(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112752811 A
(43)申请公布日 2021.05.04

(21)申请号 201980062468.4

(22)申请日 2019.10.31

(30)优先权数据
2018-204971 2018.10.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/042721 2019.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/090955 JA 2020.05.07

(71)申请人 旭化成株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 田中瑛子 东孝一郎

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C09D 175/04(2006.01)
C08G 18/80(2006.01)

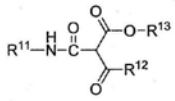
权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

涂膜

(57)摘要

本发明提供一种涂膜,其为在涂膜中具有下述通式(1)(式中,R^{11}为多异氰酸酯的脱去1个异氰酸酯基而得的残基,R^{12}为碳原子数2以上且12以下的烷基或烷氧基等,R^{13}为多元醇的脱去1个羟基而得的残基。)所示结构的涂膜,前述涂膜的柯尼希硬度为20以上,在前述涂膜的拉伸试验的SS曲线测定中,具有弹性变形区域和塑性变形区域,在前述SS曲线测定中,前述弹性变形区域与前述塑性变形区域的拐点应力为5MPa以上。



(1)

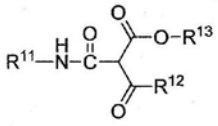
CN 112752811 A

1.一种涂膜,其为具有下述通式(1)所示结构的涂膜,

所述涂膜的柯尼希硬度为20以上,

在所述涂膜的拉伸试验的SS曲线测定中,具有弹性变形区域和塑性变形区域,

在所述SS曲线测定中,所述弹性变形区域与所述塑性变形区域的拐点应力为5MPa以上,



(1)

通式(1)中,R^{11}为异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯和脲基甲酸酯型多异氰酸酯中任一种多异氰酸酯的脱去1个异氰酸酯基而得的残基;R^{12}为碳原子数2以上且12以下的烷基或烷氧基、碳原子数6以上且12以下的芳氧基、或者下述通式(2)所示的基团;R^{13}为多元醇的脱去1个羟基而得的残基,

$$*\text{-}O\text{-}(Y^{21}\text{-}O)_{n21}\text{-}R^{21} \quad (2)$$

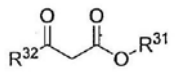
通式(2)中,n21为2以上且12以下的整数;Y^{21}为亚乙基或亚丙基;R^{21}为碳原子数1以上且9以下的烷基,并且,星号表示连接点。

2.根据权利要求1所述的涂膜,其中,所述拐点应力为20MPa以上。

3.根据权利要求1或2所述的涂膜,其中,所述涂膜是使包含封端多异氰酸酯成分和多元醇的涂料组合物发生固化而成的,

在所述涂料组合物中,所述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于所述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且2.0以下,

所述封端多异氰酸酯成分包含由多异氰酸酯和下述通式(3)所示的化合物得到的封端多异氰酸酯,



(3)

通式(3)中,R^{31}为烷基;R^{32}为羟基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷基、任选包含选自由羟基和烷基组成的组中的1种以上取代基的氨基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷氧基、或者任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳氧基,其中,所述氨基的两个所述取代基任选相互连结而形成环。

4.根据权利要求3所述的涂膜,其中,所述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于所述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且1.0以下。

5.根据权利要求3或4所述的涂膜,其中,所述R^{31}为仲烷基或叔烷基。

6.根据权利要求3或4所述的涂膜,其中,所述R^{31}为叔烷基。

7.根据权利要求3～6中任一项所述的涂膜,其中,所述R^{32}为仲烷氧基或叔烷氧基。

8.根据权利要求3～6中任一项所述的涂膜,其中,所述R^{32}为叔烷氧基。

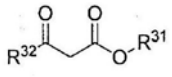
9.一种涂膜的制造方法,其包括:

涂布包含封端多异氰酸酯成分和多元醇的涂料组合物,并以100～200℃干燥10～60分钟或者以70～90℃干燥1～14天的工序,

所述涂料组合物中,所述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于所述多元醇的羟基

的摩尔比为0.4以上且2.0以下，

所述封端多异氰酸酯成分是由异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯或脲基甲酸酯型多异氰酸酯与下述通式(3)所示的化合物得到的封端多异氰酸酯，


(3)

通式(3)中，R^{31}为烷基；R^{32}为羟基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷基、任选包含选自由羟基和烷基组成的组中的1种以上取代基的氨基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳基、任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷氧基、或者任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳氧基，其中，所述氨基的两个所述取代基任选相互连结而形成环。

10.根据权利要求9所述的涂膜的制造方法，其中，所述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于所述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且1.0以下。

涂膜

技术领域

[0001] 本发明涉及涂膜。

背景技术

[0002] 以往，聚氨酯树脂涂料具有非常优异的耐磨耗性、耐化学品性、耐污染性。并且，使用由脂肪族或脂环族二异氰酸酯衍生的多异氰酸酯得到的聚氨酯树脂涂料还存在耐候性优异、其需求增加的倾向。

[0003] 一般而言，聚氨酯树脂涂料为双组分性，因此，其使用极其不便。即，通常的聚氨酯树脂涂料包含多元醇和多异氰酸酯这两种成分，需要分别贮藏并在涂装时加以混合。此外，现状是：一旦进行混合，则涂料在短时间内发生凝胶化而无法使用。这在汽车或弱电涂装之类的进行生产线涂装的领域中，极难进行自动涂装。此外，异氰酸酯容易与水发生反应，因此，无法在电镀涂料之类的水系涂料中使用。进而，由于在作业结束时需要充分进行涂装机和涂装槽的清洗等，因此，作业效率显著降低。

[0004] 一直以来，为了改善上述缺点，提出了使用将活性的异氰酸酯基全部用封端剂封闭的封端多异氰酸酯。该封端多异氰酸酯在常温下不与多元醇反应，但通过加热而导致封端剂解离，活性的异氰酸酯基再生，并与多元醇反应而发生交联反应，因此，能够改善上述缺点。研究了多种封端剂，例如，可列举出苯酚、甲乙酮肟等作为代表的封端剂。

[0005] 此外，一直以来，出于使涂膜外观(平滑性)良好的目的，已知向涂料组合物中配混将乙酰乙酸酯、丙二酸二酯等活性亚甲基化合物用作封端剂的封端多异氰酸酯的方法(例如参照专利文献1、2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2014-070151号公报

[0009] 专利文献2：国际公开第2013/151143号

[0010] 专利文献3：日本特开昭57-034107号公报

[0011] 专利文献4：日本特开昭61-275311号公报

[0012] 专利文献5：日本特开平1-261409号公报

[0013] 专利文献6：日本特开平3-006273号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 然而，在解离型的封端多异氰酸酯的情况下，有时解离出的低分子量封端剂成分残留在涂膜中而使涂膜物性降低，因挥发行为而引起涂膜外观的降低。

[0016] 另一方面，专利文献1、2中记载的活性亚甲基系封端多异氰酸酯的情况下，在所得涂膜的硬度、耐溶剂性、耐划伤性的方面存在改良的余地。

[0017] 本发明是鉴于上述情况而进行的，其提供使单组分型的涂料组合物发生固化而成

的涂膜，该涂膜既良好地保持外观，且耐溶剂性也优异，使涂膜层叠于塑料薄膜时的该塑料薄膜的尺寸稳定性良好。

[0018] 用于解决问题的方案

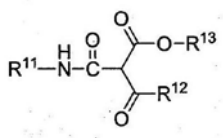
[0019] 即，本发明包括以下的方案。

[0020] [1]一种涂膜，其为具有下述通式(1)所示结构的涂膜，

[0021] 前述涂膜的柯尼希硬度为20以上，

[0022] 在前述涂膜的拉伸试验的SS曲线测定中，具有弹性变形区域和塑性变形区域，

[0023] 在前述SS曲线测定中，前述弹性变形区域与前述塑性变形区域的拐点应力为5MPa以上。

[0024] 

(1)

[0025] (通式(1)中，R^{11}为异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯和脲基甲酸酯型多异氰酸酯中任一种多异氰酸酯的脱去1个异氰酸酯基而得的残基；R^{12}为碳原子数2以上且12以下的烷基或烷氧基、碳原子数6以上且12以下的芳氧基、或者下述通式(2)所示的基团；R^{13}为多元醇的脱去1个羟基而得的残基。)

[0026] $*\text{-}O\text{-}(Y^{21}\text{-}O)_{n21}\text{-}R^{21}$ (2)

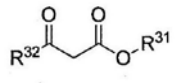
[0027] (通式(2)中，n21为2以上且12以下的整数。Y^{21}为亚乙基或亚丙基。R^{21}为碳原子数1以上且9以下的烷基。并且，星号表示连接点。)

[0028] [2]根据[1]所述的涂膜，其中，前述拐点应力为20MPa以上。

[0029] [3]根据[1]或[2]所述的涂膜，其中，前述涂膜是使包含封端多异氰酸酯成分和多元醇的涂料组合物发生固化而成的，

[0030] 在前述涂料组合物中，前述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于前述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且2.0以下，

[0031] 前述封端多异氰酸酯成分包含由多异氰酸酯和下述通式(3)所示的化合物得到的封端多异氰酸酯。

[0032] 

