

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4984218号
(P4984218)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 D 175/12 (2006. 01)	C O 9 D 175/12
C O 9 D 7/12 (2006. 01)	C O 9 D 7/12
C O 9 J 175/12 (2006. 01)	C O 9 J 175/12
C O 9 J 11/06 (2006. 01)	C O 9 J 11/06

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-234409 (P2006-234409)	(73) 特許権者	000230135
(22) 出願日	平成18年8月30日 (2006. 8. 30)		日本ポリウレタン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-56782 (P2008-56782A)		東京都港区芝四丁目1番23号
(43) 公開日	平成20年3月13日 (2008. 3. 13)	(74) 代理人	100123227
審査請求日	平成21年8月13日 (2009. 8. 13)		弁理士 小島 隆
		(72) 発明者	井手 正美
			神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地
			日本ポリウレタン工業株式会社 総合技術
			研究所内
		審査官	牟田 博一

最終頁に続く

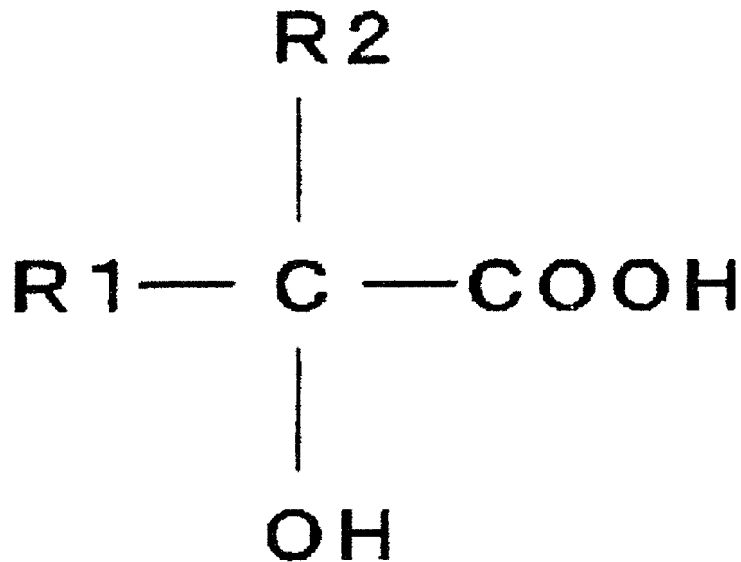
(54) 【発明の名称】 ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタンポリ尿素系樹脂 (A) に下記の一般式 (I) で示されるヒドロキシカルボン酸 (B) を配合してなることを特徴とする、酢酸エチルとイソプロピルアルコールの混合溶剤を使用しない、コーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【化 1】



10

(I)

20

(式中 R 1 と R 2 の一方が水素原子であり、他方が炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である、又は R 1 と R 2 の双方が炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【請求項 2】

溶剤としてケトン系溶剤及び／又はアルコール系溶剤 (C) を使用することを特徴とする、請求項 1 に記載されたコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリウレタンポリ尿素系樹脂 (A) の固形分 100 質量部に、ヒドロキシカルボン酸 (B) が 0.001 ～ 10 質量部を配合されてなることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載されたコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

30

【請求項 4】

ヒドロキシカルボン酸 (B) が乳酸であることを特徴とする、請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかに記載されたコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物がポリイソシアネート硬化剤を配合する二液型ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれかに記載されたコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリウレタンポリ尿素系樹脂 (A) が、高分子ジオールとジイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーをジアミンにより鎖延長反応して得られる樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれかに記載されたコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保存性に優れたポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物に関し、詳しくは、経時により粘度低下や濁りの発生がなく、コーティング剤や接着剤として有用なポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物に係わるものである。

【背景技術】

50

【0002】

ポリウレタン系樹脂組成物は、優れた物性や種々の用途への汎用性及び経済性や環境問題適応性などにより、印刷インキ或いはコーティング剤（被覆剤）や接着剤などとして、種々の産業分野において重用されている。

【0003】

ポリウレタン系樹脂組成物においては、その種類によっては、製造時或いは保存時に経時により粘度低下を起こすことがあり、組成物の性能が低下して品質管理上において問題となっている（例えば、特許文献1を参照）。特に、アミン価を有するポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物などでは、経時的な粘度低下により品質が不安定となる。

