

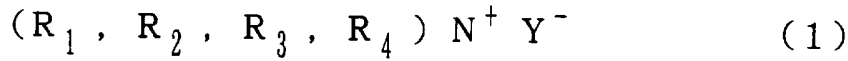


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 18/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/12748 (43) 国際公開日 1996年5月2日(02.05.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02173 (22) 国際出願日 1995年10月20日(20.10.95) (30) 優先権データ 特願平6/282549 1994年10月21日(21.10.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 松永俊滋(MATSUNAGA, Shunji)[JP/JP] 伊藤哲雄(ITO, Tetsuo)[JP/JP] 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 中尾 充(NAKAO, Mitsuru) 〒550 大阪府大阪市西区京町堀1丁目12番14号 天真ビル2階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : CURABLE COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A curable composition suitable for chipping-resistant automotive coating and comprising a blocked polyisocyanate compound (A), a compound (B) having at least two active-hydrogen groups in its molecule, and a catalyst (C) represented by the general formula (1): $(R_1, R_2, R_3, R_4)N^+Y^-$ wherein R_1, R_2, R_3 and R_4 represent C_1-C_{18} non-isocyanate-reactive hydrocarbon groups which may be the same or different from each other, or they may form a heterocycle via oxygen or nitrogen; and Y represents hydroxide, alkoxide, aryloxy, carbonate, or carboxylate, sulfonate, phosphate or borate each of which may have a hydrocarbon group.</p>		

(57) 要約

成分(A) ブロック化ポリイソシアネート化合物、成分(B) 分子中に少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物、および成分(C) 次の一般式(1)で示される触媒からなる硬化性組成物。



ただし、 R_1, R_2, R_3 および R_4 は、炭素数1~18のイソシアネート非反応性炭化水素基であって、互いに同じ化合物でも異なってもよい。また、酸素原子、または窒素原子を介してヘテロ環を形成していてもよい。Yは、ハイドロオキシド基；アルコキシド基；アリアルオキシ基；カーボネート基；または、炭化水素基を有していてもよい、カルボキシレート基、スルフォネート基、フォスフェート基またはボレート基である。自動車用耐チップング塗料に好適である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スウエーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー		マラヴィア共和国	TD	チャード
CA	カナダ	IE	アイアランド	ML	マリ	TG	トゴ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	KE	ケニア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	US	米国
		LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
				PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

5 本発明は、ブロック化ポリイソシアネート化合物を主成分とする硬化性組成物に関する。特に自動車などの車両用耐チップング塗料に適した樹脂組成物（硬化性組成物）に関するものである。

背景技術

10 ウレタン塗料、なかでも耐チップング塗料に使用されることが多いブロック化ポリイソシアネート化合物を主成分とする硬化性組成物では、ブロック化ポリイソシアネート化合物の解離温度を下げ、低温硬化性を付与するために、従来から、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉛、オクチル酸錫などの有機重金属化合物や、トリエチレンジアミン、トリエチルアミンなどの第3級アミン化合物などの触媒を利用することが知られていた。

15 しかし、前記硬化性組成物に第3級アミン系触媒を用いれば、ブロック化ポリイソシアネート化合物の解離温度を十分に下げることが難しく、有機重金属系触媒を用いれば、解離温度を下げ、低温硬化性を付与することはできるが、硬化塗膜を黄変させたり、重金属公害などの問題があった。これらの問題点を改善するために、特開平6-192364は、
20 ブロックイソシアネート化合物の解離温度を低下させる触媒として、水酸基含有第4級アンモニウム塩化合物を用いることを開示した。しかし、水酸基含有第4級アンモニウム塩化合物は、解離温度を低下させるはするが、硬化性の点については不十分であった。

ができる。有機重金属系触媒を用いたものと比較しても、硬化塗膜の耐黄変性及び塗料にした時の貯蔵安定性の点で優れ、水質汚濁などの環境汚染の心配もなく、安全性が高い。

上記効果を奏することから、本発明の硬化性組成物は、とくに自動車などの車両用耐チップング塗料に好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

最初に、本発明の硬化性組成物を構成する (A)、(B) および (C) の各成分について説明する。

まず、ブロック化ポリイソシアネート化合物 (A) を構成する有機ポリイソシアネートとしては、モノメリックポリイソシアネート、ポリメリックポリイソシアネート、末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマー、およびこれらの混合物が挙げられる。

