

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/169559 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 18/80 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008942
- (22) 国際出願日: 2017年3月7日(07.03.2017)
- (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 2016-065941 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KAKI KAISHA) [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: 山内 理計 (YAMAUCHI, Masakazu); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 竹野 聡志 (TAKENO, Satoshi); 〒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: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK POLYISOCYANATE COMPOSITION, ONE-PART COATING COMPOSITION, COATING FILM, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: ブロックポリイソシアネート組成物、一液型コーティング組成物、塗膜、及び塗装物品

(57) Abstract: The present invention provides a block polyisocyanate composition which contains a block polyisocyanate in which at least a portion of isocyanate groups possessed by a polyisocyanate obtained from one or more diisocyanates selected from the group consisting of aliphatic diisocyanates and alicyclic diisocyanates, is blocked by an active methylene compound containing a malonic acid diester, wherein the specific molar ratio calculated from the contained amounts (mol%) of an isocyanurate group, an iminooxadiazinedione group, a uretdione group, and an allophanate group is 0.05-0.60.

(57) 要約: 本発明は、脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部が、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされているブロックポリイソシアネートを含み、イソシアヌレート基、イミノオキサジアジンジオン基、ウレトジオン基及びアロファネート基の含有量 (モル%) から算出される特定モル比が、0.05以上0.60以下である、ブロックポリイソシアネート組成物、を提供する。



WO 2017/169559 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ブロックポリイソシアネート組成物、一液型コーティング組成物、塗膜、及び塗装物品

### 技術分野

[0001] 本発明は、ブロックポリイソシアネート組成物、一液型コーティング組成物、塗膜、及び塗装物品に関する。

### 背景技術

[0002] 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に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、衛生等の観点から、ブロック剤によりブロックされたポリイソシアネート（ブロックポリイソシアネート）が注目されている。

[0003] ブロックポリイソシアネートのブロック剤としては、オキシム類、フェノール類、アルコール類、及びラクタム類が知られている。これら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る。

[0004] 比較的低温で架橋塗膜を形成することが可能なブロックポリイソシアネートとしては、ピラゾール系ブロックポリイソシアネート組成物（例えば、特許文献1参照）、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（例えば、特許文献2参照）が開示されている。

[0005] また、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、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（例えば、特許文献3参照）、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（例えば、特許文献4及び5参照）、マロン酸ジイソプロピ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（例えば、特許文献6参照）等が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：欧州特許出願公開第159117号明細書  
特許文献2：特開昭59-4658号公報  
特許文献3：特開昭57-121065号公報  
特許文献4：特開平8-225630号公報  
特許文献5：特開平9-255915号公報  
特許文献6：特開2006-335954号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献1、2に記載されるようなブロックポリイソシアネート組成物においては、比較的低温で硬化が可能ではあるものの、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る。
- [0008] また、ブロックポリイソシアネート組成物を用いて物品を塗装する場合、塗膜を積層することが一般的である。この場合、これらのブロックポリイソシアネート組成物を使用した塗膜層に、さらにクリア層のような塗膜を積層する場合があります、積層した際の密着性が良好なブロックポリイソシアネート組成物、及びそれを用いた一液型コーティング組成物が望まれている。
- [0009] ここで、特許文献3～6に記載されたブロックポリイソシアネート組成物は、100℃以下の温度で架橋塗膜を形成可能であるが、これらのブロックポリイソシアネート組成物を使用した塗膜層に、さらに塗膜を積層した際の密着性、及び一部のポリオールとの相溶性にさらなる課題を有している。
- [0010] さらに、ブロックポリイソシアネート組成物によっては、一部のポリオー

ルとの相溶性が不足し、特に透明の塗料の硬化剤として使用した場合に、塗膜に濁りが見られる場合があり、ポリオールとの相溶性に優れたブロックポリイソシアネート組成物が求められている。

[0011] そこで、本発明は、低温硬化性を保持しつつ、上層塗膜との密着性に優れ、かつ、ポリオールとの相溶性にも優れるブロックポリイソシアネート組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、鋭意研究した結果、特定構造を有するブロックポリイソシアネートを含み、含まれるイソシアヌレート基、イミノオキサジアジンジオン基、ウレトジオン基、及びアロファネート基のモル量が所定の関係にある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、上層塗膜との密着性に優れ、かつ、ポリオールとの相溶性にも優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、本発明は、以下の構成を有する。

[1]

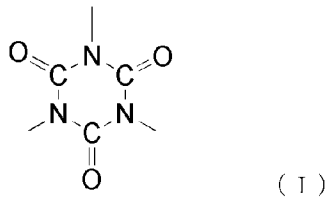
脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部が、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされているブロックポリイソシアネートを含み、

下記式(1)で表される特定モル比が、0.05以上0.60以下である、ブロックポリイソシアネート組成物。

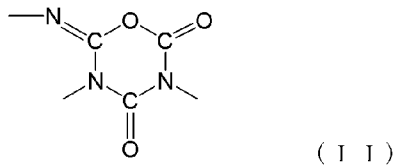
$$\text{特定モル比} = (B + C + D) / (A + B + C + D) \quad (1)$$

(式(1)中、Aは、下記式(I)で表されるイソシアヌレート基の含有量(モル%)を示し、Bは、下記式(II)で表されるイミノオキサジアジンジオン基の含有量(モル%)を示し、Cは、下記式(III)で表されるウレトジオン基の含有量(モル%)を示し、Dは、下記式(IV)で表されるアロファネート基の含有量(モル%)を示す。)

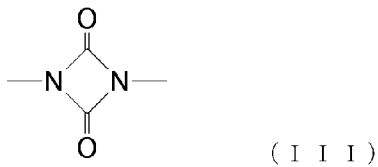
[化1]



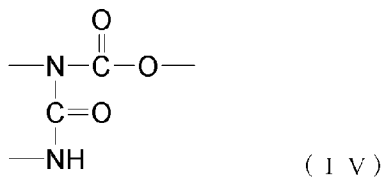
[化2]



[化3]



[化4]



[ 2 ]

前記ブロックポリイソシアネート組成物は、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量に対して、数平均分子量が1500以下である成分を、55質量%以上80質量%以下含む、[1]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[ 3 ]

前記マロン酸ジエステル化合物は、マロン酸ジエチルを含む、[1]又は[2]に記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[ 4 ]

前記マロン酸ジエステル化合物は、マロン酸ジイソプロピルを含む、[1]～[3]のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[5]

前記活性メチレン系化合物は、 $\beta$ ケトエステル化合物をさらに含有する、  
[1] ~ [4] のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[6]

前記 $\beta$ ケトエステル化合物は、アセト酢酸エチルを含む、[5]に記載の  
ブロックポリイソシアネート組成物。

[7]

1価アルコールを、さらに含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載のブロ  
ックポリイソシアネート組成物。

[8]

前記ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、[1  
] ~ [7] のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物。

[9]

[1] ~ [8] のいずれかに記載のブロックポリイソシアネート組成物と  
、多価活性水素化合物と、を含む、一液型コーティング組成物。

[10]

[9]に記載の一液型コーティング組成物により形成された、塗膜。

[11]

[10]に記載の塗膜を備える、塗装物品。

[12]

[9]に記載の一液型コーティング組成物を含む第1の塗料溶液を塗装し  
、第1の塗膜を形成する工程と、前記第1の塗膜上に第2の塗料溶液を塗装  
し、第2の塗膜を形成する工程と、を含む、複合塗膜の製造方法。

[13]

[9]に記載の一液型コーティング組成物により形成された第1の塗膜と  
、前記第1の塗膜上に第2の塗膜と、を備える、複合塗膜。

## 発明の効果

[0014] 本発明に係るブロックポリイソシアネート組成物によれば、100℃以下

の温度で架橋塗膜を形成可能であり、上層塗膜との密着性に優れ、かつ、ポリオールとの相溶性にも優れる。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

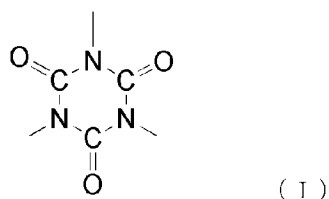
[0016] [ブロックポリイソシアネート組成物]

本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物は、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部が、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされているブロックポリイソシアネートを含む。また、上記ブロックポリイソシアネート組成物において、下記式（1）で表される特定モル比（以下、単に「特定モル比」ともいう。）が、0.05以上0.60以下である。

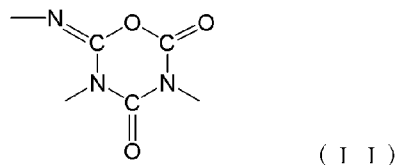
$$\text{特定モル比} = (B + C + D) / (A + B + C + D) \quad (1)$$

式（1）中、Aは、下記式（I）で表されるイソシアヌレート基（以下、単に「イソシアヌレート基」ともいう。）の含有量（モル%）を示し、Bは、下記式（II）で表されるイミノオキサジアジンジオン基（以下、単に「イミノオキサジアジンジオン基」ともいう。）の含有量（モル%）を示し、Cは、下記式（III）で表されるウレトジオン基（以下、単に「ウレトジオン基」ともいう。）の含有量（モル%）を示し、Dは、下記式（IV）で表されるアロファネート基（以下、単に「アロファネート基」ともいう。）の含有量（モル%）を示す。

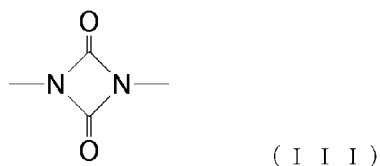
[化5]



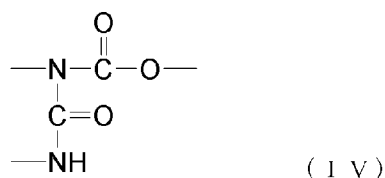
[化6]



[化7]



[化8]



