

(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2017-114959
(P2017-114959A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.

C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)

F 1

C08G 18/80
C08G 18/73
C08G 18/48
C08G 18/79
C08G 18/72

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2015-249371 (P2015-249371)

(22) 出願日

平成27年12月22日 (2015.12.22)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74) 代理人 100109346

弁理士 大貫 敏史

(74) 代理人 100117189

弁理士 江口 昭彦

(74) 代理人 100134120

弁理士 内藤 和彦

(72) 発明者 皆川 みお

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリイソシアネート組成物、硬化性組成物、及び物品

(57) 【要約】

【課題】主剤である活性水素化合物との相溶性が高く、低温硬化性を有するブロックポリイソシアネート組成物を提供する。

【解決手段】脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートと、特定の構造を有するポリアルキレンオキサイドと、活性水素を分子内に1個以上有するブロック剤とから得られる、ブロックポリイソシアネート組成物であって、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量に対して、全てのイソシアネート基が当該ブロック剤でブロックされている3量体の濃度が、3量体の総量に対して、25質量%以上50質量%以下であり、かつ、全てのイソシアネート基が当該ブロック剤でブロックされている2量体の濃度が、2量体の総量に対して、1.0質量%以上20質量%以下である、ブロックポリイソシアネート組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートと、下記式(1)で表されるポリアルキレンオキサイドと、活性水素を分子内に 1 個以上有するブロック剤と、から得られる、ブロックポリイソシアネート組成物であって、

前記ブロックポリイソシアネート組成物の総量に対して、全てのイソシアネート基が前記ブロック剤でブロックされている 3 量体の濃度が 25 質量 % 以上 50 質量 % 以下であり、かつ、全てのイソシアネート基が前記ブロック剤でブロックされている 2 量体の濃度が 10 質量 % 以上 20 質量 % 以下である、ブロックポリイソシアネート組成物。 10

【化 1】



(式(1)中、R₁は、炭素数 3 ~ 10 の炭化水素基を示し、R₂は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す。)

【請求項 2】

前記ポリアルキレンオキサイドの数平均分子量が、300 以上 2000 以下である、請求項 1 に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項 3】

式(1)中の R₁は、プロピレン基を示す、請求項 1 又は 2 に記載のブロックポリイソシアネート組成物。 20

【請求項 4】

前記ジイソシアネートは、少なくともヘキサメチレンジイソシアネートを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項 5】

前記ブロック剤は、少なくとも 3,5-ジメチルピラゾールを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項 6】

少なくとも請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物を含む、硬化性組成物。 30

【請求項 7】

被着体と、該被着体を被覆する請求項 6 に記載の硬化性組成物を硬化させた硬化物と、を備える、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロックポリイソシアネート組成物、硬化性組成物、及び物品に関する。

【背景技術】

【0002】

脂肪族ジイソシアネート又は脂環族ジイソシアネートからなるポリイソシアネートを硬化剤としたポリウレタン系塗料組成物は、耐薬品性、可撓性、耐候性等の点で優れている。このポリウレタン系塗料組成物は、使用条件に応じて、常温硬化性の 2 液型、又は熱硬化性の 1 液型の塗料組成物が挙げられる。1 液型の塗料組成物においては、ポリイソシアネートのイソシアネート基を熱解離性ブロック剤により保護したブロックポリイソシアネートが使用されている。ブロックポリイソシアネートは、主剤であるポリオール、ポリアミン等の活性水素化合物と混合しても常温では反応しない。ブロックポリイソシアネートと活性水素化合物との混合物を加熱することにより熱解離性ブロック剤が解離してイソシアネート基が再生され、ブロックポリイソシアネートと活性水素化合物との反応が進行する。このため、あらかじめ主剤と硬化剤（ブロックポリイソシアネート）とを混合した状態で貯蔵することが可能となる。 40

10

30

40

50

【0003】

例えば、特許文献1では、側鎖を有する低分子グリコールが構成単位の1つであるポリイソシアネートを使用し、ピラゾール系化合物でブロック化した、ブロックポリイソシアネートが、低温での焼き付けが可能であり、貯蔵安定性に優れ、塗膜外観が良好であることが開示されている。また、特許文献2では、アロファネート基を有し、低極性溶剤に可溶であり、かつ低温硬化性を有するブロックポリイソシアネートが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-178505号公報

10

【特許文献2】特開2011-208028号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載されるようなブロックポリイソシアネートを用いたポリウレタン系塗料組成物は、作業性を確保するために溶剤を添加して使用される。しかし、近年、地球環境の負荷低減のため、ポリウレタン系塗料組成物の溶剤量を低減することが検討されている。溶剤量を低減する場合、ブロックポリイソシアネートと主剤である活性水素化合物との相溶性が高いことが求められる。

【0006】

20

ブロックポリイソシアネートは、ポリイソシアネートと比較して、活性水素化合物との相溶性に劣る場合が多い。特許文献1及び2のいずれに記載のブロックポリイソシアネートも、活性水素化合物との相溶性が不足しており、更なる改善が切望されている。

【0007】

そこで、本発明は、主剤である活性水素化合物との相溶性が高く、低温硬化性を有するブロックポリイソシアネート組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するため、鋭意検討した結果、特定のポリイソシアネートとポリアルキレンオキサイドとブロック剤とから得られ、特定の3量体及び2量体の濃度が所定範囲にあるブロックポリイソシアネート組成物が、主剤である活性水素化合物との相溶性が高く、低温硬化性を有することを見出し、本発明をなすに至った。

30

【0009】

すなわち、本発明は以下の構成を有する。

[1]

脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートと、下記式(1)で表されるポリアルキレンオキサイドと、活性水素を分子内に1個以上有するブロック剤と、から得られる、ブロックポリイソシアネート組成物であって、

前記ブロックポリイソシアネート組成物の総量に対して、全てのイソシアネート基が前記ブロック剤でブロックされている3量体の濃度が25質量%以上50質量%以下であり、かつ、全てのイソシアネート基が前記ブロック剤でブロックされている2量体の濃度が1.0質量%以上20質量%以下である、ブロックポリイソシアネート組成物。

40

【化1】



(式(1)中、R₁は、炭素数3～10の炭化水素基を示し、R₂は、炭素数1～10の炭化水素基を示す。)

[2]

前記ポリアルキレンオキサイドの数平均分子量が、300以上2000以下である、[

50

[1]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[3]

式(1)中のR₁は、プロピレン基を示す、[1]又は[2]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[4]

