



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106905509 B

(45) 授权公告日 2021.01.19

(21) 申请号 201610959195.1
(22) 申请日 2016.10.27
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106905509 A
(43) 申请公布日 2017.06.30
(30) 优先权数据
 2015-211173 2015.10.27 JP
(73) 专利权人 旭化成株式会社
 地址 日本东京都
(72) 发明人 山内理计 洪昌峰
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11277
 代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
 C08G 18/78 (2006.01)
 C08G 18/79 (2006.01)
 C08G 18/73 (2006.01)
 C08G 18/32 (2006.01)
 C08G 18/28 (2006.01)
 C09D 175/04 (2006.01)
 C09D 5/08 (2006.01)
 B05D 7/24 (2006.01)
(56) 对比文件
 JP 2006016430 A,2006.01.19
 EP 1027938 A1,2000.08.16
 JP 2009012660 A,2009.01.22
 JP 2005048179 A,2005.02.24
 审查员 肖常磊

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

多异氰酸酯组合物、涂料组合物以及涂装方法

(57) 摘要

一种多异氰酸酯组合物、涂料组合物以及涂装方法。[课题]目的在于提供与活性氢化合物的反应带来的固化性优异并且基底质地的隐藏性优异的多异氰酸酯组合物。[解决方法]一种多异氰酸酯组合物,其至少由脂肪族二异氰酸酯、二元醇、以及一元醇得到,异氰酸酯基平均数为3.8以上且10.0以下。

1. 一种多异氰酸酯组合物,其至少由脂肪族二异氰酸酯、二元醇、以及一元醇得到,异氰酸酯基平均数为3.8以上且10.0以下,所述二元醇选自自由直链状脂肪族二元醇、支链状脂肪族二元醇组成的组,且所述二元醇的碳数为2以上且8以下,其中,来自使用的所述二元醇的脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比为0.60以上且1.00以下,

所述多异氰酸酯组合物还满足以下条件:

1) 相对于异氰酸酯基和脲基甲酸酯基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比为0.20以上且0.90以下,

2) 相对于所述脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比为0.60以上且1.00以下,

3) 25℃下的粘度为8000mPa·s以上且50000mPa·s以下,

4) 异氰酸酯基含量为14.0质量%以上且21.0质量%以下,

5) 数均分子量Mn为700以上且1200以下,

6) 异氰酸酯环状三聚体的浓度为10.0质量%以上且30.0质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的多异氰酸酯组合物,其中,异氰酸酯基平均数为4.0以上且10.0以下。

3. 根据权利要求1或2所述的多异氰酸酯组合物,其中,所述一元醇的碳数为4以上且10以下。

4. 一种涂料组合物,其包含权利要求1~3中任一项所述的多异氰酸酯组合物和多元醇。

5. 根据权利要求4所述的涂料组合物,其用于透明涂层。

6. 根据权利要求4所述的涂料组合物,其用于汽车修补涂料或塑料涂料。

7. 一种涂装方法,其具有将权利要求4~6中任一项所述的涂料组合物涂装在包含颜料的底涂层上的工序。

多异氰酸酯组合物、涂料组合物以及涂装方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多异氰酸酯组合物、涂料组合物、以及涂装方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯树脂涂料作为具有优异的耐磨耗性、耐化学药品性、以及耐污染性的涂料而为人所知,尤其使用由己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯衍生的无黄变多异氰酸酯的聚氨酯树脂涂料具有更优异的耐候性。因此,这样的多异氰酸酯以常温或热固化的2液氨基甲酸酯涂料的形态用于建筑、重防、汽车、工业用及其修补等多方面。另外,对于各个使用,为了缩短工序等,希望提高多异氰酸酯的固化性。

[0003] 作为提高固化性的方法,例如有在组合物中添加有机锡化合物的方法,该方法具有根据涂料的组成的不同存在固化性的提高效果不同的情况、对用于涂装工序等中挥发的有机溶剂的处理装置的燃烧催化剂产生不良影响等课题。

[0004] 另一方面,为了解决上述课题,正在开发高官能度多异氰酸酯。例如,专利文献1提出了,通过至少1种脂肪族或脂环族二异氰酸酯的与多官能醇的反应后的异氰脲酸酯化或者通过这样的醇存在下的异氰脲酸酯化,得到高官能度多异氰酸酯。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1日本特开平6-293878号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,如专利文献1中记载的多异氰酸酯在与作为主剂的多元醇等分子内具有2个以上与异氰酸酯基具有反应性的活性氢的化合物(以下,也称为“活性氢化合物”)的相容性以及基底质地的隐藏性方面尚有改善的余地。

[0010] 于是,本发明的目的在于,提供与活性氢化合物的反应带来的固化性(以下,也简称为“固化性”)优异并且基底质地的隐藏性(以下,也简称为“基底隐藏性”)优异的多异氰酸酯组合物。此处,“基底质地的隐藏性”表示使涂布包含多异氰酸酯的固化性组合物时成为基底的部分的凹凸变得平滑的性质。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述现有技术的课题,进行了深入研究,结果发现至少由脂肪族二异氰酸酯、二元醇、以及一元醇得到的、以特定比率具有规定的官能团的多异氰酸酯组合物的固化性和基底隐藏性优异,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明具有以下的构成。

[0014] [1]一种多异氰酸酯组合物,其至少由脂肪族二异氰酸酯、二元醇、以及一元醇得到,异氰酸酯基平均数为3.8以上且10.0以下。

[0015] [2]根据[1]所述的多异氰酸酯组合物,其中,相对于异氰脲酸酯基和脲基甲酸酯

基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比为0.20以上且0.90以下。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的多异氰酸酯组合物,其中,相对于前述脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比为0.60以上且1.00以下。

[0017] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中,异氰酸酯基平均数为4.0以上且10.0以下。

[0018] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中,25℃下的粘度为8000mPa·s以上且50000mPa·s以下。

[0019] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中,异氰酸酯基含量为14.0质量%以上且21.0质量%以下。

