

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7670233号
(P7670233)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 7 D 251/34 (2006.01)	C 0 7 D 251/34	A C S P
C 0 7 D 229/00 (2006.01)	C 0 7 D 229/00	
C 0 8 G 18/02 (2006.01)	C 0 8 G 18/02	0 2 0
C 0 8 G 18/62 (2006.01)	C 0 8 G 18/02	0 7 0
C 0 9 D 175/04 (2006.01)	C 0 8 G 18/62	0 1 6
請求項の数 12 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2024-512440(P2024-512440)	(73)特許権者	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(86)(22)出願日	令和5年3月27日(2023.3.27)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/012145	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87)国際公開番号	WO2023/190307	(74)代理人	100211018 弁理士 財部 俊正
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)	(72)発明者	和田 侑也 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内
審査請求日	令和6年6月11日(2024.6.11)	(72)発明者	中島 雄次 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内
(31)優先権主張番号	特願2022-58721(P2022-58721)		
(32)優先日	令和4年3月31日(2022.3.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願 前置審査			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブタンジイソシアネート誘導体、ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法、ポリイソシアネート組成物、ポリウレタン樹脂形成性組成物、塗料組成物及び塗膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ブタンジイソシアネートモノマーから誘導される複数種の化合物の混合物である、ブタンジイソシアネート誘導体であって、

イソシアヌレート基を有するイソシアヌレート体と、ウレトジオン基を有するウレトジオン体と、ピウレット基を有するピウレット体と、ウレタン基を有するウレタン体と、からなる群より選択される2種以上の化合物からなり、

前記イソシアヌレート体と、前記ウレトジオン体とを少なくとも含み、

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が20/80~80/20であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量が790g/mol以下である、ブタンジイソシアネート誘導体。

【請求項2】

ブタンジイソシアネート3量体とブタンジイソシアネート2量体とを含み、前記ブタンジイソシアネート3量体と前記ブタンジイソシアネート2量体の総含有量が、前記ブタンジイソシアネート誘導体の全質量を基準として、45~95質量%である、請求項1に記載のブタンジイソシアネート誘導体。

【請求項3】

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が50/50以上である、請求項1に記載のブタンジイソシアネート誘導体。

【請求項 4】

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が 60 / 40 以下である、請求項 1 に記載のブタンジイソシアネート誘導体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブタンジイソシアネート誘導体の製造方法であって、

ブタンジイソシアネートを含む反応物を 80 以上に加熱する第一加熱工程と、第一加熱工程を経た前記反応物を、イソシアヌレート化触媒の存在下、80 ~ 180 で加熱する第二加熱工程と、を含む、ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法。

【請求項 6】

前記イソシアヌレート化触媒が、アミノシリル基含有化合物を含む、請求項 5 に記載のブタンジイソシアネート誘導体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のブタンジイソシアネート誘導体を含む、ポリイソシアネート組成物。

【請求項 8】

イソシアヌレート基を有する、ブタンジイソシアネートのイソシアヌレート体と、ウレトジオン基を有する、ブタンジイソシアネートのウレトジオン体と、を少なくとも含み、前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が 20 / 80 ~ 80 / 20 であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量が 790 g / mol 以下である、ポリイソシアネート組成物。

【請求項 9】

25 における粘度が 2500 mPa · s 以下である、請求項 7 又は 8 に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 に記載のポリイソシアネート組成物と、ポリオールと、を含む、ポリウレタン樹脂形成性組成物。

【請求項 11】

請求項 7 又は 8 に記載のポリイソシアネート組成物と、イソシアネート反応性基を 2 以上有する化合物と、を含む、塗料組成物。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の塗料組成物の硬化物を含む、塗膜。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、ブタンジイソシアネート誘導体、ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法、ポリイソシアネート組成物、ポリウレタン樹脂形成性組成物、塗料組成物及び塗膜に関する。

【背景技術】**【0002】**

環境負荷低減の観点から、低粘度・速乾性を追求したポリイソシアネート組成物に関する開発が盛んに行われている。ポリイソシアネート組成物を低粘度化することで、塗料組成物に使用される有機溶剤の使用量を削減できる。ポリイソシアネート組成物が乾燥性に優れることで、硬化反応に要する熱エネルギーを削減することができる。

【0003】

ここで、特許文献 1 は、結合剤が (a) 1, 4 - ジイソシアナトブタン (BDI) から作成されると共に 20 ~ 30 重量%のイソシアネート含有量と 2 重量%未満のモノマー BDI 含有量とを有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートと、(b) ポリオール成分とを、所定割合で含む被覆組成物を開示している。特許文献 1 によれば、このイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは緩和な硬化条件下で急速乾燥してコーティン

10

20

30

40

50

グを形成できる。

【0004】

また、特許文献2は、脂肪族ジイソシアネート単位と脂環族ジイソシアネート単位とからなる共重合ポリイソシアネート、及び/又は、脂肪族ジイソシアネート単位からなる脂肪族ポリイソシアネート及び脂環族ジイソシアネート単位からなる脂環族ポリイソシアネートを含み、前記ポリイソシアネート組成物中の前記脂肪族ジイソシアネート単位/前記脂環族ジイソシアネート単位のモル比率が所定割合であり、前記ポリイソシアネート組成物が、所定の含有量のイソシアヌレート基を有するポリイソシアネートを含み、所定の粘度を有するポリイソシアネート組成物を開示している。特許文献2によれば、このポリイソシアネート組成物は、低粘度で速乾性に優れる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平9-132751号公報

【文献】特開2015-127368号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは、粘度が高く希釈溶剤の使用量が増加するという問題がある。また、特許文献2に記載のポリイソシアネート組成物は、得られる塗膜の硬度について検討がなされておらず、低粘度化と高硬度化との両立が不十分である。

20

【0007】

ここで、特に近年、市場からの環境負荷低減への要求は極めて高くなってきているものの、以上のとおり、低粘度で速乾性に優れ、高硬度な塗膜の作製に資するポリイソシアネート組成物の実現は困難であった。

【0008】

そこで、本開示の一側面は、粘度が低く、速乾性に優れるとともに、高硬度な塗膜の作製に資するポリイソシアネート組成物を提供することに向けられている。本開示の他のいくつかの側面は、該ポリイソシアネート組成物の作製に資するブタンジイソシアネート誘導体及び該ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法を提供することに向けられている。本開示のさらに他のいくつかの側面は、該ポリイソシアネート組成物を用いたポリウレタン樹脂形成性組成物、塗料組成物及び塗膜を提供することに向けられている。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本開示は、いくつかの側面において、下記[1]～[11]を提供する。

【0010】

[1]

イソシアヌレート基及びウレトジオン基を有するブタンジイソシアネート誘導体であって、

40

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が20/80～80/20であり、

ゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量が790g/mol以下である、ブタンジイソシアネート誘導体。

【0011】

[2]

ブタンジイソシアネート3量体とブタンジイソシアネート2量体とを含み、

前記ブタンジイソシアネート3量体と前記ブタンジイソシアネート2量体の総含有量が、前記ブタンジイソシアネート誘導体の全質量を基準として、45～95質量%である、

[1]に記載のブタンジイソシアネート誘導体。

50

【 0 0 1 2 】

[3]

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が 5 0 / 5 0 以上である、 [1] 又は [2] に記載のブタンジイソシアネート誘導体。

【 0 0 1 3 】

[4]

前記ウレトジオン基に対する前記イソシアヌレート基のモル比が 6 0 / 4 0 以下である、 [1] ~ [3] のいずれかに記載のブタンジイソシアネート誘導体。

【 0 0 1 4 】

[5]

