

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6796155号
(P6796155)

(45) 発行日 令和2年12月2日 (2020. 12. 2)

(24) 登録日 令和2年11月17日 (2020. 11. 17)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 18/44 (2006. 01)	C O 8 G 18/44
C O 8 G 18/65 (2006. 01)	C O 8 G 18/65
C O 8 G 18/08 (2006. 01)	C O 8 G 18/08 O O 4
C O 8 G 18/28 (2006. 01)	C O 8 G 18/28 O 1 5
C O 8 G 18/73 (2006. 01)	C O 8 G 18/73

請求項の数 24 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-60432 (P2019-60432)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成31年3月27日 (2019. 3. 27)		旭化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2016-566378 (P2016-566378) の分割		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
原出願日	平成27年12月22日 (2015. 12. 22)	(74) 代理人	100079108
(65) 公開番号	特開2019-94511 (P2019-94511A)		弁理士 稲葉 良幸
(43) 公開日	令和1年6月20日 (2019. 6. 20)	(74) 代理人	100109346
審査請求日	平成31年4月24日 (2019. 4. 24)		弁理士 大貫 敏史
(31) 優先権主張番号	特願2014-266116 (P2014-266116)	(74) 代理人	100117189
(32) 優先日	平成26年12月26日 (2014. 12. 26)		弁理士 江口 昭彦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	三輪 祐一
			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイソシアネート組成物及びその製造方法、ブロックポリイソシアネート組成物及びその製造方法、樹脂組成物、並びに硬化物

(57) 【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ばれる少なくとも 1 種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、

ポリカーボネートジオールと、

ノニオン型親水基を有する親水性化合物と、から得られ、

前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能であり、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル又はポリエチレングリコールモノブチルエーテルを含み、

平均イソシアネート官能基数が、2. 5 以上である、ポリイソシアネート組成物。

10

【請求項 2】

前記ポリイソシアネートは、イソシアヌレート基を含む、請求項 1 に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 3】

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、請求項 2 に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 4】

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のイソシアヌレート基を有する前記ジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上

20

40質量%以下含む、請求項3に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項5】

前記ポリイソシアネート組成物において、該ポリイソシアネート組成物が含むイソシアヌレート基及びウレタン基の総量に対する、該イソシアヌレート基のモル比が、0.4以上0.9以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項6】

前記親水性化合物に由来する構造単位に対する、前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比が、0.1以上2.5以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項7】

前記ポリカーボネートジオールは、炭素数2以上20以下の第一のジオールと、炭素数2以上20以下の第二のジオールと、カーボネート化合物と、を共重合して得られる、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項8】

平均イソシアネート官能基数が、2.5以上4.5以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項9】

前記ポリイソシアネートの平均イソシアネート官能基数が、3.0以上20以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項10】

前記ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項11】

前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、
前記ポリイソシアネートに由来する構造単位を、30質量%以上70質量%以下含み、
前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位を、10質量%以上60質量%以下含み、

前記親水性化合物に由来する構造単位を、5.0質量%以上30質量%以下含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項12】

前記ポリイソシアネートは、ビウレット基を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項13】

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3量体を、10質量%以上60質量%以下含む、請求項12に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物と、
熱解離性ブロック剤と、から得られる、ブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項15】

前記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固形分量に対して、イソシアヌレート基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤3分子によってブロック化されたジイソシアネート3量体を、10質量%以上60質量%以下含む、請求項14に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項16】

前記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固形分量に対して、イソシアヌレート基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤3分子によってブロック化された前記ジイソシアネート3量体を、10質量%以上40質量%以下含む、請求項15に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項17】

10

20

30

40

50

前記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固形分量に対して、ビウレット基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤 3 分子によってブロック化されたジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、請求項 14 に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

【請求項 18】

前記ブロックポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、
前記ポリイソシアネートに由来する構造単位を、20 質量%以上 60 質量%以下含み、
前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位を、5.0 質量%以上 55 質量%以下含み、
前記親水性化合物に由来する構造単位を、3.0 質量%以上 20 質量%以下含み、
前記熱解離性ブロック剤に由来する構造単位を、3.0 質量%以上 20 質量%以下含む、
請求項 14～17 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 19】

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ばれる少なくとも 1 種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、
ポリカーボネートジオールと、
ノニオン型親水基を有する親水性化合物と、を反応させて、ポリイソシアネート組成物を得る第一の反応工程を有し、
前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能であり、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル又はポリエチレングリコールモノブチルエーテルを含む、
前記ポリイソシアネート組成物において、平均イソシアネート官能基数が、2.5 以上である、ポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 20】

前記第一の反応工程において、前記ポリイソシアネートと前記ポリカーボネートジオールと前記親水性化合物との総量に対して、
前記ポリイソシアネートは、30 質量%以上 70 質量%以下を、
前記ポリカーボネートジオールは、10 質量%以上 60 質量%以下を、
前記親水性化合物は、5.0 質量%以上 30 質量%以下を、用いる、請求項 19 に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 21】

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ばれる少なくとも 1 種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、
ポリカーボネートジオールと、
ノニオン型親水基を有する親水性化合物と、
熱解離性ブロック剤と、
を反応させる第二の反応工程を有し、
前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能であり、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル又はポリエチレングリコールモノブチルエーテルを含む、ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 22】

前記第二の反応工程において、前記ポリイソシアネートと前記ポリカーボネートジオールと前記親水性化合物と前記熱解離性ブロック剤との総量に対して、
前記ポリイソシアネートは、20 質量%以上 60 質量%以下を、
前記ポリカーボネートジオールは、5 質量%以上 55 質量%以下を、
前記親水性化合物は、3.0 質量%以上 20 質量%以下を、
前記熱解離性ブロック剤は、3.0 質量%以上 20 質量%以下を、用いる、請求項 21 に記載のブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 23】

請求項 1～13 に記載のポリイソシアネート組成物、請求項 14～18 に記載のブロックポリイソシアネート組成物、請求項 19 及び 20 に記載の製造方法によって製造されたポリイソシアネート組成物、並びに請求項 21 及び 22 に記載の製造方法によって製造されたブロックポリイソシアネート組成物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、活性水素化合物と、を含む、樹脂組成物。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の樹脂組成物を硬化させることにより得られる、硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、ポリイソシアネート組成物及びその製造方法、ブロックポリイソシアネート組成物及びその製造方法、樹脂組成物、並びに硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の観点から、溶剤系塗料として利用されている常温架橋型の二液ウレタンコーティング組成物は水系化が望まれている。しかし、二液ウレタンコーティング組成物において、硬化剤として用いられるポリイソシアネートは、水に分散しにくい。そのため、親水基を有するポリイソシアネートの開発が進められている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2）。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】 特開平 9-328654 号公報

【特許文献 2】 国際公開第 2001/088006 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、親水基を有する成分を用いた親水基を有するポリイソシアネートは、塗膜としたときの耐水性が低下することもあり、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載のポリイソシアネート組成物は、塗膜としたときの優れた耐水性及び耐熱性が得られない。

30

【0005】

そこで、本発明は、水に安定的に分散し、かつ、塗膜としたときに耐水性及び耐熱強度に優れる、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】

【0006】

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のポリイソシアネートとポリカーボネートジオールと特定の親水性化合物とから得られるポリイソシアネート組成物が、水分散性に優れ、塗膜としたときの耐水性及び耐熱強度に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

40

すなわち本発明は、下記の通りである。

[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ばれる少なくとも 1 種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、

ポリカーボネートジオールと、

親水性化合物と、から得られ、

前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能である、ポリイソシアネート組成物。

[2]

前記ポリイソシアネートは、イソシアヌレート基を含む、[1] に記載のポリイソシア

50

ネート組成物。

[3]

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、[2] に記載のポリイソシアネート組成物。

[4]

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のイソシアヌレート基を有する前記ジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 40 質量%以下含む、[3] に記載のポリイソシアネート組成物。

[5]

前記ポリイソシアネート組成物において、該ポリイソシアネート組成物が含むイソシアヌレート基及びウレタン基の総量に対する、該イソシアヌレート基のモル比が、0.4 以上 0.9 以下である、[1] ～ [4] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[6]

前記親水性化合物に由来する構造単位に対する、前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比が、0.1 以上 2.5 以下である、[1] ～ [5] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[7]

前記ポリカーボネートジオールは、炭素数 2 以上 20 以下の第一のジオールと、炭素数 2 以上 20 以下の第二のジオールと、カーボネート化合物と、を共重合して得られる、[1] ～ [6] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[8]

平均イソシアネート官能基数が、2.5 以上 4.5 以下である、[1] ～ [7] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[9]

前記ポリイソシアネートの平均イソシアネート官能基数が、3.0 以上 20 以下である、[1] ～ [8] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[10]

前記ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、[1] ～ [9] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[11]

前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、
前記ポリイソシアネートに由来する構造単位を、30 質量%以上 70 質量%以下含み、
前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位を、10 質量%以上 60 質量%以下含み、

前記親水性化合物に由来する構造単位を、5.0 質量%以上 30 質量%以下含む、[1] ～ [10] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[12]

前記ポリイソシアネートは、ビウレット基を含む、[1] ～ [11] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[13]

前記ポリイソシアネート組成物は、前記ポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、未反応のビウレット基を有するジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、[12] に記載のポリイソシアネート組成物。

[14]

[1] ～ [13] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物と、
熱解離性ブロック剤と、から得られる、ブロックポリイソシアネート組成物。

[15]

前記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固形分量に対して、イソシアヌレート基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤 3 分子によ

10

20

30

40

50

てブロック化されたジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、[14] に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[16]

前記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固形分量に対して、イソシアヌレート基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤 3 分子によってブロック化された前記ジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 40 質量%以下含む、[15] に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[17]

前記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固形分量に対して、ビウレット基を有し、かつ前記熱解離性ブロック剤 3 分子によってブロック化されたジイソシアネート 3 量体を、10 質量%以上 60 質量%以下含む、[14] に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[18]

前記ブロックポリイソシアネート組成物の固形分量に対して、
前記ポリイソシアネートに由来する構造単位を、20 質量%以上 60 質量%以下含み、
前記ポリカーボネートジオールに由来する構造単位を、5.0 質量%以上 55 質量%以下含み、
前記親水性化合物に由来する構造単位を、3.0 質量%以上 20 質量%以下含み、
前記熱解離性ブロック剤に由来する構造単位を、3.0 質量%以上 20 質量%以下含む、
[14] ～ [17] 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。

[19]

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ばれる少なくとも 1 種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、
ポリカーボネートジオールと、
親水性化合物と、を反応させる第一の反応工程を有し、
前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能である、ポリイソシアネート組成物の製造方法。

[20]

前記第一の反応工程において、前記ポリイソシアネートと前記ポリカーボネートジオールと前記親水性化合物との総量に対して、
前記ポリイソシアネートは、30 質量%以上 70 質量%以下を、
前記ポリカーボネートジオールは、10 質量%以上 60 質量%以下を、
前記親水性化合物は、5.0 質量%以上 30 質量%以下を、用いる、[19] に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

[21]

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ばれる少なくとも 1 種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、
ポリカーボネートジオールと、
親水性化合物と、
熱解離性ブロック剤と、
を反応させる第二の反応工程を有し、

前記親水性化合物は、該親水性化合物の 1 分子に対して、1 のイソシアネート基と反応可能である、ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

[22]