前記ジイソシアネートは、少なくともヘキサメチレンジイソシアネートを含む、[1]～[3]のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[5]

前記ブロック剤は、少なくとも3,5-ジメチルピラゾールを含む、[1]～[4]のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物。

10

[6]

少なくとも[1]～[5]のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物を含む、硬化性組成物。

[7]

被着体と、該被着体を被覆する[6]に記載の硬化性組成物を硬化させた硬化物と、を備える、物品。

【発明の効果】

【0010】

本発明に係るブロックポリイソシアネート組成物は、主剤である活性水素化合物との高い相溶性と低温硬化性とを同時に達成する。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0012】

〔ブロックポリイソシアネート組成物〕

本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物は、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートと、下記式(1)で表されるポリアルキレンオキサイドと、活性水素を分子内に1個以上有するブロック剤と、から得られる。

30

【化2】



式(1)中、R₁は、炭素数3～10の炭化水素基を示し、R₂は、炭素数1～10の炭化水素基を示す。

【0013】

ブロックポリイソシアネート組成物は、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量(100質量%)に対して、全てのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている3量体(以下、「全ブロック3量体」ともいう。)の濃度が、25質量%以上50質量%以下であり、かつ、全てのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている2量体(以下、「全ブロック2量体」ともいう。)の濃度が、1.0質量%以上20質量%以下である。

40

【0014】

全ブロック3量体としては、例えば、イソシアヌレート基、及びイミノオキサジアジンジオン基を含む3量体のすべて(3つ)のイソシアネート基がブロック剤でブロックされているものが挙げられ、1種又は2種以上が含まれていてもよいが、該ブロックポリイソシアネート組成物より得られる塗膜の耐候性及び硬化性の観点から、イソシアヌレート基を含むことが好ましい。全ブロック3量体の濃度は、ブロックポリイソシアネート組成物の総量(100質量%)に対して、25質量%以上50質量%以下であり、28質量%以

50

上 45 質量 % 以下であることが好ましい。該濃度が 25 質量 % 以上 50 質量 % 以下の範囲であることで、良好な硬化性を得ることができる。該濃度は、実施例に記載の方法により求めることができる。また、該濃度は、使用するポリイソシアネートの 3 量体の質量濃度、ポリアルキレンオキサイドの付加量、及びブロック剤の付加量を調整することで調整可能である。

【 0015 】

全ブロック 2 量体としては、例えば、ウレトジオン基を含む 2 量体のすべて（2つ）のイソシアネート基がブロック剤でブロックされているものが挙げられ、1種又は2種以上が含まれていてもよいが、該ブロックポリイソシアネート組成物より得られる塗料のレベリング性の観点から、ウレトジオン基を含むことが好ましい。全ブロック 2 量体の濃度は、ブロックポリイソシアネート組成物の総量（100 質量 %）に対して、1.0 質量 % 以上 20 質量 % 以下であり、塗料のレベリング性の観点から、2.0 質量 % 以上 15 質量 % 以下であることが好ましく、5.0 質量 % 以上 15 質量 % 以下であることがより好ましい。該濃度が 1.0 質量 % 以上 20 質量 % 以下の範囲であることで、良好な相溶性を得ることができる。該濃度は、実施例記載の方法により求めることができる。また、該濃度は、使用するポリイソシアネートの 2 量体の質量濃度、ポリアルキレンオキサイドの付加量、およびブロック剤の付加量を調整することで調整可能である。

10

【 0016 】

ブロックポリイソシアネート組成物は、さらにアロファネート基を有することが好ましい。アロファネート基は、2つのイソシアネート基と1つの水酸基から形成される化学結合であり、例えば水酸基を有する化合物とジイソシアネートとが反応することにより形成される。水酸基を有する化合物としては、例えば、水酸基を1個有するモノアルコール、及び2個有するジオールがあるが、モノアルコールが好ましい。該モノアルコールの炭素数の下限値は、塗膜の耐候性の観点から、好ましくは2、より好ましくは3、さらに好ましくは4、よりさらに好ましくは6である。また、炭素数の上限値は、塗膜硬度の観点から、好ましくは16、より好ましくは12、さらに好ましくは9である。モノアルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【 0017 】

上記アルコールは、分子内にエーテル基、エステル基、又はカルボニル基を含んでもよいが、飽和炭化水素基のみからなるモノアルコールがより好ましい。また、分岐を有しているモノアルコールが、低粘度化及び活性水素化合物との相溶性の観点からさらに好ましい。

30

【 0018 】

これらの具体的なモノアルコールとしては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、1-ペントノール、2-ペントノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、トリデカノール、ペントデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、及びトリメチルシクロヘキサノールが挙げられる。これらの中でも、イソブタノール、1-ブタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、トリデカノール、ペントデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、及び3,5,5-トリメチル-1-シクロヘキサノールが好ましく、イソブタノール、イソアミルアルコール、及び2-エチル-1-ヘキサノールがより好ましい。

40

【 0019 】

また、必要に応じて、ジオールを併用してもよい。ジオールの具体例としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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,

50

3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、2 , 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1 , 2 - プロパンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2 , 3 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 2 - ヘキサンジオール、2 , 5 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ブタンジオール、2 - エチル - ヘキサンジオール、1 , 2 - オクタンジオール、1 , 2 - デカンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチルペンタンジオール、2 - プチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、及び2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - プロパンジオールが挙げられる。

【0020】

ロックポリイソシアネート組成物における、アロファネート基濃度は、ロックポリイソシアネート組成物に含まれるすべてのイソシアヌレート基に対して、0 . 5 モル%以上10モル%以下であることが好ましく、1 . 0 モル%以上10モル%以下であることがより好ましく、1 . 0 モル%以上5 . 0 モル%以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、硬化性を保持しながら、ポリオールとの相溶性をより向上できる傾向にある。このような範囲にあるロックポリイソシアネート組成物を得るためにには、上記アルコールと上記ジイソシアネートとをウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行うことが好ましい。このウレタン化反応の反応温度は、生産効率と着色抑制の点で、好ましくは20 ~ 200 、より好ましくは40 ~ 150 、さらに好ましくは60 ~ 120 である。反応時間は、生産効率と副反応の抑制の点で、好ましくは10分 ~ 24時間、より好ましくは15分 ~ 15時間、さらに好ましくは20分 ~ 10時間である。