これら有機ポリイソシアネートのうち、モノメリックポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水添MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、シクロヘキサレンジイソシアネート (CHDI)、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート；トリレンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ナフチレンジイソシアネート (NDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) などの芳香族ポリイソシアネート；およびこれらの混合物が挙げられる。

ポリメリックポリイソシアネートとしては、前記モノメリックポリイソシアネートの三量体；ビュウレット基、ウレトジオン基および/また

はカーボジイミド基を有する変性されたポリイソシアネート；およびこれらの混合物が挙げられる。

また、末端にNCO基を有するウレタンプレポリマーとしては、過剰量のモノメリックまたはポリメリックポリイソシアネートと、
5 テルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール、またはこれらの混合物との反応物が挙げられる。

プレポリマーは、NCO/OHの当量比が通常1.2～3.0、好ましくは1.5～2.2で反応させたものが使用される。プレポリマーの
10 数平均分子量は、通常、500～10000、好ましくは700～8000のものが用いられる。一般的に、数平均分子量が500未満では塗膜が硬くてもろくなるため耐チップング性が低下し、10000を越えると基材に対する良好な密着性を得難くなる。プレポリマー中のNCO基の含有量は通常1～20重量%、好ましくは2～15重量%である。

15 ブロック化ポリイソシアネート化合物(A)を構成するブロック化剤としては、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム(MEKオキシム)やメチルイソブチルケトオキシム(MIBKオキシム)などのケトオキシムなどのオキシム化合物；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタムなどのラクタム化合物；フェノール、m-クレゾール、キシレノールなどのフェノール化合物；マロン酸ジエステル
20 (マロン酸ジエチルなど)、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル(アセト酢酸エチルなど)などの活性メチレン化合物；メタノール、エタノール、n-ブタノールなどのアルコール化合物；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカービトールなどの水酸基含有エーテル化合物；
25 乳酸エチル、乳酸アミルなどの水酸基含有エステル化合物；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン化合物；アセ

トアニリド、アクリルアמיד、ダイマー酸アミドなどの酸アミド化合物；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；コハク酸イミド、フタル酸イミドなどの酸イミド化合物；およびこれらの2種以上の混合物があげられる。

5 これらのうち好ましいものは、オキシム化合物、ラクタム化合物およびフェノール化合物であり、特に好ましいものは、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタムおよびキシレノールである。

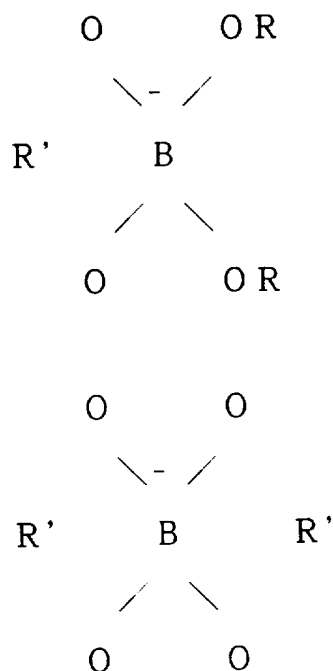
成分(A)は、公知の方法で方法で製造できる。たとえば、ブロック
10 化剤と有機ポリイソシアネートとを、通常、ブロック化剤の活性水素基
に対する有機ポリイソシアネートのNCO基の当量比を、通常1~2、
好ましくは1.05~1.5とし、50~150℃で反応させることによ
って得られる。

また、成分(B)としては、多価アルコール；多価アルコールにエチ
15 レンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドを付加して得られ
るポリエーテルポリオール；ビスフェノール系のエポキシ樹脂をジエタ
ノールアミンなどのアミンと反応させて得られるエポキシ樹脂変性ポリ
オール；多塩基酸と多価アルコールとの重縮合反応によるポリエステル
ポリオール；ポリラクトンポリオール；ポリカーボネートポリオール；
 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有ビニルモノ
20 ノマーと他のビニルモノマーとの共重合体などのアクリルポリオール；
ポリブタジエンポリオール；エチレン・酢酸ビニル共重合体の部分鹼化
物；特公平5-73793号公報に記載されているポリオキシアルキレン
ポリアミン；(ポリ)アルキレンポリアミンのアルキレンオキシド付
加物；ポリオキシアルキレンポリアミンのケチミン化物、ポリアミド化
25 合物のケチミン化物；(ポリ)アルキレンポリアミンのケチミン化物；
およびこれらの混合物が挙げられる。

