(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3743035号

(P3743035)

(45)発行日　平成18年2月8日(2006.2.8)　(24)登録日　平成17年11月25日(2005.11.25)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 75/04	(2006.01)	C08L	75/04
C08G 18/10	(2006.01)	C08G	18/10
C08G 18/79	(2006.01)	C08G	18/79
C09D 175/04	(2006.01)	C09D	175/04
C09J 175/04	(2006.01)	C09J	175/04

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-262834
(22)出願日　平成7年10月11日(1995.10.11)
(65)公開番号　特開平9-104814
(43)公開日　平成9年4月22日(1997.4.22)
審査請求日　平成14年7月18日(2002.7.18)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　谷本　洋一
千葉県市原市辰巳台東４－４
(72)発明者　増田　毅
千葉県市原市辰巳台東４－４
(72)発明者　小越　昇
千葉県袖ヶ浦市長浦駅前４－１６－１５

審査官　吉宗　亜弓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水分散性ポリイソシアネート組成物

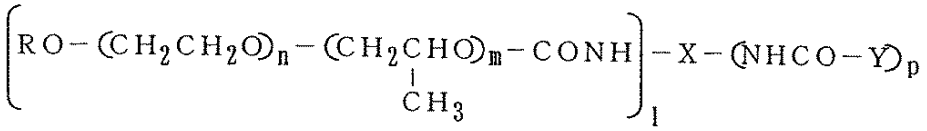
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリイソシアネート（ａ）１００重量部に対して下記一般式１で表される乳化剤（ｂ）を１～４０重量部含有してなり、かつ、該ポリイソシアネート（ａ）が炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と炭素数１０～４０のジオール（ｃ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応せしめて得られる、イソシアヌレート環を有する、平均ＮＣＯ数が２．０～４．０のポリイソシアネート、及び／または、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と炭素数６～２０の脂肪族モノアルコール（ｄ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られるアロハネート基とイソシアヌレート環を有する平均ＮＣＯ官能基数が２．０～３．０のポリイソシアネートであることを特徴とする、水分散性ポリイソシアネート組成物。

（一般式１）

【化１】



（但し、Ｒは炭素数１～４のアルキル基、Ｘはアルキレンジイソシアネートの残基、シクロアルキレンジイソシアネートの残基、アラルキレンジイソシアネートの残基、これらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの残基、ビュレット型ポリイソシアネートの残基、ウレットジオン型ポリイソシアネートの残基、アロハネート型ポリイソシアネートの残基、または、上記ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネートの残基、Ｙは炭素数８以上のアルコキシ基、ｎは３～５０の整数、ｍは０～２０の整数、ｌ、ｐは正の整数を表す。）

【請求項２】

ポリイソシアネート（ａ）が、該ポリイソシアネート（ａ）を構成するジイソシアネート化合物として、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネートおよび／または３，５，５－トリメチル（３－イソシアネートメチル）シクロヘキシルイソシアネートを用いて成るポリイソシアネートである、請求項１に記載の水分散性ポリイソシアネート組成物。

【請求項３】

一般式１中のＸがアルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート及びアラルキレンジイソシアネートからなる群から選ばれる１種以上のジイソシアネート化合物から構成されるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの残基であり、かつ、Ｙが炭素数８～２４のアルコキシ基である、請求項１または２に記載の水分散性ポリイソシアネート組成物。

【請求項４】

ポリイソシアネート（ａ）１００重量部に対して一般式１で表される乳化剤（ｂ）を３～３０重量部含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の水分散性ポリイソシアネート組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は塗料（自動車用、木工用及び建築用等）、繊維加工剤、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材やパーチクルボード等の木材や構造材用接着剤等）などの工業分野に於いて有用なる水分散性ポリイソシアネートに関し、更に詳細には、特定の有機ポリイソシアネートと特定の乳化剤からなる組成物であり、各種水系ポリマー類の架橋剤ないしは耐水化剤として、あるいはそれ自体で水系の各種接着剤、結合剤、含浸剤または被覆剤として用いられる、水分散性ポリイソシアネート組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、環境問題により、揮発性有機溶剤の使用量を極力少なくすることが求められており、特に塗料分野で、塗装作業時の作業環境に支障がなく、安全性の高い水系でポリイソシアネートを使用するという要求が高まっている。

