(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4107710号
(P4107710)

(45)発行日　平成20年6月25日(2008.6.25)　(24)登録日　平成20年4月11日(2008.4.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 18/10	(2006.01)	C08G	18/10	
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48	Z
C08G 18/79	(2006.01)	C08G	18/79	Z
C08L 75/08	(2006.01)	C08L	75/08	

請求項の数 10　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-120767
(22)出願日　平成10年4月30日(1998.4.30)
(65)公開番号　特開平11-310700
(43)公開日　平成11年11月9日(1999.11.9)
審査請求日　平成17年4月13日(2005.4.13)

(73)特許権者　501140544
三井化学ポリウレタン株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100090686
弁理士　鍬田　充生
(74)代理人　100103517
弁理士　岡本　寛之
(72)発明者　冨永　幸男
大阪市淀川区十三本町２丁目１７番８５号　武田薬品工業株式会社　化学品カンパニー内
(72)発明者　土田　敦子
大阪市淀川区十三本町２丁目１７番８５号　武田薬品工業株式会社　化学品カンパニー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】変性ポリイソシアネートおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、親水・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤との反応生成物で構成され、遊離のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートであって、前記ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート及び／又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである変性ポリイソシアネート。

【請求項２】

ノニオン性乳化剤が、エチレンオキシド単位を有するポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルである請求項１記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項３】

ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、ＨＬＢが５～１７であり、かつエチレンオキシド単位を有するポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルとの反応生成物で構成され、遊離のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートであって、前記ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート及び／又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである変性ポリイソシアネート。

【請求項４】

ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、親水

・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤と、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子と加水分解縮合性基を有するカップリング剤との反応生成物で構成され、遊離のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネート。

【請求項５】

ポリイソシアネートが、１，６－ジイソシアナトヘキサン、イソホロンジイソシアネートから誘導された、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート及び／又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである請求項１～４のいずれかの項に記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項６】

カップリング剤がシランカップリング剤である請求項４記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項７】

シランカップリング剤が、メルカプト基を有する請求項６記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項８】

ノニオン性乳化剤が、エチレンオキシド単位を有するポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルである請求項４記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項９】

ポリイソシアネートのイソシアネート基１当量に対して、乳化剤の活性水素原子０．０１～０．０３４当量、シランカップリング剤の活性水素原子０．０１～０．３当量の割合で反応させて得られる請求項４記載の変性ポリイソシアネート。

【請求項１０】

ポリイソシアネートと、下記（１）～（３）のいずれかの成分とを反応させ、遊離のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートを製造する方法であって、前記ポリイソシアネートが、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート及び／又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである変性ポリイソシアネートの製造方法。

（１）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、親水・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤

（２）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、ＨＬＢが５～１７であり、かつエチレンオキシド単位を有するポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル

（３）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、親水・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤およびイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子と加水分解縮合性基を有するカップリング剤

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イソシアネート基を有するとともに、非イオン性であり、かつ親水性に変性された変性ポリイソシアネート（又はポリイソシアネート混合物）に関する。さらに詳しくは、水系樹脂組成物（塗料，印刷インキや接着剤など）の硬化剤として有利に使用できる変性ポリイソシアネートに関する。

【０００２】

【従来の技術】

水溶性又は水分散性のポリイソシアネートを、水性ポリマー溶液又は水性ポリマー分散体に乳化させて水性二成分ポリウレタン系樹脂を製造するため、遊離イソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートが提案されている。例えば、特開平６－１７００４号公報には、ヒドロキシル基などを有するオレフィン系ポリマーで構成されたポリオール成分（結合剤）と、ポリエーテル鎖が平均５～７０個の酸化エチレン単位を有するポリイソシアネ

ート成分との混合物で構成された水性被覆組成物が開示されている。特開平７－１０９３２７号公報には、一価又は多価アルコールとトリレンジイソシアネートとの反応により、平均７～２５個のアルキレンオキサイド単位の少なくとも７０モル％がエチレンオキサイド単位である水分散性又は水溶性ポリイソシアネート組成物が開示されている。

