

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5697976号  
(P5697976)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 75/04 (2006.01)	CO8L 75/04
CO8K 5/105 (2006.01)	CO8K 5/105
CO8K 5/53 (2006.01)	CO8K 5/53
CO9D 175/04 (2006.01)	CO9D 175/04
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12

請求項の数 21 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-500263 (P2010-500263)
(86) (22) 出願日	平成20年3月27日 (2008.3.27)
(65) 公表番号	特表2010-522788 (P2010-522788A)
(43) 公表日	平成22年7月8日 (2010.7.8)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/053614
(87) 国際公開番号	W02008/116894
(87) 国際公開日	平成20年10月2日 (2008.10.2)
審査請求日	平成23年3月24日 (2011.3.24)
(31) 優先権主張番号	07104971.2
(32) 優先日	平成19年3月27日 (2007.3.27)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100156812 弁理士 篠 良一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種のモノマー性(環式)脂肪族イソシアネートを反応させることによって得られる少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、

(B) イソシアネート基とイソシアネート-反応性基との反応を促進できる少なくとも 1 種の化合物と、

(C) 少なくとも 1 種のホスホナイトと、

(D) 芳香環ごとに 1 つだけフェノール性ヒドロキシ基を有し、かつ該官能基に対してオルト位の一方又は両方に tert-ブチル基を有する少なくとも 1 種の立体障害型フェノールと、

(E) 場合により、少なくとも 1 種の溶媒と、

(F) 場合により、少なくとも 1 種の酸性安定化剤と、

(G) 場合により、他の典型的なコーティング添加剤とを含むポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 2】

前記モノマー性(環式)脂肪族イソシアネートが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(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、4,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、及び2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタンから成る群から選択される、請求項 1 に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 3】

前記ポリイソシアネート (A) が、イソシアヌレート基、ビウレット基、ウレタン基、及び / 又はアロファネート基、並びに / あるいはイミノオキサジアジンジオン基を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 4】

前記ポリイソシアネートが、600 ~ 1500 mPa · s の粘度を有するイソシアヌレート基を含むポリイソシアネート、200 ~ 1600 mPa · s の粘度を有する低粘度ウレタン及び / 又はアロファネートである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 5】

前記化合物 (B) が、ルイス酸性有機金属化合物である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 6】

前記ルイス酸性有機金属化合物が、スズ、亜鉛、鉄、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、マンガン、ニッケル、コバルト、ビスマス、及びセシウムから成る群から選択される金属を含む、請求項 5 に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 7】

前記ルイス酸性有機金属化合物が、スズ及び亜鉛から成る群から選択される金属を含む、請求項 6 に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 8】

前記の化合物 (C) が、式 :

$P(O R^1)(O R^2)(R^3)$

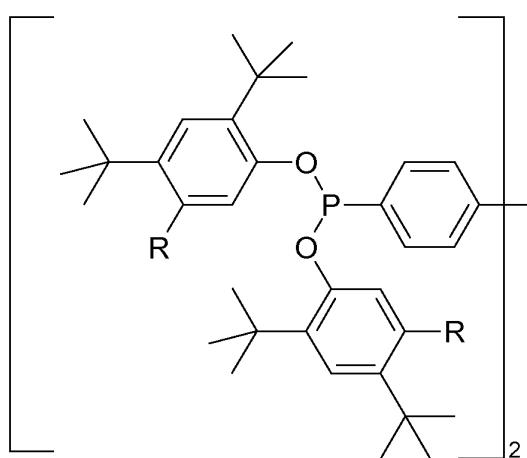
## [式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{18}$  アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$  アリール、 $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキルであってもよく、これらの基のそれぞれが、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び / 又は複素環によって置換されていてもよい] のホスホナイトであり、その際、前記ホスホナイトが、単環性又は多環性であってもよい、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 9】

前記の化合物 (C) が、式 :

## 【化 1】



[式中、R は、水素又はメチルであってもよい] のホスホナイトである、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

## 【請求項 10】

少なくとも 1 種の溶媒 (E) が存在し、該溶媒が、芳香族炭化水素、(環式) 脂肪族炭化水素、ケトン、エステル、エーテル、及びカーボネートから成る群から選択されるか、

10

20

30

40

50

主として C<sub>9</sub> 及び C<sub>10</sub> 芳香族を含む芳香族炭化水素の蒸留カットから選択されるか、又は、ジアルキルケトンから選択される、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 1 1】

前記ポリイソシアネート組成物であって 50 で 7 週間保存した後の当該組成物が、成分 (C) 及び成分 (D) のいずれも存在しない同様のポリイソシアネート組成物を 50 で 7 週間保存した後の色度 (DIN EN 1557 による APHA 色度) での増加分に比較して 30 % 超の増加分を 50 で 7 週間保存した後示さない、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 1 2】

前記の化合物 (D) が、2,6-ビス-tert-ブチル-4-メチルフェノール、又は、ベンゼンプロピオン酸であって 3,5-ビス (1,1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシ基を有するベンゼンプロピオン酸の C<sub>7</sub>~C<sub>9</sub> 分岐アルキルエステルである、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 1 3】

前記の化合物 (D) が、  
 2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、  
 6-tert-ブチル-2,4-ジメチルフェノール、  
 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (すなわち、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)、  
 2-tert-ブチルフェノール、  
 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、  
 2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、  
 2-tert-ブチル-6-メチルフェノール、  
 2,4,6-トリス-tert-ブチルフェノール、  
 2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、  
 メチル 3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾアート、  
 n-オクタデシル-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、  
 1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、  
 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、  
 1,3,5-トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、  
 1,3,5,-トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチルイソシアヌレート、  
 1,3,5-トリス (2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル) イソシアヌレート、  
 ペンタエリスリトールテトラキス [ - (3,5,-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、  
 2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、  
 オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、  
 ヘキサデシル 3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、  
 オクチル 3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、  
 3-チア-1,5-ペンタンジオールビス [(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、

10

20

30

40

50

4, 8-ジオキサ-1, 11-ウンデカンジオールビス[(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

4, 8-ジオキサ-1, 11-ウンデカンジオールビス[(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネート]、

1, 9-ノナンジオールビス[(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

1, 7-ヘプタンジアミンビス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、

1, 1-メタンジアミンビス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、

3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ヒドラジド、

ビス(3-tert-ブチル-5-エチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)メタン、

ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ-1-イル)メタン、

ビス(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル)メタン、

1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル)エタン、

ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル)スルフィド、

ビス(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル)スルフィド、

1, 1-ビス(5-tert-ブチル-3-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)ブタン、

1, 3, 5-トリス[1'-(3'', 5''-ジ-tert-ブチル-4''-ヒドロキシフェニ-1''-イル)-メチ-1'-イル]-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、

1, 1, 4-トリス(5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-2'-メチルフェニ-1'-イル)ブタン、

モノ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、

3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、

2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、

チオジエチレンビス[3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート]、及び

6, 6'-ジ-tert-ブチル-2, 2'-チオジ-p-クレゾール  
から成る群から選択された少なくとも1種の化合物である、

請求項1から11までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物。

**【請求項14】**

ポリイソシアネート(A)に加えて、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との反応を促進できる少なくとも1種の化合物(B)を含むポリイソシアネート組成物を安定化する方法であって、追加的に、ポリイソシアネート組成物と、少なくとも1種のホスホナイト(C)と、少なくとも1種の立体障害型フェノール(D)であって芳香環ごとに1つだけフェノール性ヒドロキシ基を有し、かつ該官能基に対してオルト位の一方又は両方にtert-ブチル基を有する立体障害型フェノール(D)と、場合により溶媒(E)と、場合により他の典型的なコーティング添加剤(F)とを混合する工程を含む、方法。

**【請求項15】**

請求項14に記載の方法であって、

前記の化合物(D)が、

2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、

6-tert-ブチル-2, 4-ジメチルフェノール、

10

20

30

40

50

2 , 6 - ジ - tert - プチル - 4 - メチルフェノール ( すなわち、 2 , 6 - ジ - tert - プチル - p - クレゾール ) 、  
 2 - tert - プチルフェノール、  
 2 , 4 - ジ - tert - プチルフェノール、  
 2 , 2 ' - メチレンビス ( 6 - tert - プチル - 4 - メチルフェノール ) 、  
 2 - tert - プチル - 6 - メチルフェノール、  
 2 , 4 , 6 - トリス - tert - プチルフェノール、  
 2 , 6 - ジ - tert - プチルフェノール、  
 メチル 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンゾアート、  
 n - オクタデシル - ( 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、 10  
 1 , 1 , 3 - トリス - ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - プチルフェニル ) ブタン、  
 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、  
 1 , 3 , 5 - トリス - ( 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、  
 1 , 3 , 5 , - トリス - ( 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニルオキシエチルイソシアヌレート、  
 1 , 3 , 5 - トリス ( 2 , 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - tert - プチルベンジル ) イソシアヌレート、 20  
 ペンタエリスリトールテトラキス [ - ( 3 , 5 , - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] 、  
 2 , 6 - ジ - tert - プチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、  
 オクタデシル - 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、  
 ヘキサデシル 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、  
 オクチル 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、 30  
 3 - チア - 1 , 5 - ペンタンジオールビス [ ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] 、  
 4 , 8 - ジオキサ - 1 , 11 - ウンデカンジオールビス [ ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] 、  
 4 , 8 - ジオキサ - 1 , 11 - ウンデカンジオールビス [ ( 3 ' - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチルフェニル ) プロピオネート ] 、  
 1 , 9 - ノナンジオールビス [ ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] 、  
 1 , 7 - ヘプタンジアミンビス [ 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオニアミド ] 、 40  
 1 , 1 - メタンジアミンビス [ 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオニアミド ] 、  
 3 - ( 3 ' , 5 ' - ジ - tert - プチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ヒドラジド、  
 ビス ( 3 - tert - プチル - 5 - エチル - 2 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) メタン、  
 ビス ( 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) メタン、  
 ビス ( 3 - tert - プチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニ - 1 - イル ) メタン、  
 1 , 1 - ビス ( 5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニ - 1 - イル ) 50

) エタン、

ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル)スルフイド、

ビス(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル)スルフイド、

1,1-ビス(5-tert-ブチル-3-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)

) ブタン、

1,3,5-トリス[1'-(3'',5''-ジ-tert-ブチル-4''-ヒドロキシフェニ-1''-イル)-メチ-1'-イル]-2,4,6-トリメチルベンゼン、

1,1,4-トリス(5'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-2'-メチルフェニ-1'-イル)ブタン、

モノ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、

3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、

2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、

チオジエチレンビス[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート]、及び

6'-ジ-tert-ブチル-2',2'-チオジ-p-クレゾール

から成る群から選択された少なくとも1種の化合物である、

方法。

**【請求項16】**

20

請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物と、イソシアネート反応性基を有する少なくとも1種のバインダーとを反応させる工程を含む、ポリウレタン塗料を製造する方法。

