

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/065467 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08G 18/80* (2006.01) *C08G 18/77* (2006.01)  
*C08G 18/72* (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034888

(22) 国際出願日: 2018年9月20日(20.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-190471 2017年9月29日(29.09.2017) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福地 崇史 (FUKUCHI Takashi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).  
三輪 祐一 (MIWA Yuichi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

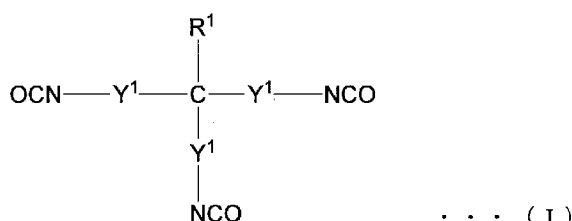
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK ISOCYANATE COMPOSITION, COATING COMPOSITION, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: ブロックイソシアネート組成物、塗料組成物及び塗膜



(57) Abstract: The present invention provides a block isocyanate composition containing a block isocyanate compound obtained from: a thermally dissociative blocking agent; and at least one selected from the group consisting of a triisocyanate compound represented by formula (I) (in the formula, each Y<sup>1</sup> is independently a single bond or a C1-20 divalent hydrocarbon group which may contain an ester structure or the like, a plurality of Y<sup>1</sup>'s may be identical or different, at least one among the plurality of Y<sup>1</sup>'s contains an ester structure, and R<sup>1</sup> is a hydrogen atom or a C1-12 monovalent hydrocarbon group) and a diisocyanate compound represented by general formula (II) (in the formula, Y<sup>2</sup> is a C1-20 divalent hydrocarbon group containing an ester structure or the like).

---

(57) 要約：本発明は、式（I）（式中、複数ある $Y^1$ は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造等を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基である。複数ある $Y^1$ は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数ある $Y^1$ のうち1つ以上は、エステル構造を含む。 $R^1$ は、水素原子又は炭素数1～12の1価の炭化水素基である。）で表されるトリイソシアネート化合物、及び、  
般式（II）（式中、 $Y^2$ はエステル構造等を含む炭素数1～20の2価の炭化水素基である）で表されるジイソシアネート化合物からなる群から選択される1種以上と、熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物を含むブロックイソシアネート組成物等を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：

ブロックイソシアネート組成物、塗料組成物及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、ブロックイソシアネート組成物、塗料組成物及び塗膜に関する。

本願は、2017年9月29日に、日本に出願された特願2017-190471号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、ポリウレタン塗料から形成されるウレタン塗膜は、非常に優れた可撓性、耐薬品性及び耐汚染性を有している。その上、特に1,6-ジイソシアナトヘキサン（以下、「HDI」と称する場合がある）に代表される脂肪族ジイソシアネートから得られる無黄変ポリイソシアネートを硬化剤として用いた塗膜は更に耐候性に優れ、その需要は増加している。

また、上記ポリイソシアネートのイソシアネート基を、熱解離性のブロック剤により封鎖させることでブロックポリイソシアネートが得られる。このブロックポリイソシアネートは、主剤である活性水素化合物と混合しても常温では反応せず、加熱することによりブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生されて硬化が進行する。このため、あらかじめ主剤と硬化剤とを混合した状態で貯蔵することが可能となる。上記ブロックイソシアネートの一例として、特許文献1のようなブロックイソシアネート組成物が提案されている。また、比較的低温で架橋塗膜を形成する例として、特許文献2及び3のようなブロックイソシアネート組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平2-620号公報（TPAオキシム）

特許文献2：欧州特許出願公開第159117号明細書（ピラ）

特許文献3：特許第4 6 7 1 6 6 8号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1に記載のブロックイソシアネート組成物は、硬化に必要な焼付温度が高温であり、低温硬化性が不十分であった。また、特許文献2及び3に記載のブロックイソシアネート組成物は、低温硬化性を有するものの、極性の高い主剤との相溶性に課題があった。

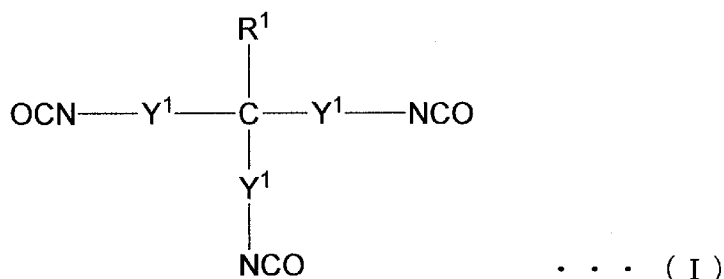
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、極性ポリオールとの相溶性に優れ、且つ、低温硬化性及び外観が良好な塗膜が得られるブロックイソシアネート組成物を提供する。また、前記ブロックイソシアネート組成物を用いた塗料組成物及び塗膜を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0005] すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

本発明の第1態様に係るブロックイソシアネート組成物は、下記一般式(Ⅰ)で表されるトリイソシアネート化合物、及び、下記一般式(Ⅱ)で表されるジイソシアネート化合物からなる群より選択される少なくとも1種と、熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物を含む。

[0006] [化1]



[一般式(Ⅰ)中、複数あるY<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される1種以上を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基である。複数あるY<sup>1</sup>は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数あるY<sup>1</sup>のうち1つ以上は、エ

ステル構造を含む。R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1～12の1価の炭化水素基である。]

[0007] [化2]



[一般式 (I I) 中、Y<sup>2</sup>はエステル構造及びカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含む炭素数1～20の2価の炭化水素基である。]

[0008] 前記熱解離性ブロック剤が、オキシム系化合物、酸アミド系化合物、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物及びピラゾール系化合物からなる群より選ばれる1種以上であってもよい。

本発明の第2態様に係る塗料組成物は、上記第1態様に係るブロックイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを含む。

本発明の第3態様に係る塗膜は、上記第2態様に係る塗料組成物を硬化したものである。

## 発明の効果

[0009] 上記態様によれば、結晶性に優れ、且つ、低温硬化性及び外観が良好な塗膜が得られるブロックイソシアネート組成物を提供することができる。また、前記ブロックイソシアネート組成物を用いた塗料組成物及び塗膜を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