[1] ~ [4] のいずれかに記載のブタンジイソシアネート誘導体の製造方法であって、ブタンジイソシアネートを含む反応物を 8 0 以上に加熱する第一加熱工程と、第一加熱工程を経た前記反応物を、イソシアヌレート化触媒の存在下、 8 0 ~ 1 8 0 で加熱する第二加熱工程と、を含む、ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法。

【 0 0 1 5 】

[6]

前記イソシアヌレート化触媒が、アミノシリル基含有化合物を含む、 [5] に記載のブタンジイソシアネート誘導体の製造方法。

【 0 0 1 6 】

[7]

[1] ~ [4] のいずれかに記載のブタンジイソシアネート誘導体を含む、ポリイソシアネート組成物。

【 0 0 1 7 】

[8]

2 5 における粘度が 2 5 0 0 m P a ・ s 以下である、 [7] に記載のポリイソシアネート組成物。

【 0 0 1 8 】

[9]

[7] 又は [8] に記載のポリイソシアネート組成物と、ポリオールと、を含む、ポリウレタン樹脂形成性組成物。

【 0 0 1 9 】

[1 0]

[8] に記載のポリイソシアネート組成物と、イソシアネート反応性基を 2 以上有する化合物と、を含む、塗料組成物。

【 0 0 2 0 】

[1 1]

[1 0] に記載の塗料組成物の硬化物を含む、塗膜。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本開示の一側面によれば、粘度が低く、速乾性に優れるとともに、高硬度な塗膜の作製に資するポリイソシアネート組成物を提供することが可能となる。本開示の他のいくつかの側面によれば、該ポリイソシアネート組成物の作製に資するブタンジイソシアネート誘導体及び該ブタンジイソシアネート誘導体の製造方法を提供することが可能となる。本開示のさらに他のいくつかの側面によれば、該ポリイソシアネート組成物を用いたポリウレタン樹脂形成性組成物、塗料組成物及び塗膜を提供することが可能となる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

本明細書中、「 ~ 」を用いて示された数値範囲は、「 ~ 」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限

10

20

30

40

50

値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、個別に記載した上限値及び下限値は任意に組み合わせ可能である。

【0023】

以下、本開示の各態様の好適な実施形態について説明する。ただし、本開示の各態様は下記実施形態に何ら限定されるものではない。

【0024】

<ブタンジイソシアネート誘導体及びポリイソシアネート組成物>

本開示の一態様に係るブタンジイソシアネート誘導体は、イソシアヌレート基及びウレトジオン基を有し、ウレトジオン基に対するイソシアヌレート基のモル比（イソシアヌレート基の総モル数/ウレトジオン基の総モル数）が20/80～80/20であり、ゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量が790 g/mol以下である。以下の説明では、ブタンジイソシアネートを「BDI」と略する場合があります、ウレトジオン基に対するイソシアヌレート基のモル比を「モル比（I/U）」と略する場合があります。

10

【0025】

上記BDI誘導体によれば、低粘度で速乾性に優れ、高硬度な塗膜の作製に資するポリイソシアネート組成物を調製可能である。なお、ポリイソシアネート組成物が低粘度であることは、例えば、レオメーターで測定される25における粘度によって確認することができる。また、ポリイソシアネート組成物が速乾性に優れることは、例えば、該ポリイソシアネート組成物を用いて調製した塗料組成物からなる塗膜の硬化開始温度によって確認することができる。また、ポリイソシアネート組成物を用いて得られる塗膜が高硬度を有することは、例えば、塗膜の23におけるマルテンス硬度によって確認することができる。

20

【0026】

本開示の他の一態様に係るポリイソシアネート組成物は、イソシアヌレート基及びウレトジオン基を有し、モル比（I/U）が20/80～80/20である、BDI誘導体を含む。該BDI誘導体のゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量は好ましくは790 g/mol以下である。すなわち、BDI誘導体は、好ましくは上述したBDI誘導体である。

【0027】

上記ポリイソシアネート組成物は、低粘度で速乾性に優れる傾向がある。さらに、上記ポリイソシアネート組成物によれば、高硬度な塗膜が得られやすい。

30

【0028】

BDI誘導体は、BDIモノマーから誘導される複数種の化合物の混合物である。BDI誘導体は、例えば、BDIのイソシアヌレート体と、BDIのウレトジオン体と、を含む。BDIのイソシアヌレート体は、BDIモノマーから誘導される化合物のうち、イソシアヌレート基（BDIモノマー3分子が環化重合することにより形成される基）を有する化合物である。BDIのウレトジオン体は、BDIモノマーから誘導される化合物のうち、ウレトジオン基（BDIモノマー2分子が環化重合することにより形成される基）を有する化合物である。BDI誘導体は、BDIモノマーから誘導される化合物のうち、イソシアヌレート基を有し、かつ、ウレトジオン基を有する化合物（イソシアヌレート体であり、かつ、ウレトジオン体でもある化合物）を含んでいてもよい。このような化合物は、BDIのイソシアヌレート体及びBDIのウレトジオン体の両方に該当するものとする。

40

【0029】

BDIのイソシアヌレート体及びBDIのウレトジオン体の原料であるBDIモノマーとしては、例えば、1,2-ブタンジイソシアネート、1,3-ブタンジイソシアネート、1,4-ブタンジイソシアネート、2,3-ブタンジイソシアネート、及び、これらの混合物などが挙げられる。BDIのイソシアヌレート体及びBDIのウレトジオン体の原料は、第一級炭素に結合したイソシアネート基の反応性が高いことから、1,4-ブタンジイソシアネートを含むことが好ましい。BDIのイソシアヌレート体の原料に占める1,4-ブタンジイソシアネートの割合及びBDIのウレトジオン体の原料に占める1,4

50

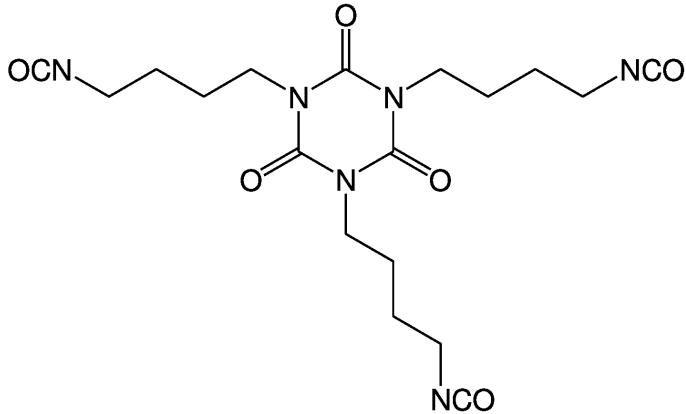
- ブタンジイソシアネートの割合は、いずれも、90質量%以上であってよく、95質量%以上又は100質量%であってもよい。以下では、BDIモノマーとして1,4-ブタンジイソシアネートを用いる態様を例に挙げて説明することがあるが、特に言及がない限り、これに何ら限定されるものではない。

【0030】

BDIのイソシアヌレート体は、好ましくはBDIのイソシアヌレート3量体を含む。BDIのイソシアヌレート3量体は、例えば、下記式(1)で表される化合物である。

【0031】

【化1】



(1)

