

(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2010-24386

(P2010-24386A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 18/72 (2006.01)	C O 8 G 18/72	4 J O 3 4
C O 8 G 18/10 (2006.01)	C O 8 G 18/10	
C O 8 G 18/62 (2006.01)	C O 8 G 18/62	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-188993 (P2008-188993)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成20年7月22日 (2008.7.22)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
		(72) 発明者	小菅 宏 大阪府高石市高砂一丁目6番地 三井化学 ポリウレタン株式会社大阪テクニカルセン ター内
		(72) 発明者	笹野 茂年 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井 化学ポリウレタン株式会社研究所内
		(72) 発明者	村上 司 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井 化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化剤および二液硬化型ポリウレタン組成物

(57) 【要約】

【課題】密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性および耐候性をバランスよく向上させることができる硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物を提供すること。

【解決手段】硬化剤は、30～90重量%のキシリレンジイソシアネート誘導体と、10～70重量%のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体とを含む。本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物によれば、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性および耐候性をバランスよく向上させることができる。そのため、本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物は、塗料、インキ、接着剤などの各種産業分野において、好適に用いられる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

30 ~ 90 重量 % のキシリレンジイソシアネート誘導体と、10 ~ 70 重量 % のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体とを含むことを特徴とする、硬化剤。

【請求項 2】

前記キシリレンジイソシアネート誘導体が、キシリレンジイソシアネートのポリオール変性体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化剤。

【請求項 3】

前記ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体が、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性体、および / または、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の硬化剤。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の硬化剤と、ポリオール成分とを含むことを特徴とする、二液硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項 5】

前記ポリオール成分が、アクリルポリオールを含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の二液硬化型ポリウレタン組成物。

【請求項 6】

前記ポリオール成分の水酸基価が、5 ~ 200 mg KOH / g であることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の二液硬化型ポリウレタン組成物。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬化剤および二液硬化型ポリウレタン組成物、詳しくは、塗料、インキ、接着剤などに用いられる、硬化剤および二液硬化型ポリウレタン組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来から、二液硬化型ポリウレタン組成物は、ポリイソシアネートを含む硬化剤と、マクロポリオールを含む主剤とをそれぞれ用意して、使用時に、それらを配合するものであって、各種産業分野において広範に使用されている。

30

そのような二液硬化型ポリウレタン組成物として、例えば、アクリルポリオールあるいはポリエステルポリオールを含有する主剤ポリオール組成物と、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートから選ばれる少なくとも 1 種類のジイソシアネートを原料とし、アロファネート基を有するポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤組成物とを含むハイソリッド塗料組成物などが広く知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【特許文献 1】特開 2003 - 128989 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

しかし、特許文献 1 に記載されるようなハイソリッド塗料組成物は、耐候性には優れるものの、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性などが十分ではなく、塗膜の剥離などが起こりやすく、製品の意匠性が阻害されるという不具合がある。そのため、意匠性が必要な用途などにおいては、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性、耐候性などのバランスに優れる樹脂組成物が求められている。

40

【0004】

本発明の目的は、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性および耐候性をバランスよく向上させることができる硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

50

上記の目的を達成するため、本発明の硬化剤は、30～90重量%のキシリレンジイソシアネート誘導体と、10～70重量%のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体とを含むことを特徴としている。

また、本発明の硬化剤では、前記キシリレンジイソシアネート誘導体が、キシリレンジイソシアネートのポリオール変性体であることが好適である。

【0006】

また、本発明の硬化剤では、前記ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体が、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット変性体、および/または、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体であることが好適である。

また、本発明の二液硬化型ポリウレタン組成物は、前記硬化剤と、ポリオール成分とを含むことを特徴としている。

【0007】

また、本発明の二液硬化型ポリウレタン組成物では、前記ポリオール成分が、アクリルポリオールを含むことが好適である。

また、本発明の二液硬化型ポリウレタン組成物では、前記ポリオール成分の水酸基価が、5～200mg KOH/gであることが好適である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物によれば、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性および耐候性をバランスよく向上させることができる。そのため、本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物は、塗料、インキ、接着剤などの各種産業分野において、好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の硬化剤は、30～90重量%のキシリレンジイソシアネート誘導体（以下、XDI誘導体とする。）と、10～70重量%のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体（以下、HDI誘導体とする。）とを含んでいる。

