(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2009-149802
(P2009-149802A)
(43)公開日　平成21年7月9日(2009.7.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 18/09	(2006.01)	C08G 18/09		4J034
C08G 18/72	(2006.01)	C08G 18/72	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2007-329996 (P2007-329996)
(22)出願日　平成19年12月21日 (2007.12.21)

(71)出願人　303046314
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　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
(72)発明者　原田　佳司郎
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリイソシアネート組成物、及び二液型ポリウレタン組成物

(57)【要約】
【課題】低温時でもより極性の低い低極性有機溶剤と相溶性が良好であり、塗膜に低温時でも伸展性を付与できるポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物、及び該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤と、ポリオールを含有する主剤を含み、低温時でも優れた伸展性を有する塗膜を形成できる二液型ポリウレタン組成物を提供すること。
【解決手段】本発明は、（Ａ）少なくとも１種類のジイソシアネート、（Ｂ）モノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）ポリエーテルポリオール、ｂ）ポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールから得られ、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物、並びに該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤、及び水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオールを含有する主剤を含む二液型ポリウレタン組成物を提供する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールから得られ、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物。
【請求項２】
（Ｉ）（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールから得られ、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物；及び
（ＩＩ）アニリン点１０℃～７０℃の低極性有機溶剤、
を含むポリイソシアネート組成物。
【請求項３】
（ｉ）水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオールを含有する主剤；及び
（ｉｉ）（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、又はオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールから得られ、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤、
を含む二液型ポリウレタン組成物。
【請求項４】
（ｉ）主剤、及び（ｉｉ）硬化剤のうち少なくとも１つが、（ｉｉｉ）アニリン点１０℃～７０℃の低極性有機溶剤を含有する請求項３記載の二液型ポリウレタン組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、脂肪族、あるいは脂環式ジイソシアネートから得られ、塗膜に低温時でも優れた伸展性を付与でき、低極性有機溶剤可溶性に優れるポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物に関する。また、本発明は、そのポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤とポリオールを含有する主剤を含み、低温時でも優れた伸展性を有する塗膜が得られる低極性有機溶剤可溶の二液型ポリウレタン組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
脂肪族あるいは脂環式ジイソシアネートから得られるポリイソシアネート組成物を硬化剤として用いた二液型ポリウレタン組成物から得られた塗膜は、耐候性や、耐薬品性、耐摩耗性等に優れた性能を示すために、塗料、インキ及び接着剤等として広く使われている。特に、近年、低極性有機溶剤に可溶なポリイソシアネート組成物が望まれるようになった。これは、トルエン、キシレン、酢酸エチルなどの強溶剤の臭気や毒性の問題に加え、塗り替え用途で、旧塗膜を侵さない溶解性の弱い、低極性有機溶剤に可溶なポリイソシア

ネート組成物が望まれるようになったためである。特許文献１～５で開示されているイソシアヌレート構造と、モノアルコールのアロファネート構造を有するポリイソシアネートは、低極性有機溶剤への溶解性が優れているという特徴を有している。しかし、これらのポリイソシアネート組成物を用いた二液型ポリウレタン組成物を用いた塗料では、建築外装用塗料、あるいは重防食用塗料に用いられた場合、建築外壁やコンクリートのひび割れ、あるいは金属の伸びに追随できず、塗膜が割れる場合があった。特に、冬場では、塗膜の伸びが低下するため塗膜が割れやすくなるという問題もあった。

【０００３】

塗膜に伸展性を持たせる方法としては、主剤骨格中に、長鎖のポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール、ポリオレフィン系ポリオールを導入し、架橋間分子量を大きくする方法や、主剤がアクリルポリオールの場合には、Ｔｇが低いアクリルモノマーを導入してＴｇを下げる方法、水酸基価を調整して架橋間分子量を大きくする方法、あるいは可塑剤を導入して二液型ポリウレタン組成物から得られた塗膜の見かけ上のＴｇを下げる方法などが考えられる。しかし、主剤の骨格中にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィン系ポリオールを導入する方法や、Ｔｇが低いアクリルモノマーを導入する方法や、水酸基価を調整して架橋間分子量を大きくする方法は、主剤の骨格そのものを変えることとなる。そのため、弾性タイプの塗料を開発する際、主剤の設計、顔料、添加剤の配合条件などをやり直す必要があり、また製品管理も非常に煩雑となる問題があった。また、可塑剤を導入する方法では、塗膜が非常に汚れ易くなる問題があった。

【０００４】

この課題を解決するために、二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に伸展性を付与出来、なおかつ低温でも伸展性が良好な硬化剤が求められてきた。特許文献６～８では、低極性有機溶剤に可溶な弾性成分ポリオールを用いて、低極性有機溶剤に可溶で、かつ伸展性を付与できるポリイソシアネート組成物を開示している。しかし、このポリイソシアネート組成物で、二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に伸展性を付与することは可能となったが、冬場を想定した低温時の伸展性は不十分であった。

【特許文献１】特開平２－２５０８７２号公報
【特許文献２】特開平４－３０６２１８号公報
【特許文献３】特開平５－７０４４４号公報
【特許文献４】特開平５－２２２００７号公報
【特許文献５】特開２００３－５５４３３号公報
【特許文献６】特開平８－１９８９２８号公報
【特許文献７】特開２００３－１７１４３５号公報
【特許文献８】特開２００７－２６９９５４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、芳香族成分が少なく、より極性が低い低極性有機溶剤にも溶解可能であり、低温時でも塗膜に伸展性を付与できるポリイソシアネート組成物を提供することである。本発明の更なる目的は、そのポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤と、ポリオールを含有する主剤を含み、低温時でも優れた伸展性を有する塗膜が得られる二液型ポリウレタン組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、前記課題を解決するため検討を重ね、脂肪族あるいは脂環式ジイソシアネートと特定のモノアルコールと弾性成分ポリオールから得られ、アロファネート基を含むポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物、および該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤とポリオールを含有する主剤とを含む二液型ポリウレタン組成物が前記課題を達成することを見いだし、本発明を完成した。

【０００７】
すなわち本発明は、以下の通りである。
１）（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールを構成成分として含み、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物。
２）（Ｉ）（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールを構成成分として含み、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物；及び
（ＩＩ）アニリン点１０℃～７０℃の低極性有機溶剤、
を含むポリイソシアネート組成物。
３）（ｉ）水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオールを含有する主剤；及び
（ｉｉ）（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、又はオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールを構成成分として含み、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有するポリイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤、
を含む二液型ポリウレタン組成物。
４）（ｉ）主剤、及び（ｉｉ）硬化剤のうち少なくとも１つが、（ｉｉｉ）アニリン点１０℃～７０℃の低極性有機溶剤を含有する上記３）記載の二液型ポリウレタン組成物。
【発明の効果】
【０００８】
本発明のポリイソシアネート組成物は、低極性有機溶剤への溶解性が高く、低極性有機溶剤を含有した場合、低温時でも分離、白濁し難いという特徴を有している。本発明のポリイソシアネート組成物を用い、特定のポリオールを含有する主剤と組み合わせた二液型ポリウレタン組成物を低極性有機溶剤に溶解させて塗布した場合は、下地を侵し難くなる。つまり、塗り替え作業の際、旧塗膜の除去やシーリング剤の塗布なしに、直接本発明の二液型ポリウレタン組成物を用いた塗料を塗布した場合、リフティングが起こりにくくなる。また、補修作業、重ね塗り作業を行う場合も、下地塗膜を侵すことなく、上塗りが可能となる。更に、低極性有機溶剤は低臭気という性質を併せ持つ場合が多く、塗装作業者や、近くの人に臭気を及ぼし難いという特徴も有する。
また、本発明のポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を用いた二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に低温時でも優れた伸展性を付与することが出来る。
更に、本発明のポリイソシアネート組成物は、低粘度という特徴も有しているため、該ポリイソシアネート組成物を含む本発明の二液型ポリウレタン組成物と共に用いられる有機溶剤量を減らすことが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
本発明について、以下具体的に説明する。
まず、本発明のポリイソシアネート組成物について説明する。
本発明のポリイソシアネート組成物に含有されているポリイソシアネート化合物は、（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコール、及び（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールから得られ、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有する。
ここでのイソシアヌレート基は、イソシアヌレート結合を構成するＮ原子及びＣ原子による６員環と二重結合酸素原子とからなる部分を意味する。また、アロファネート基は、アロファネート結合を構成する



