

(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  
2023年6月8日(08.06.2023)



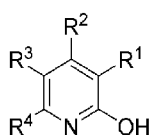
(10) 国際公開番号

WO 2023/100839 A1

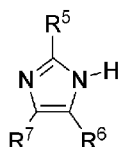
- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/80 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043873
- (22) 国際出願日: 2022年11月29日(29.11.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-194813 2021年11月30日(30.11.2021) JP
- (71) 出願人: 広栄化学株式会社 (KOEI CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖2 5 番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 小野田 光貴 (ONODA, Mitsuki); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖2 5 番地 広栄化学株式会社内 Chiba (JP). 宮城 元嘉 (MIYAGI, Motoyoshi); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖2 5 番地 広栄化学株式会社内 Chiba (JP). 永山 将伍 (NAGAYAMA, Syougo); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖2 5 番地 広栄化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人三枝国際特許事務所 (SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜コニシビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND CURING CATALYST FOR BLOCKED ISOCYANATE COMPOUND

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物及びブロックイソシアネート化合物硬化用触媒



(1)



(2)

(57) Abstract: The present invention provides a curable composition which contains one or more metal complex compounds each containing at least one metal in groups 4-13 and a blocked isocyanate compound that is obtained by blocking an isocyanate group in an isocyanate compound with a nitrogen-containing compound represented by formula (1) or formula (2). Formula (1): (In the formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are as defined in the description.) Formula (2): (In the formula, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are as defined in the description.)

(57) 要約: 本発明は、第4~13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物、及び、イソシアネート化合物のイソシアネート基が下記式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物を含む硬化性組成物を提供するものである。式(1): (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、明細書に定義される通りである。)式(2): (式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、及びR<sup>7</sup>は、明細書に定義される通りである。)



IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化物及びブロックイソシアネート化合物硬化用触媒

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物及びブロックイソシアネート化合物硬化用触媒に関する。

### 背景技術

[0002] イソシアネート化合物と水やポリオール等のイソシアネート反応性基を有する化合物とを反応させる組成物において、貯蔵安定性を兼ね備えるためにはイソシアネート化合物のイソシアネート部位をブロック剤で保護したブロックイソシアネートを用いることが一般的である。ブロックイソシアネートを含む組成物を加熱することでブロックイソシアネートのブロック剤が解離し、組成物が硬化する。

ブロックイソシアネートとしては、たとえば、2-ヒドロキシピリジンブロックイソシアネートが知られている（非特許文献1、特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-091768

特許文献2：WO2017/104649

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：Materials 2016, 9, 110

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献2に記載の硬化触媒である、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテルの存在下、2-ヒドロキシピリジンブロックイソシアネートを湿気硬化させることでポリウレアの製造を試みた。しかしながら

、低温（100℃以下）での硬化性において満足のいくものではなかった（後述の比較例参照）。

また、本発明者らは、特許文献1の記載を参考に、2-ヒドロキシピリジンブロックイソシアネートとイソシアネート反応性基を有する化合物であるポリオールを含む硬化性組成物の硬化を試みた。しかしながら、ポリオールのヒドロキシ基に対して、2-ヒドロキシピリジンブロックイソシアネート化合物のブロックされたイソシアネート基が1当量よりも多い場合、硬化触媒としてジブチルスズジラウレートを使用したところ、低温での硬化において満足のいく速度での硬化を達成できなかった（後述の比較例参照）。

本発明は、上記の背景技術に鑑みてなされたものであり、低温で硬化できるブロックイソシアネート化合物を含む硬化性組成物の提供を課題とする。

また、本発明は、イソシアネート反応性基を有する化合物のイソシアネート反応性基に対して、ブロックイソシアネート化合物のブロックされたイソシアネート基が1当量よりも多い場合であっても低温において十分な硬化性を示す、ブロックイソシアネート化合物とイソシアネート反応性基を有する化合物を含む硬化性組成物を提供することを課題とする。

さらに、本発明は、含窒素化合物でブロックされたブロックイソシアネートの低温硬化性に優れたブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

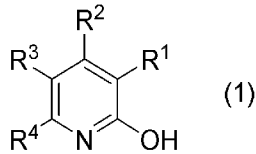
[0006] 本発明者らが、上記問題を解決するために鋭意検討を行ったところ、第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物を式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物の硬化用触媒として使用したところ、優れた低温硬化性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、以下の硬化性組成物、硬化物及びブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を提供するものである。

[1]

第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物、及び、イソシアネート化合物のイソシアネート基が下記式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物を含む硬化性組成物。式(1)：

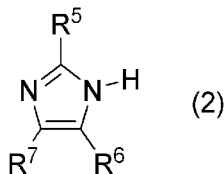
[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2)：

[化2]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c(R^d)_{a_2}$ 基( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって

、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[2]

第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、[1]に記載の硬化性組成物。

[3]

第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[4]

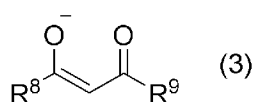
前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[5]

前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

式(3)：

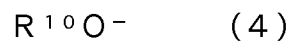
[化3]



(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子か

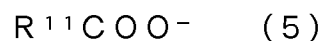
らなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-X^3R^e(R^f)_{a3}$ 基( $X^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $X^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $X^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $R^e$ 及び $R^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4) :



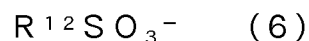
( $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-O^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5) :



( $R^{11}$ は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

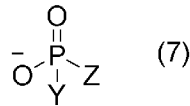
式(6) :



( $R^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化4]



(式中、Yはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>-基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>-基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基または水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

[6]

さらにイソシアネート反応性基を有する化合物を含有する〔1〕〜〔5〕に記載の硬化性組成物。

[7]

イソシアネート反応性基を有する化合物がポリオールである〔6〕に記載の硬化性組成物。

[8]

前記ブロックイソシアネート化合物のブロックされたイソシアネート基とイソシアネート反応性基を有する化合物のイソシアネート反応性基の比が100:1〜100:70である〔6〕又は〔7〕に記載の硬化性組成物。

[9]

前記イソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート、或いは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種から形成された変性イソシアネートである〔1〕〜〔8〕のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[10]

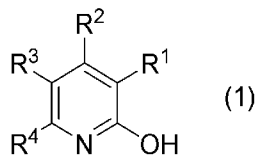
大気下、又は水存在下、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の硬化性組成物を加熱して得られる硬化物。

〔11〕

第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物を含む、ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒

式(1)：

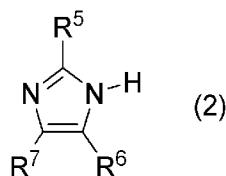
[化5]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒にあって環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2)：

[化6]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c(R^d)_{a_2}$ 基( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[12]

第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、[11]に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[13]

第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、[11]又は[12]に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[14]

前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、[11]～[13]のいずれか1項に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

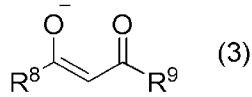
[15]

前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、[11]～[14]のいずれ

か1項に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

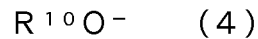
式(3)：

[化7]



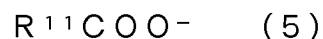
(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基、又は $-\text{X}^3\text{R}^e(\text{R}^f)_{a3}$ 基( $\text{X}^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $\text{X}^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $\text{X}^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $\text{R}^e$ 及び $\text{R}^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4)：



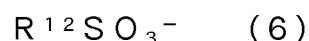
( $\text{R}^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-\text{O}^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5)：



( $\text{R}^{11}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

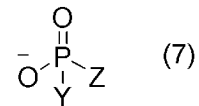
式(6)：



(R<sup>12</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化8]

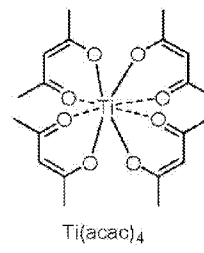
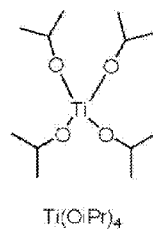
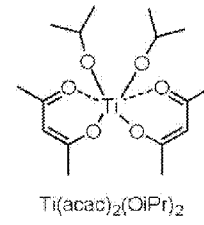
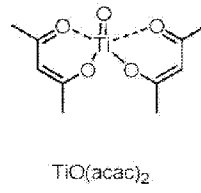
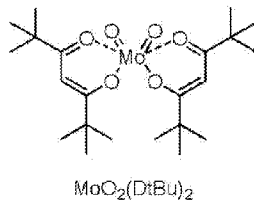
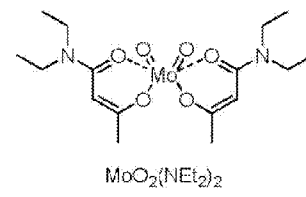
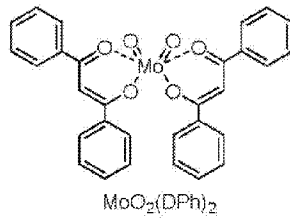
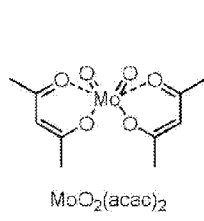


(式中、Yはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

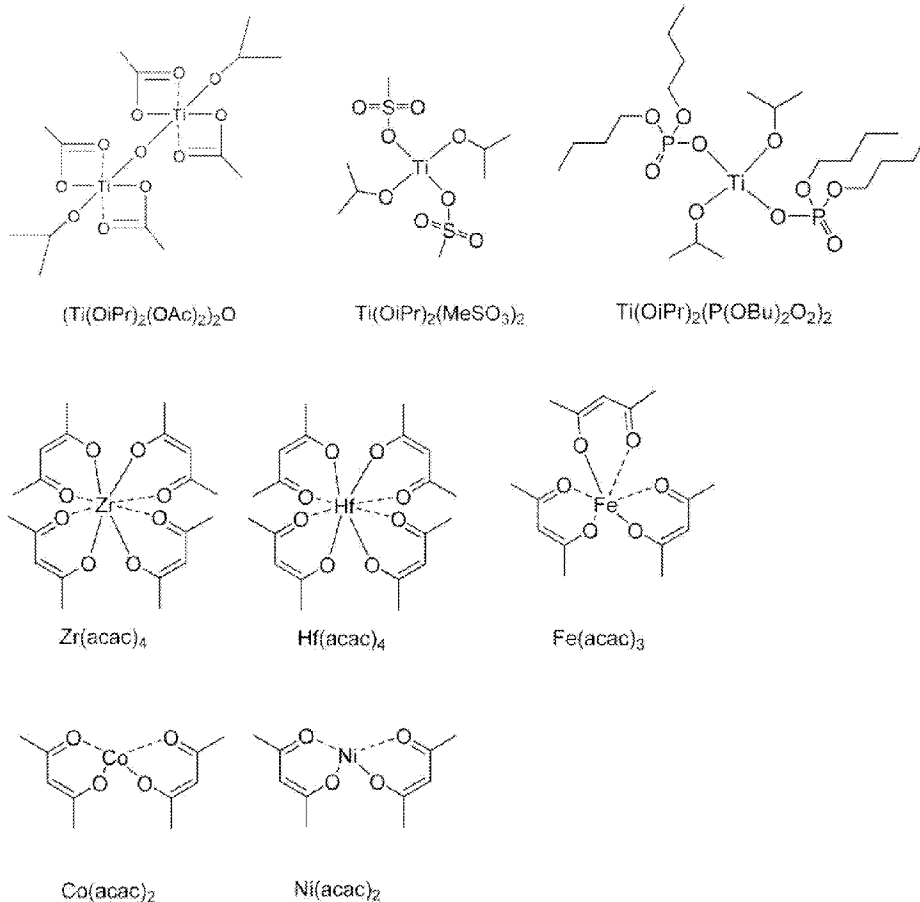
[16]

金属錯体化合物がMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>、TiO(acac)<sub>2</sub>、Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>4</sub>、Ti(acac)<sub>4</sub>、(Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Zr(acac)<sub>4</sub>、Hf(acac)<sub>4</sub>、Fe(acac)<sub>3</sub>、Co(acac)<sub>2</sub>、Ni(acac)<sub>2</sub>、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、[11]に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[化9]



## [化10]

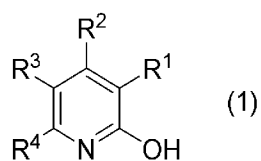


## [17]

ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を製造するための、第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物の使用であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、使用。

式(1) :

## [化11]

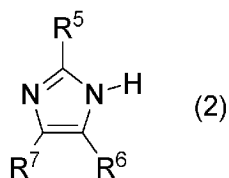


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロ

ゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び/又は $R^2$ と $R^3$ 及び/又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2) :

[化12]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c(R^d)_{a_2}$ 基( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[18]

第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、[17]に記載の使用。

[19]

第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、〔17〕又は〔18〕に記載の使用。

〔20〕

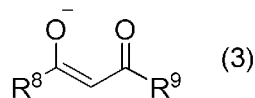
前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、〔17〕～〔19〕のいずれかに記載の使用。

〔21〕

前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、〔17〕～〔20〕のいずれか1項に記載の使用。

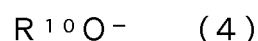
式(3)：

[化13]



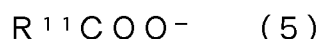
(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-\text{X}^3\text{R}^e(\text{R}^f)_{a_3}$ 基( $\text{X}^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_3$ は0又は1であり、 $\text{X}^3$ が酸素原子の場合 $a_3$ は0、 $\text{X}^3$ が窒素原子の場合 $a_3$ は1である。 $\text{R}^e$ 及び $\text{R}^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4)：



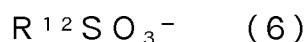
(R<sup>10</sup>はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1〜20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5) :



(R<sup>11</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

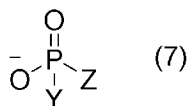
式(6) :



(R<sup>12</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化14]



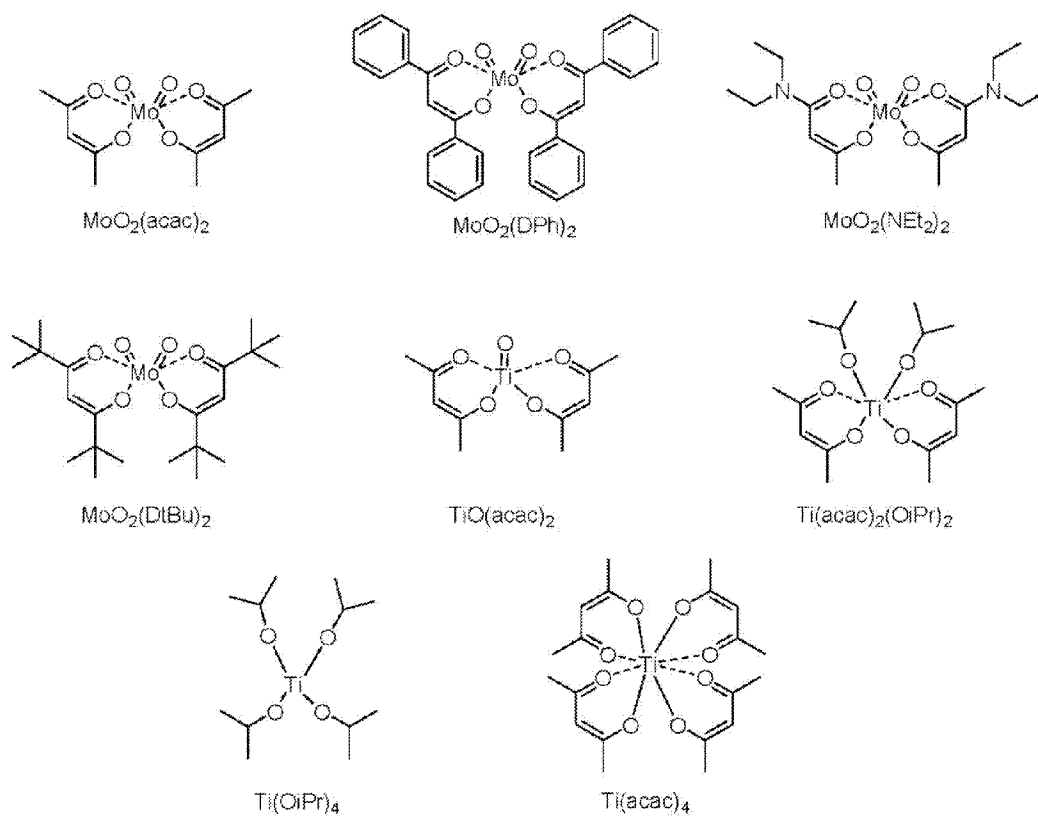
(式中、Yはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、炭素数1〜20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

[22]

