世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C08G 18/00, 18/10, 18/80	A1	(11) 国際公開番号	WO 94/18254
		(43) 国際公開日	1994年8月18日(18.08.94)

(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00185
(22) 国際出願日 1994年2月8日(08. 02. 94)

(30) 優先権データ
特願平5/24151 1993年2月12日(12. 02. 93) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
旭化成工業株式会社
(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)〔JP/JP〕
〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
朝比奈芳幸(ASAHINA, Yoshiyuki)〔JP/JP〕
〒882 宮崎県延岡市桜ヶ丘1-18-4 Miyazaki, (JP)
臼井健敏(USUI, Taketoshi)〔JP/JP〕
〒882 宮崎県延岡市桜ヶ丘3-7104-1 Miyazaki, (JP)

(81) 指定国
KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: POLYISOCYANATE, BLOCKED POLYISOCYANATE AND COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称 ポリイソシアナート、ブロックポリイソシアナート、および塗料組成物

(57) Abstract

A polyisocyanate of urethane-modified isocyanurate type, prepared by the cyclotrimerization of at least one aliphatic or alicyclic diisocyanate either after being reacted with a polyhydric alcohol or in the presence of the alcohol and having a mean number of functional groups of 4.5 to 10 and a viscosity of 5,000 to 100,000 mPa.s at 25 °C in a state substantially free from the diisocyanate monomer and a solvent; a thermally diisociable blocked polyisocyanate; and a thermosetting curing agent composition and a thermosetting one-pack coating composition each containing the blocked polyisocyanate. The above polyisocyanate and blocked polyisocyanate are superior to the conventional ones in the compatibility with polyols and so forth. The curing agent composition which is improved is not only low-temperature curing effect but also yellowing resistance and gives a coating material excellent in weather resistance and so forth in addition to the above properties. Hence, the curing agent composition is utilizable as adhesive, tackifier, sealant and so forth, and the coating composition containing the blocked polyisocyanate or the curing agent composition is utilizable as automotive topcoating or intercoating material, chipping-resistant coating material, automotive part coating material, precoated metal or rustproof steel sheet for domestic electric appliances and business machines, building material coating material, plastics coating material, tackifier, sealant and electrodeposition coating material.

(57) 要約

(1)脂肪族・脂環族ジイソシアナートの少なくとも1種を多価アルコールと反応させた後、または、該アルコールの存在下、該ジイソシアナートの環状3量化反応によって得られるウレタン変性イソシアヌレート型ポリイソアナートであり、(2)平均官能基数が4．5～10であり、かつ(3)実質的に脂肪族、脂環族ジイソシアナートモノマー及び溶剤を含まない状態での25℃における粘度が5，000～100，000mPa・sであるポリイソシアナート、熱解離性ブロックポリイソシアナートおよび該ブロックポリイソシアナートを含有する熱硬化型硬化剤組成物および熱硬化型1液性塗料組成物。

本発明のポリイソシアナートおよびそのブロック化物は、従来のものと比べ、ポリオールなどとの相溶性に優れ、硬化剤組成物は、低温硬化性だけでなく、耐黄変性が改善され、それ等を使用した塗料は上記性質に加え、耐候性などに優れ、そのため、その硬化剤組成物は、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤などの用途に、また上記ブロック化物または硬化剤組成物を使用した塗料は、自動車の上中塗り塗料、耐チッピング塗料、自動車部品用塗料、家電・事務機器などの金属製品のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック用塗料、接着性付与剤、シーリング剤、さらには電着塗料などの用途に使用可能である。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィェトナム

明　　細　　書

ポリイソシアナート、ブロックポリイソシアナート、および塗料組成物

〈技　術　分　野〉

本発明は新規なポリイソシアナート、ブロックポリイソシアナート、およびそれを用いる熱硬化性硬化剤組成物および塗料組成物に関する。

〈背　景　技　術〉

従来、ポリウレタン樹脂塗料は非常に優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性を有している上に、脂肪族、特にヘキサメチレンジイソシアナート、脂環族、特にイソホロンジイソシアナートから誘導された無黄変ポリイソシアナートを硬化剤とするポリウレタン樹脂塗料は更に耐候性が優れ、その需要は増加する傾向にある。

しかしながら、一般にポリウレタン樹脂塗料は二液性であるため、その使用には極めて不便であった。即ち、通常のウレタン樹脂塗料はポリオールとポリイソシアナートの二成分からなり、別々に貯蔵し、塗装時に混合する必要がある。また、一旦混合すると塗料は短時間でゲル化し、使用できなくなるのが現状である。このことは自動車、家電、事務機器、建築等における金属製品、プラスチック成形品等に対して行われる、スプレー塗装、ディッピング塗装、ロール塗装、電着塗装等による防錆鋼板を含むプレコートメタル及びポストコート等のライ

ン塗装分野、またはポリイソシアナートを含む接着剤、接着性付与剤、シーリング剤を用いる分野等の自動化を極めて困難にしている。

さらに作業終了時の塗装機及び塗装槽の洗浄などを充分に行う必要があるので作業能率は著しく低下する。従来前記の欠点を改善するために、活性なイソシアナート基をすべてブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアナートを用いることが提案されている。このブロックポリイソシアナートは、常温ではポリオールと反応しないが、高温ではブロック剤を解離し、活性なイソシアナート基が再生されて、ポリオールと反応し架橋反応が起る性質を有するので、一応前記の欠点を改善することができる。

しかしながら、上記の架橋反応は、例えば１５０～２００℃の様な高い焼付け温度が必要である。高い焼付温度はエネルギーコストの増加のみならず、それに付随する大気汚染の増加に加え、プラスチック類等の熱に弱い被塗物への塗装については、致命的な欠点となる。

従って、ポリウレタン樹脂塗料分野等において、優れた耐候性を有し、かつ焼付温度の低い一液性ポリウレタン樹脂塗料の出現が要望されていた。

上記焼付温度を低下させるためのいくつかの提案がなされている。特公昭４４－１８８７７号公報及び特開昭５３－１３８４３４号公報では特定スタノキサン系有機錫化合物を添加し、ＵＳＰ４，３２２，５１９号ではジ

アルキルおよびジアリール錫化合物を添加し、あるいは特定有機錫モノカルボン酸塩を添加している。特開昭62－199609号公報では、鉛化合物、無機亜鉛化合物を硬化促進剤として添加している。

しかし、これらの特定重金属添加剤を添加する方法による焼付温度の低下は不十分であり、例えば自動車用塗料の低温側の焼付温度120℃を満足できず、ブロックイソシアナートの用途が制限されていた。