部分を意味する。
【００１０】
まず、（Ａ）脂肪族ジイソシアネート、及び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について記載する。
脂肪族ジイソシアネートとは分子中に飽和脂肪族基を有する化合物である。一方、脂環式ジイソシアネートとは、分子中に環状脂肪族基を有する化合物である。脂肪族ジイソシアネートを用いると、得られるポリイソシアネート化合物が低粘度となるのでより好ましい。脂肪族ジイソシアネートとして、例えば、１，４－ジイソシアナトブタン、１，５－ジイソシアナトペンタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン（以下、ＨＤＩ）、１，６－ジイソシアナト－２，２，４－トリメチルヘキサン、２，６－ジイソシアナトヘキサン酸メチル（リジンジイソシアネート）等が挙げられる。脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、５－イソシアナト－１－イソシアナトメチル－１，３，３－トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（水添キシリレンジイソシアネート）、ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン（水添ジフェニルメタンジイソシアネート）、１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン等が挙げられる。この中でもＨＤＩ、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートは、工業的に入手し易いため好ましい。中でもＨＤＩは耐候性と塗膜の柔軟性が非常に優れており最も好ましい。以下、脂肪族ジイソシアネートと脂環式ジイソシアネートを総称してジイソシアネートという。
【００１１】
本発明で用いるポリイソシアネート化合物の調製には、（Ｂ）炭素数が６～２０のモノアルコールを用いる。モノアルコールの炭素数の上限は、好ましくは１６、より好ましくは１２、更に一層好ましくは９である。炭素数が６以上であれば低極性有機溶剤への優れた溶解力を発揮できる。炭素数が２０以下であれば、塗膜の硬度が十分である。モノアルコールは１種類でも２種類以上混合して用いてもよい。また本発明で用いるモノアルコールは、分子内にエーテル基を含むもの、例えば、１－ブトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、１－ブトキシプロパノール、２－ブトキシプロパノール、３－ブトキシプロパノール、エチレングリコールモノブチルエーテル等であってもよい。また、エステル基、カルボニル基、フェニル基、例えば、ベンジルアルコール等を含んでもよいが、好ましいのは飽和炭化水素基だけからなるモノアルコールである。更に、分岐を有しているモノ

アルコールがより好ましい。このようなモノアルコールとして例えば１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノール、トリデカノール、ペンタデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。この中で１－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、トリデカノール、ペンタデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、１，３，５－トリメチルシクロヘキサノールは低極性有機溶剤への溶解性が特に優れているため、より好ましい。１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノールは、粘度がより低くなるため、より好ましい。２－ヘキサノール、２－オクタノール、２－エチル－１－ヘキサノール、３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノールは、低極性有機溶剤への溶解性が非常に優れており、粘度もより低くなるので最も好ましい。

【００１２】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物の調製には、（Ｃ）数平均分子量が３５００～２００００であり、ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオール、ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオール、及びｃ）ポリオレフィン系ポリオールから選ばれる少なくとも１種類の弾性成分ポリオールを用いる。

弾性成分ポリオールの数平均分子量は３５００～２００００である。数平均分子量の下限は、好ましくは４０００である。上限は、好ましくは１５０００、より一層好ましくは１００００、最も好ましくは８０００である。数平均分子量が３５００～２００００の範囲であれば、二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜の低温時の伸展性が十分であり、かつ塗膜の硬化性も十分となる。

【００１３】

ａ）オキシプロピレン基、及びオキシテトラメチレン基から選ばれる少なくとも１種類のオキシアルキレン基を有するポリエーテルポリオールとは、分子鎖の中に、オキシプロピレン基及び／またはオキシテトラメチレン基を有するポリエーテルポリオールである。この場合、オキシアルキレン繰り返し単位に、その他のオキシアルキレン基、具体的にはオキシエチレン基、あるいはオキシスチレン基などを含有していてもよい。側鎖を有するオキシプロピレン基及び／またはオキシテトラメチレン基が好ましくは６０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、最も好ましくは８０モル％以上であると、低極性有機溶剤への溶解性が更に向上する。また、オキシアルキレン基の中では、オキシプロピレン基は低極性有機溶剤への溶解性が特に優れており、オキシテトラメチレン基は耐候性が優れている。

【００１４】

このようなポリエーテルポリオールとして、ポリプロピレングリコールあるいはトリオール、ポリプロピレングリコールの末端にエチレンオキサイドを付加重合させた所謂プルロニックタイプのポリプロピレングリコールあるいはトリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンコポリマージオールあるいはトリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマージオールあるいはトリオール、ポリテトラメチレングリコールあるいはトリオール、ポリオキシジメチルプロピレンポリオキシブチレンコポリマージオールあるいはトリオール、ポリオキシジメチルプロピレンポリオキシブチレンブロックポリマージオールあるいはトリオールなどが挙げられる。特にポリプロピレングリコールあるいはトリオール、ポリプロピレングリコールの末端にエチレンオキサイドを付加重合させた所謂プルロニックタイプのポリプロピレングリコールあるいはトリオールは低極性有機溶剤への溶解性が優れているために好ましい。ポリプロピレングリコールの末端にエチレンオキサイドを付加重合させた所謂プルロニックタイプのポリプロピレングリコールあるいはトリオールは反応性が優れているためにより好ましい。このようなポリエーテルポリオールとしては、エクセノール８４０（商品名、旭硝子株式会社製、ポリプロピ

レントリオール（末端エチレンオキサイド付加）、数平均分子量６５００）、エクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製、ポリプロピレングリコール（末端エチレンオキサイド付加）、数平均分子量４０００）、プレミノール３０１０（商品名、旭硝子株式会社製、ポリプロピレントリオール、数平均分子量１２０００）などが挙げられる。

【００１５】

ポリエーテルポリオールの製造方法としては、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミンの単独または混合物、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ等の２価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の３価アルコール、エチレンジアミンなどのジアミンの単独または混合物に；例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、または金属ポルフィリン、複合金属シアン化合物錯体、金属と３座配位以上のキレート化剤との錯体、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属錯体を使用して；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド必要に応じて、エチレンオキサイド、スチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られる方法や、多価アルコールを脱水縮合して得られる方法などが挙げられる。

【００１６】

ｂ）側鎖を有するポリエステルポリオールとは、原料となる二塩基酸、及び／または多価アルコールに側鎖を有するものである。ここでの側鎖は、ポリオールの数平均分子量が３５００～２００００である限りは、特に限定されない。このような化合物として、例えば、ダイマー酸（必要に応じてアジピン酸やイソフタル酸）とエチレングリコール、ヘキサンジオール、ノナンジオール、ダイマー酸を還元して得られたダイマージオールから選ばれるジオールから得られるポリエステルポリオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールあるいは２－メチル－１，８－オクタンジオールと、アジピン酸から得られるポリエステルポリオールが挙げられる。このようなポリエステルポリオールとして、例えば、クラレポリオールＰ－４０１０（商品名、株式会社クラレ製、３－メチル－１，５－ペンタンジオールを用いたポリエステルポリオール、数平均分子量４０００）などが挙げられる。

【００１７】

ポリエステルポリオールの製造方法としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、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、１，６－ヘキサンジオール、トリメチルペンタンジオール、１，２－、１，３－及び１，４－シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、１２－ヒドロキシステアリルジオール、ダイマー酸を還元したジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、２－メチロールプロパンジオール、エトキシ化トリメチロールプロパン等の多価アルコールの単独または混合物とを公知の縮合反応を行うことによって得ることができる。例えば、上記の成分を一緒にし、そして約１６０～２２０℃で加熱することによって行うことができる。更に、例えばε－カプロラクトンなどのラクトン類を、好ましくは側鎖を有する多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等もポリエステルポリオールとして用いることができる。原料に用いる二塩基酸、多価アルコールの少なくとも１方の原料は側鎖を有する必要がある。