XDI誘導体は、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（XDI）の誘導体であって、例えば、多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。

【0010】

XDIの多量体としては、例えば、二量体（ウレットジオン基含有XDI）、三量体（イソシアヌレート基含有XDI）、五量体、七量体などが挙げられる。XDIの多量体として、好ましくは、XDIの三量体が挙げられる。

XDIの三量体は、例えば、XDIを公知のイソシアヌレート化触媒の存在下において反応させ、三量化することにより得ることができる。

【0011】

XDIのビウレット変性体は、例えば、XDIと、例えば、水、第三級アルコール（例えば、*t*-ブチルアルコールなど）、第二級アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど）などを反応させた後、公知のビウレット化触媒の存在下でさらに反応させることにより得ることができる。

XDIのアロファネート変性体は、例えば、XDIとモノアルコールとを反応させた後、公知のアロファネート化触媒の存在下でさらに反応させることにより得ることができる。

【0012】

XDIのオキサジアジントリオン変性体は、例えば、XDIと二酸化炭素との反応により得ることができる。

XDIのポリオール変性体は、例えば、XDIと、低分子量ポリオールとの反応により得ることができる。

10

20

30

40

50

低分子量ポリオールは、数平均分子量 400 未満のポリオールであって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、アルカン(炭素数 7~22)ジオール、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノール A、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、キシレングリコール、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート、ビスフェノール A または水添ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加体、ジエチレングリコール、トリオキシエチレングリコール、テトラオキシエチレングリコール、ペンタオキシエチレングリコール、ヘキサオキシエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリオキシプロピレングリコール、テトラオキシプロピレングリコール、ペンタオキシプロピレングリコール、ヘキサオキシプロピレングリコールなどのジオール、例えば、グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ブタノールおよびその他の脂肪族トリオール(炭素数 8~24)などのトリオール、例えば、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール、D-マンニットなどの 4 つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール、または、それらの混合物などが挙げられる。好ましくは、トリオールが挙げられる。

10

20

【0013】

これら XDI 誘導体は、単独または 2 種以上併用することができる。

XDI 誘導体のうち、好ましくは、XDI のポリオール変性体などが挙げられる。

なお、XDI 誘導体としては、一般に市販されている製品を用いることができ、そのような製品としては、例えば、タケネート D-110N(XDI のトリメチロールプロパン変性体、三井化学ポリウレタン社製)、タケネート D-114N(XDI のビウレット変性体、三井化学ポリウレタン社製)などが挙げられる。

【0014】

なお、XDI 誘導体の NCO 基含有率は、例えば、5~20 重量%、好ましくは、10~15 重量%であり、粘度(25)は、例えば、100~1000 mPa・s、好ましくは、300~700 mPa・s である。

30

XDI 誘導体の粘度が上記の範囲を超えるなどの場合には、XDI 誘導体を、溶剤に溶解させ、XDI 誘導体溶液として調製することができる。

【0015】

溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メチルシクロヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

これら溶剤は、単独または 2 種以上併用することができる。

【0016】

40

そして、XDI 誘導体溶液は、その粘度(25)が、例えば、100~1000 mPa・s、好ましくは、300~700 mPa・s となり、固形分濃度が、例えば、60~90 重量%、好ましくは、70~80 重量%となるように調製される。

HD I 誘導体は、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の誘導体であって、例えば、多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。

【0017】

HD I の多量体としては、上記した XDI の多量体と同様の多量体が挙げられ、例えば、HD I の二量体、三量体、五量体、七量体などが挙げられる。好ましくは、HD I の三量体が挙げられる。

50

HDIの三量体は、例えば、HDIを公知のイソシアヌレート化触媒の存在下において反応させ、三量化することにより得ることができる。

【0018】

HDIのビウレット変性体は、例えば、HDIと、例えば、水、第三級アルコール、第二級アミンなどを反応させた後、公知のビウレット化触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

HDIのアロファネート変性体は、例えば、HDIとモノアルコールとを反応させた後、公知のアロファネート化触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