前記第二の反応工程において、前記ポリイソシアネートと前記ポリカーボネートジオールと前記親水性化合物と前記熱解離性ブロック剤との総量に対して、
前記ポリイソシアネートは、20 質量%以上 60 質量%以下を、
前記ポリカーボネートジオールは、5 質量%以上 55 質量%以下を、
前記親水性化合物は、3.0 質量%以上 20 質量%以下を、
前記熱解離性ブロック剤は、3.0 質量%以上 20 質量%以下を、用いる、[21] に

10

20

30

40

50

記載のブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

[23]

[1]～[13]に記載のポリイソシアネート組成物、[14]～[18]に記載のブロックポリイソシアネート組成物、[19]及び[20]に記載の製造方法によって製造されたポリイソシアネート組成物、並びに[21]及び[22]に記載の製造方法によって製造されたブロックポリイソシアネート組成物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、活性水素化合物と、を含む、樹脂組成物。

[24]

[23]に記載の樹脂組成物を硬化させることにより得られる、硬化物。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明に係るポリイソシアネート組成物によれば、安定した水分散性と、塗膜としたときの優れた耐水性及び耐熱強度とを得られる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

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。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。本明細書中では、組成物又は化合物が有する特定の官能基の量を「モル比」で表すことができる。すなわち、組成物又は化合物が有する特定の官能基の数を、アボガドロ数で除した値の次元をモルとして定義する。これにより、当該特定の官能基の量を他の特定の官能基の量に対して「モル比」として表す。なお、組成物が有する特定の官能基とは、組成物中に含まれる化合物が有する特定の官能基をいう。

20

【0010】

〔ポリイソシアネート組成物〕

本実施形態に係る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ばれる少なくとも1種のジイソシアネートから得られるポリイソシアネート（以下、「ポリイソシアネート（A）」とも表す。）と、ポリカーボネートジオール（以下、「ポリカーボネートジオール（B）」とも表す。）と、親水基を有する親水性化合物（以下、「親水性化合物（C）」とも表す。）と、から得られる。また、ポリイソシアネート組成物は、脂肪族ジイソシアネートモノマー及び脂環族ジイソシアネートモノマーからなる群より選ばれる1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（A）に由来する構造単位を有する。また、親水性化合物（C）は、該親水性化合物（C）の1分子に対して、1のイソシアネート基と反応可能である。

30

【0011】

＜ポリイソシアネート（A）＞

本実施形態に係るポリイソシアネート（A）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ばれる少なくとも1種のジイソシアネートから得られる。脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートは、その構造の中にベンゼン環等の芳香環を含まない化合物をいう。

40

【0012】

脂肪族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、炭素数4以上30以下のものが好ましく、具体的には、テトラメチレン-1，4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1，5-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。）、2，2，4-トリメチルヘキサメチレン-1，6-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。脂環族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、炭素数8以上30以下のものが好ましく、具体的には、イソホロンジイソシアネート（以下、「IPDI」ともいう。）、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。

50

【0013】

上記の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、IPDI、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が、工業的に入手しやすいため、より好ましく、HDIが、さらに好ましい。HDIを用いることにより、ポリイソシアネート組成物を塗膜としたときの耐候性と柔軟性とがより優れる傾向にある。なお、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】

ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を含むことが好ましい。これにより、ポリイソシアネート組成物を塗膜としたときの耐候性と柔軟性とがより優れる傾向にある。

10

【0015】

ポリイソシアネート(A)は、上記のジイソシアネートと、1価以上6価以下のアルコールとから得られてもよい。1価以上6価以下のアルコールとしては、非重合ポリオール及び重合ポリオールが挙げられる。非重合ポリオールとは、重合を履歴しないポリオールであり、重合ポリオールとは、モノマーを重合して得られるポリオールである。

【0016】

非重合ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、モノアルコール類、ジオール類、トリオール類、及びテトラオール類が挙げられる。モノアルコール類としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、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、s-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、n-ノナノール、2-エチルブタノール、2, 2-ジメチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、及びエチルシクロヘキサノールが挙げられる。ジオール類としては、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, 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-ヘキサジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、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-ヘキサジオール、1, 2-オクタジオール、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-ブチル-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。トリオール類としては、特に限定されないが、例えば、グリセリン、及びトリメチロールプロパンが挙げられる。テトラオール類としては、特に限定されないが、例えば、ペンタエリトリールが挙げられる。

20

30

【0017】

重合ポリオールとしては、特に限定されないが、具体的には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、及びポリオレフィンポリオールが挙げられる。

40

【0018】

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、テレフタル酸等のジカルボン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、グリセリン等の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；多価アルコールを用いてε-カプロラク톤を開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類が挙げられる。

【0019】

50

ポリエーテルポリオールとしては、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、アルコール、アルキルアミン等の強塩基性触媒、金属ポリフィリン、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等を用いて、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、スチ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、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、ランダム及び／又はブロック付加して得られるポリエーテルポリオール類；エチレンジアミン類等のポリアミン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；これらポリエーテルポリオール類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類が挙げられる。

10

【0020】

アクリルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物と、これと共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物とを共重合したものが挙げられる。ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体として、特に限定されないが、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、及びメタクリル酸ヒドロキシブチルが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸ヒドロキシエチル、及びメタクリル酸ヒドロキシエチルが好ましい。

【0021】

20

ポリオレフィンポリオールとしては、特に限定されないが、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、ポリイソプレン、及び水素添加ポリイソプレンが挙げられる。

【0022】

ポリイソシアネート（A）は、2以上のジイソシアネートが重合した成分（例えば、2量体）を含むことが好ましく、3以上のジイソシアネートが重合した成分（例えば、3量体）を含むことがより好ましい。これにより、塗膜としたときの硬化性がより優れる傾向にある。

【0023】

2以上のジイソシアネートが重合した成分を含む、ポリイソシアネート（A）は、イソシアヌレート基、ビウレット基、ウレトジオン基、オキサジアジントリオン基、イミノオキサジアジンジオン基、アロファネート基、ウレタン基、及びウレア基からなる群より選択される1種を含むこと又は2種以上を同時に含むことができる。

30

【0024】

上記の中でも、ポリイソシアネート（A）は、イソシアヌレート基を含むことにより、ポリイソシアネート組成物を塗膜としたときの耐候性及び硬化性がより優れる傾向にある。

【0025】

イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート（A）を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、ジイソシアネートを触媒等によりイソシアヌレート化反応を行い、所定の転化率になったときに該反応を停止し、未反応のジイソシアネートを除去する方法が挙げられる。

40

【0026】

上記のイソシアヌレート化反応に用いられる触媒としては、特に限定されないが、塩基性を示すものが好ましく、具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシド、及び、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩；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アルキルアンモニウムのハイドロオキシド、及び、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩；酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のア

50

ルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等のアルカリ金属塩；ナトリウム、カリウム等の金属アルコラート；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；マンニツヒ塩基類；第3級アミン類とエポキシ化合物との併用；トリブチルホスフィン等の燐系化合物が挙げられる。これらの触媒の使用量は、原料である、ジイソシアネート及びアルコールの総質量に対して、10ppm以上1.0%以下が好ましい。また、イソシアヌレート化反応を終了させるために、触媒を中和するリン酸、酸性リン酸エステル等の酸性物質の添加、熱分解、化学分解等により不活性化してもよい。

【0027】

ポリイソシアネート（A）の収率は、一般的には、10質量%以上70質量%以下となる傾向にある。より高い収率で得られたポリイソシアネート（A）は、より粘度が高くなる傾向にある。収率は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

10

【0028】

イソシアヌレート化反応の反応温度は、特に限定されないが、50℃以上200℃以下であることが好ましく、50℃以上150℃以下であることがより好ましい。反応温度が50℃以上であることで、反応が進み易くなる傾向にあり、反応温度が200℃以下であることで、着色を引き起こすような副反応を抑制することができる傾向にある。

【0029】

イソシアヌレート化反応の終了後には、未反応のジイソシアネートモノマーを薄膜蒸発缶、抽出等により除去することが好ましい。ポリイソシアネート（A）は、未反応のジイソシアネートを含んでいた場合であっても、ジイソシアネートを3.0質量%以下含むことが好ましく、1.0質量%以下含むことがより好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。残留未反応ジイソシアネートモノマー濃度が上記範囲内であることにより、硬化性が優れる傾向にある。

20

【0030】

ポリイソシアネート（A）は、ビウレット基を含むことにより、水分散安定性、耐水性、及び耐熱強度がより優れる傾向にあることに加えて、伸展性がより優れる傾向にある。

【0031】

ビウレット基を含むポリイソシアネート（A）の製造方法としては、特に限定されないが、特公昭62-41496号公報で開示されているジイソシアネートモノマーとビウレット化剤の反応を攪拌均質下に行った後、更に当該反応生成物をパイプリアクターに導き、該パイプリアクター中押出し流れ下で反応を進行させる連続的製造が好ましい。

30

【0032】

ポリイソシアネート（A）の粘度は、特に限定されないが、25℃において、100mPa・s以上30000mPa・s以下であることが好ましく、500mPa・s以上10000mPa・s以下であることがより好ましく、550mPa・s以上4000mPa・s以下であることがさらに好ましい。25℃における粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0033】

ポリイソシアネート（A）の数平均分子量は、特に限定されないが、500以上2000以下が好ましく、550以上1000以下がより好ましい。数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

40

【0034】

ポリイソシアネート（A）の平均イソシアネート官能基数（ポリイソシアネート（A）1分子が有するイソシアネート基の、統計的な平均数）は、特に限定されないが、架橋性を高くする観点から、3.0以上であることが好ましく、溶剤への溶解性及び水への分散安定性を良好にする観点から、20以下であることが好ましく、4.0以上15以下であることがより好ましく、4.0以上9.0以下であることがさらに好ましい。平均イソシアネート官能基数は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0035】

ポリイソシアネート（A）のイソシアネート基濃度は、特に限定されないが、5.0質

50

量%以上25質量%以下であることが好ましく、10質量%以上24質量%以下であることがより好ましく、15質量%以上24質量%以下であることがさらに好ましい。イソシアネート基濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0036】

ポリイソシアネート(A)は、特に限定されないが、ジイソシアネート3量体を、塗膜としたときの硬化性及び耐水性の観点から、20質量%以上65質量%以下含むことが好ましく、25質量%以上60質量%以下含むことがより好ましい。

【0037】

＜ポリカーボネートジオール(B)＞

本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、ポリカーボネートジオール(B)に由来する構造単位を有する。

10

【0038】

ポリカーボネートジオール(B)の数平均分子量は、特に限定されないが、300以上4000以下が好ましく、400以上2500以下がより好ましく、500以上2000以下がさらに好ましい。数平均分子量が上記範囲内であることにより、柔軟性及び作業性がより優れる傾向にある。数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0039】

ポリカーボネートジオール(B)は、2つのアルコール基と1つのカーボネート基が脱水縮合した構造単位を、繰り返し有する。また、ポリカーボネートジオール(B)は、炭素数2以上20以下の第一のジオールと、炭素数2以上20以下の第二のジオール(以下、単に「2種のジオール」ともいう。)と、カーボネート化合物と、を共重合して得られるものであることが好ましい。これにより、作業性がより優れる傾向にある。なお、第二のジオールは、第一のジオール以外の炭素数2以上20以下のジオールであり、第一のジオールと同一種であるものを除く。

20

【0040】

ポリカーボネートジオールの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、2種のジオールとカーボネート化合物とを脱アルコール反応及び／又は脱フェノール反応する方法、高分子量のポリカーボネートポリオールを2種のジオールを用いてエステル交換反応する方法が挙げられる。また、2種のジオールとカーボネート化合物とを反応する方法は、特に限定はなく公知の方法が挙げられ、H. Schnell 著「Polymer Reviews 第9巻」(米国Interscience Publishers社より1964年に発行)の第9～20頁に記載する種々の方法のいずれかを用いてもよい。