【００１８】

ｃ）ポリオレフィン系ポリオールとは、ブタジエンやイソプレンなど分子内に２つの二重結合を有する化合物を重合して得られた末端ＯＨ基ポリマーに、水素添加することで、残存した二重結合を飽和脂肪族化した化合物である。ここで用いられる分子内に２つの二重結合を有する化合物は、生成したポリオールの数平均分子量が３５００～２００００である限りは、特に限定されない。これらのポリオレフィン系ポリオールは、低極性有機溶

剤への溶解性が非常に優れている。

【００１９】

本発明で用いる弾性成分ポリオールの量は、ポリイソシアネート化合物に対して、好ましくは８～４０質量％である。弾性成分ポリオールの量の上限は、より好ましくは３５質量％、最も好ましくは３０質量％である。下限は、より好ましくは１０質量％である。弾性成分ポリオールの量が８～４０質量％の範囲である場合に、二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に十分な伸展性を付与できる。

【００２０】

本発明で用いる弾性成分ポリオールは、好ましくはアニリン点１０～７０℃の低極性有機溶剤に溶解するものを用いる。アニリン点の下限は好ましくは１５℃である。上限は、好ましくは６５℃、より好ましくは６０℃である。アニリン点が１０℃以上であれば、得られるポリイソシアネート化合物の低極性有機溶剤への溶解性が向上し、７０℃以下であればポリイソシアネート化合物の低温時の安定性が向上する。ここでの「溶解する」とは、弾性成分ポリオール１００質量部と低極性有機溶剤１００質量部を混合し、２３℃の条件で１日後に分離や濁りがないことをいう。なお、低極性有機溶剤については、後で詳細に記載する。

【００２１】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物は、実質的にイソシアヌレート基を含まず、アロファネート基を含有する。ここでの「実質的に」とは、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が約９５／５～１００／０である事を指す。好ましくは９６／４～１００／０であり、より好ましくは９７／３～１００／０である。アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が９５／５～１００／０の範囲であれば、低極性有機溶剤と良好な相溶性を示し、低温時の伸展性に優れた塗膜を形成出来る。

【００２２】

なお、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比は、１Ｈ－ＮＭＲにより求めることができる。ＨＤＩおよびそれから得られるイソシアネートプレポリマーを原料として用いたポリイソシアネート組成物を１Ｈ－ＮＭＲで測定する方法の一例を以下に示す。

１Ｈ－ＮＭＲの測定方法例：ポリイソシアネート化合物を重水素クロロホルムに１０質量％の濃度で溶解する（ポリイソシアネート化合物に対して０．０３質量％テトラメチルシランを添加）。化学シフト基準は、テトラメチルシランの水素のシグナルを０ｐｐｍとする。１Ｈ－ＮＭＲにて測定し、８．５ｐｐｍ付近のアロファネート基の窒素に結合した水素原子（アロファネート基１ｍｏｌに対して、１ｍｏｌの水素原子）のシグナルと、３．８５ｐｐｍ付近のイソシアヌレート基に隣接したメチレン基の水素原子（イソシアヌレート基１モルに対して、６ｍｏｌの水素原子）のシグナルの面積比を測定し、以下の計算式でモル比を求める。

アロファネート基／イソシアヌレート基＝（８．５ｐｐｍ付近のシグナル面積）／（３．８５ｐｐｍ付近のシグナル面積／６）

【００２３】

また、ウレトジオン体は、低極性有機溶剤への溶解性が低いだけでなく、熱などにより解離してＨＤＩを生成し易いため、含有量を削減することが好ましい。ウレトジオン体の含有量は、ポリイソシアネート組成物に対して好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に一層好ましくは３質量％以下である。ウレトジオン体の含有量の測定は、ゲル濾過クロマトグラフィー（以下、ＧＰＣ）の分子量３３６程度のピークの面積の割合を視差屈折計で測定することで求めることができる。３３６程度のピーク付近に測定の障害となるようなピークがある場合は、ＦＴ－ＩＲを用いて、１７７０ｃｍ$^{-1}$程度のウレトジオン基のピークの高さと、１７２０ｃｍ$^{-1}$程度のアロファネート基のピークの高さの比を、内部標準を用いて定量する方法によっても求めることができる。

【００２４】

以下、ＧＰＣの測定方法について述べる。ポリイソシアネート化合物の分子量に関する測定値は、全て以下の測定方法で行ったものである。使用機器：ＨＬＣ－８１２０（東ソ

ー株式会社製）、使用カラム：ＴＳＫ　ＧＥＬ　ＳｕｐｅｒＨ１０００、ＴＳＫ　ＧＥＬ　ＳｕｐｅｒＨ２０００、ＴＳＫ　ＧＥＬ　ＳｕｐｅｒＨ３０００（何れも東ソー株式会社製）、試料濃度：５ｗｔ／ｖｏｌ％（例えば、試料５０ｍｇを１ｍｌのＴＨＦに溶解する）、キャリア：ＴＨＦ、検出方法：視差屈折計、流出量０．６ｍｌ／ｍｉｎ．、カラム温度３０℃）。ＧＰＣの検量線は、分子量５００００～２０５０のポリスチレン（ジーエルサイエンス株式会社製ＰＳＳ－０６（Ｍｗ５００００）、ＢＫ１３００７（Ｍｐ＝２０００００、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０３）、ＰＳＳ－０８（Ｍｗ＝９０００）、ＰＳＳ－０９（Ｍｗ＝４０００）、及び５０４０－３５１２５（Ｍｐ＝２０５０、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．０５））と、ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート組成物（デュラネートＴＰＡ－１００、旭化成ケミカルズ株式会社製）のイソシアヌレート体の３量体～７量体（イソシアヌレート３量体分子量＝５０４、イソシアヌレート５量体分子量＝８４０、イソシアヌレート７量体分子量＝１１７６）及びＨＤＩ（分子量＝１６８）を標準として作成した。

【００２５】

ビウレット体、その他のジイソシアネート重合体は、低極性有機溶剤への溶解性が低下するため、含有量が多くなるのは好ましくない。本発明のポリイソシアネート組成物にビウレット体、その他のジイソシアネート重合体が含まれる量の範囲としては、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に一層好ましくは３質量％以下が適当である。

【００２６】

ウレタン体は、基材との密着性を向上させるが、多すぎると低極性有機溶剤への溶解性が低下する場合がある。本発明で用いるポリイソシアネート化合物に、ウレタン体が含まれる量の範囲としては、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル数の合計に対するウレタン基のモル％で表され、好ましくは０．１～２５モル％、より好ましくは０．５～２０モル％、更に一層好ましくは１．０～１５モル％が適当である。ウレタン基のモル％は、１Ｈ－ＮＭＲを用いて求めることができる。前記の方法で、アロファネート基とイソシアヌレート基の合計のモル数を測定し、更に、４～５ｐｐｍ付近のウレタン基の窒素に結合した水素原子（ウレタン基１ｍｏｌに対して、１ｍｏｌの水素原子）のシグナルの面積から、ウレタン基のモル数を測定することによって、ウレタン基のモル％を測定することができる。

【００２７】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物のイソシアネート基含有量（以下、ＮＣＯ含有量）は、実質的に溶剤やジイソシアネートを含んでいない状態で５～２０質量％である。ＮＣＯ含有量の下限は、好ましくは、６質量％、より一層好ましくは７質量％、最も好ましくは８質量％である。上限は、好ましくは１９質量％、より好ましくは１８質量％、最も好ましくは１７質量である。５～２０質量％の範囲であれば低極性有機溶剤に十分溶解して、かつ十分な架橋性を有するポリイソシアネート組成物を得ることができる。

