(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3647074号
(P3647074)
(45)発行日　平成17年5月11日(2005.5.11)　(24)登録日　平成17年2月18日(2005.2.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08G 18/12	C08G 18/12	
C08G 18/48	C08G 18/48	Z
C08G 18/62	C08G 18/62	
C09D 175/04	C09D 175/04	

請求項の数 6　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-9395
(22)出願日　平成7年1月25日(1995.1.25)
(65)公開番号　特開平8-198928
(43)公開日　平成8年8月6日(1996.8.6)
審査請求日　平成13年11月15日(2001.11.15)

(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
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(72)発明者　渡邊　慎一郎
宮崎県延岡市旭町６丁目４１００番地
旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

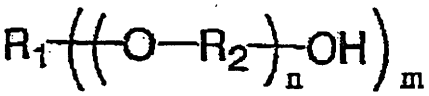
(54)【発明の名称】ポリイソシアネート及び伸展性を有する樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

脂肪族ジイソシアネート及び／または脂環族ジイソシアネートを原料とするポリイソシアネートであって、該原料１００重量部に対して、３～１００重量部の数平均分子量８００～８０００でアニリン点１０～７０℃の低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上の式１に示す構造を持ったポリプロピレングリコールあるいはポリテトラメチレングリコールからなるポリエーテルポリオールを反応したものであり、低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上であることを特徴とする伸展性を付与することができるポリイソシアネート。

【化１】



・・・式１

n=2～140、m=2～10、

R_1は開始剤アルコール残基、R_2はプロピレンあるいはテトラメチレンオキサイド残基

【請求項２】

該低極性有機溶剤が、ミネラルスピリット（アニリン点５６℃）である請求項１記載のポリイソシアネート。

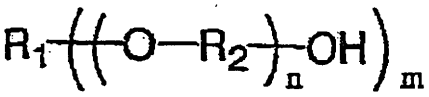
【請求項３】

該原料１００重量部に対して、１～３０重量部の数平均分子量６０～６００のモノアルコール及び／またはジオールをさらに反応したものである請求項１記載のポリイソシアネート。

【請求項４】

脂肪族ジイソシアネート及び／または脂環族ジイソシアネートを原料とするポリイソシアネートに、該原料１００重量部に対して、３～１００重量部の数平均分子量６０～６００のモノアルコール及び／またはジオールを加え、ウレタン化反応及びアロファネート化反応すると共に、触媒を用いてイソシアヌレート化反応を行った後、該原料１００重量部に対して、３～１００重量部の数平均分子量８００～８０００でアニリン点１０～７０℃の低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上の式１に示す構造を持ったポリプロピレングリコールあるいはポリテトラメチレングリコールからなるポリエーテルポリオールを反応させることを特徴とする、低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上であることを特徴とする請求項３記載のポリイソシアネートの製造方法。

【化２】



・・・式１

n=2～140、m=2～10、

R_1は開始剤アルコール残基、R_2はプロピレンあるいはテトラメチレンオキサイド残基

【請求項５】

請求項１～３のいずれかに記載のポリイソシアネートと１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を付与する主剤ポリオールをイソシアネート基と水酸基の当量比が０．２～５．０の範囲内になるように配合した伸展性を有する樹脂組成物。

【請求項６】

請求項１～３のいずれかに記載のポリイソシアネートと１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を付与する主剤ポリオールをイソシアネート基と水酸基の当量比が０．２～５．０の範囲内になるように配合した建築外装塗替え用塗料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明のポリイソシアネートは、低極性有機溶剤による希釈性に優れ、かつ伸展性を付与することができるため、塗料、特に建築外装塗替え用塗料、あるいはプラスチック塗装用塗料、シーリング剤、接着剤等の硬化剤として有用なポリイソシアネートおよびこのポリイソシアネートを用いた樹脂組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

脂肪族あるいは脂環式ジイソシアネートより得られるポリイソシアネートは、無黄変型であり、耐候性、耐薬品性に優れた硬化剤であることは広く知れている。しかし、ポリイソシアネートは極性が高いために、実際に使用する際には酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等の極性が高い有機溶剤で希釈する必要があり、その溶剤の揮発により作業環境の溶剤濃度が高くなる、またこれを用いた塗料による塗替え作業の場合、下地塗膜を侵すという問題があった。更にまたこれを用いた塗膜は伸展性が不十分であるために、コンクリート等基材のクラックやひび割れに伴い塗膜が割れるという問題があった。そこで、低極性有機溶剤による希釈性に優れ、かつ伸展性を付与することが出来るポリイソシアネートが望まれている。