(3)

[0033] (通式(3)中，R^{31}为烷基。R^{32}为羟基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷基；任选包含选自由羟基和烷基组成的组中的1种以上取代基的氨基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷氧基；或者任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳氧基。其中，前述氨基的两个前述取代基任选相互连结而形成环。)

[0034] [4]根据[3]所述的涂膜，其中，前述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于前述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且1.0以下。

[0035] [5]根据[3]或[4]所述的涂膜，其中，前述R^{31}为仲烷基或叔烷基。

[0036] [6]根据[3]或[4]所述的涂膜，其中，前述R^{31}为叔烷基。

[0037] [7]根据[3]～[6]中任一项所述的涂膜，其中，前述R^{32}为仲烷氧基或叔烷氧基。

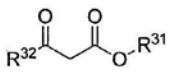
[0038] [8]根据[3]～[6]中任一项所述的涂膜，其中，前述R^{32}为叔烷氧基。

[0039] [9]一种涂膜的制造方法，其包括：

[0040] 涂布包含封端多异氰酸酯成分和多元醇的涂料组合物，并以100～200℃干燥10～60分钟或者以70～90℃干燥1～14天的工序，

[0041] 前述涂料组合物中，前述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于前述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且2.0以下，

[0042] 前述封端多异氰酸酯成分是由异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯或脲基甲酸酯型多异氰酸酯与下述通式(3)所示的化合物得到的封端多异氰酸酯。

[0043] 

(3)

[0044] (通式(3)中，R^{31}为烷基。R^{32}为羟基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷基；任选包含选自由羟基和烷基组成的组中的1种以上取代基的氨基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷氧基；或者任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳氧基。其中，前述氨基的两个前述取代基任选相互连结而形成环。)

[0045] [10]根据[9]所述的涂膜的制造方法，其中，前述封端多异氰酸酯成分的异氰酸酯基相对于前述多元醇的羟基的摩尔比为0.4以上且1.0以下。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据上述方案的涂膜，可提供使单组分型的涂料组合物发生固化而成的涂膜，该涂膜既良好地保持外观，且耐溶剂性也优异，使涂膜层叠于塑料薄膜时的该塑料薄膜的尺寸稳定性良好。

具体实施方式

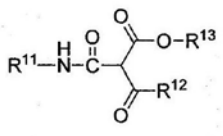
[0048] 以下，针对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是，本发明不限定于以下的本实施方式。本发明可以在其主旨范围内适当变形来实施。

[0049] 需要说明的是，本说明书中，“多元醇”是指具有2个以上羟基(-OH)的化合物。

[0050] 本说明书中，“多异氰酸酯”是指多个具有1个以上异氰酸酯基(-NCO)的单体化合物键合而得的反应物。

[0051] 《涂膜》

[0052] 本实施方式的涂膜在该涂膜中具有下述通式(1)所示的结构(以下有时简写为“结构(1)”)。

[0053] 

(1)

[0054] (通式(1)中，R^{11}为异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯和脲基甲酸酯型多异氰酸酯中任一种多异氰酸酯的脱去1个异

氰酸酯基而得的残基。R^{12}为碳原子数1以上且12以下的烷基或烷氧基、碳原子数6以上且12以下的芳氧基、或者下述通式(2)所示的基团(以下有时简写为“基团(2)”)。R^{13}为多元醇的脱去1个羟基而得的残基。)

[0055] $*\text{-}O\text{-}(Y^{21}\text{-}O)_{n21}\text{-}R^{21}$ (2)

[0056] (通式(2)中,n21为2以上且12以下的整数。Y^{21}为亚乙基或亚丙基。R^{21}为碳原子数1以上且9以下的烷基。并且,星号表示连接点。)

[0057] 此外,本实施方式的涂膜的柯尼希硬度为20以上,优选为21以上,更优选为22以上,进一步优选为30以上,特别优选为40以上。

[0058] 通过使柯尼希硬度为上述下限值以上,作为涂膜而能够具备更充分的硬度。

[0059] 另一方面,作为本实施方式的柯尼希硬度的上限值,没有特别限定,可以设为例如150。

[0060] 本实施方式的涂膜的柯尼希硬度可以使用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0061] 本实施方式的涂膜的拉伸试验的SS曲线测定中,具有弹性变形区域和塑性变形区域。此处提及的“SS曲线测定”也被称为应力(Stress)-应变(Strain)曲线,其是使用涂膜的试验片进行拉伸试验,并将所得应变标成x轴、将应力标成y轴而绘制的曲线。具体而言,可以使用后述实施例中记载的方法来测定SS曲线。

[0062] 应力和应变小时,应力与应变呈现比例关系,将保持该关系的范围称为弹性变形区域。此外,将应力不增加而应变增加的最初部分、即SS曲线的最早出现的顶部称为屈服点。若产生超过该屈服点的应力,则试验片发生塑性变形而不再恢复至原有形状。因而,将超过了屈服点的区域称为塑性变形区域。此外,将弹性变形区域与塑性变形区域的拐点称为弹性极限。该拐点处的应力优选为5MPa以上,更优选为10MPa以上,特别优选为20MPa以上。通过使拐点处的应力为上述下限值以上,即使在基材发生变形的情况下,涂膜也更难发生异常。

[0063] 此外,该拐点处的应力的上限值没有特别限定,优选为100MPa以下,更优选为90MPa以下,特别优选为80MPa以下。通过使拐点处的应力为上述上限值以下,基材大幅变形时的涂膜的耐裂纹性变得良好。

[0064] 本实施方式的涂膜通过具有上述构成,从而没有封端剂的解离和封端剂成分的残留,既良好地保持外观,且耐溶剂性也优异,使涂膜层叠于塑料薄膜时的该塑料薄膜的尺寸稳定性良好。

[0065] <结构(1)>

[0066] 结构(1)是作为封端剂的后述通式(3)所示的化合物(以下有时简写为“封端剂(3)”)键合于多异氰酸酯的异氰酸酯基而得的结构。此外,封端剂(3)进一步键合有作为涂料组合物所含的主剂的多元醇。即,结构(1)是多异氰酸酯与多元醇借助封端剂(3)键合而成的结构。本实施方式的涂膜所含的封端剂(3)不发生解离,而是以作为主剂的多元醇与作为固化剂的多异氰酸酯的交联成分的形式残留在涂膜中,因此,既能够良好地保持外观,又使对塑料基材的密合性良好。

[0067] $[R^{11}]$

[0068] R^{11}是异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯和脲基甲酸酯型多异氰酸酯中任一种多异氰酸酯的脱去1个异氰酸酯基而

得的残基。作为多异氰酸酯，在后述涂料组合物的构成成分中进行例示。

[0069] [R^{12}]

[0070] R^{12}为碳原子数1以上且12以下的烷基或烷氧基、碳原子数6以上且12以下的芳氧基、或者基团(2)。

[0071] 作为烷基，可以为链状，也可以为环状。烷基为链状时，可以为直链状，也可以为支链状。

[0072] 作为碳原子数1以上且12以下的直链状烷基，可列举出例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基等。作为碳原子数2以上且12以下的支链状烷基，可列举出例如1-甲基乙基(异丙基)、1-甲基丙基(仲丁基)、2-甲基丙基(异丁基)、1,1-二甲基乙基(叔丁基)、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基等。作为碳原子数3以上且12以下的环状烷基，可列举出例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。

[0073] 烷氧基是具有烷基键合于氧原子的结构(-OR)的基团。构成烷氧基的烷基可以为链状，也可以为环状。烷基为链状时，可以为直链状，也可以为支链状。

[0074] 作为碳原子数2以上且12以下的烷氧基，具体而言，可列举出乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、环丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、环丁氧基等。

[0075] 芳氧基是具有芳基键合于氧原子的结构(-OAr)的基团。作为碳原子数6以上且12以下的芳氧基，可列举出例如苯氧基等。

[0076] (基团(2))

[0077] 基团(2)是从作为非离子型亲水性化合物的聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚的羟基中去除质子而得的残基，是下述通式(2)所示的基团。结构(1)具有基团(2)时，成为亲水性优异的结构，用于形成本实施方式的涂膜的涂料组合物可适合地以水系涂料组合物的方式使用。

[0078] $*\text{-}O\text{-}(Y^{21}\text{-}O)_{n21}\text{-}R^{21}$ (2)

[0079] (通式(2)中，n21为2以上且12以下的整数。Y^{21}为亚乙基或亚丙基。R^{21}为碳原子数1以上且9以下的烷基。其中，星号表示连接点。)

[0080] n21表示亚乙基氧基或亚丙基氧基的重复数，是2以上且12以下的整数。

[0081] [R^{13}]