[0017] 特定モル比の下限值は、好ましくは0.08であり、より好ましくは0.12であり、さらに好ましくは0.15であり、よりさらに好ましくは0.18であり、さらにより好ましくは0.20である。特定モル比の上限値は、好ましくは0.50であり、より好ましくは0.45であり、さらに好ましくは0.40であり、よりさらに好ましくは0.37であり、さらにより好ましくは0.35である。特定モル比が0.05以上であることにより、優れたポリオールとの相溶性を発現することができ、特定モル比が0.60以下であることにより、低温硬化性を維持することができる。特定モル比が0.05以上0.60以下であるようなブロックポリイソシアネート組成物を得る方法としては、例えば、後述するイミノオキサジアジンジオン化反応、ウレトジオン化反応、アロファネート化反応により、イミノオキサジアジ



ンジオン基、ウレトジオン基、アロファネート基を形成し、特定モル比を調整することが挙げられる。

[0018] イミノオキサジアジンジオン基のモル比は、 $B / (A + B + C + D)$  のモル比として（ $A \sim D$ は上記式（1）で表される $A \sim D$ と同義である。）、 $0.05$ 以上 $0.60$ 以下であることが好ましい。上記モル比の下限值は、より好ましくは $0.08$ であり、さらに好ましくは $0.12$ であり、よりさらに好ましくは $0.15$ であり、さらにより好ましくは $0.18$ である。上記モル比の上限値は、より好ましくは $0.50$ であり、さらに好ましくは $0.45$ であり、よりさらに好ましくは $0.40$ であり、さらにより好ましくは $0.37$ である。上記モル比が $0.05$ 以上であることにより、より優れたポリオールとの相溶性を発現することができる傾向にあり、上記モル比が $0.60$ 以下であることにより、低温硬化性をより維持することができる傾向にある。本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物を使用した塗膜の塗膜硬度を高硬度とする観点から、上記モル比は、 $0.50$ 以下であることがより好ましい。上記モル比が $0.05$ 以上 $0.60$ 以下であるようなブロックポリイソシアネート組成物を得る方法としては、例えば、後述するイミノオキサジアジンジオン化反応により、イミノオキサジアジンジオン基を形成し、上記モル比を調整することが挙げられる。

[0019] ウレトジオン基のモル比は、 $C / (A + B + C + D)$  のモル比として（ $A \sim D$ は上記式（1）で表される $A \sim D$ と同義である。）、 $0.05$ 以上 $0.60$ 以下であることが好ましい。上記モル比の下限值は、より好ましくは $0.08$ であり、さらに好ましくは $0.12$ であり、よりさらに好ましくは $0.15$ であり、さらにより好ましくは $0.18$ である。上記モル比の上限値は、より好ましくは $0.50$ であり、さらに好ましくは $0.45$ であり、よりさらに好ましくは $0.40$ であり、さらにより好ましくは $0.37$ である。上記モル比が $0.05$ 以上であることにより、より優れたポリオールとの相溶性を発現することができ傾向にあり、上記モル比が $0.60$ 以下であることにより、低温硬化性をより維持することができる傾向にある。本実施形

態のブロックポリイソシアネート組成物を使用した塗膜の塗膜硬度を高硬度とする観点から、上記モル比は0.50以下であることがより好ましい。上記モル比が0.05以上0.60以下であるようなブロックポリイソシアネート組成物を得る方法としては、例えば、後述するウレトジオン化反応により、ウレトジオン基を形成し、特定モル比を調整することが挙げられる。

[0020] アロファネート基のモル比は、 $D / (A + B + C + D)$  のモル比として（A～Dは上記式（1）で表されるA～Dと同義である。）、0.05以上0.60以下であることが好ましい。上記モル比の下限值は、より好ましくは0.08であり、さらに好ましくは0.12であり、よりさらに好ましくは0.15であり、さらにより好ましくは0.18である。上記モル比の上限値は、より好ましくは0.50であり、さらに好ましくは0.45であり、よりさらに好ましくは0.40であり、さらにより好ましくは、0.37である。上記モル比が0.05以上であることにより、より優れたポリオールとの相溶性を発現することができる傾向にあり、上記モル比が0.60以下であることにより、低温硬化性をより維持することができる傾向にある。本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物を使用した塗膜の塗膜硬度を高硬度とする観点から、上記モル比は、0.50以下であることがより好ましい。上記モル比が0.05以上0.60以下であるようなブロックポリイソシアネート組成物を得る方法としては、例えば、後述するアロファネート化反応により、アロファネート基を形成し、上記モル比を調整することが挙げられる。

[0021] 特定モル比（ $(B + C + D) / (A + B + C + D)$ ）、イミノオキサジアジンジオン基のモル比（ $B / (A + B + C + D)$ ）、ウレトジオン基のモル比（ $C / (A + B + C + D)$ ）、及びアロファネート基のモル比（ $D / (A + B + C + D)$ ）を、上述したような範囲に調整するためには、後述する「ポリイソシアネートの製造方法」に記載される方法を適宜適用し、これらに対応するポリイソシアネートのモル比を調整すればよい。特定モル比（ $(B + C + D) / (A + B + C + D)$ ）、イミノオキサジアジンジオン基のモル

比 ( $B / (A + B + C + D)$ )、ウレトジオン基のモル比 ( $C / (A + B + C + D)$ )、及びアロファネート基のモル比 ( $D / (A + B + C + D)$ )は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0022] 本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物は、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量 (100質量%) に対して、数平均分子量が1500以下である成分を、55質量%以上80質量%以下含むことが好ましい。数平均分子量が1500以下である成分の含有量の下限値は、より好ましくは56質量%であり、さらに好ましくは58質量%であり、よりさらに好ましくは60質量%である。数平均分子量が1500以下である成分の含有量の上限値は、より好ましくは78質量%であり、さらに好ましくは76質量%であり、よりさらに好ましくは74質量%である。上記含有量が55質量%以上であることにより、上層塗膜との密着性、ポリオールとの相溶性をより良好とすることができる傾向にあり、上記含有量が80質量%以下であることで、硬化性をより優れたものとする傾向にある。上記含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0023] 本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物のイソシアネート基平均数は、2.0以上6.0以下であることが好ましい。イソシアネート基平均数の下限値は、より好ましくは2.2であり、さらに好ましくは2.4であり、よりさらに好ましくは2.6であり、さらにより好ましくは2.8である。イソシアネート基平均数の上限値は、より好ましくは5.0であり、さらに好ましくは4.0であり、よりさらに好ましくは3.7であり、さらにより好ましくは3.4である。イソシアネート基平均数が2.0以上であることで、架橋性を維持することができ、6.0以下であることで、ポリオールとの相溶性がより良好となる傾向にあり、また、ブロックポリイソシアネート組成物の粘度をより好適な範囲に調整できる傾向にある。イソシアネート基平均数は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0024] 本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物の有効イソシアネート基含有量 (以下、「有効NCO含有量」ともいう。) は、該ブロックポリイソ

シアネート組成物の総量（100質量%）に対して、1.0質量%以上20質量%以下であることが好ましい。有効NCO含有量の下限值は、より好ましくは2.0質量%であり、さらに好ましくは4.0質量%であり、よりさらに好ましくは8.0質量%である。有効NCO含有量の上限值は、より好ましくは18質量%であり、さらに好ましくは16質量%であり、さらにより好ましくは14質量%である。有効NCO含有量が1.0質量%以上であることにより、より硬化性が良好となる傾向にあり、有効NCO含有量が20質量%以下であることにより、他成分との相溶性がより良好となる傾向にある。有効NCO含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物の固形分濃度は、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量（100質量%）に対して、40質量%以上90質量%以下であることが好ましい。固形分濃度の下限值は、より好ましくは45質量%であり、さらに好ましくは50質量%であり、よりさらに好ましくは55質量%である。固形分濃度の上限值は、より好ましくは85質量%であり、さらに好ましくは80質量%であり、よりさらに好ましくは75質量%である。固形分濃度が40質量%以上であることにより、得られた一液型コーティング組成物の固形分をより高くすることができる傾向にあり、固形分濃度が90質量%以下であることにより、一液型コーティング組成物を配合する際、ブロックポリイソシアネート組成物のハンドリング性をより良好にすることができる傾向にある。固形分濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0026] [ポリイソシアネート]

本実施形態のポリイソシアネートは、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる1種又は2種以上のジイソシアネートから得られる。

[0027] 脂肪族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、炭素数4以上30以下のものが好ましく、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、「HD I」と略す）、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、及びリジンジイソシアネートが挙げられる。その中でも、工業的入手の容易さからHD Iがより好ましい。上記に示した脂肪族ジイソシアネートは、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0028] 脂環族ジイソシアネートとしては、特に限定されないが、炭素数8以上30以下のものが好ましく、例えば、イソホロンジイソシアネート（以下、「IPDI」と略す）、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、及び水添キシリレンジイソシアネートが挙げられる。その中でも、耐候性及び工業的入手の容易さから、IPDIがより好ましい。上記に示した脂環族ジイソシアネートは、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0029] 脂肪族ジイソシアネートの1種又は2種以上と、脂環族ジイソシアネートの1種又は2種以上とを組み合わせ用いることもできる。

[0030] 本実施形態のポリイソシアネートは、ブロックポリイソシアネート組成物の特定モル比を本実施形態の範囲に調整することを容易にする観点から、ポリイソシアネートにおけるモル比  $(B + C + D) / (A + B + C + D)$  が0.05以上0.50以下であることが好ましい（A～Dは上記式（1）で表されるA～Dと同義である。）。

[0031] 本実施形態のポリイソシアネートのイソシアネート含有量（以下、「NCO含有量」ともいう。）は、該ポリイソシアネートの総量（100質量%）に対して、15質量%以上30質量%以下であることが好ましい。NCO含有量の下限値は、より好ましくは18質量%であり、さらに好ましくは20質量%である。NCO含有量の上限値は、より好ましくは27質量%であり、さらに好ましくは25質量%である。NCO含有量が15質量%以上であることで、架橋性がより良好となる傾向にある。NCO含有量が30質量%以下であることで、ジイソシアネートモノマー質量濃度をより好適な範囲に

