

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13529

(P2010-13529A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04	4 J O 3 4
C08G 18/44 (2006.01)	C08G 18/44	Z 4 J O 3 8
C08G 18/70 (2006.01)	C08G 18/70	
C09D 169/00 (2006.01)	C09D 169/00	
C09D 5/28 (2006.01)	C09D 5/28	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-173759 (P2008-173759)	(71) 出願人	303046314
(22) 出願日	平成20年7月2日(2008.7.2)		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	110000855
			特許業務法人浅村特許事務所
		(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 乾燥速度が速くかつ耐性が改善されたソフティール塗料用硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】塗膜の乾燥性（硬化性）に優れ、かつ塗膜硬度、柔軟性、耐磨耗性等の物理的強度、耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性等の化学的耐性にも優れた、手触り感覚がソフトな塗膜形成を可能にする塗料用硬化性組成物を提供する。

【解決手段】1分子中に少なくとも2つ以上のイソシアナート基を有するポリイソシアナート化合物硬化剤であって、平均官能基数の異なる2種類以上のポリイソシアナート硬化剤と、特定構造のポリカーボネートジオールを組み合わせることで、乾燥性が良好であり、耐性とソフトタッチ感のバランスに優れた塗膜を与える塗料用硬化性組成物を得ることができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の硬化剤組成物（A）及び脂肪族ポリカーボネートジオール（B）を必須成分として含有し、硬化剤組成物（A）に含有されるNCO基と脂肪族ポリカーボネートジオール（B）に含有されるOH基の混合モル比がNCO/OH = 0.8 ~ 2.0である塗料用硬化性組成物；

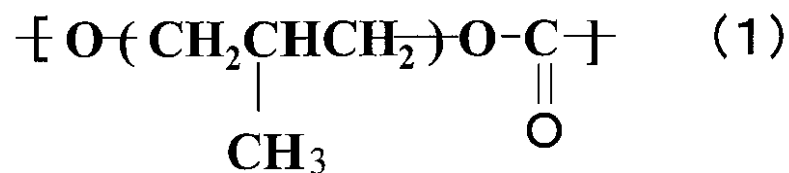
硬化剤組成物（A）：硬化剤（a-1）と硬化剤（a-2）からなり、硬化剤（a-1）と硬化剤（a-2）を混合したときの、硬化剤（a-1）中のNCO基総量と、硬化剤（a-2）中のNCO基総量の比が（a-1）/（a-2）= 95/5 ~ 30/70である硬化剤組成物；

硬化剤（a-1）：1分子に含有する平均NCO官能基数が2以上4未満である、ポリイソシアナート化合物；

硬化剤（a-2）：1分子に含有する平均NCO官能基数が4以上7以下である、ポリイソシアナート化合物；

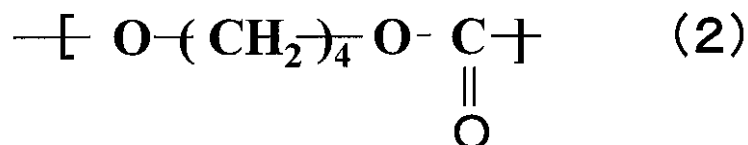
脂肪族ポリカーボネートジオール（B）：下記式（1）から（4）から選ばれる2つ以下の繰り返し単位からなり、数平均分子量が500 ~ 4000、末端基が水酸基である脂肪族ポリカーボネートジオール。

【化 1】



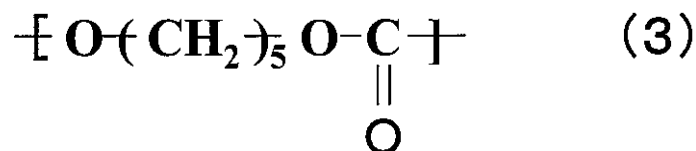
20

【化 2】



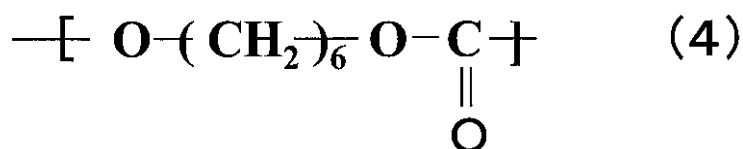
30

【化 3】



40

【化 4】



【請求項 2】

50

さらに下記の艶消し剤（Ｃ）を含有する請求項１に記載の塗料用硬化性組成物；

艶消し剤（Ｃ）：全固形分における添加量として３～３０質量％である平均粒子径が０．１～２０μｍの艶消し剤。

【請求項３】

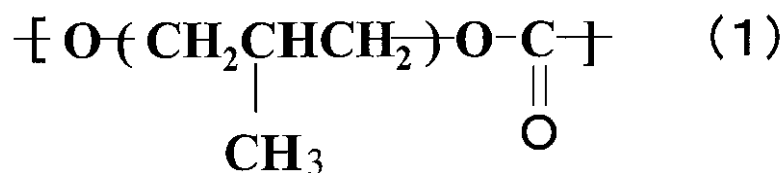
前記脂肪族ポリカーボネートジオール（Ｂ）が、下記（Ｄ）、（Ｅ）及び（Ｆ）の中から選ばれた１種類以上の脂肪族ポリカーボネートジオールであり、かつ末端基が水酸基である請求項１又は２に記載の塗料用硬化性組成物；

（Ｄ）：繰返し単位が式（１）と式（２）であり、（式（１）のモル数）／（式（２）のモル数）＝８０／２０～４０／６０である脂肪族ポリカーボネートジオール；

（Ｅ）：繰返し単位が式（２）と式（４）であり、（式（２）のモル数）／（式（４）のモル数）＝９５／５～４０／６０である脂肪族ポリカーボネートジオール；

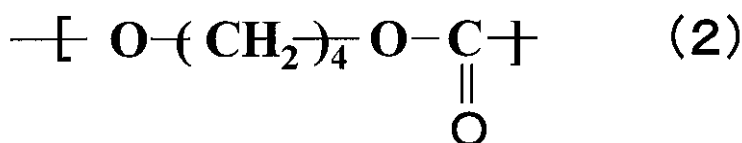
（Ｆ）：繰返し単位が式（３）と式（４）であり、（式（３）のモル数）／（式（４）のモル数）＝８０／２０～４０／６０である脂肪族ポリカーボネートジオール。

