

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6411552号
(P6411552)

(45) 発行日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 18/28 (2006.01) C O 8 G 18/28 O 1 5
CO9D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04

請求項の数 12 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2016-573364 (P2016-573364)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86) (22) 出願日	平成28年2月2日(2016.2.2)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/052996	(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87) 国際公開番号	W02016/125769	(74) 代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87) 国際公開日	平成28年8月11日(2016.8.11)	(74) 代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
審査請求日	平成29年6月16日(2017.6.16)	(72) 発明者	中島 和子 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(31) 優先権主張番号	特願2015-20671 (P2015-20671)		
(32) 優先日	平成27年2月4日(2015.2.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

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その製造方法、コーティング組成物、水系コーティング組成物、並びにコーティング基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネートと、下記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、の反応により得られる変性ポリイソシアネートを含む、ポリイソシアネート組成物であって、

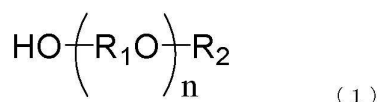
平均イソシアネート官能基数が、1.8以上4.0以下であり、

前記ポリイソシアネート組成物の総量に対して、前記変性ポリイソシアネートにおける前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を、10質量%以上18質量%以下含み、

前記変性ポリイソシアネートにおいて、前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、1.05以上2.00以下である、ポリイソシアネート組成物。

10

【化1】



(式(1)中、R₁は炭素原子数2のエチレン基であり、R₂は炭素数1のメチル基である。nの平均数は5.0以上20以下である。)

【請求項2】

前記分子量分布の分散比は、1.05以上1.50以下である、請求項1に記載のポリ

20

イソシアネート組成物。

【請求項 3】

前記式(1)中、 R_1 はエチレン基であり、 n の平均数は5.0以上15以下である、請求項1又は2に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 4】

前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、前記式(1)中、 n の平均数が異なる二種以上のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

【請求項 5】

ヒンダードフェノール系化合物をさらに含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物。

10

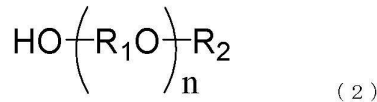
【請求項 6】

ポリイソシアネートと、下記一般式(2)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、を反応させ、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得る反応工程を含み、

前記反応工程は、平均イソシアネート官能基数が、1.8以上4.0以下であり、前記ポリイソシアネート組成物の総量に対して、前記変性ポリイソシアネートにおける前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を、10質量%以上18質量%以下含み、かつ、前記変性ポリイソシアネートにおいて、前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、1.05以上2.00以下である、前記ポリイソシアネート組成物を得るように反応させる工程である、ポリイソシアネート組成物の製造方法。

20

【化 2】



(式(2)中、 R_1 は炭素原子数2のエチレン基であり、 R_2 は炭素数1のメチル基である。 n の平均数は5.0以上20以下である。)

【請求項 7】

前記分子量分布の分散比は、1.05以上1.50以下である、請求項6に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

30

【請求項 8】

前記式(2)中、 R_1 はエチレン基であり、 n の平均数は5.0以上15以下である、請求項6又は7に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、前記式(2)中、 n の平均数が異なる二種以上のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを含む、請求項6～8のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項1～5のいずれか一項に記載のポリイソシアネート組成物を含む、コーティング組成物。

40

【請求項 11】

請求項10に記載のコーティング組成物と、水と、を含む、水系コーティング組成物。

【請求項 12】

基材と、請求項10に記載のコーティング組成物又は請求項11に記載の水系コーティング組成物によってコーティングされたコーティング膜と、を備える、コーティング基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、ポリイソシアネート組成物及びその製造方法、コーティング組成物、水系コーティング組成物、並びにコーティング基材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護の観点から、溶剤系塗料として利用されている二液ウレタンコーティング組成物は水系化が望まれている。しかし、二液ウレタンコーティング組成物において、硬化剤として用いられるポリイソシアネートは、水に分散しにくく、水と反応しやすく、その反応により二酸化炭素を発生する。そのため、乳化性を有し、水分散状態でもイソシアネート基と水との反応が抑えられるポリイソシアネートの開発が進められている。

【0003】

例えば、特許文献1では、ポリイソシアネート化合物とエチレンオキシド単位を含むポリエーテルとを含む、水に分散可能なポリイソシアネート混合物が開示されている。また、特許文献2では、脂肪族又は脂環式ジイソシアネートから得られるプレポリマーと、平均で3.0から4.9のエチレンオキサイド繰り返し単位からなるノニオン性親水成分を反応させて得られる、水に容易に分散可能なポリイソシアネート組成物が開示されている。さらに、特許文献3では、少なくとも1つの水酸基を有し、3~50のエチレンオキサイド繰返単位からなるノニオン性親水成分及び、数平均分子量1000~15000の長鎖ポリオール成分との反応により得られるポリイソシアネート組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平05-222150号公報

【特許文献2】特開2000-248044号公報

【特許文献3】特開2003-147042号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

水系の二液ウレタンコーティング組成物は、家具及び建材、住宅用の木工、スポーツフロア、住宅及び学校施設の木床、に塗装される。それらの用途では、二液ウレタンコーティング組成物を現場で調整することが多く、そのため、強力な攪拌機を使用できない場合が多い。攪拌が不十分であると、硬化剤として用いられるポリイソシアネートが主剤に分散せず、塗装した塗膜の外観が損なわれ、塗膜物性にも悪影響を及ぼす。したがって、低攪拌力でも主剤に分散し、良好な塗膜外観を示す水系の二液ウレタンコーティング組成物が求められている。