10

20

【0021】

また、上記アロファネート化反応は、生産効率と着色抑制の点で、好ましくは20 ~ 200 の温度で行われる。より好ましくは60 ~ 160 である。よりさらに好ましくは90 ~ 150 であり、さらにより好ましいのは110 ~ 150 である。アロファネート化反応の反応時間は、生産効率と副反応の抑制の点で、好ましくは10分 ~ 24時間、より好ましくは15分 ~ 12時間、さらに好ましくは20分 ~ 8時間、よりさらに好ましくは20分 ~ 6時間である。アロファネート基濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0022】

ロックポリイソシアネート組成物における、有効イソシアネート基含有率(%)は、8 . 0 %以上12%以下であることが好ましい。

30

【0023】

ロックポリイソシアネート組成物は、ロックイソシアネート基と反応する成分を混合することなく、必要に応じて溶剤で希釈し、塗装することができる。塗布されたロックポリイソシアネート組成物は、加熱イソシアネート基に結合した熱解離性ロック剤が解離して、基材の水酸基等の官能基と反応、又はイソシアネート基同志の反応により特性を付与できる。

【0024】

また、ロックポリイソシアネートは、乳化剤を使用して水分散することもできる。その乳化剤としては、例えば、カルボキシル基等を有するアニオン系；アミノ基等を有するカチオン系；エーテル基等を有するノニオン系の化合物が挙げられる。

40

【0025】

<ポリイソシアネート>

本実施形態のポリイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートの多量体(2つ以上のジイソシアネート分子から形成される多量体)である。

【0026】

ポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、イソシアヌレート基、イミノオキサジアジンジオン基、ウレトジオン基、アロファネート基、ビウレット基、オキ

50

サジアジントリオン基、尿素基、及びウレタン基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の結合を有するポリイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

ポリイソシアネートにおける、数平均分子量は、100以上500以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ポリイソシアネートにおける、粘度は、300 mPa s / 25 以上 1000 mPa s / 25 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

ポリイソシアネートにおける、イソシアネート基濃度(%)は、15%以上30%以下であることが好ましい。 10

【 0 0 3 0 】

本実施形態において「脂肪族ジイソシアネート」とは、分子中にイソシアネート基を除くと、鎖状脂肪族炭化水素を有し、芳香族炭化水素を有しない化合物をいう。脂肪族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、ブタンジイソシアネート、ペンタジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、「HDI」ともいう。)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及びリジンジイソシアネートが挙げられる。このような脂肪族ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートを用いることにより、得られるポリイソシアネートが低粘度となる傾向にあるのでより好ましい。

【 0 0 3 1 】

本実施形態において「脂環族ジイソシアネート」とは、分子中に芳香族性を有しない環状脂肪族炭化水素を有する化合物をいう。脂環族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、及び 1,4-シクロヘキサンジイソシアネートが挙げられる。 20

【 0 0 3 2 】

上記脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートの中でも、HDI、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、及び水添ジフェニルメタンジイソシアネートは、工業的に入手し易いため好ましく、HDIがより好ましい。よって、本実施形態のジイソシアネートは、HDIを含むことがより好ましい。HDIを用いることにより、ブロックポリイソシアネート組成物から得られる塗膜の耐候性がより優れる傾向にある。 30

【 0 0 3 3 】

ブロックポリイソシアネート組成物を構成する、脂肪族ジイソシアネートモノマー単位の質量濃度は、30質量%以上60質量%以下であることが好ましく、40質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

【 0 0 3 4 】

<ポリイソシアネートの製造方法>

ポリイソシアネートの製造方法としては、3量体及び2量体を同時、又は別々に製造する方法を含むが、イソシアヌレート基を有する3量体及びウレトジオノン基を有する2量体を製造する工程を含むことが好ましい。 40

【 0 0 3 5 】

イソシアヌレート基を有するポリイソシアネートは、例えば触媒等によりイソシアヌレート化反応を行って得ることができる。イソシアヌレート化反応は、所定の転化率(イソシアヌレート化反応で生成したポリイソシアネートの反応液のポリイソシアネートを構成するための原料の質量割合)になった時に停止し、ジイソシアネートモノマーを除去して得られる。

【 0 0 3 6 】

この際に使用するイソシアヌレート化反応触媒としては、例えば、一般に塩基性を有するものが好ましく、(a) 例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム

10

20

30

40

50

等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、(b) 例えば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ハイドロオキサイドや例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、(c) 酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の例えは錫、亜鉛、鉛等のアルカリ金属塩、(d) 例えはナトリウム、カリウム等の金属アルコラート、(e) 例えは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、(f) マンニッヒ塩基類、(g) 第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、(h) 例えはトリブチルホスフィン等の燐系化合物が挙げられる。これら触媒の使用量は原料である、ジイソシアネート、アルコールの合計質量に対して、10質量ppm以上1.0質量%の範囲から選択される。これらは反応終了させるために、例えは触媒を中和する例えはリン酸、酸性リン酸エステル等の酸性物質の添加、熱分解、化学分解により不活性化される。

10

【0037】

イミノオキサジアジンジオン基を有するポリイソシアネートは、特に限定されないが、例えは触媒等を使用し得ることができる。この方法としては、例えは特開2004-534870号公報に記載の方法を利用することができる。

20

【0038】

ビウレット基を有するポリイソシアネート成分は、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートとビウレット化剤とを反応させることにより調製することができる。ビウレット化剤としては、特に限定されないが、例えは、水、1価の第3級アルコール、蟻酸、硫化水素、有機第1モノアミン、及び有機第1ジアミンが挙げられ、好ましくは水である。

20

【0039】

ビウレット化反応温度は、70以上200以下が好ましく、90以上180以下がより好ましい。

30

【0040】

ウレトジオン2量体を生成するウレトジオン化反応は、触媒を用いる方法及び/又は加熱による方法で行うことができる。触媒を用いる方法では、イソシアヌレート化反応触媒を用いる方法、及びウレトジオン化反応触媒を用いる方法がある。

30

【0041】

具体的なウレトジオン化反応触媒の例としては、例えは、第3ホスフィンが挙げられ、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン；トリス-(ジメチルアミノ)ホスフィン等のトリス(ジアルキルアミノ)ホスフィン；シクロヘキシル-ジ-n-ヘキシルホスフィン等のシクロアルキルホスフィンが挙げられる。これらの化合物の多くは、同時にイソシアヌレート化反応も促進し、ウレトジオン基含有ポリイソシアネートに加えてイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを生成する。所望の収率となった時点で、リン酸、パラトルエンスルホン酸メチル等のウレトジオン化反応触媒の失活剤を添加してウレトジオン化反応を停止する。