[0082] R^{13}是多元醇的脱去1个羟基而得的残基。作为多元醇，在后述涂料组合物的构成成分中进行例示。

[0083] <涂料组合物>

[0084] 本实施方式的涂膜是使单组分型的涂料组合物发生固化而成的。单组分型的涂料组合物包含封端多异氰酸酯成分和多元醇。

[0085] 在涂料组合物中，封端多异氰酸酯的被封端的异氰酸酯基相对于多元醇的羟基的摩尔比(以下有时简写为“有效NCO/OH比”)优选为0.4以上且2.0以下，更优选为0.4以上且1.0以下，进一步优选为0.5以上且1.0以下。通过使有效NCO/OH比为上述下限值以上，涂膜的耐溶剂性变得更良好。另一方面，通过使有效NCO/OH比为上述上限值以下，单组分型涂料组合物的适用期变得更良好，涂膜的硬度和耐溶剂性变得更良好。

[0086] 需要说明的是，此处提及的“适用期”是指：在涂料组合物中，将主剂与固化剂混合

而制备组合物后，确保了组合物在固化前的性能的时间。也称为可用时间。

[0087] [封端多异氰酸酯成分]

[0088] 封端多异氰酸酯成分包含由多异氰酸酯和1种以上的封端剂得到的封端多异氰酸酯。即，封端多异氰酸酯为多异氰酸酯与1种以上的封端剂形成的反应物，是多异氰酸酯的异氰酸酯基被1种以上的封端剂封端而得的化合物。

[0089] (多异氰酸酯)

[0090] 用于制造封端多异氰酸酯的多异氰酸酯是使多个具有1个以上异氰酸酯基(-NCO)的单体化合物(以下有时称为“异氰酸酯单体”)发生反应而得的反应物。

[0091] 作为异氰酸酯单体，优选碳原子数4以上且30以下的单体。作为异氰酸酯单体，具体而言，可例示出例如以下的单体。这些异氰酸酯单体可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0092] (1)二苯基甲烷-4,4’-二异氰酸酯(以下有时称为“MDI”)、1,5-萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(以下有时称为“TDI”)、苯二甲基二异氰酸酯、间四甲基苯二甲基二异氰酸酯(以下有时称为“TMXDI”)等芳香族二异氰酸酯。

[0093] (2)1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(以下有时称为“HDI”)、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯(以下有时称为“MPDI”)、赖氨酸二异氰酸酯(以下有时称为“LDI”)等脂肪族二异氰酸酯。

[0094] (3)异佛尔酮二异氰酸酯(以下有时称为“IPDI”)、1,3-双(二异氰酸酯甲基)环己烷、4,4’-二环己基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸酯降冰片烷、二(异氰酸酯甲基)降冰片烷等脂环族二异氰酸酯。

[0095] (4)4-异氰酸根合甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯(以下有时称为“NTI”)、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯(以下有时称为“HTI”)、双(2-异氰酸根合乙基)2-异氰酸根合戊二酸酯(以下有时称为“GTI”)、赖氨酸三异氰酸酯(以下有时称为“LTI”)等三异氰酸酯。

[0096] 其中，从耐候性优异的方面出发，作为异氰酸酯单体，优选为选自由脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯组成的组中的1种以上二异氰酸酯。此外，作为异氰酸酯单体，从工业获取容易度的方面出发，更优选为HDI或IPDI。此外，作为异氰酸酯单体，从使封端多异氰酸酯成分为低粘度的观点出发，进一步优选为HDI。

[0097] 多异氰酸酯可以具有异氰脲酸酯基、缩二脲基、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基等官能团。作为具有这些官能团的多异氰酸酯，可列举出例如异氰脲酸酯型多异氰酸酯、缩二脲型多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰酸酯、脲基甲酸酯型多异氰酸酯等。这些多异氰酸酯可以单独使用，也可以组合使用2种以上。其中，作为多异氰酸酯，从耐候性和耐热性优异的观点出发，优选为异氰脲酸酯型多异氰酸酯或氨基甲酸酯改性异氰脲酸酯型多异氰脲酸酯。

[0098] 这些多异氰酸酯可通过例如在过量的异氰酸酯单体的存在下一次性进行形成异氰脲酸酯基的异氰脲酸酯化反应、形成缩二脲基的缩二脲化反应、形成氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯化反应和形成脲基甲酸酯基的脲基甲酸酯化反应等公知反应，并在反应结束后去除未反应的异氰酸酯单体来获得。即，通过上述反应而得到的多异氰酸酯是多个上述异氰酸酯单体键合而得的，且是具有选自由异氰脲酸酯基、氨基甲酸酯基、缩二脲基和脲基甲酸

酯基组成的组中的1种以上的反应物。

[0099] 此外，也可以分别进行上述反应，并将分别获得的多异氰酸酯以特定比率进行混合。

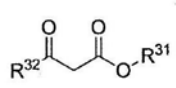
[0100] 从制造简便度出发，优选一次性进行上述反应而得到多异氰酸酯，从自由地调整各官能团的摩尔比的观点出发，优选在分别制造后再行混合。

[0101] 在达到期望转化率(在各种反应中生成的多异氰酸酯的质量相对于所投料的异氰酸酯单体的质量的比例)的时刻，通过添加反应终止剂来停止各种反应。作为反应终止剂，例如，对于异氰脲酸酯化反应而言，可列举出磷酸、酸式磷酸酯等酸性化合物。

[0102] 通过薄膜蒸馏、萃取等从反应结束后的反应液中去除未反应的异氰酸酯单体，能够获得期望的多异氰酸酯。

[0103] (封端剂)

[0104] 用于制造封端多异氰酸酯的封端剂包含封端剂(3)。封端剂(3)为活性亚甲基系封端剂，是下述通式(3)所示的化合物。

[0105]  (3)

[0106] 通式(3)中，R^{31}为烷基。烷基的碳原子数优选为2以上且12以下。作为烷基，具体而言，可列举出与上述R^{12}中例示的基团相同的烷基。其中，作为R^{31}，优选为仲烷基或叔烷基，更优选为叔烷基。

[0107] 通式(3)中，R^{32}为羟基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷基；任选包含选自由羟基和烷基组成的组中的1种以上取代基的氨基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳基；任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的烷氧基；或者任选包含选自由羟基和氨基组成的组中的1种以上取代基的芳氧基。其中，前述氨基的两个前述取代基任选相互连结而形成环。

[0108] R^{32}为不具有取代基的烷基时，作为该烷基，碳原子数优选为1以上且12以下。作为烷基，具体而言，可列举出与上述R^{12}中例示的基团相同的烷基。

[0109] 此外，R^{32}为具有取代基的烷基时，取代基为羟基或氨基。

[0110] 作为包含羟基作为取代基的烷基，可列举出例如羟基甲基、羟基乙基、羟基丙基等。

[0111] 作为包含氨基作为取代基的烷基，可列举出例如氨基甲基、氨基乙基、氨基丙基、氨基丁基等。

[0112] 作为包含羟基和氨基作为取代基的烷基，可列举出例如羟基氨基甲基、羟基氨基乙基、羟基氨基丙基等。

[0113] R^{32}为具有取代基的氨基时，取代基为羟基或烷基。

[0114] 作为具有羟基作为取代基的氨基，可列举出羟基氨基(-NH-OH)。

[0115] 作为具有烷基作为取代基的的氨基，可列举出例如甲基氨基、乙基氨基、正丁基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、二正丁基氨基、二叔丁基氨基、二仲丁基氨基、二异丁基氨基、2,6-二甲基哌啶基等。

[0116] 作为具有羟基和烷基作为取代基的氨基，可列举出例如羟基亚甲基氨基、羟基亚乙基氨基、羟基亚丙基氨基、羟基亚丁基氨基等。

[0117] 作为两个取代基相互连结而形成了环的氨基，可列举出例如亚乙基亚氨基、氮杂环丁基、吡咯烷基、哌啶基、2,6-二甲基哌啶基、六亚甲基亚氨基等。

[0118] R^{32}为不具有取代基的芳基时，作为该芳基，碳原子数优选为6以上且12以下。作为前述芳基，具体而言，可列举出例如单环式芳香族烃基、二环式芳香族烃基等。

[0119] 作为单环式芳香族烃基，可列举出例如苯基等。

[0120] 作为二环式芳香族烃基，可列举出例如茚满基、茚基、戊搭烯基、甘菊环基、萘基、四氢萘基等。

[0121] R^{32}为具有取代基的芳基时，取代基为羟基或氨基。

[0122] 作为包含羟基作为取代基的芳基，可列举出例如酚基等。

[0123] 作为包含氨基作为取代基的芳基，可列举出例如苯胺基等。

[0124] 作为包含羟基和氨基作为取代基的芳基，可列举出例如氨基酚基(羟基苯胺基)等。

[0125] R^{32}为不具有取代基的烷氧基时，作为该烷氧基，碳原子数优选为2以上且12以下。作为前述烷氧基，具体而言，可列举出与上述R^{12}中例示出的基团相同的烷氧基。

[0126] R^{32}为具有取代基的烷氧基时，取代基为羟基或氨基。

[0127] 作为包含羟基作为取代基的烷氧基，可列举出例如羟基亚甲基氧基、羟基亚乙基氧基、羟基亚丙基氧基、羟基亚丁基氧基等。

[0128] 作为包含氨基作为取代基的烷氧基，可列举出例如氨基亚甲基氧基、氨基亚乙基氧基、氨基亚丙基氧基、氨基亚丁基氧基等。

[0129] 作为包含羟基和氨基作为取代基的烷氧基，可列举出例如羟基氨基次甲基氧基、羟基氨基次乙基氧基、羟基氨基次丙基氧基等。

[0130] R^{32}为不具有取代基的芳氧基时，作为该芳氧基，碳原子数优选为6以上且12以下。作为前述芳氧基，具体而言，可列举出与上述R^{12}中例示的基团相同的芳氧基。

