

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011年8月11日(11.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/096559 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/30 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052484
- (22) 国際出願日: 2011年2月7日(07.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2010-025828 2010年2月8日(08.02.2010) JP  
特願 2010-025805 2010年2月8日(08.02.2010) JP  
特願 2010-088516 2010年4月7日(07.04.2010) JP  
特願 2010-129249 2010年6月4日(04.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山内 理計 (YAMAUCHI Masakazu) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 宮崎 貴行 (MIYAZAKI Takayuki) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 板持 貴裕 (ITAMOCHI

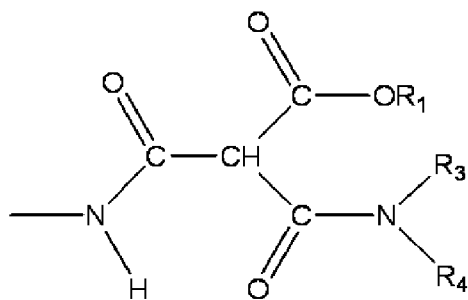
Takahiro) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 篠宮 希絵 (SHINOMIYA Kie) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

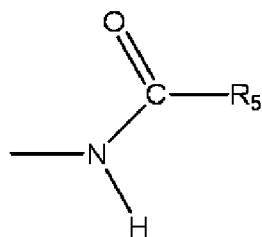
[続葉有]

(54) Title: BLOCK POLYISOCYANATE COMPOSITION AND COATING COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ブロックポリイソシアネート組成物及びこれを含む塗料組成物



(I)



(II)

(57) Abstract: Provided is a block polyisocyanate composition comprising at least one block polyisocyanate represented by formula (I): R-(A)<sub>x</sub>(B)<sub>y</sub>. In formula (I), R is a residue obtained by removing an isocyanate group from a polyisocyanate composed of one or more polyisocyanates selected from aliphatic polyisocyanates, alicyclic polyisocyanates, and aromatic polyisocyanates and is bonded to a substituent containing A and B; A is a group of one or more keto compounds represented by formula (II) or enol isomers thereof; B is one or more constituent units represented by formula (III); and the sum of x and y is from 2.0 to 20, and x is not 0.

(57) 要約: 本発明は、式 (I) により示される少なくとも1種のブロックポリイソシアネートを含むブロックポリイソシアネート組成物を提供する。R-(A)<sub>x</sub>(B)<sub>y</sub> (I) (式中、Rは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートから選ばれる1種又は2種以上から形成されたポリイソシアネートのイソシアネート基を除く残基であつ

て、A及びBを含む置換基と結合しており、Aは、以下の式 (II) に示される1種又は2種以上のケト体あるいはそのエノール異性体群であり、Bは、式 (III) に示される1種又は2種以上の構造単位であり、xとyの合計が2.0~20であり、かつxは0ではない。)



WO 2011/096559 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ブロックポリイソシアネート組成物及びこれを含む塗料組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、100℃以下の温度で架橋塗膜を形成可能であり、かつ、湿気安定性に優れ、貯蔵後の硬化性も良好なブロックポリイソシアネート組成物、及びそれを用いた塗料組成物に関する。

### 背景技術

[0002] ブロックポリイソシアネート組成物は、メラミン系硬化剤と共に、熱架橋型の硬化剤として焼付塗料用に広く使用されている。近年、メラミン系硬化剤を使用した場合、ホルマリンが発生することが指摘されており、地球環境、安全、衛生などの観点からブロックポリイソシアネート組成物が注目されている。ブロックポリイソシアネート組成物のブロック剤としては、従来、オキシム類、フェノール類、アルコール類、ラクタム類が知られている。しかしながら、従来のブロック剤を使用して形成されたブロックポリイソシアネート組成物は、一般に140℃以上の高い焼付け温度を必要とするため、エネルギーコストが非常に大きくなる。また、耐熱性の低いプラスチックへの加工には、高温焼付けが必要なブロックポリイソシアネート組成物は使用することができないという制限があった。

[0003] そのような欠点を克服するため、比較的低温で架橋塗膜を形成するブロックポリイソシアネート組成物として、ピラゾール系ブロックポリイソシアネート組成物（特許文献1）、脂肪族2級アミン系ブロックポリイソシアネート組成物（特許文献2）が提案されている。しかし、これらのブロックポリイソシアネート組成物においては120℃程度の焼付け温度が必要であり、焼付け温度の更なる低温化が望まれていた。

[0004] 焼付け温度の更なる低温化が可能なブロックポリイソシアネート組成物としては、(α) ジイソプロピルアミン、(β) 活性メチレン化合物、及び(

γ) オキシムをブロック剤とする共ブロックポリイソシアネート組成物（特許文献3）、マロン酸ジエステルをブロック剤とするブロックポリイソシアネート組成物（特許文献4）、マロン酸ジエチルとアセト酢酸エチルとをブロック剤とするブロックポリイソシアネート組成物（特許文献5）、イソブタノイル酢酸エステルをブロック剤とするブロックポリイソシアネート組成物（特許文献6）等が提案されている。

また、特許文献7には、アミノ基含有硬化用成分の合成中間体の原料の1つとして、CH-活性アルキルエステルまたはCH-活性アルキルエステルがイソシアネートに付加した付加生成物が、記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：EP 1 5 9 1 1 7 B 1 公報
- 特許文献2：EP 9 6 2 1 0 A 1 公報
- 特許文献3：EP 6 0 0 3 1 4 A 1 公報
- 特許文献4：特開昭57-121065号公報
- 特許文献5：特開平8-225630号公報
- 特許文献6：特開2009-155408号公報
- 特許文献7：特開昭63-265916号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

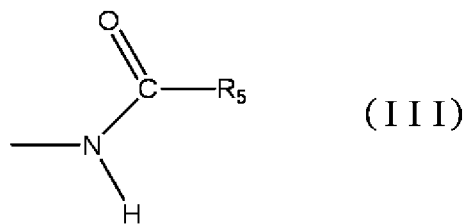
- [0006] しかしながら、特許文献3では、焼付け温度の低温化が不十分である。特許文献4、5のブロックポリイソシアネート組成物は、湿気を吸収した場合、炭酸ガスが発生し、缶膨れを引き起こす場合がある。また、特許文献6では、貯蔵後のゲル分率が低下する場合がある。

本発明は、上記事情にかんがみてなされたものであり、100℃以下の温度で架橋塗膜を形成可能であり、かつ、湿気安定性に優れ、貯蔵後の硬化性も良好なブロックポリイソシアネート組成物、及びそれを用いた塗料組成物



任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に $R_3$ 、 $R_4$ は、一緒になって5員または6員のシクロアルキル基を形成するか、または $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

[化3]

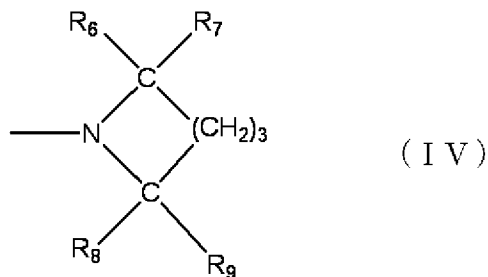


(式中、 $R_5$ は、活性水素含有化合物の活性水素を除く残基である。)

[2]. 式(I I)の $R_3$ 、 $R_4$ がともに炭素数3~6個の分岐アルキル基である、[1]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[3]. 式(I I)の( $R_3$ ) ( $R_4$ ) N-が式(I V)で示される連結構造である、[1]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[化4]

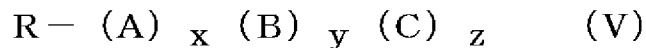


(式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ は、各々独立して水素あるいはメチル基を示し、かつ、そのうち少なくとも1つはメチル基である。)

[4]. 式(I)中の $x$ 、 $y$ が $x/y \geq 1$ である、[1]~[3]のいずれか1項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[5] . 式 (I) のブロックポリイソシアネートの少なくとも一部が、式 (V) により示される少なくとも 1 種のブロックポリイソシアネートである、[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[化5]



(式中、Rは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートから選ばれる 1 種又は 2 種以上から形成されたポリイソシアネートのイソシアネート基を除く残基であり、

Aは、上記式 (I I) に示される 1 種又は 2 種以上のケト体あるいはそのエノール異性体群であり、

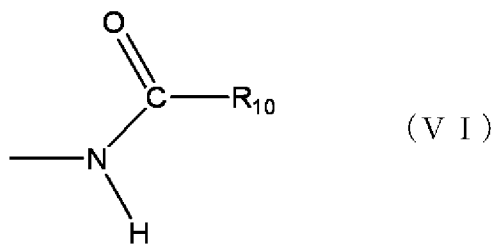
Bは、上記式 (I I I) に示される 1 種又は 2 種以上の構造単位であり、

Cは、式 (V I) に示される 1 種又は 2 種以上の構造単位であり、

$x + y + z = 2$ 、 $0 \sim 20$  であり、かつ、 $x$ 、 $z$  はいずれも 0 ではない。

)

[化6]



(式中、 $R_{10}$ は、活性水素含有親水性化合物の活性水素を除く残基である。

)

[6] . 式 (V) 中の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $49 \geq (x + y) / z \geq 1$  であり、かつ  $x / y \geq 1$  である、[5] に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

。

[7]. 酸解離定数 (PKa) が 7.0 ~ 8.5 である塩基性化合物 (e) を、上記ブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対して 10 モル%以上含有し、ここで、ブロックイソシアネート基のモル数は、式 (I) については、前駆体であるポリイソシアネート由来のイソシアネート基を基準としたモル数を示し、式 (V) については、前駆体であるポリイソシアネートのうち A 及び B の部分構造の源となるイソシアネート基を基準としたモル数を示す、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

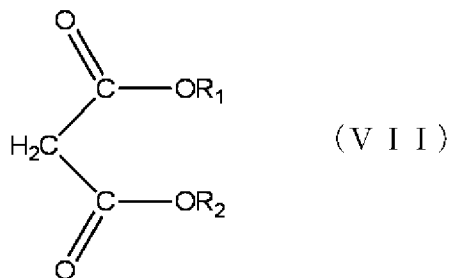
[8]. [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載のブロックポリイソシアネート組成物、及びポリオールを含む塗料組成物。

[9]. 水性塗料組成物である、[8] に記載の塗料組成物。

[10]. [8] または [9] に記載の塗料組成物からなる塗膜。

[11]. 脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上を骨格として有するポリイソシアネート (a) に、式 (V I I) で示されるマロン酸ジエステル (b) を、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基に対し 75 ~ 150 モル%添加し、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基とマロン酸ジエステル (b) とを反応させる第 1 工程、並びに、第 1 工程で得られた生成物と式 (V I I I) で示される有機アミン化合物 (c) の 1 種又は 2 種以上とを反応させる第 2 工程を含む、ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

[化7]



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に炭素数1～8個のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも、異なってもよい。)

[化8]



(式中、 $R_3$ 及び $R_4$ は、同一でも異なってもよく、エーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してもよい炭素数1～30個の炭化水素基であって、 $R_3$ 及び $R_4$ は、互いに結合して5員または6員環のシクロアルキル基を形成するか、または、 $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と共に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含有してもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

[12] . 第1工程が、ポリイソシアネート(a)と、マロン酸ジエステル(b)および活性水素含有親水性化合物(d)を、マロン酸ジエステル(b)と活性水素含有親水性化合物(d)の合計量としてポリイソシアネートのイソシアネート基に対し77-150モル%添加し、ポリイソシアネート(a)と、マロン酸ジエステル(b)および活性水素含有親水性化合物(d)を反応させる工程である、[11]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。

[13] . 第1工程が、ポリイソシアネート(a)と活性水素含有親水性化合物(d)の反応後に、マロン酸ジエステル(b)を反応させる工程である、[12]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。

[14] . 第2工程において、有機アミン化合物(c)の1種又は2種以上をポリイソシアネート(a)のイソシアネート基に対し50-500モル%添加し、第1工程で得られた生成物と反応させる、[11]-[13]の

いずれか 1 項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。

[15] . 第 1 工程、第 2 工程の後に、第 3 工程として有機アミン化合物 (c) の除去精製を行う、[11] - [14] のいずれか 1 項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。

[16] . 第 3 工程で、有機アミン化合物 (c) 、および第 1 工程の生成物のエステル基と有機アミン化合物の反応により解離したアルコール化合物の除去精製を行う、[15] 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。

[17] . 第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程の後に、酸解離定数 (PKa) が 7.0 ~ 8.5 である塩基性化合物 (e) を添加する、[15] 又は [16] 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。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、100℃以下の温度で架橋塗膜を形成可能であり、かつ、湿気安定性、貯蔵後硬化性に優れるブロックポリイソシアネート組成物、それを含む塗料組成物、及びその塗料組成物からなる塗膜を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明について、特にその好ましい形態を中心に、詳述する。

本発明のブロックポリイソシアネート組成物に含まれるブロックポリイソシアネートは、下記式 (I) により表される。

[化9]



式中、Rは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートから選ばれる 1 種又は 2 種以上から形成されたポリイソシアネートのイソシアネート基を除く残基である。

[0011] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、リジント

リイソシアネート（以下LTIと示す）、4-イソシアナトメチルー1，8-オクタメチレンジイソシアネート（トリマートリイソシアネート：以下TTIと示す）、ビス（2-イソシアナトエチル）2-イソシアナトグルタレート（グルタミン酸エステルトリイソシアネート：以下GTIと示す）を例示することができる。

- [0012] 脂肪族ポリイソシアネートに使用される脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数4～30のものが好ましく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと記載する）、2，2，4-トリメチルー1，6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。中でも、工業的入手のしやすさからHDIが好ましい。脂肪族ジイソシアネートは、単独で使用してもいいし、2種以上を併用しても構わない。
- [0013] 脂環族ポリイソシアネートとしては、以下に示される脂環族ジイソシアネートが主に用いられる。脂環族ジイソシアネートとしては、炭素数8～30のものが好ましく、イソホロンジイソシアネート（以下IPDIと記載する）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）-シクロヘキサン、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートなどが例示される。中でも、耐候性、工業的入手の容易さから、IPDIが好ましい。脂環族ジイソシアネートは単独で使用してもいいし、2種以上を併用しても構わない。
- [0014] 芳香族ポリイソシアネートとしては、以下に示される芳香族ジイソシアネートが主に用いられる。芳香族ジイソシアネートとしては、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。芳香族ジイソシアネートは、単独で使用してもいいし、2種以上を併用しても構わない。
- [0015] これらのポリイソシアネートの中でも、脂肪族ポリイソシアネート及び／または脂環族ポリイソシアネートが耐候性に優れるため、好ましい。さらに

、脂肪族ポリイソシアネートの中では、脂肪族ジイソシアネートが最も好ましい。

[0016] これらのポリイソシアネートから選ばれる1種又は2種以上から形成されたポリイソシアネートのイソシアネート基平均数は2.0～2.0が好ましい。更に、下限値は、2.3であることが好ましく、より好ましくは2.5、最も好ましくは3.0である。上限値は、1.5であることが更に好ましく、より好ましくは1.0である。このイソシアネート基平均数が2.0以上であることによって、架橋性が向上し、目的とする塗膜物性を得ることができる。一方、このイソシアネート基平均数が2.0以下であることによって、凝集力が高くなりすぎることを防止し、平滑な塗膜を得ることができる。

イソシアネート基平均数は以下の数式により求められる。

[0017] [数1]

$$\text{イソシアネート基平均数} = \frac{(\text{数平均分子量}) \times (\text{イソシアネート基質量\%})}{\text{イソシアネートの式量 (42)} \times 100}$$

[0018] 式(I)中のRの源となるポリイソシアネートの例としては、LTI、TTI、GTI等のトリイソシアネート、あるいは、これらの誘導体に加え、ビウレット結合、尿素結合、イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、ウレタン結合、アロファネート結合、オキサジアジントリオン結合等を形成することにより製造されたジイソシアネートの2～20量体のオリゴマーが挙げられる。ビウレット結合を有するポリイソシアネートは、水、t-ブタノール、尿素などのいわゆるビウレット化剤とジイソシアネートとを、ビウレット化剤/ジイソシアネートのイソシアネート基のモル比が約1/2～約1/100で反応させた後、未反応ジイソシアネートを除去精製し得られる。イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、例えば、触媒などにより環状3量化反応を行い、転化率が約5～約80質量%になった時に反応を停止し、未反応ジイソシアネートを除去精製して得られる。この際に、1～6価のアルコール化合物を併用することができる。

[0019] 上記イソシアヌレート化反応の触媒としては、一般に塩基性を有するものが好ましい。このような触媒の例としては、

(1) テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルベンジ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や、例えば、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、

(2) 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シドや、例えば酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、

(3) アルキルカルボン酸の例えば錫、亜鉛、鉛等のアルキル金属塩、

(4) ナトリウム、カリウム等の金属アルコラート、

(5) 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、

(6) マンニヒ塩基類、

(7) 第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、

(8) トリブチルホスフィン等の燐系化合物等が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

[0020] 用いた反応触媒が塗料または塗膜物性に悪影響を及ぼす可能性がある場合には、該触媒を酸性化合物などで中和することが好ましい。この場合の酸性化合物としては、例えば、塩酸、亜燐酸、燐酸などの無機酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸エチルエステル等のスルホン酸またはその誘導体、燐酸エチル、燐酸ジエチル、燐酸イソプロピル、燐酸ジイソプロピル、燐酸ブチル、燐酸ジブチル、燐酸2-エチルヘキシル、燐酸ジ(2-エチルヘキシル)、燐酸イソデシル、燐酸ジイソデシル、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、エチルグリコールアシッドホスフェート、ピロリン酸ブチル、亜燐酸ブチル等があり、2種以上を併用しても良い。

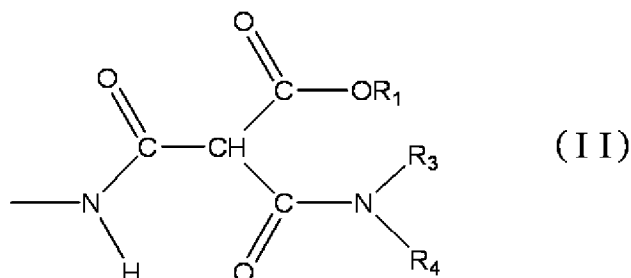
[0021] ウレタン結合を有するポリイソシアネートは、例えば、トリメチロールプ

ロパンなどの2～6価のアルコール系化合物とジイソシアネートとを、アルコール系化合物の水酸基／ジイソシアネートのイソシアネート基のモル比が約1／2～約1／100で反応させた後、未反応ジイソシアネートを除去精製し得られる。

[0022] LTI、TTI、GTIの誘導体もジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートと同様の方法で、製造される。これらのトリイソシアネートの場合、未反応トリイソシアネートの除去精製は必ずしも必要ではない。

[0023] 式(I)中の置換基Aは、下記式(II)に示される1種又は2種以上のケト体あるいはそのエノール体群である。

[化10]



式(II)は、ケト体を示しているが、ケト-エノール互変異性体であるエノール体群も含む。例えば、メチン基のプロトンがアミド基側でエノール体となった構造や、エステル基側でエノール体となった構造も含む。この場合のケト体の組成比は、50%以上であることが好ましく、更に好ましくは75%以上であり、より好ましくは90%以上である。

[0024] 式(II)中のR<sub>1</sub>は、炭素数1～8個のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示す。R<sub>1</sub>が炭素数9以上のアルキル基であると、有効NCO%が低下するとともに、塗料とした時の主剤等との相溶性が低下する場合があります、好ましくない。これらの中でも、R<sub>1</sub>は炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基またはエチル基であり、最も好ましくは、エチル基である。

[0025] 式 ( I I ) 中の  $R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、炭素数 1 ~ 30 個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に  $R_3$ 、 $R_4$  は一緒になって 5 員または 6 員のシクロアルキル基を形成するか、または  $R_3$  と  $R_4$  に挟まれた窒素原子と一緒にあって、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい 3 員、4 員、5 員または 6 員環を形成することができるものである。その中でも、 $R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、炭素数 1 ~ 30 個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であるか、 $R_3$  と  $R_4$  に挟まれた窒素原子と一緒にあって、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい 3 員、4 員、5 員または 6 員環を形成することができるものであることが好ましい。

[0026] ここで、式 ( I I ) 中の  $R_3$ 、 $R_4$  を、それぞれ独立して存在する構造（以後、独立構造と言う）と、連結している構造（以後、連結構造と言う）に分けて説明する。

[0027] まず、 $R_3$  及び  $R_4$  の独立構造について説明する。

独立構造の場合の式 ( I I ) 中の  $R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、炭素数 1 ~ 30 個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基である。その中でも、 $R_3$ 、 $R_4$  は、炭素数 1 ~ 8 個の炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは、炭素数 3 ~ 6 の分岐アルキル基であることが好ましく、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 4 の分岐アルキル基であり、最も好ましくは、イソプロピル基である。 $R_3$ 、 $R_4$  が含んでもいい好ましい置換基としては、エーテル結合、エステル結合が挙げられる。 $R_3$ 、 $R_4$  が、炭素数 30 以下のアルキル基であることによって、有効 NCO% の低下を抑制し、塗料とした時の主剤等との相溶性を高く保つことができる。

[0028] 次に、 $R_3$  及び  $R_4$  の連結構造について説明する。

連結構造の場合の式 ( I I ) 中の ( $R_3$ ) ( $R_4$ ) N 一部分は、以下に示す

窒素原子を含む環状二級アミンの活性水素を除く残基である。具体的な環状二級アミンとしては、2-アザビシクロ [2. 1. 1] ヘキサン、7-アザビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンのようなアザビシクロ系化合物、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-ピロリジオール、2-ピロリドン、プロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、3-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール、4-ピペリジノール、2-ピペリドン、4-ピペリドン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、デカヒドロキノリン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチリルホモピペラジン、オキサゾリジン、モルホリン、イミダゾリジン、2-イミダゾリドン、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、クレアチニン、パラバン酸、ウラゾール、チアゾリジン、チアルジンのような飽和環状二級アミン、ピロール、2-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2-アセチルピロール、2-ピロールカルボン酸、インドール、3H-インドール、3-メチルインドール、2-フェニルインドール、3-ヒドロキシインドール、3-インドール酢酸、インドリン、2-インドリノン、イサチン、 $\alpha$ -シサチンオキシム、イソインドール、イソインドリン、1-イソインドリノン、カルバゾール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン、9-ア

クリドン、ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾロン、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、プリン、キサンチン、フェノキサジン、無水イサト酸、ベンゾチアゾリン、2-ベンゾチアゾロン、フェノチアジン、5, 10-ジヒドロフェナジン、 $\beta$ -カルボリン、ペリミジンのような芳香族二級アミン、2-ピロリン、3-ピロリン、ジヒドロピリジン、2-ピラゾリン、5-ピラゾロン、2-イミダゾリン、4H-1, 4-オキサジン、4H-1, 4-チアジン、2H, 6H-1, 5, 2-ジチアジンのような不飽和結合含有環状二級アミン等が挙げられる。

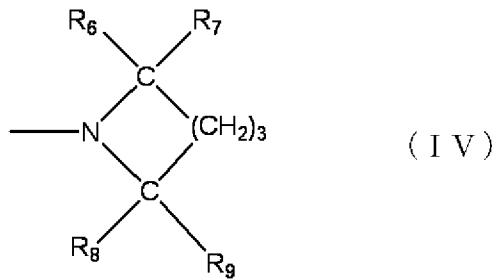
[0029] これらの環状二級アミンの中でも、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-ピロリジオール、2-ピロリドン、プロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、3-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール、4-ピペリジノール、2-ピペリドン、4-ピペリドン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、デカヒドロキノリン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチルホモピペラジン、オキサゾリジン、モルホリン、イミダゾリジン、2-イミダゾリドン、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、クレアチニン、パラバン酸、ウラゾール、チ

アゾリジン、チアルジンが好ましい。

[0030] より好ましくは、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチリルホモピペラジンであり；さらに好ましくは、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンであり；最も好ましくは、2-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンである。