【０００３】

特公平４－１５２７０号公報には、水溶性高分子および水性エマルジョンなどの水分散液と、イソシアヌレート環を有するヘキサメチレンジイソシアネート重合体を分子量２５０～４０００のアルコキシポリアルコレングリコールと反応させて得られる末端イソシアネート基含有の自己乳化型プレポリマーとで構成された接着剤組成物が開示されている。

【０００４】

特公平７－３０１６０号公報および特開平９－１３７１４６号公報には、水中に分散されたポリマーをベースとする水性接着剤用の添加剤として、２～３．５の平均ＮＣＯ官能性を有する水中分散性ポリイソシアネート調製物が開示されている。この文献には、前記ポリイソシアネート調製物として、脂肪族ポリイソシアネートと、少なくとも１０のエチレンオキサイドユニットを有するポリエーテル鎖を少なくとも一個含有するノニオン性ポリアルキレンエーテルアルコールとの反応生成物が開示され、ポリエーテルアルコールの製造のためのアルコールとしてメタノールなどとともにフェノールも記載されている。なお、フェノールをスタータとして用いた場合、ノニオン性ポリアルキレンエーテルアルコールのＨＬＢは約１８以上である。

【０００５】

特開平５－２２２１５０号公報には、ポリイソシアネート成分と、平均５～９．９のエチレンオキサイド単位を含むポリアルキレンオキシドポリエーテルとを反応させてポリイソシアネート混合物を得ること、前記ポリエーテルアルコールを得るためのスタータとして分子量３２～１５０の一価アルコール（特にメタノール）が使用できることが記載されている。

【０００６】

これらのポリイソシアネート（自己乳化性ポリイソシアネート）は、水への乳化性を改善できる。しかし、水性ポリマー溶液又は水性ポリマー分散物に対しては乳化分散性が小さく、ポリイソシアネート（自己乳化性ポリイソシアネート）を乳化させるためには、攪拌機又はそれに準ずる高い剪断力を必要としたり、あるいは低剪断力の場合には長時間の攪拌を必要とする。また、乳化分散性が低いため、水性樹脂組成物に添加しても均一に乳化分散せず、ポリイソシアネートが部分的に析出又は沈殿したりし、イソシアネートを硬化剤や架橋剤として有効に利用できない。さらには、水性塗料などの硬化剤として利用すると、乳化分散性の低下に伴って、塗膜の透明性や均一性も低下する。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、水そのものへの乳化性が低くても、水性ポリマー溶液又は水性ポリマー分散体に対する乳化分散性が高く、低剪断力であっても短時間に乳化できる変性有機ポリイソシアネートおよびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、水性樹脂組成物（塗料，印刷インキや接着剤など）に対する硬化剤や架橋剤として有効に利用できる変性ポリイソシアネートおよびその製造方法を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、特定のノニオン性乳化剤をポリイソシアネートと反応させると、水性ポリマー（水性ポリマー溶液や分散体）に対する乳化分散性を大きく改善できることを見いだし、本発明を完成した。

【０００９】

すなわち、本発明の変性ポリイソシアネートは、ポリイソシアネートと、（1）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、親水・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７

以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤、（2）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有し、ＨＬＢが５～１７であり、かつエチレンオキシド単位を有するポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、または（3）イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子し、親水・疎水バランス（ＨＬＢ）が１７以下であり、かつ１分子中にエチレンオキシド単位を平均１５～３５個を含むノニオン性乳化剤と、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子と加水分解縮合性基を有するカップリング剤との反応生成物で構成されている。前記変性ポリイソシアネートは遊離のイソシアネート基を有している。ポリイソシアネートとしては、通常、脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート又はその誘導体［例えば、１，６－ジイソシアナトヘキサン、又はこれから誘導された誘導体（イソシアヌレート基を有するポリイソシアネートなど）］が使用される。前記ポリイソシアネートは、イソシアヌレート基を有するポリイソシアネート及び／又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである。カップリング剤には、シランカップリング剤（例えば、メルカプト基を有するシランカップリング剤など）が含まれる。