30

【0041】

2種のジオールとしては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ジオール及び芳香族ジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種のジオールが挙げられる。これらのなかでも、2つの水酸基を有し、炭素数が2以上20以下のアルキレングリコールが好ましい。当該アルキレングリコールを用いることにより、ポリイソシアネート組成物を塗膜としたときの耐候性及び耐薬品性がより優れる傾向にある。ここで「アルキレン」とは、分岐を有していてもよく、脂環構造を含んでいてもよいものをいう。これらのジオールは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0042】

2種の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、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-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、p-キシリレンジオール、p-テトラクロロキシリレ

50

ンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスヒドロキシメチルテトラヒドロフラン、ジ(2-ヒドロキシエチル)ジメチルヒダントイン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2, 6'-ジヒドロキシエチルヘキシルエーテル、2, 4'-ジヒドロキシエチルブチルエーテル、2, 5'-ジヒドロキシエチルペンチルエーテル、2, 3'-ジヒドロキシ-2', 2'-ジメチルエチルプロピルエーテル、及びチオグリコールが挙げられる。

【0043】

これらの中でも、炭素数2以上11以下のジオールが好ましく、炭素数3以上6以下のジオールがより好ましい。

【0044】

2種のジオールの組み合わせとしては、特に限定されないが、炭素数5のジオールと炭素数6のジオールとの組み合わせ、炭素数4のジオールの2種以上の異性体の組み合わせ、及び炭素数4のジオールと炭素数6のジオールとの組み合わせが好ましい。このような2種のジオールを用いることにより、ポリイソシアネート組成物を塗膜としたときの伸展性、耐熱性、及び耐水性(耐加水分解性)がより優れる傾向にある。このような2種のジオールの組合せとして、具体的には、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、及び2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種の組合せが好ましく、1, 6-ヘキサジオールと1, 5-ペンタンジオールの組合せ、1, 6-ヘキサジオールと1, 4-ブタンジオールの組合せ、1, 4-ブタンジオールと2-メチル-1, 3-プロパンジオールの組合せがより好ましい。

【0045】

カーボネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、及びホスゲンが挙げられ、より具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、及びジフェニルカーボネートが挙げられる。これらの中でも、製造の容易さの観点から、ジエチルカーボネートが好ましい。

【0046】

<親水性化合物(C)>

本実施形態に係る親水性化合物(C)は、該親水性化合物の1分子に対して、1のイソシアネート基と反応可能である。さらに、ポリイソシアネート組成物は、親水性化合物に由来する構造単位を有する。これは、親水性化合物(C)が、親水基を有する化合物であることに由来する。つまり、親水基とは、親水性化合物(C)がポリイソシアネート(A)と反応することにより、反応後のポリイソシアネート(A)が有することとなる(付加される)官能基であり、これにより、ポリイソシアネート組成物は安定した水分散性が得られる。

【0047】

親水性化合物(C)は、1のイソシアネート基と反応するために、ポリイソシアネート(A)が有するイソシアネート基と反応するための活性水素基を、親水性化合物(C)1分子に対して、1つ有することが好ましい。活性水素基として、特に限定されないが、具体的には、水酸基、メルカプト基、カルボン酸基、アミノ基、及びチオール基が挙げられる。

【0048】

親水基としては、特に限定されないが、例えば、ノニオン型親水基、カチオン型親水基、及びアニオン型親水基が挙げられる。

【0049】

ノニオン型親水基を有する親水性化合物(C)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、ブタノール等のモノアルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコールの水酸基にエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。これらは、イソシアネート基と反応する活

10

20

30

40

50

性水素基も有する。これらの中では、少ない使用量でポリイソシアネートの水分散性を向上できる、モノアルコールが好ましい。エチレンオキサイドを付加した化合物のエチレンオキサイドの付加数としては、4以上30以下が好ましく、4以上20以下がより好ましい。エチレンオキサイドの付加数が4以上であることで、ポリイソシアネート組成物の水性化が確保しやすい傾向にあり、エチレンオキサイドの付加数が30以下であることで、低温貯蔵時にポリイソシアネート組成物の析出物が発生しにくい傾向にある。

【0050】

ポリイソシアネート（A）に付加されるノニオン型親水基の量は、ポリイソシアネート（A）の質量（100質量%）に対して、5.0質量%以上60質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、5.0質量%以上40質量%以下であることがさらに好ましい。上記範囲であることにより、ポリイソシアネート組成物がより水に分散し、塗膜としたときの耐水性がより向上する傾向にある。

10

【0051】

カチオン型親水基を有する親水性化合物（C）としては、特に限定されないが、例えば、カチオン性基と活性水素基とを併せ有する化合物が挙げられる。また、グリシジル基等の活性水素基を有する化合物とスルフィド、ホスフィン等のカチオン型親水基を有する化合物を併せて、親水性化合物（C）としてもよい。この場合は、予め、イソシアネート基を有する化合物と活性水素基を有する化合物を反応させ、グリシジル基等の官能基を付加し、その後、スルフィド、ホスフィン等の化合物を反応させる。製造の容易性の観点からは、カチオン性基と活性水素基とを併せ有する化合物が好ましい。

20

【0052】

カチオン性基と活性水素基を併せ有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミンが挙げられる。また、これらの化合物を用いて付加された三級アミノ基は、例えば、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルで四級化することもできる。

【0053】

カチオン型親水基を有する親水性化合物とポリイソシアネート（A）との反応は、溶剤の存在下で反応させることができる。この場合の溶剤は、特に限定されないが、活性水素基を含まないものが好ましく、具体的には、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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。

30

【0054】

ポリイソシアネート（A）に付加されたカチオン型親水基は、アニオン基を有する化合物で中和されることが好ましい。このアニオン基としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ハロゲン基、及び硫酸基が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、及び乳酸が挙げられる。スルホン基を有する化合物として、特に限定されないが、具体的には、エタンスルホン酸が挙げられる。リン酸基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、リン酸、及び酸性リン酸エステルが挙げられる。ハロゲン基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、塩酸が挙げられる。硫酸基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、硫酸が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基を有する化合物が好ましく、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸がより好ましい。

40

【0055】

アニオン型親水基としては、特に限定されないが、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ハロゲン基、及び硫酸基が挙げられる。アニオン型親水基を有する親水性化合物（C）としては、特に限定されないが、例えば、アニオン基と活性水素基とを併せ有する化合物が挙げられ、より具体的には、1-ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシプロパン酸、12-ヒドロキシ-9-オクタデカン酸、ヒドロキシピバル酸、乳酸等のモノヒドロキシカルボン酸；ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジメチロールプロピオン酸等のポリヒドロキシカル

50

ボン酸のカルボン酸基をアニオン基として有する化合物が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシピバル酸、及びジメチロールプロピオン酸が好ましい。また、スルホン酸基と活性水素とを併せ有する化合物も挙げられ、より具体的には、イセチオン酸が挙げられる。

【0056】

ポリイソシアネート（A）に付加されたアニオン型親水基は、塩基性物質であるアミン系化合物で中和することが好ましい。アミン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、アンモニア、及び水溶性アミノ化合物が挙げられる。水溶性アミノ化合物としては、特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、及びモルホリンからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。また、第3級アミンであるトリエチルアミン、及びジメチルエタノールアミンも挙げられ、これらを用いることも好ましい。

10

【0057】

上述した親水基の中でも、入手容易性及び配合物との電氣的な相互作用を受けにくいという観点で、ノニオン性親水基が好ましい。

【0058】

ポリイソシアネート組成物は、添加剤を添加することにより、より水性化することができる。また、必要に応じて、添加剤をポリイソシアネート組成物と併用してもよい。このような添加剤としては、ノニオン系化合物、カチオン系化合物、アニオン系化合物、及び両性化合物が挙げられる。

20

【0059】

ノニオン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、エーテル型化合物、エステル型化合物、及びアルカノールアミド型化合物が挙げられる。エーテル型化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素数10以上18以下の高級アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物、アルキルフェノールにエチレンオキサイドを付加した化合物、ポリプロピレンアルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物、及び多価アルコールの脂肪酸エステルにエチレンオキサイドを付加した化合物が挙げられる。エステル型化合物としては、特に限定されないが、例えば、グリセリン、ソルビタン等の高級アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。アルカノールアミド型化合物としては、特に限定されないが、例えば、脂肪酸とジエタノールアミンとの反応物が挙げられる。

30

【0060】

カチオン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩型、アルキルアミン塩型が挙げられる。両性化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルキルベタイン型、及び脂肪酸アミドプロピルベタイン型が挙げられる。

【0061】

本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、用途及び目的に応じて、有機溶剤をさらに含んでもよい。有機溶剤としては、特に限定されないが、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、メシチレン、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-メチルー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-メチルー2-ピロリドン等のピロリドン系

40

50

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；γ－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。これらの溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0062】

ポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物の固形分量（100質量％）に対して、未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート3量体を、塗膜としたときの硬化性、耐水性、及び耐候性の観点から、10質量％以上60質量％以下含むことが好ましく、10質量％以上40質量％以下含むことがより好ましく、20質量％以上40質量％以下含むことがさらに好ましい。また、未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート3量体とは、イソシアヌレート基を有し、ポリカーボネートジオール（B）、親水性化合物（C）の活性水素基と結合したり、後述する熱解離性ブロック剤（D）によりブロックされたりすること等により活性を失ったイソシアネート基を有さない、ジイソシアネート3量体をいう。上記ジイソシアネート3量体の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

10

【0063】

ポリイソシアネート組成物において、該ポリイソシアネート組成物が含むイソシアヌレート基及びウレタン基の総量に対する、該イソシアヌレート基の官能基数のモル比が、塗膜としたときの硬化性及び耐水性の観点から、0.4以上0.9以下であることが好ましく、0.5以上0.8以下であることがより好ましい。イソシアヌレート基の官能基数のモル比は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

20

【0064】

ポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物の固形分量（100質量％）に対して、未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3量体を、塗膜としたときの耐水性、及び伸展性の観点から、10質量％以上60質量％以下含むことが好ましく、10質量％以上40質量％以下含むことがより好ましく、20質量％以上40質量％以下含むことがさらに好ましい。また、未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3量体とは、ビウレット基を有し、ポリカーボネートジオール（B）、親水性化合物（C）の活性水素基と結合したり、後述する熱解離性ブロック剤（D）によりブロックされることが等されたりすること等により活性を失ったイソシアネート基を有さない、ジイソシアネート3量体をいう。上記ジイソシアネート3量体の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

30

【0065】

ポリイソシアネート組成物において、該ポリイソシアネート組成物が有するビウレット基及びウレタン基の総量に対する、該ビウレット基の官能基数のモル比が、塗膜としたときの耐水性、及び伸展性の観点から、0.4以上0.9以下であることが好ましく、0.5以上0.8以下であることがより好ましい。ビウレット基の官能基数のモル比は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

【0066】

ポリイソシアネート組成物において、親水性化合物（C）に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオール（B）に由来する構造単位のモル比が、0.1以上2.5以下であることが好ましく、0.2以上2.0以下であることがより好ましく、0.3以上1.8以下であることがさらに好ましく、0.3以上1.5以下であることがよりさらに好ましい。親水性化合物に由来する構造単位に対するポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比が上記範囲であることにより、塗膜が硬化する際に、塗膜表面の急激な硬化を抑制すること、また硬化時の空気中の水分との反応を抑制することに起因して、硬化時の泡抜け性がより優れる傾向にある。親水性化合物に由来する構造単位に対するポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比は、NMRにより各構造単位の存在比率を求めることで測定することができ、具体的には後述する実施例に記載する方法により測定する。