【化５】



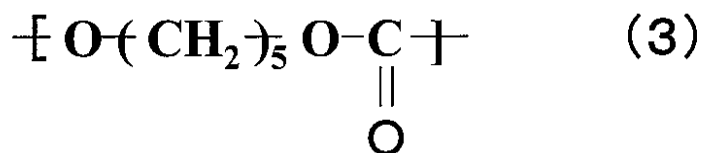
20

【化６】

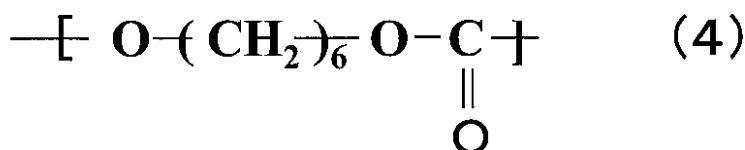


30

【化７】



【化８】



40

【請求項４】

前記脂肪族ポリカーボネートジオール（Ｂ）が、１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールからなる脂肪族ポリカーボネートジオールである請求項１から３のいずれか一項に記載の塗料用硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、1分子中に少なくとも2つ以上のイソシアナート基を有するポリイソシアナート化合物硬化剤であって、平均官能基数の異なる2種類以上の硬化剤と、特定の構造式で表される、1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を有するポリカーボネートジオール、および特定の平均粒子径の艶消し剤からなる硬化性塗料組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリウレタン樹脂は、合成皮革、人工皮革、接着剤、家具用塗料、自動車塗料等の幅広い領域で使用されており、イソシアネートと反応させるポリオール成分としてポリエーテルやポリエステルが用いられてきた。しかしながら、近年、耐熱性、耐候性、耐摩耗性等の樹脂自体の物理的耐性、そして加水分解性、耐黴性、耐油性等、樹脂の化学的耐性への要求の高度化、さらには、物理的強度とは相反する実用性能である、手触り感覚がソフトな塗料への要求が高まってきている。通常、耐摩耗性等の物理的強度、耐薬品性等の化学的耐性を向上させるためには、ポリマーへの架橋構造の導入が一般的であるが、この手段によると、塗料の塗膜は硬くソフト感を損なうことになってしまう。そこで、ポリオール自体の性能を向上させ、手触りのソフト感と両立させるために、2種類以上のジオールモノマーが共重合されたタイプのポリカーボネートポリオールが用いられるようになった。しかし、ソフト感を維持しつつ、さらなる耐性改良の要求、塗膜の乾燥性・硬化速度改善要求があり、ソフト感と塗膜耐性の性能バランス向上および操業上のハンドリング改善が望まれていた。

10

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、塗膜の乾燥性（硬化性）に優れ、かつ塗膜硬度、柔軟性、耐摩耗性等の物理的強度、耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性等の化学的耐性にも優れた、手触り感覚がソフトな塗膜形成を可能にする硬化性塗料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】

【0004】

本発明者らは、鋭意検討した結果、1分子中に少なくとも2つ以上のイソシアナート基を有するポリイソシアナート化合物硬化剤であって、1分子中の平均官能基数の異なる2種類以上のポリイソシアナート硬化剤と、特定構造のポリカーボネートジオール、および任意選択的に特定の平均粒子径の艶消し剤を組み合わせることにより、所期目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至った。

30

【0005】

即ち、本発明は、

(1) 下記の硬化剤組成物(A)及び脂肪族ポリカーボネートジオール(B)を必須成分として含有し、硬化剤組成物(A)に含有されるNCO基と脂肪族ポリカーボネートジオール(B)に含有されるOH基の混合モル比が $NCO/OH = 0.8 \sim 2.0$ である塗料用硬化性組成物；

40

硬化剤組成物(A)：硬化剤(a-1)と硬化剤(a-2)からなり、硬化剤(a-1)と硬化剤(a-2)を混合したときの、硬化剤(a-1)中のNCO基総量と、硬化剤(a-2)中のNCO基総量の比が $(a-1)/(a-2) = 95/5 \sim 30/70$ である硬化剤組成物；

硬化剤(a-1)：1分子に含有する平均NCO官能基数が2以上4未満である、ポリイソシアナート化合物；

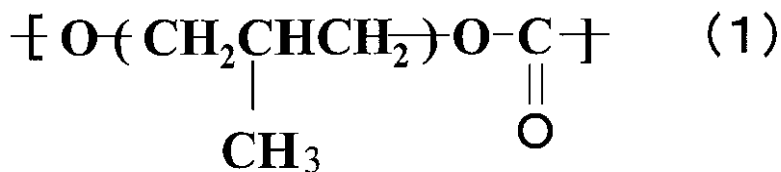
硬化剤(a-2)：1分子に含有する平均NCO官能基数が4以上7以下である、ポリイソシアナート化合物；

脂肪族ポリカーボネートジオール(B)：下記式(1)から(4)から選ばれる2つ以

50

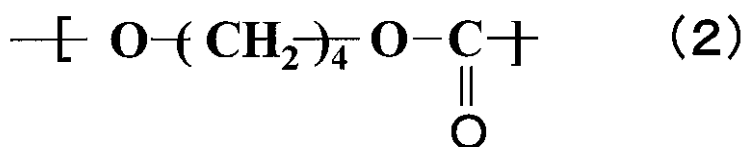
下の繰り返し単位からなり、数平均分子量が 500 ~ 4000、末端基が水酸基である脂肪族ポリカーボネートジオール。

【化 1】

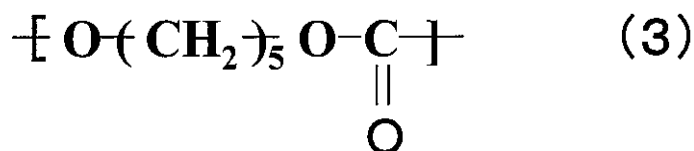


10

【化 2】

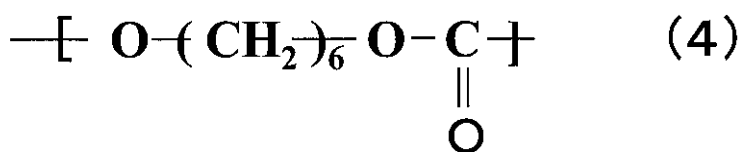


【化 3】



20

【化 4】



30

(2) さらに下記の艶消し剤 (C) を含有する (1) に記載の塗料用硬化性組成物；

艶消し剤 (C)：全固形分における添加量として 3 ~ 30 質量%である平均粒子径が 0.1 ~ 20 μm の艶消し剤。

(3) 前記脂肪族ポリカーボネートジオール (B) が、下記 (D)、(E) 及び (F) の中から選ばれた 1 種類以上の脂肪族ポリカーボネートジオールであり、かつ末端基が水酸基である (1) 又は (2) に記載の塗料用硬化性組成物；

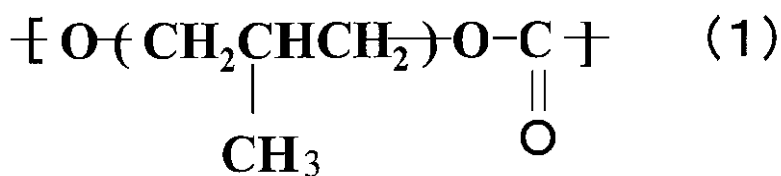
40

(D)：繰り返し単位が式 (1) と式 (2) であり、(式 (1) のモル数) / (式 (2) のモル数) = 80 / 20 ~ 40 / 60 である脂肪族ポリカーボネートジオール；

(E)：繰り返し単位が式 (2) と式 (4) であり、(式 (2) のモル数) / (式 (4) のモル数) = 95 / 5 ~ 40 / 60 である脂肪族ポリカーボネートジオール；