【0006】

また、水系の二液ウレタンコーティング組成物を主剤に分散させるためには、乳化性を付与するためにポリイソシアネートの親水基を多く変性する必要があるが、その親水基を多く変性すると塗膜の耐水性が低下してしまう問題がある。

【0007】

特許文献1で開示するポリイソシアネート組成物においては、低攪拌時の主剤に対する分散性が不十分であり、塗膜の外観が不十分である。また、特許文献2及び3で開示するポリイソシアネート組成物においては、塗膜の耐水性と塗膜の外観の両立には課題がある。

【0008】

そこで、本発明は、低攪拌力で攪拌した際の良好な塗膜の外観と、良好な塗膜の耐水性とを示す、ポリイソシアネート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】

【0009】

本発明者は、ポリイソシアネートと、特定構造を有するポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、の反応により得られる特定の変性ポリイソシアネートを含み、特定範

10

20

30

40

50

囲のイソシアネート平均官能基数である、ポリイソシアネート組成物が、低撹拌力で撹拌した際の良好な塗膜の外観と、良好な塗膜の耐水性とを示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は下記の通りである。

[1]

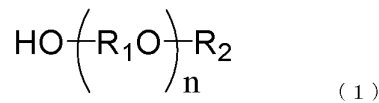
ポリイソシアネートと、下記一般式 (1) で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、の反応により得られる変性ポリイソシアネートを含む、ポリイソシアネート組成物であって、

平均イソシアネート官能基数が、 1 . 8 以上 4 . 0 以下であり、

前記ポリイソシアネート組成物の総量に対して、前記変性ポリイソシアネートにおける前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を、 1 0 質量 % 以上 1 8 質量 % 以下含み、

前記変性ポリイソシアネートにおいて、前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、 1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下である、ポリイソシアネート組成物。

【化 1】



(式 (1) 中、 R_1 は炭素原子数 1 から 4 のアルキレン基であり、 R_2 は炭素数 1 から 4 のアルキル基である。 n の平均数は 5 . 0 以上 2 0 以下である。)

[2]

前記分子量分布の分散比は、 1 . 0 5 以上 1 . 5 0 以下である、 [1] に記載のポリイソシアネート組成物。

[3]

前記式 (1) 中、 R_1 はエチレン基であり、 n の平均数は 5 . 0 以上 1 5 以下である、

[1] 又は [2] に記載のポリイソシアネート組成物。

[4]

前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、前記式 (1) 中、 n の平均数が異なる二種以上のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを含む、 [1] ~ [3] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[5]

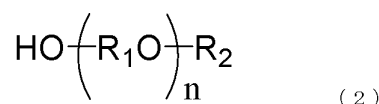
ヒンダードフェノール系化合物をさらに含む、 [1] ~ [4] のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物。

[6]

ポリイソシアネートと、下記一般式 (2) で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、を反応させ、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得る反応工程を含み、

前記反応工程は、平均イソシアネート官能基数が、 1 . 8 以上 4 . 0 以下であり、前記ポリイソシアネート組成物の総量に対して、前記変性ポリイソシアネートにおける前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を、 1 0 質量 % 以上 1 8 質量 % 以下含み、かつ、前記変性ポリイソシアネートにおいて、前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、 1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下である、前記ポリイソシアネート組成物を得るように反応させる工程である、ポリイソシアネート組成物の製造方法。

【化 2】



10

20

30

40

50

(式(2)中、 R_1 は炭素原子数1から4のアルキレン基であり、 R_2 は炭素数1から4のアルキル基である。 n の平均数は5.0以上20以下である。)

[7]

前記分子量分布の分散比は、1.05以上1.50以下である、[6]に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

[8]

前記式(2)中、 R_1 はエチレン基であり、 n の平均数は5.0以上15以下である、[6]又は[7]に記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

[9]

前記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、前記式(2)中、 n の平均数が異なる二種以上のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを含む、[6]~[8]のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物の製造方法。

10

[10]

[1]~[5]のいずれかに記載のポリイソシアネート組成物を含む、コーティング組成物。

[11]

[10]に記載のコーティング組成物と、水と、を含む、水系コーティング組成物。

[12]

基材と、[10]に記載のコーティング組成物又は[11]に記載の水系コーティング組成物によってコーティングされたコーティング膜と、を備える、コーティング基材。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明に係るポリイソシアネート組成物によれば、低撹拌力で撹拌した際の良好な塗膜の外観と、良好な塗膜の耐水性と、を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の本実施形態に限定するものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

30

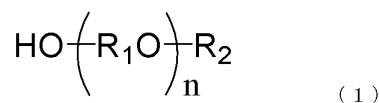
【0013】

〔ポリイソシアネート組成物〕

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートと、下記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、の反応により得られる変性ポリイソシアネートを含む。また、上記ポリイソシアネート組成物は、平均イソシアネート官能基数が、1.8以上4.0以下であり、該ポリイソシアネート組成物の総量(100質量%)に対して、上記変性ポリイソシアネートにおける上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を、10質量%以上18質量%以下含む。さらに、上記変性ポリイソシアネートにおいて、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、1.05以上2.00以下である。

40

【化3】



(式(1)中、 R_1 は炭素原子数1から4のアルキレン基であり、 R_2 は炭素数1から4のアルキル基である。 n の平均数は5.0以上20以下である。)

【0014】

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルと反応していない上記ポリイソシアネート(以下、「未反応ポリイソシアネート」とも示す。)、及び上記ポリイソシアネートと反応していないポリアルキレングリコール

