(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5183025号
(P5183025)
(45)発行日　平成25年4月17日(2013.4.17)　(24)登録日　平成25年1月25日(2013.1.25)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 18/02 (2006.01)　C08G 18/02 Z

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2005-370763(P2005-370763)
(22)出願日　平成17年12月22日(2005.12.22)
(65)公開番号　特開2007-169520(P2007-169520A)
(43)公開日　平成19年7月5日(2007.7.5)
審査請求日　平成20年12月19日(2008.12.19)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100151965
弁理士　松井　佳章
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(72)発明者　金丸　純一
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号　旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリイソシアネート組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
脂肪族及び／または脂環族のジイソシアネートから得られるポリイソシアネート組成物の製造方法であって、イソシアヌレート化反応の後で、未反応のジイソシアネートを除去しない状態でビウレット化反応を行った後、未反応のジイソシアネートの含有量を１質量％以下に除去する、ビウレット結合のモル数（Ａ）とイソシアヌレート結合のモル数（Ｂ）が（Ａ）／（Ｂ）＝１／９９～６０／４０であるビウレット構造とイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート組成物の製造方法。
【請求項２】
ジイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートである請求項１記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は塗料、接着剤、粘着剤などに使用される貯蔵安定性、特に水分に対する安定性に優れたポリイソシアネート組成物及びそれを用いた２液型ポリウレタン被覆組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
脂肪族及び／または脂環族のジイソシアネートから得られるポリイソシアネートは、耐

候性、耐薬品性、付着性に優れるため自動車補修用、橋梁、建物などの構築物用、プラスチック用、木工用など広範囲のウレタン塗料や接着剤、粘着剤用硬化剤として使用されている。その中でも特にイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートは、イソシアヌレート構造の化学的安定性が高いことから、耐候性や耐久性に特に優れていることが知られている。

このように、イソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートはきわめて優れた特性を有するものであるところから、一層幅広い産業上の用途に利用されていくことが望まれている。しかしながら、このイソシアヌレート構造を有するポリイソシアヌレートを塗料として使用するため有機溶剤で希釈する際、また、希釈後貯蔵する際、有機溶剤由来の水分等が原因になり、白濁、固化などの現象が起こることがあった。

【０００３】

耐水分安定性をあげるために様々な方法が提案されている。例えば、非特許文献１にはイミノオキサジアジンジオンを添加することが耐水分安定性に良好であることが示されているが、イミノオキサジアジンジオンを合成するためには高価なフッ素を含む触媒を調整する必要があり、また、触媒調整も多段階必要なので経済的に不利になり、反応の制御も困難である。さらに、熱安定性も低い。

オルト蟻酸エステルや単官能モノイソシアネートを添加して水分と優先的に反応させて耐水分安定性をあげる方法もあるが、水と反応した付加物がポリイソシアネート中に残り最終的な物性の低下をまねく。

【非特許文献１】Ｃｏｎｇｒ　ＦＡＴＩＰＥＣ、Ｖｏｌ．２４ｔｈ、Ｄ　ＰＡＧＥ．Ｄ．１３１－Ｄ．１４５、１９９８

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、特定のポリイソシアネートを使用することにより、優れた貯蔵安定性、特に水分に対する安定性の優れたポリイソシアネート組成物及びそれを用いた２液型ポリウレタン被覆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】

【０００５】

本発明者らは、前記課題を解決すべく検討の結果、特定のポリイソシアネート組成物の製造方法を用いることにより、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

１）脂肪族及び／または脂環族のジイソシアネートから得られるポリイソシアネート組成物の製造方法であって、イソシアヌレート化反応の後で、未反応のジイソシアネートを除去しない状態でビウレット化反応を行った後、未反応のジイソシアネートの含有量を１質量％以下に除去する、ビウレット結合のモル数（Ａ）とイソシアヌレート結合のモル数（Ｂ）が（Ａ）／（Ｂ）＝１／９９～６０／４０であるビウレット構造とイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート組成物の製造方法。

２）ジイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネートである１）記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【発明の効果】

【０００６】

本発明により、特定のポリイソシアネートを使用することにより、優れた貯蔵安定性、特に水分に対する安定性の優れたポリイソシアネート組成物及びそれを用いた２液型ポリウレタン被覆組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００７】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明に用いるジイソシアネートは、脂肪族及び／または脂環族である。特に耐候性などが要求される分野でなければ、一部芳香族ジイソシアネートを用いることもできる。