**【請求項17】**

請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物と、

ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリ尿素ポリオール、ポリエーテルオール、ポリカーボネート、ポリエステル-ポリアクリレートポリオール、ポリエステル-ポリウレタンポリオール、ポリウレタン-ポリアクリレートポリオール、ポリウレタン変性アルキド樹脂、脂肪酸変性ポリエステル-ポリウレタンポリオール、アリルエーテルとのコポリマー、並びに化合物の上記の物質群のコポリマー及びグラフトポリマーから成る群から選択される少なくとも1種のバインダーとを反応させる工程を含む、ポリウレタン塗料を製造する方法。

30

**【請求項18】**

ポリウレタン塗料における硬化剤としての、請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

**【請求項19】**

ポリイソシアネート組成物を80までの温度でバインダーと硬化させる用途における硬化剤としての、請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

**【請求項20】**

40

再仕上げ塗装、木材塗装、又は大型車塗装に関連する硬化剤としての、請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

**【請求項21】**

塗料、接着剤、又は封止剤における硬化剤としての、請求項1から13までのいずれか1項に記載のポリイソシアネート組成物の使用。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、ポリウレタン塗料のための色安定性硬化剤組成物に関する。

**【0002】**

50

国際公開第2005/089085号には、イソシアネート基と当該基に対して反応可能な基との反応のための触媒に加えて、ヒンダードフェノール及び第二級アリールアミン並びに有機ホスファイト、より詳細にはトリアルキルホスファイト、から選択される安定化剤混合物を含む2K(二成分)ポリウレタン塗料のための硬化剤として、ポリイソシアネート組成物について記載されている。ここで、実施例において明確に開示されているのは、酢酸ブチル/メチルアミルケトン/キシレンの1:1:0.5中において、触媒としてジブチルスズジラウレートを含むポリイソシアネート組成物(イソシアヌレート T o l o n a t e H D T)である。

【0003】

しかしながら、ホスファイト、特にトリアルキルホスファイト、より詳細にはトリブチルホスファイトには、それらが非常に不快な臭いを有するという欠点がある。毒物学的分類の観点では、トリブチルホスファイトは、皮膚との接触において健康に害を及ぼし、かつ腐食性である。トリフェニルホスファイトは、目及び皮膚に対して刺激性であり、水生生物に対して高い毒性を有する。その上、ホスファイトは、湿気に対して敏感である。そのため、これらの化合物は、少なくともポリイソシアネート組成物中に組み込む前及び組み込み中において、健康、産業衛生、及び処理の観点から問題がある。芳香族ホスファイトの抗酸化作用は、対応する脂肪族よりも低いが、一方で、脂肪族ホスファイトの可用性は、芳香族ホスファイトよりも低い。

【0004】

米国特許第6376584(B1)号には、ポリイソシアネートがジブチルスズジラウレートの存在下でポリオールと反応するポリウレタン組成物での使用のための様々な安定化剤について記載されている。

【0005】

ここでは、ポリイソシアネート組成物が触媒と混合されかつ保存された場合に生じる安定化の問題については開示されていない。

【0006】

米国特許第7122588(B2)号には、ポリウレタン塗料などの塗料について記載されており、これらはその寿命を延ばしあつ変色を抑えるため、次亜リン酸のエステルによって安定化されている。

【0007】

ここでも、ポリイソシアネート組成物が触媒と混合されかつ保存された場合に生じる安定化の問題については開示されていない。その上、当該文献に記載されている安定化はまだ十分ではなく、しがたって、依然として安定化の向上が求められている。

【0008】

欧州特許出願公開第735027(A1)号には、一般式の三価リン化合物0.1%~4%を追加的に含有する、ピリジン誘導体による触媒作用を用いて(環式)脂肪族ジイソシアネートを反応させることにより色品質を高めたウレトジオンの製造方法について記載されている。しかしながら、明確に開示されているのは、ホスフィン、ホスファイト、及びホスホネートだけである。製造後、これらのリン化合物は、未反応のイソシアネートと共に蒸留除去される。ポリイソシアネートを安定化させるためのホスファイトの添加については記載されておらず、特に、ウレタン化触媒の存在下については記載されていない。

【0009】

独国特許第19630903号には、様々なリン化合物及びフェノールによるイソシアネートの安定化について記載されている。

【0010】

しかし、各場合において、イソシアネート基と当該基に対して反応可能な基との反応のための触媒の存在については記載されていない。

【0011】

本発明の目的は、イソシアネート基と当該基に対して反応可能な基との反応のための触媒をすでに含み、色安定性を有し、その安定化剤が、臭い、毒性、及び/又は湿気に対す

10

20

30

40

50

る敏感性の観点から、職業衛生及び健康に対して問題を生ずることがなく、その安定化作用が、従来技術における安定化作用と少なくとも同等であるような、さらなる保存に安定なポリイソシアネート組成物を提供することにある。当該安定化作用は、モノマー性イソシアネートの由来に影響を受けないはずである。

【0012】

この目的は、

- (A) 少なくとも 1 種のモノマー性イソシアネートを反応させることによって得られる少なくとも 1 種のポリイソシアネートと、
  - (B) イソシアネート基とイソシアネート - 反応性基との反応を促進できる少なくとも 1 種の化合物と、
  - (C) 少なくとも 1 つのホスホナイトと、
  - (D) 場合により、少なくとも 1 種の立体障害型フェノールと、
  - (E) 場合により、少なくとも 1 種の溶媒と、
  - (F) 場合により、少なくとも 1 種の酸性安定化剤と、
  - (G) 場合により、他の典型的なコーティング添加剤と
- を含むポリイソシアネート組成物によって達成された。

10

【0013】

この種類のポリイソシアネート組成物は、ポリウレタン塗料中において、イソシアネート - 反応性基を含む成分と直接反応することができ、保存における優れた色安定性を特徴としている。

20

【0014】

好ましい一実施形態において、本発明のポリイソシアネート組成物は、50 で 7 週間保存した後、成分 (C) 及び成分 (D) のいずれも含んでいない従来技術における同様のポリイソシアネート組成物の色度 (DIN EN 1557 による APHA 色度) において 30 % 超の増加を示さない。

【0015】

使用されるモノマー性イソシアネートは芳香族、脂肪族、又は環式脂肪族、好ましくは脂肪族又は環式脂肪族（これらは、本明細書中において、省略して（環式）脂肪族とも記載される）であってよく、特に脂肪族イソシアネートが好ましい。

【0016】

30

芳香族イソシアネートは、少なくとも 1 つの芳香環系を有するイソシアネートであり、換言すれば、純粋な芳香族化合物だけでなく、芳香脂肪族化合物も含まれる。

【0017】

環式脂肪族イソシアネートは、少なくとも 1 つの環式脂肪族環系を有するイソシアネートである。

【0018】

脂肪族イソシアネートは、排他的に直鎖又は分枝鎖を含むイソシアネート、すなわち、非環式化合物である。

【0019】

モノマー性イソシアネートは、好ましくは、厳密には二つのイソシアネート基を有するジイソシアネートである。しかしながら、これらは、原則として、1 つのイソシアネート基を有するモノイソシアネートであってもよい。

40

【0020】

原則として、平均して 3 つ以上イソシアネート基を有するような、より高級なイソシアネートも想到される。それに対して好適なのは、例えば、トリイソシアネート、例えば、トリイソシアナトノナン、2' - イソシアナトエチル 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエート、2, 4, 6 - トリイソシアナトルエン、トリフェニルメタントリイソシアネート、又は 2, 4, 4' - トリイソシアナトジフェニルエーテルなど、あるいは、例えば対応するアニリン / ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化によって得られかつメチレン架橋性ポリフェニルポリイソシアネートを表す、ジイソシアネート、トリイソシアネート、並び

50

により高級なポリイソシアネートの混合物である。

【0021】

これらのモノマー性イソシアネートは、イソシアネート基のそれ自身との反応による実質的生成物を含まない。

【0022】

当該モノマー性イソシアネートは、好ましくは、4～20個の炭素原子を有するイソシアネートである。典型的なジイソシアネートの例としては、脂肪族ジイソシアネート、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレン1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(1,6-ジイソシアナトヘキサン)、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの誘導体(例えば、メチル2,6-ジイソシアナトヘキサノエート又はエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート)、トリメチルヘキサンジイソシアネート、又はテトラメチルヘキサンジイソシアネートなど、環式脂肪族ジイソシアネート、例えば、1,4-、1,3-、又は1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-又は2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、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)、1,3-又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、あるいは2,4-又は2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサンなど、並びに3(もしくは4)、8(もしくは9)-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン異性体混合物、並びに芳香族ジイソシアネート、例えば、トリレン-2,4-もしくは2,6-ジイソシアネート及びそれらの異性体混合物、m-又はp-キシリレンジイソシアネート、2,4'-もしくは4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、及び異性体それらの混合物、フェニレン-1,3-もしくは1,4-ジイソシアネート、1-クロロフェニレン2,4-ジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルビフェニル、3-メチルジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトベンゼン、又はジフェニルエーテル4,4'-ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0023】

ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート、1,3-ビス(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、及び4,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、及び/又は2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタンが特に好ましく、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレン1,6-ジイソシアネートが非常に特に好ましく、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネートがとりわけ好ましい。

【0024】

さらに、上記イソシアネートの混合物も存在していてもよい。

【0025】

イソホロンジイソシアネートは、通常は混合物の形態であり、詳細には、一般的には約60:40～80:20(w/w)、好ましくは約70:30～75:25、及びより好ましくは約75:25の比率のシス及びトランス異性体の混合物の形態である。

【0026】

ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートは、同様に、種々のシスおよびトランス異性体の混合物として存在し得る。

【0027】

本発明では、対応するアミンをホスゲン化することによって得られるこれらのジイソシアネートだけでなく、ホスゲンを用いずに、すなわち、ホスゲン不含の方法によって製造されるジイソシアネートも使用することができる。欧州特許出願公開第0126299号(米国特許第4596678号)、欧州特許出願公開第126300号(米国特許第4596679号)、及び欧州特許出願公開第355443号(米国特許第5087739号)

10

20

30

40

50

) に従って、例えば(環式)脂肪族ジイソシアネート、例えば、ヘキサメチレン 1, 6-ジイソシアネート(HDI: hexamethylene 1, 6-diisocyanate)、アルキレンラジカル中に 6 個の炭素原子を有する異性体脂肪族ジイソシアネート、4, 4'-もしくは 2, 4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、及び 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、すなわち IPDI: isophorone diisocyanate)は、(環式)脂肪族ジアミンを、例えば、尿素及びアルコールと反応させて、(環式)脂肪族ビスカルバミン酸エステルを生成させ、この(環式)脂肪族ビスカルバミン酸エステルを対応するジイソシアネート及びアルコールに熱分解することによって製造することができる。当該合成は、通常、循環プロセスによる方法で、適切であれば N-非置換カルバミン酸エステル、ジアルキルカーボネート、及び反応プロセスからリサイクルされる他の副生成物の存在下で連続的に実施される。このようにして得られるジイソシアネートは、一般的に、塩素化された化合物を非常に低い割合又は測定できないほどの割合でしか含まないため、例えば、エレクトロニクス産業における用途において有利である。

