(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079428 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/09 (2006.01) *C08G 18/73* (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/037963

(22) 国際出願日： 2017年10月20日(20.10.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-208837 2016年10月25日(25.10.2016) JP
特願 2017-010890 2017年1月25日(25.01.2017) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社 (**TOSOH CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町４５６０番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 岸本龍介 (**KISHIMOTO Ryusuke**); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町４４０番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 高橋優(**TAKAHASHI Masaru**); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町４４０番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 堀口健二(**HORIGUCHI Kenji**); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町４４０番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 齋藤鉄平(**SAITO Teppei**); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町４４０番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** POLYISOCYANATE COMPOSITION, COATING COMPOSITION INCLUDING SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING SAID POLYISOCYANATE COMPOSITION

(54) 発明の名称： ポリイソシアネート組成物およびそれを用いた塗料組成物、及び該ポリイソシアネート組成物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a polyisocyanate composition obtained through an isocyanuration reaction efficiently conducted without generating any insoluble matter, etc., the composition having excellent storage stability; and a two-pack type coating composition including said polyisocyanate composition as a hardener. Also provided is a production process whereby the color stability of the modified organic polyisocyanate being stored in a diluted state is improved. The polyisocyanate composition contains isocyanurate groups, and comprises a specific quaternary ammonium salt and a product of the reaction of HDI with a hydroxylated compound having a water/octanol partition coefficient of 0.5 or higher. The production process is for producing a modified organic polyisocyanate and comprises subjecting an organic diisocyanate monomer to isocyanuration or allophanation, and is characterized in that a compound having a phenol structure with steric hindrance which is not 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol is added after producing the modified organic polyisocyanate.

(57) 要約：イソシアヌレート化反応の際、不溶解物などが生成せず、効率的に反応させることができ、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物、及びこれを硬化剤とした二液型塗料組成物を提供すること、及び、変性有機ポリイソシアネートを希釈して貯蔵した際の色安定性を改善する製造方法を提供すること。ＨＤＩと、水・オクタノール分配係数が０．５以上の水酸基含有化合物との反応生成物、及び特定の４級アンモニウム塩を含むイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物であること、また、有機ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート化、又はアロファネート化する変性有機ポリイソシアネートの製造方法において、変性有機ポリイソシアネートの生成後に、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを除く立体障害フェノール構造を有する化合物を添加することを特徴とする、変性有機ポリイソシアネートの製造方法により解決できる。

WO 2018/079428 A1

［続葉有］

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

ポリイソシアネート組成物およびそれを用いた塗料組成物、及び該ポリイソシアネート組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂を得る場合などの硬化剤として化学的、熱安定性を有するイソシアヌレート構造を含むポリイソシアネート組成物と、これを硬化剤とした塗料組成物、及び該ポリイソシアネート組成物の色を安定化するための製造方法に関する。

背景技術

[0002] １，６－ヘキサメチレンジイソアネート（以下ＨＤＩという）などの脂肪族イソシアネートより誘導される無黄変ポリイソシアネートは耐候性に優れており、その中でもイソシアヌレート結合を含有するポリイソシアネートが化学的、熱的安定性が高く、特に耐候性、耐熱性、耐久性に優れているため、塗料・塗装及び接着剤分野において、その用途に応じて幅広く使用されており、一層の用途展開が期待されている。

[0003] イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートを生成させるための技術として現在、カルボン酸塩触媒を用いた方法が使用されている。しかし、カルボン酸塩を触媒として用いた場合、ＨＤＩを反応させた後、未反応のＨＤＩを除去して得られたポリイソシアネートの貯蔵安定性が悪くなるという問題があった。

[0004] さらに、ジイソシアネートをイソシアヌレート化させるため触媒を加えた際、触媒とＨＤＩとの親和性が悪いことと触媒活性が強いことから反応中に不溶解物が生じる問題があった（特許文献１、２）。

[0005] また、イソシアヌレート化をより効率的に行うにあたり、ウレタン化されたポリイソシアネートを助触媒として好適に使用することができる。しかし、ウレタン化を行う際の水酸基含有化合物の親水性が高い場合、親水性が高

い触媒を加えた際、反応時に急激な発熱が生じ、不溶解物が発生してしまうという問題もあった（特許文献３）。

[0006] また、ＨＤＩ等の有機ポリイソシアネートを変性した変性有機ポリイソシアネートは、ポリウレタンプラスチックの分野において有用であり、各方面で使用されている。例えば、発泡体、繊維、フィルム、エラストマー及びペイントを製造するにあたり、ポリオールとともに用いられる。その使用の際には、変性有機ポリイソシアネートは度々有機溶剤にて希釈され使用される。しかしながら、変性有機ポリイソシアネートを有機溶剤で希釈すると、貯蔵中に変色する傾向がある。この性質は、変性有機ポリイソシアネートが比較的高温において貯蔵されなければならない場合、特に顕著である。

[0007] 変性有機ポリイソシアネートの変色傾向を低減させるために種々の安定剤を該変性有機ポリイソシアネートに添加する、ということが既に提案されている。公知の安定剤としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（以下ＢＨＴともいう）に代表される立体障害フェノール、ジアルキルジフェニルアミン、フェノチアジン、ホスファイト並びにこれらの化合物の代表的なものの混合物がある（特許文献４、５）。しかし、変性有機ポリイソシアネートを有機溶剤に希釈した際の変色傾向を低減させること、その変色傾向を低減させるために安定剤を添加するタイミングをコントロールすることについて明らかにされていない。

[0008] また、ＢＨＴの問題点は、揮発性が比較的高いこと、ポリウレタンで覆われる支持体中に移行する傾向があること、並びに有機溶剤に希釈して貯蔵した際に、黄色に変化する傾向があることである。これらのことから、有機溶剤での希釈後の安定性、及びＢＨＴの抱える問題点を克服した安定剤や製法が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開平６－１６６６７７号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２００７－３４８８３号公報

特許文献3：日本国特開平１１－１４７８公報

特許文献4：米国特許３７１５３８１号明細書

特許文献5：日本国特開平６－９２９２５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記した背景技術に鑑みてなされたものであり、イソシアヌレート化反応の際、不溶解物などが生成せず、効率的に反応させることができ、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物、及びこれを硬化剤とした二液型塗料組成物を提供することを目的とし、これを第一の課題とする。

[0011] さらに、変性有機ポリイソシアネートを希釈して貯蔵した際の色安定性を改善する、変性有機ポリイソシアネートの製造方法を提供することを目的とし、これを第二の課題とする。

課題を解決するための手段

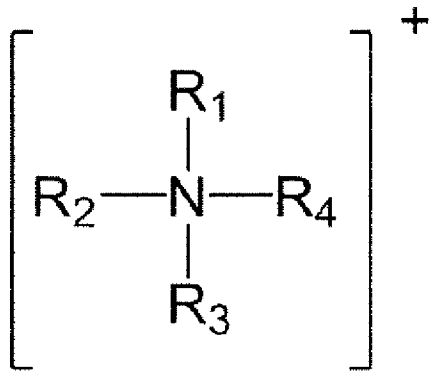
[0012] 本発明者らは、検討を重ねた結果、ＨＤＩと水酸基含有化合物との反応生成物を得る際、特定の水酸基含有化合物、及び特定のイソシアヌレート化触媒を用いること、及び変性有機ポリイソシアネート製造の際に、特定の化合物を、特定のタイミングで添加することにより、前記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0013] すなわち本発明は、以下の［１］～［１６］の実施形態を含むものである。

[0014] ［１］ヘキサメチレンジイソシアネートと、水・オクタノール分配係数が０．５以上の水酸基含有化合物との反応生成物、及び式１で示される４級アンモニウム塩とを含むイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物。

[0015]

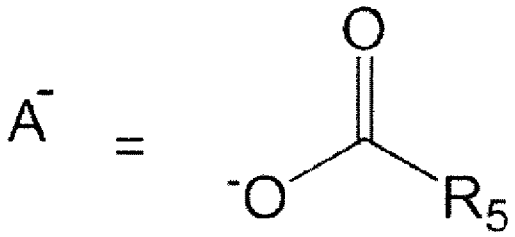
[化1]



（式１）

[0016] （式１中、R_1～R_4は各々独立して炭素数１～１８のアルキル基を表し、R_1～R_4のうちいずれか一つ以上が炭素数８以上を有し、且つR_1～R_4の合計炭素数が１１以上である。A^-は式２で示される炭酸エステルを表す。）