[0131] R^{32}为具有取代基的芳氧基时，取代基为羟基或氨基。

[0132] 作为包含羟基作为取代基的芳氧基，可列举出例如羟基苯氧基等。

[0133] 作为包含氨基作为取代基的烷氧基，可列举出例如氨基羟基苯氧基等。

[0134] 作为包含羟基和氨基作为取代基的烷氧基，可列举出例如氨基羟基苯氧基等。

[0135] 其中，作为R^{32}，从工业上容易获取的方面出发，优选为烷基或烷氧基，更优选为烷氧基。作为R^{32}中的烷氧基，优选为仲烷氧基或叔烷氧基，更优选为叔烷氧基。

[0136] 作为优选的封端剂(3)，例如，从涂膜硬度优异的方面出发，可列举出R^{31}为仲烷基或叔烷基且R^{32}为烷氧基的封端剂。

[0137] 作为更优选的封端剂(3)，例如，从涂膜硬度、耐溶剂性和耐划伤性优异的方面出发，可列举出R^{31}为叔烷基且R^{32}为叔烷氧基的封端剂。

[0138] 需要说明的是，R^{31}为叔烷基且R^{32}为叔烷氧基时，构成R^{32}中的叔烷氧基的叔烷基与R^{31}中的叔烷基可以相同，也可以不同。

[0139] 作为这种封端剂(3)，具体而言，可列举出例如乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸叔丁酯、丙二酸二叔丁酯、乙酰乙酸异丙酯、丙二酸二异丙酯等。

[0140] 其中，作为封端剂(3)，优选为丙二酸二叔丁酯或丙二酸二异丙酯。

[0141] 作为用于制造封端多异氰酸酯的封端剂，可以在封端剂(3)的基础上并用其它封

端剂。

[0142] 作为其它封端剂，可列举出例如(1)醇系化合物、(2)烷基酚系化合物、(3)酚系化合物、(4)活性亚甲基系化合物、(5)硫醇系化合物、(6)酸酰胺系化合物、(7)酸酰亚胺系化合物、(8)咪唑系化合物、(9)脲系化合物、(10)肟系化合物、(11)胺系化合物、(12)酰亚胺系化合物、(13)亚硫酸氢盐、(14)吡唑系化合物、(15)三唑系化合物等。作为封端剂，更具体而言，可列举出以下示出的封端剂等。

[0143] (1)醇系化合物：甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、仲丁醇、2-乙基-1-己醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇等醇类。

[0144] (2)烷基酚系化合物：具有碳原子数4以上的烷基作为取代基的单烷基酚类和二烷基酚类。作为烷基酚系化合物，具体而言，可列举出例如正丙基苯酚、异丙基苯酚、正丁基苯酚、仲丁基苯酚、叔丁基苯酚、正己基苯酚、2-乙基己基苯酚、正辛基苯酚、正壬基苯酚等单烷基酚类；二正丙基苯酚、二异丙基苯酚、异丙基甲酚、二正丁基苯酚、二叔丁基苯酚、二仲丁基苯酚、二正辛基苯酚、二-2-乙基己基苯酚、二正壬基苯酚等二烷基酚类。

[0145] (3)酚系化合物：苯酚、甲酚、乙基苯酚、苯乙烯化苯酚、羟基苯甲酸酯等。

[0146] (4)除上述封端剂(3)之外的活性亚甲基系化合物：丙二酸二甲酯、乙酰丙酮等。

[0147] (5)硫醇系化合物：丁基硫醇、十二烷基硫醇等。

[0148] (6)酸酰胺系化合物：乙酰苯胺、乙酸酰胺、ε-己内酰胺、δ-戊内酰胺、γ-丁内酰胺等。

[0149] (7)酸酰亚胺系化合物：琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等。

[0150] (8)咪唑系化合物：咪唑、2-甲基咪唑等。

[0151] (9)脲系化合物：脲、硫脲、乙烯脲等。

[0152] (10)肟系化合物：甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟、环己酮肟等。

[0153] (11)胺系化合物：二苯基胺、苯胺、咔唑、二正丙基胺、二异丙基胺、异丙基乙基胺等。

[0154] (12)亚胺系化合物：乙烯亚胺、聚乙烯亚胺等。

[0155] (13)亚硫酸氢盐化合物：亚硫酸氢钠等。

[0156] (14)吡唑系化合物：吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等。

[0157] (15)三唑系化合物：3,5-二甲基-1,2,4-三唑等。

[0158] 使用了这些其它封端剂和封端剂(3)的多异氰酸酯的封端化反应可以同时进行，或者，也可以在使用一种封端剂进行封端化反应后，再使用另一种封端剂对残留的游离异氰酸酯基进行封端化反应。

[0159] (亲水性化合物)

[0160] 封端多异氰酸酯可以具有源自亲水性化合物的结构单元。关于亲水性化合物，相对于该亲水性化合物1分子，能够与1个以上的异氰酸酯基发生反应。为了与1个异氰酸酯基发生反应，亲水性化合物优选具有相对于亲水性化合物1分子为1个以上的用于与多异氰酸酯所具有的异氰酸酯基发生反应的含活性氢基团。作为含活性氢基团，具体而言，可列举出羟基、巯基、羧酸基、氨基、硫醇基。

[0161] 作为亲水性基团，可列举出非离子性亲水性基团、阳离子性亲水性基团、阴离子性亲水性基团。这些亲水性基团可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0162] 其中，作为亲水性基团，从获取容易性和不易受到与配混物之间的电相互作用的观点出发，优选为非离子性亲水性基团。

[0163] 作为具有非离子性亲水性基团的亲水性化合物，具体而言，可列举出一元醇、对醇的羟基加成环氧乙烷或环氧丙烷而得的化合物。作为一元醇，可列举出例如甲醇、乙醇、丁醇等。作为对醇的羟基加成环氧乙烷或环氧丙烷而得的化合物，可列举出例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、下述通式(4)所示的化合物(以下有时称为“亲水性化合物(4)”)等。这些具有非离子性亲水基团的亲水性化合物也具有与异氰酸酯基发生反应的含活性氢基团。其中，通过将亲水性化合物(4)用作亲水性化合物，能够获得具有R^{12}为上述基团(2)的结构(1)的涂膜。

[0164] $HO-(Y^{41}-O)_{n41}-R^{41}$ (4)

[0165] (通式(4)中，n41为2以上且12以下的整数。Y^{41}为亚乙基或亚丙基。R^{41}为碳原子数1以上且9以下的烷基。)

[0166] 亲水性化合物(4)为聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚，n41、Y^{41}和R^{41}分别对应于上述通式(2)中的n21、Y^{21}和R^{21}。

[0167] 作为加成有环氧乙烷或环氧丙烷的化合物的环氧乙烷的加成数，优选为2以上且12以下。通过使环氧乙烷或环氧丙烷的加成数为上述下限值以上，有能够更有效地对封端多异氰酸酯成分赋予水分散性的倾向，通过使环氧乙烷或环氧丙烷的加成数为上述上限值以下，有在低温贮藏时更不易产生封端多异氰酸酯成分的析出物的倾向。

[0168] (其它添加剂)

[0169] 封端多异氰酸酯成分没有特别限定，可以在包含上述封端多异氰酸酯的基础上还包含具有含活性氢基团的化合物、溶剂等其它添加剂。

[0170] 作为含有活性氢基的化合物所含的活性氢基，优选为羟基或氨基。

[0171] 即，作为含有活性氢基的化合物，优选为例如一元醇类、二醇类或胺类。这些一元醇类、二醇类和胺类可以为直链状，也可以为支链状。

[0172] 作为前述一元醇类，可列举出例如(1)脂肪族醇类、(2)单(或低聚)乙二醇单烷基醚类、(3)单(或低聚)丙二醇单烷基醚类、(4)单(或低聚)乙二醇单酯类、(5)单(或低聚)丙二醇单酯类等。这些一元醇类可以单独包含1种，也可以组合包含2种以上。

[0173] (1)甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、异戊醇、正戊醇、异戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、己醇、2-乙基己醇、正庚醇、2-庚醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇、十八烷醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇和它们的异构体醇等脂肪族醇类。