#### 【0028】

本発明の一実施形態において、使用されるイソシアネートの加水分解可能な塩素の全含有量は、200 ppm未満、好ましくは120 ppm未満、より好ましくは80 ppm未満、非常に好ましくは50 ppm未満、詳細には15 ppm未満、とりわけ10 ppm未満である。これは、例えば、ASTM規格D 4663-98によって測定することができる。当然のことながら、より高い塩素含有量、例えば500 ppmまでの含有量、のモノマー性イソシアネートを使用することもできる。

#### 【0029】

(環式)脂肪族ジアミンと例えば尿素及びアルコールとの反応並びにその結果として得られる(環式)脂肪族ビスカルバミン酸エステルの開裂によって得られたこれらモノマー性イソシアネートと、対応するアミンのホスゲン化によって得られたこれらジイソシアネートとの混合物を使用することも可能であるということは理解されるであろう。

#### 【0030】

当該モノマー性イソシアネートのオリゴマー化によって形成され得るポリイソシアネート(A)は、一般的に、以下のように特徴づけられる。

#### 【0031】

このような化合物の平均NCO官能価は、一般的に、少なくとも1.8であり、かつ8まであり得、好ましくは2~5、より好ましくは2.4~4であり得る。

#### 【0032】

オリゴマー化の後のイソシアネート基の含有量は、NCO = 42 g/molとして計算した場合、特に記載の無い限り、一般的に、5質量%~25質量%である。

#### 【0033】

当該ポリイソシアネート(A)は、好ましくは以下のようない化合物である。

1) イソシアヌレート基を含有し、かつ芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、及び/又は環式脂肪族ジイソシアネートに由来するポリイソシアネート基を有するポリイソシアネート。この場合、対応する脂肪族イソシアナトイソシアヌレート及び/又は環式脂肪族イソシアナトイソシアヌレートが特に好ましく、特に、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートを主成分とするものである。存在するイソシアヌレートは、特に、ジイソシアネートの環式三量体を構成するトリスイソシアナトアルキルイソシアヌレート及び/又はトリスイソシアナトシクロアルキルイソシアヌレートであるか、もしくは2つ以上のイソシアヌレート環を有するより高級な同族体との混合物である。当該イソシアナトイソシアヌレートは、一般的に、10~30質量%、特に15~25質量%のNCO含有量、及び2.6~8の平均NCO官能価を有する。

2)、ウレトジオン基を含有し、かつ芳香族、脂肪族、及び/又は環式脂肪族に結合したイソシアネート基、好ましくは脂肪族及び/又は環式脂肪族に結合したイソシアネート基、特にヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートに由来する基を

10

20

30

40

50

有するジイソシアネート。ウレトジオンジイソシアネートは、ジイソシアネートの環状二量化生成物である。ウレトジオン基を含有する当該ポリイソシアネートは、本発明に関して、他のポリイソシアネート、より詳細には 1 )において指定されたもの、との混合物として得られる。このために、当該ジイソシアネートは、ウレトジオン基だけでなく他のポリイソシアネートも形成される反応条件下、あるいは当該ウレトジオン基が最初に形成され、続く反応によって他のポリイソシアネートが得られる反応条件下、あるいは当該ジイソシアネートが最初に反応して他のポリイソシアネートが得られ、続く反応によってウレトジオン基を含有する生成物が得られる反応条件下、において反応させることができる。  
 3 ) ビウレット基を含有し、かつ芳香族、環式脂肪族、又は脂肪族に結合したイソシアネート基、好ましくは環式脂肪族又は脂肪族に結合したイソシアネート基、特にトリス ( 6 - イソシアナトヘキシル ) ビウレット又はそのより高級な同族体との混合物を有するポリイソシアネート。ビウレット基を含有するこれらのポリイソシアネートは、一般的に、 1 10  
 8 質量 % ~ 2 2 質量 % の N C O 含有量、及び 2 . 8 ~ 6 の平均 N C O 官能価を有する。

4 ) ウレタン及び又はアロファネート基を含有し、かつ芳香族、脂肪族、又は環式脂肪族に結合したイソシアネート基、好ましくは脂肪族又は環式脂肪族に結合したイソシアネート基、例えば、過剰な量のジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネート、と一価又は多価アルコール ( A ) との反応によって得られるイソシアネート基を有するポリイソシアネート。ウレタン及び又はアロファネート基を含有するこれらのポリイソシアネートは、一般的に、 1 2 質量 % ~ 2 4 質量 % の N C O 含有量及び 2 . 5 ~ 4 . 5 の平均 N C O 官能価を有する。ウレタン及び又はアロファネート基を含有するこの種類のポリイソシアネートは、触媒を用いずに、又は、好ましくはカルボン酸アンモニウム又は水酸化アンモニウムなどの触媒、あるいは、例えば Z n ( I I ) 化合物などのアロファネート化触媒の存在下で、各場合において、一価、二価、又は多価アルコール、好ましくは一価アルコールの存在下で製造することができる。  
 20

5 ) オキサジアジントリオン基、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートに由来するオキサジアジントリオン基を含有するポリイソシアネート。オキサジアジントリオン基を含有するこの種類のポリイソシアネートは、ジイソシアネート及び二酸化炭素から製造することができる。

6 ) イミノオキサジアジンジオン基、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートに由来するイミノオキサジアジンジオン基を含有するポリイソシアネート。イミノオキサジアジンジオン基を含むこの種類のポリイソシアネートは、特定の触媒を用いてジイソシアネートから製造することができる。  
 30

7 ) ウレトンイミン変性ポリイソシアネート。

8 ) カルボジイミド変性ポリイソシアネート。

9 ) 例えば、独国特許出願公開第 1 0 0 1 3 1 8 6 ( A 1 ) 号又は同第 1 0 0 1 3 1 8 7 ( A 1 ) 号により公知の種類の超分岐ポリイソシアネート。

1 0 ) ジイソシアネート及び / 又はポリイソシアネートとアルコールとからのポリウレタン - ポリイソシアネート - ブレポリマー。

1 1 ) ポリ尿素 - ポリイソシアネートプレポリマー。

1 2 ) ポリイソシアネート 1 ) ~ 1 1 ) 、好ましくは、 1 ) 、 3 ) 、 4 ) 、及び 6 ) は、それらを製造した後に、ビウレット基又はウレタン / アロファネート基を含有し、かつ芳香族、環式脂肪族、もしくは脂肪族に結合した、好ましくは ( 環式 ) 脂肪族に結合した、イソシアネート基を有するポリイソシアネートに変換することができる。ビウレット基の形成は、例えば、水の付加又はアミンとの反応によって実施する。ウレタン及び / 又はアロファネート基の形成は、一価、二価、又は多価アルコールとの反応、好ましくは一価アルコールとの反応により、適切あれば、好適な触媒の存在下で実施される。ビウレット基又はウレタン / アロファネート基を含有するこれらのポリイソシアネートは、一般的に、 1 8 ~ 2 2 質量 % の N C O 含有量及び 2 . 8 ~ 6 の平均 N C O 官能価を有する。  
 40

1 3 ) 親水性に変性したポリイソシアネート、すなわち、 1 ~ 1 2 に記載された基と同様、上記分子のイソシアネート基への N C O - 反応性基及び親水性化基を有する分子の付加

10

20

30

40

50

から形式的に得られる基を含むポリイソシアネート。後者の基は、アルキルポリエチレンオキシドなどの非イオン性基、及び / 又はリン酸、ホスホン酸、硫酸、又はスルホン酸に由来するイオン性基、並びに / あるいはそれらの塩である。

14) 二重硬化法のための変性したポリイソシアネート、すなわち、1~13に記載された基と同様、上記分子のイソシアネート基へのNCO-反応性基及びUV架橋性基もしくは化学線照射架橋性基を有する分子の付加から形式的に得られる基を含むポリイソシアネート。これらの分子は、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び他のヒドロキシビニル化合物である。

【0034】

上に列挙したジイソシアネート又はポリイソシアネートは、ブロック化された形態において少なくとも部分的に存在していてもよい。 10

【0035】

ブロック化のために使用される化合物種は、D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999)、及び同文献41, 1-83 (2001)、並びに同文献43, 131-140 (2001)に記載されている。

【0036】

ブロック化に使用される化合物種の例としては、フェノール、イミダゾール、トリアゾール、ピラゾール、オキシム、N-ヒドロキシイミド、ヒドロキシ安息香酸エステル、第2級アミン、ラクタム、CH-酸性環状ケトン、マロン酸エステル、又はアルキルアセトアセテートが挙げられる。 20

【0037】

本発明の好ましい一実施形態において、ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート、ビウレット、ウレタン、及びアロファネートから成る群から選択され、好ましくはイソシアヌレート、ウレタン、及びアロファネートから成る群から選択され、より好ましくはイソシアヌレート及びアロファネートから成る群から選択され、特に、イソシアヌレート基を含有するポリイソシアネートである。

【0038】

特に好ましい一実施形態において、当該ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート基を含み、かつ1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートから得られるポリイソシアネートを含む。 30

【0039】

さらなる特に好ましい一実施形態において、当該ポリイソシアネート(A)は、イソシアヌレート基を含み、かつ1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートから得られるポリイソシアネートとイソホロンジイソシアネートから得られるポリイソシアネートの混合物を含む。

【0040】

特に好ましい一実施形態において、当該ポリイソシアネート(A)は、600~1500mPa·sの粘度、より詳細には1200mPa·s未満の粘度を有する低粘度ポリイソシアネート、好ましくは、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、200~1600mPa·sの粘度、より詳細には600~1500mPa·sの粘度を有する低粘度ウレタン及び / 又はアロファネート、並びに / あるい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、を含む混合物である。 40

【0041】

本明細書において、特に記載のない限り、当該粘度は、DIN EN ISO 3219/A.3に従い、23で、円錐 / 板系において1000秒<sup>-1</sup>の剪断速度で測定したものである。

【0042】

ポリイソシアネートを製造する方法は、2006年12月4日出願の出願番号06125323.3の未公開欧州特許出願、詳細には、その第20頁第21行目~第27頁第1

10

20

30

40

50

5行目に記載されているようにして実施してもよい。なお、これにより当該出願は、参考として本明細書の一部と成す。

【0043】

当該反応は、例えば、当該出願の第31頁第19行目～第31頁第31行目に記載されているようにして停止させてもよく、並びに当該出願の第31頁第33行目～第32頁第40行目に記載されているように後処理を実施してもよい。なお、各場合において、これにより当該出願は、参考として本明細書の一部と成す。

【0044】

あるいは、当該反応は、国際公開第2005/087828号の第11頁第12行目～第12頁第5行目に記載されているようにして停止してもよい。なお、これにより当該特許は、参考として本明細書の一部と成す。 10

【0045】

その上、熱的に不安定な触媒の場合には、反応混合物を、少なくとも80℃を超えて、好ましくは少なくとも100℃を超えて、より好ましくは少なくとも120℃を超えて加熱することにより、反応を停止させることもできる。一般的に、このためには、蒸留によって未反応のイソシアネートを分離するための後処理段階において必要な方法において、反応混合物を加熱することで十分である。

