



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113939552 B

(45) 授权公告日 2024.01.30

(21) 申请号 202080042201.1

(72) 发明人 篠宫希绘 田中瑛子

(22) 申请日 2020.07.30

(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

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 刘新宇 李茂家

申请公布号 CN 113939552 A

(51) Int.CI.

C08G 18/80 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.01.14

C08G 18/24 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 18/28 (2006.01)

2019-142538 2019.08.01 JP

C09D 175/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.08

(56) 对比文件

JP 2016089028 A, 2016.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 109071769 A, 2018.12.21

PCT/JP2020/029334 2020.07.30

JP 2011256217 A, 2011.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 郑新艺

W02021/020534 JA 2021.02.04

权利要求书2页 说明书57页

(73) 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(54) 发明名称

封端多异氰酸酯组合物、单组分型涂布组合物、涂膜和涂装物品

(57) 摘要

制成涂膜时的低温固化性良好的封端多异氰酸酯组合物包含：由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯；1种以上的有机酸和/或无机酸(A)；以及，1种以上的金属和/或季铵阳离子(X)，前述X与A的质量比X/A为0.01～5.0，前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下，并且，前述封端剂包含具有杂环的化合物，所述杂环含有1个以上的氮。

1. 一种封端多异氰酸酯组合物, 其包含: 由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯、以及1种以上的有机酸盐, 所述封端剂包含具有杂环的化合物, 所述杂环含有2个以上的氮, 所述有机酸盐为羧酸盐, 所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且20质量%以下,

所述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐, 所述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。

2. 根据权利要求1所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为具有杂环的化合物, 所述杂环含有3个以上的氮。

3. 根据权利要求2所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为三唑系封端剂。

4. 根据权利要求1所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且15质量%以下。

5. 根据权利要求1所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述羧酸金属盐的羧酸为碳原子数为1以上且12以下的脂肪族酸。

6. 根据权利要求1所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述1价的金属为钠、钾、锂或铯。

7. 一种封端多异氰酸酯组合物, 其包含:

由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯; 以及

1种以上的羧酸盐,

所述封端剂为具有杂环的化合物, 所述杂环含有2个以上的氮,

所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且20质量%以下,

所述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐, 所述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。

8. 根据权利要求7所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为二唑系封端剂。

9. 根据权利要求7所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为具有杂环的化合物, 所述杂环含有3个以上的氮。

10. 根据权利要求9所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述封端剂为三唑系封端剂。

11. 根据权利要求7~10中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述亲水性化合物为非离子性亲水性化合物。

12. 根据权利要求11所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述非离子性亲水性化合物为聚亚烷基二醇单烷基醚。

13. 根据权利要求7~10中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且2.0质量%以下。

14. 根据权利要求7所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述羧酸金属盐的羧酸为碳原子数为1以上且12以下的脂肪族酸。

15. 根据权利要求7所述的封端多异氰酸酯组合物, 其中, 所述1价的金属为钠、钾、锂或铯。

16. 根据权利要求1或7所述的封端多异氰酸酯组合物, 其还包含1种以上的表面活性

剂。

17. 一种单组分型涂布组合物, 其包含权利要求1~16中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物和多元活性氢化合物。

18. 一种单组分型涂布组合物, 其包含含有封端多异氰酸酯的组合物、羧酸盐和多元活性氢化合物, 其还包含氨基甲酸酯化催化剂,

所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且20质量%以下,

所述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯,

所述封端剂包含具有杂环的化合物, 所述杂环含有2个以上的氮,

所述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐, 所述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。

19. 一种单组分型涂布组合物, 其包含含有封端多异氰酸酯的组合物、羧酸盐和多元活性氢化合物, 其还包含氨基甲酸酯化催化剂,

所述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于所述封端多异氰酸酯的总质量为0.3质量%以上且20质量%以下,

所述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯,

所述封端剂为具有杂环的化合物, 所述杂环含有2个以上的氮,

所述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐, 所述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。

20. 根据权利要求19所述的单组分型涂布组合物, 其中, 所述封端剂为二唑系封端剂。

21. 根据权利要求19所述的单组分型涂布组合物, 其中, 所述封端剂为具有杂环的化合物, 所述杂环含有3个以上的氮。

22. 根据权利要求21所述的单组分型涂布组合物, 其中, 所述封端剂为三唑系封端剂。

23. 一种涂膜, 其是使权利要求17~22中任一项所述的单组分型涂布组合物固化而成的。

24. 一种涂装物品, 其具备权利要求23所述的涂膜。

## 封端多异氰酸酯组合物、单组分型涂布组合物、涂膜和涂装物品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及封端多异氰酸酯组合物、单组分型涂布组合物、涂膜和涂装物品。  
[0002] 本申请基于2019年8月1日在日本申请的日本特愿2019-142538号要求优先权，并将其内容援引至此。

### 背景技术

[0003] 以往，聚氨酯树脂涂料具有非常优异的耐磨耗性、耐化学品性和耐污染性。尤其是，使用了由脂肪族二异氰酸酯或脂环式二异氰酸酯得到的多异氰酸酯的聚氨酯树脂涂料的耐候性更优异，其需求存在增加的倾向。

[0004] 然而，通常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由多元醇和多异氰酸酯这两种成分形成，需要分别贮藏多元醇和多异氰酸酯，并在涂装时将两者混合。另外，存在一旦将两者混合则涂料在短时间内发生凝胶化而无法使用的课题。聚氨酯树脂涂料因具有这种课题而在进行汽车涂装或弱电涂装之类的流水线涂装的领域中极难用于自动涂装。

[0005] 另外，异氰酸酯容易与水反应，因此，无法用于电镀涂料之类的水系涂料。进而，使用包含异氰酸酯的涂料时，需要在作业结束时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。为了改善上述课题，以往以来提出了使用将活性的异氰酸酯基全部用封端剂进行封链的封端多异氰酸酯。该封端多异氰酸酯在常温下不与多元醇发生反应。然而，通过加热而使封端剂解离，活性的异氰酸酯基得以再生而与多元醇反应，发生交联反应，因此能够改善上述课题。因此，进行了多种封端剂的研究，作为代表性的封端剂，可列举出例如苯酚、甲乙酮肟等。

[0006] 然而，使用利用这些封端剂得到的封端多异氰酸酯时，通常需要140℃以上的高烘烤温度。需要在高温下烘烤不仅在能量方面不利，而且需要基材的耐热性，这成为其用途受限的主要原因。

[0007] 另一方面，作为能够以140℃以下的烘烤温度形成交联涂膜的封端多异氰酸酯组合物，可列举出例如将吡唑系化合物用作封端剂的封端多异氰酸酯组合物（例如参照专利文献1）。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：欧洲专利第0159117号说明书

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而，近年来从保护地球环境的观点出发，强烈要求适应耐热性低的塑料，迫切期望在低于100℃的温度下发生固化的封端多异氰酸酯组合物。

[0013] 本发明是鉴于上述事情而进行的,其提供制成涂膜时的低温固化性良好的封端多异氰酸酯组合物和单组分型涂布组合物、使用了前述封端多异氰酸酯组合物的单组分型涂布组合物、以及使用了前述单组分型涂布组合物的涂膜和涂装物品。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 即,本发明包括以下的方式。

[0016] (1)一种封端多异氰酸酯组合物,其包含:由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯;1种以上的有机酸和/或无机酸(A);以及,1种以上的金属和/或季铵阳离子(X),

[0017] 前述X与A的质量比X/A为0.01~5.0,

[0018] 前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下,并且

[0019] 前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。

[0020] (2)一种封端多异氰酸酯组合物,其包含:由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯;以及,下述通式(I)所示的1种以上的有机酸盐和/或无机酸盐,

[0021] (A)n-X (I)

[0022] 前述式(I)中,A表示从有机酸或无机酸中去除1个氢原子而得到的基团;X表示金属或季铵阳离子;n表示X的价数,是1以上的整数,

[0023] 前述X与A的质量比X/nA为0.01~5.0,

[0024] 前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下,并且

[0025] 前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。

[0026] (3)前述(1)或(2)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述X为金属。

[0027] (4)根据前述(3)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述X为1价或3价的金属。

[0028] (5)根据前述(4)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述X为1价的金属。

[0029] (6)根据前述(4)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述X为3价的金属。

[0030] (7)根据前述(6)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有3个以上的氮。

[0031] (8)一种封端多异氰酸酯组合物,其包含:由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯、以及1种以上的有机酸盐,前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。

[0032] (9)根据前述(8)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有2个以上的氮。

[0033] (10)根据前述(9)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有3个以上的氮。

[0034] (11)根据前述(8)~(10)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述有机酸盐为羧酸盐。

[0035] (12)根据前述(11)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于前述封端多异氰酸酯的总质量为0.1质量%以上且20质量%以下。

[0036] (13)根据前述(11)或(12)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐。

- [0037] (14) 根据前述(13)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐为羧酸金属盐。
- [0038] (15) 根据前述(14)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为1价或3价的金属。
- [0039] (16) 根据前述(15)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。
- [0040] (17) 根据前述(15)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为3价的金属。
- [0041] (18) 一种封端多异氰酸酯组合物,其包含:
- [0042] 由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯;以及
- [0043] 1种以上的羧酸盐,
- [0044] 前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。
- [0045] (19) 根据前述(18)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有2个以上的氮。
- [0046] (20) 根据前述(19)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述封端剂为具有杂环的化合物,所述杂环含有3个以上的氮。
- [0047] (21) 根据前述(18)~(20)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述亲水性化合物为非离子性亲水性化合物。
- [0048] (22) 根据前述(21)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述非离子性亲水性化合物为聚亚烷基二醇单烷基醚。
- [0049] (23) 根据前述(18)~(22)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于前述封端多异氰酸酯的总质量为0.1质量%以上且20质量%以下。
- [0050] (24) 根据前述(18)~(23)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐为羧酸金属盐或季铵阳离子的羧酸盐。
- [0051] (25) 根据前述(24)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸盐为羧酸金属盐。
- [0052] (26) 根据前述(25)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为1价或3价的金属。
- [0053] (27) 根据前述(26)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为1价的金属。
- [0054] (28) 根据前述(26)所述的封端多异氰酸酯组合物,其中,前述羧酸金属盐的金属种为3价的金属。
- [0055] (29) 根据前述(1)~(28)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物,其还包含1种以上的表面活性剂。
- [0056] (30) 一种单组分型涂布组合物,其包含前述(1)~(29)中任一项所述的封端多异氰酸酯组合物和多元活性氢化合物。
- [0057] (31) 一种单组分型涂布组合物,其包含封端多异氰酸酯、羧酸盐和多元活性氢化合物,

- [0058] 前述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯，
- [0059] 前述封端剂包含具有杂环的化合物，所述杂环含有1个以上的氮。
- [0060] (32)一种单组分型涂布组合物，其包含封端多异氰酸酯、羧酸盐和多元活性氢化合物，
- [0061] 前述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯，
- [0062] 前述封端剂为具有杂环的化合物，所述杂环含有1个以上的氮。
- [0063] (33)根据前述(31)或(32)所述的单组分型涂布组合物，其中，前述封端剂为具有杂环的化合物，所述杂环含有2个以上的氮。
- [0064] (34)根据前述(33)所述的单组分型涂布组合物，其中，前述封端剂为具有杂环的化合物，所述杂环含有3个以上的氮。
- [0065] (35)根据前述(30)～(34)中任一项所述的单组分型涂布组合物，其还包含氨基甲酸酯化催化剂。
- [0066] (36)一种涂膜，其是使前述(30)～(35)中任一项所述的单组分型涂布组合物固化而成的。
- [0067] (37)一种涂装物品，其具备前述(36)所述的涂膜。
- [0068] 发明的效果
- [0069] 根据上述方式的封端多异氰酸酯组合物和单组分型涂布组合物，能够提供制成涂膜时的低温固化性良好的封端多异氰酸酯组合物和单组分型涂布组合物。上述方式的涂膜是使前述单组分型涂布组合物固化而成的，低温固化性良好。上述方式的涂装物品具备低温固化性良好的上述涂膜。

## 具体实施方式

[0070] 以下，针对本具体实施方式(以下简称“实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示，并不是指本发明限定于以下的内容。本发明可以在其主旨范围内适当变形来实施。

[0071] 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。

[0072] 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(以下简写为“异氰酸酯单体”)键合而得到的反应物。

[0073] 《封端多异氰酸酯组合物》

[0074] 本发明的第一实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含：由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯；1种以上的有机酸和/或无机酸(A)；以及，1种以上的金属和/或季铵阳离子(X)，前述X与A的质量比X/A为0.01～5.0，前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下，并且，前述封端剂包含具有杂环的化合物，所述杂环含有1个以上的氮。

[0075] 本发明的第二实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含：由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯；以及，下述通式(I)所示的1种以上的有机酸盐和/或无机酸盐，前述X与A的质量比X/nA为0.01～5.0，前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下，并且，前述封端剂包含具有杂环的化合物，所述杂环

含有1个以上的氮。

[0076] (A)n-X (I)

[0077] 前述式(I)中,A表示从有机酸或无机酸中去除1个氢原子而得到的基团;X表示金属或季铵阳离子;n表示X的价数,是1以上的整数。

[0078] 本发明的第三实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含:由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯;以及,1种以上的有机酸盐,前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。

[0079] 本发明的第四实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含:由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯;以及,1种以上的羧酸盐,前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上的氮。

[0080] 由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯即为多异氰酸酯与封端剂的反应物,多异氰酸酯的至少一部分(优选为全部)异氰酸酯基利用封端剂进行了封端化。

[0081] 由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯即为多异氰酸酯与亲水性化合物与封端剂的反应物。多异氰酸酯的一部分异氰酸酯基利用封端剂进行了封端化,并且,多异氰酸酯的一部分异氰酸酯基与亲水性化合物的官能团形成键而导入了亲水性基团。

[0082] 前述封端剂包含具有杂环的化合物且所述杂环含有1个以上的氮,优选包含具有杂环的化合物且所述杂环含有2个以上的氮,更优选包含具有杂环的化合物且所述杂环含有3个以上的氮。

[0083] 前述实施方式的封端多异氰酸酯组合物通过具有上述构成,从而制成涂膜时的低温固化性良好。

[0084] 以下,针对前述实施方式的封端多异氰酸酯组合物的构成成分,进行详细说明。

[0085] <封端多异氰酸酯>

[0086] 封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯或者由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯。

[0087] [多异氰酸酯]

[0088] 多异氰酸酯是使多个具有2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”)发生反应而得到的反应物。

[0089] 作为前述异氰酸酯单体,优选碳原子数为4以上且30以下的单体。作为前述异氰酸酯单体,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。

[0090] (1)二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(TMADI)等芳香族二异氰酸酯;

[0091] (2)1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(以下有时称为“HDI”)、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酰基己烷、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(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;

[0092] (3)异佛尔酮二异氰酸酯(以下有时称为“IPDI”)、1,3-双(二异氰酸根合甲基)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(异氰酸根合甲基)降冰片烷等脂环族二异氰酸酯；

[0093] (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-异氰酰基乙基)2-异氰酰基戊二酸酯(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。

[0094] 其中，从所得涂膜的耐候性变得更良好的方面出发，作为前述异氰酸酯单体，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种以上的二异氰酸酯。另外，作为前述异氰酸酯单体，从工业获取容易度的方面出发，更优选为HDI或IPDI。

[0095] 作为前述异氰酸酯单体，可以单独使用脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯中的任一者，或者将它们组合使用，优选单独使用脂肪族二异氰酸酯或者组合使用脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯，特别优选单独使用HDI或者使用HDI和IPDI。通过组合使用脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯，从而能够进一步提高制成涂膜时的强韧性和弹性。

[0096] 本实施方式的多异氰酸酯中，组合使用脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯时，源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元相对于源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量比优选为50/50以上且95/5以下，更优选为60/40以上且90/10以下，进一步优选为70/30以上且80/20以下。

[0097] 通过使源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元相对于源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量比为上述下限值以上，从而能够更有效地抑制制成涂膜时的可挠性降低。另一方面，通过为上述上限值以下，从而能够进一步提高制成涂膜时的硬度。

[0098] 源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元相对于源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量比可使用以下的方法来计算。首先，根据反应后的未反应二异氰酸酯质量和通过气相色谱测定而得到的该未反应二异氰酸酯中的脂肪族二异氰酸酯浓度和脂环族二异氰酸酯浓度，计算未反应脂肪族二异氰酸酯的质量和未反应脂环族二异氰酸酯的质量。接着，由投料的脂肪族二异氰酸酯的质量和脂环族二异氰酸酯的质量分别减去上述算出的未反应脂肪族二异氰酸酯的质量和未反应脂环族二异氰酸酯的质量后，将所得的差值分别作为源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元的质量、源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量。接着，通过源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元的质量除以源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量，从而得到源自脂肪族二异氰酸酯的结构单元相对于源自脂环族二异氰酸酯的结构单元的质量比。