【0032】

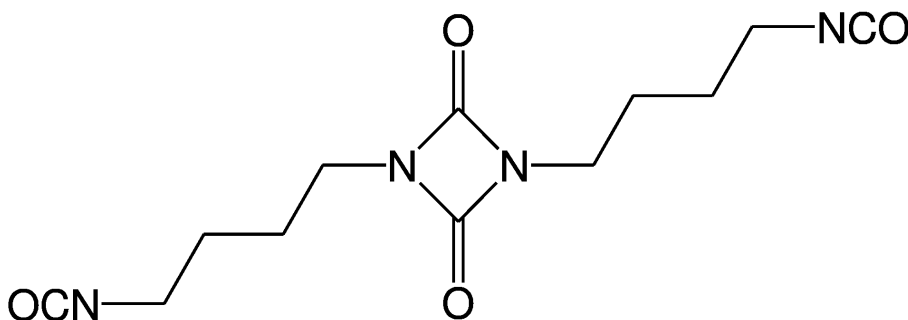
BDIのイソシアヌレート体は、BDIのイソシアヌレート3量体中のイソシアネート基(以下、「NCO基」と略する場合がある。)がさらに他のBDIモノマー(又は他のBDIモノマーから誘導される化合物)中のNCO基と反応することで多量化してなる、4量体以上の多量体を含んでいてもよい。BDIのイソシアヌレート体は、BDIのイソシアヌレート3量体と、上記4量体以上の多量体とを含むことがより好ましく、BDIのイソシアヌレート3量体と、BDIのイソシアヌレート5量体(BDIのイソシアヌレート3量体中のNCO基の1つが他のBDIモノマー2分子と環化重合してなる化合物)と、BDIのイソシアヌレート7量体(BDIのイソシアヌレート3量体中の2つのNCO基のそれぞれが他のBDIモノマー2分子と環化重合してなる化合物)とを含むことがさらに好ましい。上述するように、BDIのイソシアヌレート体は、上記4量体以上の多量体として、ウレトジオン基を有する化合物(例えば、BDIのイソシアヌレート3量体中のNCO基の1つ又は2つのそれぞれが、他のBDIモノマー1分子と環化重合してなる化合物)を含んでいてもよい。

【0033】

BDIのウレトジオン体は、好ましくはBDIのウレトジオン2量体を含む。BDIのウレトジオン2量体は、例えば、下記式(2)で表される化合物である。

【0034】

【化2】



(2)

【0035】

10

20

30

40

50

B D I のウレトジオン体は、B D I のウレトジオン 2 量体中の N C O 基がさらに他の B D I モノマー(又は他の B D I モノマーから誘導される化合物)中の N C O 基と反応することで多量化してなる、3 量体以上の多量体を含んでいてもよい。B D I のウレトジオン体は、B D I のウレトジオン 2 量体と、上記 3 量体以上の多量体とを含むことがより好ましく、B D I のウレトジオン 2 量体と、B D I のウレトジオン 3 量体(B D I のウレトジオン 2 量体中の N C O 基の 1 つが他の B D I モノマー 1 分子と環化重合してなる化合物)と、B D I のウレトジオン 4 量体(B D I のウレトジオン 2 量体中の 2 つの N C O 基のそれぞれが他の B D I モノマー 1 分子と環化重合してなる化合物)とを含むことがさらに好ましい。上述するように、B D I のウレトジオン体は、上記 3 量体以上の多量体として、イソシアヌレート基を有する化合物(例えば、B D I のウレトジオン 2 量体中の N C O 基の 1 つ又は 2 つのそれぞれが、他の B D I モノマー 2 分子と環化重合してなる化合物)を含んでいてもよい。

10

【0036】

B D I 誘導体はモル比(I/U)を有する。モル比(I/U)は、B D I 誘導体中のウレトジオン基に対するイソシアヌレート基のモル比であり、B D I のウレトジオン体が有するウレトジオン基に対する、B D I のイソシアヌレート体が有するイソシアヌレート基のモル比と言い換えることができる。B D I 誘導体のモル比(I/U)は、20/80~80/20であり、25/75以上、30/70以上又は50/50以上であってもよく、75/25以下、70/30以下又は60/40以下であってもよい。モル比(I/U)が50/50以上であるとより高硬度の塗膜が得られる傾向があり、モル比(I/U)が60/40以下であると、粘度をより低減できる傾向がある。モル比(I/U)は、例えば、核磁気共鳴装置(NMR)を使用した¹H-NMR法により測定することができる。より具体的には、後述する実施例に準拠して測定することができる。

20

【0037】

B D I 誘導体及びポリイソシアネート組成物は、B D I 3 量体(例えばB D I のイソシアヌレート 3 量体及びB D I のウレトジオン 3 量体)と、B D I 2 量体(例えば、B D I のウレトジオン 2 量体)と、を含むことが好ましい。この場合、ポリイソシアネート組成物の粘度がより低くなり、作業性により優れる傾向がある。

【0038】

B D I 3 量体とB D I 2 量体の総含有量は、ポリイソシアネート組成物の低粘度化を促進する観点から、好ましくは45質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは55質量%以上である。B D I 3 量体とB D I 2 量体の総含有量は、樹脂の架橋密度を上げる観点から、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下であり、さらに好ましくは85質量%以下である。これらの観点から、B D I 3 量体とB D I 2 量体の総含有量は、例えば、45~95質量%であってよい。B D I 3 量体とB D I 2 量体の総含有量は、60質量%以上、65質量%以上、75質量%以上又は80質量%以上であってもよく、80質量%以下、75質量%以下、70質量%以下又は65質量%以下であってもよい。

30

【0039】

B D I 3 量体の含有量は、塗膜の高硬度化を促進する観点から、20質量%以上であってよく、30質量%以上、35質量%以上又は40質量%以上であってもよい。B D I 3 量体の含有量は、ポリイソシアネート組成物の低粘度化を促進する観点から、90質量%以下であってよく、65質量%以下、55質量%以下又は45質量%以下であってもよい。これらの観点から、B D I 3 量体の含有量は、例えば、20~90質量%であってよく、20~65質量%であってもよい。

40

【0040】

B D I 2 量体の含有量は、ポリイソシアネート組成物の低粘度化を促進する観点から、10質量%以上であってよく、15質量%以上、20質量%以上又は35質量%以上であってもよい。B D I 2 量体の含有量は、塗膜の高硬度化を促進する観点から、80質量%以下であってよく、65質量%以下、50質量%以下又は40質量%以下であってもよい

50

。これらの観点から、BDI 2量体の含有量は、例えば、10～80質量%であってよく、10～65質量%であってもよい。

【0041】

上述したBDI 3量体とBDI 2量体の総含有量、並びに、BDI 3量体及びBDI 2量体それぞれの含有量は、BDI誘導体の全質量又はポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準とする含有量であり、BDI誘導体又はポリイソシアネート組成物のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による示差屈折率ピークから算出される値である。これらの量は、より具体的には、後述する実施例に準拠して測定することができる。

【0042】

BDI誘導体及びポリイソシアネート組成物は、BDIのイソシアヌレート体及びBDIのウレトジオン体以外に、BDIモノマーから誘導される化合物(例えばBDIのビウレット体等)を含んでいてもよいが、該化合物(以下、「他のBDI誘導体」ともいう。)の含有率は、20モル%以下であることが好ましく、1モル%以下である(実質的に上記化合物を含まない)ことがより好ましい。上記含有率は、BDI誘導体中の、イソシアヌレート基とウレトジオン基と他のBDI誘導体(例えばBDIのビウレット体等)のモル数の総和を基準とする含有率である。

10

【0043】

BDI誘導体のNCO含有量は、ポリウレタン樹脂の架橋に使用されるNCO基が多くなる観点から、ポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準として、10質量%以上であってよく、20質量%以上又は25質量%以上であってもよい。BDI誘導体のNCO含有量は、臭気を抑制するためBDIモノマー等の低分子量成分含有量を低減する観点から、ポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準として36質量%以下であってよく、33質量%以下又は30質量%以下であってもよい。これらの観点から、BDI誘導体のNCO含有量は、例えば、ポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準として、10～36質量%であってよい。