調整することができる傾向にある。NCO含有量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0032] 本実施形態のポリイソシアネートの25℃における粘度は、100 mPa・s以上5000 mPa・s以下であることが好ましい。粘度の下限値は、より好ましくは150 mPa・sであり、さらに好ましくは200 mPa・sであり、よりさらに好ましくは250 mPa・sである。粘度の上限値は、より好ましくは4000 mPa・sであり、さらに好ましくは3000 mPa・sであり、よりさらに好ましくは2500 mPa・sである。粘度が100 mPa・s以上であることで、架橋性をより良好とすることができる傾向にあり、粘度が5000 mPa・s以下であることで、ポリオールとの相溶性がより良好となる傾向にあり、また、ブロックポリイソシアネート組成物としたときの粘度をより好適な範囲に調整できる傾向にある。粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0033] 本実施形態のポリイソシアネートの数平均分子量は、300以上1000以下であることが好ましい。数平均分子量の下限値は、より好ましくは350であり、さらに好ましくは400であり、よりさらに好ましくは450である。数平均分子量の上限値は、より好ましくは900であり、さらに好ましくは800であり、よりさらに好ましくは700である。数平均分子量が300以上であることで、架橋性をより維持することができる傾向にあり、数平均分子量が1000以下であることで、ポリオールとの相溶性がより良好となる傾向にあり、また、ブロックポリイソシアネート組成物の粘度をより好適な範囲に調整できる傾向にある。数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0034] 本実施形態のポリイソシアネートのイソシアネート基平均数は、2.0以上6.0以下であることが好ましい。イソシアネート基平均数の下限値は、より好ましくは2.2であり、さらに好ましくは2.4であり、よりさらに好ましくは2.6であり、さらにより好ましくは2.8である。イソシアネート基平均数の上限値は、より好ましくは5.0であり、さらに好ましくは

4. 0であり、よりさらに好ましくは3. 7であり、さらにより好ましくは3. 4である。イソシアネート基平均数が2. 0以上であることで、架橋性をより維持することができる傾向にあり、イソシアネート基平均数が6. 0以下であることで、ポリオールとの相溶性がより良好となる傾向にあり、また、ブロックポリイソシアネート組成物の粘度をより好適な範囲に調整できる傾向にある。イソシアネート基平均数は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0035] 本実施形態のポリイソシアネートのジイソシアネートモノマー質量濃度は、該ポリイソシアネートの総量（100質量%）に対して、1. 0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0. 5質量%以下であり、さらに好ましくは0. 3質量%以下である。ジイソシアネートモノマー質量濃度が1. 0質量%以下であることで、架橋性がより良好となる傾向にある。ジイソシアネートモノマー質量濃度は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0036] [ポリイソシアネートの製造方法]

本実施形態のポリイソシアネートの製造方法を説明する。本実施形態のポリイソシアネートは、イソシアネート基から誘導されるイソシアヌレート基を形成するイソシアヌレート化反応、イミノオキサジアジンジオン基を形成するイミノオキサジアジンジオン化反応、ウレトジオン基を形成するウレトジオン化反応、及びアロファネート基を形成するアロファネート化反応を、過剰のジイソシアネートモノマー存在下で一度に製造し、反応終了後、未反応のジイソシアネートモノマーを除去して得ることができる。また、上記の反応を別々に行い、それぞれ得たポリイソシアネートを特定比率で混合してもよい。ここで、製造の簡便さから、上記反応を一度に行いポリイソシアネートを得ることが好ましく、各官能基のモル比を自由に調整する観点から、別々に製造した後混合することが好ましい。

[0037] ジイソシアネートモノマーからイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを誘導するための触媒としては、一般的に使用されるイソシアヌレート化

反応触媒が挙げられる。イソシアヌレート化反応触媒としては、特に限定されないが、一般に塩基性を有するものが好ましく、例えば、(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、テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのヒドロオキシド；その酢酸塩、オクチル酸塩、ミリスチン酸塩、安息香酸塩等の有機弱酸塩、(2) トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメ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、トリエチルヒドロキシプロピ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ヒドロオキシド；その酢酸塩、オクチル酸塩、ミリスチン酸塩、安息香酸塩等の有機弱酸塩、(3) 酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等の金属塩、(4) ナトリウム、カリウム等の金属アルコール、(5) ヘキサメチレン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が挙げられる。

[0038] この中で、不要な副生成物を生じさせにくい観点から、4級アンモニウムの有機弱酸塩が好ましく、さらにテトラアルキルアンモニウムの有機弱酸塩がより好ましい。

[0039] 上記に示したイソシアヌレート化反応触媒は、仕込んだジイソシアネートの質量に対して、10質量ppm以上1000質量ppm以下であることが好ましい。その上限値は、より好ましくは500質量ppmであり、さらに好ましくは100質量ppmである。

[0040] イソシアヌレート化反応温度としては、50℃以上120℃以下が好ましく、より好ましくは60℃以上90℃以下である。反応温度が120℃以下であることで、着色等を効果的に抑制できる傾向にあり、好ましい。

[0041] 所望の転化率（イソシアヌレート化反応で生成したポリイソシアネートの、仕込んだジイソシアネートモノマーに対する質量割合）でイソシアヌレート化反応を、特に限定されないが、例えば、リン酸、酸性リン酸エステル等の酸性化合物の添加により停止する。なお、本実施形態のポリイソシアネー



トを得るためには、反応の進行を初期で停止する必要がある。しかしながら、イソシアヌレート化反応は、初期の反応速度が非常に速いため、反応の進行を初期で停止することに困難が伴い、反応条件、特に触媒の添加量及び添加方法は慎重に選択する必要がある。例えば、触媒の一定時間毎の分割添加方法等が好適なものとして推奨される。したがって、本実施形態のポリイソシアネートを得るためのイソシアヌレート化反応の転化率は、好ましくは30%以下であり、より好ましくは25%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。30%以下であることで、上層塗膜との密着性およびポリオールとの相溶性がより良好となる傾向にあり、また、ブロックポリイソシアネート組成物の粘度を低くすることができる傾向にある。

[0042] イミノオキサジアジンジオン基を形成するイミノオキサジアジン化反応の触媒としては、例えば、一般にイミノオキサジアジンジオン化触媒として知られている下記(1)(2)の触媒が使用できる。

(1) テトラメチルアンモニウムフルオリド水和物、テトラエチルアンモニウムフルオリド等の、一般式 $M [F_n]$ 、又は一般式 $M [F_n (HF)_m]$ で表される(ポリ)フッ化水素(式中、 $m$ 及び $n$ は、 $m/n > 0$ の関係を満たす各々整数であり、 $M$ は、 $n$ 荷電カチオン(混合物)又は合計で $n$ 価の1個以上のラジカルを示す。)

(2) 3, 3, 3-トリフルオロカルボン酸; 4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロブタン酸; 5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロペンタン酸; 3, 3-ジフルオロプロパー-2-エン酸等の一般式 $R^1-CR'_2-C(O)O-$ 、又は、一般式 $R^2=CR'-C(O)O-$ (式中、 $R^1$ 、及び $R^2$ は、必要に応じて分岐状、環状、及び/又は不飽和の炭素数1~30のパーフルオロアルキル基を示し、 $R'$ は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、及びアリール基からなる群から選択され、必要に応じてヘテロ原子を含有するものを示す。)と、第4級アンモニウムカチオン、又は第4級ホスホニウムカチオンからなる化合物。

[0043] 入手容易性の観点から上記(1)が好ましく、安全性の観点から上記(2)

)が好ましい。

[0044] これらの触媒量の使用量は、仕込んだジイソシアネートの質量に対して、10質量ppm以上1000質量ppm以下であることが好ましい。その下限値は、より好ましくは20質量ppmであり、さらに好ましくは40質量ppmであり、よりさらに好ましくは80質量ppmである。その上限値は、より好ましくは800質量ppmであり、さらに好ましくは600質量ppmであり、よりさらに好ましくは500質量ppm以下である。また、反応温度は、40～120℃であることが好ましい。反応温度の下限値は、より好ましくは50℃であり、さらに好ましくは55℃である。また、反応温度の上限値は、より好ましくは100℃であり、さらに好ましくは90℃であり、よりさらに好ましくは80℃である。反応温度が40℃以上であることで、反応速度を高く維持することが可能である傾向にあり、反応温度が120℃以下であることで、ポリイソシアネートの着色を抑制することができる傾向にある。

[0045] ウレトジオン基を形成するウレトジオン化反応の触媒としては、特に限定されないが、例えば、第3ホスフィンである、トリーn-ブチルホスフィン、トリーn-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン；トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン等のトリス（ジアルキルアミノ）ホスフィン；シクロヘキシルージーn-ヘキシルホスフィン等のシクロアルキルホスフィンが挙げられる。上記に示したウレトジオン化反応触媒の多くは、同時にイソシアヌレート化反応も促進し、ウレトジオン基含有ポリイソシアネートに加えてイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを生成する。所望の収率になった時点で、特に限定されないが、例えば、リン酸、パラトルエンスルホン酸メチル等のウレトジオン化反応触媒の失活剤を添加してウレトジオン化反応を停止する。反応停止後、必要があれば、濾過する。

[0046] また、上記に示したようなウレトジオン化反応触媒を用いることなく、ジイソシアネートのモノマーを加熱することでウレトジオン基を得ることもできる。その加熱温度は、好ましくは120℃以上であり、より好ましくは1

30℃以上170℃以下であり、さらに好ましくは140℃以上160℃以下である。また、その加熱時間は、好ましくは30分以上4時間以下であり、より好ましくは1.0時間以上3.0時間以下であり、さらに好ましくは1.0時間以上2.0時間以下である。