【0046】

熱的に不安定ではない触媒と熱的に不安定な触媒の両方を用いる場合、不活性化剤を加えることによって比較的低温で反応を停止させられる場合がある。好適な不活性化剤の例としては、塩化水素、リン酸、リン酸ジブチル又はリン酸ジエチルヘキシルなどの有機リン酸塩、ヒドロキシルアルキルカルバマートなどのカルバマート、又は有機カルボン酸が挙げられる。 20

【0047】

これらの化合物は、そのまま加えるか、又は反応を停止させるために必要な好適な濃度に希釈して加える。

【0048】

イソシアネート基とイソシアネート反応性基との反応を促進できる化合物(B)は、反応混合物中に存在することによって、同様の反応条件下で、それらを含んでいない同じ反応混合物から得られる場合よりも高い比率でウレタン基を含有する反応生成物が得られるような化合物である。 30

【0049】

当該化合物(B)は、例えば、G.Oertel(Ed.), Polyurethane, 3rd edition 1993, Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna, pages 104 to 110, section 3.4.1などの文献から公知である。「触媒」は、好ましくは有機アミンであり、詳細には第3級の脂肪族、環式脂肪族、もしくは芳香族アミン、ブレンステッド酸、及び/又はルイス酸性有機金属化合物であり、ルイス酸性有機金属化合物が特に好ましい。

【0050】

ルイス酸性有機金属化合物の例としては、スズ化合物、例えば、有機カルボン酸のスズ(II)塩、例えば、スズ(II)ジアセテート、スズ(II)ジオクトエート、スズ(II)ビス(エチルヘキサノエート)、及びスズ(II)ジラウレート、並びに有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、例えば、ジメチルスズジアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジブチラート、ジブチルスズビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジオクチルスズジラウレート、及びジオクチルスズジアセテートが挙げられる。さらに、例えば、亜鉛(II)ジオクトエートなどの亜鉛(II)塩を使用することも可能である。 40

【0051】

特に記載のない限り、対象となるカルボン酸は、例えば、オクトエートの場合、分岐した異性体及び/又は分岐していない異性体であってもよく、好ましくは分岐していない異 50

性体である。

【0052】

さらに、金属錯体、例えば、鉄のアセチルアセトネート、チタンのアセチルアセトネート、アルミニウムのアセチルアセトネート、ジルコニウムのアセチルアセトネート、マンガンのアセチルアセトネート、ニッケルのアセチルアセトネート、亜鉛のアセチルアセトネート、及びコバルトのアセチルアセトネートも可能である。

【0053】

さらなる金属触媒については、Blank et al. in Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, pages 19-29に記載されている。

10

【0054】

使用されるスズ不含代替物及び亜鉛不含代替物としては、ジルコニウム化合物、ビスマス化合物、及びアルミニウム化合物が挙げられる。例えば、これらは、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート(例えば、King IndustriesのK-KAT(登録商標)4205)、ジルコニウムジオナート(例えば、King IndustriesのK-KAT(登録商標)XC-9213、XC-A209、及びXC-6212)、ビスマス化合物、特にトリカルボキシ酸塩(例えば、King IndustriesのK-KAT(登録商標)348、XC-B221、XC-C227、XC8203)、アルミニウムジオナート(例えば、King IndustriesのK-KAT(登録商標)5218)である。スズ不含触媒及び亜鉛不含触媒は、それ以外に、例えば、Borchersの商標名Borchi(登録商標)Kat、GoldschmidtのTK、Shepherd(Lausanne)のBICAT(登録商標)としても提供されている。

20

【0055】

これらの触媒は、溶媒ベースの系、水ベースの系、及び/又はブロック化された系に対して好適である。

【0056】

モリブデン触媒、タンゲステン触媒、及びバナジウム触媒については、ブロック化ポリイソシアネートの反応について、国際公開第2004/076519号及び国際公開第2004/076520号においてより詳細に記載されている。

30

【0057】

同様に、セシウム塩も触媒として使用することができる。好適なセシウム塩は、次の陰イオン:  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OCN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SH}^-$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$ 、並びに $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ を用いた化合物であり、ここで、nは数1~20を表す。

【0058】

ここで、陰イオンが式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 及び $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ によって表されるセシウムカルボキシレートが好ましく、ここで、nは1~20である。特に好ましいセシウム塩は、一般式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ (この場合、nは数1~20を表す)のモノカルボン酸の陰イオンを含有する。これに関しては特に、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ヘキサノエート、及び2-エチルヘキサノエートに言及する。

40

【0059】

好ましいルイス酸性有機金属化合物としては、ジメチルスズジアセテート、ジブチルスズジブチレート、ジブチルスズビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、亜鉛(II)ジオクトエート、ジルコニウムアセチルアセトネート、及びジルコニウム-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートが挙げられる。

50

## 【0060】

しかしながら、ジブチルスズジラウレートが特に好ましい。

## 【0061】

ホスホナイト(C)は、式：

$P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ 、

[式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであってもよく、これらの基はそれぞれ、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環によって置換されていてもよい]を満たす化合物である。

10

## 【0062】

対象となるホスファイトは、単環性もしくは多環性の、脂肪族、環式脂肪族、及び/又は芳香族で置換されたホスホナイトであってもよい。

## 【0063】

「多環性」ホスホナイトとは、1つの分子内に2つ以上のホスホナイト基、すなわち、单一に有機的に置換されたリン原子であって2つの有機的に置換された酸素原子を有するリン原子、を有するものを意味する。

これらの定義において、

非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキルあるいは、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環によって置換された $C_1 \sim C_{18}$ アルキルとしては、例えは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、2,4,4-トリメチルベンチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、1,1-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、-ジメチルベンジル、ベンズヒドリル、p-トリルメチル、1-(p-ブチルフェニル)エチル、p-クロロベンジル、2,4-ジクロロベンジル、p-メトキシベンジル、m-エトキシベンジル、2-シアノエチル、2-シアノプロピル、2-メトキシカルボニルエチル、2-エトキシカルボニルエチル、2-ブトキシカルボニルプロピル、1,2-ジ(メトキシカルボニル)エチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、ジエトキシメチル、ジエトキシエチル、1,3-ジオキソラン-2-イル、1,3-ジオキサン-2-イル、2-メチル-1,3-ジオキソラン-2-イル、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-イル、2-イソプロポキシエチル、2-ブトキシプロピル、2-オクチルオキシエチル、クロロメチル、2-クロロエチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、1,1-ジメチル-2-クロロエチル、2-メトキシイソプロピル、2-エトキシエチル、ブチルチオメチル、2-ドデシルチオエチル、2-フェニルチオエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、2-アミノエチル、2-アミノプロピル、3-アミノプロピル、4-アミノブチル、6-アミノヘキシル、2-メチルアミノエチル、2-メチルアミノプロピル、3-メチルアミノプロピル、4-メチルアミノブチル、6-メチルアミノヘキシル、2-ジメチルアミノエチル、2-ジメチルアミノプロピル、3-ジメチルアミノプロピル、4-ジメチルアミノブチル、6-ジメチルアミノヘキシル、2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルエチル、2-フェノキシエチル、2-フェノキシプロピル、3-フェノキシプロピル、4-フェノキシブチル、6-フェノキシヘキシル、2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、6-メトキシヘキシル、2-エトキシエチル、2-エトキシプロピル、3-エトキシプロピル、4-エトキシブチル、又は6-エトキシヘキシルが挙げられ、

20

非置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリールあるいは、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環によって置換された $C_6 \sim C_{12}$ アリールとしては、

30

、

40

非置換の $C_6 \sim C_{12}$ アリールあるいは、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環によって置換された $C_6 \sim C_{12}$ アリールとしては、

50

、例えば、フェニル、トリル、キシリル、-ナフチル、-ナフチル、4-ビフェニリル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、ジフルオロフェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、ジエチルフェニル、イソプロピルフェニル、tert-ブチルフェニル、ドデシルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、エトキシフェニル、ヘキシルオキシフェニル、メチルナフチル、イソプロピルナフチル、クロロナフチル、エトキシナフチル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,6-ジメトキシフェニル、2,6-ジクロロフェニル、4-ブロモフェニル、2-又は4-ニトロフェニル、2,4-又は2,6-ジニトロフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、4-アセチルフェニル、メトキシエチルフェニル、又はエトキシメチルフェニルが挙げられ、並びに

10

非置換のC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル、あるいはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環で置換されたC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキルとしては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、ジエチルシクロヘキシル、ブチルシクロヘキシル、メトキシシクロヘキシル、ジメトキシシクロヘキシル、ジエトキシシクロヘキシル、ブチルチオシクロヘキシル、クロロシクロヘキシル、ジクロロシクロヘキシル、ジクロロシクロペンチル、及び例えば、ノルボルニルもしくはノルボルネニルなどの飽和もしくは不飽和のビシクロ系が挙げられる。

## 【0064】

20

好みい基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、非置換のC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールあるいは、アリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環で置換されたC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールであり、より詳細にはフェニル又は立体障害型アリールである。

## 【0065】

この明細書に関して、「立体障害型」なる用語は、官能基に対して少なくとも一方のオルト位、好ましくは両方のオルト位にtert-ブチル基を有することを意味する。

## 【0066】

好みい基R<sup>3</sup>は、非置換のC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールあるいはアリール、アルキル、アリールオキシ、アルキルオキシ、ヘテロ原子、及び/又は複素環で置換されたC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>アリールであり、より詳細にはフェニル及びp-トリルである。

30

## 【0067】

さらに、この種類の他の化合物並びに対応するビス-チオ化合物の例は、米国特許第4075163号に記載されている。なお、これにより当該文献は、参考として本明細書の一部と成す。

## 【0068】

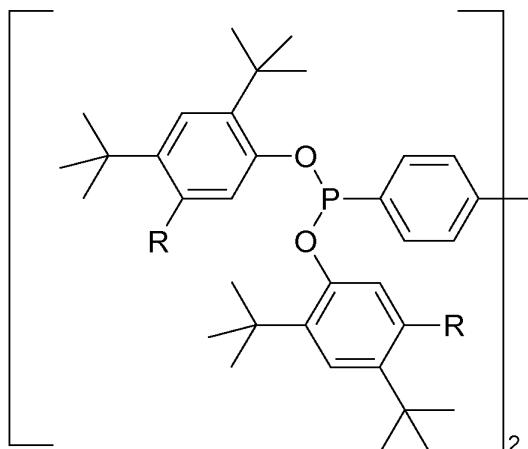
二核ホスホナイトの場合、ホスホナイト基が4,4'-ビフェニレンユニットを介してもう一方のホスホナイト基に連結されているのが好みい。

## 【0069】

化合物テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト[CAS番号:119345-01-6]が好みく、これは、例えば、Ciba SpezialitaetenchemieからIrgafos(登録商標)P-EPOの商標名において、及びClariantからHostanox(登録商標)P-EPOの商標名において市販されており、以下の構造式(この場合、R=H):