[0174] (2)乙二醇单烷基醚类、二乙二醇单烷基醚类、三乙二醇单烷基醚类、四乙二醇单烷基醚类等单(或低聚)乙二醇单烷基醚类。

[0175] (3)丙二醇单烷基醚类、二丙二醇单烷基醚类、三丙二醇单烷基醚类、四丙二醇单烷基醚类等单(或低聚)丙二醇单烷基醚类。

[0176] (4)乙二醇单酯类、二乙二醇单酯类、三乙二醇单酯类、四乙二醇单酯类等单(或低聚)乙二醇单酯类。

[0177] (5)丙二醇单酯类、二丙二醇单酯类、三丙二醇单酯类、四丙二醇单酯类等单(或低

聚)丙二醇单酯类。

[0178] 作为前述二醇类,可列举出例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷等。这些二醇类可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0179] 作为前述胺类,可列举出例如(1)伯胺、(2)直链状仲胺、(3)支链状仲胺、(4)含有不饱和双键的仲胺、(5)非对称仲胺、(6)具有芳香族取代基的仲胺等。这些胺类可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0180] (1)甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、异丁胺等伯胺。

[0181] (2)二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二辛基胺、二月桂基胺、二(十三烷基)胺、二硬脂基胺等直链状仲胺。

[0182] (3)二异丙基胺、二异丁基胺、二(2-丁基)胺、二(叔丁基)胺、二(2-乙基己基)胺、二环己基胺、二(2-甲基环己基)胺等支链状仲胺。

[0183] (4)二烯丙基胺等含有不饱和双键的仲胺。

[0184] (5)甲基乙基胺、N-甲基异丙基胺、甲基叔丁基胺、N-甲基己基胺、乙基叔丁基胺、N-乙基己基胺、N-乙基-1,2-二甲基丙基胺、N-乙基异戊基胺、N-乙基月桂基胺、N-乙基硬脂基胺、N-甲基环己基胺、N-乙基环己基胺、N-叔丁基环己基胺等非对称仲胺。

[0185] (6)二苯基胺、二苄基胺、甲基苄基胺、乙基苄基胺、叔丁基苄基胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-环己基苯胺、3-(苄基氨基)丙酸乙酯等具有芳香族取代基的仲胺。

[0186] 封端多异氰酸酯成分可以单独包含上述所示的具有含活性氢基团的化合物之中的1种,也可以组合包含2种以上。

[0187] 其中,作为具有含活性氢基团的化合物,需要根据对涂膜进行烘烤干燥时的温度来选择沸点。醇类的沸点优选为200℃以下,更优选为60℃以上且160℃以下。通过使醇的沸点为上述下限值以上,能够更有效地抑制在形成涂膜时发生沸腾等问题。通过使醇的沸点为上述上限值以下,能够更有效地抑制具有含活性氢基团的化合物难以从涂膜中飞散的情况。

[0188] 作为这种具有含活性氢基团的化合物,具体而言,可列举出例如正丁醇、异丁醇、叔丁醇、异戊醇等。

[0189] 封端多异氰酸酯成分中的具有含活性氢基团的化合物的摩尔含量可以任意选择,相对于封端多异氰酸酯成分中的封端化的异氰酸酯基的摩尔总量,优选为10摩尔%以上且1000摩尔%以下,更优选为50摩尔%以上且950摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以上且800摩尔%以下。

[0190] 作为溶剂,可列举出例如烃类、酮类、酯类等。作为烃类,可列举出例如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、矿油精、石脑油等。作为酮类,可列举出例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等。作为酯类,可列举出例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、乙酸甲氧基丙酯等。这些溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0191] (封端多异氰酸酯成分的制造方法)

[0192] 一般而言,封端多异氰酸酯成分没有特别限定,可通过例如使上述多异氰酸酯与

上述封端剂发生反应来获得。

[0193] 此外，使用亲水性化合物时，封端多异氰酸酯成分可通过例如使上述多异氰酸酯与上述亲水性化合物与上述封端剂发生反应来获得。

[0194] 多异氰酸酯的异氰酸酯基与亲水性化合物的反应、以及多异氰酸酯与封端剂的反应可以同时进行，或者，也可以预先进行其中一个反应后，再进行第二个反应。其中，优选在先进行异氰酸酯基与亲水性化合物的反应而得到被亲水性化合物改性的多异氰酸酯(以下有时称为“改性多异氰酸酯”)后，再进行所得改性多异氰酸酯与封端剂的反应。

[0195] 多异氰酸酯与亲水性化合物的反应可以将有机金属盐、叔胺系化合物、碱金属的醇盐用作催化剂。作为构成前述有机金属盐的金属，可列举出例如锡、锌、铅等。作为前述碱金属，可列举出例如钠等。

[0196] 多异氰酸酯与亲水性化合物的反应温度优选为-20℃以上且150℃以下，更优选为30℃以上且100℃以下。通过使反应温度为上述下限值以上，存在能够进一步提高反应性的倾向。此外，通过使反应温度为上述上限值以下，存在能够更有效地抑制副反应的倾向。

[0197] 优选使亲水性化合物按照不会以未反应的状态残留的方式完全与多异氰酸酯发生反应。通过不以未反应的状态发生残留，存在更有效地抑制封端多异氰酸酯成分的水分散稳定性和涂膜固化性的降低的倾向。

[0198] 多异氰酸酯或改性多异氰酸酯与封端剂的封端化反应无论是否存在溶剂均可进行，能够获得封端多异氰酸酯。

[0199] 需要说明的是，封端剂可以单独使用上述封端剂(3)中的1种，也可以并用选自由上述封端剂(3)和上述其它封端剂组成的组中的2种以上。

[0200] 封端剂的添加量通常相对于异氰酸酯基的摩尔总量可以为80摩尔％以上且200摩尔％以下，优选为100摩尔％以上且150摩尔％以下。通过使封端剂的添加量为上述范围，能够更有效地抑制未反应的实质上为活性的异氰酸酯基的残留。

[0201] 封端化反应通常以-20℃以上且150℃以下来进行，优选以0℃以上且100℃以下来进行。通过使封端反应的温度为上述下限值以上，能够进一步提高反应速度，通过为上述上限值以下，能够进一步抑制副反应。

[0202] 在封端化反应后，可以通过添加酸性化合物等来进行中和处理。

[0203] 作为前述酸性化合物，可以使用无机酸，也可以使用有机酸。作为无机酸，可列举出例如盐酸、亚磷酸、磷酸等。作为有机酸，可列举出例如甲磺酸、对甲苯磺酸、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等。

[0204] 在使用亲水性化合物制造封端多异氰酸酯成分的方法中，在多异氰酸酯与亲水性化合物的反应后，即使在所得改性多异氰酸酯中残留有异氰酸酯基，通过添加封端剂，也能够使异氰酸酯基完全消失。

[0205] [多元醇]

[0206] 涂料组合物所含的多元醇也被称为多羟基化合物。作为多元醇，可列举出例如脂肪族烃多元醇类、聚醚多元醇类、聚酯多元醇类、环氧树脂类、含氟多元醇类、丙烯酸类多元醇类等。其中，作为多元醇，优选为聚酯多元醇类、含氟多元醇类或丙烯酸类多元醇类。

[0207] (脂肪族烃多元醇类)

[0208] 作为前述脂肪族烃多元醇类，可列举出例如末端羟基化聚丁二烯、其氢化物等。

[0209] (聚醚多元醇类)

[0210] 作为前述聚醚多元醇类,可列举出例如使用以下的(1)～(3)中的任意方法等而得到的物质。

[0211] (1)对多元醇的单独或混合物加成环氧烷烃的单独或混合物而得到的聚醚多元醇类或聚四亚甲基二醇类。

[0212] (2)使多官能化合物与环氧烷烃发生反应而得到的聚醚多元醇类。

[0213] (3)以通过(1)或(2)而得到的聚醚多元醇类作为介质,并聚合丙烯酰胺等而得到的所谓聚合物多元醇类。

[0214] 作为前述多元醇,可列举出例如甘油、丙二醇等。

[0215] 作为前述环氧烷烃,可列举出例如环氧乙烷、环氧丙烷等。

[0216] 作为前述多官能化合物,可列举出例如乙二胺、乙醇胺类等。

[0217] (聚酯多元醇类)

[0218] 作为前述聚酯多元醇类,可列举出例如以下的(1)或(2)中任一者的聚酯多元醇类等。

[0219] (1)通过二元酸的单独或两种以上的混合物与多元醇的单独或两种以上的混合物的缩合反应而得到的聚酯多元醇树脂类。

[0220] (2)利用多元醇对ε-己内酯进行开环聚合而得到的聚己内酯类。

[0221] 作为前述二元酸,可列举出例如琥珀酸、己二酸、二聚酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸等羧酸等。

[0222] 作为前述多元醇,可列举出例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、环己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、2-羟甲基丙二醇、乙氧基化三羟甲基丙烷等。

[0223] (环氧树脂类)

[0224] 作为前述环氧树脂类,可列举出例如酚醛清漆型环氧树脂、β-甲基表氯醇型环氧树脂、环状环氧乙烷型环氧树脂、缩水甘油醚型环氧树脂、二醇醚型环氧树脂、环氧型脂肪族不饱和化合物、环氧化脂肪酸酯、酯型多元羧酸、氨基缩水甘油基型环氧树脂、卤化型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂等环氧树脂类、以及将这些环氧树脂用氨基化合物、聚酰胺化合物等进行改性而得的树脂类等。

[0225] (含氟多元醇类)

[0226] 作为前述含氟多元醇类,可列举出例如专利文献3、专利文献4等中公开的氟烯烃、环己基乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、单羧酸乙烯酯等的共聚物等。