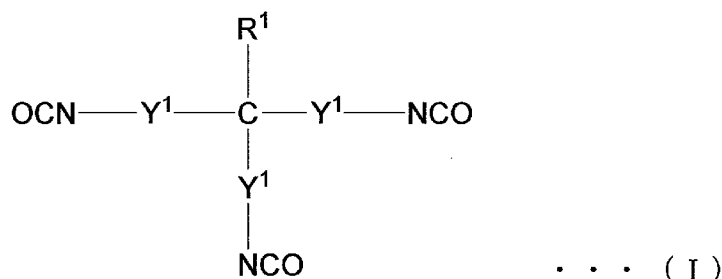
[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0011] 《ブロックイソシアネート組成物》

本発明の一実施形態に係るブロックイソシアネート組成物は、下記一般式 (I) で表されるトリイソシアネート化合物（以下、「トリイソシアネート化合物 (I)」と称する場合がある。）、及び、下記一般式 (I I) で表さ

れるジイソシアネート化合物（以下、「ジイソシアネート化合物（ⅠⅠ）」と称する場合がある。）からなる群より選択される少なくとも１種と、熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物を含む。

[0012] [化3]



[一般式（Ⅰ）中、複数ある $\text{Y}^1$ は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される１種以上を含んでもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。複数ある $\text{Y}^1$ は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数ある $\text{Y}^1$ のうち１つ以上は、エステル構造を含む。 $\text{R}^1$ は、水素原子又は炭素数１～１２の１価の炭化水素基である。]

[0013] [化4]



[一般式（ⅠⅠ）中、 $\text{Y}^2$ はエステル構造及びカルボン酸からなる群より選択される少なくとも１種を含む炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。]

[0014] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、極性ポリオールとの相溶性に優れ、また本実施形態のブロックイソシアネート組成物を用いることで、低温硬化性が良好な塗膜が得られる。

次いで、本実施形態のブロックイソシアネート組成物の物性及び構成成分について、以下に詳細を説明する。

[0015] <物性>

[平均イソシアネート基数（平均 $\text{NCO}$ 基数）]

本実施形態のブロックイソシアネート組成物に含まれるブロックイソシアネート化合物１分子あたりの平均 $\text{NCO}$ 基数（平均官能基数）は、低温硬化

性の点で、2.0以上3.0未満が好ましく、2.1以上3.0未満がより好ましく、2.2以上3.0未満が特に好ましい。

[0016] [有効NCO含有率]

本実施形態のブロックイソシアネート組成物において、有効NCO含有率は、特に制限されないが、得られる塗膜の低温硬化性がより良好となることから、15質量%以上35質量%以下であることが好ましく、17質量%以上33質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上30質量%以下であることがさらに好ましく、21質量%以上29質量%以下であることが特に好ましい。

なお、有効NCO含有率は、下記式（A）を用いて算出することができる。

[0017] 有効NCO含有率 [質量%]

$$= \{ (\text{トリイソシアネート化合物の含有量}) \times (\text{トリイソシアネート化合物のNCO含有率}) \} / (\text{ブロックイソシアネート組成物の総質量}) \quad \cdots (A)$$

[0018] <構成成分>

[ブロックイソシアネート化合物]

本実施形態のブロックイソシアネート組成物に含まれるブロックイソシアネート化合物は、上述のトリイソシアネート化合物（I）及び、ジイソシアネート化合物（II）からなる群から選択される少なくとも1種を、熱解離性ブロック剤と反応させてブロック化することで得られる。

ここで、「熱解離」とは、加熱によってイソシアネート基に結合したブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生することを意味する。解離に必要な温度は、ブロック剤の構造によって異なるが、例えば40℃～300℃である。熱解離性ブロックイソシアネートから得られる塗膜は、耐候性、耐衝撃性に優れる傾向にある。

[0019] ・トリイソシアネート化合物（I）

（Y<sup>1</sup>）

一般式（Ⅰ）中、複数ある $Y^1$ は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造（ $-COO-$ ）及びエーテル構造（ $-O-$ ）からなる群より選択される１種以上を含んでもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。複数ある $Y^1$ は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数ある $Y^1$ のうち１つ以上は、エステル構造を含む。複数ある $Y^1$ のうち１つ以上が、エステル構造を有することで、本実施形態のブロックイソシアネート組成物を塗料組成物の硬化剤として使用した際のイソシアネート基の反応性をより高めることができる。

[0020]  $Y^1$ がエステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される１種以上を含まない炭素数１～２０の２価の炭化水素基である場合、前記炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、脂肪族基であってもよく、芳香族基であってもよい。前記脂肪族基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。

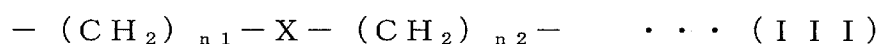
前記直鎖状又は分岐状の脂肪族基としては、例えば、アルカンジイル基（アルキレン基）、アルキリデン基等が挙げられる。

前記環状の脂肪族基としては、例えば、シクロアルキレン基等が挙げられる。

[0021] 前記芳香族基としては、例えば、フェニレン基等のアリーレン基が挙げられる。

また、 $Y^1$ が前記エステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される１種以上を含む炭素数１～２０の２価の炭化水素基である場合、例えば、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される基（以下、「基（ⅠⅠⅠ）」と称する場合がある）が挙げられる。

[0022] [化5]



基（ⅠⅠⅠ）において、 $-(CH_2)_{n_1}-$ の $X$ と反対の結合手が上記一般式（Ⅰ）中の $C$ と結合しており、 $-(CH_2)_{n_2}-$ の $X$ と反対の結合手が上記一般式（Ⅰ）中の $NCO$ と結合している。また、 $1 \leq n_1 + n_2 \leq 20$ となる整

数である。すなわち、 $n_1$  及び  $n_2$  の両方とも 0 になることはなく、 $NCO$  と結合している側である  $n_2$  は 1 以上であることが好ましい。

[0023] 中でも、 $n_1$  及び  $n_2$  はそれぞれ独立して、0～20 の整数であることが好ましく、0～4 の整数であることがより好ましく、0～2 の整数であることがさらに好ましい。

