(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-107101
(P2012-107101A)
(43)公開日　平成24年6月7日(2012.6.7)

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C09D 133/00	(2006.01)	C09D 133/00	4J038
C09D 175/00	(2006.01)	C09D 175/00	
C09D 183/06	(2006.01)	C09D 183/06	
C09D 169/00	(2006.01)	C09D 169/00	

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 39 頁）

(21)出願番号　特願2010-256011 (P2010-256011)
(22)出願日　平成22年11月16日 (2010.11.16)

(71)出願人　000230135
日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区芝四丁目１番２３号
(72)発明者　中島　雄次
神奈川県横浜市戸塚区秋葉町４４０番地
日本ポリウレタン工業株式会社総合技術研究所内

Fターム(参考)　4J038 CG001 DG262 DG302 DL052 GA03
NA11 PB07 PC02 PC08

(54)【発明の名称】自己修復型形成性コーティング組成物及び塗装方法

(57)【要約】
【課題】塗膜の傷に対する自己修復性と耐久性を両立するとともに、外装塗膜として必要不可欠な耐水性、耐汚染性、耐候性などの諸特性に優れ、特に２０μｍ未満の薄膜において自己修復性に優れた自己修復型形成性コーティング組成物及び塗装方法を提供すること。
【解決手段】アクリル樹脂（Ａ）と、脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）とポリカーボネートジオール（ｂ２）との反応により得られたアロファネート基含有ポリイソシアネート（Ｂ）と、添加剤（Ｃ）とを組み合わせることによって自己修復型形成性コーティング組成物が得られる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
アクリル樹脂（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）と、添加剤（Ｃ）からなる自己修復型形成性コーティング組成物であって、前記アクリル樹脂（Ａ）のガラス転移点が－２０～３０℃でありアクリル樹脂固形分あたりの水酸基価が４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、前記ポリイソシアネート（Ｂ）が脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）と数平均分子量が２５０～７５０であるポリカーボネートジオール（ｂ２）との反応により得られる平均官能基数が４～６のアロファネート基含有ポリイソシアネートであり、前記添加剤（Ｃ）が少なくとも１個の水酸基を有するポリジメチルシロキサン変性体であることを特徴とする自己修復型形成性コーティング組成物。
【請求項２】
アクリル樹脂（Ａ）の数平均分子量が６０００～１５０００であることを特徴とする請求項１に記載の自己修復型形成性コーティング組成物。
【請求項３】
ポリイソシアネート（Ｂ）がブロック剤（ｂ３）で変性して得られるブロックイソシアネートであることを特徴とする請求項１に記載の自己修復型形成性コーティング組成物。
【請求項４】
全樹脂固形分中におけるSiO_2換算のケイ素含有量が０．０１～０．１質量％になるように添加剤（Ｃ）を添加することを特徴とする請求項１記載の自己修復型形成性コーティング組成物。
【請求項５】
ＪＩＳ　Ｋ７２４４に規定する昇温速度２℃／分の動的粘弾性試験における２５℃の貯蔵弾性率が０．２～１ＧＰａであり、２５℃におけるｔａｎδが０．２５～０．７であることを特徴とする請求項１記載の自己修復型形成性コーティング組成物。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の自己修復型形成性コーティング組成物を被着体表面上に少なくとも５μｍの膜厚の層を形成することを特徴とする塗装方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、自動車外装板やプラスチック成形品表面の擦傷性改善に有用な自己修復型形成性コーティング組成物及び塗装方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
プラスチック素材は優れた加工性を有するため、種々の形状に成形し、プラスチック成形品として多くの産業分野で広く使用されている。しかしプラスチック素材は、ガラス、金属等に比べると一般に硬度が小さく、その表面に擦り傷がつき易い欠点がある。このため、プラスチック成形品表面には耐擦傷性に優れた塗膜を形成させることによって、上記の欠点を改善する策が図られている。また、ガラスや金属等の硬度の高い素材であっても高意匠性の要求される分野においては、プラスチック成形品のように耐擦傷性に優れた塗膜の形成が行われることがある。
【０００３】
従来、プラスチック成形品における欠点の改善方法としては、該プラスチック成形品表面に、架橋密度を高くすることによって表面硬度を大きくした塗膜を形成する方法（以下、ハードコート処理という）が一般に普及している。しかし、該ハードコート処理においては、架橋密度を高くするにしたがって塗膜硬度が大きくなり、耐擦傷性の改善効果が高くなる利点があるが、その反面で塗膜が硬くかつ脆くなる傾向があるため、一度傷がつくとその部位から塗膜クラックが発生し、場合によってはそのクラックが成形体そのものにも及ぶという欠点があった。また、例えば、ハードコート処理したプラスチック成形品を自動車の外装部品として使用した場合、自動車走行中においては成形品表面に砂、小石等

が衝突し、塗膜面に微細な打痕、へこみといった傷をつけることがあり、このようなへこみ傷はハードコート塗膜で防止することが困難であった。

【０００４】

また、ハードコート塗膜でこのようなへこみを防止するには、塗膜を厚くする必要があり、それにより微細加工性の低下に伴う意匠性の低下、及び外装部品の軽量化への課題となっていた。

【０００５】

このような背景の中で、外力を吸収し傷を復元させる機能（以下、自己修復性という）を有するゴム弾性塗料組成物（以下、ソフトコートという）なるものが知られている（例えば、特許文献１～特許文献３参照）。

【０００６】

また、ポリエステル主剤と、アロファネート変性イソシアネートからなる耐擦傷性と自己修復性とを両立したポリウレタン塗料組成物が提案されている（例えば、特許文献４、及び特許文献５参照）。

【０００７】

また、短側鎖ヒドロキシル基と長側鎖ヒドロキシル基とを含有するアクリル樹脂と、ポリイソシアナートプレポリマーと、ポリラクトンポリオールからなる耐擦傷性と自己修復性とを両立した塗料組成物が提案されている（例えば、特許文献６参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開昭６３－８６７６２号公報
【特許文献２】特開平１１－４２７４６号公報
【特許文献３】特開平１１－４３６４５号公報
【特許文献４】特開２００６－１２４６１０号公報
【特許文献５】特開２００６－３２８２５２号公報
【特許文献６】特開２００７－３１６９０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

特許文献１に記載された耐擦傷性塗料は、アクリル樹脂やエポキシ樹脂などと比較して、皮膜に柔軟性と強靭性をもたせ外力を吸収することで傷つきにくく、また傷がついても自己修復性により元に戻る皮膜が得られるとされている。

【００１０】

また、特許文献２、及び特許文献３に記載されたソフトコートが施されたアクリル系樹脂成形体は、従来の熱硬化型シリコンハードコート、活性化エネルギー線硬化型アクリルハードコートのように塗膜自身が硬いものと比較して、伸展性を有する塗膜を形成することにより砂塵等の接触・衝撃を受けてもその弾性回復力によって耐擦傷性が優れるものとされている。

【００１１】

しかしながら、ポリウレタン樹脂系ソフトコートは、塗膜の架橋密度が一般に低いため、耐汚染性、耐ブロッキング性に劣るという欠点があり、特にソフトコート処理した成形品をプラスチックフィルム等で包装した場合、該プラスチックフィルムの接触部分の跡が塗膜面に残る欠点があった。また、傷の自己修復性は経時的に低下する傾向があり、特に耐候性試験を経た後の傷の自己修復性が著しく低下し、耐久性に劣る欠点があった。

【００１２】

また、自己修復性を発現できる塗膜の厚さが２０μｍ以上であり、軽量化や高意匠化への課題となっていた。

【００１３】

また、特許文献４、及び特許文献５に記載されたポリウレタン塗料組成物は、従来の自己

修復性塗料と比較し、柔軟でかつ強靭な塗膜を形成することができるため、擦り傷を形成する塗膜表層部の微細な塗膜の破れに対して十分な耐性を示すとともに、塗膜表面の耐擦傷性、自己修復性、耐汚染性、及び耐ブロッキング性に優れるもとのされている。

【００１４】

しかしながら、ポリウレタン塗料組成物は、主成分にポリエステルを使用しているため、外装トップコート塗料として使用した場合、耐水性、及び耐湿熱性に劣るという欠点があり、特に耐候性試験を経た後の傷の自己修復性が著しく低下するという欠点が実使用上問題となっていた。

【００１５】

また、特許文献６に記載された塗料組成物は、従来の自己修復性塗料と比較し、強靭な塗膜を形成することができるため、塗膜表面の耐擦傷性に優れるもとのされている。

【００１６】

しかしながら、この塗料組成物は、ポリエステル成分を使用しているため、外装トップコート塗料として使用した場合、耐水性、及び耐湿熱性に劣るという欠点があった。更に、自己修復性を発現できる塗膜の厚さが２０μｍ以上必要であり、軽量化や高意匠化への課題となっていた。

【００１７】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。

本発明の目的は、塗膜の傷に対する自己修復性と耐久性を両立し、更に耐水性、耐汚染性、及び耐候性に優れ、特に２０μｍ未満の薄膜において自己修復性に優れた自己修復型形成性コーティング組成物及び塗装方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１８】

本発明の自己修復型形成性コーティング組成物は、アクリル樹脂（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）と、添加剤（Ｃ）からなる自己修復型形成性コーティング組成物であって、前記アクリル樹脂（Ａ）のガラス転移点が－２０～３０℃でありアクリル樹脂固形分あたりの水酸基価が４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、前記ポリイソシアネート（Ｂ）が脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）と数平均分子量が２５０～７５０であるポリカーボネートジオール（ｂ２）との反応により得られる平均官能基数が４～６のアロファネート基含有ポリイソシアネートであり、前記添加剤（Ｃ）が少なくとも１個の水酸基を有するポリジメチルシロキサン変性体であることを特徴とする。

【００１９】

また、自己修復型形成性コーティング組成物は、アクリル樹脂（Ａ）の数平均分子量が６０００～１５００００であることを特徴とする。

【００２０】

また、自己修復型形成性コーティング組成物は、ポリイソシアネート（Ｂ）がブロック剤（ｂ３）で変性して得られるブロックイソシアネートであることを特徴とする。

【００２１】

また、全樹脂固形分中におけるSiO_2換算のケイ素含有量が０．０１～０．１質量％になるように添加剤（Ｃ）を添加することを特徴とする。

【００２２】

また、自己修復型形成性コーティング組成物は、ＪＩＳ　Ｋ７２４４に規定する昇温速度２℃／分の動的粘弾性試験における２５℃の貯蔵弾性率が０．２～１ＧＰａであり、２５℃におけるｔａｎδが０．２５～０．７であることを特徴とする。

【００２３】

また、自己修復型形成性コーティング組成物を被着体表面上に少なくとも５μｍの膜厚の層を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【００２４】

本発明の自己修復型形成性コーティング組成物及び塗装方法によれば、塗膜の傷に対す

る自己修復性と耐久性を両立するとともに、耐水性、耐湿熱性、耐汚染性、及び耐候性に優れ、特に２０μｍ未満の薄膜において自己修復性に優れた自己修復型形成性コーティング組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【００２５】

本発明の自己修復型形成性コーティング組成物は、アクリル樹脂（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）と、添加剤（Ｃ）を配合してなる。

【００２６】

本発明に使用されるアクリル樹脂（Ａ）は、有機溶剤等を含まない無溶剤タイプ、有機溶剤で希釈された溶剤系タイプ、及び水分散または水に溶解した水溶性のものが使用される。