[0047] 次に、アロファネート基を形成するアロファネート化反応について説明する。アロファネート基を形成するには、好ましくはアロファネート化反応触媒を用いる。この具体的な触媒としては、例えば、錫、鉛、亜鉛、ビスマス、ジルコニウム、ジルコニル等のアルキルカルボン酸塩；2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物；2-エチルヘキサン酸鉛等の有機鉛化合物；2-エチルヘキサン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物；2-エチルヘキサン酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニルが挙げられる。これらは、1種を単独又は2種以上を併用することができる。

[0048] また、上記のイソシアヌレート化反応触媒もアロファネート化反応触媒となり得る。上記のイソシアヌレート化反応触媒を用いて、アロファネート化反応を行う場合、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートも当然のことながら生成する。アロファネート化反応触媒として、上記したイソシアヌレート化反応触媒を用い、アロファネート化反応とイソシアヌレート反応を行うことが経済的生産上、好ましい。

[0049] アロファネート基の形成に用いることのできるアルコールは、特に限定されないが、炭素、水素及び酸素のみで形成されるアルコールが好ましく、より好ましくはモノアルコールであり、さらに好ましくは分子量200以下のモノアルコールである。その具体的な化合物は、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール等のモノアルコール；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルヘキサンジオール等のジアルコールが挙げられる。これらは1種を単独又は2種以上を併用してもよい。

[0050] 上述した、イソシアヌレート化反応、イミノオキサジアジンジオン化反応、ウレトジオン化反応、及びアロファネート化反応は、それぞれ逐次行なうこともできるし、そのいくつかを並行して行なうこともできる。好ましくはイソシアヌレート化反応を先行させて、その後、ウレトジオン化反応を行なう。より好ましくは、イソシアヌレート化反応を先行させて、その後、熱によるウレトジオン化反応を行なえば、製造工程を簡略化できる。

[0051] 反応終了後の反応液から、未反応ジイソシアネートモノマーを薄膜蒸留、抽出等により除去し、本実施形態のポリイソシアネートを得ることができる。

[0052] 得られたポリイソシアネートに対し、例えば、貯蔵時の着色を抑制する目的で、酸化防止剤や紫外線吸収剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のヒンダードフェノール、紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンが挙げられる。これらは、1種を単独又は2種以上を併用してもよい。これらの添加量は、好ましくは10質量ppm以上500質量ppm以下である。

[0053] [ブロックポリイソシアネート]

本実施形態のブロックポリイソシアネートは、本実施形態のポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部が、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされている。

[0054] 本実施形態のブロックポリイソシアネートは、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部を、ブロック剤としてのマロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物と反応させ、ブロックすることにより得られる。本実施形態のブロックポリイソシアネートは、少なくとも一部がマロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされていればよく、本実施形態の作用効果を損なわない範囲で、マロン酸ジエステル以外のブロック剤によってブロックされたイソシアネート基をさらに有してもよい。

[0055] 本実施形態の活性メチレン系化合物は、マロン酸ジエステル化合物を含有する。また、マロン酸ジエステル化合物に加えて、 $\beta$ ケトエステル化合物、又は $\beta$ アミドエステル化合物をさらに含有することが好ましく、 $\beta$ ケトエステル化合物をさらに含有することがより好ましい。さらに、活性メチレン系化合物として、本実施形態の作用効果を損なわない範囲で、マロン酸ジエステル化合物、 $\beta$ ケトエステル化合物、及び $\beta$ アミドエステル化合物以外の活性メチレン系化合物を含んでもよい。その他の活性メチレン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、マロン酸ジニトリル、アセチルアセトン、メチレンジスルホン、ジベンゾイルメタン、ジピバリンメタン、及びアセトンジカルボン酸ジエステルが挙げられる。

[0056] マロン酸ジエステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、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、及び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、及びマロン酸ジ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、及びマロン酸メチル $t$ -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、マロン酸ジ $n$ -プロピル、及びマロン酸ジイソプロピルであり、よりさらに好ましくは、マロン酸ジエチル、及びマロン酸ジイソプロピルである。上記に示したマロン酸ジエステル化合物は、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0057]  $\beta$ ケトエステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、アセト酢

酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 *n*-プロピル、アセト酢酸 *t*-ブチル、アセト酢酸 *n*-ブチル等のアセト酢酸アルキルエステル；アセト酢酸フェニル等のアセト酢酸アリールエステル；及びイソブタノイル酢酸メチル、イソブタノイル酢酸エチル等のイソブタノイル酢酸エステルが挙げられる。その中でも、貯蔵安定性の観点からアセト酢酸エステルが好ましく、アセト酢酸アルキルエステルがより好ましく、その中でもアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピルがさらに好ましく、貯蔵安定性及び入手容易さの観点からアセト酢酸エチルがよりさらに好ましい。上記に示した $\beta$ ケトエステル化合物は、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0058]  $\beta$ アミドエステル化合物としては、特許第5562267号に示される化合物、具体的には、マロン酸ジエステル化合物の一方のエステルをアミンによりアミド化した化合物が例示される。 $\beta$ アミドエステル化合物は、単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0059] 活性メチレン系化合物以外のブロック剤としては、特に限定されないが、例えば、アルコール系、フェノール系、オキシム系、アミン系、酸アミド系、イミダゾール系、ピリジン系、及びメルカプタン系の化合物が挙げられる。活性メチレン系化合物以外のブロック剤は、ポリイソシアネートのイソシアネート基に対して、低温硬化性を損なわない範囲で使用することができる。

[0060] <1価アルコール>

本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物は、ブロックポリイソシアネート組成物自体の結晶性や、ブロックポリイソシアネート組成物を用いた一液型コーティング組成物における貯蔵安定性をより改良するために、1価アルコールをさらに含んでもよい。

[0061] 1価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*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-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソ

アミルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコール、及びイソアミルアルコールが挙げられる。上記に示した1価アルコールは、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0062] 1価アルコールの含有量は、特に限定されないが、ブロック化されたイソシアネート基に対して、好ましくは10当量%以上500当量%以下であり、より好ましくは20当量%以上400当量%以下であり、さらに好ましくは30当量%以上300当量%以下である。

[0063] 本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物は、亜リン酸エステル化合物をさらに含むことができる。亜リン酸エステル化合物を含むことによって、ブロックポリイソシアネート組成物自体の経時着色をより抑制することができる傾向にある。このような亜リン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、亜リン酸ジエステル化合物、亜リン酸トリエステル化合物が挙げられる。上記に示した亜リン酸エステル化合物は、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0064] 亜リン酸ジエステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジラウリルヒドロゲンホスファイト、ジオレイルヒドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル化合物；ジフェニルヒドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアリールエステル化合物が挙げられる。

[0065] 亜リン酸トリエステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、トリス（イソトリデシル）ホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジ

ホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜燐酸トリアルキルエステル化合物；トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト等の亜燐酸トリアルキルエステル化合物；ジフェニルモノ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシル）ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ（トリデシル）-4，4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス（ノニルフェノール）ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜燐酸トリアルキルアリアルエステル化合物が挙げられる。

[0066] 亜燐酸エステル化合物の含有量は、特に限定されないが、ブロックポリイソシアネートの質量（100質量%）に対して、好ましくは0.01質量%以上10質量%以下であり、より好ましくは0.05質量%以上5.0質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以上2.0質量%以下である。含有量が0.01質量%以上であることで、経時着色を抑制する効果がより得られる傾向にあり、含有量が10質量%以下であることで、より硬化性を好適に保つことができる傾向にある。

[0067] [ブロックポリイソシアネート組成物の製造方法]

本実施形態のブロックポリイソシアネート組成物の製造方法は、例えば、本実施形態のポリイソシアネートと、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物と、を反応させて、ブロックポリイソシアネートを得る反応工程（ブロック化反応）と、得られたブロックポリイソシアネートと各種添加剤等を混合し、ブロックポリイソシアネート組成物を得る混合工程とを有する。

[0068] ブロック化反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行なうことができる。溶剤を用いる場合、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いることが好ましい。不活性な溶剤としては、例えば、酢酸ブチル、及びトルエンが挙げ



られる。

[0069] ブロック化反応に際しては、特に限定されないが、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムフェノラート、カリウムメチラート等の金属アルコラート；三級アミン等を触媒として用いてもよい。

[0070] ブロック化反応は、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下で行なうことが好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下で行うことがより好ましい。ブロック化反応を $150^{\circ}\text{C}$ 以下で行うことで、副反応の抑制の点で有利となる傾向にあり、ブロック化反応を $-20^{\circ}\text{C}$ 以上で行うことで、反応速度を好適な範囲に調整でき、生産性の点で有利となる傾向にある。また、ブロック化反応は、実質的に活性なイソシアネート基がなくなるようにブロック化されることが好ましい。

[0071] 2種以上のブロック剤によるブロック化反応を行う際は、同時に行なってもよいし、一方のブロック剤で先にブロックしてから残った遊離イソシアネート基を他方のブロック剤でブロックしてもよい。

[0072] また、上記のブロック化反応に用いた触媒の少なくとも一部を下記の酸性化合物等で中和してもよい。中和により、ブロックポリイソシアネート組成物の熱安定性が向上する傾向にあり、好ましい。

[0073] 上記酸性化合物としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、亜リン酸、リン酸等の無機酸；メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸ジ(2-エチルヘキシル)等のリン酸エステルが挙げられる。また、酸性化合物の使用量は、触媒に対して、好ましくは0.3当量以上3.0当量以下であり、より好ましくは0.5当量以上2.0当量以下であり、さらに好ましくは0.7当量以上1.5当量以下である。

[0074] [一液型コーティング組成物]

本実施形態の一液型コーティング組成物は、上述したブロックポリイソシアネート組成物と、多価活性水素化合物とを含む。

[0075] <多価活性水素化合物>

本実施形態の多価活性水素化合物としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール、ポリアミン及びアルカノールアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、その中でも、ポリオールを含むことがより好ましい。