[0031] 上記に具体例を示したように、窒素原子を含む環状二級アミン化合物として、飽和環状二級アミン、芳香族二級アミン、不飽和結合含有環状二級アミンが挙げられるが、その中でも飽和環状二級アミンが好ましい。また、飽和環状二級アミンの中でも、窒素原子一個のみを含む二級アミンが好ましく、より好ましくは5員環あるいは6員環であり、更に好ましくは、下記式（I V）で示される構造を有し、2, 6位の置換基が水素かメチル基で、かつ、その中の少なくとも1つはメチル基であるピペリジン誘導体である。具体的な化合物名としては、上記の2-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンが該当する。

[化11]

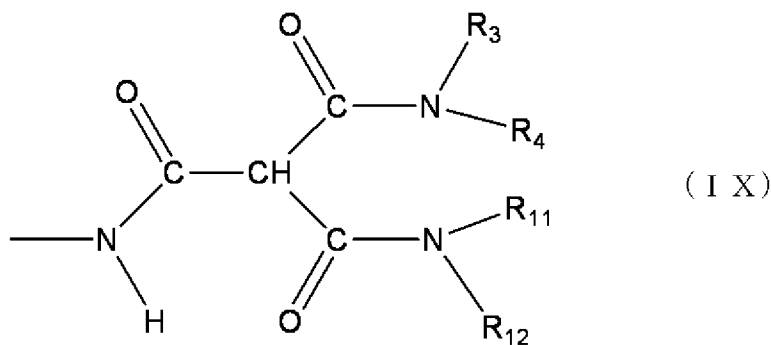


式 (IV) 中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ は、各々独立して水素あるいはメチル基を示し、かつ、そのうち少なくとも1つはメチル基である。

すなわち、上記式 (I I) における窒素原子上のアルキル置換基において、窒素原子と隣接する炭素原子の少なくとも1つが2個以上の炭素原子と結合していることが好ましい。

[0032] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、式 (I) 中の置換基 A の代替として、以下の式 (IX) に示される置換基のケト体あるいはそのエノール体群を有するブロックポリイソシアネートを、一部含んでもよい。

[0033] [化12]



[0034] (式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は、同じでも異なってもよく、炭素数1~30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に $R_3$ 、 $R_4$ は一緒になって5員または6員のシクロアルキル基を形成するか、または $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素

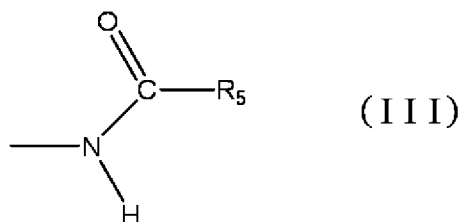
または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ は、同じでも異なってもよく、水素、あるいは炭素数1～30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は一緒になって5員または6員のシクロアルキル基を形成するか、または $R_{11}$ と $R_{12}$ に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

式(I)中の置換基Aにおける式(IX)に示されるブロックポリイソシアネートの含有量は、低温硬化性を維持しつつ、結晶化を抑制する観点から、50質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、最も好ましくは10質量%以下である。

[0035] 式(I)中の置換基Bは、下記式(III)に示される1種又は2種以上の構造単位である。

[化13]



式(III)における $R_5$ は、活性水素含有化合物の活性水素を除く残基である。

[0036] 式(III)中の $R_5$ の源となる活性水素含有化合物としては、イソシアネート基と反応しうる活性水素含有化合物であれば、特に制限されることはない。使用される活性水素含有化合物としては、一般にブロック剤として知られているものが好ましい。ブロック剤としては、活性水素を分子内に1個有

する化合物が好ましく、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、ピラゾール系化合物等がある。

[0037] より具体的なブロック剤の例を下記に示す。

(1) 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、2-ブトキシエタノールなどの脂肪族アルコール類、

(2) 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、

(3) 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等、

[0038] (4) 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、アセチルアセトン等、

(5) 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等、

(6) 酸アミド系；アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等、

(7) 酸イミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等、

(8) イミダゾール系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール等、

(9) 尿素系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、

(10) 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、シクロヘキサノンオキシム等、

(11) 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、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミン、2-メチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等、

(12) イミン系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等、

(13) 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等がある。

[0039] 好ましい活性水素含有化合物は、アルコール系、オキシム系、アミン系、酸アミド系、活性メチレン系、ピラゾール系のブロック剤から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、オキシム系、活性メチレン系、ピラゾール系のブロック剤から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくは、活性メチレン系のブロック剤の中から選ばれる少なくとも1種である。最も好ましくは、マロン酸ジエステルである。

[0040] 上記の活性水素含有化合物の活性水素としては、アルコール系であれば、水酸基の水素、また、活性メチレン系であれば、2つのカルボニル基に挟まれたメチレン基の水素、アミン系であれば、窒素原子に結合している水素が例示される。すなわち、活性水素含有化合物の活性水素を除く残基とは、アルコール系、活性メチレン系、アミン系等の活性水素含有化合物から各々の活性水素を除いた残基を示す。

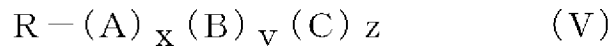
[0041] 本発明の式(I)中のxとyの合計は、Rの源となるポリイソシアネートのイソシアネート基平均数に相当する値であり、2.0~2.0であり、かつxは0ではない。yは0であってもよいが、0でないことがより好ましい。xとyの合計の下限値は、2.3であることが好ましく、より好ましくは2

5、最も好ましくは3.0である。xとyの合計の上限値は、15であることがより好ましく、最も好ましくは10である。なお、ここでのx、yは、A、B各々の、Rに対する統計的平均数を意味する。

[0042] xとyの合計が2.0以上であることによって、架橋性が向上し、目的とする塗膜物性を得ることができる。一方、xとyの合計が20以下であることによって、凝集力が高くなりすぎることを防止し、平滑な塗膜を得ることができる。また、yが0でない場合はx、yが $x/y \geq 1$ であることが好ましく、より好ましくは $x/y \geq 1.5$ であり、さらに好ましくは $x/y \geq 2$ である。

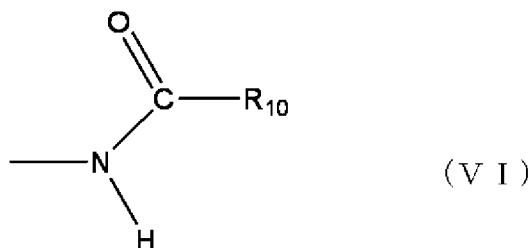
[0043] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物に用いられるブロックポリイソシアネートは、下記式(V)に示される特定構造の置換基Cを有するブロックポリイソシアネートの少なくとも1種を含むことによって、水系塗料における配合性をさらに高めることが可能となる。式(V)のブロックポリイソシアネートは、式(I)の定義の範ちゅうに包含される。

[化14]



[0044] 式(V)中のA及びBは、それぞれ上記式(II)に示される1種又は2種以上のケト体あるいはそのエノール異性体群、及び上記式(III)に示される1種又は2種以上の構造単位である。また、式(V)中のCは、下記式(VI)に示される1種又は2種以上の構造単位である。

[化15]



式（V I）における $R_{10}$ は、活性水素含有親水性化合物の活性水素を除く残基である。

[0045] 式（V）中のCの源となる活性水素含有親水性化合物は、ノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物、カチオン系親水性化合物から選ばれる。これらの中でも、製造容易性から、ノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物が好ましく、さらに好ましくは、ノニオン系親水性化合物である。これらの親水性化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

[0046] ノニオン系親水性化合物としては、少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基を有するポリエチレングリコール系化合物が挙げられる。さらに、ノニオン系親水性化合物の数平均分子量は200～2000であることが好ましい。数平均分子量の下限は、より好ましくは300、さらに好ましくは400である。数平均分子量の上限は、より好ましくは1500、さらに好ましくは1200、最も好ましくは1000である。数平均分子量の下限が200以上であることによって、組成物の十分な水分散性を得ることができる。一方、数平均分子量の上限が2000以下であることによって、焼付け後の耐水性等の塗膜物性の低下を抑制することができる。

[0047] 例示した少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基を有するポリエチレングリコール系化合物には、エチレンオキサイド繰り返し単位に、その他のオキシアルキレン基、具体的にはオキシプロピレン基、あるいはオキシステレン基などを含有していても良い。その場合のエチレンオキサイド基モル比率は、60モル%以上が好ましく、より好ましくは70モル%以上、最も好ましくは80モル%以上である。エチレンオキサイド基モル比率が高い場合、水系塗料における配合性を効率よく向上することができるため、好ましい。

[0048] このようなポリエチレングリコール系化合物として、モノアルコキシポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールあるいはトリオール、ポリプロピレングリコールの末端にエチレンオキサイドを付加重合させた所謂プル

ロニックタイプのポリプロピレングリコールあるいはトリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンコポリマージオールあるいはトリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマージオールあるいはトリオールが挙げられる。特にモノアルコキシポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく、さらに好ましくは、モノアルコキシポリエチレングリコールである。モノアルコキシポリエチレングリコールは、ポリエチレングリコールの片末端にアルコールが付加したものである。モノアルコキシポリエチレングリコールに使用しうるモノアルコールとしては、炭素数1～8が好ましく、より好ましくは炭素数1～6であり、さらに好ましくは炭素数1～4である。最も好ましくは、メタノール、エタノールである。

従って、モノアルコキシポリエチレングリコールの中でも、モノメトキシポリエチレングリコール、モノエトキシポリエチレングリコールが好ましく、モノメトキシポリエチレングリコールが最も好ましい。

活性水素含有親水性化合物として用いられるこれらのポリエチレン系グリコール化合物の中でも、数平均分子量200～2000の片末端に炭素数1～4のモノアルコールが付加したポリエチレングリコール系化合物が特に好ましい。

[0049] ポリエチレングリコールの具体例としては、日本油脂株式会社製PEG 200、300、400、600、1000、2000が挙げられる。また、モノメトキシポリエチレングリコールとしては、日本油脂株式会社製ユニオックスM400、550、1000、2000、日本乳化剤株式会社の製品MPG-081が挙げられる。

[0050] アニオン系親水性化合物としては、カルボン酸基含有化合物、スルホン酸基含有化合物が挙げられる。カルボン酸基含有化合物としては、モノヒドロキシカルボン酸あるいはジヒドロキシカルボン酸あるいはそれらの誘導体が挙げられる。カルボン酸基含有化合物の中では、モノヒドロキシカルボン酸あるいはジヒドロキシカルボン酸が好ましく、さらに好ましくは、モノヒド

ロキシカルボン酸である。

- [0051] カルボン酸含有化合物の具体例としては、ヒドロキシピバリン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、あるいはこれらを開始剤としたポリカプロラクトンジオールやポリエーテルポリオール等の誘導体が挙げられる。カルボン酸基含有化合物を使用する場合には、ブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。
- [0052] スルホン酸基含有化合物としては、アミノエチルスルホン酸、エチレンジアミノ- $\beta$ -エチルスルホン酸、1, 3-プロピレンジアミノ- $\beta$ -エチルスルホン酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸が挙げられる。スルホン酸基含有化合物を使用する場合には、上記同様にブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。
- [0053] カルボン酸基含有化合物とスルホン酸基含有化合物とを比較した場合、製造容易性、水系塗料における配合性から、カルボン酸基含有化合物が好ましい。
- [0054] カチオン系親水性化合物としては、水酸基含有アミノ化合物が挙げられる。具体的には、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ヒドロキシピリジン等が挙げられる。水酸基含有アミノ化合物を使用する場合には、上記同様にブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-エチルヘキサン酸等の有機酸が挙げられる。
- [0055] 上記の活性水素含有親水性化合物の活性水素としては、ノニオン系親水性化合物であれば、水酸基の水素が例示される。アニオン系親水性化合物であ

るヒドロキシピバリン酸であれば、水酸基の水素、また、アミノエチルスルホン酸であれば、アミノ基の水素が例示される。カチオン系親水性化合物であるジメチルエタノールアミンであれば、水酸基の水素が例示される。すなわち、活性水素含有親水性化合物の活性水素を除く残基とは、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の活性水素含有親水性化合物から各々の活性水素を除いた残基を示す。

[0056] 式(V)中の $x$ 、 $y$ 、 $z$ の合計は、Rの源となるポリイソシアネートのイソシアネート基平均数に相当する値であり、2.0~2.0であることが好ましい。下限値は、2.3であることがより好ましく、さらに好ましくは2.5、最も好ましくは3.0である。上限値は、1.5であることがより好ましく、さらに好ましくは1.0である。なお、ここでの $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、A、B、C各々の、Rに対する統計的平均数を意味する。

[0057] 式(V)中の $x$ 、 $y$ 、 $z$ の合計が2.0以上であることによって、架橋性の低下を抑制し、目的とする塗膜物性を得ることができる。一方、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の合計が2.0以下であることによって、凝集力が高くなりすぎることを防止し、平滑な塗膜を得ることができる。また、 $x$ 、 $z$ はいずれも0ではない。 $y$ は0であってもよいが、0でないことがより好ましい。 $x=0$ ではないことによって、低温硬化性、水性塗料組成物とした場合の貯蔵安定性が良好に保たれる。また、 $z=0$ ではないことによって、水性塗液組成物とした場合における分離や沈降等の発生を避けることができる。

[0058] 式(V)中の $x$ 、 $y$ 、 $z$ は $4.9 \geq (x+y)/z \geq 1$ であることが好ましい。より好ましくは、下限値が1.5であり、さらに好ましくは2.0である。また、式(V)中の $x$ 、 $y$ は $x/y \geq 1$ であることが好ましく、より好ましくは $x/y \geq 1.5$ 、さらに好ましくは、 $x/y \geq 2$ である。

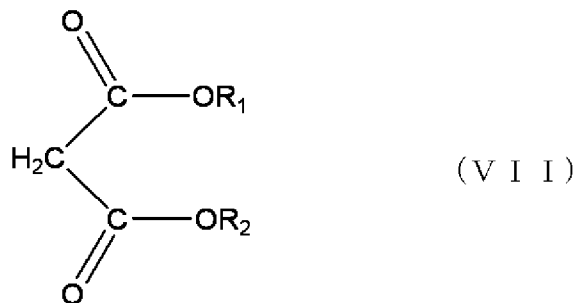
なお、本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、一部イソシアネート基が残存しているものも含まれる。残存イソシアネート基の好ましい量は、使用目的により異なるが、ポリオール等と配合し、1液塗料組成物として使用する場合には、貯蔵安定性確保のため、ブロック化前のイソシアネート

基のうち20モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることが更に好ましく、より好ましくは、5モル%以下であり、最も好ましくは残存イソシアネート基が存在しないことである。

[0059] 次に、本発明のブロックポリイソシアネート組成物の製造方法について説明する。当該ブロックポリイソシアネート組成物は、大きく分類して、2つの製造方法で合成しうる（以下、「製造方法1」及び「製造方法2」と称する）。

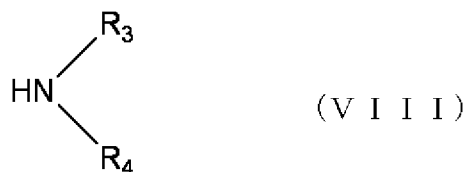
[0060] 製造方法1は、式(I)（又は式(V)）中のRの源となるポリイソシアネート(a)と、下記式(VII)に示されるマロン酸ジエステル(b)とを反応させた後に、下記式(VIII)に示される有機アミン化合物(c)を反応させる方法である。

[0061] [化16]



[0062] (式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、炭素数1～8個のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも、異なってもよい。)

[0063] [化17]



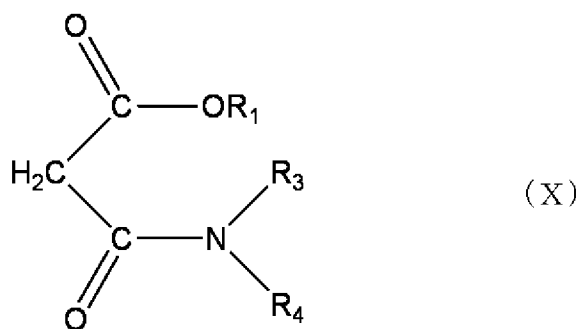
[0064] (式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は、同じでも異なってもよく、炭素数1～30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール

基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に  $R_3$ 、 $R_4$  は、一緒になって 5 員または 6 員のシクロアルキル基を形成するか、また  $R_3$  と  $R_4$  に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい 3 員、4 員、5 員または 6 員環を形成することができる。)

また、式 (V) に示される置換基 C を導入する場合には、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基と活性水素含有親水性化合物 (d) との反応を行う工程も第 1 工程に含まれる。その場合、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基と活性水素含有親水性化合物 (d) との反応、マロン酸ジエステル (b) との反応を同時に行うこともできるし、あらかじめどちらかの反応を行った後に、2 つ目の反応を実施することもできる。その中でも、イソシアネート基と活性水素含有親水性化合物 (d) とを反応させた後に、マロン酸ジエステル (b) と反応させることが好ましい。

[0065] 製造方法 2 は、式 (I) (又は式 (V)) 中の R の源となるポリイソシアネートと、下記式 (X) に示される化合物を反応させる方法である。

[0066] [化18]



[0067] (式中、 $R_1$  は、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示し、 $R_3$ 、 $R_4$  は、同じでも異なってもよく、炭素数 1 ~ 30 個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に  $R_3$ 、 $R_4$  は一緒になって 5 員または 6 員のシクロアルキル基を形成するか、または  $R_3$  と  $R_4$  に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素

または酸素原子を含むことができる3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

また、式(V)に示される置換基Cを導入する場合には、活性水素含有親水性化合物(d)との反応を行う工程も含まれる。その場合、ポリイソシアネート(a)のイソシアネート基と活性水素含有親水性化合物(d)との反応、式(X)に示される化合物との反応を同時に行うこともできるし、あらかじめどちらかの反応を行った後に、2つ目の反応を実施することもできる。その中でも、イソシアネート基と活性水素含有親水性化合物(d)とを反応させた後に、式(X)に示される化合物と反応させることが好ましい。

[0068] 製造の簡便さから、製造方法1がより好ましい。以下に製造方法1について説明する。

[0069] 製造方法1は、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種又は2種以上を骨格として有するポリイソシアネート(a)と式(VII)で示されるマロン酸ジエステル(b)を、ポリイソシアネート(a)のイソシアネート基に対し75-150モル%添加し、ポリイソシアネート(a)のイソシアネート基とマロン酸ジエステル(b)とを反応させる第1工程と、第1工程で得られた生成物と式(VIII)で示される有機アミン化合物(c)の1種又は2種以上とを反応させる第2工程の2つの工程からなる。

[0070] 第1工程について説明する。製造方法1の第1工程におけるマロン酸ジエステル(b)の添加量は、式(I)(又は式(V))中のRの源となるポリイソシアネート(a)におけるイソシアネート基に対し、75~150モル%である。下限値としては、90モル%がより好ましく、さらに好ましくは95モル%であり、最も好ましくは100モル%である。上限値としては、130モル%がより好ましく、さらに好ましくは120モル%であり、最も好ましくは110モル%である。添加量が75モル%以上であることによって、低温硬化性の悪化を防止することができる。また、添加量が150モル%以下であることによって、焼付塗膜の耐水性等の塗膜物性に対する悪影響

を抑制することができる。

製造方法 1 の第 1 工程において、式 (V) の置換基 C を導入する場合、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基に対し、活性水素含有親水性化合物 (d) と式 (V I I) で示されるマロン酸ジエステル (b) の合計量が 77 ~ 150 モル% であることが好ましい。上記割合の下限値としては、90 モル% であることがより好ましく、さらに好ましくは、95 モル% であり、最も好ましくは、100 モル% である。上記割合の上限値としては、130 モル% がより好ましく、さらに好ましくは、120 モル% であり、最も好ましくは 110 モル% である。上記化合物の合計量の割合が 77 モル% 以上であることによって、組成物の低温硬化性の悪化を防止することができる。また、上記化合物の合計の割合が 150 モル% 以下であることによって、焼付塗膜の耐水性等の塗膜物性に対する悪影響を抑制することができる。第 1 工程において用いられる活性水素含有親水性化合物は、水系塗料における配合性を高める機能を有する。

[0071] 活性水素含有親水性化合物 (d) の添加量は、活性水素のモル数を基準として、ブロックポリイソシアネートの前駆体であるポリイソシアネート (a) におけるイソシアネート基に対し、2 ~ 50 モル% であることが好ましい。上記割合の上限値としては、40 モル% がより好ましく、さらに好ましくは 35 モル% である。上記割合が 2 モル% 以上であることによって、組成物の十分な水分散性を得ることができる。また、上記割合が 50 モル% 以下であることによって、架橋密度の低下を抑制し、塗膜の耐水性等の所望の物性を得ることができる。

[0072] 第 1 工程における活性水素含有親水性化合物 (d) は、前記のノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物、カチオン系親水性化合物から選ばれる。これらの中で、製造容易性から、ノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物が好ましく、さらに好ましくはノニオン系親水性化合物である。これらの親水性化合物は、単独で用いてもいいし、2 種以上を併用して用いてもよい。

- [0073] 第1工程において、式(V)の置換基Cを導入する場合、マロン酸ジエステル(b)の添加量は、ブロックポリイソシアネートの前駆体であるポリイソシアネート(a)におけるイソシアネート基に対し、75~148モル%であることが好ましい。上記割合の下限值としては、88モル%がより好ましく、さらに好ましくは98モル%である。上記割合が75モル%以上であることによって、架橋密度の低下を防止し、塗膜の耐水性等の所望の物性を得ることができる。上記割合が148モル%以下であることによって、焼付塗膜の耐水性等の塗膜物性に対する悪影響を抑制することができる。
- [0074] 製造方法1の第1工程におけるマロン酸ジエステル(b)は、式(VII)に示される。具体的には、 $R_1$ 、 $R_2$ は、炭素数1~8のアルキル基、フェニル基またはベンジル基である。 $R_1$ 、 $R_2$ は同一であっても、異なっても構わないが、入手の容易さから、 $R_1=R_2$ であることが好ましい。 $R_1$ 、 $R_2$ が炭素数8以下のアルキル基であることによって、有効NCO%の低下を抑制すると共に、塗料とした時の主剤等との相溶性の悪化を防止することができる。これらの中でも、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基またはエチル基であり、最も好ましくは、エチル基である。ここで有効NCO質量%とは、ブロックポリイソシアネート組成物の全質量に対する潜在的に存在するイソシアネート基の質量%である。
- [0075] マロン酸ジエステル(b)の具体例としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジn-プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジn-ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジt-ブチル、マロン酸メチルt-ブチルエステル、マロン酸ジn-ヘキシル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル、マロン酸ジフェニル、マロン酸ジベンジルが挙げられる。その中でも、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジn-プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジn-ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジt-ブチル、マロン酸メチルt-ブチルエステル、マロン酸ジn-ヘキシル、マロン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。より好ましくは、マ

ロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ $n$ -プロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ $n$ -ブチル、マロン酸ジイソブチル、マロン酸ジ $t$ -ブチル、マロン酸メチル $t$ -ブチルエステルであり、さらに好ましくは、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルであり、最も好ましくは、マロン酸ジエチルである。上記に示したマロン酸ジエステルは、単独で用いることもできるし、2種以上を併用して使用することもできる。

[0076] 上記第1工程の反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性でかつ加水分解しにくい溶剤を用いるのが好ましい。好ましい溶剤は、プロピ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、ジ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エチルエーテル等のエーテル系溶剤、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系溶剤である。

第1工程の反応に際しては、反応触媒を使用することができる。具体的な反応触媒としては、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、金属アルコラート、及び3級アミン等が挙げられる。

[0077] 用いた反応触媒が塗料または塗膜物性に悪影響を及ぼす可能性がある場合には、該触媒を酸性化合物などで失活させることが好ましい。この場合の酸性化合物としては、例えば、塩酸、亜燐酸、燐酸などの無機酸、メタンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸メチルエステル、 $p$ -トルエンスルホン酸エチルエステル等のスルホン酸またはその誘導体、燐酸エチル、燐酸ジエチル、燐酸イソプロピル、燐酸ジイソプロピル、燐酸ブチル、燐酸ジブチル、燐酸2-エチルヘキシル、燐酸ジ(2-エチルヘキシル)、燐酸イソデシル、燐酸ジイソデシル、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、エチルグリコールアシッドホスフェート、ピロリン酸ブチル、亜燐酸ブチル等が挙げられる。これらの酸性化合物は、2種以上を併用しても良い。