【０００３】

これらの要求に答える為に、ポリイソシアネート中のイソシアネート基は、水酸基やアミノ基等の活性水素化合物と容易に反応することから、例えば、特開平６－５６９５３号公報に開示されているような、イソシアネート基をブロック剤でブロックすると共に、水溶化または水分散化して用いる方法が知られている。

しかしながら、この解決法は、ブロック剤の解離には高温加熱が必要であるばかりか、解

離したブロック剤が大気中に飛散するため、環境問題の点からは、あまり好ましくないものである。

【０００４】

これらに対し、直接、イソシアネート組成物を水に分散せしめる方法が、特開平４－２３３９８３号公報、特開平５－２２２１５０号公報等に開示されており、該公報によればポリイソシアネートの一部をポリオキシエチレンポリエーテルアルコールで変性することにより、水に乳化性のポリイソシアネートを得るというものである。

【０００５】

更に、特開昭６１－２９１６１３号公報では、脂肪族ポリイソシアネートとポリオキシエチレンポリエーテルアルコールとの反応生成物からなるポリウレタン樹脂を、ポリイソシアネートの乳化剤として使用する例が開示されている。

しかしながら、これらの方法においても、ポリイソシアネートの水中分散安定性は十分でなく、従って、イソシアネート基が水と反応して、消費される速度が速く、可使時間が短い等の問題がある。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、水分散安定性に優れ、イソシアネート基が水によって消費される速度が遅く、そのため可使時間が長い、塗料、接着剤、繊維加工剤等に有用な水分散性ポリイソシアネート組成物を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは上述した課題に照準を合わせて鋭意検討した結果、下記ポリイソシアネート（ａ）１００重量部に対して下記一般式１で表される乳化剤（ｂ）を１～４０重量部含有してなる水分散性ポリイソシアネート組成物により、これら課題を解決することができることを見いだし、本発明を完成するに到った。

【０００８】

即ち、本発明は、ポリイソシアネート（ａ）１００重量部に対して下記一般式１で表される乳化剤（ｂ）を１～４０重量部含有してなり、かつ、該ポリイソシアネート（ａ）が炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と、炭素数１０～４０のジオール（ｃ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応せしめて得られる、イソシアヌレート環を有する、平均ＮＣＯ数が２．０～４．０のポリイソシアネート、及び／または、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と、炭素数６～２０の脂肪族モノアルコール（ｄ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られるアロハネート基とイソシアヌレート環を有する平均ＮＣＯ官能基数が２．０～３．０のポリイソシアネートであることを特徴とする、水分散性ポリイソシアネート組成物〔以下、低極性ポリイソシアネート（ａ）と称する。〕であることを特徴とする、水分散性ポリイソシアネート組成物である。

【０００９】

（一般式１）

【化２】

$$\left[RO-(CH_2CH_2O)_n-(CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_m-CONH\right]_l-X-(NHCO-Y)_p$$

【００１０】

（但し、Ｒは炭素数１～４のアルキル基、Ｘはアルキレンジイソシアネートの残基、シクロアルキレンジイソシアネートの残基、アラルキレンジイソシアネートの残基、これらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの残基、ビュレット型ポリイソシアネートの残基、ウレットジオン型ポリイソシアネートの残基、アロハネート型ポリイソシアネートの残基、または、上記ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネートの残基、Ｙは炭素数８以上のアルコキシ基、ｎは３～５０の整数、ｍは０～２０の整数、ｌ、ｐは正の整数を表す。）

【００１３】

また前記低極性ポリイソシアネート（ａ）としては、この低極性ポリイソシアネート（ａ）を構成するジイソシアネート化合物として、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート及び／または３，５，５－トリメチル（３－イソシアネートメチル）シクロヘキシルイソシアネートを用いて成るポリイソシアネートが、特に好ましい。