20

【0044】

BDI誘導体は、ポットライフの延長、塗料組成物の一液化を目的として、公知のブロック剤を用いてブロック化されていてもよい。すなわち、BDIのイソシアヌレート体中のNCO基の一部又は全部がブロック剤でブロック化されていてもよく、BDIのウレトジオン体中のNCO基の一部又は全部がブロック剤でブロック化されていてもよい。ブロック化されたポリイソシアネートは、常温時は不活性であるが、加熱することで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。ブロック剤は、活性水素を分子内に1個有する化合物であり、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系等の公知のブロック剤を用いることができる。なお、BDI誘導体がブロック化されている場合、後述の重量平均分子量及び粘度は、ブロック剤解離後に測定するものとする。

30

【0045】

BDI誘導体のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)に基づく重量平均分子量は、790g/mol以下であり、好ましくは750g/mol以下であり、より好ましくは710g/mol以下である。BDI誘導体の重量平均分子量が上記範囲であることにより、主剤との相溶性が良好で、さらに低粘度なポリイソシアネート組成物を得ることができる。上記重量平均分子量は、690g/mol以下、650g/mol以下、600g/mol以下又は550g/mol以下であってもよい。上記重量平均分子量は、塗膜の高硬度化を促進する観点から、400g/mol以上であってよく、450g/mol以上、500g/mol以上、550g/mol以上又は600g/mol以上であってもよい。同様の観点から、ポリイソシアネート組成物のゲル浸透クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量も上記範囲であってよい。上記重量平均分子量は、より具体的には、後述する実施例に準拠して測定することができる。

40

【0046】

50

ポリイソシアネート組成物は、BDI誘導体以外の他の成分を含んでいてもよく、BDI誘導体のみからなっているもよい。他の成分としては、例えば、1,6-ヘキサジイソシアネート（以下、「BDI」と略する場合がある。）及びその誘導体等が挙げられる。

【0047】

ポリイソシアネート組成物は、他の成分としてBDI誘導体以外のイソシアネート化合物（例えばBDIモノマー、BDIモノマー、BDI誘導体等のポリイソシアネート）を含んでいてもよいが、ポリイソシアネート組成物中のBDIモノマーの含有量は、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下である（実質的にBDIモノマーを含まない）ことがより好ましい。また、ポリイソシアネート組成物中のBDI誘導体以外のイソシアネート化合物の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、1質量%以下である（実質的にBDI誘導体以外のイソシアネート化合物を含まない）ことがより好ましい。上記含有量は、ポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準とする含有量である。

10

【0048】

ポリイソシアネート組成物は、他の成分として、後述する有機溶媒を含んでいてもよいが、ポリイソシアネート組成物中の有機溶媒の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、20質量%以下である（実質的に有機溶媒を含まない）ことがより好ましい。上記含有量は、ポリイソシアネート組成物中の固形分の全質量を基準とする含有量である。

【0049】

ポリイソシアネート組成物の25における粘度は、好ましくは3000mPa・s以下であり、より好ましくは2500mPa・s以下であり、さらに好ましくは2000mPa・s以下であり、さらにより好ましくは1000mPa・s以下であり、特に好ましくは500mPa・s以下である。上記粘度が2500mPa・s以下であると、ポリイソシアネート組成物が、多量の溶剤によって希釈せずとも良好な作業性を有することとなり、塗料組成物の固形分濃度をより高めることができる。ポリイソシアネート組成物の25における粘度は、例えば、50mPa・s以上であってもよく、100mPa・s以上であってもよく、150mPa・s以上であってもよい。粘度が50mPa・s以上であると、得られる塗膜がより高い硬度を有する傾向がある。上記粘度のポリイソシアネート組成物が得られやすい点で、BDI誘導体の25における粘度の好ましい範囲は上記範囲と同じである。

20

【0050】

以上説明したBDI誘導体及びポリイソシアネート組成物は、塗料組成物の硬化剤成分として好適に用いられる。すなわち、本開示の他の一実施形態は、上記BDI誘導体を含む塗料用硬化剤であり、本開示のさらに他の一実施形態は、上記ポリイソシアネート組成物からなる塗料用硬化剤である。なお、これらの塗料用硬化剤に対する主剤としては、後述するイソシアネート反応性化合物（ポリオール等）を用いることができる。

30

【0051】

<BDI誘導体の製造方法>

本開示の他の一態様は、上記実施形態のBDI誘導体の製造方法である。BDI誘導体の製造方法は、イソシアヌレート基を形成するイソシアヌレート化反応とウレトジオン基を形成するウレトジオン化反応とを行うことにより、BDIの多量体（BDIのイソシアヌレート体及びBDIのウレトジオン体）を得る多量化工程を含む。

40

【0052】

イソシアヌレート化反応は、例えば、一般的に知られるイソシアヌレート化触媒の存在下で行ってよい。イソシアヌレート化触媒としては、例えば、4級オニウム塩、カルボン酸金属塩、アミノシリル基含有化合物等が挙げられる。イソシアヌレート化触媒は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0053】

イソシアヌレート化触媒としては、高分子量体の生成を抑制する観点から、アミノシラン、シリル尿素等のアミノシリル基含有化合物を用いることが好ましく、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン等のジシラザンを用いることがより好ましく、ヘキサ

50

メチルジシラザンを用いることがさらに好ましい。

【0054】

イソシアヌレート化触媒の使用量は、BDIの仕込み量100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.1~3質量部であることがより好ましい。イソシアヌレート化触媒の使用量を多くするほど、モル比(I/U)が大きくなりやすい。

【0055】

イソシアヌレート化反応の反応温度は、80~180 とすることが好ましく、100~160 とすることがより好ましい。イソシアヌレート化反応の反応温度が80 以上であると、反応時間が短縮できるため、ポリイソシアネート組成物の着色をさらに抑制できる。また、イソシアヌレート化反応の反応温度が80~180 であると、モル比(I/U)を20/80~80/20に調整することが容易である。

10

【0056】

イソシアヌレート化反応は、目的とするイソシアネート基含有量、及び分子量に到達したところで反応停止剤を添加することで停止させてよい。イソシアヌレート化反応の反応温度を80~180 とする場合、イソシアヌレート化反応の反応時間は、例えば、1~5時間である。

【0057】

反応停止剤は、触媒を失活させる作用がある化合物である。反応停止剤としては、例えば、水、水酸基を有する化合物等を使用できる。反応停止剤は、好ましくはアルコール類である。反応停止剤は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせることで用いることができる。なお、反応停止剤は、目的とするイソシアネート基含有量、及び分子量に到達後、速やかに添加することが好ましい。

20

【0058】

反応停止剤の添加量は、反応停止剤の種類、使用したイソシアヌレート化触媒の種類等によって異なるが、イソシアヌレート化触媒1当量に対して0.1~3.5当量であることが好ましく、0.8~2.5当量であることが特に好ましい。反応停止剤の使用量がイソシアヌレート化触媒1当量に対して0.1当量以上であると、得られるポリイソシアネート組成物の貯蔵安定性がさらに良好になる。反応停止剤の使用量がイソシアヌレート化触媒1当量に対して3.5当量以下であると、反応停止剤とBDIとの反応生成物の生成を抑制できるため、イソシアネート基含有量の低下をより高度に抑制することができる。

30

【0059】

ウレトジオン化反応は、例えば、一般的に知られるウレトジオン化触媒の存在下で行ってよい。ウレトジオン化触媒としては、例えば、トリアルキルホスフィン、トリベンジルホスフィン等の第三級ホスフィン、三フッ化ホウ素、三塩化亜鉛等のルイス酸などが挙げられる。

【0060】

ウレトジオン化触媒を用いる場合、モル比(I/U)が所望の比率となった時点で、リン酸、パラトルエンスルホン酸メチル等を添加することにウレトジオン化反応を停止してよい。