[0076] ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリウレタンポリオールが挙げられる。上記に示したポリオールは、1種を単独で使用しても2種以上を併用しても構わない。

[0077] ポリエステルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸のカルボン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上の二塩基酸と、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、及びグリセリンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の多価アルコール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が挙げられる。

[0078] アクリルポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物と、これと共重合可能な他のエチレン性不飽和結合含有単量体の単独又は混合物と、を共重合させることにより得られるものが挙げられる。

[0079] ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和結合含有単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、及びメタクリル酸ヒドロキシブチルが挙げられる。好ましくは、アクリル酸ヒドロキシエチル、及びメタクリル

酸ヒドロキシエチルである。

[0080] 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、特に限定されないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等のメタクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N,N*-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等の不飽和アミド；メタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル等のビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（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が挙げられる。

[0081] ポリエーテルポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物；アルコラート、アルキルアミン等の強塩基性触媒を使用して、エチレンオキサイド、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等のアルキレンオキサイドの単独又は混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類；エチレンジアミン類等の多官能化合物にアルキレンオキ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；これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等

を重合して得られるいわゆるポリマーポリオール類が挙げられる。

[0082] 上記の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等、

(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、ラムニトール等の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、メリビオース等の二糖類、

(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) スタキオース等の四糖類

が挙げられる。

[0083] ポリオレフィンポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレンが挙げられる。ポリオールの統計的1分子が持つ水酸基数（以下、「水酸基平均数」ともいう）は2.0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2.0以上であることによって、得られる塗膜の架橋密度の低下を抑制することができる傾向にある。

[0084] フッ素ポリオールとは、分子内にフッ素を含むポリオールであり、例えば特開昭57-34107号公報、特開昭61-275311号公報で開示されているフルオロオレフィン、シクロビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等の共重合体が挙げられる。

[0085] ポリカーボネートポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；エチレンカーボネート

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

[0086] ポリウレタンポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、常法により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、例えば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が例示され、例えば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が例示される。

[0087] 上記に示したポリオールの樹脂あたりの水酸基価は、特に限定されないが、 $10\text{ mg KOH/樹脂 g}$ 以上 $300\text{ mg KOH/樹脂 g}$ 以下であることが好ましい。樹脂あたりの水酸基価が $10\text{ mg KOH/樹脂 g}$ 以上であることにより、架橋密度が減少することを抑制し、目的とする物性を十分に達成することができる傾向にある。一方、樹脂あたりの水酸基価が $300\text{ mg KOH/樹脂 g}$ 以下であることにより、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傾向にある。

[0088] 上記で列挙したポリオールの中でも、アクリルポリオール、及び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コーティング組成物において、ブロックイソシアネート基とポリオールとの水酸基の当量比は、 $10:1\sim 1:10$ であることが好ましい。

[0089] ポリアミンとしては、特に限定されないが、1級アミノ基又は2級アミノ基を1分子中に2個以上有するものが好ましく、その中でも、1分子中に3個以上有するものがより好ましい。

[0090] ポリアミンの具体例としては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン等のジアミン類；ビ

スヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタメチレンヘキサミン、テトラプロピレンペンタミン等の3個以上のアミノ基を有する鎖状ポリアミン類；1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサアザシクロオクタデカン、1, 4, 7, 10-テトラアザシクロデカン、1, 4, 8, 12-テトラアザシクロペンタデカン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン等の環状ポリアミン類が挙げられる。

[0091] 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である。アルカノールアミンとしては、特に限定されないが、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、モノ-、ジ- (n-又はイソ-)プロパノールアミン、エチレングリコールビス-プロピルアミン、ネオペンタノールアミン、及びメチルエタノールアミンが挙げられる。

[0092] 本発明形態の一液型コーティング組成物は、必要に応じて、既存のメラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂をさらに含んでもよい。また、上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、上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1種を単独で配合するだけでなく、2種以上を併用して配合することもできる。

[0093] 本実施形態の一液型コーティング組成物は、必要に応じて、ヒンダードフェノール等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；酸化チタン、カーボンブラック、インジゴ、キナクリドン、パールマイカ等の顔料；アルミ等の金属粉顔料；ヒドロキシエチルセルロース、尿素化合物、マイクロゲル等のレオロジーコントロール剤；錫化合物、亜鉛化合物、アミン化合物等の硬化促進剤をさらに含んでもよい。

[0094] 上述した様に調製された一液型コーティング組成物は、ロール塗装、カー

テンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装等により、鋼板、表面処理鋼板等の金属及びプラスチック、無機材料等の素材に、プライマー、中塗り、又は上塗りとして好適に使用される。また、この塗料組成物は、さらに防錆鋼板を含むプレコートメタル、自動車塗装、プラスチック塗装等に、美粧性、耐候性、耐酸性、防錆性、耐チップング性、密着性等を付与するために好適に用いられる。さらに、この塗料組成物は、接着剤、粘着剤、エラストマー、フォーム、表面処理剤等のウレタン原料としても有用である。

[0095] [塗膜、塗装物品]

本実施形態の塗膜は、上述した一液型コーティング組成物により形成される。また、本実施形態の塗装物品は、本実施形態の塗膜を備える。特に限定されないが、例えば、本実施形態の一液型コーティング組成物を、ロール塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装、静電塗装、ベル塗装等により塗装後、焼付け工程を経ることにより、塗膜を形成することができる。この塗膜は、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。一液型コーティング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できる。そのため、本実施形態の一液型コーティング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、積層塗装又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傾向にある。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、積層塗装又はリコート時に密着性に優れる点が架橋塗膜と同様に優れている。

[0096] 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、本実施形態の一液型コーティング組成物中又は硬化後の塗膜中に有機アミン化合物が存在するため、下層又は上層の架橋反応の触媒として働く可能性もある。

[0097] [複合塗膜、複合塗膜の製造方法]

本実施形態の複合塗膜は、上述した一液型コーティング組成物により形成された第1の塗膜と、第1の塗膜上に第2の塗膜と、を備える。本実施形態の複合塗膜は、第1の塗膜とその上層塗膜である第2の塗膜との密着性に優れる。

[0098] 第2の塗膜は、特に限定されないが、例えば、アクリルメラミン樹脂やアクリルウレタン樹脂を含む塗膜であることができる。

[0099] 本実施形態の複合塗膜の製造方法は、上述した一液型コーティング組成物を含む第1の塗料溶液を塗装し、第1の塗膜を形成する工程と、当該第1の塗膜上に第2の塗料溶液を塗装し、第2の塗膜を形成する工程と、を含む。

[0100] 上記第1の塗料溶液は、例えばプライマー又は中塗りであることができる。上記第2の塗料溶液は、例えば上塗りであることができる。

## 実施例

[0101] 以下、実施例によって本実施形態を更に詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。以下に、各種物性の測定及び各種評価の方法について説明する。なお、特に明記しない場合は、「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0102] (物性1) NCO含有量(質量%)

ポリイソシアネートのNCO含有量(イソシアネート含有量、質量%)は次のように測定した。三角フラスコに製造例で製造したポリイソシアネート1~3gを精秤(Wg)、トルエン20mLを添加し、ポリイソシアネートを完全に溶解した。その後、2規定のジ-n-ブチルアミンのトルエン溶液10mLを添加し、完全に混合後、15分間室温放置した。さらに、この溶液にイソプロピルアルコール70mLを加えて、完全混合した。この溶液を1規定塩酸溶液(ファクターF)で、指示薬を用いて滴定して、滴定値 $V_2$ mLを得た。同様の滴定操作についてポリイソシアネートを用いないで行ない、滴定値 $V_1$ mLを得た。得られた滴定値 $V_2$ mLおよび滴定値 $V_1$ mLから、ポリイソシアネートのNCO含有量を、下記式に基づいて算出した。

$$\text{NCO含有量} = (V_1 - V_2) \times F \times 42 / (W \times 1000) \times 100$$



## [0103] (物性2) 粘度 (mPa·s)

ポリイソシアネートの粘度は、E型粘度計(商品名:RE-85R、東機産業社製)を用いて25℃で測定した。測定に際しては、標準ローター(1°34'×R24)を用いた。回転数は、以下の通りで設定した。

100 r. p. m. ( 128 mPa·s未満の場合)

50 r. p. m. ( 128 mPa·s以上 256 mPa·s未満の場合)

20 r. p. m. ( 256 mPa·s以上 640 mPa·s未満の場合)

10 r. p. m. ( 640 mPa·s以上 1280 mPa·s未満の場合)

5 r. p. m. ( 1280 mPa·s以上 2560 mPa·s未満の場合)

2.5 r. p. m. ( 2560 mPa·s以上 5120 mPa·s未満の場合)

1.0 r. p. m. ( 5120 mPa·s以上10240 mPa·s未満の場合)

0.5 r. p. m. (10240 mPa·s以上20480 mPa·s未満の場合)

## [0104] (物性3) 数平均分子量

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」と略す。)測定によるポリスチレン基準の数平均分子量で求めた。

装置:東ソー社製「HLC-8120GPC」(商品名)

カラム:東ソー社製「TSKgel SuperH1000」(商品名)  
×1本

「TSKgel 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

[0105] (物性4) ブロックポリイソシアネート組成物における数平均分子量1500以下である成分の含有量

ブロックポリイソシアネート組成物における数平均分子量1500以下である成分の含有量は、上記(物性3)数平均分子量で使用した装置、カラム、検量線を使用し、ブロックポリイソシアネート組成物を測定して算出した。

[0106] (物性5) イソシアネート基平均数

ポリイソシアネートのイソシアネート基平均数は、(物性1)NCO含有量と(物性3)数平均分子量とから下記式に基づいて算出した。

イソシアネート基平均数 = 数平均分子量 × NCO含有量 / 100 / 42

また、ブロックポリイソシアネート組成物のイソシアネート基平均数は、下記(物性7)有効NCO含有量と(物性4)で測定したブロックポリイソシアネートの数平均分子量とから下記式に基づいて算出した。