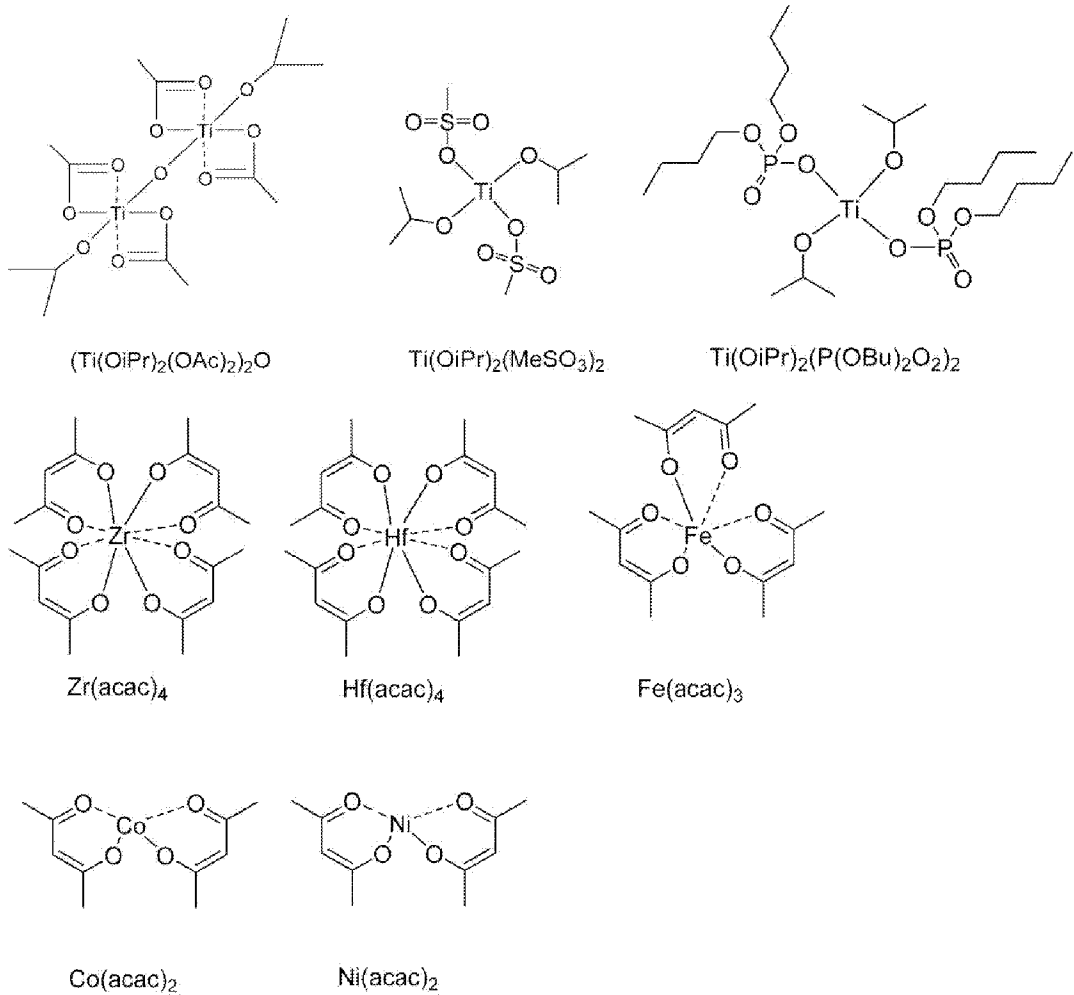
金属錯体化合物がMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DPH)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(

$\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 、 $(\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{OAc})_2)_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{P}(\text{OBu})_2\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、[17]～[21]のいずれか1項に記載の使用。

[化15]



[化16]

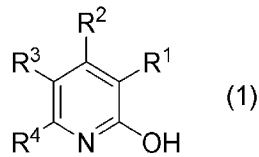


〔23〕

第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物を含むブロックイソシアネート化合物硬化用触媒存在下、ブロックイソシアネート化合物を加熱する、ブロックイソシアネート化合物の硬化方法であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、方法。

式(1)：

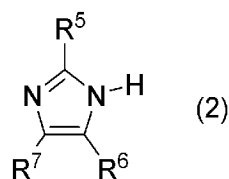
[化17]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び/又は $R^2$ と $R^3$ 及び/又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2) :

[化18]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c(R^d)_{a_2}$ 基( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。

ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[24]

第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、[23]に記載の方法。

[25]

第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、[23]又は[24]に記載の方法。

[26]

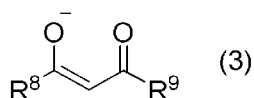
前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、[23]～[25]のいずれか1項に記載の方法。

[27]

前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、[23]～[26]のいずれか1項に記載の方法。

式(3)：

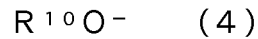
[化19]



(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-\text{X}^3\text{R}^e(\text{R}^f)_{a3}$ 基( $\text{X}^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $\text{X}^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $\text{X}^3$ が窒素原子の場合

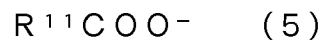
合 a<sup>3</sup>は1である。R<sup>e</sup>及びR<sup>f</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4) :



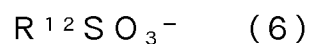
(R<sup>10</sup>はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5) :



(R<sup>11</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

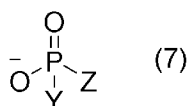
式(6) :



(R<sup>12</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化20]



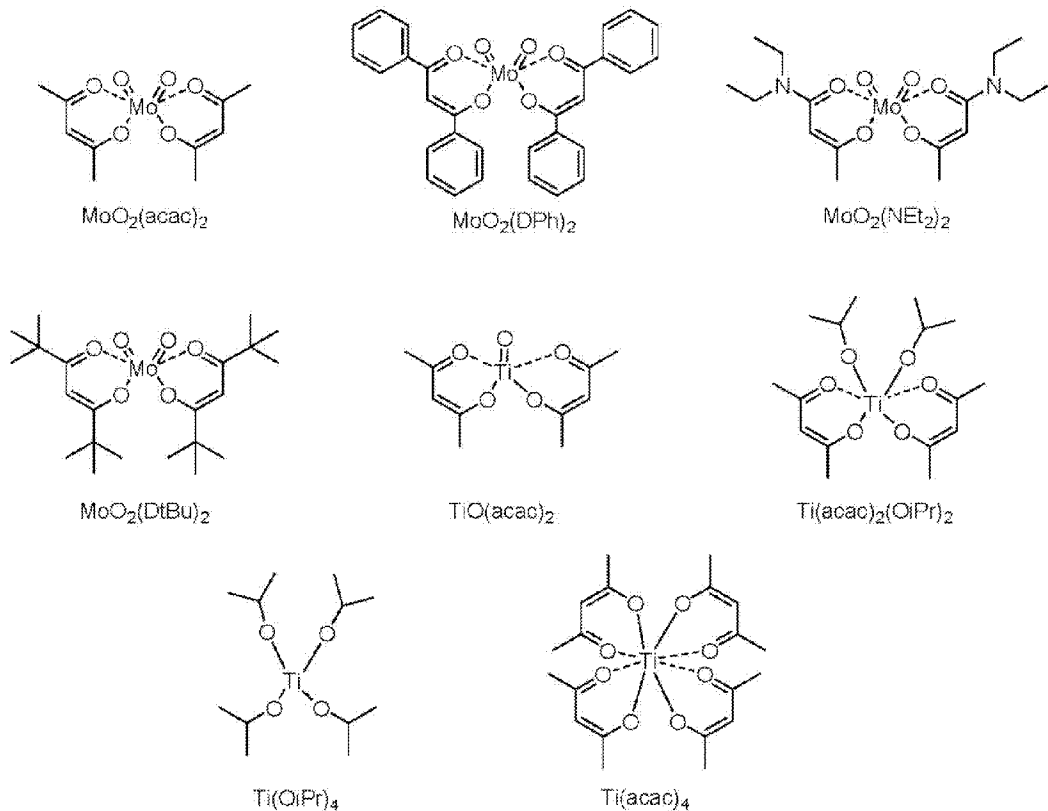
(式中、Yはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン

基（-O-基）又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。）

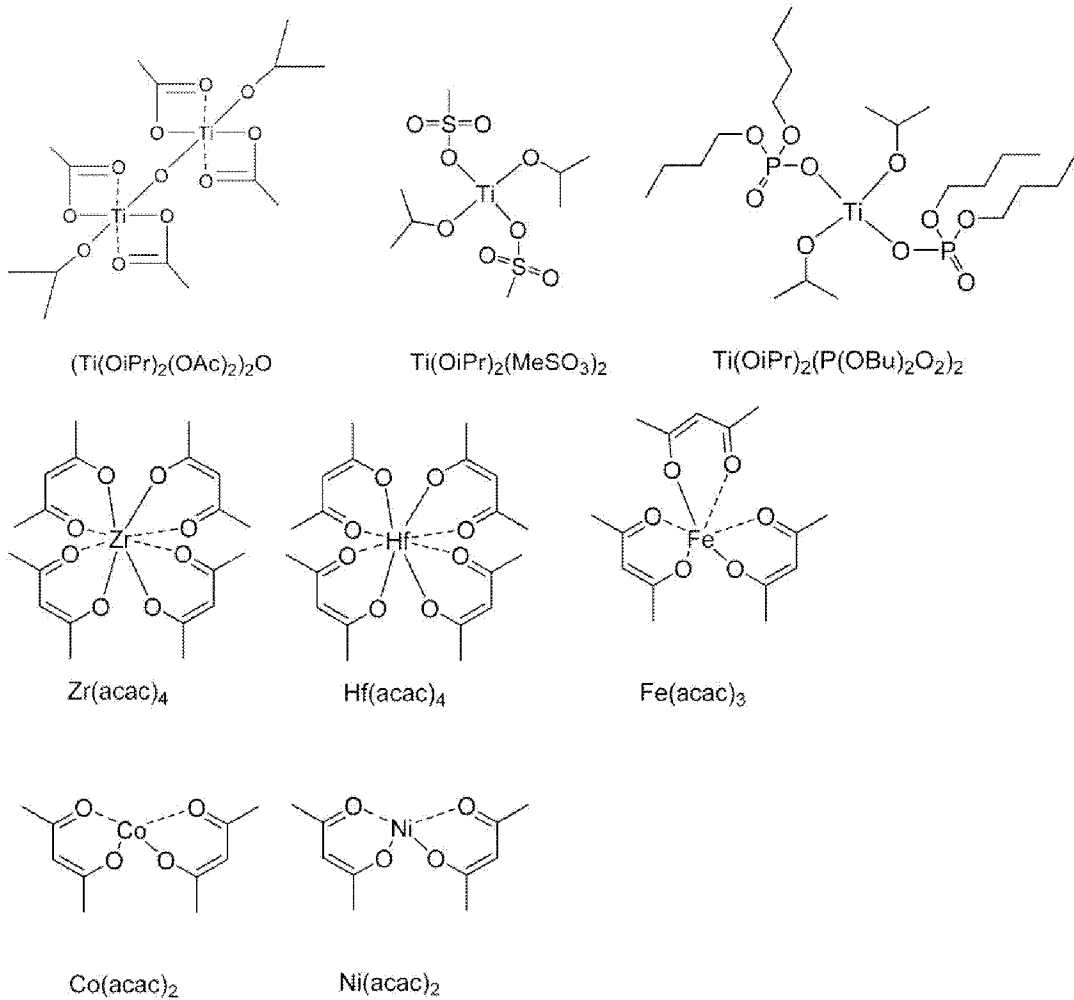
[28]

金属錯体化合物がMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>、TiO(acac)<sub>2</sub>、Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>4</sub>、Ti(acac)<sub>4</sub>、(Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Zr(acac)<sub>4</sub>、Hf(acac)<sub>4</sub>、Fe(acac)<sub>3</sub>、Co(acac)<sub>2</sub>、Ni(acac)<sub>2</sub>、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、[23]～[27]のいずれか1項に記載の方法。

[化21]



[化22]



## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、式（１）又は式（２）で表される含窒素化合物でブロックされたブロックイソシアネートの低温硬化性に優れたブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を提供できる。また該ブロックイソシアネート化合物と該ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を含有する、低温硬化性に優れた硬化性組成物、硬化物を提供できる。

## 発明を実施するための形態

[0008] <第４～１３族の少なくとも１種の金属を含む１種又は２種以上の金属錯体化合物>

本発明において、金属錯体化合物は、第４～１３族の少なくとも１種の金

属と配位子を含む。

[0009] 第4～13族の金属としては、以下が挙げられ、好ましくは第4族、第6族、第8～10族の金属、より好ましくは第4族または第6族の金属である。

第4族：Ti、Zr、Hf

第5族：V、Nb、Ta

第6族：Cr、Mo、W

第7族：Mn、Tc

第8族：Fe、Ru、Os

第9族：Co、Rh、Ir

第10族：Ni、Pd、Pt

第11族：Cu、Ag、Au

第12族：Zn、Cd、Hg

第13族：Ga、In、Tl

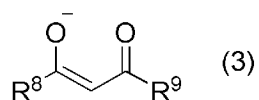
[0010] 好ましい金属は、Mo、Ti、Zr、Hf、Cr、W、Fe、Co、Niが挙げられ、より好ましくはMo、Ti、Zr、Hf、さらに好ましくはMo、Tiが挙げられる。

[0011] 配位子としては、β-ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシレート配位子、スルホネート配位子、ホスフェート配位子などが挙げられ、これらの配位子の少なくとも1種を含むことが好ましい。また、本発明において、金属錯体化合物は、これらの少なくとも1種の配位子を含んでいる場合に、さらに他の1種以上の配位子を含んでもよい。

[0012] β-ジケトナト配位子としては、下記式(3)で表される配位子が挙げられる。

式(3)：

[0013] [化23]



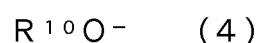
(式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子か

らなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基、又は $-X^3R^e(R^f)_{a3}$ 基( $X^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $X^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $X^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $R^e$ 及び $R^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[0014] 式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子として、具体的には、アセチルアセトナト(acac)、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト、1-ジエチルアミノ-3-メチル-1,3-プロパンジオナト、1,3-ジ-*t*-ブチル-1,3-プロパンジオナト、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオナト、トリフルオロアセチルアセトナト、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト、2,4-ヘキサジオナト、3,5-ヘプタンジオナト、2-メチル-3,5-ヘキサジオナト、6-メチル-2,4-ヘプタンジオナト、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオナト、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサジオナト、エチルアセトアセタト、N,N-ジエチル-3-オキソブタンアミダート等が挙げられ、好ましくは、アセチルアセトナト(acac)、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオナト、1,3-ジ-*t*-ブチル-1,3-プロパンジオナトである。

[0015] 本明細書において、アルコキシド配位子としては、アルコール化合物およびフェノール類の分子中に含まれる1又は2以上のヒドロキシ基から1または2以上のプロトンが除かれたものを指す。アルコキシド配位子として好ましくは、下記式(4)で表される配位子が挙げられる。

式(4) :



( $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-O^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~

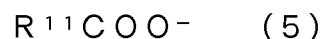
20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

[0016] 式(4)で表されるアルコキシド配位子としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_1}\text{O}^-$  ( $m_1=0\sim 19$ の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}^-$  ( $m_2=1\sim 20$ の整数)、フェノキシド類等が挙げられ、好ましくは、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_1}\text{O}^-$  ( $m_1=0\sim 10$ の整数)、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}^-$  ( $m_2=1\sim 10$ の整数)、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}^-$ が挙げられる。アルコキシド配位子として、より具体的には、2-ヒドロキシエトキシド、sec-ブトキシド、t-ブトキシド、イソプロポキシド、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド、フェノキシド、エタノールアミネート、オクチレングリコレート等が挙げられ、好ましくはt-ブトキシド、イソプロポキシド、フェノキシドである。

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}^-$  ( $m_2=1\sim 20$ の整数)の式で表されるようなヒドロキシ基を有するアルコキシド配位子は、ヒドロキシ基からプロトンが解離してオキシアニオン基( $-\text{O}^-$ 基)を複数有する $\text{O}^--(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}^-$  ( $m_2=1\sim 20$ の整数)のような構造をとることもできる。

[0017] カルボキシラート配位子としては、下記式(5)で表される配位子が挙げられる。

式(5)：



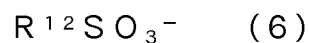
( $\text{R}^{11}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[0018] 式(5)で表されるカルボキシラート配位子としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_3}\text{COO}^-$  ( $m_3=0\sim 19$ の整数)、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{m_4}\text{COO}^-$  ( $m_4=0\sim 17$ の整数)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{m_4a}\text{COO}^-$  ( $m_4a=0\sim 19$ の整数)、が挙げられ、好ましくは、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_3}\text{COO}^-$  (

$m_3 = 0 \sim 10$ の整数)、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{m_4}\text{COO}^-$  ( $m_4 = 0 \sim 10$ の整数)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{m_4 a}\text{COO}^-$  ( $m_4 a = 0 \sim 10$ の整数)などが挙げられる。カルボキシラート配位子として、具体的にはアセテート、プロピオネート、ブタネート、2-エチルヘキサノエート、オクタノエート、トリフルオロアセテート等が挙げられ、好ましくはアセテート、プロピオネート、2-エチルヘキサノエート、トリフルオロアセテートである。

[0019] スルホネート配位子としては、下記式(6)で表される配位子が挙げられる。

式(6)：



( $\text{R}^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[0020] 式(6)で表されるスルホネート配位子としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_5}\text{SO}_3^-$  ( $m_5 = 0 \sim 19$ の整数)、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{m_6}\text{SO}_3^-$  ( $m_6 = 0 \sim 17$ の整数)、トリフルオロメタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、メチルベンゼンスルホネートなどが挙げられ、好ましいスルホネート配位子としては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m_5}\text{SO}_3^-$  ( $m_5 = 0 \sim 10$ の整数)、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{m_6}\text{SO}_3^-$  ( $m_6 = 0 \sim 10$ の整数)、トリフルオロメタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネートなどが挙げられる。スルホネート配位子として、具体的には、メチルスルホネート、エチルスルホネート、プロピルスルホネート、ヘキシルスルホネート、オクチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート等が挙げられ、好ましくはメチルスルホネート、エチルスルホネート、プロピルスルホネート、ヘキシルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネートである。

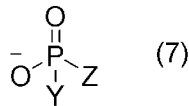
[0021] 本明細書においてホスフェート配位子は、分子内に1つもしくは2つのヒドロキシ基を有するリン酸エステル又はリン酸の分子中に含まれるヒドロキ