[0020] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中,前述一元醇的碳数为4以上且10以下。

[0021] [8]一种涂料组合物,其包含[1]~[7]中任一项所述的多异氰酸酯组合物和多元醇。

[0022] [9]根据[8]所述的涂料组合物,其用于透明涂层。

[0023] [10]根据[8]所述的涂料组合物,其用于汽车修补涂料或塑料涂料。

[0024] [11]一种涂装方法,其具有将[8]~[10]中任一项所述的涂料组合物涂装在包含颜料的底涂层上的工序。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的多异氰酸酯组合物的固化性优异并且基底隐藏性优异。

具体实施方式

[0027] 下面,对用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)详细地说明。下面的本实施方式是用于说明本发明的例示,并非将本发明限定于下面的内容。本发明在其主旨的范围内可适宜地变形而实施。

[0028] [多异氰酸酯组合物]

[0029] 本实施方式的多异氰酸酯组合物至少由脂肪族二异氰酸酯、二元醇、以及一元醇得到,异氰酸酯基平均数为3.8以上且10.0以下。本实施方式的多异氰酸酯组合物的固化性以及活性氢化合物的相容性(以下,也简称为“相容性”)均优异,还显示出优异的基底隐藏性。

[0030] 对于多异氰酸酯组合物,相对于异氰脲酸酯基和脲基甲酸酯基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比(以下,称为“脲基甲酸酯基/(异氰脲酸酯基+脲基甲酸酯基)的摩尔比”)为0.20以上且0.90以下,并且,相对于上述脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基的总和的该脲基甲酸酯基的摩尔比(以下,称为“脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比”)为0.60以上且1.00以下。

[0031] 对于多异氰酸酯组合物,脲基甲酸酯基/(异氰脲酸酯基+脲基甲酸酯基)的摩尔比为0.20以上且0.90以下。该摩尔比的下限值优选为0.25,更优选为0.30。另一方面,该摩尔比的上限值优选为0.80,更优选为0.70。脲基甲酸酯基/(异氰脲酸酯基+脲基甲酸酯基)的摩尔比为0.20以上,从而相容性优异。脲基甲酸酯基/(异氰脲酸酯基+脲基甲酸酯基)的摩尔比为0.90以下,从而容易提高硬度,最终固化性优异。

[0032] 脲基甲酸酯基和异氰脲酸酯基的摩尔比可以通过测定¹H-NMR来求出。具体而言,在使用HDI(1,6-己二异氰酸酯)作为脂肪族二异氰酸酯的情况下,通过测定3.85ppm附近的与异氰脲酸酯基相邻的来自HDI的亚甲基的氢原子的信号的面积(2H)与8.50ppm附近的与脲基甲酸酯键的氮键合的氢原子的信号的面积(1H)之比,能够求出异氰脲酸酯基与脲基甲酸酯基的摩尔比。具体而言,可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0033] 对于多异氰酸酯组合物,脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比为0.60以上且1.00以下。该摩尔比的下限值优选为0.70,更优选为0.75,进一步优选为0.80。此处,脲基甲酸酯基可由二异氰酸酯的异氰酸酯基和氨基甲酸酯基形成。另一方面,二异氰酸酯基和二元醇的羟基形成氨基甲酸酯基。即,脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比是表示二元醇的羟基被转换为脲基甲酸酯基的比率的指标。来自二元醇的羟基完全被脲基甲酸酯化时的摩尔比为1.00,因此摩尔比的上限值为1.00。脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比为0.60以上,从而多异氰酸酯组合物显示出优异的相容性和固化性。

[0034] 需要说明的是,脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基的摩尔比可通过¹H-NMR来求出。具体而言,在使用HDI(己二异氰酸酯)作为脂肪族二异氰酸酯的情况下,通过测定8.50ppm附近的与脲基甲酸酯键的氮键合的氢原子的信号的面积(1H)与4.90ppm附近的与氨基甲酸酯键的氮键合的氢原子的信号的面积(1H)并求出比,能够测定脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比。具体而言,可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0035] 多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基平均数为3.8以上且10.0以下。另外,异氰酸酯基平均数优选为4.0以上,更优选为4.2以上,进一步优选为4.5以上。多异氰酸酯的异氰酸酯基平均数为3.8以上,从而制成涂料组合物时的固化性和干燥性优异。此外,异氰酸酯基平均数为3.8以上,从而交联密度变高,耐候性趋于变高。另一方面,异氰酸酯基平均数优选为8.0以下,更优选为6.5以下,进一步优选为5.5以下。制成涂料组合物时,多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基平均数为10.0以下,从而涂膜外观优异。异氰酸酯基平均数可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0036] 对得到使异氰酸酯基平均数处于上述范围的多异氰酸酯组合物方法没有特别限制,可举出例如提高异氰脲酸酯化反应的转化率,具体而言,使转化率成为30质量%以上,优选成为35质量%以上,更优选成为40质量%以上,此外提高来自使用的二元醇的脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比,具体而言,使该摩尔比成为0.6以上,优选成为0.7以上,更优选成为0.75以上的高值。

[0037] 多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基含量优选为14.0质量%以上且21.0质量%以下。异氰酸酯基含量的下限值更优选为15.0质量%,进一步优选为16.0质量%,更进一步优选为17.0质量%。异氰酸酯基含量的上限值更优选为20.5质量%,进一步优选为20.0质量%。异氰酸酯基含量为14.0质量%以上,从而多异氰酸酯组合物趋于具有更容易操作的粘度。另外,异氰酸酯基浓度为21.0质量%以下,从而涂料组合物的固化性趋于变得更加良好。异氰酸酯基含量可根据后述实施例中记载的方法来进行测定。

[0038] 多异氰酸酯组合物的25℃下的粘度是用E型粘度计测定的粘度,优选为8000mPa·s以上且50,000mPa·s以下。另外,粘度的下限值更优选为9000mPa·s,进一步优选为10000mPa·s。粘度的上限值更优选为40000mPa·s,进一步优选为30000mPa·s,更进一步