[0017] [化2]



（式２）

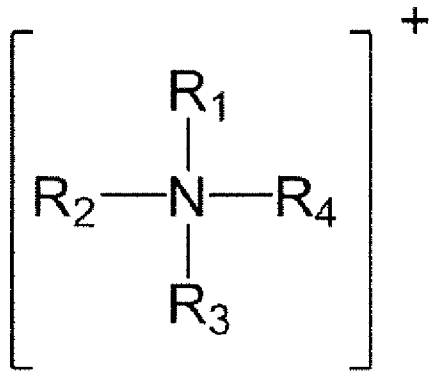
[0018] （式２中、R_5はアルキル基を表す）。

[0019] ［２］式２で示される炭酸エステルがメチル炭酸であることを特徴とする上記［１］に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物。

[0020] ［３］ヘキサメチレンジイソシアネートと水・オクタノール分配係数が０．５以上の水酸基含有化合物とを、式１で示される４級アンモニウム塩の存在下、反応させて得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0021]

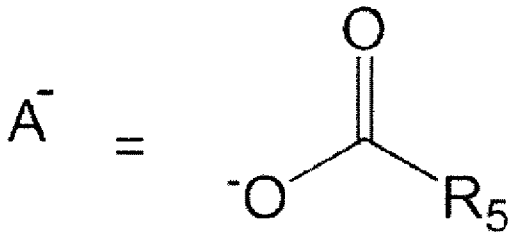
[化3]



（式１）

[0022] （式１中、R_1～R_4は各々独立して炭素数１～１８のアルキル基を表し、R_1～R_4のうちいずれか一つ以上が炭素数８以上を有し、且つR_1～R_4の合計炭素数が１１以上である。A^-は式２で示される炭酸エステルを表す）

[0023] [化4]



（式２）

[0024] （式２中、R_5はアルキル基を表す）。

[0025] ［４］式２で示される炭酸エステルがメチル炭酸であることを特徴とする上記［３］に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0026] ［５］上記［１］又は［２］に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物とポリオールとを含む二液型塗料組成物。

[0027] ［６］上記［５］に記載の二液型塗料組成物から得られる塗膜。

[0028] ［７］上記［５］に記載の二液型塗料組成物から得られるコーティング物。

[0029] ［８］有機ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート化、又はアロファネート化する変性有機ポリイソシアネートの製造方法において、変性有機ポリイソシアネートの生成後に、立体障害フェノール構造を有する化合物（但し、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを除く）を添加することを特徴とする、変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[0030] ［９］立体障害フェノール構造を有する化合物が、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル、３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレンから選ばれる、少なくとも一種であることを特徴とする、上記［８］に記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[0031] ［１０］変性有機ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートの変性体であることを特徴とする、上記［８］又は［９］に記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[0032] ［１１］変性有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする、上記［８］乃至［１０］のいずれかに記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[0033] ［１２］上記［３］又は［４］に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法において、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の生成後に、立体障害フェノール構造を有する化合物（但し、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを除く）を添加することを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0034] ［１３］立体障害フェノール構造を有する化合物が、テトラキス［メチレ

ン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル、３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレンから選ばれる、少なくとも一種であることを特徴とする、上記［１２］に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[0035] ［１４］上記［８］乃至［１３］のいずれかの製造方法で得られた変性有機ポリイソシアネートと、ポリオールとを含む二液型塗料組成物の製造方法。

[0036] ［１５］上記［１４］に記載の製造方法で得られた二液型塗料組成物から得られる塗膜の製造方法。

[0037] ［１６］上記［１４］に記載の製造方法で得られた二液型塗料組成物から得られるコーティング物の製造方法。

[0038] なお、本発明においては、第一の課題を解決する手段を実施形態１といい、第二の課題を解決する手段を実施形態２という。

発明の効果

[0039] 本発明によれば、イソシアヌレート化反応の際に不溶解物などが生成せず、効率的に反応を進めることができ、機械物性、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物、及びこれを硬化剤とした二液型塗料組成物と、それからなる、硬度を確保し、光沢性に優れた塗膜及びコーティング物を得ることができる。

[0040] また、イソシアヌレート化時に生成される不溶解物が抑制されるため、特別な濾過等をせずに製造することも可能となる。

[0041] さらに、特定の化合物を、特定のタイミングで添加することにより製造された変性有機ポリイソシアネートは、有機溶剤希釈後、高温における貯蔵中

の変色傾向が大きく低減され、その後のポリウレタンの製造のために有利に用いられ得る。

発明を実施するための形態

[0042] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0043] 本発明の第一の課題を解決するポリイソシアネート組成物に用いるポリイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネートの一種であるＨＤＩである。

[0044] 脂肪族ジイソシアネートとしては、ＨＤＩの他に、例えばテトラメチレンジイソシアネート、２－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等を挙げることができる。これら脂肪族ジイソシアネートは、ＨＤＩと組み合わせて使用してもよい。また、イソホロンジイソシアネートやノルボルネンジイソシアネートに代表される脂環族ジイソシアネートを併用してもよい。

[0045] 本発明のポリイソシアネート組成物に含まれる、上記式１で示されるカチオン構造と上記式２で示されるアニオン構造を有する４級アンモニウム塩（以下、単に４級アンモニウム塩とも言う）は、イソシアヌレート化反応触媒として好適に使用できる。

[0046] 本発明における４級アンモニウム塩は触媒活性が強く、親水性が高いことからＨＤＩとの相溶性に乏しく、局所的に反応が起こることにより不溶解物が発生しやすい。また、反応効率も悪くなる。このため、これらの不具合を回避しつつ、良好な相溶性を得、不溶解物発生を抑制するという観点から、４級アンモニウム塩のカチオン構造中のアルキル基（R_1～R_4）の炭素数の合計が１１以上である。

[0047] このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等のアルキル基（各種異性体含む）、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

[0048] さらに、相溶性や活性の点からR_1～R_4のうち少なくとも一つの基の炭素数が８以上であることが特に好ましい。触媒活性の点から、アルキル基の炭素数が多すぎると活性が低下する恐れがあることから、炭素数８～１２のアルキル基が最も好ましい。

[0049] R_1～R_4のうち少なくとも一つの基の炭素数が８以上である場合、その他のアルキル基の炭素数は特に制限されるものではないが、炭素数が多すぎると活性が低下する恐れがあることから、その他のアルキル基の炭素数は１～８が好ましい。

[0050] 本発明の４級アンモニウム塩のアニオン構造は、弱酸塩として上記式２で表されるアルキル炭酸エステルである。アルキル炭酸エステルのアルキル基（R_5）の例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基などのアルキル基（各種異性体含む）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基が挙げられる。反応活性や入手の容易さの観点から、R_5の炭素数が１～８のアルキル炭酸エステルが特に好ましく、メチル炭酸塩が最も好ましい。

[0051] なお、上記式１で示される４級アンモニウム塩としては、市販品、もしくは公知の合成方法によって得ることができるものを用いることができる。

[0052] 本発明の第一の課題を解決するポリイソシアネート組成物に用いることのできる水酸基含有化合物としては、水・オクタノール分配係数が０．５以上のものが挙げられる。

[0053] ここで、水・オクタノール分配係数（以下ＬｏｇＰ値とも言う）とは、化合物の疎水性／親水性の尺度を表すパラメータであり、数値が大きいほど疎

水性であることを示し、逆に数値が小さいほど親水性であることを示す。水・オクタノール分配係数は広く知られた化合物のパラメータであり、測定、又は計算によって求めることができる。

[0054] 水・オクタノール分配係数＝ｌｏｇＰ （Ｐ＝Ｓｏ／Ｓｗ）

Ｓｏ：２５℃におけるｎ－オクタノール中での該有機化合物の溶解度

Ｓｗ：２５℃における純水中での該有機化合物の溶解度

また、ｎ－オクタノールと水の二つの溶媒系における物質の分配係数は、上記計算式によりｌｏｇＰ値として算出される分配係数と、測定により求めることができる分配係数との間で完全に一致せず、計算値と測定値にやや差がある場合もある。しかしながらその違いは大きくないため、本発明においては、計算値により求めることができる分配係数を採用した。