40

【0042】

触媒を用いずに、熱によりウレトジオン基を形成される場合の加熱温度は120以上、好ましくは150～170であり、加熱時間は、好ましくは1.0～4.0時間である。

【0043】

ウレトジオン化反応は、イソシアヌレート化反応終了後あるいはその前に行うことができる。

【0044】

アロファネート基を生成するアロファネート化反応は、触媒、熱によって行うことができるが、熱による場合に比べ、触媒を用いた場合は効率的にアロファネート化反応を進行させることができる。

50

【0045】

具体的なアロファネート化触媒としては、特に限定されないが、例えば、錫、鉛、亜鉛、ビスマス、ジルコニウム、ジルコニル等のアルキルカルボン酸塩が挙げられ、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物；2-エチルヘキサン酸鉛等の有機鉛化合物；2-エチルヘキサン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、及び2-エチルヘキサン酸ジルコニルが挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

【0046】

また、イソシアヌレート化触媒もアロファネート化触媒となり得る。イソシアヌレート化触媒を用いて、アロファネート化反応を行う場合、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートも同時に生成することができる。

10

【0047】

ポリイソシアネートは、イソシアヌレート基とアロファネート基をともに含むことが好ましいので、イソシアヌレート化反応触媒を用い、アロファネート化反応とイソシアヌレート反応とを行うことが経済的生産上好ましい。

【0048】

ポリイソシアネートにおける、アロファネート基濃度は、ポリイソシアネートに含まれるすべてのイソシアヌレート基に対して、0.5モル%以上10モル%以下であることが好ましく、1.0モル%以上10モル%以下であることがより好ましく、1.0モル%以上5.0モル%以下であることがさらに好ましい。この範囲であると、硬化性を保持しながら、ポリオールとの相溶性をより向上できる傾向にある。アロファネート基濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

20

【0049】

ポリイソシアネート中のジイソシアネートモノマー3量体の濃度は、40質量%以上9質量%以下であることが好ましく、転化率を設定することにより制御できる。この範囲であると、硬化性が良好となる傾向にある。3量体の質量濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0050】

上記の観点から、ポリイソシアネートの転化率は、10質量%以上50質量%以下であることが好ましく、15質量%以上45質量%以下であることがより好ましい。

30

【0051】

また、「収率」は、転化率と同じ数値となる。これは、転化したすべての成分がポリイソシアネートになるためである。

【0052】

ポリイソシアネート中のジイソシアネートモノマー2量体の濃度は、1.0質量%以上20質量%以下であることが好ましい。この範囲であると、塗料粘度が低下しレベリング性が良好となる傾向にある。量体濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0053】

<ポリアルキレンオキサイド>

40

本実施形態のポリアルキレンオキサイドは、下記式(1)で表されるものである。これは、例えば、モノアルコールの水酸基に炭素数3～10のアルキレンオキサイドが付加重合し、水酸基を1つ有する重合体としたものである。

【化3】



式(1)中、R₁は、炭素数3～10の炭化水素基を示し、R₂は、炭素数1～10の炭化水素基を示す。

【0054】

上記モノアルコールの炭素数は1以上10以下であり、好ましくは2以上8以下あり

50

、より好ましくは4以上8以下である。これらの具体的なモノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、及び2-エチル-1-ヘキサノールが挙げられる。

【0055】

上記の炭素数3～10のアルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、及びスチレンオキサイドが挙げられ、プロピレンオキサイドが好ましい。すなわち、上記式(1)中のR₁がプロピレン基を示すポリアルキレンオキサイドであることが好ましい。これらのアルキレンオキサイドは、直鎖でも分岐していてもよい。

【0056】

これらのポリアルキレンオキサイドの単独又は混合物を上記モノアルコールに付加する場合の触媒としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物；アルコラート、アルキルアミン等の強塩基性触媒；金属ポルフィリン、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体等の複合金属シアン化合物錯体が挙げられる。

【0057】

ポリアルキレンオキサイドの数平均分子量は、300以上2000以下であることが好ましく、より好ましくは300以上1500以下であり、さらに好ましくは300以上1000以下である。この範囲にあるアルキレンオキサイドであると、ポリオールとの相溶性とこれを使用したロックポリイソシアネートを含む塗料から得られる塗膜の硬度を両立できる傾向があり好ましい。

【0058】

ロックポリイソシアネート組成物における、ポリアルキレンオキサイド単位の濃度は、10質量%以上50質量%以下であることが好ましい。濃度が10質量%以上となることで主剤との相溶性が向上し、濃度が50質量%以下であることで、硬化性と塗膜の強度が良好となる傾向がある。上記濃度は、12質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、14質量%以上45質量%以下であることがさらに好ましく、16質量%以上40質量%以下であることがよりさらに好ましい。アルキレンオキサイド単位濃度は、仕込み比から計算してもよい。

【0059】

〔ロック剤〕

本実施形態のロック剤は、活性水素を分子内に1個以上有する化合物である。ロック剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、及びピラゾール系の化合物が挙げられる。より具体的なロック剤の例を下記に示す。

(1) アルキルフェノール系；炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノおよびジアルキルフェノール類であって、例えばn-プロピルフェノール、i-プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジ-sec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類、

(2) フェノール系；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル、

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

(4) メルカプタン系；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、

(5) 酸アミド系；アセトアニリド、酢酸アミド、-カプロラクタム、-バレオラク

10

20

30

40

50

タム、 - ブチロラクタム、

(6) 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド、

(7) イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、

(8) 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素、

(9) オキシム系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム、

(10) アミン系；ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン、

(11) イミン系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン、

(12) ピラゾール系；ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、

が挙げられる。これらを2種以上併用することもできる。

【0060】

上記の中で、ブロック剤は、好ましくはアミン類、ピラゾール類、イミダゾール類、トリアゾール類、イミン類、及び酸アミド類であり、より好ましくはアミン類、及びピラゾール類であり、さらに好ましくはピラゾール類であり、よりさらに好ましくは3,5-ジメチルピラゾール含むことである。このようなブロック剤でイソシアネート基がブロックされた、ブロックイソシアネート基を含むことにより、低温硬化性により優れる傾向にある。

【0061】

ブロックポリイソシアネートは、ブロック剤とイソシアネート基とが反応した極性の高い基を有する。一方、ピラゾール化合物のアミノ基とイソシアネート基が形成する結合は水素結合しやすく、相溶性は高くはならない傾向にある。

【0062】

このような状況において、ブロックポリイソシアネート組成物の構成成分及びその濃度を特定することにより、相溶性が格段に向上している。さらに、それは良好な硬化性を有することにもつながっている。