【００１０】

遊離のイソシアネート基を有する変性ポリイソシアネートは、前記ポリイソシアネートと、前記（1）～（3）のいずれかの成分とを反応させることにより製造できる。

【００１１】

なお、本明細書において「変性ポリイソシアネート」とは、少なくともポリイソシアネートとノニオン性乳化剤との反応による生成物を意味し、「変性ポリイソシアネート混合物」「分散性（又は自己乳化性）変性ポリイソシアネート」などと同義である。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明の変性ポリイソシアネート混合物は、乳化剤のうちイソシアネート基と反応しうる活性水素原子が、ポリイソシアネートのイソシアネート基と所定の割合で反応した反応生成物である。

【００１３】

［ポリイソシアネート］

上記ポリイソシアネートとしては、通常、主に、脂肪族ポリイソシアネート及び／又は脂環族ポリイソシアネート（特にジイソシアネート）、及びこれらをベースとした誘導体を含有するポリイソシアネートが使用できる。

【００１４】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート［トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ジイソシアナトヘキサン（ヘキサメチレンジイソシアネート，ＨＤＩ）、ペンタメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート、２，４，４－又は２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカプトロエートなど］、ポリイソシアネート［リジンエステルトリイソシアネート、１，４，８－トリイソシアネートオクタン、１，６，１１－トリイソシアネートウンデカン、１，８－ジイソシアネート－４－イソシアネートメチルオクタン、１，３，６－トリイソシアネートヘキサン、２，５，７－トリメチル－１，８－ジイソシアネート－５－イソシアネートメチルオクタンなど］が例示できる。

【００１５】

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート［１，３－シクロペンテンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、１－イソシアナト－３，３，５－トリメチル－５－イソシアナトメチル－シクロヘキサン（イソホロジイソシアネート，ＩＰＤＩ）、４，４′－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－又は１，４－ビス（イ

ソシアネートメチル）シクロヘキサンなど］、ポリイソシアネート［１，３，５－トリイソシアネートシクロヘキサン、１，３，５－トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、２－（３－イソシアネートプロピル）－２，５－ジ（イソシアネートメチル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタン、２－（３－イソシアネートプロピル）－２，６－ジ（イソシアネートメチル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタン、３－（３－イソシアネートプロピル）－２，５－ジ（イソシアネートメチル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタン、５－（２－イソシアネートエチル）－２－イソシアネートメチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタン、６－（２－イソシアネートエチル）－２－イソシアネートメチル－３－（３－イソシアネートプロピル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタン、５－（２－イソシアネートエチル）－２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－ビシクロ（２．２．１）－ヘプタン、６－（２－イソシアネートエチル）－２－イソシアネートメチル－２－（３－イソシアネートプロピル）－ビシクロ（２．２．１）ヘプタンなど］が例示できる。

これらのポリイソシアネートは単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【００１６】

好ましいポリイソシアネートには、ＨＤＩなどの脂肪族ジイソシアネート（C_{4-10}アルキレンジイソシアネートなど）、ＩＰＤＩ、１，３－又は１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの脂環族ジイソシアネート（特にＩＰＤＩ）が含まれる。

【００１７】

さらに、ポリイソシアネートからの誘導体、例えば、ダイマー、トリマー（イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート）、ビウレット基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、オキサジアジントリオン基含有ポリイソシアネートなどなども利用できる。これらの誘導体も単独で又は組合わせて使用でき、前記脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートと組合わせて使用してもよい。

これらの誘導体のうち、ＨＤＩ及び／又はＩＰＤＩをベースとする誘導体、特にイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートやアロファネート基含有ポリイソシアネートなどが好ましい。

ポリイソシアネート誘導体においてイソシアネート基含量は、適当に選択できるが、通常、使用するポリイソシアネート全体に対して１２～４０重量％程度、好ましくは１５～３５重量％程度である。