また、アクリル樹脂（Ａ）は、アクリル酸エステルまたは／及びメタクリル酸エステル〔以下（メタ）アクリル酸エステルという〕（ａ１）と、反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有するアクリル酸ヒドロキシ化合物または／及びメタクリル酸ヒドロキシ化合物〔以下（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物という〕（ａ２）と、重合開始剤（ａ３）と、必要に応じ界面活性剤（ａ４）を併用し、熱エネルギーや紫外線や電子線などの光エネルギー等を使用し、アクリルモノマーを共重合することにより得られる。

【００２７】

＜（ａ１）（メタ）アクリル酸エステル＞

（メタ）アクリル酸エステル（ａ１）としては、炭素数１～２０のアルキルエステルを用いることができる。

このような（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシルのような（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレートのような（メタ）アクリル酸の脂環属アルコールとのエステル；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジルのような（メタ）アクリル酸アリールエステルを挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルは単独であるいは２種類以上を組み合わせて使用することができる。

【００２８】

＜（ａ２）（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物＞

（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物（ａ２）としては、ポリイソシアネート（Ｂ）との反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有しており、具体的には、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのアクリル酸ヒドロキシ化合物が挙げられる。また、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシ化合物が挙げられる。これらアクリル酸ヒドロキシ化合物または／及びメタクリル酸ヒドロキシ化合物は、単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００２９】

また、本発明で使用されるアクリル樹脂（Ａ）は、上記の（メタ）アクリル酸エステル成分単位のほかに、（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な単量体から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。このような単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシプロピルのような（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル；（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩などの塩；エチレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、ジエチレ

ングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、プロピレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステルのような（ポリ）アルキレングリコールのジ（メタ）アクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリル酸エステルのような多価（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニリデン；（メタ）アクリル酸－２－クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；２－ビニル－２－オキサゾリン、２－ビニル－５－メチル－２－オキサゾリン、２－イソプロペニル－２－オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；（メタ）アクリロイルアジリジン、（メタ）アクリル酸－２－アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性化合物；アリルグリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸－２－エチルグリシジルエーテルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；フッ素置換メタクリル酸アルキルエステル、フッ素置換アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニル単量体；イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸（ただし（メタ）アクリル酸を除く）、これらの塩並びにこれらの（部分）エステル化合物および酸無水物；２－クロルエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；メタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－-メトキシエチルメタクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、２－メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有ビニル化合物単量体；その他、ビニル基を重合したモノマー末端にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類等（例えば、フッ素系モノマー、シリコーン含有モノマー、マクロモノマー、スチレン、シリコーン等）を挙げることができる。このような単量体は単独であるいは２種類以上を組み合わせて、上記（メタ）アクリル酸エステルと共重合させることができる。

【００３０】

＜（ａ３）重合開始剤＞

重合開始剤は、熱重合開始剤、光重合開始剤を挙げることができ、重合方法によって適宜選ばれる。

熱重合開始剤の具体例としては、ジ－２－エチルヘキシルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類、ｔ－ブチルペルオキシベンゾエート、ｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ｔ－ヘキシルペルオキシイソプロピルカーボネート等のペルオキシエステル類、ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）－２－メチルシクロヘキサン、ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサンおよびジ（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン等のペルオキシケタール類等が挙げられる。

また、主に水溶液中における重合で使用する熱重合開始剤の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類、ｔ－ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物類、過酸化水素と酒石酸などのレドックス類、Ｖ－５０（和光純薬工業社製）などの水溶性アゾ系開始剤等が挙げられる。

また、光重合開始剤の具体例としては、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、α－ヒドロキシ－α，α′－ジメチルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－シクロヘキシルアセトフェノン、２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モンフォリノプロパノン－１等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、ｐ

，ｐ′－ジクロロベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ′－テトラメチル－４，４′－ジアミノベンゾフェノン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン等のケトン類、チオキサンソン、２－クロロチオキサンソン、２－メチルチオキサンソン等のチオキサンソン類、ビスアシルホスフィンオキサイド、ベンゾイルホスフィンオキサイド等のホスフィン酸化物、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、カンファー２，３－ジオン、フェナントレンキノン等のキノン類などを挙げることができる。

【００３１】

＜（ａ４）界面活性剤＞

水分散または水に溶解した水系アクリル樹脂を得る場合に使用される界面活性剤としては、界面活性剤は特に限定されるものではないが、反応性界面活性剤、非反応性界面活性剤などが、単独であるいは２種類以上を併用して用いることができる。尚、耐水性などを考慮した場合、反応性界面活性剤を用いることが好ましい。

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ノニルフェニル骨格のアデカリアソープＳＥ－１０Ｎ（旭電化工業社製）、長鎖アルキル骨格のアクアロンＫＨ－０５、ＫＨ－１０（第一工業製薬社製、スルホン酸系反応性界面活性剤）、アデカリアソープＳＲ－１０Ｎ（旭電化工業社製）、リン酸エステル骨格のＫＡＹＡＲＡＤ（日本化薬社製）等が挙げられる。

また、ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ソルビタン高級脂肪酸エステル類のソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートやアクアロンＲＮ－３０（第一工業製薬社製）等が挙げられる。

【００３２】

また、界面活性剤と共に、性能低下を生じない範囲内で、必要に応じて水溶性保護コロイドを使用することができる。水溶性保護コロイドの具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ゼラチンなどが挙げられる。

【００３３】

また、重合に際しては、共重合体の分子量を調節するため、必要に応じて連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤の具体例としては、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ブチルメルカプタンなどが挙げられる。

【００３４】

また、アクリル樹脂（Ａ）のガラス転移点は、－２０～３０℃の範囲である。下限未満の場合には、繰り返し自己修復性に当たる耐久性、耐汚染性、及び耐水性が低下し、実使用環境には耐えら得ない塗膜となる。また、上限値を超えると低温や常温における自己修復性や耐久性の低下を招く恐れがある。

【００３５】

また、アクリル樹脂（Ａ）の水酸基価は、アクリル樹脂固形分あたり４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲である。下限未満の場合には組成物中における架橋密度が低下し、自己修復性が低下する恐れがある。また、上限値を超えると耐候性の低下を招く恐れがある。

【００３６】

また、上記のような組成を有するアクリル樹脂（Ａ）の数平均分子量は、６０００～１５０００であることが好ましく、好ましくは７０００～１２０００、更に好ましくは８０００～１００００である。下限未満の場合には耐候性が低下し、上限値を超えると溶剤への溶解性、ポリイソシアネートとの相溶性の低下、性能バラツキ、及び塗膜外観の不良を招く恐れがある。

【００３７】

本発明に使用されるポリイソシアネート（Ｂ）は、脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）とポリカーボネートジオール（ｂ２）との反応により得られるアロファネート基含有ポリイソシアネートである。ポリイソシアネートにアロファネート基を含有することによって、柔軟でありながら、強靭な塗膜を形成し、自己修復性と耐久性とを両立した性能を付与することが可能となる。また、アロファネート基を含有することによって常温液状となり塗装におけるハンドリング性が良好となる。

【００３８】

＜（ｂ１）脂肪族有機ジイソシアネート＞

ポリイソシアネート（Ｂ）に使用される脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）は、ポットライフと硬化性の両立、自己修復性、耐久性、及び耐黄変性の点から、直鎖状脂肪族ジイソシアネートまたは／及び脂環族ジイソシアネートが好ましい。

脂肪族有機ジイソシアネートの具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、２－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等の直鎖状脂肪族イソシアネートが挙げられる。また、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、４，４′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。これら脂肪族有機ジイソシアネートは、単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。本実施の形態例では、得られるコーティング塗膜の自己修復性、及び耐久性の観点から、直鎖状脂肪族ジイソシアネートが好ましく、特にヘキサメチレンジイソシアネートが最も好ましい。

【００３９】

＜（ｂ２）ポリカーボネートジオール＞

本発明のポリイソシアネート（Ｂ）に使用されるポリカーボネートジオール（ｂ２）は、種類を特に限定するものではなく、例えば、短鎖ジオールとジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネートまたはジアリールカーボネート等の低分子カーボネートとのエステル交換縮合反応などによって好適に得られる。

この短鎖ジオールとしては、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ジメチロールヘプタン、ジ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、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ダイマー酸ジオール等、分子量５００未満のものが挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられ、アルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられ、ジアリールカーボネートとしては、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等が挙げられる。これらはいずれも単独であるいは２種以上を混合して使用することができる。

また、得られるコーティング塗膜の機械的強度をより高める観点から、結晶性発現により機械的強度に寄与する直鎖状の脂肪族グリコールを用いたポリカーボネートジオールが好ましい。同様に、自己修復性、機械的強度及び作業性の観点から、数平均分子量が２５０～７５０である。下限値未満の場合には、柔軟性が不足し、実使用上の自己修復性が得られない恐れがあり、上限値を超えると、結晶性が高くなり溶剤への溶解性、常温における作業性、耐汚染性、及び得られるコーティング塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。

【００４０】

＜（Ｂ）ポリイソシアネートの製造方法＞

次に、ポリイソシアネート（Ｂ）の具体的な製造手順について説明する。
第１工程：脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）と、ポリカーボネートジオール（ｂ２）を水酸基に対して、イソシアネート基が過剰量になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下、２０～１００℃でウレタン化反応させてイソシアネート基末端プレポリマーＩを製造する。第２工程：イソシアネート基末端プレポリマーＩにアロファネート化触媒を仕込み、赤外分光分析（ＩＲ分析）でウレタン基が実質的に存在しなくなるまで、７０～１５０℃にてアロファネート化させて、イソシアネート基末端プレポリマーＩＩを製造する。また、一連の製造工程においては、窒素ガス、若しくは、乾燥空気気流下で反応を進行させる。

【００４１】

ここで、「イソシアネート基が過剰量になる量」とは、原料仕込みの際、有機ジイソシアネートのイソシアネート基をポリカーボネートジオールの水酸基のモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で６～４０になるように仕込むことが好ましく、更に好ましくは、Ｒ＝７～３０になるように仕込むことが好ましい。下限未満の場合には、目的物よりも分子量の高いアロファネート基含有ポリイソシアネートやヌレート基含有ポリイソシアネートの副生成物量が多くなり、粘度の上昇、アクリル樹脂との相溶性の低下、及び溶剤溶解性の低下を招く恐れがある。上限を超える場合には、アロファネート基含有ポリイソシアネートの前駆体であるウレタン基含有ポリイソシアネートの副生成物量が多くなり、平均官能基数の低下、及び生産性や収率の低下を招く恐れがある。

【００４２】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）中のアロファネート基含有ポリイソシアネート、ヌレート基含有ポリイソシアネート、及びウレタン基含有ポリイソシアネートの全モル量に対して、ヌレート基含有ポリイソシアネートのモル分率が、３０モル％を超えない範囲で含有することも可能である。上限を超える場合には、柔軟性の低下を招き、自己修復性が低下する恐れがある。

【００４３】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）の製造においては、有機溶剤等を含まずに反応を行う方法や有機溶剤の存在下で反応を行う方法が適宜選ばれる。
有機溶媒の存在下で反応を行う場合には、反応に影響を与えない各種有機溶媒を用いることができる。有機溶媒の具体例としては、オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素類；メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル類；ジオキサン等のエーテル類；ヨウ化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミド等の極性非プロトン溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００４４】