【0063】

ブロックポリイソシアネート組成物における、イソシアネート基と反応しているブロック剤の濃度は、15質量%以上30質量%以下であることが好ましい。この範囲であると、低温硬化性と相溶性をより良好とすることができる傾向にある。

【0064】

本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネートをまず製造し、そのポリイソシアネートのイソシアネート基に本実施形態のポリアルキレンオキサイド及び本実施形態のブロック剤を付加反応させる方法が挙げられる。上記ポリアルキレンオキサイドの付加反応と、上記ブロック剤の付加反応はそれぞれ独立に行ってもよいし、同時にに行ってもよい。

【0065】

ブロックポリイソシアネート組成物を製造するための、ポリイソシアネートの製造、ポリアルキレンオキサイド、及びブロック剤の付加反応の各工程は、まずポリイソシアネートを製造し、ポリアルキレンオキサイドを付加反応させ、その後にブロック剤を付加反応させることが好ましい。

【0066】

上述した製造方法にて製造したポリイソシアネートに、上記ポリアルキレンオキサイド、および上記ブロック剤を付加反応する際の、上記ポリアルキレンオキサイドの付加反応の温度は、50~100℃が好ましく、70~90℃がより好ましい。また、反応時間は1.0時間~5.0時間が好ましく、2.0~4.0時間がより好ましい。

【0067】

ポリイソシアネートの製造、ポリアルキレンオキサイドの付加反応、ブロック剤の付加反応時には、溶剤を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0068】

溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いることが好ましい。その溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。イソシアネート基がすべてプロック剤により封鎖されたのちに、アルコール系の溶剤を添加し、希釈することもできる。アルコール系の溶剤としては、例えば、1-ブタノール、2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及びジプロピレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

【0069】

〔硬化性組成物〕

本実施形態の硬化性組成物は、少なくとも本実施形態のプロックポリイソシアネート組成物を含む。また、主剤として、有機溶剤を実質的に含まない活性水素化合物（多価活性水素化合物）を含むことができる。この硬化性組成物は、加熱することによって、イソシアネート基に結合した熱解離性プロック剤が解離して、このイソシアネート基と活性水素化合物中の活性水素とが反応し、硬化物とすることができます。

【0070】

上記活性水素化合物とは、分子内に活性水素が2つ以上結合している化合物であり、ポリオールやポリアミン、ポリチオール等があるが、多くはポリオールが使われる。

【0071】

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

【0072】

アクリルポリオールとは、活性水素を有する重合性モノマーであり、具体例としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等のアクリル酸エステル；グリセリンのアクリル酸モノエステル又はメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステル又はメタクリル酸モノエステル、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メタクリル酸エステルを必須として、必要に応じて、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、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、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和アミド、及びメタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル、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、-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するビニルモノマーから選ばれる単独又は混合物を重合させて得られるアクリルポリオールが挙げられる。

【0073】

ポリエステルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のカルボン酸からなる群から選ばれる二塩基酸の単独又は混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等からなる群から選ばれる多価アルコールの単独又は混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール、及び、-カブロラクトンを多価アルコールに開環重合して得られるようなポリカブロラクトン類が挙げられる。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、脂環族ジイソシア

10

20

30

40

50

ネット及びこれらから得られるポリイソシアネートで変性することもできる。この場合、脂肪族、脂環族ジイソシアネート及びこれらから得られるポリイソシアネートが耐候性、及び耐黄変性から好ましい。

【0074】

ポリエーテルポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物、アルコラート、アルキルアミン等の強塩基性触媒を使用して、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、ステレンオキシド等のアルキレンオキシドの単独又は混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類、さらにエチレンジアミン類等の多官能化合物にアルキレンオキシドを反応させて得られるポリエーテルポリオール類及び、これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマー・ポリオール類が挙げられる。10

【0075】

上記多価ヒドロキシ化合物としては、
 (1) 例えば、ジクリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びジペンタエリスリトール、
 (2) 例えば、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、ガラクチトール、ラムニトール等の糖アルコール系化合物、
 (3) 例えば、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、リボデソース等の单糖類、
 (4) 例えば、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、
 (5) 例えば、ラフィノース、ゲンチアノース、メレチトース等の三糖類、
 (6) 例えば、スタキオース等の四糖類、
 が挙げられる。20

【0076】

好ましいポリオールは、アクリルポリオール、及びポリエステルポリオールであり、アクリルポリオールがより好ましい。

【0077】

ポリオールの樹脂分水酸基価は、架橋密度や硬化樹脂の機械的物性の観点から、30mg KOH / g 以上 300mg KOH / g 以下であることが好ましく、より好ましくは 30mg KOH / g 以上 200mg KOH / g 以下である。必要に応じて、ポリオールの酸価は、30mg KOH / g 以上 50mg / KOH 以下の範囲であってもよい。ポリオールのガラス転移点は、-20 以上 100 以下であることが好ましい。ガラス転移点は、アクリルポリオールの場合には、公知の Fox の式から算出が可能である。30

【0078】

硬化性組成物において、ポリオールの水酸基に対するブロックポリイソシアネートのブロックイソシアネート基の当量比率は、好ましくは 1 / 5 以上 5 / 1 以下、より好ましくは 3 / 5 以上 5 / 3 以下、さらに好ましくは 4 / 5 以上 5 / 4 以下である。40

【0079】

硬化性組成物には、例えば、メラミン系硬化剤、及びエポキシ系硬化剤の他の硬化剤も併用することもできる。メラミン系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、完全アルキルエーテル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、及び一部にイミノ基を有するイミノ基型メラミン樹脂が挙げられる。メラミン系硬化剤を併用する場合は、酸性化合物の添加が有効である。酸性化合物の具体例としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、酸性リン酸エステル、及び亜リン酸エステルが挙げられる。

【0080】

カルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、酢酸、乳酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、及びデカンジカルボン酸が代表例として挙げられ、スルホン酸としては、50

特に限定されないが、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、及びジノニルナフタレンジスルホン酸が挙げられる。また、酸性リン酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェートが挙げられ、亜リン酸エステルとしては、ジエチルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジラウリルホスファイト、モノエチルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノオクチルホスファイト、及びモノラウリルホスファイトが挙げられる。

【0081】

10

硬化性組成物には、用途、目的に応じて各種有機溶剤、及び添加剤を用いることができる。有機溶剤としてはイソシアネート基との反応が進行しないものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；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、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶剤；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、メチレン、アニソール、ベンジルアルコール、フェニルグリコール、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ジ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モノメチルエーテル等のグリコール系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤；N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶剤；N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤；-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；モルフォリン等のアミン系溶剤；これらの混合物が挙げられる。