前記脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数４～３０のものが、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、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、２，２，４－トリメチル－１，６－ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナートメチル）－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等を挙げることができる。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましく、単独で使用しても、併用しても良い。

【０００８】

また、これらジイソシアネートモノマーと１～３官能性のアルコールとの予備ウレタン化反応物も原料として好適に使用されうる。ここに用いられる１～３官能性のアルコールの例としては、例えば、メタノール、エタノール、各種ブタノール、２－エチル－ヘキサノール、エチレングリコール、１，２－または１，３－プロピレングリコール、１，３－または１，４－または２，３－ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステル、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、１，２，６－ヘキサントリオール等の低分子量化合物および分子量約２００～１０，０００のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。アルコールとジイソシアネートモノマー予備反応時のＮＣＯ／ＯＨ当量比は５～１００、好ましくは１０～５０、さらに好ましくは１０～３０程度の値から目的に応じ選択される。

【０００９】

合成を行う際の反応温度は通常、イソシアヌレート化反応は４０～１２０℃、ビウレット化反応は６０～１８０℃の範囲から選ばれる。反応の進行は反応液のイソシアネート含量（ＮＣＯ％）測定や屈折率測定等で追跡することができる。

本発明のポリイソシアネート組成物はイソシアヌレート化反応の前または後にビウレット化反応を行った後、未反応のジイソシアネートを実質的に除去したビウレット構造とイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート組成物であって、ビウレット結合のモル数（Ａ）とイソシアヌレート結合のモル数（Ｂ）が（Ａ）／（Ｂ）＝１／９９～６０／４０であることが好ましい。（Ａ）／（Ｂ）＝３／９７～５０／５０がさらに好ましい。最も好ましくは（Ａ）／（Ｂ）＝３／９７～３０／７０である。（Ａ）／（Ｂ）＝１／９９～６０／４０であると、優れた貯蔵安定性、特に水分に対する安定性の優れたポリイソシアネート組成物を得ることができるので好ましい。

【００１０】

本発明において、未反応のジイソシアネートを実質的に除去したとは反応生成物であるポリイソシアネート組成物中の未反応のジイソシアネート含有量が１質量％以下の事を示す。

本発明のポリイソシアネートとは１分子内にビウレット構造またはイソシアヌレート構造の一方のみを有するもの及び／または１分子内にビウレット構造とイソシアヌレート構造の両方を有するものを指す。

【００１１】

イソシアヌレート化反応は、熱安定性の低い環状２量体であるウレトジオン構造のものを併発すると一般に言われている。そのため反応を低転化率で停止した場合、製品中のウレトジオン濃度が高くなりやすい。従って、製品中のウレトジオン含有量を抑えるため、触媒としてはウレトジオン残留の少ないものを選択することが好ましい。かかる条件に好適な触媒としては、ａ）例えば、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ハイドロオキサイドや有機弱酸塩、ｂ）例えば、トリ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サイドや有機弱酸塩、ｃ）例えば、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

酸のアルカリ金属塩、及びｄ）上記アルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等の金属塩、ｅ）例えば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等が挙げられる。

【００１２】

触媒濃度は、使用する触媒および反応濃度により異なるが、通常、ジイソシアネートに対して１０～１０００ｐｐｍの範囲から選択される。また、イソシアヌレート化反応が進みすぎると、生成物の粘度が上昇し、イソシアヌレート環状３量体含有量が低下して目的とする物性の製品が得られないため、反応の転化率はおおむね２５％以下に止めるのが好ましい。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は困難が伴い、反応条件、特に触媒の添加量及び添加方法に関しては、慎重に選択することが好ましい。例えば、触媒の一定時間ごとの分割添加方法等が好適なものとして推奨される。

【００１３】

反応が目的の転化率に達したならば、例えば硫酸、リン酸、リン酸エステル類等の触媒失活剤を添加し、イソシアヌレート化反応を停止する。必要であれば、失活触媒を除去した後、余剰のジイソシアネート及び溶剤を除去して製品を得る。このジイソシアネートおよび溶剤の除去は、例えば薄膜蒸留や溶剤抽出法により行われる。