50

アルキルエーテル（以下、「未反応ポリアルキレングリコールアルキルエーテル」とも示す。）を含んでもよい。また、後述する本実施形態のポリイソシアネート組成物の各種物性又は特性は、特に言及のない限り、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとの反応により得られる変性ポリイソシアネート（以下、単に「変性ポリイソシアネート」とも示す。）と、未反応ポリイソシアネートとを含んだ状態をも示す特性である。

【0015】

また、本実施形態のポリイソシアネート組成物において、未反応ポリイソシアネートと変性ポリイソシアネートとの割合は、液体クロマトグラフィーにより測定して求めることができる。

【0016】

<ポリイソシアネート>

本実施形態のポリイソシアネートとしては、以下のものに限定されないが、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、及び芳香族ジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物、これらジイソシアネート化合物から誘導されるポリイソシアネート化合物が挙げられる。本実施形態に用いるポリイソシアネートは、工業的に入手しやすいという観点から、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも一種のジイソシアネート化合物であることが好ましい。

【0017】

脂肪族ジイソシアネートとしては、以下のものに限定されないが、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、エチル(2,6-ジイソシアナト)ヘキサノエート、1,6-ジイソシアナトヘキサン(以下、「HDI」とも記す。)、1,9-ジイソシアナトノナン、1,12-ジイソシアナトドデカン、及び2,2,4-又は2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサンが挙げられる。

【0018】

脂環族ジイソシアネートとしては、以下のものに限定されないが、例えば、1,3-又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、「水添XDI」とも記す。)、1,3-又は1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、3,5,5-トリメチル1-イソシアナト-3-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、「IPDI」とも記す。)、4-4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン(以下、「水添MDI」とも記す。)、及び2,5-又は2,6-ジイソシアナトメチルノルボルナンが挙げられる。

【0019】

芳香族ジイソシアネートとしては、以下のものに限定されないが、例えば、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、及びジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0020】

これらの中でも、HDI、IPDI、水添XDI、及び水添MDIが、黄変しにくい傾向にあるため、より好ましい。

【0021】

上記のジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートとして、以下のものに限定されないが、例えば、2つのイソシアネート基を環化二量化して得られるウレトジオン構造を有するポリイソシアネート化合物、3つのイソシアネート基を環化三量化して得られるイソシアヌレート構造、イミノオキサジアジンジオン構造を有するポリイソシアネート化合物、3つのイソシアネート基と1つの水分子とを反応させて得られるピウレット構造を有するポリイソシアネート化合物、2つのイソシアネート基と1分子の二酸化炭素とを反応させて得られるオキサダイアジントリオン構造を有するポリイソシアネート化合物、1つのイソシアネート基と1つの水酸基を反応させて得られるウレタン基を複数有するポリイソシアネート化合物、2つのイソシアネート基と1つの水酸基を反応させて得られるアロファネート構造を有するポリイソシアネート化合物、1つのイソシアネート基と1つ

10

20

30

40

50

のカルボキシル基を反応させて得られるアシル尿素基を有するポリイソシアネート化合物、及び1つのイソシアネート基と1つの1級又は2級アミンを反応させて得られる尿素構造を有するポリイソシアネート化合物が挙げられる。また、1, 3, 6 - トリイソシアナトヘキサン、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、2 - イソシアナトエチル - 2, 6 - ジイソシアナト - ヘキサノエート等の脂肪族トリイソシアネートも挙げられる。なお、ここでいう「ポリイソシアネート化合物」とは、ジイソシアネート以外の化合物（例えば、アルコール、水、アミン）と反応して得られたポリイソシアネートを含む化合物を意味する。

【0022】

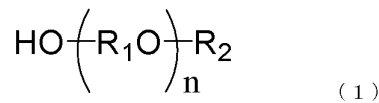
また、これらのポリイソシアネートは、水酸基を有するスルホン酸アミン塩、水酸基及びノニオン性親水基を有するビニル重合体等によって変性されていてもよい。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0023】

< ポリアルキレングリコールアルキルエーテル >

本実施形態に用いるポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、下記一般式(1)で表される構造を有する。

【化4】



(式(1)中、 R_1 は炭素原子数1から4のアルキレン基であり、 R_2 は炭素数1から4のアルキル基である。 n の平均数は5.0以上20以下である。)

【0024】

上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、単一成分ではなく、重合度である n (以下、「重合度 n 」又は単に「 n 」とも示す。)の数が異なる物質の集合体である。そのため、重合度 n は、その平均値で表す。また、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、単一成分ではなく、分子量分布を持っているため、その分子量分布を表すために分散比を用いる。本実施の形態において、この分子量分布の分散比は、液体クロマトグラフィーにより分離された後に質量分析により測定されて得られる、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルのマススペクトルにおいて、質量電荷比(m/z)から求めた分子量と、イオンの相対強度とを用いて、以下のように計算される。なお、これにより、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、単に「GPC」とも示す。)により測定が困難な試料(例えば、本実施形態のポリイソシアネート組成物中のポリアルキレングリコールアルキルエーテル)であっても、分子量分布の分散比を求めることができる。また、ここでいう「ポリアルキレングリコールアルキルエーテル」は、本実施形態のポリイソシアネート組成物の原料として用いられるポリアルキレングリコールアルキルエーテル、ポリイソシアネート組成物中の未反応ポリアルキレングリコールアルキルエーテル、又はポリイソシアネート組成物中の変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分、のいずれであってもよい。

分子量分布の分散比 = B/A

$$A = \sum M_i I_i / \sum I_i$$

$$B = \sum M_i^2 I_i / \sum M_i I_i$$

(M_i は各成分の質量電荷比(m/z)から求めた分子量、 I_i は各成分のイオンの相対強度を示す。)