＜第１工程：イソシアネート基末端プレポリマーＩを製造する工程＞

ウレタン化反応の反応温度は、２０～１２０℃であり、好ましくは５０～１００℃である。尚、ウレタン化反応の際、公知のウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩を選択して用いる。これらの触媒は、単独または２種以上併用して用いることができる。

【００４５】

ウレタン化反応の反応時間は、触媒の有無、種類、および温度により異なるが、一般には１０時間以内、好ましくは１～５時間で十分である。

【００４６】

＜第２工程：イソシアネート基末端プレポリマーＩＩを製造する工程＞
ウレタン化反応が終了したら、アロファネート化反応を行う。この時、アロファネート化反応は、ウレタン化反応と同時に行っても、ウレタン化反応後に行ってもよい。ウレタン化反応とアロファネート化反応とを同時に行う場合、アロファネート化触媒の存在下で反応を行えばよく、ウレタン化反応後にアロファネート化反応を行う場合、アロファネート化触媒の非存在下で、所定時間ウレタン化反応を行った後、アロファネート化触媒を添加してアロファネート化反応を行えばよい。
【００４７】
＜アロファネート化触媒＞
アロファネート化反応で使用されるアロファネート化触媒としては、公知の触媒から適宜選択して用いることができ、例えば、カルボン酸の金属塩を用いることができる。
カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、２－エチルヘキサン酸等の飽和脂肪族カルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸等の飽和単環カルボン酸、ビシクロ（４．４．０）デカン－２－カルボン酸等の飽和複環カルボン酸、ナフテン酸等の上述したカルボン酸の混合物、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸等の不飽和脂肪族カルボン酸、ジフェニル酢酸等の芳香脂肪族カルボン酸、安息香酸、トルイル酸等の芳香族カルボン酸等のモノカルボン酸類；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，４－シクロヘキシルジカルボン酸、α－ハイドロムコン酸、β－ハイドロムコン酸、α－ブチル－α－エチルグルタル酸、α，β－ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のポリカルボン酸類が挙げられる。
【００４８】
また、カルボン酸の金属塩を構成する金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属；スズ、鉛等のその他の典型金属；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム等の遷移金属などが挙げられる。
これらのカルボン酸金属塩は、単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。尚、アロファネート化触媒の使用量は、脂肪族有機ジイソシアネートとポリカーボネートジオールとの合計質量に対して０．００１～０．１質量％が好ましく、０．００５～０．０３質量％がより好ましい。下限未満の場合には、アロファネート基含有ポリイソシアネートがあまり生成せず、ウレタン基含有ポリイソシアネートの副生成物量が多くなり、得られるポリイソシアネートの平均官能基数が低下することになる。また、上限を超える場合には、分子量の高いアロファネート基含有ポリイソシアネートやヌレート基含有ポリイソシアネートの副生成物が多くなり、粘度の上昇や純度の低下を招く恐れがある。
【００４９】
ここで、アロファネート化反応の反応温度は７０～１５０℃、好ましくは９０～１３０℃で反応を行う。反応温度が低すぎる場合には、アロファネート基含有ポリイソシアネートがあまり生成せず、ウレタン基含有ポリイソシアネートの副生成物量が多くなり、得られるポリイソシアネートの平均官能基数が低下することになる。また、反応が高すぎる場合には、分子量の高いアロファネート基含有ポリイソシアネートやヌレート基含有ポリイソシアネートの副生成物が多くなり、粘度の上昇、アクリル樹脂との相溶性、溶剤溶解性の低下を招く恐れがある。
【００５０】
アロファネート化反応後、触媒の活性を失活させる触媒毒を添加してアロファネート化反応を停止させる。触媒毒の添加時期は、アロファネート化反応後であれば、特に限定されないが、副反応の進行を抑制するためにも、反応終了後、速やかな添加が好ましい。
【００５１】

ここで、触媒毒としては、リン酸、塩酸等の無機酸、スルホン酸基、スルファミン酸基等を有する有機酸およびこれらのエステル類、アシルハライド等公知の化合物が使用される。これらの触媒毒は、単独または２種以上を併用して用いることがでる。

【００５２】

触媒毒の添加量は、触媒毒や触媒の種類によって異なるが、触媒の０．５～１０当量となるのが好ましく、０．８～５．０当量が特に好ましい。触媒毒が少ない場合には、得られるポリイソシアネートの貯蔵安定性が低下しやすい。多すぎる場合は、ポリイソシアネートが着色する場合がある。

【００５３】

＜第３工程：精製工程＞

精製工程では、反応混合物中に存在している遊離の未反応の脂肪族有機ジイソシアネートを、例えば、１０～１００Ｐａの高真空下での１２０～１４０℃における薄膜蒸留により、１．０質量％以下の残留含有率まで除去することが好ましい。上限値を超える場合、臭気や貯蔵安定性の低下を招く恐れがある。

【００５４】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）は、貯蔵安定性向上やアクリル樹脂（Ａ）との配合工程の作業性等を考慮して、製造後に有機溶剤で希釈しておくこともできる。この有機溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ジエチルエーテル、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のイソシアネート基に不活性なものであれば特に制限はない。

【００５５】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）は、有機溶剤等を含まない無溶剤タイプや有機溶剤で希釈された溶剤系タイプのアクリル樹脂との併用時に、ポットライフ等の作業性向上、及び一液化を目的として、ブロック剤（ｂ３）を用いてブロックイソシアネートとすることができる。

【００５６】

＜（ｂ３）ブロック剤＞

ブロック剤（ｂ３）は、ポリイソシアネート（Ｂ）のイソシアネート基をブロック化し、水分や水酸基などの活性水素基との反応を消失させ一液化を可能とする。更に、ブロック化されたポリイソシアネートは、加熱することによってブロック剤が解離し、再びイソシアネート基が活性化することで、活性水素基と反応する潜在性の硬化剤である。

ブロック剤（ｂ３）としては、フェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸塩系、イミン系、オキシム系、亜硫酸塩系等が挙げられる。とりわけフェノール系、オキシム系、ラクタム系、イミン系が有利に使用される。ここでブロック剤（ｂ３）の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、ｐ－ヒドロキシジフェニル、ｔ－ブチルフェノール、ｏ－イソプロピルフェノール、ｏ－ｓｅｃ－ブチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、ｐ－ｔ－オクチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸エステル等のフェノール系ブロック剤、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム、β－プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ

－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール、ｎ－アミルアルコール、ｔ－アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、グリコール酸ブチル等のグリコール酸エステル、乳酸、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロルヒドリン、エチレンブロムヒドリン、１，３－ジクロロ－２－プロパノール、ω－ハイドロパーフルオロアルコール、アセトシアンヒドリン等のアルコール系ブロック剤、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ｔ－ブチルメルカプタン、ｔ－ドデシルメルカプタン、２－メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤、アセトアニリド、アセトアニシジド、アセトトルイド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤、コハク酸イミド、フタル酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、Ｎ－フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、ブチルフェニルアミン等のアミン系ブロック剤、イミダゾール、２－エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素、１，３－ジフェニル尿素等の尿素系ブロック剤、Ｎ－フェニルカルバミン酸フェニル、２－オキサゾリドン等のカルバミン酸塩系ブロック剤、エチレンイミン、プロピレンイミン等のイミン系ブロック剤、ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系ブロック剤、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩系ブロック剤等が挙げられる。これらのブロック剤は、単独または２種以上を併用して用いることがでる。

【００５７】

また、ブロック剤（ｂ３）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応温度は、４０～１４０℃であり、好ましくは７０～１００℃である。

【００５８】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）は、水分散または水に溶解した水系アクリル樹脂との併用時に、水分散安定性を高めるために、親水性極性基含有化合物で変性した変性イソシアネートとすることもでき、更にブロック剤と併用することによって一液化を可能とした水分散性を有するポリイソシアネートを得ることができる。

【００５９】

＜親水性極性基含有化合物＞

親水性極性基含有化合物は、構造中に活性水素基を含みポリイソシアネート（Ｂ）のイソシアネート基と反応することで水や水系アクリル樹脂への分散性を高め、性能バラツキが少ないコーティング塗膜を得ることができる。

ここで親水性極性基含有化合物における親水性極性基としては、ノニオン性極性基、アニオン性極性基、カチオン性極性基が挙げられる。これら親水性極性基は、それぞれ単独で用いてもよいし、異なる種類の親水性極性基を用いてもよい。得られるポリイソシアネート（Ｂ）の安定性や耐湿熱性、耐水性を考慮すると、親水性極性基は、ノニオン性極性基が好ましい。

【００６０】

活性水素基を有するノニオン性親水基含有化合物としては、特に限定するものではないがエチレンオキサイドユニットが５０モル％以上、繰り返し数が３～９０であるポリ（オキシアルキレン）エーテルモノオール、ポリ（オキシアルキレン）エーテルポリオール、ポリ（オキシアルキレン）脂肪酸エステルモノオールが好ましい。これらのうち、分散性、耐湿熱性、及び耐水性の観点から、ノニオン性親水基含有化合物としては、ポリ（オキ

シアルキレン）エーテルモノオール、ポリ（オキシアルキレン）エーテルポリオールが好ましく、更にはポリ（オキシアルキレン）エーテルモノオールが好ましい。

【００６１】

ポリ（オキシアルキレン）エーテルモノオールの製造における開始剤としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉ－ブタノール、ｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール挙げられる。また、ポリ（オキシアルキレン）エーテルポリオールの製造における開始剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

【００６２】

また、ポリ（オキシアルキレン）脂肪酸エステルモノオールの製造に用いられる脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、ｉ－酪酸、ｎ－吉草酸、ｉ－吉草酸、カプロン酸、グリコール酸、乳酸、メトキシ酢酸等が挙げられる。

【００６３】

活性水素基を有するアニオン性親水基含有化合物としては、活性水素基を１個以上有する有機酸と中和剤からなる。また、有機酸としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、チオスルホン酸塩等が挙げられ、これらの基は、独立で導入されてもよいし、キレートのように関連付けられてもよい。

【００６４】

活性水素基を１個以上有する有機酸の具体例としては、α－ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシコハク酸、ε－ヒドロキシプロパン－１，２，３－トリカルボン酸、ヒドロキシ酢酸、α－ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、サリチル酸、マンデル酸等、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸をヒドロキシル化したヒドロキシ脂肪酸、グルタミン、アスパラギン、リジン、ジアミノプロピオン酸、オルニチン、ジアミノ安息香酸、ジアミノベンゼンスルホン酸等のジアミン型アミノ酸、グリシン、アラニン、グルタミン酸、タウリン、アミノカプロン酸、アミノ安息香酸、アミノイソフタル酸、スルファミン酸等のモノアミン型アミノ酸、又は、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロール吉草酸等のカルボン酸含有ポリオール、イミノジ酢酸とグリシドールの付加物のようなキレートタイプ、５－ナトリウムスルホイソフタル酸や５－カリウムスルホイソフタル酸を用いたポリエステルポリオール、水やカルボキシル基含有アルコールを開始剤としたポリカプロラクトン、活性水素基含有ポリエステル又は活性水素基含有ポリカーボネートとカルボキシル基含有アルコールとのエステル交換物が挙げられる。

【００６５】

中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－アミノ－２－エチル－１－プロパノール、高級アルキル変性モルホリン等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられる。また、硬化後の塗膜の耐久性、耐湿熱性、及び耐水性を向上させるためには、加熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら有機酸類、及び中和剤は、それぞれ単独又は２種以上の混合物でも使用することもできる。