ポリウレタン系樹脂組成物においては、通常は、添加剤としてクエン酸を添加することにより経時的な粘度低下を予防しているが、溶剤系のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物ではクエン酸が難溶であり、樹脂組成によっては濁りを生じてしまい、また、粘度低下予防の効能が得られないなどの問題が発生する。

【0004】

そして、ポリウレタン系樹脂組成物における経時的な粘度低下及び分子量低下を予防する手法として、上記の特許文献1には、リン酸エステルを配合するポリウレタン系樹脂組成物が提示されている。

また、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物の印刷インキとして、作業衛生上問題のあるトルエンとケトン系溶剤とを使用しない印刷インキ用バインダーにおいて、低臭気性と印刷適性を改良し更に貯蔵中の経時的な粘度低下を阻止するために、ヒドロキシカルボン酸を配合させる印刷インキ用バインダーが提示されている（特許文献2を参照）。

【0005】

【特許文献1】特開2002-284984号公報（要約及び段落0002）

【特許文献2】特開2003-221539号公報（要約及び段落0005～0006）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

背景技術において前述したように、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物においては、製造時或いは保存時に経時により粘度低下を起こすことがあり、組成物の性能が低下して品質管理上において問題となっているが、溶剤系のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物では、通常の粘度低下抑制剤のクエン酸を添加しても、クエン酸が難溶であり、樹脂組成によっては濁りを生じてしまい、また、粘度低下予防の効能が得られないなどの問題が発生する。

そこで、本発明は、溶剤系のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物における製造時或いは保存時の経時による粘度低下を抑止する新たな手法を開発することを、発明が解決すべき課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の発明者は、上記の課題の解決を目指し、通常の粘度低下抑制剤のクエン酸に代わりえる粘度低下抑制剤を求めて、粘度抑制における経験則を勘案して、クエン酸が属するヒドロキシ多価カルボン酸類をはじめとして、種々のヒドロキシカルボン酸やそれらの誘導体その他の有機化合物などを思料し実験的に検証を行って、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物に溶解し減粘防止効能を有する新たな粘度低下抑制剤を模索したところ、モノヒドロキシ一価カルボン酸である乳酸が溶解性と減粘防止効能を併せ有することを見い出すことができた。

そして、乳酸〔 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 〕を中心として、他のモノヒドロキシ一価カルボン酸〔 $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ 〕も同様な性能を発揮することをも知見することができて、かかる粘度低下抑制剤を添加したポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物はコーティング剤や接着剤としても優れ有用であることも認識して、それらの結果として、本発明を新たに創作するに至った。

【0008】

具体的には、本発明の基本構成は、ポリウレタンポリ尿素系樹脂にモノヒドロキシ一価カルボン酸〔 $RR'C(OH)COOH$ 〕（ RR' は、水素原子又はアルキル基である。）を配合してなり、経時的な粘度低下が抑止された、コーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物であり、更にかかる配合剤の添加により、後記される実施例により実証されるように、コーティング剤や接着剤としての性能も向上され、付随的な特徴も顕現されている。

【0009】

本発明においては、付加的な要件として、 RR' は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、溶剤として主に、ケトン系溶剤及び／又はアルコール系溶剤を使用し、ポリウレタンポリ尿素系樹脂の使用態様がポリイソシアネート硬化剤を配合する一液型ないしは二液型ポリウレタンポリ尿素系樹脂であり、更に、ポリウレタンポリ尿素系樹脂が、高分子ジオールとジイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーをジアミンにより鎖延長反応して得られる樹脂である。

【0010】

ところで、本発明と先行技術とを対照してみると、段落0004において記述した先行文献の特許文献2においては、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物の印刷インキとして、作業衛生上問題のあるトルエンとケトン系溶剤とを使用しない印刷インキ用バインダーにおいて、低臭気性と印刷適性を改良し更に貯蔵中の経時的な粘度低下を阻止するために、ヒドロキシカルボン酸を配合させる印刷インキ用バインダーが提示されている。