さらに、成分(C)として用いられる一般式(1)で示される化合物においては、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 、すなわち、酸素原子または窒素原子を介してヘテロ環を形成してもよい炭素数1~18のイソシアネート非反応性炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、ラウリル基およびステアリル基などの脂肪族アルキル基；シクロテトラメチレン基、シクロペンタメチレン基およびシクロヘキサメチレン基などの脂環式アルキレン基；ベンジル基などのアラルキル基；フェニル基およびナフチル基などのアリアル基；オキサシクロヘキシレン基、アザシクロヘキシレン基、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネニレン基、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセレン基、シクロヘキサ1,3-ジエニレン基、4-ジメチルアミノ-シクロヘキサ1,3-ジエニレン基、メチルシクロヘキサ1,3-ジエニレン基、シクロペンタ-1,3-ジエニレン基、アザメチルシクロペンタ-1,3-ジエニレン基、アザエチルシクロアザペンタ-1,3-ジエニレン基、アザペンタモノエニレン基、アザメチルペンタモノエニレン基およびアザジメチルペンタモノエニレン基などの酸素原子または窒素原子を介して形成されるヘテロ環基が挙げられる。とくに好ましいのは、脂肪族アルキル基、および酸素原子または窒素原子を介して形成されるヘテロ環基である。

Yにおけるアルコキシド基としては、メチラート基およびエチラート基が挙げらる。アリアルオキシ基としては、フェノラート基、レゾルシナート基およびナフトラート基が挙げられる。炭化水素基を有していてもよいカルボキシレート基としては、フォーマート基、アセテート基、プロピオネート基、オクチレート基、2-エチルヘキソエート基およびラウレート基などの脂肪族モノカルボキシレート基；オキサレート基、マロネート基、サクシネート基、グルタレート基およびアジペート基な

5 どの脂肪族ポリカルボキシレート基；ベンゾエート基、トルイレート基、
 ナフトエート基およびエチルベンゾエート基などの芳香族モノカルボキ
 シレート基；およびフタレート基、イソフタレート基、テレフタレート
 基、ニトロフタレート基およびトリメリテート基が挙げらる。炭化水素
 基を含んでいてもよいスルフォネート基としては、ベンゼンスルフォネ
 ート基、トルエンスルフォネート基およびアルキルベンゼンスルフォネ
 ート基が挙げられ、炭化水素基を含んでいてもよいフォスフェート基と
 しては、ジアルキルフォスフェートエステル基が挙げらる。さらに、炭
 10 化水素基を有していてもよいボーレート基としては、1価または2価の
 アルコールとホウ酸から形成される錯体からプロトン性水素原子を除去
 して得られるアニオン基が挙げられ、例えば下記式で表される。



但し、R : メチル基、エチル基、プロピル基またはベンジル基
 R' : エチレン基またはプロピレン基

Yとして好ましいのは、脂肪族および芳香族モノカルボキシレート基であり、とくに好ましいのは、オクチレート基およびフォーマート基である。

一般式(1)で示される好ましい化合物の一つが第4級アンモニウムカルボキシレート塩であって、代表的なものとして、メチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩、N-8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン・オクチル酸塩および1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム・オクチル酸塩があげられる。第4級アンモニウムカルボキシレート塩は、例えば、①第4級アンモニウム・
5
10
15
20
25
・ヒドロオキサイドと有機酸とを反応させるか、②第3級アミンを炭酸ジエステルと反応させて得た第4級アンモニウム炭酸塩と有機酸とを反応させることによって得られる。純度が高いものが得られ易い点で、②の製造方法が好ましい。②の製造方法において、第3級アミンには、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、または1, 2, 4-トリメチルイミダゾリンが好適である。また、有機酸としては、有機カルボン酸が、有機カルボン酸の中では脂肪族モノカルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸では、ギ酸またはオクチル酸が好ましい。

また、第4級アンモニウムスルフォネート塩およびフォスフェート塩は、第3級アミンを炭酸ジエステルと反応させて得た第4級アンモニウム炭酸塩と、スルホン酸またはジアルキルリン酸エステルとを反応させることによって得られる。

第4級アンモニウムボーレート塩は、たとえば、USP 419275
9に記載されているように、ホウ酸および1価または2価のアルコール
から形成される錯体と、第4級アンモニウムヒドロキッドとを反応さ