[0055] 文献等にもｌｏｇＰ値は記載されているが、上述したように近年ｌｏｇＰを計算により求める方法が提案されており、分子軌道計算をベースにするものや、Ｈａｎｓｃｈのデータを利用するフラグメント法、又、ＨＰＬＣによる方法などがある。

[0056] 本発明におけるｌｏｇＰ値は、化学構造式ソフトウェアＣｈｅｍＤｒａｗ Ｐｒｉｍｅ １５．１（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）の簡易計算法を用い算出したものを意味する。

[0057] ｌｏｇＰ値が０．５以上の水酸基含有化合物としては、例えば、１－ブタノール、イソブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノール、１－トリデカノール、２－トリデカノール、２－オクチルドデカノール、ペンタデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール等のモノアルコール、Ｃ６～Ｃ１８のアルカンジオール等が挙げられる。

[0058] ｌｏｇＰ値が０．５未満の場合、例えばイソシアヌレート化触媒を添加後

、ＨＤＩなどのイソシアネートとの相溶性が悪くなるため、局所的な反応がおこり、急激な発熱により不溶解物が発生し、生産性の低下、反応効率の悪化を引き起こす恐れがある。ＩｏｇＰ値が大きくなると水酸基含有化合物の結晶性が上がる傾向があるため、これを用いたポリイソシアネートの低温安定性が悪くなる恐れがあり、さらにポリイソシアネート中のイソシアネート含有量が低くなることからこれを硬化剤としたウレタン塗膜中のウレタン結合の量が減少し、機械物性の低下が懸念される。これらより、ＬｏｇＰ値は０．５～３．５が特に好ましい。

[0059] 次に、第一の課題を解決するポリイソシアネート組成物の具体的な製造方法について説明する。

[0060] 第１工程では、有機ジイソシアネートと水酸基含有化合物とを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下、２０～６０℃でウレタン化反応させてイソシアネート基末端プレポリマーＩを製造する。ここでウレタン化反応の目安としては、中和滴定法によるイソシアネート基含有量と屈折率上昇値により完結の有無を判断する。

[0061] 第２工程では、イソシアネート基末端プレポリマーＩにアロファネート・イソシアヌレート化触媒を仕込み、目的とするイソシアネート基含有量、及び分子量になるまで、５０～１５０℃にてイソシアヌレート化・アロファネート化を行ってイソシアネート基末端プレポリマーＩＩを製造する。

[0062] 第３工程では、イソシアネート基末端プレポリマーＩＩに反応停止剤を添加することによって、反応の停止を行う。

[0063] これら第１工程～第３工程においては、窒素ガス、若しくは、乾燥空気気流下で反応を進行させる。

[0064] 第４工程では、イソシアネート基末端プレポリマーＩＩを薄膜蒸留又は溶剤抽出によって、遊離の有機ジイソシアネートの含有量を１質量％未満になるまで除去する。

[0065] ここで、第１工程における「イソシアネート基が過剰になる量」とは、原

料仕込みの際、有機ジイソシアネートのイソシアネート基とモノオールの水酸基とのモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で１００～２０００になるように仕込むことが好ましく、Ｒ＝２００～２０００になるように仕込むことがさらに好ましい。下限未満の場合には、目的物よりもポリイソシアネート組成物のイソシアネート含量が低くなりこれを硬化剤としたウレタン塗膜中のウレタン結合の量が減少し、機械物性の低下が懸念される。上限を超える場合には、イソシアヌレート化反応が効率的に進行しない恐れがある。

[0066] また、本発明のウレタン化反応の反応温度は、２０～７０℃が好ましく、３０～６０℃がさらに好ましい。

[0067] ウレタン化反応の反応時間は、触媒の有無、種類、および温度により異なるが、一般には１０時間以内、好ましくは１～５時間で十分である。

[0068] 第２工程におけるイソシアヌレート化触媒としては上述した４級アンモニウム塩を使用することが好ましい。

[0069] イソシアヌレート化触媒の使用量は、有機ジイソシアネートと、モノアルコールとの合計質量に対して０．００１～１．０質量％が好ましく、０．００５～０．１質量％がより好ましい。

[0070] 下限未満の場合には、イソシアヌレート化反応が十分に進行せず、生産性や収率の低下を招く恐れがある。また、上限値を超える場合には、イソシアヌレート化反応が急激に起こり、反応制御が困難となる。また、目的物よりもイソシアヌレート体の重合物量が多くなり、ポリイソシアネート組成物のイソシアネート含量が低くなる恐れがある。よって、これを硬化剤としたウレタン塗膜中のウレタン結合の量が減少し、機械物性の低下を招く恐れがある。

[0071] また、イソシアヌレート化反応の反応温度は５０～１５０℃が好ましく、反応性制御の観点から６０～１００℃がさらに好ましい。

[0072] また、ポリイソシアネート組成物の製造においては、有機溶媒等を含まずに反応を行う方法や有機溶媒の存在下で反応を行う方法が適宜選ばれる。

[0073] 有機溶媒の存在下で反応を行う場合には、反応に影響を与えない有機溶媒

を用いることができる。有機溶媒の具体例としては、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、エチレングリコールエ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、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル類、ジオキサン等のエーテル類、ヨウ化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミド等の極性非プロトン溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0074] 反応で使用した有機溶媒は、第４工程における遊離の有機ジイソシアネートの除去時に同時に除去される。

[0075] 第３工程におけるに反応停止剤は、触媒の活性を失活させる作用があるものであり、具体的には、リン酸、塩酸等の無機酸、スルホン酸基、スルファミン酸基等を有する有機酸およびこれらのエステル類、アシルハライド等公知の化合物が使用される。これらの反応停止剤は、単独または２種以上を併用することができる。尚、添加時期は、反応終了後、速やかな添加が好ましい。

[0076] また、反応停止剤の添加量としては、反応停止剤や使用した触媒の種類によって異なるが、触媒の０．５～１０当量となるのが好ましく、０．８～５．０当量が特に好ましい。反応停止剤が少ない場合には、得られたポリイソシアネート組成物の貯蔵安定性が低下しやすく、多すぎる場合は得られたポリイソシアネート組成物が着色する場合がある。

[0077] 第４工程の精製工程は、反応混合物中に存在している遊離の未反応の有機ジイソシアネートを除去する工程である。具体的には、例えば、１０～１００Ｐａの高真空下、１２０～１５０℃で薄膜蒸留することによる除去法や、有機溶剤による抽出法により遊離の未反応の有機ジイソシアネート残留含有

率を１．０質量％以下にする方法が挙げられる。尚、遊離の未反応の有機ジイソシアネートの残留含有率が上限値を超える場合は、臭気の発生や貯蔵安定性の低下を招く恐れがある。

[0078] 精製して得られたポリイソシアネート組成物は、ポットライフの延長や二液型塗料組成物の一液化を目的として、公知のブロック剤を用いてブロックイソシアネートとすることも可能である。これにより、ブロック化されたポリイソシアネートは、常温時は不活性であるが、加熱することでブロック剤が解離し、再びイソシアネート基が活性化することで、活性水素基と反応する潜在的な機能を付加することができる。

[0079] 本発明に用いることができるブロック剤としては、活性水素を分子内に１個有する化合物であり、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。

[0080] また、一連の反応で得られた第一の課題を解決するポリイソシアネート組成物は、ポリオールを配合することによって、本発明の二液型塗料組成物を得ることができる。

[0081] ここで、本発明の二液型塗料組成物に使用されるポリオールとしては、特に限定されるものではないが、イソシアネート基との反応基として活性水素基を含有する化合物であり、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコーンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、フッ素系ポリオール、２種類以上のポリオールのエステル交換物、及びポリイソシアネートとウレタン化反応した水酸基末端プレポリマー等が好適に用いられ、これらは１種類又は２種類以上の混合物として使用することもできる。

[0082] ＜ポリエステルポリオール＞

ポリエステルポリオールとしては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン

酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，４－シクロヘキシルジカルボン酸、α－ハイドロムコン酸、β－ハイドロムコン酸、α－ブチル－α－エチルグルタル酸、α，β－ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸またはこれらの無水物等の１種類以上と、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、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、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（β－ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の分子量５００以下の低分子ポリオール類の１種類以上との縮重合反応から得られるもの等を挙げることができる。また、ε－カプロラクトン、アルキル置換ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、アルキル置換δ－バレロラクトン等の環状エステル（いわゆるラクトン）モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等を挙げることができる。更に、低分子ポリオールの一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールに代えて得られるポリエステル－アミドポリオールを使用することもできる。