そしてまた従来のブロックイソシアナートにより高温の焼付温度、例えば160℃で形成された塗膜は黄変が生じ、塗膜外観が著しく損なわれていた。

〈発　明　の　開　示〉

本発明の目的は、優れた耐候性を有し、かつ120℃での低温焼付と160℃での高温焼付による塗膜低黄変が可能な、脂肪族、脂環族イソシアナートから誘導される特定のポリイソシアナート、熱解離性ブロックポリイソシアナート、それを含む熱硬化性硬化剤組成物およびそれらを用いた塗料組成物を提供することにある。

本発明者らが鋭意検討した結果、特定のポリイソシアナート（以下「高分岐ポリイソシアナート」と言う）を熱解離性ブロック剤でブロックしたブロックポリイソシアナートを用いることにより、上記課題を達成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、(1)1)脂肪族・脂環族ジイソシアナートの少なくとも1種を多価アルコールと反応させた後

、または、2)該アルコールの存在下、該ジイソシアナートの環状3量化反応によって得られるウレタン変性イソシアヌレート型ポリイソアナートであり、(2)平均官能基数が4.5～10であり、かつ(3)実質的に脂肪族、脂環族ジイソシアナートモノマー及び溶剤を含まない状態での25℃における粘度が5,000～100,000mPa・sであるポリイソシアナート、該ポリイソシアナートのイソシアナート基を熱解離性ブロック剤で保護した熱解離性ブロックポリイソシアナート、および該ブロックポリイソシアナートを含有する熱硬化型硬化剤組成物および熱硬化型1液性塗料組成物を提供するものである。

〈発明を実施するための最良の形態〉

以下本発明を詳細に述べる。

初めに、本発明のポリイソシアナートおよび熱解離性ブロックポリイソシアナートについて述べる。

本発明で原料として使用するジイソシアナートは、脂肪族および脂環族ジイソシアナートである。脂肪族ジイソシアナートとしては、炭素数4～30のものが、脂環族ジイソシアナートとしては、炭素数8～30のものが好ましく、例えば、1，4－テトラメチレンジイソシアナート、1，5－ペンタメチレンジイソシアナート、1，6－ヘキサメチレンジイソシアナート、2，2，4－トリメチル－1，6－ヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、イソホロンジイソシアナート、1，3－ビス（イソシアナートメチル）－シクロヘ

キサン、4，4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等を挙げることが出来る。さらに好ましくは脂肪族イソシアナートとしては炭素数4～20のものが、脂環族ジイソシアナートとしては炭素数8～20のものが、なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1，6－ヘキサメチレンジイソシアナート（以下「HMDI」と言う）、イソホロンジイソシアナート（以下「IPDI」と言う）が好ましい。これらのジイソシアナートは単独で使用しても、併用しても良い。

前記ジイソシアナートを用いて得られる本発明の高分岐ポリイソシアナートは、ジイソシアナートと3価以上の多価アルコールを反応させるだけでも得られるが、さらに好ましくは、ジイソシアナートと多価アルコールを反応させた後、イソシアナートの環状3量化反応、言い替えると、イソシアヌレート化反応することにより得られる、ウレタン変性イソシアヌレート型ポリイソシアネートがより好ましい。これらの技術に関して、USP5076958号には、ジオールとε－カプロラクトンから製造されたジオールが、USP4789705号には、1，2－ヒドロキシステアリン酸を構成成分とするポリエステルポリオールが、特開平1－297420号公報にはジオール及びまたはトリオールとカルボン酸から得られるポリエステルポリオールが、USP4604418号には、官能度2～3のポリオールを用いた技術などが記載されてはいるが、いずれの明細書にも本願で特

定するところの高平均官能基数を有する高分岐型ポリイソシアナートおよびそのブロック体の記載も、それらを硬化剤とする1液型塗料組成物およびその優れた低温硬化性に関する何等の示唆もない。

この場合の多価アルコールとは、3価以上のアルコールが好ましく、低分子量多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、1，1，7ートリメチロールヘプタン、1，2，7ートリメチロールヘプタン、ペンタエリトリットなどがある。高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類が挙げられる。

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。またポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコールなどの多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、さらにアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテルポリオール類および、これらのポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類などが含まれる。

ポリエステルポリオール類としては、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、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、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、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、および例えば、ε－カプロラクトン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ポリオール類などが挙げられる。

エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、β－メチルエピクロ型、環状オキシラン型、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、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型などのエポキシ樹脂類が挙げられる。

これらのポリオールの中で好ましいものは、上記の低分子量多価アルコール類及び1分子中の水酸基数2～6の、更に好ましくは3～5のポリエーテルポリオール、脂肪族炭化水素ポリオール、ポリエステルポリオールであり、特に好ましくは数平均分子量250～2000のポリカプロラクトンポリオールである。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。

ポリオールの使用量は、ジイソシアナート１００重量部に対して３～５０重量部、好ましくは５～３０重量部である。

ジイソシアナートと前記ポリオールとのウレタン化反応は、イソシアヌレート化反応の前に行ってもよいし、イソシアヌレート化反応と同時に行なうこともできる。

イソシアヌレート化反応は、通常触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えばトリメチルヒドロキシアンモニウム、トリエチルヒドロキシアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等の第４級アンモニウムやそれらの有機弱酸塩、酢酸、カプロン酸などのアルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛などのアルキル金属塩、ナトリウム、カリウムなどの金属アルコラート、ヘキサメチルジシラザン等のアミノシリル基含有化合物などがある。触媒濃度は、通常、イソシアナート化合物に対して１０ｐｐｍ～１．０重量％の範囲から反応の進行状況により選択される。１０ｐｐｍ未満では、反応速度が遅く、１．０重量％を越えると生成物に悪影響をおよぼす可能性がある。

反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアナート基に対して不活性な溶剤を用いるべきである。

反応温度は通常２０～１６０℃、好ましくは４０～１３０℃である。反応終点は、用いる多価アルコールによ

り異なるが、収率が３０％以上７５％以下となる。３０％未満では、本発明の官能基数の範囲を得ることができない。７５％を越える収率を得ることは実質的に困難である。

反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、燐酸、燐酸エステルなどにより触媒を失活させ、反応を停止する。

未反応ジイソシアナートおよび溶剤を除去し、イソシアヌレート構造を有する高分岐ポリイソシアナートを得ることができる。

溶剤を含まない高分岐イソシアナートの２５℃における粘度は５０００～１００，０００ｍＰａ・ｓである。粘度が１００，０００ｍＰａ・ｓを越えると塗膜外観に悪影響を及ぼす場合があり、５０００ｍＰａ・ｓ未満であれば、本願発明のイソシアナート平均官能基数の範囲を得ることはできない。