40

## 【化1】



10

を有する。

## 【0070】

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイトは、工業的に容易に利用可能であり、熱可塑性物質のための老化防止剤として使用されている。

## 【0071】

テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイトは、有機溶媒において高可溶性である。しかしながら、製造の結果として塩素含有二次成分を含み、これが曇の原因となり得る。これらの塩素含有二次成分は、例えば、有機溶液(例えば、水又は飽和塩化ナトリウム溶液に対してはヘキサン又は塩化メチレンなど)からの水による抽出などによって、非常によく抽出することができ、その後、例えば硫酸マグネシウムで乾燥してもよい。

20

## 【0072】

本発明のポリイソシアネート組成物又は完成した塗料における曇の発生は望ましくないため、この化合物のそのように精製された形態は、本発明の方法にとって特に好ましい。

## 【0073】

さらに、化合物テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト(あるいは、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチル-5メチルフェニル)4,4'-ジフェニレンジホスホナイト)も好ましく、これらは、API Corporation又はYoshitomiからGSY-P101の商標名で販売されており、上記構造式(ここで、R=メチル)を有する。

30

## 【0074】

最後に言及した2つの化合物は、毒生物学的に問題なく、加水分解に対して安定であり、ホスファイトと比べてほとんど臭いがなく、その結果、健康及び職業衛生の観点から有利である。

40

## 【0075】

本発明におけるホスホナイトは、主に二次酸化防止剤として機能する。これらは、通常、フリーラジカルの形成を防ぐ化合物として、より詳細には、過酸化物を除去及び/又は破壊することによりフリーラジカルの形成を防ぐ化合物として、当業者に理解されている。

## 【0076】

場合により、少なくとも1種のフェノール、好ましくは少なくとも1種の立体障害型フェノール(D)が存在してもよく、好ましくは、少なくとも1種、より好ましくはただ1種のフェノール(D)が存在する。本発明のフェノールは一次酸化防止剤の機能を有する。これは、通常、フリーラジカルを除去する化合物を意味するものとして当業者に理解さ

50

れている。

【 0 0 7 7 】

, 5' -ジメチル -4' -ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ヒドラジド、ビス(3 -tert -ブチル -5 -エチル -2 -ヒドロキシフェニ -1 -イル) メタン、ビス(3 , 5 -ジ -tert -ブチル -4 -ヒドロキシフェニ -1 -イル) メタン、ビス[3 - (1' -メチルシクロヘキサ -1' -イル) -5 -メチル -2 -ヒドロキシフェニ -1 -イル] メタン、ビス(3 -tert -ブチル -2 -ヒドロキシ -5 -メチルフェニ -1 -イル) メタン、1 , 1 -ビス(5 -tert -ブチル -4 -ヒドロキシ -2 -メチルフェニ -1 -イル) エタン、ビス(5 -tert -ブチル -4 -ヒドロキシ -2 -メチルフェニ -1 -イル) スルフィド、ビス(3 -tert -ブチル -2 -ヒドロキシ -5 -メチルフェニ -1 -イル) スルフィド、1 , 1 -ビス(3 , 4 -ジメチル -2 -ヒドロキシフェニ -1 -イル) -2 メチルプロパン、1 , 1 -ビス(5 -tert -ブチル -3 -メチル -2 -ヒドロキシフェニ -1 -イル) ブタン、1 , 3 , 5 -トリス[1' - (3" , 5" -ジ -tert -ブチル -4" -ヒドロキシフェニ -1" -イル) -メチ -1' -イル] -2 , 4 , 6 -トリメチルベンゼン、1 , 1 , 4 -トリス(5' -tert -ブチル -4' -ヒドロキシ -2' -メチルフェニ -1' -イル) ブタン、アミノフェノール、例えばパラ -アミノフェノール、3 -ジエチルアミノフェノール、ニトロソフェノール、例えばパラ -ニトロソフェノール、p -ニトロソ -o -クレゾール、アルコキシフェノール、例えば2 -メトキシフェノール(グアヤコール、ピロカテコールモノメチルエーテル)、2 -エトキシフェノール、2 -イソプロポキシフェノール、4 -メトキシフェノール(ヒドロキノンモノメチルエーテル)、モノ -又はジ -tert -ブチル -4 -メトキシフェノール、3 , 5 -ジ -tert -ブチル -4 -ヒドロキシアニソール、3 -ヒドロキシ -4 -メトキシベンジルアルコール、2 , 5 -ジメトキシ -4 -ヒドロキシベンジルアルコール(シリングアルコール)、4 -ヒドロキシ -3 -メトキシベンズアルデヒド(バニリン)、4 -ヒドロキシ -3 -エトキシベンズアルデヒド(エチルバニリン)、3 -ヒドロキシ -4 -メトキシベンズアルデヒド(イソバニリン)、1 - (4 -ヒドロキシ -3 -メトキシフェニル) エタノン(アセトバニロン)、オイゲノール、ジヒドロオイゲノール、イソオイゲノール、トコフェロール、例えば -、-、-、-、及び -トコフェロール、トコール、-トコフェロールヒドロキノン、ヒドロキノン、又はヒドロキノンモノメチルエーテル、2 , 5 -ジ -tert -ブチルヒドロキノン、2 -メチル -p -ヒドロキノン、2 , 3 -ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、4 -メチルピロカテコール、tert -ブチルヒドロキノン、3 -メチルピロカテコール、2 -メチル -p -ヒドロキノン、2 , 3 -ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、3 -メチルピロカテコール、4 -メチルピロカテコール、tert -ブチルヒドロキノン、4 -エトキシフェノール、4 -ブトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、p -フェノキシフェノール、2 -メチルヒドロキノン、2 , 5 -ジ -tert -ブチルヒドロキノン、2 , 5 -ジ -tert -アミルヒドロキノン、2 , 3 -ジヒドロ -2 , 2 -ジメチル -7 -ヒドロキシベンゾフラン(2 , 2 -ジメチル -7 -ヒドロキシクマラン)、6 -ヒドロキシ -2 , 5 , 7 , 8 -テトラメチルクロマン -2 -カルボン酸(Trolonx(登録商標))、及びそれらの誘導体が挙げられる。

#### 【0078】

対象となる化合物は、好ましくは、芳香環上に1つだけフェノール性ヒドロキシ基を有するフェノールであり、より好ましくは、フェノール性ヒドロキシ基に対するオルト位に、非常に好ましくはオルト位及びパラ位に、任意の望ましい置換基、好ましくはアルキル基、を有するフェノールである。

#### 【0079】

さらに、この種のフェノールは、2つ以上のフェノール基を有するポリフェノール系、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[ - (3 , 5 , -ジ -tert -ブチル -4 -ヒドロキシフェニル) プロピオネート](例えば、Irganox(登録商標)1010)、Irganox(登録商標)1330、1 , 3 , 5 -トリス(3 , 5 -ジ -tert -ブチル -4 -ヒドロキシベンジル) -1 , 3 , 5 -トリアジン -2 , 4 , 6 (1H , 3H , 5H) トリオン(例えば、Irganox(登録商標)3114)(いずれもC i 50

b a S p e z i a l i t a e t e n c h e m i e の製品) の一部であってもよい。

【0080】

相当する製品としては、例えば、商標名 Irganox (登録商標) (Ciba Spezialitaetenchemie)、SumitomoのSumilizer (登録商標)、Great LakesのLowinox (登録商標)、及び CytecのCyanox (登録商標) が入手可能である。

【0081】

さらに、例えば、チオジエチレンビス [3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート] (Irganox (登録商標) 1035) 及び 6,6'-ジ-tert-ブチル-2,2'-チオジ-p-クレゾール (例えば、Irganox (登録商標) 1081) (いずれも Ciba Spezialitaetenchemie の製品) が挙げられる。

【0082】

その上、場合により、溶媒もしくは溶媒混合物 (E) が存在していてもよい。

【0083】

使用できる溶媒は、イソシアネート基もしくはブロック化イソシアネート基に対して反応可能な基を有せず、ポリイソシアネートが少なくとも 10 質量% 程度、好ましくは少なくとも 25 質量% 程度、より好ましくは少なくとも 50 質量% 程度、非常に好ましくは少なくとも 75 質量% 程度、より詳細には少なくとも 90 質量% 程度、とりわけ少なくとも 95 質量% 程度まで溶解する溶媒である。

【0084】

この種の溶媒の例としては、芳香族炭化水素 (アルキル化されたベンゼン及びナフタリンを含む) 及び / 又は (環式) 脂肪族炭化水素並びにそれらの混合物、塩素化炭化水素、ケトン、エステル、アルコキシリ化アルキルアルカノエート、エーテル、並びに当該溶媒の混合物が挙げられる。

【0085】

好ましい芳香族炭化水素混合物は、主に芳香族 C<sub>7</sub> ~ C<sub>14</sub> 炭化水素を含みかつ 110 ~ 300 の沸点範囲を有し得るものであり、トルエン、o-、m-、又は p-キシレン、トリメチルベンゼン異性体、テトラメチルベンゼン異性体、エチルベンゼン、クメン、テトラヒドロナフタレン、及びそのようなものを含む混合物が特に好ましい。

【0086】

それらの例としては、ExxonMobil ChemicalのSolvesso (登録商標) 製品、特に Solvesso (登録商標) 100 (CAS番号: 64742-95-6、主に C<sub>9</sub> 及び C<sub>10</sub> 芳香族、沸点範囲は約 154 ~ 178)、150 (沸点範囲は約 182 ~ 207)、及び 200 (CAS番号: 64742-94-5)、並びに ShellのShell sol (登録商標) 製品、Petrochem Carless の Caromax (登録商標) (例えば、Caromax (登録商標) 18)、及び DH CのHydro sol (例えば、Hydro sol (登録商標) A170) などが挙げられる。パラフィン、シクロパラフィン、及び芳香族化合物を含む炭化水素混合物も、名称 Kristal 101 (例えば、Kristal 101 30、沸点範囲は約 158 ~ 198、又は Kristal 101 60: CAS番号 64742-82-1 など)、ホワイトスピリット (例えば、同じく CAS番号: 64742-82-1)、又はソルベントナフサ (軽質: 沸点範囲は約 155 ~ 180、重質: 沸点範囲は約 225 ~ 300) として市販されている。そのような炭化水素混合物の芳香族化合物含有量は、一般的に、90 質量% 超、好ましくは 95 質量% 超、特に好ましくは 98 質量% 超、並びに非常に好ましくは 99 質量% 超である。特に低いナフタレン含有量の炭化水素混合物を使用することが望ましい場合もある。

【0087】

(環式) 脂肪族炭化水素の例としては、デカリン、アルキル化されたデカリン、及び直鎖状又は分岐鎖状のアルカン及び / 又はシクロアルカンの異性体混合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0088】

脂肪族炭化水素の含有量は、一般的に、5質量%未満、好ましくは2.5質量%未満、及びより好ましくは1質量%未満である。

## 【0089】

エステルとしては、例えば、酢酸n-ブチル、酢酸エチル、酢酸1-メトキシプロパ-2-イル、及び酢酸2-メトキシエチルが挙げられる。

## 【0090】

エーテルとしては、例えば、THF、ジオキサン、並びにエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、又はトリプロピレングリコールの、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、又はジ-n-ブチルエーテルが挙げられる。  
10