[0083] ＜ポリエーテルポリオール＞

ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、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、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノ

ナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールＡ、ビス（β－ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類、またはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を２個以上、好ましくは２～３個有する化合物等を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類を付加重合させることによって得られるポリエーテルポリオール、或いはメチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーを開環重合することで得られるポリエーテルポリオール等を挙げることができる。

[0084] ＜ポリカーボネートポリオール＞

ポリカーボネートポリオールとしては、例えばエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、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、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（β－ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール等の１種類以上と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチ

レンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート類等との脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるもの等を挙げることができる。

[0085] また、ポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオールと低分子ポリオールとのエステル交換反応により得られたポリオールも好適に用いることができる。

[0086] ＜ポリオレフィンポリオール＞

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば水酸基を２個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレン等を挙げることができる。

[0087] ＜アクリルポリオール＞

アクリルポリオールとしては、例えばアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル〔以下（メタ）アクリル酸エステルという〕と、反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有するアクリル酸ヒドロキシ化合物及び／又はメタクリル酸ヒドロキシ化合物〔以下（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物という〕と、重合開始剤とを熱エネルギーや紫外線または電子線などの光エネルギー等を使用し、アクリルモノマーを共重合したもの等を挙げることができる。

[0088] ＜（メタ）アクリル酸エステル＞

（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば炭素数１～２０のアルキルエステル等を挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等の（メタ）アク

リル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の脂環属アルコールとのエステル；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル等を挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルは単独または２種類以上組み合わせたものを挙げることができる。

[0089] ＜（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物＞

（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物としては、例えばポリイソシアネートとの反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有しており、具体的には、例えば２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸ヒドロキシ化合物等が挙げられる。また、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等のメタクリル酸ヒドロキシ化合物等が挙げられる。これら（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物は、単独または２種以上を組み合わせたものを挙げることができる。

[0090] ＜シリコーンポリオール＞

シリコーンポリオールとしては、例えばγ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を重合したビニル基含有シリコーン化合物、及び分子中に少なくとも１個の末端水酸基を有する、α，ω－ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、α，ω－ジヒドロキシポリジフェニルシロキサン等のポリシロキサン等を挙げることができる。

[0091] ＜ヒマシ油系ポリオール＞

ヒマシ油系ポリオールとしては、例えばヒマシ油脂肪酸とポリオールとの反応により得られる線状または分岐状ポリエステルポリオール等が挙げられる。また、脱水ヒマシ油、一部分を脱水した部分脱水ヒマシ油、水素を付加

させた水添ヒマシ油も使用することができる。

[0092] ＜フッ素系ポリオール＞

フッ素系ポリオールとしては、例えば含フッ素モノマーとヒドロキシ基を有するモノマーとを必須成分として共重合反応により得られる線状または分岐状のポリオールである。ここで、含フッ素モノマーとしては、フルオロオレフィンであることが好ましく、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロメチルトリフルオロエチレン等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル、ヒドロキシアルキルクロトン酸ビニル等のヒドロキシル基含有カルボン酸ビニル又はアリルエステル等のヒドロキシル基を有するモノマー等が挙げられる。

[0093] また、ポリオールは、１分子中の活性水素基数（平均官能基数）が１．９～６．０であることが好ましい。活性水素基数が下限値未満の場合には、塗膜物性が低下する恐れがある。また、上限値を超える場合には、密着性が低下する恐れがある。

[0094] また、ポリオールの数平均分子量は、７５０～５００００の範囲にあることが好ましい。下限値未満の場合には、密着性低下の恐れがあり、上限値を超えると低極性有機溶剤に対する溶解性の低下や密着性低下を招く恐れがある。

[0095] また、本発明の二液型塗料組成物のポリイソシアネート組成物と、ポリオールとの配合割合は、特に限定するものではないが、イソシアネート組成物中のイソシアネート基とポリオール中の水酸基のモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で０．５～２．５となるように配合することが好ましい。下限値未満の場合には水酸基が過剰になり、密着性の低下を招く恐れがある。

また、架橋密度が低下し耐久性の低下や塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。上限値を超える場合にはイソシアネート基が過剰になり、空気中の水分と反応し、塗膜の膨れやこれに伴う密着性の低下を生じる恐れがある。

[0096] また、希釈溶剤として使用する有機溶剤としては、アセトン、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類等からなる群から、目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0097] また、本発明の二液型塗料組成物は、ポットライフ、硬化条件、及び作業条件等を考慮し、適宜に公知のウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩を選択して用いる。これらの触媒は、単独または２種以上併用することができる。

[0098] また、二液型塗料組成物の硬化条件としては、特に限定されるものではないが、硬化温度が－５～１２０℃、湿度が１０～９５％ＲＨ、養生時間が０．５～１６８時間であることが好ましい。

[0099] 本発明によって得られた二液型塗料組成物には、必要に応じて、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、溶剤、難燃剤、加水分解抑制剤、潤滑剤、可塑剤、充填材、帯電防止剤、分散剤、触媒、貯蔵安定剤、界面活性剤、レベリング剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0100] また、本発明によって得られた二液型塗料組成物は、スプレー、刷毛、浸漬、コーター等の公知の方法により被着体の表面上に塗布され、塗膜を形成する。

[0101] ここで被着体は特に限定されるものではなく、ステンレス、リン酸処理鋼

、亜鉛鋼、鉄、銅、アルミニウム、真鍮、ガラス、スレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート－ＡＢＳ樹脂、６－ナイロン樹脂、６，６－ナイロン樹脂、ＭＸＤ６ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ＮＢＲ樹脂、クロロプレン樹脂、ＳＢＲ樹脂、ＳＥＢＳ樹脂などの素材で成形された被着体、コロナ放電処理やその他表面処理を施されたポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、または前記被着体表面にプライマー層などの中間層が形成された被着体を用いることができる。

[0102] 被着体表層に形成される塗膜の膜厚は、リコート性や耐久性に優れるため、被着体に少なくとも１０μｍの膜厚を形成すれば良い。膜厚が１０μｍ未満である場合には耐久性が低下し、衝撃により塗膜の破れ等を生じる恐れがある。

[0103] 次に、本発明の第二の課題を解決する変性有機ポリイソシアネートの具体的な製造方法について説明する。

[0104] 本製造方法にて製造された変性有機ポリイソシアネートは、有機ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート化又はアロファネート化反応させた後、ＢＨＴを除く立体障害フェノール構造を有する化合物を添加し得られる。

[0105] 第１工程では、有機ジイソシアネートモノマーと水酸基含有化合物とを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下、５０～１５０℃で、ウレタン化、イソシアヌレート化、及びアロファネート化反応のうち少なくとも一種の反応をさせてイソシアネート基末端プレポリマーＩを製造する。ここでの反応の目安としては、中和滴定法によるイソシアネート基含有量と屈折率上昇値により完結を判断する。

[0106] 第２工程では、イソシアネート基末端プレポリマーＩに反応停止剤を添加することによって、反応の停止を行う。

[0107] 第３工程では、イソシアネート基末端プレポリマーＩに、ＢＨＴを除く立体障害フェノール構造を有する化合物を添加する。

[0108] これら第１工程～第３工程においては、窒素ガス、若しくは、乾燥空気気流下で反応を進行させる。

[0109] 第４工程では、第３工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーＩを薄膜蒸留又は溶剤抽出によって、遊離の有機ジイソシアネートモノマーの含有量を１質量％未満になるまで除去し、変性有機ポリイソシアネートを得る。

[0110] ここで、第１工程における「イソシアネート基が過剰になる量」とは、イソシアヌレート化反応の場合と、アロファネート化反応の場合で異なり、イソシアヌレート化反応の場合、イソシアネート基と水酸基とのモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で１００～２０００になるように仕込むことが好ましく、Ｒ＝２００～２０００になるように仕込むことがさらに好ましい。アロファネート化反応の場合、イソシアネート基と水酸基とのモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で５～７５になるように仕込むことが好ましく、Ｒ＝５～５０になるように仕込むことがさらに好ましい。下限未満の場合には、目的物よりも分子量の高いポリイソシアネート組成物の生成量が多くなり、粘度の上昇を招く恐れがある。上限を超える場合には、粘度の上昇及び製品収率が下がり、生産性の低下を招く恐れがある。