シ基から1または2以上のプロトンが除かれたものを指す。

ホスフェート配位子としては、下記式(7)で表される配位子が挙げられる。

式(7) :

[化24]



(式中、Yはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O<sup>−</sup>基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基または水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

[0022] 式(7)で表されるホスフェート配位子としては(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m7</sub>O)<sub>2</sub>POO<sup>−</sup>(m7=0〜19の整数)、ホスフェート(PO<sub>4</sub><sup>3−</sup>)が挙げられ、好ましいホスフェート配位子としては、(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m7</sub>O)<sub>2</sub>POO<sup>−</sup>(m7=0〜10の整数)、ホスフェートなどが挙げられる。

ホスフェート配位子として、具体的には、ホスフェート(PO<sub>4</sub><sup>3−</sup>)、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等が挙げられ、好ましくはホスフェート、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である。

ここで、Y及び/又はZがO<sup>−</sup>の場合、プロトンが付加してヒドロキシ基(R<sup>13</sup>及び/又はR<sup>14</sup>が水素原子)となる場合がある。

[0023] 式(3)中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基又は−X<sup>3</sup>R<sup>e</sup>(R<sup>f</sup>)<sub>a3</sub>基(X<sup>3</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、a3は前記に定義される通りである。)を表す。

ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有

していても良い炭素数1～20の炭化水素基として好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～10の炭化水素基、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～6の炭化水素基である。

ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基の好ましい1つの様態としては、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6～20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6～10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7～10アラルキル基であり、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0024] 式(3)中、 $R^g$ 、 $R^h$ が、 $-X^3R^e(R^f)_{a_3}$ 基である場合、 $X^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_3$ は0又は1であり、 $X^3$ が酸素原子の場合 $a_3$ は0、 $X^3$ が窒素原子の場合 $a_3$ は1である。

$R^e$ 及び $R^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～10の炭化水素基を表し、より好ま

しくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~6の炭化水素基を表す。

好ましい1つの様態としては、R<sup>e</sup>及びR<sup>f</sup>は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~10のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~10のアラルキル基、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0025] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>において「炭素数1~20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、フェニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、フェニル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、tert-ブチル基である。

- [0026] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>において「炭素数1～20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基である。
- [0027] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>において「炭素数6～20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。
- [0028] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>において「炭素数7～20のアラルキル基」としては、ベンジル基、p-メチルベンジル基、p-オクチルベンジル基、p-デシルベンジル基、p-ドデシルベンジル基、p-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、p-メチルベンジル基である。
- [0029] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、-O-、-N<、-NH-、-S-、-SO<sub>2</sub>-等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。
- [0030] R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでもよく、2種又は3種のハロゲン原

子を含んでいてもよい。

[0031] 式(3)中、 $R^8$ 、 $R^9$ において「炭素数1~20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、フェニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ベンジル基、フェニル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基である。

[0032]  $R^8$ 、 $R^9$ において「炭素数1~20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基である。

[0033]  $R^8$ 、 $R^9$ において「炭素数6~20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0034]  $R^8$ 、 $R^9$ において「炭素数7~20のアラルキル基」としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル

基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0035] R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでいてもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、-O-、-N<、-NH-、-S-、-SO<sub>2</sub>-等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

[0036] R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0037] 式(4)中、R<sup>10</sup>はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基(-O<sup>-</sup>基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有してもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基(-O<sup>-</sup>基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有してもよい炭素数1~10の炭化水素基を表し、より好ましくはヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基(-O<sup>-</sup>基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有してもよい炭素数1~6の炭化水素基である。

このとき、好ましい1つの様態としては、R<sup>10</sup>はヘテロ原子、ハロゲン原

子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20のアルキル基又はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数6～20のアリール基又はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数7～20のアラルキル基である。好ましくは、 $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、ヘテロ原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数6～10のアリール基又はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数7～10のアラルキル基である。より好ましくは、 $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～6のアルキル基又はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0038] 式(4)中、 $R^{10}$ において「炭素数1～20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、アリル基であり、より

好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基であり、さらに好ましくはイソプロピル基である。

[0039]  $R^{10}$ において「炭素数1~20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基であり、さらに好ましくはイソプロピル基である。

[0040]  $R^{10}$ において「炭素数6~20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基が挙げられる。好ましくはフェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0041]  $R^{10}$ において「炭素数7~20のアラルキル基」としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-テトラデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0042]  $R^{10}$ で表される、ヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1~20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでいてもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種

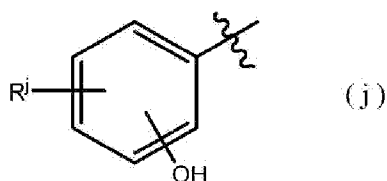
を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

$R^{10}$ で表される、ヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0043]  $R^{10}$ で表されるヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（ $-O^-$ 基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20の $\omega$ -ヒドロキシアルキル基、炭素数1～20の $\omega$ -ヒドロキシアルコキシアルキル基、炭素数6～20のヒドロキシアリール基などが挙げられる。

炭素数6～20のヒドロキシアリール基としては、好ましくは下記式（j）で表されるヒドロキシアリール基が挙げられる。

[0044] [化25]



（式中、 $R^j$ は炭素数1～8のアルキル基又は水素原子である。）

[0045]  $R^j$ において「炭素数1～8のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

[0046] R<sup>10</sup>で表されるヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基（-O<sup>-</sup>基）からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～20の炭化水素基がヒドロキシ基を有する場合、ヒドロキシ基を有する炭素数1～20の炭化水素基の一部またはすべてのヒドロキシ基のプロトンが解離したオキシアニオン基（-O<sup>-</sup>基）を形成していてもよい。この場合、一部またはすべてのオキシアニオン基（-O<sup>-</sup>基）が金属錯体化合物の金属原子に結合していても良い。

[0047] 式（5）中、R<sup>11</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～10の炭化水素基であり、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～6の炭化水素基である。このとき、好ましい1つの様態としては、R<sup>11</sup>は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6～20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～10のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6～10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7～10のアラルキル基、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0048] R<sup>11</sup>において「炭素数1～20の炭化水素基」としては、メチル基、エチ

ル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、アリル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基である。

[0049] R<sup>11</sup>において「炭素数1~20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基である。

[0050] R<sup>11</sup>において「炭素数6~20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0051] R<sup>11</sup>において「炭素数7~20のアラルキル基」としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0052] R<sup>11</sup>で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、-O-、-N<、-NH-、-S-、-SO<sub>2</sub>-等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

[0053] R<sup>11</sup>で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでもよい。

[0054] 式(6)中、R<sup>12</sup>はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していてもよい炭素数1~10の炭化水素基であり、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していてもよい炭素数1~6の炭化水素基である。

このとき、好ましい1つの様態としては、R<sup>12</sup>は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していてもよい炭素数6~20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していて

も良い炭素数7～20のアラルキル基である。好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数1～10のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数6～10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有しても良い炭素数7～10のアラルキル基である。より好ましくは炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6のアリール基である。

[0055] 式(6)中、 $R^{12}$ において「炭素数1～20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基、*p*-ドデシルベンジル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、トリル基、アリル基、*p*-ドデシルベンジル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基であり、さらに好ましくはメチル基、*p*-ドデシルベンジル基である。

[0056]  $R^{12}$ において「炭素数1～20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オク

チル基、ノニル基、デシル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

[0057]  $R^{12}$ において「炭素数6～20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0058]  $R^{12}$ において「炭素数7～20のアラルキル基」としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0059]  $R^{12}$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでいてもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

$R^{12}$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0060] 式(7)中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~10の炭化水素基であり、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~6の炭化水素基である。

このとき、好ましい1つの様態としては、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~20のアラルキル基である。好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~10のアルキル基、ヘテロ原子もしくはハロゲン原子を有していても良い炭素数6~10のアリール基又はヘテロ原子もしくはハロゲン原子を有していても良い炭素数7~10アラルキル基である。より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0061]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ において「炭素数1~20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基

、ノニル基、デシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、トリル基、アリル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、フェニル基であり、さらに好ましくはブチル基である。

[0062]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ において「炭素数1～20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基であり、さらに好ましくはブチル基である。

[0063]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ において「炭素数6～20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

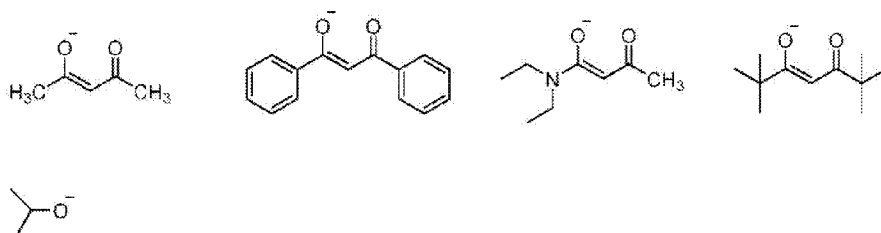
[0064]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ において「炭素数7～20のアラルキル基」としては、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0065]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭

化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0066] 配位子としては、好ましくは式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、式(4)で表されるアルコキシド配位子、式(5)で表されるカルボキシレート配位子、式(6)で表されるスルホネート配位子、式(7)で表されるホスフェート配位子であり、より好ましい配位子は、式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、式(4)で表されるアルコキシド配位子である。さらに好ましい配位子としては、下記の配位子が挙げられる。

[0067] [化26]



[0068] 本発明の金属錯体化合物は、上記以外の配位子がさらに配位してもよい。このような上記以外の配位子としては、カルベン配位子、ホスフィン配位子、ピリジン配位子等が挙げられる。

[0069] 本発明の金属錯体化合物は、市販のものでも公知の方法により製造したものでなく、例えば下記に示す製造方法によって製造することができる。

[0070] 第4~13族の金属化合物と、前記配位子又は／及び前記配位子のプロトン化化合物を水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール

ール、*t*-ブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、アセトニトリル、トルエン、キシレンなどから選ばれる少なくとも1種の溶媒の存在下で、0~100℃程度の温度下に、1~24時間程度混合及び攪拌することにより得ることができる。

[0071] 第4~13族の金属化合物1モルに対し、配位子を好ましくは1~8モル程度使用することができる。

[0072] 第4~13族の金属化合物としては、第4~13族の金属のフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩などが挙げられる。

[0073] 必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の反応に影響を与えない不活性ガス雰囲気下で反応させても良い。

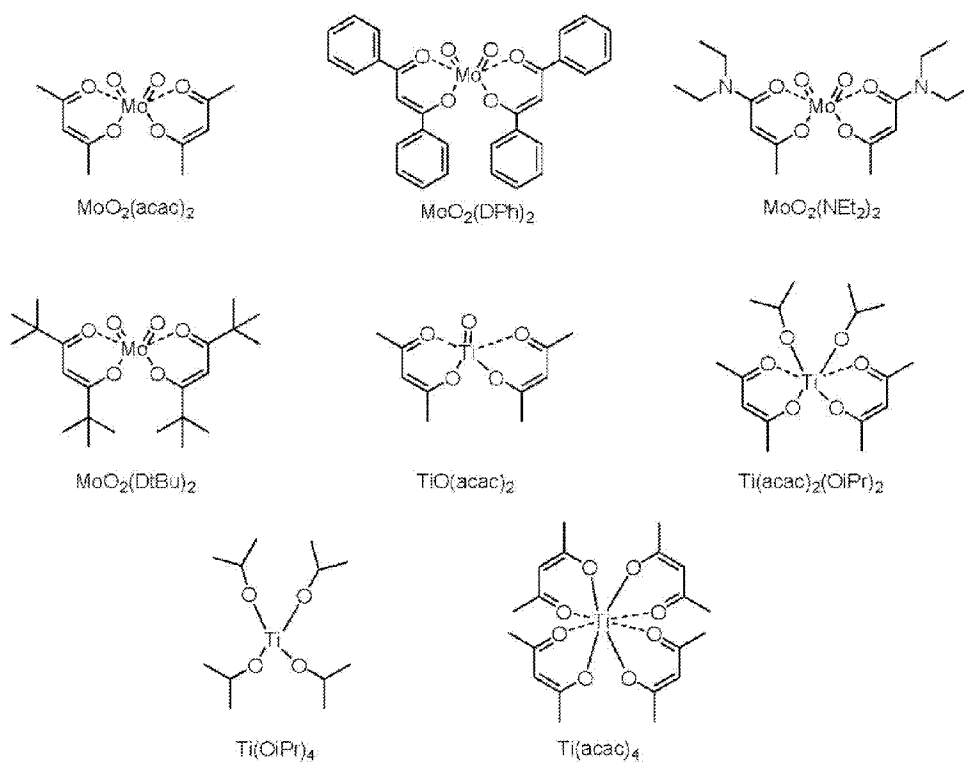
[0074] 反応終了後は、反応液を濃縮、分液又はろ過等により溶媒を除去することにより、金属錯体化合物を得ることができ、必要に応じ、再結晶やカラム分取等の精製をしても良い。また反応液から溶媒を除去せずに、そのまま硬化性組成物に配合しても良い。

[0075] 本発明の金属錯体化合物は、具体的には、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 、 $(\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{OAc})_2)_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{P}(\text{OBu})_2\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネート等が挙げられる。

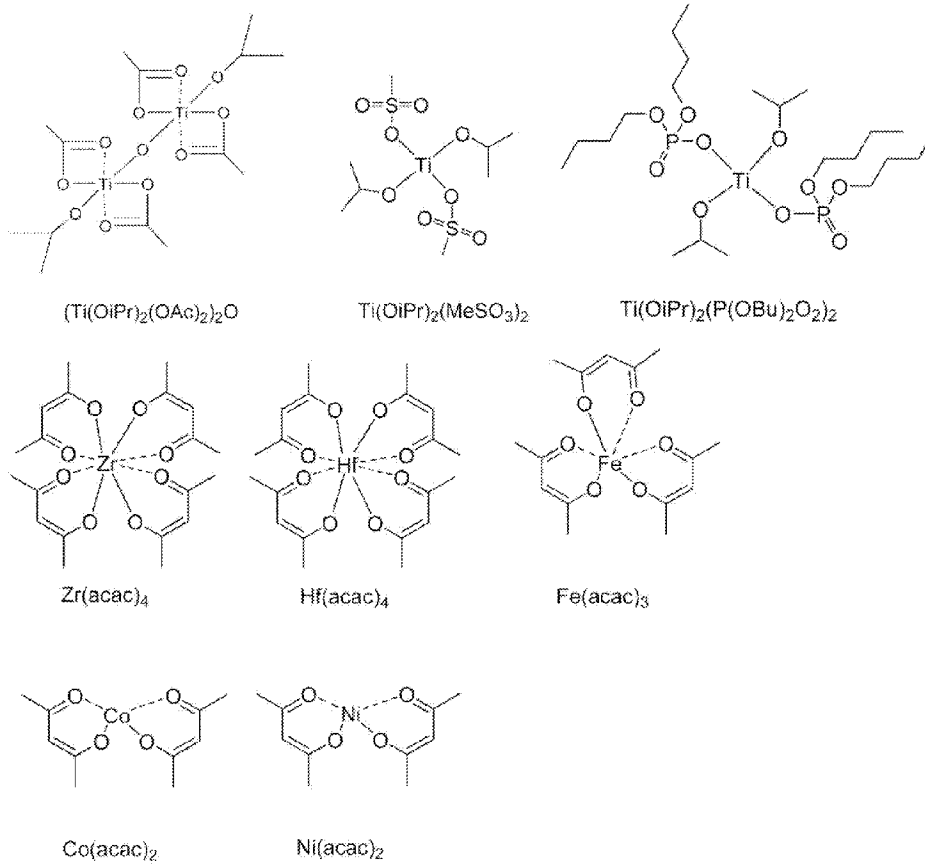
好ましい金属錯体化合物は、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 、 $(\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{OAc})_2)_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$

、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{P}(\text{OBu})_2\text{O}_2)_2$ である。より好ましくは、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DPh})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{NEt}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{DtBu})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{acac})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$ である。

[0076] [化27]



[化28]



[0077] 本発明の金属錯体化合物は、下記のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒として好適に使用することができる。

[0078] <ブロックイソシアネート化合物>

ブロックイソシアネート化合物とは、イソシアネート化合物中のイソシアネート基をブロック剤によってブロックした構造を有する化合物を指す。

本明細書において、イソシアネート化合物としては、以下の(i)～(v)のイソシアネートが挙げられる。

- (i) 脂肪族ポリイソシアネート、
- (i i) 脂環式ポリイソシアネート、
- (i i i) 芳香族ポリイソシアネート、
- (i v) 芳香脂肪族ポリイソシアネート、
- (v) 脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる

少なくとも1種から形成された変性イソシアネート。

[0079] 好ましくは (i) 脂肪族ポリイソシアネート、(ii) 脂環式ポリイソシアネート、及び (v) 脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種から形成された変性イソシアネートである。

これらのイソシアネート化合物は単独であっても、2種以上が混合されたものであっても良い。

[0080] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等が挙げられる。

[0081] 脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3-イソシアナトメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、ビス-(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0082] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1, 5-ナフチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0083] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

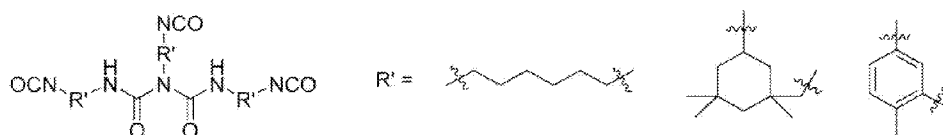
[0084] 変性ポリイソシアネートとしては、例えば、上記ポリイソシアネート化合