$n_1$  及び  $n_2$  の組み合わせとしては、例えば、 $n_1 = 0$ 、 $n_2 = 2$  の組み合わせ、 $n_1 = 2$ 、 $n_2 = 2$  の組み合わせが好ましい。

基 (I I I) において、 $X$  は、エステル構造又はエーテル構造である。中でも、反応速度が上がることから、 $X$  はエステル構造であることが好ましい。

[0024] また、複数ある  $Y^1$  のうち 1 つ以上が、エステル構造又はエーテル構造を有する場合、本実施形態のブロックイソシアネート組成物の耐熱性をより向上させることができる。

また、複数ある  $Y^1$  のうち 1 つ以上が、エーテル構造を有する場合、本実施形態のブロックイソシアネート組成物の耐加水分解性をより向上させることができる。

[0025] ( $R^1$ )

$R^1$  は、水素原子、又は、炭素数 1～12 の 1 価の炭化水素基である。 $R^1$  における炭化水素基としては、特に限定されず、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。中でも、 $R^1$  としては、水素原子が好ましい。

本実施形態において、複数ある  $Y^1$  のうち 1 つ以上がエステル構造を有するトリイソシアネート化合物 (I) で好ましいものとして具体的には、例えば、特公平 4-1033 号公報 (参考文献 1) に開示されているビス (2-イソシアナトエチル) 2-イソシアナトグルタレート (以下、「GTI」と称する、分子量 311)、特開昭 53-135931 号公報 (参考文献 2) に開示されているリジントリイソシアネート (以下、「LTI」と称する、分子量 267) 等が挙げられる。

[0026] ・トリイソシアネート化合物の分子量

本実施形態において、トリイソシアネート化合物の分子量は、139 以上 1

000以下であることが好ましく、150以上800以下であることがより好ましく、180以上600以下であることがさらに好ましく、200以上400以下であることが特に好ましい。

[0027] トリイソシアネート化合物の分子量が上記下限値以上であることにより、本実施形態のブロックイソシアネート組成物からより硬度の高い塗膜を得ることができ、上記上限値以下であることにより、耐衝撃性に優れる塗膜を得ることができる。

[0028] ・ジイソシアネート化合物 (I I)

(Y<sup>2</sup>)

一般式 (I I) 中、Y<sup>2</sup>は、エステル構造 (—COO—) 及びカルボン酸 (—COOH) からなる群より選択される少なくとも1種を含む炭素数1～20の2価の炭化水素基である。Y<sup>2</sup>がエステル構造を有することで、本実施形態のブロックイソシアネート組成物を塗料組成物の硬化剤として使用した際のイソシアネート基の反応性をより高めることができる。また、Y<sup>2</sup>がエステル構造を有する炭化水素基であることにより、本実施形態のブロックイソシアネート組成物からより耐熱性に優れた塗膜を得ることができる。

[0029] Y<sup>2</sup>を構成する炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、上記Y<sup>1</sup>において例示された炭素数1～20の2価の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

中でも、Y<sup>2</sup>を構成する炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、脂肪族基、脂環式基又は芳香族基であることが好ましい。

本実施形態において、Y<sup>2</sup>がエステル構造及びカルボン酸からなる群より選択される少なくとも1種を有する炭化水素基であるジイソシアネート化合物 (I I) で好ましいものとして具体的には、例えば、リジンジイソシアネート (以下、「LDI」と称する場合がある) (分子量212) 等が挙げられる。

[0030] ・トリイソシアネート化合物 (I) 及びジイソシアネート化合物 (I I) の製造方法

本実施形態のブロックイソシアネート組成物に含まれるトリイソシアネート化合物（１）及びジイソシアネート化合物（１１）は、例えば、アミノ酸誘導体等のアミンをイソシアネート化して得ることができる。

[0031] 前記アミノ酸誘導体としては、例えば２，５－ジアミノ吉草酸、２，６－ジアミノヘキサン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等が挙げられる。これらアミノ酸誘導体はジアミンモノカルボン酸又はモノアミンジカルボン酸である。そのため、カルボキシ基を、例えばエタノールアミン等のアルカノールアミンでエステル化、又は、カルボキシル基を、例えばメタノール等でエステル化することで、アミノ基数を制御することができる。得られたエステル基を有するトリアミンは、アミンのホスゲン化等により、エステル構造を含むトリイソシアネート化合物又はジイソシアネート化合物とすることができる。

[0032] ・熱解離性ブロック剤

ブロック剤としては、例えば、（１）オキシム系化合物、（２）アルコール系化合物、（３）酸アミド系化合物、（４）酸イミド系化合物、（５）フェノール系化合物、（６）アミン系化合物、（７）活性メチレン系化合物、（８）イミダゾール系化合物、（９）トリアゾール系化合物、（１０）ピラゾール系化合物等が挙げられる。前記ブロック剤は、１種類を用いてもよいし、２種類以上を所望の割合で用いてもよい。

[0033] ブロック剤としてより具体的には、以下に示すもの等が挙げられる。

（１）オキシム系化合物：ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等。

（２）アルコール系化合物：メタノール、エタノール、２－プロパノール、*n*－ブタノール、*sec*－ブタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール等。

（３）酸アミド系化合物：アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ －カプロラクタ

ム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等。

[0034] (4) 酸イミド系化合物：コハク酸イミド、マレイン酸イミド等。

(5) フェノール系化合物：フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等。

(6) アミン系化合物：ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、*γ*-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等。

(7) 活性メチレン系化合物：マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ-*tert*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等。

[0035] (8) イミダゾール系化合物：イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等。

(9) トリアゾール系化合物：1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール等。

(10) ピラゾール系化合物ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等。

[0036] 中でも、入手容易性やブロックイソシアネート組成物の結晶性、及び、得られる塗膜の低温硬化性の点から、オキシム系化合物、酸アミド系化合物、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物又はピラゾール系化合物が好ましく、メチルエチルケトオキシム、ジイソプロピルアミン、イミダゾール又は3, 5-ジメチルピラゾールがより好ましい。

[0037] [ブロックイソシアネート化合物の製造方法]

本実施形態のブロックイソシアネート組成物に含まれるブロックイソシアネート化合物は、例えば、上述のトリイソシアネートまたはジイソシアネートと、熱解離性ブロック剤とを反応させ、上述のトリイソシアネート化合物またはジイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック化する方法等