[0111] 第１工程で用いる有機ジイソシアネートモノマーは、特に限定するものではないが、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0112] ＜脂肪族ジイソシアネート＞

脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、２－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、リ

ジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等を挙げることができ、これらの混合物も使用することができる。

[0113] ＜脂環族ジイソシアネート＞

脂環族ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等を挙げることができ、これらの混合物も使用することができる。

[0114] ＜芳香族ジイソシアネート＞

芳香族ジイソシアネートの具体例としては、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、２－ニトロジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、２，２’－ジフェニルプロパン－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルプロパンジイソシアネート、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、ナフチレン－１，４－ジイソシアネート、ナフチレン－１，５－ジイソシアネート、３，３’－ジメトキシジフェニル－４，４’－ジイソシアネート等を挙げることができ、これらの混合物も使用することができる。

[0115] ＜芳香脂肪族ジイソシアネート＞

芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、１，３－又は１，４－キシリレンジイソシアネート、１，３－又は１，４－ビス（１－イソシアナト－１－メチルエチル）ベンゼン、ω，ω’－ジイソシアナト－１，４－ジエチルベンゼン等を挙げることができ、これらの混合物も使用することができる。

[0116] 本発明においては、塗料としての使用範囲を限定しないという観点から、経時での着色の少ない脂肪族や脂環族系イソシアネートを用いることが好ましく、また反応により得られる反応生成物のハンドリングの観点から、脂肪族イソシアネートを用いることが更に好ましい。

[0117] 第１工程で用いる水酸基含有化合物としては、特に限定するものではないが、一分子中に水酸基を１つ以上含有する化合物を挙げることができる。このような水酸基含有化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｎ－ペンタノール、２－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール、２－ヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、ｎ－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノール、ｎ－トリデカノール、２－トリデカノール、２－オクチルドデカノール、ペンタデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール等のモノアルコール、Ｃ２～Ｃ１８のアルカンジオール等が挙げられる。

[0118] 反応に用いる触媒は、実施する反応に応じて、公知の触媒から適宜選択して用いることができる。例えばイソシアヌレート化触媒としては４級アンモニウム塩等を用いることができ、アロファネート化触媒としては、例えばカルボン酸金属塩等の塩基性触媒等を用いることができる。

[0119] ４級アンモニウム塩は、例えば市販品として２－ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム・オクチル酸塩（ＤＡＢＣＯ　ＴＭＲ、三共エアープロダクツ社製）や、テトラメチルアンモニウム・酢酸塩、テトラブチルチルアンモニウム・酢酸塩等が挙げられる。

[0120] カルボン酸金属塩としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ウンデシル酸、カプリン酸、オクチル酸、ミリスチル酸等のカルボン酸の亜鉛塩、スズ塩、ジルコニウム塩等を挙げることができる。

[0121] 第１工程反応は、反応に影響を与えない各種有機溶媒中で行うこともでき、有機溶媒の例としては、例えば脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、ケ

トン類、エステル類、グリコールエーテルエステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、極性非プロトン溶媒等が挙げられる。

[0122] 脂肪族炭化水素類としては、例えばｎ－ヘキサン、オクタン等が挙げられる。

[0123] 脂環族炭化水素類としては、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0124] ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0125] エステル類としては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等が挙げられる。

[0126] グリコールエーテルエステル類としては、例えばエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート等が挙げられる。

[0127] エーテル類としては、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

[0128] ハロゲン化炭化水素類としては例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタン等が挙げられる。

[0129] 極性非プロトン溶媒としては、例えばＮ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミド等が挙げられる。

[0130] これらの溶媒は単独で、または２種以上組み合わせて用いることができる。

[0131] 反応で使用した有機溶媒は、第４工程における遊離の有機ジイソシアネートの除去時に同時に除去される。

[0132] 第２工程における反応停止剤としては、触媒の活性を失活させる作用があるものであり、具体的には、リン酸、塩酸等の無機酸、スルホン酸基、スル

ファミン酸基等を有する有機酸およびこれらのエステル類、アシルハライド等公知の化合物が使用される。これらの反応停止剤は、単独または２種以上を併用することができる。尚、添加時期は、反応終了後、速やかな添加が好ましい。

[0133] また、反応停止剤の添加量は、反応停止剤や使用した触媒の種類によって異なるが、触媒の０．５～１０当量となるのが好ましく、０．８～５．０当量が特に好ましい。反応停止剤が少ない場合には、得られるポリイソシアネート組成物の貯蔵安定性が低下しやすく、多すぎる場合は変性ポリイソシアネートが着色する場合がある。

[0134] 第３工程において添加する、ＢＨＴを除く立体障害フェノール構造を有する化合物としては、例えば、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル、３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレン等が挙げられる。また、ＩＲＧＡＮＯＸの商品名（ＢＡＳＦ社製）で入手できるものや、アデカスタブの商品名（Ａｄｅｋａ社製）で入手できる立体障害フェノール構造を有する化合物も含まれる。

[0135] 本発明において、ＢＨＴを除く立体障害フェノール構造を有する化合物を、変性有機ポリイソシアネート生成後に添加するとは、この第３工程を意味し、第２工程で反応を停止させた後に添加することである。

[0136] 第４工程の精製工程では、反応混合物中に存在している遊離の未反応の有機ジイソシアネートモノマーを、例えば、１０～１００Ｐａの高真空下、１２０～１５０℃で薄膜蒸留による除去法や有機溶剤による抽出法により、残留含有率を１．０質量％以下にする。尚、有機ジイソシアネートモノマーの残留含有率が上限値を超える場合は、臭気の発生や貯蔵安定性の低下を招く

恐れがある。

[0137] 精製して得られた変性有機ポリイソシアネートは、ポットライフの延長や二液型塗料組成物の一液化を目的として、公知のブロック剤を用いてブロックイソシアネートとすることも可能である。これにより、ブロック化されたポリイソシアネートは、常温時は不活性であるが、加熱することでブロック剤が解離し、再びイソシアネート基が活性化することで、活性水素基と反応する潜在的な機能を付加することができる。

[0138] ブロック剤としては、活性水素基を分子内に１個有する化合物であり、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。

[0139] また、一連の反応で得られた変性有機ポリイソシアネートは、ポリオールを配合することによって、二液型塗料組成物とすることができる。

[0140] ここで、二液型塗料組成物に使用されるポリオールとしては、特に限定されるものではないが、イソシアネート基との反応基として活性水素基を含有する化合物であり、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコーンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、フッ素系ポリオール等を挙げることができる。これらのポリオールの具体例としては、前記した各種ポリオールを挙げることができる。また、２種類以上のポリオールのエステル交換物、及びポリイソシアネートとウレタン化反応した水酸基末端プレポリマー等が好適に用いられ、これらは１種類又は２種類以上の混合物として使用することもできる。

[0141] また、ポリオールは、１分子中の活性水素基数（平均官能基数）が１．９～６．０であることが好ましい。活性水素基数が下限値未満の場合には、塗膜物性が低下する恐れがある。また、上限値を超える場合には、密着性が低下する恐れがある。

[0142] また、ポリオールの数平均分子量は、７５０～５００００の範囲にあるこ

とが好ましい。下限値未満の場合には、密着性低下の恐れがあり、上限値を超えると低極性有機溶剤に対する溶解性の低下や密着性低下を招く恐れがある。

[0143] また、二液型塗料組成物のポリイソシアネート組成物と、ポリオールとの配合割合は、特に限定するものではないが、イソシアネート組成物中のイソシアネート基とポリオール中の水酸基のモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で０．５～２．５となるように配合することが好ましい。下限値未満の場合には水酸基が過剰になり、密着性の低下を招く恐れがある。また、架橋密度が低下し耐久性の低下や塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。上限値を超える場合にはイソシアネート基が過剰になり、空気中の水分と反応し、塗膜の膨れやこれに伴う密着性の低下を生じる恐れがある。

[0144] また、希釈溶剤として使用する有機溶剤としては、アセトン、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類等からなる群から、目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0145] また、二液型塗料組成物は、ポットライフ、硬化条件、及び作業条件等を考慮し、適宜に公知のウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩を選択して用いる。これらの触媒は、単独または２種以上併用することができる。

[0146] また、二液型塗料組成物の硬化条件としては、特に限定されるものではないが、硬化温度が－５～１２０℃、湿度が１０～９５％ＲＨ、養生時間が０．５～１６８時間であることが好ましい。

