

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3886568号
(P3886568)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int.C1.

F 1

C08G 18/79	(2006.01)	C08G 18/79	A
C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/10	
C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/48	
C09D 175/04	(2006.01)	C09D 175/04	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-225518
(22) 出願日	平成8年8月27日(1996.8.27)
(65) 公開番号	特開平10-60073
(43) 公開日	平成10年3月3日(1998.3.3)
審査請求日	平成15年7月23日(2003.7.23)

(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(72) 発明者	朝比奈 芳幸 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

前置審査

審査官 松浦 新司

(56) 参考文献	特開平07-330861 (JP, A) 特開平07-113005 (JP, A) 特開平05-222150 (JP, A)
-----------	--

(58) 調査した分野(Int.C1., DB名)	C08G18/00~18/87 C09D175/00~175/16
---------------------------	--------------------------------------

(54) 【発明の名称】水性ポリイソシアネート及び水性塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)に示す前駆体ポリイソシアネートAと、片末端に活性水素を有するエチレンオキサイド単位を持つポリエーテルとの反応物で、水に溶解または分散しうる水性ポリイソシアネートであって、下記(a)~(e)であることを特徴とする水性ポリイソシアネート。

(1) 前駆体ポリイソシアネートAが、脂肪族及び/または脂環族ジイソシアネートの少なくとも1種と3~20価の多価アルコールを反応させた後または反応と同時に、イソシアネート基の環状3量化によって得られる、(い)平均イソシアネート官能基数；4.5~10、(ろ)25における粘度；5,000~100,000 mPa·s、(は)イソシアネート濃度；2~20重量% (但し、未反応ジイソシアネートおよび溶媒を除去した状態で)のイソシアヌレート型ポリイソシアネートである。

(a) 分子内にイオン性基を含まない

(b) ポリエーテル鎖単位/イソシアネート基=2/98~40/60 (モル/モル)

(c) 平均イソシアネート官能基数；3.5~9.8

(d) 数平均分子量；1,100~10,000

(e) イソシアネート濃度；2~19重量%

【請求項2】

多価アルコールが、3~10価のポリエステル及び/またはポリエーテルである請求項1記載の水性ポリイソシアネート。

【請求項 3】

少なくとも、樹脂分水酸基価 10 ~ 200 mg KOH / g の多価水酸基含有化合物と、請求項 1 または 2 記載の水性ポリイソシアネートを含む水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脂肪族、脂環族ジイソシアネートから得られる水性ポリイソシアネート及びそれを用いた水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

2液型ポリウレタン樹脂塗料組成物は非常に優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性、常温硬化性を有している上に、脂肪族ジイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、特にイソホロンジイソシアネートから誘導された無黄変ポリイソシアネートを含むポリウレタン樹脂塗料組成物は、更に耐候性が優れ、その需要は増加する傾向にある。

【0003】

一方、環境保全に鑑み、水性常温架橋型塗料の開発が盛んであり、ポリイソシアネートを硬化剤とした提案も多い。

特開昭 62 - 41270 号公報、特開平 2 - 105879 号公報では、疎水性ポリイソシアネートを、主剤である水性ポリオールの水性化能を利用して水分散し、水性塗料を形成している。また、ポリイソシアネートの水分散性を向上させるために、特開平 4 - 211418 号公報では、カルボキシル基が分子内に組み込まれたポリイソシアネートを、特開平 5 - 222150 号公報では、ノニオン系親水性基であるポリエチレングリコールをポリイソシアネートに組み込むことを提案している。これらに使用されているポリイソシアネートの平均イソシアネート官能基数は、溶剤系 2 液ウレタンと同様に約 3 である。

【0004】

ポリイソシアネートを硬化剤とした水性塗料は媒体中の水とイソシアネート基の反応が避けられない。従って、特開平 5 - 222150 号公報の実施例では、ポリイソシアネートのイソシアネート基と主剤ポリオールの水酸基との当量比を 1.5 : 1 とし、ポリイソシアネートを過剰にして、媒体である水との反応に消費されるイソシアネート基を見込んで配合している。しかし、ポリイソシアネートを過剰に配合し、架橋に関与するイソシアネート量を確保しても、平均イソシアネート官能基数の低下による物性低下を防げない場合があった。