【００２８】

本発明で用いるポリイソシアネート化合物の２５℃での粘度は、実質的に溶剤やジイソシアネートを含んでいない状態で好ましくは１００～２０００ｍＰａ．ｓである。粘度の下限は、より好ましくは１５０ｍＰａ．ｓ、より一層好ましくは１８０ｍＰａ．ｓ、更に一層好ましくは２００ｍＰａ．ｓである。粘度の上限は、より好ましくは１７００ｍＰａ．ｓ、より一層好ましくは１５００ｍＰａ．ｓである。１００ｍＰａ．ｓ以上であれば十分な架橋性を有するポリイソシアネート組成物を得ることができる。２０００ｍＰａ．ｓ以下であればＶＯＣ成分を減らした二液型ポリウレタン組成物を得ることが可能となる。

【００２９】

本発明のポリイソシアネート組成物は、アニリン点１０～７０℃の低極性有機溶剤を含有することができる。アニリン点の下限は好ましくは１５℃である。上限は、好ましくは６５℃、より好ましくは６０℃である。アニリン点が１０℃以上であれば下地塗膜を侵しがたく、７０℃以下であればポリイソシアネート化合物を溶解することができる。低極性

有機溶剤とは、脂肪族、脂環式炭化水素系溶剤を主な成分として含有した有機溶剤であるが、芳香族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤等を含有していてもよい。
本発明のポリイソシアネート組成物は、低極性有機溶剤を含有する場合、その含有量は５～９５質量％が好ましい。低極性有機溶剤の含有量の下限は、より好ましくは１０質量％、より一層好ましくは１５質量％である。含有量の上限は、より好ましくは９０質量％、より一層好ましくは８５質量％である。

【００３０】

このような有機溶剤の例としては、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（ミネラルターペン）（アニリン点５６℃）、テレビン油（アニリン点２０℃）等の他に、一般に石油系炭化水素として市販されているＨＡＷＳ（シェルジャパン製、アニリン点１７℃）、エッソナフサＮｏ．６（エクソンモービル化学製、アニリン点４３℃）、ＬＡＷＳ（シェルジャパン製、アニリン点４４℃）、ペガゾール３０４０（エクソンモービル化学製、アニリン点５５℃）、Ａソルベント（新日本石油化学株式会社、アニリン点４５℃）、クレンゾル（新日本石油化学株式会社製、アニリン点６４℃）、ミネラルスピリットＡ（新日本石油化学株式会社製、アニリン点４３℃）、ハイアロム２Ｓ（新日本石油化学株式会社製、アニリン点４４℃）等、あるいはこれらの有機溶剤の少なくとも１種類と、必要に応じて芳香族炭化水素系溶剤やエステル系溶剤、エーテル系溶剤等を混合したものが挙げられる。

【００３１】

近年、塗り替え需要が増加し、下地塗膜をより侵しにくい溶剤、すなわちより一層溶解力が弱い有機溶剤に希釈を求められる場合が多くなっている。このような場合には、アニリン点の下限は、好ましくは３０℃、より一層好ましくは４０℃が適当である。このような有機溶剤の具体例としては、ＬＡＷＳ（シェルケミカルズジャパン株式会社製、アニリン点４４℃）、ペガゾール３０４０（エクソンモービル有限会社製、アニリン点５５℃）、Ａソルベント（新日本石油化学株式会社製、アニリン点４５℃）、クレンゾル（新日本石油化学株式会社製、アニリン点６４℃）、ミネラルスピリットＡ（新日本石油化学株式会社製、アニリン点４３℃）、ハイアロム２Ｓ（新日本石油化学株式会社製、アニリン点４４℃）、リニアレン１０、リニアレン１２（出光石油化学株式会社製、αオレフィン系炭化水素、アニリン点４４℃、５４℃）、エクソールＤ３０（エクソンモービル有限会社製、ナフテン系溶剤、アニリン点６３℃）、リカソルブ９００、９１０Ｂ、１０００（新日本理化株式会社製、水添Ｃ９溶剤、アニリン点５３℃、４０℃、５５℃）などが好ましい。なお、石油より精製されたアニリン点４５℃付近の溶剤、例えばＬＡＷＳ、ミネラルスピリットＡ、Ａソルベント、ハイアロム２Ｓなどをミネラルターペンと呼ぶ場合もある。これらの有機溶剤に芳香族系、エーテル系、エステル系等の溶剤を混合しても、混ぜた溶剤が前記のアニリン点の範囲内に入っていれば構わない。なお、アニリン点はＪＩＳ　Ｋ　２２５６に記載のアニリン点試験方法に準じて測定すればよい。

【００３２】

更に、溶剤の中にトルエン、キシレン、１，３，５－トリメチルベンゼンなどのいわゆるＰＲＴＲ対象物質を含有しない有機溶剤に溶解することが求められる場合も多い。このような場合には、ＰＲＴＲ対象物質を含有しない溶剤を用いる方がより一層好ましい。このような溶剤の具体例として、αオレフィン系炭化水素（ニリアレン１０、リニアレン１２等）や比較的アニリン点が低いナフテン系溶剤（エクソールＤ３０等）、水添溶剤（リカソルブ９００、９１０Ｂ、１０００、スワクリーン１５０等）などが挙げられる。あるいは、アニリン点が７０℃を超えるイソパラフィン系、ナフテン系、パラフィン系の溶剤とエーテル系、エステル系等の溶剤を混合して、アニリン点を１０℃～７０℃に調整して用いることもできる。イソパラフィン系の溶剤としては、例えばシェルゾールＳ（シェルケミカルズジャパン株式会社製、アニリン点７８℃）やアイソパーＧ（エクソンモービル有限会社製、アニリン点７８℃）、日石アイソゾール３００（新日本石油化学株式会社製、アニリン点８０℃）が挙げられる。ナフテン系の溶剤としては、例えばエクソールＤ４０（エクソンモービル有限会社製、アニリン点６９℃）、ナフテゾール１６０（新日本石

油化学株式会社製、アニリン点６９℃）、ＩＰソルベント１０１６、１６２０（出光石油化学株式会社製、アニリン点７２℃、８１℃）などが挙げられる。パラフィン系溶剤としては、例えばノルマルパラフィン　ＳＬ（新日本石油化学株式会社製、アニリン点８０℃）などが挙げられる。エステル系、エーテル系の溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピルアセテート等が挙げられる。

【００３３】

以下、本発明で用いるポリイソシアネート化合物の製造方法について説明する。

本発明で用いるポリイソシアネート化合物を製造する方法は、様々な方法が考えられるが、好ましい代表的な合成方法を以下に記載する。

（１）Ｃ６～２０のモノアルコールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行い、未反応のジイソシアネートを精製により除去した後、弾性成分ポリオールとウレタン化反応し、本発明で用いるポリイソシアネート化合物を得る方法。

（２）Ｃ６～２０のモノアルコールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行い、反応停止剤でアロファネート化反応を停止した後、弾性成分ポリオールとウレタン化反応し、未反応のジイソシアネートを精製により除去することによって、本発明で用いるポリイソシアネート化合物を得る方法。

（３）Ｃ６～２０のモノアルコールとジイソシアネートと弾性成分ポリオールを、ウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行った後、未反応のジイソシアネートを精製により除去することによって、本発明で用いるポリイソシアネート化合物を得る方法。

（４）Ｃ６～２０のモノアルコールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行い、未反応のジイソシアネートを精製により除去する事により得られるポリイソシアネート化合物と、弾性成分ポリオールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、必要に応じて、未反応のジイソシアネートを精製により除去することによって得られるポリイソシアネート化合物とを混合する事によって、本発明で用いるポリイソシアネート化合物を得る方法。

（５）Ｃ６～２０のモノアルコールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行い、反応停止剤でアロファネート化反応を停止した反応液と、弾性成分ポリオールとジイソシアネートを、ウレタン化反応し、必要に応じて、その後、あるいは同時にアロファネート化反応を行い、反応停止剤でアロファネート化反応を停止した反応液とを混合し、未反応のジイソシアネートを精製により除去することによって、本発明で用いるポリイソシアネート化合物を得る方法。