【0061】

ウレトジオン化反応は、前記のようなウレトジオン化触媒を使用することなく、反応物(例えばBDIモノマー)の加熱によって行うこともできる。副生物の生成を抑制する観点では、ウレトジオン化反応触媒を使用せず、加熱のみによりウレトジオン化反応を行うことが好ましい。加熱温度は、好ましくは80 以上であり、より好ましくは100~170 であり、さらに好ましくは110~160 である。加熱温度が80~170 であると、副生物の生成を抑制しつつ、モル比(I/U)を20/80~80/20に調整することが容易である。

40

【0062】

イソシアヌレート化反応及びウレトジオン化反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施してよい。具体的には、BDIを反応容器に導入し、該容器内に、窒素、ア

50

ルゴン等の不活性ガスを導入することで反応雰囲気の不活性ガス雰囲気とした後、上述した方法でイソシアヌレート化反応及びウレトジオン化反応を行ってよい。

【0063】

イソシアヌレート化反応及びウレトジオン化反応は、有機溶媒の非存在下で行ってよく、有機溶媒の存在下で行ってもよい。有機溶媒の存在下で反応を行う場合には、反応に影響を与える恐れがなく、反応温度以上の沸点を有する有機溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒としては、例えば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。有機溶媒は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0064】

イソシアヌレート化反応及びウレトジオン化反応は、それぞれ逐次的に行うこともできるし、並行して行うこともできる。イソシアヌレート化反応及びウレトジオン化反応を並行して行う場合、反応開始及び反応停止のタイミングは、同時であっても異なってもよい。例えば、BDIに対するウレトジオン化反応を開始してBDIのウレトジオン化を進行させてから、BDIのウレトジオン体を含む反応物に対してウレトジオン化反応とイソシアヌレート化反応とを行ってもよい。多量化工程では、好ましくは、イソシアヌレート化反応とウレトジオン化反応を同時に行う。多量化工程では、より好ましくは、熱によるウレトジオン化反応後（反応開始後）に、イソシアヌレート化反応と停止反応を行う。イソシアヌレート化反応の停止反応後に、熱によるウレトジオン化反応を行うと、停止反応時に副生する触媒分解物とイソシアネートとの副反応が促進され、増粘、イソシアネート基含有量の低下等が生じる場合があるため、イソシアヌレート化反応の停止反応後は、ウレトジオン化反応を行わないことが好ましい。

20

【0065】

多量化工程は、より具体的には、BDI（BDIモノマー）を含む反応物を80以上に加熱する第一加熱工程と、第一加熱工程を経た前記反応物を、上記イソシアヌレート化触媒の存在下、80～180で加熱する第二加熱工程と、を含む工程であることが好ましい。この方法では、少なくとも第一加熱工程でBDIのウレトジオン化反応が進行し、第二加熱工程でBDIのウレトジオン体を含む反応物（例えば、未反応のBDIモノマーとBDIのウレトジオン体との混合物）のイソシアヌレート化反応が進行する。第一加熱工程の加熱条件は、上述したウレトジオン化反応の加熱温度の好適範囲と同じであり、第二加熱工程の加熱条件は、上述したイソシアヌレート化反応の反応温度の好適範囲と同じである。なお、第二加熱工程では、イソシアヌレート化反応と同時にウレトジオン化反応を進行させてもよい。

30

40

【0066】

第一加熱工程は、ウレトジオン体の量を増やす観点から、80以上まで加熱した後、反応物を80以上の温度で保持する工程であってもよい。保持温度は、ウレトジオン化反応の加熱温度の好適範囲と同じである。保持時間は、好ましくは1～6時間であり、より好ましくは2～5時間である。

【0067】

反応終了後は、反応生成物を含む反応溶液から未反応のBDIモノマー（遊離のBDI）を除去してよい。すなわち、BDI誘導体の製造方法は、多量化工程後に、遊離のBDIを除去するBDI除去工程をさらに含んでよい。遊離のBDIを除去するためには、例えば、10～100Paの高真空下、90～130での薄膜蒸留による除去法、有

50

機溶剤による抽出法等が用いられる。上記除去は、反応溶液中に存在している遊離のBDIの残留含有率が5質量%以下となるように行うことが好ましい。遊離のBDIの残留含有率が5質量%以下であると、臭気の発生がさらに抑制できるとともに、貯蔵安定性低下をさらに抑制できる。なお、上記反応で有機溶媒を使用する場合、該有機溶媒は、上記遊離のBDIの除去と同時に除去することができる。

【0068】

BDI誘導体の製造方法は、多量化工程後又はBDI除去工程後に、上述したブロック剤によりBDI誘導体をブロック化する工程をさらに含んでいてもよい。

【0069】

上記方法で得られるBDI誘導体（又はBDI誘導体を含む反応溶液）は、そのまま、又は、上述した他の成分と混合してから、ポリイソシアネート組成物として使用することができる。このようにして得られるポリイソシアネート組成物とポリオールとを配合することによって、本開示の一態様に係るポリウレタン樹脂形成性組成物を得ることができる。

【0070】

<ポリウレタン樹脂形成性組成物>

本開示の一態様に係るポリウレタン樹脂形成性組成物は、上記実施形態のポリイソシアネート組成物と、ポリオールと、を含む。該組成物は、ポリウレタン樹脂形成性を有しており、該組成物中のポリイソシアネート（例えばBDI誘導体）及びポリオールが反応することでポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物としてポリウレタン樹脂が形成される。

【0071】

ポリオールは、イソシアネート基との反応基として活性水素基であるヒドロキシ基を2以上有する化合物である。ポリオールとしては、特に限定されるものではないが、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、フッ素系ポリオール、2種以上のポリオールのエステル交換物、ポリイソシアネートとウレタン化反応した水酸基末端プレポリマー等が好適に用いられる。ポリオールは、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0072】

（ポリエステルポリオール）

ポリエステルポリオールとしては、例えば、ジカルボン酸又はこれらの無水物等の1種以上と、分子量500以下の低分子ポリオール類の1種以上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。ジカルボン酸としては、例えば、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、グルタコン酸、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、 ϵ -ハイドロムコン酸、 ω -ハイドロムコン酸、 γ -ブチル- γ -エチルグルタル酸、 γ -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。分子量500以下の低分子ポリオール類としては、例えば、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、1,6-ヘキサジオール、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、3,3-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、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、ダイマージオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物、ビス（ ω -ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。また、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、アルキル置換 γ -バレロラクトン等の環状エステル（いわゆるラクトン）モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどを使用することもできる。さらに、低分子ポリオールの一部を、ヘキ

10

20

30

40

50

サメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミン又は低分子アミノアルコールに代えて得られるポリエステル-アミドポリオールを使用することもできる。

【 0 0 7 3 】

(ポリエーテルポリオール)

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、低分子ポリオール類、低分子ポリアミン類等の活性水素基を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、アルキレンオキサイド類を付加重合させることによって得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。低分子ポリオール類としては、上記分子量500以下の低分子ポリオール類として例示した化合物と同じものを例示できる。低分子ポリアミン類としては、例えば、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が挙げられる。アルキレンオキサイド類としては、例えば、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が挙げられる。また、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開環重合することで得られるポリエーテルポリオールなどを使用することもできる。

10

【 0 0 7 4 】

(ポリカーボネートポリオール)

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、低分子ポリオールの1種以上と、ジアリールカーボネート類との脱アルコール反応又は脱フェノール反応から得られるものを挙げることができる。低分子ポリオールとしては、上記分子量500以下の低分子ポリオール類として例示した化合物と同じものを例示できる。ジアリールカーボネート類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、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。また、ポリカーボネートポリオールとしては、ポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオールと低分子ポリオールとのエステル交換反応により得られたポリオールを用いることもできる。