が挙げられる。

前記ブロック化する反応では、上述のトリイソシアネート化合物またはジイソシアネート化合物のイソシアネート基を全て又は部分的にブロック化してもよいが、全てブロック化することが好ましい。

[0038] 全てのイソシアネート基をブロック化する場合、（熱解離性ブロック剤のモル数）／（トリイソシアネートに含まれるイソシアネート基のモル数）は、1.0～1.5であることが好ましい。上記比率となるようにブロック剤を配合した場合、過剰又は未反応のブロック剤は、残留する。

前記ブロック化する反応は、無溶剤で行ってもよく、必要に応じて、イソシアネート基との反応性を有していない有機溶剤を使用してもよい。

[0039] 前記有機溶剤としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、以下に示すもの等が挙げられる。

（i）ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤。

（i i）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤。

（i i i）アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤。

（i v）酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤。

[0040] （v）トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、メシチレン、アニソール、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤。

（v i）エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール系溶剤。

（v i i）ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤。

[0041] （v i i i）ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤。

( i x ) N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶剤。

( x ) N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤。

( x i ) ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤。

( x i i ) γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤。

( x i i i ) モルフォリン等のアミン系溶剤。

[0042] 上記有機溶剤は単独で使用してもよく、2種類以上の混合物を使用してもよい。また、有機溶剤は反応後に除去することができる。

また、前記ブロック化する反応において、触媒を使用してもよい。

前記触媒としては、例えば、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩；3級アミン系化合物；ナトリウム等のアルカリ金属のアルコラート等が挙げられ、これらに限定されない。

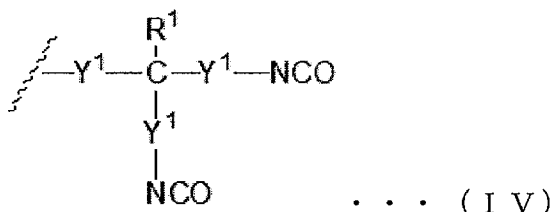
[0043] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、トリイソシアネート化合物 ( I ) と熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物 ( 以下、「ブロックイソシアネート化合物 ( I ) 」と称する場合がある。 ) 、及び、ジイソシアネート化合物 ( I I ) と熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物 ( 以下、「ブロックイソシアネート化合物 ( I I ) 」と称する場合がある。 ) を含むことが好ましい。

[0044] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物において、ブロックイソシアネート化合物 ( I ) とブロックイソシアネート化合物 ( I I ) の総重量に対するブロックイソシアネート化合物 ( I I ) の重量割合は、0. 2 %以上が好ましく、0. 5 %以上がより好ましい。この下限値以上であることにより、極性ポリオールとの相溶性が優れる傾向にある。また、上記重量割合は、1 0 %以下が好ましく、5 %以下がより好ましい。この上限値以下であることにより、低温硬化性が優れる傾向にある。

[0045] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、下記一般式 ( I V ) で示される構造と、イソシアヌレート構造、ビュレット構造、ウレトジオン構造、イミノオキサジアジンジオン構造、ウレタン構造及びアロファネート構造

からなる群より選ばれる少なくとも１種と、を含むポリイソシアネート化合物と、ブロック剤と、から得られるブロックイソシアネート化合物を含むことができる。

[0046] [化6]



[一般式（I V）中、複数あるY<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される１種以上を含んでもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。複数あるY<sup>1</sup>は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数あるY<sup>1</sup>のうち１つ以上は、エステル構造を含む。R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数１～１２の１価の炭化水素基である。]

一般式（I V）中、Y<sup>1</sup>およびR<sup>1</sup>は、上述した一般式（I）におけるY<sup>1</sup>およびR<sup>1</sup>と同じである。

[0047] <その他添加剤>

本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、上述のブロックイソシアネート化合物の他に、目的及び用途に応じて、さらに、硬化促進触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、レベリング剤、可塑剤、レオロジーコントロール剤、界面活性剤等の各種添加剤を含むことができる。

[0048] 硬化促進触媒としては、特に限定されないが、例えば、以下に示すもの等が挙げられる。

（i）ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジメチルスズジネオデカノエート、ビス（２－エチルヘキサン酸）スズ等のスズ系化合物。

（i i）２－エチルヘキサン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の亜鉛化合物。

（i i i）２－エチルヘキサン酸チタン、チタンジイソプロポキシビス（エ

チルアセトナート)等のチタン化合物。

(i v) 2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト等のコバルト化合物。

(v) 2-エチルヘキサン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等のビスマス化合物。

[0049] (v i) ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ジルコニル、ナフテン酸ジルコニル等のジルコニウム化合物。

(v i i) トリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピペリジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N'-エンドエチレンピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン等のアミン化合物。

上記酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物等が挙げられる。

[0050] 上記紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。

上記光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート系等が挙げられる。

上記顔料としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、インディゴ、キナクリドン、パールマイカ、アルミニウム等が挙げられる。

[0051] 上記レベリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーンオイル等が挙げられる。

上記可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、フタル酸エステル類、リン酸系化合物、ポリエステル系化合物等が挙げられる。

上記レオロジーコントロール剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物、マイクロゲル等が挙げられる。

上記界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、公知のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

[0052] <ブロックイソシアネート組成物の製造方法>

本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、上述のブロックイソシアネート化合物単独、又は、上述のブロックイソシアネート化合物に、必要に応じて、上述の各種添加剤を添加し、混合することで得ることができる。

[0053] また、本実施形態のブロックイソシアネート組成物の製造に用いられるブロックイソシアネート化合物には、熱解離性ブロック剤及び有機溶剤のうち少なくともいずれかが残留していてもよく、熱解離性ブロック剤及び有機溶剤を除去し、ブロックイソシアネート化合物のみからなるものを用いてもよい。

[0054] <用途>

本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、例えば、塗料組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、注型剤組成物等の硬化性組成物；繊維処理剤等の各種表面処理剤組成物；各種エラストマー組成物；発泡体組成物等の架橋剤；改質剤；添加剤等として使用することができる。