ポリイソシアナートのイソシアナート平均官能基数とは、ポリイソシアナート１分子が統計的に有するイソシアナート官能基の数であり、ポリイソシアナートの数平均分子量とその１重量部に含まれるイソシアナート官能基の重量部（以下「イソシアナート濃度」と言う）から下記一般式（１）で算出できる。

またブロックポリイソシアナートの平均官能基数は、ブロックポリイソシアナートの前駆体であるポリイソシアナートから前記と同様に算出される平均官能基数と同

じ値である。

$$\text{ポリイソシアナートの平均官能基数} = \frac{\left\{\begin{array}{c}\text{ポリイソシアナートの}\\ \text{数平均分子量}\end{array}\right\} \times \text{〔イソシアナート濃度〕}}{\text{イソシアナートの式量（42）}} \quad (1)$$

ポリイソシアナートのイソシアナート平均官能基数に関して、例えば、特開昭６１－１２６７８号公報には、イソシアヌレート型ポリイソシアナートを特定ジオールで変性したポリイソシアナートの、またＵＳＰ５０１７６５５号には、脂肪族イソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナートから誘導されるイソシアヌレート型ポリイソシアナートの、数平均分子量、イソシアナート濃度が記載されている。これらの値からイソシアナート平均官能基数を一般式（１）により求めるとその最高値は３．６である。また一般に市販されている脂肪族ポリイソシアナート類、例えばデスモジュールＮ、スミジュールＮ３５００、コロネートＨＸ、デュラネート２４Ａ、デュラネートＴＰＡ等のイソシアナートの平均官能基数はいずれも３．２～４．２程度である。ヨーロッパ特開１５４６７８号公報には、特定のポリイソシアナート構造が記載されており、その構造からポリイソシアナート１分子当たりのイソシアナート基の数は３～６である。しかし前記値が４以上のこれらのポリイソシアナートは芳香族イソシアナートを含んでいるため耐久性に劣っている。

本発明の高分岐ポリイソシアナートのイソシアナート

平均官能基数は４．５～１０である。平均官能基数４．５未満では低温焼付における硬化性が劣り、１０を越えると相溶性が低下する。好ましい該平均官能基数は５～８である。

熱解離性ブロックイソシアナートを得るための本発明のブロック剤としては、例えば、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミン系化合物、重亜硫酸塩などがあり、これらを単独あるいは、混合して使用してもよい。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

（１）フェノール系：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、オキシ安息香酸エステル、など

（２）活性メチレン系：マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、など

（３）メルカプタン系：ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、など

（４）酸アミド系：アセトアニリド、酢酸アミド、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム、など

（５）酸イミド系：コハク酸イミド、マレイン酸イミド、など

（６）イミダゾール系：イミダゾール、２－メチルイミダゾール、など

（７）尿素系：尿素、チオ尿素、エチレン尿素、など

（８）オキシム系：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、など

（９）アミン系：ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、など

（１０）イミン系：エチレンイミン、ポリエチレンイミン、など

（１１）重亜硫酸塩：重亜硫酸ソーダ、など

があり、フェノール類、オキシム系、酸アミド系が好ましく、特にノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、ε－カプロラクタムが好ましい。

上記の様なブロック剤と高分岐ポリイソシアナートを反応させ、熱解離性ブロックポリイソシアナートを得ることができる。

イソシアナートとブロック剤との反応は溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアナート基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。

ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び３級アミン等を触媒として用いてもよい。

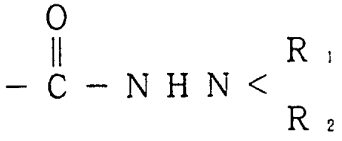
反応は、一般に－２０～１５０℃で行うことが出来る

が、好ましくは０～１００℃である。１５０℃を越えると副反応を起こす可能性があり、他方、－２０℃未満になると反応速度が小さくなり不利である。

次に、本発明の硬化剤組成物について説明する。

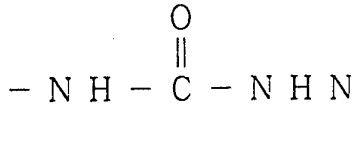
前記高分岐ポリイソシアナートから得られる熱解離性ブロックイソシアナートあるいはそれに加え、以下に述べる化合物を含有する本発明の硬化剤組成物は低温硬化性に加え、焼付時の塗膜の低黄変性を得ることができる。

本発明の硬化剤組成物で用いられる（ａ）成分の、下記構造式（１）で表示されるカルバゾイル基、または下記構造式（２）で表されるセミカルバジド基を有する化合物について説明する。



… （１）

（式中R_1、R_2は同一もしくは異なったアルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、R_1とR_2が共に同一の環を構成してもよい）



… （２）

（式中R_1、R_2は同一もしくは異なったアルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、R_1とR_2が共に同一の環を構成してもよい）

USP5216074号では、ブロックポリイソシアナートを含む塗料組成物の一構成成分としてヒドラジド系化合物が記載されてはいるが、本発明の高分岐ポリイソシアナートから得られる熱解離制ブロックポリイソシアナートとの組合せに関する記載も示唆もなく、また該塗料組成物は低温での硬化性に劣る。

本発明で用いられる、構造式（1）で表わされるカルバゾイル基を有する化合物は、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸もしくは吉草酸などのカルボン酸クロライドとN，N－ジ置換ヒドラジンの反応によって、または例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン差メチルなどのカルボン酸エステルとN，N－ジ置換ヒドラジンとのエステル交換反応などによって、構造式（2）で表わされるセミカルバジド基を有する化合物は、例えば、イソシアナート化合物とN，N－ジ置換ヒドラジンとの反応などによって得られる。N，N－ジ置換ヒドラジンとしては、例えばN，N－ジメチルヒドラジン、N，N－ジエチルヒドラジン、N，N－ジプロピルヒドラジン、N，N－ジイソプロピルヒドラジン、N，N－ジステアリルヒドラジン、N－メチル－N－エチルヒドラジン、N－メチル－N－イソプロピルヒドラジン、N－メチル－N－ベンジルヒドラジン、N，N－ジ（β－ヒドロキシエチル）－ヒドラジンなどが挙げられるが、炭素数は合計で20個程度までが好ましい。炭素数が多すぎるとヒドラジン残基が占める割合が多くなり安定化のために多