优选为20000mPa·s。需要说明的是,除了脂肪族二异氰酸酯以外,本实施方式的多异氰酸酯组合体还可以包含脂环族二异氰酸酯以及如溶剂那样的挥发成分,上述粘度是对以固体成分浓度成为98质量%以上的方式纯化的多异氰酸酯组合体进行测定的值,更详细而言,可用后述实施例中记载的方法进行测定。粘度为8000mPas以上,从而能够进一步提高上述异氰酸酯基平均数,涂料组合体的固化性趋于变得更加良好。另一方面,粘度为50000mPa·s以下,从而相容性趋于变得更加良好。粘度可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0039] 多异氰酸酯组合体的异氰酸酯环状三聚体的浓度优选为10.0质量%以上且30.0质量%以下。该浓度的下限值更优选为12.0质量%,进一步优选为14.0质量%。该浓度的上限值更优选为28.0质量%,进一步优选为26.0质量%,更进一步优选为25.0质量%。上述浓度为10质量%以上,从而相容性趋于变得更加良好。上述浓度为30质量%以下,从而涂料组合体的固化性趋于变得更加良好。异氰酸酯环状三聚体的浓度可通过GPC测定来求出。具体而言,可通过后述实施例中记载的方法来测定。需要说明的是,该异氰酸酯环状三聚体的代表为由3分子二异氰酸酯形成的异氰脲酸酯。异氰酸酯环状三聚体的浓度可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0040] 对多异氰酸酯组合体的数均分子量Mn没有特别限制,优选为700以上且1200以下,更优选为800以上且1100以下。数均分子量为700以上,从而异氰酸酯基平均数趋于变高,数均分子量为1200以下,从而趋于能够保持所得到的多异氰酸酯组合体的粘度较低。为了得到数均分子量为700以上且1200以下的多异氰酸酯组合体,以设定量添加一元醇、二元醇,并且使收率为40质量%~60质量%即可。数均分子量可通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0041] 对多异氰酸酯组合体的固体成分浓度没有特别限制,相对于该多异氰酸酯组合体的总量(100质量%),优选为98.0质量%以上,更优选为99.0质量%以上。固体成分浓度为98.0质量%以上,从而趋于能够抑制溶剂、HDI单体等的臭气。为了得到固体成分浓度为98.0质量%以上的多异氰酸酯组合体,在合成多异氰酸酯组合体之后,在纯化工序中去除低沸馏分即可。固体成分浓度可通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0042] <二异氰酸酯>

[0043] 对本实施方式的脂肪族二异氰酸酯没有特别限制,优选碳数4以上且30以下的脂肪族二异氰酸酯。脂肪族二异氰酸酯的具体例子不限于以下,可举出例如1,4-丁烷二异氰酸酯、1,5-戊烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、以及赖氨酸二异氰酸酯。其中,对于1,5-戊烷二异氰酸酯(以下,称为“PDI”)、1,6-己二异氰酸酯(以下,称为“HDI”),耐候性和反应性能趋于变得良好,所得多异氰酸酯组合体的粘度趋于变低,故优选。它们可以单独使用,也可以组合使用。

[0044] 也可以与本实施方式的脂肪族二异氰酸酯一起使用其它的二异氰酸酯。对其它的二异氰酸酯没有特别限制,可举出例如脂环式二异氰酸酯和芳香族二异氰酸酯。

[0045] <二元醇>

[0046] 本实施方式的多异氰酸酯组合体优选具有脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基。作为多异氰酸酯组合体中的构成脲基甲酸酯基和氨基甲酸酯基的含有羟基的化合物,从使制成涂料组合体时的与活性氢化合物的相容性以及固化性良好的观点出发,多异氰酸酯组合体的一部分由二元醇单元构成。二元醇单元是指,构成多异氰酸酯的一部分的来自二元醇的部

分。二元醇的羟基与异氰酸酯基反应,该反应时,几乎没有脱离物。因此,作为原料被投入的二元醇没有质量的减少,构成多异氰酸酯的一部分。

[0047] 上述二元醇不限于以下,可举出例如作为直链状脂肪族二元醇的乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、以及聚四亚甲基二醇;作为支链状脂肪族二元醇的2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、以及2,2-二乙基-1,3-丙二醇。它们可以单独使用,也可以组合2种以上使用。其中,二元醇的碳数的下限值优选为2,更优选为3,进一步优选为4。二元醇的碳数为2以上,从而异氰酸酯基平均数变高,固化性和干燥性趋于变得更加良好。另一方面,二元醇的碳数的上限值优选为10,更优选为8,进一步优选为6,更进一步优选为5。二元醇的碳数为10以下,从而相容性变得更加良好,涂膜的外观趋于进一步提高。

[0048] 对构成本实施方式的多异氰酸酯组合物的二元醇单元的质量浓度(含量)没有特别限制,相对于多异氰酸酯组合物的总量(100质量%),优选为1.0质量%以上且20.0质量%以下。含量的下限值更优选为2.0质量%,进一步优选为3.0质量%,更进一步优选为4.0质量%,进一步更优选为5.0质量%。另一方面,含量的上限值更优选为18.0质量%,进一步优选为15.0质量%,更进一步优选为10.0质量%。二元醇成分的含量为1.0质量%以上,从而与作为主剂的活性氢化合物的相容性变得更加良好,二元醇成分的浓度为20.0质量%以下,从而趋于能够得到耐候性更加优异的涂膜。二元醇成分的浓度可由所得到的多异氰酸酯组合物的收率和投入组成算出。

[0049] <一元醇>

[0050] 本实施方式的多异氰酸酯组合物的一部分由一元醇单元构成。一元醇单元是指,构成多异氰酸酯的一部分的来自一元醇的部分。一元醇的羟基与异氰酸酯基反应,该反应时,没有脱离物。因此,作为原料被投入的一元醇没有质量的减少,构成多异氰酸酯的一部分。