【0025】

一般的に、重合度 n の平均数を中心として一山の分布をもっているポリアルキレングリコールアルキルエーテルにおいては、分子量分布の分散比は1.00以上1.05未満である。

【0026】

本実施形態の変性ポリイソシアネートにおいて、ポリアルキレングリコールアルキルエ

10

20

30

40

50

ーテルに由来する部分の分子量分布の分散比は、水分散安定性と塗膜外観の観点から、1.05以上2.00以下であり、好ましくは1.06以上1.50以下であり、より好ましくは1.08以上1.45以下であり、さらに好ましくは1.10以上1.40以下である。分子量分布の分散比が1.05以上2.00以下であると、水和層を厚く形成し、粒子どうしの距離を保つ成分と、水分子との相互作用を低くする成分とが適度に混在することで粘度上昇を抑制し、塗膜外観を良好にしつつ粒子を安定に分散させることができる。また、分子量分布の分散比が1.05以上2.00以下であることで、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの含有率が小さい状態でも粘度上昇の抑制と水分散安定性を両立させることが可能となる。

【0027】

変性ポリイソシアネートの、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比を上記範囲に制御する方法として、例えば、分子量分布の分散比が1.05以上2.00以下のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを用いるか、 n の平均数が異なるものを2種以上組み合わせ調整する方法が挙げられる。また、分子量分布の分散比は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0028】

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの R_1 は、親水性付与の観点から、炭素原子数1から4のアルキレン基である。より親水性が付与できる観点から、炭素原子数2のエチレン基であることが好ましい。また、親水性付与の観点から、 R_2 は炭素原子数1から4のアルキル基である。より親水性が付与できる観点から、炭素原子数1のメチル基であることが好ましい。

【0029】

さらに、 n の平均数は、水分散性と水分散安定性と塗膜外観との観点から、5.0以上であり、5.2以上であることが好ましく、5.4以上であることがより好ましく、6.0以上であることがさらに好ましい。

【0030】

n の平均数が5.0以上であると、乳化力が増すため分散性が向上し、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観がより優れる。

【0031】

また、 n の平均数は、水分散性と、塗膜外観の観点から、2.0以下であり、1.5以下であることが好ましく、1.4以下であることがより好ましく、1.1以下であることがさらに好ましく、9.4以下であることがよりさらに好ましい。

【0032】

n の平均数が2.0以下であると、ゲル化等の過度の粘度上昇をより防ぐことができ、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観がより優れる。

【0033】

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとしては、以下のものに限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテル、ポリ(エチレン、プロピレン)グリコール(モノ)メチルエーテル、及びポリエチレングリコール(モノ)エチルエーテルが挙げられる。親水性付与の観点から、ポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテルが好ましい。

【0034】

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが有する水酸基の数は、ポリイソシアネート組成物の粘度を低くする観点から、好ましくは1つである。

【0035】

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、その中にアルキレンオキサイド繰り返し単位 - (R_1O) $_n$ - を含む。ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの n の平均数は5.0以上2.0以下でありさえすればよく、その範囲内で異なるアルキレンオキサイド繰り返し単位の数であってもよい。アルキレンオキサイド繰り返し単位の平均数(以下

10

20

30

40

50

、「平均アルキレンオキサイド繰返単位数」とも示す。) 、すなわち n の平均数は、水分散性と、水分散安定性と、塗膜外観の観点から、5.0 以上であり、5.2 以上であることが好ましく、5.4 以上であることがより好ましく、6.0 以上であることがさらに好ましい。

【0036】

n の平均数が 5.0 以上であると、乳化力が増すため分散性が向上し、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観がより優れる。

【0037】

また、n の平均数は、水分散性と、塗膜外観の観点から、2.0 以下であり、1.5 以下であることが好ましく、1.4 以下であることがより好ましく、1.1 以下であることがさらに好ましく、0.9 以下であることがよりさらに好ましい。

10

【0038】

n の平均数が 2.0 以下であると、ゲル化等の過度の粘度上昇をより防ぐことができ、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観がより優れる。

【0039】

本実施形態のポリイソシアネート組成物中のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの重合度 n の平均数とは、変性ポリイソシアネートの、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の重合度 n の平均数である。重合度 n の平均数は、実施例中に記載する方法により測定する。

20

【0040】

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルにおいて、上述した分子量分布の分散比を 1.05 以上 2.00 以下に調整するために、n の平均数が異なるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを 2 種以上組み合わせてもよい。組み合わせる例として、例えば、第一の成分として n の平均数が 3.0 以上 1.0 以下の群と、第二の成分として n の平均数が 6.0 以上 2.2 以下の群の中から、それぞれ一種以上を組み合わせる方法が挙げられる。ただし、組み合わせるものはそれぞれ異なる平均数のものである。

【0041】

ポリイソシアネート組成物中において、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが変性された割合（変性率）は、原料のポリイソシアネートのイソシアネート基 100 当量に対して、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが変性された割合である。変性率は、1.0% 以上 3.0% 以下であることが好ましく、3.0% 以上 2.5% 以下であることがより好ましく、5.0% 以上 2.0% 以下であることがさらに好ましい。変性率が 1.0% 以上であることで、界面張力が下がるため、水分散性を示すようになり、変性率が 3.0% 以下であることで、架橋に使用されるイソシアネート基が多くなり、架橋性が良好となる傾向にある。