[0078] 第1工程の反応は、一般に $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、好ま

しくは0～100℃であり、より好ましくは40～80℃である。150℃以下で反応を行うことによって副反応を抑制することができ、また、-20℃以上で反応を行うことによって反応速度を高く維持することができる。

[0079] 式(I) (又は式(V))におけるx、yの組成比は、第1工程におけるポリイソシアネート(a)におけるイソシアネート基に対するマロン酸ジエステル(b)の添加モル%とその反応率に依存する。しかし、別の反応槽で合成したブロックポリイソシアネート組成物を最終的に混合し、本発明のブロックポリイソシアネート組成物とする場合には、混合比にも依存する。x、yの組成比は、第1工程でのポリイソシアネート(a)におけるイソシアネート基に対するマロン酸ジエステル(b)の添加モル%だけでなく、その反応率に依存するため、第2工程実施前に、第1工程終了時のイソシアネート残存率を確認することが好ましい。未反応のイソシアネート基が残存している場合、第2工程の有機アミン(c)は、第1工程で生成したイソシアネート基とマロン酸ジエステル(b)との反応生成物のエステル部との反応よりも、イソシアネート基と優先して反応する。本発明ではx比率が高いこと、及び、残存イソシアネート基が少ないことが好ましいため、第1工程において、イソシアネート基が消滅したことを確認した後に、第2工程を行うことがより好ましい。

[0080] 次に、製造方法1の第2工程について説明する。第2工程における式(VIII)に示される有機アミン化合物(c)の添加量は、ブロックポリイソシアネートの前駆体であるポリイソシアネート(a)のイソシアネート基に対し、50～500モル%であることが好ましい。この添加量の下限值としては、70モル%がより好ましく、さらに好ましくは90モル%である。この合計添加量の上限值としては、400モル%であることがより好ましく、さらに好ましくは300モル%であり、最も好ましくは200モル%である。合計添加量が50モル%以上であることによって、湿気安定性を高く保つことができ、500モル%以下であることによって、フリーなアミンの量を低減し、焼付塗膜の着色を防止することができる。

第2工程で使用する有機アミン(c)は、第1工程後のポリイソシアネートとマロン酸ジエステル(b)との反応生成物のエステル部との反応を主目的として、添加している。しかしながら、第1工程後にイソシアネート基が残存している場合は、残存イソシアネート基と第2工程で用いる有機アミン(c)が反応しても構わない。その場合、式(I) (又は式(V))における置換基Bとなる。

また、第1工程でポリイソシアネート(a)におけるイソシアネート基に対するマロン酸ジエステル(b)が100モル%を超える量添加された場合には、第1工程終了後に、マロン酸ジエステル(b)が残存する。その場合、第一工程後に残存するマロン酸ジエステル(b)と第2工程で添加した有機アミン化合物(c)との反応物であるマロン酸モノエステルモノアミドあるいはマロン酸ジアミドを、一部含んでも構わない。

[0081] 第2工程で用いられる有機アミン化合物(c)は、式(VIII)に示される。具体的には、式(VIII)に示される有機アミン化合物(c)において、 $R_3$ 、 $R_4$ は、同じでも異なってもよく、炭素数1~30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であり、任意に $R_3$ 、 $R_4$ は一緒になって5員または6員のシクロアルキル基を形成するか、または $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成するものである。これらの中でも、 $R_3$ 、 $R_4$ は、同じでも異なってもよく、炭素数1~30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素基であるか、 $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成するものであることが好ましい。

[0082] 有機アミン化合物(c)は、大きく分けて、鎖状二級アミン化合物と窒素原子を含む環状二級アミン化合物に分類される。まず、鎖状二級アミン化合

物について説明する。式(VIII)の鎖状二級アミン化合物における $R_3$ 、 $R_4$ は、同じでも異なってもよく、炭素数1~30個の、任意にエーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい炭化水素である。その中でも炭素数は1~8個の炭化水素であることが好ましく、より好ましくは、炭素数3~6の分岐アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3~4の分岐アルキル基であり、最も好ましくはイソプロピル基である。 $R_3$ 、 $R_4$ が、炭素数30以下のアルキル基であることによって、有効NCO%の低下を抑制し、塗料とした時の主剤等との相溶性を高く保つことができる。

[0083] 本発明に用いる鎖状二級アミン化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、ジトリデシルアミン、ジステアリルアミンのような直鎖二級アミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ(2-メチルシクロヘキシル)アミンのような分岐二級アミン、ジアリルアミンのような不飽和二重結合含有二級アミン、メチルエチルアミン、N-メチルイソプロピルアミン、メチルt-ブチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、エチルt-ブチルアミン、N-エチルヘキシルアミン、N-エチル-1,2-ジメチルプロピルアミン、N-エチルイソアミルアミン、N-エチルラウリルアミン、N-エチルステアリルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミンのような非対称二級アミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、エチルベンジルアミン、t-ブチルベンジルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-シクロヘキシルアニリン、3-(ベンジルアミノ)プロピオン酸エチルエステルのような芳香族置換基を有する二級アミン、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、4-メチルアミノブタノール、

N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-イソプロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン等が挙げられる。

[0084] これらの鎖状二級アミン化合物の中でも、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ(2-メチルシクロヘキシル)アミン、ジアリルアミン、メチルエチルアミン、N-メチルイソプロピルアミン、メチルt-ブチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、エチルt-ブチルアミン、N-エチルヘキシルアミン、N-エチル-1, 2-ジメチルプロピルアミン、N-エチルイソアミルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、エチルベンジルアミン、t-ブチルベンジルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、4-メチルアミノブタノール、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-イソプロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミンが好ましい。より好ましくは、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-t-ブチルシクロヘキシルアミンであり、さらに好ましくは、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-ブチルアミン)、ジ(t-ブチル)アミンであり、最も好ましくは、ジイソプロピルアミンである。

[0085] 次に、窒素原子を含む環状二級アミン化合物について説明する。窒素原子を含む環状二級アミン化合物としては、式(VIII)において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>が一緒になって5員または6員のシクロアルキル基を形成するか、または窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成するものである。

[0086] 窒素原子を含む環状二級アミン化合物の具体例としては、2-アザビシクロ [2. 1. 1] ヘキサン、7-アザビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンのようなアザビシクロ系化合物、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-ピロリジオール、2-ピロリドン、プロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、3-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール、4-ピペリジノール、2-ピペリドン、4-ピペリドン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、デカヒドロキノリン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチリルホモピペラジン、オキサゾリジン、モルホリン、イミダゾリジン、2-イミダゾリドン、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、クレアチニン、パラバン酸、ウラゾール、チアゾリジン、チアルジンのような飽和環状二級アミン、ピロール、2-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2-アセチルピロール、2-ピロールカルボン酸、インドール、3H-インドール、3-メチルインドール、2-フェニルインドール、3-ヒドロキシインドール、3-インドール酢酸、インドリン、2-インドリノン、イサチン、 $\alpha$ -シサチンオキシム、イソインドール、イソインドリン、1-イソインドリノン、カルバゾール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン、9-アクリドン、ピラゾール、3, 5-ジメ

チルピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾロン、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、プリン、キサンチン、フェノキサジン、無水イサト酸、ベンゾチアゾリン、2-ベンゾチアゾロン、フェノチアジン、5, 10-ジヒドロフェナジン、 $\beta$ -カルボリン、ペリミジンのような芳香族二級アミン、2-ピロリン、3-ピロリン、ジヒドロピリジン、2-ピラゾリン、5-ピラゾロン、2-イミダゾリン、4H-1, 4-オキサジン、4H-1, 4-チアジン、2H, 6H-1, 5, 2-ジチアジンのような不飽和結合含有環状二級アミン等が挙げられる。

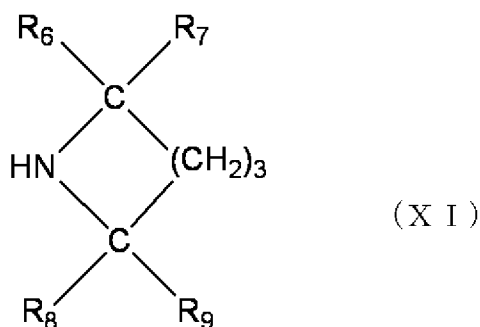
[0087] これらの窒素原子を含む環状二級アミン化合物の中でも、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-ピロリジオール、2-ピロリドン、プロリン、4-ヒドロキシプロリン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、3-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール、4-ピペリジノール、2-ピペリドン、4-ピペリドン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、デカヒドロキノリン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチリルホモピペラジン、オキサゾリジン、モルホリン、イミダゾリジン、2-イミダゾリドン、ヒダントイン、1-メチルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、クレアチニン、パラバン酸、ウラゾール、チアゾリジン、チアルジンが好ましい。

[0088] これらの中でも、より好ましくは、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、4-ベンジルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジンカルボン酸メチルエステル、4-ピペリジンカルボン酸エチルエステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドン、4-ピペリジノピペリジン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-アリルピペラジン、N-イソブチルピペラジン、N-シクロヘキシルピペラジン、N-シクロペンチルピペラジン、N-フェニルピペラジン、1-(2-ピリジル)ピペラジン、1-(4-ピリジル)ピペラジン、1-(2-ピリミジル)ピペラジン、N-メチルホモピペラジン、N-アセチルホモピペラジン、N-ブチリルホモピペラジンであり；さらに好ましくは、ピロリジン、2-メチルピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、2, 4-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンであり；最も好ましくは、2-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンである。

[0089] 窒素原子を含む環状二級アミン化合物として、上記に具体例を示したように、飽和環状二級アミン、芳香族二級アミン、不飽和結合含有環状二級アミンが挙げられるが、その中でも飽和環状二級アミンが好ましい。また、飽和環状二級アミンの中でも、窒素原子一個のみを含む二級アミンが好ましく、より好ましくは5員環あるいは6員環であり、更に好ましくは下記式(X I)に示される2, 6位の置換基が水素かメチル基で、かつ、その中の少なくとも1つはメチル基であるピペリジン誘導体である。具体的な化合物名としては、上記記載の2-メチルピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンが該当する。

[0090]

[化19]



式 (X I) 中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ は、各々独立して水素あるいはメチル基を示し、かつ、そのうち少なくとも1つはメチル基である。

すなわち、上記式 (X I) における窒素原子上のアルキル置換基において、窒素原子と隣接する炭素原子の少なくとも1つが2個以上の炭素原子と結合していることが、好ましい。

[0091] 製造方法1の第2工程においては、上記に示した鎖状アミン化合物、窒素原子を含む環状アミン化合物を単独で用いることもできるし、2種以上を併用して使用することもできる。第2工程の反応も、第1工程の反応と同様、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性でかつ加水分解しにくい溶剤を用いるのが好ましい。好ましい溶剤は、プロピ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、ジ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エチルエーテル等のエーテル系溶剤、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系溶剤である。

[0092] 製造方法1の第2工程の反応に際しては、第1工程用として上記に記載した触媒も使用することもできるが、使用した場合、反応液が着色する場合があります、使用しないことが望ましい。また、第1工程で触媒を使用した場合には、酸性化合物などで失活させた後、第2工程を実施することが好ましい。

第2工程の反応も、第1工程と同様、一般に $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ で行うことができるが、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $40 \sim 80^\circ\text{C}$

である。150℃以下で反応を行うことによって副反応を抑制することができ、また、-20℃以上で反応を行うことによって反応速度を高く維持することができる。

[0093] 製造方法1の第2工程の反応後に、第3工程として、残存した有機アミン化合物、及び／又は第1工程で生成したポリイソシアネートとマロン酸ジエステルの反応生成物のエステル基と有機アミン化合物の反応（すなわち第2工程の反応）により解離したアルコール化合物の量を低減させるために、除去精製等を実施してもよい。

溶剤系塗料として使用した場合の湿気安定性、また、水系塗料として使用した場合の貯蔵安定性（ガス発生量抑制、塗液pH変化抑制）を向上させるため、上記第2工程の反応後に残存した有機アミン化合物（c）は、例えば、減圧下20～80℃加熱することによる除去精製等を実施し、残存量を低減させることが好ましい。有機アミン化合物（c）の残存量としては、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に対し、100モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、最も好ましくは10モル%以下である。この場合のブロックイソシアネート基のモル数は、式（I）については、前駆体であるポリイソシアネート由来のイソシアネート基を基準としたモル数を示し、式（V）については、前駆体であるポリイソシアネートのうちA及びBの部分構造の源となるイソシアネート基を基準としたモル数を示す。

また、第1工程で生成したポリイソシアネートとマロン酸ジエステルの反応生成物のエステル基と有機アミン化合物の反応により解離したアルコール化合物についても、溶剤系塗料として使用した場合の湿気安定性、また、水系塗料として使用した場合の貯蔵安定性（ガス発生量抑制、塗液pH変化抑制）を向上させるためには、残存した有機アミン化合物と同様、残存量を低減させることが好ましい。当該アルコール化合物の残存量としては、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に対し、80モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%

以下、最も好ましくは10モル%以下である。

- [0094] また、本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、上記のいずれかの製造方法で一括製造してもいいし、別々に製造したブロックポリイソシアネート組成物を混合しても構わない。
- [0095] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物に、既存の活性メチレン系、オキシム系、アミン系、ピラゾール系ブロック剤から選ばれる単独あるいは2種以上のブロック剤から誘導されるブロックポリイソシアネートを混合して使用することもできる。
- [0096] しかし、既存の活性メチレン系ブロックポリイソシアネートを多く混合した際には、水系塗料組成物とした際の貯蔵安定性が低下する場合がある。また、オキシム系ブロックポリイソシアネート、アミン系ブロックポリイソシアネート、ピラゾール系ブロックポリイソシアネートを多く混合した際には、低温硬化性が低下する場合がある。そのため、式(I) (又は式(V)) によるブロックポリイソシアネート以外のブロックポリイソシアネートの混合量は、それらのブロックポリイソシアネートの合計量に対して20質量%以下が好ましく、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。
- [0097] 既存の活性メチレン系ブロック剤としては、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、アセチルアセトンが例示される。この中でも、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルが、低温硬化性に優れるため、好ましい。オキシム系ブロック剤としては、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムが挙げられる。
- [0098] また、アミン系ブロック剤としては、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が挙げられる。ピラゾール系ブロック剤としては、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。
- [0099] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物の数平均分子量は、500～

5,000であることが好ましい。その下限値は、700であることが更に好ましく、より好ましくは800、最も好ましくは1,000である。また、その上限値は、4,000であることが更に好ましく、より好ましくは3,000であり、最も好ましくは2,000である。数平均分子量が500以上であれば、1分子あたりのブロックイソシアネート基の官能基数2.0以上を確保することが可能となり、また、数平均分子量が5,000以下であれば、高粘度化を抑制することができる。

[0100] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物の粘度は、溶剤等で希釈された、樹脂固形分60質量%の状態、100~1,000mPa・s/25°Cである。粘度が100mPa・s以上であれば、1分子あたりのブロックイソシアネート基の官能基数2.0以上を確保することが可能となり、1,000mPa・s以下であれば、塗料への配合が容易になる。

[0101] 溶剤系塗料として使用した場合の湿気安定性、また、水系塗料として使用した場合の貯蔵安定性（ガス発生量抑制、塗液pH変化抑制）を向上させるため、ブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対し、酸解離定数（PKa）が7.0~8.5である塩基性化合物（e）を10モル%以上混合することが好ましい。ここでの酸解離定数（PKa）は、電位差滴定法により20°Cで測定される値である。ある特有の活性メチレンブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対し、酸解離定数（PKa）7.0~8.5の塩基性化合物（e）を10モル%以上混合させたブロックポリイソシアネート組成物が、低温硬化性を保持しつつ、水系塗料組成物としての貯蔵安定性を大きく改善し、かつ、貯蔵後の硬化性保持率も高いという結果は、驚くべき結果であった。

[0102] PKa7.0~8.5の塩基性化合物（e）の具体例としては、モルホリン（PKa：8.4）、N-アリルモルホリン（PKa：7.1）、N-メチルモルホリン（PKa：7.4）、N-エチルモルホリン（PKa：7.7）等のモルホリン誘導体、トリアリルアミン（PKa：8.3）、トリエタノールアミン（PKa：7.8）、2-メチルイミダゾール（PKa：7

8)、フタルアミド ( $PK_a : 8.3$ ) 等が挙げられる。その中でも、N-アリルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエタノールアミン、2-メチルイミダゾールがより好ましく、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンがさらに好ましい。

[0103] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物に使用される塩基性化合物 (e) の  $PK_a$  の上限値は、更に好ましくは 8.3 であり、より好ましくは 8.0 である。塩基性化合物の  $PK_a$  が 7.0 以上であれば、貯蔵安定性が改良されるため好ましく、8.5 以下であれば、水系塗料配合時の pH が高くなりすぎないため好ましい。

[0104] 塩基性化合物 (e) の混合量は、ブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対し、10モル%以上であることが好ましい。塩基性化合物の混合量の下限値は、より好ましくは20モル%、さらに好ましくは30モル%である。その上限値としては、好ましくは500モル%、より好ましくは400モル%、さらに好ましくは300モル%である。この場合のブロックイソシアネート基のモル数は、式 (I) については、前駆体であるポリイソシアネート由来のイソシアネート基を基準としたモル数を示し、式 (V) については、前駆体であるポリイソシアネートのうち A 及び B の部分構造の源となるイソシアネート基を基準としたモル数を示す。

[0105] また、 $PK_a$  が 8.5 を超える塩基性化合物 (e2) を一部混合しても構わない。混合量としては、ブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対し、100モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下、最も好ましくは10モル%以下である。

[0106] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物中に存在する  $PK_a$  7.0 ~ 8.5 の塩基性化合物 (e) は、第1工程、第2工程が終了した後に、添加することが好ましく、第1工程、第2工程、第3工程が終了した後に添加することがより好ましい。

[0107] 本発明において、式 (I) (又は式 (V)) の構造を有するブロックポリ

イソシアネートを含む組成物を塗料組成物として用いることによって、低温硬化性を保持しつつ、湿気安定性、貯蔵後硬化性を格段に向上させることが可能となる。上記の特許文献3には、(α) ジイソプロピルアミン、(β) 活性メチレン化合物、及び(γ) オキシムをブロック剤とする共ブロックポリイソシアネート組成物(ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基のモル当量に対し、 $\alpha + \beta + \gamma = 100$ モル%となる)が記載されている。しかし、本発明の組成物に含まれるブロックポリイソシアネートは、式(1)中にAの構造を有しているという点で大きく異なる。

[0108] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、ポリオール、ポリアミン及びアルカノールアミンの少なくとも1種と配合することにより塗料組成物を形成する。さらに、ポリオールと配合した際の貯蔵安定性を向上するために、本発明におけるブロックポリイソシアネート組成物は、1価アルコール系化合物を含んでもよい。該1価アルコール系化合物としては、脂肪族、脂環族、芳香族などがあり、脂肪族が好ましい。脂肪族の1価アルコール系化合物としては、炭素数1~20が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-エチル-1-プロパノール、n-アミルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール等の飽和アルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、3,6-ジオキサ-1-ヘプタノール等のエーテルアルコール等がある。その添加量は、組成物に含まれるブロックイソシアネート基に対して0.2~10倍モル量が好ましい。

[0109] 更に水系塗料で使用される場合、水系塗料における配合性の向上の目的に応じて、本発明におけるブロックポリイソシアネート組成物に対して、界面活性剤、水に対し混和性の傾向を示す溶剤等を使用してもよい。界面活性剤の具体的としては、脂肪族セッケン、ロジン酸セッケン、アルキルスルホン

酸塩、ジアルキルアリールスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーなどのノニオン性界面活性剤が挙げられる。水に対し混和性の傾向を示す溶剤としては、ジ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エチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、イソブタノール、ブチルグリコール、N-メチルピロリドン、ブチルジグリコールまたはブチルジグリコールアセテート等が挙げられる。

[0110] これらの溶剤の中でも、ジ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エチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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、イソブタノール、ブチルグリコール、N-メチルピロリドン、ブチルジグリコールが好ましく、より好ましくは、ジ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エチルエーテル、プロピ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が好ましい。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類は、溶剤自体が貯蔵中に加水分解する場合があります、好ましくない。

[0111] このように調製されたブロックポリイソシアネート組成物は、ポリオール、ポリアミン及びアルカノールアミンの少なくとも1種と共に塗料組成物の主要構成成分となる。その中でも、ポリオールを含むことが好ましい。このポリオールの例としては、ポリエステルポリオール、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、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

[0112] ポリエステルポリオールとしては、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の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、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、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独また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、例えば多価アルコールを用いた $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合により得られるポリカプロラクトン類等が挙げられる。

[0113] アクリルポリオールは、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または混合物と、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または混合物とを共重合させることにより得られる。

[0114] 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、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、メタクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。好ましくは、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルである。

[0115] 上記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、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、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、 $\gamma$ -（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等が挙げられる。

[0116] ポリエーテルポリオール類としては、多価ヒドロキシ化合物の単独または混合物に、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコール、アルキルアミンなどの強塩基性触媒を使用して、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独また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サイ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等が含まれる。

[0117] 前記多価ヒドロキシ化合物としては、

(1) 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など、

(2) 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、ラムニトール等糖アルコール系化合物、

(3) 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、

(4) 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、メリビオースなどの二糖類、

(5) ラフィノース、ゲンチアノース、メレチトースなどの三糖類、

(6) スタキオースなどの四糖類等が挙げられる。

[0118] 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、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレンなどが挙げられる。ポリオール統計的1分子が持つ水酸基数（以下、水酸基平均数）は2以上であることが好ましい。ポリオールの水酸基平均数が2以上であることによって、得られた塗膜の架橋密度の低下を抑制することができる。

[0119] フッ素ポリオール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、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ある。

[0120] ポリカーボネートポリオール類としては、ジメチルカーボネート等のジアリルカーボネート、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、前述の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。

ポリウレタンポリオールは、常法により、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得ることができる。カルボキシル基を含有しないポリオールとしては、低分子量のものとして、エチレングリコール、プロピレングリコール等が例示され、高分子量のものとして、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等が例示される。

[0121] 前記ポリオールの樹脂あたりの水酸基価は10～300mg KOH/樹脂gであることが好ましい。樹脂あたりの水酸基価が10mg KOH/樹脂g以上であることによって、架橋密度が減少することを防止し、本発明の目的とする物性を十分に達成することができる。一方、樹脂あたりの水酸基価が300mg KOH/樹脂g以下であることによって、架橋密度が過度に増大することを抑制し、塗膜の機械的物性を高度に維持することができる。

[0122] また、前記ポリオールの樹脂あたりの酸価は、好ましくは5～150mg KOH/樹脂g、より好ましくは8～120mg KOH/樹脂g、更に好ま

しくは、10～100mg KOH/樹脂gである。酸価が5mg KOH/樹脂g以上であることにより、水分散性を高く保ち、150mg KOH/樹脂g以下であることにより、塗膜の耐水性の低下を防止することができる。

[0123] 上で列挙したポリオールの中でも、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールが好ましい。ポリオールを用いる場合の塗料組成物において、ブロックイソシアネート基とポリオールの水酸基の当量比は、通常10：1～1：10に設定される。

[0124] ここでのポリアミンとしては、1級アミノ基あるいは2級アミノ基を1分子中に2個以上有するものが用いられ、その中でも、1分子中に3個以上有するものが好ましい。

ポリアミンの具体例としては、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、トリエチレントトラミン、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。

[0125] また、ここでのアルカノールアミンとは、1分子中に、アミノ基と水酸基を有する化合物を意味する。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、メチルエタノールアミン等が挙げられる。

[0126] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物とポリオールを水系塗料組成物に使用する場合、ブロックポリイソシアネート組成物とポリオールの配合

方法は、ポリオールにブロックポリイソシアネート組成物をそのまま混合・分散させてもいいし、一旦ブロックポリイソシアネート組成物を水と配合させた後、ポリオールと混合させてもよい。