[0227] (丙烯酸类多元醇类)

[0228] 前述丙烯酸类多元醇类可通过例如使一分子中具有1个以上活性氢的聚合性单体发生聚合、或者使一分子中具有1个以上活性氢的聚合性单体与根据需要的能够与该聚合性单体共聚的其它单体发生共聚来获得。

[0229] 作为前述一分子中具有1个以上活性氢的聚合性单体,可列举出例如以下(i)～(iii)所示的聚合性单体。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0230] (i)丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基丁酯等具有活性氢的丙烯酸酯类。

[0231] (ii)甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丁酯等具有活性氢的甲基丙烯酸酯类。

[0232] (iii)甘油的丙烯酸单酯或甲基丙烯酸单酯、三羟甲基丙烷的丙烯酸单酯或甲基丙烯酸单酯等具有多价活性氢的(甲基)丙烯酸酯类。

[0233] 作为能够与前述聚合性单体共聚的其它单体,可列举出例如以下的(i)～(v)所示的单体。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0234] (i)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等丙烯酸酯类。

[0235] (ii)甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等甲基丙烯酸酯类。

[0236] (iii)丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等不饱和羧酸。

[0237] (iv)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等不饱和酰胺。

[0238] (v)苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈等。

[0239] 此外,可列举出将专利文献5、专利文献6等中公开的聚合性紫外线稳定性单体进行共聚而得到的丙烯酸类多元醇类等。

[0240] 作为前述聚合性紫外线稳定性单体,具体而言,可列举出例如4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯酰基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆酰基-4-巴豆酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-羟基-4-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)二苯甲酮等。

[0241] (多元醇的羟值)

[0242] 多元醇的羟值优选为10mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下。

[0243] 通过使多元醇的羟基为上述下限值以上,容易进一步增加通过其与多异氰酸酯的反应而得到的氨基甲酸酯的交联密度,容易进一步发挥氨基甲酸酯键的功能。另一方面,通过使多元醇的羟基为上述上限值以下,交联密度不会过度增加,涂膜的机械物性变得更良好。

[0244] [其它成分]

[0245] 涂料组合物可以在包含封端多异氰酸酯成分和多元醇的基础上,还包含其它成分。

[0246] 作为其它成分,可列举出例如能够与多元醇中的交联性官能团发生反应的固化剂、固化催化剂、溶剂、颜料类(体质颜料、着色颜料、金属颜料等)、紫外线吸收剂、光稳定剂、自由基稳定剂、抑制烘烤工序时的着色的抗黄变剂、涂面调节剂、流动调节剂、颜料分散剂、消泡剂、增稠剂、造膜助剂等。

[0247] 作为前述固化剂,可列举出例如三聚氰胺树脂、脲树脂、含有环氧基的化合物或树脂、含羧基的化合物或树脂、酸酐、含有烷氧基硅烷基的化合物或树脂、酰肼化合物等。

[0248] 作为前述固化催化剂,可以为碱性化合物,也可以为路易斯酸性化合物。

[0249] 作为前述碱性化合物,可列举出例如金属氢氧化物、金属醇盐、金属羧酸盐、金属乙酰丙酮化物、鎓盐的氢氧化物、羧酸鎓盐、鎓盐的卤化物、活性亚甲基化合物的金属盐、活性亚甲基化合物的鎓盐、氨基硅烷类、胺类、膦类等。作为前述鎓盐,适合为铵盐、鏻盐或锍

盐。

[0250] 作为前述路易斯酸性化合物，可列举出例如有机锡化合物、有机锌化合物、有机钛化合物、有机锆化合物等。

[0251] 作为前述溶剂，可列举出与上述封端异氰酸酯组合物中例示的溶剂相同的溶剂。

[0252] [涂料组合物的制造方法]

[0253] 涂料组合物在溶剂基质、水系基质中均可使用。

[0254] 制造水系基质的涂料组合物时，首先，向多元醇或其水分散体或水溶物中根据需要而添加能够与多元醇中的交联性官能团发生反应的固化剂、固化催化剂、溶剂、颜料类(体质颜料、着色颜料、金属颜料等)、紫外线吸收剂、光稳定剂、自由基稳定剂、抑制烘烤工序时的着色的抗黄变剂、涂面调节剂、流动调节剂、颜料分散剂、消泡剂、增稠剂、造膜助剂等添加剂。接着，作为固化剂而添加上述封端异氰酸酯成分或其水分散体，根据需要而进一步添加水、溶剂，调整粘度。接着，通过利用搅拌设备进行强制搅拌，能够获得水系基质的涂料组合物。

[0255] 制造溶剂基质的涂料组合物时，首先，向多元醇或其溶剂稀释物中根据需要而添加能够与多元醇中的交联性官能团发生反应的固化剂、固化催化剂、溶剂、颜料类(体质颜料、着色颜料、金属颜料等)、紫外线吸收剂、光稳定剂、自由基稳定剂、抑制烘烤工序时的着色的抗黄变剂、涂面调节剂、流动调节剂、颜料分散剂、消泡剂、增稠剂、造膜助剂等添加剂。接着，作为固化剂而添加上述封端异氰酸酯成分，根据需要而进一步添加溶剂，调整粘度。接着，通过手动搅拌或使用搅拌器等搅拌设备进行搅拌，能够获得溶剂基质的涂料组合物。

[0256] <涂膜的制造方法>

[0257] 本实施方式的涂膜通过将上述涂料组合物涂布于被涂物，使其干燥而固化来获得。作为涂料组合物的涂装方法，没有特别限定，可列举出例如辊涂、帘流涂装、喷涂、钟罩枪涂装、静电涂装等公知的涂装方法。

[0258] 作为干燥温度，可以设为例如100℃以上且200℃以下，可以设为110℃以上且180℃以下，可以设为120℃以上且160℃以下。此时，作为干燥时间，可以设为例如10分钟以上且60分钟以下，可以设为20分钟以上且40分钟以下。

[0259] 此外，作为干燥温度，可以设为例如70～90℃，也可以设为80～90℃。此时，作为干燥时间，可以设为例如1～14天，也可以设为2～7天。

[0260] 作为被涂物，可列举出例如小汽车、卡车、摩托车、公交车等汽车车体的外板部；保险杠等汽车部件；便携电话、音响设备等家电制品的外板部等，其中，优选为汽车车体的外板部或汽车部件。

[0261] 基材的材质没有特别限定，可列举出例如铁、铝、黄铜、铜、镀锡铁皮、不锈钢、镀锌的钢、镀锌合金(Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等)的钢等金属材料；聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸类树脂、偏二氯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等树脂类、各种FRP等塑料材料；玻璃、水泥、混凝土等无机材料；木材；纸、布等纤维材料等，其中，优选为金属材料或塑料材料。

[0262] 基材可以是对上述金属材料的表面或者由上述金属材料成形的车体等的金属表面实施磷酸盐处理、铬酸盐处理、复合氧化物处理等表面处理而得的基材，进而，可以是在其上形成有涂膜的基材。

[0263] 作为形成有涂膜的基材，可以是根据需要而实施表面处理，并在其上形成有底涂涂膜的基材，例如利用电镀涂料而形成有底涂涂膜的车体。

[0264] 基材可以是对上述塑料材料的表面或者由上述金属材料成形的汽车部件等的塑料表面根据期望进行表面处理而得的基材。

[0265] 此外，基材可以是塑料材料与金属材料组合而成的基材。

[0266] 本实施方式的涂膜可适合地用于汽车车体的外板部、汽车部件等。

[0267] 实施例

[0268] 以下，基于实施例和比较例，更详细地说明本实施方式，但本实施方式完全不限定于以下的实施例。

[0269] 实施例和比较例中的“份”为质量基准。

[0270] <物性的测定方法和评价方法>

[0271] [物性1]多异氰酸酯的异氰酸酯基含有率(质量%)

[0272] 向锥形烧瓶中精密称量多异氰酸酯1～3g(Wg)。接着，向锥形烧瓶中添加甲苯20mL，将多异氰酸酯溶解。接着，添加2当量的二正丁基胺的甲苯溶液10mL并混合后，在室温下放置15分钟。接着，向锥形烧瓶中添加异丙醇70mL并混合。将该液体用1当量的盐酸溶液(F因子)滴加至指示剂中。将该滴定值记作V2mL。接着，无多异氰酸酯地进行相同的操作，将该滴定值记作V1mL。接着，利用以下示出的式子，算出多异氰酸酯的NCO含有率。

[0273] NCO含有率(质量%)＝(V1-V2)×F×42/(W×1000)×100

[0274] [物性2]有效NCO含有率(质量%)

[0275] 封端多异氰酸酯组合物的有效NCO含有率如下那样地求出。此处提及的有效NCO含有率(质量%)是指：对封端化反应后的封端多异氰酸酯成分中存在的能够参与交联反应的封端异氰酸酯基量进行定量化而得的含有率，示作异氰酸酯基的质量%。利用以下示出的式子，算出有效NCO含有率。需要说明的是，在以下示出的式中，“S”表示封端多异氰酸酯成分的不挥发成分(质量%)。“W1”表示反应中使用的多异氰酸酯的质量(g)。“A”表示多异氰酸酯的异氰酸酯基含有率(质量%)。“W2”表示封端化反应后的封端多异氰酸酯的质量(g)。