せることによって得られる。

次に、本発明の硬化性組成物の成分の含有割合について説明する。硬化性組成物の100重量%中、好ましくは、ブロック化ポリイソシアネート（成分A）が60～95重量%、分子中に少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化合物（成分B）が35重量%以下であって、成分Aと成分Bとの使用割合は、NCO基/活性水素基の当量比が、好ましくは1/（0.1～2.5）、とくに好ましくは1/（0.5～1.5）となる量である。活性水素基の当量比が0.1未満または2.5を越えると、通常、硬化が十分でなくなる傾向がある。また、一般式（1）で示される触媒（成分C）の使用量は、成分（A）、（B）および（C）の合計重量に対して、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%である。

本発明の硬化性組成物は、通常90～180℃、好ましくは100～170℃、さらに好ましくは110～150℃で、10～80分、好ましくは10～60分加熱することによって硬化する。

本発明の硬化性組成物には、必要により、顔料、充填剤、溶媒等を添加することができる。顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ、オキサイドエローなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。充填剤としては、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、アルミナ、シリカ、バライト、ひる石、白土などが挙げられる。溶媒としては、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、“DBE”（コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチルおよびアジピン酸ジメチルの混合物）などのエステル系溶剤；セロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；およびこ

これらの2種以上の混合溶剤を挙げるができる。

また、本発明の硬化性組成物には、必要により各種の添加物、例えば、塩化ビニル樹脂、ゾル状塩化ビニル、フェノール樹脂、ケトン樹脂、合成ゴム、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ロジン樹脂などの天然樹脂または合成樹脂；レベリング剤；垂れ防止剤；消泡剤；界面活性剤；硬化促進剤；はじき防止剤；顔料分散剤；帯電防止剤を併用することができる。

本発明の硬化性組成物を用いた車両用耐チップング塗料の製造方法について具体的に説明する。代表的な塗料は、下記の成分を、混合装置、たとえば、ディスパー、三本ロール、ボールミル、スチールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミル、サンドグラインダー、ロールミル、ポットミル、羽根付高速攪はん機を用いて混合することにより得られる。なお、成分A、BおよびCの合計を100重量%として表示している。

- 成分(A) : 10～70重量%、好ましくは20～60重量%
- 成分(B) : 1～30重量%、好ましくは2～20重量%
- 成分(C) : 0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%
- 顔料 : 5～70重量%、好ましくは10～60重量%
- 充填剤 : 5～70重量%、好ましくは10～60重量%
- 溶媒 : 10～70重量%、好ましくは20～50重量%
- 各種添加物 : 0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%

前記塗料は、化成処理されたまたは化成処理されていない鉄板、亜鉛メッキされた鉄板およびアニオン電着塗装もしくはカチオン電着塗装された鉄板の塗装に利用される。また、前記塗料は、他の塗料で塗装された鉄板に中塗層あるいは上塗層の形成にも利用される。

塗装は、はけ塗り、ローラー塗り、へら付け塗り、エアースプレー塗
装機、エアレススプレー塗装機、ホットエアレススプレー塗装機などを
用いて行うことができる。エアースプレー塗装機を用いると必要な膜厚
を得るのに時間がかかるので、エアレススプレー塗装機を用いる方が好
5 ましい。エアレススプレー塗装機を用いる場合、ストローク速度にもよ
るが通常1ストロークないし2ストロークで必要な膜厚を得ることがで
きる。

産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物は、自動車用耐チップング塗料、電線用コーテ
ィング剤、プレコートメタル用塗料等に使用でき、特に自動車用耐チッ
10 ピング塗料に好適である。自動車用耐チップング塗料として使用する場
合、焼付温度（硬化温度）は通常90℃以上、好ましくは100～17
0℃、特に好ましくは、110～150℃である。焼付時間（硬化時間）
は通常120分以内、好ましくは10～60分である。耐チップング塗
15 料の場合の乾燥膜厚は、通常、20～500 μ 、好ましくは50～30
0 μ である。膜厚が20 μ 未満では耐チップング性が不十分であり、5
00 μ を越えると沸き、垂れなどの不具合が生じやすくなる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明これ
20 に限定されるものではない。以下において、「部」は重量部、「%」は
重量%を示す。