【００１８】

さらにポリイソシアネートは、室温（１５～３０℃）で流動性液体（粘性液体を含む）の変性ポリイソシアネート（反応生成物）を生成するポリイソシアネートであるのが好ましい。このようなポリイソシアネートには、前記脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート（特にＨＤＩ，ＩＰＤＩ）およびイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート（特にＨＤＩ及び／又はＩＰＤＩのトリマー）やアロファネート基含有ポリイソシアネート（特にＨＤＩ及び／又はＩＰＤＩから誘導されるアロファネート基含有ポリイソシアネート）などが含まれる。

【００１９】

［ノニオン性乳化剤］

前記ポリイソシアネートのイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する乳化剤はノニオン性である。このようなノニオン性乳化剤の活性水素原子を含む反応性基としては、例えば、水酸基、メルカプト基などが例示でき、特に水酸基が好ましい。ノニオン性乳化剤としては、通常、少なくともオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン系乳化剤、特に水酸基を有するポリオキシエチレン系乳化剤が使用される。ポリオキシアルキレン系乳化剤において、オキシアルキレン単位としては、例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレンなどのC_{2-5}アルキレンオキシド単位が含まれ、これらのオキシアルキレン単位は、少なくともオキシエチレン単位を含んでいればよく、オキシエチレン単位とオキシC_{3-5}アルキレン単位とのランダム又はブロック共重合単位であってもよい。ポリオキシアルキレン単位中のオキシエチレン単位の含有量は、通常、７０

～１００モル％、好ましくは８０～１００モル％程度である。
【００２０】
ノニオン性乳化剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウリルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルエーテル、ポリオキシエチレンモノセチルエーテル、ポリオキシエチレンモノステアリルエーテル、ポリオキシエチレンモノオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンC_{8-24}アルキルエーテル、好ましくはポリオキシエチレンC_{10-22}アルキルエーテル、特にポリオキシエチレンC_{12-18}アルキルエーテル）、ポリオキシエチレンモノアルキルアリールエーテル（例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンC_{8-12}アルキル－C_{6-12}アリールエーテル）、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートなどのポリオキシエチレンソルビタン－モノ，ジ又はトリC_{10-24}脂肪酸エステル）、ポリオキシエチレンモノ高級脂肪酸エステル（ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル，ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどのポリオキシエチレンモノC_{10-24}脂肪酸エステルなど）などが例示できる。これらのノニオン性乳化剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。
好ましいノニオン性乳化剤には、ポリオキシエチレンC_{8-24}アルキルエーテル、ポリオキシエチレンC_{8-12}アルキルフェニルエーテルが含まれる。
【００２１】
本発明では、前記ノニオン性乳化剤として、（１）親水・疎水バランス（Hydrophile-Lipophile Balance,ＨＬＢ）が１７以下であり、かつエチレンオキシド単位１５～３５を含むするノニオン性乳化剤、特に（２）ＨＬＢが１７以下のポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルで構成されたノニオン性乳化剤が使用される。ノニオン性乳化剤のＨＬＢは、通常、５～１７、好ましくは１０～１７、さらに好ましくは１３～１７程度、特に１５～１７程度である。ノニオン性乳化剤において１分子中のエチレンオキシド単位の平均含有量は、好ましくは１７～３５個、さらに好ましくは平均２０～３５個程度であり、通常、１５～２５個程度である。
【００２２】
なお、ＨＬＢは、下記式（１）によって計算でき、２種類以上の乳化剤を併用する場合には、それらの重量平均として計算される。
ＨＬＢ＝Ｅ／５　　（１）
（式中、Ｅはオキシエチレン基の重量分率である）
これらの乳化剤は、単独又は２種類以上併用して用いることができる。２種類以上の乳化剤を併用する場合には、ＨＬＢが１７以下となるように乳化剤を選択すればよい。また、乳化作用がないか又は低いＨＬＢが１７を超えるポリオキシエチレンアルキルエーテルは、ＨＬＢが１７以下となる量的割合で併用してもよい。ＨＬＢが１７を超えると、変性ポリイソシアネート混合物の親水性が高くなりすぎるため、水性ポリマー溶液又は水性ポリマー分散物に乳化させる場合には、攪拌機又はそれに準ずる高い剪断力を必要としたり、低い剪断力では長時間の攪拌を必要とする。
【００２３】
前記ポリイソシアネートと乳化剤との割合は、ポリイソシアネート中のイソシアネート基１当量に対して、乳化剤の活性水素原子０．０１～０．０３４当量、好ましくは０．０１５～０．０３当量程度の範囲から選択できる。イソシアネート基１当量に対する乳化剤の活性水素原子の割合が０．０１当量未満であると、乳化力が低下する場合があり、０．０３４当量を超えると親水性が高くなりすぎて、耐水性などの物性が低下することがある。
【００２４】
［カップリング剤］