【0005】

更に、平均イソシアネート官能基数は、ポリイソシアネートの水分散性を向上させるために組み込まれたポリエチレングリコールにより消費される。

この様な平均イソシアネート官能基数の低いポリイソシアネートから得られる塗膜物性は、従来の有機溶剤系 2 液ウレタン樹脂塗料から得られる塗膜物性に比べ劣っていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、有機溶剤系常温架橋型ウレタン樹脂塗料からの優れた塗膜物性を得ることのできる水性常温架橋型ウレタン樹脂塗料組成物、および、それに用いられる水性ポリイソシアネートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討の結果、平均イソシアネート官能基数が高い等特定のポリイソシアネートを使用することにより、上記課題が解決できることを見い出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は以下の通りである。

1. 下記(1)に示す前駆体ポリイソシアネート A と、片末端に活性水素を有するエチレンオキサイド単位を持つポリエーテルとの反応物で、水に溶解または分散しうる水性ポリ

10

20

30

40

50

イソシアネートであって、下記 (a) ~ (e) であることを特徴とする水性ポリイソシアネート。

(1) 前駆体ポリイソシアネート A が、脂肪族及び / または脂環族ジイソシアネートの少なくとも 1 種と 3 ~ 20 倍の多価アルコール を反応させた後または反応と同時に、イソシアネート基の環状 3 量化によって得られる、(い) 平均イソシアネート官能基数；4.5 ~ 10、(ろ) 25 における粘度；5,000 ~ 100,000 mPa · s、(は) イソシアネート濃度；2 ~ 20 重量% (但し、未反応ジイソシアネート及び溶媒を除去した状態で) のイソシアヌレート型ポリイソシアネートである。

(a) 分子内にイオン性基を含まない

(b) ポリエーテル鎖単位 / イソシアネート基 = 2 / 98 ~ 40 / 60 (モル / モル) 10

(c) 平均イソシアネート官能基数；3.5 ~ 9.8

(d) 数平均分子量；1,100 ~ 10,000

(e) イソシアネート濃度；2 ~ 19 重量% 2. 多価アルコールが、3 ~ 10 倍のポリエステル及び / またはポリエーテルである上記 1 記載の水性ポリイソシアネート。

2. 多価アルコールが、3 ~ 10 倍のポリエステル及び / またはポリエーテルである上記 1 記載の水性ポリイソシアネート。

3. 少なくとも、樹脂分水酸基価 10 ~ 200 mg KOH / g の多価水酸基含有化合物と、請求項 1 または 2 記載の水性ポリイソシアネートを含む水性塗料組成物。

【0008】

以下、本発明につき詳述する。

20

本発明に使用するジイソシアネートは、脂肪族および、または脂環族ジイソシアネートである。脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数 4 ~ 30 のものが、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、1,4 - テトラメチレンジイソシアネート、1,5 - ペンタメチレンジイソシアネート、1,6 - 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 - ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3,3,5 - トリメチルシクロヘキシリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート)、1,3 - ピス (イソシアネートメチル) - シクロヘキサン、4,4' - ジシクロヘキシリメタンジイソシアネート等を挙げることが出来る。なかでも、耐候性、工業的入手の容易さから、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (以下、HMDI と称す)、イソホロンジイソシアネート (以下、IPDI と称す) が好ましく、単独で使用しても、併用しても良い。

30

【0009】

本発明に用いる多価アルコールとは、3 倍以上のアルコールが好ましく、更に好ましくは 3 倍以上 20 倍以下であり、特に好ましくは 3 倍以上 10 倍以下である。

上記多価アルコールとしては、低分子量多価アルコールと高分子量多価アルコールがある。

【0010】

低分子量多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリトールなどがある。

高分子量多価アルコールとしては、脂肪族炭化水素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、エポキシ樹脂類、フッ素ポリオール類及びアクリルポリオール類等が挙げられる。

40

【0011】

脂肪族炭化水素ポリオール類の具体例としては、例えば、末端水酸基化ポリブタジエンやその水素添加物等が挙げられる。またポリエーテルポリオール類としては、例えば、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、エチレンオキサイド、プロピ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、ポリテトラメチレングリコール類、更に、アルキレンオキサイドにエチレンジアミン、エタノールアミン類などの多官能化合物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

50

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。

【0012】

ポリエステルポリオール類としては、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樹脂類、及び、例えば、-カプロラクトンを多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。

【0013】

エポキシ樹脂類としては、例えば、ノボラック型、-メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類が挙げられる。

【0014】

アクリルポリオールとしては、例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル、または、グリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステルの群から選ばれた単独または混合物とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、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-2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル、または、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、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、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステルの群から選ばれた単独または混合物とを必須成分とし、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、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルア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その他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物の存在下、あるいは非存在下において重合させて得られるアクリルポリオール樹脂等が挙げられる。