[0099] 作为上述由异氰酸酯单体衍生的多异氰酸酯，具体而言，可列举出例如以下的(1)～(8)中示出的物质，但不限定于它们。

[0100] (1) 具有将2个异氰酸酯基进行环化二聚而得到的脲二酮结构的多异氰酸酯化合物。

[0101] (2) 具有将3个异氰酸酯基进行环化三聚而得到的异氰脲酸酯结构和亚氨基噁二嗪二酮结构的多异氰酸酯化合物。

[0102] (3) 具有使3个异氰酸酯基与1个水分子反应而得到的缩二脲结构的多异氰酸酯化合物。

[0103] (4) 具有使2个异氰酸酯基与1分子的二氧化碳反应而得到的噁二嗪三酮结构的多

异氰酸酯化合物。

[0104] (5) 具有多个使1个异氰酸酯基与1个羟基反应而得到的氨基甲酸酯基的多异氰酸酯化合物。

[0105] (6) 具有使2个异氰酸酯基与1个羟基反应而得到的脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯化合物。

[0106] (7) 具有使1个异氰酸酯基与1个羧基反应而得到的酰基脲基的多异氰酸酯化合物。

[0107] (8) 具有使1个异氰酸酯基与1个伯胺或仲胺反应而得到的脲结构的多异氰酸酯化合物。

[0108] 即,作为多异氰酸酯,除了上述由异氰酸酯单体衍生的多异氰酸酯之外,还包含作为使多个异氰酸酯单体(包含上述二异氰酸酯)与除上述异氰酸酯单体之外的化合物(例如醇、水、胺)反应而得到的反应物的多异氰酸酯。

[0109] 本实施方式的多异氰酸酯中,氨基甲酸酯基相对于脲基甲酸酯基的摩尔比(氨基甲酸酯基/脲基甲酸酯基)优选为0/10以上且2/8以下,更优选为0/10以上且1/9以下。通过使氨基甲酸酯基/脲基甲酸酯基在上述范围内,从而能够进一步提高制成涂膜时的低温固化性。

[0110] 氨基甲酸酯基/脲基甲酸酯基例如可使用以下的方法来计算。

[0111] 使用Bruker公司制的Biospin Avance600(商品名),利用以下示出的条件,测定<sup>13</sup>C-NMR。

[0112] (测定条件)

[0113] <sup>13</sup>C-NMR装置:AVANCE600(Bruker公司制)

[0114] クライオプローブ(Bruker公司制)

[0115] Cryo Probe

[0116] CPDUL

[0117] 600S3-C/H-D-05Z

[0118] 共振频率:150MHz

[0119] 浓度:60wt/vol%

[0120] 位移基准:CDCl<sub>3</sub>(77ppm)

[0121] 累积次数:10000次

[0122] 脉冲程序:zgpg30(质子完全去耦法、待机时间为2sec)

[0123] 接着,根据所得测定结果,通过以下信号的积分值除以测得的碳数,由该值求出各官能团的摩尔量。接着,通过所求出的氨基甲酸酯基的摩尔量除以脲基甲酸酯基的摩尔量,从而能够算出氨基甲酸酯基/脲基甲酸酯基。

[0124] 脲基甲酸酯基:154ppm附近的积分值÷1(碳原子数)

[0125] 氨基甲酸酯基:156.5ppm附近的积分值÷1(碳原子数)-脲基甲酸酯基的积分值

[0126] 多异氰酸酯可以是由3分子二异氰酸酯形成的具有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯(以下有时称为“异氰脲酸酯三聚物”)。该异氰脲酸酯三聚物的含量相对于多异氰酸酯的总质量优选为8质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为12质量%以上。

[0127] 异氰脲酸酯三聚物的含量例如可使用以下的方法来计算。

[0128] 对用于制造封端多异氰酸酯组合物的多异氰酸酯进行凝胶渗透色谱(GPC)测定。接着,可以由所得测定结果求出异氰脲酸酯三聚物的面积相对于全部成分的面积之比并将其作为成分中的异氰脲酸酯三聚物的含量。

[0129] 多异氰酸酯优选为由上述异氰酸酯单体和数均分子量为400以上且5000以下并且羟基平均数为3以上且8以下的聚合性醇衍生的多异氰酸酯。需要说明的是,此处提及的“聚合性醇”是指将具有聚合性基团和羟基的单体聚合而得到的醇。另一方面,“非聚合性醇”是指不具有聚合性基团的醇。

[0130] 另外,由上述异氰酸酯单体和聚合性醇衍生的多异氰酸酯优选满足以下的条件(1)~(3)。

[0131] (1) 前述由聚合性醇衍生的结构单元的含量相对于多异氰酸酯的总质量为22质量%以上且80质量%以下。

[0132] (2) 平均异氰酸酯官能团数为3.0以上且20以下。

[0133] (3) 重均分子量( $M_w$ ) / 数均分子量( $M_n$ ) 为3.5以上且15以下。

[0134] 关于条件(1),由聚合性醇衍生的结构单元的含量(以下有时简写为“P0含量”)相对于多异氰酸酯的总质量优选为22质量%以上且80质量%以下,更优选为22质量%以上且75质量%以下,进一步优选为30质量%以上且75质量%以下,特别优选为35质量%以上且75质量%以下。

[0135] 通过使P0含量在上述范围内,从而能够进一步提高制成涂膜时对被涂物的密合性和低温固化性。

[0136] P0含量可使用下述式来计算。

[0137] P0含量(质量%)

[0138] =投料P0质量/所得多异氰酸酯的质量×100

[0139] 关于条件(2),平均异氰酸酯官能团数优选为3.5以上且20以下,更优选为4.0以上且15以下,进一步优选为4.5以上且10以下,特别优选为5.0以上且9.0以下。

[0140] 通过使平均异氰酸酯官能团数在上述范围内,从而能够使其与主剂所具有的羟基的反应性更良好。

[0141] 平均异氰酸酯官能团数可使用后述实施例记载的方法来计算。

[0142] 关于条件(3), $M_w/M_n$ 优选为3.0以上且15以下,更优选为3.5以上且12以下,进一步优选为3.5以上且11以下,特别优选为4.0以上且11以下。

[0143] 通过使 $M_w/M_n$ 在上述范围内,从而能够进一步提高制成涂膜时对被涂物的密合性和低温固化性。

[0144] 多异氰酸酯的 $M_w/M_n$ 可以通过GPC测定而测定 $M_w$ 和 $M_n$ 后使用所得 $M_w$ 和 $M_n$ 来计算。具体而言,可使用后述实施例记载的方法来计算。

[0145] 上述由异氰酸酯单体和聚合性醇衍生的多异氰酸酯通过满足上述条件(1)~(3),从而成为柔性(flexibility)高的结构,在与主剂混合时更容易形成交联结构,因此,制成涂膜时的低温固化性更优异。

[0146] 上述的各种多异氰酸酯可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0147] (聚合性醇)

[0148] 作为聚合性醇,优选为数均分子量400以上且5000以下的多元醇,并且羟基平均数

为3以上且8以下。

[0149] 聚合性醇的数均分子量优选为400以上且5000以下,更优选超过500且为5000以下,进一步优选为550以上且4500以下,特别优选为850以上且4000以下。

[0150] 通过使聚合性醇的数均分子量在上述范围内,从而由上述异氰酸酯单体和聚合性醇衍生的多异氰酸酯成为柔性高的结构,在与主剂混合时更容易形成交联结构,因此,制成涂膜时的低温固化性优异。

[0151] 聚合性醇的羟基平均数优选为3以上且8以下,更优选为3以上且6以下,进一步优选为3以上且5以下,特别优选为3或4。

[0152] 作为聚合性醇,具体而言,可列举出例如聚酯多元醇、聚醚多元醇等、丙烯酸类多元醇类、聚烯烃多元醇类等。

[0153] 聚酯多元醇可通过例如使二元酸的单独物或两种以上的混合物与多元醇的单独物或两种以上的混合物发生缩合反应来获得。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 作为聚酯多元醇的具体制造方法,例如,通过将上述成分混合,以约160℃以上且220℃以下左右进行加热,从而能够进行缩合反应。或者,例如,通过使用多元醇使 $\epsilon$ -己内酯等内酯类进行开环聚合而得到那样的聚己内酯类等也可用作聚酯多元醇。

[0157] 从所得涂膜的耐候性和耐黄变性等观点出发,通过上述制造方法而得到的聚酯多元醇优选使用脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和由它们得到的化合物等进行改性。

[0158] 聚醚多元醇例如可使用以下(1)~(3)中的任意方法等来获得。

[0159] (1) 使用催化剂,对多羟基化合物的单独物或混合物无规加成或嵌段加成环氧烷烃的单独物或混合物,得到聚醚多元醇类的方法。

[0160] 作为前述催化剂,可列举出例如锂、钠、钾等的氢氧化物;强碱性催化剂;复合金属氰化物络合物等。作为强碱性催化剂,可列举出例如醇盐、烷基胺等,作为复合金属氰化物络合物,可列举出例如金属卟啉、六氰基钴酸锌络合物等。

[0161] 作为前述环氧烷烃,可列举出例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧环己烷、环氧苯乙烷等。

[0162] (2) 使环氧烷烃与多胺化合物反应,得到聚醚多元醇类的方法。

[0163] 作为前述多胺化合物,可列举出例如乙二胺类等。

[0164] 作为前述环氧烷烃,可列举出与(1)中例示的物质相同的物质。

[0165] (3) 以(1)或(2)中得到的聚醚多元醇类作为介质,将丙烯酰胺等进行聚合,得到所谓聚合物多元醇类的方法。

[0166] 作为前述多羟基化合物,可列举出例如以下(i)~(vi)中示出的化合物。

[0167] (i) 二甘油、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇等;

[0168] (ii) 赤藻醇、D-苏糖醇、L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、鼠李糖醇等糖醇系化合物;

[0169] (iii) 阿拉伯糖、核糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、山梨糖、鼠李糖、岩藻糖、脱氧核糖等单糖类；

[0170] (iv) 海藻糖、蔗糖、麦芽糖、纤维素二糖、龙胆二糖、乳糖、蜜二糖等二糖类；

[0171] (v) 蜜三糖、龙胆三糖、松三糖等三糖类；

[0172] (vi) 水苏糖等四糖类。

[0173] 作为丙烯酸类多元醇类，没有特别限定，可列举出例如将具有羟基且含有烯属不饱和键的单体的单独物或混合物与能够与其共聚的其它含有烯属不饱和键的单体的单独物或混合物进行共聚而得到的物质。

[0174] 作为具有羟基且含有烯属不饱和键的单体，没有特别限定，可列举出例如丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯等。

[0175] 作为能够与具有羟基且含有烯属不饱和键的单体共聚的其它含有烯属不饱和键的单体，没有特别限定，可列举出例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、不饱和羧酸、不饱和酰胺、乙烯基系单体、具有水解性甲硅烷基的乙烯基系单体。

[0176] 作为丙烯酸酯，可列举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯等。

[0177] 作为甲基丙烯酸酯，可列举出例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、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-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯等。

[0178] 作为不饱和羧酸，可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等。

[0179] 作为不饱和酰胺，可列举出例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、双丙酮甲基丙烯酰胺、马来酰胺、马来酰亚胺等。

[0180] 作为乙烯基系单体，可列举出例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、富马酸二丁酯等。

[0181] 作为具有水解性甲硅烷基的乙烯基系单体，可列举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。

[0182] 作为聚烯烃多元醇类，可列举出例如末端羟基化聚丁二烯及其氢化物等。

[0183] 其中，作为聚合性醇，优选为聚酯多元醇，更优选为使用低分子量的多元醇使 $\epsilon$ -己内酯进行开环聚合而得到的聚己内酯多元醇。

[0184] (多异氰酸酯的制造方法)

[0185] 针对多异氰酸酯的制造方法，以下进行详细说明。

[0186] 多异氰酸酯可通过例如在过量异氰酸酯单体的存在下并进行形成脲基甲酸酯基的脲基甲酸酯化反应、形成脲二酮基的脲二酮化反应、形成亚氨基噁二嗪二酮基的亚氨基噁二嗪二酮化反应、形成异氰脲酸酯基的异氰脲酸酯化反应、形成氨基甲酸酯基的氨基甲酸酯化反应、以及形成缩二脲基的缩二脲化反应，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成的，且是具有选自由脲基甲酸酯基、脲二酮基、亚氨基噁二嗪二酮基、异氰脲酸酯基、氨基甲

酸酯基和缩二脲基组成的组中的1种以上的反应物。

[0187] 另外,可以分别进行上述反应,并将分别得到的多异氰酸酯以规定比率进行混合。

[0188] 从制造简便度的观点出发,优选一并进行上述反应而得到多异氰酸酯,从自由调整各官能团的摩尔比的观点出发,优选分别制造后再行混合。

[0189] (1) 含有脲基甲酸酯基的多异氰酸酯的制造方法

[0190] 含有脲基甲酸酯基的多异氰酸酯可通过向异氰酸酯单体中添加醇,并使用脲基甲酸酯化反应催化剂来获得。

[0191] 用于形成脲基甲酸酯基的醇优选为仅由碳、氢和氧形成的醇。

[0192] 作为前述醇,具体而言,不限定于以下物质,可列举出例如单醇、二醇等。这些醇可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0193] 作为单醇,可列举出例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇等。

[0194] 作为二醇,可列举出例如乙二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、2-乙基己二醇等。

[0195] 其中,作为醇,优选为单醇,更优选分子量为200以下的单醇。

[0196] 作为脲基甲酸酯化反应催化剂,不限定于以下物质,可列举出例如锡、铅、锌、铋、锆、氧锆基等的烷基羧酸盐等。

[0197] 作为锡的烷基羧酸盐(有机锡化合物),可列举出例如2-乙基己酸锡、二月桂酸二丁基锡等。

[0198] 作为铅的烷基羧酸盐(有机铅化合物),可列举出例如2-乙基己酸铅等。

[0199] 作为锌的烷基羧酸盐(有机锌化合物),可列举出例如2-乙基己酸锌等。

[0200] 作为铋的烷基羧酸盐,可列举出例如2-乙基己酸铋等。

[0201] 作为锆的烷基羧酸盐,可列举出例如2-乙基己酸锆等。

[0202] 作为氧锆基的烷基羧酸盐,可列举出例如2-乙基己酸氧锆酯等。

[0203] 这些催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0204] 另外,后述异氰脲酸酯化反应催化剂也可以成为脲基甲酸酯化反应催化剂。使用后述异氰脲酸酯化反应催化剂进行脲基甲酸酯化反应时,当然还会生成异氰脲酸酯型多异氰酸酯。

[0205] 其中,作为脲基甲酸酯化反应催化剂,使用后述异氰脲酸酯化反应催化剂来进行脲基甲酸酯化反应和异氰脲酸酯化反应在经济生产方面是优选的。

[0206] 上述脲基甲酸酯化反应催化剂的用量的下限值相对于投料的异氰酸酯单体的质量优选为10质量ppm、更优选为20质量ppm、进一步优选为40质量ppm、特别优选为80质量ppm。

[0207] 上述脲基甲酸酯化反应催化剂的用量的上限值相对于投料的异氰酸酯单体的质量优选为1000质量ppm、更优选为800质量ppm、进一步优选为600质量ppm、特别优选为500质量ppm。

[0208] 即,上述脲基甲酸酯化反应催化剂的用量相对于投料的异氰酸酯单体的质量优选为10质量ppm以上且1000质量ppm以下、更优选为20质量ppm以上且800质量ppm以下、进一步优选为40质量ppm以上且600质量ppm以下、特别优选为80质量ppm以上且500质量ppm以下。

[0209] 另外,作为脲基甲酸酯化反应温度的下限值,优选为40℃、更优选为60℃、进一步优选为80℃、特别优选为100℃。

[0210] 另外,作为脲基甲酸酯化反应温度的上限值,优选为180℃、更优选为160℃、进一步优选为140℃。

[0211] 即,作为脲基甲酸酯化反应温度,优选为40℃以上且180℃以下、更优选为60℃以上且160℃以下、进一步优选为80℃以上且140℃以下、特别优选为100℃以上且140℃以下。

[0212] 通过使脲基甲酸酯化反应温度为上述下限值以上,从而能够进一步提高反应速度。通过使脲基甲酸酯化反应温度为上述上限值以下,从而存在能够更有效地抑制多异氰酸酯的着色等的倾向。

[0213] (2) 含有脲二酮基的多异氰酸酯的制造方法

[0214] 由异氰酸酯单体衍生出包含含有脲二酮基的多异氰酸酯的多异氰酸酯时,例如,可通过使用脲二酮化反应催化剂或借助热来使异氰酸酯单体多聚化而制造。

[0215] 作为脲二酮化反应催化剂,没有特别限定,可列举出例如三烷基膦、三(二烷基氨基)膦、环烷基膦等叔膦、路易斯酸等。

[0216] 作为三烷基膦,可列举出例如三正丁基膦、三正辛基膦等。

[0217] 作为三(二烷基氨基)膦,可列举出例如三(二甲基氨基)膦等。

[0218] 作为环烷基膦,可列举出例如环己基二正己基膦等。

[0219] 作为路易斯酸,可列举出例如三氟化硼、酸氯化锌等。

[0220] 脲二酮化反应催化剂大多还能够同时促进异氰脲酸酯化反应。

[0221] 使用脲二酮化反应催化剂时,优选在达到期望收率的时刻添加磷酸、对甲苯磺酸甲酯等脲二酮化反应催化剂的失活剂,停止脲二酮化反应。

[0222] 另外,不使用脲二酮化反应催化剂,而是将选自由上述脂肪族二异氰酸酯和上述脂环族二异氰酸酯组成的组中的1种以上的二异氰酸酯加热而得到具有脲二酮基的多异氰酸酯时,其加热温度优选为120℃以上,更优选为150℃以上且170℃以下。另外,加热时间优选为1小时以上且4小时以下。