塗料などに添加して塗膜の耐水性を高めるためには、前記ポリイソシアネートとカップリング剤とを反応させるのが有利である。このカップリング剤は、ポリイソシアネートのイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子、例えば、メルカプト基，アミノ基，カルボキシル基などの活性水素原子を有する官能基を有している。カップリング剤は、架橋又は重合性基（加水分解縮合性基など）を有しており、加水分解縮合性基としては、例えば、アルコキシ基（メトキシ，エトキシ，プロポキシ，ブトキシ，ｔ－ブトキシ基などのC_{1-4}アルコキシ基）を、１分子中に１～３個程度有している。このようなカップリング剤の代表的な例は、シランカップリング剤である。

【００２５】

シランカップリング剤の具体例としては、例えば、メルカプト基含有シランカップリング剤（β－メルカプトエチルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトC_{2-4}アルキルトリC_{1-4}アルコキシシランなど）、アミノ基含有シランカップリング剤（β－アミノエチルトリメトキシシラン、β－アミノエチルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノC_{2-4}アルキルトリC_{1-4}アルコキシシランなど）、カルボキシル基含有シランカップリング剤（β－カルボキシエチルトリメトキシシラン、γ－カルボキシプロピルトリメトキシシラン、γ－カルボキシプロピルトリエトキシシランなどのカルボキシC_{2-4}アルキルトリC_{1-4}アルコキシシランなど）などが例示できる。これらのシランカップリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

好ましいカップリング剤は、メルカプト基含有シランカップリング剤、例えば、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシランなどである。

【００２６】

上記ポリイソシアネートとカップリング剤との割合は、ポリイソシアネート中のイソシアネート基１当量に対して、カップリング剤の活性水素原子０．０１～０．３当量、好ましくは０．０２～０．２５当量、さらに好ましくは０．０５～０．２当量程度の範囲から選択できる。

【００２７】

［製造方法］

本発明の変性ポリイソシアネートは、前記ポリイソシアネート、乳化剤及び必要によりカップリング剤を攪拌しながら反応させることにより得ることができる。反応温度は、適当に選択でき、通常、約５０～約９０℃程度である。反応時間も特に制限されず、例えば、１～２４時間、好ましくは１～８時間程度である。反応は、触媒（アミン系触媒、錫系触媒など）の存在下で行ってもよい。また、反応は、不活性溶媒（非反応性溶媒）の存在下で行ってもよいが、水性樹脂組成物の有機溶媒による汚染を防止しつつ、取扱い性を高めるためには、溶媒の非存在下で反応させ、室温で流動性を有する液状の変性ポリイソシアネートを生成させるのが好ましい。なお、前記不活性溶媒として、イソシアネート基に対して非反応性の親水性又は水溶性溶媒を用いると、水性樹脂組成物の有機溶媒による汚染を低減できる。このような有機溶媒としては、アセトンなどのケトン類，ジオキサン，テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテートなどのセロソルブアセテート類やカルビトールアセテート類、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタムなどの窒素含有溶媒、これらの混合溶媒などが例示できる。

【００２８】

得られた変性ポリイソシアネート混合物中の遊離イソシアネート基含量は、例えば、１０～２５重量％、好ましくは１１．５～２１．５重量％程度であり、通常、１５～２３重量％程度である。