[0051] 上述一元醇优选为其结构中具有脂肪族基、不具有芳香族基的化合物。对这样的一元醇没有特别限制,可举出例如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-戊醇、3-甲基-2-丁醇、3-戊醇、2-甲基-2-丁醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、4-甲基-1-戊醇、2,2-二甲基-1-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-己醇、3-己醇、3-甲基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3,3-二甲基-2-丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、1-辛醇、6-甲基-1-庚醇、以及2-乙基己醇。其中,优选具有支链且为伯醇的2-甲基-1-丙醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、4-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、以及2-乙基己醇,进一步优选为2-甲基-1-丙醇和2-乙基己醇。一元醇可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0052] 一元醇的碳数优选为4以上且10以下。一元醇的碳数的上限值更优选为9,进一步优选为8,更进一步优选为6,进一步更优选为5。碳数为4以上,从而能够维持高NCO含有率(质量%),固化性趋于变得更加良好。碳数为10以下,从而相容性趋于变得更加良好。另外,从更有效且确实地发挥本实施方式带来的作用效果的观点出发,一元醇更优选为伯醇,进一步优选还具有支链结构。

[0053] 对于多异氰酸酯,一元醇单元的质量浓度(含量)优选为0.05质量%以上且10.0质量%以下。含量的下限值更优选为0.10质量%,进一步优选为0.15质量%,更进一步优选为0.20质量%。含量的上限值更优选为5.00质量%,进一步优选为2.50质量%,更进一步优选为1.00质量%。一元醇单元的含量为0.05质量%以上,从而多异氰酸酯的与作为主剂的活性氢化合物的相容性趋于变得良好,含量为10质量%以下,从而多异氰酸酯的与作为主剂的活性氢化合物的反应带来的固化性趋于变得更高。

[0054] 一元醇的羟基优选与异氰酸酯基反应,形成脲基甲酸酯键。

[0055] 在与羟基相比异氰酸酯基大幅过量的条件下进行反应时,通常一元醇的羟基和二异氰酸酯单体的异氰酸酯基反应、形成脲基甲酸酯键的多异氰酸酯的异氰酸酯基平均数为2,因此包含其的多异氰酸酯的固化性趋于变低。尽管如此,即使在将一元醇作为原料之一使用的这样的情况下,也能够得到具有高固化性的多异氰酸酯是令人惊奇的。

[0056] [多异氰酸酯组合物的制造方法]

[0057] 接着,对本实施方式的多异氰酸酯组合物的制造方法的例子进行说明,但制造方法不限于下述。

[0058] 多异氰酸酯组合物的制造方法优选具有使上述脂肪族二异氰酸酯的异氰酸酯基与二元醇和一元醇的羟基(为了氨基甲酸酯化)反应的工序。此时的反应温度可以为50℃以上且150℃以下。反应温度的下限值更优选为60℃,进一步优选为70℃。反应温度的上限值更优选为130℃,进一步优选为110℃,更进一步优选为90℃。反应温度为50℃以上,从而氨基甲酸酯化反应趋于变得容易进行,反应温度为150℃以下,从而所得多异氰酸酯组合物的着色趋于变少。反应时间优选0.5小时以上且24小时以下的范围。反应时间的上限值更优选为10小时,进一步优选为5.0小时,更进一步优选为3.0小时。

[0059] 多异氰酸酯组合物的制造方法优选具有二元醇和一元醇的羟基的一部分或全部与二异氰酸酯的异氰酸酯基反应之后,再(为了异氰脲酸酯化和/或脲基甲酸酯化)进行反应的工序。作为本实施方式的多异氰酸酯组合物的制造方法,上述用于氨基甲酸酯化反应的工序和用于脲基甲酸酯反应和/或异氰脲酸酯反应的工序可以改变先后,或者也可以同时进行,优选在通过二异氰酸酯的异氰酸酯基与二元醇和一元醇的羟基的反应而形成氨基甲酸酯键之后,与异氰脲酸酯化反应同时进行脲基甲酸酯化和/或异氰脲酸酯反应。这些反应可通过异氰脲酸酯化反应催化剂以及反应条件的选择而适宜地进行。在以催化剂使反应进行时,异氰脲酸酯化、脲基甲酸酯化的反应温度优选为60℃以上且150℃以下。反应温度的下限值更优选为65℃,进一步优选为70℃。反应温度的上限值更优选为130℃,进一步优选为110℃,更进一步优选为90℃。反应温度为60℃以上时,脲基甲酸酯反应变得容易进行,脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基)的摩尔比趋于变高。反应温度为150℃以下时,所得多异氰酸酯组合物的着色趋于变得更少。异氰脲酸酯化、脲基甲酸酯化的反应时间优选为1.0小时以上且10小时以下。上限值更优选为8.0小时,进一步优选为6.0小时,更进一步优选为5.0小时。反应时间为1.0小时以上,从而异氰脲酸酯化率、脲基甲酸酯化率趋于变得更高。反应时间为10小时以下时,着色趋于变得更少。

[0060] 对上述中可使用的异氰脲酸酯化、脲基甲酸酯化催化剂没有特别限制,优选具有碱性的催化剂。具体的催化剂不限于以下,可举出例如(i)四甲基铵、四乙基铵等四烷基铵的氢氧化物,乙酸、癸酸等有机弱酸的盐;(ii)三甲基羟基丙基铵、三甲基羟基乙基铵、三乙

基羟基丙基铵、三乙基羟基乙基铵等羟基烷基铵的氢氧化物,乙酸、癸酸等有机弱酸的盐;(iii)乙酸、己酸、辛酸、肉豆蔻酸等烷基羧酸的锡、锌、铅等金属的盐;(iv)钠、钾等金属的醇化物;(v)六甲基二硅氮烷等含有氨基甲硅烷基的化合物;(vi)曼尼希碱类;(vii)叔胺类和环氧化合物的组合使用;(viii)三丁基磷等磷系化合物。其中,优选的催化剂为四烷基铵的氢氧化物、有机弱酸盐。这些催化剂可以一次性添加,也可以连续添加。