[0127] 式(V)で表されるブロックポリイソシアネート組成物を含む水系塗料組成物のpHは、7.0~9.0であることが好ましい。その下限としては、より好ましくは7.5であり、さらに好ましくは8.0であり、その上限としては、より好ましくは8.8であり、さらに好ましくは8.6である。水系塗料組成物のpHが7.0~9.0であることによって、配合されているアルミ等の顔料、レオロジーコントロール剤等の添加剤の安定性を保つことができるため、好ましい。

[0128] また、上記の $pK_a$  7.0~8.5の塩基性化合物(e)は、水系塗料配合時に添加しても構わない。その場合、 $pK_a$ が8.5を超える塩基性化合物(e2)と併用しても構わない。該弱塩基性化合物(e)と該塩基性化合物(e2)との和(全塩基性組成物)に対する弱塩基性化合物(e)の構成比は、20モル%以上であることが好ましい。

[0129] 弱塩基性化合物(e)の構成比の下限値は、30モル%が好ましく、より好ましくは40モル%、さらに好ましくは50モル%である。本発明においては、弱塩基性化合物(e)が全塩基性組成物中20モル%以上添加されることで、塗料中の各成分に存在する全酸性分の中和塩を形成するよりも過剰に存在した場合にも、調整した塗料組成物のpHが高くなりすぎないため、好適である。中和の対象となる酸性基としては、カルボニル基、スルホニル基等が例示されるが、その中でもカルボニル基が好ましい。また、カルボキシル基を有するポリオールの場合のカルボキシル基については、ポリオール製造時の仕込みの酸成分を基準として、全塩基性組成物の添加量を決定することができる。

全塩基性組成物の添加量は、その塩基性基が、塗料中の各成分に存在する全酸性分100モル%に対し、30モル%以上であることが好ましい。下限値としては、さらに好ましくは50モル%であり、より好ましくは70モル

%、最も好ましくは100モル%以上である。また、上限値としては、好ましくは500モル%であり、より好ましくは400モル%、さらに好ましくは300モル%である。

[0130] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物を含む塗料組成物に、既存のメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を配合することができる。また、前述したポリオールがカルボキシル基を有する場合には、オキサゾリン基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物を配合することができる。また、前述したポリオールがカルボニル基を有する場合には、ヒドラジド基含有化合物、セミカルバジド基含有化合物を配合することができる。これらの化合物は単独で配合するだけでなく、2種以上の化合物を配合することもできる。

[0131] メラミン樹脂としては、例えばメラミンとアルデヒドとの反応によって得られる部分もしくは完全メチロール化メラミン樹脂が挙げられる。上記アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどが挙げられる。また、このメチロール化メラミン樹脂のメチロール基をアルコールによって部分的にもしくは完全にエーテル化したものも使用することができる。エーテル化に用いられるアルコールの例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノールなどが挙げられる。

[0132] 該メラミン樹脂の具体例としては、日本サイテックインダストリーズ社製のサイメル303、サイメル323、サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、サイメル380、サイメル385、サイメル212、サイメル251、サイメル254、マイコート776（以上いずれも商品名）などを挙げるることができる。

[0133] メラミン系硬化剤を併用する場合は、硬化させる際の触媒として、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、亜リン酸エステルが挙げられる。

- [0134] カルボン酸としては、酢酸、乳酸、コハク酸、シュウ酸、マレイン酸、デカンジカルボン酸が代表例として挙げられる。スルホン酸としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸が代表例として挙げられる。また、酸性リン酸エステルとしては、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代表例として挙げられる。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、ジラウリルフホスファイト、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、モノラウリルホスファイトが代表例として挙げられる。
- [0135] エポキシ樹脂としては、1分子にエポキシ基を2個以上有する樹脂であれば特に制限はなく、それ自体既知のものを使用することができる。エポキシ樹脂として、例えば、ビスフェノールにエポクロルヒドリンを付加させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂にエポクロルヒドリンを付加させて得られるノボラック型エポキシ樹脂、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。該エポキシ樹脂は、必要に応じて水分散化して使用することができる。
- [0136] ポリウレタン樹脂としては、塗料に一般的に用いられているものなら限定されないが、イソシアネート基とポリオールを反応させて鎖延長されたポリウレタン樹脂が好ましい。該ポリウレタン樹脂は、ポリオールの一部にカルボキシル基含有ポリオールを使用して得られたカルボキシル基を有するものや、末端に水酸基を有するものも含まれる。カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂は、塩基性物質を用いて中和するものが好ましい。市販品としては、スーパーフレックスシリーズ110、150、460S（第一工業製薬社製、商品名）、ネオレッツR9649、R966（アビシア社製、商品名）などを挙げるることができる。

- [0137] オキサゾリン基含有化合物としては、オキサゾリン基を側鎖に少なくとも2個有する重合体状の化合物、1分子中にオキサゾリン基を少なくとも2個有する単量体の化合物などが挙げられる。
- [0138] カルボジイミド基含有化合物としては、例えば、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基同士を脱二酸化炭素反応せしめることにより得ることができる。カルボジイミド基含有化合物の市販品としては、例えば、カルボジライトV-02、カルボジライトV-02-L2、カルボジライトV-04、カルボジライトE-01、カルボジライトE-02（いずれも日清紡社製、商品名）などを挙げるができる。
- [0139] ヒドラジド基含有化合物としては、 $-CO-NH-NH_2$ で示されるヒドラジド基を1分子中に少なくとも2個、好ましくは2~10個有する化合物が包含される。ヒドラジド基含有化合物として、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどの2~18個の炭素原子を有する飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジンまたはヒドラジン水和物と反応させることにより得られるポリヒドラジドなどが挙げられる。
- [0140] セミカルバジド基含有化合物としては、 $-NH-CO-NH-NH_2$ で示されるセミカルバジド基を1分子中に少なくとも2個、好ましくは2~10個有する化合物が包含される。セミカルバジド基含有化合物として、例えば、ビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート又はそれから誘導されるポリイソシアネート化合物にN,N-ジメチルヒドラジンなどのN,N-置換ヒドラジンや上記例示のヒドラジンを反応させて得られる多官能セミカルバジドなどが挙げられる。
- [0141] 本発明の塗料組成物は、必要に応じて、酸化防止剤例えばヒンダードフェ

ノール等、紫外線吸収剤例えばベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等、顔料例えば、酸化チタン、カーボンブラック、インジゴ、キナクリドン、パールマイカ等、金属粉顔料例えばアルミ等、レオロジーコントロール剤例えばヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物、マイクロゲル等、硬化促進剤例えば、錫化合物、亜鉛化合物、アミン化合物等を含んでもよい。

[0142] この様に調製された塗料組成物は、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装などにより、鋼板、表面処理鋼板などの金属及びプラスチック、無機材料などの素材に、プライマーまたは中塗り、上塗りとして好適に使用される。

[0143] 又、この塗料組成物は、更に防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車塗装、プラスチック塗装などに、美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チップング性、密着性などを付与するために好適に用いられる。また、当該塗料組成物は、接着剤、粘着剤、エラストマー、フォーム、表面処理剤などのウレタン原料としても有用である。

[0144] 本発明の塗料組成物は、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装などにより塗装後、焼付け工程を経て、塗膜を形成する。この塗料組成物は、焼付け工程を経て、架橋塗膜が形成されていることが好ましい。塗料組成物の硬化後の架橋塗膜は、ブロック化反応前のポリイソシアネート由来のウレタン結合だけでなく、ブロックイソシアネート基由来のアミド結合、エステル結合等の極性基を有することが特徴である。そのため、本発明の塗料組成物から形成された架橋塗膜は、一般的なウレタン架橋塗膜の特徴である耐薬品性、耐熱性、耐水性等に加え、積層塗装あるいはリコートを行う場合に、層間での水素結合等が可能となり、層間の密着性に優れる点が挙げられる。焼付け工程後、架橋構造が完全に形成されていない塗膜においても、上記の極性基を有するため、積層塗装あるいはリコート時に、密着性に優れる点は架橋塗膜と同様に優れている。

また、自動車の新車ラインの塗装のように、数層の塗液をウェットオンウェットで積層する場合、本発明の塗料組成物中あるいは硬化後の架橋塗膜中

に有機アミン化合物が存在するため、下層あるいは上層の架橋反応の触媒として働く可能性もある。

### 実施例

[0145] 以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。まず、各種物性の測定・評価方法について説明する。

[0146] <測定方法>

(数平均分子量の測定)

ポリイソシアネートの数平均分子量は、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（以下GPCという）測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置：東ソー（株）HLC-8120GPC（商品名）

カラム：東ソー（株）TSK gel SuperH1000（商品名）×  
1本

TSK gel SuperH2000（商品名）×  
1本

TSK gel SuperH3000（商品名）×  
1本

キャリアー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差屈折計

[0147] また、ポリオールの数平均分子量は、下記のGPC測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

装置：東ソー（株）HLC-8120GPC（商品名）

カラム：東ソー（株）TSK gel SuperHM-H（商品名）×2  
本

キャリアー：N,N-ジメチルホルムアミド

検出方法：示差屈折計

[0148] (粘度の測定)

E型粘度計（トキメック社製VISCONIC ED型（商品名））を用

いて、25°Cで測定した。

[0149] (有効NCO基質量%の算出(置換基Cを含有しない場合))

ここでの有効NCO基質量%とは、ブロック化反応後のブロックポリイソシアネート組成物中に存在する架橋反応に関与しうるブロックイソシアネート基量を定量化するものであって、イソシアネート基の質量%として表し、以下の式により算出される。

$$\left\{ (\text{ブロックポリイソシアネート組成物の固形分(質量\%)} ) \times (\text{反応に使用したポリイソシアネート質量} \times \text{前駆体のポリイソシアネートのイソシアネート基含有量\%}) \right\} / (\text{ブロック化反応後のブロックポリイソシアネート組成物の樹脂質量})$$

なお、溶剤等で希釈されている場合は、希釈された状態での値を記載する。

(有効NCO基質量%の算出(置換基Cを含有する場合))

ここでの有効NCO基質量%とは、ブロック化反応後のブロックポリイソシアネート組成物中に存在する架橋反応に関与しうるブロックイソシアネート基量を定量化するものであって、式(V)におけるA及びB由来のイソシアネート基の質量%として表し、以下の式により算出される。

$$\left\{ (\text{ブロックポリイソシアネート組成物の固形分(質量\%)} ) \times (\text{反応に使用したポリイソシアネート質量} \times \text{前駆体のポリイソシアネートのうちA及びBの部分構造の源となるイソシアネート基含有量\%}) \right\} / (\text{ブロック化反応後のブロックポリイソシアネート組成物の樹脂質量})$$

なお、溶剤等で希釈されている場合は、希釈された状態での値を記載する。

[0150] (ブロックポリイソシアネートのx、y比(置換基Cを包含しない場合))

製造方法1における第1工程反応後のイソシアネート基残存モル%(p)、第2工程反応後の有機アミン化合物の反応モル%(q)、第2工程における有機アミン化合物のイソシアネート基に対する添加モル%(r)とした時、以下の式から算出した。

$p \neq 0$  の場合、有機アミン化合物は、残存するイソシアネート基と優先して反応するため、有機アミン化合物の反応分からその量も考慮する必要がある。そのため、 $x = \{ (q \times r) - p \}$ 、 $x / y = \{ (q \times r) - p \} / (100 - x)$  として算出した。第1工程終了後のイソシアネート基残存モル%は反応液の赤外スペクトル測定より定量し、有機アミン化合物の反応率は、第2工程終了後に減少した有機アミン化合物の量をガスクロマトグラフ測定で定量することによって算出した。

装置：島津製作所製GC-14A（商品名）

カラム：島津ジーエルシー製DB-1（商品名）

なお、式(IX)に示される置換基を有するブロックポリイソシアネートは、第2工程の有機アミン2モル等量がマロン酸ジエステル部分1モル当量と反応することで生成しうる。しかし、モデル化合物での実験結果（イソシアネート成分として、*n*-ヘキシルイソシアネートを使用）から第2工程で有機アミンとして、2級アミンを使用した場合、おそらく立体障害から、ブロックポリイソシアネート全体の1質量%以下しか生成しないことがわかった。そこで、 $x / y$ 比の算出には、式(IX)の置換基を有するブロックポリイソシアネートの生成は無視した。

また、第1工程で残存するマロン酸ジエステルと第2工程で添加する有機アミン化合物が反応しうる。しかし、上記のモデル実験例のガスクロマトグラフ測定により、マロン酸モノエステルモノアミド、マロン酸ジアミドの合計量が1質量%以下であることから、有機アミンとして2級アミンを使用した場合の $x / y$ の算出には、この反応による有機アミンの減少は無視した。

[0151]（ブロックポリイソシアネートの $x$ 、 $y$ 、 $z$ の比（置換基Cを包含する場合））

・  $z$  の組成比

活性水素含有親水性化合物の反応前後で、赤外スペクトル測定により、イソシアネート基の残存モル%を測定することにより算出した。

・  $x$ 、 $y$  の組成比

p ≠ 0 の場合、有機アミン化合物は、残存するイソシアネート基と優先して反応するため、有機アミン化合物の反応分からその量も考慮する必要がある。そのため、 $x = \{ (q \times r) - p \}$ 、 $y = (100 - (x + z))$  として算出した (p、q、r の定義は上述のとおり)。マロン酸ジエステル反応後のイソシアネート基残存モル%は反応液の赤外スペクトル測定より定量し、有機アミン化合物の反応率は、第2工程終了後に減少した有機アミン化合物の量をガスクロマトグラフ測定で定量することによって算出した。

装置：島津製作所製 GC-14A (商品名)

カラム：島津ジーエルシー製 DB-1 (商品名)

なお、式 (IX) の置換基を有するブロックポリイソシアネート、マロン酸モノエステルモノアミド、マロン酸ジアミドは、上記と同様の理由により、無視した。

[0152] (ブロックポリイソシアネートの構造特定：NMR測定)

以下の装置を用いた<sup>1</sup>H-NMR測定から、ブロックポリイソシアネートの構造特定を実施した。ケミカルシフト基準：テトラメチルシランを0 ppmとした。

第1工程生成物であるイソシアネート基とマロン酸ジエステルとの反応物のケト体のメチンプロトンは、4.3 ppm付近に、そのエノール体のプロトンは16.5 ppm付近に観測された。また、第2工程後の生成物である式 (II) の置換基Aのケト体のメチンプロトンは、4.5 ppm付近に、そのエノール体のプロトンが19.2 ppm付近に観測された。これらのピークの積分値から、第2工程の反応比、ケト体とエノール体の存在比を確認した。

装置：日本電子製 ECS-400 (商品名)

溶剤：重クロロホルム

積算回数：128回

試料濃度：5質量%

ケミカルシフト基準：テトラメチルシランを0 ppmとした。

## [0153] (初期ゲル分率)

作成した塗料溶液を乾燥後膜厚40 $\mu$ mになるようにアプリケーション塗装し、90 $^{\circ}$ Cで30分間焼付けし、硬化塗膜を得た。その硬化塗膜を焼付け後、20 $^{\circ}$ Cで1時間放置し、アセトン中に20 $^{\circ}$ C、24時間浸漬後、未溶解部質量の浸漬前質量に対する値を計算した。ゲル分率が85%以上の場合を◎、80%以上85%未満の場合を○、70%以上80%未満の場合を○△、60%以上70%未満を△、50%以上60%未満の場合を×、50%未満の場合を××とした。

## [0154] (貯蔵後ゲル分率保持率)

作成した塗料溶液を40 $^{\circ}$ C、10日間貯蔵し、その後、乾燥後膜厚40 $\mu$ mになるようにアプリケーション塗装し、90 $^{\circ}$ Cで30分間焼付けし、硬化塗膜を得た。その硬化塗膜を焼付け後、20 $^{\circ}$ Cで1時間放置し、アセトン中に20 $^{\circ}$ C、24時間浸漬後、未溶解部質量の浸漬前質量に対する値(貯蔵後ゲル分率)を計算した。貯蔵後ゲル分率が、貯蔵後ゲル分率/初期ゲル分率=0.90以上の場合を◎、0.85以上0.90未満の場合を○、0.80以上0.85未満の場合を△、0.75以上0.80未満の場合を×、0.75未満の場合を××とした。

## [0155] (湿気安定性試験)

ブロックポリイソシアネート組成物を有効NCO基として30mmol分取り、そこに、水5.4g(300mmolに相当)を添加し、その後、全体の溶液の質量が200gとなるようにジエチレングリコールジメチルエーテルを添加し、攪拌し、試験溶液を得た。その溶液を内量300ccの三角フラスコに移し、そこに、シリコンゴム栓で固定したメスピペットの先を液面に浸漬させた状態で固定し、40 $^{\circ}$ Cのウォーターバスに入れて、メスピペットの液面の高さにより、ガス発生量を測定した。40 $^{\circ}$ C、10日間貯蔵し、その期間に発生したガス(炭酸ガス)の量が4cc未満の場合を◎◎、4cc以上8cc未満の場合を◎、8cc以上16cc未満の場合を○、16cc以上24cc未満の場合を△、24cc以上32cc未満の場合を×、

32cc以上の場合を××とした。

[0156] (塗液の外観)

各成分を添加した塗液を2時間室温で放置し、放置後の状態を肉眼で観察した。乳化、分散あるいは溶解状態の場合を○、一部、分散の状態が変化し、塗液の白化が進行したものを△、分離や沈降等の異常があった場合は×とした。

[0157] (塗液配合時のpH設定)

塗液(水系塗料組成物)の配合時に、ジメチルエタノールアミンで塗液のpHを8.5に調整できるものを○、そのように調整できないものを×、さらにジメチルエタノールアミンを無添加の場合にも、得られた塗液のpHが9.0を超える場合を×にした。

[0158] (貯蔵前後の塗液pH変化)

初期塗液調製時の塗液pHを8.5に調整した。40℃、10日間貯蔵後の塗液pHの初期との差が0.2以内の場合を◎◎、0.2を超えて0.4以内の場合を◎、0.4を超えて0.6以内の場合を○、0.6を超えて0.9以内の場合を△、0.9を超えて1.2以内の場合を×、1.2を超える場合を××とした。

[0159] (貯蔵中ガス発生試験)

ブロックポリイソシアネート組成物を有効NCO基として30mmol分取り、そこに、全体の溶液の質量が200gとなるように水を添加し、試験溶液を得た。その溶液を内量300ccの三角フラスコに移し、そこに、シリコンゴム塗で固定したメスピペットの先を液面に浸漬させた状態で固定し、40℃のウォーターバスに入れて、メスピペットの液面の高さにより、ガス発生量を測定した。40℃、10日間貯蔵し、その期間に発生したガス(炭酸ガス)の量が4cc未満の場合を◎◎、4cc以上8cc未満の場合を◎、8cc以上16cc未満の場合を○、16cc以上24cc未満の場合を△、24cc以上32cc未満の場合を×、32cc以上の場合を××とした。

[0160] (製造例1) (HDI系イソシアヌレート型ポリイソシアネートの製造)

攪拌器、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4つ口フラスコの内部を窒素置換し、HDI : 1000 gを仕込み、60°Cで攪拌下、触媒としてトリメチルベンジルアンモニウム・ヒドロオキサイド0.1 gを加えた。4時間後、反応液の転化率が38%になった時点でリン酸0.2 g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モノマーは薄膜蒸留により除去した。

得られたポリイソシアネートの25°Cにおける粘度は2,700 mPa・s、イソシアネート基含有量は22.2質量%、数平均分子量は650、イソシアネート基平均数は3.4であった。その後、NMR測定により、イソシアヌレート結合の存在を確認した。

[0161] (製造例2) (HDI系ウレタン結合、アロファネート結合含有イソシアヌレート型ポリイソシアネートの製造)

攪拌器、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4つ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI : 1000質量部、3価アルコールであるトリメチロールプロパン(分子量134)22質量部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90°C1時間保持しウレタン化を行った。その後反応液温度を60°Cに保持し、イソシアヌレート化触媒トリメチルベンジルアンモニウム・ヒドロオキサイドを加え、転化率が48%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。その後、反応液を濾過した後、未反応のHDI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25°Cにおける粘度は25,000 mPa・s、イソシアネート基含有量は19.9質量%、数平均分子量は1080、イソシアネート基平均数は5.1であった。その後、NMR測定により、ウレタン結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合の存在を確認した。

[0162] (製造例3) (HDI、IPDI系ウレタン結合、アロファネート結合含有イソシアヌレート型ポリイソシアネートの製造)

攪拌器、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI：700質量部、IPDI：300質量部、3価アルコールであるポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール「プラクセル303」（ダイセル化学の商品名：分子量300）30質量部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃1時間保持しウレタン化を行った。その後反応液温度を60℃に保持し、イソシアヌレート化触媒トリメチルベンジルアンモニウム・ハイドロオキサイドを加え、転化率が42%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。その後、反応液を濾過した後、未反応のHDI、IPDI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25℃における粘度は60,000mPa・s、イソシアネート基含有量は18.9質量%、数平均分子量は900、イソシアネート基平均数は4.1であった。その後、NMR測定により、ウレタン結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合の存在を確認した。

[0163] (実施例1) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート100質量部（この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする）、酢酸n-ブチル92.4質量部、マロン酸ジエチル88.9質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の105モル%に相当）を仕込み、60℃に保持した。その後、28%ナトリウムメチレート0.77質量部を添加し、4時間保持した。赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の消失を確認し、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.76質量部を添加した。

引き続き、ジイソプロピルアミン53.5質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の100モル%に相当）を添加し、反応液温度70℃で5時間保持した。この反応液をガスクロマトグラフで分析し、ジイソプロピルアミンの反応率が70%であることを確認した。その後、n-ブタノ

ールを19.6部添加し、固形分濃度60質量%のブロックポリイソシアネート組成物が得られた。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(1)における構造を表1に示す。

別途、上記ブロックポリイソシアネート組成物をナスフラスコに移し、エバポレーターを用いて、60°C、10hPaの減圧度で、60分間減圧留去を行い、大部分の溶剤を取り除いた後、NMR測定を行った。その結果、式(1)における $x/y=2.4$ であった。また、A成分のケト体/エノール体組成比は、99/1であった。

[0164] (実施例8) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例2で得られたポリイソシアネート100質量部(この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート92.7質量部、マロン酸ジエチル60.7質量部(ポリイソシアネート組成物におけるイソシアネート基の80モル%に相当)を仕込み、60°Cに保持した。その後、28%ナトリウムメチラート0.68質量部を添加し、4時間保持した。赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の残存率が22%であることを確認し、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.66質量部を添加した。

引き続き、ジイソプロピルアミン47.9質量部(ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の100モル%に相当)を添加し、反応液温度70°Cで5時間保持した。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、ジイソプロピルアミンの反応率が80%であることを確認した。その後、この反応液をナスフラスコに移し、エバポレーターを用いて、60°C、10hPaの減圧度で、30分間減圧留去を行った。減圧留去実施の質量を測定したところ、反応液の固形分は73質量%であった。その後、再度、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート53.9質量部を添加し、固形分濃度60質量%のブロックポリイソシアネート組成物が得られた。エタノール

、ジイソプロピルアミンの残存量をガスクロマトグラフで測定したところ、それぞれ0.3質量%、0.4質量%であった。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(I)における構造を表1に示す。

[0165] (実施例2-7、9-15、比較例1) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

表1に示す成分及び割合を用いた以外は実施例1と同様に行った。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(I)における構造を表1に示す。

[0166] (比較例2) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート100質量部(この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする)、酢酸n-ブチル97.8質量部を仕込み、40℃に保持した。その後、3,5-ジメチルピラゾール52.3質量部(ポリイソシアネート組成物におけるイソシアネート基の103モル%に相当)を5回に分けて、添加した。添加終了後、1時間攪拌し、その後、赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の消失を確認し、固形分濃度60質量%のブロックポリイソシアネート組成物が得られた。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(I)における構造を表1に示す。

[0167] (比較例3) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例2で得られたポリイソシアネート組成物100質量部(この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする)、酢酸n-ブチル92.9質量部を仕込み、40℃に保持した。その後、メチルエチルケトオキシム42.5質量部(ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の103モル%に相当)を滴下ロート

から滴下した。滴下終了後、1時間攪拌し、その後、赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の消失を確認し、固形分濃度60質量%のブロックポリイソシアネート組成物が得られた。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(1)における構造を表1に示す。