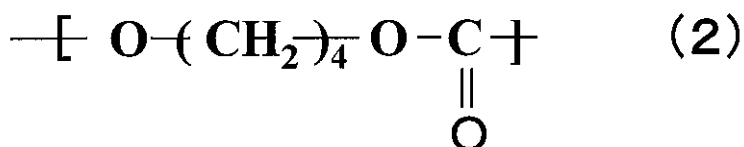
(F)：繰り返し単位が式 (3) と式 (4) であり、(式 (3) のモル数) / (式 (4) のモル数) = 80 / 20 ~ 40 / 60 である脂肪族ポリカーボネートジオール。

【化 5】



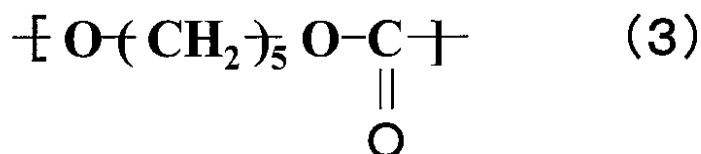
【化 6】

10



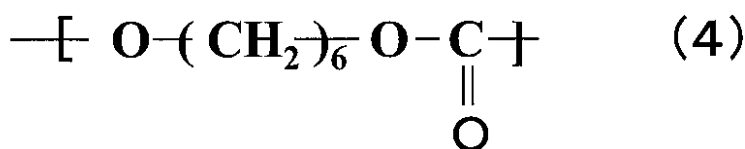
【化 7】

20



【化 8】

30



(4) 前記脂肪族ポリカーボネートジオール (B) が、1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールからなる脂肪族ポリカーボネートジオールである (1) から (3) のいずれか一項に記載の塗料用硬化性組成物。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、塗膜の乾燥性 (硬化性) に優れ、かつ塗膜硬度、柔軟性、耐磨耗性等の物理的強度、耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性等の化学的耐性にも優れた、手触り感覚がソフトな塗膜形成を可能にする硬化性塗料組成物を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳述する。

【0008】

本発明で用いる、1 分子中に少なくとも 2 つ以上のイソシアナート基を有するポリイソシアナート化合物は特に限定されないが、具体例としては、ジフェニルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、トリメチルヘキサンジイソシアナート、1, 5 - ナフタレ

50

ンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、2, 6 - ジイソシアナートメチルカプロエート、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、メチルシクロヘキサン - 2, 4 (又は2, 6) - ジイソシアナート、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアナート)、ドデカンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートなどの芳香族、脂肪族、脂環族系イソシアナート、あるいはこれらのイソシアナートの単独又は混合物から誘導されるイソシアヌレート型ポリイソシアナート、ビュレット型イソシアナート及びこれらジイソシアナートとエチレングリコール、ポリエーテルポリオール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールやイソシアナート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル樹脂 (油変性タイプを含む) やアクリル系共重合体などとのランダム型付加物、さらには、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートとヘキサメチレンジイソシアナート等モル付加物、イソシアナートエチル (メタ) クリレートなどのイソシアナート基と共重合性不飽和基を有するビニル系モノマーを必須成分としたイソシアナート基を有する共重合体等が挙げられる。特に耐候性の点から、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ドデカンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートなどの脂肪族および/または脂環族ジイソシアナートおよびこれらから誘導されたポリイソシアナート類が望ましい。また、これらのポリイソシアナートを、例えば、ブタノール、2 - エチルヘキサノール等の低級アルコール、メチルエチルケトンオキシム、ラクタム類、フェノール類、イミダゾール類、活性メチレン化合物など公知のブロック剤でブロックした、いわゆるブロックドイソシアナートを用いることもできる。これらポリイソシアナート化合物としては、スミジュール44S、44V70 (いずれも住化バイエルウレタン株式会社製)、TDIとHDIのコポリマーであるディスモジュールHL (住化バイエルウレタン株式会社製)、旭化成ケミカルズ製の各種デュラネート、すなわちデュラネート24A - 100、デュラネート22A - 75PX、デュラネート18H - 70B、デュラネート21S - 75E、デュラネートTHA - 100、デュラネートTPA - 100、デュラネートMFA - 75X、デュラネートTSA - 100、デュラネートTSS - 100、デュラネートTSE - 100、デュラネートD - 101、デュラネートD - 201、デュラネートP - 301 - 75E、デュラネートE - 402 - 90T、デュラネートE - 402 - 90T、デュラネートE - 405 - 80T、デュラネートME20 - 100、デュラネート17B - 60PX、デュラネートTPA - B80X、デュラネートMF - B60X、デュラネートE - 402 - B80T、デュラネートME20 - B80S、デュラネートWB40 - 100、デュラネートWB40 - 80D、デュラネートWT20 - 100、デュラネートWT30 - 100、デュラネートMHG - 80B等として入手可能である。

10

20

30

【0009】

本発明において用いるポリイソシアナート化合物は、硬化塗膜の耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性、耐磨耗性、耐傷付き性を向上させるために、ポリイソシアナート化合物の1分子中に少なくとも2, 5以上のイソシアナート基及び/又はブロックドイソシアナート基を有することが好ましく、具体的にはビュレット、アロファナート、ウレチジンジオン、イソシアヌレート等のジイソシアナート誘導體、および多価アルコールアダクト型がより好ましい。

40

これらのポリイソシアナート化合物は、2種類以上併用することが可能である。

【0010】

次に、本発明に用いるポリカーボネートジオールは、Schell著、Polymer Review 第9巻、第9~20ページ (1964年) に記載された種々の方法により1種又は2種のジオールモノマーから合成されるポリカーボネートジオールである。

【0011】

本発明に用いるポリカーボネートジオールは、好ましくは、ジオールモノマーとして、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, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1,

50

3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノール等から選ばれる 1 種又は 2 種の繰り返し単位からなり、末端基が水酸基であることを特徴とする脂肪族ポリカーボネートジオールである。

【0012】

磨耗性等の物理的強度と化学的耐性および塗膜ソフト感のバランスに優れた塗料を得る観点から、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ヘキサジオール、及び 1, 6 - ヘキサジオールから選ばれる 1 種又は 2 種の繰り返し単位からなり、末端基が水酸基であることを特徴とする脂肪族ポリカーボネートジオールがより好ましい。

【0013】

さらに好ましくは、選ばれる 2 種類の繰り返し単位が 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールと 1, 4 - ブタンジオールであり、その割合が、 $(2 - \text{メチル} - 1, 3 - \text{プロパンジオールのモル数}) / (1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) = 80 / 20 \sim 30 / 70$ であり、かつ末端基が水酸基である脂肪族ポリカーボネートジオールであるか、又は、選ばれる 2 種類の繰り返し単位が 1, 4 - ブタンジオールと 1, 6 - ヘキサジオールであり、その割合が $(1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) / (1, 6 - \text{ヘキサジオールのモル数}) = 95 / 5 \sim 30 / 70$ であり、かつ末端基が水酸基である脂肪族ポリカーボネートジオールであるか、又は、選ばれる 2 種類の繰り返し単位が 1, 5 - ヘキサジオールと 1, 6 - ヘキサジオールであり、その割合が $(1, 5 - \text{ヘキサジオールのモル数}) / (1, 6 - \text{ヘキサジオール式 16 のモル数}) = 80 / 20 \sim 30 / 70$ であり、かつ末端基が水酸基である脂肪族ポリカーボネートジオールである。