[0061] 为了使这些反应结束,可以使上述催化剂失活。中和催化剂使之失活时,可以添加例如磷酸、酸性磷酸酯等酸性物质。另外,也可以通过热分解、化学分解进行失活。此外,也可以使之吸附于活性炭、氧化铝等上,取出到体系外来使之失活。

[0062] 多异氰酸酯组合物的收率(所得到的多异氰酸酯组合物的质量/投入原料的总质量 $\times 100$)优选为20质量%以上且70质量%以下。收率的下限值更优选为30质量%,进一步优选为40质量%,更进一步优选为45质量%。收率的上限值更优选为65质量%,进一步优选为60质量%。通过使收率为20质量%以上,趋于能够进一步提高异氰酸酯基平均数,通过使收率为70质量%以下,趋于能够更加降低所得多异氰酸酯的粘度。收率可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0063] 反应结束后,未反应二异氰酸酯单体可通过薄膜蒸发罐、提取等来去除。所得到的多异氰酸酯组合物中的未反应二异氰酸酯单体浓度优选为2.0质量%以下,更优选为1.0质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,更进一步优选为0.3质量%以下。未反应二异氰酸酯单体浓度为2.0质量%以下,从而固化性趋于变得更加良好。未反应二异氰酸酯单体的浓度可根据后述实施例中记载的方法求出。

[0064] [涂料组合物]

[0065] 接着,对包含本实施方式的多异氰酸酯组合物的涂料组合物进行说明。即,本实施方式的涂料组合物包含本实施方式的多异氰酸酯组合物以及多元醇。例如,通过将如上述那样得到的多异氰酸酯组合物和分子内包含2个以上与异氰酸酯基具有反应性的活性氢的化合物混合,能够构成本实施方式的涂料组合物。这些构成成分相互反应,可形成交联涂膜。

[0066] 作为上述分子内包含2个以上活性氢的化合物,只要至少含有多元醇就不限于以下,例如,除了多元醇以外,还可以举出多胺和多硫醇,也可以组合使用其中的2种以上。对多元醇的具体例子没有特别限制,可以举出例如聚酯多元醇、丙烯酸多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、含氟多元醇、聚碳酸酯多元醇、以及聚氨酯多元醇。

[0067] 对聚酯多元醇没有特别限制,可以举出例如选自琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、马来酸酐、苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸的羧酸的组中的二元酸的单独或混合物与选自乙二醇、丙二醇、二甘醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、甘油的组中的多元醇的单独或混合物的缩合反应而得到的聚酯多元醇,以及由使用多元醇的 ϵ -己内酯的开环聚合而得到的聚己内酯类。

[0068] 对丙烯酸多元醇没有特别限制,例如可以通过使具有羟基的含有烯属不饱和键的单体的单独或混合物和可与之共聚的其它的含有烯属不饱和键的单体的单独或混合物共聚来得到。

[0069] 对聚醚多元醇类没有特别限制,可以举出例如,使用锂、钠、钾等的氢氧化物、醇化物、烷基胺等强碱性催化剂,在多价羟基化合物的单独或混合物上加成环氧乙烷、环氧丙

烷、环氧丁烷、环氧环己烷、苯基环氧乙烷等环氧烷的单独或混合物而得到的聚醚多元醇类；使乙二胺类等多官能化合物和环氧烷反应而得到的聚醚多元醇类；将这些聚醚多元醇类作为介质，使丙烯酰胺等聚合而得到的所谓的聚合物多元醇类。

[0070] 对聚烯烃多元醇没有特别限制，可以举出例如具有2个以上羟基的聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯、以及氢化聚异戊二烯。多元醇的统计上的1分子具有的羟基数（羟基平均数）优选为2.0以上。多元醇的羟基平均数为2.0以上，从而趋于能够抑制所得到的涂膜的交联密度的降低。

[0071] 含氟多元醇是分子内包含氟的多元醇，没有特别限制，可以举出例如日本特开昭57-34107号公报、日本特开昭61-275311号公报中公开的氟烯烃、环己基乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、单羧酸乙烯基酯等的共聚物。

[0072] 对聚碳酸酯多元醇类没有特别限制，可以举出例如使碳酸二甲酯等碳酸二烷基酯、碳酸亚乙酯等碳酸亚烷基酯、碳酸二苯酯等碳酸二芳基酯等低分子碳酸酯化合物和上述聚酯多元醇中使用的低分子多元醇缩聚而得到的聚碳酸酯多元醇类。

[0073] 对聚氨酯多元醇没有特别限制，可通过例如使多元醇和多异氰酸酯反应而得到。

[0074] 多元醇的树脂平均的羟值优选为10mgKOH/树脂g以上且300mgKOH/树脂g以下。树脂平均的羟值为10mgKOH/树脂g以上，从而趋于能够抑制交联密度减少、充分地实现作为本实施方式的目标的物性。另一方面，树脂平均的羟值为300mgKOH/树脂g以下，从而趋于能够抑制交联密度过度地增大、高度地维持涂膜的机械特性。

[0075] 多元醇的树脂平均的酸值优选为5.0mgKOH/树脂g以上且150mgKOH/树脂g以下，更优选为8.0mgKOH/树脂g以上且120mgKOH/树脂g以下，进一步优选为10mgKOH/树脂g以上且100mgKOH/树脂g以下。酸值为5.0mgKOH/树脂g以上，从而趋于能够高度保持水分散性，酸值为150mgKOH/树脂g以下，从而趋于能够抑制涂膜的耐水性的降低。

[0076] 上述列举的多元醇中，更优选丙烯酸多元醇和聚酯多元醇。使用本实施方式的多异氰酸酯组合物制备涂料组合物时，多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基与上述多元醇的羟基的当量比优选从1/2~2/1的范围适宜地选择。