20

【 0 0 7 5 】

(ポリオレフィンポリオール)

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン等を挙げることができる。

30

【 0 0 7 6 】

(アクリルポリオール)

アクリルポリオールとしては、アクリル酸エステル及び/又は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。)と、アクリル酸ヒドロキシ化合物及び/又は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。)と、重合開始剤とを、紫外線若しくは電子線等の光エネルギー又は熱エネルギーなどを使用し、該(メタ)アクリル酸エステル及び/又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシ化合物を重合又は共重合させたものを挙げることができる。

40

【 0 0 7 7 】

[(メタ)アクリル酸エステル]

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば炭素数1～20のアルキ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としては、例えば(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

50

ニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(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等の(メタ)アクリル酸アリアルエステルなどを挙げることができる。(メタ)アクリル酸エステルは、1種を単独で、又は、2種以上組み合わせて用いることができる。

【0078】

[(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は、ポリイソシアネートとの反応点となりうる水酸基を分子内に少なくとも1個有する。(メタ)アクリル酸ヒドロキシ化合物としては、例えば、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等のアクリル酸ヒドロキシ化合物などが挙げられる。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等のメタクリル酸ヒドロキシ化合物を使用することもできる。(メタ)アクリル酸ヒドロキシ化合物は、1種を単独で、又は、2種以上組み合わせて用いることができる。

10

【0079】

(シリコーンポリオール)

シリコーンポリオールとしては、例えば -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を重合したビニル基含有シリコーン化合物、及び分子中に少なくとも1個の末端水酸基を有する、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ -ジヒドロキシポリジフェニルシロキサン等のポリシロキサンを挙げることができる。

20

【0080】

(ヒマシ油系ポリオール)

ヒマシ油系ポリオールとしては、例えばヒマシ油脂肪酸とポリオールとの反応により得られる線状又は分岐状ポリエステルポリオールが挙げられる。また、脱水ヒマシ油、一部分を脱水した部分脱水ヒマシ油、水素を付加させた水添ヒマシ油も使用することができる。

【0081】

(フッ素系ポリオール)

フッ素系ポリオールとしては、例えば必須成分として含フッ素モノマーとヒドロキシ基を有するモノマーとの共重合反応により得られる線状又は分岐状のポリオールを挙げることができる。ここで、含フッ素モノマーは、フルオロオレフィンであることが好ましい。含フッ素モノマーとしては、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロメチルトリフルオロエチレン等が挙げられる。また、ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアルキルアリルエーテル、ヒドロキシアルキルクロトン酸ビニル等のヒドロキシ基含有カルボン酸ビニル、ヒドロキシ基含有アリルエステルなどが挙げられる。

30

【0082】

ポリオールの1分子中の活性水素基数(平均官能基数)は、1.9~6.0であることが好ましい。活性水素基数が上記範囲であれば、得られた塗膜がより優れた硬度を示す傾向がある。

【0083】

ポリオールの数平均分子量は、750~50000の範囲にあることが好ましい。ポリオールの数平均分子量が上記下限値以上であると、密着性がさらに向上する傾向がある。ポリオールの数平均分子量が上限値以下であると、低極性有機溶剤に対する溶解性がさらに向上し、密着性がさらに向上する傾向がある。

40

50

【 0 0 8 4 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物中、ポリイソシアネート組成物と、ポリオールとの含有量比は、特に限定するものではないが、ポリイソシアネート組成物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R（イソシアネート基/水酸基）が、0.5～2.5となることが好ましい。モル比Rが上記下限値以上であると、水酸基が過剰になり過ぎないため、密着性がさらに向上する傾向があり、また、架橋密度の低下が抑制され、耐久性及び塗膜の機械的強度がさらに良好になりやすい。モル比Rが上記上限値以下であると、イソシアネート基が過剰になり過ぎず、空気中の水分と反応が抑制されるため、塗膜の膨れがより低減し、これに伴う密着性の低下がさらに抑制される傾向がある。

【 0 0 8 5 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物は、構成成分の全てが一液中に含まれる一液型の組成物であってよく、構成成分が複数の液中に分かれて存在する多液型の組成物であってもよい。多液型の組成物は、例えば、ポリオールを含む第一液（主剤）と、ポリイソシアネート組成物からなる第二液（硬化剤）と、を備えていてよい。

【 0 0 8 6 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物は、希釈溶剤を含有してよい。ポリウレタン樹脂形成性組成物が多液型である場合、希釈溶剤は、上記の第一液及び第二液の一方に含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。希釈溶剤は、例えば有機溶剤である。希釈溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類などが挙げられる。希釈溶剤は、目的及び用途に応じて適宜選択して使用することができる。希釈溶剤は、1種を単独で、又は、2種以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 8 7 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物は、ウレタン化触媒を含有してよい。ウレタン化触媒としては、ポットライフ、硬化条件、及び作業条件等を考慮し、適宜公知のウレタン化触媒を用いることができる。具体的なウレタン化触媒としては、例えば、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、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等の有機アミン又はその塩などが挙げられる。ウレタン化触媒は、1種を単独で、又は、2種以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 8 8 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物には、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、界面活性剤、レベリング剤等の添加剤を適宜配合することができる。ポリウレタン樹脂形成性組成物が多液型である場合、これらの添加剤は、上記の第一液及び第二液の一方に含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。

【 0 0 8 9 】

ポリウレタン樹脂形成性組成物は、塗料組成物として好適に用いることができる。

【 0 0 9 0 】

< 塗料組成物及び塗膜 >

本開示の一態様に係る塗料組成物は、上記実施形態のポリイソシアネート組成物と、イソシアネート反応性基を2以上有する化合物（以下、イソシアネート反応性化合物という。）を含む。また、本開示の一態様に係る塗膜は、上記した塗料組成物の硬化物を含む。

【 0 0 9 1 】

イソシアネート反応性化合物は、ポリオールであってよい。すなわち、塗料組成物は、上記実施形態のポリウレタン樹脂形成性組成物を含んでいてもよい。イソシアネート反応性化合物は、イソシアネート反応性基（例えば活性水素基）を2以上有していればよく、ポリアミン、アミノアルコール等であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

塗膜は、塗料組成物が上記実施形態のポリイソシアネート組成物を含むことから、高い硬度を有する。塗膜の 2 3 におけるマルテンス硬度は、好ましくは 100 N/mm^2 以上、より好ましくは 104 N/mm^2 以上、さらに好ましくは 110 N/mm^2 以上である。マルテンス硬度は、J I S Z 2 2 5 5 に準拠して測定することができる。

【 0 0 9 3 】

塗膜は、上記塗料組成物を、スプレー、刷毛、浸漬、コーター等の公知の方法により被着体の表面上に塗布し、硬化させることで形成することができる。

【 0 0 9 4 】

被着体としては、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、スレート、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、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、A S 樹脂、A B S 樹脂、ポリカーボネート - A B S 樹脂、6 - ナイロン樹脂、6 , 6 - ナイロン樹脂、M X D 6 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、N B R 樹脂、クロロプレン樹脂、S B R 樹脂、S E B S 樹脂等の素材で成形された被着体、コロナ放電処理若しくは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、又は前記被着体表面に中間形成となりうる塗膜層が形成された被着体などを用いることができる。

10

20

【 0 0 9 5 】

塗料組成物の硬化条件としては、特に限定されるものではないが、硬化温度が $-5 \sim 150$ 、湿度が $10 \sim 95\% \text{ RH}$ 、養生時間が $0.5 \sim 336$ 時間であることが好ましい。