量の配合を必要とするだけでなく、多価水酸基化合物との相溶性も低下する場合がある。好ましくは、4以下の炭素数のアルキル基で置換されたヒドラジンである。特に好ましいのは、N，N－ジメチルヒドラジンである。これらのN，N－ジ置換ヒドラジンは単独で使用しても2種以上の併用で使用してもよい。イソシアナート化合物としては、例えば、1，4－テトラメチレンジイソシアナート、1，5－ペンタメチレンジイソシアナート、HMDI、2，2，4（または2，4，4）－トリメチル－1，6－ヘキサメチレンジイソシアナート、リシンジイソシアナート、IPDI、1，3－ビス（イソシアナートメチル）－シクロヘキサン、4，4'－ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナートなどの脂肪族または脂環族ジイソシアナート、4，4'－ジフェニルメタンジイソシアナート、1，4－フェニレンジイソシアナート、2，4－トリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートなどの芳香族ジイソシアナート及び、これらジイソシアナートより誘導されるポリイソシアナート、n－ブチルイソシアナート、n－ヘキシルイソシアナート、、n－オクチルイソシアナート、フェニルイソシアナートなどのモノイソシアナートを挙げることが出来る。ジイソシアナートより誘導されるポリイソシアナートとしては、イソシアヌレート変性ポリイソシアナート、ビュレット変性ポリイソシアナート

、ウレタン変性ポリイソシアナートや、上で示した高分岐ポリイソシアナートなどがある。

これらのイソシアナート化合物の内、好ましくは脂肪族または脂環族ジイソシアナート及び、それより誘導されるポリイソシアナートである。これらイソシアナート化合物は2種以上を併用しても良い。イソシアナートとしてポリイソシアナートを用いる場合、イソシアナート基の一部がセミカルバジド基を形成しても良いし、すべてが形成しても良い。一部のみがセミカルバジド基を形成する場合、残りのイソシアナート基はブロック剤でブロックイソシアナートを形成することもできる。

イソシアナート化合物とN，N－ジ置換ヒドラジンとの反応は、溶剤の有無に関わらず行うことが出来る。溶剤を用いる場合イソシアナートに対して不活性な溶剤を用いる必要がある。反応は、一般に－20～150℃で行うことが出来るが、好ましくは0～100℃である。150℃を越えると副反応を起こす可能性があり、他方、－20℃未満になると反応速度が小さくなり不利である。

なお、イソシアナートとN，N－ジ置換ヒドラジンとの反応と、イソシアナートとブロック剤との反応の順序は、特に限定されない。

カルバゾイル基含有化合物またはセミカルバジド基含有化合物は、熱解離性ブロックポリイソシアナート100重量部に対して0．01～20重量部添加される。好

ましくは、０．０５～１０重量部である。これより少ないと効果が不充分であり、これより多すぎると良好な塗膜物性が得られない場合がある。

本発明で用いられる（ｂ）成分の２価の錫化合物としては、２価の錫化合物であればどんなものでもよく、有機化合物、無機化合物がある。２価の有機錫化合物としては、カルボン酸第一錫化合物、スルホン酸第一錫、アルキル第一錫化合物、アルキルエーテル第一錫化合物など挙げられる。

カルボン酸第一錫化合物としては、例えば蟻酸第一錫、酢酸第一錫、プロピオン酸第一錫、酪酸第一錫、イソ酪酸第一錫、吉草酸第一錫、イソ吉草酸第一錫、２－メチルブタン酸第一錫、ピバル酸第一錫、ヘキサン酸第一錫、４－メチルペンタン酸第一錫、２－エチルブタン酸第一錫、２，２－ジメチルブタン酸第一錫、ヘプタン酸第一錫、２－エチルヘキサン酸第一錫、オクタン酸第一錫、ノナン酸第一錫、デカン酸第一錫、ウンデカン酸第一錫、ドデカン酸第一錫、テトラデカン酸第一錫、ヘキサデカン酸第一錫、ヘプタデカン酸第一錫、オクタデカン酸第一錫、エイコサン酸第一錫、ドコサン酸第一錫、ヘキサコサン酸第一錫、トリアコンタン酸第一錫、アクリル酸第一錫、クロトン酸第一錫、イソクロトン酸第一錫、３－ブテン酸第一錫、メタクリル酸第一錫、アンゲリカ酸第一錫、シュウ酸第一錫、マロン酸第一錫、コハク酸第一錫、グルタル酸第一錫、アジピン酸第一錫、ス

ベリン酸第一錫、アゼライン酸第一錫、セバシン酸第一錫、マレイン酸第一錫などがある。

スルホン酸第一錫としては、例えばスルファミン酸第一錫などがある。

アルキル第一錫としては、例えばジエチル錫、ジｎ－プロピル錫、ジイソプロピル錫、ジｎ－ブチル錫、ジイソブチル錫、ジ－ｎ－ブトキシ錫、ジイソブトキシ錫などがある。

アルキルエーテル第一錫としては、ジエトキシ錫、ジｎ－プロピル錫、ジイソプロピル錫、ジｎ－プロピル錫、ジイソプロピル錫などがある。

２価錫の無機化合物としては、たとえば塩化第一錫、臭化第一錫、ヨウ化第一錫、水酸化第一錫、硫化第一錫、燐酸一水素錫、燐酸二水素錫、硫酸第一錫、酸化第一錫などが挙げられる。

好ましくは、有機第一錫であり、さらに好ましくは、カルボン酸第一錫である。

その添加量は、熱解離性ブロックポリイソシアナート１００重量部に対して０．０１～２０重量部、好ましくは０．１～１０重量部である。

本発明で用いられる（ｃ）成分の亜燐酸エステル化合物としては、亜燐酸ジアルキルエステル類として、例えばジラウリルハイドロゲンホスファイトなど、亜燐酸ジアリールエステル類として例えばジフェニルハイドロゲンホスファイトなど、亜燐酸トリアルキルエステル類と

して、例えばトリエチルホスファイト、トリス（２エチルヘキシル）ホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイトなど、亜燐酸トリアリールエステル類としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファィト等、亜燐酸トリアルキルアリールエステル類としては、例えばジフエニルモノ（２－エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシル）ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ（トリデシル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス（ノニルフェノール）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイトなどが挙げられる。これらは２種以上併用することもできる。その添加量は、熱解離性ブロックポリイソシアナート１００重量部に対して０．０１～２０重量部、好ましくは０．１～１０重量部である。