[0077] 作为此处的多胺，优选使用1分子中具有2个以上伯氨基或仲氨基的多胺，其中，更优选1分子中具有3个以上伯氨基或仲氨基的多胺。

[0078] 另外，此处的链烷醇胺表示1分子中具有氨基和羟基的化合物。对链烷醇胺没有特别限制，可以举出例如一乙醇胺、二乙醇胺、氨基乙基乙醇胺、N-(2-羟基丙基)乙二胺、单正丙醇胺或单异丙醇胺、二正丙醇胺或二异丙醇胺、乙二醇双丙胺、新戊醇胺、以及甲基乙醇胺。

[0079] 另外，根据涂料组合物的用途、目的，可以配混各种溶剂；苯并三唑、二苯甲酮等紫外线吸收剂；受阻胺、受阻酚等光稳定剂；喹吖酮、颜料红、酞菁蓝等有机颜料；氧化钛、炭黑等无机颜料；铝粉等金属颜料；珠光云母粉等光干涉颜料；锡化合物、锌化合物、胺化合物等固化促进剂等。溶剂不限于以下，可根据目的和用途从例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基甲酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯等酯类；丁醇、异丙醇等醇类的组中适宜地选择使用。这些溶剂可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0080] 对于如此制备的涂料组合物，可以使用辊涂装、帘流涂装、喷雾涂装等方法，优选以干燥膜厚10 μ m以上且100 μ m以下进行涂装。涂料组合物更优选用于汽车修补涂料或塑料

涂料。

[0081] 另外,本实施方式的涂料组合物优选用于透明涂层。

[0082] [涂装方法]

[0083] 另外,本实施方式的涂料方法具有将本实施方式的涂料组合物涂装在包含颜料的底涂层上的工序。此处,颜料可以适宜地使用上述有机颜料、无机颜料、金属颜料、光干涉颜料等。

[0084] 实施例

[0085] 下面,根据实施例对本实施方式进一步详细地说明,本实施方式不限于以下实施例。另外,除非另有说明,“份”和“%”表示质量份或质量%。首先,下述对各物性及评价的测定方法和评价基准进行说明。

[0086] (物性1) 数均分子量

[0087] 多异氰酸酯组合物的数均分子量是由使用下述装置和条件的凝胶渗透色谱(以下,称为“GPC”)测定得到的聚苯乙烯基准的数均分子量求出的。

[0088] 装置:東ソー社制“HLC-8120GPC”(商品名)

[0089] 柱:東ソー社制“TSKgel SuperH1000”(商品名)×1根

[0090] “TSKgel SuperH2000”(商品名)×1根

[0091] “TSKgel SuperH3000”(商品名)×1根

[0092] 载体:四氢呋喃

[0093] 检测方法:示差折射计

[0094] 试样浓度:5wt/vol%,

[0095] 载体:THF,

[0096] 检测方法:示差折射计,

[0097] 流出量:0.6mL/分钟,

[0098] 柱温:30℃。

[0099] (物性2) 收率

[0100] 多异氰酸酯组合物的收率由下述式算出。

[0101] 收率(%) = (所得到的多异氰酸酯组合物的质量/投入原料的总质量) × 100

[0102] (物性3) 异氰酸酯基含量(质量%)

[0103] 多异氰酸酯组合物的异氰酸酯含量(NCO含有率,质量%)是将测定试样中的异氰酸酯基用过量的2N胺中和之后,由利用1N盐酸的反滴定求出的。需要说明的是,将后述实施例和比较例中制作的多异氰酸酯组合物的固体成分浓度通过后述(物性5)的方法进行调查,对于其值为98质量%以上的多异氰酸酯组合物,直接进行测定。

[0104] (物性4) 异氰酸酯基平均数

[0105] 多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基平均数由上述(物性1)的数均分子量以及上述(物性3)的异氰酸酯基含量通过下述通式算出。

$$[0106] \quad \text{异氰酸酯基平均数} = \frac{(\text{数均分子量}) \times (\text{异氰酸酯基质量}\%)}{\text{异氰酸酯的式量}(42) \times 100}$$

[0107] (物性5) 固体成分浓度(质量%)

[0108] 精确称量底直径38mm的铝皿之后,在将实施例或比较例的多异氰酸酯组合物在铝

皿上载置约1g的状态下精确称量(W1),将多异氰酸酯组合物调节为均匀的厚度之后,在105℃的烘箱中保持1小时。在铝皿成为室温之后,精确称量残留在铝皿上的多异氰酸酯组合物(W2),由下述式算出固体成分浓度(质量%)。

[0109] 固体成分浓度 = $W2/W1 \times 100$

[0110] (物性6) 二异氰酸酯单体浓度

[0111] 将(物性1)由GPC测定得到的与二异氰酸酯的分子量(若为HDI,则为168)相应的峰面积(%)作为多异氰酸酯组合物中的二异氰酸酯单体的质量浓度(含量)求出。

[0112] (物性7) 异氰酸酯环状三聚体浓度

[0113] 将(物性1)由GPC测定得到的与二异氰酸酯环状三聚体相当的分子量(若为HDI,则为504)的峰的浓度由其面积百分率求出。

[0114] (物性8) 粘度

[0115] 多异氰酸酯组合物的粘度使用E型粘度计(トキメック社制)在25℃下进行测定。测定时,使用标准转子(1°34' × R24)。转速如下。

[0116] 100rpm(小于128mPa · s时)

[0117] 50rpm(128mPa · s以上且小于256mPa · s时)

[0118] 20rpm(256mPa · s以上且小于640mPa · s时)

[0119] 10rpm(640mPa · s以上且小于1280mPa · s时)

[0120] 5rpm(1280mPa · s以上且小于2560mPa · s时)

[0121] (物性9) 脲基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、以及氨基甲酸酯基的各摩尔比)