【0014】

脂肪族ポリカーボネートジオールの繰り返し単位が 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールと 1, 4 - ブタンジオールからなる場合、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールと 1, 4 - ブタンジオールの割合は、 $(2 - \text{メチル} - 1, 3 - \text{プロパンジオールのモル数}) / (1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) = 80 / 20$ (モル比) を超えないことが好ましい。超えると、得られる塗膜の柔軟性が損なわれることがある。また、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールと 1, 4 - ブタンジオールの割合は、 $(2 - \text{メチル} - 1, 3 - \text{プロパンジオールのモル数}) / (1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) = 30 / 70$ (モル比) 未満ではないことが好ましい。これ未満においては得られる塗膜の柔軟性が損なわれるばかりではなく、耐油性、耐磨耗性も悪化することがある。より好ましい、ポリカーボネートジオールを構成する 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールと 1, 4 - ブタンジオールの割合は、 $(2 - \text{メチル} - 1, 3 - \text{プロパンジオールのモル数}) / (1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) = 75 / 25 \sim 35 / 65$ (モル比)、さらに好ましくは、 $(2 - \text{メチル} - 1, 3 - \text{プロパンジオールのモル数}) / (1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) = 70 / 30 \sim 40 / 60$ (モル比) である。

【0015】

脂肪族ポリカーボネートジオールの繰り返し単位が 1, 4 - ブタンジオールと 1, 6 - ヘキサジオールからなる場合、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 1, 4 - ブタンジオールと 1, 6 - ヘキサジオールの割合は、 $(1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) / (1, 6 - \text{ヘキサジオールのモル数}) = 95 / 5$ (モル比) を超えないことが好ましい。超えると、得られる塗膜の柔軟性が損なわれることがある。また、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 1, 4 - ブタンジオールと 1, 6 - ヘキサジオールの割合は、 $(1, 4 - \text{ブタンジオールのモル数}) / (1, 6 - \text{ヘキサ}$

10

20

30

40

50

ンジオールのモル数) = 30 / 70 (モル比) 未満でないことが好ましい。これ未満においては、得られる塗膜の柔軟性が損なわれるばかりではなく、耐油性、耐磨耗性も悪化することがある。より好ましい、ポリカーボネートジオールを構成する 1, 4 - ブタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールの割合は、(1, 4 - ブタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 94 / 6 ~ 35 / 65 (モル比)、さらに好ましくは、(1, 4 - ブタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 93 / 7 ~ 40 / 60 (モル比) である。

【0016】

脂肪族ポリカーボネートジオールの繰り返し単位が 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールからなる場合、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールの割合は、(1, 5 - ペンタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 80 / 20 (モル比) を超えないことが好ましい。超えると、得られる塗膜の柔軟性が損なわれることがある。また、ポリカーボネートジオールを構成する繰り返し単位である 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールの割合は、(1, 5 - ペンタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 30 / 70 (モル比) 未満でないことが好ましい。これ未満においては、得られる塗膜の柔軟性が損なわれるばかりではなく、耐油性、耐磨耗性も悪化することがある。より好ましい、ポリカーボネートジオールを構成する 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサンジオールの割合は、(1, 5 - ペンタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 75 / 25 ~ 35 / 65 (モル比)、さらに好ましくは、(1, 5 - ペンタンジオールのモル数) / (1, 6 - ヘキサンジオールのモル数) = 70 / 30 ~ 40 / 60 (モル比) である。

【0017】

本発明における、脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量は 500 ~ 4000、好ましくは 600 ~ 3000 である。さらに好ましくは数平均分子量 700 ~ 2500 である。数平均分子量が 500 未満になると、塗膜の柔軟性が低下する可能性がある。また、数平均分子量が 4000 を超えると、ポリイソシアナート化合物との反応が遅くなり、乾燥に長時間を要するばかりではなく、得られる塗料組成物の粘度が高くなり、実際の塗工が難しくなる、さらには形成される塗膜のソフト感、化学的耐性が不十分になる場合がある。

【0018】

本発明に用いられる脂肪族ポリカーボネートジオールのポリマ - 末端は、実質的にすべてヒドロキシル基であることが望ましい。

【0019】

脂肪族ポリカーボネートジオールは、必要に応じて 1 分子に 3 個以上のヒドロキシル基を持つ化合物、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等をゲル化しない範囲で共重合することにより、一分子中の平均水酸基数が 2 より大きくなるようにした多官能化した脂肪族ポリカーボネートとして用いることも可能である。多官能化した脂肪族ポリカーボネートの平均水酸基数が高すぎた場合、得られる塗料組成物の粘度が高くなり、実際の塗工が難しくなるばかりではなく、得られる塗膜が硬くなる可能性があるので好ましくない。

【0020】

本発明で用いる脂肪族ポリカーボネートジオールは、その特徴を阻害しない範囲で、その他の低分子量ジオールを共重合成分として含有することができる。具体的に使用できるその他のジオールとしては、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, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 3 - ブタンジオール、2, 5 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカ

ジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。さらに、脂肪族ポリカーボネートジオールの共重成分として、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸 (DMPA)、2, 2 - ジメチロールブタン酸 (DMBA)、2, 2 - ジメチロールヘブタン酸、2, 2 - ジメチロールオクタン酸等のカルボキシル基含有のポリオールモノマー、スルホン酸ジオール { 3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - 1 - プロパンスルホン酸 } およびスルファミン酸ジオール { N, N - ビス (2 - ヒドロキシルキル) スルファミン酸 } 等のスルホン基含有ジオールおよびそのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。それらジオールの割合は、全モノマージオールに占める割合として、通常 40 質量 % 未満、好ましくは 20 質量 % 未満、さらに好ましくは 10 質量 % 未満である。

10

【0021】

前記脂肪族ポリカーボネートジオールとポリイソシアナート硬化剤との配合割合に関しては、塗膜性能の点からポリイソシアナート NCO 基と脂肪族ポリカーボネートジオールの OH 基の割合を好ましくは、 $NCO / OH = 0.8 \sim 2$ (モル比)、より好ましくは $NCO / OH = 0.9 \sim 1.5$ (モル比) となるように配合する。OH 1 当量に対して NCO が 0.5 当量未満では所定の塗膜物性が得られず、2 当量を超えると硬化速度や耐熱性に問題が発生する可能性があり好ましくない。