40

50

【0067】

ポリイソシアネート組成物の平均イソシアネート官能基数は、2.5以上4.5以下であることが好ましく、3.0以上4.5以下であることがより好ましい。上記平均イソシアネート官能基数が上記範囲であることにより、塗膜としたときの硬化性と泡抜け性とのバランスがより優れる傾向にある。ポリイソシアネート組成物の平均イソシアネート官能基数は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

【0068】

ポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物の固形分量（100質量％）に対して、ポリイソシアネート（A）に由来する構造単位を、30質量％以上70質量％以下含み、ポリカーボネートジオール（B）に由来する構造単位を、10質量％以上60質量％以下含み、親水性化合物（C）に由来する構造単位を、5.0質量％以上30質量％以下含むことが好ましい。

10

【0069】

〔ブロックポリイソシアネート組成物〕

本実施形態に係るブロックポリイソシアネート組成物は、本実施形態に係るポリイソシアネート組成物と、熱解離性ブロック剤（以下、「熱解離性ブロック剤（D）」とも表す。）とから得られる。また、ブロックポリイソシアネート組成物は、ブロックポリイソシアネートを含む。さらに、ブロックポリイソシアネート組成物は、熱解離性ブロック剤（D）に由来する構造単位を有する。

20

【0070】

ブロックポリイソシアネート組成物は、特に限定されないが、例えば、ポリイソシアネート組成物に含まれるポリイソシアネートが有するイソシアネート基を、熱解離性ブロック剤との反応によりブロック化することによって、得ることができる。ここで、熱解離性ブロック剤の「熱解離性」とは、ブロック化されたポリイソシアネートにおいて、加熱によってイソシアネート基に結合したブロック剤が解離することが可能な性質を意味する。当該加熱に必要な温度は、熱解離性ブロック剤（D）の構造によって異なるが、例えば、40℃以上300℃以下である。

【0071】

＜熱解離性ブロック剤（D）＞

熱解離性ブロック剤（D）としては、特に限定されないが、例えば、オキシム系化合物、アルコール系化合物、酸アミド系化合物、酸イミド系化合物、フェノール系化合物、アミン系化合物、活性メチレン系化合物、イミダゾール系化合物、及びピラゾール系化合物が挙げられる。

30

【0072】

オキシム系化合物としては、特に限定されないが、例えば、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、及びシクロヘキサノンオキシムが挙げられる。アルコール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、及び2-ブトキシエタノールが挙げられる。酸アミド系化合物としては、特に限定されないが、例えば、アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、及びγ-ブチロラクタムが挙げられる。酸イミド系化合物としては、特に限定されないが、例えば、コハク酸イミド、及びマレイン酸イミドが挙げられる。フェノール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、及びヒドロキシ安息香酸エステルが挙げられる。アミン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、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、及びイソプロピルエチルアミンが挙げられる。活性メチレン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、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、及びアセチルアセトンが挙げられる。イミダゾール系化

40

50

合物としては、特に限定されないが、例えば、イミダゾール、及び2-メチルイミダゾールが挙げられる。ピラゾール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、ピラゾール、3-メチルピラゾール、及び3, 5-ジメチルピラゾールが挙げられる。

【0073】

上述した熱解離性ブロック剤（D）の中でも、入手容易性並びに製造したブロックポリイソシアネート組成物の粘度、反応温度、及び反応時間の観点から、オキシム系化合物、酸アミド系化合物、アミン系化合物、活性メチレン系化合物、及びピラゾール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、メチルエチルケトオキシム、ε-カプロラクタム、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、ジイソプロピルアミン、及び3, 5-ジメチルピラゾールがより好ましく、メチルエチルケトオキシム、ジイソプロピルアミン、及び3, 5-ジメチルピラゾールがさらに好ましく、3, 5-ジメチルピラゾールが、低温硬化性と主剤である活性水素化合物との相溶性が両立する観点から、特に好ましい。熱解離性ブロック剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0074】

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固形分量（100質量％）に対して、イソシアヌレート基を有し、かつ上述した熱解離性ブロック剤3分子によってブロック化されたジイソシアネート3量体を、塗膜としたときの硬化性、耐水性、及び耐候性の観点から、10質量％以上60質量％以下含むことが好ましく、10質量％以上40質量％以下含むことがより好ましく、20質量％以上40質量％以下含むことがさらに好ましい。また、イソシアヌレート基を有し、かつ上述したブロック剤3分子によってブロック化されたジイソシアネート3量体とは、イソシアヌレート基を有し、かつ3つ有するイソシアネート基のすべてが、上述した熱解離性ブロック剤（D）によりブロックされたことにより活性を失った状態である、ジイソシアネート3量体をいう。上記ジイソシアネート3量体の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

【0075】

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固形分量（100質量％）に対して、ビウレット基を有し、かつ上述した熱解離性ブロック剤3分子によってブロック化されたジイソシアネート3量体を、塗膜としたときの硬化性、耐水性、及び伸展性の観点から、10質量％以上60質量％以下含むことが好ましく、10質量％以上40質量％以下含むことがより好ましく、20質量％以上40質量％以下含むことがさらに好ましい。また、ビウレット基を有し、かつ上述したブロック剤3分子によってブロック化されたジイソシアネート3量体とは、ビウレット基を有し、かつ3つ有するイソシアネート基のすべてが、上述した熱解離性ブロック剤（D）によりブロックされたことにより活性を失った状態である、ジイソシアネート3量体をいう。上記ジイソシアネート3量体の含有量は、後述する実施例に記載する方法により測定する。

【0076】

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固形分量（100質量％）に対して、ポリイソシアネート（A）を、20質量％以上60質量％含み、ポリカーボネートジオール（B）を、5.0質量％以上55質量％以下含み、親水性化合物（C）を、3.0質量％以上20質量％以下含み、熱解離性ブロック剤（D）を、3.0質量％以上20質量％以下含むことが好ましい。

【0077】

ブロックポリイソシアネート組成物は、水、及び／又は、有機溶剤で希釈してもよい。このような有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、1-メチルピロリドン、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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メチルエーテル、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、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチ

レングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エタノール、メタノール、i s o -プロパノール、1 -プロパノール、i s o -ブタノール、1 -ブタノール、2 -エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、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、1, 4 -ブタンジオール、1, 3 -ブタンジオール、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、ペンタン、i s o -ペンタン、ヘキサン、i s o -ヘキサン、シクロヘキサン、ソルベントナフサ、及びミネラルスピリットが挙げられる。これらの有機溶剤は、1 種を単独で又は2 種以上を組み合わせて用いてもよい。水への分散性の観点から、水への溶解度が5. 0 質量%以上の有機溶剤が好ましく、具体的には、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

10

【0078】

水、及び／又は、有機溶剤で希釈された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、ブロックポリイソシアネートを、10 質量%以上45 質量%含むことが好ましい。

【0079】

ポリイソシアネート組成物及びブロックポリイソシアネート組成物は、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、レオロジーコントロール剤等の各種添加剤をさらに含むことができる。

20

【0080】

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、チタンジイソプロポキシビス（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ート、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。

30

【0081】

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化合物、リン系化合物、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、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、及び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化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、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、カーボンプラック、インディゴ、キナクリドン、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、リン酸系化合物、及びポリエステル系化合物が挙げられる。レオロジーコントロール剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物、及びマイクロゲルが挙げられる。

40

【0082】

上述した中で、主にブロックポリイソシアネート組成物に用いるものとした化合物は、本実施形態のポリイソシアネート組成物にも用いることができる。

【0083】

〔ポリイソシアネート組成物の製造方法〕

本実施形態のポリイソシアネート組成物の製造方法は、脂肪族ジイソシアネート及び脂

50

環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジイソシアネートから得られるポリイソシアネート(A)と、ポリカーボネートジオール(B)と、親水性化合物(C)と、を反応させる第一の反応工程を有する。また、親水性化合物(C)は、該親水性化合物の1分子に対して、1のイソシアネート基と反応可能である。

【0084】

第一の反応工程の反応温度は、特に限定されないが、副反応の抑制及び製造の効率性の観点から、 -20°C 以上 150°C 以下であることが好ましく、 30°C 以上 120°C 以下であることがより好ましい。また、第一の反応工程に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩；3級アミン系化合物；ナトリウム等のアルカリ金属のアルコラート等を触媒として用いてもよい。

10

【0085】

親水性化合物(C)は、ポリイソシアネート(A)とポリカーボネートジオール(B)との反応後に添加してもよいし、反応途中で添加してもよいし、反応開始時にポリカーボネートジオール(B)と同時に添加してもよい。また、反応前に親水性化合物(C)を添加し、該親水性化合物とポリイソシアネート(A)が含むイソシアネート基の一部とを反応させた後、ポリカーボネートジオール(B)とをさらに反応させてもよい。

【0086】

親水性化合物(C)は、該親水性化合物が未反応状態で残存しないよう、完全にポリイソシアネート(A)と反応させることが好ましい。これにより、ポリイソシアネート組成物の水分散安定性及び塗膜としたときの硬化性がより向上する傾向にある。

20

【0087】

第一の反応工程において、ポリイソシアネート(A)とポリカーボネートジオール(B)と親水性化合物(C)との総量(100質量%)に対して、ポリイソシアネート(A)は、30質量%以上70質量%以下を、ポリカーボネートジオール(B)は、10質量%以上60質量%以下を、親水性化合物(C)は、5.0質量%以上30質量%以下を、用いることが好ましい。ポリイソシアネート(A)の使用量がこのような範囲にあることで、塗膜としたときの硬化性により優れる傾向にあり、ポリカーボネートジオール(B)の使用量がこのような範囲にあることで、塗膜としたときの耐熱性及び耐水性により優れる傾向にあり、親水性化合物(C)の使用量がこのような範囲にあることで、水分散性及び塗膜としたときの硬度により優れる傾向にある。

30

【0088】

上述した中で、主にポリイソシアネート組成物の製造方法に用いるものとした化合物は、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にも用いることができる。

【0089】

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、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ばれる少なくとも1種のジイソシアネートから得られるポリイソシアネート(A)と、ポリカーボネートジオール(B)と、親水性化合物(C)と、熱解離性ブロック剤(D)と、を反応させる第二の反応工程を有する。また、親水性化合物(C)は、該親水性化合物の1分子に対して、1のイソシアネート基と反応可能である。

40

【0090】

第二の反応工程を行う方法としては、特に限定されないが、例えば、次のような方法が挙げられる。まず、第一の反応工程と同様に、ポリイソシアネート(A)とポリカーボネートジオール(B)と親水性化合物(C)とを反応させてポリイソシアネート組成物を得る。ここでの反応温度、触媒等の反応条件は、特に限定されないが、第一の反応工程と同様の反応条件でよい。得られたポリイソシアネート組成物に含まれる、ポリカーボネートジオール(B)と親水性化合物(C)と反応した後のポリイソシアネート(A)が有するイソシアネート基(未反応で残存しているイソシアネート基)を、熱解離性ブロック剤(D)との反応によりブロック化する。ここでの反応温度、触媒等の反応条件も、特に限定されないが、第一の反応工程と同様の反応条件でよい。

50

【0091】

第二の反応工程を行う方法としては、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートジオール（B）と親水性化合物（C）と熱解離性ブロック剤（D）とを、同時に反応させる方法も挙げられる。