本実施例において用いた試験方法について説明する。

(1) 硬化開始温度（実施例1～4および比較例1～2）

硬化性組成物をプレート上に乾燥膜厚が100 μ mになるように塗

布した試料片を、剛体振り子型粘弾性測定器（レオバイブロンDDV-OPA3：（株）オリエンテック製）にセットした後、次の所定の昇温条件で測定した。対数減衰率が低下を開始（硬化開始による粘性上昇に伴い振り子が減衰する点）する時の温度を硬化開始温度とした。硬化開始温度が低いほど解離温度が低く、低温硬化性が良いことを示す。

昇温条件-1：室温から80℃までを3分間、80℃から200℃までを24分間で昇温した。

（2）硬化開始時間（実施例9～10および比較例5～6）

硬化性組成物をプレート上に乾燥膜厚が100μmになるように塗布した試料片を、前述の剛体振り子型粘弾性測定器にセットした後、次の所定の昇温条件で測定した。各昇温条件において、120℃に達した時から対数減衰率が低下を開始（硬化開始による粘性上昇に伴い振り子が減衰する点）するまでに要した時間を硬化開始時間とした。硬化開始時間が短いほど硬化性が良いことを示す。

昇温条件-2：室温から120℃まで2分間で昇温した後、120℃で保持した。

昇温条件-3：室温から130℃まで2分間で昇温した後、130℃で保持した。

昇温条件-4：室温から140℃まで2分間で昇温した後、140℃で保持した。

（3）ゲル分率

硬化性組成物を乾燥膜厚が200～400μmとなるようにトレイに流した後、所定の硬化条件、すなわち表1および3記載の保持温度と保持時間で硬化させ、フィルムにした。得られた硬化性組成物のフィル

ムを室温に戻して約1 cm角に裁断し、この細片を約1 g取って秤量し
(S g)、予め乾燥し秤量した三角フラスコ(T₁ g)に入れた。ついで、メタノールとアセトンとの等容量混合溶剤を50 ml加え、約60
℃で3時間、還流加熱した。その後、あらかじめ乾燥して秤量したろ紙
5 (T₂ g)を用い、サンプルをろ別した。不溶物とろ紙とを三角フラス
コに入れ、105℃で45分乾燥し、室温に戻した後、三角フラスコ全
体(G g)を秤量した。これらの秤量結果を用い、下記の式からゲル分
率(%)を求めた。ゲル分率が高い程硬化が進んでいることを示す。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = [\{ G - (T_1 + T_2) \} / S] \times 100$$

10 (4) 機械的性質

硬化性組成物を、乾燥膜厚が150~200 μmになるようにトレイ
に流した後、140℃で40分間、加熱して硬化させフィルムにした。
得られたフィルムを室温に戻した後、JIS K-6251に準拠
して、3号ダンベルの形状に打ち抜き、測定温度20℃で引張破断強度
15 及び伸びを測定した。

(5) 耐黄変性

硬化性組成物を、乾燥膜厚が150~200 μmになるようにトレイ
に流した後、表1記載の硬化条件で硬化させフィルムにした。得られ
たフィルムを室温に戻した後、多光源分光測色計(MSC-2:スガ試
20 験機(株)製)を用いて、黄色の度合(Yellow Index)を
測定した。値が小さい程耐黄変性が良いことを示す。表1および表3に
おいて「測定不可」と記載したものは、樹脂が半硬化状態でタックが強
いため測定できなかつたものである。

(6) 塗膜外観 (塗膜特性)

エポキシ系カチオン電着塗料を電着塗装後、焼付け硬化した鋼板 (以下、電着塗装板という) に、実施例または比較例の塗料 (以下、耐
5 チッピング塗料という) を、エアレススプレーを用い、乾燥後の膜厚さ
が150 μm になるように吹き付けた。ついで、140 $^{\circ}\text{C}$ で20分間、
加熱し、得られた塗膜の外観 (膨れ、沸き、ピンホールなど) を調べた。
判定基準は以下の通り。

- ◎ : 膨れ、沸き、ピンホール、しわおよび垂れが認められない。
- : 沸きが若干見られるが極めて微小であり、実用上問題ない程度。
- 10 × : 膨れ、沸き、ピンホール、しわ、垂れのいずれかの発生が著しい。