【００１４】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

まず本発明における、前記低極性ポリイソシアネート（ａ）とは、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と炭素数１０～４０のジオール（ｃ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下で反応せしめて得られる、イソシアヌレート環を有する、平均ＮＣＯ数が２．０～４．０のポリイソシアネート、及び／または、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネート、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネート及び炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートから成る群から選ばれる一種以上のジイソシアネート化合物９６～６０重量％と炭素数６～２０の脂肪族モノアルコール（ｄ）４～４０重量％とをイソシアヌレート化触媒の存在下に反応せしめて得られるアロハネート基とイソシアヌレート環を有する平均ＮＣＯ官能基数が２．０～３．０のポリイソシアネートである。一般にポリイソシアネートは分子中に含まれるウレタン結合のため、極性が高く、石油炭化水素系の非極性有機溶剤には溶解しない。これに対し、本発明で用いる低極性ポリイソシアネート（ａ）は、分子の極性が低く、石油炭化水素系の非極性有機溶剤への溶解が可能である。

【００１５】

低極性ポリイソシアネート（ａ）の構成要素の一つである、炭素数２～１５のアルキレンジイソシアネートの例として、１，４－テトラメチレンジイソシネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１２－ドデカメチレンジイソシアネート、２，２，４－または２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びそれらの混合物が挙げられる。

【００１６】

また、炭素数６～１５のシクロアルキレンジイソシアネートの例としては、１，３－または１，４－ビス（イソシアネートメチルシクロヘキサン）、１，３－または１，４－ジイソシアネートシクロヘキサン、３，５，５－トリメチル（３－イソシアネートメチル）シクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、２，５－または２，６－ビスイソシアネートメチルノルボルナン等及びそれらの混合物が挙げられる。

【００１７】

また、炭素数６～１５のアラルキレンジイソシアネートの例としては、１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネート、ｍ－もしくはｐ－テトラメチルキシレンジイソシアネート等及びそれらの混合物が挙げられる。

【００１８】

また、本発明における、低極性ポリイソシアネート（ａ）の構成要素の一つである、ジオ

ール（ｃ）は、炭素数１０～４０のジオールである。ジオールの炭素数が１０以下であると、ポリイソシアネートの極性が低くならず、水分散安定性が良くない。また、炭素数が４０を越えると、該ポリイソシアネートのイソシアネート含有率を相対的に低下させるため、好ましくない。

【００１９】

更に、本発明の炭素数１０～４０のジオールは、通常、アルキレン鎖またはシクロアルキレン鎖を有するジオールであり、炭化水素等の置換基を有していても良いジオールである。かかる本発明のジオールの例としては、例えば、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、２－ヒドロキシパルミチルアルコール、２－ヒドロキシステアリルアルコール、１２－ヒドロキシステアリルアルコール、オレイルアルコールの２量体の水素添加物、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン（通常水添ビスフェノールＡ）等、又はこれらの混合物が挙げられる。

【００２０】

更に、本発明に用いられるモノアルコール（ｄ）は、炭素数が６～２０であることが望ましい。炭素数が５以下の場合は、得られるポリイソシアネートの極性が低くならないため好ましくない。また、炭素数が２１以上の場合は、得られる低極性ポリイソシアネート（ａ）中のイソシアネート基の含有量が少なくなるため好ましくない。

【００２１】

炭素数が６～２０のモノアルコール（ｄ）の代表例としては、例えば、以下のものが挙げられる。ヘキサノール、２－エチルヘキシルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、ｎ－ノニルアルコール、イソノニルアルコール、ｎ－デシルアルコール、イソデシルアルコール、ｎ－ウンデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、ｎ－トリデシルアルコール、ｎ－ペンタデシルアルコール、

【００２２】

ｎ－ヘキサデシルアルコール、ｎ－オクタデシルアルコール、イソオクタデシルアルコール、２－ヘキシルデシルアルコール、２－オクチルデシルアルコール、２－オクチルドデシルアルコール等である。これらのモノアルコールは、各々、単独で用いても良いし、２種以上を併用して用いても良い。

【００２３】

また、低極性ポリイソシアネート（ａ）を製造する際、炭素数１０～４０のジオール（ｃ）と炭素数が６～２０のモノアルコール（ｄ）を、任意の割合で併用して用いても良い。

【００２４】

この際、ジオール（ｃ）とモノアルコール（ｄ）を同時にイソシアヌレート化触媒の存在下でジイソシアネートと反応させても良いし、まずジオール（ｃ）とモノアルコール（ｄ）とをジイソシアネート化合物とウレタン反応させて得られるポリイソシアネートを、更にイソシアヌレート化触媒の存在下でイソシアヌレート化反応させても良い。