【００６６】

活性水素基を有するカチオン性親水基含有化合物としては、活性水素基を１個以上有する３級アミンと、無機酸及び有機酸の中和剤、４級化剤のいずれから選択されるものからなる。活性水素基を１個以上有する３級アミンの具体例としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジプロピルエタノールアミン

、Ｎ，Ｎ－ジフェニルエタノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルプロパノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－メチルジプロパノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、Ｎ－フェニルジプロパノールアミン、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－ヒドロキシプロピル－メチルアミン、Ｎ，Ｎ′－ジヒドロキシエチルピペラジン、トリエタノールアミン、トリスイソプロパノールアミン、Ｎ－メチル－ビス－（３－アミノプロピル）－アミン、Ｎ－メチル－ビス－（２－アミノプロピル）－アミン等が挙げられる。また、アンモニア、メチルアミンのような第１アミン、ジメチルアミンのような第２アミンにアルキレンオキサイドを付加させたものも使用できる。

【００６７】

また、無機及び有機酸としては、塩酸、酢酸、乳酸、シアノ酢酸、燐酸及び硫酸等が挙げられる。４級化剤の具体例としては、硫酸ジメチル、塩化ベンジル、ブロモアセトアミド、クロロアセトアミド、または、臭化エチル、臭化プロピル、臭化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。また、その他のカチオン性極性基含有化合物として、第１級アミン塩、第２級アミン塩、第３級アミン塩、ピリジニウム塩等のカチオン性化合物が挙げられる。

【００６８】

また、第３級アミン含有ポリオールとスルトンとの反応で生成するスルホベタイン基等の両性極性基も導入することができる。

【００６９】

また、アニオン性及びカチオン性極性基における中和剤、４級化剤の添加、反応時期はポリイソシアネートと、活性水素基を有する有機酸または／及び３級アミンとの反応後でもよいし、活性水素基を有する有機酸または／及び３級アミンと中和剤や４級化剤を反応させてから、この反応物と有機ポリイソシアネートを反応させてもよい。また、スルホン酸はポリイソシアネートとの反応前に中和するほうが好ましい。

【００７０】

ポリイソシアネート（Ｂ）への親水性極性基含有化合物の変性量は、特に限定されるものではないがコーティング塗膜の性能と水への分散性の両立の観点から、ポリイソシアネートのイソシアネート基量に対して、モル分率で５～２５モル％の範囲で変性することが好ましい。親水性極性基含有化合物が２５モル％を超える場合には十分な硬化塗膜が得られず、自己修復性や耐候性が低下する恐れがある。また、親水性極性基含有化合物が５モル％未満の場合には十分な水分散性が得られず、沈降や凝集物を生じ、コーティング塗膜の性能バラツキが大きくなる恐れがある。

【００７１】

このようにして得られたポリイソシアネート（Ｂ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下ＧＰＣという）の分析に基づいて求められる平均官能基数が４～６の範囲である。下限未満の場合には、架橋密度が低下し自己修復性、耐久性、耐汚染性、耐水性、及びコーティング塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。また、上限値を超える場合には柔軟性が不足し、実使用上の自己修復性が得られない恐れがある。

【００７２】

また、ポリイソシアネート（Ｂ）の数平均分子量は、１０００～３０００であり、好ましくは１２００～２５００、更に好ましくは１５００～２０００である。下限未満の場合には柔軟性が不足する恐れがあり、上限値を超えると粘度の上昇、アクリル樹脂との相溶性、及び溶剤溶解性の低下を招く恐れがある。

【００７３】

また、コーティング塗膜を形成する際のアクリル樹脂（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との配合の割合は、特に厳密に限定するものではないが、イソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基とポリオール中の水酸基のモル比が、Ｒ＝イソシアネート基／水酸基で０．８～１．２となるように配合することが好ましい。下限値未満の場合には水

酸基が過剰になり、耐水性や耐湿熱性の低下を招く恐れがある。また、架橋密度が低下し耐久性の低下やコーティング塗膜の機械的強度が低下する恐れがある。上限値を超える場合にはイソシアネート基が過剰になり、過剰量のヌレート基やウレア基が生成し、コーティング塗膜の柔軟性の低下を招き、自己修復性が低下する恐れがある。

【００７４】

本発明に使用される添加剤（Ｃ）は、コーティング塗膜の平滑性、及び耐汚染性を付与するのみならず、自己修復性を維持したまま耐擦傷性を更に向上させるために使用される。これによってコーティング塗膜が２０μｍ未満の薄膜においても、実使用上の自己修復性と耐擦傷性とを両立することが可能となる。

【００７５】

また、添加剤（Ｃ）の添加量は、全樹脂固形分に対し、SiO_2換算のケイ素含有量が０．０１～０．１質量％になるように配合することが好ましい。下限未満の場合には十分なコーティング塗膜の平滑性、スリップ性、耐汚染性、及び耐擦傷性の向上が見られない。また、上限値を超える場合には、ハジキを生じ、リコート性の低下を招く恐れがある。

【００７６】

＜（Ｃ）添加剤＞

本発明に使用される添加剤（Ｃ）は、有機溶剤等を含まない無溶剤タイプ、有機溶剤で希釈された溶剤タイプ、及び水分散または水に溶解した水溶性のものが使用される。

添加剤（Ｃ）としては、少なくとも１つの水酸基を含有し、且つアクリル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－アクリル共重合体、ポリエーテル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエーテル共重合体、ポリエステル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエステル共重合体、及びポリエーテル部とポリエステル部とを変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエーテル－ポリエステル共重合体である。

【００７７】

少なくとも１つの水酸基を含有し、且つアクリル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－アクリル共重合体の製造方法としては、（メタ）アクリル酸変性シリコーンモノマー（ｃ１）と、アクリル樹脂（Ａ）で挙げられた（メタ）アクリル酸エステル（ａ１）と、反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物（ａ２）と、重合開始剤（ａ３）と、必要に応じ界面活性剤（ａ４）を併用し、熱エネルギーや紫外線や電子線などの光エネルギー等を使用し、アクリルモノマーを共重合することにより得られる。

【００７８】

＜（ｃ１）（メタ）アクリル酸変性シリコーンモノマー＞

（メタ）アクリル酸変性シリコーンモノマー（ｃ１）の具体例としては、Ｘ－２２－１６４（信越化学工業社製、官能基当量：１９０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６４ＡＳ（信越化学工業社製、官能基当量：４５０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６４Ａ（信越化学工業社製、官能基当量：８６０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６４Ｂ（信越化学工業社製、官能基当量：１６３０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６４Ｃ（信越化学工業社製、官能基当量：２３７０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６４Ｅ（信越化学工業社製、官能基当量：３９００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１７４ＤＸ（信越化学工業社製、官能基当量：４６００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－２４２６（信越化学工業社製、官能基当量：１２０００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－２４７５（信越化学工業社製、官能基当量：４２０ｇ／ｍｏｌ）等を挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸変性されたシリコーンモノマーは単独であるいは２種類以上を組み合わせで使用することができる。

【００７９】

また、活性水素基含有シリコーンモノマー（ｃ２）と、ポリイソシアネート（Ｂ）で使用される脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）と、少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物（ａ２）とをウレタン化反応により、（メタ）アクリル酸変性シリコーンを得て、更に（メタ）アクリル酸エステル（ａ１）と、反応点となりうる少なくとも分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキ

シ化合物（ａ２）と、重合開始剤（ａ３）と、必要に応じ界面活性剤（ａ４）を併用し、熱エネルギーや紫外線や電子線などの光エネルギー等を使用し、アクリルモノマーを共重合して得られたポリジメチルシロキサン－アクリル共重合体も添加剤（Ｃ）として使用することができる。

【００８０】

＜（ｃ２）活性水素基含有シリコーンモノマー＞

活性水素基含有シリコーンモノマー（ｃ２）の具体例としては、ＫＦ－８６８（信越化学工業社製、官能基当量：８８００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６５（信越化学工業社製、官能基当量：５０００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６４（信越化学工業社製、官能基当量：３８００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８５９（信越化学工業社製、官能基当量：６０００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－３９３（信越化学工業社製、官能基当量：３５０ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６０（信越化学工業社製、官能基当量：７６００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８８０（信越化学工業社製、官能基当量：１８００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８００４（信越化学工業社製、官能基当量：１５００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８００２（信越化学工業社製、官能基当量：１７００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８００５（信越化学工業社製、官能基当量：１１０００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６７（信越化学工業社製、官能基当量：１７００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－３８２０Ｗ（信越化学工業社製、官能基当量：５５０００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６９（信越化学工業社製、官能基当量：３８００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６１（信越化学工業社製、官能基当量：２０００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－３９３９Ａ（信越化学工業社製、官能基当量：１５００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８７７（信越化学工業社製、官能基当量：５２００ｇ／ｍｏｌ）、ＰＡＭ－Ｅ（信越化学工業社製、官能基当量：１３０ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８０１０（信越化学工業社製、官能基当量：４３０ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６１Ａ（信越化学工業社製、官能基当量：８００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６１Ｂ（信越化学工業社製、官能基当量：１５００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８０１２（信越化学工業社製、官能基当量：２２００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８００８（信越化学工業社製、官能基当量：５７００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３（信越化学工業社製、官能基当量：２２００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－２０５（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：４０００ｇ／ｍｏｌ）、ＦＺ－３７６０（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１５００ｇ／ｍｏｌ）、ＳＦ８４１７（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１８００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８４９（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：６００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８９２（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：２０００ｇ／ｍｏｌ）、ＦＺ－３７８５（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：６０００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８７２（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１８００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－２１３（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：２７００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－２０３（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１９００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８９８（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：２９００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８９０（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１９００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８９１（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：２７００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８９３（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：４０００ｇ／ｍｏｌ）、ＦＺ－３７８９（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１２００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８７１（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１３０ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８５３Ｕ（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：４５０ｇ／ｍｏｌ）等のアミノ基変性タイプや、Ｘ－２２－４０３９（信越化学工業社製、水酸基価：５８ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－４０１５（信越化学工業社製、水酸基価：３０ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－１６０ＡＳ（信越化学工業社製、水酸基価：１２０ＫＯＨｍｇ／ｇ）、ＫＦ－６００１（信越化学工業社製、水酸基価：６２ＫＯＨｍｇ／ｇ）、ＫＦ－６００２（信越化学工業社製、水酸基価：３５ＫＯＨｍｇ／ｇ）、ＫＦ－６００３（信越化学工業社製、水酸基価：２２ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－１７０ＢＸ（信越化学工業社製、水酸基価：２０ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－１７０ＤＸ（信越化学工業社製、水酸基価：１２ＫＯＨｍｇ／ｇ）、ＳＦ８４２８（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１６００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－

