

# (19)대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년07월25일
<i>C08G 18/80</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0570587
	(24) 등록일자	2006년04월06일

(21) 출원번호	10-1998-0036051	(65) 공개번호	10-1999-0029444
(22) 출원일자	1998년09월02일	(43) 공개일자	1999년04월26일

(30) 우선권주장	19738497.8	1997년09월03일	독일(DE)
------------	------------	-------------	--------

(73) 특허권자	바이엘 악티엔게젤샤프트 독일 데-51368 레버쿠젠
-----------	---------------------------------

(72) 발명자	괴니크, 에베르하르트 독일 데-51375 레버쿠젠 게젤리날레 55
----------	---

노블레, 카를-루드빅 독일 데-51467 베르기쉬 글라드바흐 호페르슈타이더백 44
--

튀셀, 크리스티안 독일 데-47918 튀니스포르스트 루드빅-안-스트라쎄 49
---

(74) 대리인	김영 주성민
----------	-----------

심사관 : 신귀임

### (54) 아민으로블록킹된폴리이소시아네이트및일액형스토빙조성물에서의그의용도

#### 요약

본 발명은 비결정화성의, 아민으로 블록킹된 폴리이소시아네이트, 그의 제조 방법 및 일액형 폴리우레탄 스토빙 조성물, 특히 코일-코팅 분야에서의 그의 용도에 관한 것이다.

#### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비결정화성의, 아민으로 블록킹된 폴리이소시아네이트, 그의 제조 방법 및 일액형 폴리우레탄 스토빙 (stoving) 조성물, 특히 코일-코팅 분야에서의 그의 용도에 관한 것이다.

양호한 화학적 특성, 예를 들어 경미한 열황변성 및 낮은 탈블록킹 온도와 합당한 비용을 견비한 이소시아네이트 블록킹제는 적다. 디이소프로필아민이 이러한 블록킹제이다.

이소시아네이트 블록킹제로서 디이소프로필아민을 사용하는 것은 공지되어 있다. 예를 들어, 디이소프로필아민으로 블록킹된, 삼량체화 이소포론 디이소시아네이트를 주성분으로 하는 폴리이소시아네이트의 제법 및 용도는 유럽 특허 제96210호에 기재되어 있다.

디이소프로필아민 및 말론산 에스테르의 혼합물의 이용도 유럽 특허 공개 제600 314호에 개시된 바 있다. 그러나, 어떤 폴리이소시아네이트는 용액으로부터 결정화되어 저장 안정성이 없는 블록킹된 폴리이소시아네이트를 형성한다는 디이소프로필아민의 단점도 지적되었다.

기술적으로 및 경제적으로 중요한 폴리이소시아네이트는 1,6-디이소시아나토헥산 (삼량체화 HDI)를 주성분으로 하는, 이소시아뉴레이트기 함유 폴리이소시아네이트이다. 이러한 폴리이소시아네이트가 폴리우레탄 코팅 조성물에 특히 양호한 점탄성 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 이로써 코팅이 유연성과 스크래치 내성을 갖게된다.

코일 코팅 및 캔 코팅은 코팅된 금속 시이트를 이후에 변형시킬 때 손상없이 함께 변형되어야 하기 때문에 특히 우수한 가요성을 필요로 한다.

유럽 특허 공개 제600 314호에는, 생성되는 블록킹된 폴리이소시아네이트가 용액으로부터 결정화되기 때문에, 삼량체화 HDI를 디이소프로필아민으로 블록킹하여 저장시 안정한 용해된 일액형 폴리우레탄 스토빙 조성물용의 가교제를 형성할 수 없음이 지적되어 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 일액형 폴리우레탄 스토빙 래커용의, 특히 코일-코팅용의, 디이소프로필아민으로 블록킹되고, 저장시에 안정하고, 용액으로부터 결정화되지 않으며, 경미한 열황변성을 보이는 폴리이소시아네이트 가교제를 제공하는 것이다.

본 발명의 목적을 하기에 기재한 블록킹된 폴리이소시아네이트로 달성할 수 있었다.