上記（１）～（５）の方法を組み合わせて行ってもよい。

アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が９５／５～１００／０の範囲になるように製造すれば、いずれの方法を用いてもよい。

【００３４】

ウレタン化反応は、好ましくは２０～２００℃、より好ましくは４０～１５０℃、より一層好ましくは６０～１２０℃で、好ましくは１０分～２４時間、より好ましくは１５分～１５時間、より一層好ましくは２０分～１０時間行われる。２０℃以上で反応が速く、２００℃以下でウレトジオン化などの副反応が抑制され、また着色も抑制される。時間は、１０分以上であれば反応を完結させることが可能となり、２４時間以下であれば生産効率に問題が無く、また副反応も抑制される。ウレタン化反応は、無触媒で、またはスズ系、アミン系などの触媒の存在下で行う事ができる。

【００３５】

アロファネート化反応は、好ましくは２０～２００℃の温度で行われる。より好ましくは、４０～１８０℃であり、より一層好ましくは６０～１６０℃である。更に一層好ましくは９０～１５０℃であり、最も好ましいのは１１０～１５０℃である。２０℃以上で、アロファネート化触媒の量が少なくなると共に、反応の終結までに必要な時間が短い。また２００℃以下で、ウレトジオン化などの副反応が抑制され、また、反応生成物の着色が

抑えられる。

【００３６】

（１）～（５）の方法でアロファネート化反応を行う場合は、触媒を用いた方が好ましく、特に生成するポリイソシアネートのアロファネート基／イソシアヌレート基のモル比が９５／５～１００／０となる触媒を選択する必要がある。このような触媒として、亜鉛、錫、ジルコニウム、ジルコニル等のカルボン酸塩等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

アロファネート化触媒は、反応液総質量を基準にして、好ましくは０．００１～２．０質量％、より好ましくは、０．０１～０．５質量％の量にて用いられる。０．００１質量％以上で触媒の効果が十分に発揮できる。２重量％以下で、アロファネート化反応の制御が容易である。

【００３７】

本発明において、アロファネート化触媒の添加方法は限定されない。例えば、ウレタン基を含有する化合物の製造の前、即ちジイソシアネートと水酸基を有する有機化合物のウレタン化反応に先だって添加してもよいし、ジイソシアネートと水酸基を有する有機化合物のウレタン化反応中に添加してもよく、ウレタン基含有化合物製造の後に添加してもよい。また、添加の方法として、所要量のアロファネート化触媒を一括して添加してもよいし、何回かに分割して添加してもよい。または、一定の添加速度で連続的に添加する方法も採用できる。

【００３８】

ウレタン化反応やアロファネート化反応は、無溶媒中で行うことができる。必要に応じて前記の低極性有機溶剤の他、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等の芳香族系溶剤、ジアルキルポリアルキレングリコールエーテル等のイソシアネート基との反応性を有していない有機溶剤、およびそれらの混合物を溶媒として使用する事ができる。

本発明におけるウレタン化反応、アロファネート化反応の過程は、反応液のＮＣＯ含有率を測定するか、屈折率を測定する事により追跡できる。

【００３９】

アロファネート化反応は、室温に冷却するか、反応停止剤を添加することにより停止できる。触媒を用いる場合、反応停止剤を添加するほうが、副反応を抑制することができるために、好ましい。反応停止剤を添加する量は、触媒に対して、好ましくは０．２５～２０倍のモル量、より好ましくは０．５～１６倍のモル量、より一層好ましくは１．０～１２倍のモル量である。０．２５倍以上で、完全に失活させることが可能となる。２０倍以下で保存安定性が良好となる。反応停止剤としては、触媒を失活させるものであれば何を使ってもよい。反応停止剤の例としては、リン酸、ピロリン酸等のリン酸酸性を示す化合物、リン酸、ピロリン酸等のモノアルキルあるいはジアルキルエステル、モノクロロ酢酸などのハロゲン化酢酸、塩化ベンゾイル、スルホン酸エステル、硫酸、硫酸エステル、イオン交換樹脂、キレート剤等が挙げられる。工業的な観点からは、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、およびリン酸モノアルキルエステルや、リン酸ジアルキルエステルは、ステンレスを腐食し難いので、好ましい。リン酸モノエステルや、リン酸ジエステルとして、たとえば、リン酸モノエチルエステルや、リン酸ジエチルエステル、リン酸モノブチルエステルやリン酸ジブチルエステル、リン酸モノ（２－エチルヘキシル）エステルや、リン酸ジ（２－エチルヘキシル）エステル、リン酸モノデシルエステル、リン酸ジデシルエステル、リン酸モノラウリルエステル、リン酸ジラウリルエステル、リン酸モノトリデシルエステル、リン酸ジトリデシルエステル、リン酸モノオレイルエステル、リン酸ジオレイルエステルなど、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

また、シリカゲルや活性炭等の吸着剤を停止剤として用いることも可能である。この場合、反応で使用するジイソシアネートに対して、０．０５～１０質量％の添加量が好ましい。

【００４０】

反応終了後、ポリイソシアネート化合物からは、未反応のジイソシアネートや溶媒を分離してもよい。安全性を考えると、未反応のジイソシアネートは分離した方が好ましい。未反応のジイソシアネートや溶媒を分離する方法として、例えば、薄膜蒸留法や溶剤抽出法が挙げられる。

【００４１】

以下、本発明の二液型ポリウレタン組成物について記載する。

本発明の二液型ポリウレタン組成物は、（ｉ）水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオール成分を含有する主剤と、（ｉｉ）本発明のポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を含み、好ましくは更に（ｉｉｉ）低極性有機溶剤を含んでいる。

【００４２】

以下、本発明で用いる（ｉ）主剤について記載する。

本発明で用いる（ｉ）主剤は、水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオールを含有する。水酸基価の下限は、好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ、より一層好ましくは２０ｍｇＫＯＨ／ｇである。上限は、好ましくは１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より一層好ましくは８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであれば、柔軟で、かつ強靱な塗膜を得ることができる二液ポリウレタン組成物を得ることができる。

【００４３】

本発明の主剤で用いるポリオールとしては、例えばアクリルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリオレフィン系ポリオール類、含ケイ素系ポリオール類、含フッ素ポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、エポキシ樹脂類、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などが挙げられる。また、ポリオールには、アクリルポリオールやポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールなどを、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートあるいはこれらから得られるポリイソシアネート化合物で変成した、ウレタン変成アクリルポリオールやウレタン変成ポリエステルポリオールやウレタン変成ポリエーテルポリオールなどを用いることもできる。

その中でも長鎖アルキル基などを導入して低極性有機溶剤に溶解可能なあるいは溶解しているポリオールや、低極性有機溶剤に分散している、いわゆるＮＡＤ系のポリオールは、塗り替え作業の際に旧塗膜を侵しにくいので好ましい。

【００４４】

本発明で用いるポリオールは公知の技術で製造することができるが、以下、代表的なアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの製造方法について述べる。

アクリルポリオールの製造方法としては、例えば、一分子中に１個以上の活性水素を有する重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって得ることができる。例えば、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸－２－ヒドロキシブチル等の活性水素を有するアクリル酸エステル類、またはメタクリル酸－２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシブチル、メタクリル酸－３－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－４－ヒドロキシブチル等の活性水素を有するメタクリル酸エステル類、またはグリセリンやトリメチロールプロパンなどのトリオールのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオール類と上記の活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類とのモノエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸などの一塩基酸との付加物、あるいは上記の活性水素を有する（メタ）アクリル酸エステル類の活性水素にε－カプロラクタム、γ－バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合させることにより得られる付加物の群から選ばれた単独または混合物を必須成分として；必要に応じてアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプ

ロピル、アクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、またはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸－ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸－ｎ－ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和アミド類、またはビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するビニルモノマー類、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリルニトリル、フマル酸ジブチル等のその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独、又は混合物を、常法により共重合させて得ることができる。例えば、上記の単量体成分を、公知の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合することによって得ることができる。