【0022】

本発明で用いるポリイソシアナート硬化剤のうち、1 種 (ポリイソシアナート硬化剤 (a - 1)) は、1 分子に含有する平均 NCO 官能基数が 2 以上 4 未満であるのが好ましい。また、前記ポリイソシアナート硬化剤 (a - 1) 以外のポリイソシアナート硬化剤 (ポリイソシアナート (a - 2)) は、1 分子に含有する平均 NCO 官能基数が 4 以上 7 以下であるのが好ましい。

20

【0023】

また、本発明で用いる 2 種類の平均官能基数が異なるポリイソシアナート硬化剤 (a - 1)、(a - 2) において、特定の比率で硬化剤 (a - 1) と (a - 2) を混合したときの、使用した硬化剤 (a - 1) 中の NCO 基総量と、使用した (a - 2) 硬化剤中の NCO 基総量の比は、 $(a - 1) / (a - 2) = 95 / 5$ から $30 / 70$ が好ましい。さらに好ましくは、 $(a - 1) / (a - 2) = 90 / 10$ から $40 / 60$ であり、特に好ましくは、 $(a - 1) / (a - 2) = 85 / 15$ から $50 / 50$ である。 $(a - 1) / (a - 2) = 95 / 5$ より大きい場合は、乾燥速度や耐性の改善効果はほとんど認められない。また、 $(a - 1) / (a - 2) = 30 / 70$ より小さい場合は、乾燥速度は改善されるが、塗膜のソフト感が損なわれる可能性があり、好ましくない。

30

【0024】

本発明では、得られる塗膜表面の強度、ブロッキング性改善と耐スクラッチ性をより高め、かつ塗膜光沢を調整するために艶消し剤を用いてもよい。中でも、無機系の艶消し剤が好ましく、シリカ系艶消し剤がより好ましい。

【0025】

使用する艶消し剤粒子の平均粒子径は通常 $0.1 \sim 10 \mu m$ である。平均粒子径が $0.1 \mu m$ 未満では、得られる塗膜の光沢が高くなりすぎるばかりではなく、ソフト感も低下するので好ましくない。一方、平均粒子径が $10 \mu m$ を超えると、得られる塗膜の磨耗性が低下し、また塗膜の透明感が損なわれるので好ましくない。好ましい平均粒子径は $0.2 \sim 8 \mu m$ であり、より好ましい平均粒子径は $0.5 \sim 5 \mu m$ である。

40

【0026】

本発明の硬化性塗料組成物におけるシリカ系艶消し剤粒子の添加量は、通常塗料組成物に含まれる全固形分の 3 ~ 30 質量 % である。シリカ系艶消し剤粒子の含有量が 3 質量 % 未満では、得られる塗膜のソフト感が得られず、またシリカ系艶消し剤粒子の含有量が 30 質量 % を超えると、得られる塗膜の磨耗性が極端に悪化するので好ましくない。好ましいシリカ系艶消し剤粒子の添加量は 5 ~ 20 質量 %、より好ましくは 8 ~ 15 質量 % である。

50

【0027】

艶消し剤の具体例としては、Degussa社製AcemattOK, TS, OPシリーズ、富士シリシア化学(株)社製サイシリア、サイロホービック、サイロスフェアシリーズ、扶桑化学(株)社製クォートロンシリーズ、(株)トクヤマ製ファインシール、東ソーシリカ(株)Nipsilシリーズ、水澤化学(株)ミズカシル等が挙げられる。

【0028】

本発明では得られる塗膜のソフト感をより高めるためにポリウレタン粒子を用いてもよい。このポリウレタン粒子としては、懸濁安定剤の存在下においてポリウレタンプレポリマーを水中に分散させた後重合し、洗浄、乾燥させて製造する方法(特開平1-185648号広報)、乳化剤の存在下に非水不活性液体中でポリウレタンを乳化重合する方法(特開平5-214054号広報、特開平7-97425号広報)、等で合成される球状のポリウレタン粒子である。このポリウレタン粒子の合成において、官能基数が2以下のイソシアナートウレタンプレポリマーを使用した場合は熱可塑性ウレタン粒子が得られ、官能基数が2を超える末端イソシアナートウレタンプレポリマーを使用すると3次元架橋したウレタン粒子が得られる。本発明で使用するポリウレタン粒子としては、本塗料組成物により得られる塗膜の、耐酸性、耐アルカリ性、耐アルコール性、耐油性、耐熱性、耐磨耗性を向上させるために、3次元架橋したウレタン粒子がより好適に用いられる。使用するポリウレタン粒子の平均粒子径は通常2~20 μm である。平均粒子径が2 μm 未満では、得られる塗膜の光沢が高くなり、高級感が得られなくなるばかりではなく、ソフト感も低下するので好ましくない。一方、平均粒子径が20 μm を超えると、得られる塗膜の磨耗性が低下し、また表面のソフト感が損なわれるので好ましくない。ポリウレタン粒子の好ましい平均粒子径は4~15 μm であり、さらに好ましくは5~10 μm である。

【0029】

本発明の硬化性塗料組成物におけるポリウレタン粒子の添加量は、塗料組成物に含まれる全固形分の通常3~30重量%である。ポリウレタン粒子の含有量が3重量%未満では、得られる塗膜のソフト感が得られず、またポリウレタン粒子の含有量が30重量%を超えると、得られる塗膜の磨耗性が極端に悪化するので好ましくない。好ましいポリウレタン粒子の添加量は5~20%、さらに好ましいポリウレタン粒子の添加量は8~15重量%である。

【0030】

また、艶消し剤や樹脂ビーズについては、必要に応じて1種類以上の艶消し剤、樹脂ビーズを併用してもよい。

【0031】

本発明の硬化性塗料組成物には、各種用途に応じて硬化促進剤(触媒)、充填剤、難燃剤、染料、有機または無機顔料、離型剤、流動性調整剤、可塑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤、溶剤等を添加することができる。

【0032】

硬化促進剤としては、モノアミンであるトリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアミンであるテトラメチルエチレンジアミン、その他トリアミン、環状アミン、ジメチルエタノールアミンのようなアルコールアミン、エーテルアミン、金属触媒としては酢酸カリウム、2エチルヘキサン酸カリウム、酢酸カルシウム、オクチル酸鉛、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、ビスマスネオデカノエート、ビスマスオキシカーボネート、ビスマス2-エチルヘキサノエート、オクチル酸亜鉛、亜鉛ネオデカノエート、ホスフィン、ホスホリン等、一般的に用いられるものが使用できる。

【0033】

充填剤や顔料としては、織布、ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、雲母、カオリン、ベントナイト、金属粉、アゾ顔料、カーボンブラック、クレー、シリカ、タルク、石膏、アルミナ白、炭酸バリウム等一般的に用いられているものが使用できる。

【0034】

離型剤や流動性調整剤、レベリング剤としては、シリコーン、エアロジル、ワックス、

ステアリン酸塩、ＢＹＫ－３３１（ＢＹＫケミカル社製）のようなポリシロキサン等が用いられる。

【００３５】

本発明に用いられる添加剤として、酸化防止剤、光安定剤及び熱安定剤を用いることもできる。酸化防止剤としては燐酸、亜燐酸、の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜燐酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールＡジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体特にヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物が挙げられる。