[0223] (3) 含有亚氨基噁二嗪二酮基的多异氰酸酯的制造方法

[0224] 由异氰酸酯单体衍生出含有亚氨基噁二嗪二酮基的多异氰酸酯时,通常使用亚氨基噁二嗪二酮化反应催化剂。

[0225] 作为亚氨基噁二嗪二酮化催化剂,可列举出例如以下1)或2)中示出的催化剂等。

[0226] 1) 通式M[F<sub>n</sub>]或通式M[F<sub>n</sub>(HF)<sub>m</sub>]所示的(聚)氟化氢。

[0227] (式中,m和n为满足m/n>0的关系的整数。M为n电荷阳离子(混合物)或合计为n价的1个以上的自由基。)

[0228] 2) 由通式R<sup>1</sup>-CR'<sub>2</sub>-C(O)O-或通式R<sup>2</sup>=CR'-C(O)O-所示的化合物与季铵阳离子或季磷鎓阳离子形成的化合物。

[0229] (式中,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立地为直链状、支链状或环状的饱和或不饱和的碳原子数1以上且30以下的全氟烷基。存在的多个R'各自独立地选自由氢原子、以及任选包含杂原子的碳原子数1以上且20以下的烷基和芳基组成的组中。)

[0230] 作为1)的化合物((聚)氟化氢),具体而言,可列举出例如四甲基氟化铵水合物、四乙基氟化铵等。

[0231] 作为2)的化合物,具体而言,可列举出例如3,3,3-三氟羧酸、4,4,4,3,3-五氟丁酸、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊酸、3,3-二氟丙-2-烯酸等。

[0232] 其中,作为亚氨基噁二嗪二酮化反应催化剂,从获取容易性的观点出发,优选为1),从安全性的观点出发,优选为2)。

[0233] 亚氨基噁二嗪二酮化催化剂的用量的下限值没有特别限定,从反应性的观点出发,相对于投料的异氰酸酯单体的质量,以质量比计,优选为5ppm,更优选为10ppm,进一步优选为20ppm。

[0234] 从抑制产物的着色和变色、控制反应的观点出发,亚氨基噁二嗪二酮化催化剂的用量的上限值相对于投料的异氰酸酯单体的质量,以质量比计,优选为5000ppm,更优选为2000ppm,进一步优选为500ppm。

[0235] 即,亚氨基噁二嗪二酮化催化剂的用量相对于投料的异氰酸酯单体的质量,以质量比计,优选为5ppm以上且5000ppm以下,更优选为10ppm以上且2000ppm以下,进一步优选为20ppm以上且500ppm以下。

[0236] 亚氨基噁二嗪二酮化的反应温度的下限值没有特别限定,从反应速度的观点出发,优选为40℃,更优选为50℃,进一步优选为60℃。

[0237] 从抑制产物的着色和变色的观点出发,亚氨基噁二嗪二酮化的反应温度的上限值优选为150℃,更优选为120℃,进一步优选为110℃。

[0238] 即,亚氨基噁二嗪二酮化的反应温度优选为40℃以上且150℃以下,更优选为50℃以上且120℃以下,进一步优选为60℃以上且110℃以下。

[0239] 可以在亚氨基噁二嗪二酮化反应达到期望的亚氨基噁二嗪二酮基含量的时刻停止亚氨基噁二嗪二酮化反应。亚氨基噁二嗪二酮化反应可通过例如将酸性化合物添加至反应液中来停止。作为酸性化合物,可列举出例如磷酸、酸式磷酸酯、硫酸、盐酸、磺酸化合物等。由此,使亚氨基噁二嗪二酮化反应催化剂中和、或者通过热分解或化学分解等使其失活。在停止反应后,如若需要则进行过滤。

[0240] (4)含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的制造方法

[0241] 作为用于由异氰酸酯单体衍生出含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的催化剂,可列举出通常使用的异氰脲酸酯化反应催化剂。

[0242] 作为异氰脲酸酯化反应催化剂,没有特别限定,通常优选具有碱性。作为异氰脲酸酯化反应催化剂,具体而言,可列举出例如以下示出的物质等。

[0243] (1)四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵等四烷基铵的氢氧化物;以及前述四烷基铵的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0244] (2)苄基三甲基铵、三甲基苯基铵等芳基三烷基铵的氢氧化物;以及前述芳基三烷基铵的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0245] (3)三甲基羟基乙基铵、三甲基羟基丙基铵、三乙基羟基乙基铵、三乙基羟基丙基铵等羟基烷基铵的氢氧化物;以及,前述羟基烷基铵的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0246] (4)乙酸、丙酸、己酸、辛酸、癸酸、肉豆蔻酸等烷基羧酸的锡、锌、铅等金属盐。

[0247] (5)钠、钾等的金属醇盐。

[0248] (6)六亚甲基二硅氮烷等含有氨基甲硅烷基的化合物。

[0249] (7)曼尼希碱类。

[0250] (8)叔胺类与环氧化合物的混合物。

[0251] (9) 三丁基膦等磷系化合物。

[0252] 其中,从不易产生不需要的副产物的观点出发,作为异氰脲酸酯化反应催化剂,优选为季铵的氢氧化物或有机弱酸盐,更优选为四烷基铵的氢氧化物、四烷基铵的有机弱酸盐、芳基三烷基铵的氢氧化物或芳基三烷基铵的有机弱酸盐。

[0253] 上述异氰脲酸酯化反应催化剂的用量的上限值相对于投料的异氰酸酯单体的质量优选为1000质量ppm、更优选为500质量ppm、进一步优选为100质量ppm。

[0254] 另一方面,上述异氰脲酸酯化反应催化剂的用量的下限值没有特别限定,例如可以为10质量ppm。

[0255] 作为异氰脲酸酯化反应温度,优选为50℃以上且120℃以下,更优选为60℃以上且90℃以下。通过使异氰脲酸酯化反应温度为上述上限值以下,从而存在能够更有效地抑制多异氰酸酯的着色等的倾向。

[0256] 在达到期望转化率(在异氰脲酸酯化反应中生成的多异氰酸酯的质量相对于投入的异氰酸酯单体的质量的比例)的时刻,通过添加酸性化合物(例如磷酸、酸式磷酸酯等)来停止异氰脲酸酯化反应。

[0257] 需要说明的是,为了获得多异氰酸酯,需要在初期停止反应的进行。然而,异氰脲酸酯化反应在初期的反应速度非常快,因此,在初期停止反应的进行伴有困难,需要慎重地选择反应条件、尤其是催化剂的添加量和添加方法。例如,作为适合方法,推荐每隔一定时间分次添加催化剂的方法等。

[0258] 因此,用于获得多异氰酸酯的异氰脲酸酯化反应的转化率优选为10质量%以上且60质量%以下、更优选为15质量%以上且55质量%以下、进一步优选为20质量%以上且50质量%以下。

[0259] 通过使异氰脲酸酯化反应的转化率为上述上限值以下,从而能够使包含多异氰酸酯的封端多异氰酸酯组合物的粘度更低。另外,通过使异氰脲酸酯化反应的转化率为上述下限值以上,从而能够更容易地进行反应停止操作。

[0260] 另外,衍生含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯时,除了使用上述异氰酸酯单体之外,可以使用1元以上且6元以下的醇。

[0261] 作为可使用的1元以上且6元以下的醇,可列举出例如非聚合性醇、聚合性醇。

[0262] 作为非聚合性醇,可列举出例如单醇类、二醇类、三醇类、四醇类等多元醇。

[0263] 作为单醇类,可列举出例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、正戊醇、正己醇、正辛醇、正壬醇、2-乙基丁醇、2,2-二甲基己醇、2-乙基己醇、环己醇、甲基环己醇、乙基环己醇等。

[0264] 作为二醇类,可列举出例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、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、2,3-丁二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,2-己二醇、2,5-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2-乙基-己二醇、1,2-辛二醇、1,2-癸二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇等。

[0265] 作为三醇类,可列举出例如甘油、三羟甲基丙烷等。

[0266] 作为四醇类,可列举出例如季戊四醇等。

[0267] 作为聚合性醇,没有特别限定,可列举出例如上述聚合性醇。

[0268] (5) 含有氨基甲酸酯基的多异氰酸酯的制造方法

[0269] 由异氰酸酯单体衍生出含有氨基甲酸酯基的多异氰酸酯时,例如,可通过将过量的异氰酸酯单体与醇进行混合,并根据需要添加氨基甲酸酯化反应催化剂来制造。

[0270] 作为前述醇,可列举出与上述“含有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯的制造方法”中例示出的物质相同的物质。

[0271] 作为氨基甲酸酯化反应催化剂,没有特别限定,可列举出例如锡系化合物、锌系化合物、胺系化合物等。

[0272] 作为氨基甲酸酯化反应温度,优选为50℃以上且160℃以下,更优选为60℃以上且120℃以下。

[0273] 通过使氨基甲酸酯化反应温度为上述上限值以下,从而存在能够更有效地抑制多异氰酸酯的着色等的倾向。

[0274] 另外,作为氨基甲酸酯化反应时间,优选为30分钟以上且4小时以下,更优选为1小时以上且3小时以下,进一步优选为1小时以上且2小时以下。

[0275] 异氰酸酯单体的异氰酸酯基的摩尔量相对于醇的羟基的摩尔量之比优选为2/1以上且50/1以下。通过使该摩尔比为上述下限值以上,从而能够使多异氰酸酯的粘度更低。通过使该摩尔比为上述上限值以下,从而能够进一步提高含有氨基甲酸酯基的多异氰酸酯的收率。

[0276] (6) 含有缩二脲基的多异氰酸酯的制造方法

[0277] 作为用于由异氰酸酯单体衍生出含有缩二脲基的多异氰酸酯的缩二脲化剂,没有特别限定,可列举出例如水、1元的叔醇、甲酸、有机伯单胺、有机伯二胺等。

[0278] 相对于缩二脲化剂1摩尔,优选将异氰酸酯基设为6摩尔以上,更优选设为10摩尔以上,进一步优选设为10摩尔以上且80摩尔以下。如果异氰酸酯基的摩尔量相对于缩二脲化剂1摩尔为上述下限值以上,则多异氰酸酯的粘度充分变低,如果为上述上限值以下,则制成涂料组合物时,固化性进一步提高。

[0279] 另外,可以在缩二脲化反应时使用溶剂。溶剂只要是将异氰酸酯单体和水等缩二脲化剂溶解,并在反应条件下形成均匀相的物质即可。

[0280] 作为前述溶剂,具体而言,可列举出例如乙二醇系溶剂、磷酸系溶剂等。

[0281] 作为乙二醇系溶剂,可列举出例如乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丙基醚乙酸酯、乙二醇单异丙基醚乙酸酯、乙二醇单正丁基醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二正丙基醚、乙二醇二异丙基醚、乙二醇二正丁基醚、乙二醇甲基乙基醚、乙二醇甲基异丙基醚、乙二醇甲基正丁基醚、乙二醇乙基正丙基醚、乙二醇乙基异丙基醚、乙二醇乙基正丁基醚、乙二醇正丙基正丁基醚、乙二醇异丙基正丁基醚、二乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单正丙基醚乙酸酯、二乙二醇单异丙基醚乙酸酯、二乙二醇单正丁基醚乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二正丙基醚、二乙二醇二异丙基醚、二乙二醇二正丁基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇甲基异丙基醚、二乙二醇甲基正丙基醚、二乙二醇甲基正丁基醚、二乙二醇乙基异丙基醚、二乙二醇乙基正丙基醚、二乙二醇乙基正丁基醚、二乙二醇正丙基正丁基醚等。

[0282] 作为磷酸系溶剂,可列举出例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁

酯等。

[0283] 这些溶剂可以单独使用或混合使用2种以上。

[0284] 其中,作为乙二醇系溶剂,优选为乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯或二乙二醇二甲基醚。

[0285] 另外,作为磷酸系溶剂,优选为磷酸三甲酯或磷酸三乙酯。

[0286] 作为缩二脲化反应温度,优选为70℃以上且200℃以下,更优选为90℃以上且180℃以下。通过为上述上限值以下,从而存在能够更有效地防止多异氰酸酯的着色等的倾向。

[0287] 上述脲基甲酸酯化反应、脲二酮化反应、亚氨基噁二嗪二酮化反应、异氰脲酸酯化反应、氨基甲酸酯化反应和缩二脲化反应可以分别逐次进行,也可以同时进行其中的几个。

[0288] 另外,制造由异氰酸酯单体和聚合性醇衍生的多异氰酸酯时,例如,通过使异氰酸酯单体的异氰酸酯基与多元醇的羟基发生反应,从而能够得到该多异氰酸酯。

[0289] 二异氰酸酯的异氰酸酯基相对于多元醇的羟基的摩尔比(NCO/OH)优选为3/1以上且30/1以下,更优选为10/1以上且20/1以下。通过使NCO/OH为上述下限值以上,从而能够有效地抑制所得多异氰酸酯组合物的粘度过度上升。另一方面,通过使NCO/OH为上述上限值以下,从而能够有效地抑制所得多异氰酸酯组合物的生产率降低。

[0290] 反应温度优选为50℃以上且200℃以下,更优选为50℃以上且150℃以下。通过使反应温度为上述下限值以上,从而更有效地进行反应,另一方面,通过为上述上限值以下,从而能够更有效地抑制所得多异氰酸酯组合物的着色等不优选的副反应。反应时间优选为0.5小时以上且5小时以下的范围。

[0291] 在二异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的反应后或反应的同时,可以进行选自由上述脲基甲酸酯化反应、脲二酮化反应、亚氨基噁二嗪二酮化反应、异氰脲酸酯化反应、氨基甲酸酯化反应和缩二脲化反应组成的组中的至少1种反应,其中,优选进行异氰脲酸酯化反应。通过进行异氰脲酸酯化反应,从而能够进一步提高制成涂膜时的硬度。

[0292] 通过薄膜蒸馏、萃取等,从上述各种反应结束后的反应液中去除未反应异氰酸酯单体,从而能够得到多异氰酸酯。

[0293] 另外,对于所得多异氰酸酯,例如,出于抑制贮藏时的着色的目的,可以添加抗氧化剂、紫外线吸收剂。

[0294] 作为抗氧化剂,可列举出例如2,6-二叔丁基对甲酚等受阻酚等。作为紫外线吸收剂,可列举出例如苯并三唑、二苯甲酮等。这些抗氧化剂、紫外线吸收剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。它们的添加量相对于多异氰酸酯的质量优选为10质量ppm以上且500质量ppm以下。

[0295] (多异氰酸酯的物性)

[0296] 多异氰酸酯的异氰酸酯基含有率优选为5质量%以上且25质量%以下,更优选为5质量%以上且23质量%以下,进一步优选为6质量%以上且20质量%以下,最优选为8质量%以上且17质量%以下。

[0297] 异氰酸酯基含有率可使用后述实施例记载的方法进行测定。

[0298] 多异氰酸酯的数均分子量优选为500以上且10000以下,更优选为1000以上且5000以下,进一步优选为1200以上且4800以下,最优选为1500以上且4600以下。通过使数均分子量为上述下限值以上,从而能够更有效地抑制涂膜的柔软性降低,另一方面,通过使数均分

子量为上述上限值以下,从而能够更有效地抑制涂膜的平滑性降低。

[0299] 多异氰酸酯的数均分子量可使用后述实施例记载的方法进行测定。

[0300] 多异氰酸酯的重均分子量优选为500以上且100000以下,更优选为4000以上且50000以下,进一步优选为4500以上且49000以下,最优选为5000以上且48500以下。

[0301] 多异氰酸酯的重均分子量可使用后述实施例记载的方法进行测定。

[0302] [封端剂]

[0303] 封端多异氰酸酯为由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯时,封端剂包含具有杂环的化合物且所述杂环含有1个以上的氮,优选包含具有杂环的化合物且所述杂环含有2个以上的氮,更优选包含具有杂环的化合物且所述杂环含有3个以上的氮。

[0304] 封端多异氰酸酯为由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯时。封端剂为具有杂环的化合物且所述杂环含有1个以上的氮。其中,从低温固化性的观点出发,作为封端剂,优选为具有杂环的化合物且所述杂环含有2个以上的氮,更优选为具有杂环的化合物且所述杂环含有3个以上的氮。

[0305] 在上述任意封端多异氰酸酯的情况下,相对于封端剂的总质量,具有杂环且所述杂环含有3个以上氮的的化合物的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,特别优选为90质量%以上,最优选为100质量%,即,封端剂仅由具有杂环且所述杂环含有3个以上氮的化合物组成。

[0306] 作为具有杂环且所述杂环含有1个以上氮的化合物,可列举出例如以下所示的化合物等。

[0307] 1) 乙烯亚胺等氮丙啶系封端剂;

[0308] 2) 氮杂环丁烷等吖丁啶系封端剂;

[0309] 3) 吡咯烷等偶氮赖氨酸系封端剂;

[0310] 4) 吡咯、2H-吡咯等唑系封端剂;

[0311] 5) 2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑啉系封端剂;

[0312] 6) 2-甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶等嘧啶系封端剂;

[0313] 7) 吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑、咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-甲基苯并咪唑等二唑系封端剂;

[0314] 8) 1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、3,5-二甲基-1,2,4-三唑等三唑系封端剂;