イソシアネート基平均数 = 数平均分子量 × 有効NCO含有量 / 100 / 42

[0107] (物性6) ジイソシアネートモノマー質量濃度(質量%)

ポリイソシアネートのジイソシアネート質量濃度は、次のように求めた。最初に、20mLサンプル瓶をデジタル天秤に乗せ試料を約1g精秤した。次に、ニトロベンゼン(内部標準液)を0.03~0.04g加え精秤した。最後に、酢酸エチルを約9mL加えた後、蓋をしっかりと十分に混合し、サンプルを調製した。調製したサンプルを以下の条件で、ガスクロマトグラフィー分析し、定量した。

装置：SHIMADZU社製「GC-8A」

カラム：信和化工社製「Silicone OV-17」

カラムオープン温度：120℃

インジェクション／ディテクター温度：160℃

[0108] (物性7) 有効NCO含有量 (質量%)

ブロックポリイソシアネート組成物の有効NCO含有量は、次のように求めた。ここでの有効NCO含有量 (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、下記式により算出した。

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

なお、試料が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した。

[0109] (物性8) 固形分濃度 (質量%)

底直径38mmのアルミ皿を精秤後、実施例又は比較例のブロックポリイソシアネート組成物をアルミ皿上に約1g乗せた状態で精秤し(W1)、ブロックポリイソシアネート組成物を均一厚さに調整後、105℃のオーブンで1時間保持した。アルミ皿が室温になった後、アルミ皿に残存したブロックポリイソシアネート組成物を精秤した(W2)。

$$\text{固形分濃度} = W2 / W1 \times 100$$

[0110] (物性9) 各モル比

Bruker社製Biospin Avance600 (商品名) を用いた、<sup>13</sup>C-NMRの測定により、イミノオキサジアジンジオン基、ウレトジオン基、アロファネート基、及びイソシアヌレート基のモル比を求めた。具体的な測定条件は以下の通りであった。

<sup>13</sup>C-NMR装置：AVANCE600 (ブルカー社製)

クライオプローブ (ブルカー社製)

C r y o P r o b e

C P D U L

6 0 0 S 3 - C / H - D - 0 5 Z

共鳴周波数：1 5 0 M H z

濃度：6 0 w t / v o l %

シフト基準：C D C l <sub>3</sub> ( 7 7 p p m )

積算回数：1 0 0 0 0 回

パルスプログラム：z g p g 3 0 (プロトン完全デカップリング法、待ち時間 2 s e c)

以下のシグナルの積分値を、測定している炭素の数で除し、その値から各モル比を求めた。

イミノオキサジアジンジオン基のモル量 (モル%、「B」で示す。) : 1 4 4 . 6 p p m 付近 : 積分値 ÷ 1

イソシアヌレート基のモル量 (モル%、「A」で示す。) : 1 4 8 . 6 p p m 付近 : 積分値 ÷ 3

ウレトジオン基のモル量 (モル%、「C」で示す。) : 1 5 7 . 5 p p m 付近 : 積分値 ÷ 2

アロファネート基のモル量 (モル%、「D」で示す。) : 1 5 4 p p m 付近 : 積分値 ÷ 1

求めた各モル比は、以下の4種であり、それぞれについてポリイソシアネート及びブロックポリイソシアネート組成物を試料とした値を求めた。

モル比：( B + C + D ) / ( A + B + C + D )

モル比：B / ( A + B + C + D )

モル比：C / ( A + B + C + D )

モル比：D / ( A + B + C + D )

[0111] (評価1) 低温硬化性

「S e t a l u x 1 1 5 2」(アクリルポリオール、N u p l e x R e s i n s 社製の商品名、水酸基価 1 3 8 m g K O H / 樹脂 g、固形分濃度 5

1質量%)とブロックポリイソシアネート組成物とを、 $\text{NCO}/\text{OH}=1.0$ になるように配合し、酢酸ブチルでフォードカップNo. 4で20秒/23°Cに調整し、 $\alpha$ 塗料溶液を得た。得られた $\alpha$ 塗料溶液をPP板に、エアー Spreyガンで乾燥膜厚40 $\mu\text{m}$ になるように塗装し、23°Cで30分間乾燥後、90°Cで20分間焼付けし、硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜を焼付け後、20°Cで1時間放置し、PP板から剥がし、アセトン中に20°Cで24時間浸漬後、未溶解部質量の浸漬前質量に対する値(ゲル分率)を計算し、下記の基準で低温硬化性を評価した。

◎ : ゲル分率が90%以上

○ : ゲル分率が80%以上90%未満

△ : ゲル分率が70%以上80%未満

× : ゲル分率が70%未満

[0112] (評価2) 上層塗膜との密着性

上記(評価1)で得られた $\alpha$ 塗料溶液を、軟鋼板に、エアー Spreyガンで乾燥膜厚40 $\mu\text{m}$ になるように塗装し、23°Cで30分間乾燥後、90°Cで20分間焼付けし、 $\alpha$ 塗膜層1を得た。 $\alpha$ 塗膜層1の軟鋼板との密着性試験をJIS K5600-5-6に準じて行なった。その結果、一部の浮き等も含め、剥がれは観察されなかった。

[0113] 「Setalux 1767」(アクリルポリオール、Nuplex Resins社製の商品名、水酸基価150mg KOH/樹脂g、固形分濃度65質量%)70質量部、日本サイテック社製のヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂「サイメル(登録商標)300」30質量部、p-トルエンスルホン酸1質量部を混合後、酢酸ブチルで、フォードカップNo. 4で20秒/23°Cに調整し、 $\beta$ 塗料溶液を得た。

[0114] 別途、上記(評価1)で得られた $\alpha$ 塗料溶液を、軟鋼板に、エアー Spreyガンで乾燥膜厚40 $\mu\text{m}$ になるように塗装し、23°Cで30分間乾燥後、90°Cで20分間焼付けし、 $\alpha$ 塗膜層2を得た。 $\alpha$ 塗膜層2に、 $\beta$ 塗料溶液を乾燥膜厚40 $\mu\text{m}$ になるように塗装し、23°Cで30分間乾燥後、140

℃で30分間焼付けし、 $\alpha$ 層及び $\beta$ 層を有する複層塗膜を得た。得られた複層塗膜の密着性試験をJIS K5600-5-6に準じて行なった。下記基準で上層塗膜との密着性を評価した。

- ◎：剥離塗膜、浮き無し
- ：カット部に一部浮きあり
- △：半分未満の剥離塗膜あり
- ×：半分以上の剥離塗膜あり

[0115] (評価3) ポリオールとの相溶性

上記(評価1)で得られた $\alpha$ 塗料溶液を、ガラス板に、エアースプレーガンで乾燥膜厚80 $\mu$ mになるように塗装した。23℃で30分間乾燥し、90℃で20分間焼き付けた後、冷却した。目視で観測し、下記基準でポリオールとの相溶性を評価した。

- ：透明なもの
- △：微かに濁りが見られるもの
- ×：濁りの程度が強いもの

[0116] (評価4) 塗膜硬度

「Setalux 1903」(アクリルポリオール、Nuplex Resins社製、水酸基4.5質量%/樹脂g、固形分75質量%)とブロックポリイソシアネート組成物を、NCO/OH=1.0になるように配合し、酢酸ブチルでフォードカップNo. 4で20秒/23℃に調整し、 $\beta$ 塗料溶液を得た。得られた $\beta$ 塗料溶液をガラス板に、エアースプレーガンで乾燥膜厚40 $\mu$ mになるように塗装し、温度23℃にて30分間乾燥後、140℃で20分間焼付けし、硬化塗膜を得た。得られた塗膜の塗膜硬度を、以下の装置を使用して、測定し、下記基準で評価した。

使用した装置：微小硬度計FM-700(株式会社フューチャテック社製)

圧子：ヌープ硬度用菱形ダイヤモンド圧子

- ：ヌープ硬度が10以上の場合

△：ヌープ硬度が9以上10未満の場合

×：ヌープ硬度が9未満の場合

[0117] [製造例1]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI100部を仕込み、攪拌下反応器内温度を60℃に保持し、テトラメチルアンモニウムフルオリド四水和物の5%n-ブタノール溶液を触媒成分として、0.22部添加した。その後、内温を70℃以下で保持し、反応液のNCO含有率が39.1質量%になった時点で、リン酸ジブチルを0.066部添加し反応を停止した。反応液を濾過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去し、NCO含有量22.8質量%、25℃における粘度が2100mPa・s、数平均分子量610、イソシアネート基平均数3.3、HDIモノマー質量濃度0.3質量%のポリイソシアネートP-1を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0118] [製造例2]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDI100部を仕込み、攪拌下反応器内温度を60℃に保持し、テトラブチルホスホニウム水素ジフルオリドの70%イソプロパノール溶液を触媒成分として、0.05部添加した。その後、内温を70℃以下で保持し、反応液のNCO含有率が43.3質量%になった時点で、p-トルエンスルホン酸の40%イソプロパノール溶液を0.0575部添加し反応を停止した。反応液を濾過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去し、NCO含有量23.4質量%、25℃における粘度が640mPa・s、数平均分子量570、イソシアネート基平均数3.2、HDIモノマー質量濃度0.3質量%のポリイソシアネートP-2を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0119] [製造例3]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HD I 100部を仕込み、攪拌下反応器内温度を60℃に保持し、テトラブチルホスホニウムピリジノトリアゾレート<sup>1</sup>の58%1-メトキシ-2-プロパノール溶液を触媒成分として、0.0948部添加した。その後、内温を65℃以下で保持し、反応液のNCO含有率が42.2質量%になった時点で、リン酸ジブチルを0.033部添加し、反応を停止した。反応液を濾過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHD Iを除去し、NCO含有量21.4質量%、25℃における粘度が340 mPa·s、数平均分子量490、イソシアネート基平均数2.5、HD Iモノマー質量濃度0.3質量%のポリイソシアネートP-3を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0120] [製造例4]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HD I 100部を仕込み、攪拌下反応器内温度を60℃に保持し、テトラブチルアンモニウムアセテートの10%2-エチル-1-ヘキサノール溶液を触媒成分として、0.15部添加し、反応液のNCO含有率が43.8質量%になった時点で燐酸の85%水溶液を0.0235部添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHD Iを除去し、NCO含有量23.0質量%、25℃における粘度が1200 mPa·s、数平均分子量580、イソシアネート基平均数3.2、HD Iモノマー質量濃度0.2質量%のポリイソシアネートP-4を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0121] [製造例5]