この様にして得られた本発明の熱解離性ブロックポリイソシアナートまたは硬化剤組成物は、硬化剤成分として、多価水酸基化合物ともに塗料の主成分を構成する。

上記多価水酸基化合物としては、例えば脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、フッ素ポリオール類及びアクリルポリオール類等が挙げられる。

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物などが挙げられる。またポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレングリコール類、さらにアルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物を反応させて得られるポリエーテルポリオール類および、これらのポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類などが含まれる。

ポリエステルポリオール類としては、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、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、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、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって

得られるポリエステルポリオール樹脂類および例えば、ε－カプロラクトン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ポリオール類などが挙げられる。

エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、β－メチルエピクロ型、環状オキシラン型、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、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類およびこれらエポキシ樹脂をアミノ化合物、ポリアミド化合物などで変性した樹脂類等が挙げられる。

フッ素ポリオール類としては、例えば、ＵＳＰ４３４５０５７号、ヨーロッパ特開１８０９６２号公報などで開示されているフルオロオレフィン、シクロヘキシルビニルエーテル、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などがある。

アクリルポリオール類としては、一分子中に１個以上の活性水素を持つ重合性モノマーとこれに共重合可能な他のモノマーを共重合されることによって得られる。１分子中に１個以上の活性水素を持つ重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸－２－ヒドロキシブチルなどの活性水素を持つアクリル酸エステル類、メタクリル酸－２－ヒドロキシジエチル、メタ

クリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシブチルなどの活性水素を持つメタクリル酸エステル類、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステルなどの多価活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類などの群から選ばれた単独またはそれらの混合物とが挙げられる。また、これと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、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－２－エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、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、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジルなどのメタクリル酸エステル類などが挙げられる。さらに必要に応じてアクリル酸、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、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、及びスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどのその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独またはそれらの混合物をも共重合に際して使用しても良い。

またＵＳＰ５２３９０２８号、特開平３－６２７３号

公報などで例示されている重合性紫外線安定性単量体を共重合して得られるアクリルポリオール樹脂等を用いることが可能である。

これらのポリオールの中で特に好ましいものは、上記のうち水酸基価10～300mgKOH／g、好ましくは20～200mgKOH／g、数平均分子量300～60，000、好ましくは500～40，000のアクリルポリオール、ポリエステルポリオールである。水酸基価が10未満の場合は、架橋密度の低い塗膜が形成され、好ましい塗膜の機械的物性を得ることができず、300を越える場合は、可撓性などの不足する塗膜が形成され好ましくない。数平均分子量が前記範囲をはずれた場合は良好な塗膜を形成できない。酸価は、0～200mgKOH／gである。酸価が200mgKOH／gを越えると塗膜の耐水性が低下し好ましくない。

本発明の塗料用組成物の熱解離性ブロックポリイソシアナート中のブロックされたイソシアナート基と多価水酸基化合物であるポリオール中の水酸基との等量比は、必要とする塗膜物性により決定されるが、通常0．5～1．5の範囲で使用される。

本発明の塗料用組成物には、塗膜物性の多様化の目的でメラミン樹脂を併用することもできる。メラミン樹脂としては、ヘキサメトキシメチロールメラミン、メチル・ブチル化メラミン、ブチル化メラミンなどが例示される。

また、用途、目的に応じて各種溶剤、添加剤を用いることができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサなどの炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、などの群から目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また添加剤として、必要に応じて、硬化促進剤、例えば錫、亜鉛、鉛などの有機金属化合物、酸化防止剤、例えばヒンダードフェノールなど、紫外線吸収剤、例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど、顔料、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、インジゴ、キナクリドン、パールマイカ等、金属粉顔料、例えばアルミなど、レオロジーコントロール剤、例えばヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物などを添加してもよい。

この様に調整された塗料組成物は、スプレー、浸漬、ロール、電着など通常用いられている塗装方法のいずれもが使用できる。

本発明のポリイソシアナートおよびそのブロック化物は、従来のものと比べ、ポリオールなどとの相溶性に優れ、硬化剤組成物は、低温硬化性だけでなく、耐黄変性が改善され、それ等を使用した塗料は上記性質に加え、

耐候性などに優れる。

そのため、その硬化剤組成物は、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤などの用途に、また上記ブロック化物または硬化剤組成物を使用した塗料は、自動車の上中塗り塗料、耐チッピング塗料、自動車部品用塗料、家電・事務機器などの金属製品のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック用塗料、接着性付与剤、シーリング剤、さらには電着塗料などの用途に使用可能である。

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

評価は下記に従い行った。

（１）数平均分子量の測定

数平均分子量は、下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置：東ソー（株）ＨＬＣ－８０２Ａ

カラム：東ソー（株）Ｇ１０００ＨＸＬ×１本

Ｇ２０００ＨＸＬ　〃

Ｇ３０００ＨＸＬ　〃

キャリアー：テトラハイドロフラン

検出方法：示差屈折率計

（２）粘度測定

エミラ型回転粘度計を用いて２５℃で測定した。

（３）ゲル分率

硬化塗膜を、アセトンに２０℃で２４時間浸漬した時の未溶解部分重量の浸漬前の重量に対する値を計算し、６０％未満は×、６０％以上８０％未満は△、８０％以上９０％未満は○、９０％以上は◎で表した。

（４）黄変度△ｂ

スガ試験機（株）の「ＳＭカラーコンピューター」で測定したｂ値の焼付け前塗膜のｂ値との差（増加分）であり、下記のように評価した。

１．５以上を×、１以上１．５未満を△、０．７以上１未満を○、０．７未満を◎で表した。

（５）塗膜ヘイズ

１ｍｍ厚みの透明ガラス板に塗布された５０μの膜厚を有する塗膜をスガ試験機（株）の「全自動直読ヘーズコンピューターＨＧＭ－２ＤＰ」で測定した。０．５未満を○、０．５以上を×で表した。

（６）塗膜光沢

白色タイル上に塗布された５０μの膜厚を有する塗膜をスガ試験機（株）の「ＳＭカラーコンピューター」で角度６０°にて測定した。９５％以上を○、９５％未満を×で表した。

実施例１（高分岐ポリイソシアナートの製造）

撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた４ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし

、ＨＭＤＩ　６００重量部　３価アルコールであるポリエステルポリオール「プラクセル３０３」（ダイセル化学の商品名）３０重量部を仕込み、撹拌下反応器内温度を９０℃に１時間保持し、ウレタン化反応を行った。その後反応器内温度を６０℃に保持し、イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が４８重量％になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のＨＭＤＩを除去した。得られた高分岐ポリイソシアネートの２５℃における粘度は９，５００ｍＰａ・ｓ、イソシアネート含有量は１９．２重量％、数平均分子量は１１００であり、平均官能基数は５．１であった。