30

【0042】

変性率を上記範囲に制御する方法としては、以下のものに限定されないが、例えば、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとポリイソシアネートとの配合比を調整する方法が挙げられる。また、変性率は、実施例中に記載する方法により測定する。

40

【0043】

ポリイソシアネート組成物の総量（100 質量%）に対して、変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分は、水分散性と、水分散安定性との観点から、10 質量% 以上であり、11 質量% 以上であることが好ましく、13 質量% 以上であることがより好ましい。変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分が 10 質量% 以上であることで、水和層が形成させるため、分散性が向上する。

【0044】

また、イソシアネート基の保持率と塗膜物性との観点から、1.8 質量% 以下であり、1.7 質量% 以下であることが好ましく、1.7 質量% 以下であることがより好ましい。変

50

性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分が18質量%以下であることで、水とイソシアネート基との接触が少なくなるため、イソシアネート基の保持率が高く、塗膜物性（硬度、耐溶剤性、耐水性）が向上する。イソシアネート基の保持率は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0045】

ポリイソシアネートと上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとを反応させる方法として、以下のものに限定されないが、例えば、ポリイソシアネートが有する末端イソシアネート基と、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが有する水酸基とを反応させる方法が挙げられる。

【0046】

本実施形態のポリイソシアネート組成物のイソシアネート基含有率は、不揮発分が実質的に100質量%である状態で、10質量%以下以上24質量%以下であることが好ましく、11質量%以上23質量%以下であることがより好ましく、12質量%以上21質量%以下がさらに好ましい。イソシアネート基含有率が10質量%以上24質量%以下であることで、架橋に使用されるイソシアネート基が多くなり、ポリイソシアネート分子の硬化中における分子の動きやすさが良好となるため、架橋性が良好となり、塗膜物性が向上する傾向にある。ここでいうイソシアネート基は、未反応ポリイソシアネートが有するイソシアネート基と変性ポリイソシアネートが有するイソシアネート基を併せたものをいう。

【0047】

イソシアネート基含有率を上記範囲に制御する方法としては、以下のものに限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとポリイソシアネートとの配合比を調整する方法が挙げられる。また、イソシアネート基含有率は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0048】

本実施形態のポリイソシアネート組成物中の変性ポリイソシアネートと未反応ポリイソシアネートとを含むポリイソシアネートの数平均分子量は、水分散安定性と主剤への分散性との観点から、450以上1200以下であることが好ましく、500以上1100以下であることがより好ましく、550以上1000以下であることがさらに好ましい。ポリイソシアネートの数平均分子量が450以上1200以下であることで、架橋に使用される三量体成分が多くなり、ポリイソシアネート分子の硬化中における分子の動きやすさが良好となるため、架橋性が良好となり、塗膜物性が向上する傾向にある。

【0049】

数平均分子量を上記範囲に制御する方法としては、以下のものに限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとポリイソシアネートとの配合比を調整する方法が挙げられる。また、ポリイソシアネートの数平均分子量は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0050】

本実施形態の変性ポリイソシアネートと未反応ポリイソシアネートとを含むポリイソシアネートのイソシアネート官能基の平均数（以下、「平均イソシアネート官能基数」とも示す。）は、塗膜の架橋性の観点から、1.8以上であり、2.3以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましい。

【0051】

平均イソシアネート官能基数が1.8以上であることで、ポリイソシアネート分子の硬化中における分子の動きやすさが良好となるため、塗膜の架橋性が良好となる。

【0052】

また、イソシアネート基の保持率の観点から、4.0以下であり、3.6以下であることが好ましく、3.4以下であることがより好ましい。

【0053】

平均イソシアネート官能基数が4.0以下であることで、水とイソシアネート基との接

10

20

30

40

50

触が少なくなるため、イソシアネート基の保持率が高くなる。

【0054】

平均イソシアネート官能基数を上記範囲に制御する方法として、以下のものに限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとポリイソシアネートとの配合比を調整する方法が挙げられる。また、平均イソシアネート官能基数は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0055】

ポリイソシアネート組成物の不揮発分は、加熱前の質量に対する加熱後の質量の比率(%)であり、10%以上100%以下であることが好ましく、50%以上100%以下であることがより好ましい。不揮発分が10%以上であることで、ポリイソシアネート組成物の粘度が低くなるため、取扱いやすくなる傾向にあり、不揮発分が100%以下であることで、有機溶剤使用量を減少させることができるため、環境問題が改善される傾向にある。

10

【0056】

不揮発分を上記範囲に制御する方法としては、以下のものに限定されないが、例えば、ポリイソシアネート組成物と溶剤との配合比を調整する方法が挙げられる。不揮発分は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0057】

本実施形態のポリイソシアネート組成物の水分散粒子径は、水分散安定性と、塗膜の外観との観点から、30nm以上であることが好ましく、40nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることがさらに好ましい。

20

【0058】

水分散粒子径が30nm以上であることで、主剤中の樹脂が形成する粒子間に配置しやすく、また粒子内に取り込まれやすくなるため、架橋が均一に行われ、塗膜物性(外観、硬度、耐溶剤、耐水性)が向上する傾向にある。

【0059】

また、水分散安定性と、塗膜の外観との観点から、水分散粒子径が200nm以下であることが好ましく、190nm以下であることがより好ましく、180nm以下であることがさらに好ましい。

【0060】

水分散粒子径が200nm以下であることで、主剤中の樹脂が形成する粒子間に配置しやすく、また粒子内に取り込まれやすくなるため、架橋が均一に行われ、塗膜物性(外観、硬度、耐溶剤、耐水性)が向上する傾向にある。