#### 발명의 구성 및 작용

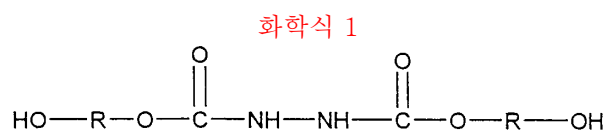
본 발명은,

A1) 직쇄 또는 분지쇄 지방족 디이소시아네이트로부터 제조되고 알로파네이트, 비우레트, 이소시아뉴레이트, 우레트디온 및(또는) 우레탄기를 갖는 래커 폴리이소시아네이트를 함유하는, NCO 함량 12 내지 24 중량%의 폴리이소시아네이트 성분 30 내지 70 당량%, 및

A2) 지환족 디이소시아네이트로부터 제조되고 알로파네이트, 비우레트, 이소시아뉴레이트, 우레트디온 및(또는) 우레탄기를 갖는 래커 폴리이소시아네이트를 함유하는, NCO 함량 8 내지 15 중량%의 폴리이소시아네이트 성분 30 내지 70 당량% (여기서, 폴리이소시아네이트 성분 A1 및 A2의 당량%의 합은 100 당량%임)과,

B) 성분 A1+ A2의 이소시아네이트기를 기준하여, 60 내지 110 °C의 비점을 갖는 2급 지방족 직쇄 아민 85 내지 100 당량%, 및

C) 성분 A1+ A2의 이소시아네이트기를 기준하여, 하기 화학식 1에 상응하는 화학적으로 포함된 히드라진 유도체 0 초과 15 당량% 이하

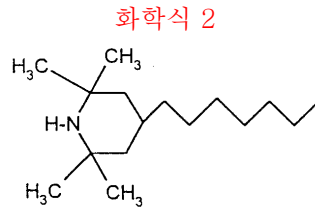


(식 중에서,

R은 2개 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소 잔기를 나타냄)

의 반응 생성물이며,

D) 성분 A1, A2 및 C의 중량을 기준하여, 하기 화학식 2에 상응하는 구조 단위를 갖는 아민 0 초과 5.0 중량% 이하



를 함유하는, 저장시에 안정하며 용액으로부터 결정화되지 않는 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제에 관한 것이다.

또한, 본 발명은

- a) 폴리이소시아네이트 성분 A1+ A2를 총 용매의 적어도 일부분과 혼합하고,
- b) 폴리이소시아네이트 성분을 2급 지방족 아민 B)와, 이어서 안정제 성분 C)와, 생성물에 NCO기가 실질적으로 없을 때까지 반응시키고,
- c) 이어서, 안정제 성분 D)를 단계 a)에서 첨가하지 않은 잔여 용매와 함께 첨가함으로써, 래커 용매 중의 이러한 블록킹된 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

끝으로, 본 발명은 일액형 폴리우레탄 스토빙 조성물, 특히 코일-코팅 분야에서 상기 블록킹된 폴리이소시아네이트의 가교제로서의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 신규 블록킹된 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트 성분 A1+ A2의 블렌드로부터 제조하는 것이 필수적이다. 블록킹된 폴리이소시아네이트는 화학적으로 포함된 안정제 C)를 함유해야 하고, 안정제 D)와의 물리적 혼합물로 존재해야 한다.

폴리이소시아네이트 성분 A1은 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 제조되고, 비우레트, 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 알로파네이트 및(또는) 우레탄디온기를 함유하며, 19 내지 25 중량%의 NCO 함량을 갖는 공지된 래커 폴리이소시아네이트로부터 선택된다. 주로 이소시아누레이트기를 함유하는, 1,6-디이소시아나토헥산, 즉 삼량체화 HDI로부터 제조된 래커 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 삼량체화 HDI는 전체 폴리이소시아네이트 성분 (A1+ A2)의 1.0 NCO 당량을 기준하여 0.3 내지 0.7 NCO 당량의 양으로 사용한다. 이는 100 중량%의 폴리이소시아네이트 성분 A1+ A2의 중량을 기준하여 대략 24 내지 67 중량%의 양에 상응한다.

폴리이소시아네이트 성분 A2는 지환족 디이소시아네이트로부터 제조되고, 알로파네이트, 비우레트, 이소시아누레이트 및(또는) 우레탄기를 함유하는 래커 폴리이소시아네이트로부터 선택된다. 바람직한 지환족 디이소시아네이트에는 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로-헥산 (IPDI) 및 4,4-디이소시아나토-디시클로-헥실메탄 (HMDI)가 있다. 주로 이소시아누레이트기를 함유하고, 전체 폴리이소시아네이트 성분 (A1+ A2)의 1.0 NCO 당량을 기준하여 0.3 내지 0.7 NCO 당량의 양의 IPDI 및 HMDI를 주성분으로 하는 래커 폴리이소시아네이트가 바람직하다.

