(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3697562号
(P3697562)
(45)発行日　平成17年9月21日(2005.9.21)　(24)登録日　平成17年7月15日(2005.7.15)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 18/80　C08G 18/80

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-183257
(22)出願日　平成8年7月12日(1996.7.12)
(65)公開番号　特開平10-25331
(43)公開日　平成10年1月27日(1998.1.27)
審査請求日　平成15年3月18日(2003.3.18)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　谷本　洋一
千葉県市原市辰巳台東４－４－３３５
(72)発明者　本村　雅俊
千葉県市原市西広３８９－７－３７４街区８番

審査官　吉宗　亜弓

最終頁に続く

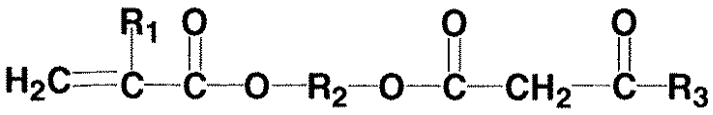
(54)【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリイソシアネート（ａ）を下記の一般式で表される１分子中に不飽和二重結合と活性メチレン基を有する化合物からなるブロック剤（ｂ）でブロックしてなるブロックポリイソシアネート（Ａ）と多価水酸基化合物（Ｂ）とを含んでなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化１】



（式中、R_1は水素原子または炭素数１～２のアルキル基を表し、R_2は主鎖の炭素数が１～６のアルキレン基を表し、R_3は主鎖の炭素数が１～６のアルキル基を表す。）

【請求項２】

前記の一般式で表される１分子中に不飽和二重結合と活性メチレン基を有する化合物が、２－アセトアセトキシエチルメタクリレートである請求項１記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項３】

ポリイソシアネート（ａ）が、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数

６～１５のシクロアルキレンジイソシアネートおよび炭素数８～１５のアラルキレンジイソシアネートから選ばれる１種以上のジイソシアネート化合物を構成成分として含んでなる、イソシアネート平均官能基数が２～８のイソシアヌレート型ポリイソシアネートである請求項１又は２記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項４】

多価水酸基化合物（Ｂ）が、数平均分子量３００～６００００、酸価０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの多価水酸基化合物である請求項１、２又は３記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は塗料、繊維、接着剤などの工業分野に於いて有用なる熱硬化性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ポリウレタン樹脂は非常に優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性を有しており、特に脂肪族および／または脂環族ジイソシアネート化合物を構成成分とする無黄変ポリイソシアネートは優れた耐候性を有するため、その需要は増加する傾向にある。

【０００３】

一般にポリウレタン樹脂塗料は２液型であるため、その使用は極めて不便であった。この二液型ウレタン塗料の欠点を改善するために、活性なイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロックポリイソシアネートを硬化剤として用いる一液型ウレタン塗料が提案されている。このブロックポリイソシアネートは常温では反応しないが、加熱することによりブロック剤が解離し、活性なイソシアネート基が再生されて主剤中の活性水素基と架橋反応を起こすので、一応前記の欠点を改善することが出来る。

【０００４】

しかしながら、上記の架橋反応は、例えば１５０～２００℃の高い焼き付け温度が必要である。高い焼き付け温度はエネルギーコストの増加のみならず、それに付随する大気汚染の増加、さらにプラスチック類等の熱に弱い被塗物への塗装には、致命的な欠陥となる。従って、それら問題を解決するブロックポリイソシアネートの開発が切望されていた。

【０００５】

低温で解離するブロック剤の例としては、アセト酢酸エチルやマロン酸ジエチルに代表される活性メチレン化合物が広く知られている。また、たとえば、特公平３－９９４８号公報に開示されているような立体障害のある第二アミンをブロック剤として用いる方法や、さらに、特開平３－１７１１６号公報に開示されているような、芳香族性かつ含窒素の六員環または縮合六員環化合物をブロック剤として用いる方法が知られている。

【０００６】

しかしながら、上記のブロック剤はブロック剤が比較的低温で解離するものの解離した後は大気中に放出されてしまうため、大気汚染やブロック剤が乾燥ラインに付着するなどの問題は解決しない。

【０００７】

加熱によって解離したブロック剤の大気中への放出を少なくするか策としては、たとえば特公昭５１－２９７３７号公報に開示されているように、沸点が焼き付け温度以上の１７０～３００℃である化合物をブロック剤として用いることにより、ブロック剤の揮発を少なくすることが知られている。しかしながらこの場合、解離したブロック剤がそのままの形で塗膜中に残存するため、塗膜性能の低下を引き起こす。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、焼き付け塗装時の加熱温度が低く、かつ解離したブロック剤を大気中に放出しにくく、かつブロック剤が塗膜中に残存しても塗膜性能に何等悪

影響を与えない、新規なブロックポリイソシアネートを含んでなる塗料、繊維、接着剤などの工業分野に於いて有用な熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

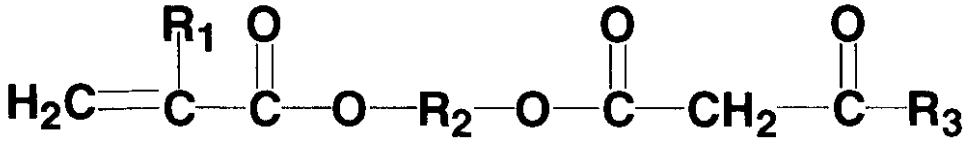
そこで、本発明者らは上述した課題に照準を合わせて検討した結果、ポリイソシアネートを特定のブロック剤でブロックする事によって得られるブロックポリイソシアネート組成物が、これら課題を解決すること見いだし、本発明を完成するに到った。

【００１０】

即ち、本発明は、ポリイソシアネート（ａ）を下記の一般式で表される１分子中に不飽和二重結合と活性メチレン基を有する化合物からなるブロック剤（ｂ）でブロックしてなるブロックポリイソシアネート（Ａ）と多価水酸基化合物（Ｂ）とを含んでなる熱硬化性樹脂組成物に関する。

【００１１】

【化２】



【００１２】

（式中、R_1 は水素原子または炭素数１～２のアルキル基を表し、R_2 は主鎖の炭素数が１～６のアルキレン基を表し、R_3 は主鎖の炭素数が１～６のアルキル基を表す。）

【００１３】

更に、本発明は、ブロック剤（ｂ）が、２－アセトアセトキシエチルメタクリレートであることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物に関する。

また、ポリイソシアネート（ａ）が、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネートおよび炭素数８～１５のアラルキレンジイソシアネートから選ばれるジイソシアネート化合物の１種以上を構成成分として含んでなる、イソシアネート平均官能基数が２～８であるイソシアヌレート型イソシアネートであることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物に関する。

【００１４】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

まず本発明における、ポリイソシアネート（ａ）としては、既存のいずれのポリイソシアネート化合物も使用することが可能である。既存のポリイソシアネート化合物の例としては、例えばアロマティックジイソシアネート、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、アラルキレンジイソシアネート、およびこれらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレットジオン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド変性ポリイソシアネート、さらには、ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネート等が含まれ、それら２種類以上の混合物を含め、いずれも本発明に使用できる。

【００１５】

上記のポリイソシアネート（ａ）を得るに当たって、ジイソシアネート化合物をポリマー化させる際に炭素数１～４０のモノアルコールおよび／またはジオールを同時に反応せしめても良い。

【００１６】

さらに、一分子あたりのイソシアネート基数を高める目的で、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレットジオン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド変性ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネート等を炭素数２～１０の低分子量ポリヒドロキシ化合物で変性した多官能型ポリイソシアネートも本発明に使用できる。低分子量ポリヒドロキシ化合物として代表的な物には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、オクタンジオール、ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールなどが挙げられる。

【００１７】

上記のポリイソシアネート化合物の中でも、特に、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネートおよび炭素数８～１５のアラルキレンジイソシアネートの１種または２種以上から選ばれるジイソシアネート化合物から構成される、イソシアネート官能基数が２～８のイソシアヌレート型ポリイソシアネートは耐候性、耐熱性に優れ、得られるウレタン樹脂塗膜の性能を良好にするため好ましい。

【００１８】

炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネートの例として、１，４－テトラメチレンジイソシネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－または２，４，４－トリメチル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、およびそれらの混合物が挙げられる。

【００１９】

また、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネートの例としては、１，３－または１，４－ビス（イソシアネートメチルシクロヘキサン）、１，３－または１，４－ジイソシアネートシクロヘキサン、３，５，５，－トリメチル（３－イソシアネートメチル）シクロヘキシルイソシアネート（別名イソホロンジイソシアネート）、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、２，５－または２，６－ビスイソシアネートメチルノルボルナン等およびそれらの混合物が挙げられる。

【００２０】

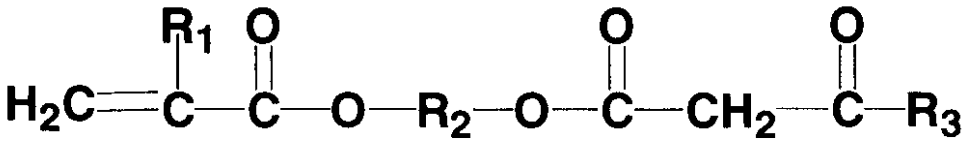
また、炭素数８～１５のアラルキレンジイソシアネートの例としては、１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネート、ｍ－もしくはｐ－テトラメチルキシレンジイソシアネート等およびそれらの混合物が挙げられる。

【００２１】

本発明のブロックポリイソシアネートを得るために用いられるブロック剤としては、下記の一般式で表される１分子中に不飽和二重結合と活性メチレン基を有する化合物が用いられる。

【００２２】

【化３】



【００２３】

（式中、R_1 は水素原子または炭素数１～２のアルキル基を表し、R_2 は主鎖の炭素数が１～６のアルキレン基を表し、R_3 は主鎖の炭素数が１～６のアルキル基を表す。）

前記の一般式で表される１分子中に不飽和二重結合と活性メチレン基を有する化合物の具体的化合物としては、例えば２－アセトアセトキシエチルアクリレート、２－アセトア

セトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。これらのうち、毒性および不飽和二重結合の熱重合時の反応性の点から２－アセトアセトキシエチルメタクリレートが好ましい。

【００２４】

当該ブロック剤は、解離性に優れる活性メチレン基を有するため、１００～１２０℃の比較的低い焼き付け温度により解離して、活性なイソシアネート基を再生する。次いで解離したブロック剤は分子中に存在する不飽和二重結合の熱重合により、高分子量に成長するため沸点が上昇し、系外に揮発する成分が非常に少ないという特徴を有する。また、高分子量に成長したブロック剤は、塗膜中に残存し、溶出等による塗膜性能の低下を引き起こさない。

【００２５】

更に、本発明のブロック剤が有する活性メチレン基はエノール化現象を引き起こすため、金属とキレート化反応を形成する。従って、本発明のブロックイソシアネートを金属面上に塗布した場合、得られる塗膜は金属基盤との密着性が優れるという特徴も有する。

【００２６】

本発明のポリイソシアネート（ａ）をブロック剤でブロック化する際の反応温度は２０～１５０℃の通常のブロック化反応の温度で、好ましくは４０℃以上の温度で反応を行うことができる。ブロック化反応は無溶剤下で行うことも可能であるが、溶剤を用いて反応を行う場合は、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類が好ましく用いられる。

【００２７】

また、必要に応じて適当な触媒、例えばナトリウムメチラート、ナトリウムフェノラート等の触媒を添加して反応を行っても良い。触媒添加量は固形分に対して重量分率で０．００１～１．０％の範囲とすることが好ましい。触媒の添加は適当な溶剤に希釈した形で行っても良い。

【００２８】

本発明の多価水酸基化合物としては、既存のポリオール化合物はいづれも使用可能である。使用可能なポリオール化合物としては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、エポキシ樹脂類およびアクリルポリオール類等が挙げられる。

【００２９】

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物が挙げられ、ポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコールなどの多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテチラメチレングリコール類、さらにアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類等の多官能化合物を反応させたポリエーテルポリオール類、およびこれらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、ポリマーポリオール類等が含まれる。

【００３０】

ポリエステルポリオール類としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、および例えばε－カプロラクタムを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類、さらには、ヒマシ油に代表される、水酸基を有する脂肪酸と多価アルコールとのエステル類等が挙げられる。

【００３１】
また、ポリカーボネートポリオール類としては、ビスフェノールＡ等の芳香族多価アルコールや１，６－ヘキサンジオール等の脂肪族、脂環族多価アルコール類を原料として常法により得られるものが挙げられる。
【００３２】
また、エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、β－メチルエピクロルヒドリン型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ化型、エポキシ化脂肪族エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型などのエポキシ樹脂類が挙げられる。
【００３３】
また、アクリルポリオール類は、１分子中に１個以上の活性水素をもつ重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって得られる。このようなものとしては、例えば、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸－２－ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつアクリル酸エステル類、メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシブチルなどの活性水素をもつメタクリル酸エステル類、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類等の群から選ばれた単独又は混合物と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸－ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸－ｎ－ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジルなどのメタクリル酸エステル類の群から選ばれた単独または混合物とを、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、およびスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在下において重合させて得られるアクリルポリオール樹脂類が挙げられる。
【００３４】
これらの脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、エポキシ樹脂類およびアクリルポリオール類は混合して用いても良い。
【００３５】
本発明の多価水酸基化合物としては、数平均分子量３００～６００００、酸価０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの多価水酸基化合物が好ましい。数平均分子量が３００未満の場合は、硬度と弾性のバランスの良いポリウレタン樹脂が得られなくなり、反対に数平均分子量が６００００を越えると、粘度または軟化温度が著しく上昇し、均質なポリウレタン樹脂が得られないばかりか、作業性の低下を招くため好ましくない。また、水酸基価が１０未満の場合には、ポリイソシアネート成分との反応による架橋密度が減少して、ポリウレタン樹脂の諸性能、特に耐溶剤性等が極めて不良となり、水酸基価が３００を越えると、逆に架橋密度が増大し、ポリウレタン樹脂の機械的性質、特に耐衝撃性、伸び等が著しく低下し好ましくない。
【００３６】
本発明のブロックポリイソシアネート（Ａ）と多価水酸基化合物（Ｂ）との配合比率は、ブロックポリイソシアネートを加熱した際にブロック剤の解離により再生されるイソシアネート基のブロックポリイソシアネート中における重量分率、すなわち理論イソシアネート含有率と多価水酸基化合物の水酸基価によって決定される。
【００３７】

配合比率は、理論イソシアネート含有率から得られるイソシアネート基と多価水酸基化合物の水酸基価から得られる水酸基の当量比が１：５から２：１、好ましくは１：２から３：２の範囲内になることが好ましい。１：５を越えて水酸基が過剰の場合は、架橋が十分に起こらないため好ましくなく、また、２：１を越えて再生されるイソシアネート基が過剰になると、再生されたイソシアネート基が未反応のまま残存してしまい、意図しない副反応を引き起こしてしまうため好ましくない。

【００３８】

本発明のブロックイソシアネートを硬化させる際に用いられる硬化触媒としては既存のジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジアセテート等の有機錫化合物や亜鉛オクトエート、亜鉛ナフテート等の有機亜鉛化合物等の遷移金属化合物を単独または併用して使用することができる。またさらに３級アミン化合物および４級アンモニウム塩化合物をこれらと併用しても良い。

【００３９】

硬化触媒の含有量は、ブロックイソシアネートの固形分に対して、重量分率で０．１～１０．０％の範囲とすることが望ましく、０．５～７．０％とすることがさらに好ましい。触媒量が少ない場合、硬化触媒としての性能が十分発揮されず、また過度に多くした場合は、ブロックイソシアネートの貯蔵安定性を悪化させるため好ましくない。

【００４０】

解離したブロック剤の熱重合を効率的に行うために、必要に応じて適当なラジカル開始剤、例えば有機過酸化物、アゾ化合物等を樹脂組成物中に添加しても良い。添加量は、ブロックイソシアネート固形分に対して、重量分率で０．５～１５．０％、さらに好ましくは１．０～１０．０％の範囲である。ラジカル開始剤の量が少ない場合、解離したブロック剤の熱重合が十分に起こらず、ブロック剤が系外に揮発してしまうため好ましくない。また過度に多い場合には、塗膜中に残存するラジカル開始剤が塗膜性能に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【００４１】

ブロックポリイソシアネートを焼き付けた場合の最大の欠点は、焼き付けによる塗膜の黄変である。この黄変が激しい場合、被塗物の外観を損ねてしまう。この焼き付け時の熱による黄変を低減するために、添加剤を樹脂固形分に対して重量分率で０．０１～１０．０％の範囲で添加しても良い。添加剤としては、官能基としてエポキシ基を有するリモネンジオキシド、リモネンモノオキシド等の添加剤が好ましい。

【００４２】

本発明の樹脂組成物は塗料（自動車用、家電用、木工用、製缶用、プレコートメタルおよび建築外装用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤等として有用である。

【００４３】

【実施例】

次に、本発明を合成例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および％は特に断りのない限りすべて重量基準であるものとする。また、得られたブロックポリイソシアネートの赤外吸収スペクトルは日本分光（株）社製フーリエ変換赤外分光光度計ＦＴ／ＩＲ－３００型を使用して測定した。

【００４４】

（合成例１）

[ブロックポリイソシアネート（Ａ－１）の合成]

攪拌器、窒素ガス導入管、空冷管及び温度計を備えた容量５ｌのガラス製四ツ口フラスコに、窒素ガス雰囲気下に、バーノックＤＮ－９０１Ｓ（大日本インキ化学工業（株）製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、イソシアネート含有率＝２３．０％、粘度（ガードナー、２５℃）＝W）を３３６ｇ、酢酸ブチルを２５０ｇ、ナトリウムメチラートのメタノール２８％溶液［和光純薬（株）製]を１ｇ仕込んだ。

【００４５】
次に、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら８０℃に昇温し、フラスコ内容物が均一液である事を確認した後、２－アセトアセトキシメタクリレート[イーストマンケミカル（株）製]４１４ｇを発熱に注意しながら分割仕込みし、さらに６時間保持しブロック化反応を完結し、ブロックポリイソシアネート（Ａ－１）１０００ｇを得た。（理論有効イソシアネート含有率＝７．７％、粘度（ガードナー、２５℃）＝Ｇ、樹脂固形分＝７５．１％）得られたブロックポリイソシアネートのＩＲ測定より、２２５０cm^{-1}にはイソシアネート基に起因するシャープな吸収ピークは観察されなかった。
【００４６】
（合成例２）
[ブロックポリイソシアネート（Ａ－２）の合成]
合成例１と同じ反応装置を用い、フラスコにＶＥＳＴＡＮＡＴ－Ｔ１８９０[ダイセル・ヒュルス（株）製、ＩＰＤＩのイソシアヌレート型ポリイソシアネート、イソシアネート含有率＝１７．０％]を４０２ｇ、酢酸ブチルを２５０ｇ、ナトリウムメチラートのメタノール２８％溶液を１ｇ仕込んだ後、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら８０℃に昇温し、２－アセトアセトキシメタクリレート３６６ｇを分割仕込みしてブロックポリイソシアネート（Ａ－２）１０００ｇを得た。[理論有効イソシアネート含有率＝６．８％、粘度（ガードナー、２５℃）＝Ｚ、樹脂固形分＝７４．５％] 得られたブロックポリイソシアネートのＩＲ測定より、２２５０cm^{-1}にはイソシアネート基に起因するシャープな吸収ピークは観察されなかった。
【００４７】
（合成例３）
[ブロックポリイソシアネート（Ａ－３）の合成]
合成例１と同じ反応装置を用い、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス株式会社社製）を４５２ｇ、ナトリウムメチラートのメタノール２８％溶液を１ｇ仕込んだ後、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら８０℃に昇温し、２－アセトアセトキシメタクリレート４５７ｇを分割仕込みしした。残存するイソシアネート基含有率を測定し、イソシアネートの理論当量で２分の１をブロックした事を確認した後、トリメチロールプロパン９１ｇを仕込んで残存するイソシアネート基をウレタン化し、目的のブロックイソシアネート（Ａ－３）１０００ｇを得た。（理論有効イソシアネート含有率＝８．５％、樹脂固形分＝１００％）得られたブロックポリイソシアネートのＩＲ測定より、２２５０cm^{-1}にはイソシアネート基に起因するシャープな吸収ピークは観察されなかった。
【００４８】
（比較合成例１）
[ブロックポリイソシアネート（Ｂ－１）の合成]
合成例１と同じ反応装置を用い、フラスコにバーノックＤＮ－９０１Ｓを４９４ｇ、酢酸ブチルを２５９ｇを仕込んだ後、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら８０℃に昇温し、メチルエチルケトオキシム２４７ｇを分割仕込みしてブロックポリイソシアネート（Ｂ－１）１０００ｇを得た。[理論有効イソシアネート含有率＝１１．４％、粘度（ガードナー、２５℃）＝Ｕ－Ｖ、樹脂固形分＝７５．５％] 得られたブロックポリイソシアネートのＩＲ測定より、２２５０cm^{-1}にはイソシアネート基に起因するシャープな吸収ピークは観察されなかった。
【００４９】
（比較合成例２）
[ブロックポリイソシアネート（Ｂ－２）の合成]
合成例１と同じ反応装置を用い、フラスコにイソホロンジイソシアネートを５４５ｇ仕込んだ後、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら４０℃に昇温し、安定したところでトリメチロールプロパンを６９ｇ、εーカプロラクタムを３８６ｇ仕込むと急激な発熱が始まる。１５０℃で２時間保持した後、室温まで冷却し、固形のブロックポリイソシアネート（Ｂ－２）１０００ｇを得た。[理論有効イソシアネート含有率＝１４．１％、、樹脂固形

分＝１００％] 得られたブロックポリイソシアネートのＩＲ測定より、２２５０cm^{-1}にはイソシアネート基に起因するシャープな吸収ピークは観察されなかった。

【００５０】

＜ブロックイソシアネートのブロック剤の揮発性試験＞

合成例１～３および比較合成例１で得られたブロックポリイソシアネートに、ｔ－ブチルパーオキシー２ーエチルヘキサノエイト、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエイトをそれぞれブロックポリイソシアネート固形分に対して２％添加した。特に、溶剤が含まれるＡ－１，２，Ｂ－１については、真空下にて脱溶剤を行った。調製したサンプルを熱天秤を用いて２０℃から２００℃まで昇温速度１０℃／分で加熱し、１００℃での重量に対する２００℃における重量減少率からブロック剤の揮発率を式１に基づいて算出した結果を表１に示す。

【００５１】

＜式１＞

ブロック剤の揮発率（％）＝（重量減少率）÷（ブロックイソシアネート中のブロック剤の含有率）×１００

【００５２】

【表１】

ブロックポリイソシアネート	ブロック剤の揮発率（％）
Ａ－１	４．２
Ａ－２	４．８
Ａ－３	０．４
Ｂ－１	１８．３
Ｂ－２	１６．３

【００５３】

（実施例１、２及び比較例１）（溶剤系）

合成例１、２および比較合成例１で得られたブロックポリイソシアネート（それぞれＡ－１、Ａ－２、Ｂ－１）に対して、アクリディックＡ－８０１[大日本インキ化学工業（株）製、不揮発分＝５０．０％、粘度（ガードナー、２５℃）＝Ｒ、酸価＝１、水酸基価＝５０．０]をイソシアネート基と水酸基のモル濃度が等当量になるように配合し、酢酸ブチルにて不揮発分が５０％になるように調製した。さらに、硬化触媒としてジブチル錫ジアセテート、重合触媒としてｔ－ブチルパーオキシー２ーエチルヘキサノエイト、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエイトをそれぞれブロックポリイソシアネート固形分に対して２％添加した。

【００５４】

（実施例３及び比較例２）（粉体系）

合成例３および比較合成例２で得られたブロックポリイソシアネート（Ａ－３、Ｂ－２）に対して、ファインディックＭ－８０２０［大日本インキ化学工業（株）製、不揮発分＝

１００％、軟化点（環球法）＝１１０℃、水酸基価＝３２．０]をイソシアネート基と水酸基のモル濃度が等当量になるように配合し、硬化触媒としてジブチル錫ジアセテート、重合触媒としてｔ－ブチルパーオキシー２－エチルヘキサノエイト、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエイトをそれぞれブロックポリイソシアネート固形分に対して２％添加した。さらに押出機中で８０℃～１００℃のもとで均一化する。冷却後に押出物を砕き、さらに粉砕機で１００μｍ以下の粒度まで粉砕した。

【００５５】

応用例

＜焼き付け硬化試験＞

実施例１、２及び比較例１で得られた配合液中に金網を浸せきして乾燥させた後、１００℃、１１０℃、１２０℃で３０分間焼き付け硬化させ、焼き付けた後の未硬化樹脂を２４時間アセトン中に浸せきする事抽出して測定したゲル分率を表２に示す。

【００５６】

実施例３及び比較例２で得られた粉末を静電粉末塗装用装置を用いて金網に塗布し１２０℃、１４０℃、１６０℃で３０分間焼き付け硬化させ、焼き付けた後の未硬化樹脂を２４時間アセトン中に浸せきする事抽出して測定したゲル分率を併せて表２に示す。

【００５７】

【表２】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
焼き付け温度（℃）	ブロックイソシアネート				
	A－1	A－2	A－3	B－1	B－2
１００	５５	７０		０	
１１０	９０	９５		２８	
１２０	１００	１００	５７	５０	０
１４０			８１		３７
１６０			１００		６０

表中の数値はゲル分率（％）を表す。

【００５８】

＜塗膜性能試験＞

実施例１、２及び比較例１で得られた配合液をアプリケータを用いて、ボンデ＃１４４板上に塗膜の膜厚が２０～３０μｍとなるように塗布した後、焼き付け硬化実験の結果より完全硬化を起こす温度、すなわち１２０℃で３０分間焼き付け硬化させ、硬化塗膜の塗膜性能試験を行った結果を焼き付け温度と併せて表３に示す。

【００５９】
実施例３及び比較例２で得られた粉末を静電粉末塗装用装置を用いて、ボンデ＃１４４板上に塗膜の膜厚が６０～８０μｍとなるように塗布した後、１６０℃で３０分間焼き付け硬化させ、硬化塗膜の塗膜性能試験を行った結果を表３に示す。
【００６０】
【表３】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
	ブロックイソシアネート				
試験項目	A－1	A－2	A－3	B－1	B－2
膜厚（μm）	38	30	70	35	65
鉛筆硬度	H	H	H	2B	未硬化
密着	100	100	100	100	未硬化
エリクセン（mm）	11	9	7	＞13	未硬化
衝撃	＞50	＞50	＞50	＞50	未硬化
耐酸性	◎	◎	◎	××	××

【００６１】
【発明の効果】
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、焼き付け塗装時の加熱温度が低く、かつ解離したブロック剤を大気中に放出しにくく、かつブロック剤が塗膜中に残存しても塗膜性能に何等悪影響を与えない、新規なブロックポリイソシアネートと多価水酸基化合物とを含んでなり、塗料（自動車用、家電用、木工用、製缶用、プレコートメタルおよび建築外装用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－１８３７６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２０６９７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６２０５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 18/00- 18/87
CA(STN)
REGISTRY(STN)