10

これらは単独で用いても２種以上組み合わせて用いてもよい。

【００３６】

本発明の硬化性塗料組成物には、塗装時の作業性を調整するために、必要に応じて不活性有機溶剤を含有させることができ、その場合の上限は９０重量％である。用いる不活性有機溶剤としては実質的にポリイソシアナート化合物に対して不活性な有機溶媒であり且つ活性水素を有しないものである。その例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、石油スピリット、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、パーフルオロエーテル等の弗素化油等の弗素系不活性液体、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ－*n*－ブチルアミン、パーフルオロポリエーテル、ジメチルポリシロキサン等の単独又はそれらの混合物が挙げられる。さらには、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等の溶媒も挙げられる。

20

【００３７】

本発明の硬化性塗料組成物の塗装方法としては、各々の成分を塗装直前に混合した後、スプレー、ロール、はけ等で基材に塗布する方法が用いられる。予め、硬化剤である（*a*）成分以外を混合しておき、塗布直前に（*a*）成分を添加し均一に混合した後、塗布する方法も可能である。

【００３８】

30

本発明の硬化性塗料組成物は、ソフトフィール塗料として、家電製品、ＯＡ製品、自動車内装部品、皮革の表面処理、合成皮革の表面処理、家具等木工製品の表面処理等に好ましく用いることができる。

【実施例】

【００３９】

以下、実施例などを用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。また、以下の実施例および比較例において、各種ポリオールおよびそのポリウレタンフィルムの諸物性は、下記の試験方法に従って試験を実施した。

40

< 試験方法 >

１．ＯＨ価

無水酢酸１２．５ｇをピリジン５０ｍｌでメスアップしアセチル化試薬を調製した。１００ｍｌナスフラスコに、塗料用硬化性組成物のサンプルを２．５～５．０ｇ精秤する。アセチル化試薬５ｍｌとトルエン１０ｍｌをホールピペットで添加後、冷却管を取り付けて、１００℃で１ｈｒ攪拌加熱する。蒸留水２．５ｍｌをホールピペットで添加、さらに１０ｍｉｎ加熱攪拌する。２～３ｍｉｎ冷却後、エタノールを１２．５ｍｌ添加し、指示薬としてフェノールフタレインを２～３滴入れた後に、０．５ｍｏｌ／ｌエタノール性水酸化カリウムで滴定する。アセチル化試薬５ｍｌ、トルエン１０ｍｌ、蒸留水２．５ｍｌを１００ｍｌナスフラスコに入れ、１０分間加熱攪拌した後、同様に滴定を行う（空試験）。この結果をもとに、下記数式（*i*）でＯＨ価を計算した。

50

【 0 0 4 0 】

$$\text{OH 価 (mg - KOH / g)} = \{ (b - a) \times 28.05 \times f \} / e \quad (i)$$

a : サンプルの滴定量 (ml)

b : 空試験の滴定量 (ml)

e : サンプル重量 (g)

f : 滴定液のファクター

2 . 分子量

実施例、比較例中のポリマーの末端は、 ^{13}C -NMR (270 MHz) の測定により、実質的に全てがヒドロキシル基であった。さらに、ポリマー中の酸価を KOH による滴定により測定したが、実施例、比較例のポリマー全てが 0.01 以下であった。従って、得られたポリマーの数平均分子量は下式 (ii) により求められる。

10

$$\text{数平均分子量} = 2 / (\text{OH 価} \times 10^{-3} / 56.11) \quad (ii)$$

【 0 0 4 1 】

3 . 共重合組成

本発明のポリカーボネートジオールの共重合組成は、以下のように測定した。100 ml のナスフラスコにサンプルを 1 g 取り、エタノール 30 g、水酸化カリウム 4 g を入れて、100 で 1 hr 反応する。室温まで冷却後、指示薬にフェノールフタレインを 2 ~ 3 滴添加し、塩酸で中和する。冷蔵庫で 1 hr 冷却後、沈殿した塩を濾過で除去し、ガスクロマトグラフィーにより分析を行った。分析は、カラムとして DB-WAX (J & W 製) をつけたガスクロマトグラフィー GC-14B (島津製作所製) を用い、ジエチレングリコールジエチルエステルを内標として、検出器を FID として行った。なお、カラムの昇温プロファイルは、60 で 5 分保持した後、10 / min で 250 まで昇温した。

20

4 . 塗膜硬度

ガラス板上に形成したフィルムについて、ペンドラム式硬度計で測定した。ガラス板上に塗布した塗装サンプルを装置に置き、振幅が 5° になった時点から振幅が 2° になるまでの時間を測定した (t)。塗装していないガラス板につき、同様の測定を行い振幅が 5° になった時点から振幅が 2° になるまでの時間を測定した (t0)。硬度 (X) は以下の式で計算した。数値は、大きいほど塗膜表面が硬い。

$$\text{硬度 : } X = t / t0$$

30

【 0 0 4 2 】

5 . 不溶分率

ガラス板上に塗布液を塗布し、60 で 90 分加熱してフィルムを作製した。フィルムをガラス板から剥がし、約 3 cm × 3 cm に切り取ってから浸漬前のフィルム重量を秤量した。その後、フィルムを銅網に入れて、メチルエチルケトン (MEK) に 24 時間浸漬した。銅網からフィルムを取り出して加熱乾燥してから浸漬後のフィルム重量を秤量し、下記式から不溶分率を算出した。

【 0 0 4 3 】

$$\text{不溶分率 [\%]} = 100 \times (\text{浸漬後のフィルム重量}) / (\text{浸漬前のフィルム重量})$$

6 . 耐磨耗性

40

JIS K 5600 - 5 - 8 の方法に準じ、テーバー型磨耗試験機を用い測定した。磨耗試験前の重量と磨耗試験 (500 回転) 後の塗膜板の重量変化を測定し表記した。