この先行技術においては、ヒドロキシカルボン酸を配合させて、貯蔵中の経時的な粘度低下を阻止しており、この点において本発明との関連性が一見されるが、(i)ヒドロキシカルボン酸としては具体的には、リンゴ酸や酒石酸及びクエン酸などのヒドロキシ多価カルボン酸が代表的に例示され（特許文献2の第1頁の要約）、(ii)ヒドロキシカルボン酸としては、臭気が少なく溶解性が良好で貯蔵安定性に優れる印刷インキが得られることから、カルボキシル基を2個又は3個有するヒドロキシカルボン酸であることが好ましいとされ（同文献の段落0009及び0027）、(iii)本発明における乳酸などのモノヒドロキシ一価の低級アルキルカルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸の多数の列記中に単に羅列記載されているだけであって（同文献の段落0025～0027）、その実施例は何も見られず、(iv)本発明はコーティング剤又は接着剤であり、先行文献の発明は印刷インキ用バインダーであるので、両発明の利用分野が本質的に異なり、(v)本発明のコーティング剤又は接着剤は、樹脂組成物の減粘性能に加えて、粘度低下抑制剤としてのヒドロキシカルボン酸の配合によりコーティング剤又は接着剤としての性能も併せ向上され、(vi)本発明においては、先行文献に列記される多数のヒドロキシカルボン酸における、特定のヒドロキシカルボン酸としての、モノヒドロキシ低級アルキル一価カルボン酸を選択発明的に使用した態様とも見ることもでき、(vii)後記する実施例に係る参考例に見られるように、先行文献中の実施例においては多価カルボン酸の添加により樹脂溶液が僅かに濁る場合もあるが、本発明においては、溶解性が劣り製品として外観が好ましくない濁りは、全く生じていず、(viii)先行文献ではトルエンとケトン系の溶剤を排除しているが、本発明においてはケトン系の溶剤（メチルエチルケトンMEKなど）を好ましく使用しており、先行文献で使用する酢酸エチル／イソプロピルアルコールは、本発明には不適である（段落0039に後記する実験4参照）。

以上の(i)～(viii)における多数の観点からしてみると、本発明においては、上記の先行文献によっては、本発明の構成の新規性は実質的に損なわれず、また、本発明の特有の構成及び効果も窺えなくて構成の進歩性も損なわれないのは、明らかであるといって不合理ではない。

【0011】

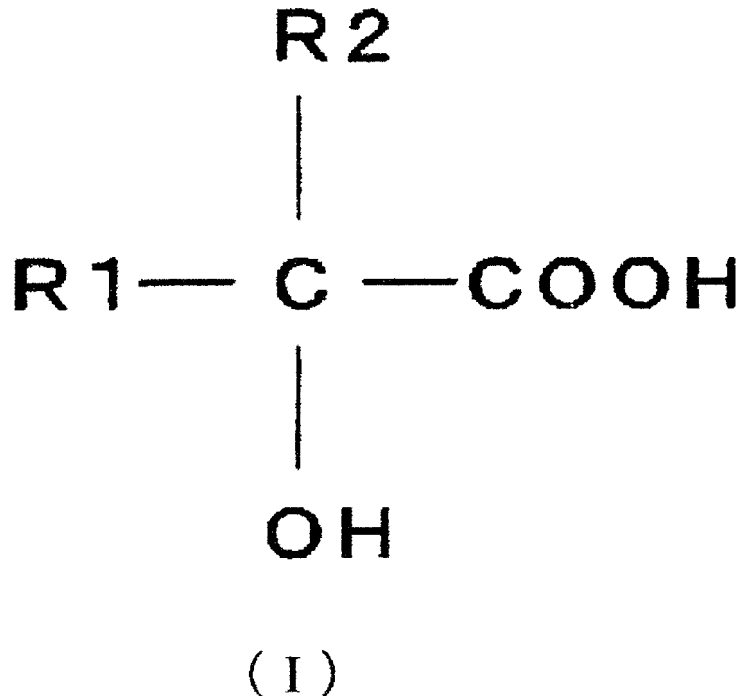
以上においては、発明の課題を解決する手段として、本発明が創作される経緯及び本発明の基本的な構成と特徴、並びに先行文献との関連性などに沿って概述したので、ここでその発明の全体を明確にするために、発明全体を俯瞰すると、本発明は、次の発明単位群

から構成されるものであって、[1]の発明を基本発明とし、それ以下の発明は、基本発明を具体化ないしは実施態様化するものである。（なお、発明群全体をまとめて「本発明」という。）