【 0 0 9 6 】

被着体表層に形成される塗膜の膜厚は、リコート性及び耐久性に優れるため、被着体に少なくとも 10 マイクロメートルの膜厚を形成すればよい。膜厚が 10 マイクロメートル以上であると耐久性が向上し、衝撃により塗膜の破れ等が生じることをさらに抑制することができる。

【実施例】

30

【 0 0 9 7 】

以下、本開示の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 1 >

(ポリイソシアネート組成物の調製)

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、B D I (ブタンジイソシアネート、N C O 含量 : 60.0 質量%) を 800 g 仕込み、これを 100 に加熱し、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン 9.6 g を添加し、 140 に昇温して 2.6 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 6.0 g を添加し、 50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留 (条件 : 110 、 0.04 kPa) により過剰の B D I を除去することにより、B D I 誘導体からなるポリイソシアネート組成物 P - 1 を 179 g 得た。得られたポリイソシアネート組成物 P - 1 の特性を表 1 に示す。なお、本実施例において、ポリイソシアネート組成物の特性は以下の方法で測定した。

40

【 0 0 9 9 】

(モル比 (I / U) の測定)

B D I 誘導体が有するイソシアヌレート基及びウレトジオン基の合計を 100 モル%とする、該イソシアヌレート基及び該ウレトジオン基それぞれの含有率 (単位 : モル%) を、日本電子社製 E C X 4 0 0 M (商品名) を使用した ^1H - N M R 法により求め、これら

50

の含有率から、ウレトジオン基に対するイソシアヌレート基のモル比（モル比（I / U））を求めた。

【0100】

具体的には、まず、ポリイソシアネート組成物をテトラメチルシランが0.2質量%含まれる重水素クロロホルムに溶解させて測定試料を調製した。試料濃度は0.02g / 1mL質量%とした。化学シフト基準はテトラメチルシランの水素原子のシグナルを0ppmとした。測定試料を¹H-NMRにて測定し、イソシアヌレート環及びウレトジオン環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面積を求め、下記式により、イソシアヌレート基及びウレトジオン基の含有率を算出した。

イソシアヌレート基の含有率（単位：モル%） = (3.9ppm付近のシグナル面積 / 6) / (3.9ppm付近のシグナル面積 / 6 + 3.3ppm付近のシグナル面積 / 4) × 100

10

ウレトジオン基の含有率（単位：モル%） = (3.3ppm付近のシグナル面積 / 4) / (3.9ppm付近のシグナル面積 / 6 + 3.3ppm付近のシグナル面積 / 4) × 100

【0101】

（他のBDI誘導体の含有率の測定）

イソシアヌレート体とウレトジオン体以外のBDIモノマーから誘導される化合物（他のBDI誘導体）の含有率は、モル比（I / U）の算出と同様に、¹H-NMR法により求めた。具体的には下記式により、他のBDI誘導体の含有率を算出した。

20

他のBDI誘導体の含有率（単位：モル%） = (6.5~8.5ppm付近のシグナル面積 + 4.4ppm~5.4ppm付近のシグナル面積) / (3.9ppm付近のシグナル面積 / 6 + 3.3ppm付近のシグナル面積 / 4 + 6.5~8.5ppm付近のシグナル面積 + 4.4ppm~5.4ppm付近のシグナル面積) × 100

【0102】

（BDI3量体とBDI2量体の含有量の測定）

BDI3量体及びBDI2量体の含有量の総和（総含有量）は、下記の装置を用いたGPCにより測定した。

装置：HLC-8420（東ソー社製）

カラム：TSKgel（東ソー社製）

G3000H-XL、G2000H-XL、G1000H-XL、各1本を直列に連結

キャリアー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差屈折率検出器

前記BDI3量体の示差屈折率ピークは保持時間約23.8分で出現し、BDI2量体の示差屈折率ピークは保持時間約24.9分で出現する。これらのピーク面積を求め、下記式により、BDI3量体及びBDI2量体の総含有量を算出した。

BDI3量体及びBDI2量体の総含有量（質量%） = (保持時間23.8分のピーク面積 + 保持時間24.9分のピーク面積) / 全ピークの総面積 × 100

【0103】

（重量平均分子量の測定）

得られたポリイソシアネート組成物（BDI誘導体）の重量平均分子量は、分子量基準をポリスチレンとして、前記のGPC装置を用いて測定した。

40

【0104】

（NCO含有量の測定）

ポリイソシアネート組成物（BDI誘導体）のNCO含有量は、該組成物を2級アミンと反応させた後、未反応の2級アミンを塩酸で逆滴定することで求めた。

【0105】

（粘度の測定）

得られたポリイソシアネート組成物（BDI誘導体）の粘度は、25℃環境下でレオメーター（HAAKE MARS 60、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）に

50

て測定した。

【0106】

<実施例2>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、BDIを800g仕込み、これを150℃に加熱し、4時間攪拌した。その後、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン8.0gを添加し、3.6時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール5.0gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:110℃、0.04kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-2を227g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-2の特性を表1に示す。

10

【0107】

<実施例3>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、BDIを800g仕込み、これを100℃に加熱し、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン8.0gを添加し、140℃に昇温して3.0時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール5.0gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:110℃、0.04kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-3を184g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-3の特性を表1に示す。

20

【0108】

<実施例4>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、BDIを800g仕込み、これを150℃に加熱し、3時間攪拌した。その後、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン6.4gを添加し、2.0時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール4.0gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:110℃、0.04kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-4を161g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-4の特性を表1に示す。

30

【0109】

<実施例5>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、BDIを800g仕込み、これを100℃に加熱し、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン3.2gを添加し、140℃に昇温して4.0時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール2.0gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:110℃、0.04kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-5を112g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-5の特性を表1に示す。

40

【0110】

<実施例6>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、BDIを800g仕込み、これを100℃に加熱し、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン1.6gを添加し、140℃に昇温して5.0時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール1.0gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:110℃、0.04kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-6を88g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-6の特性

50

を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

< 実施例 7 >

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、BDI を 800 g 仕込み、これを 100 に加熱し、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン 0.8 g を添加し、140 に昇温して 6.0 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 0.5 g を添加し、50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留（条件：110、0.04 kPa）により過剰の BDI を除去することにより、BDI 誘導体からなるポリイソシアネート組成物 P - 7 を 83 g 得た。得られたポリイソシアネート組成物 P - 7 の特性を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 2 】

< 比較例 1 >

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、BDI を 800 g 仕込み、これを 90 に加熱し、イソシアヌレート化触媒である N - トリメチルシリル - ターシャリーブチルアミン 11.2 g を添加し、3.5 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 3.9 g を添加し、50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留（条件：110、0.04 kPa）により過剰の BDI を除去することにより、BDI 誘導体からなるポリイソシアネート組成物 P - 8 を 84 g 得た。得られたポリイソシアネート組成物 P - 8 の特性を表 1 に示す。

20

【 0 1 1 3 】

< 比較例 2 >

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、BDI を 800 g 仕込み、これを 160 に加熱し、1 時間攪拌した。その後、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン 12.0 g を添加し、5.6 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 7.5 g を添加し、50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留（条件：110、0.04 kPa）により過剰の BDI を除去することにより、BDI 誘導体からなるポリイソシアネート組成物 P - 9 を 339 g 得た。得られたポリイソシアネート組成物 P - 9 の特性を表 1 に示す。

30

【 0 1 1 4 】

< 比較例 3 >

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、BDI を 800 g 仕込み、これを 160 に加熱し、3 時間攪拌した。その後、90 に降温し、イソシアヌレート化触媒である N - トリメチルシリル - ジエチルアミン 7.2 g を添加し、4.3 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 2.5 g を添加し、50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留（条件：110、0.04 kPa）により過剰の BDI を除去することにより、BDI 誘導体からなるポリイソシアネート組成物 P - 10 を 139 g 得た。得られたポリイソシアネート組成物 P - 10 の特性を表 1 に示す。P - 10 は析出物を含んでいたため、粘度の測定は行わなかった。また、同様の理由で主剤との相溶性が悪かったため、マルテンス硬度及び硬化開始温度の評価は行わなかった。