【0019】

HDIのオキサジアジントリオン変性体は、例えば、HDIと二酸化炭素との反応により得ることができる。

HDIのポリオール変性体は、例えば、HDIと、上記した低分子量ポリオールとの反応により得ることができる。

これらHDI誘導体は、単独または2種以上併用することができる。

【0020】

HDI誘導体のうち、好ましくは、HDIのビウレット変性体、HDIの三量体などが挙げられる。

なお、HDI誘導体としては、一般に市販されている製品を用いることができ、そのような製品としては、例えば、タケネートD-165N(HDIのビウレット変性体、三井化学ポリウレタン社製)、タケネートD-170N(HDIの三量体、三井化学ポリウレタン社製)、タケネートD-178N(HDIのアロファネート変性体、三井化学ポリウレタン社製)などが挙げられる。

【0021】

また、HDI誘導体のNCO基含有率は、例えば、15～30重量%、好ましくは、20～25重量%である。

また、硬化剤には、上記したXD I誘導体およびHDI誘導体の他、イソホロンジイソシアネート誘導体(以下、IPDI誘導体とする。)、水添キシリレンジイソシアネート誘導体(以下、H₆XD I誘導体とする。)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート誘導体(以下、H₁₂MD I誘導体とする。)などを併用することができる。

【0022】

IPDI誘導体は、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IPDI)の誘導体であって、例えば、IPDIの多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。

これらIPDI誘導体は、単独または2種以上併用することができる。

【0023】

なお、IPDI誘導体としては、一般に市販されている製品を用いることができ、そのような製品としては、例えば、タケネートD-140N(IPDIのトリメチロールプロパン変性体、三井化学ポリウレタン社製)などが挙げられる。

H₆XD I誘導体は、1,3-または1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添キシリレンジイソシアネート、H₆XD I)の誘導体であって、例えば、H₆XD Iの多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。

【0024】

これらH₆XD I誘導体は、単独または2種以上併用することができる。

なお、H₆XD I誘導体としては、一般に市販されている製品を用いることができ、そのような製品としては、例えば、タケネートD-120N(H₆XD Iのトリメチロールプロパン変性体、三井化学ポリウレタン社製)、タケネートD-127N(H₆XD Iの三量体、三井化学ポリウレタン社製)などが挙げられる。

【0025】

10

20

30

40

50

H₁₂MDI誘導体は、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(H₁₂MDI)の誘導体であって、例えば、H₁₂MDIの多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。

これらH₁₂MDI誘導体は、単独または2種以上併用することができる。

【0026】

なお、H₁₂MDI誘導体としては、一般に市販されている製品を用いることができる。

また、硬化剤には、本発明の効果を阻害しない範囲において、上記したポリイソシアネート誘導体(XDI誘導体、HDI誘導体、IPDI誘導体、H₆XDI誘導体、H₁₂MDI誘導体)以外のポリイソシアネートを、適宜配合することができる。

このようなポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート(例えば、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(MDI)、2,4'-または2,6'-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TDI)、4,4'-トルイジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、m-またはp-フェレンジイソシアネートもしくはその混合物、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなど)、芳香脂肪族ポリイソシアネート(例えば、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TMMDI)、ω,ω'-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼンなどの芳香脂肪族ジイソシアネートなど)、脂環族ポリイソシアネート(例えば、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(H₁₂MDI)、1,3-または1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添キシリレンジイソシアネート、H₆XDI)、ビス(イソシアナトメチル)ノルボルナン(NBDI)、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートなど)、脂肪族ポリイソシアネート(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、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、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-、2,3-または1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなど)などが挙げられる。

【0027】

そして、XDI誘導体とHDI誘導体とを混合し、必要に応じて、IPDI誘導体、H₆XDI誘導体、H₁₂MDI誘導体などを併用し、さらに必要により、その他のポリイソシアネートを適宜配合し、本発明の硬化剤を得る。

本発明における、XDI誘導体とHDI誘導体との配合割合は、硬化剤の全重量に対して、XDI誘導体が30~90重量%、HDI誘導体が10~70重量%、好ましくは、XDI誘導体が50~80重量%、HDI誘導体が20~50重量%、さらに好ましくは、XDI誘導体が60~80重量%、HDI誘導体が20~40重量%である。

【0028】

また、硬化剤に、IPDI誘導体、H₆XDI誘導体、H₁₂MDI誘導体などを併用する場合には、IPDI誘導体、H₆XDI誘導体、H₁₂MDI誘導体などを、硬化剤の全重量に対して、例えば、30重量%以下、好ましくは、10重量%以下となるように配合する。