30

【0061】

水分散粒子径を上記範囲に制御する方法としては、以下のものに限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルとポリイソシアネートとの配合比を調整する方法が挙げられる。また、水分散粒子径は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0062】

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、上述した変性ポリイソシアネート、及び未反応ポリイソシアネート以外に他の成分を含んでいてもよい。他の成分として、例えば、溶剤、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、及び界面活性剤が挙げられる。

40

【0063】

酸化防止剤は、フェノール系化合物であることが、低撹拌力で撹拌した際の塗膜外観向上の観点、及び塗膜黄変防止の観点から好ましい。フェノール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチル-フェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*s*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、*n*-オクタデシル-(4'-ヒドロキシ3'5'-ジ-*t*

50

- ブチルフェニル) プロピオネート、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル
 ホスホネート - ジエチルエステル、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチル
 フェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、
 4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス
 (4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、トリエチレングリコール - N - ビス
 - 3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート、1,
 6 - ヘキサジオールビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)
 プロピオネート、4, 4' - ジおよびトリ - チオビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノー
 ル)、2, 2 - チオジエチレンビス - [3(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェ
 ニル) プロピオネート]、2, 4 - ビス(n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ
 3', 5' - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N' - ヘキサメ
 チレンビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナミド、N, N' -
 ビス[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラ
 ジン、カルシウム(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルモノエチルホスフ
 オネート)、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル -
 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ
 フェニル) イソシアヌレート、トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジ
 ル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス[2[3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 -
 ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] エチル] イソシアネート、テトラキス[メチ
 レン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]
 メタン等のヒンダードフェノール系化合物; ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、ト
 コフェロール、2 - t - ブチル - 4 - (N, N - ジメチルアミノメチル) フェノール、ブ
 ロピルガレート、オクチルガレート、ラウリルガレート、2, 2' - ジヒドロキシ - 3,
 3' - ジ(- メチルシクロヘキシル) - 5, 5' - ジメチルジフェニルメタン、2, 2'
 ' - ジメチレン - ビス - (6 - - メチル - ベンジル - p - クレゾール)、2, 2' - エ
 チリデン - ビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、2, 2' - ブチリデン - ビス(4
 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6
 - t - ブチルフェノール)、ビス[2 - t - ブチル - 4 - メチル - 6 - (3 - t - ブチル
 - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタラート、3, 9 - ビス[2
 - {3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ
 } - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウン
 デカン、4, 4' - チオビス(6 - t - ブチル - m - クレゾール)、4, 4' - チオビス
 (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス(4 - メチル - 6 - t
 - ブチルフェノール)、ビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) スル
 フィド、アルキル化ビスフェノール、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ
 - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリス(4 - t - ブチル - 3 - ヒドロ
 キシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌレート、及びブチル酸、3, 3 - ビス(3
 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) エチレンエステルが挙げられる。

【0064】

上記の中でも、ヒンダードフェノール系化合物であることが、低撹拌力で撹拌した際の
 塗膜外観をより向上させる観点からより好ましい。また、ヒンダードフェノール系化合物
 の中でも、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール
 (BHT)、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチル - フェノール、2, 4, 6 - トリ -
 t - ブチルフェノール、及び2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - s - ブチルフェノールからな
 る群より選ばれる1種以上を含むことがさらに好ましい。

【0065】

ポリイソシアネート組成物がヒンダードフェノール系化合物を含む場合においては、低
 撹拌時の塗膜外観をより良好にする観点から、該ポリイソシアネート組成物の総量(10
 0質量%) に対して、0.001質量%以上0.1質量%以下含むことが好ましく、0.
 003質量%以上0.08質量%以下含むことがより好ましく、0.005質量%以上0

10

20

30

40

50

． 0 5 質量%以下含むことがさらに好ましい。

【 0 0 6 6 】

ヒンダードフェノール系化合物の含有量が 0 . 0 0 1 質量%以上であると、塗膜の平滑性が高まり、低撹拌時の塗膜外観がより優れる傾向にある。ヒンダードフェノール系化合物の含有量が 0 . 1 質量%以下であると、塗膜形成時のブリードアウトを防ぐことができ、低撹拌時の塗膜外観がより優れる傾向にある。ヒンダードフェノール系化合物の含有量は、実施例中に記載する方法により測定する。

【 0 0 6 7 】

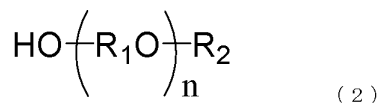
溶剤の含有量は、ポリイソシアネート組成物の総量 (1 0 0 質量%) に対して、0 質量%以上 9 0 質量%以下であることが好ましく、0 質量%以上 5 0 質量%以下であることがより好ましく、0 質量%以上 3 0 質量%以下であることがさらに好ましい。また、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、界面活性剤は、ポリイソシアネート組成物の総量 (1 0 0 質量%) に対して、0 質量%以上 1 0 質量%以下であることが好ましく、0 質量%以上 5 . 0 質量%以下であることがより好ましく、0 質量%以上 2 . 0 質量%以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 8 】

[ポリイソシアネート組成物の製造方法]

本実施形態のポリイソシアネート組成物の製造方法は、ポリイソシアネートと、下記一般式 (2) で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルとを、反応させ、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得る反応工程を含む。反応工程は、平均イソシアネート官能基数が 1 . 8 以上 4 . 0 以下であり、上記ポリイソシアネート組成物の総量 (1 0 0 質量%) に対して上記変性ポリイソシアネートにおける上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分を 1 0 質量%以上 1 8 質量%以下含み、かつ、上記変性ポリイソシアネートにおいて、上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比が、1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下である、上記ポリイソシアネート組成物を得るように反応させる工程である。また、反応工程において、ポリイソシアネートとポリアルキレングリコールアルキルエーテルとを、混合させて反応させることが好ましい。