テトラブチルアンモニウムアセテートの0.2%2-エチル-1-ヘキサノール溶液を触媒成分として、2.5部添加し、反応液のNCO含有率が41.8質量%になった時点で燐酸の85%水溶液を0.0079部添加し反



応を停止した以外は、製造例4と同様に反応を実施した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHD Iを除去し、NCO含有量20.8質量%、25℃における粘度が470 mPa・s、数平均分子量560、イソシアネート基平均数2.8、HD Iモノマー質量濃度0.2質量%のポリイソシアネートP-5を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0122] [製造例6]

反応液のNCO含有率が38.9質量%になった時点で燐酸の85%水溶液を0.0235部添加し反応を停止した以外は、製造例4と同様に反応を実施した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHD Iを除去し、NCO含有量22.3質量%、25℃における粘度が2700 mPa・s、数平均分子量640、イソシアネート基平均数3.4、HD Iモノマー質量濃度0.3質量%のポリイソシアネートP-6を得た。得られたポリイソシアネートについて、<sup>13</sup>C-NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0123] [製造例7]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HD Iを1000質量部、イソブタノールを0.9質量部、2-エチル-1-ヘキサノールを30質量部仕込み、攪拌下、反応器内温度を80℃で1時間保持した。その後、イソシアヌレート化反応触媒であるテトラメチルアンモニウムカプリエートを0.05質量部添加し、イソシアヌレート化反応及びアロファネート化反応を行ない、反応液屈折率変化が0.0085になった時点で燐酸85%水溶液を0.09質量部添加し反応を停止した。その後、反応液を90℃に昇温させて、90℃で1時間保持して触媒を完全に失活させた。冷却した反応液をろ過後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHD Iを除去した。NCO含有量20.4質量%、25℃における粘度が340 mPa・s、数平均分子量540、イソシアネート基平均数2.6、未反応HD I質量濃度0.1質量%のポリイソシア

ネートP-7を得た。得られたポリイソシアネートについて、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0124] [製造例8]

添加する2-エチル-1-ヘキサノールを100質量部、反応液屈折率変化を0.014とした以外は、製造例7と同様に反応を実施した。NCO含有量17.6質量%、25℃における粘度が420 mPa·s、数平均分子量550、イソシアネート基平均数2.3、未反応HDI質量濃度0.1質量%のポリイソシアネートP-8を得た。得られたポリイソシアネートについて、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0125] [製造例9]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDIを100質量部仕込み、攪拌下、反応器内温度を60℃に保持した。そこに、ウレトジオン化反応触媒であるトリ-n-ブチルホスフィン(Cytop(商標)340、Cytec)を1.5質量部添加し、ウレトジオン化反応及びイソシアヌレート化反応を行ない、反応液屈折率測定による転化率が40%になった時点でメチル-p-トルエンスルホネート1.33質量部を添加し反応を停止した。冷却した反応液をろ過後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去した。NCO含有量22.1質量%、25℃における粘度が150 mPa·s、数平均分子量440、イソシアネート基平均数2.3、未反応HDI質量濃度0.3質量%のポリイソシアネートP-9を得た。得られたポリイソシアネートについて、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定から求めた各モル比を表1に記載した。

[0126]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
ポリイソシアネート	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9
(物性1)NCO含有量	22.8	23.4	21.4	23.0	20.8	22.3	20.4	17.6	22.1
(物性2)粘度	2100	640	340	1200	470	2700	340	420	150
(物性3)数平均分子量	610	570	490	580	560	640	540	550	440
(物性5)イソシアネート基平均数	3.3	3.2	2.5	3.2	2.8	3.4	2.6	2.3	2.3
(物性6)ジイソシアネートモノマー質量濃度	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.3
(物性9) A:イソシアヌレート基	74	43	25	98	70	98	45	35	16
(物性9) B:イミノオキサジアジンジオン基	18	51	22	1.0	1.0	1.0	-	-	7.0
(物性9) C:ウレトジオン基	3.0	5.5	52	-	-	-	1.0	1.0	76
(物性9) D:アロファネート基	5.0	0.5	1.0	1.0	29	1.0	54	64	1.0

[0127] [実施例1]

攪拌機、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、ポリイソシアネートP-1を100部、マロン酸ジエチル82.2部、アセト酢酸エチル7.4部、酢酸n-ブチル40部を仕込み、28%ナトリウムメチラート溶液0.8部を添加し、60℃で6時間反応した。その後、n-ブタノール79部を添加し2時間その温度で攪拌を続けた。それに燐酸モノ(2-エチルヘキシル)0.8部を添加し、樹脂分60質量%、有効NCO%7.4%のブロックポリイソシアネート組成物を得た。得られた各物性の結果を表2に示す。別途、得られた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℃、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、<sup>13</sup>C-NMR測定を実施し、各モル比について得られた結果を表2に示す。引き続き、低温硬化性、上層塗膜との密着性、ポリオールとの相溶性、塗膜硬度を評価した。得られた結果を表2に示す。

[0128] [実施例6]

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、ポリイソシアネートP-1を100部、マロン酸ジエチル91.3部、酢酸n-ブチル80.0部を仕込み、28%ナトリウムメチラート溶液0.8部を添加し、60℃で6時間反応した。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、燐酸モノ(2-エチルヘキシル)0.8部を添加した。

引き続き、ジイソプロピルアミン54.9部を添加し、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ィーで分析し、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19.0部添加し、樹脂分60質量%、有効NCO%6.6%のブロックポリイソシアネート組成物を得た。得られた各物性の結果を表2に示す。別途、得られた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℃、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、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定を実施し、各モル比について得られた結果を表2に示す。引き続き、低温硬化性、上層塗膜との密着性、ポリオールとの相溶性、塗膜硬度を評価した。得られた結果を表2に示す。

[0129] [実施例2～5、7～9、比較例1～5]

表2で示した配合とする以外は、実施例1と同様にして、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及び評価の結果を表2及び表3に示す。

[0130]

[表2]

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9	
	P-1	P-3	P-1	P-3	P-3	P-4	P-3	P-4	P-1	P-1	P-1	P-5	P-2	P-2	P-2	P-2	P-7	P-7
ポリインシアネート	種類																	
	質量部	100		30	50	50	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ブロック剤	種類																	
	質量部			P-4	P-4	P-4	P-4											
溶剤	種類	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル
	質量部	82.2	82.5	80	79.3	80	79.3	103.5	91.3	91.3	75	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3
アルコール	種類	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル		ジイソプロピルアミン	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	
	質量部	7.4	7.5	7.2	7.2	7.2	7.2			54.9	6.8	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
ブロック剤/NCO基	モル比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
2-エチルヘキシルホスフェート	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	モル%	74	91	62	54	62	54	74	74	74	70	43	43	43	43	43	43	43
(物性9) A:インシアネート基	モル%	18	6.1	12	14	12	14	18	18	18	1.0	51	51	51	51	51	51	51
	モル%	3.0	0.9	26	31	26	31	3	3	3	0	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
(物性9) B:イミノオキサジンジオン基	モル%	5.0	2.2	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	5.0	5.0	29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	モル%	0.26	0.09	0.39	0.46	0.39	0.46	0.26	0.26	0.26	0.30	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
(物性9) C:ウレトジオン基	モル比	0.18	0.06	0.12	0.14	0.12	0.14	0.18	0.18	0.18	0.01	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
	モル比	0.03	0.01	0.26	0.31	0.26	0.31	0.03	0.03	0.03	0	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
(物性9) D:(A+B+C+D)	モル比	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	0.29	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	質量%	58	62	61	61	61	61	57	56	56	59	59	59	59	59	59	59	59
(物性4)数平均分子量1500以下の成分の比率	質量%	3.3	3.2	2.8	2.8	2.8	2.8	3.3	3.3	3.3	2.8	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	質量%	7.4	7.4	7.3	7.2	7.3	7.2	6.6	6.6	6.6	7.0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
(物性5)インシアネート基平均数	質量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	質量%	◎	◎	△	△	△	△	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(物性7)有効NCO含有量	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(物性8)固形分濃度	質量%	◎	◎	△	△	△	△	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価1)低温硬化性	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価2)上層塗膜との密着性	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価3)ポリオールとの相溶性	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(評価4)塗膜硬度	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	質量%	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0131]