[0055] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物を含む粘着剤組成物、接着剤組成物の使用分野としては、例えば、自動車、建材、家電、木工、太陽電池用積層体等が挙げられる。特に、テレビ、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話等の家電の液晶ディスプレイ用等の光学部材は、各種機能を発現するため、各種被着体のフィルム及びプレートを積層させる必要がある。各種被着体のフィルム及びプレート間には十分な粘着性又は接着性が要求されることから、本実施形態のブロックイソシアネート組成物を含む粘着剤組成物、接着剤組成物は好適に用いられる。

[0056] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物を含む硬化性組成物等が用いられる被着体としては、特に限定されないが、例えば、以下に示すもの等が挙げられる。

(i) ガラス。

(i i) アルミニウム、鉄、亜鉛鋼板、銅、ステンレス等の各種金属。

(i i i) 木材、紙、モルタル、石材等の多孔質部材。

[0057] (i v) フッ素塗装、ウレタン塗装、アクリルウレタン塗装等がされた部材。  
。

(v) シリコン系硬化物、変性シリコン系硬化物、ウレタン系硬化物等のシーリング材硬化物。

(v i) 塩化ビニル、天然ゴム、合成ゴム等のゴム類。

(v i i) 天然皮革、人工皮革等の皮革類。

(v i i i) 植物系繊維、動物系繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の繊維類。

[0058] (i x) 不織布、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリオレフィン等の樹脂類のフィルム及びプレート。

(x) 紫外線硬化型アクリル樹脂層、印刷インキ、UVインキ等のインキ類

[0059] ≪塗料組成物≫

本発明の一実施形態における塗料組成物は、上述のブロックイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを含む。

本実施形態の塗料組成物は、上述のブロックイソシアネート組成物を硬化剤として含むことで、低温硬化性及び外観が良好な塗膜を得ることができる。  
。

本実施形態の塗料組成物において、ブロックイソシアネート組成物以外の構成成分について、以下に詳細を説明する。

[0060] <構成成分>

[活性水素化合物]

本実施形態の塗料組成物に含まれる活性水素化合物としては、分子内に活性水素が2つ以上結合している化合物であればよい。活性水素化合物として具体的には、例えば、ポリアミン、アルカノールアミン、ポリチオール、ポリオール等が挙げられる。

中でも、活性水素化合物としては、ポリオールが好ましい。

[0061] ・ポリアミン

上記ポリアミンとしては、特に限定されないが、例えば、以下のようなものが挙げられる。

(i) エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン等のジアミン類。

(i i) ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタメチレンヘキサミン、テトラプロピレンペンタミン等の3個以上のアミノ基を有する鎖状ポリアミン類。

[0062] (i i i) 1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサアザシクロオクタデカン、1, 4, 7, 10-テトラアザシクロデカン、1, 4, 8, 12-テトラアザシクロペンタデカン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン等の環状ポリアミン類。

・アルカノールアミン

上記アルカノールアミンとしては、特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、モノ-、ジ- (n-またはイソ-) プロパノールアミン、エチレングリコールビス-プロピルアミン、ネオペンタノールアミン、メチルエタノールアミン等が挙げられる。

[0063] ・ポリチオール

上記ポリチオールとしては、特に限定されないが、例えば、ビス-(2-ヒドロチオエチロキシ)メタン、ジチオエチレングリコール、ジチオエリトリール、ジチオトレイトール等が挙げられる。

・ポリオール

上記ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、エポキシ樹

脂等が挙げられる。

[0064] (ポリエステルポリオール)

上記ポリエステルポリオールは、特に限定されないが、例えば、二塩基酸の単独又は混合物と、多価アルコールの単独又は混合物との縮合反応によって得られる。

前記二塩基酸としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸からなる群より選ばれる二塩基酸が挙げられる。

また、前記多価アルコールとしては、特に限定されないが、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールが挙げられる。

[0065] 又は、例えば、 $\varepsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類を、多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等もポリエステルポリオールとして用いることができる。

(アクリルポリオール)

上記アクリルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物を重合又は共重合したもの、又は、前記ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物と、これと共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物とを共重合したものが挙げられる。

[0066] 上記ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。

[0067] 中でも、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体としては、アクリル酸ヒドロキシエチル又はメタクリル酸ヒドロキシエチルであることが好ましい。

上記ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体と共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、以下のものが挙げられる。これらを単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0068] (i) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル。

(ii) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等のメタクリル酸エステル。

[0069] (iii) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

(iv) アクリルアミド、メタクリルアミド、*N,N*-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の不飽和アミド。

(v) メタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル等のビニル系単量体。

[0070] (vi) ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するビニル系単量体。

(ポリエーテルポリオール)

上記ポリエーテルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、以下（１）～（３）のいずれかの方法等を用いて得ることができる。

（１）触媒を使用して、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、アルキレンオキシドの単独又は混合物を付加して、ポリエーテルポリオール類を得る方法。

[0071] 前記触媒としては、例えば、水酸化物（リチウム、ナトリウム、カリウム等）、強塩基性触媒（アルコラート、アルキルアミン等）等が挙げられる。

前記アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド等が挙げられる。

[0072] （２）多官能化合物にアルキレンオキシドを反応させて、ポリエーテルポリオール類を得る方法。

前記多官能化合物としては、例えば、エチレンジアミン類等が挙げられる。

前記アルキレンオキシドとしては、（１）で例示されたものと同様のものが挙げられる。

（３）（１）又は（２）で得られたポリエーテルポリオール類を媒体としてアクリルアミド等を重合して、いわゆるポリマーポリオール類を得る方法。

[0073] 前記多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

（ｉ）ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等。

（ｉｉ）エリトリトール、Ｄ－トレイトール、Ｌ－アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、ラムニトール等の糖アルコール系化合物。

（ｉｉｉ）アラビノース、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単糖類。

[0074] （ｉｖ）トレハロース、ショ糖、マルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、ラクトース、メリビオース等の二糖類。

(v) ラフィノース、ゲンチアノース、メレチトース等の三糖類。

(v i) スタキオース等の四糖類。

[0075] (ポリオレフィンポリオール)

上記ポリオレフィンポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水酸基を2個以上有する水素添加ポリブタジエン、水酸基を2個以上有するポリイソプレン、水酸基を2個以上有する水素添加ポリイソプレン等が挙げられる。