２０１（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：７５０ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－００４（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：３５００ｇ／ｍｏｌ）、ＳＦ８４２７（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：１２００ｇ／ｍｏｌ）等のカルビノール基変性タイプや、ＫＦ－２００１（信越化学工業社製、官能基当量：１９００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－２００４（信越化学工業社製、官能基当量：３００００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６７Ｂ（信越化学工業社製、官能基当量：１６７０ｇ／ｍｏｌ）等のメルカプト基変性タイプや、Ｘ－２２－３７０１Ｅ（信越化学工業社製、官能基当量：４０００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－１６２Ｃ（信越化学工業社製、官能基当量：２３００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－３７１０（信越化学工業社製、官能基当量：１４５０ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－８８０（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：３５００ｇ／ｍｏｌ）、ＢＹ１６－７５０（東レ・ダウコーニング社製、官能基当量：７５０ｇ／ｍｏｌ）等のカルボキシル基変性タイプや、Ｘ－２２－４９５２（信越化学工業社製、水酸基価：５０ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－４２７２（信越化学工業社製、水酸基価：５０ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－６２６６（信越化学工業社製、水酸基価：５０ＫＯＨｍｇ／ｇ）等のポリエーテル変性タイプや、Ｘ－２２－１７６ＤＸ（信越化学工業社製、水酸基価：３５ＫＯＨｍｇ／ｇ）、Ｘ－２２－１７６Ｆ（信越化学工業社製、水酸基価：９ＫＯＨｍｇ／ｇ）等のジオール末端タイプや、Ｘ－２１－５８４１（信越化学工業社製、官能基当量：５００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－９７０１（信越化学工業社製、官能基当量：１５００ｇ／ｍｏｌ）等のシラノール基末端タイプや、ＫＦ－８５７（信越化学工業社製、官能基当量：７９０ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８００１（信越化学工業社製、官能基当量：１９００ｇ／ｍｏｌ）、ＫＦ－８６２（信越化学工業社製、官能基当量：１９００ｇ／ｍｏｌ）、Ｘ－２２－９１９２（信越化学工業社製、官能基当量：６５００ｇ／ｍｏｌ）等のアミノ基・メトキシ基変性タイプを挙げることができる。このような活性水素基含有シリコーンモノマーは単独であるいは２種類以上を組み合わせで使用することができる。

【００８１】

少なくとも１つの水酸基を含有し、且つポリエーテル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエーテル共重合体、ポリエステル部を変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエステル共重合体、及びポリエーテル部とポリエステル部とを変性部としたポリジメチルシロキサン－ポリエーテル－ポリエステル共重合体の製造方法としては、活性水素基含有シリコーンモノマー（ｃ２）と、ポリイソシアネート（Ｂ）で使用される脂肪族有機ジイソシアネート（ｂ１）と、ポリエステルポリオール（ｃ３）または／及びポリエーテルポリオールとをウレタン化反応をすることによって得られる。

【００８２】

また、（ｃ２）記載のカルボキシル基変性シリコーンモノマーを使用し、ポリエステルポリオール（ｃ３）または／及びポリエーテルポリオール（ｃ４）との脱水縮合反応で得られたポリジメチルシロキサン－ポリエーテル共重合体、ポリジメチルシロキサン－ポリエステル共重合体、及びポリジメチルシロキサン－ポリエーテル－ポリエステル共重合体も添加剤（Ｃ）として使用することができる。

【００８３】

＜（ｃ３）ポリエステルポリオール＞

添加剤（Ｃ）を得るために使用されるポリエステルポリオールとしては、１分子中の水酸基数（平均官能基数）が１．９～３である脂肪族ポリエステルポリオールが好ましい。具体的には、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、１，４－シクロヘキシルジカルボン酸、α－ハイドロムコン酸、β－ハイドロムコン酸、α－ブチル－α－エチルグルタル酸、α，β－ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸またはこれらの無水物等の１種類以上と、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサ

ン－１，４－ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールＡのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（β－ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ポリオール類の単独または、２種類以上の混合物との縮重合反応から得られるものを挙げることができる。

【００８４】

＜（ｃ４）ポリエーテルポリオール＞

添加剤（Ｃ）を得るために使用されるポリエステルポリオールとしては、１分子中の水酸基数（平均官能基数）が１．９～３である脂肪族ポリエーテルポリオールが好ましい。具体的には、低分子ポリオール類、またはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を２個以上、好ましくは２～３個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーを付加重合することで得られるものを挙げることができ、これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて併用することができる。

【００８５】

また、市販されている水酸基を有するポリジメチルシロキサン変性体も添加剤として適宜使用することができる。

ポリジメチルシロキサン－アクリル共重合体の具体例としては、ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７００（ビックケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

また、ポリジメチルシロキサン－ポリエーテル共重合体の具体例としては、ＢＹＫ－３７７（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７２０（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２００（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２０１（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２０４（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２０５（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２０６（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２１０（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２１１（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２１５（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２３０（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２４１（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２４２（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９２４７（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９４２０（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９００１（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９００４（ビックケミー・ジャパン社製）、ＢＹＫ－９０２０（ビックケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

また、ポリジメチルシロキサン－ポリエステル共重合体の具体例としては、ＢＹＫ－３７０（ビックケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

また、ポリジメチルシロキサン－ポリエーテル－ポリエステル共重合体の具体例としては、ＢＹＫ－３７５（ビックケミー・ジャパン社製）が挙げられる。これらの添加剤は単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８６】

上記によって得られた添加剤（Ｃ）は、水酸基を構造中に少なくとも１つ含有することによって、添加剤とポリイソシアネートが反応し、コーティング塗膜形成後において、添加剤がブリードアウトして汚染性、リコート性、及び耐久性の低下等の不具合を生じることがなくなる。また、変性部を含有することによって、アクリル樹脂との相溶性が高まり、コーティング塗膜の曇りや白化等の不具合を生じることがなくなる。

【００８７】

また、添加剤（Ｃ）の数平均分子量は、１０００～２００００であり、好ましくは１０００～１５０００、更に好ましくは２０００～１００００である。また、添加剤（Ｃ）は、SiO_2換算におけるケイ素含有量が、１分子あたり１～３０質量％であることが好まし

い。添加剤の数平均分子量が下限未満の場合には、アクリル樹脂との相溶性が低下し、コーティング塗膜の曇りや白化等の原因となる恐れがある。また、上限値を超える場合には、コーティング塗膜表面の平滑性が不十分であり、意匠性や自己修復性の低下を招く恐れがある。
また、ケイ素含有量が下限未満の場合には、薄膜における自己修復性を発現させるために過剰量の添加剤の配合が必要となり、得られるコーティング塗膜の機械強度の低下を招く恐れがある。また、上限値を超えると、アクリル樹脂との相溶性が低下し、コーティング塗膜の曇りや白化等の原因となる恐れがある。

【００８８】

また、添加剤（Ｃ）は、アクリル樹脂（Ａ）との配合液として、塗装時にポリイソシアネート（Ｂ）と混合撹拌して使用される。また、予め添加剤（Ｃ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを反応させ、塗装時にアクリル樹脂（Ａ）と混合撹拌して使用することも可能である。

【００８９】

本発明によって得られたコーティング塗膜は、ＪＩＳ　Ｋ７２４４に規定する昇温速度２℃／分の動的粘弾性試験における２５℃の貯蔵弾性率が０．５～１ＧＰａであり、２５℃におけるｔａｎδが０．２５～０．７である。貯蔵弾性率が下限値未満の場合には、耐久性や耐擦傷性の低下を招く恐れがあり、また、上限値を超える場合には、低温から常温における自己修復性の低下を招く恐れがある。更にｔａｎδが下限値未満の場合には、低温から常温における自己修復性の低下を招く恐れがあり、上限値を超える場合には、耐久性や耐候性の低下を招く恐れがある。

【００９０】

また、本発明によって得られたコーティング塗膜のガラス移転点は４０～７０℃の範囲にあることが好ましい。下限値未満の場合には、耐久性や耐候性の低下を招く恐れがあり、また、上限値を超える場合には、低温から常温における自己修復性の低下を招く恐れがある。

【００９１】

本発明によって得られた自己修復型形成性コーティング組成物には、必要に応じて、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、溶剤、難燃剤、加水分解抑制剤、潤滑剤、可塑剤、充填材、帯電防止剤、分散剤、触媒、貯蔵安定剤等の添加剤を適宜配合することができる。

【００９２】

また、本発明によって得られた自己修復型形成性コーティング組成物は、スプレー、刷毛、浸漬などの公知の方法により被着体の表面上に塗布され、コーティング塗膜を形成する。
ここで被着体は、特に限定されるものではなく、ステンレス、リン酸処理鋼、亜鉛鋼、鉄、銅、アルミニウム、真鍮、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート－ＡＢＳ樹脂、６－ナイロン樹脂、６，６－ナイロン樹脂、ＭＸＤ６ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ＮＢＲ樹脂、クロロプレン樹脂、ＳＢＲ樹脂、ＳＥＢＳ樹脂などの素材で成形された被着体、コロナ放電処理やその他表面処理を施されたポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、または前記被着体表面にベース塗装（中間形成となりうる塗膜層）された被着体を用いることが出来る。

【００９３】

被着体表層に形成されるコーティング塗膜の膜厚は、耐久性の高いポリカーボネートを組成物として使用し、添加剤として水酸基を有するポリジメチルシロキサン変性体を使用しているため、被着体に少なくとも５μｍの膜厚を形成することで自己修復性を発現する

。膜厚が５μｍ未満である場合には自己修復性が低下する恐れがある。
【００９４】
このように本発明の自己修復型形成性コーティング組成物は、自己修復性と耐久性を両立し、更に耐水性、耐湿熱性、耐汚染性、及び耐候性に優れ、特に２０μｍ未満の薄膜において高い自己修復性を有することから、微細加工性、高意匠性、及び外装部品の軽量化が求められる自動車外装板やプラスチック成形品の分野で好適に用いられる。
【実施例】
【００９５】
以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００９６】
＜アクリル樹脂（Ａ）の合成＞
＜合成例１＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにメタクリル酸メチル（三菱ガス化学社製、以下ＭＭＡという）を３７．７ｇ、アクリル酸ブチル（日本触媒社製、以下ＢＡという）を５０．６ｇ、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（日油社製、以下ＨＥＭＡという）を１１．７ｇ、パーブチル0（日油社製、２－エチルペルオキシヘキサンｔｅｒｔ－ブチル）を２ｇ加え、この混合液を反応槽に4時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂１を得た。
アクリル樹脂１はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が４９．０　ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は２００mPa・ｓ、数平均分子量は８８００、ガラス転移温度（以下Ｔｇという）は０℃であった。
【００９７】
＜ＧＰＣ：分子量の測定＞
・測定器：「ＨＬＣ－８１２０」（東ソー社製）
・カラム：「ＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＨＸＬ－Ｌ」（東ソー社製）
　粒径＝６μｍ、サイズ＝６ｍｍＩＤ×３０ｃｍ×４本
・キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）
・検出器：視差屈折
・サンプル：０．１％ＴＨＦ溶液
・検量線：ポリスチレン
【００９８】
＜ＤＳＣ：Ｔｇの測定＞
・測定器：「ＤＳＣ６２００Ｒ」（セイコーインスツルメンツ社製）
・サンプルパン：アルミニウム
・条件：窒素気流下
・測定温度：－６０～６０℃
・昇温速度：１℃／分
【００９９】
＜合成例２＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを１４．２ｇ、ＢＡを７４．１ｇ、ＨＥＭＡを１１．７ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に4時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂２を得た。

アクリル樹脂２はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が４９．０　ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は９０ｍＰａ・ｓ、数平均分子量は８１００、Ｔｇは－３０℃であった。

【０１００】

＜合成例３＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを５６．６ｇ、ＢＡを３１．５ｇ、ＨＥＭＡを１１．７ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂３を得た。