[0168] (比較例4) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート100質量部(この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする)、酢酸n-ブチル92.4質量部、マロン酸ジエチル42.3質量部(ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の50モル%に相当)を仕込み、60°Cに保持した。その後、28%ナトリウムメチラート0.58質量部を添加し、4時間保持した。赤外スペクトルを測定した結果、マロン酸ジエチル添加モル分のイソシアネート基の消失を確認し、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.57質量部を添加した。

引き続き、ジイソプロピルアミン26.8質量部ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の50モル%に相当)を添加し、反応液温度70°Cで5時間保持した。その後、赤外スペクトル測定により、イソシアネート基の消失を確認した。ガスクロマトグラフィーで分析した結果、エタノール、ジイソプロピルアミンが存在しないことを確認した。その後、n-ブタノールを20.3部添加し、固形分濃度60質量%のブロックポリイソシアネート組成物が得られた。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(1)における構造を表1に示す。

[0169]

[表1-1]

表1-1

|                        |         | 実施例1    | 実施例2              | 実施例3      |
|------------------------|---------|---------|-------------------|-----------|
| ポリイソシアネート              |         | 製造例1    | 製造例2              | 製造例3      |
| イソシアネート基平均数            |         | 3.4     | 5.1               | 4.1       |
| 質量部                    |         | 100     | 100               | 100       |
| 溶剤                     | 種類      | 酢酸n-ブチル | PMA *8            | 酢酸n-ブチル   |
|                        | 質量部     | 92.4    | 93.2              | 120.7     |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |         | DEM *6  | DEM               | DIPM *11  |
| ブロック剤構造 R1             |         | エチル基    | エチル基              | イソプロピル基   |
| R2                     |         | エチル基    | エチル基              | イソプロピル基   |
| 質量部                    |         | 88.9    | 83.5              | 88.9      |
| モル% (b) *1             |         | 105     | 110               | 105       |
| 28%ナトリウムメチレート 質量部      |         | 0.77    | 0.74              | 0.77      |
| JP508T *2 質量部          |         | 0.76    | 0.72              | 0.76      |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |         | DIPA *7 | DNBA *9           | ECHA *12  |
| アミン構造 R3               |         | イソプロピル基 | n-ブチル基            | エチル基      |
| R4                     |         | イソプロピル基 | n-ブチル基            | シクロヘキシルル基 |
| 質量部                    |         | 53.5    | 30.6              | 51.5      |
| モル%                    |         | 100     | 50                | 90        |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |         | なし      | 2,6-ジメチル<br>ピペリジン | なし        |
| 質量部                    |         | —       | 32.2              | —         |
| モル%                    |         | 0       | 60                | 0         |
| (c1)+(c2)モル% (c)       |         | 100     | 110               | 90        |
| (c)/(b)                |         | 0.95    | 1.0               | 0.9       |
| アミン反応率(%) *3           |         | 70      | 60                | 70        |
| 1価アルコール 種類             |         | n-ブタノール | n-ブタノール           | なし        |
| 質量部                    |         | 19.6    | 16.9              | 0         |
| 固形分 質量%                |         | 60      | 60                | 60        |
| 有効NCO基質量% *4           |         | 6.2     | 5.6               | 5.2       |
| 構造                     | A R1    | エチル基    | エチル基              | イソプロピル基   |
|                        | R3      | イソプロピル基 | *10               | エチル基      |
|                        | R4      | イソプロピル基 |                   | シクロヘキシルル基 |
|                        | x       | 2.4     | 3.4               | 2.6       |
|                        | B R5 *5 | <DEM>   | <DEM>             | <DIPM>    |
|                        | y       | 1.0     | 1.7               | 1.5       |
| x/y比率                  |         | 2.4     | 2.0               | 1.7       |

[0170] [表1-2]

表1-2

|                        |      | 実施例4      | 実施例5        | 実施例6      |
|------------------------|------|-----------|-------------|-----------|
| ポリイソシアネート              |      | N75BA *13 | ME20-100*14 | T1890E*16 |
| イソシアネート基平均数            |      | 3.4       | 8.0         | 3.2       |
| 質量部                    |      | 100       | 100         | 100       |
| 溶剤                     | 種類   | 酢酸n-ブチル   | 酢酸n-ブチル     | 酢酸n-ブチル   |
|                        | 質量部  | 44.5      | 73.6        | 19.9      |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |      | DEM       | DMM *15     | DEM       |
| ブロック剤構造 R1             |      | エチル基      | メチル基        | エチル基      |
| R2                     |      | エチル基      | メチル基        | エチル基      |
| 質量部                    |      | 66.1      | 29.4        | 54.5      |
| モル%(b)                 |      | 105       | 105         | 120       |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |      | 0.58      | 0.54        | 0.48      |
| JP508T 質量部             |      | 0.56      | 0.52        | 0.47      |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |      | DIPA      | DIPA        | DIPA      |
| アミン構造 R3               |      | イソプロピル基   | イソプロピル基     | イソプロピル基   |
| R4                     |      | イソプロピル基   | イソプロピル基     | イソプロピル基   |
| 質量部                    |      | 39.8      | 20.5        | 43.0      |
| モル%                    |      | 100       | 100         | 150       |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |      | なし        | なし          | なし        |
| 質量部                    |      | —         | —           | —         |
| モル%                    |      | 0         | 0           | 0         |
| (c1)+(c2)モル%(c)        |      | 100       | 100         | 150       |
| (c)/(b)                |      | 0.95      | 0.95        | 1.25      |
| アミン反応率(%)              |      | 70        | 70          | 50        |
| 1価アルコール 種類             |      | イソブタノール   | 2-ブタノール     | なし        |
| 質量部                    |      | 14.5      | 7.5         | 0         |
| 固形分 質量%                |      | 60        | 60          | 60        |
| 有効NCO基質量%              |      | 6.2       | 3.7         | 5.5       |
| 構造                     | A R1 | エチル基      | メチル基        | エチル基      |
|                        | R3   | イソプロピル基   | イソプロピル基     | イソプロピル基   |
|                        | R4   | イソプロピル基   | イソプロピル基     | イソプロピル基   |
|                        | x    | 2.4       | 5.6         | 2.4       |
|                        | B R5 | <DEM>     | <DMM>       | <DEM>     |
|                        | y    | 1.0       | 2.4         | 0.8       |
| x/y比率                  |      | 2.4       | 2.3         | 3.0       |

[0171] [表1-3]

表1-3

|                        |      | 実施例7       | 実施例8               | 実施例9                   |
|------------------------|------|------------|--------------------|------------------------|
| ポリイソシアネート              |      | コロネートL *17 | 製造例2               | 製造例2                   |
| イソシアネート基平均数            |      | 3.5        | 5.1                | 5.1                    |
| 質量部                    |      | 100        | 100                | 100                    |
| 溶剤                     | 種類   | 酢酸n-ブチル    | PMA                | 酢酸n-ブチル                |
|                        | 質量部  | 40.5       | 92.7               | 106.0                  |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |      | DEM        | DEM                | DEM                    |
| ブロック剤構造 R1             |      | エチル基       | エチル基               | エチル基                   |
| R2                     |      | エチル基       | エチル基               | エチル基                   |
| 質量部                    |      | 52.9       | 60.7               | 75.9                   |
| モル%(b)                 |      | 105        | 80                 | 100                    |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |      | 0.55       | 0.68               | 0.74                   |
| JP508T 質量部             |      | 0.53       | 0.66               | 0.72                   |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |      | DIPA       | DIPA               | DIPA                   |
| アミン構造 R3               |      | イソプロピル基    | イソプロピル基            | イソプロピル基                |
| R4                     |      | イソプロピル基    | イソプロピル基            | イソプロピル基                |
| 質量部                    |      | 31.8       | 47.9               | 38.4                   |
| モル%                    |      | 100        | 100                | 80                     |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |      | なし         | なし                 | 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン |
| 質量部                    |      | —          | —                  | 26.8                   |
| モル%                    |      | 0          | 0                  | 40                     |
| (c1) + (c2)モル%(c)      |      | 100        | 100                | 120                    |
| (c) / (b)              |      | 0.95       | 1.25               | 1.2                    |
| アミン反応率(%)              |      | 70         | 80                 | 60                     |
| 1価アルコール 種類             |      | n-ブタノール    | なし                 | n-ブタノール                |
| 質量部                    |      | 11.6       | 0                  | 16.9                   |
| 固形分 質量%                |      | 60         | 60                 | 60                     |
| 有効NCO基質量%              |      | 5.6        | 6.4                | 5.4                    |
| 構造                     | A R1 | エチル基       | エチル基               | エチル基                   |
|                        | R3   | イソプロピル基    | イソプロピル基            | *19                    |
|                        | R4   | イソプロピル基    | イソプロピル基            |                        |
|                        | x    | 2.4        | 3.1                | 3.7                    |
|                        | B R5 | <DEM>      | <DEM><br><DIPA>*18 | <DEM>                  |
|                        | y    | 1.1        | 2.0                | 1.4                    |
| x/y比率                  |      | 2.2        | 1.6                | 2.6                    |

[0172] [表1-4]

表1-4

|                        |       | 実施例10   | 実施例11             |
|------------------------|-------|---------|-------------------|
| ポリイソシアネート              |       | 製造例2    | 製造例2/T1890E=50/50 |
| イソシアネート基平均数            |       | 5.1     | 3.9               |
| 質量部                    |       | 100     | 100               |
| 溶剤                     | 種類    | PMA     | 酢酸n-ブチル           |
|                        | 質量部   | 94.6    | 7.3               |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |       | DEM     | DEM               |
| ブロック剤構造 R1             |       | エチル基    | エチル基              |
| R2                     |       | エチル基    | エチル基              |
| 質量部                    |       | 79.7    | 72.8              |
| モル% (b)                |       | 105     | 120               |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |       | 0.74    | 0.61              |
| JP508T 質量部             |       | 0.72    | 0.60              |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |       | DIPA    | DIPA              |
| アミン構造 R3               |       | イソプロピル基 | イソプロピル基           |
| R4                     |       | イソプロピル基 | イソプロピル基           |
| 質量部                    |       | 47.9    | 57.5              |
| モル%                    |       | 100     | 150               |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |       | なし      | 2-メチルピペリジン        |
| 質量部                    |       | —       | 37.6              |
| モル%                    |       | 0       | 100               |
| (c1) + (c2)モル% (c)     |       | 100     | 250               |
| (c) / (b)              |       | 0.95    | 2.1               |
| アミン反応率(%)              |       | 70      | 36                |
| 1価アルコール 種類             |       | なし      | なし                |
| 質量部                    |       | 0       | 0                 |
| 固形分 質量%                |       | 60      | 60                |
| 有効NCO基質量%              |       | 6.1     | 5.8               |
| 構造                     | A R1  | エチル基    | エチル基              |
|                        | R3    | イソプロピル基 | イソプロピル基           |
|                        | R4    | イソプロピル基 | イソプロピル基           |
|                        | x     | 3.6     | 3.5               |
|                        | B R5  | <DEM>   | <DEM>             |
|                        | y     | 1.5     | 0.4               |
|                        | x/y比率 | 2.4     | 8.8               |

[0173] [表1-5]

表1-5

|                        |       | 実施例12    | 実施例13   | 実施例14         |
|------------------------|-------|----------|---------|---------------|
| ポリイソシアネート              |       | 製造例2     | 製造例2    | 製造例2          |
| イソシアネート基平均数            |       | 5.1      | 5.1     | 5.1           |
| 質量部                    |       | 100      | 100     | 100           |
| 溶剤                     | 種類    | PMA      | PMA     | PMA           |
|                        | 質量部   | 120.0    | 96.8    | 111.4         |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |       | DPhM *20 | DEM     | DEM           |
| ブロック剤構造 R1             |       | フェニル基    | エチル基    | エチル基          |
| R2                     |       | フェニル基    | エチル基    | エチル基          |
| 質量部                    |       | 127.4    | 79.7    | 79.7          |
| モル%(b)                 |       | 105      | 105     | 105           |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |       | 0.94     | 0.74    | 0.74          |
| JP508T 質量部             |       | 0.92     | 0.72    | 0.72          |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |       | DIPA     | DNBA    | なし            |
| アミン構造 R3               |       | イソプロピル基  | n-ブチル基  |               |
| R4                     |       | イソプロピル基  | n-ブチル基  |               |
| 質量部                    |       | 47.9     | 61.2    | —             |
| モル%                    |       | 100      | 100     | 0             |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |       | なし       | なし      | 2,6-ジメチルピペリジン |
| 質量部                    |       | —        | —       | 53.6          |
| モル%                    |       | 0        | 0       | 100           |
| (c1)+(c2)モル%(c)        |       | 100      | 100     | 100           |
| (c)/(b)                |       | 0.95     | 0.95    | 0.95          |
| アミン反応率(%)              |       | 65       | 70      | 70            |
| 1価アルコール 種類             |       | なし       | なし      | なし            |
| 質量部                    |       | 0        | 0       | 0             |
| 固形分 質量%                |       | 60       | 60      | 60            |
| 有効NCO基質量%              |       | 5.0      | 5.9     | 5.7           |
| 構造                     | A R1  | フェニル基    | エチル基    | エチル基          |
|                        | R3    | イソプロピル基  | イソプロピル基 | *21           |
|                        | R4    | イソプロピル基  | イソプロピル基 |               |
|                        | x     | 3.3      | 3.6     | 3.6           |
|                        | B R5  | <DPhM>   | <DEM>   | <DEM>         |
|                        | y     | 1.8      | 1.5     | 1.5           |
|                        | x/y比率 | 1.8      | 2.4     | 2.4           |

[0174] [表1-6]

表1-6

|                        |       | 実施例15              | 比較例1    | 比較例2            |
|------------------------|-------|--------------------|---------|-----------------|
| ポリイソシアネート              |       | 製造例2               | 製造例1    | 製造例1            |
| イソシアネート基平均数            |       | 5.1                | 3.4     | 3.4             |
| 質量部                    |       | 100                | 100     | 100             |
| 溶剤                     | 種類    | PMA                | 酢酸n-ブチル | 酢酸n-ブチル         |
|                        | 質量部   | 94.6               | 87.2    | 97.8            |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |       | DEM                | DIPM    | 3,5-ジメチルピラゾール   |
| ブロック剤構造 R1             |       | エチル基               | イソプロピル基 | —               |
| R2                     |       | エチル基               | イソプロピル基 | —               |
| 質量部                    |       | 49.3               | 104.5   | 52.3            |
| モル% (b)                |       | 65                 | 105     | 103             |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |       | 0.61               | 0.84    | —               |
| JP508T 質量部             |       | 0.59               | 0.82    | —               |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |       | DIPA               | なし      | なし              |
| アミン構造 R3               |       | イソプロピル基            | —       | —               |
| R4                     |       | イソプロピル基            | —       | —               |
| 質量部                    |       | 47.9               | —       | —               |
| モル%                    |       | 100                | 0       | 0               |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |       | なし                 | なし      | なし              |
| 質量部                    |       | —                  | —       | —               |
| モル%                    |       | 0                  | 0       | 0               |
| (c1)+(c2)モル% (c)       |       | 100                | 0       | 0               |
| (c)/(b)                |       | 1.5                | 0       | —               |
| アミン反応率(%)              |       | 80                 | 0       | 0               |
| 1価アルコール 種類             |       | なし                 | 2-ブタノール | なし              |
| 質量部                    |       | 0                  | 39.1    | 0               |
| 固形分 質量%                |       | 60                 | 60      | 60              |
| 有効NCO基質量%              |       | 6.7                | 6.7     | 8.4             |
| 構造                     | A R1  | エチル基               | —       | —               |
|                        | R3    | イソプロピル基            | —       | —               |
|                        | R4    | イソプロピル基            | —       | —               |
|                        | x     | 2.3                | 0       | 0               |
|                        | B R5  | <DEM><br><DIPA>*18 | <DIPM>  | <3,5-ジメチルピラゾール> |
|                        | y     | 2.8                | 3.4     | 3.4             |
|                        | x/y比率 | 0.8                | 0       | 0               |

[0175] [表1-7]

表1-7

|                        |      | 比較例3            | 比較例4               |
|------------------------|------|-----------------|--------------------|
| ポリイソシアネート              |      | 製造例2            | 製造例1               |
| イソシアネート基平均数            |      | 5.1             | 3.4                |
| 質量部                    |      | 100             | 100                |
| 溶剤                     | 種類   | 酢酸n-ブチル         | 酢酸n-ブチル            |
|                        | 質量部  | 92.9            | 92.4               |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      |      | メチルエチルケトオキシム    | DEM                |
| ブロック剤構造 R1             |      | —               | エチル基               |
| R2                     |      | —               | エチル基               |
| 質量部                    |      | 42.5            | 42.3               |
| モル% (b)                |      | 103             | 50                 |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      |      | —               | 0.58               |
| JP508T 質量部             |      | —               | 0.57               |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        |      | なし              | DIPA               |
| アミン構造 R3               |      | —               | イソプロピル基            |
| R4                     |      | —               | イソプロピル基            |
| 質量部                    |      | —               | 26.8               |
| モル%                    |      | 0               | 50                 |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 |      | なし              | なし                 |
| 質量部                    |      | —               | —                  |
| モル%                    |      | 0               | 0                  |
| (c1) + (c2)モル% (c)     |      | 0               | 50                 |
| (c) / (b)              |      | —               | 1.0                |
| アミン反応率(%)              |      | —               | 100                |
| 1価アルコール 種類             |      | なし              | n-ブタノール            |
| 質量部                    |      | 0               | 20.3               |
| 固形分 質量%                |      | 60              | 60                 |
| 有効NCO基質量%              |      | 8.2             | 7.9                |
| 構造                     | A R1 | —               | —                  |
|                        | R3   | —               | —                  |
|                        | R4   | —               | —                  |
|                        | x    | 0               | 0                  |
|                        | B R5 | <DEM><br><DIPA> | <メチルエチル<br>ケトオキシム> |
|                        | y    | 3.4             | 5.1                |
| x/y比率                  |      | 0               | 0                  |

[0176] 表1中における\*部の注解は、以下のとおりである。

- \* 1 (各化合物のモル数) / (ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数) のモル%
- \* 2 2-エチルヘキシルアシッドホスフェート (城北化学工業の商品名)
- \* 3 (消失したアミンのモル数) / (反応に添加したアミンのモル数) をGC分析から算出した値
- \* 4 表1記載の配合物としての有効NCO基の質量% (計算値)
- \* 5 <>内に記載の化合物の活性水素を除く残基
- \* 6 DEM: マロン酸ジエチル (R1: エチル基、R2: エチル基)
- \* 7 DIP A: ジイソプロピルアミン (R3: イソプロピル基、R4: イソプロピル基)
- \* 8 PMA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- \* 9 DNBA: ジn-ブチルアミン (R3: n-ブチル基、R4: n-ブチル基)
- \* 10 鎖状アミン化合物であるDNBA及び窒素原子を含む環状アミン化合物である2,6-ジメチルピペリジン由来のR3及びR4の混合
- \* 11 DIPM: マロン酸ジイソプロピル (R1: イソプロピル基、R2: イソプロピル基)
- \* 12 ECHA: N-エチルシクロヘキシルアミン (R3: エチル基、R4: シクロヘキシル基)
- \* 13 N75BA (ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型ポリイソシアネート組成物の75%酢酸ブチル溶液: バイエル社の商品名)
- \* 14 ME20-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオールとのウレタン、アロファネート型ポリイソシアネート組成物: 旭化成ケミカルズ株式会社の商品名)
- \* 15 DMM: マロン酸ジメチル (R1: メチル基、R2: メチル基)
- \* 16 VESTANAT T1890E (イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネート組成物の70%酢酸ブチル溶液: エ

ポニックデグサ社の商品名)

\* 17 コロネートL (トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン体とのウレタン型ポリイソシアネート組成物の75%酢酸エチル溶液: 日本ポリウレタン工業株式会社の商品名)

\* 18 マロン酸ジエチルの活性水素を除く残基及びジイソプロピルアミンの活性水素を除く残基の混合

\* 19 鎖状アミン化合物であるDIPA及び窒素原子を含む環状アミン化合物である2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン由来のR3及びR4の混合

\* 20 DPhM: マロン酸ジフェニル (R1: フェニル基、R2: フェニル基)

\* 21 窒素原子を含む環状アミン化合物である2, 6-ジメチルピペリジン由来のR3、R4

[0177] (実施例16) (ブロックポリイソシアネート組成物の初期ゲル分率、貯蔵後ゲル分率保持率測定、湿気安定性評価)

主剤にアクリルポリオール (DIC株式会社の商品名「A801」、樹脂分濃度50質量%、樹脂あたりの水酸基価100mg KOH/g) 100質量部と、実施例1で得られたブロックポリイソシアネート組成物60.4質量部 (ブロックイソシアネート基と主剤の水酸基の当量比を1.0で配合) とを配合し、酢酸ブチルで塗料固形分が40質量%になるように調整した。作成した塗料溶液を乾燥後膜厚40 $\mu$ mになるようにアプリケーション塗装し、90°Cで30分間焼付けし、初期ゲル分率を測定した。結果を表2に示す。

また、上記で作成した塗料溶液を40°C $\times$ 10日間貯蔵した後、上記の方法で焼付塗膜を作成し、貯蔵後のゲル分率を測定した。貯蔵後のゲル分率保持率を表2に示す。さらに、ブロックポリイソシアネート組成物20.3g (有効NCO基として30mmolに相当) に、水5.4g (300mmolに相当) を配合し、最後にジエチレングリコールジメチルエーテル174

3 g（この3成分の全体で200 gとなるように調整）を配合し、攪拌し、ブロックポリイソシアネート組成物の溶液を得た。この溶液の40°C、10日間貯蔵中に発生したガス（炭酸ガス）の量を測定した。この結果を表2に示す。

[0178]（実施例17-30、比較例5-8）（ブロックポリイソシアネート組成物の初期ゲル分率、貯蔵後ゲル分率保持率測定、湿気安定性評価）

表2に示す成分及び割合を用いた以外は実施例16と同様に行った。得られたブロックポリイソシアネート組成物の初期ゲル分率、貯蔵後ゲル分率保持率、湿気安定性の結果を表2に示す。

[0179]（実施例31）（ブロックポリイソシアネート組成物のゲル分率測定）

実施例2で得られたブロックポリイソシアネート組成物22.9質量部、水16.5質量部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（日本乳化剤株式会社の商品名「ニューコール290M」、固形分70質量%）3質量部をそれぞれ添加し、ホモミキサーで混合した。混合後、乳白色の水分散液が得られた。その後、この水分散液とアクリルエマルジョン（樹脂分濃度42質量%、樹脂あたりの水酸基価40 mg KOH/g、Tg 20°C、数平均分子量170,000）100質量部を混合した（ブロックイソシアネート基と主剤の水酸基の当量比を1.0で配合、塗料固形分は40質量%で調整）。混合後、乳白色の水分散液が得られた。作成した塗液を乾燥後膜厚40 μmになるようにアプリケーション塗装し、90°Cで30分間焼付けし、ゲル分率を測定した。結果を表2に示す。

[0180]

[表2-1]

表2-1

|                  | 実施例16  | 実施例17 | 実施例18 |
|------------------|--------|-------|-------|
| 主剤 種類            | 主剤1*22 | 主剤1   | 主剤1   |
| 質量部              | 100    | 100   | 100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例1   | 実施例2  | 実施例3  |
| 質量部              | 60.4   | 66.8  | 72.0  |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 55.2   | 58.4  | 61.0  |
| 水 質量部            | —      | —     | —     |
| 初期ゲル分率           | ◎      | ○     | ○     |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎      | ○     | ○     |
| 湿気安定性            | ○      | ○     | ○     |

[0181] [表2-2]

表2-2

|                  | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 |
|------------------|-------|-------|-------|
| 主剤 種類            | 主剤1   | 主剤1   | 主剤1   |
| 質量部              | 100   | 100   | 100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  |
| 質量部              | 60.4  | 101.2 | 68.1  |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 55.2  | 75.6  | 59.1  |
| 水 質量部            | —     | —     | —     |
| 初期ゲル分率           | ◎     | ◎     | ○     |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎     | ○     | ◎     |
| 湿気安定性            | ○     | ○     | ○     |

[0182]

[表2-3]