【００２５】

本発明に用いられる低極性ポリイソシアネート（ａ）の数平均分子量は、通常は５００～３０００であり、好ましくは５００～２０００、更に好ましくは、５００～１５００である。低極性ポリイソシアネート（ａ）固形分中のジオール（ｃ）成分及び／またはモノアルコール（ｄ）成分の含有率を特定の範囲に限定することで、低極性で、かつ分散安定性に優れる本発明の樹脂組成物を得ることが出来る。

【００２６】

即ち、低極性ポリイソシアネート（ａ）固形分中に含まれるジオール（ｃ）成分及び／またはモノアルコール（ｄ）成分は、４～４０重量％、好ましくは、６～３５重量％、更に好ましくは、８～３０重量％である。

【００２７】

４重量％以下の場合、得られるポリイソシアネートが低極性にならないため好ましくなく、また、４０重量％以上の場合は、得られるポリイソシアネート中のイソシアネート基の

含有量が少なくなり過ぎて好ましくない。また本発明で言う低極性ポリイソシアネート（ａ）固形分とは、樹脂組成物中に含まれるポリイソシアネート成分を指す。

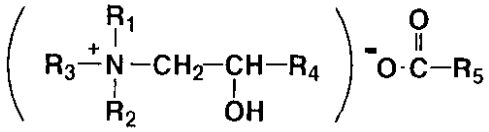
【００２８】

本発明に用いるイソシアヌレート化触媒としては、公知のイソシアヌレート化触媒はいずれも使用でき、特に制限はないが、一般式２で表されるような四級アンモニウム化合物が特に好ましい。

【００２９】

（一般式２）

【化３】



【００３０】

（式中、Ｒ1、Ｒ2、Ｒ3及びＲ5は同一、または異なって、炭素数１～２０なる炭化水素基、あるいは窒素、酸素あるいは硫黄等の複素原子を含む炭化水素基を表し、またＲ1、Ｒ2及びＲ3のうち少なくとも２つが互いに連結されたものであってもよい。Ｒ4は水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基あるいは水酸基を含む炭素数１～２０の炭化水素基を表す。）

【００３１】

更に具体的な例としては、例えば、２－ヒドロキシエチル・トリメチルアンモニウム・２，２－ジメチルプロピオネート、２－ヒドロキシエチル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルブタノエート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルプロピオネート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルブタノエート、

【００３２】

２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルペンタノエート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２－エチル－２－メチルプロピオネート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２－エチル－２－メチルブタノエート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２－エチル－２－メチルペンタノエート、２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－オクチルアンモニウム・２，２－ジメチルプロピオネート等が挙げられる。

【００３３】

該触媒の使用量としては、特別の制限はないが、前記ジイソシアネートとモノアルコール及び／又はジオールの合計量に対して、通常、１０～５００ｐｐｍ、好ましくは２０～１００ｐｐｍの範囲が適切である。なお、該触媒のうち、一般式２で表される四級アンモニウム化合物は、それ自体、十分な触媒活性を有する物であるから、特に助触媒の併用を要するまでもないが、アルコール類やフェノール類などの公知慣用の各種の活性水素化合物を、少量、助触媒として併用してもよい。

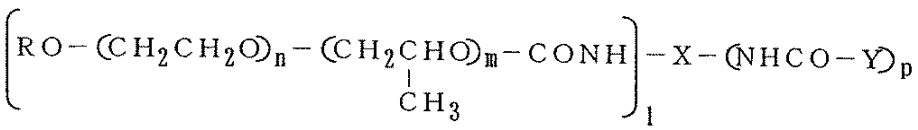
【００３４】

イソシアヌレート化反応は、通常、無溶剤下において実施されるが、トルエンやキシレンなどの汎用の有機溶剤、また反応を阻害することのない、いわゆる非反応性の各種の有機溶剤の使用を妨げるものではない。イソシアヌレート化反応の反応温度としては、通常、２０～１２０℃なる範囲内、好ましくは、４０～１００℃なる範囲内が適切である。

【００３５】

こうしたイソシアヌレート化反応を終了して得られる粗反応物（反応混合物）に対しては、燐酸、モノクロル酢酸または塩化ベンゾイルなどの、いわゆる失活剤を添加することによって、触媒を失活させてもよいし、しかる後、更に必要に応じて、濾過することによって、不溶解物を系外に除去せしめてもよい。