또한, 두가지 폴리이소시아네이트 성분 A1 및 A2로서는 적당한 당량비로의 HDI 및 IPDI 및(또는) HDI 및 HMDI의 혼합 삼량체가 적합하다.

60 내지 110 °C의 비점 (실온 및 표준압 하에)를 갖는, 적당한 2급 지방족 아민으로는, 예를 들어 디이소프로필아민을 들 수 있다.

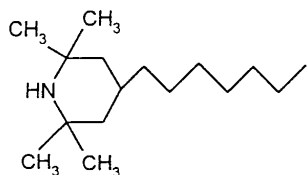
안정제 성분 C는 화학식 1에 상응하는 히드라진 유도체로부터 선택된다. 히드라진 유도체는, 예를 들어 유럽 특허 공개 제 0,050,284호 (미국 특허 제4,369,301호)에 기재한 바와 같이 히드라진 수화물과 고리형 카르보네이트, 예를 들어 에틸렌 카르보네이트 또는 이소프로필렌 카르보네이트의 반응 생성물을 주성분으로 한다.

히드라진 1 mol 및 프로필렌-1,2-카르보네이트 2 mol로부터 생성된 하기 화학식 3의 부가물이 바람직하다.

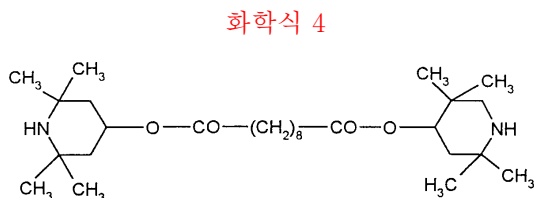


화학식 2에 상응하는 안정제 D는 1개 이상의 2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐 잔기, 일명 HALS (힌더드 아민 광안정제) 고리를 갖는 화합물로부터 선택된다. HALS 화합물 중의, 피페리디닐 질소는 치환되지 않게, 즉 하기 화학식 2의 구조와 같이 수득해야 한다.

<화학식 2>



특히 바람직한 안정제는, 특히 노파르티스 (Novartis)사에서 하기 화학식 4에 상응하는 티뉴빈 (Tinuvin) 770 DF (상품명)하에 시판하는 "HALS" 화합물이다.



본 발명에 따른 방법은 20 내지 120 ℃, 바람직하게는 70 내지 90 ℃의 온도에서 적당한 용매, 예를 들어 n-부틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 톨루엔 또는 고급 방향족 용매 혼합물, 예를 들어 엑손 (Exxon)사에서 상표명 솔베소 (Solvesso)로 시판하는 용매 중에서 수행한다. 그러나, NCO기가 블록킹제 및 안정제 C와 완전히 반응한 후에 알콜, 예를 들어 이소부탄올을 사용할 수도 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 폴리이소시아네이트 성분 A1+ A2의 용액상 혼합물 1.0 NCO 당량을 전체량, 예를 들어 0.85 내지 0.9 당량 (0.85 내지 0.9 mol)의 디이소프로필아민 B와 혼합하고, 약 70 ℃에서 완전히 반응시킨다. 상기 반응은 비교적 빠르게 진행된다. 잔류 이소시아네이트기는, 예를 들어 0.1 내지 0.15 NH 당량의 히드라지드 성분 C와 약 80 ℃에서 수시간 동안, 모든 NCO기가 완전히 반응할 때까지 반응시킨다. 화학양론적으로 조금 과량의 성분 C가 저점도의 최종 생성물 생성에 유리한 영향을 미친다. 이어서, HALS 성분 D 및 잔여 용매, 예를 들어 이소부탄올을 혼합하여 목적하는 점도를 얻는다.

일액형 스토빙 조성물은 본 발명에 따른 블록킹된 폴리이소시아네이트를 공지된 유기 폴리히드록실 화합물, 예를 들어 폴리에스테르 폴리올 또는 폴리아크릴레이트 폴리올과 블렌딩시킴으로써 제조한다. 일액형 조성물을 코일-코팅 용도에 사용하는 것이 바람직하다.