アクリル樹脂３はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が４９．０　ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は１０００ｍＰａ・ｓ、数平均分子量は８８１０、Ｔｇは３０℃であった。

【０１０１】

＜合成例４＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを６７．５ｇ、ＢＡを２１．０ｇ、ＨＥＭＡを１１．７ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂４を得た。

アクリル樹脂４はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が４９．０　ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は３３００ｍＰａ・ｓ、数平均分子量は８７５０、Ｔｇは５０℃であった。

【０１０２】

＜合成例５＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを４３．３ｇ、ＢＡを５２．０ｇ、ＨＥＭＡを４．７ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂５を得た。

アクリル樹脂５はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１９．７ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は２００ｍＰａ・ｓ、数平均分子量は８７９０、Ｔｇは０℃であった。

【０１０３】

＜合成例６＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを２８．２ｇ、ＢＡを４８．０ｇ、ＨＥＭＡを２３．８ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂６を得た。

アクリル樹脂６はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が９９．７ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５

０質量％、２５℃の粘度は３００mPa・ｓ、数平均分子量は７８００、Ｔｇは０℃であった。

【０１０４】

＜合成例７＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを１８．８ｇ、ＢＡを４５．４ｇ、ＨＥＭＡを３５．８ｇ、パーブチル0を２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３３ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂７を得た。

アクリル樹脂７はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１５０．０ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は３８０mPa・ｓ、数平均分子量は７４００、Ｔｇは０℃であった。

【０１０５】

＜合成例８＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを２８．０ｇ、ＢＡを４７．９ｇ、ＨＥＭＡを２４．１ｇ、パーブチル0を３ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３４ｇ、パーブチル0を１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂８を得た。

アクリル樹脂８はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１００．０ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は１９０mPa・ｓ、数平均分子量は３９６０、Ｔｇは０℃であった。

【０１０６】

＜合成例９＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを２８．５ｇ、ＢＡを４８．１ｇ、ＨＥＭＡを２３．４ｇ、パーブチル0を０．８ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３１ｇ、パーブチル0を０．２ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂９を得た。

アクリル樹脂９はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１００．０ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は透明液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は９００mPa・ｓ、数平均分子量は１４５００、Ｔｇは０℃であった。

【０１０７】

＜合成例１０＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを２８．６ｇ、ＢＡを４８．１ｇ、ＨＥＭＡを２３．３ｇ、パーブチル0を０．２ｇ加え、この混合液を反応槽に４時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３０ｇ、パーブチル0を０．１ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で３時間保持し室温に冷却後、アクリル樹脂１０を得た。

アクリル樹脂１０はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１００．２ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は白濁液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は３１００mPa・ｓ、数平均分子量は２０３００、Ｔｇは０℃であった。

【０１０８】
アクリル樹脂１～アクリル樹脂１０に使用した原料の配合量と性状を表１に示す。
【０１０９】

【表１】

項目			合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
名称			アクリル樹脂1	アクリル樹脂2	アクリル樹脂3	アクリル樹脂4	アクリル樹脂5	アクリル樹脂6	アクリル樹脂7	アクリル樹脂8	アクリル樹脂9	アクリル樹脂10
アクリルモノマー	MMA		37.7	14.2	56.6	67.5	43.3	28.2	18.8	28.0	28.5	28.6
	BA		50.6	74.1	31.5	21.0	52.0	48.0	45.4	47.9	48.1	48.1
	HEMA		11.7	11.7	11.7	11.7	4.7	23.8	35.8	24.1	23.4	23.3
溶媒	酢酸ブチル		103	103	103	103	103	103	103	104	101	100
重合開始剤	パーブチルO		3	3	3	3	3	3	3	4	1	0.3
外観			透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	白濁液体
水酸基価(KOHmg/g)			49.0	49.0	49.0	49.0	19.7	99.7	150.0	100.0	100.0	100.2
数平均分子量			8800	8100	8810	8750	8790	7800	7400	3960	14500	20300
Tg(℃)			0	−30	30	50	0	0	0	0	0	0
固形分(%)			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
粘度(mPa･s at 25℃)			200	90	1000	3300	200	300	380	190	900	3100

【０１１０】
表１に用いられる原料の略記号は以下の通り。
・ＭＭＡ：メタクリル酸メチル
・ＢＡ：アクリル酸ブチル
・ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル
・パーブチルＯ：２－エチルペルオキシヘキサンｔｅｒｔ－ブチル
【０１１１】
＜ポリイソシアネート（Ｂ）の合成＞
＜合成例１１＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイシシアネート（日本ポリウレタン工業社製、ＮＣＯ含有量：４９．９質量％、以下ＨＤＩという）を８００ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－５００（日本ポリウレタン工業社製、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量５００）を２００ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、オクチル酸ジルコニール（第一稀元素化学工業社製、オクチル酸ジルコニウム、以下ＯｃｔＺｒという）を０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３３．３質量％に達した後、ＪＰ－５０８（城北化学工業社製、酸性リン酸エステル）を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート１を得た。
ポリイソシアネート１はＮＣＯ含有量が１２．５質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１６８０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は８０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９０モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。

【０１１２】

＜ＮＭＲ：アロファネート基・ヌレート基・ウレタン基含有量の測定＞
・測定装置：「ＥＣＸ４００Ｍ」（日本電子社製、１Ｈ－ＮＭＲ）
・測定温度：２３℃
・試料濃度：０．１ｇ／１ｍｌ
・積算回数：１６
・緩和時間：５秒
・溶剤：重水素ジメチルスルホキシド
・化学シフト基準：重水素ジメチルスルホキシド中のメチル基の水素原子シグナル（２．５ｐｐｍ）
・評価方法：８．５ｐｐｍ付近のアロファネート基の窒素原子に結合した水素原子のシグナルと、３．７ｐｐｍ付近のヌレート基の窒素原子に隣接したメチレン基の水素原子のシグナルと７．０ｐｐｍ付近のウレタン基の窒素原子に結合した水素原子のシグナルの面積比から結合基の含有量を測定。

【０１１３】

＜合成例１２＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを８７０ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－５００を１３０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３９．１質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート２を得た。
ポリイソシアネート２はＮＣＯ含有量が１３．２質量％、数平均分子量は１４３０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は４．５、２５℃の粘度は６０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９１モル％、ヌレート基含有量は２モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。

【０１１４】

＜合成例１３＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを７２５ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－５００を２７５ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が２７．０質量％に達し

た後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート３を得た。
ポリイソシアネート３はＮＣＯ含有量が１１．５質量％、外観は透明液体、数平均分子量は２２２０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は６．０、２５℃の粘度は１７０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．４質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９０モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。

【０１１５】

＜合成例１４＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを８８０ｇ、ＰＣＤ－２５０（日本ポリウレタン工業社製、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量２５０）を１２０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３５．９質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート４を得た。
ポリイソシアネート４はＮＣＯ含有量が１５．９質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１３６０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．２、２５℃の粘度は４０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９１モル％、ヌレート基含有量は２モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。

【０１１６】

＜合成例１５＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを６７０ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－１０００（日本ポリウレタン工業社製、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量１０００）を３３０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が２７．９質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート５を得た。
ポリイソシアネート５はＮＣＯ含有量が８．７質量％、外観は白色固体、数平均分子量は２４２０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％、２５℃の粘度は固体であるため測定しなかった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は８９モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は８モル％であった。

【０１１７】

＜合成例１６＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを７２５ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－７５０（日本ポリウレタン工業社製、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量７５０）を２７５ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３０．１質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート６を得た。

ポリイソシアネート６はＮＣＯ含有量が１０．２質量％、外観は透明液体、数平均分子量は２０７０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は１５０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．４質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は８９モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は８モル％であった。

【０１１８】

＜合成例１７＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを９３０ｇ、ＰＣＤ－１５０（日本ポリウレタン工業社製、ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量１５０）を７０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．１ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３８．６質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．１１ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。

この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート７を得た。

ポリイソシアネート７はＮＣＯ含有量が１８．２質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１１６０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は３５００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９５モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は２モル％であった。

【０１１９】

＜合成例１８＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを９４５ｇ、１，６－ＨＧ（１，６－ヘキサンジオール）を５５ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．１ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３９．４質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．１１ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。

この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート８を得た。

ポリイソシアネート８はＮＣＯ含有量が１９．１質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１１００、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は２８００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９７モル％、ヌレート基含有量は２モル％、ウレタン基含有量は１モル％であった。

【０１２０】

＜合成例１９＞

攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを６９０ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－５００を３１０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．０５ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が２４．１質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．０６ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。

この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート９を得た。

ポリイソシアネート９はＮＣＯ含有量が１０．９質量％、外観は透明液体、数平均分子量は２７００、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は７．０、２５℃の粘度は２８０００mPa・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．４質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９０モル％、ヌレート基含有量は４モル％、ウレタン基含有量は６モル％であった。

【０１２１】

＜合成例２０＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを８００ｇ、ＰＣＬ－５００（ダイセル化学工業社製、商品名：プラクセル２０５、ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量５００）を２００ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．１ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３３．３質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．１１ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート１０を得た。
ポリイソシアネート１０はＮＣＯ含有量が１２．５質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１６８０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は３２００ｍＰａ・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９０モル％、ヌレート基含有量は３モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。
【０１２２】
＜合成例２１＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを８８０ｇ、ＰＴＭＧ－２５０（保土谷化学工業社製、商品名：ＰＴＧ－２５０、ポリテトラメチレングリコール、数平均分子量２５０）を１２０ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。その後、ＯｃｔＺｒを０．１ｇ添加し、１１０℃でアロファネート化反応を２時間行った。ＮＣＯ含有量が３５．９質量％に達した後、ＪＰ－５０８を０．１１ｇ添加し、停止反応を行い、反応液を室温に冷却した。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート１１を得た。
ポリイソシアネート１１はＮＣＯ含有量が１５．９質量％、外観は透明液体、数平均分子量は１３６０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は２０００ｍＰａ・ｓ、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％であった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は９１モル％、ヌレート基含有量は２モル％、ウレタン基含有量は７モル％であった。
【０１２３】
＜合成例２２＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量１０００ミリリットルの四つ口フラスコに、ＨＤＩを８００ｇ、６０℃で溶融したＰＣＤ－５００を２００ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を２時間行った。この反応液はＮＣＯ含有量が３６．６質量％であった。
この反応液を１３０℃×０．０４ｋＰａで薄膜蒸留をすることで未反応のＨＤＩを除去し、精製したポリイソシアネート１２を得た。
ポリイソシアネート１２はＮＣＯ含有量が９．３質量％、外観は白色固体、数平均分子量は９００、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は２．０、遊離ＨＤＩ含有量は０．２質量％、２５℃の粘度は固体であるため測定しなかった。また、全結合基におけるアロファネート基含有量は０モル％、ヌレート基含有量は０モル％、ウレタン基含有量は１００モル％であった。
【０１２４】
ポリイソシアネート１～ポリイソシアネート１２に使用した原料の配合量と性状を表２に示す。
【０１２５】