20

【0082】

30

また、硬化性組成物には、目的及び用途に応じて、硬化促進触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、及び各種活性剤を用いることができる。

【0083】

30

硬化促進触媒としては、特に限定されないが、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジメチルスズジネオデカノエート、ビス(2-エチルヘキサン酸)スズ等のスズ系化合物；2-エチルヘキサン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の亜鉛化合物；2-エチルヘキサン酸チタン、チタンジイソブロポキシビス(エチルアセトナート)等のチタン化合物；2-エチルヘキサン酸コバルト、ナフテン酸コバルト等のコバルト化合物；2-エチルヘキサン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等のビスマス化合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトネット、2-エチルヘキサン酸ジルコニル、ナフテン酸ジルコニル等のジルコニウム化合物；アミン化合物が挙げられる。酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、及びイオウ系化合物が挙げられる。紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリニアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系化合物が挙げられる。光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードアミン系、ベンゾトリニアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、及びベンゾエート系が挙げられる。顔料としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、インディゴ、パールマイカ、及びアルミニウムが挙げられる。レベリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーンオイルが挙げられる。可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、フタル酸エステル類、リン酸系、及びポリエステル系が挙げられる。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、公知のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、及び両性界面活性剤が挙げられる。

40

50

【0084】

本実施形態の硬化性組成物は、例えば、塗料組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、及び注型剤組成物に用いられる他に、繊維処理剤等の各種表面処理剤組成物；各種エラストマー組成物；発泡体組成物等の架橋剤；改質剤；添加剤としても用いられ得る。

【0085】

本実施形態の塗料組成物は、特に限定されないが、例えば、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、及びベル塗装により、各種素材に、プライマー又は中塗り、上塗りとして好適に使用されうる。また、この塗料組成物は、例えば、防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車、プラスチック、及び電子基板に、美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チッピング性、絶縁性、及び密着性を付与するために好適に用いられる。

10

【0086】

本実施形態の粘着剤組成物、及び接着剤組成物は、特に限定されないが、例えば、自動車、建材、家電、木工、及び太陽電池用の積層体の分野に使用されうる。例えば、テレビ、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話等の家電は、それが備える液晶ディスプレイ用等の光学部材に各種機能を発現させるため、各種被着体のフィルム及びプレートを積層せざる必要がある。そのため、各種被着体のフィルム及びプレート間には十分な粘着性又は接着性が要求されることから、上記光学部材を備える家電は、本実施形態の粘着剤組成物、及び接着剤組成物の使用例として好ましい。

【0087】

20

〔物品〕

本実施形態の物品は、被着体と、該被着体を被覆する本実施形態の硬化性組成物を硬化させた硬化物とを備える。本実施形態の硬化物で被覆された物品となり得る被着体としては、特に限定されないが、例えば、ガラス；アルミニウム、鉄、亜鉛鋼板、銅、ステンレスのような各種金属；木材、紙、モルタル、石材のような多孔質部材；フッ素塗装、ウレタン塗装、アクリルウレタン塗装等がされた部材；シリコーン系硬化物、変性シリコーン系硬化物、ウレタン系硬化物等のシーリング材硬化物；塩化ビニル、天然ゴム、合成ゴム等のゴム類；天然皮革、人工皮革等の皮革類；植物系繊維、動物系繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の繊維類；不織布、ポリエステル、アクリル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリオレフィン等の樹脂類のフィルム及びプレート；紫外線硬化型アクリル樹脂層、印刷インキ、UVインキ等のインキ類が挙げられる。

30

【実施例】

【0088】

以下に、実施例に基づいて本実施形態を更に詳細に説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではない。まず、下記に各物性及び評価の測定方法及び評価基準について述べる。なお、以下で物の量又は割合を示す「部」、「%」は、特に断らない限り、質量基準の値を意味するものとする。

【0089】

40

(物性1) 数平均分子量

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、数平均分子量は、下記の装置を用いたゲルバーミエーションクロマトグラフ測定により、ポリスチレン基準の数平均分子量として測定した。

装置：東ソー（株）HLC-802A

カラム：東ソー（株）G1000HXL × 1本

G2000HXL "

G3000HXL "

キャリアー：テトラハイドロフラン

検出方法：示差屈折率計

【0090】

(物性2) 粘度

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、東機産業株式会社のE型粘度計

50

を用いて 25°で、粘度を測定した。E型粘度計（株式会社トキメック社製）で測定し、ローターは標準ローター（1°34' × R 24）を用いた。回転数は以下の通りであった。

- 100 r.p.m. (128 MPa·s 未満の場合)
- 50 r.p.m. (128 MPa·s 以上 256 MPa·s 未満の場合)
- 20 r.p.m. (256 MPa·s 以上 640 MPa·s 未満の場合)
- 10 r.p.m. (640 MPa·s 以上 1,280 MPa·s 未満の場合)
- 5 r.p.m. (1,280 MPa·s 以上 2,560 MPa·s 未満の場合)

【0091】

(物性3) 3量体濃度

10

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、数平均分子量測定と同様のゲルパーミエーションクロマトグラフ測定を行い、ジイソシアネートの3倍の分子量に相当するピーク面積%を3量体濃度とした。

【0092】

(物性4) 2量体濃度

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、数平均分子量測定と同様のゲルパーミエーションクロマトグラフ測定を行い、ジイソシアネートの2倍の分子量に相当するピーク面積%を2量体濃度とした。

【0093】

(物性5) イソシアヌレート基に対するアロファネート基濃度

20

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、アロファネート基の濃度は、次の方法でプロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)により求めた。ポリイソシアネート組成物を重水素クロロホルムに10質量%の濃度で溶解した(ポリイソシアネート組成物に対して0.03質量%テトラメチルシランを添加)。化学シフト基準は、テトラメチルシランの水素のシグナルを0 ppmとした。¹H-NMRにて測定し、8.5 ppm付近のアロファネート基の窒素に結合した水素原子(アロファネート基1モルに対して、1モルの水素原子)のシグナルと、3.85 ppm付近のイソシアヌレート基に隣接したメチレン基の水素原子(イソシアヌレート基1モルに対して、6モルの水素原子)のシグナル面積比を測定した。3.85 ppm付近のシグナルの積分値を、測定している水素原子の数(6)で除し、その値から全イソシアヌレート基のモル数を100とし、これに対するアロファネート基のモル数で示した。