## 【0091】

ケトンとしては、例えば、アセトン、ジエチルケトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、メチルアミルケトン、及びtert-ブチルメチルケトンが挙げられる。  
。

## 【0092】

驚くべきことに、当該溶媒は、上記目的に関して様々な問題があることがわかっている。ケトン又は芳香族の混合物（例えば、ソルベントナフサ混合物）を含む本発明のポリイソシアネート組成物は、保存に関して色度の増加の観点から特に深刻である。対照的に、エステル、エーテル、及び特定の芳香族、例えばキシレンもしくはその異性体混合物は、あまり問題がない。驚くべきことに、キシレンに関しては、芳香族の混合物と同じように、色の増加に関与しているであろうベンジル性水素原子を同様に有している。さらなる因子は、ソルベントナフサ混合物をポリイソシアネート組成物に用いた場合に、供給源及び保存期間に応じて、色度の変化に関して相当な様々な影響を及びし得るということである。  
20

## 【0093】

さらに、場合によりさらなる安定化化合物を、少なくとも1種の、好ましくは1種だけの酸性安定化剤（F）の形態において加えることも可能である。対象となる化合物は、ブレンステッド酸である。

## 【0094】

これら好適なものとしては、有機モノカルボン酸及び/又は有機カルボン酸、例としては、直鎖状もしくは分岐鎖状の、1~12個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子を有し、場合によりハロゲン原子、好ましくは塩素原子、及び/又は1~12個の炭素原子、好ましくは1~6個の炭素原子を有するアルコキシ基、より詳細にはメトキシ基及び/又はエトキシ基、によって置換されていてもよい脂肪族モノカルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、2,2-ジメチルプロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、2-メトキシ酪酸、n-吉草酸、クロロ酢酸、カプロン酸、2-エチルヘキサン酸、n-ヘプチル酸、n-オクチル酸、カプリル酸、及びペラルゴン酸など、6~12個の炭素原子を有する芳香族モノカルボン酸、例えば、安息香酸、トルイル酸、およびナフテン酸など、2~12個の炭素原子、好ましくは4~6個の炭素原子を有する脂肪族ポリカルボン酸、例えば、シウ酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、2-エチルコハク酸、グルタル酸、2メチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸及び2,2-ジメチルアジピン酸、1,8-オクタン酸、1,10-デカン酸、及び1,12-ドデカン酸など、例えば、8~12個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸など、例えば、塩化カルボン酸、例としては、脂肪族及び芳香族塩化モノカルボン酸、カルボン酸一塩化物、及び脂肪族の二塩化物、及び芳香族ポリカルボン酸、好ましくは、ジカルボン酸、無機酸、例えば、リン酸、亜リン酸、及び塩酸など、並びにジエステル、例としては、例えば、リン酸及び/又は亜リン酸のアルキル及び/又はアリールジエステル、あるいは無機酸塩化物、例えば、オキシ塩化リン、又は塩化チオニルなど、が挙げられる。酸性安定化剤は、個別に使用してもよく、少なくとも2種の酸性安定化  
40  
50

剤の混合物の形態で使用してもよい。

【0095】

酸性安定化剤としては、1～8個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸、例えばギ酸及び酢酸など、2～6個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、例えばシュウ酸など、並びにより詳細には2-エチルヘキサン酸、クロロプロピオン酸及び/又はメトキシ酢酸、を使用するのが好ましい。

【0096】

さらに、使用される典型的なコーティング添加剤(G)は、他の老化防止剤、例えば、P(OR<sup>a</sup>)(OR<sup>b</sup>)(OR<sup>c</sup>)の種類のホスファイト(ここで、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、及びR<sup>c</sup>は、同一又は異なる脂肪族基又は芳香族基(これらは、環状構造又はスピロ構造を形成してもよい)である)、UV安定化剤、例えば、UV吸収剤及び好適なフリーラジカルスカベンジャー(特に、HALS化合物、ヒンダードアミン光安定剤)など、活性剤(促進剤)、乾燥剤、充填剤、顔料、染料、帯電防止剤、難燃化剤、増粘剤、チキソトロープ剤、表面活性剤、粘度調整剤、可塑剤、又はキレート化剤であってもよい。なお、UV安定化剤が好ましい。

【0097】

好適なUV吸収剤としては、オキザニリド、トリアジン、及びベンゾトリアゾール(後者は、例えば、Ciba SpezialitaetenchemieのTinuvin(登録商標)製品として入手可能)、並びにベンゾフェノン(Ciba SpezialitaetenchemieのChimassorb(登録商標)81)が挙げられる。例えば、95%のベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-,C<sub>7</sub>~<sub>9</sub>-分岐鎖及び直鎖アルキルエステル、並びに5%の1-メトキシ-2プロピルアセタート(例えば、Tinuvin(登録商標)384)及び-[3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]-ヒドロキシポリ(オキソ-1,2-エタンジイル)(例えば、Tinuvin(登録商標)1130)(それぞれ、例えばCiba Spezialitaetenchemieの製品の場合)が好ましい。このために、DL--コトフェノール、トコフェノール、桂皮酸誘導体、及びシアノアクリレートも同様に使用することができる。

【0098】

これらは、単独で使用してもよく、あるいは好適なフリーラジカルスカベンジャー、例えば立体障害型アミン(しばしば、HALSもしくはHAS化合物として識別されるヒンダードアミン(光)安定剤)、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピペリジン、又はその誘導体、例えば、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、と共に使用してもよい。これらは、例えば、Ciba SpezialitaetenchemieのTinuvin(登録商標)製品及びChimassorb(登録商標)製品として入手可能である。しかしながら、ルイス酸との併用において好ましいのは、N-アルキル化された立体障害型アミンであり、例としては、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロン酸(例えば、Ciba SpezialitaetenchemieのTinuvin(登録商標)144)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート及びメチル(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケートの混合物(例えば、Ciba SpezialitaetenchemieのTinuvin(登録商標)292)、あるいは、N-(O-アルキル化)された立体障害型アミン、例えば、デカンニ酸、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル、1,1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンとの反応生成物(例えば、Ciba SpezialitaetenchemieのTinuvin(登録商標)123)が挙げられる。

【0099】

10

20

30

40

50

UV 安定化剤は、製造中に存在する固体成分に対して、通常、0.1~5.0 質量%の量において使用される。

【0100】

好適な増粘剤としては、フリーラジカル(共)重合した(コ)ポリマーに加えて、一般的な有機及び無機の増粘剤、例えば、ヒドロキシメチルセルロール又はベントナイトが挙げられる。

【0101】

使用できるキレート化剤としては、例えば、エチレンジアミン酢酸及びその塩並びにジケトンが挙げられる。

【0102】

成分(H)として、さらに充填剤、染料、及び/又は顔料が存在していてもよい。

10

【0103】

本当の意味での顔料は、C D R o e m p p C h e m i e L e x i k o n - V e r s i o n 1 . 0 , S t u t t g a r t / N e w Y o r k : G e o r g T h i e m e V e r l a g 1 9 9 5 により、D I N 5 5 9 4 3 に準拠して、粒子状の「有機又は無機の、有色又は無色の、適用媒体中において実質的に不溶性の着色剤」である。

【0104】

ここで、実質的に不溶性とは、25°での溶解度が、1 g / 1 0 0 0 g (適用媒体)未満、好ましくは0.5未満、より好ましくは0.25未満、非常に好ましくは0.1未満、特に0.05 g / 1 0 0 0 g (適用媒体)未満であることを意味する。

20

【0105】

本当の意味での顔料の例としては、吸収顔料及び/又は効果顔料、好ましくは吸収顔料の任意の所望する系が挙げられる。顔料成分の数及び選択において制限はない。それらは、特定の要件、例えば工程a)に記載されているような所望される知覚色、に対して所望されるように調整することができる。例えば、主成分が標準化されたミキサー系の全ての顔料成分であることも可能である。

【0106】

効果顔料は、板状の形状をした構造を示しかつ特定の装飾的な色彩効果を表面塗装に付与する全ての顔料である。効果顔料は、例えば、車両の仕上げ及び工業用コーティングにおいて効果を付与しかつ通常使用することのできる全ての顔料である。そのような効果顔料の例としては、例えば、純粋なメタリック顔料、例えば、アルミニウム、鉄、又は銅の顔料など、干渉顔料、例えば、二酸化チタンでコーティングされたマイカ、酸化鉄でコーティングされたマイカ、混合酸化物でコーティングされたマイカ(例えば、二酸化チタンとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、あるいは二酸化チタンとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、金属酸化物でコーティングされたアルミニウム、あるいは液晶顔料などが挙げられる。

30

【0107】

着色吸収顔料は、例えば、コーティング産業において使用することのできる一般的な有機又は無機の吸収顔料である。有機吸収顔料の例としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、及びピロロピロール顔料が挙げられる。無機吸収顔料の例としては、酸化鉄顔料、二酸化チタン、及びカーボンブラックが挙げられる。

40

【0108】

染料は、着色剤と同様ではあるが、適用媒体中における溶解度が顔料とは異なっており、すなわち、それらは、25°で適用媒体中において1 g / 1 0 0 0 g 超の溶解度を有する。

【0109】

染料の例としては、アゾ、アジン、アントラキノン、アクリジン、シアニン、オキサジン、ポリメチン、チアジン、及びトリアリールメタン染料が挙げられる。これらの染料は、塩基性染料又はカチオン性染料、媒染染料、直接染料、分散染料、顕色染料、建染め染料、金属錯塩染料、反応染料、酸性染料、硫化染料、共役染料、又は直染染料としての応用が見出される。

50

## 【0110】

着色不活性な充填剤は、着色不活性、すなわち、低い固有吸収を示し、かつコーティング媒体と同じ屈折率を有する一方で、表面コーティング、すなわち、適用されたコーティング被膜における効果顔料の配向（平行配列）、並びにコーティングの特性又はコーティング組成物の特性、例えば、硬度又はレオロジーなど、に影響を及ぼすことができる全ての物質／化合物である。一例として、使用できる不活性物質／化合物を以下に示すが、これは、着色不活性でトポロジーに影響を及ぼす充填剤の概念をこれらの例に限定するものではない。この定義に適合する好適な不活性充填剤は、例えば、透過性もしくは半透過性の充填剤もしくは顔料、例えば、シリカゲル、沈降硫酸バリウム、珪藻土、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、結晶性二酸化ケイ素、アモルファスシリカ、酸化アルミニウム、例えば、ガラス、セラミック、又はポリマーから作製され、例えば、0.1～50 μmの粒径の微小球体又は中空微小球体である。さらに、不活性充填剤として、例えば、任意の所望の固体不活性有機粒子、例えば、尿素・ホルムアルデヒド縮合物など、微粉化されたポリオレフィンワックス、及び微粉化されたアミドワックスを採用することも可能である。さらに、不活性充填剤は、各場合において、混合物において使用することもできる。しかしながら、各場合において、1種だけの充填剤を使用することが好ましい。