(7) 耐チッピング性

100 \times 100 \times 0.8 mmの前記電着塗装板に、乾燥後の厚さが
150 μm になるように耐チッピング塗料を塗布し、140 $^{\circ}\text{C}$ で20分
15 間、加熱した。ついで、得られた塗装板に、メラミン・アルキッド樹脂
系の中塗塗料を、乾燥膜厚さが30 μm になるように塗装し、140 $^{\circ}\text{C}$
で20分間、加熱した。さらに、JIS B-1181に準拠して、3
種-M-4形状の鉄六角ナットを2 mの高さから、管径20 mmの筒を
20 通して得られた中塗塗装板上に落下せしめた。このとき、塗装板はナッ
トの落下方向に対して45度の角度になるように固定しておいた。落下
したナットの衝撃により、塗膜に金属面に達するほどのキズを生じた、
ナットの総重量 (Kg) を測定した。値が大きい程、耐チッピング性が
良いことを示す。

(8) 貯蔵安定性

耐チップング塗料を40℃で10日間貯蔵し、貯蔵前後の塗料の粘度増加率(%)を測定した。増加率が小さい程、貯蔵安定性が良いことを示す。

製造例1

5 ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート273部、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量=1000)208部、トリメチロールプロパン28部、および芳香族溶剤(ペガゾールR-100:モービル石油(株)製)400部を、窒素気流下、80~100℃で8時間反応させ、NCO含有量が4.8%のウレタンプレポリマーを得た。ついで、
10 メチルエチルケトオキシム91部を添加し、さらに60~80℃で2時間反応させた。赤外吸収スペクトルにより、反応物にイソシアネート基が消失していることを確認し、ブロック化ポリイソシアネート(A-1:固形分60%)を得た。

製造例2

15 トリレンジイソシアネート203部、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量=1000)234部、トリメチロールプロパン31部、およびエステル系溶剤(DBE:デュポン(株)製)400部を、窒素気流下、60~80℃で6時間反応させ、NCO含有量が5.7%のウレタンプレポリマーを得た。ついで、
20 ε-カプロラクタム135部を添加し、さらに80~100℃で3時間、反応させた。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基が消失していることを確認し、ブロック化ポリイソシアネート(A-2:固形分60%)を得た。

製造例3

攪拌装置を備えたオートクレーブに、トリエチルアミン（1モル）、炭酸ジメチル（1.5モル）およびメタノール（2.0モル）を仕込み、反応温度110℃で12時間、反応させ、メチルトリエチルアンモニウムメチルカーボネートのメタノール溶液を得た。この溶液にオクチル酸
5 （1モル）を仕込み、発生する炭酸ガスおよびメタノールを除くことによってメチルトリエチルアンモニウム・オクチル酸塩（C-1）を得た。

製造例4

製造例3におけるトリエチルアミンに代えて、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセンを1モル用いた他は、製造例3と同様にして、N-8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン・オクチル酸塩（C-2）を得た。
10

製造例5

製造例3におけるオクチル酸に代えて、ギ酸を用いた以外は、製造例3と同様にしてメチルトリエチルアンモニウム・ギ酸塩（C-3）を得た。
15

実施例1～4、および比較例1～2

表1記載の成分を混合し、これらの混合物について前述の試験方法に従い、硬化開始温度を測定した。また、前述の試験方法に従い、表1記載の硬化条件でゲル分率、機械的性質および耐黄変性の試験を行った。
20 その結果を表1に示す。

実施例5～8、および比較例3～4

表2記載の成分を混合し前述の試験方法に従い、得られた塗膜につい

て塗膜外観および耐チップング性を測定した。また、塗料の貯蔵安定性試験を行った。その結果を表2に示す。

実施例9～10、および比較例5～6

5 表3記載の成分を混合し、これらの混合物について前述の試験方法に従い硬化開始時間を測定した。また、前述の試験方法に従い、得られた硬化物の機械的性質および耐黄変性の試験を行った。その結果を表3に示す。

表 1

使用成分名	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	
ブロック化ポリ イソシアネート (A)							
A-1	100	100			100	100	
A-2			100	100			
活性水素化合物 (B)							
B-1	8.3	8.3	9.4	9.4	8.3	8.3	
触 媒 (C)							
C-1	0.35		0.35				
C-2		0.35		0.35			
トリエチレンジアミン オクチル酸鉛					0.35	0.35	
DBE	28.7	28.7	29.8	29.8	28.7	28.7	
合 計	137.3	137.3	137.3	137.3	137.3	137.3	
硬 化 特 性	硬化開始温度 (°C)	159	162	160	163	173	160
	ゲル率 (%)						
	各硬化条件						
	130°C×30分	75	70	73	72	35	73
	140°C×30分	85	83	84	81	59	86
150°C×30分	93	91	90	90	70	94	
160°C×30分	98	97	97	97	76	98	
機 械 的 性 質	硬化物						
	引張強度 (Kg/cm ²)	286	273	306	295	171	292
	伸び (%)	120	130	115	120	125	110
耐 黄 変 性	硬化条件						
	130°C×40分	5	6	7	測定不可	測定不可	11
	140°C×40分	8	9	9	8	測定不可	24
	150°C×40分	10	10	11	12	27	30
160°C×40分	16	15	14	15	39	44	