また、その他のポリイソシアネート(XDI誘導体、HDI誘導体、IPDI誘導体、H₆XDI誘導体、H₁₂MDI誘導体以外のポリイソシアネート)を配合する場合には、その他のポリイソシアネートを、硬化剤の全重量に対して、例えば、30重量%以下、好

ましくは、10重量%以下となるように配合する。

【0029】

そして、本発明の二液硬化型ポリウレタン組成物は、上記した硬化剤と、主剤として調製されるポリオール成分とを含んでいる。

本発明において、ポリオール成分としては、例えば、マクロポリオール、低分子量ポリオールなどが挙げられる。

マクロポリオールは、数平均分子量400～10000のポリオールであって、例えば、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、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールなどが挙げられる。

10

【0030】

ポリエステルポリオールは、公知のエステル化反応、すなわち、多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応や、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応などにより、得ることができる。

多塩基酸またはそのアルキルエステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環族ジカルボン酸、例えば、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などの芳香族ジカルボン酸など、またはこれらのジアルキルエステル（例えば、炭素数1～6アルキルエステルなど）もしくはこれらの酸無水物、またはこれらの混合物などが挙げられる。

20

【0031】

多価アルコールとしては、上記した低分子量ポリオールが挙げられ、好ましくは、ジオールが挙げられる。

また、ポリエーテルポリオールは、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤とするアルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、オキセタン化合物などの炭素数2～5のアルキレンオキシド）の開環単独重合または開環共重合により得ることができる。具体的には、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-プロピレン共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコール（ポリテトラメチレンエーテルグリコール）などが挙げられる。

30

【0032】

また、ポリカーボネートポリオールは、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、触媒の存在下または不在下に、ホスゲン、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネート、アルキレンカーボネートなどを反応させることにより、得ることができる。

また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基に対する水酸基の当量比（OH/NC O）が1を超過する割合で、上記したポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

40

【0033】

エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、β-メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとの反応により得られるエポキシポリオールが挙げられる。

天然油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有天然油などが挙げられる。

【0034】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

50

アクリルポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基含有アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリレートと共重合可能な共重合性ビニルモノマーとを、共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

【0035】

ヒドロキシル基含有アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2-ジヒドロキシメチルブチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0036】

共重合性ビニルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート(炭素数1~12)、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含むビニルモノマー、または、そのアルキルエステル、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレート、例えば、3-(2-イソシアネート-2-プロピル)- α -メチルスチレンなどのイソシアネート基を含むビニルモノマーなどが挙げられる。好ましくは、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族ビニルなどが挙げられ、より好ましくは、メチル(メタ)アクリレート、スチレンなどが挙げられる。

【0037】

そして、アクリルポリオールは、これらヒドロキシル基含有アクリレート、および、共重合性ビニルモノマーを、適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることにより得ることができる。

アクリルポリオールとして、好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、メチル(メタ)アクリレートおよびスチレンとの共重合体が挙げられる。

【0038】

また、アクリルポリオールには、例えば、シリコンポリオールやフッ素ポリオールが含まれる。

シリコンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基を含むシリコン化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

【0039】

フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのビニル基を含むフッ素化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

マクロポリオールの水酸基当量は、例えば、200~5000であり、好ましくは、250~4000である。

【0040】

また、マクロポリオールの数平均分子量は、例えば、400~10000であり、好ましくは、500~8000である。

10

20

30

40

50

なお、マクロポリオールの数平均分子量は、アセチル化法またはフタル化法などの公知の水酸基価測定方法、および、開始剤または原料の官能基数から算出することができる。

低分子量ポリオールは、数平均分子量 400 未満のポリオールであって、上記した低分子量ポリオールが挙げられる。

【0041】

これらポリオール成分は、単独または2種以上併用することができる。

ポリオール成分として、好ましくは、マクロポリオールが挙げられ、より好ましくは、アクリルポリオールが挙げられる。

ポリオール成分の水酸基価は、例えば、5 ~ 200 mg KOH / g、好ましくは、10 ~ 100 mg KOH / g である。なお、水酸基価は、JIS K 1557 - 1 の A 法または B 法に準拠するアセチル化法またはフタル化法などから求めることができる。