【００２９】

所望の遊離イソシアネート基含量の変性ポリイソシアネート混合物を得るには、反応過程で、反応系中から経時的に反応生成物をサンプリングし、アミン当量法によりイソシアネ

ート基含量を測定し、目的とするイソシアネート基含量となった時点で反応を終了すればよい。好ましい方法では、生成する変性ポリイソシアネート混合物中の遊離イソシアネート基含量が、前記の範囲となるような割合で、ポリイソシアネート、乳化剤及び必要によりカップリング剤を予め混合し、各成分の反応が完結するまで反応が行われる。

【００３０】

好ましい態様において、このような反応で得られる変性ポリイソシアネート混合物の粘度（２３℃）は、固形分１００重量％において、液体（又は粘性流動体）、例えば、１００～１００００ｍＰａ・ｓ、好ましくは２００～１０００ｍＰａ・ｓ、さらに好ましくは３００～８００ｍＰａ・ｓ程度であり、室温で流動性を有する。また、固形分１００重量％であっても、水性樹脂組成物（水性樹脂溶液や水性分散体）に対する乳化分散性が高い。そのため、溶媒で希釈することなく水性樹脂組成物に添加でき、取扱い性、水性樹脂組成物の有機溶媒による汚染を抑制できる。

【００３１】

［変性ポリイソシアネート組成物］

本発明の変性ポリイソシアネートは、種々の樹脂、特に水性樹脂に対する硬化剤又は架橋剤として有用である。このような硬化剤又は架橋剤は変性ポリイソシアネート単独で構成してもよいが、変性ポリイソシアネートには、イソシアネート基に対して非反応性のカップリング剤（特にシランカップリング剤）を含有させることも可能である。このようなシランカップリング剤としては、例えば、エポキシ基又はグリシジル基含有シランカップリング剤（例えば、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなど）、ビニル基含有シランカップリング剤（ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、β－（メタ）アリロキシエチルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アリロキシプロピルトリメトキシシランなど）などが例示できる。

【００３２】

また、変性ポリイソシアネート混合物は、イソシアネート基に対して非反応性の溶剤を含有することも可能である。このような溶剤としては、種々の有機溶媒が使用でき、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、１－メトキシプロピル－２－アセテート、プロピレングリコールジアセテートなどのエステル類、前記セロソルブアセテート類、カルビトールアセテート類、アセトン，メチルエチルケトン，メチルイソブチルケトン，２－ブタノン、４－メチル－２－ペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ヘキサン，トルエンなどの炭化水素類、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタムなどの窒素含有溶媒、またはこれらの混合溶媒などが例示できる。

【００３３】

［水性樹脂組成物］

本発明の変性ポリイソシアネートは、水性樹脂組成物の硬化剤や架橋剤などとして有用であり、水性樹脂は、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有している。このような水性樹脂としては、ヒドロキシル基，アミノ基，カルボキシル基などの活性水素原子を有する官能基（特にヒドロキシル基）を備えた種々の樹脂、例えば、ヒドロキシル基含有単量体の単位を含む（メタ）アクリル系樹脂、ヒドロキシル基含有単量体の単位を含むスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂（又は酢酸ビニル系樹脂などのビニルエステル系樹脂）、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース誘導体などが例示できる。水性樹脂の形態は、水溶液、分散体（エマルジョン，マイクロエマルジョンなど）のいずれであってもよい。さらに、水性樹脂組成物の溶媒は、水単独であってもよく、水と前記親水性又は水溶性溶媒との混合溶媒であってもよい。

【００３４】

変性ポリイソシアネートの使用量は所望の特性に応じて選択でき、例えば、前記水性樹脂（固形分換算）の活性水素原子１当量に対するイソシアネート基の当量比（イソシアネート基／活性水素原子）として、０．２～５、好ましくは０．５～２程度の範囲から選択で