[0076] (フッ素ポリオール)

上記フッ素ポリオールとしては、特に限定されないが、分子内にフッ素を含むポリオールであればよい。フッ素ポリオールとして具体的には、例えば、特開昭57-34107号公報(参考文献5)、特開昭61-275311号公報(参考文献6)で開示されているフルオロオレフィン、シクロビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体が挙げられる。

[0077] (ポリカーボネートポリオール)

上記ポリカーボネートポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、低分子カーボネート化合物と、上述のポリエステルポリオールに用いられる多価アルコールと、を縮重合して得られるものが挙げられる。

前記低分子カーボネート化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート等が挙げられる。

[0078] (エポキシ樹脂)

上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ノボラック型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、 $\beta$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、ハロゲン型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0079] (ポリオールの水酸基価)

前記ポリオールの水酸基価は、得られる塗膜における架橋密度や機械的物性の点で、塗料組成物あたり  $10 \text{ mg KOH/g}$  以上  $300 \text{ mg KOH/g}$  以下であることが好ましい。

・ NCO基と活性水素基とのモル当量比

本実施形態の塗料組成物に含まれるブロックイソシアネート組成物中の NCO基と活性水素化合物中の活性水素基とのモル当量比 (NCO基/活性水素基) は、通常、 $10 : 1 \sim 1 : 10$  であればよい。

[0080] [その他添加剤]

本実施形態の塗料組成物は、上述のブロックイソシアネート組成物及び上述の活性水素化合物の他に、さらに、メラミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤等の他の硬化剤を含むことができる。

上記メラミン系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、完全アルキルエーテル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、一部にイミノ基を有するイミノ基型メラミン樹脂等が代表的なものとして挙げられる。

[0081] また、本実施形態の塗料組成物がメラミン系硬化剤を含有する場合は、さらに、酸性化合物を含有することが有効である。

上記酸性化合物としては、特に限定されないが、例えば、カルボン酸、スルホン酸、酸性リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。

上記カルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、乳酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、デカンジカルボン酸等が挙げられる。

上記スルホン酸としては、特に限定されないが、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等が挙げられる。

[0082] 上記酸性リン酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート

等が挙げられる。

上記亜リン酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、ジエチルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジラウリルホスファイト、モノエチルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノオクチルホスファイト、モノラウリルホスファイト等が挙げられる。

[0083] 上記エポキシ系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、フェノールノボラック、ポリメルカプタン、脂肪族第三アミン、芳香族第三アミン、イミダゾール化合物、ルイス酸錯体等が挙げられる。

#### <塗料組成物の製造方法>

本実施形態の塗料組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、上述のブロックイソシアネート組成物を主剤として、活性水素化合物、さらに必要に応じて、上述のその他添加物を混合することで製造することができる。活性水素化合物及びその他添加剤を混合する際に、粉体塗料のように、無溶剤であってもよく、溶剤を用いて混合してもよい。溶剤としては、上述のブロックイソシアネート化合物の製造方法において例示された有機溶剤と同様のものが挙げられる。

#### [0084] <用途>

本実施形態の塗料組成物は、例えば、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装等の公知の塗装方法により、各種素材に塗装することで、プライマー、中塗り又は上塗りとして好適に使用される。また、本実施形態の塗料組成物は、例えば、防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車の塗装部、プラスチックの塗装部等に、美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チッピング性、密着性等を付与するための塗料としても有用である。

#### [0085] <<塗膜>>

本発明の一実施形態における塗膜は、上述の塗料組成物を硬化させたものである。

本実施形態の塗膜は、低温硬化性が良好である。

本実施形態の塗膜は、例えば、以下の方法で得ることができる。

まず、上述の塗料組成物を、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、ベル塗装、静電塗装等の公知の方法を用いて塗装して塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜を加熱することで、上述のブロックイソシアネート化合物のイソシアネート基に結合した熱解離性ブロック剤が解離する。次いで、熱解離性ブロック剤が解離したイソシアネート基と、塗料組成物に含まれる活性水素化合物中の活性水素とが反応することで硬化し、塗膜が得られる。

## 実施例

[0086] 以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

### 《評価項目》

以下に示す方法に従い、実施例及び比較例で製造されたブロックイソシアネート組成物、該ブロックイソシアネート組成物を含む塗料組成物及び該塗料組成物を硬化して得られた塗膜について、各物性及び各評価を行った。

[0087] <ブロックイソシアネート組成物の有効NCO含有率>

有効NCO含有率（質量％）は、下記式（A'）を用いて算出した。

有効NCO含有率

$$= \{ (\text{トリイソシアネート化合物又はポリイソシアネートの含有量}) \times (\text{トリイソシアネート化合物又はポリイソシアネートのNCO含有率}) \} / (\text{ブロックイソシアネート組成物の総質量}) \cdots (A')$$

[0088] <ブロックイソシアネート化合物（I I）の重量割合>

SHIMADZU社製GC-2014を用いた、ガスクロマトグラフの測定により、ブロックイソシアネート（I）とブロックイソシアネート（I I）の面積値の和に対する、ブロックイソシアネート（I I）の面積値の割合により求めた。以下に測定法の例を示すが、用いる装置、測定条件、用いる物質によってピーク位置は変わるので、適宜、標準物質等を用いて校正する

必要がある。

具体的な測定条件は以下の通りであった。

装置：GC-2014（SHIMADZU社製）

カラム：DB-1

インジェクション温度：300℃

ディテクション温度：300℃

カラム流量：1.0 mL/分

カラム温度：60℃（2分保持）後、300℃まで昇温（10℃/分）、  
10分保持

内部標準：アニソール

サンプル調製：サンプル0.1 g/内部標準0.1 g/脱水アセトン5 g

[0089] <評価1：極性ポリオールとの相溶性>

ブロックイソシアネート組成物とポリカーボネートポリオール（旭化成社の商品名「デュラノールT5620」）とを固形分比1：1で配合し、酢酸ブチルで塗液固形分50%になるように調製した。調製した塗液を乾燥膜厚60 μmでガラス板に塗装し、30℃×1日後の塗膜の透明性をヘーズメーター（\*\*社製\*\*）で測定、評価した。極性ポリオールとの相溶性の評価基準は以下のとおりである。