実施例２～９（高分岐ポリイソシアナートの製造）

実施例１と同様な装置を用いて、表１に示す反応条件で製造した。得られた高分岐ポリイソシアナートの物性も表１に示す。

比較例１

実施例１と同様な装置を用いて、表１に示す反応条件で製造した。得られた生成物の物性も表１に示す。多価アルコールを用いない場合、本発明の高分岐ポリイソシアナートを得ることはできなかった。

比較例２

実施例１と同様な装置を用いて、表１に示す反応条件以外は実施例１と同様に製造した。反応液のイソシアナート濃度は30.6重量％であった。得られた生成物の物性

も表１に示す。２価アルコールを用いた場合、本発明の高分岐ポリイソシアナートを得ることはできなかった。

実施例１１（熱解離性ブロックポリイソシアナートの製造）

撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた４ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、実施例１で得られた高分岐ポリイソシアナート１００重量部、キシレン３５重量部を仕込み、反応温度が５０℃を越えないようにメチルエチルケトオキシムを赤外スペクトルのイソシアナートの特性吸収が消失するまで滴下し、固形分８０重量％の熱解離性ブロックポリイソシアナート溶液を得た。

実施例１２～１９（熱解離性ブロックポリイソシアナートの製造）

実施例２～９で得られた高分岐ポリイソシアナートを用いる以外は実施例１１と同様にして固形分８０重量％の熱解離性ブロックポリイソシアナートを得た。

実施例２０（セミカルバジド基含有化合物の製造）

撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた４ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、ＩＰＤＩ　１００重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート４６５重量部を仕込み、反応温度が５０℃を越えないようにＮ，Ｎ－ジメチルヒドラジンを赤外スペクトルのイソシアナートの特性吸収が消失するまで滴下し、セミカルバジド基含有化合物の２５

重量％の固形分溶液を得た。

比較例３（ブロックポリイソシアナートの製造）

ＨＭＤＩ系ポリイソシアナート「デュラネートＴＰＡ－１００」（旭化成工業の商品名、イソシアナート平均官能基数は３．２、粘度１４００ｍＰａ・ｓ／２５℃）を用いた以外は実施例１１と同様に行い、固形分８０重量％のブロックポリイソシアナート溶液を得た。

比較例４（ブロックポリイソシアナートの製造）

ＨＭＤＩ系ポリイソシアナート「スミジュールＮ３５００」（住友バイエルウレタンの商品名、イソシアナート平均官能基数は３．３、粘度２５００ｍＰａ・ｓ／２５℃）を用いた以外は実施例１１と同様に行い、固形分８０重量％のブロックポリイソシアナート溶液を得た。

比較例５（ブロックポリイソシアナートの製造）

ＨＭＤＩ系ポリイソシアナート「コロネートＨＸ」（日本ポリウレタンの商品名、イソシアナート平均官能基数は３．４、粘度２０００ｍＰａ・ｓ／２５℃）を用いた以外は実施例１１と同様に行い、固形分８０重量％のブロックポリイソシアナート溶液を得た。

比較例６（ブロックポリイソシアナートの製造）

比較例１で得られたポリイソシアナートを用いた以外は実施例１１と同様に行い、固形分８０重量％のブロックポリイソシアナート溶液を得た。

比較例７（ブロックポリイソシアナートの製造）

ＨＭＤＩ系ビウレット型ポリイソシアナート「デスモ

ジュールN－75」（バイエルの商品名、イソシアナート平均官能基数4．0）を用いた以外は実施例11と同様に行い、固形分80重量％のブロックポリイソシアナート溶液を得た。

実施例21

実施例11で得られた熱解離性ブロックポリイソシアナートとアクリルポリオール（大日本インキの商品名アクリデッィクA－801）をブロックイソシアナート／水酸基比率（当量）が1．0になるように配合し、セミカルバジド基含有化合物（日本ヒドラジン工業の商品名HN－130；HMDIとN、N－ジメチルヒドラジンより得られる）、及びジブチル錫ジラウレートをそれぞれ塗料固形分100重量部に対して0．5重量部添加し、これにシンナーとして酢酸エチル／トルエン／酢酸ブチル／キシレン／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（重量比＝30／30／20／15／5）の混合液を加え、塗料溶液粘度を粘度調整器フォードカップ＃4で20秒／20℃に調整した。得られた塗料溶液をエアースプレーガンで乾燥膜厚50ミクロンになるように調整し、ゲル分率測定は110及び120℃、塗膜黄変測定は160℃〔注：実施例23～26では180℃〕塗膜光沢及び塗膜ヘイズ測定は140℃に保持されているオーブン中で30分間焼付けた塗膜を使用した。得られた塗膜物性測定結果を表2に示す。

実施例22～29

実施例１２～１９で得られた熱解離性ブロックポリイソシアナートを用い表２に示す以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

実施例３０

セミカルバジド基含有化合物として実施例２０で得られた化合物を用いた以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

実施例３１

ＨＭＤＩ系ビュレットタイプのポリイソシアナートとＮ，Ｎ－ジメチルヒドラジンより得られるセミカルバジド基含有化合物（日本ヒドラジン工業の商品名ＨＮ－３００）を用いた以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

実施例３２（セミカルバジド基含有高分岐ブロックポリイソシアナートの製造）

撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた４ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、実施例１で得られた高分岐ポリイソシアナート１００重量部を仕込み、反応温度が５０℃を越えないようにＮ，Ｎ－ジメチルヒドラジン０．５重量部とキシレン３５重量部の混合液を滴下する。滴下終了３０分後、反応温度が５０℃を越えないように、メチルエチルケトオキシムを赤外スペクトルのイソシアナートの特性吸収が消失するまで滴下し、固形分８０重量％のセミカルバジド基含有熱解離性ブロックポリイソシアナート溶液を得た。

実施例３３

熱解離性ブロックポリイソシアナート及びセミカルバジド基含有化合物として実施例３２で得られたセミカルバジド基含有熱解離性ブロックポリイソシアナートを用いた以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

実施例３４

アクリルポリオールに替えて、ポリエステルポリオール（住友バイエルウレタン［株］の商品名デスモフェン６７０、固形分８０重量％、水酸基含有率３．４重量％）を用いた以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