【0012】

[1] ポリウレタンポリ尿素系樹脂（A）に下記の一般式（I）で示されるヒドロキシカルボン酸（B）を配合してなることを特徴とする、酢酸エチルとイソプロピルアルコールの混合溶剤を使用しない、コーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【化1】



10

20

（式中R1とR2の一方が水素原子であり、他方が炭素数1～5のアルキル基である、又はR1とR2の双方が炭素数1～5のアルキル基である。）

30

[2] 溶剤としてケトン系溶剤及び／又はアルコール系溶剤（C）を使用することを特徴とする、[1]におけるコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

[3] ポリウレタンポリ尿素系樹脂（A）の固形分100質量部に、ヒドロキシカルボン酸（B）が0.001～10質量部を配合されてなることを特徴とする、[1]又は[2]におけるコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

[4] ヒドロキシカルボン酸（B）が乳酸であることを特徴とする、[1]～[3]のいずれかにおけるコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

[5] ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物がポリイソシアネート硬化剤を配合する二液型ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物であることを特徴とする、[1]～[4]のいずれかにおけるコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

40

[6] ポリウレタンポリ尿素系樹脂（A）が、高分子ジオールとジイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーをジアミンにより鎖延長反応して得られる樹脂であることを特徴とする、[1]～[5]のいずれかにおけるコーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物。

【発明の効果】

【0013】

本発明では、コーティング樹脂組成物又は接着剤樹脂組成物としての、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物における製造時或いは保存時の経時による粘度低下を十分に抑止する

50

ことができ、併せて、コーティング剤や接着剤としての性能も向上される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明については、課題を解決するための手段として、本発明の基本的な構成及び特徴に沿って前述したが、以下においては、前述した本発明群の発明の実施の形態を具体的に詳しく説明する。

【0015】

1. ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物の原材料

(1) ジイソシアネート化合物

本発明において使用されるジイソシアネート成分としては、有機ジイソシアネート化合物が使用され、それにはポリウレタン樹脂の原材料としての通常のものが用いられて、特に規定はされない。コーティング被膜の紫外線による黄変を避けるために、芳香族ジイソシアネートよりも脂肪族又は脂環族ジイソシアネートが好ましい。

なお、明細書の記載を簡明にするために、以下における各化合物の例示は煩雑な列記を避け簡潔なものとしているが、本発明の本質には影響がないのは当然である。

【0016】

具体的には、テトラ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、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートが代表的に例示され、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートが代表的に例示される。これらのジイソシアネートは、1種単独又は2種以上の混合で使用される。芳香族ジイソシアネートとしては、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどが例示される。

さらには、ヘキサメチレンジイソシアネートと炭素数1~6のモノオールから得られるアロファネート変性ポリイソシアネートなどのような、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体なども使用できる。

【0017】

(2) ポリオール化合物

本発明において使用されるポリオールとしては、主として高分子ポリオールが使用され、具体的には、ポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオール或いはポリカーボネートポリオールなどが使用され、好ましくはポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオールである。

それらにはポリウレタン樹脂の原材料としての通常のものが用いられて、特に規定はされない。数平均分子量が800~6,000のものが好ましく、代表的には、ポリプロピレンエチレンポリオール (PPG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTG) などが例示される。

なお、高分子ポリオールと共に、エチレングリコールやジエチレングリコールなどの低分子ポリオールを併用することもできる。

【0018】

より具体的には、ポリエステルポリオールとしては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、その他の二塩基酸などと、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジ

10

20

30

40

50

エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、或いはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類とからの重縮合反応により得られるポリエステルポリオールが使用される。

さらに、 ϵ -カプロラクトンなどの環状エステル、ジオールの一部をヘキサメチレンジアミンやイソホロンジアミンなどのアミン類に変更したポリエステルアミドポリオールなども使用し得る。

【0019】

ポリエーテルポリオールとしては、上記のジオール類、ポリオール類と、或いはこれらとエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなどのアミン類と共に、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、メチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどのアルキル或いはアリールグリシジルエーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテルなどを付加重合することにより得られるポリエーテルポリオールが使用される。

10

ポリカーボネートポリオールとしては、通常のジオール類、ポリオール類と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどとの反応により得られるポリカーボネートポリオールが使用される。