【００１４】

次にビウレット化反応について述べる。ビウレット化反応は、水、ｔｅｒｔ－アルコール好ましくはｔｅｒｔ－ブタノールを用いる。反応時に有機溶媒として、ジイソシアネートと水、もしくはｔｅｒｔ－アルコールをそれぞれ溶解し、反応条件下で均一相になし得るもので、かつ、均一相になし得るのに必要にして十分な量を添加してもよい。水を例にとれば、水の溶解度の低いものはそれだけ多量に添加しなければならないので、反応終了後溶媒を分離し、回収する際に不経済となり好ましくない。水の溶解度が０．５％以上が好ましい。例えば、一般的にはリン酸トリアルキルエステル類、アルキレングリコール類、エーテル類、エステル類などの溶剤が挙げられる。一方、ベンゼン、トルエン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどは好ましくない。イソシアネートは一般に極めて反応性に富む官能基であるので多くのものと反応する。従って、親水性であってもイソシアネートと反応するものは好ましくない。例えば、アミン、アルコール、カルボン酸類、リン酸類、ジケトン類は好ましくない。

【００１５】

また、イソシアネートと共存することにより着色が促進されうるものも好ましくなく、できるだけ化学的に安定なことが好ましい。

本発明のポリイソシアネート組成物を得るためには、イソシアヌレート化反応の前または後にビウレット化反応を行う。イソシアヌレート化反応の前にビウレット化反応を行うとは、上述のビウレット化反応を行った後、続けてイソシアヌレート化反応を行うことである。また、イソシアヌレート化反応の後にビウレット化反応を行うとは、上述のイソシアヌレート化反応を行った後に、続けてビウレット化反応を行うことである。

本発明の方法によりポリイソシアネート組成物を得ることによって、同一分子内にイソシアヌレート結合とビウレット結合を持つものが得られ、単独に反応させて得られたポリイソシアネート組成物を単純に混合するよりも、耐久性、耐候性が優れる。

【００１６】

本発明で言う２液型ポリウレタン被覆組成物とは、本発明のポリイソシアネート組成物と水酸基をもったプレポリマーを混合して使用する被覆組成物のことである。水酸基をもったプレポリマーとしては、当該分野で公知のポリオール、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどがあり単独で使用しても、２種以上を混合しても良い。

ポリウレタン被覆用組成物として、当該分野で公知の溶剤、顔料、着色剤、分散剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などの添加剤を添加しても支障がない。

【実施例】

【００１７】

次に、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。実施例中の部、％は各々質量部、質量％である。
〔粘度測定法〕ＪＩＳ　Ｋ５６００－２－３
〔イソシアネート含有量測定法〕　ＡＳＴＭ　Ｄ２５７２
〔ガスクロマトグラフィー測定方法〕
使用機器　（株）島津製作所製　ＧＣ－８Ａ
カラム　　信和化工（株）製　Ｓｉｌｉｃｏｎｅ　ＯＶ－１７
検出方法　ＦＩＤ
測定条件　インジェクション／デテクター温度　１６０℃
　　カラム温度　１２０℃一定
〔赤外線吸収スペクトラム測定方法〕
使用機器　日本分光（株）製　ＦＴ／ＩＲ－６００
〔１３Ｃ－ＮＭＲ測定方法〕
使用機器　日本電子（株）製　ＪＮＭ－ＬＡ４００

【００１８】
［実施例１］
冷却管、窒素導入管と温度計、滴下漏斗、攪拌機を備えた２Ｌの４ツ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートを６１０部仕込み、窒素気流下、６０℃に昇温した後、テトラメチルアンモニウムカプリエートの４５．７％溶液０．４部を２時間かけて４回に分けて添加した。さらに６０℃で１時間反応させた後、８５％りん酸を０．９部加え９０℃に昇温して１時間反応させた。ついで水０．４８部を溶解させたトリメチルリン酸２１０部を加え、９０℃で１時間、１６０℃で１時間反応させた。室温にまで冷却し、濾過を行い、流下式薄膜蒸留器で２回操作をして未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去した。この流下式薄膜蒸留の条件は、１回目は０．５Ｔｏｒｒ／１５０℃、２回目０．１Ｔｏｒｒ／１６０℃で行い、ポリイソシアネート１を得た。

【００１９】
得られたポリイソシアネート１は、黄色、透明の液体であり、２５℃での粘度が１６４０ｍＰａ．ｓ、イソシアネート含量（以下、ＮＣＯ％と略）２２．０％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。
なお、粘度はＪＩＳ　Ｋ５６００－２－３、ＮＣＯ％はＡＳＴＭ　Ｄ２５７２に規定される方法で行った。残存ヘキサメチレンジイソシアネート量はガスクロマトグラフィー法でＦＩＤ検出器を用いて行った。得られたポリイソシアネートの赤外線吸収スペクトラムを測定したところ、１７７０ｃｍ$^{-1}$にビウレットの特性吸収、１６９０ｃｍ$^{-1}$にイソシアヌレートの特性吸収が観察された。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定から、ビウレット／イソシアヌレートモル比は１１／８９であった。