表2-3

|                  | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 |
|------------------|-------|-------|-------|
| 主剤 種類            | 主剤1   | 主剤1   | 主剤1   |
| 質量部              | 100   | 100   | 100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例7  | 実施例8  | 実施例9  |
| 質量部              | 66.8  | 58.4  | 69.3  |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 58.4  | 54.2  | 59.7  |
| 水 質量部            | —     | —     | —     |
| 初期ゲル分率           | ○     | ○     | ◎     |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ○     | ○     | ◎     |
| 湿気安定性            | ○     | ○     | ○     |

[0183] [表2-4]

表2-4

|                  | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 |
|------------------|-------|-------|-------|
| 主剤 種類            | 主剤1   | 主剤1   | 主剤1   |
| 質量部              | 100   | 100   | 100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 |
| 質量部              | 61.9  | 64.6  | 75.6  |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 56.0  | 57.3  | 62.8  |
| 水 質量部            | —     | —     | —     |
| 初期ゲル分率           | ◎     | ○     | ○     |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎     | ◎     | ○     |
| 湿気安定性            | ○     | ○     | ○     |

[0184]

[表2-5]

表2-5

|                  | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 |
|------------------|-------|-------|-------|
| 主剤 種類            | 主剤1   | 主剤1   | 主剤1   |
| 質量部              | 100   | 100   | 100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 |
| 質量部              | 64.1  | 66.3  | 55.9  |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 57.1  | 58.2  | 53.0  |
| 水 質量部            | —     | —     | —     |
| 初期ゲル分率           | ○     | ◎     | ○△    |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎     | ◎     | ○     |
| 湿気安定性            | ○     | ○     | ○     |

[0185] [表2-6]

表2-6

|                  | 実施例31  | 比較例5 | 比較例6 |
|------------------|--------|------|------|
| 主剤 種類            | 主剤2*23 | 主剤1  | 主剤1  |
| 質量部              | 100    | 100  | 100  |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例2   | 比較例1 | 比較例2 |
| 質量部              | 22.9   | 55.9 | 44.6 |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | —      | 53.0 | 47.3 |
| 水 質量部            | 16.5   | —    | —    |
| 初期ゲル分率           | ○      | ◎    | ××   |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ○      | ×    | ◎    |
| 湿気安定性            | ○      | ××   | ◎    |

[0186]

[表2-7]

表2-7

|                  | 比較例7 | 比較例8 |
|------------------|------|------|
| 主剤 種類            | 主剤1  | 主剤1  |
| 質量部              | 100  | 100  |
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 比較例3 | 比較例4 |
| 質量部              | 44.6 | 47.4 |
| 溶剤 酢酸ブチル 質量部     | 47.3 | 48.7 |
| 水 質量部            | —    | —    |
| 初期ゲル分率           | ××   | △    |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎    | △    |
| 湿気安定性            | ◎    | ×    |

[0187] 表2中における\*部の注釈は、以下のとおりである。

\*22 アクリルポリオール（DIC株式会社の商品名「A801」、樹脂分濃度50質量%、樹脂あたりの水酸基価100mg KOH/g）

\*23 アクリルエマルジョン（樹脂分濃度42質量%、樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g、 $T_g$  20°C、数平均分子量170,000）

[0188] （実施例32）（ブロックポリイソシアネート組成物の製造）

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート100質量部（この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする）、数平均分子量400のモノメトキシポリエチレングリコール（日本油脂株式会社の商品名「ユニオックスM400」）42.3質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の20モル%に相当）、ジエチレングリコールジメチルエーテル117.1質量部を仕込み、80°Cで6時間保持した。その後反応液温度を60°Cに冷却し、マロン酸ジエチル72.0質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の85モル%に相当）、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液0.88質量部を添加し、4時間保持した後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86質量部を添加した。その後、ジイソプロピルアミン45.5質量部（

ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の85モル%に相当)を添加し、反応液温度を70°Cに昇温し、5時間保持した。この反応液をガスクロマトグラフで分析し、ジイソプロピルアミンの反応率が70%であることを確認した。その後、n-ブタノールを14.2質量部添加し、固形分濃度60質量%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物性と、ブロックポリイソシアネートの式(V)における構造を表3に示す。

[0189] (実施例33-46) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

表3に示す成分及び割合を用いた以外は実施例32と同様に行った。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式(V)における構造を表3に示す。

[0190] (比較例9) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート組成物100質量部(この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする)、数平均分子量680のモノメトキシポリエチレングリコール(日本乳化剤株式会社の商品名「MPG-081」)71.9質量部(ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の20モル%に相当)、ジエチレングリコールジメチルエーテル137.6質量部を仕込み、80°Cで6時間保持した。その後、マロン酸ジイソプロピル84.6質量部(ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の85モル%に相当)、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液1.06質量部を添加し、4時間保持した後、2-ブタノールを24.5質量部添加し、さらに2時間保持した。その後、赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の消失を確認し、引き続き、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート1.03質量部を添加し、固形分濃度60質量%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物性と、ブロックポリイソシアネートの式(V)における構造を表3に示す。

## [0191] (比較例 10) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例 1 で得られたポリイソシアネート組成物 100 質量部 (この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を 100 とする)、数平均分子量 680 のモノメトキシポリエチレングリコール (日本乳化剤株式会社の商品名「MPG-081」) 71.9 質量部 (ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の 20 モル%に相当)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 116.2 質量部を仕込み、80 °C で 6 時間保持した。その後、反応液温度を 60 °C に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール 41.7 質量部 (ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の 82 モル%に相当) を 5 回に分けて、添加した。添加終了後、1 時間攪拌し、その後、赤外スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の消失を確認した。その後、イソブタノールを 24.5 質量部添加し、固形分濃度 60 質量%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物性と、ブロックポリイソシアネートの式 (V) における構造を表 3 に示す。

## [0192] (比較例 11) (ブロックポリイソシアネート組成物の製造)

攪拌器、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、製造例 1 で得られたポリイソシアネート組成物 100 質量部 (この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を 100 とする)、数平均分子量 400 のモノメトキシポリエチレングリコール (日本油脂株式会社の商品名「ユニオックス M400」) 42.3 質量部 (ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の 20 モル%に相当)、ジエチレングリコールジメチルエーテル 130.3 質量部を仕込み、80 °C で 6 時間保持した。その後反応液温度を 60 °C に冷却し、マロン酸ジエチル 33.9 質量部 (ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の 40 モル%に相当)、ナトリウムメチラートの 28%メタノール溶液 0.72 質量部を添加し、4 時間保持した後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェ

ート0.70質量部を添加した。その後、ジイソプロピルアミン21.4質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の40モル%に相当）を添加し、反応液温度を70℃に昇温し、5時間保持した。この反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、エタノール、ジシソプロピルアミンが存在しないことを確認した。得られたブロックポリイソシアネート組成物の物性と、ブロックポリイソシアネートの式（V）における構造を表3に示す。

[0193]

[表3-1]

表3-1

|                                 |                                 | 実施例32                                       | 実施例33                                      | 実施例34   |
|---------------------------------|---------------------------------|---|--|---|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数<br>質量部 |                                 | 製造例1<br>3.4<br>100                          | 製造例2<br>5.1<br>100                         | 製造例3<br>4.1<br>100                            |
| 溶剤                              | 種類<br>質量部                       | DMDG *6<br>117.1                            | DMDP *10<br>119.8                          | DMDP<br>129.0                                 |
| 活性水素含有親水性<br>化合物                | 種類<br>質量部<br>モル% *1             | M400 *7<br><br>42.3<br>20                   | M550 *11<br><br>39.1<br>15                 | M1000 *14<br><br>22.5<br>5                    |
| マロン酸ジエステル(VII)<br>ブロック剤構造       | 種類<br>R1<br>R2<br>質量部<br>モル%(b) | DEM *8<br>エチル基<br>エチル基<br>72.0<br>85        | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>68.3<br>90          | DIPM *15<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>88.9<br>105 |
| 28%ナトリウムメチラート<br>JP508T         | 質量部<br>*2<br>質量部                | 0.88<br>0.86                                | 0.86<br>0.84                               | 0.85<br>0.83                                  |
| 鎖状アミン化合物(c1)<br>アミン構造           | 種類<br>R3<br>R4<br>質量部<br>モル%    | DIPA *9<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>45.5<br>85 | DNBA *12<br>n-ブチル基<br>n-ブチル基<br>24.5<br>40 | ECHA *16<br>エチル基<br>シクロヘキシル基<br>51.5<br>90    |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2)         | 種類<br>質量部<br>モル%                | なし<br>—<br>0                                | 2,6-ジメチル<br>ピペリジン<br>42.9<br>80            | なし<br>—<br>0                                  |
| (c1)+(c2)モル%(c)                 |                                 | 85  | 120  | 90  |
| (c)/(b)                         |                                 | 1.0   | 1.3  | 0.9   |
| アミン反応率(%)*3                     |                                 | 70  | 60   | 70  |
| 1価アルコール                         | 種類<br>質量部                       | n-ブタノール<br>14.2                             | n-ブタノール<br>12.6                            | なし<br>0                                       |
| 固形分 質量%                         |                                 | 60  | 60   | 60  |
| 有効NCO基質量% *4                    |                                 | 4.5   | 4.1  | 4.6   |
| 構造                              | A R1<br>R3<br>R4                | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基                  | エチル基<br>*13                                | イソプロピル基<br>エチル基<br>シクロヘキシル基                   |
|                                 | x                               | 1.9   | 3.7  | 2.2   |
|                                 | B R5 *5                         | <DEM>                                       | <DEM>                                      | <DIPM>  |
|                                 | y                               | 0.8   | 0.6  | 1.7   |
|                                 | C R6 *5                         | <M400>                                      | <M550>                                     | <M1000>                                       |
|                                 | z                               | 0.7   | 0.8  | 0.2   |
|                                 | (x+y)/z比率                       | 3.9   | 5.4  | 19.5  |
| x/y比率                           | 2.4                             | 6.2   | 1.3  |   |

[0194] [表3-2]

表3-2

|                                 |                                 | 実施例35                                    | 実施例36                                    | 実施例37                                     |
|---------------------------------|---------------------------------|--|--|---|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数<br>質量部 |                                 | N75BA*17<br>3.4<br>100                   | ME20-100*18<br>8.0<br>100                | T1890E*21<br>3.2<br>100                   |
| 溶剤                              | 種類<br>質量部                       | DMDG<br>76.3                             | DMDG<br>90.7                             | DMDG<br>43.8                              |
| 活性水素含有親水性<br>化合物                | 種類<br>質量部<br>モル%                | M400<br>55.0<br>35                       | MPG081*19<br>27.5<br>20                  | M550<br>31.2<br>20                        |
| マロン酸ジエステル(VII)<br>ブロック剤構造       | 種類<br>R1<br>R2<br>質量部<br>モル%(b) | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>44.1<br>70        | DMM *20<br>メチル基<br>メチル基<br>23.8<br>85    | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>40.8<br>90         |
| 28%ナトリウムメチレート<br>JP508T         | 質量部<br>質量部                      | 0.72<br>0.70                             | 0.63<br>0.61                             | 0.58<br>0.57                              |
| 鎖状アミン化合物(c1)<br>アミン構造           | 種類<br>R3<br>R4<br>質量部<br>モル%    | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>35.8<br>90 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>17.4<br>85 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>34.4<br>120 |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2)         | 種類<br>質量部<br>モル%                | なし<br>—<br>0                             | なし<br>—<br>0                             | なし<br>—<br>0                              |
| (c1)+(c2)モル%(c)                 |                                 | 90                                       | 85                                       | 120                                       |
| (c)/(b)                         |                                 | 1.3                                      | 1.0                                      | 1.3                                       |
| アミン反応率(%)                       |                                 | 60                                       | 70                                       | 60  |
| 1価アルコール                         | 種類<br>質量部                       | 2-ブタノール<br>6.5                           | イソブタノール<br>5.3                           | なし<br>0                                   |
| 固形分 質量%                         |                                 | 60                                       | 60                                       | 60  |
| 有効NCO基質量%                       |                                 | 2.8                                      | 2.6                                      | 3.8                                       |
| 構造                              | A R1<br>R3<br>R4                | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基               | メチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基               | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基                |
|                                 | x                               | 1.8                                      | 4.8                                      | 2.3                                       |
|                                 | B R5                            | <DEM>                                    | <DMM>                                    | <DEM>                                     |
|                                 | y                               | 0.4                                      | 1.6                                      | 0.3                                       |
|                                 | C R6                            | <M400>                                   | <MPG081>                                 | <M550>                                    |
|                                 | z                               | 1.2                                      | 1.6                                      | 0.6                                       |
|                                 | (x+y)/z比率                       | 1.8                                      | 4.0                                      | 4.3                                       |
| x/y比率                           | 4.5                             | 3.0                                      | 7.7                                      |   |

[0195] [表3-3]

表3-3

|  |                  | 実施例38                                    | 実施例39                                    | 実施例40                                    |
|--|------------------|--|--|--|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数<br>質量部                        |                  | コロネートL*22<br>3.5<br>100                  | 製造例2<br>5.1<br>100                       | 製造例2<br>5.1<br>100                       |
| 溶剤   | 種類<br>質量部        | DMDG<br>66.8                             | DMDG<br>132.6                            | DMDG<br>102.4                            |
| 活性水素含有親水性<br>化合物                                       | 種類<br>質量部<br>モル% | M550<br>43.2<br>25                       | M1000<br>47.4<br>10                      | HPA *24<br>11.2<br>20                    |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類<br>ブロック剤構造 R1<br>R2<br>質量部<br>モル%(b) |                  | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>40.3<br>80        | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>60.7<br>80        | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>64.5<br>85        |
| 28%ナトリウムメチラート<br>JP508T                                | 質量部<br>質量部       | 0.66<br>0.64                             | 0.87<br>0.85                             | 0.72<br>0.71                             |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>アミン構造 R3<br>R4<br>質量部<br>モル%        |                  | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>25.4<br>80 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>45.6<br>95 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>38.4<br>80 |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2)                                | 種類<br>質量部<br>モル% | なし<br>—<br>0                             | なし<br>—<br>0                             | 2,2,6,6-テトラ<br>メチルピペリジン<br>20.1<br>30    |
| (c1)+(c2)モル%(c)  |                  | 80                                       | 100                                      | 110                                      |
| (c)/(b)  |                  | 1.0                                      | 1.2                                      | 1.3                                      |
| アミン反応率(%)  |                  | 70                                       | 70                                       | 60                                       |
| 1価アルコール  | 種類<br>質量部        | n-ブタノール<br>7.3                           | なし<br>0                                  | n-ブタノール<br>13.8                          |
| 固形分 質量%  |                  | 60                                       | 60                                       | 60                                       |
| 有効NCO基質量%  |                  | 3.5                                      | 4.6                                      | 4.5                                      |
| 構造   | A R1<br>R3<br>R4 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基               | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基               | エチル基<br>*25                              |
|  | x                | 2.0                                      | 3.6                                      | 3.4                                      |
|  | B R5             | <DEM>                                    | <DEM><br><DIPA>*23                       | <DEM>                                    |
|  | y                | 0.6                                      | 1.0                                      | 0.7                                      |
|  | C R6             | <M550>                                   | <M1000>                                  | <HPA>                                    |
|  | z                | 0.9                                      | 0.5                                      | 1.0                                      |
|  | (x+y)/z比率        | 2.9                                      | 9.2                                      | 4.1                                      |
|  | x/y比率            | 3.3                                      | 3.6                                      | 4.9                                      |

[0196] [表3-4]

表3-4

|                        |                   |                                |                            |                            |
|------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|                        | 実施例41<br>製造例2     | 実施例42<br>製造例2/<br>T1890E=50/50 | 実施例43<br>製造例2              |                            |
| ポリイソシアネート              |                   |                                |                            |                            |
| イソシアネート基平均数            | 5.1               | 3.9                            | 5.1                        |                            |
| 質量部                    | 100               | 100                            | 100                        |                            |
| 溶剤 種類                  | DMDG              | DMDG                           | DMDG                       |                            |
| 質量部                    | 114.8             | 57.7                           | 92.4                       |                            |
| 活性水素含有親水性化合物 種類        | 205BA *26         | MPG081                         | MPG250*28                  |                            |
| 質量部                    | 11.9              | 51.5                           | 11.8                       |                            |
| モル%                    | 10                | 20                             | 10                         |                            |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類      | DEM               | DEM                            | DEM                        |                            |
| ブロック剤構造 R1             | エチル基              | エチル基                           | エチル基                       |                            |
| R2                     | エチル基              | エチル基                           | エチル基                       |                            |
| 質量部                    | 72.1              | 60.6                           | 72.1                       |                            |
| モル%(b)                 | 95                | 100                            | 95                         |                            |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部      | 0.76              | 0.78                           | 0.75                       |                            |
| JP508T 質量部             | 0.74              | 0.77                           | 0.73                       |                            |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類        | なし                | DIPA                           | DIPA                       |                            |
| アミン構造 R3               | —                 | イソプロピル基                        | イソプロピル基                    |                            |
| R4                     | —                 | イソプロピル基                        | イソプロピル基                    |                            |
| 質量部                    | —                 | 38.3                           | 45.6                       |                            |
| モル%                    | 0                 | 100                            | 95                         |                            |
| 窒素原子を含む環状アミン化合物(c2) 種類 | 2,6-ジメチル<br>ピペリジン | 2-メチルピペリジン                     | なし                         |                            |
| 質量部                    | 51.0              | 18.8                           | —                          |                            |
| モル%                    | 95                | 50                             | 0                          |                            |
| (c1)+(c2)モル%(c)        | 95                | 150                            | 95                         |                            |
| (c)/(b)                | 1.0               | 1.5                            | 1.0                        |                            |
| アミン反応率(%)              | 70                | 50                             | 70                         |                            |
| 1価アルコール 種類             | なし                | なし                             | なし                         |                            |
| 質量部                    | 0                 | 0                              | 0                          |                            |
| 固形分 質量%                | 60                | 60                             | 60                         |                            |
| 有効NCO基質量%              | 5.1               | 3.9                            | 5.4                        |                            |
| 構造                     | A R1<br>R3<br>R4  | エチル基<br>*27                    | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 |
|                        | x                 | 3.3                            | 2.9                        | 3.4                        |
|                        | B R5              | <DEM>                          | <DEM>                      | <DEM>                      |
|                        | y                 | 0.8                            | 0.2                        | 1.2                        |
|                        | C R6              | <205BA>                        | <MPG081>                   | <MPG250>                   |
|                        | z                 | 1.0                            | 0.8                        | 0.5                        |
|                        | (x+y)/z比率         | 4.1                            | 3.9                        | 9.2                        |
|                        | x/y比率             | 4.1                            | 14.5                       | 2.8                        |

[0197] [表3-5]

表3-5

|  |                  | 実施例44                                    | 実施例45                                     | 実施例46                                     |
|--|------------------|--|---|---|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数<br>質量部                        |                  | 製造例2<br>5.1<br>100                       | 製造例2<br>5.1<br>100                        | 製造例2<br>5.1<br>100                        |
| 溶剤   | 種類<br>質量部        | DMDG<br>114.8                            | DMDG<br>122.2                             | DMDG<br>122.3                             |
| 活性水素含有親水性<br>化合物                                       | 種類<br>質量部<br>モル% | M1000<br>47.4<br>10                      | M1000<br>47.4<br>10                       | M1000<br>47.4<br>10                       |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類<br>ブロック剤構造 R1<br>R2<br>質量部<br>モル%(b) |                  | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>72.1<br>95        | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>53.1<br>70         | DEM<br>エチル基<br>エチル基<br>41.7<br>55         |
| 28%ナトリウムメチラート JP508T                                   | 質量部<br>質量部       | 0.76<br>0.74                             | 0.68<br>0.66                              | 0.65<br>0.63                              |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>アミン構造 R3<br>R4<br>質量部<br>モル%        |                  | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>45.6<br>95 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>48.0<br>100 | DIPA<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基<br>48.0<br>100 |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2)                                | 種類<br>質量部<br>モル% | なし<br>—<br>0                             | なし<br>—<br>0                              | なし<br>—<br>0                              |
| (c1)+(c2)モル%(c)  |                  | 95                                       | 100                                       | 100                                       |
| (c)/(b)  |                  | 1.0                                      | 1.4                                       | 1.8                                       |
| アミン反応率(%)  |                  | 70                                       | 70  | 75  |
| 1価アルコール  | 種類<br>質量部        | なし<br>0                                  | なし<br>0                                   | なし<br>0                                   |
| 固形分 質量%  |                  | 60                                       | 60  | 60  |
| 有効NCO基質量%  |                  | 4.6                                      | 4.8                                       | 5.0                                       |
| 構造   | A R1<br>R3<br>R4 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基               | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基                | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基                |
|  | x                | 3.4                                      | 2.5                                       | 2.0                                       |
|  | B R5             | <DEM>                                    | <DEM><br><DIPA>*23                        | <DEM><br><DIPA>*23                        |
|  | y                | 1.2                                      | 2.1                                       | 2.6                                       |
|  | C R6             | <M1000>                                  | <M1000>                                   | <M1000>                                   |
|  | z                | 0.5                                      | 0.5                                       | 0.5                                       |
|  | (x+y)/z比率        | 9.2                                      | 9.2                                       | 9.2                                       |
|  | x/y比率            | 2.8                                      | 1.2                                       | 0.8                                       |

[0198] [表3-6]

表3-6

|                            |           | 比較例9                       | 比較例10               | 比較例11           |
|----------------------------|-----------|----------------------------|---------------------|-----------------|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数   |           | 製造例1<br>3.4                | 製造例1<br>3.4         | 製造例1<br>3.4     |
| 質量部                        |           | 100                        | 100                 | 100             |
| 溶剤                         | 種類        | DMDG                       | DMDG                | DMDG            |
|                            | 質量部       | 137.6                      | 116.2               | 130.3           |
| 活性水素含有親水性<br>化合物           |           | MPG081                     | MPG081              | M400            |
|                            | 種類        |                            |                     |                 |
|                            | 質量部       | 71.9                       | 71.9                | 42.3            |
|                            | モル%       | 20                         | 20                  | 20              |
| マロン酸ジエステル(VII) 種類          |           | DIPM                       | 3,5-ジメチル<br>ピラゾール   | DEM             |
| ブロック剤構造                    | R1        | イソプロピル基                    | —                   | エチル基            |
|                            | R2        | イソプロピル基                    | —                   | エチル基            |
|                            | 質量部       | 84.6                       | 41.7                | 33.9            |
|                            | モル%(b)    | 85                         | 82                  | 40              |
| 28%ナトリウムメチラート<br>JP508T    |           | 質量部<br>1.06<br>質量部<br>1.03 | —<br>—              | 0.72<br>0.70    |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類            |           | なし                         | なし                  | DIPA            |
| アミン構造                      | R3        | —                          | —                   | イソプロピル基         |
|                            | R4        | —                          | —                   | イソプロピル基         |
|                            | 質量部       | —                          | —                   | 21.4            |
|                            | モル%       | 0                          | 0                   | 40              |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類 |           | なし                         | なし                  | なし              |
|                            | 質量部       | —                          | —                   | —               |
|                            | モル%       | 0                          | 0                   | 0               |
| (c1)+(c2)モル%(c)            |           | 0                          | 0                   | 40              |
| (c)/(b)                    |           | 0                          | 0                   | 1.0             |
| アミン反応率(%)                  |           | —                          | —                   | 100             |
| 1価アルコール                    | 種類        | イソブタノール                    | イソブタノール             | なし              |
|                            | 質量部       | 24.5                       | 24.5                | 0               |
| 固形分 質量%                    |           | 60                         | 60                  | 60              |
| 有効NCO基質量%                  |           | 4.2                        | 5.0                 | 5.4             |
| 構造                         | A R1      | —                          | —                   | —               |
|                            |           | R3                         | —                   | —               |
|                            |           | R4                         | —                   | —               |
|                            |           | x                          | 0                   | 0               |
|                            | B R5      | <DIPM>                     | <3,5-ジメチル<br>ピラゾール> | <DEM><br><DIPA> |
|                            |           | y                          | 2.7                 | 2.7             |
|                            | C R6      | <MPG081>                   | <MPG081>            | <M400>          |
|                            |           | z                          | 0.7                 | 0.7             |
|                            | (x+y)/z比率 | 3.9                        | 3.9                 | 3.9             |
|                            | x/y比率     | 0                          | 0                   | 0               |