【0092】

第二の反応工程においては、全ての又は部分的にポリイソシアネート（A）が有するイソシアネート基をブロック化してもよいが、全てのポリイソシアネート（A）が有するイソシアネート基をブロック化することが好ましい。全てのイソシアネート基をブロック化する場合、ポリイソシアネート（A）が有する未反応のイソシアネート基の官能基数に対して、熱解離性ブロック剤（D）の数の比率（（熱解離性ブロック剤の数）／イソシアネート基の官能基数）は、1.0以上1.5以下であることが好ましく、1.0以上1.3以下であることがより好ましく、1.0以上1.2以下であることがさらに好ましい。また、この場合は、過剰又は未反応の熱解離性ブロック剤（D）は、ブロックポリイソシアネート組成物中に残留する。

10

【0093】

熱解離性ブロック剤（D）は、ポリイソシアネート（A）と、ポリカーボネートジオール（B）及び／又は親水基（C）と、の反応後に添加してもよいし、反応途中に添加してもよいし、反応開始時にポリカーボネートジオール（B）及び／又は親水性化合物（C）と同時に添加してもよい。また、反応前に熱解離性ブロック剤（D）を添加し、該熱解離性ブロック剤（D）とポリイソシアネート（A）が含むイソシアネート基の一部とを反応させた後、ポリカーボネートジオール（B）及び／又は親水性化合物（C）とをさらに反応させてもよい。これらの中でも、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートジオール（B）と親水性化合物（C）との反応後に、熱解離性ブロック剤（D）を添加することが好ましい。

20

【0094】

第二の反応工程において、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートジオール（B）と親水性化合物（C）と熱解離性ブロック剤（D）との総量（100質量％）に対して、ポリイソシアネート（A）は、20質量％以上60質量％以下を、ポリカーボネートジオール（B）は、5.0質量％以上55質量％以下を、親水性化合物（C）は、3質量％以上20質量％以下を、熱解離性ブロック剤（D）は、3.0質量％以上20質量％以下を、用いることが好ましい。ポリイソシアネート（A）の使用量がこのような範囲にあることで、塗膜としたときの硬化性により優れる傾向にあり、ポリカーボネートジオール（B）の使用量がこのような範囲にあることで、塗膜としたときの耐熱性及び耐水性により優れる傾向にあり、親水性化合物の使用量がこのような範囲にあることで、水分散性及び塗膜としたときの硬度により優れる傾向にある。

30

【0095】

第二の反応工程は、無溶剤の条件下で反応させてもよく、必要に応じて、イソシアネート基を有する化合物との反応性を有していない有機溶剤中で反応させてもよい。このような有機溶剤としては、特に限定されないが、上述したポリイソシアネート組成物又はブロックポリイソシアネート組成物に含まれる有機溶剤が挙げられる。この有機溶剤は、反応後に除去することもできる。

40

【0096】

〔樹脂組成物〕

本実施形態に係る樹脂組成物は、上述した本実施形態に係るポリイソシアネート組成物、上述した本実施形態に係るブロックポリイソシアネート組成物、上述した本実施形態に係るポリイソシアネート組成物の製造方法によって製造されたポリイソシアネート組成物、及び上述した本実施形態に係るブロックポリイソシアネート組成物の製造方法によって製造されたブロックポリイソシアネート組成物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、活性水素化合物と、を含む。樹脂組成物は、活性水素化合物を含むことにより、ポリイソシアネート組成物及び／又はブロックポリイソシアネート組成物が有するイソシアネー

50

ト基と、活性水素化合物が有する活性水素とが、種々の条件にて反応し、耐水性、耐熱性、耐汚染性、伸展性、及び表面平滑性に優れた硬化物を得られる。

【0097】

＜活性水素化合物＞

活性水素化合物（以下、「多価活性水素化合物」ともいう。）としては、分子内に活性水素が2つ以上結合している化合物であれば特に限定されないが、例えば、ポリアミン、アルカノールアミン、ポリチオール、及びポリオールが挙げられる。これらの中でも、ポリオールが好ましい。

【0098】

ポリアミンとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン等のジアミン類；ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタメチレンヘキサミン、テトラプロピレンペンタミン等の3個以上のアミノ基を有する鎖状ポリアミン類；1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサアザシクロオクタデカン、1, 4, 7, 10-テトラアザシクロデカン、1, 4, 8, 12-テトラアザシクロペンタデカン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン等の環状ポリアミン類が挙げられる。

10

【0099】

アルカノールアミンとしては、特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、モノ-、ジ- (n-またはイソ-) プロパノールアミン、エチレングリコール-ビス-プロピルアミン、ネオペンタノールアミン、及びメチルエタノールアミンが挙げられる。

20

【0100】

ポリチオールとしては、特に限定されないが、例えば、ビス-(2-ヒドロチオエチル)メタン、ジチオエチレングリコール、ジチオエリトリトール、及びジチオトレイトールが挙げられる。

【0101】

ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン類、アクリルポリオール、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。

30

【0102】

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、二塩基酸の単独又は混合物と、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生成物が挙げられる。二塩基酸としては、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より選ばれる少なくとも1種の二塩基酸が挙げられる。多価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、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、グリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価アルコールが挙げられる。

40

【0103】

ポリカプロラクトン類としては、特に限定されないが、例えば、多価アルコールを用いたε-カプロラクTONの開環重合により得られる生成物が挙げられる。

【0104】

アクリルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物と、これと共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物とを共重合したものが挙げられる。ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、

50

アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、及びメタクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸ヒドロキシエチル、及びメタクリル酸ヒドロキシエチルが好ましい。

【0105】

ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体と共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニ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、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニ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、メタクリルアミド、*N*, *N*-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の不飽和アミド；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、フマル酸ジブチル等のビニル系単量体；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、 γ -(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系単量体が挙げられる。

【0106】

ポリエーテルポリオールとしては、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、又は、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、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド等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；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；上記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。多価ヒドロキシ化合物として、具体的には、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール；エリスリトール、D-トレイトール、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトール、ラムニトール等の糖アルコール系化合物；アラビノース、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、ソルボース、ラムノース、フコース、リボデソース等の単糖類；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；ラフィノース、ゲンチアノース、メレチトース等の三糖類；スタキオース等の四糖類が挙げられる。

【0107】

ポリオレフィンポリオールとしては、特に限定されないが、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、ポリイソプレン、及び水素添加ポリイソプレンが挙げられる。

【0108】

フッ素ポリオールとは、分子内にフッ素を含むポリオールであり、例えば、特開昭57-34107号公報、及び特開昭61-275311号公報で開示されているフルオロオレフィン、シクロビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体が挙げられる。

【0109】

ポリカーボネートポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート

、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート等の低分子カーボネート化合物と、上述したポリエステルポリオールに用いられる低分子ポリオールと、を縮重合して得られるものが挙げられる。

【0110】

エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ノボラック型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ型脂肪酸エステル、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、β-メチルエピクロ型、環状オキシラン型、ハロゲン型、レゾルシン型のエポキシ樹脂が挙げられる。

【0111】

ポリオールの水酸基価は、特に限定されないが、硬化物の架橋密度及び機械的物性の観点から、樹脂組成物あたり、 10 mg KOH/g 以上 300 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 20 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 30 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましい。ポリオールの水酸基価は、後述する実施例に記載するポリカーボネートジオールの水酸基価を測定する方法に準じて測定する。

【0112】

樹脂組成物において、該樹脂組成物中の活性水素化合物が有する活性水素基の数に対して、該樹脂組成物中のポリイソシアネート及びブロックポリイソシアネートが有するイソシアネート基及びブロックイソシアネート基の官能基数の比率は、特に限定されないが、 $1/10$ 以上 $10/1$ 以下であることが好ましく、 $1/8$ 以上 $8/1$ 以下であることがより好ましく、 $1/6$ 以上 $6/1$ 以下であることがさらに好ましい。当該比率は、後述する実施例に記載するイソシアヌレート基の比率を測定する方法に準じて測定する。

【0113】

樹脂組成物は、メラミン系硬化剤、エポキシ系硬化剤等の他の硬化剤を含んでもよい。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、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、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。

【0114】

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挙げられる。スルホン酸としては、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。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、及びモノオクチルホスフェートが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、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。

【0115】

エポキシ系硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、フェノールノボラック、ポリメルカプタン、脂肪族第三アミン、芳香族第三アミン、イミダゾール化合物、及びルイス酸錯体が挙げられる。

【0116】

樹脂組成物は、用途及び目的に応じて、その他の添加剤をさらに含んでもよい。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、塗料組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、注型剤組成物等の硬化性組成物；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

10

20

30

40

50

組成物；発泡体組成物等の架橋剤；改質剤が挙げられる。

【0117】

樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、本実施形態におけるポリイソシアネート組成物又はブロックポリイソシアネート組成物を主剤として、活性水素化合物を添加し、混合する方法が挙げられる。

【0118】

〔硬化物〕

本実施形態に係る硬化物は、上述した樹脂組成物を硬化させることにより得られる。樹脂組成物に含まれるポリイソシアネート組成物が含むイソシアネート基と活性水素化合物が有する活性水素とが反応し、樹脂組成物が硬化することで、硬化物となることができる。ブロックポリイソシアネート組成物が含まれる樹脂組成物を用いた場合には、樹脂組成物を加熱することで、樹脂組成物に含まれるブロックポリイソシアネート組成物が含むイソシアネート基に結合したブロックが解離し、解離したイソシアネート基と活性水素化合物が有する活性水素とが反応し、硬化物となることができる。

【0119】

〔用途〕

本実施形態に係るポリイソシアネート組成物及びブロックポリイソシアネート組成物は、例えば、塗料組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、注型剤組成物等の硬化性組成物；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；添加剤として用いられる。

【0120】

塗料組成物としては、特に限定されないが、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装により、各種素材に、プライマー、中塗り、及び上塗りとして好適に用いられる。また、この塗料組成物は、さらに、防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車塗装、プラスチック塗装に、美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チップング性、密着性等を付与するために、好適に用いられる。

【0121】

粘着剤組成物及び接着剤組成物としては、特に限定されないが、例えば、自動車、建材、家電、木工、及び太陽電池用積層体が挙げられる。これらの中でも、テレビ、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話等の家電の液晶ディスプレイ用等の光学部材は、各種機能を発現するため、各種被着体のフィルム及びプレートを積層させる必要がある。よって、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、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。

【0122】

硬化性組成物が用いられうる被着体としては、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、ガラス繊維などの繊維類；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。

【実施例】

【0123】

以下に、具体的な実施例及び比較例を示して本実施形態をより詳しく説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。実施例及び比較例における、各種の物性及び評価は、以下のとおり測定及び評価した。

【0124】

(物性1) 収率

ポリイソシアネート前駆体を試料として、反応液屈折率の測定により、ポリイソシアネート前駆体の収率を求めた。

【0125】

(物性2) 粘度

ポリイソシアネート前駆体を試料として、ポリイソシアネート前駆体の25℃における粘度を、E型粘度計 RE-80U (東機産業社製) を用いて求めた。

【0126】

(物性3) イソシアネート基濃度

三角フラスコにポリイソシアネート前駆体1~3gを精秤し(Wg)、その後トルエン20mLを添加し、ポリイソシアネートを溶解する。その後、2規定のジ-n-ブチルアミンのトルエン溶液10mLを添加し、混合後、15分間室温放置する。イソプロピルアルコール70mLを加え、混合する。この液を1規定塩酸溶液(ファクターF)で、指示薬に滴定する。この滴定値を(V2mL)とし、同様の操作をポリイソシアネートなしで行い、この滴定値を(V1mL)とし、下記式(1)からポリイソシアネートのイソシアネート基含有量を算出した。