（極性ポリオールとの相溶性評価基準）

○：0.3未満

△：0.3以上0.5未満

×：0.5以上

[0090] <評価2：低温硬化性（ゲル分率）>

ポリエステルポリオール（Allnex社の商品名「SETAL6306」）と、ブロックイソシアネート組成物を有効イソシアネート基/水酸基の当量比1.0で配合し、酢酸ブチルで塗液固形分が45重量%になるように調製した。調製した塗液を乾燥膜厚40 μmでアルミ板に塗装し、140℃×30分焼付して塗膜を得た。得られた塗膜をアルミニウム板から剥がし、

アセトンに23℃で24時間浸漬した後の残膜率を算出し、ゲル分率とした。低温硬化性の評価基準は以下のとおりである。

[0091] (低温硬化性の評価基準)

○：ゲル分率が80%以上

△：ゲル分率が75%以上、80%未満

×：ゲル分率が75%未満

[0092] [合成例1] LTIの合成

攪拌機、温度計、ガス導入管を取り付けた4ツ口フラスコ内にエタノールアミン122.2g、o-ジクロロベンゼン100mL、トルエン420mLを入れ、氷冷化塩化水素ガスを導入し、エタノールアミンを塩酸塩に転換した。次いで、リジン塩酸塩182.5gを添加し、反応液を加熱して80℃まで昇温し、エタノールアミン塩酸塩を溶解させ、塩化水素ガスを導入してリジン二塩酸塩とした。次いで、塩化水素ガスを20から30mL/分で通過させ、反応液を加熱して116℃まで昇温し、水が留出なくなるまでこの温度を維持した。次いで、生成した反応混合物をメタノール及びエタノールの混合液中で再結晶してリジンβ-アミノエチルエステル三塩酸塩165gを得た。このリジンβ-アミノエチルエステル三塩酸塩100gを微粉末としてo-ジクロロベンゼン1200mLに懸濁させ、かきまぜながら反応液を昇温した。次いで、反応液が120℃に達した時点でホスゲンを0.4モル/時間の速度にて吹込みはじめ、10時間保持した。次いで、反応液を150℃まで昇温し、反応液中のリジンβ-アミノエチルエステル三塩酸塩をほとんど溶解させた。次いで、冷却後ろ過し、減圧下にて溶存ホスゲン及び溶媒を留去した。次いで、真空蒸留することにより、沸点155~157℃/0.022mmHgの無色透明なLTI 80.4gを得た。LTIのNCO含有率は、47.1重量%であった。

[0093] [合成例2] HDI系ポリイソシアネートの合成

攪拌機、温度計、環流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDIを500g仕込み、60℃で攪拌下、テトラ

メチルアンモニウムカプリエート 0.08 g を加えた。次いで、60℃で4時間攪拌を継続し、反応を進行させた。次いで、反応液のイソシアネート基含有率及び屈折率測定により、ポリイソシアネートへの転化率が40%になった時点で、リン酸 0.2 g を添加して反応を停止した。次いで、反応液を濾過後、1回目 160℃ (27 Pa)、2回目 150℃ (13 Pa) で未反応の HDI を除去して、HDI 系イソシアヌレート型ポリイソシアネートを得た。得られた HDI 系イソシアヌレート型ポリイソシアネートの粘度は 2,300 mPa・s / 25℃であり、NCO 含有率は 20.4 質量%であった。

[0094] [実施例 1] ブロックイソシアネート組成物 1 の製造

攪拌機、温度計、ガス導入管を取り付けた 4 ツロフラスコ内を窒素置換し、LTI を 100.0 質量部と 2,6-ジイソシアナトヘキサン酸メチルエステルを 0.18 質量部に、3,5-ジメチルピラゾールを 109.9 質量部とを添加し、100℃で2時間攪拌して反応を行った。反応終了後、酢酸ブチルを 89.1 質量部加え、均一になるよう混合し、ブロックイソシアネート組成物 1 を得た。得られたブロックイソシアネート組成物 1 のブロックイソシアネート (I I) の重量割合は 0.23%、有効 NCO 含有率は 22.7% であった。また、極性ポリオールとの相溶性は△、低温硬化性は○であった。

[0095] [実施例 2～9 及び比較例 1～3] ブロックイソシアネート組成物 2～12 の製造

イソシアネート及びブロック剤の種類及び使用質量が表 1 に示すとおりとした以外は、実施例 1 と同様の方法を用いて、ブロックイソシアネート組成物 2～12 を製造した。得られた各ブロックイソシアネート組成物のブロックイソシアネート (I I) の重量割合と有効 NCO 含有率を、以下の表 1 に示す。また、極性ポリオールとの相溶性と低温硬化性の結果を、以下の表 1 に示す。

[0096]

[表1]

|                               | 実施例1<br>組成物1      | 実施例2<br>組成物2 | 実施例3<br>組成物3 | 実施例4<br>組成物4 | 実施例5<br>組成物5 | 実施例6<br>組成物6 | 実施例7<br>組成物7 | 実施例8<br>組成物8 | 実施例9<br>組成物9 | 比較例1<br>組成物10 | 比較例2<br>組成物11 | 比較例3<br>組成物12 |
|-------------------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| トリイソシアネート<br>[質量部]            | 100.0             | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0        | 100.0         |               |               |
| ジイソシアネート<br>[質量部]             | LDI-Me            | 0.18         | 0.49         | 9.5          | 0.51         | 0.51         |              |              |              |               |               | 0.58          |
|                               | LDI               |              |              |              |              |              | 0.52         |              |              |               |               |               |
|                               | LDI-CyHe          |              |              |              |              |              |              | 0.51         |              |               |               |               |
|                               | LDI-Ph            |              |              |              |              |              |              |              | 0.51         |               |               |               |
| HDIポリイソシアネート<br>[質量部]         |                   |              |              |              |              |              |              |              |              |               | 100.0         | 100.0         |
| 希釈剤: 酢酸ブチル<br>[質量部]           | 89.1              | 89.4         | 92.9         | 96.8         | 75.9         | 91.8         | 89.4         | 89.4         | 89.4         | 89.0          | 62.8          | 63.3          |
| ブロック剤<br>[質量部]                | 3,5-ジメチル<br>ピラゾール | 107.8        | 108.1        | 116.3        |              |              | 108.2        | 108.0        | 108.0        | 107.7         | 46.6          | 47.2          |
|                               | イミダゾール            |              |              |              | 76.6         |              |              |              |              |               |               |               |
|                               | ジイソプロピル<br>アミン    |              |              |              |              | 113.8        |              |              |              |               |               |               |
| ブロックイソシアネート(II)の<br>重量割合[wt%] | 0.23              | 0.54         | 4.9          | 9.6          | 0.55         | 0.56         | 0.57         | 0.56         | 0.55         | 0.06          | 0             | 0.57          |
| 有効NCO含有率[wt%]                 | 22.7              | 22.7         | 22.6         | 22.5         | 26.7         | 22.1         | 22.7         | 22.7         | 22.7         | 22.7          | 13.9          | 14.0          |
| 極性ポリオールとの相溶性                  | △                 | ○            | ○            | ○            | ○            | ○            | ○            | ○            | ○            | ×             | ×             | ×             |
| 低温硬化性(ゲル分率)                   | ○                 | ○            | ○            | △            | ○            | ○            | ○            | ○            | ○            | ○             | ○             | ○             |