【 化 5 】



(式 (2) 中、 R_1 は炭素原子数 1 から 4 のアルキレン基であり、 R_2 は炭素数 1 から 4 のアルキル基である。n の平均数は 5 . 0 以上 2 0 以下である。)

【 0 0 6 9 】

反応工程で使用されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比は、水分散安定性と塗膜外観との観点から、1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下であり、1 . 0 6 以上 1 . 5 0 以下が好ましく、1 . 0 8 以上 1 . 4 5 以下がより好ましく、1 . 1 0 以上 1 . 4 0 以下がさらに好ましい。

【 0 0 7 0 】

分子量分布の分散比が 1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下であると、水和層を厚く形成し、粒子どうしの距離を保つ成分と、水分子との相互作用を低くする成分とが適度に混在することで粘度上昇を抑制し、塗膜外観を良好にしつつ粒子を安定に分散させることができると推察される。また、分子量分布の分散比が 1 . 0 5 以上 2 . 0 0 以下であることで、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの含有率が小さい状態でも粘度上昇の抑制と水分散安定性を両立させることが可能となる。

【 0 0 7 1 】

反応工程において、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの R_1 は、親水性付与の観点から、炭素原子数 1 から 4 のアルキレン基である。より親水性が付与できる観点から、炭素原子数 2 のエチレン基であることが好ましい。また、親水性付与の観点から、R

10

20

30

40

50

₂ は炭素原子数 1 から 4 のアルキル基である。より親水性が付与できる観点から、炭素原子数 1 のメチル基であることが好ましい。

【0072】

さらに、n の平均数は、水分散性と、水分散安定性と、塗膜外観の観点から、5.0 以上であり、5.2 以上であることが好ましく、5.4 以上であることがより好ましく、6.0 以上であることがさらに好ましい。

【0073】

n の平均数が 5.0 以上であると、乳化力が増すため分散性が向上し、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観が優れる。

【0074】

また、n の平均数は、水分散性と、塗膜外観の観点から、2.0 以下であり、1.5 以下であることが好ましく、1.4 以下であることがより好ましく、1.1 以下であることがさらに好ましく、0.9 以下であることがよりさらに好ましい。

【0075】

n の平均数が 2.0 以下であると、ゲル化等の過度の粘度上昇をより防ぐことができ、容易に分散することができる。そのため、主剤への分散性がより向上し、塗膜の外観がより優れる。

【0076】

反応工程において、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、変性ポリイソシアネートにおいてポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量の分散比を 1.05 以上 2.00 以下にするために、n の平均数が異なるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを 2 種以上組み合わせたものとしてもよい。n の平均数が異なるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを 2 種以上組み合わせる場合は、2 種以上のポリアルキレングリコールアルキルエーテルをあらかじめ混合した上でポリイソシアネートに混合して反応させてもよいし、ポリイソシアネートと反応させる際に、n の平均数が異なるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを 2 種以上同時に、又は時間をずらして混合して反応させてもよい。

【0077】

組み合わせる例としては、第一の成分として n の平均数が 3.0 以上 1.0 以下の群と、第二の成分として n の平均数が 6.0 以上 2.2 以下の群の中から、それぞれ異なる平均数のものを一種以上組み合わせる方法が挙げられる。

【0078】

反応工程において、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、ポリイソシアネートとの比率は、水分散性と、水分散安定性の観点から、1.0 質量%以上となるように反応されており、1.1 質量%以上となるように反応されているのが好ましく、1.3 質量%以上となるように反応されているのがより好ましい。変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分が 1.0 質量%以上であることで、水和層が形成させるため、分散性が向上する。

【0079】

また、イソシアネート基の保持率と塗膜物性との観点から、1.8 質量%以下となるように反応されており、1.7.5 質量%以下となるように反応されているのが好ましく、1.7%以下となるように反応されているのがより好ましい。変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分が 1.8 質量%以下であることで、水とイソシアネート基との接触が少なくなるため、イソシアネート基の保持率が高く、塗膜物性（硬度、耐溶剤性、耐水性）が向上する。イソシアネート基の保持率は、実施例中に記載する方法により測定する。

【0080】

反応工程において、反応温度や反応時間は、反応の進行に応じて適宜決められるが、反応温度は 0 以上 150 以下であることが好ましく、反応時間は 0.5 時間以上 4.8 時間以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

また、反応工程において、場合により公知の触媒を使用してもよい。触媒として、以下のものに限定されないが、例えば、オクタン酸スズ、2 - エチル - 1 - ヘキサン酸スズ、エチルカブロン酸スズ、ラウリン酸スズ、パルミチン酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジマレート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート等の有機スズ化合物；塩化亜鉛、オクタン酸亜鉛、2 - エチル - 1 - ヘキサン酸亜鉛、2 - エチルカブロン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物；有機チタン化合物；有機ジルコニウム化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン等の三級アミン類；トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、1, 4 - ジアザピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等のジアミン類が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

10

【 0 0 8 2 】

本実施形態のポリイソシアネート組成物の製造方法において、溶剤を使用してもよいし、使用しなくてもよい。本実施形態のポリイソシアネート組成物の製造方法に用いられる溶剤は、親水性溶剤でも疎水性溶剤でもよい。

【 0 0 8 3 】

疎水性溶剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、L A W S (L o w A r o m a t i c W h i t e S p i r i t)、H A W S (H i g h A r o m a t i c W h i t e S p i r i t)、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類が挙げられる。