[0276] 有效NCO含有率(质量%)＝{S×(W1×A)}/W2

[0277] 需要说明的是，试样被溶剂等稀释时，记载稀释状态下的值。

[0278] [物性3]不挥发成分(质量%)

[0279] 封端多异氰酸酯成分的不挥发成分如下求出。首先，对底部直径为38mm的铝皿进行精密称量后，在铝皿上承载有约1g各封端多异氰酸酯成分的状态下进行精密称量(W1)。接着，将封端多异氰酸酯成分的厚度调整至均匀后，用105℃的烘箱保持1小时。接着，在铝皿达到室温后，将残留在铝皿中的封端多异氰酸酯成分进行精密称量(W2)。接着，利用以下示出的式子，算出封端多异氰酸酯成分的不挥发成分。

[0280] 不挥发成分(质量%)＝W2/W1×100

[0281] [物性4]涂膜的硬度(柯尼希硬度)

[0282] 针对各涂膜，使用柯尼希硬度计(BYK Garder公司制、商品名“Pendulum hardness tester”)，测定柯尼希硬度。

[0283] [物性5]拉伸试验

[0284] 从各涂膜中切出长条形状的试验片(宽度10mm×长度100mm)。接着，使用试验片，

利用拉伸试验机(TCM公司制的500型),在23℃/50％RH的环境下,在拉伸速度为10mm/sec、卡盘间距为50mm的条件下实施拉伸试验,测定屈服点的有无、屈服点应力(没有明确的屈服点时,替换成弹性变形区域和塑性变形区域的拐点应力(MPa))。

[0285] [评价1]涂料组合物的适用期

[0286] 将各涂料组合物在玻璃容器中且氮气气氛下密闭,在40℃的环境下进行保管。基于至凝胶化为止的天数,按照下述评价基准来评价涂料组合物的适用期。

[0287] (评价基准)

[0288] ○:10天以上

[0289] △:5天以上且9天以下

[0290] ×:4天以下

[0291] [评价2]固化性(凝胶率)

[0292] 将各涂膜自聚丙烯板上剥离,测定其质量。将该涂膜(薄膜)以23℃在丙酮中浸渍24小时。浸渍后,将溶解剩下的涂膜以105℃干燥60分钟后,测定其质量。算出浸渍后的质量相对于浸渍前的质量的比例(凝胶率:％),按照下述评价基准来评价固化性。

[0293] (评价基准)

[0294] ◎:凝胶率为90％以上

[0295] ○:凝胶率为85％以上且小于90％

[0296] △:凝胶率为80％以上且小于85％

[0297] ×:凝胶率小于80％

[0298] [评价3]耐溶剂性

[0299] 将包含1g二甲苯且直径10mm的棉球在各涂膜上放置5分钟,去除表面残留的二甲苯后观察涂膜的情况。按照下述评价基准,评价耐溶剂性。

[0300] (评价基准)

[0301] ○:无透明、凹陷

[0302] △:略有白浊或略有凹陷

[0303] ×:存在白浊或凹陷

[0304] [评价4]外观

[0305] 通过目视来确认各涂膜的外观,确认有无异常。按照下述评价基准,评价外观。

[0306] (评价基准)

[0307] ○:涂膜表面没有粗糙、异常

[0308] ×:涂膜表面观察到粗糙、异常

[0309] [评价5]对塑料薄膜的密合性

[0310] 对具有各涂膜的PET薄膜以1mm的间隔划入100格子的划格,实施划格试验。

[0311] (评价基准)

[0312] ◎:不存在剥离的格子,各格子也没有缺损等不良情况

[0313] ○:不存在剥离的格子,但各格子存在缺损等不良情况

[0314] ×:剥离的格子为1个以上

[0315] [评价6]塑料薄膜的尺寸稳定性

[0316] 将具有各涂膜的PET薄膜以10cm×10cm进行切割,进行200℃/20分钟的加热处理,

将加热处理前后的薄膜尺寸加以对比，并按照下述评价基准进行评价。

[0317] (评价基准)

[0318] ◎：薄膜的尺寸变化率小于1％

[0319] ○：薄膜的尺寸变化率为1％以上且小于2％

[0320] △：薄膜的尺寸变化率为2％以上且小于3％

[0321] ×：薄膜的尺寸变化率为3％以上

[0322] 〈多异氰酸酯和封端多异氰酸酯成分的制造〉

[0323] [合成例1]异氰脲酸酯型多异氰酸酯P-1的合成

[0324] 向安装有温度计、搅拌叶片、回流冷凝管的四口烧瓶中投入HDI：1000份，在搅拌下将反应器内的温度保持在70℃。向其中添加四甲基癸酸铵，在收率达到40％的时刻添加磷酸，停止反应。将反应液过滤后，利用薄膜蒸馏装置来去除未反应的HDI，得到异氰脲酸酯型多异氰酸酯P-1。

[0325] 所得异氰脲酸酯型多异氰酸酯P-1的NCO含有率为21.8质量％。

[0326] [合成例2]封端多异氰酸酯成分BP-1的合成

[0327] 在安装有温度计、搅拌叶片、回流冷凝管的四口烧瓶中，在氮气气流下且室温下添加P-1：100份、丙二酸二叔丁酯113份(相对于异氰酸酯(NCO)基为100摩尔量％)、乙酸丁酯61份、以及含有相对于溶液总质量为28质量％的甲醇钠的甲醇溶液0.8份(以甲醇钠计为0.224份)，以60℃使其反应3小时。其后，添加异丁醇80份，进而以60℃使其反应2小时，得到封端多异氰酸酯成分BP-1。所得封端多异氰酸酯成分BP-1中的有效NCO基含有率为6.1％、不挥发成分为60％。

[0328] [合成例3]封端多异氰酸酯成分BP-2的合成

[0329] 在安装有温度计、搅拌叶片、回流冷凝管的四口烧瓶中，在氮气气流下且室温下添加P-1：100份、丙二酸二异丙酯98份(相对于异氰酸酯(NCO)基为100摩尔量％)、乙酸丁酯51份、以及含有相对于溶液总质量为28质量％的甲醇钠的甲醇溶液0.8份(以甲醇钠计为0.224份)，以60℃使其反应3小时。其后，添加异丁醇80份，进而以60℃使其反应2小时，得到封端多异氰酸酯成分BP-2。所得封端多异氰酸酯成分BP-2中的有效NCO基含有率为6.6％、不挥发成分为60％。

[0330] [合成例4]封端多异氰酸酯成分BP-3的合成

[0331] 在安装有温度计、搅拌叶片、回流冷凝管的四口烧瓶中，在氮气气流下且室温下添加P-1：100份、丙二酸二异丙酯9份、丙二酸二乙酯76份(相对于异氰酸酯(NCO)基为100摩尔量％)、乙酸丁酯42份、以及含有相对于溶液总质量为28质量％的甲醇钠的甲醇溶液0.8份(以甲醇钠计为0.224份)，以60℃使其反应3小时。其后，添加异丁醇80份，进而以60℃使其反应2小时，得到封端多异氰酸酯成分BP-3。所得封端多异氰酸酯成分BP-3中的有效NCO基含有率为7.1％、不挥发成分为60％。

[0332] [合成例5]封端多异氰酸酯成分BP-4的合成

[0333] 在安装有温度计、搅拌叶片、回流冷凝管的四口烧瓶中，在氮气气流下投入P-1：100份，向其中添加3,5-二甲基吡唑50份(相对于异氰酸酯(NCO)基为100摩尔量％)，以80℃使其反应1小时。其后，确认NCO基已消失，添加二丙二醇单甲基醚64份，进而持续搅拌1小时，得到封端多异氰酸酯成分BP-4。所得封端多异氰酸酯成分BP-4中的有效NCO基含有率为

10.1%、不挥发成分为70%。

[0334] <涂膜的制造>

[0335] [实施例1]涂膜的制造

[0336] (1)涂料组合物T-1a的制造

[0337] 将合成例2中制造的封端多异氰酸酯成分BP-1与主剂以下述示出的配比进行混合,得到涂料组合物T-1a。需要说明的是,有效NCO/OH比设为0.5。

[0338] (涂料配混)

[0339] •封端多异氰酸酯成分BP-1

[0340] •Setalux1767(丙烯酸类多元醇、Nuplex Resins公司制)

[0341] •配混比率:有效NCO/OH=0.5

[0342] •稀释溶剂:乙酸丁酯

[0343] •涂料固体成分:50%

[0344] (2)涂膜的制造1

[0345] 通过以下所示的方法来制造物性4和评价3、4中使用的涂膜。具体而言,将涂料组合物T-1a以干燥后的涂膜厚度达到50μm的方式涂布在玻璃板上。接着,将涂膜在23℃/50%RH的环境下静置10分钟,其后,以140℃使其干燥30分钟。在干燥后,在23℃/50%RH环境下静置1天,得到干燥涂膜。使用所得涂膜,利用物性4和评价3、4中记载的方法,进行各种物性的测定和评价。将结果示于表1。