物と活性水素基を有する化合物との反応によるイソシアネート基末端化合物やポリイソシアネート化合物又は／及び該イソシアネート基末端化合物の反応物（例えば、アダクト型ポリイソシアネートや、アロファネート化反応、カルボジイミド化反応、ウレトジオン化反応、イソシアヌレート化反応、ウレトニンミン化反応、ビウレット化反応等によるイソシアネート変性体等）が挙げられ、アダクト型ポリイソシアネート、イソシアヌレート化反応により変性されたポリイソシアネート、ビウレット化反応で変性されたポリイソシアネート（ビウレット結合を有するポリイソシアネート）が好ましい。

[0085] ビウレット結合を有するポリイソシアネートは、水、tert-ブタノール、尿素などのいわゆるビウレット化剤とポリイソシアネートとを、ビウレット化剤／ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル比が約1／2～約1／100で反応させた後、未反応ポリイソシアネートを除去精製して得られる。イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、例えば、触媒などにより環状3量化反応を行い、転化率が約5～約80質量%になったときに反応を停止し、未反応ポリイソシアネートを除去精製して得られる。この際に、1～6価のアルコール化合物を併用することができる。

ビウレット結合を有するポリイソシアネートは、例えば、下記に示す1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のビウレット変性体、イソホロンジイソシアネート（IPDI）のビウレット変性体、トルエンジイソシアネート（TDI）のビウレット変性体が挙げられ、市販されている製品としては、住化コベストロウレタン株式会社製のデスジュールN75、デスジュールN100、デスジュールN3200や旭化成株式会社製のデュラネート24A-100、デュラネート22A-75P、デュラネート21S-75Eなどが挙げられる。

[0086] [化29]



[0087] イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、例えば、触媒などにより環状3量化反応を行い、転化率が約5～約80質量%になったときに反応を停止し、未反応ポリイソシアネートを除去精製して得られる。この際に、1～6価のアルコール化合物を併用することができる。

[0088] 上記イソシアヌレート化反応の触媒としては、一般に塩基性を有するものが好ましい。上記触媒の例としては、

(1) テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのヒドロオキシドや、例えば、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、

(2) トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のヒドロキシアルキルアンモニウムのヒドロオキシドや、例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、

(3) アルキルカルボン酸の例えば錫、亜鉛、鉛等のアルキル金属塩、

(4) ナトリウム、カリウム等の金属アルコラート、

(5) 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、

(6) マンニヒ塩基類、

(7) 第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、

(8) トリブチルホスフィン等の燐系化合物

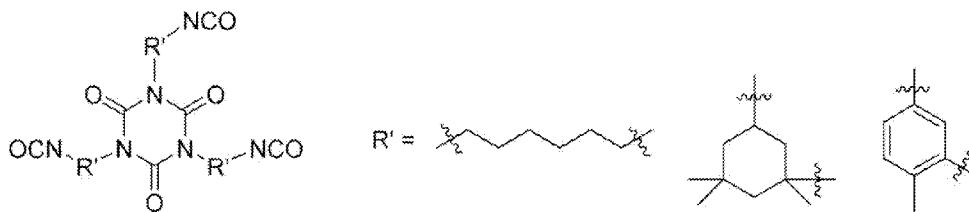
等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

[0089] イソシアヌレート化反応の触媒が硬化物または硬化物性に悪影響を及ぼす可能性がある場合には、該触媒を酸性化合物などで中和してもよい。上記酸性化合物としては、例えば、塩酸、亜リン酸、リン酸などの無機酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸エチルエステル等のスルホン酸またはその誘導体、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸ジ(2-エチルヘキシル)、リン酸イソデシル、リン酸ジイソデシル、オレイルアシッドホスフェ

ート、テトラコシルアシッドホスフェート、エチルグリコールアシッドホスフェート、ピロリン酸ブチル、亜リン酸ブチル等があり、2種以上を併用してもよい。

[0090] イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、例えば、下記に示すHDIのイソシアヌレート変性体、IPDIのイソシアヌレート変性体、TDIのイソシアヌレート変性体が挙げられ、市販されている製品としては、住化コベストロウレタン株式会社製のスミジュールN3300、デスモジュール3900、デスモジュールZ4470BA、デスモジュールXP2763、デスモジュールIL1351BAデスモジュールHLBAや旭化成株式会社製のデュラネートTPA-100、デュラネートMFA-75B、デュラネートTUL-100、デュラネートTSA-100などが挙げられる。

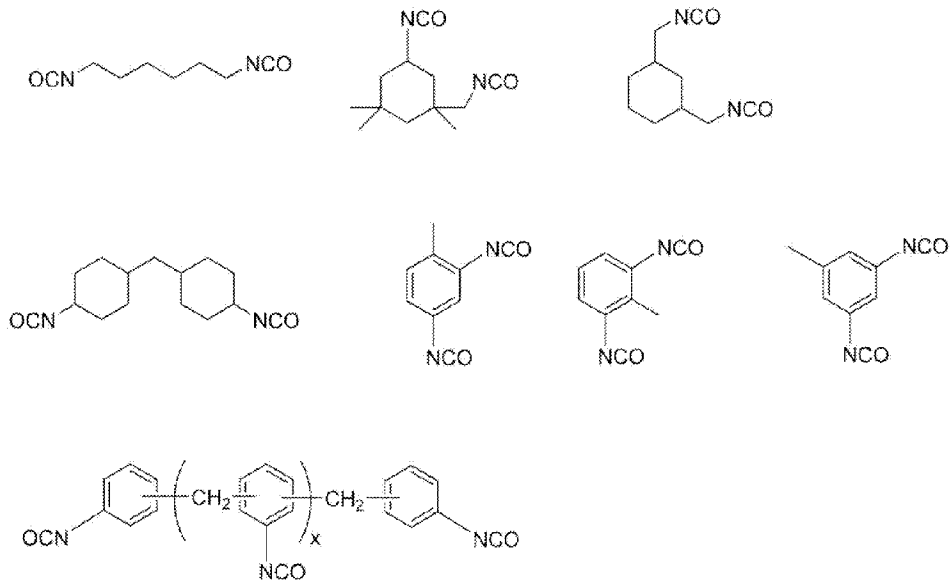
[0091] [化30]



[0092] 以下にイソシアネート化合物の具体例を示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

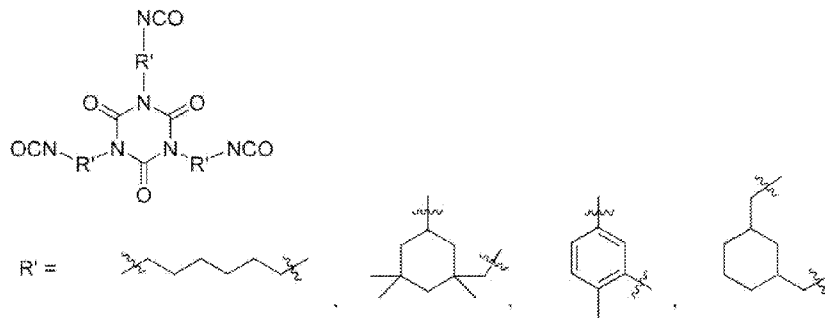
[0093]

[化31]

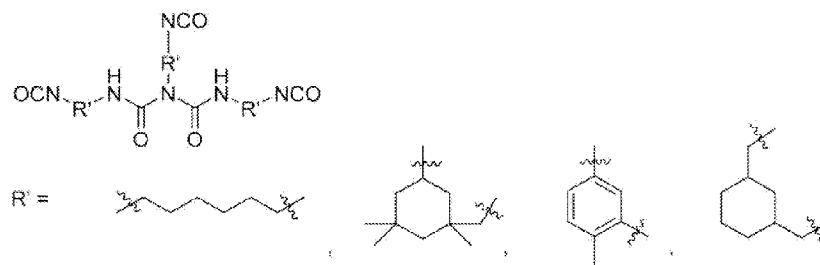


(式中、xは1以上20以下の整数である。)

[0094] [化32]

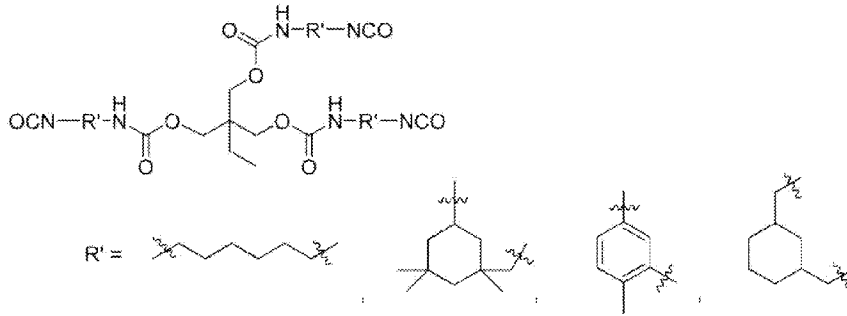


[0095] [化33]



[0096]

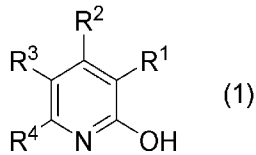
[化34]



[0097] イソシアネート化合物をブロックするブロック剤は、下記式（1）又は式（2）で表される含窒素化合物が好ましい。

[0098] 式（1）：

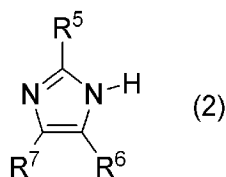
[化35]



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基（ $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。）を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。）

[0099] 式（2）：

[化36]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c(R^d)_{a_2}$ 基( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[0100]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ において「ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基」の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0101]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘ

テロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-S-$ 、 $-S$   
 $O_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断さ  
れていてもよい。

[0102]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から  
選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基が  
、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、  
臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1  
~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また  
、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種の  
ハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0103]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、または $R^4$ がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子とし  
てはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0104] 式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ または $R^4$ が、 $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基である場  
合、 $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素  
原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子である場合 $a_1$ は1である。

[0105]  $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる  
群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基  
を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少  
なくとも1種を含んでも良い炭素数1~10の炭化水素基を表し、より好ま  
しくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種  
を含んでも良い炭素数1~6の炭化水素基を表す。このとき、好ましい1  
つの様態としては、 $R^a$ 及び $R^b$ は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群  
から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20のアルキル  
基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を  
有していても良い炭素数6~20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン  
原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~  
20のアラルキル基である。好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からな  
る群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~10のアル

キル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~10のアラルキル基、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0106] R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>において「炭素数1~20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、フェニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、フェニル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、tert-ブチル基である。

[0107] R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>において「炭素数1~20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基である。

[0108] R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>において「炭素数6~20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0109] R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>において「炭素数7~20のアラルキル基」としては、ベンジル

基、*p*-メチルベンジル基、*p*-オクチルベンジル基、*p*-デシルベンジル基、*p*-ドデシルベンジル基、*p*-テトラデシルベンジル基、*p*-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、*p*-メチルベンジル基である。

[0110]  $R^a$ 、 $R^b$ においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

[0111]  $R^a$ 、 $R^b$ においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでもよい。

[0112]  $R^1$ と $R^2$ 及び/ $\backslash$ 又は $R^2$ と $R^3$ 及び/ $\backslash$ 又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。環構造を形成する場合、当該環構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を有していても良い。環構造が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子で置換されている場合、例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-N=$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の基の少なくとも1種を有することができる。

- [0113] このような環構造としては、置換基を有していてもよいベンゼン、置換基を有していてもよいシクロペンタジエン、置換基を有していてもよいシクロヘキサン、置換基を有していてもよいピロール、置換基を有していてもよいチオフェン、置換基を有していてもよいフラン、置換基を有していてもよいイミダゾール、置換基を有していてもよいオキサゾール、置換基を有していてもよいチアゾール、置換基を有していてもよいチオフェンジオキシド、置換基を有していてもよいピリジンなどの構造が挙げられ、これらが、式（1）中のピリジン環と縮環した構造をとる。
- [0114] これらの環構造が置換基を有する場合、置換基の数は1～5個、好ましくは1～3個、より好ましくは1又は2個とすることができる。
- [0115] 置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリーロキシ基、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基等のアラルキルオキシ基、アルキルカルボニル（アルキル）アミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基等が挙げられる。
- [0116] 上記ジアルキルアミノ基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル（アルキル）アミノ基、ハロゲン化アルキル基、のアルキル部分としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、1-エチルペンチル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル等の直鎖状又は分枝鎖状の炭素数1～12のアルキル基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1又は2である。
- [0117] 上記アリーロキシ基のアリール部分としては、例えば、炭素数6～10のアリール基が挙げられる。アリール部分として具体的には、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。
- 上記アラルキルオキシ基のアラルキル部分としては、例えば、炭素数7～14のアラルキル基が挙げられる。アラルキル部分として具体的には、例え

ばベンジル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

[0118] 式(1)の含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、3-メチル-2-ヒドロキシピリジン、4-メチル-2-ヒドロキシピリジン、5-メチル-2-ヒドロキシピリジン、6-メチル-2-ヒドロキシピリジン、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジン、4-クロロ-2-ヒドロキシピリジン、5-クロロ-2-ヒドロキシピリジン、6-クロロ-2-ヒドロキシピリジン、2-キノリノールが挙げられ、好ましくは2-ヒドロキシピリジン、5-メチル-2-ヒドロキシピリジン、5-クロロ-2-ヒドロキシピリジンである。

[0119] 式(2)中、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ において、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等の炭素数1~20のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基、ベンジル基等の炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。

[0120]  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、-O-、-N<、-S-、-SO<sub>2</sub>-等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。

[0121]  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ で表されるヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ば

れる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1~5個、より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。

[0122]  $R^5$ 、 $R^6$ または $R^7$ がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0123] 式(2)中、 $R^5$ 、 $R^6$ 又は $R^7$ が、 $-X^2R^c(R^d)_{a2}$ 基である場合、 $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a2$ は0、 $X^2$ が窒素原子である場合 $a2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基を表し、好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~10の炭化水素基を表し、より好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~6の炭化水素基を表す。

このとき、好ましい1つの様態としては、 $R^c$ 及び $R^d$ は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~20のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~20のアラルキル基である。好ましくはヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~10のアルキル基、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6~10のアリール基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数7~10のアラルキル基、より好ましくはヘテロ原

子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～6のアルキル基又はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数6のアリール基である。

[0124] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>において「炭素数1～20の炭化水素基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、アリル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ベンジル基、フェニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、フェニル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、tert-ブチル基である。

[0125] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>において「炭素数1～20のアルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基である。

[0126] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>において「炭素数6～20のアリール基」としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、トリル基であり、より好ましくはフェニル基である。

[0127] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>において「炭素数7～20のアラルキル基」としては、ベンジル基、p-メチルベンジル基、p-オクチルベンジル基、p-デシルベンジル基、p-ドデシルベンジル基、p-テトラデシルベンジル基、p-フェニルベンジル基等が挙げられる。好ましくはベンジル基、p-メチルベンジル基

である。

- [0128] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>においてヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ヘテロ原子を含む場合、ヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、ヘテロ原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のヘテロ原子を含んでいてもよく、2種又は3種のヘテロ原子を含んでいてもよい。炭化水素基が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を含む場合、炭化水素基は例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の少なくとも1種の基を有し、炭化水素鎖がこれらの基により中断されていてもよい。
- [0129] R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>においてヘテロ原子もしくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭素数1～20の炭化水素基が、ハロゲン原子を含む場合、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。ハロゲン原子の数は、好ましくは1～5個、より好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個である。また、炭化水素基は、1種のハロゲン原子を含んでいてもよく、2種又は3種のハロゲン原子を含んでいてもよい。
- [0130] R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は、それらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。環構造を形成する場合、当該環構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子を有していても良い。環構造が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の少なくとも1種のヘテロ原子で置換されている場合、例えば、 $-O-$ 、 $-N<$ 、 $-N=$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 等の基の少なくとも1種を有することができる。
- [0131] このような環構造としては、置換基を有していてもよいベンゼン、置換基を有していてもよいシクロペンタジエン、置換基を有していてもよいシクロヘキサン、置換基を有していてもよいピロール、置換基を有していてもよいチオフェン、置換基を有していてもよいフラン、置換基を有していてもよいイミダゾール、置換基を有していてもよいオキサゾール、置換基を有してい

てもよいチアゾール、置換基を有していてもよいチオフェンジオキシド、置換基を有していてもよいピリジンなどの構造が挙げられ、これらが、式(2)中のイミダゾール環と縮環した構造をとる。

[0132] これらの環構造が置換基を有する場合、置換基の数は1～5個、好ましくは1～3個、より好ましくは1又は2個とすることができる。

[0133] 置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリーロキシ基、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基等のアラルキルオキシ基、アルキルカルボニル(アルキル)アミノ基、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基、ニトロ基、シアノ基、スルホニル基等が挙げられる。

[0134] 上記ジアルキルアミノ基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル(アルキル)アミノ基、ハロゲン化アルキル基、のアルキル部分としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、1-エチルペンチル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル等の直鎖状又は分枝鎖状の炭素数1～12のアルキル基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1又は2である。

[0135] 上記アリーロキシ基のアリール部分としては、例えば、炭素数6～10のアリール基が挙げられる。アリール部分として具体的には、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。上記アラルキルオキシ基のアラルキル部分としては、例えば、炭素数7～14のアラルキル基が挙げられる。アラルキル部分として具体的には、例えばベンジル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

[0136] 式(2)で表される含窒素化合物の具体例としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4,5-ジメチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ヘプチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールが挙げられ、好ましくはイミ

ダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ヘプチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールである。

[0137] イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物は、市販のものでも公知の方法により製造したものでも良い。また、例えば下記に示す製造方法によって製造することができる。

[0138] ブロックイソシアネート化合物は、必要に応じウレタン化触媒及び溶媒の存在下、イソシアネート化合物と式(1)又は式(2)の含窒素化合物を反応させることで製造できる。

[0139] ブロックイソシアネート化合物の製造における式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物の使用量としては、イソシアネート化合物中のイソシアネート基1モルに対して、通常、0.8~10モル、好ましくは0.8~1.2モルである。

[0140] ウレタン化触媒は使用してもしなくても良い。ウレタン化触媒を使用する場合、その具体例としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、1-メチルイミダゾール等の3級アミン触媒や、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、オクチル酸第一スズ、ジラウリン酸ジブチル第二スズ、オクチル酸亜鉛等のカルボン酸金属塩が挙げられ、好ましくはトリエチルアミンである。

[0141] 溶媒は使用してもしなくてもよい。溶媒を使用する場合、その具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族又は脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢

酸ブチルなどのエステル類、等が挙げられ、好ましくは、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類であり、特に好ましくはメチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチルである。溶媒は必要に応じて2種以上を混合して使用することもできる。

[0142] 溶媒の使用量は、イソシアネート化合物1質量部に対して、通常50質量部以下、好ましくは0.1~10質量部である。

[0143] 反応温度としては、通常、-10℃以上、好ましくは0℃~150℃、より好ましくは30℃~100℃ある。

[0144] 必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の反応に影響を与えない不活性ガス雰囲気下で反応させてもよい。

[0145] 反応終了後は、反応液を濃縮又はろ過により溶媒や未反応の式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物を除去することで、ブロックイソシアネート化合物を得ることができ、必要に応じ、再結晶やカラム分取等の精製をしても良い。

[0146] <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、第4~13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物、及び、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物を含む。さらにイソシアネート反応性基を有する化合物を含有していても良い。

[0147] 本発明において、硬化性組成物中の第4~13族の少なくとも1種の金属を含む金属錯体化合物は、以下の反応を促進すると考えられる。

- 1) イソシアネートと水、湿気とのウレア化反応
- 2) イソシアネートとイソシアネート反応性基を有する化合物であるポリオールなどとのウレタン化反応

なかでも、1) イソシアネートと水、湿気とのウレア化の反応を促進する効果に優れる。

本発明のブロックイソシアネート化合物を硬化させる際、式(1)で表さ

れる含窒素化合物が解離するが、本発明のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒は、解離した式（１）で表される含窒素化合物による被毒の影響が小さいことに起因するものと考えられる。

また、解離した式（１）で表される含窒素化合物は、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテルなどのようなアミン触媒に対しては酸として働くことで塩を形成し、アミン触媒の活性低下につながっていると考えられる。一方、本発明のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒は解離した式（１）で表される含窒素化合物と塩を形成しないため、触媒活性が低下しないと考えられる。

このことから、本発明のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒は、特に式（１）で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物の硬化において、好適に使用できる。

[0148] 本発明の硬化性組成物においては、必要に応じて、当該技術分野で常用される公知のポリウレタン製造用触媒、添加剤、顔料、溶剤等を使用することができる。

[0149] 公知のポリウレタン製造用触媒としては特に限定するものではなく、例えば、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、ジブチル錫ジ－２－エチルヘキサネート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオキサイド、ジオクチル錫ジオキサイド、錫アセチルアセトナート、酢酸錫、オクチル酸錫、ラウリン酸錫等の錫化合物や、オクチル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ビスマスアセチルアセトナート等のビスマス化合物、トリエチルアミン、N, N, N', N'－テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'－テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N", N"－ペンタメチルジエレントリアミン、N, N, N', N", N"－ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'－テトラメチルグアニジン、1, 3, 5－トリス（N, N－ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－S－トリアジン、1, 4－ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン（DABCO）、1, 8－ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン

ー7、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N-メチル-N' - (2-ジメチルアミノエチル) ピペラジン、N, N' -ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル) エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の3級アミン化合物、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム-2-エチルヘキサン酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類等の4級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

[0150] 添加剤としては、特に限定するものではなく、例えば、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、過塩素酸塩系、ヒドロキシルアミン系等の着色防止剤、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系、ヒドラジド系等の酸化防止剤、その他、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤等が挙げられる。

[0151] 顔料としては、特に限定するものではなく、例えば、キナクリドン系、アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ等の無機顔料、その他、炭素系顔料、金属箔状顔料、防錆顔料等の顔料が挙げられる。

[0152] 溶剤としては、特に限定するものではなく、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、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、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のアルコール類、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、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等が挙げられ、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。

[0153] 本発明の硬化性組成物は、ブロックイソシアネート化合物に対して第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物を好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%含む。

[0154] イソシアネート反応性基を有する化合物としては、ポリオール、ポリアミン、アルカノールアミン等の活性水素基を2つ以上有する化合物が挙げられ、好ましくはポリオールである。これらのイソシアネート反応性基を有する化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

[0155] 本発明においてポリオールはヒドロキシル基を2つ以上有する化合物である。例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオール等が挙げられる。中でも、ポリオールとしては、耐候性、耐薬品性、及び硬度の観点からは、アクリルポリオールが好ましい。又は、ポリオールとしては、機械強度、及び耐油性の観点からは、ポリエステルポリオールが好ましい。これらのポリオールは、2種以上の混合物であってもよい。

[0156] ポリエーテルポリオールとしては、脂肪族アミンポリオール、芳香族アミンポリオール、マンニヒポリオール、多価アルコール、多価フェノール、ビスフェノール類等の活性水素化合物及び、それらにアルキレンオキサイドを付加した化合物等が挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは、2種以上の混合物であってもよい。脂肪族アミンポリオールとしては、アルキレンジアミン系ポリオールや、アルカノールアミン系ポリオール等が挙げられる。これらのポリオール化合物は、アルキレンジアミンやアルカノールアミンを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の環状エーテルの少なくとも1種を開環付加させた末端水酸基の多官能ポリオール化合物である。アルキレンジアミンとしては、公知の化合物が限定なく使用できる。具体的にはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミ

ン、ヘキサメチレンジアミン、ネオペンチルジアミン等の炭素数が2～8のアルキレンジアミンの使用が好適である。これらの脂肪族アミンポリオールは、2種以上の混合物であってもよい。

[0157] 芳香族アミンポリオールは、芳香族ジアミンを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の環状エーテルの少なくとも1種を開環付加させた末端水酸基の多官能ポリエーテルポリオール化合物である。開始剤としては、公知の芳香族ジアミンを限定なく使用することができる。具体的には2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、ナフタレンジアミン等が挙げられる。これらの中ではトルエンジアミン（2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン又はこれらの混合物）の使用が特に好ましい。これらの芳香族アミンポリオールは、2種以上の混合物であってもよい。

[0158] マンニヒポリオールは、フェノール及び／又はそのアルキル置換誘導体、ホルムアルデヒド及びアルカノールアミンのマンニヒ反応により得られた活性水素化合物又はこの化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの少なくとも1種を開環付加重合させることによって得られるポリオール化合物である。これらのマンニヒポリオールは、2種以上の混合物であってもよい。

多価アルコールとしては、二価アルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等）や3価以上のアルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、シュクロース等）等が挙げられる。これらの多価アルコールは、2種以上の混合物であってもよい。

[0159] 多価フェノールとしては、ピロガロール、ヒドロキノン等が挙げられる。これらの多価フェノールは、2種以上の混合物であってもよい。ビスフ

エノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、フェノールとホルムアルデヒドとの低縮合物等が挙げられる。これらのビスフェノール類は、2種以上の混合物であってもよい。

[0160] ポリエステルポリオールは、例えば、二塩基酸の単独又は2種類以上の混合物と、多価アルコールの単独又は2種類以上の混合物とを、縮合反応させることによって得ることができる。

前記二塩基酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、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、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等のカルボン酸等が挙げられる。前記多価アルコールとしては、例えば、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、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチルペンタンジオール、シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、2-メチロールプロパンジオール、エトキシ化トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0161] ポリエステルポリオールの具体的な製造方法としては、例えば、上記の成分を混合し、約160~220℃で加熱することによって、縮合反応を行うことができる。又は、例えば、 $\epsilon$ -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。

[0162] これらのポリエステルポリオールは、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、及びこれらから得られるイソシアネート等を用いて変性させることができる。中でも、耐候性及び耐黄変性等の観点から、ポリエステルポリオールは、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、及びこれらから得られるイソシアネートを用いて変性させることが好ましい。

[0163] ポリエーテルポリオールは、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、アルキレンオキシドの単独又は混合物を、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、ランダム又はブロック付加して、ポリエーテルポリオール類を得る方法。

[0164] 前記触媒としては、例えば、水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、強塩基性触媒（アルコラート、アルキルアミン等）、複合金属シアン化合物錯体（金属ポルフィリン、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体等）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。

[0165] (2) ポリアミン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。

前記ポリアミン化合物としては、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。

[0166] (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。

[0167] 前記多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、以下の (i) ~ (v i) 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。

(i i) 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化合物。

(i i i) 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。

(i v) 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。

[0168] アクリルポリオールは、例えば、一分子中に1個以上の活性水素を有する重合性モノマーを重合させる、又は、一分子中に1個以上の活性水素を有する重合性モノマーと、必要に応じて、当該重合性モノマーと共重合可能な他のモノマーとを、共重合させることによって得ることができる。

[0169] 前記一分子中に1個以上の活性水素を有する重合性モノマーとしては、例えば、以下の(i)～(v i)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。

(i) 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-ヒドロキシブチル等の活性水素を有するアクリル酸エステル類。

(i i) メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、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、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル等の活性水素を有するメタクリル酸エステル類。

(i i i) グリセリンやトリメチロールプロパン等のトリオールの(メタ)アクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類。

(i v) ポリエーテルポリオール類(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等)と上記の活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類とのモノエーテル。

(v) グリシジル(メタ)アクリレートと一塩基酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸等)との付加物。

(v i) 上記の活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類の活性水素にラクトン類(例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -バレロラクトン等)を

開環重合させることにより得られる付加物。

[0170] 前記重合性モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、以下の(i)～(iv)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。

(i) 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、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等の(メタ)アクリル酸エステル類。

(ii) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等、不飽和アミド類(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等の不飽和カルボン酸類。

(iii) 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モノマー類。

(iv) 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その他の重合性モノマー。

[0171] アクリルポリオール具体的な製造方法としては、例えば、上記の単量体(モノマー)成分を、公知の過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合し、必要に応じて有機溶剤等で希釈することによって、アクリルポリオールを得る方法等が挙げられる。

[0172] ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水酸基を2個以上有する水素添加ポリブタジエン、水酸基を2個以上有する水素添加ポリイソプレン等が挙げられる。また、ポリオレフィンポリオールにおいて、水酸基の数は、より高い塗膜強度を得られることから、3個であることが好ましい。本明細書において、「フッ素ポリオール」とは、分子内にフッ素を含むポリオールを意味する。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、特開昭61-275311号公報等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等が挙げられる。これらの文献はその全体が本明細書に参考として援用される。

[0173] ポリオールの水酸基価の下限値は、 $10\text{ mg KOH/g}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ mg KOH/g}$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{ mg KOH/g}$ 以上がさらに好ましい。一方、ポリオールの水酸基価の上限値は、特別な限定はなく、例えば、 $200\text{ mg KOH/g}$ 以下であればよい。すなわち、ポリオールの水酸基価は、 $10\text{ mg KOH/g}$ 以上 $200\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ mg KOH/g}$ 以上 $200\text{ mg KOH/g}$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{ mg KOH/g}$ 以上 $200\text{ mg KOH/g}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0174] また、ポリオールの酸価は、 $0\text{ mg KOH/g}$ 以上 $30\text{ mg KOH/g}$ 以下であることが好ましい。水酸基価及び酸価は、JIS K1557に準拠して測定することができる。

前記ポリオールの水酸基に対する、上述のブロックイソシアネート組成物のイソシアネート基のモル当量比(NCO/OH)は、0.2以上5.0以下が好ましく、0.4以上3.0以下がより好ましく、0.5以上2.0以下がさらに好ましい。前記ポリアミンとしては、1級アミノ基あるいは2級アミノ基を1分子中に2個以上有するものが用いられ、その中でも、1分子中に3個以上有するものが好ましい。

[0175] ポリアミンの具体例としては、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、ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、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、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が挙げられる。

[0176] 前記アルカノールアミンとは、1分子中に、アミノ基と水酸基を有する化合物を意味する。アルカノールアミンとしては、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。

本実施形態の硬化性組成物は、必要に応じて完全アルキル型、メチロール型、アルキルアミノ基型アルキル等のメラミン系硬化剤を含有していてもよい。

[0177] 本実施形態の硬化性組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。

また、前記イソシアネート反応性基を有する化合物及び上述のブロックイソシアネート組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤としては、上述のブロックイソシアネート組成物と相溶するものであることが好ましい。

[0178] 有機溶剤として具体的には、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、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、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のアルコール類、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、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類等が挙げられ、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。

[0179] 上記溶剤の中でも、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレン

グリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、イソブタノール、ブチルグリコール、N-メチルピロリドン、ブチルジグリコールが好ましく、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルがより好ましい。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。

[0180] 本発明の硬化性組成物において、イソシアネート反応性基を有する化合物を配合する場合、ブロックイソシアネート化合物とイソシアネート反応性基を有する化合物との配合比率は、必要とする物性により決定され、特に限定するものではなく、通常〔熱硬化性組成物中のブロックイソシアネート化合物の有効イソシアネート基の量 (mol)〕 : 〔イソシアネート反応性基を有する化合物の活性水素基の量 (mol)〕 = 100 : 1 ~ 100 : 500 の範囲であり、好ましくは 100 : 1 ~ 100 : 100 の範囲である。

別の様態として、硬化性組成物の貯蔵安定性の観点から、イソシアネート反応性基を有する化合物の配合量は、熱硬化性組成物中のブロックイソシアネート化合物の有効イソシアネート基の量 100 mol に対して、イソシアネート反応性基を有する化合物の活性水素基の量が 70 mol 以下となる量であることが好ましい。イソシアネート反応性基を有する化合物を配合する場合、好ましくは、〔熱硬化性組成物中のブロックイソシアネート化合物の有効イソシアネート基の量 (mol)〕 : 〔イソシアネート反応性基を有する化合物の活性水素基の量 (mol)〕 = 100 : 1 ~ 100 : 70 の範囲である。なお、ブロックイソシアネート化合物の有効イソシアネート基とは、ブロックイソシアネート化合物からブロック剤が解離した際に再生されるイソシアネート基を意味する。

[0181] 本発明の硬化性組成物は、自動車用、建物用、鋼製家具などの金属製品用、楽器などの木工製品用、建設機械などの機械車両用、サッシなどの建築資材用、事務機などの電機家電用などの塗料、人工皮革用やゴムロール用など

のコーティング材、インク、接着剤、粘着剤、電子部品用の封止材、自動車用や建物用などのシーリング材、3Dプリンター用などの成形材料等に使用することができる。

[0182] 次に、本発明の硬化性組成物の硬化方法について説明する。

硬化性組成物は、熱により硬化してもよく（熱硬化性組成物）、水または湿気により硬化してもよい（湿気硬化性組成物）。また、熱及び水または湿気により硬化してもよい。湿気により硬化する場合、硬化性組成物に水を適量加えることができる。

[0183] 本発明の1つの様態の硬化方法において、ブロックイソシアネート化合物と金属錯体化合物、必要に応じてさらにイソシアネート反応性基を有する化合物を含む硬化性組成物を加熱する。水または湿気による硬化を行わずに加熱によって硬化する場合は、硬化性組成物中にイソシアネート反応性基を有する化合物が含まれている。

[0184] 硬化性組成物の水または湿気による硬化は、たとえば、以下のようにして行うことができる。

(1) 硬化性組成物中に適量の水を添加し、添加した水との反応により硬化させる

(2) 硬化性組成物を大気中に適当な時間暴露し、大気中との湿気により硬化させる

また、水または湿気により硬化を行う場合、必要に応じてさらに加熱をしても良い。

[0185] 熱による硬化や、熱及び水または湿気による硬化において、加熱をする際の温度は、硬化性組成物中のブロックイソシアネート化合物および金属錯体化合物によっても異なるが、60～250℃程度、好ましくは80～200℃程度とすることができる。反応時間は、30秒～5時間程度、好ましくは1分～60分程度とすることができる。