【００２０】
［実施例２］
水０．６部を溶解させたトリメチルリン酸を使用した以外は実施例１と同様の操作を行い、ポリイソシアネート２を得た。
得られたポリイソシアネート２は、黄色、透明の液体であり、２５℃での粘度が１８００ｍＰａ．ｓ、イソシアネート含量（以下、ＮＣＯ％と略）２１．２％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。ＩＲ測定を実施したところ、１６９０ｃｍ$^{-1}$にイソシアヌレート、１７７０ｃｍ$^{-1}$にビウレットの吸収を確認した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定から、ビウレット／イソシアヌレートモル比は１６／８４であった。

【００２１】
［実施例３］
水０．３８部を溶解させたトリメチルリン酸を使用した以外は実施例１と同様の操作を行い、ポリイソシアネート３を得た。
得られたポリイソシアネート３は、黄色、透明の液体であり、２５℃での粘度が１５５０ｍＰａ．ｓ、イソシアネート含量（以下、ＮＣＯ％と略）２２．５％、残存ヘキサメチ

レンジイソシアネートは０．２％であった。ＩＲ測定を実施したところ、１６９０ｃｍ$^{-1}$にイソシアヌレート、１７７０ｃｍ$^{-1}$にビウレットの吸収を確認した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定から、ビウレット／イソシアヌレートモル比は８／９２であった。

【００２２】

［実施例４］

冷却管、窒素導入管と温度計、滴下漏斗、攪拌機を備えた２Ｌの４ツ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートを６１０部仕込み、窒素気流下、６０℃に昇温した後、テトラメチルアンモニウムカプリエートの４５．７％溶液０．４部を２時間かけて４回に分けて添加した。さらに６０℃で１時間反応させた後、８５％りん酸を０．９部加え９０℃に昇温して１時間反応させた。ついでｔｅｒｔ－ブタノールを２．０部加え、１８０℃に昇温した。１８０℃で２時間反応させた後、室温まで冷却し濾過を行い、流下式薄膜蒸留器で２回操作をして未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去した。この流下式薄膜蒸留の条件は、１回目は０．５Ｔｏｒｒ／１５０℃、２回目０．１Ｔｏｒｒ／１６０℃で行い、ポリイソシアネート４を得た。

【００２３】

得られたポリイソシアネート１は、黄色、透明の液体であり、２５℃での粘度が１６４０ｍＰａ．ｓ、イソシアネート含量（以下、ＮＣＯ％と略）２２．０％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。ＩＲ測定を実施したところ、１６９０ｃｍ$^{-1}$にイソシアヌレート、１７７０ｃｍ$^{-1}$にビウレットの吸収を確認した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定から、ビウレット／イソシアヌレートモル比は１０／９０であった。

【００２４】

［比較例１］

攪拌機、温度計、還流冷却管を取り付けた四つ口フラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを１０００部、キシレンを３００部仕込み、６０℃、攪拌下、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエート０．３部を４分割して３０分ごとに加えた。

６０℃で反応を続け、４時間後、反応液のＮＣＯ％滴定および屈折率測定により、ヘキサメチレンジイソシアネートの転化率が２１％になった時点でリン酸０．２部を添加して反応を停止した。その後、さらに９０℃で１時間加熱を続け、次いで、常温に冷却し、反応液の濾過を行なった後、薄膜蒸発器を用いて、１回目０．８Ｔｏｒｒ／１６０℃、２回目０．１Ｔｏｒｒ／１６０℃の条件下で、溶媒及び未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去、回収しポリイソシアネート５を得た。

得られたポリイソシアネート５は、微黄色、透明の液体で、２５℃における粘度は１３００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ％は２３．５％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。

【００２５】

［実施例５］

実施例１で得たポリイソシアネート１を４０部、水分を０．２部含む酢酸ｎ－ブチル３０部とキシレン３０部の混合溶媒を混合させた。温度２０℃、に保った部屋に放置し、目視により外観が白濁するまでの日数を観察した。結果を表１に示す。