イソシアネート基含有量(質量%) = $(V1 - V2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100 \dots (1)$

【0127】

(物性4) ポリイソシアネート前駆体の数平均分子量

ポリイソシアネート前駆体を試料として、ポリイソシアネート前駆体の数平均分子量を、下記の装置を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ測定による、ポリスチレン基準の数平均分子量として求めた。

装置: HLC-802A (東ソー社製)

カラム: G1000HXL × 1本 (東ソー社製)

G2000HXL × 1本 (東ソー社製)

G3000HXL × 1本 (東ソー社製)

キャリア: テトラヒドロフラン

流速: 0.6mL/分

試料濃度: 1.0質量%

注入量: 20μL

温度: 40℃

検出方法: 示差屈折計

【0128】

(物性5) ポリイソシアネート前駆体の平均イソシアネート官能基数

ポリイソシアネート前駆体を試料として、下記式(2)により、イソシアネート平均官能基数を求めた。

イソシアネート平均官能基数 = $\text{ポリイソシアネート数平均分子量 (Mn)} \times \text{イソシアネート基含有量 (質量\%)} \times 0.01 / 42 \dots (2)$

【0129】

(物性6) ポリイソシアネート組成物における未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度、及び未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度、ブロックポリイソシアネート組成物におけるイソシアヌレート基を有しかつブロック剤3分子でブロック化されたジイソシアネート3量体の成分濃度、及びビウレット基を有しかつブロック剤3分子でブロック化されたジイソシアネート3量体の成分濃度、ポリイソシアネート前駆体における未反応のイソシアヌレート基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度、及び未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度

ポリイソシアネート組成物を試料として、上記(物性4)で求めたポリイソシアネート前駆体の数平均分子量と同様の測定法により、ポリイソシアネート組成物をゲルパーミエ

10

20

30

40

50

ーシヨクロマトグラフ測定し、ポリイソシアネート組成物全体の面積に対する、未反応のイソシアヌレート基又はビウレット基のジイソシアネート3量体の面積比を求めた。また、ブロックポリイソシアネート組成物を試料として、これに準じて、イソシアヌレート基又はビウレット基を有し、かつブロック剤3分子でブロック化されたジイソシアネート3量体の面積比を求めた。さらに、ポリイソシアネート前駆体に対しても、ポリイソシアネート組成物と同様の方法により、未反応のイソシアヌレート基又はビウレット基のジイソシアネート3量体の成分濃度を求めた。

【0130】

(物性7) イソシアヌレート基／(イソシアヌレート基＋ウレタン基)の官能基数のモル比、及びビウレット基／(ビウレット基＋ウレタン基)の官能基数のモル比

10

ポリイソシアネート組成物を試料として、Bruker社製FT-NMR AVANCE 600を用いて、重クロロホルム $CDCl_3$ を溶媒に、濃度5質量%、600MHz、積算回数256回で、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し、イソシアヌレート基、ウレタン基の官能基数のモル比を確認した。HDI由来の β 位、 γ 位の全プロトンを基準として、イソシアヌレート基は3.85ppm付近のイソシアヌレート基に隣接するHDI由来のメチレン基の水素原子のシグナルの面積比、ビウレット基は7.10ppm付近のビウレット結合の窒素に結合した水素原子のシグナルの面積比、ウレタン基は4.90ppm付近のウレタン結合の窒素に結合した水素原子のシグナルの面積比を測定し、イソシアヌレート基は面積比の1/6、ビウレット基は面積比の1/2を官能基数のモル数とし、上記モル比を求めた。

20

【0131】

(物性8) ポリカーボネートジオールの数平均分子量

ポリカーボネートジオールを試料として、ポリカーボネートジオールの数平均分子量を、下記式(3)により求めた。なお、ポリカーボネートジオールの水酸基価は、下記の(物性9)により求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 / (\text{ポリカーボネートジオールの水酸基価} \times 10^{-3} / 56.11) \quad \dots (3)$$

【0132】

(物性9) ポリカーボネートジオールの水酸基価

ポリカーボネートジオールを試料として、ポリカーボネートジオールの水酸基価は、JISK 0070:1992に従い求めた。具体的には、無水酢酸12.5gをピリジン50mLでメスアップしアセチル化試薬を調製した。次に、100mLナスフラスコに、合成例で製造したポリカーボネートジオールを2.5～5.0g精秤した。ナスフラスコに、アセチル化試薬5mLとトルエン10mLをホールピペットで添加後、冷却管を取り付けて、100℃で1hr攪拌加熱した。蒸留水2.5mLをホールピペットで添加し、さらに10min加熱攪拌した。2～3分冷却後、エタノールを12.5mL添加し、指示薬としてフェノールフタレインを2～3滴入れた後に、0.5mol/Lエタノール性水酸化カリウムで滴定した。

30

【0133】

一方で、空試験として、アセチル化試薬5mL、トルエン10mL、蒸留水2.5mLを100mLナスフラスコに入れ、10分間加熱攪拌した後、同様に滴定を行った。この結果をもとに、下記式(4)で水酸基価を計算した。

40

$$\text{OH価 (mg-KOH/g)} = \{ (b-a) \times 28.05 \times f \} / e \quad \dots (4)$$

式(4)中、aは、サンプルの滴定量(mL)を表し、bは、空試験の滴定量(mL)を表し、eは、サンプル質量(g)を表し、fは、滴定液のファクターを表す。

【0134】

(物性10) ポリカーボネートジオールの共重合組成

ポリカーボネートジオールを試料として、ポリカーボネートジオールの共重合組成を、以下のように測定した。100mLのナスフラスコにサンプルを1g取り、エタノール30g、水酸化カリウム4gを入れて、100℃で1hr反応した。室温まで冷却後、指示

50

葉にフェノールフタレインを2～3滴添加し、塩酸で中和した。冷蔵庫で1 h r 冷却後、沈殿した塩を濾過で除去し、ガスクロマトグラフィーにより分析を行った。分析は、カラムとしてDB-WAX (J & W製) をつけたガスクロマトグラフィーGC-14B (島津製作所製) を用い、ジエチレングリコールジエチルエステルを内標として、検出器をFIDとして行った。なお、カラムの昇温プロファイルは、60℃で5分保持した後、10℃/minで250℃まで昇温した。

【0135】

(物性11) 親水性化合物に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオールに由来する構造単位 (ポリカーボネートジオール/親水性化合物) のモル比

ポリイソシアネート組成物を試料として、上記 (物性7) と同様の方法でプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し、4.90 ppm付近のウレタン結合の窒素に結合した水素原子のシグナルの面積比aと、3.37 ppm付近の親水性化合物由来のメトキシ基の水素原子のシグナルの面積比bとを求め、下記式 (5) により親水性化合物に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比を算出した。

親水性化合物に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比 = $\{ (a - (b/3)) / 2 \} / (b/3) \dots (5)$

【0136】

(物性12) ポリイソシアネート組成物の平均イソシアネート官能基数

ポリイソシアネート組成物を試料として、上記 (物性5) で求めたポリイソシアネート前駆体の平均イソシアネート官能基数と同様の方法により、ポリイソシアネート組成物の平均イソシアネート官能基数を求めた。

【0137】

(評価1) 水分散安定性

<1> 100 mL フラスコと、吉野紙との質量を測定した。

<2> 実施例及び比較例で得られた各ポリイソシアネート組成物又は各ブロックポリイソシアネート組成物を、固形分換算で16 gとなるように100 mL フラスコに採取し、脱イオン水24 gを添加した。

<3> プロペラ羽を使用し、200 rpmで3分間、100 mL フラスコ内の溶液を攪拌した後、<1>で秤量した吉野紙で濾過した。

<4> 吉野紙に残った濾過残渣と、100 mL フラスコに残った残渣とを合わせて105℃の乾燥機中で1時間加熱し、質量 (g) を求めた。

<5> 下記式 (6) から、ポリイソシアネートを含む組成物が水へ分散した割合を求めた。

水へ分散した割合 (質量%) = $100\% - (<4> \text{で求めた残渣を含む} 100 \text{ mL フラスコと吉野紙との合計質量 (g)} - <1> \text{で測定した} 100 \text{ mL フラスコと吉野紙との合計質量 (g)}) / (<2> \text{で採取したポリイソシアネートを含む組成物の質量 (g)} \times \text{不揮発分 (質量\%)}) \times 100\% \dots (6)$

【0138】

評価基準は以下のとおりとした。

○：80質量%以上、水分散安定性が良い。

×：80質量%未満、水分散安定性に劣る。

【0139】

(評価2) 耐水性

実施例及び比較例で得られた各ポリイソシアネート組成物又は各ブロックポリイソシアネート組成物に対し、SETAL 6510 (アクリルディスパージョン Nuplex resins 社製、水酸基濃度4.2% (樹脂基準)、樹脂固形分42%) を、官能基比率 (NCO/OH) = 1.00となるように配合し、水で固形分35質量%に希釈した。得られた塗料組成物を、ガラス板に樹脂膜厚40 μmになるようにアプリケーション塗装し、下記条件で塗膜を加熱した。

実施例28～42、比較例10～14：80℃、60分

実施例 43～54、比較例 15～19：160℃、60分

得られた塗膜に直径2cmのゴム製リングを置き、その中に水を滴下する。その上部に揮発防止の目的で時計皿を被せ、23℃で2日静置した。2日後、水分を除去し、水の滴下前後のヘーズを測定した。塗膜のヘーズ値は、JIS K7361に従い、スガ試験機社製の商品名ヘーズメーターを用いて測定した。

【0140】

評価基準は、以下のとおりとした。なお、上記塗料組成物に沈殿などが発生した場合は、「評価不可」とした。

○：水の滴下前後のヘーズ値の差が0.5未満、耐水性が良い。

×：水の滴下前後のヘーズ値の差が0.5以上、耐水性に劣る。

10

【0141】

(評価3) 耐熱強度

実施例及び比較例で得られた各ポリイソシアネート組成物又は各ブロックポリイソシアネート組成物を水で固形分2質量%になるように希釈した。得られた水分散液に、坪量6g/m³のポリエステル不織布を浸漬し、不織布の初期質量の1.5倍になるように水分散液を被覆させた後、150℃、5分で加熱した。加熱後に、得られた不織布を下記の条件で、破断強度を測定した。

装置：TENSILON (テンシロン) RTE-1210 (A&D (エー・アンド・デー) 製)

引張スピード：20mm/min

試料寸法：縦20mm×横10mm

温度：200℃

20

【0142】

評価基準は、以下のとおりとした。なお、上記の水希釈液に沈殿などが発生した場合は、「評価不可」とした。

◎：破断強度2.4MPa以上、耐熱強度が極めて良好である。

○：破断強度2.0MPa以上、2.4MPa未満、耐熱強度が良い。

×：破断強度2.0MPa未満、耐熱強度に劣る。

【0143】

(評価4) 耐候性

溶剤系の2液型ウレタン塗料(商品名「マイティークラック(白)」、日本ペイント社製)を乾燥膜厚50μmとなるようにアルミニウム板(150mm×75mm×1mm、型番：A1050P (JIS H4000)、テストピース社製)にスプレー塗装した。その後、23℃、50%湿度下で2週間静置した後、1000番のサンドペーパーで表面を研磨し、白板を作製した。