【００３６】
また、イソシアヌレート化反応における転化率としては、１５～７０重量％なる範囲内、好ましくは、２５～６５重量％なる範囲が適切であり、かかる範囲内で実施することが推奨される。１５重量％未満の転化率では、含有されるイソシアヌレート量が低く、イソシアヌレート環に起因する優れた性能が得られない。
一方、７０重量％を越える場合には、得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの分子量が高くなりすぎて、乳化性が低下し易く、いずれの場合も好ましくない。
【００３７】
また、主剤として用いるポリオールとの相溶性及び硬化性を改善する目的で、上記の低極性ポリイソシアネート（ａ）に加えて、他のポリイソシアネートを水分散性ポリイソシアネートの水分散安定性を悪くしない程度に併用しても良い。
他のポリイソシアネートの例としては、既存のポリイソシアネート化合物はいずれも使用可能である。
【００３８】
既存のポリイソシアネート化合物の例としては、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、アラルキレンジイソシアネート、及びこれらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレットジオン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、更には、ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネート等が含まれる。
【００３９】
一方、乳化剤（ｂ）は、ポリエーテル構造からなる親水基と、高級アルコールからなる疎水基とを有し、一般式１で表される。
【００４０】
（一般式１）
【化４】



【００４１】
（但し、Ｒは炭素数１～４のアルキル基、Ｘはアルキレンジイソシアネートの残基、シクロアルキレンジイソシアネートの残基、アラルキレンジイソシアネートの残基、これらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネートの残基、ビュレット型ポリイソシアネートの残基、ウレットジオン型ポリイソシアネートの残基、アロハネート型ポリイソシアネートの残基、または、該ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネートの残基、Ｙは炭素数８以上のアルコキシ基、ｎは３～５０の整数、ｍは０～２０の整数、ｌ、ｐは正の整数を表す。）
【００４２】
式中のＸは、下記ポリイソシアネート化合物（ｅ）の残基を表す。ポリイソシアネート化合物（ｅ）としては、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、アラルキレンジイソシアネート、及びこれらのジイソシアネート化合物を構成要素としてなるイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレットジオン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、更には、上記ジイソシアネート化合物と２官能以上のポリオールとの反応によって得られるアダクト型ポリイソシアネートが含まれ、いずれも本発明に使用できる。
【００４３】
上記ポリイソシアネート化合物（ｅ）の数平均分子量は、通常、１００～１５００であり

、好ましくは、１４０～１０００、更に好ましくは、１４０～８００である。
【００４４】
上記のポリイソシアネート化合物の中でも、特に、耐候性に優れるアルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート及びアラルキレンジイソシアネートの１種または２種以上から選ばれるジイソシアネート化合物から構成される、イソシアヌレート型ポリイソシアネートは、分子量も低く、得られる水分散性ポリイソシアネートの分散安定性を良好にするため好ましい。
【００４５】
式中のＹは、疎水基を表し、炭素数８以上の高級アルコールが上記ポリイソシアネート化合物（ｅ）と反応した後の残基である炭素数８以上のアルコキシ基を表し、炭素数８以上の高級アルコールとしては、２－エチルヘキシルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、ｎ－ノニルアルコール、イソノニルアルコール、ｎ－デシルアルコール、イソデシルアルコール、ｎ－ウンデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソドデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、ｎ－トリデシルアルコール、
【００４６】
ｎ－ペンタデシルアルコール、ｎ－ヘキサデシルアルコール、ｎ－オクタデシルアルコール、イソオクタデシルアルコール、２－ヘキシルデシルアルコール、２－オクチルデシルアルコール、２－オクチルドデシルアルコール、２－デシルテトラデシルアルコール、オレイルアルコール等、または、これらの混合物等が、例として挙げられるが、この限りではない。
【００４７】
ポリエーテル構造中のｎは３～５０の整数であることが好ましく、ｎが３以下の場合は、親水性が十分に得られない。また、ｎが５０以上の場合は、分子量が増大や結晶性を引き起こし、分散安定性が悪くなるため好ましくない。また、ｍは０～２０の整数であることが好ましく、ｍが２０以上の場合は、親水性が十分に得られなくなるため、分散安定性が悪くなり好ましくない。また、ポリエーテル構造中のエチレンオキシド単位の比率は、７０％以上、好ましくは８０％以上であることがエチレンオキシド単位に起因する分散安定性の改善のためにも好ましい。
【００４８】
更に、ｌ、ｐは正の数であって、ｌとｐの和はポリイソシアネート化合物（ｅ）の官能基数に等しい。
【００４９】
本発明における低極性ポリイソシアネート（ａ）を、水分散するのに十分な量の乳化剤（ｂ）の量は、低極性ポリイソシアネート（ａ）１００重量部に対して１～４０重量部、好ましくは３～３０重量部である。
【００５０】
また、本発明の水分散性ポリイソシアネート組成物は、上記の低極性ポリイソシアネート（ａ）と乳化剤（ｂ）のみならず、非極性有機溶剤、極性有機溶剤、低極性ポリイソシアネート（ａ）中のイソシアネート基と反応する官能基を有する合成樹脂水性分散体、更には充填剤、添加剤、硬化触媒等を構成成分として含む組成物をも包含するものである。
【００５１】
上述の非極性有機溶剤とは、アリファティック、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含むアニリン点１０～７０℃、好ましくは１２～６５℃の範囲にある低毒性で溶解力の強い非極性の有機溶剤を指す。かかる非極性有機溶剤の代表的な例としては、ハウス（シェル化学製、アニリン点１５℃）、スワゾール３１０（丸善石油製、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１６℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点４４℃）、
【００５２】
エッソナフサＮｏ．５（エクソン化学製、アニリン点５５℃）、ペガゾール３０４０（モ