注 成分は重量部で示す。

表 2

使用成分名	実 施 例				比 較 例	
	5	6	7	8	3	4
ブロック化ポリ イソシアレート (A)	100	100			100	100
A-1			100	100		
A-2						
活性水素化合物 (B)						
B-1	8.3	8.3	9.4	9.4	8.3	8.3
触 媒 (C)						
C-1	0.35		0.35			
C-2		0.35		0.35		
トリエチレンジアミン					0.35	
オクチル酸鉛						0.35
充填剤、顔料						
炭酸カルシウム	97.4	97.4	98.9	98.9	97.4	97.4
酸化チタン	5.1	5.1	5.2	5.2	5.1	5.1
消泡剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DBE	33.2	33.2	34.5	34.5	33.2	33.2
合 計	244.9	244.9	248.9	248.9	244.9	244.9
塗 膜						
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	×	○
特 性						
耐ピッチング性 (Kg)	28	25	28	26	12	28
貯 蔵						
安定性						
塗料粘度増加率 (%)	25	22	24	23	20	45

注：成分は重量部で示す。

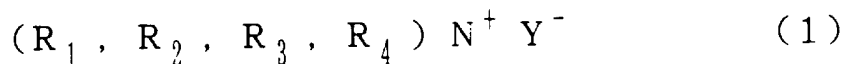
表 3

使用成分名		実施例		比較例	
		9	10	5	6
ブロック化ポリイソシアネート (A) A-1		100	100	100	100
活性水素化合物 (B) B-2		16.2	16.2	16.2	16.2
触媒 (C) C-1 C-3 2ヒドロキシプロピル トリメチルアンモニウ ムオクチル酸塩 (TMR) 2ヒドロキシプロピル トリメチルアンモニウ ム燐酸塩 (TMR-2)		0.35	0.35	0.35	0.35
DBE		36.6	36.6	36.6	36.6
合 計		153.2	153.2	153.2	153.2
硬 化 特 性	硬化開始時間 (分)				
	昇温条件-2	15	12	30	50
	昇温条件-3	9	7	32	28
	昇温条件-4	5	4	20	15
機 械 的 性 質	樹脂物性 引張強度 (Kg/cm ²)	257	262	120	135
	伸び (%)	212	208	37	90
耐 黄 変 性	硬化条件				
	130°C × 40分	8	7	測定不可	測定不可
	140°C × 40分	10	11	15	12
	150°C × 40分	12	12	17	15
	160°C × 40分	18	17	20	21

注：成分は重量部で示す。

請求の範囲

1. (A) ブロック化ポリイソシアネート化合物、
(B) 分子中に少なくとも2個の活性水素基を有する活性水素化
化合物、および
5 (C) 次の一般式(1)で示される触媒



ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 :

炭素数1~18のイソシアネート非反応性炭化水素基で
あって、互いに同じ基でも異なってもよい。また、
10 酸素原子、または窒素原子を介してヘテロ環を形成して
いてもよい。

Y :

15 ハイドロオキシド基；アルコキシド基；アリアルオキシ
基；カーボネート基；または、炭化水素基を含んでい
てもよい、カルボキシレート基、スルフォネート基、フォ
スフェート基またはボーレート基。

からなる硬化性組成物。

2. 成分(A)が該組成物に対して60~95重量%、成分(B)が
該組成物に対して35重量%までの量および成分(C)が成分(A)、
20 (B) および (C) の合計量が100重量%になる量からなる請求項1
記載の硬化性組成物。