10

【0042】

また、ポリオール成分の重量平均分子量は、GPC 測定による標準ポリスチレン換算で、例えば、2000 ~ 100000、好ましくは、5000 ~ 50000 である。

そして、上記したポリオール成分は、必要により溶剤に溶解させ、主剤として調製される。

溶剤としては、例えば、上記した溶剤が挙げられ、好ましくは、MEK、MIBK、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

【0043】

そして、二液硬化型ポリウレタン組成物は、硬化剤および主剤を使用時に配合し、混合攪拌して用いる。

20

硬化剤と、主剤との配合割合は、硬化剤中のイソシアネート基に対する、主剤中の水酸基の当量比 (OH / NCO) が、例えば、0.5 / 1.0 ~ 1.0 / 0.5、好ましくは、0.75 / 1.0 ~ 1.0 / 0.75 となるように調整される。

【0044】

また、硬化剤および主剤には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、エポキシ樹脂、触媒、塗工改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、顔料 (例えば、酸化チタンなど。)、充填剤、有機または無機微粒子、防黴剤、シランカップリング剤などの添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合量は、その目的および用途により適宜決定される。

30

【0045】

本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物によれば、密着性、耐酸・アルカリ性、耐溶剤性、耐汚染性および耐候性をバランスよく向上させることができる。そのため、本発明の硬化剤、および、その硬化剤を含む二液硬化型ポリウレタン組成物は、塗料、インキ、接着剤などの各種産業分野において、好適に用いられる。

【0046】

また、本発明の二液硬化型ポリウレタン組成物は、とりわけ、意匠性が必要な用途、例えば、自動車用途、建築用途や家電用途、パソコンや携帯電話などの情報機器用途などにおいて、好適に用いられる。

40

【実施例】

【0047】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1) 硬化剤の調製

実施例 1

タケネート D - 110N (XDI のトリメチロールプロパン変性体、三井化学ポリウレタン社製) 75 重量部 (固形分換算値)、タケネート D - 165N (HDI のビウレット変性体、三井化学ポリウレタン社製) 25 重量部を混合し、硬化剤を得た。

【0048】

50

実施例 2 ~ 4 および比較例 1 ~ 5

表 1 に示す処方にて配合した以外は、実施例 1 と同様の方法により、実施例 2 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 の硬化剤を調製した。なお、配合部数は、すべて固形分換算値である。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

試験No			実施例				比較例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	5
硬化剤	XDI誘導体	D-110N	75	75	50	50	100	25	25		
	HDI誘導体	D-165N	25		50			75		100	
		D-170N		25		50			75		100
密着性試験											
プラスチックテストピース		PMMA	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		ABS	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		PC	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐衝撃性試験											
デュポン衝撃(表面)			50cm<	50cm<	50cm<	50cm<	50cm<	50cm<	50cm<	50cm<	50cm<
デュポン衝撃(裏面)			20cm	20cm	15cm	15cm	15cm	10cm	10cm	10cm以下	10cm
耐酸・アルカリ性試験											
5%HCl			○	○	○	○	○	○	○	○	○
5%NaOH			○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐溶剤性試験											
EtOHラビング(100回、往復)			○	○	○	○	○	△	○	△	△
耐汚染性試験											
マジックインキ(青)			△	△	△	△	○	×	△	×	×
耐候性試験											
黄変度合			△	△	△	△	×	○	○	○	○

表1.

なお、表 1 中の略号および製品名を下記に示す。

D - 1 1 0 N : キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン変性体 (N C O 基含有率 : 1 1 . 5 重量 % 、 固形分濃度 : 7 5 重量 % 、 溶剤 : 酢酸エチル、粘度 (2 5) : 5 0 0 m P a ・ s 、 三井化学ポリウレタン社製)

D - 1 6 5 N : ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性体 (N C O 基含有率 : 2 3 . 3 重量 % 、 固形分濃度 : 1 0 0 重量 % 、 粘度 (2 5) : 2 3 0 0 m P a ・ s 、 三井化学ポリウレタン社製)

D - 1 7 0 N : ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体 (N C O 基含有率 : 2 0 . 7 重量 % 、 固形分濃度 : 1 0 0 重量 % 、 粘度 (2 5) : 2 0 0 0 m P a ・ s 、 三井化学ポリウレタン社製)