[0315] 9) 1H-1,2,3,4-四唑等四唑系封端剂;

[0316] 10) 2-(甲基氨基)吡啶、4-羟基吡啶、2-羟基吡啶等吡啶系封端剂。

[0317] 这些之中,优选为吡唑系封端剂等二唑系封端剂或三唑系封端剂,更优选为三唑系封端剂。

[0318] [亲水性化合物]

[0319] 亲水性化合物为具有亲水性基团的化合物,为了与1个异氰酸酯基发生反应,优选相对于1分子亲水性化合物具有1个以上用于与多异氰酸酯所具有的异氰酸酯基发生反应的活性氨基。作为活性氨基,具体而言,可列举出羟基、巯基、羧酸基、氨基、硫醇基。

[0320] 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,也可以组合使用两种以上。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。

[0321] (具有非离子性亲水性基团的亲水性化合物)

[0322] 作为具有非离子性亲水性基团的亲水性化合物(以下有时称为“非离子性亲水性化合物”),具体而言,可列举出单醇、对醇的羟基加成环氧乙烷而得的化合物。作为单醇,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而得的化合物,可列举出例如乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇等。这些非离子性亲水性化合物还具有与异氰酸酯基发生反应的活性氨基。

[0323] 其中,作为非离子性亲水性化合物,从能够以少的用量提高封端多异氰酸酯组合物的水分散性的方面出发,优选为对单醇的羟基加成环氧烷烃而得的聚亚烷基二醇单烷基醚,更优选为聚乙二醇单烷基醚。

[0324] 作为加成有环氧乙烷的化合物中的环氧乙烷的加成数,优选为4以上且30以下,更优选为4以上且20以下。通过使环氧乙烷的加成数为上述下限值以上,存在能够更有效地对封端多异氰酸酯组合物赋予水分散性的倾向,通过使环氧乙烷的加成数为上述上限值以下,存在低温贮藏时更不易产生封端多异氰酸酯组合物的析出物的倾向。

[0325] 从封端多异氰酸酯组合物的水分散稳定性的观点出发,对多异氰酸酯加成的非离子性亲水性基团的量(以下有时称为“非离子性亲水性基团的含量”)的下限值相对于封端多异氰酸酯组合物的固体成分的质量优选为1质量%,更优选为3质量%,进一步优选为4质量%,特别优选为4.5质量%。

[0326] 另外,从所得涂膜的耐水性的观点出发,非离子性亲水性基团的含量的上限值相对于封端多异氰酸酯组合物的固体成分的质量优选为30质量%,更优选为20质量%,进一步优选为10质量%,特别优选为8质量%。

[0327] 即,非离子性亲水性基团的含量的上限值相对于封端多异氰酸酯组合物的固体成分的质量优选为1质量%以上且30质量%以下,更优选为3质量%以上且20质量%以下,进一步优选为4质量%以上且10质量%以下,特别优选为4.5质量%以上且8质量%以下。

[0328] 通过使非离子性亲水性基团的含量在上述范围内,从而存在封端多异氰酸酯组合物进一步分散于水、所得涂膜的耐水性提高的倾向。

[0329] (具有阳离子性亲水性基团的亲水性化合物)

[0330] 作为具有阳离子性亲水性基团的亲水性化合物(以下有时称为“阳离子性亲水性化合物”),具体而言,可列举出同时具有阳离子性亲水性基团和活性氨基的化合物。此外,也可以将具有缩水甘油基等活性氨基的化合物与硫化物、膦等具有阳离子性亲水性基团的化合物一同作为亲水性化合物。此时,预先使具有异氰酸酯基的化合物与具有活性氨基的化合物发生反应,加成缩水甘油基等官能团,其后,使硫化物、膦等化合物发生反应。从制造容易性的观点出发,优选为同时具有阳离子性亲水性基团和活性氨基的化合物。

[0331] 作为同时具有阳离子性亲水性基团和活性氨基的化合物,具体而言,可列举出例如二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺等。此外,使用这些化合物进行了加成的叔氨基也可以利用例如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯进行了季铵化。

[0332] 阳离子性亲水性化合物与多异氰酸酯的反应可以在溶剂的存在下发生反应。此时的溶剂优选不含活性氨基,具体而言,可列举出例如乙酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二

丙二醇二甲基醚等。

[0333] 加成至多异氰酸酯的阳离子性亲水性基团优选利用具有阴离子性基团的化合物进行中和。作为该阴离子性基团,具体而言,可列举出例如羧基、磺酸基、磷酸基、卤素基团、硫酸基等。

[0334] 作为具有羧基的化合物,具体而言,可列举出例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸等。

[0335] 作为具有磺酸基的化合物,具体而言,可列举出例如乙磺酸等。

[0336] 作为具有磷酸基的化合物,具体而言,可列举出例如磷酸、酸式磷酸酯等。

[0337] 作为具有卤素基团的化合物,具体而言,可列举出例如盐酸等。

[0338] 作为具有硫酸基的化合物,具体而言,可列举出例如硫酸等。

[0339] 其中,作为具有阴离子性基团的化合物,优选为具有羧基的化合物,更优选为乙酸、丙酸或丁酸。

[0340] (具有阴离子性亲水性基团的亲水性化合物)

[0341] 作为阴离子性亲水性基团,具体而言,可列举出羧基、磺酸基、磷酸基、卤素基团、硫酸基。

[0342] 作为具有阴离子性亲水性基团的亲水性化合物(以下有时称为“阴离子性亲水性化合物”),具体而言,可列举出同时具有阴离子性基团和活性氨基的化合物,更具体而言,可列举出例如具有单羟基羧酸、多羟基羧酸的羧基作为阴离子性基团的化合物。

[0343] 作为单羟基羧酸,可列举出例如1-羟基乙酸、3-羟基丙酸、12-羟基-9-十八烷酸、羟基新戊酸(羟基特戊酸)、乳酸等。

[0344] 作为具有多羟基羧酸的羧基作为阴离子性基团的化合物,可列举出例如二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸、二羟基琥珀酸、二羟甲基丙酸等。

[0345] 另外,还可列举出同时具有磺酸基和活性氨基的化合物,更具体而言,可列举出例如羟基乙磺酸等。

[0346] 其中,作为同时具有阴离子性基团和活性氨基的化合物,优选为羟基新戊酸或二羟甲基丙酸。

[0347] 加成至多异氰酸酯的阴离子性亲水性基团优选利用作为碱性物质的胺系化合物进行中和。

[0348] 作为胺系化合物,具体而言,可列举出例如氨、水溶性氨基化合物等。

[0349] 作为水溶性氨基化合物,具体而言,可列举出例如单乙醇胺、乙基胺、二甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、丙基胺、二丙基胺、异丙基胺、二异丙基胺、三乙醇胺、丁基胺、二丁基胺、2-乙基己基胺、乙二胺、丙二胺、甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、吗啉等。此外,还可列举出三乙基胺、二甲基乙醇胺等叔胺,也可以使用它们。这些胺系化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0350] <有机酸·无机酸·金属·季铵阳离子>

[0351] 前述第一实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含1种以上的有机酸和/或无机酸(A),且包含1种以上的金属和/或季铵阳离子(A)。

[0352] 前述第二实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含下述通式(I)所示的有机酸盐和/或无机酸盐。

[0353] (A)n-X (I)

[0354] 前述式(I)中,A表示从有机酸或无机酸中去除1个氢原子而得到的基团;X表示金属或季铵阳离子;n表示X的价数,是1以上的整数。

[0355] 作为有机酸,可列举出例如脂肪族单羧酸[甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸等)、脂肪族多羧酸(乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸等)、芳香族单羧酸(苯甲酸、甲苯甲酸、乙基苯甲酸等);芳香族多羧酸(邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、硝基邻苯二甲酸、偏苯三甲酸等)、酚化合物(苯酚、间苯二酚等)、磺酸化合物(烷基苯磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸等)、磷酸化合物等。

[0356] 作为无机酸,可列举出例如含卤酸(盐酸、溴酸等)、硝酸、硫酸、次膦酸、膦酸等。

[0357] 从低温固化性的观点出发,A优选为从有机酸中去除1个氢原子而得到的基团,更优选为羧酸,进一步优选为脂肪族单羧酸(碳原子数优选为1以上且12以下)。

[0358] 上述通式(I)的X表示金属、季铵阳离子。

[0359] 作为金属,可列举出钠、钾、锂、铯、镍、钴、镉、钡、钙、锌、锰、铜、铈、锆、铁、铅、锗、锑、铝、钛、铋等。

[0360] 其中,作为金属种,从单组分型涂布组合物的贮藏稳定性的观点出发,优选为1价的金属。另外,从低温固化性的观点出发,更优选为钠、钾、锂、铯等第一族元素。

[0361] 另外,从涂膜性能的观点出发,优选为铋、铁等3价金属。

[0362] 作为季铵阳离子,可列举出例如以下所示的阳离子等。

[0363] (1)四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵等四烷基铵。

[0364] (2)苄基三甲基铵、三甲基苯基铵等芳基三烷基铵等。

[0365] (3)三甲基羟基乙基铵、三甲基羟基丙基铵、三乙基羟基乙基铵、三乙基羟基丙基铵。

[0366] 这些之中,优选为四烷基铵、芳基三烷基铵。

[0367] 从低温固化性和涂膜性能的观点出发,前述X与A的质量比X/A为0.01~5.0,优选为0.03~3.0,更优选为0.05~2.0,进一步优选为0.08~1.5,特别优选为0.1~1.0以下。

[0368] 上述有机酸和/或无机酸(A)与金属和/或季铵阳离子(X)优选以下述通式(I)所示的盐的形式存在。

[0369] (A)n-X (I)

[0370] 前述式(I)中,A表示从有机酸或无机酸中去除1个氢原子而得到的基团;X表示金属或季铵阳离子;n表示X的价数,是1以上的整数。

[0371] 从低温固化性和涂膜性能的观点出发,前述有机酸盐和/或无机酸盐的X与A的摩尔比X/nA为0.01~5.0,优选为0.03~3.0,更优选为0.05~2.0,进一步优选为0.08~1.5,特别优选为0.1~1.0以下。

[0372] 前述X的含量相对于前述封端多异氰酸酯组合物的总质量为0.001质量%以上且20质量%以下,优选为0.1质量%以上且10质量%以下,更优选为0.5质量%以上且10质量%以下,最优选为1.6质量%以上且10质量%以下。

[0373] 通过为上述上限值以下,从而单组分型涂布组合物的贮藏稳定性、耐溶剂性变得更良好,为上述下限值以上时,低温固化性变得更良好。

[0374] 前述第三实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含1种以上的有机酸盐。

[0375] 作为前述有机酸盐,优选为前述第一实施方式和第二实施方式中列举出的前述通

式(I)所示的盐,优选为羧酸盐。

[0376] 前述第四实施方式的封端多异氰酸酯组合物包含1种以上的羧酸盐。

[0377] <羧酸盐>

[0378] 作为羧酸盐,可列举出例如抗衡阳离子为季铵离子的羧酸的季铵盐、羧酸金属盐等,从低温固化性的观点出发,优选为羧酸金属盐。

[0379] 作为羧酸的季铵盐(季铵阳离子的羧酸盐),可列举出例如以下所示的物质等。

[0380] (1)四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵等四烷基铵的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0381] (2)苄基三甲基铵、三甲基苯基铵等芳基三烷基铵等的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0382] (3)三甲基羟基乙基铵、三甲基羟基丙基铵、三乙基羟基乙基铵、三乙基羟基丙基铵等的乙酸盐、丙酸盐、辛酸盐、癸酸盐、肉豆蔻酸盐、苯甲酸盐等有机弱酸盐。

[0383] 这些之中,优选为四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵等四烷基铵的丙酸盐、癸酸盐;苄基三甲基铵、三甲基苯基铵等芳基三烷基铵等的丙酸盐、癸酸盐等。

[0384] 作为羧酸金属盐的金属种,可列举出钠、钾、锂、铯、镍、钴、镉、钡、钙、锌、锰、铜、铈、锆、铁、铅、锗、锑、铝、钛、铋等。其中,作为金属种,从单组分型涂布组合物的贮藏稳定性观点出发,优选为1价金属。另外,从低温固化性的观点出发,更优选为钠、钾、锂、铯等第一族元素。

[0385] 另外,从涂膜性能的观点出发,优选为铋、铁等3价金属。

[0386] 羧酸金属盐的羧酸包括单羧酸和二羧酸这两者,可列举出例如甲酸、乙酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、辛酸、癸酸、硬脂酸、油酸、二十烷酸、肉豆蔻酸、苯甲酸等脂肪族饱和酸、不饱和酸和芳香族酸。其中,从相容性的观点出发,羧酸金属盐的羧酸优选碳原子数为1以上且12以下,从涂膜黄变的观点出发,更优选碳原子数为1以上且12以下的脂肪族酸。

[0387] 作为优选的羧酸金属盐,具体而言,可列举出例如丙酸钠、乙酸钾、丙酸钾、2-乙基己酸钾、乙酸铯、乙酸锂、2-乙基己酸铋等。

[0388] 羧酸盐的抗衡阳离子的含量相对于封端多异氰酸酯的总质量优选为0.001质量%以上且20质量%以下,更优选为0.1质量%以上且20质量%以下,优选为0.3质量%以上且15质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且10质量%以下,更进一步优选为0.5质量%以上且6质量%以下。

[0389] 通过为上述上限值以下,从而单组分型涂布组合物的贮藏稳定性、耐溶剂性变得更好,为上述下限值以上时,低温固化性变得更好。

[0390] <封端多异氰酸酯组合物的制造方法>

[0391] 在封端多异氰酸酯为由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯的情况下,封端多异氰酸酯组合物例如是使多异氰酸酯与上述封端剂发生反应而得到的。

[0392] 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,能够得到封端多异氰酸酯。

[0393] 关于多异氰酸酯与封端剂的混合比率,从单组分型涂布组合物的贮藏稳定性的观点出发,将多异氰酸酯所含的异氰酸酯基设为1时的封端剂中包含的活性氨基的摩尔比优

选为0.5以上且3.0以下、更优选为0.8以上且2.0以下、进一步优选为1以上且1.5以下。

[0394] 在反应工序中,反应温度、反应时间可根据反应的进行来适当决定。反应温度优选为0℃以上且150℃以下,反应时间优选为0.5小时以上且24小时以下。

[0395] 利用2种以上的封端剂进行封端化反应时,可以同时进行,也可以用一种封端剂先进行封端后,再将残留的游离异氰酸酯基用另一种封端剂进行封端。

[0396] 另外,在反应中,根据需要也可以使用已知的通常催化剂。作为前述催化剂,没有特别限定,可列举出例如以下(1)~(6)所示的物质等。以下所示的催化剂可以单独使用或混合使用。

[0397] (1)辛酸锡、2-乙基-1-己酸锡、乙基己酸锡、月桂酸锡、棕榈酸锡、二丁基锡氧化物、二丁基锡二氯化物、二乙酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡等有机锡化合物;

[0398] (2)氯化锌、辛酸锌、2-乙基-1-己酸锌、2-乙基己酸锌、硬脂酸锌、环烷酸锌、乙酰丙酮酸锌等有机锌化合物;

[0399] (3)有机钛化合物;

[0400] (4)有机锆化合物;

[0401] (5)三乙基胺、三丁基胺、N,N-二异丙基乙基胺、N,N-二甲基乙醇胺等叔胺类;

[0402] (6)三乙二胺、四甲基乙二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等二胺类。

[0403] 需要说明的是,反应的结束可通过例如使用红外分光分析法等,确认异氰酸酯基的消失或减少来判断。

[0404] 另外,使用溶剂时,只要使用对异氰酸酯基为非活性的溶剂即可。

[0405] 使用溶剂时,源自多异氰酸酯和封端剂的固体成分的含量相对于封端多异氰酸酯组合物100质量份通常可以为10质量份以上且95质量份以下,优选为20质量份以上且80质量份以下,更优选为30质量份以上且70质量份以下。

[0406] 或者,封端多异氰酸酯组合物所包含的封端多异氰酸酯为由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯时,例如,使多异氰酸酯与亲水性化合物与封端剂发生反应来获得。

[0407] 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,也可以在预先进行其中的任一反应后,再进行第二个反应。其中,优选先进行异氰酸酯基与亲水性化合物的反应并获得用亲水性化合物进行了改性的多异氰酸酯(以下有时称为“改性多异氰酸酯”)后,进行所得改性多异氰酸酯与封端剂的反应。

[0408] 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。

[0409] 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。

[0410] 为了不使亲水性化合物以未反应状态残留,优选使其完全与多异氰酸酯发生反应。由于不以未反应状态残留,因此,存在更有效地抑制本实施方式的封端异氰酸酯组合物的水分散稳定性和制成水系涂料组合物时的固化的降低的倾向。

[0411] 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。

[0412] 需要说明的是,封端剂化反应可以通过在上述封端多异氰酸酯为由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯时的制造方法中例示出的反应来进行。

[0413] 另外,使用水、溶剂时,只要使用对异氰酸酯基为非活性的溶剂即可。

[0414] 使用溶剂时,源自多异氰酸酯和封端剂的固体成分的含量相对于封端多异氰酸酯组合物100质量份通常可以为10质量份以上且95质量份以下,优选为20质量份以上且80质量份以下,更优选为30质量份以上且70质量份以下。