【０００３】

低極性有機溶剤による希釈性に優れたポリイソシアネートを得る方法として、特公昭６２－５１９６８号公報、特開平２－１０５８１２号公報、特開平２－２５０８７２号公報、特開平４－１３０１７１号公報、及び特開平４－３０６２１８号公報では、ジイソシア

ネートと特定のモノアルコールあるいはジオールをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応させて得られるポリイソシアネートが提案されているが、これらのポリイソシアネートは伸展性を付与することが出来ない。

一方、伸展性を付与することが出来るポリイソシアネートを得る方法として、特公昭６４－１００２３号公報、特公平３－４００４８号公報、及び特開平２－１７１８号公報では、ジイソシアネートとポリカプロラクトンポリオールを反応させて得られるポリイソシアネートが提案されているが、これらのポリイソシアネートは、低極性有機溶剤による希釈性が不十分である。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低極性有機溶剤による希釈性に優れ、かつ伸展性を付与することのできるポリイソシアネート、及びそのポリイソシアネートと主剤ポリオールからなる伸展性を有する樹脂組成物を提供することを目的とした。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定分子量の低極性有機溶剤による希釈性に優れたポリオールを用いたポリイソシアネートが上記課題を解決できることを見いだし本発明を完成した。

すなわち、本発明は、脂肪族ジイソシアネート及び／または脂環式ジイソシアネートを原料とするポリイソシアネートであって、該原料１００重量部に対して、３～１００重量部の数平均分子量８００～８０００でアニリン点１０～７０℃の低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上の式１に示す構造を持ったポリプロピレングリコールあるいはポリテトラメチレングリコールからなるポリオールを反応したものであり、低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上であることを特徴とする伸展性を付与することのできるポリイソシアネート、及び、該原料１００重量部に対して、１～３０重量部の数平均分子量６０～６００のモノアルコール及び／またはジオールをさらに反応したものである上記の伸展性を付与することのできるポリイソシアネート、

そして、上記のポリイソシアネートと１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を有する主剤ポリオールをイソシアネート基と水酸基の当量比が０．２～５．０の範囲内になるように配合した伸展性を有する樹脂組成物および建築外装塗替え用塗料を提案するものである。

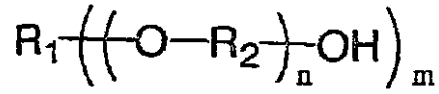
【０００６】

本発明のポリイソシアネートに用いる脂肪族ジイソシアネート、または脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、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、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチル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、イソホロンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、１，４－ジイソシアネートシクロヘキサン等が挙げられる。工業的に入手し易いものは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネートである。

本発明のポリイソシアネートに用いるポリオールとしては、下記式１に示す構造を持ったポリエーテルポリオール、特にポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが適している。

【０００７】

【化３】



・・・式１

n=2～140、m=2～10、
R_1は開始剤アルコール残基、R_2はアルキレンオキサイド残基

【０００８】
本発明のポリイソシアネートにおいて、ジイソシアネート１００重量部に対するポリオールの量は、３～１００重量部、好ましくは、１０～６０重量部である。３重量部未満では伸展性が不十分であり好ましくない。１００重量部を超えると、イソシアネート基含有率が著しく低下するため、架橋密度が減少して、耐薬品性が極めて不良となるため好ましくない。
本発明に用いるポリオールの数平均分子量は、８００～８０００である。８００未満では十分な伸展性を付与することが出来ない。８０００を超えるとポリイソシアネートの粘度が著しく増大するため好ましくない。
本発明に用いるポリオールは、低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上である。１００％未満ではポリイソシアネートの低極性有機溶剤による希釈性が不十分となるため適当ではない。低極性有機溶剤による希釈性は、大きければ大きいほど好ましい。
【０００９】
なお、本発明でいう低極性有機溶剤とは、脂肪族、脂環式及び／または芳香族炭化水素系の有機溶剤を含んだアニリン点１０～７０℃の範囲の溶解力の弱い有機溶剤である。
このような有機溶剤の例としては、テレビン油（アニリン点２０℃）、メチルシクロヘキサン（アニリン点４０℃）、エチルシクロヘキサン（アニリン点４４℃）、ミネラルスピリット（アニリン点５６℃）等の他に、一般に石油系炭化水素として市販されているハウス（シェル化学製、アニリン点１５℃）、スワゾール３１０（丸善化学製、アニリン点１６℃）、エッソナフサＮｏ．６（エクソン化学製、アニリン点４３℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点４４℃）、ペガゾール３０４０（モービル石油製、アニリン点５５℃）等が挙げられる。
【００１０】
また、本発明でいう低極性有機溶剤による希釈性とは、低極性有機溶剤による試料の希釈され易さの程度をいい、その測定方法は２０℃にて試料を低極性有機溶剤で白濁するまで希釈し、数１より計算して求めた。
【００１１】
【数１】