ービル石油製、アニリン点５５℃）などの石油炭化水素系有機溶剤があり、その他、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℃）なども挙げることができる。

【００５３】

上述の合成樹脂水性分散体とは、水に対してある程度の親和性あるいは分散性を有する合成樹脂を指し、例えば酢酸ビニル系樹脂、スチレン－アクリル酸エステル系樹脂、スチレン－ブタジエン系樹脂、スチレン－アクリロニトリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリアミド系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられ、これらの内の２種類以上を併用しても良い。

【００５４】

合成樹脂水性分散体中に含まれる、イソシアネート基と反応する官能基として、例えばカルボキシル基、水酸基、アミノ基、エポキシ基、アミド結合等が挙げられる。

【００５５】

また上述の極性有機溶剤とは、通常の極性有機溶剤と呼ばれている有機溶剤であり、例えば、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、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ブチルセロソルブアセテート等のエーテル系溶剤、キシレン、トルエン等の芳香族系溶剤等である。

【００５６】

本発明の水分散性ポリイソシアネート組成物は分散安定性に優れ、ポットライフが長いため、作業性も向上する。また、水を分散液とすることにより、従来の毒性の強い極性溶剤を用いる場合に比較して著しく作業環境が改善され、低公害化される。本発明の樹脂組成物は塗料（自動車用、自動車補修用、木工用、製缶用、プレコートメタル及び建築外装用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、木材用や構造用など）、繊維加工剤として有用である。

【００５７】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部及び％は特に断りのない限りすべて重量基準であるものとする。

【００５８】

（実施例１）

（低極性ポリイソシアネート（ＰＩ－１）の合成）

攪拌器、窒素ガス導入管、空冷管及び温度計を備えた容量５ｌのガラス製四ツ口フラスコに、窒素ガス雰囲気下に、デスモジュールＨ（バイエル社製、ヘキサメチレンジイソシアネート）を３０００ｇ及びソバモールＪ－９００（ヘンケル社製、オレイルアルコールダイマー）を５００ｇ仕込んだ。

【００５９】

次に、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら６５℃に昇温し、フラスコ内容物が均一液であることを確認し、２時間保持し、ウレタン化反応を行った。

イソシアヌレート化触媒として２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルペンタノエートの２０％ブチルセロソルブ溶液３．２ｇを分割して加え、引き続き６５℃の温度で、３時間反応せしめた後、モノクロル酢酸の７％キシロール溶液３．２ｇを加えてイソシアヌレート化触媒を失効させた。

