

【００３２】

【表１】

実施例	1	2	3	4	5	6
イソ量	HDI[1] 38.07	HDI 46.50	ポリイソ 1 118.3	ポリイソ 2 78.14	HMDI[2] 55.73	TDI[3] 66.87
アスパルテート量	1 111.93	2 173.50	1 131.7	1 114.90	1 104.27	1 184.88
NH/NCO	0.98:1	1:1	0.98:1	0.98:1	0.98:1	1:1.05

1： 1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート

2： ビス－（4－イソシアナトシクロヘキシル）－メタン

3： 2，4－トルイレンジイソシアネート

【００３３】

生成の後、本発明による尿素基を持ったヒドロキシ官能性プレポリマーをアミン触媒、すなわちトリエチレンジアミンと混合し、アルコールの発生が停止するまで（これはヒダントイン生成の完了を示す）減圧下に１２０℃まで加熱した。下表は得られたヒドロキシ官能性ポリヒダントイン　プレポリマーの性質を示す。

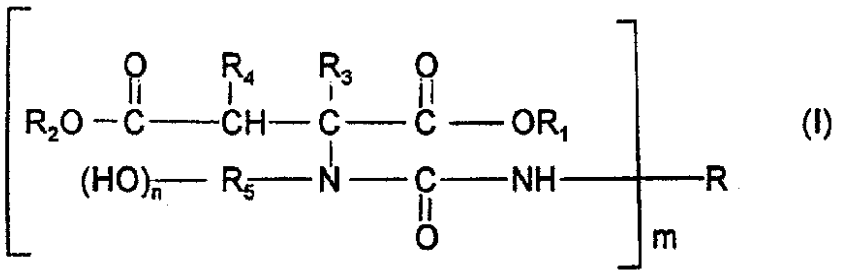
【００３４】

【表２】

実施例	1	2	3	4	5	6
触媒	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm	-
粘度[4]（示した固形物含有量）mPa.s	80% - 3844 70% - 420	100% - 51,710	80% - 16,700 70% - 2000	80% - 14,000 70% - 6000	80%-94,000 70%-4700	固体
OH価	167.2	163.7	106.0	84.5	124.0	-
アミン価	13.8	0	0	8	0	0

4： 酢酸ブチルにて測定した溶液粘度。粘度は全て25℃にてCD－52スピンドルが装着されたブルックフィールド モデルDV－11＋粘度計を用いて測定した。

【００３５】
以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく多くの改変をなしうることが当業者には了解されよう。
以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：
【００３６】
１． 尿素基を有すると共に式
【化６】



(I)

［式中、Ｒは有機モノマージイソシアネート、ポリイソシアネートアダクトまたはヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、
R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素、または１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_5 はアミノアルコールからアミノ基とヒドロキシル基とを除去して得られる炭化水素基を示し、
ｎは１～３の数値を有し、
ｍは２～６の数値を有する］
に対応するヒドロキシ官能性プレポリマー。

【００３７】

２．　R_1 およびR_2 がメチル、エチルもしくはブチル基を示し、R_3 およびR_4 が水素を示す上記第１項に記載のプレポリマー。
３．　ｍが２である上記第１項に記載のプレポリマー。
４．　ｍが２である上記第２項に記載のプレポリマー。
５．　ｎが１である上記第１項に記載のプレポリマー。
６．　ｎが１である上記第２項に記載のプレポリマー。
７．　ｎが１である上記第３項に記載のプレポリマー。
８．　ｎが１である上記第４項に記載のプレポリマー。

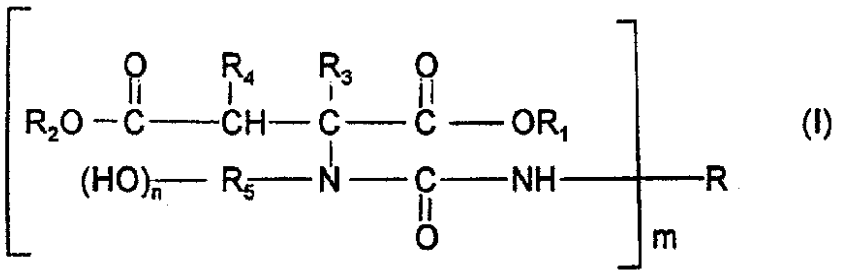
【００３８】

９．　Ｒがヒダントイン基をもしくはヒダントイン基先駆体を有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、前記ＮＣＯプレポリマーがポリイソシアネートをポリアスパルテートと１．６：１のイソシアネート基とアスパルテート基との最小当量比にて反応させることにより作成される上記第１項に記載のプレポリマー。
１０．　Ｒがヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体ををを有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、前記ＮＣＯプレポリマーがポリイソシアネートをポリアスパルテートと２：１のイソシアネート基とアスパルテート基との最小当量比にて反応させることにより作成される上記第１項に記載のプレポリマー。
１１．　Ｒがヒダントイン基もしくはヒダントイン基先駆体ををを有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、前記ＮＣＯプレポリマーがポリイソシアネートをポリアスパルテートと２．１：１のイソシアネート基とアスパルテート基との最小当量比にて反応させることにより作成される上記第１項に記載のプレポリマー。
１２．　Ｒがヒダントイン基を有するＮＣＯプレポリマーからイソシアネート基を除去して得られる残基を示す上記第１項に記載のプレポリマー。

【００３９】

１３．　尿素基を有すると共に式

【化７】



(I)

［式中、Ｒは有機モノマージイソシアネートまたはポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、
R_1 およびR_2 は同一でも異なってもよく１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_3 およびR_4 は同一でも異なってもよく水素、または１００℃以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基を示し、
R_5 はアミノアルコールからアミノ基とヒドロキシル基とを除去して得られる炭化水素基を示し、
ｎは１～３の数値を有し、
ｍは２～６の数値を有する］
に対応するヒドロキシ官能性プレポリマー。

【００４０】
１４．　R_1 およびR_2 がメチル、エチルもしくはブチル基を示し、R_3 およびR_4 が水素を示す上記第１３項に記載のプレポリマー。
１５．　ｍが２である上記第１３項に記載のプレポリマー。
１６．　ｍが２である上記第１４項に記載のプレポリマー。
１７．　ｎが１である上記第１３項に記載のプレポリマー。
１８．　ｎが１である上記第１４項に記載のプレポリマー。
１９．　ｎが１である上記第１５項に記載のプレポリマー。
２０．　ｎが１である上記第１６項に記載のプレポリマー。

フロントページの続き

(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アニア州１５２２８　マウント・レバノン、セネカ　７９
(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　吉住　和之

(56)参考文献　特開昭５４－７６５８１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４９－３６２３７（ＪＰ，Ｂ１）
米国特許第３６３９４１８（ＵＳ，Ａ）
米国特許第３５４９５９９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 275/16
C07D 233/76
CA(STN)
REGISTRY(STN)