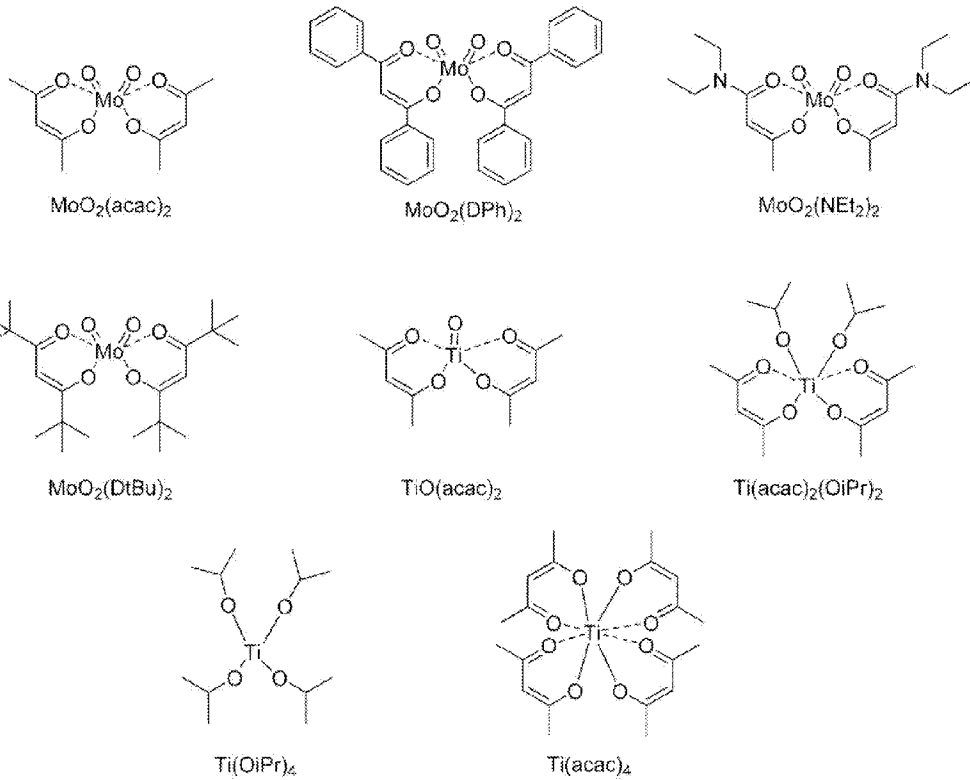
本発明の硬化物は、上記の本発明の硬化性組成物の硬化方法を経ることにより製造できる。

## 実施例

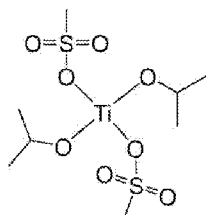
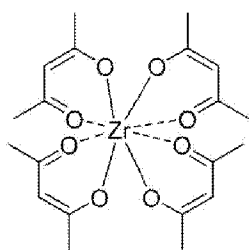
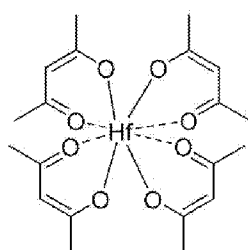
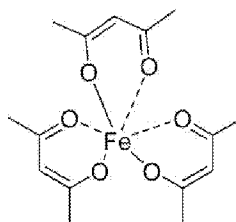
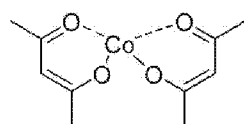
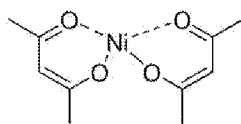
[0186] 本発明を製造例及び実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。

実施例中の略号は以下の通りである。

[0187] [化37]



[化38]

Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zr(acac)<sub>4</sub>Hf(acac)<sub>4</sub>Fe(acac)<sub>3</sub>Co(acac)<sub>2</sub>Ni(acac)<sub>2</sub>

[0188] また、実施例中の試薬は以下の製造元のものを使用した。

DABCO：純正化学株式会社

MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、DBTDL、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、Zr(acac)<sub>4</sub>、：東京化成工業株式会社製

Fe(acac)<sub>3</sub>、Ni(acac)<sub>2</sub>、Co(acac)<sub>2</sub>：シグマアルドリッチ社製

Hf(acac)<sub>4</sub>：富士フイルム和光純薬株式会社製

TiO(acac)<sub>2</sub>：東京化成工業株式会社製

Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>：東京化成工業株式会社製

Ti(acac)<sub>4</sub>、：東京化成工業株式会社製

[0189] さらに、赤外分光分析、硬化時間、および粘度は、以下の条件で測定した

。

## ・赤外分光分析

装置：日本分光株式会社製 FT-IR-6600

測定方法：全反射測定法（クリスタル：ダイヤモンド）

積算回数：16回

## ・硬化時間

装置：株式会社サイバー製 自動硬化時間測定装置ほか

攪拌棒：型番 5TC-72890

攪拌速度：自転 100 rpm、公転 25 rpm)

## ・粘度

装置：京都電子工業株式会社製 EMS 粘度計

型番：EMS-1000

アルミプローブ：φ4.7 mm

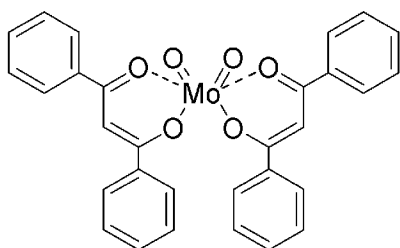
測定時間：30秒

回転数：1000 rpm

測定温度：25℃

[0190] 製造例 A-1  $\text{MoO}_2(\text{DPH})_2$  の合成

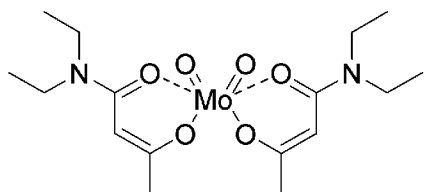
## [化39]



窒素置換した 1 L 4 つ口反応器に  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  4.8 g (23.5 mmol、富士フイルム和光純薬株式会社製)、 $\text{H}_2\text{O}$  135 g を仕込み、溶解させた。その後、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン（東京化成工業株式会社製、以下、DPHH という。）9.98 g を 0.2 M の  $\text{HCl}/\text{EtOH}$  溶液（純正化学株式会社製）135 g に溶かした溶液を、2 時間で全て滴下した。滴下後、1 時間攪拌し、黄色懸濁液を得た。懸濁液をろ過し、 $\text{MoO}_2(\text{DPH})_2$  の黄色固体を 10 g 得た。

[0191] 製造例A-2  $\text{MoO}_2(\text{NEt})_2$ の合成

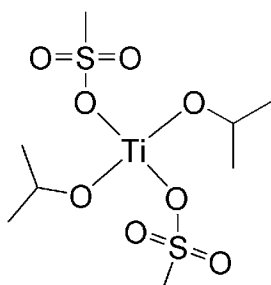
[化40]



13 mL 試験管に  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100 mg (0.5 mmol、富士フィルム和光純薬株式会社製)、N,N-ジエチルアセトアミド 435 mg (2.7 mmol、東京化成工業株式会社製) を加えて減圧下 70°C で 5 時間加熱し、黄色均一液を得た。得られた黄色均一液を冷却し、これをヘキサン (純正化学株式会社製) 2.00 g に加え、攪拌した後に、ヘキサン層を抜き出す操作を 3 回行い、黄色結晶を得た。得られた黄色結晶を真空乾燥し、 $\text{MoO}_2(\text{NEt})_2$  を 186 mg 得た。

[0192] 製造例A-3  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$ の合成

[化41]



13 mL 試験管に、チタンテトライソプロポキシド 1 g (3.51 mmol、東京化成工業株式会社製)、メタンスルホン酸 0.67 g (7.02 mmol、富士フィルム和光純薬株式会社製) を仕込み、2-プロパノール (純正化学株式会社製) 3 g を加え 70°C で 5 時間加熱した。加熱後の反応液を 25°C に冷却した後、60°C で減圧濃縮して上記式で表される  $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{MeSO}_3)_2$  を 0.98 g 得た。

## [0193] 製造例B-1 ビウレット型 HDI の 2HPy ブロック体の合成

窒素置換した 1 L 4 つ口反応器に、ビウレット型 HDI (デスモジュール

N3200A、NCO基含有率：22.8(%)、住化コベストロウレタン株式会社製) 360g (NCO基：1.93mol)、酢酸エチル(純正化学株式会社製、以下、EtOAcという。) 232.9gを仕込み50℃に昇温し、トリエチルアミン(純正化学株式会社製、以下、TEAという。) 1.94gを加えた。その後、2-ヒドロキシピリジン(東京化成工業株式会社製、以下、2HPyという。) 189g (1.99mol)を添加し、50℃で2時間攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認し、ビウレット型HD Iの2HPyブロック体のEtOAc溶液を781.64g得た。得られたビウレット型HD Iの2HPyブロック体の固形分は70.9%、有効NCO基含有率は10.57%であった。

[0194] 製造例B-2 ビウレット型HD Iの5M2HPyブロック体の合成

窒素置換した200mL 3つ口反応器に、ビウレット型HD I (デスモジュールN3200A、NCO基含有率：22.8(%)、住化コベストロウレタン株式会社製) 15g (NCO基：80.3mmol)、EtOAc 6.1gを仕込み50℃に昇温し、TEA 0.21gを加えた。その後、5-メチルー2-ヒドロキシピリジン(東京化成工業株式会社製、以下、5M2HPyという。) 9.43g (86.5mmol)を添加し、60℃で2時間攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認し、ビウレット型HD Iの5M2HPyブロック体のEtOAc溶液を29.0g得た。得られた溶液にEtOAc 4.93g加えた。得られたビウレット型HD Iの5M2HPyブロック体の固形分は70%、有効NCO基含有率は9.9%であった。

[0195] 製造例B-3 ビウレット型HD Iの5C2HPyブロック体の合成

窒素置換した200mL 3つ口反応器に、ビウレット型HD I (デスモジュールN3200A、NCO基含有率：22.8(%)、住化コベストロウレタン株式会社製) 15g (NCO基：80.3mmol)、EtOAc 6.5gを仕込み50℃に昇温し、TEA 0.21gを加えた。その後、5-

クロロ-2-ヒドロキシピリジン（東京化成工業株式会社製、以下、5C2HPyという。）10.8g（84.5mmol）を添加し、60℃で2時間攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認し、ビウレット型HDIの5C2HPyブロック体のEtOAc溶液を31.6g得た。得られた溶液にEtOAc4.71g加えた。得られたビウレット型HDIの5C2HPyブロック体の固形分は70%、有効NCO基含有率は9.3%であった。

[0196] 製造例B-4 ビウレット型HDIのImzブロック体の合成

窒素置換した200mL3つ口反応器に、ビウレット型HDI（デスモジュールN3200A、NCO基含有率：22.8%）、住化コベストロウレタン株式会社製）15g（NCO基：80.3mmol）、テトラヒドロフラン（純正化学株式会社製、以下、THFという。）5.3gを仕込み50℃に昇温し、EtOAc0.29gを加えた。その後、イミダゾール（東京化成工業株式会社製、以下、Imzという。）5.9g（84.5mmol）を添加し、60℃で2時間攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認し、ビウレット型HDIのImzブロック体のTHF溶液を25.7g得た。得られた溶液にTHFを3.6g加えた。得られたビウレット型HDIのImzブロック体の固形分は70%、有効NCO基含有率は11.5%であった。

[0197] 製造例B-5 ビウレット型HDIのMEKOブロック体の合成

窒素置換した200mL3つ口反応器に、ビウレット型HDI（デスモジュールN3200A、NCO基含有率：22.8%）15g（NCO基：0.80mol）、EtOAc5.5g、TEA0.27gを仕込み60℃に昇温した。その後、反応容器内へ2-ブタノンオキシム（東京化成工業株式会社製、以下、MEKOという。）7.2g（84mmol）を滴下し、60℃で1時間半攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認した。得られた反応溶液にEtOAc4.8gを加えてビウレット型HDIのMEKOブロック体のEtOAc

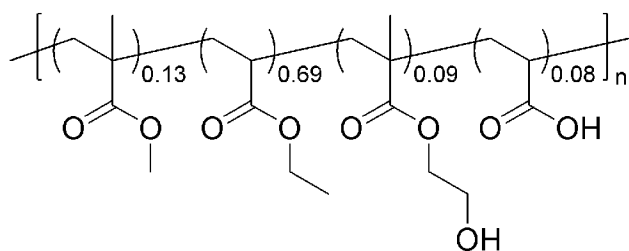
溶液を31g得た。得られたビウレット型HD IのMEK Oブロック体の固形分は70%、有効NCO基含有率は10.8%であった。

[0198] 製造例B-6 ビウレット型HD IのDMPブロック体の合成

窒素置換した200mL 3つ口反応器に、ビウレット型HD I（デスモジュールN3200A、NCO基含有率：22.8（%））60g（NCO基：326mmol）、4-メチル-2-ペンタノン（純正化学株式会社製、以下、MIBKという。）60gを仕込み65℃に昇温し、TEAO.64gを加えた。その後、3,5-ジメチルピラゾール（東京化成工業株式会社製、以下、DMPという。）31.9g（333mmol）を添加し、65℃で1時間攪拌し、赤外分光分析でイソシアネート基の $2270\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの消失を確認した。得られた反応溶液を減圧濃縮し、TEAと大部分のMIBKを除き、MIBK24gを加えてビウレット型HD IのDMPブロック体のMIBK溶液を121g得た。得られたビウレット型HD IのDMPブロック体の固形分は76%、有効NCO基含有率は11.3%であった。

[0199] 製造例C-1 アクリルポリオール合成

[化42]



200mLの4つ口フラスコにジプロピレングリコールメチルエーテル（東京化成工業株式会社製）17.5g、プロピレングリコールメチルエーテル（シグマアルドリッチ社製）11.8gを加え、30分間窒素ガスをバブリングし、105℃に昇温した。次いで、メタクリル酸メチル9.6g（96mmol、東京化成工業株式会社製）、アクリル酸エチル50.0g（499mmol、東京化成工業株式会社製）、メタクリル酸5.0g（58m

mol、富士フィルム和光純薬株式会社製)、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル8.5g(65mmol、東京化成工業株式会社製)の混合溶液とジプロピレングリコールメチルエーテル17.5g、ペルオキシ2-エチルヘキサン酸tert-ブチル0.7g(3mmol、日本油脂株式会社)の混合溶液をそれぞれ3時間かけて滴下し、105℃で30分間攪拌した。その後、ジプロピレングリコールメチルエーテル3.6g、ペルオキシ2-エチルヘキサン酸tert-ブチル0.2g(1mmol)を30分間かけて滴下し、さらに2時間攪拌し、EtOAc58.8gを加え、室温まで冷却することで、アクリルポリオールを合成した。得られたアクリルポリオールは固形分40%(理論値)、酸価44mgKOH/g(理論値)、水酸基価50mgKOH/g(理論値)として評価を実施した。

#### [0200] 実施例1

硬化性組成物の組成が有効NCO基(mol):水酸基(mol):触媒(mol)=1.00:0.20:0.05になるように、製造例B-1で得られたビウレット型HDIの2HPyブロック体、ポリエステルポリオール(P-510、株式会社クラレ製)、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ を加えた。さらにブロックイソシアネート化合物に対して溶媒量が1.0重量倍になるようにEtOAcを加えて30分間攪拌し、硬化性組成物を調製した。あらかじめ80℃に加熱しておいた自動硬化時間測定装置のホットプレート上に調製した硬化性組成物 約0.6mLを注ぎ、攪拌した。その際に、攪拌開始直後の攪拌トルク1%(0.04mN·m)未満の状態から攪拌トルクが20%(0.86mN·m)を超えるまでの時間を硬化時間とし、80℃における硬化時間の測定をした。結果を表1に示す。

#### [0201] 実施例2~16、比較例1~4

実施例1において、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ に代え、表1、表2に示す触媒とした以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を調製し、80℃における硬化時間を測定した。結果を表1、表2に示す。

#### [0202]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリオール	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
プロックイソシアネート化合物	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI	イソシアネート ビウレット型 HDI
ブロック剤	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
触媒	MoO <sub>2</sub> (aca) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (DP) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (NEt) <sub>2</sub>	DBTDL	DABCO	ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル	なし
硬化時間	4分	4.2分	10.3分	5.6.5分	1時間では硬化しなかった	1時間では硬化しなかった	1時間では硬化しなかった

DBTDL : ジブチル錫ジラウレート

DABCO : 1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン

aca : アセチルアセトナト

NEt : 1-ジエチルアミノ-3-メチル-1, 3-ジケトナト

DPh : 1, 3-ジフェニル-1, 3-ジケトナト

[0203]

[表2]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ポリオール	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
プロックイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物
ブロック剤	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
触媒	Ti(acac) <sub>2</sub> (DiPr) <sub>2</sub>	Ti(acac) <sub>2</sub> <sup>*</sup>	TiO(acac) <sub>2</sub>	Zr(acac) <sub>4</sub>	Hf(acac) <sub>4</sub> <sup>†</sup>	Fe(acac) <sub>3</sub> <sup>‡</sup>	Co(acac) <sub>3</sub> <sup>‡</sup>
硬化時間	4分	6分	5分	8分	4分	20分	21分

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
ポリオール	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
プロックイソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物
ブロック剤	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
触媒	Ni(acac) <sub>2</sub> <sup>‡</sup>	Ti(OiPr) <sub>2</sub> (MeSO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>‡</sup>	TC-245	TC-750	TC-810	TC-400
硬化時間	12分	19分	28分	12分	18分	1分

TC-245 チタンオクチレングリコレート（松本ファインケミカル株式会社製）

TC-750 チタンエチルアセトアセテート（松本ファインケミカル株式会社製）

TC-810 ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物（松本ファインケミカル株式会社製）

TC-400 チタンエタノールアミネート（松本ファインケミカル株式会社製）

[0204] 実施例17～19、比較例5～6

実施例1において、ブロックイソシアネート化合物を表3に示すものに変えた以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を調製し、80℃における硬化時間を測定した。結果を表3に示す。なお、各ブロックイソシアネート化合物は、製造例B-2~4に記載の方法で合成した。

[0205] [表3]

	実施例17	実施例18	実施例19	比較例5	比較例6
ポリオール	P-510	P-510	P-510	P-510	P-510
ブロックイソシアネート化合物	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI
ブロック剤	5M2HP y	5C2HP y	Imz	MEKO	DMP
触媒	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (cac) <sub>2</sub>
硬化時間	7分	3分	14分	1時間では硬化しなかった	1時間では硬化しなかった