상기 일액형 조성물로부터 제조된 코일-코팅은 이롭게도 양호한 저장 안정성(3개월 이상 동안 감지할 만한 점도 상승을 보이지 않음), 양호한 반응성 및 매우 약한 열황변성을 나타낸다.

실시예

<비교예> - 안정제 성분 C 및 D-무함유의, 블록킹된 폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트 성분은 65.6 중량%의 HDI 삼량체 (A1) 및 34.4 중량%의 IPDI 삼량체 (A2)를 함유한다.

조성예

140.0 g (0.7 g 당량)	HDI 삼량체, 약 21 %의 NCO 함량, 약 0.2 %의 단량체형 1,6-디이소시아나토-헥산 함량, 23 °C에서 약 3,000 mPa.s의 점도 IPDI 삼량체, 약 12 %의 NCO 함량, 나프타 용매 중의 70 % 용액 디이소프로필아민 메톡시프로필 아세테이트 이소부탄올
105.0 g (0.3 g 당량)	
106.0 g (1.05 g 당량)	
70.0 g	
70.5 g	
491.5 g (1.0 g 당량)	블록킹된 폴리이소시아네이트 고형분 : 65 % (계산치) 블록킹된 NCO 함량 : 8.5 % (계산치)

제법

2종류의 래커 폴리이소시아네이트를 메톡시프로필 아세테이트와 혼합하고, 50 °C로 가열하였다. 디이소프로필아민을 교반하면서 나누어서 첨가하는 동안 약간의 발열이 관찰되었다. 첨가를 완료한 후, 교반을 70 °C에서 30분 동안 지속하였다. IR 분광기로 NCO기가 없음을 확인하였다. NCO기가 더 이상 IR 분광기로 검출되지 않을 때, 생성된 혼합물을 이소부탄올로 희석하고, 냉각하였다.

거의 무색의 투명 용액을 수득하였는데, 점도는 약 3,600 mPas (23 °C)이고, 블록킹된 NCO 당량의 중량은 491.5 g이었다.

블록킹된 폴리이소시아네이트는 저장시에 안정하였다. 유럽 특허 공개 제600 314호 (미국 특허 제5,350,825호)에 나타난 바와는 대조적으로, 디이소프로필아민으로 블록킹된 HDI 삼량체는 약 2주 후에 용액으로부터 결정화되었다.

<실시예 1> - 안정제 성분 C 및 D-함유의, 본 발명에 따른 블록킹된 폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트 성분은 약 1:1의 중량비로 HDI 삼량체 (A1) 및 IPDI 삼량체 (A2)를 함유한다.

조성예 :

110.0 g (0.55 g 당량)	비교예로부터의 HDI 삼량체 비교예로부터의 IPDI 삼량체 디이소프로필아민 메톡시프로필 아세테이트 히드라진 부가물 (히드라진 수화물 1 mol과 프로필렌 카르보네이트 2 mol의 반응 생성물, 분자량 236) 티뉴빈 770 DF (HALS 안정제, 노파르티스사 제품) 메톡시프로필 아세테이트 이소부탄올
157.5 g (0.45 g 당량)	
90.9 g (0.9 mol)	
70.0 g	
14.1 g (0.12 g 당량)	
3.2 g	
64.8 g	
64.8 g	
505.3 g (0.9 g 당량)	블록킹된 폴리이소시아네이트, 고형분 : 65 % (계산치) 블록킹된 NCO 함량 : 7.48 % (계산치)

제법

2종류의 래커 폴리이소시아네이트를 메톡시프로필 아세테이트와 혼합하고, 약 1 %의 NCO 함량이 측정될 때까지 (이론적으로는 NCO 함량이 0.99 %임) 디이소프로필아민과 70 ℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 히드라진 부가물을 첨가하고, 온도를 80 ℃로 상승시키고, 반응 혼합물을 80 ℃에서, NCO기가 IR 분광기로 더이상 검출되지 않을 때까지 10분 동안 교반하였다. 아직 따뜻한 이 용액에, 이소부탄올 중에 용해된 HALS 안정제를 교반하였다. 조성물을 냉각시켜, 투명한 연황색 용액을 수득하였는데, 점도는 약 6,000 mPas (23 ℃)이고, 블록킹된 NCO 당량의 중량은 561 g이었다.