【0020】

(3) ジアミン化合物

20

ジアミン化合物（又はポリアミン化合物）は、プレポリマーの鎖延長剤として使用され、ジオール化合物を鎖延長剤とするよりも、容易に高架橋するため、耐水性や耐溶剤性及び耐汚染性などの物性において有利である。

これらのアミン化合物の具体例は、ジアミンではエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン、イソホロンジアミンなどが例示され、ポリアミンでは、 $H_2N-(C_2H_4NH)_n-C_2H_4NH_2$ ($n=1\sim 8$) で表される、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、ペンタエチレンヘキサミンなどが例示される。

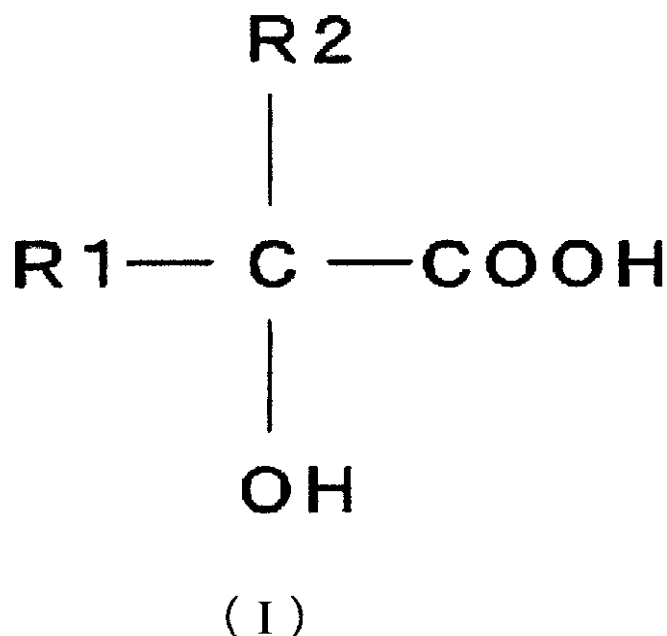
【0021】

(4) ヒドロキシカルボン酸

30

ヒドロキシカルボン酸は、本発明において、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物に溶解し減粘防止効能を発揮する主要な配合剤であり、乳酸〔 $CH_3CH(OH)COOH$ 〕に代表され、下記の一般式 (I) で示されるモノヒドロキシー価カルボン酸が必須成分として配合される。

【化 3】



10

20

（式中 R 1 と R 2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素又はアルキル基であり、好ましくは、水素又は R 1 と R 2 が炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である）

式（I）において、例えば、R 1 = H，R 2 = 炭素数 4 の、イソブチル基〔（CH₃）₂CHCH₂－〕であれば、ロイシン酸である。

【0022】

式（I）で示されるヒドロキシカルボン酸が、ポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液に溶解し減粘防止効能を発揮することは、後記する実施例により実証されている。モノヒドロキシ多価カルボン酸のクエン酸（－OH：1 個 －COOH：3 個）、ジヒドロキシ多価カルボン酸の酒石酸（－OH：2 個 －COOH：2 個）ではポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液に不溶解で濁りが発生してしまう。ジヒドロキシ一価カルボン酸のジメチロールプロピオン酸（－OH：2 個 －COOH：1 個）、－OH を有さない多価カルボン酸のコハク酸（－COOH：2 個）とマレイン酸（－COOH：2 個 不飽和酸）は、溶解するものの経時により粘度低下を起こしてしまう。

30

【0023】

ヒドロキシカルボン酸の配合量としては、ポリウレタンポリ尿素系樹脂の固形分 100 質量部に、ヒドロキシカルボン酸が 0.001 ～ 10 質量部を配合される。0.001 質量部未満では充分な減粘作用が得られず、10 質量部を超えても減粘作用は変わらず組成物の機能に影響が生じる。好ましくは 0.001 ～ 1 質量部、より好ましくは 0.001 以上 0.01 質量部未満を配合される。

40

なお、式（I）において、R 1 と R 2 が異なる化合物である乳酸などは、周知のとおり、光学活性化合物であり、本発明においては、専らラセミ体（DL）を使用するが、D 体及び L 体をも包含するものである。