【００４５】

ポリエステルポリオールの製造方法としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、トリメチルペンタンジオール、１，２－、１，３－及び１，４－シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、２－メチロールプロパンジオール、エトキシ化トリメチロールプロパン等の多価アルコールの単独または混合物とを公知の縮合反応を行うことによって得ることができる。例えば、上記の成分を一緒にし、そして約１６０～２２０℃で加熱することによって行うことができる。更に、例えばε－カプロラクトンなどのラクトン類を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等もポリエステルポリオールとして用いることができる。

【００４６】

ポリエーテルポリオールの製造方法としては、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミンの単独または混合物、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ等の２価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の３価アルコール、エチレンジアミンなどのジアミンの単独または混合物に；例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどの水酸化物、アルコラート、アルキルアミンなどの強塩基性触媒、または金属ポルフィリン、複合金属シアン化合物錯体、金属と３座配位以上のキレート化剤との錯体、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛錯体などの複合金属錯体を使用して；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの単独または混合物を付加して得られる。

【００４７】

本発明の二液型ポリウレタン組成物における（ｉ）水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオール成分を含有する主剤と、（ｉｉ）本発明のポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤の混合比は、イソシアネート基／水酸基のモル比で、０．１～５．０の範囲が好ましい。モル比の下限は、より好ましくは、０．３、より一層好ましくは０．４、最も好ましくは０．５である。モル比の上限は、より好ましくは、４．０、より一層好ましくは３．０、最も好ましくは２．０である。０．１～５．０の範囲の場合、強靭な塗膜を形成することができる。

【００４８】

（ｉｉｉ）低極性有機溶剤を含有している本発明の二液型ポリウレタン組成物において、低極性有機溶剤の含有量は５～９５質量％が好ましい。低極性有機溶剤の含有量の下限は、より好ましくは１０質量％、より一層好ましくは１５質量％である。含有量の上限は、より好ましくは９０質量％、より一層好ましくは８５質量％である。なお、本発明にお

いて、二液型ポリウレタン組成物に含有される低極性有機溶剤は、主剤、硬化剤のいずれに含有されていてもよい。

【００４９】

本発明の二液型ポリウレタン組成物には、目的及び用途に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、着色顔料、染料、塗膜の付着性向上のためのシランカップリング剤、紫外線吸収剤、硬化促進剤、光安定剤、つや消し剤、塗膜表面親水化剤、触媒、乾燥性改良剤、レベリング剤、酸化防止剤、可塑剤、界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。

【００５０】

着色顔料、染料としては、耐候性の良いカーボンブラック、酸化チタン等の無機顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドンレッド、インダンスレンオレンジ、イソインドリノン系イエロー等の有機顔料、染料等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、２－（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、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【００５１】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアノアクリレート系の紫外線吸収剤が挙げられる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。具体的には、アデカスタブＬＡ６２、アデカスタブＬＡ６７（商品名、アデカアーガス化学社製、商品名）、チヌビン２９２、チヌビン１４４、チヌビン１２３、チヌビン４４０（商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、サノールＬＳ７６５（商品名、三共ライフテック株式会社製）等が挙げられる。

つや消し剤としては、超微粉合成シリカ等が挙げられる。つや消し剤を使用した場合、優雅な半光沢、つや消し仕上げの塗膜を形成できる。

【００５２】

塗膜表面親水剤としては、シリケート化合物が好ましい。シリケート化合物を含有する事によって、二液型ポリウレタン組成物を用いて塗膜を作製した場合に、塗膜表面を親水性にし、耐雨筋汚染性が発現する。シリケート化合物は、水酸基と反応するため、予め混合する場合には（ｉｉ）硬化剤に添加するのが好ましい。あるいは、（ｉ）主剤と（ｉｉ）硬化剤を混合する際に、同時に混合してもよい。

【００５３】

シリケート化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、およびこれらの縮合物等が挙げられる。このなかで、テトラメトキシシランの縮合物、テトラエトキシシランの縮合物は、塗膜を作製した場合、塗膜表面が親水性になり易く好ましい。

【００５４】

更に、シリケート化合物として、炭素数が異なる２種類以上のアルコキシル基が混在するテトラアルコキシシランの縮合物を使用することもできる。例えば、テトラメトキシシラン縮合物、あるいはテトラエトキシシラン縮合物のメトキシル基あるいはエトキシル基、より好ましくはテトラメトキシシラン縮合物のメトキシル基の５～５０ｍｏｌ％を炭素数３～１０のアルコキシル基で置換した化合物を用いる方法が挙げられる。メトキシル基、エトキシル基を炭素数３～１０のアルコキシル基に置換する割合は、より好ましくは８

～４０ｍｏｌ％、より一層好ましくは１２～３５ｍｏｌ％である。置換するアルコキシル基としては、好ましくはブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基であり、より好ましくは、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、２－エチル－１－ヘキシル基である。このようなシリケート化合物は、塗膜を作成した場合の塗膜の親水性が高く、低極性有機溶剤への溶解性が高い特徴があり、非常に好ましい。

テトラアルコキシシラン、あるいはその縮合物の誘導体とは、アルコキシル基の一部を例えば、ポリアルキレングリコールモノアルキルエステル、ポリアルキレングリコールモノアリールエステルなどに置換したシリケート化合物をいう。

【００５５】

硬化促進用の触媒の例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のジアルキルスズジカルボキシレートや、ジブチルスズオキサイド等のスズオキサイド化合物、２－エチルヘキサン酸スズ、２－エチルヘキサン酸亜鉛、コバルト塩等の金属カルボン酸塩、トリエチルアミン、ピリジン、メチルピリジン、ベンジルジメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルピペリジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ’－エンドエチレンピペラジン、及びＮ，Ｎ’－ジメチルピペラジンのような３級アミン類等が挙げられる。

乾燥性改良剤としては、ＣＡＢ（セルロースアセテートブトレート）、ＮＣ（ニトロセルロース）等が挙げられる。

【００５６】

本発明の二液型ポリウレタン組成物は、（ｉ）水酸基価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるポリオール成分を含有する主剤と、（ｉｉ）本発明のポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を塗装現場で混合して使用する二液型の塗料である。必要に応じて、（ｉｉｉ）低極性有機溶剤、更に必要に応じて添加剤を混合することができる。

【００５７】

その混合順序は特に限定されず、使用例を以下に挙げる。

・低極性有機溶剤と添加剤を予め混合した主剤に、塗装現場にて硬化剤を混合する使用方法、

・塗装現場にて主剤および硬化剤を混合し、次いで更に低極性有機溶剤及び添加剤を混合する使用方法、

・低極性有機溶剤と添加剤を予め混合した主剤に、塗装現場にて予め添加剤と低極性有機溶剤を混合した硬化剤を混合する使用方法。

本発明の二液型ポリウレタン組成物を用いて塗装する方法としては、スプレー塗装、エアスプレー塗装、はけ塗り、浸漬法、ロールコーター、フローコーター等の任意の方法を適用できる。

【００５８】

本発明のポリイソシアネート組成物は、低極性有機溶媒を含有した場合、低温時でも分離、白濁し難いという特徴を有している。低極性有機溶剤は溶解力が小さいため、本発明のポリイソシアネート組成物を用い、特定のポリオールを含有している二液型ポリウレタン組成物を低極性有機溶剤に溶解させて塗布した場合は、下地を侵し難くなる。つまり、塗り替え作業の際、旧塗膜の除去やシーリング剤の塗布なしに、直接本発明の二液型ポリウレタン組成物を用いた塗料を塗布した場合、リフティングが起こりにくくなる。また、補修作業、重ね塗り作業を行う場合も、下地塗膜を侵すことなく、上塗りが可能となる。更に、低極性有機溶剤は低臭気という性質を併せ持つ場合が多く、塗装作業者や、近くの人に臭気を及ぼし難いという特徴も有する。