きる。
【００３５】
本発明の変性ポリイソシアネート又はその組成物は、水性樹脂樹脂組成物、例えば、水性塗料、水性印刷インキ、水性接着剤、水性コーティング剤などの種々の樹脂組成物に添加することにより、塗膜の耐性（耐水性、耐磨耗性、強靭性など）、均質性を向上させるのに有用である。また、水性樹脂組成物を基材に塗布すると、均質で光沢のある塗膜が得られる。
【００３６】
【発明の効果】
本発明のポリイソシアネート混合物は、水性樹脂溶液又は分散液に添加すると、強力な攪拌力を必要とすることなく、短時間で容易にかつ均一に分散できる。そのため、水性樹脂組成物（塗料，印刷インキや接着剤など）に対する硬化剤や架橋剤として有効に利用できる。
【００３７】
【実施例】
以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例および比較例中、「部」及び「％」は、原則として重量基準である。
【００３８】
［ポリイソシアネート混合物Ａの合成］
攪拌機、温度計、環流冷却管を取り付けた四つ口フラスコに、ＨＤＩをベースとしたイソシアヌレート基を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート（商品名：タケネートＤ－１７０ＨＮ、武田薬品工業（株）製）１００部に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイドＥＯ鎖単位２０個、ＨＬＢ１６．０）１４部を７０℃において攪拌しながら添加した。次いで、この混合物を８０℃に加熱して、３時間攪拌した。室温まで冷却した後、実質的に無色の透明なポリイソシアネート混合物Ａを得た。このポリイソシアネート混合物Ａのイソシアネート基含量は１９．８重量％であり、粘度は５４０ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。
【００３９】
［ポリイソシアネート混合物Ｂの合成］
ポリイソシアネート混合物Ａの合成において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル１４部に代えて、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ＥＯ鎖単位２０、ＨＬＢ１６．０）１４部とγ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン３部を用いる以外、同様の操作を行い、室温まで冷却した後、さらにγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン５．８部を加え、実質的に無色の透明なポリイソシアネート混合物Ｂを得た。このポリイソシアネート混合物Ｂのイソシアネート基含量は１７．４重量％であり、粘度は５５０ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。
【００４０】
［ポリイソシアネート混合物Ｃの合成］
ポリイソシアネート混合物Ｂの合成において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル１４部に代えて、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（ＥＯ鎖単位２６、ＨＬＢ１６．９）１４部を用いる以外、同様の操作を行い、ポリイソシアネート混合物Ｃを得た。このポリイソシアネート混合物Ｃのイソシアネート基含量は１７．６重量％であり、粘度は５４０ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。
【００４１】
［ポリイソシアネート混合物Ｄの合成］
ポリイソシアネート混合物Ｂの合成において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル１４部に代えて、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ＥＯ鎖単位２７、ＨＬＢ１６．９）９部とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ＥＯ鎖単位２０、ＨＬＢ１６．０）５部の混合物（ＨＬＢ１６．６）を用いる以外、同様の操作を行い、ポリイ

ソシアネート混合物Ｄを得た。このポリイソシアネート混合物Ｄのイソシアネート基含量は１７．５重量％であり、粘度は６１０ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。

【００４２】

［ポリイソシアネート混合物Ｅの合成］

ポリイソシアネート混合物Ｂの合成において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル１４部に代えて、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ＥＯ鎖単位２０、ＨＬＢ１６．０）１４部とポリオキシエチレンモノメチルエーテル（ＥＯ鎖単位１２．５、ＨＬＢ１９．５）１部の混合物（ＨＬＢ１６．２）を用いる以外、同様の操作を行い、ポリイソシアネート混合物Ｅを得た。このポリイソシアネート混合物Ｅのイソシアネート基含量は１７．２重量％であり、粘度は５６０ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。

【００４３】

［ポリイソシアネート混合物Ｆの合成］

ポリイソシアネート混合物Ｂの合成において、ＨＤＩを基材としたイソシアヌレート基を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート１００部に代えて、ＨＤＩを基材としたアロファネート基及びイソシアヌレート基を有するアロファネート基及びイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート（商品名：タケネートＤ－１７７Ｎ、武田薬品工業（株）製）１００部を用いる以外、同様の操作を行い、ポリイソシアネート混合物Ｆを得た。このポリイソシアネート混合物Ｆのイソシアネート基含量は１４．７重量％であり、粘度は４００ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。