[0147] 本発明によって得られた二液型塗料組成物は、スプレー、刷毛、浸漬、コ

ーター等の公知の方法により被着体の表面上に塗布され、塗膜を形成する。

[0148] ここで、被着体は特に限定されるものではなく、ステンレス、リン酸処理鋼、亜鉛鋼、鉄、銅、アルミニウム、真鍮、ガラス、スレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート－ＡＢＳ樹脂、６－ナイロン樹脂、６，６－ナイロン樹脂、ＭＸＤ６ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ＮＢＲ樹脂、クロロプレン樹脂、ＳＢＲ樹脂、ＳＥＢＳ樹脂などの素材で成形された被着体、コロナ放電処理やその他表面処理を施されたポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、または前記被着体表面にプライマー層などの中間層が形成された被着体を用いることができる。

[0149] 被着体表層に形成される塗膜の膜厚は、リコート性や耐久性に優れるため、被着体に少なくとも１０μｍの膜厚を形成すれば良い。膜厚が１０μｍ未満である場合には耐久性が低下し、衝撃により塗膜の破れ等を生じる恐れがある。

[0150] 第二の課題を解決する色安定性が改善された変性ポリイソシアネートの製造方法は、第一の課題を解決するポリイソシアネート組成物を得る際にも適用可能である。

実施例

[0151] 以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例における％表記は、特に断りのない限り質量基準である。

[0152] ［実施形態１］

＜ポリイソシアネート組成物の合成＞

＜実施例１＞

攪拌機、温度計、冷却管、および窒素ガス導入管を備えた容量１リットルの四つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート（東ソー社製、ＮＣＯ含量：４９．９質量%、以下ＨＤＩという）９８４．５ｇ、及びｎ－オクタノール１４．５ｇを仕込み、これらを撹拌しながら６０℃に加熱し、１時間ウレタン化反応を行った。その後この反応液中にイソシアヌレート化触媒であるトリメチルオクチルアンモニウムメチル炭酸塩（２－エチルヘキサノール１０%希釈、広栄化学社製）１ｇを使用し、６０℃にて所定の反応転化率に達するまで反応させた後、反応停止剤である酸性リン酸エステル（ＪＰ－５０８、城北化学工業社製）０．１７ｇを添加し、６０℃で１時間停止反応を行った。ここで反応生成物から、薄膜蒸留（条件：１４０℃，０．０４ｋＰａ）により過剰のＨＤＩを除去し、ＮＣＯ含量２１．７質量%、粘度（２５℃）１６６０ｍＰａ・ｓ、遊離のＨＤＩ含量０．２質量%の変性ポリイソシアネートＰ－１を４００ｇ得た。

[0153] ＜反応液の不溶解物評価＞

触媒投入時に反応液中に不溶解物発生の有無を目視で確認した。

析出なし：○

析出あり：×。

[0154] ＜触媒投入時の発熱温度の評価＞

使用した全触媒量中の０．１ｍｍｏｌを初期触媒として加えた時点での発熱温度の評価を実施。触媒を加える直前と加えた直後の温度差を測定した。なお、上記反応液の不溶解物評価において、不溶解物の析出が認められたものについては触媒の反応効率低下のため、発熱温度の測定ができないことから評価は未実施。

１．０℃未満：○

１．０～４．９℃：△

５．０℃以上：×。

[0155] ＜貯蔵安定性評価＞

得られたポリイソシアネートを１７０℃の条件で９時間保管し、保管開始

前後の粘度を測定し、増粘倍率としての評価を実施。なお、上記反応液の不溶解物評価において、不溶解物の析出が認められたものについては合成段階で不合格とみなし、評価は未実施。

増粘倍率１２５％未満：○

増粘倍率１２５％以上：×。

[0156] ＜塗膜光沢値及び塗膜硬度の測定＞

得られたポリイソシアネート組成物とポリオールをＲ（イソシアネート基／水酸基のモル比）＝１になるように配合し、更に顔料として酸化チタンを固形分に対し４０％になるように加え（商品名：ＣＲ－９０、結晶構造：ルチル型、石原産業社製）、及び有機溶剤で固形分が５０％になるように配合し、二液型塗料組成物（Ｓ－１～Ｓ－１４）を調製した（配合量の単位はｇ）。ここで、ポリオールには、アクリルポリオール（商品名：アクリディックＡ－８０１、水酸基価：５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分：５０％、ＤＩＣ社製）を使用し、有機溶剤には、酢酸ブチルを使用し調製した。調製した二液型塗料組成物を、それぞれメチルエチルケトンで脱脂した鋼板（ＪＩＳ　Ｇ３１４１、商品名：ＳＰＣＣ－ＳＢ、処理方法：ＰＦ－１０７７、パルテック社製）アプリケーターを用い、任意の膜厚になるように塗布した。その後、温度６０℃の乾燥機中で１時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生し、コーティング塗膜を得た。

[0157] ＜塗膜光沢値評価方法＞

ＪＩＳ　Ｚ８７４１に準じて、ヘイズ－グロスリフレクトメーターで６０°における光沢度を測定した。

[0158] ＜塗膜硬度評価方法＞

ＪＩＳ　Ｋ５６００に準じ、鉛筆法にて塗膜硬度を測定した。

[0159]

[表1]

実験No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
イソシアネート(g)	HDI	985.5	995.0	991.8	991.9	986.5
水酸基含有化合物(g)	n-オクタノール	15	5			
	1,3-ブタンジオール			8		
	2-ブタノール				8	
	2-エチルヘキサノール					15
	1,3-プロパンジオール					
	ジエチレングリコール					
	1,4-ブタンジオール					
	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール					
LogP値		2.6	2.6	0.6	1.4	2.6
触媒	アニオン種	a1	a1	a1	a1	a1
	カチオン種	c1	c2	c2	c2	c2
	添加量(g)	1.00	1.20	1.20	1.20	1.20
停止剤(g)	リン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
反応液の不溶解物		○	○	○	○	○
触媒投入直後の発熱		0.9	0.4	0.9	4.8	0.9
発熱合否評価		○	○	○	△	○
停止ポイント	停止屈折率	1.4531	1.4535	1.4529	1.4526	1.4525
サンプル性状	イソシアネート含有量(%)	21.7	21.9	22.0	22.1	21.8
	粘度(mPa・s at25℃)	1660	2970	1760	2400	1510
貯蔵安定性	貯蔵安定性(増粘倍率%)	121.9	118.9	119.3	120.4	121.3
		○	○	○	○	○
塗膜物性	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB
	光沢値	90.3	89.7	89.5	89.4	89.4

[0160]

[表2]

	実験No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
イソシアネート(g)	HDI	995.0	995.0	995.0	995.0	995.0	995.0	995.0	995.0
水酸基含有化合物(g)	n-オクタノール								
	1,3-ブタンジオール	5	5	5	5	5	5	5	5
	2-ブタノール								
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール								
	2-エチルヘキサノール								
	1,3-プロパンジオール								
	ジエチレングリコール								
	1,4-ブタンジオール								
	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール								
LogP値		-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4	-0.4
触媒	アニオン種	a 1	a 2	a 2	a 2	a 2	a 3	a 3	a 3
	カチオン種	c 3	c 3	c 4	c 5	c 2	c 3	c 4	c 5
	添加量(g)	1.00	1.00	1.00	1.20	1.50	1.20	1.20	1.50
停止剤(g)	リン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.29	0.32	0.25	0.25	0.23	0.24	0.20	0.22
反応液の不溶解物		×	×	×	×	○	×	×	×
触媒投入直後の発熱		—	—	—	—	6.2	—	—	—
発熱合否評価		—	—	—	—	×	—	—	—
停止ポイント	停止屈折率					1.4525			
サンプル性状	イソシアネート含有量(%)	—	—	—	—	21.8	—	—	—
	粘度(mPa・s at25℃)	—	—	—	—	2900	—	—	—
貯蔵安定性	増粘倍率(%)	—	—	—	—	131.1	—	—	—
	合否	—	—	—	—	×	—	—	—
塗膜物性	鉛筆硬度	—	—	—	—	HB	—	—	—
	光沢値	—	—	—	—	88.9	—	—	—

[0161]

[表3]