5M2HP y : 5-メチル-2-ヒドロキシピリジン

5C2HP y : 5-クロロ-2-ヒドロキシピリジン

Imz : イミダゾール

MEKO : メチルエチルケトオキシム

DMP : ジメチルピラゾール

[0206] 実施例20~25

製造例B-1で得られたビウレット型HDIの2HPyブロック体、ポリエステルポリオール(P-510、株式会社クラレ製)、および触媒を、表4に示す混合比となるように混合した。さらにブロックポリイソシアネート化合物に対して溶媒量が1.0重量倍になるように酢酸エチルを加えて30分間攪拌し、硬化性組成物を調製した。窒素雰囲気下、調製した硬化性組成物およびアルミプローブをEMS粘度計測定用試験管に入れ、試験管にキャップをした。試験管内の硬化性組成物の粘度をEMS粘度計で測定し、粘度測定後、試験管を窒素ボックス内で室温にて静置する操作を繰り返し、粘度上昇率が300%を超えた日数を測定した。

[0207] 比較例 7

実施例 20 において、製造例 B-1 で得られたビウレット型 HDI の 2HPy ブロック体に代えてビウレット型 HDI を用いた以外は実施例 20 と同様にして粘度上昇率が 300% を超えた日数を測定した。

[0208] [表4]

	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	比較例 7
ポリオール	P-5 10	なし	P-5 10	P-5 10	P-5 10	なし	P-5 10
ブロックイソシアネート化合物	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI 2HPy	ビウレット型 HDI なし
混合比 = (有効 NCO 基 (mol) : 水酸基 (mol) : 触媒 (mol))	1.0 : 0.2 : 0.05	1.0 : 0.2 : 0.05	1.0 : 0.7 : 0.05	1.0 : 0.5 : 0.05	1.0 : 0.2 : 0.05	1.0 : 0.2 : 0.05	1.0 : 0.2 : 0.05
触媒	MoO <sub>2</sub> (aca) <sub>2</sub>	MoO (aca) <sub>2</sub>	Ti (aca) <sub>2</sub> (Oipr) <sub>2</sub>	Ti (aca) <sub>2</sub> (Oipr) <sub>2</sub>	Ti (aca) <sub>2</sub> (Oipr) <sub>2</sub>	Ti (aca) <sub>2</sub> (Oipr) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (aca) <sub>2</sub>
粘度上昇率が 300% を超えた日数	B	A	B	B	B	A	C

粘度上昇率が 300% を超えた日数 A : 7 日超、B : 7 日以内、C : 即座に硬化

[0209] 実施例 26

硬化性組成物の組成が有効 NCO 基 (mol) : 水酸基 (mol) : 触媒 (mol) = 1.00 : 0.20 : 0.05 になるように、製造例 B-1 で得られたビウレット型 HDI の 2HPy ブロック体、ポリエステルポリオール (P-510、株式会社クラレ製)、Ti (aca)<sub>2</sub> (Oipr)<sub>2</sub> を混合した。さらにブロックイソシアネート化合物に対して溶媒量が 1.0 重量倍になるように EtOAc を加えて 30 分間攪拌し、硬化性組成物を調製した。

あらかじめ80℃に加熱しておいた自動硬化時間測定装置のホットプレート上に調製した硬化性組成物 約0.6 mLを注ぎ、攪拌した。その際に、攪拌開始直後の攪拌トルク1% (0.04 mN・m) 未満の状態から攪拌トルクが20% (0.86 mN・m) を超えるまでの時間を硬化時間とし、80℃における硬化時間の測定をした。結果を表5に示す。

[0210] 実施例27

実施例26において、ポリオール化合物を製造例C-1で得られたアクリルポリオールに変えた以外は実施例26同様にして硬化性組成物を調製し、80℃における硬化時間を測定した。結果を表5に示す。

[0211] 実施例28

実施例26において、ポリエステルポリオールを使用せず、Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>に代えて、触媒としてMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>を用いた以外は実施例26と同様にして硬化性組成物を調製し、80℃における硬化時間を測定した。結果を表5に示す。

[0212] 実施例29

実施例26において、ポリエステルポリオールを使用しない以外は実施例26と同様にして硬化性組成物を調製し、80℃における硬化時間を測定した。結果を表5に示す。

[0213] [表5]

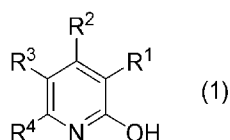
		実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
ポリオール		P-510	アクリルポリオール	なし	なし
ブロックポリイソシアネート	イソシアネート化合物	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI	ビウレット型 HDI
ブロック剤		2HPy	2HPy	2HPy	2HPy
触媒		Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>	Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	Ti(acac) <sub>2</sub> (OiPr) <sub>2</sub>
硬化時間		4分	11.9分	11.8分	11.4分

## 請求の範囲

[請求項1] 第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物、及び、イソシアネート化合物のイソシアネート基が下記式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなるブロックイソシアネート化合物を含む硬化性組成物。式(1)

:

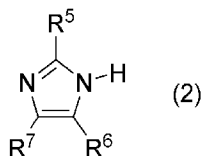
[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子もしくはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び/又は $R^2$ と $R^3$ 及び/又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2) :

[化2]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭

素数 1 ~ 20 炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は  $-X^2 R^c$  ( $R^d$ )<sub>a2</sub> 基 ( $X^2$  は酸素原子又は窒素原子である。a2 は 0 又は 1 であり、 $X^2$  が酸素原子の場合 a2 は 0、 $X^2$  が窒素原子の場合 a2 は 1 である。 $R^c$  及び  $R^d$  は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含んでも良い炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を示す。) を示す。また、 $R^6$  と  $R^7$  はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。)

[請求項2] 第 4 ~ 13 族の金属が第 4 族又は第 6 族の金属である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

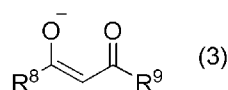
[請求項3] 第 4 ~ 13 族の金属が第 4 族のチタン又は第 6 族のモリブデンである、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも 1 つの配位子を有する金属錯体化合物である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記金属錯体化合物が、下記式 (3) で表される  $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式 (4) で表されるアルコキシド配位子、下記式 (5) で表されるカルボキシラート配位子、下記式 (6) で表されるスルホネート配位子、下記式 (7) で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも 1 種の配位子を有する金属錯体化合物である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

式 (3) :

[化3]



(式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲ

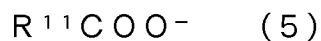
ン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-X^3R^e(R^f)_{a3}$ 基( $X^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $X^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $X^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $R^e$ 及び $R^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4) :



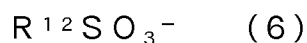
( $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-O^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5) :



( $R^{11}$ は、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

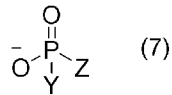
式(6) :



( $R^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化4]



(式中、Yはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1〜20の炭化水素基または水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

[請求項6] さらにイソシアネート反応性基を有する化合物を含有する請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項7] イソシアネート反応性基を有する化合物がポリオールである請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記ブロックイソシアネート化合物のブロックされたイソシアネート基とイソシアネート反応性基を有する化合物のイソシアネート反応性基の比が100:1〜100:70である請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記イソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート、或いは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート及び芳香脂肪族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種から形成された変性イソシアネートである請求項1に記載の硬化性組成物。

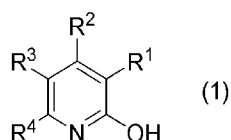
[請求項10] 大気下、又は水存在下、請求項1〜9のいずれかに記載の硬化性組成物を加熱して得られる硬化物。

[請求項11] 第4〜13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金

属錯体化合物を含む、ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式（１）又は式（２）で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒

式（１）：

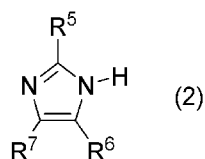
[化5]



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも１種を含んでもよい炭素数１～２０の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基（ $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は０又は１であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は０、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は１である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも１種を含んでもよい炭素数１～２０の炭化水素基を示す。）を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも１種である。）

式（２）：

[化6]



（式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハ

ロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c$  ( $R^d$ )<sub>a2</sub>基 ( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。a2は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合a2は0、 $X^2$ が窒素原子の場合a2は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[請求項12] 第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、請求項11に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

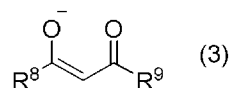
[請求項13] 第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、請求項11に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[請求項14] 前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、請求項11に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[請求項15] 前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、請求項11～14のいずれか1項に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

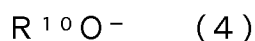
式(3)：

[化7]



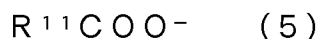
(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-\text{X}^3\text{R}^e(\text{R}^f)_{a3}$ 基( $\text{X}^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $\text{X}^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $\text{X}^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $\text{R}^e$ 及び $\text{R}^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4)：



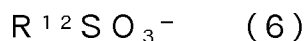
( $\text{R}^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-\text{O}^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5)：



( $\text{R}^{11}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(6)：

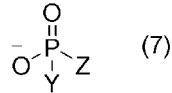


( $\text{R}^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少な

くとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化8]

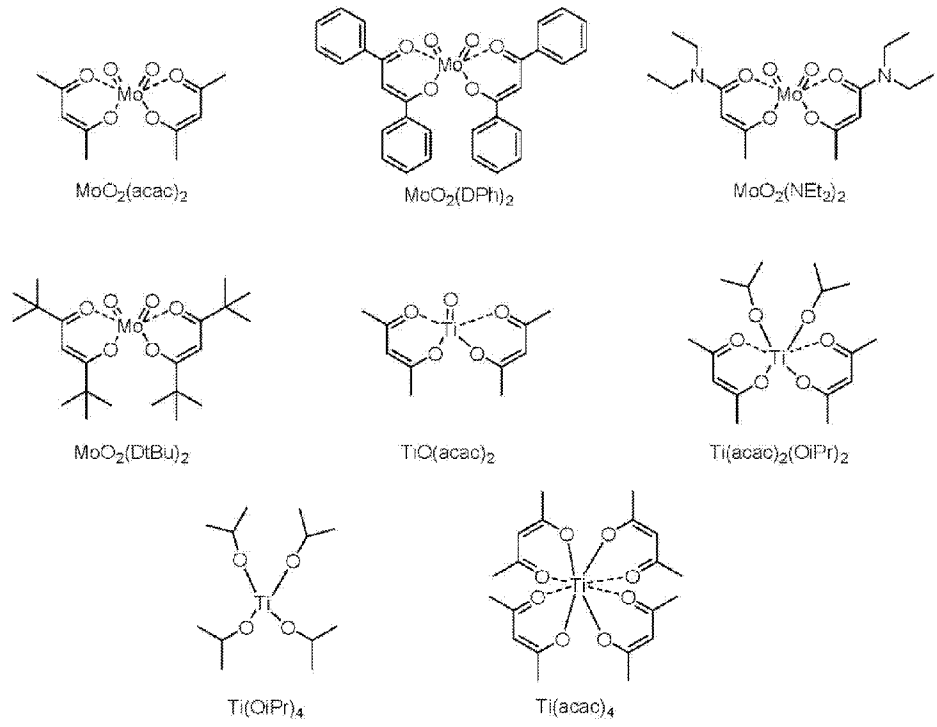


(式中、Yはオキシアニオン基(-O-基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(-O-基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

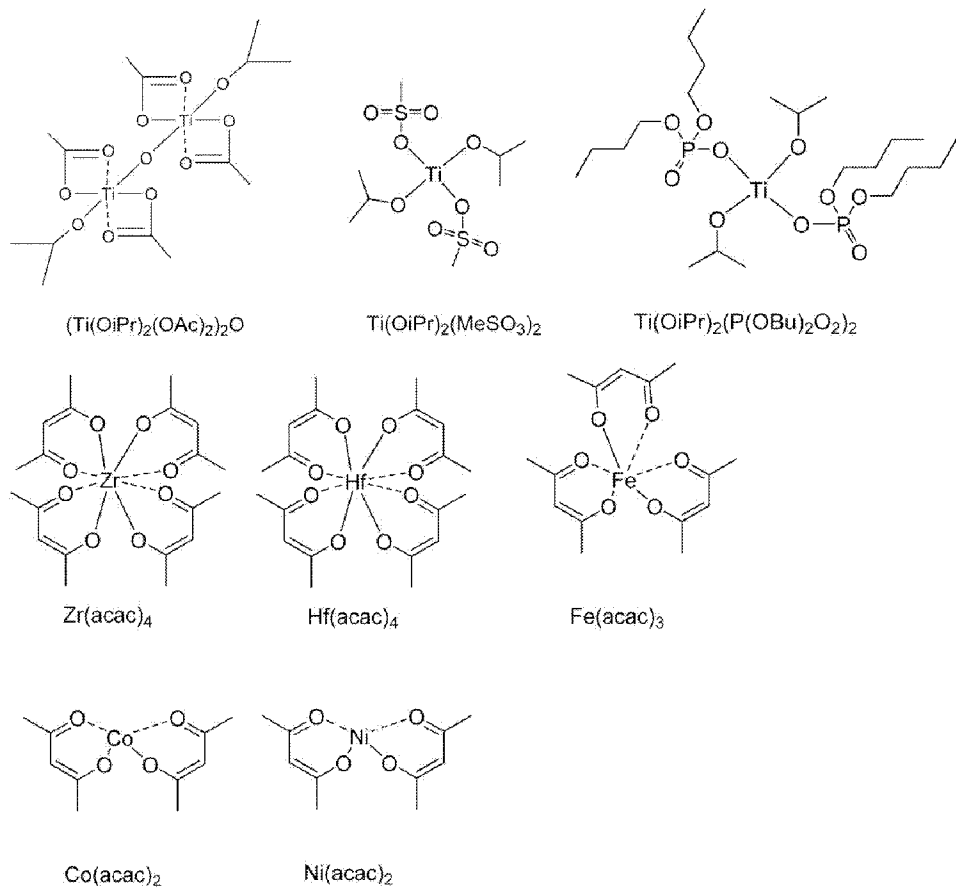
[請求項16]

金属錯体化合物がMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>、TiO(acac)<sub>2</sub>、Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>4</sub>、Ti(acac)<sub>4</sub>、(Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Zr(acac)<sub>4</sub>、Hf(acac)<sub>4</sub>、Fe(acac)<sub>3</sub>、Co(acac)<sub>2</sub>、Ni(acac)<sub>2</sub>、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、請求項11に記載のブロックイソシアネート化合物硬化用触媒。

[化9]



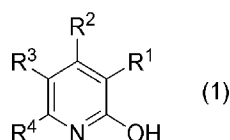
[化10]



[請求項17] ブロックイソシアネート化合物硬化用触媒を製造するための、第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物の使用であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、使用。

式(1)：

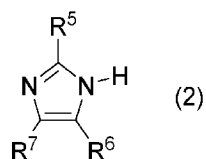
[化11]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2)：

[化12]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハ

ロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c$  ( $R^d$ )<sub>a2</sub>基 ( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。a2は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合a2は0、 $X^2$ が窒素原子の場合a2は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[請求項18] 第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、請求項17に記載の使用。

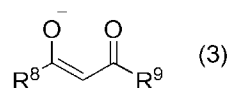
[請求項19] 第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、請求項17に記載の使用。

[請求項20] 前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、請求項17に記載の使用。

[請求項21] 前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物である、請求項17に記載の使用。

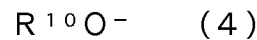
式(3) :

[化13]



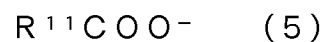
(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基、又は $-X^3R^e(R^f)_{a3}$ 基( $X^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $X^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $X^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $R^e$ 及び $R^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(4)：



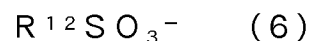
( $R^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-O^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式(5)：



( $R^{11}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

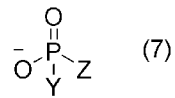
式(6)：



( $R^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式 (7) :

[化14]

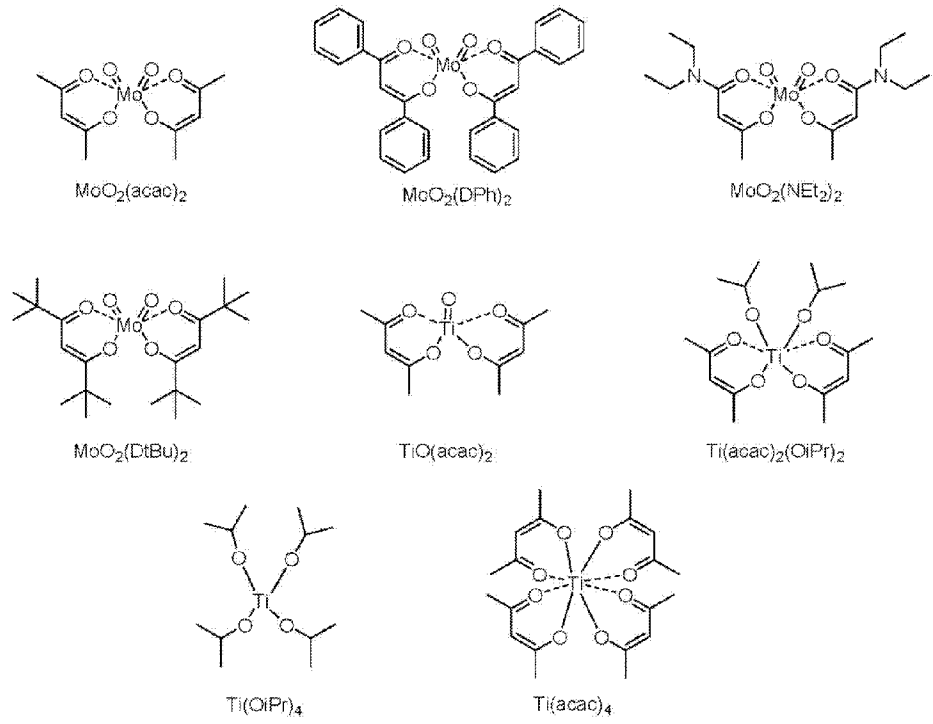


(式中、Yはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>13</sup>、Zはオキシアニオン基(−O−基)又はOR<sup>14</sup>である。R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は、同一又は異なって、炭素数1〜20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