【００５９】

また、本発明のポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を用いた二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に低温時でも優れた伸展性を付与することができる。

更に、本発明のポリイソシアネート組成物は、低粘度という特徴も有しているため、本

発明の二液型ポリウレタン組成物と共に用いられる有機溶剤量を減らすことが可能となる。

【００６０】

従って、本発明のポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を用いた二液型ポリウレタン組成物は、塗料、インキ、接着剤、インキ、注型材、エラストマー、フォーム、プラスチック材料の原料として使用することができる。中でも、建築用塗料、重防食用塗料、自動車用塗料、家電用塗料、パソコンや携帯電話等の情報機器用塗料に用いることができる。特に、塗り替え用途の建築外装塗料、重防食用塗料に適している。

【実施例】

【００６１】

本発明を実施例に基づいて説明する。

アロファネート基とイソシアヌレート基の比は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（Ｂｒｕｋｅｒ社製ＦＴ－ＮＭＲ　ＤＰＸ－４００）を用いて、８．５ｐｐｍ付近のアロファネート基の窒素原子上の水素のシグナルと、３．８ｐｐｍ付近のイソシアヌレート基のイソシアヌレート環の窒素原子の隣のメチレン基の水素のシグナルの面積比から求めた。

ＮＣＯ含有率は、イソシアネート基を過剰の２Ｎアミンと反応させた後、１Ｎ塩酸による逆滴定によって求めた。

粘度は、Ｅ型粘度計（株式会社トキメック社）を用いて２５℃で測定した。
標準ローター（１°３４’×Ｒ２４）を用いた。回転数は、以下の通り。

１００ｒ．ｐ．ｍ．（１２８ｍＰａ．ｓ未満の場合）
５０ｒ．ｐ．ｍ．（１２８ｍＰａ．ｓ～２５６ｍＰａ．ｓの場合）
２０ｒ．ｐ．ｍ．（２５６ｍＰａ．ｓ～６４０ｍＰａ．ｓの場合）
１０ｒ．ｐ．ｍ．（６４０ｍＰａ．ｓ～１２８０ｍＰａ．ｓの場合）
５ｒ．ｐ．ｍ．（１２８０ｍＰａ．ｓ～２５６０ｍＰａ．ｓの場合）

【００６２】

低極性有機溶剤への溶解性は、０℃の条件で、ポリイソシアネート化合物１００質量部に対して、低極性有機溶剤１００質量部、２００質量部、３００質量部を加え、２４時間放置後の状態を観察し、均一透明であれば溶解していると判断した。なお、低極性有機溶剤への溶解性は以下の式で表される。

低極性有機溶剤への溶解性（％）＝（添加した低極性有機溶剤の質量（ｇ）×１００）／ポリイソシアネート化合物の質量（ｇ）

塗膜の伸度は、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの条件と、温度－１０℃の条件で、引張り試験機（島津製作所製、ＡＧＳ　５００Ｇ）を用いて、引張り速度２０ｍｍ／分、掴み間隔２０ｍｍで測定した。

【００６３】

［合成例１］

撹拌器、温度計、冷却管を取り付けた四ッ口フラスコの内部を窒素置換し、ＨＤＩを１２００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを９３ｇとを仕込み、撹拌下９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。１３０℃に昇温後、アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの２０％ミネラルスピリット溶液を０．４２ｇ加えた。６０分後、反応液の屈折率の上昇が０．００５５となった時点で、ピロリン酸の固形分１０％２－エチル－１－ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（１０５％）」を２－エチル－１－ヘキサノールで希釈したもの）を３．９ｇ加え、反応を停止した。反応液を濾過後、流下式薄膜蒸留装置を用いて、１回目１６０℃（２７Ｐａ）、２回目１５０℃（１３Ｐａ）で未反応のＨＤＩを除去した。

得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量３３０ｇ、粘度１００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１７．４％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。得られたポリイソシアネート化合物をＳ－１とする。

【００６４】

［合成例２］
合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを１０００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを１００ｇとを仕込み、撹拌下９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。アロファネート化及びイソシアヌレート化触媒としてカプリン酸テトラメチルアンモニウムの固形分１０％ｎ－ブタノール溶液を０．３６ｇ加えた。反応液の屈折率のＮＣＯ含有率が３５．８％となった時点で、リン酸の固形分８５％水溶液の０．５８ｇ（触媒に対して４．０倍モル）を加え、反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。
得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量４８０ｇ、粘度４５０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１７．７％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は６３／３７であった。得られたポリイソシアネート化合物をＳ－２とする。
【００６５】
［合成例３］
合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを６００ｇとイソホロンジイソシアネートを６００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを８２ｇとを仕込み、撹拌下９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。１３０℃に昇温後、アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの２０％ミネラルスピリット溶液を０．４２ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．００５３となった時点で、ピロリン酸の固形分１０％２－エチル－１－ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（１０５％）」を２－エチル－１－ヘキサノールで希釈したもの）を３．９ｇ加え、反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩとイソホロンジイソシアネートを除去した。
得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量３２０ｇ、粘度２３０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１６．３％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。得られたポリイソシアネート化合物をＳ－３とする。
【００６６】
［実施例１］
合成例１と同様の装置に、合成例１で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－１を１００ｇとエクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝４０００）を３９ｇとを加え、撹拌下１２０℃で６時間ウレタン化反応を行った。得られたポリイソシアネート化合物は、粘度７００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１０．８％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比はで９７／３であった。このポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｒ－１とする。
Ｒ－１のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。表１に各実施例及び比較例の溶解性試験の結果を示す。
なお、表１では、０℃での溶解性１００％で不合格を×、２００％、又は３００％で不合格を△、３００％で合格を○で表す。
【００６７】
［実施例２］
合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを１０００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを１００ｇとエクセノール８４０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝６５００）を８０ｇとを仕込み、撹拌化１３０℃で１時間ウレタン化反応を行った。アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの固形分２０％ミネラルスピリット溶液（日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックスジルコニウム１２％」をミネラルスピリットで希釈したもの）を０．５０ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．００７となった時点でピロリン酸の固形分１０％２－エチル－１－ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（１０５％）」を

２－エチル－１－ヘキサノールで希釈したもの）を４．６ｇ（触媒に対して１４．０倍モル）を加え反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。

得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量４００ｇ、粘度４２０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１３．５％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。得られたポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｒ－２とする。

Ｒ－２のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。

【００６８】

［実施例３］

合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを７００ｇと３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノールを６０ｇとエクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝４０００）を５０ｇとを仕込み、撹拌化９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。１３０℃に昇温後、アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの固形分２０％ミネラルスピリット溶液（日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックスジルコニウム１２％」をミネラルスピリットで希釈したもの）を０．２０ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．００７となった時点でピロリン酸の固形分１０％２－エチル－１－ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（１０５％）」を２－エチル－１－ヘキサノールで希釈したもの）を１．８ｇ（触媒に対して１４．０倍モル）を加え反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。

得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量２４０ｇ、粘度７２０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１０．５％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。得られたポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｒ－３とする。

Ｒ－３のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。

【００６９】

［実施例４］

実施例２で得られたポリイソシアネート化合物Ｒ－２を３００ｇと合成例２で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－２を１９ｇとを混合した。得られたポリイソシアネート化合物は、粘度４３０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１３．７％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９５／５であった。このポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｒ－４とする。

Ｒ－４のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。

【００７０】

［実施例５］

合成例１と同様の装置に、合成例３で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－３を１００ｇとエクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝４０００）を２５ｇとを加え、撹拌下１２０℃で６時間ウレタン化反応を行った。得られたポリイソシアネート化合物は、粘度９００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１１．０％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。このポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｒ－５とする。

Ｒ－５のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。

【００７１】

［比較例１］

合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを１０００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを１００ｇとエクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝４０００）を８０ｇとを仕込み、撹拌化９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。アロファネート化／イソシアヌレート化触媒としての２－エチルヘキサン酸ビスマスの固形分２０％ミネラルスピリット溶液（日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックスビスマス２５％」をミネラルスピリットで希釈したもの）を０．５５ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．０１となった時点でリン酸２－エチルヘキシルエステル（城北化学工業株式会社製、商品名「ＪＰ－５０８」）を２．３ｇ（触媒に対して４．０倍モル）を加え反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。