$$\text{低極性有機溶剤による希釈性(\%)}=\frac{\text{低極性溶剤重量(g)}}{\text{試料重量(g)}}\times 100$$

【００１２】
このようなポリオールとして市販されているものは、ＰＴＧ１０００、ＰＴＧ２０００（いずれも、保土ヶ谷化学株式会社製、ポリテトラメチレングリコール）、エクセノール８２０、エクセノール８４０（いずれも旭硝子工業株式会社製、３官能のポリプロピレングリコール）、等がある。
本発明の反応は、上記ポリオールと脂肪族及び／または脂環式ジイソシアネート、及び該原料から導かれたオリゴマーのウレタン化反応あるいはアロファネート化反応である。
ウレタン化反応とは、イソシアネート基と水酸基からウレタン基を生成する反応であり、アロファネート化反応とは、イソシアネート基とウレタン基からアロファネート基を生成する反応である。

【００１３】
なお、本発明における反応を行う前に、あるいは同時に、あるいは後に、イソシアヌレート化反応、またはウレトジオン化反応、またはビウレット化反応、またはこれらの反応の組合せを行ってもよい。本発明における反応を行う前にイソシアヌレート化反応等を行った場合、工業的に製造し易いという利点がある。
イソシアヌレート化反応とは、３つのイソシアネート基からイソシアヌレート基を優先的に生成する反応である。触媒として、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブ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有機弱酸塩、酢酸、カプロン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩等が用いられ、停止剤として、例えば塩酸、硫酸、硫酸エステル、リン酸、リン酸エステル等が用いられる。
【００１４】
ウレトジオン化反応とは、２つのイソシアネート基からウレトジオン基を優先的に生成する反応である。触媒として、例えばトリ－ｎ－ブチルホスフィン、トリ－ｎ－ヘキシルホスフィン、トリ－ｎ－オクチルホスフィン、トリスジメチルアミノホスフィン、トリスジエチルアミノホスフィン等の三価のリン化合物や、三フッ化ホウ素、三塩化亜鉛等のルイス酸等が用いられる。
ビウレット化反応とは３つのイソシアネート基と水またはターシャリーブタノール等の３級アルコールからビウレット結合を優先的に生成する反応である。　イソシアヌレート化反応、ウレトジオン化反応、ビウレット化反応には、樹脂組成物の耐候性、耐薬品性、機械強度を向上させる効果がある。
【００１５】
反応温度は４０～１６０℃の範囲が好ましい。４０℃未満では、反応速度が遅く好ましくない。１６０℃を超えると着色や副反応が起こるために好ましくない。
なお、反応系には、溶剤を用いても用いなくてもよい。ただし、溶剤を用いる際には、イソシアヌレート基に対し反応活性を持たない溶剤を選択しなければならない。溶剤の例としては、ミネラルスピリット、テレビン油等の低極性有機溶剤、あるいはキシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。
反応終了後、必要であれば未反応のジイソシアネート及び溶剤を除去してポリイソシアネートを得る。ジイソシアネート及び溶剤の除去は、例えば薄膜蒸発法や溶剤抽出法により行われる。
【００１６】
本発明のポリイソシアネートには、モノアルコール及び／またはジオールを加え、ウレタン化反応あるいはアロファネート化反応を行ってもよい。このモノアルコール及びジオールはポリイソシアネートの低極性有機溶剤による希釈性をより一層向上させる働きを有する。
なお、モノアルコール及び／またはジオールの添加は、本発明における反応の前、あるいは同時、あるいは後のどの段階で行ってもよい。
上記ジイソシアネートにモノアルコールあるいはジオールを加え、ウレタン化反応及びアロファネート化反応すると共に前述の触媒等を用いてイソシアヌレート化反応等を行った後、上記ポリオールでウレタン化あるいはアロファネート化する製造方法によっても本発明のポリイソシアネートを得ることが出来る。この方法は、低極性有機溶剤による希釈性がより一層向上するだけでなく、工業的に製造し易いという利点がある。
【００１７】
モノアルコールあるいはジオールとしては、脂肪族あるいは脂環式が好ましい。
モノアルコールあるいはジオールの数平均分子量は、６０～６００である。６０未満でも６００を超えても、低極性有機溶剤による希釈性を向上させる働きが小さくなるため好ましくない。
このようなモノアルコールとしては、例えば１－ブタノール、１－オクタノール、１－トリデカノール、セリルアルコール、２－エチル－１－ヘキサノール、５－エチル－２－ノナノール等、ジオールとしては、例えば２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－