[0122] 使用Bruker社制造的FT-NMR AVANCE600,以氘代氯仿 $CDCl_3$ 为溶剂,以试样(多异氰酸酯组合物)浓度5质量%、600MHz、积分次数256次测定质子核磁共振谱,确认脲基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、氨基甲酸酯基的摩尔比。以来自HDI的β位、γ位的总质子为基准,对于异氰脲酸酯基,测定3.85ppm附近的与异氰脲酸酯基相邻的来自HDI的亚甲基的氢原子的信号的面积比,对于脲基甲酸酯基,测定8.50ppm附近的与脲基甲酸酯键的氮键合的氢原子的信号的面积比,对于氨基甲酸酯基,测定4.90ppm附近的与氨基甲酸酯键的氮键合的氢原子的信号的面积比,由以下计算公式求出摩尔比1、2。

[0123] 摩尔比1:脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+异氰脲酸酯基) = (8.50ppm附近的信号面积)/(8.50ppm附近的信号面积+3.85ppm附近的信号面积/6)

[0124] 摩尔比2:脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基) = (8.50ppm附近的信号面积)/(8.50ppm附近的信号面积+4.90ppm附近的信号面积)

[0125] (物性10) 多异氰酸酯组合物中的各成分的含量

[0126] 对于多异氰酸酯组合物中的各成分(二异氰酸酯单元、一元醇单元、二元醇单元)的含量,设为作为原料的一元醇和二元醇全部发生了反应,由从二异氰酸酯的投入量减去(物性6)二异氰酸酯单体的量的值以及一元醇和二元醇的投入量求出。

[0127] (评价1) 固化性

[0128] 将丙烯酸多元醇(Nuplex社的商品名“SETALUX1753”,树脂分浓度70%,羟值138.6mgKOH/g)和各个多异氰酸酯组合物以异氰酸酯基/羟基的当量比1.0进行配混,用乙酸丁酯以成为固体成分50质量%的方式进行调节,得到涂料组合物。

[0129] 将所得到的涂料组合物涂装在PP板上,然后将以23℃/50%RH固化24小时后的涂

膜以及固化48小时后的涂膜约0.2g在20℃下浸渍于丙酮约40g中24小时,然后分别算出未溶解部质量相对于浸渍前质量的值(质量%),将得到的值作为固化性的指标来评价。

[0130] (评价2) 干燥性

[0131] 将通过与上述(评价1)同样的操作得到的涂料组合物以膜厚成为40 μ m的方式涂装在玻璃板上,然后在23℃/50%RH下使之固化。经过5小时和7小时之后,在该涂膜上放置棉球(直径2.5cm,高度2.0cm的圆柱形),在其上放置100g的砝码60秒钟。其后,将砝码和棉花去除,分别观察残留在涂膜上的棉花痕迹。将完全没有看到痕迹的情况设为1,将残留极小一部分痕迹的情况设为2,将残留评价2的2倍左右痕迹的情况设为3,将残留评价3的2倍左右痕迹的情况设为4,将评价4以上明显地残留痕迹的情况设为5,以1~5的5等级评价干燥性。

[0132] (评价3) 相容性

[0133] 将多元醇和各个多异氰酸酯组合物以异氰酸酯基/羟基的当量比1.0进行配混,将用乙酸丁酯以固体成分成为50%的方式调节而得到的固化性组合物以涂膜的膜厚成为40 μ m的方式涂布在1mm厚的玻璃板上。在室温下静置30分钟之后,在80℃的烘箱内静置30分钟。其后,进行冷却,确认涂膜成为23℃,用目视确认涂膜的透明性。将为透明的情况设为“○”,将认为有些暗沉的情况设为“△”,将不透明的情况设为“×”来评价相容性。作为上述多元醇,使用作为氟系多元醇的旭硝子社制造的ルミフロン(注册商标)LF-200(树脂分浓度60%,羟值53.3mgKOH/树脂g)以及作为丙烯酸多元醇的DIC社制造的アクリデック(注册商标)A-801-P(树脂分浓度50%,羟值50.0mgKOH/树脂g)这2种,在使用各个多元醇的情况下进行评价。

[0134] (评价4) 基底隐藏性

[0135] 将作为丙烯酸多元醇的DIC社制作的アクリデック(注册商标)A-801-P(树脂分浓度50%,羟值50.0mgKOH/树脂g)以及各个多异氰酸酯组合物以异氰酸酯基/羟基的当量比1.0进行配混,用乙酸丁酯以固体成分成为50%的方式进行调节之后,将通过溶剂增减而将树脂固体成分调节为50%而得到的固化性组合物以树脂膜厚成为40 μ m的方式利用涂布机涂布在株式会社スタンダードテストピース社的阳离子电镀涂装板(黑色)上。涂布后,在室温下静置30分钟,然后在80℃的烘箱内静置30分钟。其后,进行冷却,确认涂膜成为23℃,然后使用下述装置根据下述条件测定算术平均粗糙度Ra值。该Ra值越小,表示基底隐藏性越良好。

[0136] 测定装置:Zygo社制造的扫描型白色干涉显微镜,商品名“NewView600s”

[0137] 倍率:2.5倍

[0138] 测定方法:测定Ra值(距中线的算术偏差)

[0139] Ra值为0.025 μ m以下时,判断为基底隐藏性良好,表示为“◎”,大于0.025 μ m且0.04 μ m以下时,判断为基底隐藏性大致良好,表示为“○”,大于0.04 μ m时,判断为基底隐藏性不良,表示为“×”,从而评价基底隐藏性。

[0140] (实施例1)

[0141] 使安装了搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管的四颈烧瓶内成为氮气气氛,投入HDI 600g、作为二元醇的1,3-丁二醇13.0g、作为一元醇的2-乙基己醇2.3g,搅拌下将反应器内温度在90℃下保持1.0小时,进行氨基甲酸酯化反应。其后,将反应器内温度保持