7 . ソフト感

塗膜表面を手で触った感触によりソフト感を評価した。判定結果は以下の表記で表した。

○ : 良好なソフト感 : まずまず良好なソフト感

× : ソフトとは感じられない

【 0 0 4 4 】

8 . 手触乾燥性

60 で 90 分間乾燥した塗膜表面を手で触った時に傷がつくかどうかにより評価した

50

。判定結果は以下の表記で表した。

：まったく傷がつかない ○：少々傷がつく

：ベタツキはほとんどないが傷がつく ×：ベタツキがあり傷がつく

【0045】

9. 耐液体性

1) 耐酸性：0.1N H_2SO_4 水溶液に24h室温で浸漬後の塗膜外観を目視判定

。

：外観に変化なし ○：外観にほぼ変化なし ：極小さい膨れ ×：明確な膨れ

2) 耐アルカリ性：0.1N $NaOH$ 水溶液に室温で24h浸漬後の塗膜外観を目視判定。

：外観に変化なし ○：外観にほぼ変化なし ：極小さい膨れ ×：明確な膨れ

3) 耐エタノール性：50% $EtOH$ 水溶液に室温で4h浸漬後の塗膜外観を目視判定

。

：外観に変化なし ○：外観にほぼ変化なし ：極小さい膨れ ×：明確な膨れ

4) 耐オレイン酸性：0.1gのオレイン酸を塗膜上に付着させ、4h後に塗膜の外観を目視判定。

：外観に変化なし ○：外観にほぼ変化なし ：極小さい膨れ ×：明確な膨れ

【0046】

製造例1

攪拌機、温度計、頭頂に還流ヘッドを有する真空ジャケット付きオルダーショウを備えた2Lセパラブルフラスコに、1,5-ペンタンジオール382g、1,6-ヘキサンジオール433g、エチレンカーボネート650gを仕込み、70℃で攪拌溶解した後、触媒として酢酸鉛三水和物を0.015g入れた。175℃に設定したオイルバスで加熱し、フラスコの内温140℃、真空度1.0~1.5kPaで、還流ヘッドから還流比4で留分の一部を抜きながら、12hr反応した。その後、オルダーショウを単蒸留装置に取り替え、180℃に設定したオイルバスで加熱し、フラスコの内温140~150℃、真空度を0.5kPaまで落として、セパラブルフラスコ内に残った、ジオールとエチレンカーボネートを除去した。その後、オイルバスの設定を185℃に上げ、フラスコの内温160~165℃で、生成するジオールを除去しながら、さらに4hr反応した。この反応により、常温で粘稠な液体が得られた。得られた反応物のOH価は56.1(分子量2000)、共重合組成は1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサンジオール=50/50(モル比)であった。

【0047】

製造例2

製造例1において、1,5-ペンタンジオール382g、1,6-ヘキサンジオール433g、エチレンカーボネート650gを仕込み、70℃で攪拌溶解した後、触媒として酢酸鉛三水和物を0.015g入れた。175℃に設定したオイルバスで加熱し、フラスコの内温140℃、真空度1.0~1.5kPaで、還流ヘッドから還流比4で留分の一部を抜きながら、12hr反応した。その後、オイルバスの設定を185℃に上げ、フラスコの内温を160~165℃にして、生成するジオールを除去しながら、さらに2hr反応した。得られた反応物のOH価は140.3(分子量800)、共重合組成は1,5-ペンタンジオール/1,6-ヘキサンジオール=50/50(モル比)であった。

【0048】

製造例3

製造例1において、1,5-ペンタンジオール382g、1,6-ヘキサンジオール433gの代わりに、2-メチル-1,3-プロパンジオール330g、1,4-ブタンジオール330gを用いた以外は同様の方法で合成した。得られた反応物のOH価は56.1(分子量2000)、共重合組成は2-メチル-1,3-プロパンジオール/1,4-ブタンジオール=50/50(モル比)であった。

【0049】

製造例 4

製造例 1 において、1, 5 - ペンタンジオール 382 g、1, 6 - ヘキサジオール 433 g の代わりに、1, 4 - ブタンジオール 462 g、1, 6 - ヘキサジオール 260 g を用いた以外は同様の方法で合成した。得られた反応物の OH 価は 56.1 (分子量 2000)、共重合組成は 1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 70 / 30 (モル比) であった。

【0050】

製造例 5

製造例 1 において、1, 5 - ペンタンジオール 382 g、1, 6 - ヘキサジオール 433 g の代わりに、1, 4 - ブタンジオール 594 g、1, 6 - ヘキサジオール 87 g を用いた以外は同様の方法で合成した。得られた反応物の OH 価は 56.1 (分子量 2000)、共重合組成は 1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 90 / 10 (モル比) であった。

【0051】

製造例 6

製造例 2 において、オルダーショウを単蒸留装置に取り替えた後、オイルバスの設定を 185 に上げ、フラスコの内温を 160 ~ 165 にして、生成するジオールを除去する時間を 1.5 hr にしたこと以外は同様の方法で合成した。得られた反応物の OH 価は 224.4 (分子量 500)、共重合組成は 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 50 / 50 (モル比) であった。

【0052】

製造例 7

製造例 1 において、オルダーショウを単蒸留装置に取り替えた後、オイルバスの設定を 185 に上げ、フラスコの内温 160 ~ 165 にして、生成するジオールを除去する時間を 8 hr に延長したこと以外は同様の方法で合成した。得られた反応物の OH 価は 28.1 (分子量 4000)、共重合組成は 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 50 / 50 (モル比) であった。

【0053】

実施例 1

製造例 1 で得られた (B) ポリカーボネートジオール - 1 (PCDL - 1 : 1, 5 - ペンタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 50 / 50 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量 2000) 34.00 g、艶消し剤 OK - 500 (平均粒径 3 μm、Degussa 社製) 7.33 g、レベリング剤 BYK - 331 (不揮発分 20%、BYK ケミカル 社製) 0.73 g、ジブチル錫ジラウレート (不揮発分 2%、Air Product 社製) 2.44 g、およびシンナーとしてキシレン / 酢酸ブチル (70 / 30) の混合溶媒 47.60 g を混合して拌機し塗料主剤を得た。これに硬化剤 (a - 1) として、デュラネート TPA - 100 (旭化成ケミカルズ 社製 : ヘキサメチレンジイソシアナート系イソシアヌレート型硬化剤、NCO 含量 = 23.1 wt%) 4.76 g と硬化剤 (a - 2) として、デュラネート MHG - 80B (旭化成ケミカルズ 社製 : 多官能イソシアナート型硬化剤、NCO 含量 = 15.1 wt%) 3.14 g を添加、混合して塗布液 100 g を作製した (硬化剤 (a - 1) と硬化剤 (a - 2) の含有 NCO モル比率は (a - 1) / (a - 2) = 70 / 30)。これをアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) 樹脂板上に塗布した後、80 で 2 時間加熱硬化させ膜厚み 30 ~ 40 μm の塗膜を得た。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【0054】

実施例 2

実施例 1 において、硬化剤 (a - 1) デュラネート TPA - 100 添加量と硬化剤 (a - 2) デュラネート MHG - 80B 添加量を調整して、含有 NCO モル比率を (a - 1) / (a - 2) = 95 / 5 に変更し、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と

10

20

30

40

50

得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

実施例 1 において、硬化剤 (a - 1) デュラネート T P A - 1 0 0 添加量と硬化剤 (a - 2) デュラネート M H G - 8 0 B 添加量を調整して、含有 N C O モル比率を (a - 1) / (a - 2) = 3 0 / 7 0 に変更し、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 5 6 】

実施例 4

実施例 1 において、N C O 基 / O H 基 = 0 . 8 (モル比) とし、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 5 7 】

実施例 5

実施例 1 において、N C O 基 / O H 基 = 2 . 0 (モル比) とし、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 5 8 】