【００６０】

反応混合物を室温に冷却した後、その１０００．０ｇを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート（ＰＩ－１）を４０８．０ｇ（転化率４０．８％、イソシアネート含有率＝１８．０％、粘度（ガードナー）＝Ｖ、数平均分子量＝７６５）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート６９０．０ｇ（回収率６９．０％）を得た。

【００６１】

ＰＩ－１のＩＲ測定より、１６９０cm^{-1}にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピー

クを観察した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定より、１５４ｐｐｍと１５６ｐｐｍにアロハネート構造に特有のピークを観察した。得られたＰＩ－１は、非極性有機溶剤であるスワゾール３１０（丸善石油株式会社製、アニリン点１６℃）で希釈率２０００％であることを確認した。

【００６２】

（実施例２）

（低極性ポリイソシアネート（ＰＩ－２）の合成）

実施例１と同様に、フラスコにデスモジュールＨを３０００ｇ及び２－エチルヘキサノールを１０８ｇ、２，２－ジメチル－１，３－ペンタンジオールを１２ｇ仕込んだ。次に、フラスコを油浴に付し、攪拌しながら６５℃に昇温し、フラスコ内容物が均一液であることを確認し、２時間保持し、ウレタン化反応を行った。

【００６３】

イソシアヌレート化触媒として２－ヒドロキシプロピル・トリｎ－ブチルアンモニウム・２，２－ジメチルペンタノエートの２０％ブチルセロソルブ溶液１．６ｇを分割して加え、引き続き６５℃の温度で、３時間反応せしめた後、モノクロル酢酸の７％キシロール溶液１．６ｇを加えてイソシアヌレート化触媒を失効させた。

【００６４】

反応混合物を室温に冷却した後、その１０００．０ｇを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート３０８．０ｇ（転化率３０．８％、イソシアネート含有率＝２０．０％、粘度（ガードナー）＝Ｔ、数平均分子量＝６１７）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート６８０．０ｇ（回収率６８．０％）を得た。蒸留残分のＩＲ測定より、１６９０cm^{-1}にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定より、１５４ｐｐｍと１５６ｐｐｍにアロハネート構造に特有のピークを観察した。得られたＰＩ－１は、非極性有機溶剤であるスワゾール３１０（丸善石油株式会社製、アニリン点１６℃）で希釈率２０００％であることを確認した。

【００６５】

（実施例３）

（低極性ポリイソシアネート（ＰＩ－３）の合成）

実施例１と同様に、デスモジュールＨを１５００ｇ、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス株式会社社製）を１５００ｇ、及び２－エチルヘキサノールを１１５ｇ仕込んだ。攪拌しながら６５℃に昇温し、ウレタン化反応を行った後、実施例１と同じ触媒を１．９ｇを分割して加え、実施例１と同様にイソシアヌレート化反応を行い、触媒失効済みの反応混合物を得た。

【００６６】

反応混合物を室温に冷却した後、その１０００．０ｇを分子蒸留にかけ蒸留残分としてポリイソシアネート　３７０．０ｇ（転化率３７．０％、イソシアネート含有率＝１９．６％、粘度（ガードナー）＝Ｔ－Ｕ、数平均分子量＝６３０）と、留出分としてヘキサメチレンジイソシアネート　６２７．０ｇ（回収率６２．７％）を得た。

【００６７】

蒸留残分のＩＲ測定より、１６９０cm^{-1}にイソシアヌレート環特有のシャープな吸収ピークを観察した。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定より、１５４ｐｐｍと１５６ｐｐｍにアロハネート構造に特有のピークを観察した。得られたＰＩ－３は、非極性有機溶剤であるスワゾール３１０（丸善石油株式会社製、アニリン点１６℃）で希釈率２０００％であることを確認した。

【００６８】

（実施例４）

（乳化剤（ＥＭ－１）の合成）

攪拌器、窒素ガス導入管、空冷管及び温度計を備えた容量０．５ｌのガラス製四ツ口フラスコに、窒素ガス雰囲気下に、バーノックＤＮ－９０１Ｓ（大日本インキ化学工業株式会社製、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、不揮発分＝１００％、粘度（ガードナー