【0024】

（5）硬化触媒及び硬化剤

ウレタン反応の硬化触媒（重合触媒）としての樹脂化触媒（ウレタン化触媒）は、必要により使用され、ジブチルチンジラウレートやナフテン酸亜鉛のような金属系触媒或いはトリエチレンジアミンや N－メチルモルホリンのようなアミン系触媒などの通常の硬化触媒が用いられ、反応速度を速くし反応温度を低くすることができる。

ポリウレタン樹脂を硬化させる硬化剤としては、本発明においては二液システム（二液

50

型の組成物)の一液などとして使用され、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)やイソホロンジイソシアネート(IPDI)から由来する、1分子中のNCO基が3個以上のトリマー体やアダクト体を使用される。

具体的には、有機ジイソシアネート類のウレタン変性体、ウレア変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体などが挙げられる。

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)から由来するイソシアヌレート変性体タイプの硬化剤では、硬化剤のNCO/主剤のNHのモル比が2.5~4.5のものが好ましい。

硬化剤は二種以上併用してもよく、二種以上を用いる場合には、反応性の異なるものを組み合わせて使用することにより、硬化反応時間が調整されて安定した被覆層や接着剤層を形成することができる。

【0025】

(6) 溶剤

本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物における溶剤は、特に限定されないが、好ましくは、ケトン系溶剤及び/又はアルコール系溶剤が使用される。

具体的には、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤が好ましく、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤も挙げられる。

【0026】

(7) その他の助剤

本発明においては、段落0021に記載したジアミン又はポリアミン化合物に加えて、必要に応じて通常の、重付加反応における鎖延長剤を使用してもよい。

鎖延長剤としては、2個以上の活性水素基を有する通常の低分子化合物が使用され、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、さらに、HDIイソシアヌレート変性体、ジイソシアネートのアロファネート変性体などが用いられる。

また、より物性を高め、また、各種の他の物性を付加するために、各種の添加剤として、難燃剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、充填剤、内部離型剤、補強材、艶消し剤、導電性付与剤、帯電制御剤、帯電防止剤、滑剤、その他の加工助剤を用いることができる。

【0027】

2. ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物

(1) 主剤と硬化剤

本発明におけるポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物は、コーティング剤(被覆剤)などとして使用する場合には、基本的に主剤と硬化剤から構成される。

主剤は成分として、(a)ジイソシアネート化合物と(b)高分子ポリオールを触媒の存在下に反応させNCO末端プレポリマーとし、(c)ジアミンにより鎖延長反応を行った、ポリウレタンポリ尿素系樹脂であり、更に、ヒドロキシカルボン酸が特別の添加剤として配合される。

ポリウレタンポリ尿素系樹脂の分子量は、特に限定されないが、コーティングや接着剤の用途で性能を発揮するためには、数平均分子量Mnが5,000~30,000であることが好ましい。

硬化剤は成分として、主剤成分に分散可能な、前記したHDIトリマーに代表される、ポリイソシアネート化合物である。

組成比は、硬化剤/主剤の成分において[NCO]/[NH]の活性成分モル比が1.5~6.0である範囲にて使用されるのが好ましい。

【0028】

(2) 組成物としての態様

本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物は、基本的には一液型或いは二液型の組成物である。

好ましくは、主剤としての成分と硬化剤成分から構成される二液システムであり、使用の態様としては、二液型組成物としての二成分組み物材料であり、コーティング剤などとして使用される際に二成分が混合され、硬化剤の多官能NCO化合物により三次元的に硬化される。

【0029】

3. ポリウレタンポリ尿素系樹脂の製造方法

本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂を製造する方法は、特に制限はなく、一般的なポリウレタンポリ尿素系樹脂の製造方法で製造できる。

即ち、本発明におけるポリウレタンポリ尿素系樹脂は、基本的に、高分子ジオールとジイソシアネートを重合触媒の存在下に反応させ、重合反応により得られたイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーをジアミンにより鎖延長反応して製造される。

【0030】

4. コーティング剤又は接着剤としての使用態様

本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物は、専らコーティング剤又は接着剤として使用され、コーティング剤又は接着剤として必要な通常の配合成分が添加される。