【表２】

項目			合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22
名称			ポリイソシアネート1	ポリイソシアネート2	ポリイソシアネート3	ポリイソシアネート4	ポリイソシアネート5	ポリイソシアネート6	ポリイソシアネート7	ポリイソシアネート8	ポリイソシアネート9	ポリイソシアネート10	ポリイソシアネート11	ポリイソシアネート12
有機ジイソシアネート		HDI	800	870	725	880	670	725	930	945	690	800	880	800
ジオール	PCD-150								70					
	PCD-250					120								
	PCD-500		200	130	275						310			200
	PCD-750							275						
	PCD-1000						330							
	PCL-500											200		
	PTMG-250												120	
	1,6-HG									55				
触媒		Oct-Zr	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	
停止剤		JP-508	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.11	0.11	0.06	0.11	0.11	
外観			透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	白色固体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	白色固体
イソシアネート含有量(%)	蒸留前		33.3	39.1	27.0	35.9	27.9	30.1	38.6	39.4	24.1	33.3	35.9	36.6
	蒸留後		12.5	13.2	11.5	15.9	8.7	10.2	18.2	19.1	10.9	12.5	15.9	9.3
遊離HDI含有量(%)			0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2
平均官能基数(f)			5.0	4.5	6.0	5.2	5.0	5.0	5.0	5.0	7.0	5.0	5.0	2.0
数平均分子量			1680	1430	2220	1360	2420	2070	1160	1100	2700	1680	1360	900
粘度(mPa・s at 25℃)			8000	6000	17000	4000	固体の為測定せず	15000	3500	2800	28000	3200	2000	固体の為測定せず
結合基含有量(モル%)		ｳﾚﾀﾝ基	7	7	7	7	8	8	2	1	6	7	7	100
		ｳﾚｱﾚｰﾄ基	3	2	3	2	3	3	3	2	4	3	2	0
		ｱﾛﾌｧﾈｰﾄ基	90	91	90	91	89	89	95	97	90	90	91	0

【０１２６】

表２に用いられる原料の略記号は以下の通り。

・ＨＤＩ：ヘキサメチレンジイシシアネート

・ＰＣＤ－１５０：ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量１５０

・ＰＣＤ－２５０：ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量２５０

・ＰＣＤ－５００：ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量５００

・ＰＣＤ－７５０：ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量７５０

・ＰＣＤ－１０００：ポリヘキサメチレンポリカーボネートジオール、数平均分子量１０００

・ＰＣＬ－５００（ダイセル化学工業社製、プラクセル２０５）：ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量５００

・ＰＴＭＧ－２５０（保土谷化学工業社製、ＰＴＧ－２５０）：ポリテトラメチレングリ

コール、数平均分子量２５０
・１，６－ＨＧ：１，６－ヘキサンジオール
・ＯｃｔＺｒ：オクチル酸ジルコニウム
・ＪＰ－５０８：酸性リン酸エステル
【０１２７】
上記表２に示すように、合成例１１～合成例１４、及び合成例１６～合成例２１に係るアロファネート基含有ポリイソシアネートは、常温において液状のポリイソシアネートが得られる。
　これに対して、合成例１５に係る数平均分子量が１０００のポリカーボネートジオールを使用したアロファネート基含有ポリイソシアネート、及び合成例２２に係るアロファネート基を含有しないポリイソシアネートは常温において液状のポリイソシアネートを得ることができない。
【０１２８】
＜ブロックイソシアネートの合成＞
＜合成例２３＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを６０．０ｇ、合成例１１で得られたポリイソシアネート１（ＮＣＯ含有量：１２．６質量％）を１１１．０ｇ、ＭＥＫオキシム（宇部興産社製、以下ＭＥＫＯという）を２９．０ｇ仕込み、窒素気流下、７０℃でブロック化反応を２時間行い、ブロック化されたポリイソシアネート１３を得た。
ポリイソシアネート１３は固形分換算における潜在ＮＣＯ含有量が９．９質量％、外観は透明液体、固形分は７０質量％、数平均分子量は２１２０、ＮＣＯ含有量と数平均分子量から計算された平均官能基数は５．０、２５℃の粘度は１０００ｍＰａ・ｓであった。ポリイソシアネート１３に使用した原料の配合量と性状を表３に示す。
【０１２９】

【表３】

項目		合成例23
名称		ポリイソシアネート13
ポリイソシアネート	ポリイソシアネート1	111
ブロック剤	MEKO	29
溶剤	酢酸ブチル	60
外観		透明液体
潜在イソシアネート含有量(%)		9.9
平均官能基数(f)		5.0
数平均分子量		2120
固形分(%)		70
粘度(mPa・s at 25℃)		1000

【０１３０】

表３に用いられる原料の略記号は以下の通り。
・ＭＥＫＯ：ＭＥＫオキシム
【０１３１】
＜添加剤（Ｃ）の合成＞
＜合成例２４＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを７０ｇ仕込み、１２０℃に昇温した。滴下ロートにＭＭＡを６４．７ｇ、Ｘ－２２－１７４ＤＸ（信越化学工業社製、片末端型メタクリル変性ポリジメチルシロキサン、官能基当量：４６００ｇ／ｍｏｌ）を１０．０ｇ、ＨＥＭＡを２５．３ｇ、パーブチル0を６ｇ加え、この混合液を反応槽に4時間かけて滴下した。その後反応液を１２０℃で1時間保持し、滴下ロートに酢酸ブチルを３０ｇ、パーブチル0を３ｇ加え、この混合液を反応槽に1時間かけて滴下した。その後、１２０℃で3時間保持し室温に冷却後、シリコーン添加剤１を得た。
シリコーン添加剤１はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１００．２ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は淡黄色液体、固形分は５０質量％、２５℃の粘度は５００mPa・ｓ、SiO_2換算におけるケイ素含有量は7質量％、数平均分子量は１０２００であった。
【０１３２】
＜合成例２５＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを１４０ｇ仕込み、ＫＦ－６００１（信越化学工業社製、両末端型カルビノール変性ポリジメチルシロキサン、水酸基価：６２ＫＯＨｍｇ／ｇ）を２６．０ｇ、Ｐ－２０１０（クラレ社製、３－メチルペンタンジオール－アジピン酸共重合ポリエステル、数平均分子量：２０００）を２６．０ｇ、１，３－ブタンジオールを２．０ｇ、ＨＤＩを６．０ｇ、ＤＯＴＤＬを０．００１ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃でウレタン化反応を6時間行った。ＮＣＯ含有量を測定し、０質量％となったことを確認後、シリコーン添加剤２を得た。
変性ポリジメチルシロキサン１はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１８．３ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は淡黄色液体、固形分は３０質量％、２５℃の粘度は１００mPa・ｓ、SiO_2換算におけるケイ素含有量は３２質量％、数平均分子量は６１２０であった。
【０１３３】
＜合成例２６＞
攪拌機、温度計、冷却管、滴下ロートを備えた容量３００ミリリットルの四つ口フラスコに、酢酸ブチルを１４０ｇ仕込み、ＫＦ－６００１（信越化学工業社製、両末端型カルビノール変性ポリジメチルシロキサン、水酸基価：６２ＫＯＨｍｇ／ｇ）を２６．０ｇ、ＰＰ－２０００（三洋化成工業社製、ポリプロピレングリコール、数平均分子量：２０００）を２６．０ｇ、１，３－ブタンジオールを２．０ｇ、ＨＤＩを６．０ｇ、ＤＯＴＤＬを０．００１ｇ仕込み、窒素気流下、８０℃ウレタン化反応を6時間行った。ＮＣＯ含有量を測定し、０質量％となったことを確認後、シリコーン添加剤３を得た。
シリコーン添加剤３はＪＩＳ　Ｋ１５５７に準じた方法により測定したところ、樹脂固形分あたりの水酸基価が１８．９ＫＯＨｍｇ／ｇであった。また、外観は淡黄色液体、固形分は３０質量％、２５℃の粘度は５０mPa・ｓ、SiO_2換算におけるケイ素含有量は３２％、数平均分子量は５９５０であった。
【０１３４】
シリコーン添加剤１～シリコーン添加剤３に使用した原料の配合量と性状を表４に示す。
【０１３５】

【表４】

項目			合成例24	合成例25	合成例26
名称			シリコーン添加剤1	シリコーン添加剤2	シリコーン添加剤3
アクリルモノマー		MMA	64.7		
		HEMA	25.3		
変性シリコーンモノマー		X-22-174DX	10.0		
		KF-6001		26.0	26.0
ポリエステルポリオール		P-2010		26.0	
ポリエーテルポリオール		PP-2000			26.0
1,3-ブタンジオール				2.0	2.0
HDI				6.0	6.0
溶媒		酢酸ブチル	100	140	140
重合開始剤		パーブチルO	9.0		
触媒		DOTDL		0.001	0.001
外観			淡黄色液体	透明液体	透明液体
水酸基価(KOHmg/g)			100.2	18.3	18.9
数平均分子量			10200	6120	5950
固形分(%)			50	30	30
ケイ素含有量(%)			7	32	32
粘度(mPa･s at 25℃)			500	100	50

【０１３６】
表４に用いられる原料の略記号は以下の通り。
・ＭＭＡ：メタクリル酸メチル
・ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル
・パーブチルＯ：２－エチルペルオキシヘキサンｔｅｒｔ－ブチル
・Ｘ－２２－１７４ＤＸ：片末端型メタクリル変性ポリジメチルシロキサン
・ＫＦ－６００１：両末端型カルビノール変性ポリジメチルシロキサン
・Ｐ－２０１０：３－メチルペンタンジオール－アジピン酸共重合ポリエステル
・ＰＰ－２０００：ポリプロピレングリコール、
・ＨＤＩ：ヘキサメチレンジイシシアネート
・ＯｃｔＺｒ：オクチル酸ジルコニウム
【０１３７】
＜自己修復型形成性コーティング組成物の調整＞
配合量は、表５～表８に示すように、得られたアクリル樹脂（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）とをＲ（イソシアネート基／水酸基のモル比）＝１になるように配合し、更に硬化反応を促進する触媒と、添加剤（Ｃ）と、有機溶剤で固形分が３５％になるように配合し、ホモミキサーを使用し３００ｒｐｍで３分間撹拌して自己修復型形成性コーティング

組成物を調整した。

【０１３８】

＜塗装方法＞

アプリケーターを用い、２ｍｍ厚のアクリル板（パルテック社製、ＰＭＭＡ板）に調整した自己修復型形成性コーティング組成物を塗布した。その後、温度６０℃の乾燥機中で１時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行った。また、ポリイソシアネート（Ｂ）をブロックイソシアネートとした場合には、被着体に２ｍｍ厚のリン酸処理鋼板（パルテック社製）を使用し、自己修復型形成性コーティング組成物を塗布後、温度１５０℃の乾燥機中で１時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行った。

【０１３９】

【表５】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
アクリル樹脂(A)	アクリル樹脂1	53.3		53.3	53.3	53.3	53.3		
	アクリル樹脂2							53.3	
	アクリル樹脂3		53.3						
	アクリル樹脂4								53.3
ポリイソシアネート(B)		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
シリコーン添加剤1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
触媒	DOTDL	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
溶媒	酢酸エチル	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7
塗膜外観(光沢度)		○ (85)	○ (80)	○ (85)	○ (85)	○ (85)	○ (85)	△ (70)	○ (80)
自己修復性(修復時間:h)		○ (<0.1)	△ (2)	○ (0.5)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
鉛筆硬度		3H	2H	H	3H	3H	3H	F	F
耐久性		○ (<0.1)	△ (2)	○ (0.5)	○ (<0.1)	○ (0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
耐候性 (光沢保持率:%)		◎ (95)	◎ (100)	△ (75)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	× (68)	◎ (100)
耐汚染性		○	◎	○	○	○	○	×	◎
耐水性		○ (<0.1)	△ (2)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
動的粘弾性	貯蔵弾性率(Pa)	0.34	0.60	0.34	0.34	0.34	0.34	0.10	0.74
	tanδ	0.56	0.30	0.56	0.56	0.56	0.56	1.20	0.20
膜厚(μm)		20	20	2	5	10	200	20	20