<실시예 2> - 본 발명의 실시예 1에 따른 블록킹된 폴리이소시아네이트를 주성분으로 하는 코일 코팅의 제법

본 발명에 따른 코팅의 특성을, 부타논 옥심으로 HDI 삼량체를 블록킹시킴으로써 제조한 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제로부터 생성된 유사한 코팅과 비교하였다.

#### 래커의 조성 :

1172 g (1.172 g 당량 OH)	히드록실 폴리에스테르 (알키놀 1665, 1 OH 당량 = 1,000 g, 65 % 용액, 바이엘 아게 (Bayer AG)사 제품) 실시예 1로부터의 블록킹된 폴리이소시아네이트 이산화 티타늄 (바이엘티탄 R-KB-4, 바이엘 아게사 제품) 용매 나프타 200 S 셀룰로오스 아세토부티레이트 (CAB 531-1, 10 %, 크란 케미 (Krahn Chemie)사, 함부르크 소재) 첨가제 (아크로날 (Acronal) 4F, 50 %, 바스프 아게 (BASF AG))
657 g (1.172 g 당량 NCO)	
1200 g	
940 g	
150 g	
60 g	래커 조성물 용출 시간 : 118 초 DIN4
4179 g	

#### 래커 특성

	실시예 1의 블록킹된 폴리이소시아네이트를 주성분으로 하는 코팅	비교용의 블록킹된 폴리이소시아네이트를 주성분으로 하는 코팅 (부타논 옥심으로 블록킹된 HDI 삼량체)
광택 20° /60°	85-92	65-72
백색도		
PMT <sup>1)</sup> 216 ℃	91.7	-
PMT 232 ℃		84.1
PMT 254 ℃	90.5	82.6
황색도		
PMT 216 ℃	-1.0	
PMT 232 ℃		-0.4
PMT 254 ℃	-0.8	-0.8
MEK 와이프 시험		
PMT 216 ℃	100×	
PMT 232 ℃		100×
충격 시험	80 o.B.	80 o.B.
펜슬 경도	F	HB
접착 강도 6 mm 커팅, GT	0	0
t-밴드 시험		
무결점	1.0 T	1.0 T
접착성 OK	1.0 T	0.5 T
용출 시간		
즉시	118	118
실온/50 ℃에서 3일 후	124/150	124/140
실온/50 ℃에서 14일 후	156/154	142/145

1) PMT = 최고 금속 온도, 대상물 온도

본 발명에 따른 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제를 주성분으로 하는 코팅이 스토빙 가공 후에 더 우수한 광택 및 뚜렷하게 높은 백색도를 가졌다.

또한, 본 발명에 따른 코팅이 비교용의 코팅 보다 우수한 반응성을 가졌고, 이는 216 ℃의 낮은 PMT로 알 수 있었다. 본 발명에 따른 코팅 조성물을 주성분으로 한 코팅만이 상기 온도에서 경화된 코팅에 대한 시험, 예를 들어 백색도, 황색도 및 MEK 와이프 시험을 수행할 수 있었다.

〈실시예 3〉 - 안정제 성분 C 및 D-함유의, 본 발명에 따른 블록킹된 폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트 성분은 0.6 당량 또는 약 50 중량%의 HDI 삼량체 (A1) 및 0.4 당량 또는 50 중량%의 HMDI 삼량체 (A2)를 함유하였다.

조성예 :

100.0 g (0.5 g 당량) 189.5 g (0.5 g 당량)	85 중량%의 HMDI 삼량체 및 15 중량%의 HDI 삼량체로 구성된 폴리이소시아네이트의 비교예로부터의 HDI 삼량체; 메톡시프로필 아세테이트 중의 75 % 용액
90.0 g (0.9 mol) 14.1 g (0.12 g 당량) 3.5 g 93.2 g 93.2 g	디이소프로필아민 실시예 1에 따른 히드라진 부가물 실시예 1로부터의 HALS 메톡시프로필 아세테이트 이소부탄올
584.4 g	블록킹된 폴리이소시아네이트 고형분 : 60 % (계산치) 블록킹된 NCO 함량 : 6.5 % (계산치)

제법 :

2종류의 래커 폴리이소시아네이트를 비교예 및 실시예 1에 기재한 바와 같이 메톡시프로필 아세테이트와 혼합하고, 계산된 NCO 함량이 거의 0.88 %에 이를때 까지 70 ℃에서 디이소프로필아민과 반응시켰다. 이어서, 히드라진 부가물을 첨가하고, 교반을 80 ℃에서 약 10시간 동안 지속하였다. 이후, NCO기가 더이상 IR 분광기로 검출되지 않았다. 이소부탄올 중에 용해된 HALS 안정제를 교반하면서 첨가하고, 반응 혼합물 조성물을 냉각하였다.