[0415] 使用水时,优选将规定量分次添加或滴加添加。分次时,优选将规定量分为4份以上且8份以下。另外,封端多异氰酸酯浓度相对于水为55质量%以上时,优选保持为50℃以上的液体温度,为45质量%以上且小于55质量%时,优选保持为45℃以上且低于50℃的液体温度,小于45质量%时,优选保持为低于50℃的液体温度。

[0416] 一次性地添加水时、使液体温度为80℃以上、低于20℃时,有时封端多异氰酸酯的水分散体的平均粒径(平均分散粒径)会变大,发生沉淀、分离等,水分散体的稳定性降低。如此操作而得到的水分散体组合物的封端多异氰酸酯浓度优选为10质量%以上且40质量%以下。

[0417] 上述任意封端多异氰酸酯组合物的制造方法中,在封端化反应的前后添加羧酸盐均可,为了抑制羧酸盐的变质,优选在封端化反应后将温度降低至100℃以下来添加。作为羧酸盐的添加量,优选以羧酸盐的抗衡阳离子的含量达到上述范围内的方式进行添加。

[0418] 上述实施方式的封端多异氰酸酯组合物可以进一步包含选自由抗氧化剂、光稳定剂、阻聚剂和表面活性剂组成的组中的1种以上,优选包含表面活性剂。

[0419] 作为抗氧化剂和光稳定剂,可列举出例如磷酸或亚磷酸的脂肪族、芳香族或烷基取代芳香族酯、次磷酸衍生物;苯基膦酸、苯基次膦酸、二苯基膦酸、聚膦酸酯、二烷基季戊四醇二亚磷酸酯、二烷基双酚A二亚磷酸酯等磷化合物;酚系衍生物(尤其是受阻酚化合物);硫醚系化合物、二硫代甲酸盐系化合物、巯基苯并咪唑系化合物、二苯基硫脲系化合物、硫代二丙酸酯等含硫化合物;马来酸锡、二丁基锡单氧化物等锡系化合物等。它们可以单独含有,也可以含有2种以上。

[0420] 作为阻聚剂,可列举出例如对苯二酚类、苯酚类、甲酚类、邻苯二酚类、苯醌类等。作为阻聚剂,具体而言,可列举出例如苯醌、对苯醌、对甲苯醌、对二甲苯醌、萘醌、2,6-二氯醌、对苯二酚、三甲基对苯二酚、邻苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、单甲基对苯二酚、对甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、对苯二酚单甲基醚等。它们可以单独含有,也可以含有2种以上。

[0421] 作为表面活性剂,可列举出例如公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂等。

[0422] 《单组分型涂布组合物》

[0423] 本发明的第五实施方式的单组分型涂布组合物包含:上述第一~第四实施方式的封端多异氰酸酯组合物;以及,多元活性氢化合物。

[0424] 本发明的第六实施方式的单组分型涂布组合物包含封端多异氰酸酯、羧酸盐和多元活性氢化合物,前述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯和封端剂衍生的封端多异氰酸酯,

前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上(优选为2个以上、更优选为3个以上的氮)。

[0425] 本发明的第七实施方式的单组分型涂布组合物包含封端多异氰酸酯、羧酸盐和多元活性氢化合物,前述封端多异氰酸酯是由多异氰酸酯、亲水性化合物和封端剂衍生的封端多异氰酸酯,前述封端剂包含具有杂环的化合物,所述杂环含有1个以上(优选为2个以上、更优选为3个以上的氮)。

[0426] 前述第六~第七实施方式的单组分型涂布组合物中,包含封端多异氰酸酯的固化剂成分不含羧酸盐时,可以向包含多元活性氢化合物的主剂成分中添加羧酸盐,在制造单组分型涂布组合物时,可以与封端多异氰酸酯和多元活性氢化合物一同混合羧酸盐。

[0427] 前述实施方式的单组分型涂布组合物通过具有上述构成而能够得到低温固化性良好的涂膜。另外,包含亲水性封端多异氰酸酯的前述第七实施方式的单组分型涂布组合物能够得到外观优异的涂膜。

[0428] 关于前述第五~第七实施方式的单组分型涂布组合物中包含的各构成成分,以下进行详细说明。需要说明的是,这些实施方式的单组分型涂布组合物中包含的封端多异氰酸酯组合物和封端多异氰酸酯、以及羧酸盐可列举出与上述第一~第四实施方式的“封端多异氰酸酯组合物”中记载的物质相同的物质。

[0429] <多元活性氢化合物>

[0430] 作为多元活性氢化合物,没有特别限定,可列举出例如多元醇、多胺、烷醇胺等。这些多元活性氢化合物可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。其中,作为多元活性氢化合物,优选为多元醇。

[0431] [多元醇]

[0432] 作为多元醇,可列举出例如聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸类多元醇、聚烯烃多元醇、氟多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇等。这些多元醇可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0433] 其中,作为多元醇,优选为聚酯多元醇或丙烯酸类多元醇。

[0434] (聚酯多元醇)

[0435] 聚酯多元醇可通过例如使二元酸的单独物或两种以上的混合物与多元醇的单独物或两种以上的混合物发生缩合反应来获得。

[0436] 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。

[0437] 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。

[0438] 或者,例如使用多元醇将 $\epsilon$ -己内酯等内酯类进行开环聚合而得到那样的聚己内酯类等也可用作聚酯多元醇。

[0439] (聚醚多元醇)

[0440] 作为聚醚多元醇类,没有特别限定,可列举出例如以下(1)~(3)所示的聚醚多元醇类等。

[0441] (1) 使用催化剂,对多羟基化合物的单独物或混合物无规加成或嵌段加成环氧烷

烃的单独物或混合物而得到的聚醚多元醇类。

[0442] 作为前述催化剂,可列举出例如氢氧化物(锂、钠、钾等)、强碱性催化剂(醇盐、烷基胺等)、复合金属氰化合物络合物(金属卟啉、六氰基钴酸锌络合物等)等。

[0443] 作为前述环氧烷烃,可列举出例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧环己烷、环氧苯乙烷等。

[0444] (2)使环氧烷烃与多胺化合物发生反应而得到的聚醚多元醇类。

[0445] 作为前述多胺化合物,可列举出例如乙二胺类等。

[0446] 作为前述环氧烷烃,可列举出与(1)中例示的环氧烷烃相同的环氧烷烃。

[0447] (3)以通过(1)或(2)得到的聚醚多元醇类作为介质,将丙烯酰胺等进行聚合而得到的所谓聚合物多元醇类。

[0448] 作为前述多羟基化合物,可列举出例如以下的(i)~(vi)中示出的化合物。

[0449] (i)二甘油、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二季戊四醇等。

[0450] (ii)赤藻醇、D-苏糖醇、L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、鼠李糖醇等糖醇系化合物。

[0451] (iii)阿拉伯糖、核糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、山梨糖、鼠李糖、岩藻糖、脱氧核糖等单糖类。

[0452] (iv)海藻糖、蔗糖、麦芽糖、纤维素二糖、龙胆二糖、乳糖、蜜二糖等二糖类。

[0453] (v)蜜三糖、龙胆三糖、松三糖等三糖类。

[0454] (vi)水苏糖等四糖类。

[0455] (丙烯酸类多元醇)

[0456] 作为丙烯酸类多元醇,没有特别限定,可列举出例如通过使具有羟基的含烯属不饱和键的单体的单独物或混合物与能够与其共聚的其它含烯属不饱和键的单体的单独物或混合物发生共聚而得到的丙烯酸类多元醇。

[0457] 作为前述具有羟基的含烯属不饱和键的单体,没有特别限定,可列举出例如丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丙酯、丙烯酸羟基丁酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯、甲基丙烯酸羟基丁酯等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。其中,优选为丙烯酸羟基乙酯或甲基丙烯酸羟基乙酯。

[0458] 作为能够与上述单体共聚的其它含烯属不饱和键的单体,可列举出例如以下(1)~(6)所示的单体等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0459] (1)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯。

[0460] (2)甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、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-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯等甲基丙烯酸酯。

[0461] (3)丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸等不饱和羧酸。

[0462] (4)丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、二丙酮甲基丙烯酰胺、马来酸酰胺、马来酰亚胺等不饱和酰胺。

[0463] (5)甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、富马酸二

丁酯等乙烯基系单体。

[0464] (6) 乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ - (甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等具有水解性甲硅烷基的乙烯基系单体。

[0465] (聚烯烃多元醇)

[0466] 作为聚烯烃多元醇,没有特别限定,可列举出例如具有2个以上羟基的聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化聚异戊二烯等。

[0467] 多元醇的统计学上的1分子所具有的羟基数(以下有时称为“羟基平均数”)优选为2以上。通过使多元醇的羟基平均数为2以上,存在能够进一步抑制使本实施方式的单组分型涂布组合物发生固化而得到的涂膜的交联密度降低的倾向。

[0468] (氟多元醇)

[0469] 本说明书中,“氟多元醇”是指分子内包含氟的多元醇。作为氟多元醇,具体而言,可列举出例如日本特开昭57-34107号公报(参考文献1)、日本特开昭61-275311号公报(参考文献2)等中公开的氟烯烃、环乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、单羧酸乙烯酯等的共聚物等。

[0470] (聚碳酸酯多元醇)

[0471] 作为聚碳酸酯多元醇类,没有特别限定,可列举出例如以下(1)~(4)中示出的聚碳酸酯多元醇类等。

[0472] (1) 碳酸二甲酯等碳酸二烷基酯;

[0473] (2) 碳酸亚乙酯等碳酸亚烷基酯;

[0474] (3) 碳酸二苯酯等碳酸二芳基酯;

[0475] (4) 将上述(1)~(3)等低分子碳酸酯化合物进行缩聚而得到的产物。

[0476] (聚氨酯多元醇)

[0477] 作为聚氨酯多元醇,没有特别限定,可通过例如利用常规方法使不含羧基的多元醇与异氰酸酯成分发生反应来获得。

[0478] 作为前述不含羧基的多元醇,例如作为低分子量的多元醇,可列举出乙二醇、丙二醇等。此外,例如作为高分子量的多元醇,可列举出丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇等。

[0479] [多元醇的羟值]

[0480] 多元醇的单位树脂的羟值没有特别限定,优选为10mgKOH/树脂g以上且300mgKOH/树脂g以下。

[0481] 通过使单位树脂的羟值为上述下限值以上,存在能够抑制交联密度减少、更充分地实现目标物性的倾向。通过使单位树脂的羟值为上述上限值以下,存在能够抑制交联密度过大、进一步提高使本实施方式的单组分型涂布组合物发生固化而得到的涂膜的机械物性的倾向。

[0482] 需要说明的是,多元醇的羟值可按照JIS K1557进行测定。

[0483] [多胺]

[0484] 作为多胺,没有特别限定,优选在1分子中具有2个以上的伯胺基或仲胺基,更优选在1分子中具有3个以上的伯胺基或仲胺基。

[0485] 作为多胺,具体而言,可列举出例如以下的(1)~(3)中示出的多胺等。

[0486] (1) 乙二胺、丙二胺、丁二胺、三乙二胺、六亚甲基二胺、4,4' - 二氨基二环己基甲烷、哌嗪、2-甲基哌嗪、异佛尔酮二胺等二胺类；

[0487] (2) 双六亚甲基三胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五亚甲基六胺、四丙烯五胺等具有3个以上氨基的链状多胺类；

[0488] (3) 1,4,7,10,13,16-六氮杂环十八烷、1,4,7,10-四氮杂环癸烷、1,4,8,12-四氮杂环十五烷、1,4,8,11-四氮杂环十四烷等环状多胺类。

[0489] [烷醇胺]

[0490] 本说明书中，“烷醇胺”是指1分子中具有氨基和羟基的化合物。

[0491] 作为烷醇胺，具体而言，可列举出例如单乙醇胺、二乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-(2-羟基丙基)乙二胺、单(正或异)丙醇胺、二(正或异)丙醇胺、乙二醇双丙胺、新戊醇胺、甲基乙醇胺等。

[0492] <氨基甲酸酯化催化剂>

[0493] 前述实施方式的单组分型涂布组合物优选还包含氨基甲酸酯化催化剂。

[0494] 作为氨基甲酸酯化催化剂，只要是与上述羧酸盐不同的化合物即可，可以是碱性化合物，也可以是路易斯酸性化合物。

[0495] 作为碱性化合物，可列举出例如金属氢氧化物、金属醇盐、金属乙酰丙酮化物、鎗盐的氢氧化物、鎗盐的卤化物、活性亚甲基化合物的金属盐、活性亚甲基化合物的鎗盐、氨基硅烷类、胺类、膦类等。作为鎗盐，适合为铵盐、磷鎗盐或锍盐。

[0496] 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。

[0497] 其中，作为氨基甲酸酯化催化剂，从低温固化的观点出发，优选为有机锡化合物，更优选为二辛基锡(DOT)或二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。

[0498] 氨基甲酸酯化催化剂为有机锡化合物时，氨基甲酸酯化催化剂的含量没有特别限定，例如，相对于多元活性氢化合物100质量份，有机锡化合物中的锡(Sn)换算的含量可以设为0.01质量份以上且0.5质量份以下，可以设为0.03质量份以上且0.45质量份以下，可以设为0.05质量份以上且0.40质量份以下。

[0499] 前述单组分型涂布组合物中，存在由多异氰酸酯和三唑系封端剂衍生的封端多异氰酸酯、金属种为3价金属的羧酸金属盐和氨基甲酸酯化催化剂时，在低温下封端异氰酸酯发生解离，牢固地形成氨基甲酸酯交联，由此，尽管是低温固化，但仍然能够兼顾高的涂膜硬度和高的耐溶剂性，故而优选。

[0500] <其它树脂成分>

[0501] 上述实施方式的单组分型涂布组合物根据需要可以进一步包含已存的三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等其它树脂成分。

[0502] <其它添加剂>

[0503] 上述实施方式的单组分型涂布组合物包含具有羧基的多元醇时，作为固化剂成分，可以进一步包含含噁唑啉基的化合物、含碳二亚胺基的化合物等其它固化剂。这些化合物可以单独包含1种，也可以组合包含2种以上。

[0504] 上述实施方式的单组分型涂布组合物包含具有羰基的多元醇时，作为上述固化剂成分，可以进一步包含含酰肼基的化合物、含氨基脲基的化合物等其它固化剂。这些化合物

可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0505] 上述实施方式的单组分型涂布组合物根据需要可以进一步包含其它固化剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂(光稳定剂)、颜料、金属粉颜料、流变控制剂、固化促进剂等其它添加剂。

[0506] 作为其它固化剂,可列举出例如三聚氰胺树脂、脲树脂、含环氧基的化合物或树脂、含羧基的化合物或树脂、酸酐、含烷氧基硅烷基的化合物或树脂、酰肼化合物等。

[0507] 作为抗氧化剂和紫外线吸收剂,可列举出上述“封端多异氰酸酯组合物”中例示出的物质。

[0508] 作为颜料,可列举出例如氧化钛、炭黑、靛蓝、喹吖啶酮、珠光云母等。

[0509] 作为金属粉颜料,可列举出例如铝等。

[0510] 作为流变控制剂,可列举出例如羟乙基纤维素、脲化合物、微粒凝胶等。

[0511] 作为固化促进剂,可列举出除上述氨基甲酸酯化催化剂之外的有机金属化合物。作为金属,可列举出例如锡、锌、铅等。

[0512] <单组分型涂布组合物的制造方法>

[0513] 上述实施方式的单组分型涂布组合物可通过使用公知的方法,将上述封端多异氰酸酯组合物、或者上述封端多异氰酸酯与羧酸盐、以及多元活性氢化合物、根据需要的氨基甲酸酯化催化剂、其它树脂成分和其它添加剂等进行混合来获得。

[0514] 例如,在水系基质的单组分型涂布组合物的情况下,向多元活性氢化合物或其水分散体或水溶物中添加在封端多异氰酸酯组合物中不含羧酸盐的情况下添加的羧酸盐、以及根据需要的氨基甲酸酯化催化剂、能够与多元活性氢化合物中的交联性官能团发生反应的固化剂、羧酸盐、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、抑制烧结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,添加上述封端多异氰酸酯组合物或上述封端多异氰酸酯或其水分散体作为固化剂,根据需要进一步添加水、溶剂,调整粘度。接着,通过利用搅拌设备进行强制搅拌,从而能够得到水系单组分型涂布组合物。

[0515] 在制造溶剂基质的单组分型涂布组合物的情况下,首先,向多元活性氢化合物或其溶剂稀释物中添加在封端多异氰酸酯组合物中不含羧酸盐的情况下添加的羧酸盐、以及根据需要的氨基甲酸酯化催化剂、能够与多羟基化合物中的交联性官能团发生反应的固化剂、羧酸盐、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、抑制烧结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,添加上述封端多异氰酸酯组合物或上述多异氰酸酯作为固化剂,根据需要进一步添加溶剂,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,从而能够得到溶剂基质的涂料组合物。

[0516] <用途>

[0517] 本实施方式的单组分型涂布组合物通过辊涂装、帘流涂装、喷雾涂装、静电涂装、旋杯涂装、浸渍、辊涂、刷毛涂装等,对于钢板、表面处理钢板等金属、塑料、无机材料等陶瓷、玻璃、混凝土而言,可适合地用作底涂层、中涂层或上涂层。