実施例 6

実施例 1 のポリカーボネートジオール 1 の替わりに製造例 2 で得られたポリカーボネートジオール - 2 (P C D L - 2 : 1 , 5 - ペンタンジオール / 1 , 6 - ヘキサジオール = 5 0 / 5 0 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量 8 0 0) 2 6 . 8 9 g、硬化剤 (a - 1) デュラネート T P A - 1 0 0 の添加量を 9 . 4 1 g、硬化剤 (a - 2) デュラネート M H G - 8 0 B の添加量を 6 . 2 1 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 5 9 】

実施例 7

実施例 1 のポリカーボネートジオール 1 の替わりに製造例 3 で得られたポリカーボネートジオール - 3 (P C D L - 3 : 2 - メチル - 1 , 3 - プロパジオール / 1 , 4 - ブタンジオール = 5 0 / 5 0 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量 2 0 0 0) 3 4 . 0 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 6 0 】

実施例 8

実施例 1 のポリカーボネートジオール 1 の替わりに製造例 4 で得られたポリカーボネートジオール - 4 (P C D L - 4 : 1 , 4 - ブタンジオール / 1 , 6 - ヘキサジオール = 7 0 / 3 0 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量 2 0 0 0) 3 4 . 0 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 6 1 】

実施例 9

実施例 1 のポリカーボネートジオール 1 の替わりに製造例 5 で得られたポリカーボネートジオール - 5 (P C D L - 5 : 1 , 4 - ブタンジオール / 1 , 6 - ヘキサジオール = 9 0 / 1 0 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量 2 0 0 0) 3 4 . 0 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表 1 にまとめて示した。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 0

実施例 1 のポリカーボネートジオール 1 の替わりに製造例 6 で得られたポリカーボネートジオール - 6 (P C D L - 2 : 1 , 5 - ペンタンジオール / 1 , 6 - ヘキサジオール = 5 0 / 5 0 のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量

10

20

30

40

50

500) 22.24 g、硬化剤(a-1)デュラネートTPA-100の添加量を12.45 g、硬化剤(a-2)デュラネートMHG-80Bの添加量を8.22 gとした以外は、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。

【0063】

実施例11

実施例1のポリカーボネートジオール1の替わりに製造例7で得られたポリカーボネートジオール-7(PCDL-2:1, 5-ペンタンジオール/1, 6-ヘキサジオール=50/50のモル比で共重合して得られたポリカーボネートジオールで、数平均分子量4000) 37.28 g、硬化剤(a-1)デュラネートTPA-100の添加量を2.61 g、硬化剤(a-2)デュラネートMHG-80Bの添加量を1.72 gとした以外は、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。

10

【0064】

比較例1

実施例1において、硬化剤(a-1)としてデュラネートTPA100を単独で6.89 g用いた以外は、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。塗膜が得られるが、乾燥性、耐性が不十分であった。

【0065】

比較例2

実施例1において、硬化剤(a-2)としてデュラネートMHG-80Bを単独で10.20 g用いた以外は、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。硬化剤の立体障害により、NCO基の効率的な反応が阻害され、良好な塗膜が得られなかった。

20

【0066】

比較例3

実施例1において、NCO基/OH基=0.7(モル比)とし、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。NCO基/OH比が小さいため、良好な塗膜が得られなかった。

【0067】

比較例4

実施例1において、NCO基/OH基=2.5(モル比)とし、実施例1と同様の方法で塗料を作製した。塗料配合と得られた塗膜の諸物性は、表2にまとめて示した。

30

【0068】

【表 1】

添加量[g]	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PCDL 番号	PCDL1	PCDL1	PCDL1	PCDL1	PCDL1	PCDL2	PCDL3	PCDL4	PCDL5
ジオール種	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C4/C4	C4/C6	C4/C6
ジオール モル比	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(70/30)	(90/10)
分子量	(2000)	(2000)	(2000)	(2000)	(2000)	(800)	(2000)	(2000)	(2000)
TPA/MHG 比	70/30	95/5	30/70	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
(含有 NCO モル比)									
NCO/OH モル比	1.1	1.1	1.1	0.8	2.0	1.1	1.1	1.1	1.1
PCDL	34.00	34.32	33.48	35.71	29.71	26.89	34.00	34.00	34.00
TPA-100	4.76	6.52	2.02	3.64	7.57	9.41	4.76	4.76	4.76
MHG80B	3.14	0.54	7.21	2.40	4.99	6.21	3.14	3.14	3.14
DBTDL (2%)	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44
BYK331 (20%)	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
OK500 (3 μ m)	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33
溶剤	47.60	48.12	46.79	47.75	47.23	46.99	47.60	47.60	47.60
乾燥性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Gel. 分率 [%]	82	78	85	78	81	82	80	80	80
塗膜硬度	0.30	0.29	0.32	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.32
耐磨耗性 [mg]	1	1	1	2	1	1	1	1	1
耐酸性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
耐レイン酸性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
耐エタノール性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
ソフト感	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【表 2】

添加量[g]	実施例		比較例			
	10	11	1	2	3	4
PCDL 番号	PCDL6	PCDL7	PCDL1	PCDL1	PCDL1	PCDL1
ジオール種	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6	C5/C6
ジオール モル比	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)	(50/50)
分子量	(500)	(4000)	(2000)	(2000)	(2000)	(2000)
TPA/MHG 比 (NCO 含有モル比)	70/30	70/30	100/0	0/100	70/30	70/30
NCO/OH モル比	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	2.5
PCDL	22.24	37.28	34.38	33.11	36.32	27.78
TPA-100	12.45	2.61	6.89	0	3.24	8.83
MHG80B	8.22	1.72	0	10.2	2.14	5.83
DBTDL (2%)	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44	2.44
BYK331 (20%)	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
OK500 (3 μ m)	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33	7.33
溶剤	46.59	47.89	48.23	47.60	47.80	47.06
乾燥性	◎	○	△	○	良 好 な 塗 膜 得 ら れ ず	△
Gel. 分率 [%]	80	78	70	85		72
塗膜硬度	0.32	0.30	0.29	0.36		0.26
耐磨耗性 [mg]	1	1	4	2		5
耐酸性	◎	○	△	△		×
耐アルカリ性	◎	○	△	△		×
耐塩酸性	◎	○	△	△		×
耐エタノール性	◎	○	△	△		×
ソフト感	○	○	○	×		×

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100122655

弁理士 浅野 裕一郎

(72)発明者 河野 哲史

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 3 番 1 号 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 増淵 徹夫

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 旭化成ケミカルズ株式会社内

F ターム(参考) 4J034 BA03 BA07 DA01 DB04 DB07 DC07 DC12 DC35 DC42 DC43
DC50 DF02 DF16 HA01 HA02 HA07 HA08 HA09 HA14 HA18
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC70 HC71 HC73 HD02 HD03 HD04 HD05 HD12 JA01
JA02 KC02 KC07 KC08 KC17 KC18 KD12 KD16 KD17 KE01
KE02 QA03 QB11 QC05 RA07
4J038 DE021 DG121 DG261 GA03 GA11 HA446 KA03 KA08 KA20 MA14
NA01 NA04 NA11 NA12