【0015】

これらの多価アルコールの中で好ましいものは、上記のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールであり、更に好ましいのはポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリプロピレン系ポリエーテルポリオール、特に好ましくは数平均分子量200~2000のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリプロピレン系ポリエーテルポリオールである。これらは、単独で使用しても、2種以上の併用でもよい。

【0016】

ジイソシアネートと多価アルコールを反応させる場合の、ジイソシアネートのイソシアネート基と多価アルコールの水酸基の当量比は2/1~30/1が好ましい。2/1未満であると、反応後の反応液の粘度が高くなり、30/1を越えると未反応ジイソシアネートの回収量が多く、生産性が低下する場合がある。好ましくは5/1~20/1である。

【0017】

反応させる場合は、反応器にジイソシアネートと多価アルコールを同時に仕込んでも良いし、先にジイソシアネートのみを仕込み、所定温度に達した後多価アルコールを一括または分割で添加しても良い。

前記ジイソシアネートと多価アルコールの反応と同時に或いは反応後、イソシアヌレート化反応を行う。

10

20

30

40

50

【0018】

イソシアヌレート化反応は、通常、触媒が用いられる。ここで用いられる触媒は、一般に塩基性を有するものが好ましく、1 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、例えば、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、2 例えば、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サイドや、例えば、酢酸、カプリン酸等の有機弱酸塩、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例えば錫、亜鉛、鉛等のアルカリ金属塩、4 例えば、ナトリウム、カリウム等の金属アルコート、5 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、6 マンニッヒ塩基類、7 第3級アミン類とエポキシ化合物との併用、8 例えば、トリブチルホスフィン等の焼系化合物等がある。

【0019】

触媒濃度は、通常、未反応ジイソシアネートを含む全イソシアネート化合物に対して10 ppm ~ 1.0% の範囲から選択される。

反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いるのが好ましい。

反応温度は、通常 20 ~ 160 、好ましくは 40 ~ 130 である。反応終点は、用いる多価アルコールにより異なるが、収率が概ね 20 重量 % 以上 70 重量 % 以下となる。

【0020】

反応が目的の収率に達したならば、例えば、スルホン酸、焼酸、磷酸エステル等により触媒を失活させ、反応を停止する。

未反応ジイソシアネートおよび溶剤を除去し、本発明に用いるイソシアヌレート構造を有するイソシアヌレート型ポリイソシアネート（前駆体ポリイソシアネートA）を得ることができる。

【0021】

ポリイソシアネートの平均イソシアネート官能基数とは、ポリイソシアネート1分子が統計的に有するイソシアネート官能基の数であり、ポリイソシアネートの数平均分子量とイソシアネート濃度から下記一般式（1）で算出できる。

平均イソシアネート官能基数 = [(ポリイソシアネートの数平均分子量) × (イソシアネート濃度)] / [イソシアネート基の式量 (42)] (1)

該ポリイソシアネートの平均イソシアネート官能基数は 4.5 ~ 10 、好ましくは 5 ~ 8 である。前記官能基数が 4.5 未満の場合は、良好な塗膜が得られない。また、前記官能基数が 10 を越えると、塗膜の機械的物性が劣る。

【0022】

また、ポリイソシアネートの 25 における粘度は、 5,000 ~ 100,000 mPa · s 、イソシアネート濃度は 2 ~ 20 重量 % である。

このようにして得られた前駆体ポリイソシアネートAへ、片末端に活性水素を有し、かつ、エチレンオキサイド鎖を有するポリエーテル化合物B（以下、エチレンオキサイド付加物と言う）を付加することにより、本発明の水性ポリイソシアネートが得られる。

【0023】

エチレンオキサイド付加物は、メタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコールにエチレンオキサイドを付加して得られるもので、エチレンオキサイド含有量は 50 重量 % 以上が好ましく、数平均分子量は 200 ~ 1,000 である。エチレンオキサイド付加物はプロピレンオキサイドを含んでも良い。

前駆体ポリイソシアネートAのイソシアネート基に付加するエチレンオキサイド付加物のモル数とエチレンオキサイド付加物付加後のイソシアネート基のモル数（ポリエーテル鎖単位 / イソシアネート基）は、 2 / 98 ~ 40 / 60 であり、好ましくは 2 / 98 から 30 / 70 である。 2 / 98 未満であるとポリイソシアネートの水分散性が低下し、40 /

10

20

30

40

50

60を越えると塗膜物性が低下する。

【0024】

エチレンオキサイド付加物とポリイソシアネートの反応は、溶剤を用いて行うこともできる。この場合に使用する溶剤は、イソシアネートに対して不活性である必要がある。反応温度は、40～150、好ましくは60～120である。必要に応じてジブチル錫ジラウレート等の錫化合物等の塩基性化合物を反応触媒に使用しても良い。