【００４４】

［ポリイソシアネート混合物Ｇの合成］

ポリイソシアネート混合物Ｂの合成において、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルに代えて、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル（ＥＯ鎖単位１２．５、ＨＬＢ１９．５）を用いる以外、同様の操作を行い、ポリイソシアネート混合物Ｇを得た。このポリイソシアネート混合物Ｇのイソシアネート基含量は、１７．１重量％であり、粘度は５００ｍＰａ・ｓ（２３℃）であった。

【００４５】

［アクリル系樹脂水分散液ａの製造］

環流冷却器付重合容器内に、脱イオン水４２．００部、ソジウムジオクチルスルホサクシネート（商品名：ネオコールＰ、第一工業製薬（株）製）１％水溶液９．００部、重曹１％水溶液６．００部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら７０℃に昇温した。メチルメタクリレート３部を添加し分散させた後、過硫酸ナトリウム２％水溶液を４．５０部添加し、シード重合を開始した。７０℃で３０分攪拌後、過硫酸ナトリウム２％水溶液を１０．００部添加し、続いて次の組成からなるモノマー乳化液を１８０分かけてフィードした。

モノマー乳化液

メチルメタクリレート	５５．００部
エチルアクリレート	３２．００部
２－ヒドロキシエチルメタクリレート	５．００部
メタクリル酸	３．００部
１、４－ブタンジオールジアクリレート	０．５０部
アリルメタクリレート	０．５０部
２－エチルヘキシルチオグリコレート	１．００部

８０℃で６０分攪拌後、室温まで冷却し、固形分４０％、固形分の水酸基２１．６（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のアクリル系樹脂エマルションを得た。このエマルションをトリエチルアミンで中和し、アクリル系樹脂水分散液を得た。これを変性ポリイソシアネート評価用標準サンプルとした。

【００４６】

実施例１

１００部の水系樹脂分散液ａに変性ポリイソシアネート混合物Ａを７部添加し、ガラス棒を用い、手で５秒攪拌することにより、変性ポリイソシアネート混合物Ａが均一に分散し

ている二液混合物を調製し、変性ポリイソシアネートの分散性を目視で確認した。続いて、この二液混合物をガラス板上に１０ミル(MIL)のドクターブレードを用いて塗布した。この塗布したガラス板を２５℃で１週間養生し、２５℃の水中に１週間浸漬し、塗膜の透明性及び耐水性を評価した。

【００４７】

実施例２～６、比較例１

変性ポリイソシアネートＢ～Ｇを用い、実施例１と同様に評価を行った。

【００４８】

なお、分散性，塗膜の透明性及び耐水性の評価は次のようにして行った。

（１）変性ポリイソシアネートの分散性

二液混合直後の混合液の状態を目視で評価した。

○：均一に分散している

×：不均一あるいは一部沈降している

（２）塗膜の透明性

塗膜の状態を目視で評価した。

○：透明感がある

×：曇りを生じている

（３）耐水性

水中に１週間浸漬した後、取り出した直後の塗膜の状態を目視で評価した。

○：白濁しない

×：白濁する

結果を表に示す。

【００４９】

【表１】

表

	変性ポリイソシアネートの種類	分散性	塗膜の透明性	耐水性
実施例１	A	○	○	○
実施例２	B	○	○	○
実施例３	C	○	○	○
実施例４	D	○	○	○
実施例５	E	○	○	○
実施例６	F	○	○	○
比較例１	G	x	x	－

フロントページの続き

(72)発明者　白木　寛之
大阪市淀川区十三本町２丁目１７番８５号　武田薬品工業株式会社　化学品カンパニー内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　米国特許第０４４１３１１２（ＵＳ，Ａ）
特開平０２－１２０３１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５４５７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０７７８４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３１６４６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０７６０１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 18/00-87
C08L 1/00-101/16