30

装置：日本電子株式会社の商品名JNM-ECS400

共鳴周波数：400 MHz

積算回数：128

溶媒：重水素化クロロホルム

サンプル濃度：約40 mg/mL

【0094】

(物性6) イソシアネート基濃度(質量%)

各合成例で得られたポリイソシアネートを試料として、三角フラスコに製造例で製造したポリイソシアネート1~3 gを精秤し(Wg)、その後トルエン20 mLを添加し、ポリイソシアネートを完全に溶解した。その後、2規定のジ-n-ブチルアミンのトルエン溶液10 mLを添加し、完全に混合後、15分間室温放置した。さらに、この溶液にイソプロピルアルコール70 mLを加え、完全混合した。この液を1規定塩酸溶液(ファクターF)で、指示薬を用いて滴定し、滴定値V2 mLを得た。同様の滴定操作を、ポリイソシアネートを用いないで行い、滴定値V1 mLを得た。得られた滴定値V2 mL及び滴定値V1 mLから、ポリイソシアネートのイソシアネート基濃度を、下記式に基づいて算出した。

40

$$\text{イソシアネート基濃度(質量\%)} = (V_1 - V_2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100$$

【0095】

50

(物性7) ブロックポリイソシアネート濃度

底直径38mmのアルミ皿を精秤後、実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物約1gをこのアルミ皿上に乗せた状態で精秤し(W1)、ブロックポリイソシアネート組成物を均一厚さに調整後、105のオープンで1Hr保持した。このアルミ皿が室温になった後、アルミ皿に残存したブロックポリイソシアネートを精秤した(W2)。

$$\text{ブロックポリイソシアネートの濃度(質量\%)} = W2 / W1 \times 100$$

【0096】

(物性8) 有効イソシアネート基含有率

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物に対して、有効イソシアネート基含有率は、ポリイソシアネートの仕込み量とイソシアネート基含有率、ブロック剤、及びモノオールの仕込み量より計算により求めた。

【0097】

(物性9) すべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている2量体の質量濃度

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネートの数平均分子量測定と同様にブロックポリイソシアネート組成物のゲルパーミエーションクロマトグラフ測定を行い、ジイソシアネートモノマーの2倍の分子量とブロック剤の2倍の分子量とを加えた分子量に相当するピーク面積%を、すべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている2量体の質量濃度として示した。

【0098】

(物性10) すべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている3量体の質量濃度

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネートの数平均分子量測定と同様にブロックポリイソシアネート組成物のゲルパーミエーションクロマトグラフ測定を行い、ジイソシアネートモノマーの3倍の分子量とブロック剤の3倍の分子量とを加えた分子量に相当するピーク面積%をすべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている3量体の質量濃度として示した。

【0099】

(物性11) ブロックポリイソシアネート中の重合モノアルコール単位質量濃度

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物に対して、上記ポリイソシアネートの仕込み比により計算した。

【0100】

(物性12) ブロックポリイソシアネート中のイソシアヌレート基に対するアロファネート基濃度

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物を試料として、上記ポリイソシアネートの物性値の測定と同様のプロトン核磁気共鳴測定を行い、同様の計算により算出した。

【0101】

(評価1) 相溶性

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物を試料として、23下で20mLのガラス瓶にブロックイソシアネート組成物をブロックポリイソシアネート濃度が50質量%となるようにトルエンで希釈し、完全に相溶させた。その後ノルマルヘキサンを全体の質量に対して10質量%ずつ加え、目視で白濁した時点の質量を測定し、ブロックポリイソシアネート溶液に対するノルマルヘキサンの質量のパーセントを計算した。この値が100%超の場合を1(良好)、50~100%を2(やや良好)、50%未満を不良と、評価した。

【0102】

(評価2) 硬化性

各実施例又は比較例で得られたブロックポリイソシアネート組成物を試料として、アク

10

20

30

40

50

リルポリオール「SETALUX 1767」(Nuplex社製)とブロックポリイソシアネート、アクリルポリオールの水酸基に対するポリイソシアネート組成物のイソシアネート基のモル比が1.0となる割合で混合し、酢酸n-ブチルを用いて、固体分50質量%となるように調整して、塗料組成物を用意した。バーコーターを用いて、ポリプロピレン板上に、乾燥膜厚で40μmとなるように塗料組成物を塗布し、これを130あるいは150のオーブン内に30分放置した後、塗膜を剥離して、その質量を測定した。この塗膜(フィルム)を23で24時間アセトンに浸漬した。浸漬後、塗膜を80で、60分間乾燥した後、その質量を測定した。浸漬前の質量に対する、浸漬後の質量の割合(ゲル分率:%)にて硬化性を評価した。ゲル分率が85%を超える場合は硬化性が良好であり、「1」と表し、ゲル分率が75%以上85%未満の場合は硬化性がほぼ良好であり、「2」と表し、ゲル分率が75%未満の場合を硬化性が不良であり、「3」と表した。

10

【0103】

(合成例1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 1000質量部、イソブタノール2.0質量部を仕込み、攪拌下反応器内温度を80、2Hr保持した。その後、イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、イソシアヌレート化反応を行い、転化率が20%になった時点で磷酸を添加し反応を停止した。反応液をさらに160、1Hr保持した。この加熱によりウレトジオン基含有ポリイソシアネートが生成した。反応液を冷却後、ろ過後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。得られたポリイソシアネートの収率及び物性値を表1に示す。

20

【0104】

(合成例2)

攪拌器、温度計、冷却管を取り付けた4つロフラスコの内部を窒素置換し、HDI 1000質量部を仕込み、60で攪拌下、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエートを加え、転化率20%になった時点でリン酸0.2gを添加して反応を停止した。その後、反応液を濾過した後、未反応のHDIモノマーを薄膜蒸留装置により除去した。得られたポリイソシアネートの収率及び物性値を表1に記載する。

30

【0105】

(合成例3)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI 1000質量部を仕込み、攪拌下反応器内温度を70に保持した。イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、転化率が40%になった時点で磷酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。得られたポリイソシアネートの収率及び物性値を表1に示す。

40

【0106】

【表1】

	原料仕込み量(質量部)		収率%	ポリイソシアネートの物性					
	HDI	モノアルコール		(物性2) 粘度mPas /25°C	(物性6) イソシアネート 基濃度%	(物性3) 3量体 濃度	(物性4) 2量体 濃度	(物性1) 数平均 分子量	(物性5) アロファネート/ イソシアヌレートモル比
合成例1	1000	イソブタノール 2.0	24	620	23.4	63	12	570	4
合成例2	1000	仕込み無	35	1400	23.1	69	0	600	0
合成例3	1000	仕込み無	65	2800	21.7	53	0	660	0