	実験No.	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
イソシアネート(g)	HDI	995.0	995.0	995.8	994.1	995.0	995.0	995.0
水酸基含有化合物(g)	n-オクタノール							
	1,3-ブタンジオール	5	5					5
	2-ブタノール							
	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール							
	2-エチルヘキサノール							
	1,3-プロパンジオール			4				
	ジエチレングリコール				6			
	1,4-ブタンジオール					5		
	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール						6	
LogP値		-0.4	-0.4	-0.7	-1.0	-0.2	0.4	-0.4
触媒	アニオン種	a 3	a 3	a 1	a 1	a 1	a 1	a 1
	カチオン種	c 1	c 2	c 2	c 2	c 2	c 2	c 1
	添加量(g)	1.50	1.80	1.20	1.20	1.20	1.20	1.00
停止剤(g)	リン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.21	0.21	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
反応液の不溶解物		○	○	○	○	○	○	○
触媒投入直後の発熱		6.5	6.5	10.4	10.5	6.8	8.6	6.2
発熱合否評価		×	×	×	×	×	×	×
停止ポイント	停止屈折率	1.4525	1.4525	1.4527	1.4527	1.4536	1.4529	1.4525
サンプル性状	イソシアネート含有量(%)	21.8	21.7	22.0	22.1	22.0	22.0	21.8
	粘度(mPa・s at25℃)	3090	3130	2710	2390	2970	2640	3090
貯蔵安定性	増粘倍率(%)	130.6	131.9	121.9	121.4	120.0	120.0	119.6
	合否	×	×	○	○	○	○	○
塗膜物性	鉛筆硬度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	光沢値	89.1	89.2	89.1	89.2	89.3	89.1	87.9

[0162] 表１～３におけるアニオン種、カチオン種は、以下の通り。

・ａ１：メチル炭酸

・ａ２：酢酸

・ａ３：ｎ－オクチル酸

・ｃ１：オクチルトリメチルアンモニウム

・ｃ２：ドデシルトリメチルアンモニウム

・ｃ３：テトラメチルアンモニウム

・ｃ４：メチルトリエチルアンモニウム

・ｃ５：ベンジルトリメチルアンモニウム。

[0163] ＜実施例２～５、比較例１～１５＞

表１～表３に示す条件で、実施例１と同様な手順にて合成を実施し、評価を行った。各実施例においては、ポリイソシアネートを得る反応段階において不溶解物を発生させることなく、かつ貯蔵安定性が良好で、そのポリイソシアネートから得られる塗膜の硬度や光沢値も良好である。

[0164] ［実施形態２］

＜ポリイソシアネート組成物の合成＞

＜実施例６＞

攪拌機、温度計、冷却管、および窒素ガス導入管を備えた容量１リットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩ９８５ｇ、及びｎ－オクタノール（三洋化成工業社製）１５ｇを仕込み、これらを撹拌しながら６０℃に加熱し、１時間ウレタン化反応を行った。その後、この反応液中にイソシアヌレート化触媒であるトリメチルオクチルアンモニウムメチル炭酸塩（２－エチルヘキサノール１０％希釈、広栄化学社製）１ｇを使用し、６０℃にて所定の反応転化率に達するまで反応させた後、反応停止剤である酸性リン酸エステル（ＪＰ－５０８、城北化学工業社製）０．１７ｇを添加し、６０℃で１時間停止反応を行った。ここで、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン（ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０、ＢＡＳＦ社製）を０．１ｇ添加し、６０℃で１時間撹拌混合

した。その後、反応生成物から、薄膜蒸留（条件：１４０℃，０．０４ｋＰａ）により過剰のＨＤＩを除去し、変性有機ポリイソシアネートＰ－１を４００ｇ得た。

[0165] ＜実施例７、８、比較例１６＞

表４に示す条件で合成を行い，実施例１と同様な手順にて各変性ポリイソシアネートＰ－２、Ｐ－３、Ｐ－４を得た。

[0166] ＜比較例１７＞

攪拌機、温度計、冷却管、および窒素ガス導入管を備えた容量１リットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩ（ＮＣＯ含量：４９．９質量％、東ソー社製）９８５ｇ、及びｎ－オクタノール（三洋化成工業社製）１５ｇ、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン（ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０、ＢＡＳＦ社製）０．１ｇを仕込み、これらを撹拌しながら６０℃に加熱し、１時間ウレタン化反応を行った。その後、この反応液中にイソシアヌレート化触媒であるトリメチルオクチルアンモニウムメチル炭酸塩（２－エチルヘキサノール１０％希釈、広栄化学社製）１ｇを使用し、６０℃にて所定の反応転化率に達するまで反応させた後、反応停止剤である酸性リン酸エステル（ＪＰ－５０８、城北化学工業社製）０．１７ｇを添加し、６０℃で１時間停止反応を行った。その後、反応生成物から、薄膜蒸留（条件：１４０℃，０．０４ｋＰａ）により過剰のＨＤＩを除去し、変性有機ポリイソシアネートＰ－５を４００ｇ得た。

[0167] ＜比較例１８～２０＞

表４に示す条件で合成を行い，比較例２と同様な手順にて各変性ポリイソシアネートＰ－６、Ｐ－７、Ｐ－８を得た。

[0168]

[表4]

		実施例6	実施例7	実施例8	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
	変性有機ポリイソシアネート	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
イソシアネート(g)	HDI	985	985	985	985	985	985	985	985
変性剤(g)	n-オクタノール	15	15	15	15	15	15	15	15
触媒(g)	触媒-1	1	1	1	1	1	1	1	1
停止剤(g)	酸性リン酸エステル	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
立体障害フェノール構造を有する化合物(g)	PHA-1	0.1				0.1			
	PHA-2		0.1				0.1		
	PHA-3			0.1				0.1	
	PHA-4				0.1				0.1
立体障害フェノール構造を有する化合物添加タイミング		後	後	後	後	前	前	前	前
色数(APHA No.)	溶剤希釈前	20	20	20	20	20	20	20	20
	MEK希釈後(初期)	10	10	10	10	10	10	10	10
	MEK希釈後(50℃×3ヶ月後)	15	15	10	30	30	35	30	30

[0169] 表４で使用した原料は以下の通り。

・酸性リン酸エステル：リン酸ジ－２－エチルヘキシル （ＪＰ－５０８、城北化学工業社製）

・触媒－１：トリメチルオクチルアンモニウムメチル炭酸塩（広栄化学社製）

・ＰＨＡ－１：テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン （ＩＲＧＡＮＯＸ １０１０、ＢＡＳＦ社製）

・ＰＨＡ－２：３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル （ＩＲＧＡＮＯＸ １０７６、ＢＡＳＦ社製）

・ＰＨＡ－３：３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル （ＩＲＧＡＮＯＸ １１３５、ＢＡＳＦ社製）

・ＰＨＡ－４：２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール （Ｈ－ＢＨＴ、本州化学工業社製）。

[0170] なお、表４における立体障害フェノール構造を有する化合物の添加のタイミングは、変性有機ポリイソシアネート生成後に酸化防止剤を添加したものを「後」、生成前に添加したものを「前」と表記した。

[0171] ＜色数評価＞

色数の評価は、ＪＩＳ Ｋ ００７１－１に示されるハーゼン単位色数（白金－コバルトスケール）の方法を使用した。

[0172] ＜溶剤希釈安定性＞

＜初期値＞

それぞれ得られた変性有機ポリイソシアネートＰ－１～Ｐ－８をメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に固形分２０％になるよう希釈し、その色数を測定した。

[0173] ＜５０℃×３ヶ月後＞

変性有機ポリイソシアネートＰ－１～Ｐ－８を、ＭＥＫに固形分２０％に

希釈したものを、５０℃で３ヶ月保管した後、その色数を測定した。

[0174] 各実施例においては、変性有機ポリイソシアネートＰ－１～Ｐ－３をＭＥＫに希釈したものを、５０℃で３ヶ月保管した後の色数にも、大きな変化がみられなかった。

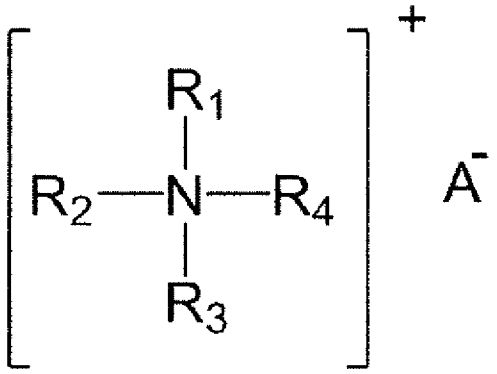
[0175] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることはいわゆる当業者にとって明らかである。