40

【 0 1 1 5 】

< 比較例 4 >

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量 1 リットルの四つ口フラスコに、BDI を 800 g 仕込み、これを 140 に加熱し、3 時間攪拌した。その後、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン 0.8 g を添加し、2.0 時間攪拌した。その後、水浴で 50 まで降温し、反応停止剤であるエタノール 0.5 g を添加し、50 で 0.5 時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留（条件：110

50

、0.04 kPa)により過剰のBDIを除去することにより、BDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-11を60g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-11の特性を表1に示す。

【0116】

<比較例5>

攪拌機、温度計、冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、HDI(1,6-ヘキサンジイソシアネート、NCO含量:49.9質量%)を800g仕込み、これを140℃に加熱し、2時間攪拌した。その後、イソシアヌレート化触媒であるヘキサメチルジシラザン2.4gを添加し、3.0時間攪拌した。その後、水浴で50℃まで降温し、反応停止剤であるエタノール1.5gを添加し、50℃で0.5時間停止反応を行った。反応溶液を冷却後、薄膜蒸留(条件:140℃、0.04kPa)により過剰のHDIを除去することにより、HDI誘導体からなるポリイソシアネート組成物P-12を252g得た。得られたポリイソシアネート組成物P-12の特性を表1に示す。

【0117】

<比較例6及び7>

比較例6及び比較例7では、それぞれ、HDI(1,6-ヘキサンジイソシアネート)から製造されたC-HXLV(東ソー社製)、及び、PDI(1,5-ペンタンジイソシアネート)から製造されたスタビオD-370(三井化学社製)を使用した。それぞれの特性を表1に示す。

【0118】

<評価>

(速乾性評価)

得られたポリイソシアネート組成物とアクリルポリオールからなる塗料組成物(二液塗料組成物)を調製し、該塗料組成物の硬化開始温度をRPT-3000W(商品名、エー・アンド・デイ社製)を用いた剛体振り子試験で測定することにより、ポリイソシアネート組成物の速乾性を評価した。具体的には、まず、アクリルポリオール(商品名:アクリリックA-801、水酸基価:50mg KOH/樹脂g、固形分:50質量%、DIC社製)とポリイソシアネート組成物を水酸基とイソシアネート基当量比率が1:1になるように配合した後、酢酸ブチルで塗料固形分が50質量%となるように調整することで塗料組成物を得た。次いで、該塗料組成物を、塗膜の厚さが20µmになるように鋼板(JIS G3141、商品名:SPCC-SB、パルテック社製)に塗装した。次いで、該鋼板を2.5℃/分の昇温速度で加熱し、振り子(フレーム:FRB-300、エッジ:RBE-160)の周期が減衰し始める温度を求め、該温度を塗膜の硬化開始温度とした。

【0119】

(塗膜硬度評価)

得られたポリイソシアネート組成物とアクリルポリオールからなる塗料組成物(二液塗料組成物)を調製し、該塗料組成物を用いて塗膜(硬化膜)を形成し、該硬化膜のマルテンス硬度を測定した。具体的には、まず、アクリルポリオール(商品名:ダイヤナールJR5689、水酸基価:67mg KOH/樹脂g、固形分:61質量%、三菱ケミカル社製)とポリイソシアネート組成物を水酸基とイソシアネート基当量比率が1:1になるように配合した後、酢酸ブチルで塗料固形分が40質量%となるように調整することで塗料組成物を得た。次いで、該塗料組成物を、塗膜(未硬化膜)の厚さが20µmになるように鋼板(JIS G3141、商品名:SPCC-SB、処理方法:PF-1077、パルテック社製)に塗装した。その後、温度23℃、相対湿度50%の環境下で塗膜を1時間乾燥させた後、乾燥後の塗膜に対して150℃の乾燥機中で30分加熱処理を行った。続いて、加熱処理後の塗膜を、温度23℃、相対湿度50%の環境下で7日間以上養生することで、塗料組成物の硬化物を含む塗膜(硬化膜)を得た。得られた塗膜(硬化膜)のマルテンス硬度を、HM2000(商品名、フィッシャーインストルメンツ社製)を用い、JIS Z2255に準拠して測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

【 表 1 】

	組成物	イソシアネート種	I/U モル比	他の誘導体の含有率 (モル%)	3量体の含有量 (質量%)	2量体の含有量 (質量%)	3量体と2量体の総和 (質量%)	重量平均分子量 (g/mol)	NCO含有量 (質量%)	粘度 (mPa・s)	マルテンズ硬度 (N/mm ²)	硬化開始温度 (°C)
実施例1	P-1	BDI	79/21	15	60	11	71	643	26.1	2351	115	104
実施例2	P-2	BDI	71/29	13	42	15	57	682	25.4	2297	113	103
実施例3	P-3	BDI	75/25	12	49	13	62	625	26.2	1996	114	104
実施例4	P-4	BDI	57/43	10	44	23	67	574	26.6	639	110	104
実施例5	P-5	BDI	49/51	9	44	29	73	536	27.4	370	108	103
実施例6	P-6	BDI	33/67	6	36	42	78	494	28.2	148	104	103
実施例7	P-7	BDI	21/79	5	26	55	81	472	28.4	78	100	100
比較例1	P-8	BDI	98/2	20	58	4	62	603	26.1	4367	119	103
比較例2	P-9	BDI	84/16	15	36	8	44	788	25.1	3659	116	103
比較例3	P-10	BDI	44/56	19	37	25	62	799	26.8	固体析出	未評価	未評価
比較例4	P-11	BDI	10/90	4	20	69	89	401	29.2	37	95	102
比較例5	P-12	HDI	60/40	10	40	25	65	634	23.0	185	95	117
比較例6	P-13	HDI	>99/<1	10	70	0	70	807	23.1	1187	105	118
比較例7	P-14	PDI	>99/<1	7	60	0	60	834	24.6	2464	107	114

10

20

30

40

【 0 1 2 1 】

(評価結果)

表 1 に示したように、ポリイソシアネート組成物 P - 1 ~ 7 は低粘度であり、その塗膜は、速乾性と塗膜硬度が良好であった。特にポリイソシアネート組成物 P - 4 ~ 6 は粘度と塗膜硬度、速乾性を高い次元で両立している。ポリイソシアネート組成物 P - 8、9 は粘度が高く作業性に劣る。ポリイソシアネート組成物 P - 10 は主剤との相溶性が悪く塗膜作製が困難である。ポリイソシアネート組成物 P - 11 は低粘度で速乾性が良好だが、塗膜の硬度が十分ではない。ポリイソシアネート組成物 P - 12 は低粘度ではあるが、速

50

乾性と塗膜硬度どちらも劣っている。ポリイソシアネート組成物 P - 13、14 は速乾性が不十分である。これらのことから、実施例 1 ~ 7 のポリイソシアネート組成物は、低粘度で作業性と速乾性に優れ、得られた塗膜の硬度が優れるといえる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 0 9 D 1 7 5 / 0 4

審査官 藤代 亮

(56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 0 5 3 1 2 7 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 2 7 3 6 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 6 8 2 1 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 3 2 7 5 1 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 0 5 5 6 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 9 8 5 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 2 5 1 / 3 4
C 0 7 D 2 2 9 / 0 0
C 0 8 G 1 8 / 0 2
C 0 8 G 1 8 / 6 2
C 0 9 D 1 7 5 / 0 4
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)