ヒドロキシパルミチンアルコール、２－ヒドロキシステアリルアルコール、あるいはダイマージオール（荒川化学工業株式会社製、ダイマー酸を還元して得られたジオール）等が挙げられる。

【００１８】

ジイソシアネート１００重量部に対するモノアルコール及び／またはジオールの量は１～３０重量部である。１重量部未満では低極性有機溶剤による希釈性を向上させることが出来ないため好ましくない。３０重量部を超えると伸展性が不十分となるため好ましくない。

なお、本発明のポリイソシアネートには、本発明でいうポリオール以外のポリオールを加えウレタン化反応あるいはアロファネート化反応を行ってもよい。

本発明のポリイソシアネートは、低極性有機溶剤による希釈性が１００％以上である。１００％以下では、実際に供する際に低極性有機溶剤のみによる希釈ができなくなることがあるために適当ではない。低極性有機溶剤による希釈性は、大きければ大きいほど好ましい。

【００１９】

なお、本発明のポリイソシアネート中に目的及び用途に応じて、触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の当該技術分野で使用されている各種添加剤を混合して使用することもできる。

本発明でいう主剤ポリオールとは、１分子中に２つ以上の水酸基を有するポリオールである。

本発明に用いる主剤ポリオールは、１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を有する。水酸基価が１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合は、架橋密度が著しく減少して耐溶剤性等が極めて不良となり、水酸基価が３００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、架橋密度が著しく増大し伸展性が不十分となる。

【００２０】

上記主剤ポリオールの種類としては、脂肪族炭化水素ポリオール類、フッ素ポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、エポキシ樹脂類、アクリルポリオール類、及びアルキドポリオール類等の中の１種類またはその混合物が適している。

低極性有機溶剤を希釈溶剤として用いる際は、低極性有機溶剤に対して、希釈性、またはある程度の親和性、あるいは分散性を持つ主剤ポリオールが好ましい。上記主剤ポリオールの中でこのような性質を有するものとして、例えば脂肪族炭化水素ポリオール類、フッ素ポリオール類、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の炭化水素側鎖、あるいは長い炭化水素鎖を有するポリエーテルポリオール類、ダイマー酸等の大きな炭化水素基をもつ成分を有するポリエステルポリオール類、イソブチルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、あるいは２－エチルヘキシルメタクリレート等の炭化水素側鎖をもつ成分を有するアクリルポリオール類等が挙げられる。

【００２１】

本発明の樹脂組成物においては、ポリイソシアネートと主剤ポリオールのイソシアネート基と水酸基の当量比は、０．２～５．０、好ましくは０．５～１．５の範囲内になるように配合することが必要である。当量比が０．２未満では耐溶剤性が極めて不良となり、５．０を超えると機械強度が劣化するので好ましくない。

また、本発明でいう伸展性とは、ＪＩＳ　Ｋ　５４００に基づいて遊離塗膜の伸び率を測定した際に、２０℃で１０％以上の伸び率を示すことをいう。

本発明でいう伸展性を有するとは、本発明のポリイソシアネートと主剤ポリオールを配合し塗膜を形成した際、上記伸展性を示すことをいう。

【００２２】

なお、本発明の樹脂組成物中に目的及び用途に応じて、触媒、顔料、レベリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、表面活性剤等の当該技術分野で使用されている各種添加剤を混合して使用することもできる。