[0346] (3)涂膜的制造2

[0347] 通过以下所示的方法来制造物性5和评价2中使用的涂膜。具体而言,将涂料组合物T-1a以干燥后的树脂膜厚达到50μm的方式用涂抹器涂装在聚丙烯板上,在室温下放置10分钟。接着,将涂膜以140℃烘烤30分钟,得到固化涂膜。使用所得涂膜,利用物性5和评价2中记载的方法进行评价。将结果示于表1。

[0348] [实施例2～9和比较例1～7]涂膜的制造

[0349] (1)涂料组合物T-2a～T-9a和T-1b～T-7b

[0350] 使封端多异氰酸酯成分的种类和有效NCO/OH比如表1或3中记载的那样,除此之外,以与实施例1的(1)相同的涂料配比将各种成分进行混合,得到各涂料组合物。

[0351] (2)涂膜的制造1

[0352] 使用各涂料组合物,使用与实施例1的(2)相同的方法制作涂膜。使用所得涂膜,利用物性4和评价3、4中记载的方法进行各种物性的测定和评价。将结果示于表1和2。

[0353] (3)涂膜的制造2

[0354] 使用各涂料组合物,使用与实施例1的(3)相同的方法制作涂膜。使用所得涂膜,利用物性5和评价2中记载的方法进行评价。将结果示于表1和2。

[0355] [实施例10～15]涂膜的制造

[0356] (1)涂料组合物

[0357] 使封端多异氰酸酯成分的种类和有效NCO/OH比如表2中记载的那样,除此之外,以与实施例1的(1)相同的涂料配比将各种成分混合而得到各涂料组合物。

[0358] (2)涂膜的制造1

[0359] 通过以下所示的方法来制造物性4和评价3、4中使用的涂膜。具体而言,将表2中记

载的涂料组合物以干燥后的涂膜厚度达到50μm的方式涂布在玻璃板上。接着，将涂膜在23℃/50％RH的环境下静置10分钟，其后，以80℃使其干燥和养护7天。在干燥/养护后，在23℃/50％RH环境下静置1天，得到干燥涂膜。使用所得涂膜，利用物性4和评价3、4中记载的方法进行各种物性的测定和评价。将结果示于表2。

[0360] (3)涂膜的制造2

[0361] 通过以下所示的方法来制造物性5和评价2中使用的涂膜。具体而言，将表2中记载的涂料组合物以干燥后的树脂膜厚达到50μm的方式用涂抹器涂装在聚丙烯板上，在室温下放置10分钟。接着，使涂膜以80℃干燥和养护7天，得到固化涂膜。使用所得涂膜，利用物性5和评价2中记载的方法进行评价。将结果示于表2。

[0362] 需要说明的是，表1～3中，封端剂的简称分别表示以下的化合物。

[0363] MA-tBu:丙二酸二叔丁酯

[0364] MA-iPr:丙二酸二异丙酯

[0365] MA-Et:丙二酸二乙酯

[0366] Py:3,5-二甲基吡唑

[0367] [表1]

[0368]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
涂料组合物	T-1a	T-2a	T-3a	T-4a	T-5a	T-6a	T-7a	T-8a	T-9a
封端多异氰酸酯成分	BP-1	BP-1	BP-1	BP-1	BP-2	BP-2	BP-3	BP-3	BP-4
封端剂	MA-tBu	MA-tBu	MA-tBu	MA-tBu	MA-iPr	MA-iPr	MA-Et MA-iPr	MA-Et MA-iPr	MA-Et
[物性2] 有效NCO%	6.1	6.1	6.1	6.1	6.6	6.6	7.1	7.1	7.6
[物性3]不挥发成分(固体成分)(%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
NCO/OH	0.5	0.7	1.0	2.0	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0
[评价1]涂料组合物的适用期	○	△	△	△	○	○	○	○	○
涂膜干燥条件（℃/分钟）	140/30	140/30	140/30	140/30	140/30	140/30	140/30	140/30	140/30
[物性4] 柯尼希硬度（秒）	84	96	47	22	78	47	57	47	45
[物性5]拐点应力（Mpa）	24	26	22	15	18	15	8	6	6
[评价2]固化性（凝胶率）	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
[评价3]耐溶剂性	○	○	○	○	○	○	△	△	△
[评价4]外观（平滑性）	○	○	○	○	○	○	○	○	○
[评价5]对塑料基材的密合性	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
[评价6]塑料薄膜的尺寸稳定性	○	◎	◎	△	○	○	△	△	△

[0369] [表2]

[0370]

	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
涂料组合物	T-1a	T-3a	T-5a	T-6a	T-8a	T-9a
封端多异氰酸酯成分	BP-1	BP-1	BP-2	BP-2	BP-3	BP-4
封端剂	MA-tBu	MA-tBu	MA-iPr	MA-iPr	MA-Et MA-iPr	MA-Et
[物性2] 有效NCO%	6.1	6.1	6.6	6.6	7.1	7.6
[物性3]不挥发成分(固体成分)(%)	60	60	60	60	60	60
NCO/OH	0.5	1.0	0.7	1.0	1.0	1.0
[评价1]涂料组合物的适用期	○	△	○	○	○	○
涂膜干燥条件（℃/天）	80/7	80/7	80/7	80/7	80/7	80/7
[物性4] 柯尼希硬度（秒）	86	50	80	48	40	35
[物性5]拐点应力（Mpa）	25	24	19	16	5	5
[评价2]固化性（凝胶率）	◎	◎	◎	◎	○	△
[评价3]耐溶剂性	○	○	○	○	△	△
[评价4]外观（平滑性）	○	○	○	○	○	○
[评价5]对塑料基材的密合性	○	○	○	◎	◎	◎
[评价6]塑料薄膜的尺寸稳定性	○	◎	○	○	△	△

[0371] [表3]

[0372]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
涂料组合物	T-1b	T-2b	T-3b	T-4b	T-5b	T-6b	T-7b
封端多异氰酸酯成分	BP-1	BP-1	BP-1	BP-1	BP-3	BP-3	BP-4
封端剂	MA-tBu	MA-tBu	MA-tBu	MA-tBu	MA-Et MA-iPr	MA-Et MA-iPr	Py
[物性2] 有效NCO%	6.1	6.1	6.1	6.1	7.1	7.1	10.1
[物性3]不挥发成分(固体成分)(%)	60	60	60	60	60	60	70
NCO/OH	0.2	2.2	0.7	1.0	0.7	1.2	1.0
[评价1]涂料组合物的适用期	○	×	△	△	○	○	○
涂膜干燥条件 (℃/分钟)	140/30	140/30	90/30	90/30	90/30	90/30	140/30
[物性4] 柯尼希硬度 (秒)	17	18	16	19	3	2	105
[物性5]拐点应力 (Mpa)	17	12	13	16	-	-	30
[评价2]固化性 (凝胶率)	△	△	○	○	○	○	○
[评价3]耐溶剂性	×	△	×	×	×	×	○
[评价4]外观 (平滑性)	○	○	○	○	○	○	×
[评价5]对塑料基材的密合性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
[评价6]塑料薄膜的尺寸稳定性	×	×	×	×	×	×	○

[0373] 根据表1和表2,具有源自活性亚甲基系封端剂的结构(1)、柯尼希硬度为20以上、且具有弹性变形区域和塑性变形区域的涂膜(实施例1～15)的耐溶剂性和塑料薄膜的尺寸稳定性良好。

[0374] 使用有效NCO/OH比不同的涂料组合物得到的涂膜(实施例1～4、10、11)中，有效NCO/OH比为1.0以下的涂膜(实施例1～3、10、11)与有效NCO/OH比为2.0的涂膜(实施例4)相比，涂膜的固化性和塑料薄膜的尺寸稳定性特别良好。

[0375] 作为封端剂而单独使用丙二酸二叔丁酯或丙二酸二异丙酯的涂膜(实施例3、6、11、13)与组合使用丙二酸二叔丁酯和丙二酸二乙酯的涂膜(实施例8、14)、以及单独使用丙二酸二乙酯的涂膜(实施例9、15)相比，涂膜的耐溶剂性和塑料薄膜的尺寸稳定性特别良好。

[0376] 另一方面，根据表3，柯尼希硬度小于20的涂膜(比较例1～6)的固化性、外观和对塑料基材的密合性良好，但耐溶剂性和塑料薄膜的尺寸稳定性差。

[0377] 此外，使用了吡唑系封端剂的涂膜(比较例7)虽然固化性、耐溶剂性和塑料薄膜的尺寸稳定性良好，但在涂膜中残留有解离的封端剂成分，因此，外观和对塑料基材的密合性差。

[0378] 产业上的可利用性

[0379] 根据本实施方式的涂膜，可提供使单组分型的涂料组合物发生固化而成的涂膜，该涂膜既良好地保持外观，且耐溶剂性也优异，使涂膜层叠于塑料薄膜时的该塑料薄膜的尺寸稳定性良好。