10

## 【0111】

好ましい充填剤としては、ケイ酸塩、例えば、四塩化ケイ素の加水分解によって得られるケイ酸塩、例えばDegussaのAerosil（登録商標）など、珪土、タルク、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

20

## 【0112】

好ましい一形態において、ポリイソシアネート（A）は、ホスホナイト（C）、場合によりヒンダードフェノール（D）、場合により溶媒（E）、場合により酸性安定化剤（F）、及び場合により添加剤（G）、との混合における第一段階において、さらなる処理に用いることができる。この場合、ポリイソシアネートの量は、通常、50質量%を超える、特に65～99.99質量%である。次いで、第二段階において、これらの混合物に、適切であればさらに成分（B）～（G）を加え、さらに場合により（H）を加えて、本発明のポリイソシアネート組成物へと変換する。

30

## 【0113】

この第一段階の予備混合に対して好ましい溶媒は、酢酸n-ブチル、酢酸エチル、酢酸1-メトキシプロブ-2-イル、酢酸2-メトキシエチル、及びそれらの混合物、特に前記の芳香族炭化水素混合物との混合物が挙げられる。

この種の混合物は、5：1～1：5の体積比で、好ましくは4：1～1：4の体積比で、より好ましくは3：1～1：3の体積比で、非常に好ましくは2：1～1：2の体積比で製造することができる。

好ましい例は、酢酸ブチル／キシレン、酢酸メトキシプロピル／キシレンの1：1、酢酸ブチル／ソルベントナフサ100の1：1、酢酸ブチル／Solvesso（登録商標）100の1：2、並びにKristol 100 / Shell sol（登録商標）Aの3：1である。

40

## 【0114】

例えば、本発明のポリイソシアネート組成物の構成は以下の通りである：

（A）20%～99.998質量%、好ましくは30質量%～90質量%、より好ましくは40～80質量%

（B）10～10,000質量ppm、好ましくは20～5000質量ppm、より好ましくは30～2000質量ppm、非常に好ましくは50～1000質量ppm

（C）10～5000質量ppm、好ましくは20～2000質量ppm、より好ましくは50～1000質量ppm、非常に好ましくは100～1000質量ppm

（D）0～5000質量ppm、好ましくは10～2000質量ppm、より好ましくは20～600質量ppm、非常に好ましくは50～200質量ppm

50

(E) 0% ~ 80質量%、好ましくは10~70質量%、より好ましくは20質量%~60質量%

(F) 0~5000質量ppm、好ましくは20~500質量ppm

(G) 0~5質量%の添加剤

ただし、合計は常に100質量%である。

【0115】

成分(H)が存在する場合、それらは、成分(A)~(G)の組成には含まれない。

【0116】

本発明のポリイソシアネート組成物は、ポリウレタン塗料中の少なくとも1つのバインダーに対し、追加的な硬化剤成分として有利に使用することができる。

10

【0117】

バインダーとの反応は、適切であれば、長時間後に生じる場合があり、したがって、ポリイソシアネート組成物の保存を必要とし得る。ポリイソシアネート組成物は、好ましくは室温において保存されるが、より高い温度で保存することも可能である。工業的には、そのようなポリイソシアネート組成物を、40、60、さらには80まで加熱することは全く可能である。

【0118】

例えば、バインダーは、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール；ポリ尿素ポリオール；ポリエステル-ポリアクリレートポリオール；ポリエステル-ポリウレタンポリオール；ポリウレタン-ポリアクリレートポリオール、ポリウレタン変性アルキド樹脂；脂肪酸変性ポリエステル-ポリウレタンポリオール、アリルエーテルとのコポリマー、例えば、異なるガラス転移温度を有する化合物の上記基のグラフトポリマー、並びに上記バインダーの混合物であってもよい。ポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリエーテルポリオールが好ましい。

20

【0119】

好ましいOH価は、DIN 53240-2に従って測定し、ポリエステルに対して、40~350mg KOH/g(樹脂固形分)、好ましくは、80~180mg KOH/g(樹脂固形分)、並びにポリアクリレートに対して、15~250mg KOH/g(樹脂固形分)、好ましくは80~160mg KOH/g(樹脂固形分)である。

30

【0120】

さらに、バインダーは、200mg KOH/gまでの、好ましくは150mg KOH/gまでの、より好ましくは100mg KOH/gまでの、DIN EN ISO 3682による酸価を有していてもよい。

【0121】

ポリアクリレートポリオールは、好ましくは少なくとも1000g/mol、より好ましくは少なくとも2000g/mol、非常に好ましくは少なくとも5000g/molの分子量Mnを有する。分子量Mnは、原則として上限はないが、好ましくは200,000g/molまで、より好ましくは100,000g/molまで、非常に好ましくは50,000g/molまであり得る。

40

【0122】

後者は、例えば、-不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸(本明細書中においては省略して「(メタ)アクリル酸」と記す)などと、好ましくは2~20個の炭素原子及び少なくとも2つのヒドロキシル基を有するジオールもしくはポリオール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,1-ジメチル-1,2-エタンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ベンタエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3

50

- プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、1 , 6 ヘキサンジオール、2 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1 , 4 - ブタンジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、2 , 4 - ジエチルオクタン - 1 , 3 - ジオール、2 , 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシシクロヘキシル ) プロパン、1 , 1 - 、1 , 2 - 、1 , 3 - 及び1 , 4 - ビス ( ヒドロキシメチル ) シクロヘキサン、1 , 2 - 、1 , 3 - 又は1 , 4 - シクロヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリスリトール、アドニトール ( リビトール ) 、アラビトール ( リキシトール ) 、キシリトール、ズルシトール ( ガラクチトール ) 、マルチトール、イソマルト、162 ~ 4500、好ましくは250 ~ 2000のモル質量を有するポリ THF、134 ~ 2000のモル質量を有するポリ - 1 , 3 - プロパンジオールもしくはポリプロピレングリコール、あるいは、238 ~ 2000のモル質量を有するポリエチレングリコールなど、とによるモノエステルであってもよい。

## 【 0123 】

2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - 又は3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、1 , 4 - ブタンジオールモノアクリレート、又は3 - ( アクリロイルオキシ ) - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましく、2 - ヒドロキシエチルアクリレート及び / 又は2 - ヒドロキシエチルメタクリレートが特に好ましい。

## 【 0124 】

ヒドロキシ含有モノマーは、共重合において、他の重合性モノマー、好ましくはフリーラジカル重合性モノマー、好ましくは、50質量%超程度までのC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>アルキル ( メタ ) アクリレート、( メタ ) アクリル酸、20個までの炭素原子を有するビニル芳香族、20個までの炭素原子を含むカルボン酸のビニルエステル、ハロゲン化ビニル、4 ~ 8個の炭素原子と1つまたは2つの二重結合を有する非芳香族炭化水素、不飽和ニトリル、並びにそれらの混合物で構成されるものの混合物において使用される。60質量%超程度のC<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>アルキル ( メタ ) アクリレート、スチレン及びその誘導体、ビニルイミダゾール、あるいはそれらの混合物から構成されるポリマーが特に好ましい。

## 【 0125 】

さらに、当該ポリマーは、上記のヒドロキシル基含有量に相当するヒドロキシ官能性モノマー及び、所望の場合、さらなるモノマー、例えば、( メタ ) アクリル酸グリシジルエポキシエステル、エチレン性不飽和酸、より詳細にはカルボン酸、酸無水物、又は酸アミドを含んでいてもよい。

## 【 0126 】

さらなるポリマーとしては、例えば、ポリカルボン酸、特にジカルボン酸とポリオール、特にジオールとの縮合によって得られるようなポリエステロールが挙げられる。重合に対して適切なポリエステルポリオール官能基を確保するため、トリオール、テトロールなど、並びに三酸塩基などと共に使用する。

## 【 0127 】

ポリエステルポリオールは、例えば、U 1 1 m a n n s E n c y k l o p a e d i e d e r t e c h n i s c h e n C h e m i e , 4 t h e d i t i o n , v o l u m e 1 9 , pp . 6 2 t o 6 5 により公知である。二価アルコールと二塩基性カルボン酸との反応によって得られたポリエステルポリオールを使用することが好ましい。遊離ポリカルボン酸の代わりとして、ポリエステルポリオールを製造するために、相当する無水ポリカルボン酸、又は低級アルコールの相当するポリカルボン酸エステル、あるいはそれらの混合物を使用することができる。このポリカルボン酸は、脂肪族、環式脂肪族、芳香族、又は複素環式であってもよく、かつ適切であれば、例えばハロゲン原子で置換されていてもよく、及び / 又は不飽和であってもよい。それらの例としては、以下のものが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0128】

シュウ酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、 $\alpha$ -フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、又はテトラヒドロフタル酸、スペリン酸、アゼライン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、二量体脂肪酸、それらの異性体、及び水素化生成物、並びにエステル化可能な誘導体、例えば、無水物又はジアルキルエステル、例えば上記の酸  $C_1 \sim C_4$  アルキルエステル、好ましくは、メチル、エチル、又は  $n$ -ブチルエステルが使用される。一般式  $HOOC - (CH_2)_y - COOH$  のジカルボン酸が好ましく、ここで、 $y$  は 1 ~ 20 の数であり、好ましくは 2 ~ 20 の偶数であり、より好ましくは、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、及びドデカンジカルボン酸である。

【0129】

ポリエステロールの製造のために好適な多価アルコールとしては、1,2-プロパンジオール、エチレングリコール、2,2-ジメチル-1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、2,4-ジエチルオクタン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、162 ~ 4500 のモル質量、好ましくは 250 ~ 2000 のモル質量を有するポリ-THF、134 ~ 1,178 のモル質量を有するポリ-1,3-プロパンジオール、134 ~ 898 のモル質量を有するポリ-1,2-プロパンジオール、106 ~ 458 のモル質量を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-、1,2-、1,3-、及び 1,4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールブタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、グリセロール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリスリトール、アドニトール(リビトール)、アラビトール(リキシトール)、キシリトール、ズルシトール(ガラクチトール)、マルチトール、又はイソマルトが挙げられ、適切であれば、上記のようにアルコキシル化されていてもよい。

【0130】

一般式  $HO - (CH_2)_x - OH$  のアルコールであり、この場合、 $x$  は 1 ~ 20 の数であり、好ましくは 2 ~ 20 の偶数であるアルコールが好ましい。エチレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、及びドデカン-1,12-ジオールが好ましい。あるいは、ネオペンチルグリコールも好ましい。

【0131】

さらに、例えば、ホスゲンと、ポリエステルポリオールの合成成分として明記した低分子量アルコールの過剰量との反応によって得られる種類のポリカーボネートジオールも好適である。