【0025】

得られた水性ポリイソシアネートに前記エチレンオキサイド付加物が付加されていないポリイソシアネートを混合することもできる。この場合、混合後の全イソシアネートに対する前記のポリエーテル鎖単位/イソシアネート基は2/98～40/60が好ましい。

10

かくして得られた本発明の水性ポリイソシアネートは、

(a) 分子内にイオン性基を含まず、

(b) ポリエーテル鎖単位/イソシアネート基 = 2/98～40/60 (モル/モル)、

(c) 平均イソシアネート官能基数；3.5～9.8、

(d) 数平均分子量；1,100～10,000、

(e) イソシアネート濃度；2～19重量%

である。

【0026】

更に目的に応じて、アニオン系、カチオン系界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の具体例としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系、アルキルアミン塩、アルキルベタイン等のカチオン系界面活性剤がある。

20

この様にして得られた本発明の水性ポリイソシアネートは、多価水酸基含有化合物とともに水性塗料の主成分を構成する。

【0027】

本発明の水性塗料組成物に使用する多価水酸基含有化合物としては、通常、水性塗料用に用いられているものであれば特に制限なく使用可能であり、アニオン系、カチオン系、両性イオン系でも、イオン性を持たないものであってもよい。また、アルキド系、ポリエステル系、エポキシ系、フッ素系、アクリル系等が挙げられ、水を主たる成分とする媒体に溶解または分散されており、溶解型のポリオール、分散型のポリオールがある。

30

【0028】

溶解型のポリオールとしては、特開昭63-295680号公報、特開昭63-175059号公報、特開昭62-216671号公報、特開平2-191692号公報等にその製造方法が開示されている。分散型のポリオールとしては、特開昭56-157358号公報等にその製造方法が開示されている。ヒドロキシル基を有するフッ素共重合体であるフッ素ポリオールとしては、特開昭57-34107号公報、特開昭61-231044号公報、特開平3-37252号公報等にその製造方法が開示されている。アクリル樹脂としては、特開昭63-295680号公報、特開昭63-175059号公報、特開昭56-157358号公報等に開示されている。

40

【0029】

多価水酸基含有化合物の樹脂分水酸基価は少なくとも10～200mgKOH/gであり、樹脂分水酸基価10mgKOH/g未満の場合には、イソシアネート成分との反応によるウレタン架橋の密度が減少して、良好な物性を達成することが出来ず、樹脂水酸基価が200mgKOH/gを超えると、逆に架橋密度が増大し、塗膜の機械的物性が低下し好ましくない。

【0030】

本発明の水性塗料組成物において、水性ポリイソシアネートのイソシアネート基と多価水酸基含有化合物の水酸基の当量比は、通常、10:1～1:10に設定される。

また、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、アルミ等の金属粉顔料、ジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物等の架橋促進剤、レベリング剤、溶剤等を添加しても

50

よい。

【0031】

通常は、多価水酸基含有化合物、硬化剤、添加剤等を混合し、水を主成分とする媒体を添加し、塗装方法に応じた塗料粘度に調整することにより水性塗料となる。

この様に調整した水系塗料は、スプレー塗装、ロール塗装、シャワー塗装、浸漬塗装等の方法で金属、プラスチック、建材等に塗装され、上中塗り、下塗り用として、建築外装塗料、バンパー等のプラスチック部品用塗料、自動車補修用塗料、プレコートメタル等の有機被覆用塗料等としても有用である。

【0032】

本発明の水性ポリイソシアネートは塗料以外に、インキ、接着剤、繊維・フィルム・セラミック等の無機材料・紙・木材・樹脂等の改質剤または表面処理剤としても有用である。 10

【0033】

【発明の実施の形態】

以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、%はすべて重量%で示した。また、評価は下記に従い行った。

(1) 数平均分子量の測定

数平均分子量は、下記の装置を用いたゲルバーミエーションクロマトグラフ測定によるポリスチレン基準の数平均分子量である。

〔装置〕東ソー(株) HLC-802A

20

〔カラム〕東ソー(株) G1000HXL × 1本、G2000HXL × 1本、G3000HXL × 1本

〔キャリヤー〕テトラハイドロフラン

〔検出方法〕示差屈折率計

(2) 粘度測定

エミラ型回転粘度計を用いて25で測定した。

(3) ゲル分率

硬化塗膜を、アセトンに20で24時間浸漬した時の未溶解部分重量の浸漬前重量に対する値を計算し、85%未満は×、85%以上は○で表した。

(4) ポリイソシアネートの水分散性評価

30

ポリイソシアネートと純水を重量比2:10で混合し、その後の溶液状態を肉眼で観察した。混合液が均一で沈降物のない状態を「良好」と評価した。

【0034】

【製造例1】

(ポリイソシアネートの製造)