[0176] なお、２０１６年１０月２５日に出願された日本特許出願２０１６－２０８８３７号、２０１７年０１月２５日に出願された日本特許出願２０１７－０１０８９０号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] ヘキサメチレンジイソシアネートと、水・オクタノール分配係数が０．５以上の水酸基含有化合物との反応生成物、及び式１で示される４級アンモニウム塩とを含むイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物。

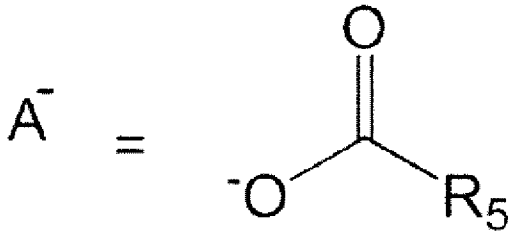
[化1]



（式１）

（式１中、R_1～R_4は各々独立して炭素数１～１８のアルキル基を表し、R_1～R_4のうちいずれか一つ以上が炭素数８以上を有し、且つR_1～R_4の合計炭素数が１１以上である。A^-は式２で示される炭酸エステルを表す。）

[化2]



（式２）

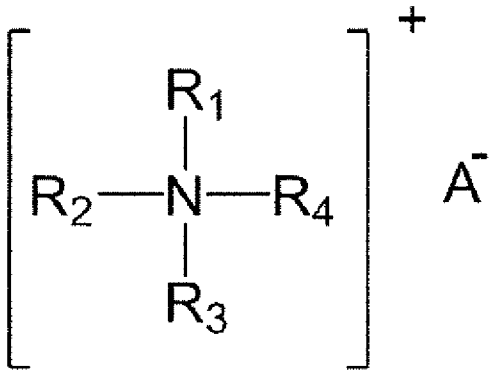
（式２中、R_5はアルキル基を表す。）

[請求項2] 式２で示される炭酸エステルがメチル炭酸であることを特徴とする請求項１に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物

。

[請求項3] ヘキサメチレンジイソシアネートと水・オクタノール分配係数が０．５以上の水酸基含有化合物とを、式１で示される４級アンモニウム塩の存在下、反応させて得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

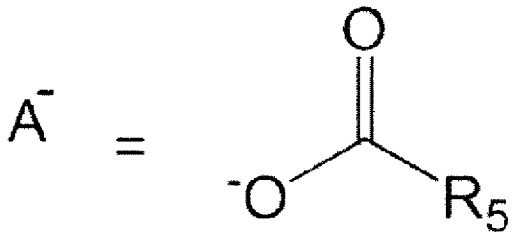
[化3]



（式１）

（式１中、R_1～R_4は各々独立して炭素数１～１８のアルキル基を表し、R_1～R_4のうちいずれか一つ以上が炭素数８以上を有し、且つR_1～R_4の合計炭素数が１１以上である。A^-は式２で示される炭酸エステルを表す。）

[化4]



（式２）

（式２中、R_5はアルキル基を表す。）

[請求項4] 式２で示される炭酸エステルがメチル炭酸であることを特徴とする請求項３に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物

の製造方法。

[請求項5] 請求項１又は２に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物とポリオールとを含む二液型塗料組成物。

[請求項6] 請求項５に記載の二液型塗料組成物から得られる塗膜。

[請求項7] 請求項５に記載の二液型塗料組成物から得られるコーティング物。

[請求項8] 有機ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート化、又はアロファネート化する変性有機ポリイソシアネートの製造方法において、変性有機ポリイソシアネートの生成後に、立体障害フェノール構造を有する化合物（但し、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを除く）を添加することを特徴とする、変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[請求項9] 立体障害フェノール構造を有する化合物が、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル、３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレンから選ばれる、少なくとも一種であることを特徴とする、請求項８に記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[請求項10] 変性有機ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートの変性体であることを特徴とする、請求項８又は９に記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[請求項11] 変性有機ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項８乃至１０のいずれかに記載の変性有機ポリイソシアネートの製造方法。

[請求項12] 請求項３又は４に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法において、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の生成後に、立体障害フェノール構造を有する化合物（但し、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールを除く）を添加することを特徴とする、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[請求項13] 立体障害フェノール構造を有する化合物が、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン酸オクタデシル、３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレンから選ばれる、少なくとも一種であることを特徴とする、請求項１２に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[請求項14] 請求項８乃至１３のいずれかの製造方法で得られた変性有機ポリイソシアネートと、ポリオールとを含む二液型塗料組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項１４に記載の製造方法で得られた二液型塗料組成物から得られる塗膜の製造方法。

[請求項16] 請求項１４に記載の製造方法で得られた二液型塗料組成物から得られるコーティング物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G18/09(2006.01)i, C08G18/18(2006.01)i, C08G18/28(2006.01)i, C08G18/73(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G18/09, C08G18/18, C08G18/28, C08G18/73, C09D7/40, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/093107 A1 (TOSOH CORP.) 25 June 2015, claims 1-9, paragraph [0074], examples 6-8, 17-19, tables 1,	1-8, 10-12, 14-16
Y	3 & JP 2015-117330 A & CN 105829375 A & TW 201524601	1-7, 12-16
A	A	9
X	JP 2016-8300 A (TOSOH CORP.) 18 January 2016, claim 1,	1-7
Y	paragraph [0017], example 2, comparative examples 7-9,	1-7, 12-16
A	tables 1, 2 (Family: none)	8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 January 2018 (09.01.2018)	23 January 2018 (23.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-530944 A (BASF AG.) 20 November 2014, claims 1-4, 8-9, 12-15, paragraphs [0011], [0031], [0034], [0089]-[0095], [0192], [0199], examples 5-7, comparative examples 5-7 & WO 2013/060614 A1 & CN 104024296 A	8-11, 14-16 1-7, 12-16
X Y	US 2013/0109806 A1 (SCHAEFER, Harald) 02 May 2013, claims 1-4, 8-9, 12-15, paragraphs [0013], [0040]-[0042], [0048]-[0049], [0123]-[0129], [0229], [0239], examples 5-7, comparative examples 5-7 (Family: none)	8-11, 14-16 1-7, 12-16
A	JP 2016-69497 A (TOSOH CORP.) 09 May 2016, claims, paragraph [0017], examples (Family: none)	1-16
A	JP 2016-56242 A (TOSOH CORP.) 21 April 2016, claims, examples (Family: none)	1-16
A	JP 2016-44264 A (TOSOH CORP.) 04 April 2016, claims, examples (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３７９６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/09(2006.01)i, C08G18/18(2006.01)i, C08G18/28(2006.01)i, C08G18/73(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D175/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/09, C08G18/18, C08G18/28, C08G18/73, C09D7/40, C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2015/093107 A1 (東ソー株式会社) 2015.06.25, 請求項1-9, [0074], 実施例6-8, 17-19, 表1, 3 & JP 2015-117330 A & CN 105829375 A & TW 201524601 A	1-8, 10-12, 14-16
Y		1-7, 12-16
A		9
X	JP 2016-8300 A (東ソー株式会社) 2016.01.18, 請求項1, [0017], 実施例2, 比較例7-9, 表1, 2 (ファミリーなし)	1-7
Y		1-7, 12-16
A		8-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０１．２０１８	２３．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５８１２
今井　督
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2014-530944 A（ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア）2014.11.20，請求項 1-4,8-9,12-15,[0011],[0031],[0034],[0089]-[0095],[0192],[0199],実施例 5-7，比較例 5-7 & WO 2013/060614 A1 & CN 104024296 A	8-11,14-16 1-7,12-16
X Y	US 2013/0109806 A1 (SCHAEFER Harald) 2013.05.02, 1-4,8-9,12-15,[0013],[0040]-[0042],[0048]-[0049],[0123]-[0129],[0229],[0239],実施例 5-7，比較例 5-7（ファミリーなし）	8-11,14-16 1-7,12-16
A	JP 2016-69497 A（東ソー株式会社）2016.05.09，特許請求の範囲,[0017],実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2016-56242 A（東ソー株式会社）2016.04.21，特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2016-44264 A（東ソー株式会社）2016.04.04，特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-16