【００２６】

［実施例６～７］

表１で示した水を含む溶剤を使用した以外は、実施例４と同様にして目視による外観試験を実施した。結果を表１に示す。

【００２７】

［比較例２］

ポリイソシアネート５を単独で使用し、表１で示した水を含む溶剤を使用した以外は、実施例４と同様に外観を観察した。結果を表１に示す。

【００２８】

［実施例８］

実施例２で得たポリイソシアネート２を使用した以外は、実施例４と同様にして目視に

よる外観試験を実施した。結果を表２に示す。

【００２９】

［実施例９～１０］

表２で示した水を含む溶剤を使用した以外は、実施例７と同様にして目視による外観試験を実施した。結果を表２に示す。

【００３０】

［実施例１１］

製造例３で得たポリイソシアネート３を使用した以外は、実施例４と同様にして目視による外観試験を実施した。結果を表３に示す。

【００３１】

［実施例１２～１３］

表３で示した水を含む溶剤を使用した以外は、実施例１０と同様にして目視による外観試験を実施した。結果を表３に示す。

【００３２】

［実施例１４］

実施例４で得たポリイソシアネート４を４０部、水分を０．２部含む酢酸ｎ－ブチル３０部とキシレン３０部の混合溶媒を混合させた。温度２０℃、に保った部屋に放置し、目視により外観が白濁するまでの日数を観察した。結果を表４に示す。

【００３３】

［実施例１５］

表４で示した水を含む溶剤を使用した以外は、実施例１４と同様にして目視による外観試験を実施した。結果を表１に示す。

【００３４】

［実施例１６］

実施例５で外観試験を実施した後のポリイソシアネート溶液を５０部、ポリオールとしてアクリルポリオールであるアクリディックＡ－８０１（ＯＨ価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分５０％、大日本インキ化学工業（株）製、商品名）を１１０部配合した。配合液を、厚さ５０μｍになるようにアプリケーターで塗装し、１２０℃、３０分焼き付けた。外観を目視により観察し、クリアな塗膜であることを確認した。

【００３５】

［比較例３］

比較例２で外観試験を実施した後のポリイソシアネート溶液を５０部、ポリオールとしてアクリルポリオールであるアクリディックＡ－８０１（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分５０％、大日本インキ化学工業（株）製、商品名）を１１０部配合した。配合液を、厚さ５０μｍになるようにアプリケーターで塗装し、１２０℃、３０分焼き付けた。外観を目視により観察し、濁りのある塗膜であることを確認した。

【００３６】

［実施例１７］

ポリイソシアネート１を４０部、紫外線吸収剤としてチヌビン２９２を０．１部混合し、ポリオールとしてアクリルポリオールであるアクリディックＡ－８０１（ＯＨ価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分５０％、大日本インキ化学工業（株）製、商品名）を２５１部配合した。配合液を、厚さ５０μｍになるようにアプリケーターで塗装し、１２０℃、３０分焼き付けた後に、サンシャインウエザーメーターで耐候性試験を実施した。結果を表５に示す。ただし、光沢保持率は（耐候性試験後の塗膜の光沢）／（初期の塗膜の光沢）×１００とする。配合液を、厚さ５０μｍになるようにアプリケーターで塗装し、１２０℃、３０分焼き付けた。

【００３７】

［比較例４］

ポリイソシアネート６：ヘキサメチレンジイソシアネート６７００部とリン酸トリメチル１０００部及びエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート２３００部とを含む

混合液を、還流冷却器をつけた反応器に入れ窒素雰囲気下良くかき混ぜながら水５０部を加え１６０℃まで２０分かけて昇温し、さらに１６０℃６０分間常圧で反応させた。反応後液中にはなんらポリ尿素などの沈殿をみとめられず、この反応液を０．２Ｔｏｒｒ／１８０℃の条件で薄膜蒸発器で未反応のヘキサメチレンジイソシアネート及びリン酸トリメチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを回収し、ポリイソシアネート１１９０部を得た。

【００３８】

得られたポリイソシアネートは、黄色、透明の液体であり、２５℃での粘度が１２００ｍＰａ．ｓ、イソシアネート含量（以下、ＮＣＯ％と略）２３．９％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。

得られたポリイソシアネートの赤外線吸収スペクトラムを測定したところ、１７７０ｃｍ$^{-1}$にビウレットの特性吸収が観察された。

ポリイソシアネート７：攪拌機、温度計、還流冷却管を取り付けた四つ口フラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを１０００部、キシレンを３００部仕込み、６０℃、攪拌下、触媒としてテトラメチルアンモニウム・カプリエート０．３部を４分割して３０分ごとに加えた。