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ツロフラスコ内を窒素雰囲気にし、HMDIを600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反応を行った。その後反応器内温度を60に保持し、イソシアヌレート化触媒としてテトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が48%になった時点での磷酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHMDIを除去した。 40

【0035】

得られたポリイソシアネートの25における粘度は9500mPa·s、イソシアネート濃度は19.2%、数平均分子量は1100、平均イソシアネート官能基数は5.1であった。

【0036】

【製造例2、3】

(ポリイソシアネートの製造)

表1に示す反応条件とした以外は、製造例1と同様にして行った。得られたポリイソシア 50

ネットの物性を表 1 に示す。

【0037】

【比較製造例 1】

表 1 に示す反応条件とした以外は、製造例 1 と同様にして行った。得られた生成物の物性を表 1 に示す。

【0038】

【実施例 1】

(水性ポリイソシアネートの製造)

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 ツロ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を 100 部、分子量 400 のメトキシポリエチレングリコール（日本油脂の商品名「ユニオックス M 400」）19 部（ポリイソシアネートの全イソシアネート基の 10 % と反応する）を仕込み、80 で 7 時間保持した。得られた水性ポリイソシアネートの物性及び水分散性の評価を表 2 に示す。

【0039】

【実施例 2～5】

(水性ポリイソシアネートの製造)

表 2 に記載したこと以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0040】

【比較例 1】

比較製造例 1 で得られたポリイソシアネートを用い、表 2 に示したこと以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0041】

【実施例 6～10】

(水性塗料組成物の調製)

ジメチルエタノールアミンで中和された水溶性アクリルポリオール（日本触媒（株）の商品名アロロン 76、樹脂分水酸基価 6.4 mg KOH / g）と実施例 1～5 で得られた水性ポリイソシアネートを、イソシアネート基 / 水酸基の当量比が 1 / 1 になるように混合した。更に水を添加し塗料粘度が、フォードカップ No. 4 で 30 秒になるように調整した。この塗料をアプリケータ塗装し、80 、 1 Hr で硬化させた。塗膜評価結果を表 3 に示す。

【0042】

【比較例 2】

比較例 1 で得られた水性ポリイソシアネートを用いた以外は実施例 6 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0043】

【表 1】

製造例	ジイソ ジアネート	多価アルコール	ウレタン化 条件	イリジアスレート化 条件	收率 %	粘度 mPas	イリジアネット 濃度%	平均分子量	平均イリジアネット 官能基数
1	HMDI 600部	ラクセル303 30部	90°C × 1 時間	60°C	48	9500	19.2	1100	5.1
2	HMDI 600部	ラクセル303 60部	90°C × 1 時間	90°C	47	20000	17.6	1450	6.1
3	HMDI 600部	ラクセル303 60部	90°C × 1 時間	100°C	63	31000	17.5	1720	7.1
比較 製 造 例 1	HMDI 600部	無し	—	60°C	20	1400	23.1	600	3.2

【0044】
【表2】

例	ポリイソシアネート	平均イソシアネート官能基数	水性ポリイソシアネートの物性			水分散性 濃度%
			ポリエーテル鎖単位 /イソシアネートモル/モル	平均イソシアネート官能基数	数平均 分子量	
実施例1	製造例1	5.1	1.0/9.0	4.6	1310	16.1 良好
実施例2	製造例1	5.1	2.0/8.0	4.1	1520	12.8 良好
実施例3	製造例1	5.1	3.0/7.0	3.6	1730	11.1 良好
実施例4	製造例2	6.1	1.0/9.0	5.5	1700	15.0 良好
実施例5	製造例3	7.1	1.0/9.0	6.4	2010	15.0 良好
比較例1	比較 製造例1	3.2	2.0/8.0	2.6	770	18.8 良好

【0045】

【表3】

10

20

30

40

水性ポリイソシアネート	ゲル分率
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	
実施例 10	
比較例 1	×
比較例 2	×

10

【 0 0 4 6 】

20

【発明の効果】

本発明の水性ポリイソシアネートを用いた水性塗料組成物は、硬化性が良好で、塗膜物性に優れ、水性常温架橋塗料として有用である。