LDI-Me: 2, 6-ジイソシアナトヘキサノ酸メチルエステル

LDI: リジンジイソシアネート

LDI-CyHe: 2, 6-ジイソシアナトヘキサノ酸シクロヘキシルエステル

LDI-Ph: 2, 6-ジイソシアナトヘキサノ酸フェニルエステル

[0097] 以上のことから、本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、極性ポリオールとの相溶性に優れ、且つ、低温硬化性が良好な塗膜が得られることが確認された。

#### **産業上の利用可能性**

[0098] 本実施形態のブロックイソシアネート組成物は、極性ポリオールとの相溶性に優れ、且つ、低温硬化製に優れるため、塗料組成物における硬化剤として好適に用いられる。

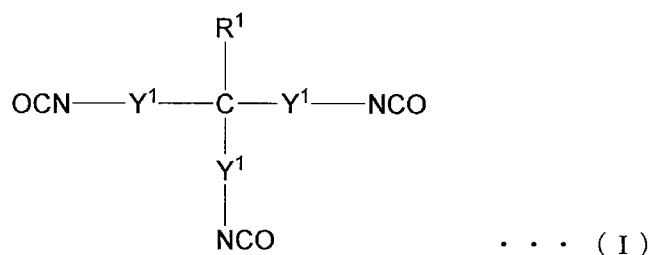
## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるトリイソシアネート化合物、及び、下記一般式（I I）で表されるジイソシアネート化合物からなる群から選択される１種以上と、

熱解離性ブロック剤と

から得られるブロックイソシアネート化合物を含むブロックイソシアネート組成物。

[化1]



[一般式（I）中、複数ある $\text{Y}^1$ は、それぞれ独立に、単結合、又は、エステル構造及びエーテル構造からなる群より選択される１種以上を含んでもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。複数ある $\text{Y}^1$ は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。但し、複数ある $\text{Y}^1$ のうち１つ以上は、エステル構造を含む。 $\text{R}^1$ は、水素原子又は炭素数１～１２の１価の炭化水素基である。]

[化2]



[一般式（I I）中、 $\text{Y}^2$ はエステル構造及びカルボン酸からなる群より選択される少なくとも１種を含む炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。]

[請求項2] 前記熱解離性ブロック剤が、オキシム系化合物、酸アミド系化合物、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物及びピラゾール系化合物からなる群より選ばれる１種以上である請求項１に記載のブロックイソシアネート組成物。

- [請求項3] 前記一般式（Ⅰ）で表されるトリイソシアネート化合物と前記熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物（Ⅰ）、及び、
- 前記一般式（ⅠⅠ）で表されるジイソシアネート化合物と前記熱解離性ブロック剤とから得られるブロックイソシアネート化合物（ⅠⅠ）
- を含む請求項1または2に記載のブロックイソシアネート組成物。
- [請求項4] 前記ブロックイソシアネート化合物（Ⅰ）と前記ブロックイソシアネート化合物（ⅠⅠ）の総重量に対する、前記ブロックイソシアネート化合物（ⅠⅠ）の重量割合が、0.2%以上、10%未満である請求項3に記載のブロックイソシアネート組成物。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項に記載のブロックイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを含む塗料組成物。
- [請求項6] 請求項5に記載の塗料組成物を硬化した塗膜。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034888

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G18/80 (2006.01)i, C08G18/72 (2006.01)i, C08G18/77 (2006.01)i,  
C09D175/04 (2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G18/80, C08G18/72, C08G18/77, C09D175/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 9-302069 A (KYOWA OIL & CHEMICAL CO., LTD.) 25 November 1997, claims 1-8, paragraphs [0004], [0026], [0037], examples 1-9 (Family: none)                | 1, 2, 5, 6            |
| Y         |                                                                                                                                                            | 3, 4                  |
| Y         | JP 7-309828 A (BAYER AG.) 28 November 1995, claim 1, paragraph [0005] & US 5552507 A, column 2, lines 24-30 & EP 683154 A1 & DE 4417186 A1 & CA 2149275 A1 | 3, 4                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 October 2018 (31.10.2018)

Date of mailing of the international search report  
13 November 2018 (13.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/80(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C08G18/77(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/80, C08G18/72, C08G18/77, C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                        | 関連する<br>請求項の番号     |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X<br>Y          | JP 9-302069 A (協和油化株式会社) 1997. 11. 25,<br>[請求項 1]-[請求項 8], 段落[0004], [0026], [0037], 実施例 1-9<br>(ファミリーなし)                                                | 1, 2, 5, 6<br>3, 4 |
| Y               | JP 7-309828 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1995. 11. 28,<br>[請求項 1], 段落[0005]<br>& US 5552507 A, 第 2 欄第 24-30 行 & EP 683154 A1 & DE 4417186 A1<br>& CA 2149275 A1 | 3, 4               |

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 10. 2018

国際調査報告の発送日

13. 11. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457