为80℃,加入作为异氰脲酸酯化催化剂的四甲基铵癸酸盐0.03g,测定反应液的NCO含有率(质量%),在NCO含有率(质量%)成为33.1%时(从保持为80℃起5.0小时后的时刻),添加磷酸,使反应停止。将反应液过滤之后,使用薄膜蒸发罐将未反应的HDI去除。得到的338g的多异氰酸酯组合物的固体成分浓度为99.8质量%,25℃下的粘度为19000mPa·s,异氰酸酯基含量为19.2质量%,二异氰酸酯单体浓度为0.15质量%,数均分子量为980,异氰酸酯基平均数为4.3。脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+异氰脲酸酯基)的摩尔比为0.28,(脲基甲酸酯基/(脲基甲酸酯基+氨基甲酸酯基))的摩尔比为0.97。将包括投入原料的组成、反应条件、以及所制备的多异氰酸酯组合物的物性的上述内容示于表1。另外,使用所得到的多异氰酸酯组合物来实施固化性、干燥性、相容性、基底隐藏性的各个评价。将其评价结果也示于表1。

[0142] (实施例2~5,比较例1~2)

[0143] 将投入原料的组成以及反应条件如表1所示那样改变,除此以外,与实施例1同样地得到多异氰酸酯组合物。将这些投入原料的组成、反应条件、以及该多异氰酸酯组合物的物性、所得到的评价结果示于表1。需要说明的是,表1中,作为比较例3的原料的其它的醇(PL303)替换一元醇和二元醇而使用,与一元醇和二元醇同样地,与HDI单体投入的同时进行投入。

[0144] [表1]

[0145]

	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		实施例 5		比较例 1		比较例 2		比较例 3	
	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类	HDI	种类
二异氰酸酯	600	[g]	600	1,3BG	600	1,3BG	600	1,3BG	600	1,3BG	600	1,3BG	600	1,3BG	600	1,3BG
二元醇	13.0	[g]	25.0	2-EHOH	25.0	2-EHOH	25.0	2-EHOH	38.0	2-EHOH	38.0	2-EHOH	38.0	2-EHOH	38.0	2-EHOH
一元醇	2.3	[g]	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH	1.8	2-EHOH
其它的醇	-	[g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PL303
氨基甲酸酯化条件	90	[°C]	90	90	80	80	90	90	90	90	70	70	80	80	90	90
异氰酸酯化条件	1.0	[小时]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
数均分子量	80	[°C]	60	80	80	80	80	80	80	80	70	70	60	60	90	90
(物性 1) 数均分子量	5.0	[小时]	5.0	5.0	6.5	6.5	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	6.0	6.0	5.0	5.0
(物性 2) 收率	980	[质量%]	1010	990	990	990	990	990	880	880	590	590	990	990	1450	1450
(物性 3) 异氰酸酯基含量	55	[质量%]	55	55	58	58	54	54	54	54	25	25	60	60	47	47
(物性 4) 异氰酸酯基平均数	19.2	[质量%]	19	19	17.7	17.7	19.1	19.1	20.5	20.5	22.6	22.6	17.8	17.8	17.6	17.6
(物性 5) 固体成分浓度	4.3	[质量%]	4.6	4.6	4.2	4.2	4.5	4.5	4.3	4.3	3.2	3.2	4.2	4.2	6.1	6.1
(物性 6) 二异氰酸酯单体浓度	99.8	[质量%]	99.9	99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.8	99.8	99.8	99.8
(物性 7) 异氰酸酯三聚体浓度	0.15	[质量%]	0.13	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.12	0.20	0.20	0.11	0.11	0.13	0.13
(物性 8) 25°C 下的粘度	25.5	[质量%]	20.6	20.6	25.5	25.5	21.3	21.3	18.2	18.2	65	65	25.7	25.7	21.4	21.4
(物性 9) 氨基甲酸酯基 / (氨基甲酸酯基 + 异氰酸酯基)	19000	[mPa·s]	13000	13000	14000	14000	12000	12000	11000	11000	1400	1400	14000	14000	20000	20000
(物性 10) 氨基甲酸酯基 / (氨基甲酸酯基 + 氨基甲酸酯基)	0.28	摩尔比	0.55	0.55	0.3	0.3	0.61	0.61	0.77	0.77	0.07	0.07	0.8	0.8	0.6	0.6
(物性 11) 多异氰酸酯组合中的各成分	0.97	摩尔比	0.98	0.98	0.55	0.55	0.98	0.98	0.94	0.94	0.99	0.99	0.55	0.55	0.99	0.99
(评价 1) 固化率 (凝胶分率)	95.5	二异氰酸酯 [质量%]	92.2	92.2	92.6	92.6	91.4	91.4	88.5	88.5	98.8	98.8	88.9	88.9	85.1	85.1
(评价 2) 干燥性	3.8	二元醇 [质量%]	7.3	7.3	6.9	6.9	7.4	7.4	11.0	11.0	-	-	11.1	11.1	-	-
(评价 3) 相容性	0.7	一元醇 [质量%]	0.5	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	0.5	0.5	1.2	1.2	-	-	-	-
(评价 4) 基底隐藏性	-	其它的醇 [质量%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	81	1天后 [质量%]	82	82	78	78	79	79	80	80	71	71	77	77	83	83
	90	2天后 [质量%]	90	90	87	87	87	87	88	88	84	84	87	87	93	93
	3	5小时后	3	3	4	4	3	3	4	4	5	5	4	4	3	3
	2	7小时后	2	1	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2	1	1
	○	含氟多元醇	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
	○	丙烯酸多元醇	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	◎	基底隐藏性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0146] 表1中,“HDI”表示1,6-六亚甲基二异氰酸酯、“PDI”表示1,5-戊烷二异氰酸酯,“2-EHOH”表示2-乙基己醇,“i-BuOH”表示2-甲基-1-丙醇,“1,3BG”表示1,3-丁二醇,“PL303”表示プラクセル303(ダイセル社制造的商品名,聚酯多元醇,数均分子量300,羟基平均数3.0)。

[0147] 产业上的可利用性

[0148] 本发明的多异氰酸酯组合物在汽车修补涂料、塑料涂料等广泛的领域中是有用的。尤其有利于得到低温下的干燥性和固化性。另外,该多异氰酸酯组合物还作为不含颜料的透明涂料、作为耐酸雨性和耐候性优异的涂料是有用的。