[0518] 本实施方式的单组分型涂布组合物适用于对包含防锈钢板的预涂金属、汽车涂装部、塑料涂装部等赋予美观性、耐候性、耐酸性、防锈性、耐破片性、密合性等。

[0519] 另外,本实施方式的单组分型涂布组合物作为粘接剂、粘合剂、弹性体、泡沫、表面处理剂等也有用。

[0520] 《涂膜》

[0521] 本实施方式的涂膜是使上述实施方式的单组分型涂布组合物固化而成的。本实施方式的涂膜的低温固化性优异。另外,上述实施方式的单组分型涂布组合物为亲水性封端多异氰酸酯时,涂膜外观优异。

[0522] 本实施方式的涂膜通过使用辊涂、帘流涂装、喷雾涂装、旋杯涂装、静电涂装等公知方法来涂装上述实施方式的单组分型涂布组合物,历经常温干燥或烘烤工序而使其固化来获得。

[0523] 使上述单组分型涂布组合物固化而得到的涂膜具有由封端化反应前的来自多异氰酸酯的异氰酸酯基和源自多元醇的羟基形成的氨基甲酸酯键。因此,由上述单组分型涂布组合物形成的本实施方式的涂膜存在一般的氨基甲酸酯交联涂膜的特征,即耐化学品性、耐热性、耐水性等优异的倾向。

[0524] 《涂装物品》

[0525] 本实施方式的涂装物品具备上述实施方式的涂膜。本实施方式的涂装物品通过具备上述实施方式的涂膜,从而低温固化性优异。另外,将亲水性封端多异氰酸酯用作固化剂成分时,涂膜外观优异。

[0526] 本实施方式的涂装物品具备耐化学品性、耐热性、耐水性等优异的上述涂膜,进而,被赋予了美观性、耐酸性、防锈性、耐破片性、密合性等。

[0527] 实施例

[0528] 以下,通过实施例更详细地说明本实施方式,但本实施方式不限定于这些实施例。

[0529] 以下,针对各种物性的测定和各种评价方法进行说明。需要说明的是,在没有特别记载的情况下,“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”。

[0530] <测定方法和评价方法>

[0531] [物性1]

[0532] (多异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)含有率)

[0533] 向锥形瓶中精密称量多异氰酸酯1g以上且3g以下左右(Wg)。接着,添加甲苯20mL,溶解多异氰酸酯。接着,添加2当量的二正丁胺的甲苯溶液10mL,混合后,在室温下放置15分钟。接着,添加异丙醇70mL并混合。接着,将该液体用1当量的盐酸溶液(因子F)滴定至指示剂中。将所得滴定值记作V2mL。接着,不使用多异氰酸酯地进行同样的操作,将所得滴定值记作V1mL。接着,由下述式计算多异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)含有率。

$$\text{[0534]} \quad \text{NCO含有率(质量\%)} = (V_1 - V_2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100$$

[0535] [物性2]

[0536] (多异氰酸酯的数均分子量、重均分子量和分子量分布)

[0537] 将多异氰酸酯作为试样,通过使用了下述装置和条件的凝胶渗透色谱(GPC)测定,以聚苯乙烯基准的数均分子量和重均分子量的形式求出多异氰酸酯的数均分子量M<sub>n</sub>和重均分子量M<sub>w</sub>。另外,分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>通过重均分子量除以数均分子量来求出。

[0538] (测定条件)

[0539] 装置:HLC-802A(东曹公司制)

[0540] 柱:G1000HXL×1根(东曹公司制)

[0541] G2000HXL×1根(东曹公司制)

[0542] G3000HXL×1根(东曹公司制)

[0543] 载气:四氢呋喃

[0544] 流速:0.6mL/分钟

[0545] 试样浓度:1.0质量%

[0546] 注入量:20μL

[0547] 温度:40℃

[0548] 检测方法:差示折射计

[0549] [物性3]

[0550] (多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能团数)

[0551] 将多异氰酸酯作为试样,通过下述式求出平均异氰酸酯官能团数。式中,Mn为多异氰酸酯的数均分子量,NCO%为异氰酸酯基(NCO)含有率。

[0552] 平均异氰酸酯数= $M_n \times NCO\% \times 0.01/42$

[0553] [物性4]

[0554] (HDI/IPDI)

[0555] 多异氰酸酯组合物中的源自HDI的结构单元相对于源自IPDI的结构单元的质量比(HDI/IPDI)使用下述方法来计算。首先,根据反应后的未反应二异氰酸酯质量和通过气相色谱测定而得到的该未反应二异氰酸酯中的HDI浓度和IPDI浓度,计算未反应HDI质量和未反应IPDI质量。从投料的HDI质量和IPDI质量中分别减去上述算出的未反应HDI质量和未反应IPDI质量后,将所得差值分别作为源自HDI的结构单元的质量、源自IPDI的结构单元的质量。接着,通过源自HDI的结构单元的质量除以源自IPDI的结构单元的质量而得到HDI/IPDI。

[0556] [物性5]

[0557] (封端多异氰酸酯组合物的固体成分)

[0558] 封端多异氰酸酯组合物的固体成分如下求出。

[0559] 首先,精密称量底部直径为38mm的铝皿。接着,在铝皿上承载有约1g的状态下,精密称量实施例和比较例中制造的封端多异氰酸酯组合物(W1)。接着,将封端多异氰酸酯组合物调整至均匀厚度。接着,将承载于铝皿这一状态的封端多异氰酸酯组合物在105℃的烘箱中保持1小时。接着,在铝皿达到室温后,精密称量铝皿中残留的封端多异氰酸酯组合物(W2)。接着,由下述式算出多异氰酸酯的封端多异氰酸酯组合物的固体成分。

[0560] 封端多异氰酸酯组合物的固体成分[质量%]= $W_2/W_1 \times 100$

[0561] [物性6]

[0562] (封端多异氰酸酯组合物的有效异氰酸酯基(NCO)含有率)

[0563] 封端多异氰酸酯组合物的有效异氰酸酯基(NCO)含有率如下求出。

[0564] 需要说明的是,此处提及的“有效异氰酸酯基(NCO)含有率”是指:封端化反应后的封端多异氰酸酯组合物中存在的能够参与交联反应的封端异氰酸酯基量经定量化而得到的数值,用异氰酸酯基的质量%来表示。

[0565] 有效NCO含有率通过下述式来计算。下述式中,“NCO%”和“封端多异氰酸酯组合物

的固体成分”分别使用上述物性1和物性2中算出的值。需要说明的是，试样被溶剂等稀释时，算出稀释状态下的值。

[0566] 有效NCO含有率[质量%]

[0567] = [(封端多异氰酸酯组合物的固体成分[质量%]) × {(封端化反应中使用的多异氰酸酯的质量) × NCO%}] / (封端化反应后的封端多异氰酸酯组合物的质量)

[0568] [物性7]

[0569] (封端多异氰酸酯组合物中的A和X含量)

[0570] 封端多异氰酸酯组合物中包含的有机酸、无机酸(A)和金属、季铵阳离子(X)的含量利用如下的方法1或2进行测定。

[0571] 例如，方法1在分析季铵阳离子、乙酸钾等容易离子化的金属盐的有机酸、无机酸类时使用，方法2在分析2-乙基己酸铋那样的碳原子数多的有机酸时使用。

[0572] (方法1)

[0573] 向试样中添加超纯水并混合，静置数小时。其后，将水层用过滤器过滤后，利用离子色谱进行测定，得到有机酸盐和无机酸盐的阴离子、阳离子的含量。测定条件如下所示。

[0574] (测定条件)

[0575] 装置：SHIMADZU公司制、离子色谱

[0576] 柱：Shim-pack-IC-C4

[0577] 4.6mm I.D. × 150mmL、7μm (SHIMADZU公司制)

[0578] 流动相：A) 3.5mmol/L Oxalic Acid(乙二酸)

[0579] B) 1mmol/L 18-crown-6(18-冠(醚)-6)

[0580] 流速：1.0mL/分钟

[0581] 试样浓度：1.0质量%

[0582] 注入量：50μL

[0583] 温度：45°C

[0584] 检测：CDD

[0585] (方法2)

[0586] 将试样用乙酸乙酯稀释，利用气相色谱质谱分析进行测定，得到有机酸的含量。测定条件如下所示。

[0587] (测定条件)

[0588] 装置：Thermo-Electron Voyager

[0589] 柱：DB-5 0.25mmI.D.×30m膜厚：1.0μm

[0590] 温度：柱：100°C-5°C/min→250°C-20°C/min→320°C (10min)

[0591] 注入口：320°C

[0592] 注入量：0.1μL

[0593] 分流比：1/15

[0594] 检测：GC/MS：EI法(电子冲击电离法)

[0595] 另外，X为重金属时，通过ICP发光分光分析法来计算含量。

[0596] 首先，向石英嵌件容器中采取试样约0.2g，添加68%硝酸6mL，放入装有温度调整溶剂的特氟隆(注册商标)分解容器中，在210°C×45min(保持：15min)的条件下利用微波进

行加热分解后,用超纯水使总量成为约100g。测定该试验液,得到金属含量。

[0597] (X与A的质量比(X/(n) A)

[0598] X与A的质量比(X/(n) A)由根据上述测定方法得到的含量来计算。

[0599] [评价1]低温固化性

[0600] 以干燥膜厚达到 $30\mu\text{m}$ 的方式,利用空气喷枪将实施例和比较例中制造的各单组分型涂布组合物涂装于聚丙烯(PP)板。接着,以 $23^\circ\text{C}$ 使其干燥15分钟。接着,以规定温度烘烤30分钟,得到固化涂膜。将所得固化涂膜以 $23^\circ\text{C}$ 放置1小时,从PP板上剥离。接着,精密称量质量(以下称为“浸渍前质量”)后,在丙酮中以 $20^\circ\text{C}$ 浸渍24小时。接着,精密称量浸渍后的质量(以下称为“未溶解部质量”)。接着,计算未溶解部质量相对于浸渍前质量的比例(凝胶分率)。接着,针对算出的凝胶分率,基于下述评价基准来评价低温固化性。

[0601] (评价基准)

[0602] ◎:80°C下的凝胶分率为80质量%以上

[0603] ○:90°C下的凝胶分率为80质量%以上

[0604] △:100°C下的凝胶分率为80质量%以上

[0605] △×:100°C下的凝胶分率为70质量%以上且小于80质量%

[0606] ×:110°C下的凝胶分率小于70质量%

[0607] [评价2]耐溶剂性

[0608] 以干燥膜厚达到 $30\mu\text{m}$ 的方式,利用空气喷枪将实施例和比较例中制造的各单组分型涂布组合物涂装于玻璃板。接着,以 $23^\circ\text{C}$ 使其干燥15分钟。接着,以规定温度烘烤30分钟,得到固化涂膜。将所得固化涂膜以 $23^\circ\text{C}$ 放置1小时后,将分别含浸有二甲苯和乙醇的棉花放置在固化涂膜上,以规定温度( $80^\circ\text{C}$ 或 $100^\circ\text{C}$ )放置5分钟后,观察涂膜外观。

[0609] (评价基准)

[0610] ◎:无变化

[0611] ○:无白化、溶胀

[0612] △:溶胀

[0613] ×:溶解

[0614] [评价3]涂膜外观

[0615] 用涂抹器以干燥膜厚达到 $30\mu\text{m}$ 的方式将各单组分型涂布组合物涂装于玻璃板。接着,以 $80^\circ\text{C}$ 烘烤30分钟,得到固化涂膜。通过目视观察所得固化涂膜中的异物,基于下述评价基准,评价涂膜外观。

[0616] (评价基准)

[0617] ◎:无异物

[0618] ○:异物为1个以上且5个以下

[0619] △:异物为6个以上且10个以下

[0620] ×:异物为11个以上

[0621] [评价4]单组分型涂布组合物的贮藏稳定性

[0622] 针对将各单组分型涂布组合物以 $40^\circ\text{C}$ 保持10天后的外观,基于下述评价基准,评价贮藏稳定性。

[0623] (评价基准)

- [0624] ○:液态(以40℃保存10天后也能够涂装的状态)
- [0625] △:部分沉降
- [0626] ×:凝胶化
- [0627] <多异氰酸酯的合成>
- [0628] [合成例1]
- [0629] (多异氰酸酯P-1的合成)
- [0630] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管、滴液漏斗的四口烧瓶内制成氮气气氛,添加HDI:600质量份、以及聚己内酯三醇(大賽璐公司制、“PLACCEL303”(商品名)、平均羟基数为3、数均分子量为310)(以下有时称为“PLC303”)60质量份的一半量。接着,在搅拌下、反应器内温度为80℃的条件下使混合物反应30分钟后,添加剩余一半量的PLC303,进一步进行1小时的氨基甲酸酯化反应。将反应器内温度设为70℃,向其中添加四甲基氢氧化铵,在收率达到47质量%的时刻,添加磷酸而停止反应。在过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置来去除未反应的HDI,得到多异氰酸酯P-1。
- [0631] [合成例2~4]
- [0632] (多异氰酸酯P-2~P-4的合成)
- [0633] 除了采用表1所示的组成和配混量之外,使用与合成例1相同的方法,合成各种多异氰酸酯。
- [0634] [合成例5]
- [0635] (多异氰酸酯P-5的合成)
- [0636] 在氮气气流下,向安装有温度计、搅拌叶片和回流冷凝管的四口烧瓶中投入HDI:1000质量份和2-乙基己烷-1,3-二醇:2质量份,边搅拌边将反应器内温度保持在70℃。向其中添加四甲基氢氧化铵,在收率达到40质量%的时刻,添加磷酸而停止反应。在过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置来去除未反应的HDI,得到多异氰酸酯P-5。
- [0637] 关于各种多异氰酸酯,将组成、配混量和物性示于以下的表1。
- [0638] 需要说明的是,表1中,多元醇的简称表示以下的种类。
- [0639] (多元醇)
- [0640] PLC303:大賽璐公司制、“PLACCEL303”(商品名)、平均羟基数:3、数均分子量为310
- [0641] PLC308:大賽璐公司制、“PLACCEL308”(商品名)、平均羟基数:3、数均分子量为850
- [0642] PLC312:大賽璐公司制、“PLACCEL312”(商品名)、平均羟基数:3、数均分子量为1250
- [0643] [表1]

		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
多异氰酸酯组合物		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
[0644]	HDI	g	600	600	600	600
	IPDI	g			257	
	多元醇	种类	PLC303	PLC308	PLC312	PLC308
		平均OH数	3	3	3	
		质量(g)	60	122	179	176
	收率	质量%	47%	55%	59%	53%
[0645]	HDI/IPDI		100/0	100/0	100/0	79/21
	PO含量	质量%	19%	31%	39%	32%
		Mn	1,450	1,820	1,950	1,697
	分子量	Mw	4,920	9,870	10,510	7,496
		Mw/Mn	3.4	5.4	5.4	4.4
	NCO含有率	质量%	17.60%	15.00%	13.40%	13.40%
[0646]	平均NCO数		6.1	6.5	6.2	5.4
	收率	质量%	40%			
	HD/PO		100/0			100/0
	PO/Mn		19%			0%
	Mn/Mw		1,450/4,920			655/812
	NCO含有率	质量%	17.60%			21.80%

[0645] <封端多异氰酸酯组合物的制造>

[0646] [实施例1]

[0647] (封端多异氰酸酯组合物BL-a1的制造)

[0648] 使安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管的四口烧瓶内为氮气气氛,向通过合成例1得到的多异氰酸酯P-1:100质量份中缓缓地添加1,2,3-三唑30.4质量份,在80℃以上且低于120℃的温度条件下,搅拌1小时以上且4小时以下左右,进行反应。其后,测定FT-IR光谱,确认异氰酸酯基已被封端。其后,向反应液中添加N,N-二甲基甲酰胺84.5质量份,以60℃搅拌至均匀,得到封端多异氰酸酯组合物BL-a1。

[0649] [实施例2~4、7~10和比较例1]

[0650] (封端多异氰酸酯组合物BL-a2~BL-a4、BL-a7~BL-a9、BL-b1和BL-b2的制造)

[0651] 除了采用表2~3所示的组成和配混量之外,使用与实施例1相同的方法,制造各种封端多异氰酸酯组合物。

[0652] [实施例5]

[0653] (封端多异氰酸酯组合物BL-a5的制造)

[0654] 使安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管的四口烧瓶内为氮气气氛,向通过合成例3得到的多异氰酸酯P-3:100质量份中缓缓地添加1,2,3-三唑23.1质量份,在80℃以上且低于120℃的温度条件下,搅拌1小时以上且4小时以下左右,进行反应。其后,测定FT-IR光谱,确认异氰酸酯基已被封端。其后,向反应液中添加N,N-二甲基甲酰胺75.6质量份,以60℃搅拌至均匀。进而,向反应液中添加苄基三甲基铵的癸酸盐56质量%甲醇溶液4.7质量份,得到封端多异氰酸酯组合物BL-a5。

[0655] [实施例6]

[0656] (封端多异氰酸酯组合物BL-a6的制造)

[0657] 除了采用表3所示的组成和配混量之外,使用实施例5相同的方法,制造封端多异氰酸酯组合物BL-a6。

[0658] 针对各封端多异氰酸酯组合物,将组成、配混量和物性示于以下的表2~3。

[0659] 需要说明的是,表2~3中,封端剂、羧酸盐和溶剂的种类如下所示。另外,以下的表

中也表示同样的物质。

[0660] (封端剂)