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリイソシアネート	種類	P-3	P-4	P-6	P-8	P-9
	質量部	100	100	100	100	100
マロン酸ジエステル化合物	種類	—	—	—	—	—
	質量部	—	—	—	—	—
ブロック剤	種類	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル	マロン酸ジエチル
	質量部	77.2	82.9	80.4	63.6	79.6
他ブロック剤	種類	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル	アセト酢酸エチル
	質量部	7.0	7.5	7.3	5.7	7.2
溶剤	種類	酢酸n-ブチル	酢酸n-ブチル	酢酸n-ブチル	酢酸n-ブチル	酢酸n-ブチル
	質量部	40	40	40	40	40
アルコール	種類	n-ブタノール	n-ブタノール	n-ブタノール	n-ブタノール	n-ブタノール
	質量(g)	75	79	77	68	75
ブロック剤/NCO基	モル比	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
28%NaOMeメタノール溶液	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
2-エチルヘキシルホスフェート	モル%	25	98	98	35	16
(物性9) A:イソシアヌレート基	モル%	22	1.0	1.0	0	7.0
(物性9) B:イミノオキサジンジオン基	モル%	52	0	0	1.0	76
(物性9) C:ウレトジオン基	モル%	1.0	1.0	1.0	64	1.0
(物性9) D:アロファネート基	モル%	0.75	0.02	0.02	0.65	0.84
(物性9) (B+C+D)/(A+B+C+D)	モル比	0.22	0.01	0.01	0	0.07
(物性9) B/(A+B+C+D)	モル比	0.52	0	0	0.01	0.76
(物性9) C/(A+B+C+D)	モル比	0.01	0.01	0.01	0.64	0.01
(物性9) D/(A+B+C+D)	モル比	67	60	60	63	75
(物性4)数平均分子量1500以下の成分の比率	質量%	2.5	3.2	3.2	2.3	2.3
(物性5)イソシアネート基平均数	質量%	7.1	7.4	7.3	6.2	7.1
(物性7)有効NCO含有量	質量%	60	60	60	60	60
(物性8)固形分濃度	質量%	x	◎	◎	x	x
(評価1)低温硬化性		◎	x	x	◎	◎
(評価2)上層塗膜との密着性		◎	x	x	◎	◎
(評価3)ポリオールとの相溶性		◎	x	x	◎	◎
(評価4)塗膜硬度		x	◎	◎	x	x

[0132] 上記結果から、実施例のブロックポリイソシアネート組成物は、上層塗膜との密着性に優れ、かつ、ポリオールとの相溶性に優れていることが少なくとも確認された。また、実施例のブロックポリイソシアネート組成物を含有する一液型コーティング組成物を用いることにより、低温硬化性が良好であり、かつ塗膜硬度に優れる塗膜を得ることができた。

[0133] 本出願は、2016年3月29日に日本国特許庁へ出願された日本特許出

願（特願2016-065941号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0134] 本発明に係るブロックポリイソシアネート組成物及び一液型コーティング組成物は、塗料、インキ、接着剤、注型材、エラストマー、フォーム、及びプラスチック材料の原料として使用することができる。その中でも、自動車塗料、家電塗料、パソコンや携帯電話等の情報機器用の塗料に好適に使用することができる。



## 請求の範囲

## [請求項1]

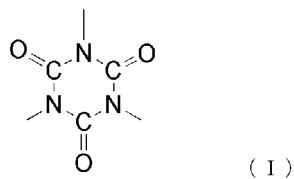
脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートからなる群より選択される1種又は2種以上のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートが有するイソシアネート基の少なくとも一部が、マロン酸ジエステルを含有する活性メチレン系化合物でブロックされているブロックポリイソシアネートを含み、

下記式(1)で表される特定モル比が、0.05以上0.60以下である、ブロックポリイソシアネート組成物。

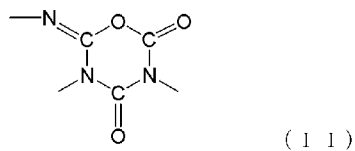
$$\text{特定モル比} = (B + C + D) / (A + B + C + D) \quad (1)$$

(式(1)中、Aは、下記式(I)で表されるイソシアヌレート基の含有量(モル%)を示し、Bは、下記式(II)で表されるイミノオキサジンジオン基の含有量(モル%)を示し、Cは、下記式(III)で表されるウレトジオン基の含有量(モル%)を示し、Dは、下記式(IV)で表されるアロファネート基の含有量(モル%)を示す。)

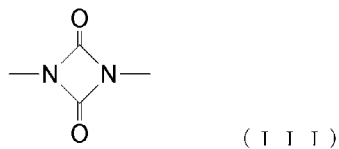
## [化1]



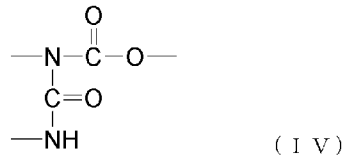
## [化2]



## [化3]



[化4]



- [請求項2] 前記ブロックポリイソシアネート組成物は、該ブロックポリイソシアネート組成物の総量に対して、数平均分子量が1500以下である成分を、55質量%以上80質量%以下含む、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] 前記マロン酸ジエステル化合物は、マロン酸ジエチルを含む、請求項1又は2に記載のブロックポリイソシアネート組成物。
- [請求項4] 前記マロン酸ジエステル化合物は、マロン酸ジイソプロピルを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。
- [請求項5] 前記活性メチレン系化合物は、βケトエステル化合物をさらに含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。
- [請求項6] 前記βケトエステル化合物は、アセト酢酸エチルを含む、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] 1価アルコールを、さらに含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。
- [請求項8] 前記ジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のブロックポリイソシアネート組成物と、多価活性水素化合物と、を含む、一液型コーティング組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の一液型コーティング組成物により形成された、塗膜。

- [請求項11] 請求項10に記載の塗膜を備える、塗装物品。
- [請求項12] 請求項9に記載の一液型コーティング組成物を含む第1の塗料溶液を塗装し、第1の塗膜を形成する工程と、前記第1の塗膜上に第2の塗料溶液を塗装し、第2の塗膜を形成する工程と、を含む、複合塗膜の製造方法。
- [請求項13] 請求項9に記載の一液型コーティング組成物により形成された第1の塗膜と、前記第1の塗膜上に第2の塗膜と、を備える、複合塗膜。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/008942

**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)  
C08G18/00-18/87, C09D4/00-201/10

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-246646 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0020], [0021], [0052], [0061] (Family: none)	1-13
A	WO 2014/208567 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 31 December 2014 (31.12.2014), claims 1 to 13; paragraphs [0066], [0167], [0168], [0177] & US 2016/0369034 A1 claims 1 to 15; paragraphs [0089], [0259], [0260], [0268] & EP 3015486 A1 & CA 2916047 A	1-13

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 24 April 2017 (24.04.17)	Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008942

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 2007-501890 A (Bayer MaterialScience AG.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims 1 to 9; paragraphs [0014], [0047] to [0050] & US 2005/0070683 A1 claims 1 to 14; paragraphs [0044], [0085] to [0103] & WO 2004/104065 A1 & CN 1791625 A	1-13
A	JP 2006-335954 A (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), claims 1 to 4; paragraphs [0027], [0047] to [0050] & US 2006/0276611 A1 claims 1 to 10; paragraphs [0022] to [0027] & EP 1728808 A1 & CN 1880394 A	1-13
A	JP 2006-324014 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims 1 to 8; paragraphs [0016], [0033], [0046] to [0048], [0050] (Family: none)	1-13
A	JP 2005-54121 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), claims 1 to 7; paragraphs [0027], [0051] to [0053], [0057], [0058] (Family: none)	1-13
A	JP 2003-508562 A (Bayer AG.), 04 March 2003 (04.03.2003), claims 1, 2; paragraphs [0028], [0029] & US 6583216 B1 claims 1 to 3; column 4, line 25 to column 7, line 48 & WO 2001/016202 A1 & CN 1371397 A	1-13
A	JP 2002-322238 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 November 2002 (08.11.2002), claims 1 to 14; paragraphs [0012], [0027] to [0033] & US 2002/0165335 A1 claims 1 to 14; paragraphs [0044] to [0050] & EP 1236751 A1	1-13
A	JP 8-325353 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), claims 1 to 3; paragraphs [0029], [0036], [0037], [0052] (Family: none)	1-13

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. C08G 18/00-18/87, C09D 4/00-201/10										
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>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2017年									
日本国実用新案登録公報	1996-2017年									
日本国登録実用新案公報	1994-2017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) CAplus (STN), REGISTRY (STN)										
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 請求項の番号								
X	JP 11-246646 A (旭化成工業株式会社) 1999.09.14, 請求項1-3, [0001], [0020], [0021], 0052], [0061] (ファミリーなし)	1-13								
A	WO 2014/208567 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014.12.31, 請求項1-13, [0066], [0167], [0168], [0177] & US 2016/0369034 A1, 請求の範囲1-15, [00 89], [0259], [0260], [0268] & EP 3015486 A1 & CA 2916047 A	1-13								
<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」 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 24.04.2017	国際調査報告の発送日 09.05.2017									
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) 久保田 英樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3776								

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 請求項の番号
A	JP 2007-501890 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェン ゲゼルシャフト) 2007.02.01, 請求項1-9, [0014], [0047] - [0050] & US 2005/0070683 A1, 請求の範囲1-14, [0044], [008 5] - [0103] & WO 2004/104065 A1 & CN 1791625 A	1-13
A	JP 2006-335954 A (住化バイエルウレタン株式会社) 2006.12.14, 請求項1-4, [0027], [0047] - [0050] & US 2006/0276611 A1, 請求の範囲1-10, [0022] - [00 27] & EP 1728808 A1 & CN 1880394 A	1-13
A	JP 2006-324014 A (東洋製罐株式会社) 2006.11.30, 請求項1-8, [0016], [0033], [0046] - [0048], [0050] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-54121 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2005.03.03, 請求項1-7, [0027], [0051] - [0053], [0057], [0058] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-508562 A (バイエル アクチェンゲゼルシャフト) 2003.03.04, 請求項1, 2, [0028], [0029] & US 6583216 B1, 請求の範囲1-3, 第4欄第25行-第7欄第4 8行 & WO 2001/016202 A1 & CN 1371397 A	1-13
A	JP 2002-322238 A (関西ペイント株式会社) 2002.11.08, 請求項1-14, [0012], [0027] - [003 3] & US 2002/0165335 A1, 請求の範囲1-14, [0044] - [0050] & EP 1236751 A1	1-13
A	JP 8-325353 A (旭化成工業株式会社) 1996.12.10, 請求項1-3, [0029], [0036], [0037], [0052] (ファミリーなし)	1-13