【0107】

表1中、「3量体濃度」は、ポリイソシアネート前駆体中の、ジイソシアネートモノマー3分子から構成される3量体化合物の質量濃度を示し、「2量体濃度」は、ポリイソシアネート前駆体中の、ジイソシアネートモノマー2分子から構成される2量体化合物の質

50

量濃度を示し、「アロファネット／イソシアヌレートモル比」は、イソシアヌレート基をモル単位で100とした時のアロファネット基のモル数を示す。

【0108】

(実施例1)

製造例1と同様な反応器に合成例1で得られたポリイソシアネート49.7質量部、片末端水酸基であるポリプロピレングリコール（旭硝子株式会社の商品名「プレミノールSX1060」、分子量600）16.5質量部、ウレタン化触媒（日東化成工業株式会社製、商品名「ネオスタンU-810」）0.01質量部を仕込み、窒素雰囲気下、80℃、2時間保持した。その後、3,5-ジメチルピラゾール24.9質量部を添加し、赤外スペクトル（日本分光社製：製品名FT/IR-4000）でイソシアネート基の特性吸収がなくなったことを確認した。その後、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル8.8質量部を加え、80℃、30分間保持し、ブロックポリイソシアネート組成物を得た。得られたブロックポリイソシアネートの質量濃度は90%、有効イソシアネート基含有率は11.5%であった。ブロックポリイソシアネート組成物の物性及び評価の結果を表2に示す。

10

【0109】

(実施例2～3、比較例1～7)

仕込み組成を表2に記載した組成とした以外は、実施例1と同様に行い、各種のブロックポリイソシアネート組成物を得た。ブロックポリイソシアネート組成物の物性及び評価の結果を表2に示す。

20

【0110】

【表2】

	仕込み組成（全体を100質量部とした時の各原料の質量部）				ブロックポリイソシアネートの物性					評価	
	ポリイソシアネート	ポリアルキレンオキサイド	ブロック剤	溶剤	物性1 M濃度	物性10 T濃度	物性9 U濃度	物性12 Aモル比	物性8 有効NCO濃度	評価1 相溶性	評価2 硬化性
実施例1	合成例1 49.7	PPG(1) 16.5	Pz 18.4	DPM 8.8	18	43	12	2	11.5	1	1
実施例2	合成例1 43.1	PPG(1) 28.6	Pz 19.2	DPM 9.1	32	30	10	3	8.9	1	1
実施例3	合成例1 50.1	PPG(2) 18.7	Pz 22.2	DPM 8.9	21	43	8	3	10.3	1	1
比較例1	合成例2 43.3	PPG(1) 28.5	Pz 19.1	DPM 9.1	32	32	0	0	8.9	2	1
比較例2	合成例3 44.6	PPG(1) 27.7	Pz 18.6	DPM 9.1	31	26	0	0	8.6	2	1
比較例3	合成例3 60.1	使用無	Pz 31.3	DPM 8.5	0	57	0	0	14.5	3	1
比較例4	合成例1 58.8	使用無	Pz 32.7	DPM 8.4	0	65	14	4	15.2	3	1
比較例5	合成例1 34.0	PPG(1) 45.1	Pz 11.4	DPM 9.5	50	11	8	2	5.3	1	3
比較例6	合成例1 57.4	2EH 8.2	Pz 25.6	DPM 8.8	(10)	39	14	4	13.3	3	1
比較例7	合成例1 56.1	2EH 16.1	Pz 18.7	DPM 9.1	(22)	35	14	4	8.6	3	2

30

【0111】

表2中、「PPG(1)」は、モノアルコールにプロピレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド）が付加した、分子量600の重合モノアルコール（旭硝子株式会社の商品名「プレミノールSX1060」）を示し、「PPG(2)」は、ブタノールにポリエチレンオキサイドが付加した、分子量340の重合モノアルコール（三洋化成株式会社の商品名「ニューポールLB-65」）を示し、「2EH」は、2エチルヘキサノール（非重合モノオール）を示し、「Pz」は、3,5-ジメチルピラゾールを示し、「DPM」は、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルを示し、「M濃度」は、ブロックポリイソシアネート中のポリアルキレンオキサイド単位質量濃度（%）（（）内の数値は、非重合モノオール単位質量濃度（%）である。）を示し、「T濃度」は、すべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている3量体の質量濃度（%）を示し、「U濃度」は、すべてのイソシアネート基がブロック剤でブロックされている2量体の質量濃度（%）を示し、「Aモル比」は、ブロックポリイソシアネート中のアロファネット／イソシアヌレートモル比（イソシアヌレート基をモル単位で100とした時のアロファネット基のモル数）を示し、「有効NCO濃度」は、有効イソシアネート基含有率（%）を示す。

40

【産業上の利用可能性】

【0112】

50

本発明に係るブロックポリイソシアネート組成物は、ポリオールとの相溶性が高く、これを含む硬化性組成物が低温硬化性を有するため、低温かつ短時間で高外観に物品を被覆することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00 C 0 9 D 7/12	(2006.01) (2006.01)	C 0 9 D 201/00 C 0 9 D 7/12

(72)発明者 朝比奈 芳幸

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

F ターム(参考) 4J034 AA03 AA04 AA06 BA08 CA02 CA04 CB01 CC03 CC08 DA01
DB01 DB03 DB04 DB05 DF01 DF02 DF16 DF20 DF21 DF22
DF27 DG02 DG03 DG04 DG05 DG15 DG16 DG18 DK00 DP12
DP18 HA01 HA07 HB05 HB07 HB08 HB09 HB12 HC03 HC17
HC22 HC33 HC34 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
HC73 HD03 HD06 HD07 HD08 HD12 HD15 JA30 JA44 KA01
KA02 KB02 KB03 KC02 KC08 KC16 KC17 KC18 KD02 KD03
KD07 KD11 KD12 KD15 KD17 KD21 KD22 KE01 KE02 QA01
QA02 QA03 QA05 QB12 QC05 RA03 RA07 RA08 RA10 RA12
RA14
4J038 CB001 CG001 DA162 DB001 DB002 DG001 DG302 KA03 KA04 KA08
KA09 KA10 KA12 MA14 NA23 PB05 PB07 PB08 PB09 PC02
PC03 PC04 PC06 PC08 PC09 PC10