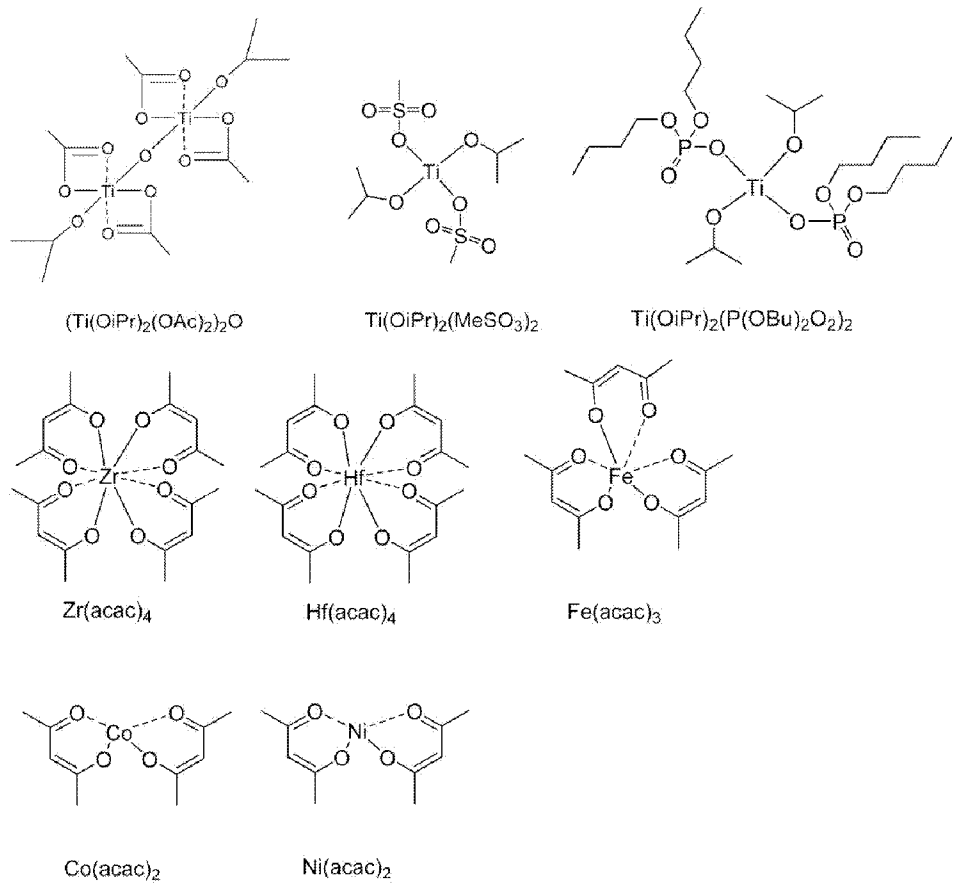
[請求項22]

金属錯体化合物がMoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DPh)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>(DtBu)<sub>2</sub>、TiO(acac)<sub>2</sub>、Ti(acac)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>4</sub>、Ti(acac)<sub>4</sub>、(Ti(OiPr)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(MeSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(P(OBu)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Zr(acac)<sub>4</sub>、Hf(acac)<sub>4</sub>、Fe(acac)<sub>3</sub>、Co(acac)<sub>2</sub>、Ni(acac)<sub>2</sub>、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、請求項17に記載の使用。

[化15]



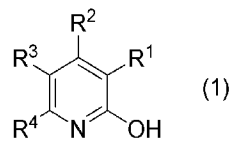
[化16]



[請求項23] 第4～13族の少なくとも1種の金属を含む1種又は2種以上の金属錯体化合物を含むブロックイソシアネート化合物硬化用触媒存在下、ブロックイソシアネート化合物を加熱する、ブロックイソシアネート化合物の硬化方法であって、前記ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物のイソシアネート基が式(1)又は式(2)で表される含窒素化合物によりブロックされてなる化合物である、方法。

式(1)：

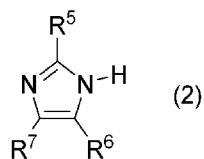
[化17]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $X^1R^a(R^b)_{a_1}$ 基( $X^1$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_1$ は0又は1であり、 $X^1$ が酸素原子の場合 $a_1$ は0、 $X^1$ が窒素原子の場合 $a_1$ は1である。 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ 及び／又は $R^2$ と $R^3$ 及び／又は $R^3$ と $R^4$ はそれらが結合している炭素原子と一緒になって環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(2)：

[化18]



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、又は $-X^2R^c$  ( $R^d$ )<sub>a2</sub>基 ( $X^2$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a_2$ は0又は1であり、 $X^2$ が酸素原子の場合 $a_2$ は0、 $X^2$ が窒素原子の場合 $a_2$ は1である。 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭素数1～20の炭化水素基を示す。)を示す。また、 $R^6$ と $R^7$ はそれらが結合している炭素原子と一緒に環構造を形成してもよい。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[請求項24] 第4～13族の金属が第4族又は第6族の金属である、請求項23に記載の方法。

[請求項25] 第4～13族の金属が第4族のチタン又は第6族のモリブデンである、請求項23に記載の方法。

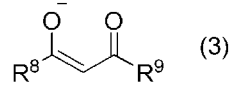
[請求項26] 前記金属錯体化合物が、 $\beta$ -ジケトナト配位子、アルコキシド配位子、カルボキシラート配位子、スルホネート配位子及びホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1つの配位子を有する金属錯体化合物である、請求項23に記載の方法。

[請求項27] 前記金属錯体化合物が、下記式(3)で表される $\beta$ -ジケトナト配位子、下記式(4)で表されるアルコキシド配位子、下記式(5)で表されるカルボキシラート配位子、下記式(6)で表されるスルホネート配位子、下記式(7)で表されるホスフェート配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子を有する金属錯体化合物であ

る、請求項 2 3 に記載の方法。

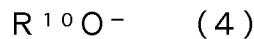
式 (3) :

[化19]



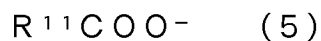
(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基、又は $-\text{X}^3\text{R}^e(\text{R}^f)_{a3}$ 基( $\text{X}^3$ は酸素原子又は窒素原子である。 $a3$ は0又は1であり、 $\text{X}^3$ が酸素原子の場合 $a3$ は0、 $\text{X}^3$ が窒素原子の場合 $a3$ は1である。 $\text{R}^e$ 及び $\text{R}^f$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基)を示す。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式 (4) :



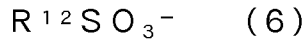
( $\text{R}^{10}$ はヘテロ原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びオキシアニオン基( $-\text{O}^-$ 基)からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

式 (5) :



( $\text{R}^{11}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1~20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

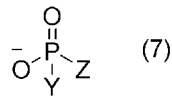
式 (6) :



( $R^{12}$ はヘテロ原子及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも1種を有していても良い炭素数1～20の炭化水素基である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

式(7) :

[化20]

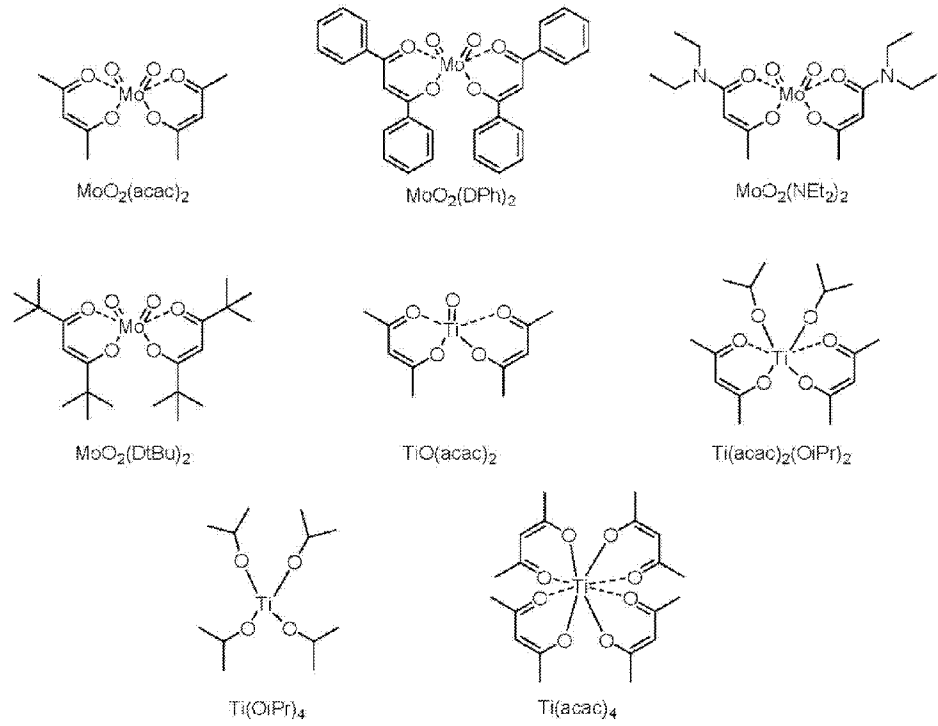


(式中、Yはオキシアニオン基(−O−基)又は $OR^{13}$ 、Zはオキシアニオン基(−O−基)又は $OR^{14}$ である。 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子である。ヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、2つの炭素原子に結合する。)

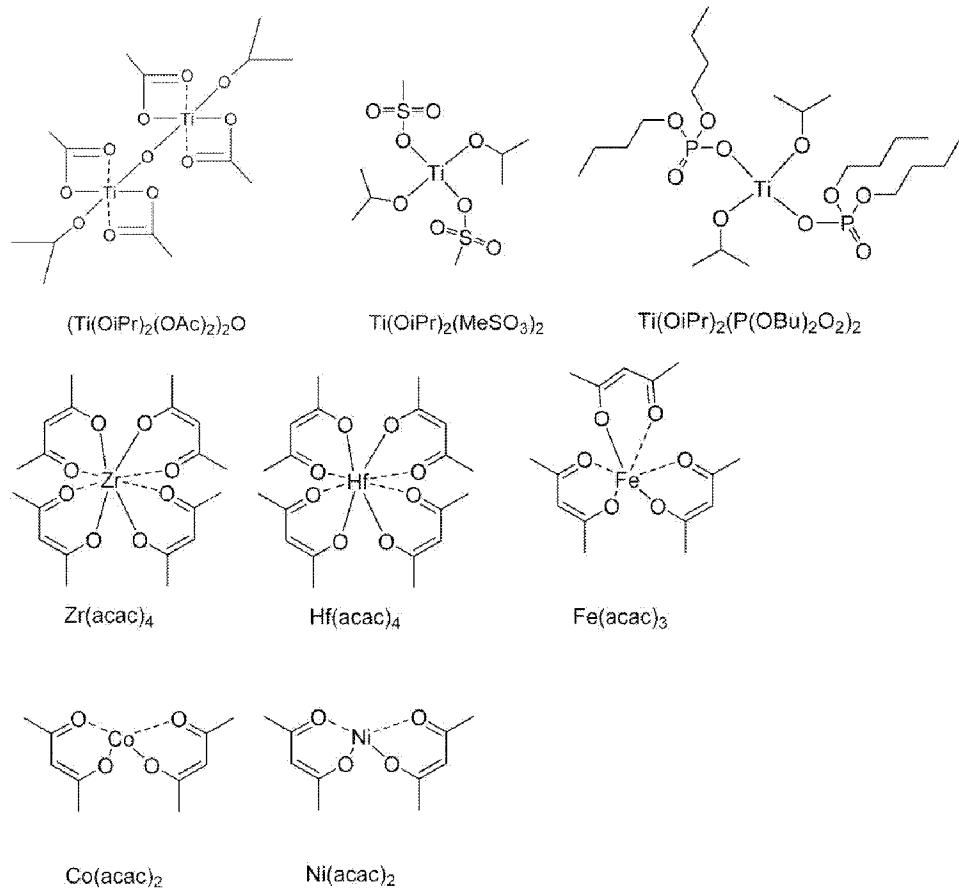
[請求項28]

金属錯体化合物が $MoO_2(acac)_2$ 、 $MoO_2(DPh)_2$ 、 $MoO_2(NEt_2)_2$ 、 $MoO_2(DtBu)_2$ 、 $TiO(acac)_2$ 、 $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ 、 $Ti(OiPr)_4$ 、 $Ti(acac)_4$ 、 $(Ti(OiPr)_2(OAc)_2)_2O$ 、 $Ti(OiPr)_2(MeSO_3)_2$ 、 $Ti(OiPr)_2(P(OBu)_2O_2)_2$ 、 $Zr(acac)_4$ 、 $Hf(acac)_4$ 、 $Fe(acac)_3$ 、 $Co(acac)_2$ 、 $Ni(acac)_2$ 、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸チタン化合物、チタンエタノールアミネートである、請求項23に記載の方法。

[化21]



[化22]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043873

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 18/80</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/22</i> (2006.01)i FI: C08G18/80 061; C08G18/80 064; C08G18/80 080; C08G18/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/80; C08G18/22		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-17116 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD) 25 January 1991 (1991-01-25) claims, examples 1, 5	1-28
Y	JP 2014-91768 A (MITSUI CHEMICALS INC) 19 May 2014 (2014-05-19) claims 1-7, paragraph [0146], examples 19-34	1-28
Y	JP 57-174337 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 27 October 1982 (1982-10-27) claims, examples 12-13	1-28
Y	JP 58-101162 A (TOUTOKU TORIYOU KK) 16 June 1983 (1983-06-16) claims, p. 2, lower right column, line 14 to p. 3, upper left column, line 1, p. 5, upper left column, lines 6-9, examples 2-3, 5-6, 8-9	1-28
Y	JP 2021-178937 A (ASAHI KASEI CORP) 18 November 2021 (2021-11-18) claims 1, 3, paragraphs [0008], [0072], [0087], [0104], [0122]	1-28
Y	JP 2011-157414 A (TOSOH CORP) 18 August 2011 (2011-08-18) claims 1, 5, 7, paragraphs [0008], [0056]	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>05 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/043873**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-519278 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 24 August 2006 (2006-08-24) claims 1-15, paragraphs [0020], [0054], [0073], examples 1, 5	1-28

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/043873</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 3-17116	A	25 January 1991	(Family: none)
JP 2014-91768	A	19 May 2014	(Family: none)
JP 57-174337	A	27 October 1982	(Family: none)
JP 58-101162	A	16 June 1983	(Family: none)
JP 2021-178937	A	18 November 2021	(Family: none)
JP 2011-157414	A	18 August 2011	(Family: none)
JP 2006-519278	A	24 August 2006	US 2004/0171785 A1 claims 1-28, paragraphs [0024], [0069], [0088], examples 1, 5
		EP 1599523	A1
		KR 10-2005-0102147	A
		CN 1753922	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 18/80(2006.01)i; C08G 18/22(2006.01)i FI: C08G18/80 061; C08G18/80 064; C08G18/80 080; C08G18/22		
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）） C08G18/80; C08G18/22 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 3-17116 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 25.01.1991 (1991 - 01 - 25) 特許請求の範囲, 実施例1,5	1-28
Y	JP 2014-91768 A (三井化学株式会社) 19.05.2014 (2014 - 05 - 19) [請求項1]-[請求項7], 段落[0146], 実施例19-34	1-28
Y	JP 57-174337 A (三菱油化株式会社) 27.10.1982 (1982 - 10 - 27) 特許請求の範囲, 実施例12-13	1-28
Y	JP 58-101162 A (東特塗料株式会社) 16.06.1983 (1983 - 06 - 16) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第14行-第3頁左上欄第1行, 第5頁左上欄第6-9行, 実施例2-3, 5-6, 8-9	1-28
Y	JP 2021-178937 A (旭化成株式会社) 18.11.2021 (2021 - 11 - 18) [請求項1], [請求項3], 段落[0008], [0072], [0087], [0104], [0122]	1-28
Y	JP 2011-157414 A (東ソー株式会社) 18.08.2011 (2011 - 08 - 18) [請求項1], [請求項5], [請求項7], 段落[0008], [0056]	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	05.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  小森 勇 4J 4770  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-519278 A (パリエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 24.08.2006 (2006 - 08 - 24) [請求項1]-[請求項15], 段落[0020], [0054], [0073], 実施例1, 5	1-28

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043873

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 3-17116 A	25.01.1991	(ファミリーなし)	
JP 2014-91768 A	19.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 57-174337 A	27.10.1982	(ファミリーなし)	
JP 58-101162 A	16.06.1983	(ファミリーなし)	
JP 2021-178937 A	18.11.2021	(ファミリーなし)	
JP 2011-157414 A	18.08.2011	(ファミリーなし)	
JP 2006-519278 A	24.08.2006	US 2004/0171785 A1 請求項1-28,段落[0024], [0069],[0088],実施例1,5 EP 1599523 A1 KR 10-2005-0102147 A CN 1753922 A	