투명한 연황색 용액을 수득하였는데, 점도는 약 4,500 mPas (23 ℃)이고, 블록킹된 NCO 당량의 중량은 464 g이었다.

본 발명을 본 발명의 예시 목적상 상세하게 기재하였으나, 이러한 상세한 기재는 단지 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며, 당 업계의 숙련자들은 청구의 범위로 한정될 수 있는 것을 제외하고는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 변형시킬 수 있음을 알 수 있을 것이다.

## 발명의 효과

본 발명의 아민으로 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제는 일액형 폴리우레탄 스토빙 래커용으로 바람직하며, 저장시 안정하고, 용액으로부터 결정화되지 않으며, 열황변성이 경미한 코팅 조성물을 제공한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

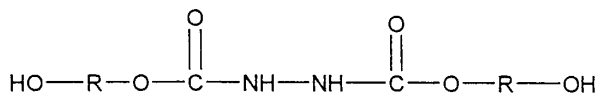
A1) 직쇄 또는 분지쇄 지방족 디이소시아네이트로부터 제조되고 알로파네이트, 비우레트, 이소시아뉴레이트, 이미노옥사디아진디올, 우레트디온 및(또는) 우레탄기를 갖는 래커 폴리이소시아네이트를 함유하는, NCO 함량 12 내지 24 중량%의 폴리이소시아네이트 성분 30 내지 70 당량%, 및

A2) 지환족 디이소시아네이트로부터 제조되고 알로파네이트, 비우레트, 이소시아뉴레이트, 우레트디온 및(또는) 우레탄기를 갖는 래커 폴리이소시아네이트를 함유하는, NCO 함량 8 내지 15 중량%의 폴리이소시아네이트 성분 30 내지 70 당량% (여기서, 폴리이소시아네이트 성분 A1 및 A2의 당량%의 합은 100 당량%임)과,

B) 성분 A1+A2의 이소시아네이트기를 기준하여, 60 내지 110 °C의 비점을 갖는 2급 지방족 직쇄 아민 85 내지 100 당량%, 및

C) 성분 A1+A2의 이소시아네이트기를 기준하여, 하기 화학식 1에 상응하는 화학적으로 포함된 히드라진 유도체 0 초과 15 당량% 이하

〈화학식 1〉



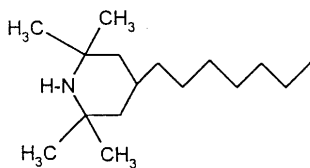
(식 중에서,

R은 2개 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소 잔기를 나타냄)

의 반응 생성물이며,

D) 성분 A1, A2 및 C의 중량을 기준하여, 하기 화학식 2에 상응하는 구조 단위를 갖는 아민 0 초과 5.0 중량% 이하

〈화학식 2〉



를 함유하는, 저장시에 안정하며 용액으로부터 결정화되지 않는 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 성분 B)가 디이소프로필아민을 포함하는 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제.

## 청구항 3.

a) 폴리이소시아네이트 성분 A1+ A2를 총 용매의 적어도 일부분과 혼합하고,

b) 폴리이소시아네이트 성분을 2급 지방족 아민 B)와, 이어서 안정제 성분 C)와, 생성물에 NCO기가 실질적으로 없을 때까지 반응시키고,

c) 이어서, 안정제 성분 D)를 단계 a)에서 첨가하지 않은 잔여 용매와 함께 첨가하는 것을 포함하는, 제1항의 블록킹된 폴리이소시아네이트 가교제의 제조 방법.

## 청구항 4.



제1항의 블록킹된 이소시아네이트 가교제 및 유기 폴리히드록실 화합물을 함유하는 일액형 스토빙 (stoving) 조성물.