コーティング剤は主として塗料の形態で使用され、木工家具や自動車プラスチック部品及び建材や電子金属機器などのコーティング（塗装）に好適に利用され得る。

接着剤としても、コーティング剤と同様に、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物として使用され、木工家具や自動車プラスチック部品及び建材や電子金属機器部品などの接着に好適に利用され得る。

【実施例】

【0031】

以下においては、実施例によって、比較例を対照しながら、本発明をより詳細に具体的に示して、本発明の構成をより明らかにし、本発明の構成の各要件の合理性と有意性及び本発明の従来技術に対する卓越性を実証する。

【0032】

[ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物の合成]

1, 4-ブタンジオール (BG) とアジピン酸からなるポリエステルポリオール (水酸基価が 112 mg/g KOH) 及びネオペンチルグリコール (NPG) のメチルエチルケトン溶液に、イソホロンジイソシアネート (IPDI) を添加し、重合触媒 (DBTDL) の存在下で、NCO末端プレポリマーを合成する。

このプレポリマーに、イソホロンジアミン (IPDA) とモノエタノールアミン (MEA) のイソプロピルアルコール (IPA) 溶液を添加して、アミン鎖延長を行う。

その後、酸化防止剤としてイルガノックス-1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) と、紫外線吸収剤としてキマソープ944LD (チバスペシャリティケミカルズ製) を添加して、最後に乳酸を配合してポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物からなるコーティング用又は接着剤用樹脂組成物を得る。

【0033】

[実験1] 貯蔵安定性 (粘度変化及び濁りの発生)

ポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液における経時的な粘度変化と溶液の濁り発生を観察した。

実施例として、本発明のヒドロキシカルボン酸である乳酸とロイシン酸、及び比較例として、コハク酸、りんご酸、クエン酸、ジメチロールプロピオン酸 (DMPA)、並びに参考例として配合剤 (添加剤) 無し (ブランク) の各場合について、35℃で実験を行った (樹脂の固形分: 35% 配合剤: 50 ppm)。それらの2週間後 (2w後) の結果を表1に掲示する。

【0034】

【表 1】

	初期粘度	2 w 後の粘度	2 w 後の濁り
ブランク (参考例)	8, 6 6 0	3, 5 4 0	無し
乳酸 OH: 1 個 COOH: 1 個 (実施例)	同上	8, 5 2 0	無し
ロイシン酸 OH: 1 個 COOH: 1 個 (実施例)	同上	6, 2 0 0	無し
コハク酸 OH: 無し COOH: 2 個 (比較例)	同上	3, 5 0 0	無し
りんご酸 OH: 1 個 COOH: 2 個 (比較例)	同上	7, 8 6 0	無し (*)
クエン酸 OH: 1 個 COOH: 3 個 (比較例)	同上	4, 5 6 0	有り
DMPA OH: 2 個 COOH: 1 個 (比較例)	同上	3, 8 8 0	無し

粘度単位: m P a ・ s @ 2 5 ° C

(*) 配合剤を 5 0 0 p p m に増量すると濁り発生: 同条件で乳酸とロイシン酸では濁り無し

10

【0 0 3 5】

[実験 2] 長期貯蔵安定性 (粘度変化)

ポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液における、2 週間～2 ヶ月後の長期の経時的な粘度変化を観察した。

20

実施例として、本発明のヒドロキシカルボン酸である乳酸を 5 0 p p m 配合、及び比較例として、コハク酸とマレイン酸、並びに参考例として配合剤 (添加剤) 無し (ブランク) の各場合について、3 5 ° C で実験を行った (樹脂の固形分: 3 5 % 配合剤: 5 0 p p m)。それらの結果を表 2 に掲示する。なお、配合剤を 1 0 0 p p m に増量してもほぼ同様な結果が得られた。

【0 0 3 6】

【表 2】

	初期粘度	2 w 後	4 w 後	2 ヶ月後
ブランク (参考例)	6, 0 0 0	3, 0 0 0	2, 7 0 0	1, 6 0 0
乳酸 OH: 1 個 COOH: 1 個 (実施例)	8, 2 0 0	8, 3 4 0	8, 5 0 0	8, 6 0 0
コハク酸 OH: 無し COOH: 2 個 (比較例)	8, 2 0 0	6, 0 0 0	3, 3 0 0	2, 5 0 0
マレイン酸 OH: 無し COOH: 2 個 (比較例)	8, 2 0 0	5, 8 0 0	3, 4 0 0	2, 6 0 0