評価

1) 塗膜の作製

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 により得られた硬化剤と、オレスター Q 6 1 2 (スチレン - メチルメタアクリレート - 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート共重合体、水酸基価 : 2 5 m g K O H / g 、 固形分濃度 : 5 0 重量 % 、 溶剤 : M I B K / 酢酸ブチル = 8 / 2 (重量比) 、 三井化学社製) に、酸化チタンを固形分あたり 5 0 重量 % 配合した主剤とを混合し、二液硬化型ポリウレタン組成物を得た。次いで、得られた二液硬化型ポリウレタン組成物を、各種のプラスチックテストピース、または、金属製テストピース (S P C C - S B (冷間圧延鋼板) 、 厚さ 0 . 8 m m) の表面に、バーコーターにて、乾燥後の厚みが 1 5 ~ 2 0 μ m となるようにそれぞれ塗布し、2 3 、 R H 5 0 % で 1 週間放置し、塗膜を形成した。このようにして得られた塗膜を、以下の各試験に用いた。

【 0 0 5 1 】

2) 密着性試験 (碁盤目付着性)

上記の 1) 塗膜の作製において、プラスチックテストピースとして、ポリメチルメタクリレート (P M M A) 製、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S) 製、ポリカーボネート (P C) 製のプラスチックテストピースをそれぞれ用いて、上記の 1) 塗膜の作製に従って塗膜を形成した。

【 0 0 5 2 】

得られた各塗膜に対し、碁盤目法 (J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に準拠) によって密着性試験を行った。なお、密着性試験においては、試験後に剥がれずに残ったマス目の数 / 作製したマス目の数を、密着性の評価とした。その結果を表 1 に示す。

3) 耐衝撃性試験 (デュポン衝撃)

上記の 1) 塗膜の作製において、金属製テストピースを用いて、上記の 1) 塗膜の作製に従って塗膜を形成した。

【 0 0 5 3 】

デュポン式衝撃試験器により、おもり (5 0 0 g 、 0 . 5 インチ) を用いて、金属製テストピースの塗膜の形成された面 (表面) 、および、塗膜の形成されていない面 (裏面) から衝撃を加え、塗膜に損傷が現れたときの、おもりの高さを測定した。その結果を表 1 に示す。

4) 耐酸・アルカリ性試験

塗膜に、5 重量 % 濃度の塩酸 (5 % H C l) 、および、5 重量 % 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 (5 % N a O H) をそれぞれスポットし、乾燥しないようにシャーレで覆い、2 4 時間後に薬品を除去した跡を目視により観察した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

○ : 薬品の痕跡が確認されなかった。

：薬品の痕跡がやや確認された。

× : 薬品の痕跡、または、塗膜の異常が確認された。

5) 耐溶剤性試験

塗膜に、エタノール (E t O H) に浸したガーゼを用いて、ラビング試験 (1 0 0 回、往復) を行った後、目視により観察した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

- ：外観の変化が確認されなかった。
- ：外観の変化がやや確認された。
- ×：外観の変化、または、傷が確認された。

6) 耐汚染性試験

塗膜に、マジックインキ（青）でマークを付け、24時間後にエタノールで拭き取り、痕跡を目視により観察した。その結果を表1に示す。

【 0 0 5 6 】

- ：マジックインキの痕跡が確認されなかった。
- ：マジックインキの痕跡がやや確認された。
- ×：マジックインキの痕跡が確認された。

10

7) 耐候性試験

塗膜に、促進耐候性試験機（デューパネル光コントロールウエザーメーター、スガ試験機社製）により、連続200時間紫外線を照射し、紫外線照射前後の塗膜のE値を、分光式色彩計（日本電色社製）で測定した。紫外線照射前後のE値の差（ ΔE ）を算出して、塗膜の黄変度合を評価した。その結果を表1に示す。

【 0 0 5 7 】

- ：黄変が確認されなかった。（ $\Delta E < 1$ ）
- ：黄変がやや確認された。（ $1 < \Delta E < 3$ ）
- ×：黄変が確認された。（ $3 < \Delta E$ ）

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA03 DB05 DB07 DP18 HA01 HA02 HA07 HA08 HA14 HC03
HC08 HC12 HC34 HC35 HC61 HC73 JA43 QA02 QB13 RA07
RA08 RA10 RA12 RA14