本発明のポリイソシアネートは低極性有機溶剤による希釈性に優れているため、従来の極性が強く毒性が強い溶剤で希釈した場合と比較して、作業環境を著しく改善することができるばかりでなく、塗替え作業の場合に下地塗膜を侵すことなく重ね塗りが可能となる。さらに、本発明のポリイソシアネートは伸展性を付与することができ、樹脂組成物は伸展性を有しているため、コンクリート等基材のクラック、ひび割れや、プラスチック等柔らかい基材の変形に追従することができる。従って、塗料、特に建築外装塗替え用塗料あるいはプラスチック用塗料、更にはシーリング剤、接着剤、インキ、コーティング材、注型材、エラストマー、フォームやプラスチック原料など幅広い分野に応用することができる。

【００２３】

【実施例】

本発明で用いた測定方法を以下に示す。

イソシアネート基含有率（以下、ＮＣＯ含有率という）は、イソシアネート基を過剰のアミンで中和した後、塩酸による逆滴定によって求めた。

粘度は、デジタル粘度計（東京計器株式会社ＤＶＭ－Ｂ型）により２５℃、６０ｒｐｍで測定した。

数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて求めた。

なお、ＧＰＣは数平均分子量２０００未満の場合は（カラム：東ソー（株）Ｇ１０００ＨＸＬ、Ｇ２０００ＨＸＬ、Ｇ３０００ＨＸＬ、キャリアー：ＴＨＦ、検出方法：視差屈折計、データ処理器：東ソー（株）ＣＰ－８０００）で、数平均分子量２０００以上の場合は（カラム：東ソーＧ２０００ＨＸＬ、Ｇ４０００ＨＸＬ、Ｇ５０００ＨＸＬ、キャリアー：ＴＨＦ、検測方法：視差屈折計、データ処理器：東ソー（株）Ｃｈｒｏｍａｔｏｃｏｄｅｒ２１）にて測定した。

【００２４】

【実施例１】

撹拌器、温度計、冷却管を取り付けた四ッ口フラスコにヘキサメチレンジイソシアネート（以下、ＨＤＩという）を５００ｇとエクセノール８４０（旭硝子株式会社製、数平均分子量：５７００、ミネラルスピリットへの希釈性：１０００％以上）を１５０ｇ仕込み、撹拌下９０℃で２時間ウレタン化反応を行った。９０℃で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０．０２ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇が０．０１となった時点でリン酸０．１ｇを加え反応を停止した。

流下式薄膜蒸留装置を用いて、１回目０．３Ｔｏｒ．（１５０℃）、２回目０．２Ｔｏｒ．（１５０℃）で未反応のＨＤＩを除去した。

得られたポリイソシアネートは透明の液体であり、収率４６％、粘度１５００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１５．２％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。

【００２５】

【実施例２】

実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇとＰＴＧ１０００（保土ヶ谷化学株式会社製、数平均分子量：８７０、スワゾール３１０への希釈性：１０００％以上）を１００ｇとダイマージオール１４０ｇを仕込み、撹拌下１２０℃で２時間ウレタン化反応を行った。１００℃で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０．０１ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇が０．００５となった時点でリン酸０．１ｇを加え反応を停止した。

ついで、実施例１と同様に精製を行った。

得られたポリイソシアネートは透明の液体であり、収率５４％、粘度２２００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１２．５％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。