[0661] B-1:3,5-二甲基吡唑

[0662] B-2:1,2,3-三唑

[0663] B-3:1,2,4-三唑

[0664] B-4:甲乙酮肟

[0665] (羧酸盐)

[0666] C-1:苄基三甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有56质量%苄基三甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0667] C-4-1:丙酸钠(相对于溶液的总质量,含有10质量%丙酸钠的甲醇溶液)

[0668] (溶剂)

[0669] DMF:N,N-二甲基甲酰胺

[0670] DPM:二丙二醇单甲醚

[0671] [表2]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
		BL-a1	BL-a2	BL-a3	BL-a4	BL-a5
[0672]	P-1	100				
	P-2			100		
	P-3				100	100
	P-4					
	P-5		100			
[0672]	B-1					
	B-2	30.4	37.6			23.1
	B-3			25.9	23.1	
	B-4					
[0672]	C-1					4.7
	C-4-1					
[0672]	DPM					
	DMF	84.5	88.8	81.9	80.2	75.6
固体成分	质量 %	60	60	60	60	60
有效 NCO%	质量 %	8.2	9.6	7.2	6.6	6.6

[0673] [表3]

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例
		6	7	8	9	10	1
[0674]	多异氰酸酯 (质量份)	P-1				100	100
		P-2		100	100		
		P-3					
		P-4	100	100			
		P-5					
	封端剂 (质量份)	B-1		12.0	8.6	42.2	
		B-2			19.7		
		B-3	23.1	23.1	17.3		
		B-4					38.3
	羧酸盐 (质量份)	C-1					
		C-4-1	40.7				
	溶剂 (质量份)	DPM		83.3	82.7	91.5	89.2
		DMF	39.5	80.2			
	固体成分	质量%	60	60	60	60	60
	有效 NCO%	质量%	6.6	6.6	7.1	7.1	7.5
	有效 NCO%	质量%					7.7

[0675] <单组分型涂布组合物的制造>

[0676] [实施例11]

[0677] (单组分型涂布组合物D-a1的制造)

[0678] 将丙烯酸类多元醇(A11nex公司制、“Setalux1767”(商品名)、羟值为150mgKOH/树脂g、固体成分浓度为65质量%)10.0质量份、通过实施例1得到的封端多异氰酸酯组合物BL-a1:8.9质量份和DMF:10.3质量份进行配混。接着,添加四甲基铵的丙酸盐(相对于溶液总质量,含有47质量%四甲基铵的丙酸盐的甲醇溶液)0.4质量份和氨基甲酸酯化催化剂U-810(日东化成公司制、二辛基锡)0.0267质量份,混合至均匀,得到单组分型涂布组合物D-a1。

[0679] [实施例12~39和比较例2~6]

[0680] (单组分型涂布组合物D-a2~D-a29和D-b1~D-b5的制造)

[0681] 除了制表4~10所示的组成和配混量之外,使用与实施例11相同的方法,制造各种单组分型涂布组合物。

[0682] 针对各种单组分型涂布组合物,将组成、配混量、物性和评价示于以下的表4~17。

[0683] 需要说明的是,表4~10中,羧酸盐和氨基甲酸酯化催化剂的种类如下所示。另外,以下的表中也表示同样的物质。

[0684] (季铵阳离子的羧酸盐)

[0685] C-1:苄基三甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有56质量%苄基三甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0686] C-2:四甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有47质量%四甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0687] C-3:四甲基铵的丙酸盐(相对于溶液总质量,含有47质量%四甲基铵的丙酸盐的甲醇溶液)

[0688] (羧酸金属盐)

[0689] C-4-1:丙酸钠(相对于溶液总质量,含有10质量%丙酸钠的甲醇溶液:1价金属盐)

- [0690] C-5-1:乙酸钾(相对于溶液总质量,含有10质量%乙酸钾的甲醇溶液:1价金属盐)
- [0691] C-6-1:丙酸钾(相对于溶液总质量,含有10质量%丙酸钾的甲醇溶液:1价金属盐)
- [0692] C-7-1:2-乙基己酸钾(相对于溶液总质量,含有15质量%2-乙基己酸钾的2-乙基己酸溶液:1价金属盐)
- [0693] C-8-1:乙酸铯(相对于溶液总质量,含有10质量%乙酸铯的甲醇溶液:1价金属盐)
- [0694] C-9-1:乙酸锂(相对于溶液总质量,含有10质量%乙酸铯的甲醇溶液:1价金属盐)
- [0695] C-10:2-乙基己酸铋(相对于溶液总质量,含有25质量%2-乙基己酸铋的2-乙基己酸溶液:3价金属盐)
- [0696] C-11:2-乙基己酸锡(2价金属盐)
- [0697] C-12:2-乙基己酸铁(相对于溶液总质量,含有6质量%铁的矿油精溶液:3价金属盐)
- [0698] (氨基甲酸酯化催化剂)
- [0699] U-810:二辛基锡(日东化成公司制)
- [0700] [表4]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
		D-a1	D-a2	D-a3	D-a4	D-a5
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1	8.9				
	BL-a2		7.6			
	BL-a3			10.1		
	BL-a4				11.1	
	BL-a5					11.1
	BL-a6					
	BL-a7					
	BL-a8					
	BL-a9					
	BL-b1					
	BL-b2					
[0701] 羧酸盐 (质量份)	C-1		0.2			
	C-2					
	C-3	0.4				
	C-4-1			4.2	1.8	
	C-5-1					
	C-6-1					
	C-7-1					
	C-8-1					
	C-9-1					
	C-10					
	C-11					
	C-12					
氨基甲酸酯 化催化剂 (质量份)	U-810	0.0267	0.0228	0.0303	0.0332	0.0332
溶剂 (质量份)	DMF	10.3	9.8	7.1	6.1	11.6
X/n(A)	质量比	1.0	0.9	0.3	0.3	0.9
X的含量	质量%	1.8	1.4	1.7	0.6	1.0

[0702] [表5]

		实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
		D-a6	D-a7	D-a8	D-a9	D-a10
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1					
	BL-a2					
	BL-a3					10.1
	BL-a4					
	BL-a5					
	BL-a6	11.1				
	BL-a7		11.1			
	BL-a8			10.3		
	BL-a9				10.3	
	BL-b1					
[0703] 羧酸盐 (质量份)	BL-b2					
	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-1					
	C-5-1		3.0	2.2		
	C-6-1				1.7	
	C-7-1					5.9
	C-8-1					
	C-9-1					
	C-10					
	C-11					
	C-12					
氨基甲酸酯 化催化剂 (质量份)	U-810	0.0332	0.0332	0.0310	0.0308	0.0303
溶剂 (质量份)	DMF	10.7	8.8	9.2	9.7	5.4
X/n(A)	质量比	0.3	0.7	0.7	0.5	0.3
X的含量	质量 %	0.8	1.8	1.4	0.9	3.1

[0704] [表6]

		实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
		D-a11	D-a12	D-a13	D-a14	D-a15
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1					
	BL-a2					
	BL-a3	10.1	10.1	10.1		
	BL-a4					
	BL-a5					
	BL-a6					
	BL-a7				11.1	11.1
	BL-a8					
	BL-a9					
	BL-b1					
	BL-b2					
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-1				6.0.	
	C-5-1					2.0
	C-6-1					
	C-7-1					
	C-8-1	1.8				
	C-9-1		1.2			
	C-10			1.2		
	C-11					
	C-12					
氨基甲酸酯化催化剂 (质量份)	U-810	0.0303	0.0303	0.0303	0.0332	0.0332
溶剂 (质量份)	DMF	9.5	10.1	10.0	5.7	9.8
X/n(A)	质量比	2.2	0.1	0.5	0.3	0.7
X的含量	质量 %	2.1	0.2	1.7	2.2	1.2

[0706] [表7]

		实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
		D-a16	D-a17	D-a18	D-a19	D-a20
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1					
	BL-a2					7.6
	BL-a3		10.1	10.1		
	BL-a4				11.1	
	BL-a5					
	BL-a6					
	BL-a7	11.1				
	BL-a8					
	BL-a9					
	BL-b1					
	BL-b2					
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-1		4.5		4.7	3.2
	C-5-1			3.2		
	C-6-1	3.8				
	C-7-1					
	C-8-1					
	C-9-1					
	C-10					
	C-11					
	C-12					
氨基甲酸酯 化催化剂 (质量份)	U-810	0.0332			0.0332	0.0227
溶剂 (质量份)	DMF	8.0	6.8	8.2	7.1	6.8
X/n(A)	质量比	0.5	0.3	0.7	0.3	0.3
X的含量	质量%	2.0	1.8	2.1	1.7	1.7

[0707] [表8]

		实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35
		D-a21	D-a22	D-a23	D-a24	D-a25
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1					
	BL-a2					
	BL-a3					
	BL-a4					
	BL-a5					
	BL-a6					
	BL-a7	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
	BL-a8					
	BL-a9					
	BL-b1					
羧酸盐 (质量份)	BL-b2					
	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-1					
	C-5-1					
	C-6-1					
	C-7-1					
	C-8-1					
	C-9-1					
	C-10	3.5	1.8	3.5		
	C-11				0.4	
	C-12					2.0
氨基甲酸酯化催化剂 (质量份)	U-810	0.0332	0.0332		0.0332	0.0332
溶剂 (质量份)	DMF	8.2	9.9	8.3	11.4	11.1
X/n(A)	质量比	0.5	0.5	0.5	0.4	0.1
X的含量	质量 %	4.4	2.2	4.4	1.8	1.8

[0710] [表9]

		实施例36	实施例37	实施例38	实施例39
		D-a26	D-a27	D-a28	D-a29
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1				8.9
	BL-a2				
	BL-a3				
	BL-a4				
	BL-a5				
	BL-a6				
	BL-a7	11.1			
	BL-a8				
	BL-a9				
	BL-b1		9.7	9.7	
	BL-b2				
羧酸盐 (质量份)	C-1				
	C-2				
	C-3				
	C-4-1			4.1	
	C-5-1				
	C-6-1				
	C-7-1				
	C-8-1				
	C-9-1				
	C-10	8	3.2		3.1
	C-11				
	C-12				
氨基甲酸酯化催化剂 (质量份)	U-810	0.0332	0.0291	0.0291	0.0267
溶剂 (质量份)	DMF	3.7	7.9	7.0	7.6
X/n(A)	质量比	0.5	0.5	0.3	0.5
X的含量	质量 %	9.9	4.4	1.7	4.7

[0711]

[0712] [表10]

		比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
		D-b1	D-b2	D-b3	D-b4	D-b5
主剂 (质量份)	SETALUX 1767	10	10	10	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a1					
	BL-a2					
	BL-a3	10.1	10.1			
	BL-a4					
	BL-a5					
	BL-a6					
	BL-a7			11.1		
	BL-a8					
	BL-a9					
	BL-b1				9.7	
	BL-b2					9.5
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-1					
	C-5-1					
	C-6-1					
	C-7-1					
	C-8-1					
	C-9-1					
	C-10			19.3		3.1
	C-11					
	C-12					
氨基甲酸酯化催化剂 (质量份)	U-810		0.0303	0.0332	0.0291	0.0284
溶剂 (质量份)	DMF	11.3	11.3		11.1	7.8
X/n(A)	质量比	0.0	0.0	0.5	0.0	0.5
X的含量	质量 %	0.0	0.0	23.7		4,5

[0714] [表11]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
评价	低温固化性	◎	◎	○	△	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	△	△	△

[0715] [表12]

		实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
评价	低温固化性	○	◎	○	◎	△
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	△	△	△

[0716] [表13]

		实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
评价	低温固化性	◎	△	△	◎	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	○	△	△

[0720] [表14]

		实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30
评价	低温固化性	◎	△	△	◎	◎
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	△	△	△

[0722] [表15]

		实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
评价	低温固化性	◎	○	◎	△	○	◎
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	○	△	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	○	○	○	△	○	○

[0724] [表16]

		实施例 37	实施例 38	实施例 39	比较例 2	比较例 3	比较例 4
评价	低温固化性	△×	△×	○	×	×	×
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	×	×	○	×	×	×
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	×	×	○	×	×	×
	耐溶剂性(100°C) 乙醇	○	△	—	×	×	—
	耐溶剂性(100°C) 二甲苯	○	△	—	×	×	—

[0726] [表17]

		比较例5	比较例6
评价	低温固化性	×	×
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	×	×
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	×	×
	耐溶剂性(100°C) 乙醇	×	×
	耐溶剂性(100°C) 二甲苯	×	×

[0728] 根据前述表,包含使用三唑系封端剂得到的封端多异氰酸酯和羧酸盐的单组分型

涂布组合物在制成涂膜时的低温固化性和耐溶剂性良好。

[0729] 另外,使用2-乙基己酸铋作为羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a27、D-a29、和D-b5(实施例37、实施例39和比较例6)中,使用将1,2,3-三唑用作封端剂的封端多异氰酸酯得到的单组分型涂布组合物D-a29在制成涂膜时的低温固化性和耐溶剂性良好,与此相对,使用将甲乙酮肟用作封端剂的封端多异氰酸酯得到的单组分型涂布组合物D-b5在制成涂膜时的低温固化性和耐溶剂性均差。

[0730] 另外,羧酸盐的种类和配混量不同的单组分型涂布组合物D-a10 ~ D-a13(实施例20 ~ 23)中,将乙酸铯用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a11(实施例21)在制成涂膜时的低温固化性特别良好。

[0731] 另外,羧酸盐的种类不同的单组分型涂布组合物D-a12 ~ D-a13(实施例22 ~ 23)中,将3价羧酸盐(2-乙基己酸铋)用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a13与使用1价羧酸盐(乙酸锂)的单组分型涂布组合物D-a12相比,耐溶剂性更良好。

[0732] 同样地,羧酸盐的种类不同的单组分型涂布组合物D-a15、D-a25(实施例25、实施例35)中,将3价羧酸盐(2-乙基己酸铁)用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a25与使用1价羧酸盐(乙酸钾)的单组分型涂布组合物D-a15相比,耐溶剂性更良好。

[0733] 另外,羧酸盐的种类不同的单组分型涂布组合物D-a22、D-a24(实施例32、实施例34)中,将3价羧酸盐(2-乙基己酸铋)用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a22与使用2价羧酸盐(2-乙基己酸锡)的单组分型涂布组合物D-a24相比,低温固化性和耐溶剂性更良好。

[0734] 另外,羧酸盐的种类和配混量不同的单组分型涂布组合物D-a14 ~ D-a16(实施例24 ~ 26)中,将丙酸钠或丙酸钾用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a14和D-a16(实施例24和26)在制成涂膜时的低温固化性特别良好。

[0735] 另外,是否配混氨基甲酸酯化催化剂不同的单组分型涂布组合物D-a3和D-a17(实施例13和27)中,配混有氨基甲酸酯化催化剂的单组分型涂布组合物D-a3(实施例13)在制成涂膜时的低温固化性更良好。

[0736] 另一方面,包含使用除唑系之外的封端剂得到的封端多异氰酸酯和羧酸盐的单组分型涂布组合物或者包含使用三唑系封端剂的封端多异氰酸酯但不含羧酸盐的单组分型涂布组合物在制成涂膜时的低温固化性不良。

[0737] 使用吡唑系封端剂得到的封端多异氰酸酯通过与羧酸盐组合,从而确认到100℃时的耐溶剂性的提高。

[0738] <封端多异氰酸酯组合物的制造2>

[0739] [实施例40]

[0740] (封端多异氰酸酯组合物BL-a10的制造)

[0741] 在氮气气流下,向安装有温度计、搅拌叶片和回流冷凝管的四口烧瓶中投入通过合成例1得到的多异氰酸酯P-1:100质量份和甲氧基聚乙二醇(MPG-081、环氧乙烷重复单元:15个、日本乳化剂公司制)28.9质量份,边加热搅拌至120℃边保持2小时。接着,将反应液冷却至80℃以上且110℃以下左右,投入3,5-二甲基吡唑38.0质量份,以80℃以上且120℃以下左右进行4小时的封端反应。其后,测定FT-IR光谱,确认异氰酸酯基已被封端,添加水383.5质量份。以50℃搅拌至均匀,得到封端多异氰酸酯组合物BL-a10。

[0742] [实施例41 ~ 46和50 ~ 52]

[0743] (封端多异氰酸酯组合物BL-a11～BL-a16和BL-a20～BL-a22的制造)

[0744] 除了制成本表18～20所示的组成和配混量之外,使用与实施例39相同的方法,制造各种封端多异氰酸酯组合物。

[0745] [实施例47]

[0746] (封端多异氰酸酯组合物BL-a17)

[0747] 在氮气气流下,向安装有温度计、搅拌叶片和回流冷凝管的四口烧瓶中投入通过合成例3得到的P-3:100质量份和MPG-081:22.0质量份,边加热搅拌至120℃边保持2小时。接着,将反应液冷却至80℃以上且110℃以下左右,投入1,2,3-三唑20.8质量份,以80℃以上且120℃以下左右进行4小时的封端反应。其后,测定FT-IR光谱,确认异氰酸酯基已被封端,添加水302.5质量份,以50℃搅拌至均匀。进而,向反应液中添加苄基三甲基铵的癸酸盐56质量%的甲醇溶液27.4质量份,得到封端多异氰酸酯组合物BL-a17。