比較例８～１２

比較例３～７で得られたブロックイソシアナートを用い、表２に示す以外は実施例２１と同様に行った。得られた塗膜物性測定結果を表２に示す。

表 1

実施例	ジイソシアナート（重量部）	多価アルコール（重量部）	ウレタン化条件	イソシアヌレート化条件	収率（重量%）	粘度 mPa.s	イソシアナート濃度（重量%）	数平均分子量	平均官能基数
1	HMDI 600	プラクセル303 30	90℃ × 1 時間	60℃	48	9500	19.2	1100	5.1
2	HMDI 600	ポリエーテルポリオール 30 *1	90℃ × 1 時間	60℃	49	32000	19.2	1120	5.1
3	HMDI 600	ポリエーテルポリオール 45 *2	90℃ × 1 時間	60℃	44	40000	19.0	1150	5.2
4	HMDI 600	プラクセル303 60	90℃ × 1 時間	90℃	47	20000	17.6	1450	6.1
5	HMDI 600	プラクセル303 60	90℃ × 1 時間	60℃	63	31000	17.5	1820	7.6
6	HMDI 600	プラクセル303 60	90℃ × 1 時間	60℃	49	21000	17.7	1560	6.6
7	HMDI 600	プラクセル303 45	90℃ × 1 時間	100℃	47	24000	17.5	1700	7.1
8	HMDI 600	プラクセルE-496 69 *3	90℃ × 1 時間	80℃	48	34000	16.9	1390	5.6
9	HMDI 600	トリメチロールプロパン 20	90℃ × 1 時間	80℃	48	25000	19.9	1080	5.1
比較例 1	HMDI 600	なし	−	60℃	54	7000	20.5	860	4.2
比較例 2	HMDI 600	1,3ブタンジオール 43	80℃ × 2 時間	60℃	60	14000	17.8	990	4.2

〔注〕 ＊1 ： 4 価アルコール、旭電化の商品名「アデカクオドロール」
＊2 ： 6 価アルコール、旭電化の商品名「アデカポリエーテルＳＣ－８００」
＊3 ： 4 価アルコール、ダイセル化学の商品名

表 2

実施例、比較例	硬化剤	添加剤	ゲル分率 110℃	ゲル分率 120℃	塗膜黄変度
実施例 2 1	実施例 1 1	HN-130 0.5	○	◎	◎
2 2	1 2	なし	○	◎	○
2 3	1 3	HN-130 0.5 JP-304 0.1	○	◎	*1◎
2 4	1 4	JP304 0.5 T2EH 0.2	○	◎	*1◎
2 5	1 5	HN-130 0.5 T2EH 0.5	○	◎	*1◎
2 6	1 6	JP333E 0.5 HN-130 0.5 T2EH 0.2	○	◎	*1◎
2 7	1 7	HN-130 0.5	○	◎	◎
2 8	1 8	なし	○	◎	○
2 9	1 9	なし	○	◎	○
3 0	1 1	*2 0.5	○	◎	◎
3 1	1 1	HN-300 0.5	○	◎	◎
3 3	*3		○	◎	◎
3 4	1 1	HN-130 0.5	○	◎	◎
比較例 8	比較例 3	なし	×	△	×
9	4	なし	×	△	×
1 0	5	なし	×	△	×
1 1	6	なし	×	△	×
1 2	7	なし	×	△	×

〔注〕(1)塗膜焼付温度：1)ゲル分率評価 １１０及び１２０℃
2)塗膜黄変度評価 １６０℃ 〔ただし*1は１８０℃〕
(2)表中の「添加剤」欄の数値は対塗料樹脂分１００重量部に対する固形分の重量部
(3)＊２：実施例２０で得られたｾﾐｶﾙﾊﾞｼﾞﾄﾞ基含有化合物
(4)＊３：実施例３２で得られたｾﾐｶﾙﾊﾞｼﾞﾄﾞ基含有熱解離性ﾌﾞﾛｯｸﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ
(5)すべての実施例、比較例において塗膜光沢は９５％以上、塗膜ヘイズは０．５未満であった。
(6)ＨＮ－１３０，ＨＮ－３００：ｾﾐｶﾙﾊﾞｼﾞﾄﾞ基含有化合物（日本ﾋﾄﾞﾗｼﾞﾝ工業の商品名）
ＪＰ－３０４，ＪＰ－３３３Ｅ：城北化学工業の亜リン酸エステル類の商品名
Ｔ２ＥＨ：２価の錫化合物（２－エチルヘキサン酸錫）

〈産業上の利用可能性〉

本発明のポリイソシアナートおよびそのブロック化物は、従来のものと比べ、ポリオールなどとの相溶性に優れ、硬化剤組成物は、低温硬化性だけでなく、耐黄変性が改善され、それ等を使用した塗料は上記性質に加え、耐候性などに優れる。

そのため、その硬化剤組成物は、接着剤、接着性付与剤、シーリング剤などの用途に、また上記ブロック化物または硬化剤組成物を使用した塗料は、自動車の上中塗り塗料、耐チッピング塗料、自動車部品用塗料、家電・事務機器などの金属製品のプレコートメタル・防錆鋼板、建築資材用塗料、プラスチック用塗料、接着性付与剤、シーリング剤、さらには電着塗料などの用途に使用可能であり、工業上有用である。

請　求　の　範　囲

1．(1)1)脂肪族・脂環族ジイソシアナートの少なくとも1種を多価アルコールと反応させた後、または、2)該アルコールの存在下、該ジイソシアナートの環状3量化反応によって得られるウレタン変性イソシアヌレート型ポリイソシアナートであり、(2)平均官能基数が4．5～10であり、かつ(3)実質的に脂肪族、脂環族ジイソシアナートモノマー及び溶剤を含まない状態での25℃における粘度が5，000～100，000mPa・sであるポリイソシアナート。

2．請求項1のポリイソシアナートのイソシアナート基が熱解離性ブロック剤で保護された熱解離性ブロックポリイソシアナート。

3．熱解離性ブロック剤が、ノニルフェノール、スチレン化フェノール、オキシ安息香酸エステル、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、およびε－カプロラクタムから選ばれた少なくとも1種である請求項2の熱解離性ブロックポリイソシアナート。

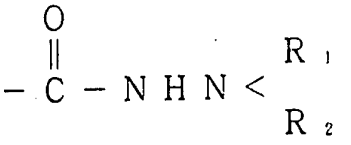
4．平均官能基数が、5～8である請求項2の熱解離性ブロックポリイソシアナート。

5．多価アルコールが3価以上のアルコールである請求項2の熱解離性ブロックポリイソシアナート。

6．多価アルコールが、3価以上のアルコールとε－カプロラクトンから誘導される数平均分子量250～2

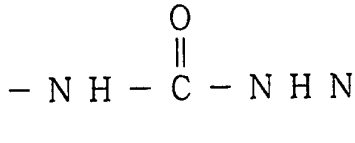
０００のポリエステル系ポリオールである請求項２の熱解離性ブロックポリイソシアナート。