3. ブロック化ポリイソシアネート（A）中の潜在性イソシアネート基に対する活性水素化合物中の活性水素基の当量比が、0.5～1.5である請求項1記載の組成物。
- 5 4. ポリイソシアネートが、有機ポリイソシアネートとポリオールから誘導される末端にイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーである請求項1記載の組成物。
5. ポリウレタンプレポリマーの数平均分子量が500～10000である請求項4記載の組成物。
- 10 6. ポリウレタンプレポリマーが1～20重量%のイソシアネート基を有する請求項4記載の組成物。
7. ブロック剤がオキシム化合物、ラクタム化合物またはフェノール化合物である請求項1記載の組成物。
8. 触媒（C）の使用量が組成物に対して0.01～5重量%である請求項1記載の組成物。
- 15 9. 一般式（1）において、Yが炭化水素基を有していてもよいカルボキシレート基である請求項1記載の組成物。
10. 一般式（1）において、Yがオクチレート基である請求項1記載の組成物。

- 1 1. 一般式 (1) において、Y がフォーマート基である請求項 1 記載の組成物。
- 1 2. 触媒 (C) が、第 3 級アミンと炭酸ジエステルとを反応させて得られる第 4 級アンモニウム炭酸塩と、有機カルボン酸とを、さらに反
5 応させて得られる第 4 級アンモニウム有機カルボン酸塩である請求項 1 記載の組成物。
- 1 3. 第 3 級アミンが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセンおよび 1, 2, 4-トリメチルイ
10 ミダゾリンからなる群から選ばれる請求項 1 2 記載の組成物。
- 1 4. 有機カルボン酸が、脂肪族モノカルボン酸である請求項 1 2 記載の組成物。
- 1 5. 脂肪族モノカルボン酸が、ギ酸またはオクチル酸である請求項 1 4 記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G18/18

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)

Int. Cl⁶ C08G18/00-87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 7-233233, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claim, lines 6 to 12, right column, page 4 (Family: none)	1 - 15
A	JP, 3-7249, A (Nippon Paint Co., Ltd.), January 14, 1991 (14. 01. 91). Claim, line 4, lower right column, page 1 to line 10, upper left column, page 2 & EP, 385504, A & US, 5066722, A & DE, 69022755, E	1 - 15
A	JP, 1-319521, A (Kao Corp.), December 25, 1989 (25. 12. 89), Claim (Family: none)	1 - 15
A	JP, 55-69615, A (M & T Chemicals Inc.), May 26, 1980 (26. 05. 80), Claim, example 1, lines 13 to 19, upper right column, page 4	1 - 15

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 25, 1995 (25. 12. 95)

Date of mailing of the international search report

January 30, 1996 (30. 01. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& US, 4195150, A & EP, 10411, A & DE, 2966894, G JP, 55-98172, A (Bayer AG.), July 25, 1980 (25. 07. 80), Claim, line 13, lower left column to line 14, lower right column, page 3 & EP, 13880, A & DE, 3060117, G	1 - 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl.⁸ C08G18/18								
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.⁸ C08G18/00-87								
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1926-1995年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-1995年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-1995年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926-1995年	日本国公開実用新案公報	1971-1995年	日本国登録実用新案公報	1994-1995年
日本国実用新案公報	1926-1995年							
日本国公開実用新案公報	1971-1995年							
日本国登録実用新案公報	1994-1995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) WPI/L								
C. 関連すると認められる文献								
引用文献の 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 請求の範囲の番号						
P	JP, 7-233233, A (三洋化成工業株式会社), 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 特許請求の範囲, 第4頁右欄第6-12行 (ファミリーなし)	1-15						
A	JP, 3-7249, A (日本ペイント株式会社), 14. 1月. 1991 (14. 01. 91), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第4行-第2頁左上欄第10行 & EP, 385504, A & US, 5066722, A	1-15						
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、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 25. 12. 95	国際調査報告の発送日 30.01.96							
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 佐々木 秀次	4 J 9 4 5 6						
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 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 請求の範囲の番号
A	& DE, 69022755, E JP, 1-319521, A (花王株式会社), 25. 12月. 1989 (25. 12. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 55-69615, A (エム・アンド・テイ・ケミカルス・ インコーポレイテッド), 26. 5月. 1980 (26. 05. 80), 特許請求の範囲. 第4頁右上欄第13-19行, 実施例1 & US, 4195150, A & EP, 10411, A & DE, 2966894, G	1-15
A	JP, 55-98172, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 25. 7月. 1980 (25. 07. 80), 特許請求の範囲. 第3頁左下欄第13行-同頁右下欄第14行 & EP, 13880, A & DE, 3060117, G	1-15