【０１４０】

【表６】

項目		実施例1	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3	比較例4
アクリル樹脂(A)	アクリル樹脂1	53.3						
	アクリル樹脂5						61.9	
	アクリル樹脂6		43.3					
	アクリル樹脂7							36.5
	アクリル樹脂8			43.3				
	アクリル樹脂9				43.3			
	アクリル樹脂10					43.3		
ポリイソシアネート(B)		8.0	13.0	13.0	13.0	13.0	3.7	16.4
添加剤(C)	シリコーン添加剤1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
触媒	DOTDL	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
溶媒	酢酸エチル	38.2	43.2	43.2	43.2	43.2	33.9	46.6
塗膜外観(光沢度)		○ (85)	○ (87)	○ (87)	△ (75)	△ (70)	○ (80)	○ (88)
自己修復性(修復時間:h)		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
鉛筆硬度		3H	3H	3H	3H	3H	F	F
耐久性		○ (<0.1)	○ (0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
耐候性(光沢保持率:%)		◎ (95)	△ (70)	△ (70)	○ (85)	△ (70)	× (60)	× (50)
耐汚染性		○	○	○	○	○	△	△
耐水性		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)
動的粘弾性	貯蔵弾性率(Pa)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	tanδ	0.56	0.40	0.40	0.40	0.40	0.58	0.36
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20

【０１４１】

【表７】

項目		実施例1	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例5
アクリル樹脂(A)	アクリル樹脂1	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	50.9	53.3
ポリイソシアネート(B)	ポリイソシアネート1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0		8.0
	ポリイソシアネート13								13.6	
添加剤(C)	シリコーン添加剤1	0.5	1.0	0.1	2.0	0.05			0.5	
	シリコーン添加剤2						0.2			
	シリコーン添加剤3							0.2		
触媒	DOTDL	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
溶媒	酢酸エチル	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	37.7	35.5	37.7
塗膜外観(光沢度)		○ (85)	○ (85)	○ (85)	△ (75)	○ (85)	○ (85)	○ (85)	○ (85)	○ (80)
自己修復性(修復時間:h)		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)
鉛筆硬度		3H	3H	3H	3H	2H	3H	3H	3H	F
耐久性		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	△ (2)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)
耐候性(光沢保持率:%)		◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)	◎ (95)
耐汚染性		○	○	○	○	△	○	○	○	×
耐水性		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	△ (2)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)
動的粘弾性	貯蔵弾性率(Pa)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
	tanδ	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20

【０１４２】

【表８】

項目		実施例1	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
アクリル樹脂(A)	アクリル樹脂1	53.3	54.2	52.3	56.1	48.9	51.5	49.6	49.0	57.5	58.0	53.2	56.2
ポリイソシアネート(B)	ポリイソシアネート1	8.0											
	ポリイソシアネート2		7.5										
	ポリイソシアネート3			8.5									
	ポリイソシアネート4				6.6								
	ポリイソシアネート5								10.2				
	ポリイソシアネート6					10.2							
	ポリイソシアネート7									5.9			
	ポリイソシアネート8										5.7		
	ポリイソシアネート9						8.9						
	ポリイソシアネート10											8.0	
	ポリイソシアネート11												6.5
	ポリイソシアネート12							9.9					
添加剤(C)	シリコーン添加剤1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
触媒	DOTDL	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
溶媒	酢酸エチル	37.7	37.2	38.2	36.3	39.9	38.6	39.5	39.8	35.6	35.3	37.8	36.1
塗膜外観(光沢度)		○ (85)	○ (85)	○ (85)	○ (85)	○ (80)	△ (75)	△ (75)	△ (70)	○ (80)	○ (80)	○ (80)	○ (80)
自己修復性(修復時間:h)		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (0.5)	○ (0.5)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	○ (<0.1)	○ (<0.1)
鉛筆硬度		3H	3H	3H	3H	2H	F	HB	HB	F	F	3H	3H
耐久性		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	△ (10)	△ (20)
耐候性(光沢保持率:%)		◎ (95)	◎ (95)	◎ (93)	◎ (97)	◎ (93)	× (66)	× (50)	× (60)	◎ (95)	◎ (95)	△ (78)	× (65)
耐汚染性		○	○	◎	○	△	○	×	×	○	○	△	△
耐水性		○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	○ (<0.1)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)	× (>24)
動的粘弾性	貯蔵弾性率(Pa)	0.34	0.38	0.30	0.54	0.26	0.28	0.20	0.20	0.58	0.60	0.30	0.50
	tanδ	0.56	0.54	0.58	0.36	0.60	0.58	0.64	0.64	0.34	0.32	0.58	0.38
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

【０１４３】

表５～表８に用いられる原料の略記号は以下の通り。

・ＤＯＴＤＬ：ジオクチル錫ジラウレート

【０１４４】

上記表５～表８に示すように、実施例１～実施例２１に係る自己修復型形成性コーティング組成物は、塗膜の傷に対する自己修復性と耐久性を両立するとともに、耐水性、耐汚染性などの諸特性に優れ、特に２０μｍ未満の薄膜において自己修復性が優れている。

これに対して、比較例１～比較例４、及び比較例６～比較例１０の形成性コーテイング組成物は、自己修復性、耐久性、及び耐水性に劣るものであった。また、比較例５の形成性コーテイング組成物は、これら諸特性に加え、耐汚染性に劣るものであった。

比較例１１、及び比較例１２の形成性コーティング組成物は、自己修復性が良好であるものの、耐水性の低下が著しいものであった。

【０１４５】
（１）評価試験１：
＜塗膜外観＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られたコーティング塗膜をＪＩＳ　Ｚ８７４１に準じて、ヘイズ－グロスリフレクトメーターで６０°における光沢度を測定した。
【０１４６】
＜評価基準＞
・８０％以上：合格（評価：○）
・６０％以上～８０未満：合格（評価：△）
・６０％未満：不合格（評価：×）
【０１４７】
（２）評価試験２：
＜自己修復性＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られたコーティング塗膜に、温度３０℃、相対湿度５０％の環境下において、真鍮製のワイヤーブラシ（製品名：チャンネルブラシ＃６５、コーワ社製）を塗膜に対して垂直に当て、１００ｇの錘の荷重を加えながら１０回擦り、塗膜表面に形成した傷の自己修復する時間を測定した。
【０１４８】
＜評価基準＞
・１時間未満で傷跡が修復する：合格（評価：○）
・１時間以上～２４時間未満で傷跡が修復する：合格（評価：△）
・２４時間以上、または塗膜の破れを生じる：不合格（評価：×）
【０１４９】
（３）評価試験３：
＜鉛筆硬度＞
ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４に準じて、塗膜が破れない鉛筆の硬度を測定した。
【０１５０】
（４）評価試験４：
＜耐久性＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られたコーティング塗膜に、評価試験２における自己修復性試験を２０サイクル行い、自己修復する時間を測定した。
【０１５１】
＜評価基準＞
・１時間未満で傷跡が修復する：合格（評価：○）
・１時間以上～２４時間未満で傷跡が修復する：合格（評価：△）
・２４時間以上、または塗膜の破れを生じる：不合格（評価：×）
【０１５２】
（５）評価試験５：
＜耐候性＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られた自己修復型形成性コーティング組成物を使用し、以下の配合条件、試験方法、及び評価基準で耐候性を測定した。
【０１５３】
＜配合条件＞
・樹脂：自己修復型形成性コーティング組成物（Ｒ＝１、固形分：３５％）
・顔料：酸化チタン（ＣＲ－９０、石原産業社製）
・配合比（質量比）：樹脂／顔料／酢酸エチル＝６９／１６／１５
・配合固形分：４０％
【０１５４】
＜試験方法＞

・試験片の作製：
　アプリケーターを用い、０．５ｍｍ厚のアルミニウム板に任意の膜厚になるように塗布した。その後、温度６０℃の乾燥機中で１時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行った。また、また、ポリイソシアネート（Ｂ）をブロックイソシアネートとした場合には、塗布後、温度１５０℃の乾燥機中で１時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行った。
・試験装置：ＱＵＶ（Ｑ－ＬＡＢ社製）
・ランプ：ＥＬ－３１３
・照度：０．５９ｗ／ｍ^2
・λｍａｘ：３１３ｎｍ
・１サイクル：１２時間〔ＵＶ照射：８時間（温度７０℃）、結露：４時間（温度５０℃）〕
・試験時間：５００時間
【０１５５】
＜評価基準＞
ＪＩＳ　Ｚ８７４１に準じて、ヘイズ－グロスリフレクトメーターで６０°における光沢度を測定し、光沢保持率を算出した。光沢保持率は下式により求めた。
光沢保持率（％）＝１００×耐候試験後光沢度÷初期光沢度
・９０％以上：合格（評価：◎）
・８０％以上～９０％未満：合格（評価：○）
・７０％以上～８０％未満：合格（評価：△）
・７０％未満：不合格（評価：×）
【０１５６】
（６）評価試験６：
＜耐汚染性＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られたコーティング塗膜に、ＪＩＳ　Ｋ５６００－７－７に準じ、以下の条件下で塗膜の雨筋汚れの有無を目視で評価した。
【０１５７】
・試験装置：キセノンウェザーメーターＸ７５（スガ試験機社製）
・付属装置：スプレー水純水供給装置（スガ試験機社製）
・ランプ：７．５ｋＷ水冷ロングライフキセノンランプ
・ＢＰＴ：６３℃、６０Ｗ／ｍ^2
・サイクル：Ａサイクル（ぬれ時間：１８分、乾燥時間：１０２分）
・試験時間：１００時間
【０１５８】
＜評価基準＞
・雨筋が見られない：合格（評価：◎）
・雨筋が殆ど見られない：合格（評価：○）
・雨筋が僅かに見られる：合格（評価：△）
・著しい雨筋が見られる：不合格（評価：×）
【０１５９】
（７）評価試験７：
＜耐水性＞
実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られたコーティング塗膜を恒湿槽中で、温度５０℃、相対湿度９５％の環境下に７日間静置した。その後、取り出し温度３０℃に冷却後、評価試験２における自己修復性試験行い、自己修復する時間を測定した。
【０１６０】
（８）評価試験８：
＜貯蔵弾性率とｔａｎδ＞

実施例１～実施例２１、及び比較例１～比較例１２で得られた自己修復型形成性コーティング組成物を使用し、ＪＩＳ　Ｋ７２４４に準じて、以下の条件で動的粘弾性試験を行うことにより、２５℃における貯蔵弾性率とｔａｎδを測定した。

【０１６１】

＜試験方法＞

・試験片の作製：

剥離紙上に自己修復型形成性コーティング組成物を１００μｍ厚（Ｄｒｙ換算）になるようにキャストし、常温で３０分間静置後、温度６０℃の乾燥機中で２時間、１２０℃で２時間加熱処理を行い、続いて温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行った。

・試験装置：レオバイブロンＤＤＶ－０１ＦＰ（エー・アンド・デイ社製）

・昇温速度：２℃／分

・周波数：３５Ｈｚ

・変形モード：引張

・振幅：１６μｍ

・試験片形状：短冊状試験片（２５ｍｍ×４ｍｍ×１００μｍ）