７．下記構造式（１）で表されるカルバゾイル基、または下記構造式（２）で表されるセミカルバジド基を有する化合物〔（ａ）成分〕と請求項２のブロックポリイソシアナートを含有する熱硬化型硬化剤組成物。



…（１）

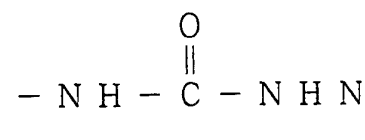
（式中R_1、R_2は同一もしくは異なったアルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、R_1とR_2が共に同一の環を構成してもよい）



…（２）

（式中R_1、R_2は同一もしくは異なったアルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、R_1とR_2が共に同一の環を構成してもよい）

８．下記構造式（２）で表されるセミカルバジド基と熱解離性ブロックポリイソシアナート基とを１分子中に共有する化合物と請求項２のブロックポリイソシアナートとを含有する熱硬化型硬化剤組成物。



…（２）

（式中R_1、R_2は同一もしくは異なったアルキル基、もしくは置換アルキル基を表し、R_1とR_2が共に同一の環を構成してもよい）

9．下記（a）～（c）成分で表される群のうち少なくとも2群から選ばれる、それぞれ少なくとも1種の化合物と請求項2のブロックポリイソシアナートとを含有する熱硬化型熱硬化剤組成物。

（a）成分：請求項7記載のカルバゾイル基を有する化合物またはセミカルバジド基を有する化合物

（b）成分：2価の有機錫化合物

（c）成分：亜リン酸エステル化合物

10．（A）主成分として数平均分子量300～60,000、樹脂分の水酸基価10～300mgKOH／g、酸価0～200mgKOH／gの多価水酸基化合物、および

（B）請求項2のブロックポリイソシアナート、あるいは請求項7または9の硬化剤組成物から選ばれた硬化剤成分

を含有する熱硬化型1液性塗料組成物。

11．（B）硬化剤成分が請求項2のブロックポリイソシアナートである、請求項10の低黄変性の熱硬化型1液性塗料組成物。

12．（B）硬化剤成分が請求項7の硬化剤組成物である、請求項10の低黄変性の熱硬化型1液性塗料組成物。

13．（B）硬化剤成分が請求項9の硬化剤組成物である、請求項10の低黄変性の熱硬化型1液性塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 C08G18/00, C08G18/10, C08G18/80

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^5 C08G18/00-87

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	JP, A, 63-93770 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), April 25, 1988 (25. 04. 88), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 63-96178 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), April 27, 1988 (27. 04. 88), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 62-215619 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), September 22, 1987 (22. 09. 87), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 61-72013 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), April 14, 1986 (14. 04. 86), (Family: none)	

[X] 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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
April 22, 1994 (22. 04. 94)	May 17, 1994 (17. 05. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP94/00185

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 61-72012 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), April 14, 1986 (14. 04. 86) & EP, A2, 175344 & US, A, 4647623	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 61-42523 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), March 1, 1986 (01. 03. 86), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 59-22916 (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), February 6, 1984 (06. 02. 84), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
	JP, A, 57-47321 (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), March 18, 1982 (18. 03. 82), (Family: none)	
X	Claim	1
Y	Claim	2-6
Y	JP, A, 54-63134 (Bayer AG.), May 21, 1979 (21. 05. 79), Claim & DE, A1, 2707656 & US, A, 4150211 & FR, A1, 2381810	2-6
Y	JP, A, 62-53975 (Mitsubishi Kasei Corp.), March 9, 1987 (09. 03. 87), Claim & EP, A2, 214495 & US, A, 4696991	2-6
Y	DE, A1, 3004876 (Chemische Werke Hüls AG.), August 20, 1981 (20. 08. 81) Patentansprüche, (Family: none)	2-6
A	JP, A, 1-33115 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 3, 1989 (03. 02. 89), Claim & US, A, 4801663 & DE, A1, 3810908 & FR, A1, 2613363	1-6
A	JP, A, 2-110123 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), April 23, 1990 (23. 04. 90), Claim, (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/00185

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C08G18/00, C08G18/10, C08G18/80

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[5] C08G18/00-87

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 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994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）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 63-93770（旭化成工業株式会社）， 25. 4月. 1988（25. 04. 88）（ファミリーなし） 特許請求の範囲	1 2-6
X Y	JP, A, 63-96178（旭化成工業株式会社）， 27. 4月. 1988（27. 04. 88）（ファミリーなし） 特許請求の範囲	1 2-6

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

国際調査を完了した日
22. 04. 94

国際調査報告の発送日
17.05.94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
橋本栄和 印
4J 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	JP, A, 62-215619（大日本インキ化学工業株式会社），22．9月．1987（22．09．87）（ファミリーなし）	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
	JP, A, 61-72013（大日本インキ化学工業株式会社），14．4月．1986（14．04．86）（ファミリーなし）	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
	JP, A, 61-72012（大日本インキ化学工業株式会社），14．4月．1986（14．04．86）&EP, A2, 175344&US, A, 4647623	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
	JP, A, 61-42523（三井東圧化学株式会社），1．3月．1986（01．03．86）（ファミリーなし）	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
	JP, A, 59-22916（日本ポリウレタン工業株式会社），6．2月．1984（06．02．84）（ファミリーなし）	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
	JP, A, 57-47321（日本ポリウレタン工業株式会社），18．3月．1982（18．03．82）（ファミリーなし）	
X	特許請求の範囲	1
Y	特許請求の範囲	2－6
Y	JP, A, 54-63134（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト），21．5月．1979（21．05．79），特許請求の範囲&DE, A1, 2707656&US, A, 4150211&FR, A1, 2381810	2－6
Y	JP, A, 62-53975（三菱化成工業株式会社），9．3月．1987（09．03．87），特許請求の範囲&EP, A2, 214495&US, A, 4696991	2－6
Y	DE, A1, 3004876（Chemische Werke Huls AG），20．8月．1981（20．08．81）Patentansprüche（ファミリーなし）	2－6

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-33115（旭化成工業株式会社）, 3. 2月. 1989（03. 02. 89）, 特許請求の範囲&US, A, 4801663 &DE, A1, 3810908&FR, A1, 2613363	1-6
A	JP, A, 2-110123（旭化成工業株式会社）, 23. 4月. 1990（23. 04. 90）, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6