30

【0144】

被塗物を上記白板に変更した以外は、(評価2)と同様の方法で塗膜を作製し、スーパーキセノンウェザーメーター(スガ試験機社製)を用いて、JIS K5600-7-7の条件で促進耐候性試験を行った。促進耐候性試験後の60度光沢度をJIS Z8741に準拠して測定し、下記式(7)に基づいて光沢保持率を算出した。

光沢保持率(%) = 測定時の光沢 / 初期光沢 × 100 …… (7)

40

【0145】

評価基準は、以下のとおりとした。

◎：1500時間後の光沢保持率が80%以上、耐候性がきわめて良好である。

○：1500時間後の光沢保持率が70%以上、80%未満、耐候性が良い。

×：1500時間後の光沢保持率が70%未満、耐候性に劣る。

【0146】

(評価5) 硬化性

被塗物をポリプロピレン板に変更した以外は、(評価2)と同様の方法で塗装し、80℃で30分間加熱した硬化塗膜を、アセトンに20℃で24時間浸漬した時の未溶解部分

50

質量の浸漬前質量に対する値を計算した。

【0147】

評価基準は以下のとおりとした。

◎：80%以上、硬化性が極めて良好である。

○：70%以上80%未満、硬化性が非常に良好である。

△：60%以上70%未満、硬化性が良好である。

×：60%未満、硬化性に劣る。

【0148】

(評価6) 硬化時の泡抜け性

上記(評価2)と同様の方法で塗装し、80℃で30分間加熱した硬化塗膜の外観を目視で観察した。 10

【0149】

評価基準は以下のとおりとした。

◎：塗膜100cm²あたり残泡が3個未満であり、泡抜け性が極めて良好である。

○：塗膜100cm²あたり残泡が3個以上10個以下であり、泡抜け性が良好である。

。

×：塗膜100cm²あたり残泡が11個以上であり、泡抜け性に劣る。

【0150】

(評価7) 伸展性

被塗物をポリプロピレン板に変更した以外は、(評価2)と同様の方法で塗装し、80℃で30分間加熱した硬化塗膜を作製した。下記寸法に剥離した塗膜の破断伸度を、A&D(エー・アンド・デー)社製の商品名TENSILON(テンシロン) RTE-1210を用いて測定した。測定条件は、以下の通りとした。 20

測定条件：引張スピード：20mm/min、試料寸法：縦20mm×横10mm×厚さ40μm、温度23℃/湿度50%

【0151】

評価基準は以下のとおりとした。

◎：塗膜(フィルム)の破断伸度が50%以上

○：塗膜(フィルム)の破断伸度が20%以上50%未満

×：塗膜(フィルム)の破断伸度が20%未満 30

【0152】

〔合成例1〕ポリイソシアネート前駆体a

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ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI：1000gを仕込み、攪拌下反応器内温度を70℃に保持した。これにテトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が40%になった時点で燐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、ポリイソシアネート前駆体aを得た。得られたポリイソシアネート前駆体aの25℃における粘度は2700mPa・s、イソシアネート基濃度は21.7%、数平均分子量は660、平均イソシアネート官能基数は3.4、イソシアヌレート基のジイソシアネート3量体の成分濃度は50質量%であった。 40

【0153】

〔合成例2〕ポリイソシアネート前駆体b

合成例1と同様の装置で、HDI：700g、IPDI：300gを仕込み、攪拌下反応器内温度を70℃に保持した。これにテトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が37%になった時点で燐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、IPDIを除去し、ポリイソシアネート前駆体bを得た。得られたポリイソシアネート前駆体bの25℃における粘度は16500mPa・s、イソシアネート基濃度は21.0%、数平均分子量は660、平均イソシアネート官能基数は3.3、イソシアヌレート基のジイソシアネート3量体の成分濃度は53質量%であった。 50

【0154】

〔合成例3〕ポリイソシアネート前駆体c

合成例1と同様の装置で、HDI：1000gを仕込み、攪拌下反応器内温度を70℃に保持した。これにテトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が25%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、ポリイソシアネート前駆体cを得た。得られたポリイソシアネート前駆体cの25℃における粘度は1300mPa・s、イソシアネート基濃度は23.1%、数平均分子量は590、平均イソシアネート官能基数は3.0、イソシアヌレート基のジイソシアネート3量体の成分濃度は68質量%であった。

【0155】

〔合成例4〕ポリイソシアネート前駆体d

合成例1と同様の装置で、HDI：700g、トリメチル磷酸：150g、メチルセロソルブアセテート：150g、水：8.3gを仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃に保持した。2時間後、160℃に昇温してさらに2時間保持した後、冷却して反応を停止した。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、ポリイソシアネート前駆体dを得た。得られたポリイソシアネート前駆体dの25℃における粘度は1800mPa・s、イソシアネート基濃度は23.4%、数平均分子量は580、平均イソシアネート官能基数は3.2、ビウレット基のジイソシアネート3量体の成分濃度は48質量%であった。

【0156】

〔合成例5〕ポリカーボネートジオールA

攪拌機、温度計、頭頂に還流ヘッドを有する真空ジャケット付きオルダーショウを備えた2Lセパラブルフラスコに、1,5-ペンタンジオール382g、1,6-ヘキサジオール433g、エチレンカーボネート650gを仕込み、70℃で攪拌溶解した後、触媒として酢酸鉛三水和物を0.015g入れた。175℃に設定したオイルバスで加熱し、フラスコの内温140℃、真空度1.0~1.5kPaで、還流ヘッドから還流比4で留分の一部を抜きながら、12時間反応した。その後、オルダーショウを単蒸留装置に取り替え、180℃に設定したオイルバスで加熱し、フラスコの内温140~150℃、真空度を0.5kPaまで落として、セパラブルフラスコ内に残った、ジオールとエチレンカーボネートを除去した。その後、オイルバスの設定を185℃に上げ、フラスコの内温160~165℃で、生成するジオールを除去しながら、さらに4時間反応した。この反応により、常温で粘稠な液体のポリカーボネートジオールAが得られた。得られたポリカーボネートジオールAの水酸基価は56.1（分子量2000）、共重合組成は1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール=50/50（モル比）であった。

【0157】

〔合成例6〕ポリカーボネートジオールB

合成例3において、オルダーショウを単蒸留装置に取り替えた後、オイルバスの設定を185℃に上げ、フラスコの内温を160~165℃にして、生成するジオールを除去する時間を2.3時間にしたこと以外は、合成例3と同様の方法でポリカーボネートジオールBを合成した。得られたポリカーボネートジオールBの水酸基価は113.2（分子量1000）、共重合組成は1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール=50/50（モル比）であった。

【0158】

〔合成例7〕ポリカーボネートジオールC

合成例3において、オルダーショウを単蒸留装置に取り替えた後、オイルバスの設定を185℃に上げ、フラスコの内温を160~165℃にして、生成するジオールを除去する時間を1.5時間にしたこと以外は、合成例3と同様の方法でポリカーボネートジオールCを合成した。得られたポリカーボネートジオールCの水酸基価は224.4（分子量500）、共重合組成は1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサジオール=50/50（モル比）であった。

【0159】

〔合成例8〕ポリカーボネートジオールD

攪拌機の付いた2Lの反応器に、1,6-ヘキサンジオール520g、エチレンカーボネート410gを仕込んだ後、触媒として酢酸鉛三水和物を0.009g入れ、規則充填物を充填した精留塔に接続した。反応機を210℃のオイルバスに浸漬し、留出液の一部を抜き出しながら、反応温度170℃で20hr反応した。その後、反応機を直接コンデンサーに接続し、オイルバスの温度を190℃に下げた後、圧力を徐々に下げさらに8hr反応を行った。この反応により、常温で白色固体であるポリカーボネートジオールDが517g得られた。得られたポリカーボネートジオールDの水酸基価は56.1（分子量2000）であった。

10

【0160】

〔実施例1〕ポリイソシアネート組成物

合成例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前駆体a100.0g、合成例3で得られたポリカーボネートジオールA103.3g、親水性化合物であるポリエチレングリコールモノメチルエーテル（日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-081」）35.7g、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」）0.01gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃、4時間保持した。その後、酢酸n-ブチル102.4gを添加し、実施例1のポリイソシアネート組成物を得た。得られたポリイソシアネート組成物の、未反応のイソシアヌレート基のジイソシアネート3量体の成分濃度が21.3質量%、イソシアヌレート基／（イソシアヌレート基＋ウレタン基）の官能基数の比率が0.60であった。親水性化合物に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比は1.0、平均イソシアネート官能基数は3.6であった。

20

【0161】

〔実施例2～15、比較例1～4〕ポリイソシアネート組成物

表1記載のポリイソシアネート前駆体とポリカーボネートジオール、親水基、酢酸n-ブチルの種類及び量を用いた以外は、実施例1と同様の方法で反応させた。得られたポリイソシアネート組成物の未反応のイソシアヌレート基又はビウレット基のジイソシアネート3量体の成分濃度、イソシアヌレート基／（イソシアヌレート基＋ウレタン基）の官能基数のモル比、又はビウレット基／（ビウレット基＋ウレタン基）の官能基数のモル比、親水性化合物に由来する構造単位に対する、ポリカーボネートジオールに由来する構造単位のモル比、平均イソシアネート官能基数は、表1～表3記載のとおりであった。

30

【0162】

【表 1】

原料 仕込 組成 (g)											
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9		
ポリイソシアネート前駆体	A-a	100.0	100.0	100.0	—	—	—	100.0	100.0		
	A-b	—	—	—	100.0	—	—	—	—		
	A-c	—	—	—	—	100.0	100.0	—	—		
	B-A	103.3	—	—	—	—	—	—	—		
	B-B	—	51.7	—	—	—	21.8	12.9	25.9		
	B-C	—	—	25.8	—	27.5	—	—	—		
ポリカーボネートジオール	B-D	—	—	—	—	—	—	—	—		
	B-E	—	—	—	—	—	—	—	—		
	B-F	—	—	—	—	—	—	—	—		
	親水性化合物	35.7	35.7	35.7	34.5	37.2	29.7	53.6	53.6		
	ウレタン化触媒	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	希釈剤	102.4	80.3	69.2	68.4	70.6	56.7	71.4	76.9		
ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	酢酸n-ブチル	42%	53%	62%	63%	61%	66%	60%	56%		
	ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	43%	28%	16%	16%	17%	14%	7.7%	14%		
	親水性化合物の成分/固形分量	15%	19%	22%	22%	23%	20%	32%	30%		
	(物性6)未反応のイソシアレート基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度 (質量%)	21.3	27.2	31.6	15.0	41.1	55.0	32.5	29.2		
	(物性7)イソシアレート基／(イソシアレート基+ウレタン基)の官能基数のモル比	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.7	0.7		
	(物性11)ポリカーボネートジオール/親水性化合物のモル比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.3		
(物性12)平均イソシアネート官能基数	3.6	3.6	3.6	3.6	3.5	3.3	3.1	3.1	3.1		