得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量５００ｇ、粘度４５０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１４．７％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は８５／１５であった。得られたポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｔ－１とする。

Ｔ－１のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。

【００７２】

［比較例２］

合成例１と同様の装置に、合成例１で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－１を５３ｇと合成例２で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－２を８７ｇとエクセノール８４０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝６５００）を６０ｇとを仕込み、撹拌下１２０℃で５時間ウレタン化反応を行った。得られたポリイソシアネート化合物は、粘度１２００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１３．２％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は７６／２４であった。このポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｔ－２とする。

Ｔ－２のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で２００％の試験に合格であり、３００％の試験に不合格であった。

【００７３】

［比較例３］

合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを２５００ｇとイソブタノールを１１０ｇとを仕込み、撹拌化９０℃で１時間ウレタン化反応を行った。アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの固形分２０％ミネラルスピリット溶液（日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックスジルコニウム１２％」をミネラルスピリットで希釈したもの）を１．３ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．００５５となった時点で、ピロリン酸の２０％イソブタノール溶液（太平化学産業株式会社製、商品名「リン酸（１０５％）」をイソブタノールで希釈したもの）５．７ｇ（触媒に対して、１４倍モル）を加え、反応を停止した。次いで、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。得られたポリイソシアネート化合物を８００ｇとエクセノール５１０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝６５００）を２００ｇとを合成例１と同様の装置に仕込み、撹拌化１２０℃で６時間ウレタン化反応を行った。

得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、粘度５００ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１４．７％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比はで９７／３であった。このポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｔ－３とする。

Ｔ－３のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で２００％の試験に合格であり、３００％の試験に不合格であった。

【００７４】
［比較例４］
合成例１と同様の装置に、ＨＤＩを４００ｇと２－エチル－１－ヘキサノールを３０ｇとエクセノール２０２０（商品名、旭硝子株式会社製のポリプロピレングリコール（末端ＥＯ付加タイプ）、数平均分子量＝２０００）を２０ｇとを仕込み、撹拌化１３０℃で１時間ウレタン化反応を行った。アロファネート化触媒として２－エチルヘキサン酸ジルコニルの固形分２０％ミネラルスピリット溶液（日本化学産業株式会社製、商品名「ニッカオクチックスジルコニウム１２％」をミネラルスピリットで希釈したもの）を０．２０ｇ加えた。反応液の屈折率の上昇が０．００７となった時点でピロリン酸の固形分１０％２－エチル－１－ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（１０５％）」を２－エチル－１－ヘキサノールで希釈したもの）を１．８ｇ（触媒に対して１４．０倍モル）を加え反応を停止した。反応液の濾過後、合成例１と同様の方法で未反応のＨＤＩを除去した。
得られたポリイソシアネート化合物は透明の液体であり、収量１４０ｇ、粘度４５０ｍＰａ．ｓ、ＮＣＯ含有率１１．８％であった。ＮＭＲを測定したところ、アロファネート基／イソシアヌレート基のモル比は９７／３であった。得られたポリイソシアネート化合物をポリイソシアネート化合物Ｔ－４とする。
Ｔ－４のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。
【００７５】
［比較例５］
合成例１で得られたポリイソシアネート化合物Ｓ－１をポリイソシアネート化合物Ｔ－５とする。Ｔ－５のＡソルベント（商品名、新日本石油化学株式会社製のミネラルスピリット、アニリン点４５℃）への溶解性を調べたところ、０℃で３００％の試験に合格であった。
【００７６】
［引っ張り試験］
非水分散型（低極性有機溶剤分散型）アクリルポリオール（商品名：ヒタロイド６５００、日立化成工業株式会社製、水酸基価＝３０ｍｇＫＯＨ／ｇ（固形分）、Ｔｇ＝３３℃、加熱残分＝５３％、溶剤組成＝ミネラルターペン／ソルベッソ１００＝４４／７）と低極性有機溶剤可溶型アクリルポリオール（商品名：ヒタロイド６５００Ｂ、日立化成工業株式会社製、水酸基価＝３０ｍｇＫＯＨ／ｇ（固形分）、Ｔｇ＝３５℃、加熱残分＝５３質量％、溶剤組成＝ミネラルターペン）を９／１で混合した主剤に対して、Ｒ－１～Ｒ－５、Ｔ－１～Ｔ－５の各ポリイソシアネート化合物を硬化剤として、ＮＣＯ／ＯＨ比＝１．０で混合し、二液型ポリウレタン組成物を作成した。得られた二液型ポリウレタン組成物をアプリケーターにて乾燥膜厚５０ミクロンとなるように塗布した。塗布後、２３℃５０％ＲＨ条件下で７日間硬化させ塗膜を用いて引張り試験を行った。結果を表１に併せて示す。なお、表１では、２３℃での塗膜伸度０～１００％を×、１００～１５０％を△、１５０％以上を○で表し、－１０℃での塗膜伸度０～５％を×、５～１０％を△、１０％以上を○で表す。
【００７７】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
硬化剤		R−1	R−2	R−3	R−4	R−5
硬化剤のAソルベントへの溶解性		○	○	○	○	○
塗膜伸度	23℃	○	○	○	○	○
	−10℃	○	○	○	○	○
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
硬化剤		T−1	T−2	T−3	T−4	T−5
硬化剤のAソルベントへの溶解性		○	△	△	○	○
塗膜伸度	23℃	○	○	○	○	×
	−10℃	×	×	△	×	×

【産業上の利用可能性】

【００７８】

本発明のポリイソシアネート組成物は、低極性有機溶剤への溶解性が高く、低極性有機溶剤を含有した場合、低温時でも分離、白濁し難いという特徴を有している。低極性有機溶剤は溶解力が小さいため、本発明のポリイソシアネート組成物を用い、特定のポリオールを含有する主剤と組み合わせた二液型ポリウレタン組成物を低極性有機溶剤に溶解させて塗布した場合は、下地を侵し難くなる。つまり、塗り替え作業の際、旧塗膜の除去やシーリング剤の塗布なしに、直接本発明の二液型ポリウレタン組成物を用いた塗料を塗布した場合、リフティングが起こりにくくなる。また、補修作業、重ね塗り作業を行う場合も、下地塗膜を侵すことなく、上塗りが可能となる。更に、低極性有機溶剤は低臭気という性質を併せ持つ場合が多く、塗装作業者や、近くの人に臭気を及ぼし難いという特徴も有する。

【００７９】

また、本発明のポリイソシアネート組成物は、該ポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を用いた本発明の二液型ポリウレタン組成物から得られる塗膜に優れた伸展性を付与することができる。特に、低温時においても良好な伸展性を示す。

更に、本発明のポリイソシアネート組成物は、低粘度という特徴も有しているため、該ポリイソシアネート組成物を含む本発明の二液型ポリウレタン組成物と共に用いられる有機溶剤量を減らすことが可能となる。

従って、本発明のポリイソシアネート組成物を含有する硬化剤を用いた本発明の二液型ポリウレタン組成物は、塗料、インキ、接着剤、インキ、注型材、エラストマー、フォーム、プラスチック材料の原料として使用することができる。中でも、建築用塗料、重防食用塗料、自動車用塗料、家電用塗料、パソコンや携帯電話等の情報機器用塗料に用いることができる。特に、塗り替え用途の建築外装塗料、重防食用塗料に適している。

フロントページの続き

(72)発明者　渡邊　慎一郎
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　伊藤　朗
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

Ｆターム(参考) 4J034 BA03 CA02 CB01 CC02 DA01 DB04 DB07 DC03 DC06 DC07
DC50 HA01 HA06 HA07 HB07 HC03 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC71 HC73 JA01 JA43 JA45 KA01 KC16 KD02 QB13
RA07 RA08 RA10 RA12