[0199] 表3中における\*部の注解は、以下のとおりである。

- \* 1 (各化合物のモル数) / (ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数) のモル%
- \* 2 2-エチルヘキシルアシッドホスフェート (城北化学工業の商品名)
- \* 3 (消失したアミンのモル数) / (反応に添加したアミンのモル数) をGC分析から算出した値
- \* 4 表3記載の配合物としての有効NCO基の質量% (計算値)
- \* 5 <>内に記載する化合物の活性水素を除く残基
- \* 6 DMDG : ジエチレングリコールジメチルエーテル
- \* 7 ユニオックスM400 (数平均分子量400のモノメトキシポリエチレングリコール : 日本油脂株式会社の商品名 (表中では「M400」))
- \* 8 DEM : マロン酸ジエチル (R1 : エチル基、R2 : エチル基)
- \* 9 DIP A : ジイソプロピルアミン (R3 : イソプロピル基、R4 : イソプロピル基)
- \* 10 DMDP : ジプロピレングリコールジメチルエーテル
- \* 11 ユニオックスM550 (数平均分子量550のモノメトキシポリエチレングリコール : 日本油脂株式会社の商品名 (表中では「M550」))
- \* 12 DNBA : ジn-ブチルアミン (R3 : n-ブチル基、R4 : n-ブチル基)
- \* 13 鎖状アミン化合物であるDNBA及び窒素原子を含む環状アミン化合物である2,6-ジメチルピペリジン由来のR3及びR4の混合
- \* 14 ユニオックスM1000 (数平均分子量1000のモノメトキシポリエチレングリコール : 日本油脂株式会社の商品名 (表中では「M1000」))
- \* 15 DIPM : マロン酸ジイソプロピル (R1 : イソプロピル基、R2 : イソプロピル基)
- \* 16 ECHA : N-エチルシクロヘキシルアミン (R3 : エチル基、R4 : シクロヘキシル基)

- \* 17 N75BA (ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型ポリイソシアネートの75%酢酸ブチル溶液: バイエル社の商品名)
- \* 18 ME20-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートとポリオールとのウレタン、アロファネート型ポリイソシアネート: 旭化成ケミカルズ株式会社の商品名)
- \* 19 MPG-081 (数平均分子量680のモノメトキシポリエチレングリコール: 日本乳化剤株式会社の商品名)
- \* 20 DMM: マロン酸ジメチル (R1: メチル基、R2: メチル基)
- \* 21 VESTANAT T1890E (イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート型ポリイソシアネートの70%酢酸ブチル溶液: エボニックデグサ社の商品名 (表中では「T1890E」))
- \* 22 コロネートL (トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン体とのウレタン型ポリイソシアネートの75%酢酸エチル溶液: 日本ポリウレタン工業株式会社の商品名)
- \* 23 マロン酸ジエチルの活性水素を除く残基及びジイソプロピルアミンの活性水素を除く残基の混合
- \* 24 HPA: ヒドロキシピバリン酸
- \* 25 鎖状アミン化合物であるDIPA及び窒素原子を含む環状アミン化合物である2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン由来のR3及びR4の混合
- \* 26 プラクセル205BA (2, 2-ジメチロールブタン酸誘導体: ダイセル化学工業株式会社の商品名 (表中では「205BA」))
- \* 27 窒素原子を含む環状アミン化合物である2, 6-ジメチルピペリジン由来のR3、R4
- \* 28 MPG (250) (数平均分子量250のモノメトキシポリエチレングリコール)

[0200] (実施例47) (ブロックポリイソシアネート組成物の評価)

主剤にアクリルエマルジョン (樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g

、樹脂あたりの酸価  $13 \text{ mg KOH} / \text{樹脂 g}$ 、 $T_g 20^\circ\text{C}$ 、数平均分子量  $100,000$ 、樹脂分濃度  $42 \text{ 質量\%}$ 、ジメチルエタノールアミンで  $\text{pH } 8.5$  に調整済み)  $100 \text{ 質量部}$ と、実施例 32 で得られたブロックポリイソシアネート組成物  $8.45 \text{ 質量部}$  (主剤の水酸基モル当量  $G$  とブロックポリイソシアネート組成物の有効  $\text{NCO}$  基のモル当量  $H$  の比が  $H/G = 0.3$  となるように配合) と、水  $26.0 \text{ 質量部}$  とを配合した (塗料固形分  $35 \text{ 質量\%}$  になるように調整)。さらに、この塗液の  $\text{pH}$  が  $8.5$  となるようにジメチルエタノールアミンを添加しながら、最終調整を行った。作成した塗料溶液を室温で 2 時間放置して塗液の外観を観察した後、乾燥後膜厚  $40 \mu\text{m}$  になるようにアプリケーション塗装し、 $90^\circ\text{C}$  で 30 分間焼付けし、初期ゲル分率を測定した。結果を表 4 に示した。

[0201] この塗料溶液を作成した後、 $40^\circ\text{C}$  で 10 日間貯蔵し、貯蔵後、上記と同様の方法で塗装し、貯蔵後のゲル分率を測定した。貯蔵後のゲル分率保持率の結果を表 4 に示した。また、 $40^\circ\text{C}$  で 10 日間貯蔵後の塗料溶液の  $\text{pH}$  を測定した。さらに、実施例 32 で得られたブロックポリイソシアネート組成物  $28.0 \text{ g}$  (有効  $\text{NCO}$  基として  $30 \text{ mmol}$  に相当) と水  $172.0 \text{ g}$  (全体質量を  $200.0 \text{ g}$  になるように添加) を配合し、ブロックポリイソシアネート組成物の水溶液を得た。この水溶液の  $40^\circ\text{C}$ 、10 日間貯蔵中に発生したガス (炭酸ガス) の量を測定した。結果を表 4 に示した。

[0202] (実施例 48-61、参考例 1、比較例 12-14) (ブロックポリイソシアネート組成物の評価)

表 4 に示す成分及び割合を用いた以外は実施例 47 と同様に行った。得られたブロックポリイソシアネート組成物の評価結果を表 4 に示す。

[0203]

[表4-1]

表4-1

|                         | 実施例47         | 実施例48        | 実施例49        |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3*29<br>100 | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例32<br>8.4  | 実施例33<br>9.2 | 実施例34<br>8.2 |
| 水 質量部                   | 26.0          | 26.6         | 25.6         |
| 塗液の外観                   | ○             | ○            | ○            |
| 初期ゲル分率                  | ◎             | ○            | ○            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ◎             | ○            | ○            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ○             | ○            | ○            |
| ガス発生試験                  | ○             | ○            | ○            |

[0204] [表4-2]

表4-2

|                         | 実施例50         | 実施例51         | 実施例52        |
|-------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3<br>100    | 主剤3<br>100    | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例35<br>11.1 | 実施例36<br>14.5 | 実施例37<br>9.9 |
| 水 質量部                   | 27.9          | 30.4          | 27.1         |
| 塗液の外観                   | ○             | ○             | ○            |
| 初期ゲル分率                  | ◎             | ◎             | ○            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ◎             | ○             | ◎            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ○             | ○             | ○            |
| ガス発生試験                  | ○             | ○             | ○            |

[0205]

[表4-3]

表4-3

|                         | 実施例53         | 実施例54        | 実施例55        |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3<br>100    | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例38<br>10.8 | 実施例39<br>8.6 | 実施例40<br>8.4 |
| 水 質量部                   | 27.7          | 26.1         | 26.0         |
| 塗液の外観                   | ○             | ○            | ○            |
| 初期ゲル分率                  | ○             | ○            | ◎            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ○             | ◎            | ◎            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ○             | ○            | ○            |
| ガス発生試験                  | ○             | ○            | ○            |

[0206] [表4-4]

表4-4

|                         | 実施例56        | 実施例57        | 実施例58        |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例41<br>8.2 | 実施例42<br>9.7 | 実施例43<br>7.0 |
| 水 質量部                   | 25.9         | 26.9         | 25.0         |
| 塗液の外観                   | ○            | ○            | △            |
| 初期ゲル分率                  | ◎            | ○            | ○            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ◎            | ◎            | ○            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ○            | ○            | ○            |
| ガス発生試験                  | ○            | ○            | ○            |

[0207]

[表4-5]

表4-5

|                         | 実施例59        | 実施例60        | 実施例61        |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例44<br>8.2 | 実施例45<br>7.9 | 実施例46<br>7.6 |
| 水 質量部                   | 25.9         | 25.6         | 25.4         |
| 塗液の外観                   | ○            | ○            | ○            |
| 初期ゲル分率                  | ◎            | ○            | ○△           |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ◎            | ◎            | ◎            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ○            | ○            | ○            |
| ガス発生試験                  | ○            | ○            | ○            |

[0208] [表4-6]

表4-6

|                         | 参考例1               | 比較例12       | 比較例13        | 比較例14        |
|-------------------------|--------------------|-------------|--------------|--------------|
| 主剤 種類<br>質量部            | 主剤3<br>100         | 主剤3<br>100  | 主剤3<br>100   | 主剤3<br>100   |
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 表1の<br>実施例1<br>6.1 | 比較例9<br>9.0 | 比較例10<br>7.5 | 比較例11<br>7.0 |
| 水 質量部                   | 24.4               | 26.4        | 25.4         | 25.0         |
| 塗液の外観                   | ×                  | ○           | ○            | ○            |
| 初期ゲル分率                  | — *30              | ◎           | ××           | △            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | — *30              | ×           | ◎            | △            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | — *30              | ××          | ◎            | ×            |
| ガス発生試験                  | — *30              | ××          | ◎            | ×            |

[0209] 表4中における\*部の注解は、以下のとおりである。

\*29 アクリルエマルジョン（樹脂分濃度42質量%、樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g、Tg20℃、数平均分子量100,000）

\*30 参考例1は、塗液が分離するため、それらの物性の評価は実施しなかった。

[0210] （実施例62）（ブロックポリイソシアネート組成物の製造）

攪拌器、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、製造例1で得られたポリイソシアネート100質量部（この場合のポリイソシアネートのイソシアネート基モル数を100とする）、数平均分子量400のモノメトキシポリエチレングリコール（日本油脂株式会社の商品名「ユニオックスM400」）42.3質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の20モル%に相当）、ジエチレングリコールジメチルエーテル107.1質量部を仕込み、80°Cで6時間保持した。その後反応液温度を60°Cに冷却し、マロン酸ジエチル72.0質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の85モル%に相当）、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液0.88質量部を添加し、4時間保持した後、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.86質量部を添加した。その後、ジイソプロピルアミン45.5質量部（ポリイソシアネートにおけるイソシアネート基の85モル%に相当）を添加し、反応液温度を70°Cに昇温し、5時間保持した。この反応液をガスクロマトグラフで分析し、ジイソプロピルアミンの反応率が70%であることを確認した。その後、この反応液をナスフラスコに移し、エバポレーターを用いて、60°C、10hPaの減圧度で、30分間減圧留去を実施し、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、残存するジイソプロピルアミンの量が2.1質量部（ブロックイソシアネート基に対し5モル%に相当）、残存するエタノールが1.0質量部（ブロックイソシアネート基に対し5モル%に相当）であることを確認した。N-エチルモルホリン24.2質量部（ブロックイソシアネート基に対し50モル%に相当）とジエチレングリコールジメチルエーテルを加え、固形分濃度60質量%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物性を表5に示す。

[0211]（実施例63-73、比較例15、参考例2-3）（ブロックポリイソシアネート組成物の製造）

表5に示す成分及び割合を用いた以外は実施例62と同様に行った。得ら

れたブロックポリイソシアネート組成物の物性を表5に示す。

[0212] [表5-1]

表5-1

|   |                  | 実施例62                        | 実施例63                          | 実施例64                         |
|---|------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数(質量部)               |                  | 製造例1<br>3.4 (100)            | 製造例2<br>5.1 (100)              | 製造例3<br>4.1 (100)             |
| 溶剤  | 種類<br>質量部        | DMDG<br>107.1                | DEDG<br>120.5                  | DEDG<br>85.4                  |
| 活性水素含有親水性化合物<br>質量部 (モル%)                   |                  | M400<br>42.3 (20)            | M550<br>39.1 (15)              | M1000<br>22.5 (5)             |
| マロン酸ジエステル 種類<br>質量部 (モル%)(b)                |                  | DEM<br>72.0 (85)             | DEM<br>68.3 (90)               | DIPM<br>88.9 (105)            |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部<br>JP508T 質量部             |                  | 0.88<br>0.86                 | 0.86<br>0.84                   | 0.85<br>0.83                  |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>質量部 (モル%)                |                  | DIPA<br>45.5 (85)            | DNBA<br>24.5 (40)              | ECHA<br>51.5 (90)             |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類<br>質量部 (モル%)     |                  | なし<br>— (0)                  | 2,6-ジメチル<br>ピペリジン<br>42.9 (80) | なし<br>— (0)                   |
| (c1)+(c2)モル%(c)                             |                  | 85                           | 120                            | 90                            |
| (c)/(b)                                     |                  | 1.0                          | 1.3                            | 0.9                           |
| アミン反応率(%)                                   |                  | 70                           | 60                             | 70                            |
| 第3工程(除去精製) 実施の有無<br>フリーアミン残存量<br>BI基に対するモル% |                  | 実施<br>5                      | 実施<br>10                       | 未実施<br>25                     |
| アルコール残存量 *1<br>アルコールの種類<br>BI基に対するモル% *2    |                  | エタノール<br>5                   | エタノール<br>5                     | イソプロパノール<br>75                |
| 塩基性化合物 種類<br>PKa<br>質量部<br>BI基に対するモル%       |                  | NEMO *3<br>7.7<br>24.2<br>50 | TEA *4<br>7.8<br>11.9<br>20    | NMMO *6<br>7.4<br>43.5<br>100 |
| 固形分 質量%                                     |                  | 60                           | 60                             | 60                            |
| 有効NCO基質量%                                   |                  | 4.5                          | 4.1                            | 4.6                           |
| 構造  | A R1<br>R3<br>R4 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基   | エチル基<br>*5                     | イソプロピル基<br>エチル基<br>シクロヘキシル基   |
|   | x                | 1.9                          | 3.7                            | 2.2                           |
|   | B R5             | <DEM>                        | <DEM>                          | <DIPM>                        |
|   | y                | 0.8                          | 0.6                            | 1.7                           |
|   | C R6             | <M400>                       | <M550>                         | <M1000>                       |
|   | z                | 0.7                          | 0.8                            | 0.2                           |
|   | (x+y)/z比率        | 3.9                          | 5.4                            | 19.5                          |
|   | x/y比率            | 2.4                          | 6.2                            | 1.3                           |

[0213] [表5-2]

表5-2

|   |                 | 実施例65                         | 実施例66                      | 実施例67                      |
|---|-----------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数(質量部)               |                 | N75BA<br>3.4 (100)            | ME20-100<br>8.0 (100)      | T1890E<br>3.2 (100)        |
| 溶剤  | 種類<br>質量部       | DMP<br>69.4                   | DMDP<br>91.5               | DMDG<br>35.9               |
| 活性水素含有親水性化合物<br>質量部 (モル%)                   |                 | M400<br>55.0 (35)             | MPG081<br>27.5 (20)        | M550<br>31.2 (20)          |
| マロン酸ジエステル 種類<br>質量部 (モル%)(b)                |                 | DEM<br>44.1 (70)              | DMM<br>23.8 (85)           | DEM<br>40.8 (90)           |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部<br>JP508T 質量部             |                 | 0.72<br>0.70                  | 0.63<br>0.61               | 0.58<br>0.57               |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>質量部 (モル%)                |                 | DIPA<br>35.8 (90)             | DIPA<br>17.4 (85)          | DIPA<br>34.4 (120)         |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類<br>質量部 (モル%)     |                 | なし<br>— (0)                   | なし<br>— (0)                | なし<br>— (0)                |
| (c1)+(c2)モル% (c)                            |                 | 90                            | 85                         | 120                        |
| (c)/(b)                                     |                 | 1.3                           | 1.0                        | 1.3                        |
| アミン反応率(%)                                   |                 | 60                            | 70                         | 60                         |
| 第3工程(除去精製) 実施の有無<br>フリーアミン残存量<br>BI基に対するモル% |                 | 実施<br>5                       | 実施<br>5                    | 実施<br>10                   |
| アルコール残存量<br>アルコールの種類<br>BI基に対するモル%          |                 | エタノール<br>5                    | エタノール<br>5                 | エタノール<br>5                 |
| 塩基性化合物 種類<br>PKa<br>質量部<br>BI基に対するモル%       |                 | 2MIM *7<br>7.8<br>21.2<br>100 | IM *8<br>7.0<br>4.5<br>40  | MO *9<br>8.4<br>7.9<br>40  |
| 固形分 質量%                                     |                 | 60                            | 60                         | 60                         |
| 有効NCO基質量%                                   |                 | 3.4                           | 2.6                        | 3.8                        |
| 構造  | A R1<br>R3<br>R | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基    | メチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 |
|   | x               | 1.8                           | 4.8                        | 2.3                        |
|   | B R5            | <DEM>                         | <DMM>                      | <DEM>                      |
|   | y               | 0.4                           | 1.6                        | 0.3                        |
|   | C R6            | <M400>                        | <MPG081>                   | <M550>                     |
|   | z               | 1.2                           | 1.6                        | 0.6                        |
|   | (x+y)/z比率       | 1.8                           | 4.0                        | 4.3                        |
|   | x/y比率           | 4.5                           | 3.0                        | 7.7                        |

[0214]

[表5-3]

表5-3

|   |                 | 実施例68                      | 実施例69                      | 実施例70                                |
|---|-----------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数(質量部)               |                 | コロネートL<br>3.5 (100)        | 製造例2<br>5.1 (100)          | 製造例2<br>5.1 (100)                    |
| 溶剤  | 種類<br>質量部       | DEDG<br>55.0               | DEDG<br>89.8               | DEDG<br>94.7                         |
| 活性水素含有親水性化合物<br>質量部 (モル%)                   |                 | M550<br>43.2 (25)          | M1000<br>47.4 (10)         | HPA<br>11.2 (20)                     |
| マロン酸ジエステル 種類<br>質量部 (モル%) (b)               |                 | DEM<br>40.3 (80)           | DEM<br>60.7 (80)           | DEM<br>64.5 (85)                     |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部<br>JP508T 質量部             |                 | 0.66<br>0.64               | 0.87<br>0.85               | 0.72<br>0.71                         |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>質量部 (モル%)                |                 | DIPA<br>25.4 (80)          | DIPA<br>47.9 (100)         | DIPA<br>38.4 (80)                    |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類<br>質量部 (モル%)     |                 | なし<br>— (0)                | なし<br>— (0)                | 2,2,6,6-テトラ<br>メチルピペリジン<br>20.1 (30) |
| (c1) + (c2) モル% (c)                         |                 | 80                         | 100                        | 110                                  |
| (c) / (b)                                   |                 | 1.0                        | 1.3                        | 1.3                                  |
| アミン反応率(%)                                   |                 | 70                         | 70                         | 60                                   |
| 第3工程(除去精製) 実施の有無<br>フリーアミン残存量<br>BI基に対するモル% |                 | 実施<br>5                    | 実施<br>5                    | 実施<br>10                             |
| アルコール残存量<br>アルコールの種類<br>BI基に対するモル%          |                 | エタノール<br>5                 | エタノール<br>5                 | エタノール<br>5                           |
| 塩基性化合物 種類<br>PKa<br>質量部<br>BI基に対するモル%       |                 | NEMO<br>7.7<br>19.1<br>70  | NMMO<br>7.4<br>42.8<br>100 | NMMO<br>7.4<br>21.5<br>50            |
| 固形分 質量%                                     |                 | 60                         | 60                         | 60                                   |
| 有効NCO基質量%                                   |                 | 3.5                        | 4.4                        | 4.5                                  |
| 構造  | A R1<br>R3<br>R | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 | エチル基<br>*10                          |
|   | x               | 2.0                        | 3.6                        | 3.4                                  |
|   | B R5            | <DEM>                      | <DEM><br><DIPA>            | <DEM>                                |
|   | y               | 0.6                        | 1.0                        | 0.7                                  |
|   | C R6            | <M550>                     | <M1000>                    | <HPA>                                |
|   | z               | 0.9                        | 0.5                        | 1.0                                  |
|   | (x+y) / z比率     | 2.9                        | 9.2                        | 4.1                                  |
|   | x / y比率         | 3.3                        | 3.6                        | 4.9                                  |

[0215] [表5-4]

表5-4

|   | 実施例71                          | 実施例72                     | 実施例73                      |                            |
|---|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ポリイソシアネート                                   | 製造例2                           | 製造例2/T1890E<br>=50/50     | 製造例2                       |                            |
| イソシアネート基平均数(質量部)                            | 5.1 (100)                      | 3.9 (100)                 | 5.1 (100)                  |                            |
| 溶剤 種類<br>質量部                                | DEDG<br>101.8                  | DEDG<br>57.7              | DEDG<br>111.2              |                            |
| 活性水素含有親水性化合物<br>質量部 (モル%)                   | 205BA<br>11.9 (10)             | MPG081<br>51.5 (20)       | M1000<br>47.4 (10)         |                            |
| マロン酸ジエステル 種類<br>質量部 (モル%)(b)                | DEM<br>72.1 (95)               | DEM<br>60.6 (100)         | DEM<br>60.7 (80)           |                            |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部<br>JP508T 質量部             | 0.76<br>0.74                   | 0.78<br>0.77              | 0.87<br>0.85               |                            |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>質量部 (モル%)                | なし<br>— (0)                    | DIPA<br>38.3 (100)        | DIPA<br>47.9 (100)         |                            |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類<br>質量部 (モル%)     | 2,6-ジメチル<br>ピペリジン<br>51.0 (95) | 2-メチルピペリジン<br>18.8 (50)   | なし<br>— (0)                |                            |
| (c1)+(c2)モル%(c)                             | 95                             | 150                       | 100                        |                            |
| (c)/(b)                                     | 1.0                            | 1.5                       | 1.3                        |                            |
| アミン反応率(%)                                   | 70                             | 50                        | 70                         |                            |
| 第3工程(除去精製) 実施の有無<br>フリーアミン残存量<br>BI基に対するモル% | 実施<br>10                       | 実施<br>10                  | 未実施<br>30                  |                            |
| アルコール残存量<br>アルコールの種類<br>BI基に対するモル%          | エタノール<br>5                     | エタノール<br>5                | エタノール<br>60                |                            |
| 塩基性化合物 種類<br>PKa<br>質量部<br>BI基に対するモル%       | NEMO<br>7.7<br>13.0<br>30      | NMMO<br>7.4<br>21.6<br>50 | NMMO<br>7.4<br>21.4<br>50  |                            |
| 固形分 質量%                                     | 60                             | 60                        | 60                         |                            |
| 有効NCO基質量%                                   | 5.1                            | 3.9                       | 4.4                        |                            |
| 構造  | A R1<br>R3<br>R                | エチル基<br>*5                | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基 |
|   | x                              | 3.3                       | 2.9                        | 3.1                        |
|   | B R5                           | <DEM>                     | <DEM>                      | <DEM><br><DIPA>            |
|   | y                              | 0.8                       | 0.2                        | 1.5                        |
|   | C R6                           | <205BA>                   | <MPG081>                   | <M1000>                    |
|   | z                              | 1.0                       | 0.8                        | 0.5                        |
|   | (x+y)/z比率                      | 4.1                       | 3.9                        | 9.2                        |
|   | x/y比率                          | 4.1                       | 14.5                       | 2.1                        |

[0216] [表5-5]