【0132】

ラクトンベースのポリエステルジオールも好適であり、これらは、ラクトンのホモポリマー又はコポリマーであり、好ましくは、好適な二官能性開始剤分子によるラクトンのヒドロキシ末端付加物である。好適なラクトンとしては、好ましくは、一般式  $HO - (CH_2)_z - COOH$  の化合物由来のラクトンが挙げられ、この場合、 $z$  は、1 ~ 20 の数であり、かつメチレンユニットの水素原子は、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基で置換されていてもよい。例としては、-カプロラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、及び

10

20

30

40

50

/又はメチル- - -カプロラクトン、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸、又はピバロラクトン、及びそれらの混合物が挙げられる。好適な開始剤成分の例としては、ポリエステルポリオールの合成成分として上記で明記された低分子量の二価アルコールが挙げられる。-カプロラクトンの、対応するポリマーが特に好ましい。低級ポリエステルジオールもしくはポリエーテルジオールも、ラクトンポリマーの製造のための開始剤として使用することができる。ラクトンのポリマーの代わりに、相当する化学的等価の、ラクトンに相当するヒドロキシカルボン酸の重縮合物を使用することもできる。

【0133】

さらにポリマーとして好適なのは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はブチレンオキシドとH-活性化成分との付加反応によって製造されるポリエーテロールである。ブタンジオールの重縮合物も好適である。

【0134】

さらに、例えば、ヒドロキシ官能性カルボン酸、例えば、ジメチロールプロピオン酸又はジメチロールブタン酸を使用することもできる。

【0135】

さらに、当然のことながら、ポリマーは第1級又は第2級アミノ基を含有する化合物であってもよい。

【0136】

このために、ポリイソシアネート組成物及びバインダーを、0.1:1~10:1、好ましくは0.2:1~5:1、より好ましくは0.3:1~3:1、非常に好ましくは0.5:1~2:1、より詳細には0.8:1~1.2:1、特に0.9:1~1.1:1のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基のモル比において互いに混合し、所望の場合、さらに一般的なコーティング成分に混入することも可能であり、結果として得られた混合物を基材へ塗布する。

【0137】

それに続いて、当該塗料混合物を、周囲温度~140において、好ましくは20~80において、より好ましくは60までの温度において硬化させる。

【0138】

温度にもよるが、これらは通常、12時間以上、好ましくは最大8時間、より好ましくは最大6時間、非常に好ましくは最大4時間、具体的には最大3時間までを要する。

【0139】

基材は、当業者に公知の典型的な方法により、少なくとも一種のコーティング組成物をコーティングされるべき基材へ所望する膜厚において塗布し、コーティング組成物のあらゆる揮発性成分を、適切であれば加熱によって除去することによりコーティングする。この作業は、所望であれば一回以上繰り返してもよい。基材への塗布は、公知の方法、例えば噴霧塗布、こて塗り、ナイフ塗布、はけ塗り、圧延塗布、ローラー塗布、流し塗り、ラミネート、背面射出成形、又は同時押出によって実施してもよい。

【0140】

硬化に対するこの種の被膜の膜厚は、0.1μm~数mm、好ましくは1~2000μm、より好ましくは5~200μm、非常に好ましくは5~60μm(溶媒を塗料から除去した状態における塗料に基づいて)であってもよい。

【0141】

さらに、本発明は、本発明のマルチコート塗料系でコーティングされた基材も提供する。

【0142】

この種のポリウレタン塗料は、特に高度な適用信頼性、屋外耐候性、光学的品質、耐溶剤性、耐化学薬品性、及び耐水性が必要とされる用途に対して、特に好適である。

【0143】

二成分コーティング組成物及び得られたコーティング配合物は、各場合において、必要

10

20

30

40

50

に応じて予備コーティングもしくは前処理された、木、木製単板、紙、段ボール、板紙、織物、薄膜、革、不織布、プラスチック表面、ガラス、セラミック、鉱物建築材料、例えば型込セメントブロック及び線維セメントスラブ又は金属などのコーティング基材に好適である。

【0144】

この種類のコーティング組成物は、内部用コーティング又は外部用コーティングとしてあるいは内部用コーティング又は外部用コーティングにおいて、すなわち、好ましくは建物の一部として日光に曝される用途において、(大型)車両及び航空機のコーティング、並びに産業利用、農業及び建築におけるユーティリティ車、装飾用コーティング、架橋、建築物、電柱、タンク、コンテナ、パイプライン、発電所、化学プラント、船舶、クレーン、ポスト、鋼矢板、バルブ、パイプ、取り付け具、フランジ、連結器、ホール、屋根、および構造用鋼材、家具、窓、ドア、木レンガフローリング、缶塗装及びコイル塗装、床仕上げ材用、例えば駐車場又は病院において、特に自動車仕上げにおいてOEM及び再仕上げ塗料として好適である。

【0145】

この種のコーティング組成物は、好ましくは周囲温度~80、好ましくは周囲温度~60、より好ましくは周囲温度~40の温度で使用される。対象となる物品は、好ましくは、高温で硬化させることができないもの、例えば、大型機械、航空機、大型車両、及び再仕上げ用途など、である。

【0146】

特に本発明のコーティング組成物は、クリアコート、ベースコート、及びトップコート材料、プライマー、並びにサーフェーサーとして使用される。

【0147】

ウレタン化触媒の存在下において長期間にわたりポリイソシアネート混合物の色安定性を維持することは、本発明のポリイソシアネート組成物の利点である。

【0148】

この種のポリイソシアネート組成物は、塗料、接着剤、及び密閉剤における硬化剤として使用することができる。

【0149】

これらは、その低色度及び高い色品質により、クリアコート材料のためのコーティング組成物に対して特に興味深い。再仕上げ用途が特に好ましい。

【0150】

実施例

実施例及び参考例において、使用される物質は、以下の通りであった。

【0151】

ポリイソシアネートA

ポリイソシアネートA-1:

ポリイソシアネートA-1は以下のようにして製造した。

【0152】

ホスゲン法からの1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを、2-エチルヘキサノール0.7質量%の存在下で、95で90分間攪拌した。続いて、三量化のための触媒として(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエート65質量ppmを加え、当該バッヂを65で反応させた。

【0153】

反応混合物のNCO価が40.5質量%の時点で、2-ヒドロキシエチルカルバメート150質量ppmを加えて反応を停止させた。過剰モノマー性イソシアネートは、145で減圧蒸留によって除去した。純粋な化合物の測定データは、色度=23Hz; NCO含有量=21.0%; 粘度=3100mPa·sであった。

【0154】

ポリイソシアネートA-2:

10

20

30

40

50

ヘキサメチレンジイソシアネートを主成分とする、ピウレット基を含有するポリイソシアネート (BASF AGのBasonat (登録商標) HB100)

触媒 B

触媒 B - 1 : ジブチルスズジラウレート (DBTL、DBTDL)

ホスホナイト C

ホスホナイト C - 1 : テトラキス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 4,4' - ジフェニレンジホスホナイト C (Ciba SpezialitaetenchemieのIrgafos (登録商標) P-E PQ) (水に対してヘキサンで振って抽出により精製し、硫酸マグネシウムで乾燥させる)

フェノール D

10

フェノール D - 1 : ベンゼンプロピオン酸 であって 3,5 - ピス (1,1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ基を有するベンゼンプロピオン酸の C<sub>7</sub> ~ C<sub>9</sub> 分岐アルキルエステル (Ciba SpezialitaetenchemieのIrganox (登録商標) 1135)

溶媒 E

溶媒 E - 1 : ソルベントナフサ (約 170 ~ 180 の沸点範囲)

溶媒 E - 2 : 酢酸 n - ブチル

ポリイソシアネート A は、約 50 質量 % で、所定濃度 (実験において示した) の触媒 (B)、ホスホナイト (C)、フェノール (D) (各場合において、酢酸ブチル中 10 質量 % 濃度)、及び溶媒 (E) 約 50 質量 % と共に、密閉したねじぶた容器中で、空気を排除するために窒素下において保存した。なお、痕跡量の空気は排除できない。

20

【0155】

質量 % の数値は、全質量 100 % に基づいている。化合物 (B)、(C)、及び (D) の ppm 濃度は、それぞれ化合物 (B) ~ (D) の未希釈状態において、ポリイソシアネート (A) の総量に基づいている。

【0156】

保存は、各場合において、強制空気オーブン中 50 で実施する。色度をすぐに測定し (保存の開始直前に)、さらに様々な期間の保存後に測定する。

【0157】

色の数の測定は、5 ml 容量の 5 cm セル中において Lange の Lic 300 上にて、DIN EN 1557 に従い A PHA で実施する。許容誤差は以下の通りである: 目標値に対して 20 Hz (+/- 5、実測値 18 Hz) ; 目標値 102 Hz (+/- 10、実測値 99 Hz) ; 目標値 202 Hz (+/- 20、実測値 197 Hz)。

30

【0158】

各測定は、安定化剤を含まない比較例 (Ref) に対して直接比較した。

【0159】

第 1 表: 50 % の A - 1、1000 ppm の触媒 B - 1 (DBTL)、及び以下の表に示す追加成分による 50 での実験

【表 1】

	溶媒	ホスホナイト	フェノール	色度	色度	色度	色度
	約50%	C-1	D-1	直ちに	7 日後	56 日後	70 日後
		ppm	ppm	ヘイズ	ヘイズ	ヘイズ	ヘイズ
参考例1	E-1	0	0	13	67	113	141
実施例1	E-1	600	200	16	23	46	44
参考例2	E-2	0	0	10	29	50	53
実施例2	E-2	600	200	13	14	20	15

40

【0160】

50

実験の結果は、ソルベントナフサ中での色の変化が、酢酸ブチル中よりかなり著しく、化合物C-1及びD-1による抗酸化性の安定化が重要であることを示している。

【0161】

第2表：50%のポリイソシアネートA-2, 1000 ppmの触媒B-1(DBT)、50%の溶媒E-1、及び以下の表に示す追加成分による50%での実験

【表2】

	ホスホナイト	フェノール	色度	色度	色度	色度
	C-1	D-1	直ちに	7日後	49日後	70日後
	ppm	ppm	ヘイズ	ヘイズ	ヘイズ	ヘイズ
参考例3	0	0	11	109	316	360
実施例3	600	200	14	43	77	82

【0162】

実験の結果は、化合物C-1及びD-1による抗酸化性の安定化が重要であることを示している。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 18/40 (2006.01) C 0 8 G 18/40

(72)発明者 ハラルト シェーファー  
ドイツ連邦共和国 マンハイム シャウエンブルクヴェーク 24

(72)発明者 カール ヨーキッシュ  
ドイツ連邦共和国 マンハイム マックス - ハッヘンブルク - シュトラーセ 26

(72)発明者 ホルスト ピンダー  
ドイツ連邦共和国 ランパートハイム シュヴィムバートシュトラーセ 24

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 国際公開第2005/089085 (WO, A1)  
米国特許第04677154 (US, A)

特開2004-290668 (JP, A)

特開2003-183574 (JP, A)

特開2002-179929 (JP, A)

特開平07-330860 (JP, A)

特開2005-042001 (JP, A)

特開平05-017719 (JP, A)

特開平06-157709 (JP, A)

特開平11-269372 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 9 D 4 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )