

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4130583号  
(P4130583)

(45) 発行日 平成20年8月6日(2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日(2008.5.30)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 G 18/80 (2006.01)** C O 8 G 18/80  
**C O 9 D 175/04 (2006.01)** C O 9 D 175/04

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-549756 (P2002-549756)	(73) 特許権者	591063187
(86) (22) 出願日	平成13年12月3日 (2001.12.3)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2004-535474 (P2004-535474A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公表日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/014092		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02002/048230		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成14年6月20日 (2002.6.20)		Germany
審査請求日	平成16年9月21日 (2004.9.21)	(74) 代理人	100100158
(31) 優先権主張番号	100 62 411.1		弁理士 鮫島 睦
(32) 優先日	平成12年12月14日 (2000.12.14)	(74) 代理人	100107180
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 玄番 佐奈恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 HD I系ブロックポリイソシアネート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも30モル%である、イミノオキサジアジンジオン基を含有する HD I - P I C 系樹脂と、

メタノール、エタノール、n - もしくはイソ - プロパノール、又はメトキシプロパノールもしくはその異性体であるアルコールとを、反応させて得られる、HD Iに基づくアルコール - ブロックポリイソシアネート。

【請求項 2】

HD Iに基づくアルコール - ブロックポリイソシアネートの製造方法であって、

イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも30モル%である、イミノオキサジアジンジオン基を含有する HD I - P I C 系樹脂と、

メタノール、エタノール、n - もしくはイソ - プロパノール、又はメトキシプロパノールもしくはその異性体であるアルコールとを、反応させることを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、HD Iに基づく（もしくはHD I系の）新規なブロックイソシアネート、その製造及び使用に関する。

10

20

## 【 0 0 0 2 】

ブロックポリイソシアネート ( b l . P I C ) の製造及び使用は、従来から既知である。一成分系として使用するよう意図された配合物中で好ましく使用され得る生成物に届くように、ポリイソシアネートの遊離の N C O 基は ( 一時的に ) 不活性化される ( D . A . Wicks and Z . W . Wicks Jr . , Progr . Org . Coatings , vol . 36 , 1999 , p . 148 以降及びそれに引用されている文献を参照 ) 。例えば主成分を構成するための、オリゴマーの H D I 誘導体に基づくポリイソシアネートであって、三量体のタイプ ( イソシアヌレート ) 、例えば、ブロックポリイソシアネート硬化剤が広く用いられている。

## 【 0 0 0 3 】

アルコールは、多くの用途においてブロック剤として確立されている ( Y . Huang , G . C hu , M . Nieh , and F . N . Jones , J . Coat . Tech . , vol . 67 , 1995 , pp . 33-40 及びそれに引用されている文献も参照 ) 。しかし、H D I 誘導体に基づく生成物は、上述の文献の中でもその余白においてのみ取り扱われている ( 文献の第 3 7 頁第 1 行参照 : これはモバイ社 ( Mobay ) 製のメタノール - ブロックデスモジュール ( Desmodur : 登録商標 ) N 3 3 0 0 である ) 。 1 - 及び 2 - オクタノール ( I . de Aguirree and J . Collot , Bull . Soc . Chim . Belg . , vol . 98 , 1989 , 19 ) 、フルフリルアルコール ( 欧州特許明細書 EP-A 206 071 ) 、ベンジルアルコール ( H . Ulrich and D . Gilmore , Urethane Chem . Appl . , ACS Symp . Series # 172 , ACS , Washington D . C . , 1981 , p . 519 ) 及びシクロヘキサノール ( 欧州特許明細書 EP-A 21 014 ) 等の特定の高沸点のアルコールの使用がより頻繁に記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

この関連において、上述のイソシアヌレートタイプの H D I 三量体を、例えば、メタノール、エタノール、n - 及びイソプロパノール等の簡単なアルコールを用いてブロックすると、室温 (  $22 \pm 2$  ) で、n - ブチルアセテート ( B u A c ) 、 2 - メトキシプロピルアセテート ( M P A ) 、キシレン ( X ) 、溶媒ナフサ ( S N 1 0 0 ) 等の常套の塗料の溶剤中で、不満足な耐結晶化性 ( 又は結晶化し難さ ) を示す生成物を生ずるという短所がある。ブロックポリイソシアネート硬化剤の製造後、場合により数時間後に、溶液の濃厚化が観察され、それは、2 ~ 3 日後に、元は透明な液体混合物の完全な結晶化又は部分的なゲル化をもたらす。イソシアヌレートタイプのアルコール - ブロック H D I 三量体の結晶化傾向は、一方で上述の塗料溶媒中においてアルコール - ブロック P I C ( ポリイソシアネート ) が高濃度であることで増加し、他方で H D I 三量体の「理想的構造」、2 , 4 , 6 - トリス ( 6 - イソシアナトヘキシル ) - 2 , 4 , 6 - トリアジン - 1 , 3 , 5 - トリオンを高い含有率で含むイソシアヌレートタイプの H D I - P I C を用いる場合に増加する。この状況から、2 , 4 , 6 - トリス ( 6 - イソシアナトヘキシル ) - 2 , 4 , 6 - トリアジン - 1 , 3 , 5 - トリオンとアルコールの三つの等価物との反応生成物は、極めて高い結晶化傾向を有し、より大きい分子量を有するアルコール - ブロックイソシアヌレートポリイソシアネート ( 五量体、七量体等 ) による後者の「汚染」の増加は、混合物全体の結晶化の傾向に正の効果を与える傾向にあることが指摘される。この種の効果は、有機化学では、しばしば出会うものである。しかし、結晶化の傾向を有する成分を、結晶化に安定な生成物にするためにどのレベルまで減らさなければならないかを予想することは、不可能である。

## 【 0 0 0 5 】

従って、本発明の目的は、簡単なアルコールでブロックされた H D I - P I C であって、既知の簡単なアルコールでブロックされたイソシアヌレートタイプの H D I - P I C と比較して、極めて向上した耐結晶化性を有しながら、イソシアヌレートタイプのブロックされた H D I - P I C の他の有利な技術的特性を維持し又は更に向上した、簡単なアルコールでブロックされた H D I - P I C を提供することである。

## 【 0 0 0 6 】

この本発明の目的は、驚くべきことに、イミノオキサジアジンジオン基の部分を含む H D I - P I C ( 非対称性三量体、A S T ) ( H D I - A S T - P I C ) を使用することで

10

20

30

40

50

達成された。

【 0 0 0 7 】

本発明は、H D Iに基づく（又はH D I系の）アルコールブロックポリイソシアネートであって、イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも20モル%、好ましくは30モル%である、イミノオキサジアジンジオン（iminooxadiazinedione）基を含有するH D I - P I C系樹脂と、下記式（I）：



[ 式中、

Rは、 $C_1 \sim C_6$ の脂肪族基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ の脂肪族基であって、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、場合により環式であり、場合により（O -  $R^1$ 、 $N R^1_2$ により）置換されていてもよく、

$R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基である。]

で示されるアルコールとを、反応させて得られる、H D Iに基づくアルコールブロックポリイソシアネートを提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、更に、H D Iに基づくアルコール - ブロックポリイソシアネートの製造方法であって、

イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも30重量%である、イミノオキサジアジンジオン基を含有するH D I - P I C系樹脂と、下記式（I）：



[ 式中、

Rは、 $C_1 \sim C_6$ の脂肪族基、好ましくは $C_1 \sim C_4$ の脂肪族基であって、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、場合により環式であり、場合により（O -  $R^1$ 、 $N R^1_2$ により）置換されていてもよく、

$R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状アルキル基である。]

で示されるアルコールとを、反応させることを特徴とする製造方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、更に、ポリウレタンポリマー及びポリウレタンコーティングを製造するための、好ましくは基材をコーティング（もしくは被覆）するための、本発明に基づいて得られる、ブロックされたイミノオキサジアジンジオン基を含むH D Iポリイソシアネートの使用を提供する。

【 0 0 1 0 】

H D I - A S T - P I Cの製造は、例えば、欧州特許明細書E P - A 7 9 8 2 9 9に記載されている。

【 0 0 1 1 】

ブロックポリイソシアネートを製造するためのH D I - A S T - P I Cの使用は、欧州特許明細書E P - A 9 4 7 5 3 1の第3頁第23～25行に、はじめて記載されている。しかし、欧州特許明細書E P - A 9 4 7 5 3 1の主題は、熱的な黄変に対してホルムアルデヒドを用いて、マロネートでブロックされたP I Cを安定化することである。アルコールでブロックされたP I Cは、欧州特許明細書E P - A 9 4 7 5 3 1では、取り扱われていない。更に、H D Iのみに基づくP I Cは、欧州特許明細書E P - A 9 4 7 5 3 1の特許請求の範囲に記載されているブロックP I Cを製造するための好ましい出発成分ではなく、このことは、第3頁第26～28行に明確に記載されている。

【 0 0 1 2 】

先行技術文献の技術の記載には、「アルコール + H D I - A S T - P I C」の組み合わせが、有利な性質を有する生成物をもたらす得るとのいかなる開示もない。一般に、当業者は、ブロックされたH D I - A S T - P I Cの耐結晶化性は、その純粋なイソシアヌレー

10

20

30

40

50

ト（対称的な三量体）系対応物の耐結晶化性といずれかの点について異なることを、先行技術文献の技術の記載から推測することはできない。文献から既知のことは、一般にAST-PICの粘度は、その対称性の対応物と比較して低粘度であることが全てである（Proc. XXIVth Fatigue Conference, 8-11 June 1998, Interlaken, Switzerland, vol. D, pp. 131-145 参照）。ブロックされていない硬化剤の粘度が低いことと、ブロックされた形態の結晶化に対する安定性がより良好であることとの間の相関は、存在しない。有機物の「汚染」の増加は、通常融点低下を伴うことが一般に知られているが、そうであったとしても、そのような混合物が結晶化に対して安定であるか否か、また、そのような混合物が結晶化に対してどれくらいの期間安定であるかについては、完全に不明であり、常にいずれの所定のケースについても、実験的なチェックが必要である。

10

## 【0013】

本発明のブロックされたHDI-AST-PICは、例えば、欧州特許明細書EP-A 798 299の教示によって得られるHDI-AST-PICをアルコールと反応させることによる、技術的に簡単な方法を用いて製造することができる。この反応には、純粋なアルコール又は混合物を用いることができる。

## 【0014】

ブロック反応に適するアルコールは、場合により（ $-O-R^1$ 、 $-NR^1_2$ ； $R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基の）置換基を有し、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、又は脂環式の $C_1 \sim C_6$ のアルコールの全てである。本発明に基づく適当なアルコールの例は、メタノール、エタノール、メトキシエタノール（エチレングリコールモノメチルエーテル）、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、プロパノール及びその異性体、メトキシプロパノール及びその異性体、エトキシプロパノール及びその異性体、ジメチルアミノプロパノール及びその異性体、ブタノール及びその異性体、ペンタノール及びその異性体、並びにヘキサノール及びその異性体である。

20

## 【0015】

好ましいアルコールは、メタノール、エタノール、*n*-及びイソ-プロパノール、並びにメトキシプロパノール及びその異性体である。

## 【0016】

HDI-AST-PICの遊離のNCO基に基づいて、ブロック剤として用いられるアルコールを正確に化学量論量で使用するか否かは、全く重要ではない。一般に少過剰のアルコールが使用される。しかし、PICの遊離のNCO基は、少ない部分が、純粋なNCO-OH反応を経由して、ブロック剤として使用されたアルコールと反応することができ、第二の反応で、例えば、アロファネートの生成を伴うので、アルコールのいくつかの不足は許容される。ブロック反応のNCO-OHの比は、好ましくは1.2～0.8の間であることが好ましく、1.1～0.9の間であることがより好ましい。

30

## 【0017】

特定の要求の特徴に本発明の生成物の使用特性を合わせるために（例えば、準備した硬化剤中のブロックされたNCOの平均官能性を高くすることによって架橋密度を増加させること、硬化成分/軟化成分等によって弾性に影響を与えること等によって）、ブロック反応のみならず、いわゆる延長（又は鎖延長反応）も行うことができる。このために、（ベース樹脂中のNCO基の数を基準として）化学量論量より少ない量のアルコール、アミン及び/又はアミノアルコールを、遊離のイソシアネート基を含有するポリイソシアネート成分に加えるが、その際上述の延長剤は、一分子当たり少なくとも2つのOH及び/又はNH基を含む。この目的のために特に適する化合物は、直鎖状でも枝分かれ状でもよいジオール及びトリオールであって、必要であれば脂環式の部分を含み、好ましくは（平均で）3～30の炭素原子を含み、その炭素鎖は、場合により官能基、特にエーテル基及びエステル基によって分断されていてもよい。 $C_3 \sim C_{12}$ のジオール及びトリオール（その全ての異性体）並びに以下に例示する化合物を相互に任意に混合した混合物を用いることが特に好ましい：プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、

40

50

トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパン。次に又は同時に、上述の「延長」の結果として消費されていないNCO基の部分は、本来のブロック剤を添加することによって反応する。ベース樹脂のNCO基の合計を基準として、「延長」の結果として、反応したNCO基部分の部分は、1～50%であり、5～20%であることが好ましい。

#### 【0018】

ブロック反応と延長反応の両者は、それ自体既知で、広くポリウレタンの化学に採用されている触媒を用いて促進することができる。本発明のブロックされたHDI-AST-PIICとポリオール成分との反応は、ポリウレタンプラスチック及びコーティングを生成するために、通常と同様に触媒作用を受けるので、この場合、技術的に有利な程度に、即ち、反応混合物から遊離のNCO基が存在しなくなるまでに、一般的に2～24時間程度に、NCO-OH反応を促進するために絶対的に必要な量より多くの触媒を使用することができる。

10

#### 【0019】

この目的のために適する触媒の例は、D.A. Wicks and Z.W. Wicks Jr., Progr. Org. Coatings, vol. 36, 1999, pp. 148 及びそれに引用されている文献に記載されている。それらには、 $R_n S n R'_{(4-n)}$  タイプの錫化合物が含まれるが、それは純粋な形態又は相互に異なる種の任意の所望の混合物であり、おそらく遊離した錫の種を含むが、式中R、R'及びnは、下記の定義を有する：

Rは、同じでも異なってもよく、場合により分枝状の $C_1 \sim C_{12}$ の一連のアルキル基、好ましくはn-ブチル及びn-オクチルである、

20

nは、1、2又は3である、並びに

R'は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルカノエート、 $-O-C(O)-R''$ 、好ましくはアセテート、2-エチルヘキシルヘキサノエート、及びラウレートであり、また、

$C_1 \sim C_{20}$ のチオグリコレート(thioglycolate)、 $-S-CH_2C(O)-OR''$ であり、ここでR''は、n-ブチル及びイソオクチルであることが好ましい。

#### 【0020】

本発明のブロックされたHDI-AST-PIICは、複数の用途に使用することができる。一般的に産業で用いられているコーティング、自動車のOEM仕上げ、これにはサーフェーサー(surfacer)の領域及びクリアコート(clear coat)の領域の両者が含まれ、ガラスのコーティング、コイルコーティング(もしくはコイルのコーティング: coil coating)及び缶コーティング(もしくは缶のコーティング: can coating)を例示することができる。コイルコーティング及び缶コーティングに関連して、本発明のブロックされたHDI-AST-PIICを用いることが好ましい。これらの用途には、本発明のブロックされたHDI-AST-PIICの結晶化に対する安定性から利益が得られるのみならず、塗工された金属パネルでのT-曲げ試験の良好な結果、熱による負荷をかけた後のT-曲げ試験にて変形した金属シートでの大変良好な熱負荷後引張り強さ、及び大変良好な耐オーバーバイク性(詳細は、使用の実施例9及び10を参照)によっても利益が得られる。

30

#### 【0021】

純粋で、希釈されていない形態の本発明のブロックされたHDI-AST-PIICは、極めて高粘度の生成物を構成するので、それらの取り扱い性は、通常溶媒を用いることで向上する。しかし、揮発性有機化合物(VOC)の部分を最小にするために、良好な加工特性のために必要とされる低粘性に設定しながら、できる限り溶媒部分(又は溶媒の含有量)が少量となるように選択することが要求される。この関係から、極めて低粘度を示す非対称性のジイソシアネート三量体には、その一般的な性質から、それらの対称性の異性体より、追加の利益(長所)が有る。その結果、ブロックされたHDI-AST-PIICの溶媒部分を、純粋なイソシアヌレートに基づく系と比較して、硬化剤の粘度とNCO官能性が同じ場合、より少量にすることができる。コーティング混合物において所定の溶媒部分(又は溶媒含有量)の場合、より低粘度となる。

40

#### 【0022】

50

適当な溶媒には、コーティング産業において使用されている全ての生成物（又は製品）が含まれる。以下のものを例示できる：炭化水素（好ましくは芳香族）、エステル、ケトン、エーテルエステル及びアルコール、並びにそれらの相互のあらゆる混合物。

【0023】

本発明のブロックされたHDI-AST-PICを、本発明の目的のために、常套の全てのポリオール（「バインダー」）と組み合わせることができる。下記のを例示することができる：ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシ樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂）、並びに上述のバインダーの全ての所望の混合物。バインダーと、ブロックされた硬化剤との比は、一般的にブロックされた-NCO:OHの比が1:1と成るようにする。又は、架橋しすぎ（ブロックされた-NCO:OH>1）となってよく、ある程度は架橋不足（ブロックされた-NCO:OH<1）であってもよい。

10

【0024】

本発明のブロックされたHDI-AST-PICは、多種類の材料、例えば、ガラス、コンクリート、金属等をコーティングするために適するが、金属シートを塗工する（例えば、これは、コイルコーティング及び缶コーティングという用語で示した）ために用いることが好ましい。

【0025】

注：略語である「b1.」は、いずれも「ブロックされた」を意味する。

【0026】

20

実施例

特に示さない限り、いずれの場合も百分率は、重量に基づく。

【0027】

動的粘度は、ハーケ（Haake）社製のVT550粘度計を用いて23℃で測定した。上述した本発明のポリイソシアネート混合物のレオロジーが（比較生成物のレオロジーも同様に）、理想的なニュートン流体のレオロジーに対応することを確認するために、測定を、種々のせん断速度で行った。従って、せん断速度を示すことは不要である。残留モノマー含有量は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。ハーゼン色数（Hazen color number）は、DIN53409に基づいて測定した。

【0028】

30

本発明の実施例及び比較例で記載する遊離のNCO基を含有するベース樹脂のNCO含有量は、DIN53185に基づいて滴定によって測定した。本発明の実施例及び比較例で記載するブロックされたPICのブロックされたNCO基の含有量は、ブロック反応の過程において反応したNCO基は、ブロックされたPICの硬化反応の間に完全に利用できるとの仮定のもとで、後者の含有量に基づいて計算により求めた。赤外分光法による分析を、パーキンエルマー（Perkin-Elmer）社製のFT-IR装置であるPE1750を用いて、NaClの窓の間の約0.1mm厚の反応混合物の希釈していない膜を用いて行った。約2200~2300cm<sup>-1</sup>に生ずるNCO振動の周波数帯の強度が、ノイズレベルともはや区別できなくなったときに、ブロック反応は完了したと考えた。

【0029】

40

モル%の数値は、<sup>13</sup>C-NMR分光法によって測定した（Proc. XXIVth Fatipecon Conference, 8-11 June 1998, Interlaken, Switzerland, vol. D, pp. 131-145を参照）。各々の場合において、それらはNCO三量体構造（イミノオキサジアジンジオン基及びイソシアヌレート基）の合計と関係する。ブルカー（Brucker）社製のDPX400装置を用い、乾燥CDCl<sub>3</sub>中で約50%強の試料濃度で、100MHzの周波数で、測定を行った。ppmスケール（又は目盛り）のために使用したレファレンスは、溶媒の化学シフト（77.0ppm）である。イソシアヌレートの化学シフトのデータは、文献（D. Wendisch, H. Reiff and D. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 及びそれに引用されている文献を参照）に見出すことができ、またモデル物質を測定することによって得ることができる。Slotta and Tschesche, Chem. Ber. 1927,

50

60, 295 に記載された方法によって得られる、3, 5 - ジメチル - 2 - メチルイミノ - 4, 6 - ジケト - 1, 3, 5 - オキサジアジン (メチルイソシアネートの A S T) は、下記の  $^{13}\text{C}$  - NMR の化学シフト (ppm) を有する: 148.3、144.6 及び 137.3 (イミノオキサジアジンジオン環の  $\underline{\text{C}} = \text{O} / \underline{\text{C}} = \text{N}$  原子)。本発明のブロックされた HDI - AST - PIC のイミノオキサジアジンジオン基と、その NCO 含有ベース樹脂のイミノオキサジアジンジオン基は、極めて類似した  $\underline{\text{C}} = \text{O} / \underline{\text{C}} = \text{N}$  原子の  $^{13}\text{C}$  - NMR の化学シフトを有するが、他のイソシアネート由来生成物と明確に区別できる。

#### 【0030】

実施例 1 (HDI - AST - PIC、<sup>10</sup>「ベース樹脂」の製造)

還流冷却器を備えた攪拌機、触媒の秤量手段、温度計及びガスの導入口を備えた 6 リットルの四口フラスコ中で、4000 g (23.8 モル) のヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) をまず 60 に加熱して、20 mbar で一時間攪拌して溶解した気体を遊離させた。その後、窒素ガスで系内を満たした後、非対称性三量化を、テトラブチルホスホニウムハイドロゲンフルオリド、 $n\text{-Bu}_4\text{P}^+[\text{HF}_2]^-$  の約 50 % 強のイソプロパノール/メタノール (約 2 : 1) 中の溶液を滴下することで、(温度が 1 ~ 2 K 上昇した) 混合物を通る少量の窒素の流れを流通させて攪拌を行いながら、部分的に開始した。反応の進行は、 $n_D$  をモニターすることで観察した ( $n_D$  (開始) =  $n_D$  (HDI) = 1.4523 (20 ) )。更に、触媒を随時追加することで、粗生成物の屈折率、 $n_D^{20}$  (停止) によって、所望の添加率が達成されて、検知されるまで反応を続け、その後、上述の使用した触媒溶液 1 g 当たり、イソプロパノール中の p - トルエンスルホン酸の 60 % 強の溶液を 0.48 g 加えることで、反応を停止した (表 1 参照)。

#### 【0031】

このようにして得られた粗生成物は、プレエバポレーターでは 130 の加熱媒体の温度で、メインエバポレーターでは 150 の加熱媒体の温度で、約 0.2 mbar に減圧して、フラッシュエバポレータータイプの実験室用薄膜エバポレーターを用いて薄膜蒸留することによって、後処理をした。樹脂の残留 HDI 含有量は、0.15 % 以下であり、ハーゼン色数は、50 APHA 以下である。短期間の保管 (50 で加速した) の後、蒸留直後に測定したカラーレベルの 50 % まで、明るくなることが観察された。

#### 【0032】

#### 【表 1】

HDI - AST - PIC の製造の詳細とデータ

実施例	触媒消費量 <sup>1)</sup> (g)	$n_D^{20}$ (停止)	樹脂のデータ	
			粘度 (mPas) <sup>2 3℃</sup>	NCO 含有量 (%)
1 a	2.4	1.4600	650	23.7
1 b	2.5	1.4660	1030	23.2
1 c	4.8	1.4760	2500	21.8

1) イソプロパノール/メタノール (約 2 : 1) 中の 50 % 強の

$n\text{-Bu}_4\text{P}^+[\text{HF}_2]^-$  の溶液

#### 【0033】

実施例 1 a ~ 1 c に基づいて得られた樹脂中のイソシアヌレート基とイミノオキサジアジンジオン基との合計に基づくイミノオキサジアジンジオン基のモル分率は、40 ~ 50 モル%である。

#### 【0034】

実施例 2 (比較例)

51.1 g のエタノール (アルドリッチ (Aldrich) 社の製品、2 % のトルエンで変性

10

20

30

40

50

、 1.09モルの「OH」) 中の下記の

a) 33mg (0.16mmolの「Sn」) ファスキャット (Fascat:登録商標) 4100 (エルファトケム (Elf Atochem) 社の製品)、

b) 100mg (0.16mmolの「Sn」) デスマラピッド (Desmorapid:登録商標) Z (バイエル (Bayer AG) 社の製品) 又は

c) 100mg (0.1mmolの「Sn」) Schwedstab OT0 133 (AWL スカンジナビア AB (AWL Scandinavia AB) 社の製品)

各々の溶液であって、40 に加熱した溶液に、22.9%のNCO含有量を有し、23の粘度が1200mPasのイソシアヌレートタイプのHDI-PICの200g (1.07モル「NCO」) の、66.7gの溶媒ナフサ100 (Aral の製品) の溶液の各々を、内部の混合物の温度が45 を超えないような速度で、攪拌しながら随時氷/水の混合物を用いて外部から冷却しながら、各々に滴下して加えた。HDI-PICは、ドイツ国特許明細書DE-A 38 06 276の実施例11に基づいて得たが、HDI-PICの製造のために用いた触媒は、2-エチル-1,3-ヘキサジオール中の溶液を用いることなく、2-エチルヘキサノール中の溶液を用いたことで異なる。PIC溶液の全てを加えた後、NCO吸収帯がもはや認められなくなるまで、赤外分光法を用いてNCOのレベルを随時観察しながら、40 で攪拌を続けた (最大で16時間攪拌を続けた)。

10

#### 【0035】

計算によってもとめたブロックされたNCO含有量14.4%の他に、得られたブロックされたHDI-PIC (比較樹脂) は、製造直後に下記のデータを示した:

20

a) 粘度: 2950mPas / 23、色数: 11apha

b) 粘度: 2970mPas / 23、色数: 14apha

c) 粘度: 3020mPas / 23、色数: 17apha。

#### 【0036】

混合物をガラス製のボトルに分散させ、室温 ( $22 \pm 2$ ) で数日間保管すると、全ての三つの生成物は、白色の半結晶性の物体に固まった。乾燥した小室中で50 で12時間ボトルを加熱しても、結果に何ら向上はなかった。生成物は、ブロックされたPIC硬化剤としての使用に不適當である。

#### 【0037】

30

55.2gのエタノール (アルドリッチ社製、2%のトルエンで変性、1.17モルの「OH」) に、NCO含有量が21.8%で、23の粘度が3500mPasであるイソシアヌレートタイプのHDI-PICの200g (1.04モルの「NCO」) の、溶媒ナフサ100 (Aral の製品) 84.8g中の溶液を、50 で攪拌しながら素早く滴下した。HDI-PICは、ドイツ国特許明細書DE-A 38 06 276実施例4に基づいて製造した。PIC溶液の全てを加えた後、NCO吸収帯がもはや認められなくなるまで、赤外分光法を用いてNCOのレベルを随時観察しながら、100 で攪拌を続けた (最大で6時間攪拌を続けた)。

#### 【0038】

製造後直ちに得られたブロックされたHDI-PIC (比較樹脂) は、計算によってもとめたブロックされたNCO含有量12.8%、粘度1440mPas / 23、色数20aphaを示した。

40

ガラス製のボトル中で、室温 ( $22 \pm 2$ ) で約20日間保管後、ゼラチン状のゲル構造が、溶液中に徐々に生成した。更に2ヶ月後、生成物は、部分的な結晶化~粘り気のあるゼラチン状の物質 (これは乾燥した小室中で50 で12時間加熱したとしても、再び完全に均一にならない) に変化した。この生成物は、ブロックされたPIC硬化剤としての使用に適當ではない。

#### 【0039】

実施例3 (本発明の実施例)

樹脂の溶液の添加を開始する前に触媒のエタノール溶液をわずか30 まで予め加熱し

50



たこと、実施例 1 a に基づいて得た 200 g ( 1 . 13 モルの「NCO」) の生成物を HDI - AST - PIC として用いたことを除いて、実施例 2 a ~ 2 c に示した手順を繰り返した。従って、アルコールの量は、適合させた ( 1 . 15 モルの「OH」、2 % のトルエンで変性した 54 . 11 g のエタノール ) 。反応は、正確に温度を 40 未満にモニターしながら行った。反応時間は、実施例 2 a ~ 2 c に示した時間と同様である。

#### 【0040】

14 . 8 % の計算によるブロックされた NCO 含有量に加え、このようにして得られた本発明のブロックされた HDI - PIC は、下記のデータを示した：

- a ) 粘度：2100 mPas / 23 、色数：9 apha
- b ) 粘度：2140 mPas / 23 、色数：14 apha
- c ) 粘度：2180 mPas / 23 、色数：13 apha

10

室温 ( 22 ± 2 ) で3ヶ月間保管した後であっても、全ての三つの生成物は、粘度と色数について、全く変化しなかった。

#### 【0041】

実施例 4 ( 本発明の実施例 )

実施例 1 b に基づいて得た 200 g ( 1 . 1 モルの「NCO」) の生成物を HDI - AST - PIC として用いたことを除いて、実施例 3 に示した手順を繰り返した。従って、アルコールの量は、適合させた ( 1 . 12 モルの「OH」、2 % のトルエンで変性した 52 . 9 g のエタノール ) 。

#### 【0042】

20

14 . 5 % の計算によるブロックされた NCO 含有量に加え、このようにして得られた本発明のブロックされた HDI - PIC は、下記のデータを示した：

- a ) 粘度：2700 mPas / 23 、色数：9 apha
- b ) 粘度：2670 mPas / 23 、色数：13 apha
- c ) 粘度：2580 mPas / 23 、色数：11 apha

室温 ( 22 ± 2 ) で3ヶ月間保管した後であっても、全ての三つの生成物は、粘度と色数について、全く変化しなかった。

#### 【0043】

実施例 5 ( 本発明の実施例 )

実施例 1 c に基づいて得た 200 g ( 1 . 04 モルの「NCO」) の生成物の各々を HDI - AST - PIC として用いたことを除いて、実施例 3 に示した手順を繰り返した。従って、アルコールの量は、適合させた ( 1 . 06 モルの「OH」、2 % のトルエンで変性した 49 . 8 g のエタノール ) 。

30

#### 【0044】

13 . 8 % の計算によるブロックされた NCO 含有量に加え、このようにして得られた本発明のブロックされた HDI - PIC は、下記のデータを示した：

- a ) 粘度：3900 mPas / 23 、色数：9 apha
- b ) 粘度：3740 mPas / 23 、色数：8 apha
- c ) 粘度：3820 mPas / 23 、色数：9 apha

室温 ( 22 ± 2 ) で3ヶ月間保管した後であっても、全ての三つの生成物は、粘度と色数について、全く変化しなかった。

40

#### 【0045】

実施例 6

150 g の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール ( アルドリッチ社の製品、1 . 66 モルの「OH」) 中の 80 mg ( 0 . 23 mmol の「Sn」) のジブチル錫ジアセテート ( アルドリッチ社の製品 ) の溶液に、攪拌しつつ随時氷 / 水の混合物を用いて外部冷却を行いながら、実施例 1 b に基づく 296 g ( 1 . 63 モルの「NCO」) の AST - PIC の酢酸ブチル ( アルドリッチ社の製品 ) 108 g 中の溶液を、内部の温度が 30 を超えないような速度で、室温で滴下した。完全に加えた後、赤外分光法で、NCO 吸収帯がもはや認められなくなるまで、30 で攪拌を続けた ( 約 8 時間 ) 。このようにして得た本発

50

明のブロックされたHDI - PICは、計算上ブロックされたNCO含有量12.4%を有し、1280 mPa s / 23 の粘度、9 a p h aの色数を示した。

室温(22 ± 2)で3ヶ月間保管した後であっても、全ての三つの生成物は、粘度と色数について、全く変化しなかった。

#### 【0046】

##### 実施例7

30 gのエタノール(アルドリッチ社の製品、2%のトルエンで変性、0.64モルの「OH」と10.2 gの2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール(TMPD、フルカ(Fluka)社の製品、0.14モルの「OH」)中の36 mg(0.1 mmolの「Sn」)のジブチル錫ジアセテート(アルドリッチ社の製品)の溶液に、攪拌しつつ随時氷/水の混合物を用いて外部冷却を行いながら、実施例1bに基づく128 g(0.71モルの「NCO」)のAST - PICの酢酸ブチル(アルドリッチ社の製品)42 g中の溶液を、内部の温度が38 °Cを超えないような速度で、室温で滴下した。完全に加えた後、赤外分光法で、NCO吸収帯がもはや認められなくなるまで、30 °Cで攪拌を続けた(約8時間)。このようにして得た本発明のブロックされたHDI - PICは、計算上ブロックされたNCO含有量11.6%を有し(EtOHでブロックされたNCOの部分のみが、ブロックを外した後架橋に利用できると仮定している)、2350 mPa s / 23 の粘度、11 a p h aの色数を示した。

室温(22 ± 2)で3ヶ月間保管した後であっても、全ての三つの生成物は、粘度と色数について、全く変化しなかった。

#### 【0047】

8a: 比較例、8b: 本発明の実施例

下記の各場合について、117 g(2.95モルの「OH」)のイソプロパノール(アルドリッチ社の製品)中の333 mg(0.53 mmolの「Sn」)のデスマラピッド(登録商標)Z(バイエル社の製品)に、室温(22 ± 2)で攪拌しながら、下記の溶液の各々を迅速に加えた。

a) HDI - PICを製造するために用いた触媒は、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオールの溶液ではなく、2 - エチルヘキサノールの溶液として使用したことを除いて、ドイツ国特許明細書DE - A 38 06 276の実施例11に基づいて得られた、506 g(2.76モルの「NCO」)のイソシアヌレートタイプのHDI - PIC(NCO含有量は22.9%、23 °Cの粘度は1200 mPa sである)の溶液、

b) 実施例1bに基づいて得られた500 g(2.76モルの「NCO」)のHDI - AST - PIC)のMPA(アルドリッチ社の製品)285 g中の溶液。

まず、乳白色のエマルジョンが形成した。加える間に実質的な内部温度の上昇は認められなかった。その後、赤外分光法で、NCO吸収帯がもはや認められなくなるまで、混合物を60 °Cで24時間、更に100 °Cで24時間攪拌した。

比較例8aに基づいて得られた生成物は、二三日後に、硬い白い塊に固化したが、実施例8bに基づいて製造した本発明の生成物は、室温(22 ± 2)でたとえ四ヶ月間保管した後であっても、均一で、透明な液体のままであった。

#### 【0048】

##### 実施例9: 使用の実施例

種々のブロックされたNCO硬化剤を使用した白色のコイルコーティング塗料の製造について記載する。実施例9a及び9bは比較例であり、実施例9c ~ 9kは、本発明の実施例である。

表2は、塗料調製物の詳細を示すが、各々の触媒の濃度を除いて、それはバイエル社のガイドラインの処方RR6830(実施例9a)に基づく。白色塗料は、表2の3 ~ 5行に記載した成分の分散物を予め製造し、これを、表2のその下に示した各実験のために用いる成分と混合することで配合した。全ての塗料は、ほぼ同じ固形分に調節した。比較配合物9a及び9b(DIN4カップの流出時間が約120秒)より、本発明の配合物である実施例9c ~ 9kは、DIN4カップの流出時間がより短い(120秒未満である)こ

とから明らかに、著しく低粘度である。

表2に示したコーティング材料について、コイルコーティング条件下での技術的な試験結果を表3にまとめた。このために、各塗料混合物を1mm厚のクロメートアルミニウムパネル(chromated aluminum panel)にナイフ塗工した(乾燥した膜厚は、表3を参照)塗料を塗工した後直ちに、アールボーグ(Aalborg)オープン内の回転プレート上で、パネルを焼き付けた。「ピークメタル温度(peak metal temperature)」(PMT、パネル温度(panel temperature))については、表3を参照。明らかなように、本発明に基づく生成物は、結晶化に関する安定性のみならず、熱的な黄変が低いことによる塗工した塗膜の長所も有する。塗膜を254以上のPMTでオーバークイク(overbake)する場合に、このことは特に明らかである。

10

#### 【0049】

##### 実施例10：使用の実施例

硬化するために使用した触媒の性質と量を種々変えること、また、焼付の温度を種々変えることを除いて、実施例9aの配合に基づいて、種々のブロックされたNCO硬化剤を用いる白色のコイルコーティング塗料の製造を記載する。実施例10a、b、d、f及びhは、比較例であり、実施例10c、e、g及びiは、本発明の実施例である。

表4に示した結果から明らかなように、デスモジュール(登録商標)BL3175(ブタンオキシムでブロックされたイソシアヌレート-タイプHDI三量体、バイエル社)を単独で用いた場合の結果より、アルコールブロックPICを用いた場合に、より高濃度の触媒が必要である。本発明のブロックされたHDI-AST-PICを用いた場合、イソシアヌレート-タイプのアルコールブロックHDI-PICと比較して、また、上述のブタンオキシムブロックの系とも比較して有利であり、特に、実質的に向上した耐オーバークイク性及び多少高い反応性から有利であり、これは、類似の条件下(つや消し面)で硬化した比較生成物の場合における軽微な初期の溶解現象と比較すると、メチルエチルケトンを用いた100回の往復の(又は二重の)摩擦に対して完全に安定な表面からも明らかである。

20

#### 【0050】

【表 2 - 1】

(表 2) 実施例 9 で比較される塗料の配合

実施例No.	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g	9h	9i	9j	9k
ディスパージョン (分散体)											
固形分又は 活性物質の 含有量 (%)											
Alkynol(登録商標) 1665	9.50	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66	9.66
Kronostitan(登録商標) 2160	28.60	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99	28.99
solvesso 200S	8.10	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73	7.73
構成											
Alkynol(登録商標) 1665	21.2	22.33	23.39	23.39	23.39	23.21	23.21	23.21	22.78	22.78	22.78
Desmodur(登録商標) BL 3175	11.50										
実施例 2 d の樹脂		10.92									
実施例 3 a の樹脂			9.38								
実施例 3 b の樹脂				9.38							
実施例 3 c の樹脂					9.38						
実施例 4 a の樹脂						9.52					
実施例 4 b の樹脂							9.52				
実施例 4 c の樹脂								9.87			
実施例 5 a の樹脂									9.87		
実施例 5 b の樹脂										9.87	
実施例 5 c の樹脂											9.87

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

【表 2 - 2】

(表 2 の続き)

実施例No.		9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g	9h	9i	9j	9k
Acronal (登録商標) 4F	50	4	1.40	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
CAB531-1	10	5	7.00	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25	7.25
Schwedstab OT0-133	10	6	0.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80	5.80
Solvesso 200S		3	11.90	5.88	6.36	6.36	6.40	6.40	6.40	6.48	6.48	6.48
合計 [成分の重量]			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(バインダー+硬化剤)の 合計 (%)			28.6	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0

メーカーの記号及び使用した製品の詳細

1. バイエル社、

Alkynol (登録商標) 1665 は、供給された形態において、OH含有量が1.7%である、オイルを含まない飽和ポリエステル (溶媒ナフサ100/イソブタノール 31.5:3.5中65%強の溶液) である。

Desmodur (登録商標) BL 3175 は、供給された形態において、23℃の粘度が $3700 \pm 400 \text{ mPa s}$ であり、ブロックされたNC O含有量が約11.1%である、ブタノンオキシム-ブロックHDI-PIC (溶媒ナフサ100中75%強の溶液) である。

2. Kronos International、白色顔料 (二酸化チタン)。

3. Exxon/Esso GmbH、溶媒 (芳香族の混合物)。

4. BASF AG、脱泡剤。

5. Krahn Chemie GmbH、レベリング剤。

6. AWL Scandinavia AB、触媒、下記のものを含む：

約45%のモノオクチル錫トリス (イソオクチルチオグリコレート)、約40%のジオクチル錫ビス (イソオクチルチオグリコレート)、約4%のモノブチル錫トリス (イソオクチルチオグリコレート)、及び約1%のビスフェノールA。

【 0 0 5 2 】

【表 3】

コイルコーティング条件下での試験結果

実施例 No.	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g	9h	9i	9j	9k
PMT	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C	232°C
膜厚、 $\mu\text{m}$	20-21	20-22	20-21	20-22	20-21	20-22	20-22	20-22	20-22	20-21	20-22
ガードナー(Gardner)	63/86	74/88	63/86	74/88	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85
の光沢 20°/60°											
ベルガー (Berger) に 基づく白色度	93.7	95.7	96.7	96.0	96.1	96.7	96.6	96.5	96.2	96.8	96.8
黄色度	-4.1	-3.9	-4.0	-3.9	-3.9	-4.0	-4.1	-4.1	-4.1	-4.1	-4.2
ベルガーに基づく 白色度	93.4	95.2	94.7	94.8	94.9	95.4	94.5	94.9	94.5	95.4	94.5
黄色度	-4.0	-4.0	-3.6	-2.9	-3.6	-3.7	-3.4	-3.6	-3.2	-3.8	-2.7
MEK ふき取り試験 (wipe test) DR 2kg	100	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W
	100W	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	100M	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
マイクロハードネス 30s 10g/30s	3.9/3.0	7.5/6.3	7.8/6.9	6.9/6.1	7.7/7.2	8.5/7.6	7.2/6.5	7.4/6.8	6.5/6.0	7.5/6.5	6.4/5.3
衝撃試験 inch/lbs	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
接着 6 mm、#	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T-曲げ試験接着	1.0 T	1.0 T	0.5 T	0.5 T	0.5 T	1.0 T	0 T	0 T	0.5 T	0 T	0 T
T-曲げ試験弾性	1.0 T	0.5 T	0.5 T	0.5 T	0.5 T	1.0 T	0.5 T	0 T	0.5 T	0.5 T	0.5 T
T-曲げ試験	1.5 T	1.5 T	1.5 T	1.5 T	1.5 T	1.0 T	1.5 T	1.0 T	1.5 T	1.5 T	1.5 T
二次引張り強さ	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

配合：表 2 を参照。

MEK ふき取り試験：ECC A 試験方法 T 1 1、MEK = メチルエチルケトン（シエル／エクソン社から市販のブタノン）、

M = つや消し、W = 柔軟

\*：ECC A 試験方法に基づく。

基材：ボンダー (Bonder) 7 2 2 を用いて予め処理された、アルミニウム 1 mm。

【表 4】

種々の架橋触媒を用いた場合の耐オーバーバイク性及び反応性に関する試験結果

実施例	10a	10b	10c	10d	10e	10f	10g	10h	10i
ブロックされた NCO硬化剤 触媒 <sup>1)</sup>	Desmodur BL 3175 0.3%	実施例2d より 2.0%	実施例4c より 2.0%	実施例2d より 1.0%	実施例4c より 1.0%	実施例2d より 2.0%	実施例4c より 2.0%	実施例2d より 3.0%	実施例4c より 3.0%
耐オーバーバイク性									
白色度 PMT 232℃	93.8	93.3	95.2	93.6	95.3	92.7	94.0	93.6	93.9
白色度 PMT ≥ 254℃	91.3	91.8	94.3	93.2	93.8	92.4	93.6	90.2	92.8
反応性									
PMT 210℃									
MEKふき取り試験 DR 2kg	100 MW					100 W	100 W	100 W	100 W
PMT 216℃									
MEKふき取り試験 DR 2kg	100 W	5		10		100 W	100 W	100 W	100 W
PMT 224℃									
MEKふき取り試験 DR 2kg	100	100 MW	30	100 W	25	100	100	100 W	100 W
PMT 232℃									
MEKふき取り試験 DR 2kg	100	100 MW	100	100 W	100	100	100	100 W	100

1) 各々の場合について、触媒の量は、バインダーとブロックされたP I C硬化剤中の固形分の合計に基づく。

DBTL = ジブチル錫ジラウレート (デスモラピッド (Demorapid) (登録商標) Z、バイエル社製)

DBZDA = ジブチル錫ジアセテート (アルドリッチ社製)

各々の場合に、バインダーとして、Alkynol (登録商標) 1665 を、ブロックされたNCO : OHを1 : 1の比で用いた。

MEKふき取り試験 : ECCA試験方法T 11、MEK = メチルエチルケトン (シエル/エクソンから市販のブタノン)

M = つや消し、W = 柔軟

基材 : アルミニウム 1 mm ; ボンダー (Bonder) 7 2 2。

以下に、本発明の好ましい態様を記載する。

1. イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも20モル%である、イミノオキサジアジンジオン基を含有するHDI - PIC系樹脂と、下記式(I) :

10

20

30

40

50

ROH (I)

[式中、

Rは、 $C_1 \sim C_6$ の脂肪族基であって、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、場合により環式であり、場合により( $O-R^1$ 、 $NR^1_2$ により)置換されていてもよく、

$R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状アルキル基である。]

で示されるアルコールとを、反応させて得られる、HDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネート。

2. Rは、 $C_1 \sim C_4$ の脂肪族基であって、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、場合により( $O-R^1$ 、 $NR^1_2$ により)置換されていてもよく、

$R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基であることを特徴とする上記1に記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネート。

10

3. ROHは、メタノール、エタノール、n-もしくはイソ-プロパノール又はメトキシプロパノールのいずれかの所望の異性体であることを特徴とする上記1に記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネート。

4. ブロックするために使用されるイミノオキサジアジンジオン基を含有するHDI-PIC(非対称NCO三量体、AST)系樹脂中の、イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも30モル%であることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネート。

20

5. HDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネートの製造方法であって、イミノオキサジアジンジオン基とイソシアヌレート基との合計を基準とするイミノオキサジアジンジオン基のモル分率が、少なくとも20重量%である、イミノオキサジアジンジオン基を含有するHDI-PIC系樹脂と、下記式(I)：

ROH (I)

[式中、

Rは、 $C_1 \sim C_6$ の脂肪族基であって、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、場合により環式であり、場合により( $O-R^1$ 、 $NR^1_2$ により)置換されていてもよく、

$R^1$ は、直鎖状もしくは枝分かれ状アルキル基である。]

で示されるアルコールとを、反応させることを特徴とする製造方法。

30

6. ポリウレタンポリマーとポリウレタンコーティングを製造するための、上記1~4のいずれかに記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネートの使用。

7. 金属基材をコーティングするための、上記1~4のいずれかに記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネートの使用。

8. コイルのコーティング方法及び缶のコーティング方法における、上記1~4のいずれかに記載のHDIに基づくアルコール-ブロックポリイソシアネートの使用。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 フランク・リヒター  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフェルクーゼン、ヘイマンシュトラッセ 4 0 番
- (72)発明者 ベアーテ・バウムバッハ  
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 9 9 ブルシャイト、アム・ブレムゼンフェルト 1 1 番
- (72)発明者 クリスティアン・フュッセル  
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 9 1 8 テーニスフォルスト、ルートヴィッヒ - ヤーン - シュトラッセ  
4 9 番

審査官 堀 洋樹

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 6 8 2 1 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 3 3 2 3 9 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 1 6 8 1 7 ( J P , A )  
岩田敬治, ポリウレタン樹脂ハンドブック, 日本, 日刊工業新聞社, 1 9 8 7 年 9 月 2 5 日,  
初版, 4 1 9

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08G 18/00-18/87  
C09D 175/04-175/16