表5-5

|   | 参考例2                           | 参考例3                           | 比較例15                       |                 |
|---|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| ポリイソシアネート<br>イソシアネート基平均数(質量部)               | 製造例2<br>5.1 (100)              | 製造例3<br>4.1 (100)              | 製造例1<br>3.4 (100)           |                 |
| 溶剤 種類<br>質量部                                | DEDG<br>76.1                   | DEDG<br>41.9                   | DMDG<br>130.3               |                 |
| 活性水素含有親水性化合物<br>質量部 (モル%)                   | M1000<br>47.4 (10)             | M1000<br>22.5 (5)              | M400<br>42.3 (20)           |                 |
| マロン酸ジエステル 種類<br>質量部 (モル%)(b)                | DEM<br>60.7 (80)               | DIPM<br>88.9 (105)             | DEM<br>33.9 (40)            |                 |
| 28%ナトリウムメチラート 質量部<br>JP508T 質量部             | 0.87<br>0.85                   | 0.85<br>0.83                   | 0.72<br>0.70                |                 |
| 鎖状アミン化合物(c1) 種類<br>質量部 (モル%)                | DIPA<br>47.9 (100)             | ECHA<br>51.5 (90)              | DIPA<br>21.4 (40)           |                 |
| 窒素原子を含む環状アミン<br>化合物(c2) 種類<br>質量部 (モル%)     | なし<br>— (0)                    | なし<br>— (0)                    | なし<br>— (0)                 |                 |
| (c1)+(c2)モル% (c)                            | 100                            | 90                             | 40                          |                 |
| (c)/(b)                                     | 1.3                            | 0.9                            | 1.0                         |                 |
| アミン反応率(%)                                   | 70                             | 70                             | 100                         |                 |
| 第3工程(除去精製) 実施の有無<br>フリーアミン残存量<br>BI基に対するモル% | 実施<br>5                        | 実施<br>10                       | 実施<br>0                     |                 |
| アルコール残存量<br>アルコールの種類<br>BI基に対するモル%          | エタノール<br>5                     | イソプロパノール<br>10                 | なし<br>0                     |                 |
| 塩基性化合物 種類<br>PKa<br>質量部<br>BI基に対するモル%       | DMEA *11<br>9.4<br>56.5<br>150 | ピリジン *12<br>5.1<br>34.1<br>100 | なし<br>—<br>—<br>0           |                 |
| 固形分 質量%                                     | 60                             | 60                             | 60                          |                 |
| 有効NCO基質量%                                   | 4.4                            | 4.6                            | 5.4                         |                 |
| 構造  | A R1<br>R3<br>R                | エチル基<br>イソプロピル基<br>イソプロピル基     | イソプロピル基<br>エチル基<br>シクロヘキシル基 | —<br>—<br>—     |
|   | x                              | 3.1                            | 2.2                         | 0               |
|   | B R5                           | <DEM><br><DIPA>                | <DIPM>                      | <DEM><br><DIPA> |
|   | y                              | 1.5                            | 1.7                         | 2.7             |
|   | C R6                           | <M1000>                        | <M1000>                     | <M400>          |
|   | z                              | 0.5                            | 0.2                         | 0.7             |
|   | (x+y)/z比率                      | 9.2                            | 19.5                        | 3.9             |
|   | x/y比率                          | 2.1                            | 1.3                         | 0               |

表5中における\*部の注解は、以下のとおりである。表5中において、表1及び表3と同一の略語については、同一の意味である。

\*1 第1工程で生成したポリイソシアネートとマロン酸ジエステルの反応生成物のエステル基と有機アミン化合物の反応により解離したアルコール化合物の残存量

\*2 ブロックイソシアネート基に対するモル%

\*3 NEMO：N-エチルモルホリン Pka：7.7

\*4 TEA：トリエタノールアミン Pka：7.8

\*5 鎖状アミン化合物であるDNBAと窒素原子を含む環状アミン化合物である2,6-ジメチルピペリジン由来のR3、R4の混合

\*6 NMMO：N-メチルモルホリン Pka：7.4

\*7 2MIM：2-メチルイミダゾール Pka：7.8

\*8 IM：イミダゾール Pka：7.0

\*9 MO：モルホリン Pka：8.4

\*10 鎖状アミン化合物であるDIPAと窒素原子を含む環状アミン化合物である2,2,6,6-テトラメチルピペリジン由来のR3、R4の混合

\*11 DMEA：ジメチルエタノールアミン Pka：9.4

\*12 ピリジン Pka：5.4

[0217] (実施例74) (ブロックポリイソシアネート組成物の評価)

主剤にアクリルエマルジョン(樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g、樹脂あたりの酸価13mg KOH/g、Tg 20°C、数平均分子量100,000、樹脂分濃度42質量%、ジメチルエタノールアミンでpH 8.5に調整済み)100質量部と、実施例62で得られたブロックポリイソシアネート組成物14.0質量部(ブロックポリイソシアネート組成物の有効NCO基のモル当量Aと主剤の水酸基モル当量Bとの比がA/B=0.5となるように配合)と、水30.0質量部とを配合した(塗料固形分35質量%になるように調整)。さらに、塗液のpHが8.5となるようにジメチルエタノールアミンを添加しながら、最終調整を行った。作成した塗料溶液を窒

温で2時間放置して塗液の外観を観察した後、乾燥後膜厚40 $\mu$ mになるようにアプリケーション塗装し、90 $^{\circ}$ Cで30分間焼付けし、初期ゲル分率を測定した。結果を表6に示した。この塗料の配合後、40 $^{\circ}$ Cで10日間貯蔵した後、上記と同様の方法で塗装し、貯蔵後のゲル分率を測定した。貯蔵後のゲル分率保持率の結果を表6に示した。さらに、40 $^{\circ}$ Cで10日間貯蔵後の塗液のpHを測定し、結果を表6に示した。

[0218] また、実施例62で得られたブロックポリイソシアネート組成物28.0g（有効NCO基として30mmolに相当）と水172.0g（全体質量を200.0gになるように添加）とを配合し、ブロックポリイソシアネート組成物の水溶液を得た。この水溶液の40 $^{\circ}$ C、10日間貯蔵中に発生したガス（炭酸ガス）の量を測定した。結果を表6に示した。

[0219] （参考例5）（ブロックポリイソシアネート組成物の評価）

主剤にアクリルエマルジョン（樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g、樹脂あたりの酸価13mg KOH/g、Tg20 $^{\circ}$ C、数平均分子量100,000、樹脂分濃度42質量%、ジメチルエタノールアミンでpH8.5に調整済み）100質量部と、参考例2で得られたブロックポリイソシアネート組成物8.6質量部（ブロックポリイソシアネート組成物の有効NCO基のモル当量Aと主剤の水酸基モル当量Bとの比がA/B=0.3となるように配合）と、水26.1質量部とを配合した（塗料固形分35質量%になるように調整）。この時点で塗液のpHを測定したところ、すでに9.6となっており、塗液のpHを8.5に調整することができなかった。作成した塗料溶液を室温で2時間放置して塗液の外観を観察した後、乾燥後膜厚40 $\mu$ mになるようにアプリケーション塗装し、90 $^{\circ}$ Cで30分間焼付けし、初期ゲル分率を測定した。結果を表6に示した。この塗料の配合後、40 $^{\circ}$ Cで10日間貯蔵した後、上記と同様の方法で塗装し、貯蔵後のゲル分率を測定した。貯蔵後のゲル分率保持率の結果を表6に示した。さらに、40 $^{\circ}$ Cで10日間貯蔵後の塗液のpHを測定し、結果を表6に示した。この場合のpH変化は、実施例74と同様に、初期値からの変化量として測定したが、初期値

が異なる（8.5超である）ため、（ ）書きで示した。

[0220] また、参考例2で得られたブロックポリイソシアネート組成物28.6g（有効NCO基として30mmolに相当）と水171.4g（全体質量を200.0gになるように添加）とを配合し、ブロックポリイソシアネート組成物の水溶液を得た。この水溶液の40℃、10日間貯蔵中に発生したガス（炭酸ガス）の量を測定した。結果を表6に示した。

[0221]（実施例75-85、参考例4、6、比較例16）（ブロックポリイソシアネート組成物の評価）

表6に示す成分及び割合を用いた以外は実施例74と同様に行った。得られたブロックポリイソシアネート組成物の評価結果を表6に示す。

[0222] [表6-1]

表6-1

|                  | 実施例74  | 実施例75 | 実施例76 | 実施例77 |
|------------------|--------|-------|-------|-------|
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 実施例62  | 実施例63 | 実施例64 | 実施例65 |
| 質量部              | 14.0   | 9.2   | 13.7  | 11.1  |
| ポリオール            | 主剤4*13 | 主剤4   | 主剤4   | 主剤4   |
| 質量部              | 100    | 100   | 100   | 100   |
| NCO/OH比          | 0.5    | 0.3   | 0.5   | 0.3   |
| 水                | 30.0   | 26.6  | 29.8  | 27.9  |
| 質量部              |        |       |       |       |
| 塗料固形分 wt%        | 35.0   | 35.0  | 35.0  | 35.0  |
| 塗液配合時のpH設定       | ○      | ○     | ○     | ○     |
| 初期ゲル分率           | ◎      | ○     | ○     | ◎     |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎      | ○     | ○     | ◎     |
| 貯蔵前後の塗液pH変化      | ◎◎     | ◎     | ◎     | ◎◎    |
| ガス発生試験           | ◎◎     | ◎     | ◎     | ◎◎    |

[0223]

[表6-2]

表6-2

|                         | 実施例78         | 実施例79        | 実施例80         | 実施例81         |
|-------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例66<br>14.5 | 実施例67<br>9.9 | 実施例68<br>10.8 | 実施例69<br>81.7 |
| ポリオール<br>質量部            | 主剤4<br>100    | 主剤4<br>100   | 主剤4<br>100    | 主剤5*14<br>100 |
| NCO/OH比                 | 0.3           | 0.3          | 0.3           | 1.0           |
| 水<br>質量部                | 30.3          | 27.1         | 27.7          | 207.7         |
| 塗料固形分 wt%               | 35.0          | 35.0         | 35.0          | 28.0          |
| 塗液配合時のpH設定              | ○             | ○            | ○             | ○             |
| 初期ゲル分率                  | ◎             | ○            | ○             | ○             |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ○             | ◎            | ○             | ◎             |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ◎             | ◎            | ◎◎            | ◎◎            |
| ガス発生試験                  | ◎             | ◎            | ◎◎            | ◎◎            |

[0224] [表6-3]

表6-3

|                         | 実施例82        | 実施例83         | 実施例84        | 実施例85        |
|-------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| ブロックポリイソシアネート組成物<br>質量部 | 実施例70<br>8.4 | 実施例71<br>12.3 | 実施例72<br>9.7 | 実施例73<br>8.6 |
| ポリオール<br>質量部            | 主剤4<br>100   | 主剤4<br>100    | 主剤4<br>100   | 主剤4<br>100   |
| NCO/OH比                 | 0.3          | 0.5           | 0.3          | 0.3          |
| 水<br>質量部                | 26.0         | 28.8          | 26.9         | 26.1         |
| 塗料固形分 wt%               | 35.0         | 35.0          | 35.0         | 35.0         |
| 塗液配合時のpH設定              | ○            | ○             | ○            | ○            |
| 初期ゲル分率                  | ◎            | ◎             | ○            | ○            |
| 貯蔵後ゲル分率保持率              | ◎            | ◎             | ◎            | ◎            |
| 貯蔵前後の塗液pH変化             | ◎◎           | ◎◎            | ◎◎           | ◎            |
| ガス発生試験                  | ◎◎           | ◎◎            | ◎◎           | ◎            |

[0225]

[表6-4]

表6-4

|                  | 参考例4         | 参考例5   | 参考例6 | 比較例16 |      |
|------------------|--------------|--------|------|-------|------|
| ブロックポリイソシアネート組成物 | 表3の<br>実施例32 | 参考例2   | 参考例3 | 比較例15 |      |
| 質量部              | 8.4          | 8.6    | 8.2  | 7.0   |      |
| ポリオール            | 主剤4          | 主剤4    | 主剤4  | 主剤4   |      |
| 質量部              | 100          | 100    | 100  | 100   |      |
| NCO/OH比          | 0.3          | 0.3    | 0.3  | 0.3   |      |
| 水                | 質量部          | 26.0   | 26.1 | 25.9  | 25.0 |
| 塗料固形分 wt%        | 35.0         | 35.0   | 35.0 | 35.0  |      |
| 塗液配合時のpH設定       | ○            | ×      | ○    | ○     |      |
| 初期ゲル分率           | ◎            | ◎      | ○    | △     |      |
| 貯蔵後ゲル分率保持率       | ◎            | ◎      | ◎    | △     |      |
| 貯蔵前後の塗液pH変化      | ○            | (○)*15 | ○    | ×     |      |
| ガス発生試験           | ○            | ◎      | ○    | ×     |      |

[0226] 表6中における\*部の注解は、以下のとおりである。

\*13 アクリルエマルジョン

(樹脂分濃度42質量%、媒体：水、樹脂あたりの水酸基価40mg KOH/g、樹脂あたりの酸価13mg KOH/g、Tg 20°C、数平均分子量100,000)

\*14 アクリルポリオール

(樹脂分濃度60質量%、溶剤：DMDG、樹脂あたりの水酸基価80mg KOH/g、樹脂あたりの酸価47mg KOH/g、Tg 30°C、数平均分子量7,400)

\*15 塗液配合時のpHが8.5よりも高くなり、ジメチルエタノールアミンを用いてpHを8.5に調整できなかつたため、pH変化測定の初期値を当該pH(8.5超)とし、結果を( )書きで示した。

[0227] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、上記実施例、比較例及び参考例の結果から、100°C以下の焼付け温度で架橋可能であり、かつ、湿気安定性に優れ、また、水系塗料組成物として使用した場合には、貯蔵安定

性（pH変化、ガス発生、貯蔵後硬化性等）に優れていることが分った。

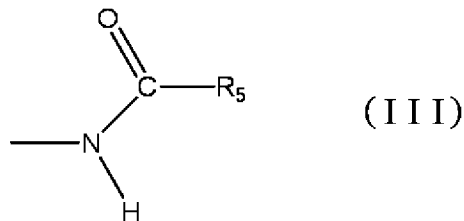
### **産業上の利用可能性**

[0228] 本発明のブロックポリイソシアネート組成物は、低温硬化性、湿気安定性、及び貯蔵後硬化性に優れた塗料組成物として、好適に用いることができる。



窒素原子と一緒に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含んでもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

[化3]

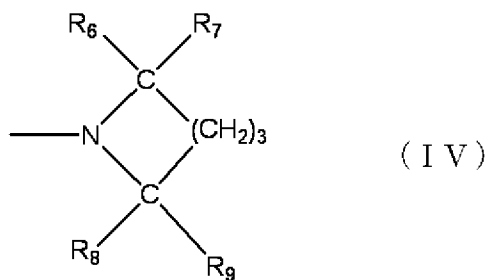


(式中、 $R_5$ は、活性水素含有化合物の活性水素を除く残基である。)

[請求項2] 式 ( I I ) の  $R_3$ 、 $R_4$  がともに炭素数 3 ~ 6 個の分岐アルキル基である、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 ( I I ) の  $(R_3)$   $(R_4)$  N- が式 ( I V ) で示される連結構造である、請求項 1 に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[化4]



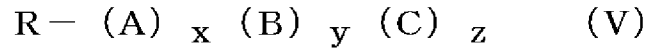
(式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ は、各々独立して水素あるいはメチル基を示し、かつ、そのうち少なくとも1つはメチル基である。)

[請求項4] 式 ( I ) 中の  $x$ 、 $y$  が  $x/y \geq 1$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 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] 式 ( I ) のブロックポリイソシアネートの少なくとも一部が、式 ( V ) により示される少なくとも1種のブロックポリイソシアネートで

ある、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[化5]



(式中、Rは、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートから選ばれる 1 種又は 2 種以上から形成されたポリイソシアネートのイソシアネート基を除く残基であり、

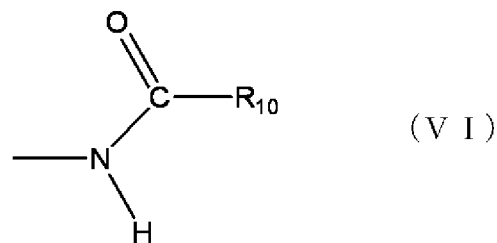
Aは、上記式 (I I) に示される 1 種又は 2 種以上のケト体あるいはそのエノール異性体群であり、

Bは、上記式 (I I I) に示される 1 種又は 2 種以上の構造単位であり、

Cは、式 (V I) に示される 1 種又は 2 種以上の構造単位であり、

$x + y + z = 2$ 、 $0 \sim 20$  であり、かつ、 $x$ 、 $z$  はいずれも 0 ではない。)

[化6]



(式中、 $R_{10}$ は、活性水素含有親水性化合物の活性水素を除く残基である。)

[請求項6]

式 (V) 中の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  が、 $49 \geq (x + y) / z \geq 1$  であり、かつ  $x / y \geq 1$  である、請求項 5 に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[請求項7] 酸解離定数 (PKa) が7.0～8.5である塩基性化合物 (e) を、上記ブロックポリイソシアネート組成物のブロックイソシアネート基に対して10モル%以上含有し、ここで、ブロックイソシアネート基のモル数は、式 (I) については、前駆体であるポリイソシアネート由来のイソシアネート基を基準としたモル数を示し、式 (V) については、前駆体であるポリイソシアネートのうちA及びBの部分構造の源となるイソシアネート基を基準としたモル数を示す、請求項1～6のいずれか1項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

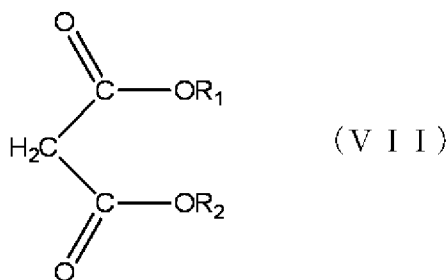
[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のブロックポリイソシアネート組成物、及びポリオールを含む塗料組成物。

[請求項9] 水性塗料組成物である、請求項8に記載の塗料組成物。

[請求項10] 請求項8または9に記載の塗料組成物からなる塗膜。

[請求項11] 脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種又は2種以上を骨格として有するポリイソシアネート (a) に、式 (VII) で示されるマロン酸ジエステル (b) を、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基に対し75～150モル%添加し、ポリイソシアネート (a) のイソシアネート基とマロン酸ジエステル (b) とを反応させる第1工程、並びに、第1工程で得られた生成物と式 (VIII) で示される有機アミン化合物 (c) の1種又は2種以上とを反応させる第2工程を含む、ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法。

[化7]



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に炭素数1～8個のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を示し、 $R_1$ と $R_2$ は同一でも、異なってもよい。)

[化8]



(式中、 $R_3$ 及び $R_4$ は、同一でも異なってもよく、エーテル結合、エステル結合、水酸基、カルボニル基、及びチオール基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してもよい炭素数1～30個の炭化水素基であって、 $R_3$ 及び $R_4$ は、互いに結合して5員または6員環のシクロアルキル基を形成するか、または、 $R_3$ と $R_4$ に挟まれた窒素原子と共に、架橋員として付加的に窒素または酸素原子を含有してもよい3員、4員、5員または6員環を形成することができる。)

[請求項12] 第1工程が、ポリイソシアネート(a)と、マロン酸ジエステル(b)および活性水素含有親水性化合物(d)を、マロン酸ジエステル(b)と活性水素含有親水性化合物(d)の合計量としてポリイソシアネートのイソシアネート基に対し77～150モル%添加し、ポリイソシアネート(a)と、マロン酸ジエステル(b)および活性水素含有親水性化合物(d)を反応させる工程である、請求項11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13] 第1工程が、ポリイソシアネート(a)と活性水素含有親水性化合物(d)の反応後に、マロン酸ジエステル(b)を反応させる工程である、請求項12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14] 第2工程において、有機アミン化合物(c)の1種又は2種以上を

ポリイソシアネート（a）のイソシアネート基に対し50～500モル%添加し、第1工程で得られた生成物と反応させる、請求項11～13のいずれか1項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15] 第1工程、第2工程の後に、第3工程として有機アミン化合物（c）の除去精製を行う、請求項11～14のいずれか1項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16] 第3工程で、有機アミン化合物（c）、および第1工程の生成物のエステル基と有機アミン化合物の反応により解離したアルコール化合物の除去精製を行う、請求項15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17] 第1工程、第2工程及び第3工程の後に、酸解離定数（ $PK_a$ ）が7.0～8.5である塩基性化合物（e）を添加する、請求項15又は16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。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/052484

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08G18/80* (2006.01) i, *C09D175/04* (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*C08G18/80*, *C09D175/04*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 2009-155409 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.),<br>16 July 2009 (16.07.2009),<br>claims 1 to 9; paragraphs [0001] to [0011]<br>(Family: none)   | 1-17                  |
| A         | JP 2004-528415 A (Bayer AG.),<br>16 September 2004 (16.09.2004),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0006]<br>& US 2003/0055158 A1 & EP 1366101 A<br>& WO 2002/068494 A1 & DE 10109228 A<br>& CA 2439077 A & PL 363290 A<br>& CN 1494562 A & ZA 200306565 A | 1-17                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|  |   |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>14 March, 2011 (14.03.11) | Date of mailing of the international search report<br>22 March, 2011 (22.03.11) |
|--|---|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
|--|--------------------|

|               |               |
|---------------|---------------|
| Facsimile No. | Telephone No. |
|---------------|---------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052484

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 9-125001 A (Bayer AG.),<br>13 May 1997 (13.05.1997),<br>claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0003]<br>& US 5705593 A & EP 778303 A1<br>& DE 19534624 A & BR 9603788 A<br>& CA 2185521 A & CZ 9602729 A<br>& PL 316112 A & PT 778303 E<br>& ES 2179138 T & MX 9603922 A<br>& CA 2185521 A1 | 1-17                  |
| A         | JP 8-225630 A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>03 September 1996 (03.09.1996),<br>claims 1 to 5; paragraphs [0001] to [0006]<br>(Family: none)   | 1-17                  |
| A         | JP 2002-521541 A (Rhodia Chimie),<br>16 July 2002 (16.07.2002),<br>claims 1 to 19; paragraphs [0001] to [0029]<br>& US 6965007 B1 & EP 1100840 A<br>& WO 2000/006627 A1 & FR 2781804 A<br>& AU 4915599 A & BR 9912547 A<br>& CA 2338161 A & AU 756926 B<br>& CN 1317026 A                    | 1-17                  |
| A         | JP 9-249731 A (Huels AG.),<br>22 September 1997 (22.09.1997),<br>claims 1 to 9; paragraphs [0001] to [0005],<br>[0023]<br>& EP 787754 A2 & DE 19603389 A<br>& CA 2186089 A   | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/80(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/80, C09D175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2011年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2011年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2011年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A               | JP 2009-155409 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.07.16, 【請求項1】 - 【請求項9】, 【0001】 - 【0011】 (ファミリーなし)  | 1-17           |
| A               | JP 2004-528415 A (バイエル アクチェンゲゼルシャフト)<br>2004.09.16, 【請求項1】 - 【請求項4】, 【0001】 - 【0006】 & US<br>2003/0055158 A1 & EP 1366101 A & WO 2002/068494 A1 & DE 10109228<br>A & CA 2439077 A & PL 363290 A & CN 1494562 A & ZA 200306565 A | 1-17           |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.03.2011

国際調査報告の発送日

22.03.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 幹

4 J

2928

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 9-125001 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1997. 05. 13,<br>【請求項 1】 - 【請求項 3】, 【0001】 - 【0003】 & US 5705593 A & EP<br>778303 A1 & DE 19534624 A & BR 9603788 A & CA 2185521 A & CZ 9602729<br>A & PL 316112 A & PT 778303 E & ES 2179138 T & MX 9603922 A &<br>CA 2185521 A1 | 1-17           |
| A                     | JP 8-225630 A (旭化成工業株式会社) 1996. 09. 03, 【請求項 1】 -<br>【請求項 5】, 【0001】 - 【0006】 (ファミリーなし)   | 1-17           |
| A                     | JP 2002-521541 A (ロディア・シミ) 2002. 07. 16, 【請求項 1】 - 【請<br>求項 19】, 【0001】 - 【0029】 & US 6965007 B1 & EP 1100840 A & WO<br>2000/006627 A1 & FR 2781804 A & AU 4915599 A & BR 9912547 A &<br>CA 2338161 A & AU 756926 B & CN 1317026 A                                  | 1-17           |
| A                     | JP 9-249731 A (ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト)<br>1997. 09. 22, 【請求項 1】 - 【請求項 9】, 【0001】 - 【0005】, 【0023】<br>& EP 787754 A2 & DE 19603389 A & CA 2186089 A   | 1-17           |