【0 1 6 3】

10

20

30

40

【表 2】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原料 仕込 組成(g)	ポリイソシアネート前駆体	A-a	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	—
		A-b	—	—	—	—	—	—	—
		A-c	—	—	—	—	—	—	100.0
		B-A	—	—	—	—	—	—	—
		B-B	—	7.8	—	—	—	—	54.5
		B-C	38.7	41.3	—	—	—	—	—
		B-D	—	—	—	—	—	—	—
		B-E	—	—	—	26.9	—	—	—
		B-F	—	—	—	—	20.7	—	—
	親水性化合物	C	35.7	28.6	71.4	35.7	35.7	53.5	—
	ウレタン化触媒	E	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	希釈剤	酢酸n-ブチル	74.7	72.8	76.8	69.7	67.0	65.8	66.2
	ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	57%	59%	56%	64%	61%	64%	65%	65%
	ポリカーボネートジオール	22%	24%	4.4%	25%	—	—	—	35%
	親水性化合物の成分/固形分量	20%	17%	40%	11%	22%	23%	35%	—
	(物性6)未反応のイソシアレート基を有するジイソシアネート3量体の成分濃度(質量%)	24.5	20.8	33.0	27.5	30.9	32.4	40.1	18.4
(物性7)イソシアレート基/(イソシアレート基+ウレタン基)の官能基数のモル比		0.5	0.5	0.7	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8
(物性11)ポリカーボネートジオール/親水性化合物のモル比		1.5	2.0	0.08	3.0	1.0	1.0	0.0	—
(物性12)平均イソシアネート官能基数		4.1	4.3	2.8	4.5	3.6	3.5	2.4	4.2

【0164】

10

20

30

40

【表 3】

			実施例 14	実施例 15
原料 仕込 組成 (g)	ポリイソシアネート前駆体	A-d	100.0	100.0
	ポリカーボネートジオール	B-C	27.5	55.0
	親水性化合物	C	35.7	71.4
	ウレタン化触媒	E	0.01	0.01
	希釈剤	酢酸n-ブチル	69.9	96.8
	ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量		61%	44%
	ポリカーボネートジオールの成分/固形分量		17%	24%
	親水性化合物の成分/固形分量		22%	32%
	(物性6)未反応のビウレット基を有するジイソシアネート3 量体の成分濃度 (質量%)		28.0	8.0
	(物性7)ビウレット基／(ビウレット基＋ウレタン基)の官能 基数のモル比		0.6	0.4
(物性11)ポリカーボネートジオール/親水性化合物のモル 比			1.0	1.0
(物性12)平均イソシアネート官能基数			3.2	3.8

【0165】

以下に、表 1～表 3 中に示す記号が表すものを示す。

A-a：合成例 1 のポリイソシアネート前駆体 a

A-b：合成例 2 のポリイソシアネート前駆体 b

A-c：合成例 3 のポリイソシアネート前駆体 c

A-d：合成例 4 のポリイソシアネート前駆体 d

B-A：合成例 5 のポリカーボネートジオール A

B-B：合成例 6 のポリカーボネートジオール B

B-C：合成例 7 のポリカーボネートジオール C

B-D：合成例 8 のポリカーボネートジオール D

B-E：ポリカプロラクトンジオール（DIC 社製、商品名「ポリライト OD-X-2171」）

B-F：ポリプロピレングリコール（旭硝子社製、商品名「エクセノール 420」）

C：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（日本乳化剤社の商品名、「MPG-081」）

E：ウレタン化触媒（日東化成社の商品名、「ネオスタン U-810」）

【0166】

〔実施例 16〕ブロックポリイソシアネート組成物

合成例 1 と同様な反応器に、実施例 3 に記載のポリイソシアネート組成物 161、5 g と酢酸 n-ブチル 33、4 g を仕込み、窒素雰囲気下、60℃で攪拌した。ブロック剤としてメチルエチルケトオキシム 32、4 g を添加、攪拌した。赤外スペクトル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、実施例 16 の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組成物の、イソシアヌレート基を

有しかつブロック剤 3 分子でブロック化されたジイソシアネート 3 量体の成分濃度が 3 1 . 5 質量%であった。

【0 1 6 7】

〔実施例 1 7 ～ 2 7、比較例 5 ～ 9〕ブロックポリイソシアネート組成物

表 4 ～ 表 6 記載のポリイソシアネート組成物とブロック剤、酢酸 n - ブチルを用いた以外は、実施例 1 6 と同様の方法で反応させた。得られたポリイソシアネート組成物の有効イソシアネート含有量は、表 4 ～ 表 6 に記載のとおりである。

【0 1 6 8】

【表 4】

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
原料 仕込 組成 (g)	実施例2	—	187.3	—	—	—	—	—	—
	実施例3	161.5	—	161.5	161.5	—	—	—	—
	実施例5	—	—	—	—	159.5	—	—	—
	実施例6	—	—	—	—	—	164.7	—	—
	実施例9	—	—	—	—	—	—	179.5	—
	実施例10	—	—	—	—	—	—	—	174.4
	実施例12	—	—	—	—	—	—	—	—
	実施例13	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—
	比較例4	—	—	—	—	—	—	—	—
	合成例1	—	—	—	—	—	—	—	—
	D-1	32.4	32.4	—	—	31.4	33.5	33.8	27.0
	D-2	—	—	35.7	—	—	—	—	—
	D-3	—	—	—	37.6	—	—	—	—
希釈剤	酢酸n-ブチル	33.4	36.7	34.6	68.6	32.6	34.3	35.8	31.5
	ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	48%	43%	47%	46%	49%	47%	44%	47%
	ポリカーボネートジオールの成分/固形分量	12%	22%	12%	12%	12%	13%	11%	18%
	親水性化合物の成分/固形分量	17%	15%	17%	17%	17%	17%	24%	17%
	ブロック剤の成分/固形分量	22%	20%	24%	25%	22%	23%	21%	18%
(物性6)イソシアレート基を有しかつブロック剤3分子でブロック化されたジイソシアネート3量体の成分濃度 (質量%)		31.5	27.2	31.6	31.6	15.1	41.0	29.2	24.5

【0 1 6 9】

10

20

30

40

【表 5】

		実施例24	実施例25	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
原料 仕込 組成 (g)	実施例2	—	—	—	—	—	—	—
	実施例3	—	—	—	—	—	—	—
	実施例5	—	—	—	—	—	—	—
	実施例6	—	—	—	—	—	—	—
	実施例9	—	—	—	—	—	—	—
	実施例10	—	—	—	—	—	—	—
	実施例12	179.2	—	—	—	—	—	—
	実施例13	—	156.6	—	—	—	—	—
	比較例1	—	—	162.5	—	—	—	—
	比較例2	—	—	—	156.3	—	—	—
	比較例3	—	—	—	—	153.5	—	—
	比較例4	—	—	—	—	—	154.5	—
	合成例1	—	—	—	—	—	—	100.0
	D-1	34.7	29.3	32.4	32.4	39.3	38.3	46.4
	D-2	—	—	—	—	—	—	—
	D-3	—	—	—	—	—	—	—
(物性6)イソシアレート基を有しかつブロック剤3分子でブロック 化されたジイソシアネート3量体の成分濃度 (質量%)	希釈剤	36.3	31.2	33.4	32.7	35.0	36.0	60.7
	ホリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	44%	50%	48%	49%	48%	48%	68%
	ホリカーボネートオール成分/固形分量	3.4%	19%	—	—	—	26%	—
	親水性化合物の成分/固形分量	31%	9.0%	17%	18%	26%	—	—
	ブロック剤の成分/固形分量	22%	21%	22%	23%	27%	26%	32%
		32.8	27.5	30.7	32.2	40.0	18.3	51.4

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

【表 6】

	実施例26	実施例27
ポリイソシアネート組成物 /ポリイソシアネート前駆体	163.2	—
ブロック剤	—	226.4
希釈剤	34.0	19.4
酢酸n-ブチル	34.4	32.1
ポリイソシアネート前駆体の成分/固形分量	47%	39%
ポリカーボネートジオールの成分/固形分量	13%	22%
親水性化合物の成分/固形分量	17%	28%
ブロック剤の成分/固形分量	23%	11%
(物性6)ビュレット基を有しかつブロック剤3分子でブロック 化されたジイソシアネート3量体の成分濃度(質量%)	27.9	8.0

10

20

【0171】

以下に、表4～表6中に示す記号が表すものを示す。

D-1：メチルエチルケトオキシム

D-2：3，5-ジメチルピラゾール

D-3：ジイソプロピルアミン

【0172】

30

<評価>

〔実施例28～42、比較例10～14〕ポリイソシアネート組成物

実施例1～15、比較例1～4で得られたポリイソシアネート組成物、及び合成例1で得られたポリイソシアネート前駆体aを酢酸n-ブチルで固形分70%になるように希釈したポリイソシアネートを用いた水分散安定性評価、耐水性評価、耐熱強度評価、耐候性評価、硬化性評価、硬化時の泡抜け性、及び伸展性評価の結果を表7～9に示す。

【0173】

【表 7】

	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
ポリイソシアネート組成物 /ポリイソシアネート前駆体	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(評価1)水分散安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価2)耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価3)耐熱強度	○	○	◎	○	◎	◎	○	○	○
(評価4)耐候性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○
(評価5)硬化性	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○
(評価6)硬化時の泡抜け性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎

40

【0174】

【表 8】

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
ポリイソシアネート組成物 /ポリイソシアネート前駆体	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	合成例1
(評価1)水分散安定性	○	○	○	○	○	○	○	×	×
(評価2)耐水性	○	○	○	○	○	×	×	評価不可	評価不可
(評価3)耐熱強度	◎	◎	○	○	×	×	○	評価不可	評価不可
(評価4)耐候性	○	○	○	○	○	○	○	評価不可	評価不可
(評価5)硬化性	◎	◎	△	◎	◎	◎	△	評価不可	評価不可
(評価6)硬化時の泡抜け性	◎	○	×	×	○	○	○	評価不可	評価不可

【0175】

10

【表 9】

	実施例41	実施例42
ポリイソシアネート組成物 /ポリイソシアネート前駆体	実施例14	実施例15
(評価1)水分散安定性	○	○
(評価2)耐水性	○	○
(評価3)耐熱強度	○	○
(評価5)硬化性	◎	◎
(評価7)伸展性	◎	○

【0176】

〔実施例43～54、比較例15～19〕ブロックポリイソシアネート組成物

実施例16～27、比較例5～9で得られたブロックポリイソシアネート組成物を用いた水分散安定性評価、耐水性評価、耐熱強度評価、耐候性、及び伸展性評価の結果を表10～12に示す。

20

【0177】

【表10】

	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
ブロックポリイソシアネート組成物	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
(評価1)水分散安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価2)耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価3)耐熱強度	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
(評価4)耐候性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○

30

【0178】

【表11】

	実施例51	実施例52	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
ブロックポリイソシアネート組成物	実施例24	実施例25	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(評価1)水分散安定性	○	○	○	○	○	×	×
(評価2)耐水性	○	○	○	×	×	評価不可	評価不可
(評価3)耐熱強度	○	○	×	×	○	評価不可	評価不可
(評価4)耐候性	○	○	○	○	○	評価不可	評価不可

40

【0179】

【表12】

	実施例53	実施例54
ブロックポリイソシアネート組成物	実施例26	実施例27
(評価1)水分散安定性	○	○
(評価2)耐水性	○	○
(評価3)耐熱強度	○	○
(評価7)伸展性	◎	○

【0180】

50

本出願は、2014年12月26日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2014-266116号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/75 (2006.01) C 0 8 G 18/75
C 0 8 G 18/79 (2006.01) C 0 8 G 18/79 0 1 0
C 0 8 G 18/80 (2006.01) C 0 8 G 18/79
C 0 8 G 18/80

(72)発明者 辻田 隼也
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2013-136731(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 1 8 / 4 4
C 0 8 G 1 8 / 0 8
C 0 8 G 1 8 / 2 8
C 0 8 G 1 8 / 6 5
C 0 8 G 1 8 / 7 3
C 0 8 G 1 8 / 7 5
C 0 8 G 1 8 / 7 9
C 0 8 G 1 8 / 8 0