【００３９】

６０℃で反応を続け、４時間後、反応液のＮＣＯ％滴定および屈折率測定により、ヘキサメチレンジイソシアネートの転化率が２１％になった時点でリン酸０．２部を添加して反応を停止した。その後、さらに９０℃で１時間加熱を続け、次いで、常温に冷却し、反応液の濾過を行なった後、薄膜蒸発器を用いて、１回目０．８Ｔｏｒｒ／１６０℃、２回目０．１Ｔｏｒｒ／１６０℃の条件下で、溶媒及び未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去、回収した。

得られたポリイソシアネートは、微黄色、透明の液体で、収量は２１０部、２５℃における粘度は１３００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ％は２３．５％、残存ヘキサメチレンジイソシアネートは０．２％であった。

【００４０】

得られたポリイソシアネートの赤外線吸収スペクトラムを測定したところ、１６９０ｃｍ$^{-1}$にイソシアヌレートの特性吸収が観察された。

ポリイソシアネート６を４部、ポリイソシアネート７を３６部、紫外線吸収剤としてチヌビン２９２を０．１部混合し、ポリオールとしてアクリディックＡ－８０１（酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分５０％、大日本インキ化学工業（株）製、商品名）を使用して表５に示した重量部で配合した。配合液を、厚さ５０μｍになるようにアプリケーターで塗装し、１２０℃、３０分焼き付けた後に、サンシャインウエザーメーターで耐候性試験を実施した。結果を表５に示す。

【００４１】

【表１】

		実施例５	実施例６	実施例７	比較例２
配合	ポリイソシアネート１	４０部	４０部	４０部	－
	ポリイソシアネート５	－	－	－	４０部
	溶剤				
	酢酸ｎ－ブチル	３０部	３０部	３０部	３０部
	キシレン	３０部	３０部	３０部	３０部
	水	０．２部	０．１部	０．０５部	０．０５部
外観		○	○	○	×

○：１０日以上白濁しなかったもの

×：１０日以内で白濁したもの

【００４２】

【表２】

		実施例８	実施例９	実施例１０	比較例２
配合	ポリイソシアネート２	４０部	４０部	４０部	－
	ポリイソシアネート５	－	－	－	４０部
	溶剤				
	酢酸ｎ－ブチル	３０部	３０部	３０部	３０部
	キシレン	３０部	３０部	３０部	３０部
	水	０．２部	０．１部	０．０５部	０．０５部
外観		○	○	○	×

○：１０日以上白濁しなかったもの
×：１０日以内で白濁したもの

【００４３】
【表３】

		実施例１１	実施例１２	実施例１３	比較例２
配合	ポリイソシアネート３	４０部	４０部	４０部	－
	ポリイソシアネート５	－	－	－	４０部
	溶剤				
	酢酸ｎ－ブチル	３０部	３０部	３０部	３０部
	キシレン	３０部	３０部	３０部	３０部
	水	０．２部	０．１部	０．０５部	０．０５部
外観		○	○	○	×

○：１０日以上白濁しなかったもの
×：１０日以内で白濁したもの

【００４４】
【表４】

		実施例１４	実施例１５	実施例１６	比較例２
配合	ポリイソシアネート４	４０部	４０部	４０部	－
	ポリイソシアネート５	－	－	－	４０部
	溶剤				
	酢酸ｎ－ブチル	３０部	３０部	３０部	３０部
	キシレン	３０部	３０部	３０部	３０部
	水	０．２部	０．１部	０．０５部	０．０５部
外観		○	○	○	×

○：１０日以上白濁しなかったもの
×：１０日以内で白濁したもの

【００４５】
【表５】

		実施例１７	比較例４
配合	ポリイソシアネート１	４０部	－－
	ポリイソシアネート６	－－	４部
	ポリイソシアネート７	－－	３６部
	チヌビン２９２	０．１部	０．１部
	ポリオール（アクリディックＡ－８０１）	２５１部	２５１部
光沢保持率が８５％以下になるまでの照射時間		３６００ｈｒ	３２００ｈｒ

【産業上の利用可能性】

【００４６】
本発明の被覆用組成物は、ウレタン塗料、接着剤、粘着剤、注型剤などの用途に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　大藪　則雄
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号　旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官　武貞　亜弓

(56)参考文献　特表２００５－５０４１３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１２００９２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１６１９４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　１８／００－　１８／８７