）＝W、イソシアネート含有率＝２３．１％）を１００．０ｇ、ユニオックスＭ－５５０（日本油脂株式会社製、ポリオキシエチレンモノメチルエーテルアルコール、ＯＨ．Ｖ．＝１０１）を１５６．７ｇ、及びエヌジェコール１６０ＡＴ（新日本理科株式会社製、ヘキサデカノール、ＯＨ．Ｖ．＝２１６）を６７．０ｇ仕込んで８０℃で５時間ウレタン化反応を行い、目的の乳化剤（ＥＭ－１）（粘度（ガードナー）＝Ｚ－Ｚ１、イソシアネート含有率＝０％）を３００ｇ得た。

【００６９】

（実施例５）

（乳化剤（ＥＭ－２）の合成）

実施例４と同様に、バーノックＤＮ－９０１Ｓを１２５．０ｇ、ユニオックスＭ－５５０を１９９．６ｇ、及びＥＸＸＡＬ１３（エクソン製、トリデカノール、ＯＨ．Ｖ．＝２８１）を７１．９ｇ仕込んで８０℃で５時間ウレタン化反応を行い、目的の乳化剤（ＥＭ－２）（粘度（ガードナー）＝Ｚ、イソシアネート含有率＝０％）を３９６．５ｇ得た。

【００７０】

（実施例６）

実施例１～５で得られた低極性ポリイソシアネートＰＩ－１、ＰＩ－２、ＰＩ－３と乳化剤ＥＭ－１，ＥＭ－２を表１の配合で混合し、水分散性ポリイソシアネート（Ａ－１、Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４、Ａ－５）を得た。

【００７１】

【表１】

配合組成

No.	A－1	A－2	A－3	A－4	A－5
PI－1	100	100	100		
2				100	
3					100
EM－1	30	5			
2			30	30	30

【００７２】

（比較例１）

（水分散性ポリイソシアネート（Ｂ－１）の合成）

実施例１と同じ反応装置を用い、バーノックＤＮ－９０１Ｓを２４６４．０ｇ及びユニオックスＭ－５５０を３３６．０ｇ仕込んだ。攪拌しながら６５℃に昇温してウレタン化反応を行って、水分散性ポリイソシアネート（Ｂ－１）（イソシアネート含有率＝１９．７％、粘度（ガードナー）＝Ｙ）２８００．０ｇを得た。

【００７３】

（比較例２）

（水分散性ポリイソシアネート（Ｂ－２）の合成）

実施例１と同じ反応装置を用い、バーノックＤＮ－９０１Ｓを２８０５．０ｇ及びユニオックスＭ－５５０を１６５．０ｇ、ＥＸＸＡＬ１３を３０．０ｇ仕込んだ。攪拌しながら６５℃に昇温してウレタン化反応を行って、水分散性ポリイソシアネート（Ｂ－２）（イソシアネート含有率＝２０．９％、粘度（ガードナー）＝Ｚ）３０００．０ｇを得た。

【００７４】

（応用評価例）
実施例６及び比較例１～２で得られた樹脂組成物２０ｇをイオン交換水８０ｇ中にホモディスパーで攪拌しながら投入し、分散安定性及び残存イソシアネート含有率を定した。分散安定性は外観から沈降物の有無を確認し、残存イソシアネート含有率はジブチルアミンを用いた逆滴定にて測定し、残存イソシアネート含有率が０になるまでの時間をポットライフとした。評価結果を表２に示す。

【００７５】

【表２】

	Ａ－１	Ａ－２	Ａ－３	Ａ－４	Ａ－５
分散安定性 ポットライフ	◎ ＞８Ｈｒ	◎ ＞８Ｈｒ	◎ ＞８Ｈｒ	◎ ＞８Ｈｒ	◎ ＞８Ｈｒ
	Ｂ－１	Ｂ－２			
分散安定性 ポットライフ	× 測定不可	△ ４Ｈｒ			

【００７６】

【発明の効果】
本発明は、水分散安定性に優れ、イソシアネート基が水によって消費される速度が遅く、そのため可使時間が長く、塗料（自動車用、木工用及び建築用など）、接着剤（ラミネート型接着剤、天然または合成ゴムをベースにした接着剤の添加剤、パーチクルボード等の木材用や構造用など）、繊維加工剤等に有用な水分散性ポリイソシアネート組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－１６８７１６（ＪＰ，Ａ）
特公昭６２－０５１９６８（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０４－３０６２１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２５０８７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 18/00- 18/87
C08L 75/00- 75/16