【００２６】

【実施例３】
実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇと２－エチルヘキサノールを５０ｇとエクセノール８４０を５０ｇ仕込み、撹拌下、１２０℃で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０．０３ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇が、０．０１となった時点でリン酸０．１５ｇを加え反応を停止した。
ついで、実施例１と同様に精製を行った。
得られたポリイソシアネートは透明の液体であり、粘度１０００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１５．２％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。
【００２７】
【実施例４】
実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇと２－エチルヘキサノール５０ｇを仕込み、撹拌下９０℃で２時間ウレタン化反応を行った。９０℃で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０．０２ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇は、０．０１５となった時点でリン酸０．１ｇを加え反応を停止した。
ついで、実施例１と同様に精製を行った。
得られたポリイソシアネート２３６ｇにエクセノール８４０を４７ｇ加え、１２０℃４時間ウレタン化を行った。
得られたポリイソシアネートは、粘度１１００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１４．３％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。
【００２８】
【実施例５】
実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇと２－エチルヘキサノール５０ｇを仕込み、撹拌下２時間９０℃を保った。９０℃で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０．０２ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇は、０．０１５となった時点でリン酸０．１ｇを加え反応を停止した。
ついで、実施例１と同様に精製を行った。
得られたポリイソシアネート２３６ｇにエクセノール８４０を９４ｇ加え、１２０℃４時間ウレタン化を行った。
得られたポリイソシアネートは、粘度１９００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１２．０％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。
【００２９】
【実施例６】
実施例１と同様の装置にイソホロンジイソシアネート５００ｇとエクセノール８４０を１００ｇを仕込み、撹拌下２時間９０℃を保った。
得られた変性ポリイソシアネートは透明の液体であり、収率３６％、粘度２４００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１１．５％、ミネラルスピリットへの希釈性は、１０００％以上であった。
【００３０】
【比較例１】
実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇと２－エチルヘキシルアルコール５０ｇを仕込み、撹拌下９０℃で２時間ウレタン化反応を行った。ついで、９０℃で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０．０２ｇ加えた。４時間後、反応液の屈折率上昇が０．０１５となった時点でリン酸を０．１ｇ加え反応を停止した。
ついで、実施例１と同様に精製を行った。
得られた低極性有機溶剤に可溶なポリイソシアネートは、透明液体で、収量２３５ｇ、粘度４３０ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１６．８％、ミネラルスピリットへの希釈性は１０００％以上であった。
【００３１】
【比較例２】
実施例１と同様の装置にＨＤＩを５００ｇとプラクセル３０８（ダイセル化学工業株式

会社製、ポリカプロラクトンポリオール、数平均分子量：１０００、スワゾール３１０への希釈性：１０％未満）７５ｇを仕込み、撹拌下１００℃１時間反応させた。

ついで、実施例１と同様に精製を行った。

得られたポリイソシアネートは、透明液体で、収量１３３ｇ、粘度４８００ｍＰａ・ｓ、ＮＣＯ含有率１１．７％、スワゾール３１０への希釈性は１０％以下であった。

【００３２】

【実施例７～１５、比較例３，４】

実施例１～６、および比較例１～２で製造したポリイソシアネートの引張試験評価をアクリディックＣＵ－１２０６（大日本インキ化学株式会社製、水酸基価：３０ｍｇＫＯＨ／ｇ、低極性有機溶剤可溶型のアクリルポリオール）を主剤としたスプレー吹き付け塗膜について行った。

イソシアネート基と水酸基の等量：１．０

溶剤組成：スワゾール３１０（ただし、比較例４は、キシレン）

塗料粘度：フォードカップ＃４、１３秒

乾燥膜厚：５０μｍ

乾燥条件：２０℃、６５％ＲＨ

引張試験条件：歪速度１００％／ｍｉｎ．

測定温度：２０℃

評価の結果を表１に示す。

【００３３】

【表１】

ポリイソシアネート	破断伸度
実施例１	○
実施例２	○
実施例３	○
実施例４	○
実施例５	○
実施例６	○
比較例１	×
比較例２	○

○：＞５０％以上、×：＜１０％

【００３４】

【発明の効果】

本発明のポリイソシアネートは低極性有機溶剤による希釈性に優れているため、従来の極性が強く毒性が強い溶剤で希釈する場合と比較して、作業環境を著しく改善することができるばかりでなく、該ポリイソシアネートを用いた塗料では、塗替え作業の場合に下地塗膜を侵すことなく重ね塗りが可能となる。さらに、本発明のポリイソシアネートを用いた樹脂組成物は伸展性を有しているため、コンクリート等基材のクラック、ひび割れや、プラスチック等柔らかい基材の変形等に追従することができる。従って、塗料、特に建築外装塗替え用塗料あるいはプラスチック用塗料、更にはシーリング剤、接着剤、インキ、コーティング材、注型材、エラストマー、フォームやプラスチック原料など幅広い分野に応用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　西浦　雄二
宮崎県延岡市旭町６丁目４１００番地　　旭化成工業株式会社内

審査官　松浦　新司

(56)参考文献　特開平０３－０３７２１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２８５１８（ＪＰ，Ａ）
特開平６１－１２７５９（ＪＰ，Ａ）
特開平１－３０８４７０（ＪＰ，Ａ）
特開平２－１７１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G18/00～18/87