[0748] [实施例48～49]

[0749] (封端多异氰酸酯组合物BL-a18～BL-a19)

[0750] 除了制成本表19所示的组成和配混量之外,使用与实施例47相同的方法,制造各种封端多异氰酸酯组合物。

[0751] 针对各种封端多异氰酸酯组合物,将组成、配混量和物性示于以下的表18～20。

[0752] 需要说明的是,表18～20中,亲水性化合物和羧酸盐的种类如下所示。另外,以下的表中也表示同样的物质。

[0753] (亲水性化合物)

[0754] A-1:甲氧基聚乙二醇(日本乳化剂公司制、商品名“MPG-081”、环氧乙烷重复单元:15个)

[0755] A-2:聚乙二醇单甲基醚(日本乳化剂公司制、商品名“MPG-130”、环氧乙烷重复单元:9.4个)

[0756] A-3:羟基特戊酸

[0757] (羧酸盐)

[0758] C-1:苄基三甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有56质量%苄基三甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0759] C-4-2:丙酸钠

[0760] C-5-2:乙酸钾

[0761] [表18]

		实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44
封端多异氰酸酯组合物		BL-a10	BL-a11	BL-a12	BL-a13	BL-a14
[0762] 多异氰酸酯 (质量份)	P-1	100.0	100.0			
	P-2				100.0	
	P-3					100.0
	P-4					
	P-5			100.0		
亲水性化合物 (质量份)	A-1	28.9		17.9	24.6	
	A-2		17.9			
	A-3					1.9
封端剂 (质量份)	B-1	38.0				
	B-2		27.3	35.7		
	B-3				23.3	22.0
溶剂 (质量份)	水	383.5				
	DMF		94.7	99.6	96.8	80.8
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-4-2					
	C-5-2					
固体成分	质量 %	30	60	60	60	60
有效NCO%	质量 %	2.9	6.6	8.2	5.5	6.2

[0763] [表19]

		实施例45	实施例46	实施例47	实施例48	实施例49
封端多异氰酸酯组合物		BL-a15	BL-a16	BL-a17	BL-a18	BL-a19
[0764] 多异氰酸酯 (质量份)	P-1		100.0			
	P-2					
	P-3			100.0		
	P-4	100.0			100.0	100.0
	P-5					
亲水性化合物 (质量份)	A-1			22.0	26.4	33.0
	A-2	20.5	14.3			
	A-3					
封端剂 (质量份)	B-1					
	B-2			20.8		
	B-3	19.6	27.9		20.3	19.6
溶剂 (质量份)	水			302.5	334.2	348.6
	DMF	91.9	92.6			
羧酸盐 (质量份)	C-1			27.4		
	C-4-2				5.0	
	C-5-2					4.5
固体成分	质量 %	60	60	30	30	30
有效NCO%	质量 %	4.9	6.7	2.7	2.5	2.3

[0765] [表20]

		实施例50	实施例51	实施例52
封端多异氰酸酯组合物		BL-a20	BL-a21	BL-a22
[0766]	P-1			100.0
	P-2	100.0	100.0	
	P-3			
	P-4			
	P-5			
亲水性化合物 (质量份)	A-1	24.6		28.9
	A-2		12.2	
	A-3			
封端剂 (质量份)	B-1	10.8	7.9	
	B-2		18.1	
	B-3	15.5		27.3
溶剂 (质量份)	水			
	DMF	98.1	89.5	101.8
羧酸盐 (质量份)	C-1			
	C-4-2			
	C-5-2			
固体成分	质量%	60	60	60
有效 NCO%	质量 %	5.4	6.1	6.1

[0767] <单组分型涂布组合物的制造2>

[0768] [实施例53]

[0769] (单组分型涂布组合物D-a30的制造)

[0770] 将丙烯酸类分散体(A11nex公司制、“SETAQUA6510”(商品名)、羟基浓度为4.2%(树脂基准)、固体成分浓度为42质量%)10.0质量份与实施例40中制造的封端多异氰酸酯BL-a10:15.1质量份进行配混。接着,添加丙酸钠0.3质量份和相对于乳液总质量含有10质量%二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的水性乳液(Borchers公司制、“LH-10”(商品名))0.2262质量份,得到单组分型涂布组合物D-a30。

[0771] [实施例54~80和比较例7~10]

[0772] (单组分型涂布组合物D-a31~D-a57、D-b6~D-b8、D-b10的制造)

[0773] 除了制成表21~27记载的组成和配混量之外,使用与实施例53相同的方法,制造各种单组分型涂布组合物。

[0774] 针对各种单组分型涂布组合物,将组成、配混量、物性和评价示于以下的表21~33。

[0775] 需要说明的是,表21~27中,羧酸盐和氨基甲酸酯化催化剂的种类如下所示。

[0776] (羧酸盐)

[0777] C-1: 苄基三甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有56质量%苄基三甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0778] C-2: 四甲基铵的癸酸盐(相对于溶液总质量,含有47质量%四甲基铵的癸酸盐的甲醇溶液)

[0779] C-3: 四甲基铵的丙酸盐(相对于溶液总质量,含有47质量%四甲基铵的丙酸盐的甲醇溶液)

[0780] C-4-2: 丙酸钠

- [0781] C-5-2:乙酸钾  
 [0782] C-6-2:丙酸钾  
 [0783] C-7-2:2-乙基己酸钾  
 [0784] C-8-2:乙酸铯  
 [0785] C-9-2:乙酸锂  
 [0786] C-10:2-乙基己酸铋(相对于溶液总质量,含有25质量%2-乙基己酸铋的2-乙基己酸溶液)  
 [0787] (氨基甲酸酯化催化剂)  
 [0788] LH-10:相对于乳液总质量,含有10质量%二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的水性乳液(Borchers公司制、“LH-10”(商品名))  
 [0789] (外部乳化剂)  
 [0790] N707-SF:聚氧乙烯多环苯基醚硫酸酯盐(日本乳化剂公司制、“Newco1707-SF”(商品名))  
 [0791] [表21]

[0792]

		实施例53	实施例54	实施例55	实施例56	实施例57
单组分型涂覆组合物		D-a30	D-a31	D-a32	D-a33	D-a34
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10	15.1				
	BL-a11		6.6			
	BL-a12			5.3		
	BL-a13				7.9	
	BL-a14					7.0
	BL-a15					
	BL-a16					
	BL-a17					
	BL-a18					
	BL-a19					
	BL-a20					
	BL-a21					
羧酸盐 (质量份)	C-1			0.2		
	C-2					
	C-3		0.2			
	C-4-2	0.3				0.3
	C-5-2				0.2	
	C-6-2					
	C-7-2					
	C-8-2					
	C-9-2					
	C-10					
氨基甲酸酯化 催化剂 (质量份)	LH-10	0.2262	0.1971	0.1592	0.2360	0.2093
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF					
水(质量份)			6.3	5.4	7.2	6.5
X/n(A)	质量比	0.3	1.0	0.9	0.7	0.3
X的含量	质量%	1.5	1.0	1.9	1.4	1.6

[0793] [表22]

		实施例58	实施例59	实施例60	实施例61	实施例62
单组分型涂覆组合物		D-a35	D-a36	D-a37	D-a38	D-a39
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10					
	BL-a11					
	BL-a12					
	BL-a13					
	BL-a14					
	BL-a15	8.8				
	BL-a16		6.3			
	BL-a17			16.0		
	BL-a18				17.7	
	BL-a19					19.1
	BL-a20					
	BL-a21					
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-2	0.2				
	C-5-2		0.1			
	C-6-2					
	C-7-2					
	C-8-2					
	C-9-2					
	C-10					
氨基甲酸酯化催化剂 (质量份)	LH-10	0.2651	0.1889	0.2403	0.2654	0.2865
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF					
水(质量份)		7.9	6.2			
X/n(A)	质量比	0.3	0.7	0.9	0.3	0.7
X的含量	质量%	0.8	1.3	5.1	0.8	1.2

[0794] [表23]

		实施例63	实施例64	实施例65	实施例66	实施例67
单组分型涂覆组合物		D-a40	D-a41	D-a42	D-a43	D-a44
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10					
	BL-a11					
	BL-a12					
	BL-a13			7.9	7.9	7.9
	BL-a14					
	BL-a15					
	BL-a16					
	BL-a17					
	BL-a18					
	BL-a19					
	BL-a20	8.0				
羧酸盐 (质量份)	BL-a21		7.2			
	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-2					
	C-5-2	0.1				
	C-6-2		0.04			
	C-7-2			0.6		
	C-8-2				0.1	
	C-9-2					0.1
氨基甲酸酯化催化 剂 (质量份)	C-10					
	LH-10	0.2401	0.2149	0.2359	0.2359	0.2359
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF					
水(质量份)		7.4	6.9	6.8	7.3	7.3
X/n(A)	质量比	0.7	0.5	0.3	2.2	0.1
X的含量	质量 %	0.8	0.3	2.8	1.9	0.2

[0796]

[0797] [表24]

		实施例 68	实施例 69	实施例 70	实施例 71	实施例 72
单组分型涂覆组合物		D-a45	D-a46	D-a47	D-a48	D-a49
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10					
	BL-a11					
	BL-a12					
	BL-a13	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
	BL-a14					
	BL-a15					
	BL-a16					
	BL-a17					
	BL-a18					
	BL-a19					
	BL-a20					
	BL-a21					
羧酸盐 (质量份)	C-1					
	C-2					
	C-3					
	C-4-2		0.4			0.3
	C-5-2			0.1		
	C-6-2				0.3	
	C-7-2					
	C-8-2					
	C-9-2					
	C-10	0.9				
氨基甲酸酯化催化 剂 (质量份)	LH-10	0.2359	0.2359	0.2359	0.2359	
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF					
水(质量份)		6.5	7.0	7.2	7.1	7.3
X/n(A)	质量比	0.5	0.3	0.7	0.5	0.3
X的含量	质量 %	1.5	2.1	1.1	1.9	1.6

[0798]

[0799] [表25]

		实施例 73	实施例 74	实施例 75	实施例 76	实施例 77	实施例 78
单组分型涂覆组合物		D-a50	D-a51	D-a52	D-a53	D-a54	D-a55
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0		10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10		15.1				
	BL-a11						
	BL-a12						
	BL-a13	7.9					
	BL-a14						
	BL-a15						
	BL-a16			6.3		6.3	6.3
	BL-a17						
	BL-a18						
	BL-a19						
	BL-a20						
	BL-a21						
	BL-a22				6.8		
[0800]	C-1						
	C-2						
	C-3						
	C-4-2						
羧酸盐 (质量份)	C-5-2	0.2					
	C-6-2						
	C-7-2						
	C-8-2						
	C-9-2						
	C-10		1.9	1.9	1.9	1.0	1.9
氨基甲酸酯化 催化剂 (质量份)	LH-10		0.2262	0.1889	0.2034	0.1889	
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF						
水(质量份)		7.4		4.4	4.8	5.3	5.5
X/n(A)	质量比	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
X的含量	质量 %	1.9	3.5	4.2	3.8	2.2	4.2

[0801] [表26]

		实施例 79	实施例 80
单组分型涂覆组合物		D-a56	D-a57
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10		
	BL-a11		
	BL-a12		
	BL-a13		
	BL-a14		
	BL-a15		
	BL-a16	6.3	6.3
	BL-a17		
	BL-a18		
	BL-a19		
	BL-a20		
	BL-a21		
羧酸盐 (质量份)	C-1		
	C-2		
	C-3		
	C-4-2		
	C-5-2		
	C-6-2		
	C-7-2		
	C-8-2		
	C-9-2		
	C-10	3.9	1.9
氨基甲酸酯化 催化剂 (质量份)	LH-10	0.1889	0.1889
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF		0.0315
水(质量份)		2.4	4.4
X/n(A)	质量比	0.5	0.5
X的含量	质量%	8.4	4.2

[0802]

[表27]

		比较例7	比较例8	比较例9	比较例10
单组分型涂覆组合物		D-b6	D-b7	D-b8	D-b10
主剂 (质量份)	SETAQUA 6510	10.0	10.0	10.0	10.0
封端剂 (质量份)	BL-a10	15.1			
	BL-a11				
	BL-a12				
	BL-a13		7.9	7.9	
	BL-a14				
	BL-a15				
	BL-a16				6.3
	BL-a17				
	BL-a18				
	BL-a19				
	BL-a20				
	BL-a21				
羧酸盐 (质量份)	C-1				
	C-2				
	C-3				
	C-4-2				
	C-5-2				
	C-6-2				
	C-7-2				
	C-8-2				
	C-9-2				
	C-10				9.7
氨基甲酸酯化 催化剂 (质量份)	LH-10			0.2359	0.1889
外部乳化剂 (质量份)	N707-SF				
水(质量份)			7.6	7.4	
X/n(A)	质量比	0.0	0.0	0.0	0.5
X的含量	质量%	0.0	0.0	0.0	21.1

[0804]

		实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	实施例 57
评价 结果	低温固化性	△	◎	◎	◎	○
	贮藏稳定性	○	○	○	○	○
	涂膜外观	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	×	△	△	△	△
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	×	△	△	△	△
	耐溶剂性(100°C) 乙醇	△	—	—	—	—
	耐溶剂性(100°C) 二甲苯	△	—	—	—	—

[0806]

[表29]

[0808]

	实施例58	实施例59	实施例60	实施例61	实施例62
评价结果	低温固化性	◎	◎	◎	◎
	贮藏稳定性	○	○	○	○
	涂膜外观	○	○	◎	◎
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	△	△	△	△
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	△	△

[0809] [表30]

[0810]

	实施例63	实施例64	实施例65	实施例66	实施例67	
评价结果	低温固化性	◎	◎	△	◎	△
	贮藏稳定性	○	○	△	○	○
	涂膜外观	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	△	△	△	△	△
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	△	△	△	△

[0811] [表31]

[0812]

	实施例68	实施例69	实施例70	实施例71	实施例72
评价结果	低温固化性	△	◎	◎	○
	贮藏稳定性	○	△	○	○
	涂膜外观	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	△	△	△
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	○	△	△	△

[0813] [表32]

[0814]

	实施例 73	实施例 74	实施例 75	实施例 76	实施例 77	实施例 78
评价结果	低温固化性	○	△	◎	◎	◎
	贮藏稳定性	○	○	○	○	○
	涂膜外观	○	○	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	△	×	○	○	○
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	△	×	△	○	○
	耐溶剂性(100°C) 乙醇	—	○	—	—	—
	耐溶剂性(100°C) 二甲苯	—	○	—	—	—

[0815] [表33]

		实施例 79	实施例 80	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
评 价 结 果	低温固化性	◎	◎	×	×	×	×
	贮藏稳定性	○	○	○	○	○	×
	涂膜外观	○	◎	○	○	○	×
	耐溶剂性(80°C) 乙醇	○	○	×	×	×	×
	耐溶剂性(80°C) 二甲苯	○	○	×	×	×	×

[0817] 根据表21～33,包含羧酸盐以及由多异氰酸酯和亲水性化合物和吡唑系封端剂或三唑系封端剂衍生的封端多异氰酸酯的单组分型涂布组合物D-a30～D-a57在制成涂膜时的低温固化性良好。另外,涂膜外观也优异。

[0818] 另外,羧酸盐的种类和配混量不同的单组分型涂布组合物D-a42～D-a48(实施例65～71)中,将乙酸铯、丙酸钠、乙酸钾或丙酸钾用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a43和D-a46～D-a48(实施例66和69～71)在制成涂膜时的低温固化性特别良好,抗衡阳离子(X)的含量小于2.0的单组分型涂布组合物D-a43～D-a45和D-a47～D-a48(实施例66～68和70～71)的贮藏稳定性更良好。

[0819] 另外,羧酸盐的种类和配混量不同的单组分型涂布组合物D-a42～D-a45(实施例65～68)中,将3价金属盐用作羧酸盐的单组分型涂布组合物D-a45(实施例68)的耐溶剂性更良好。

[0820] 另外,是否配混氨基甲酸酯化催化剂不同的单组分型涂布组合物D-a46～D-a47和D-a49～D-a50(实施例69～70和72～73)中,配混有氨基甲酸酯化催化剂的单组分型涂布组合物D-a46～D-a47(实施例69～70)在制成涂膜时的低温固化性特别良好。

[0821] 另一方面,包含由多异氰酸酯和亲水性化合物和吡唑系封端剂或三唑系封端剂衍生的封端多异氰酸酯,但不含羧酸盐的单组分型涂布组合物D-b6～D-b8(比较例7～9)的贮藏稳定性和制成涂膜时的外观良好,但制成涂膜时的低温固化性、耐溶剂性不良。

#### [0822] 产业上的可利用性

[0823] 根据本实施方式的封端多异氰酸酯组合物和单组分型涂布组合物,能够提供制成涂膜时的低温固化性良好的封端多异氰酸酯组合物和单组分型涂布组合物。本实施方式的单组分型涂布组合物对于金属、塑料、无机材料等原材料而言,可适合地用作底涂层、中涂层或上涂层。本实施方式的单组分型涂布组合物适用于对包含防锈钢板的预涂金属、汽车的涂装部、塑料的涂装部等赋予美观性、耐候性、耐酸性、防锈性、耐破片性、密合性等。本实施方式的单组分型涂布组合物作为粘接剂、粘合剂、弹性体、泡沫、表面处理剂等的氨基甲酸酯原料也有用。