粘度単位: m P a ・ s @ 2 5 ° C

30

【0 0 3 7】

[実験 3] コーティング剤としてのデータ (フィルム引張物性)

ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物における、コーティング剤としてのデータ評価をフィルム物性にて行った。

40

実施例として、本発明のヒドロキシカルボン酸である乳酸配合、及び比較例として、配合剤無し (ブランク) の各場合について、フィルム引張物性を測定した。

測定機器: U T M - 5 0 0 オリエンテック社製 測定条件: 適度の濃度のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物溶液を離型紙上に均一の厚さで展開し、熱風乾燥機で溶剤を除去し、厚さ約 1 0 0 μ m のフィルムを作製する。その後、J I S 4 号ダンベルで型抜きし、J I S K - 6 2 5 1 に準拠して、2 0 0 m m / m i n の速度で引張物性を測定した。

それらの結果を表 3 に掲示する。単位: M P a (但し E B のみ単位: %) M y : 降伏点 M 1 0 0 など: フィルムが 1 0 0 % (2 倍) などに伸びるのに要する応力 T B : フィルムが破断した時の応力 E B : フィルムが破断するまでに伸びた割合

【0 0 3 8】

50

【表 3】

	My	M100	M200	M300	TB	EB
無添加 (比較例)	14	11	21	39	55	390
乳酸添加 (実施例)	15	16	25	43	72	440

【0039】

〔実験4〕 ポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液における溶剤の影響

本発明において、ポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液における溶剤の影響を、二種の溶剤にて調べた。

10

上記の各実施例では、溶剤組成は「MEK／IPA＝1／1 固形分35%」であるが、酢酸エチル／IPAの系でも樹脂を合成した。

その結果、濁りの発生はなかったものの、樹脂粘度が非常に高くなり、通常6,000 mPa・s@25℃のところ、溶剤組成を変えると20,000 mPa・s@25℃まで上がってしまった。一方、数平均分子量も通常1.5万程度のところ、7,000程度までしか上がっていなかった。これらの結果により、酢酸エチル／IPAの系では、物性に関して劣るものとなることが予想される。

【0040】

〔実施例と比較例の結果の考察〕

20

以上の実験1～4における、各実施例及び各比較例を対照することにより、本発明では、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物において、特定のヒドロキシカルボン酸を配合しているので、ポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物における製造時或いは保存時の経時による粘度低下を十分に抑止することができ、併せて、コーティング剤としての性能も向上されることが、明らかにされている。

具体的には、実験1では、本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液は、ロイシン酸の場合に多少の経時的な粘度低下が見られるものの、概ね経時による粘度変化と溶液の濁り発生は見られない。一方、比較例及び参考例では、りんご酸の場合を除き、経時による大幅な粘度低下が起り、クエン酸では濁りも発生している。りんご酸の場合も、配合剤を500 ppmに増量すると、濁りが発生してしまい、本発明の場合は500 ppmでも濁りが発生しない。

30

実験2では、本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液は、2ヶ月に渡る長期貯蔵でも、経時による粘度低下は全く見られず、一方、比較例及び参考例では、長期貯蔵では大幅な粘度低下が起っている。

実験3では、本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂溶液のコーティング剤における、比較例に対するフィルム引張物性の測定データからして、本発明のポリウレタンポリ尿素系樹脂組成物は、特定のヒドロキシカルボン酸の配合により、コーティング剤としてもその物性が向上されていることが明らかにされている。

実験4では、本発明においてはケトン系の溶剤（メチルエチルケトンMEKなど）を好ましく使用しているところ、段落0010に前述した先行文献で使用する酢酸エチル／イソプロピルアルコールは、本発明には概ね不適であることが明らかにされている。

40

以上の各実施例と各比較例のデータ結果の対照及び考察からして、本発明の構成要件の合理性と有意性が実証され、本発明が従来技術に比べて顕著な卓越性を有していることが明確にされているといえる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-020517 (JP, A)
特公昭50-027494 (JP, B1)
特開平08-151402 (JP, A)
特開2003-221539 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00～ 10/00
101/00～201/10
C09J 1/00～201/10
C08G 18/00～ 18/87