20

【 0 0 8 4 】

親水性溶剤としては、以下のものに限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2 - エチルヘキサノール等のアルコール類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテルアルコール類のエステル類が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

30

【 0 0 8 5 】

本実施形態のポリイソシアネート組成物の製造方法において、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルと、ポリイソシアネートに加えて、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに添加してもよい。

【 0 0 8 6 】

〔コーティング組成物、水系コーティング組成物〕

本実施形態のコーティング組成物は、上述のポリイソシアネート組成物を含む。また、本実施形態の水系コーティング組成物は、そのコーティング組成物と水とを含む。コーティング組成物は、上述のポリイソシアネート組成物を含むものであれば特に限定されず、さらに水を含む水系コーティング組成物以外にも、有機溶剤系のコーティング組成物としてもよい。水系コーティング組成物は、水を主とする媒体中に塗膜形成成分である樹脂類が溶解又は分散しており、有機溶剤の使用量低減の観点から、水を含まないコーティング組成物よりも好ましい。

40

【 0 0 8 7 】

コーティング組成物及び水系コーティング組成物としては、例えば、建築用塗料、自動

50

車用塗料、自動車補修用塗料、プラスチック用塗料、粘着剤、接着剤、建材、家庭用水系塗料、その他コーティング剤、シーリング剤、インキ、注型材、エラストマー、フォーム、プラスチック原料、繊維処理剤に使用することができる。

【 0 0 8 8 】

水系コーティング組成物における主剤の樹脂類としては、以下のものに限定されないが、例えば、アクリル樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリエーテル樹脂類、エポキシ樹脂類、フッ素樹脂類、ポリウレタン樹脂類、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、ポリブタジエン共重合体、スチレンブタジエン共重合体が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

アクリル樹脂類としては、以下のものに限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 - n - ブチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 - 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 - 4 - ヒドロキシブチル等の活性水素を持つ(メタ)ア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；メタクリル酸グリシジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、フマル酸ジブチル、p - スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸等のその他の重合性モノマー類等から選ばれた単独又は混合物を重合させて得られるアクリル樹脂類が挙げられる。その重合方法としては、乳化重合が一般的であるが、懸濁重合、分散重合、溶液重合でも製造できる。乳化重合では段階的に重合することもできる。

【 0 0 9 0 】

ポリエステル樹脂類としては、以下のものに限定されないが、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、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、トリメリット酸、ピロメリット酸等のカルボン酸の群から選ばれた単独又は混合物と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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、トリプロピレングリコール、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, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 2 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタンジオール、2 - エチル - ヘキサジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 2 - デカンジオール、2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ジグリセリン、ジメチロールプロパン、ペンタエリトリール等のテトラオール類等の群から選ばれた多価アルコールの単独又は混合物と、の縮合反応によって得られるポリエステル樹脂類等、及び低分子量ポリオールの水酸基に - カプロラク톤を開環重合して得られるようなポリカプロラク톤類が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

ポリエーテル樹脂類としては、以下のものに限定されないが、例えば、多価ヒドロキシ化合物の単独又は混合物に、リチウム、ナトリウム、カリウム等の水酸化物；アルコラート、アルキルアミン等の強塩基性触媒等を使用して、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等のアルキレンオキサイドの単独又は混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類；エチレンジアミン類等の多官能化合物にアルキレンオキサイドを反応させて得られるポリエーテルポリオール類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類の開環重合によって得られ

10

20

30

40

50

るポリエーテルポリオール類；これらポリエーテル類を媒体としてアクリルアミド等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオール類が挙げられる。

【0092】

これらの樹脂類の中では、アクリル樹脂類、ポリエステル樹脂類が好ましい。また、必要に応じて、メラミン系硬化剤、ウレタンディスパージョン、ウレタンアクリルエマルジョン等の樹脂を併用することができる。

【0093】

これらの樹脂類は、水に乳化、分散又は溶解することが好ましい。そのために、樹脂類に含まれるカルボキシル基、スルホン基等を中和することができる。

【0094】

カルボキシル基、スルホン基等を中和するための中和剤として、以下のものに限定されないが、例えば、アンモニア、水溶性アミノ化合物であるモノエタノールアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリンから選択される1種以上を用いることができる。中和剤としては、第三級アミンであるトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンが好ましい。

【0095】

さらに、一般的に塗料に加えられる無機顔料、有機顔料、体質顔料、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機リン酸塩、有機亜リン酸塩、増粘剤、レベリング剤、チキソ化剤、消泡剤、凍結安定剤、艶消し剤、架橋反応触媒、皮張り防止剤、分散剤、湿潤剤、充填剤、可塑剤、潤滑剤、還元剤、防腐剤、防黴剤、消臭剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、静電防止剤又は帯電調整剤、沈降防止剤を組み合わせてもよい。塗料への分散性を良くするために、さらに界面活性剤を添加してもよいし、塗料の保存安定性を良くするために、さらに酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤を添加してもよい。

【0096】

[コーティング基材]

本実施形態のコーティング基材は、基材と、上述のコーティング組成物又は上述の水系コーティング組成物によってコーティングされたコーティング膜と、を備えるコーティング基材である。

【0097】

本実施形態の基材としては、以下のものに限定されないが、例えば、金属、木材、ガラス、石、セラミック材料、コンクリート、硬質及び可撓性プラスチック、繊維製品、皮革製品、紙が挙げられる。場合により、コーティング前に通常のプライマーを備えてもよい。

【実施例】

【0098】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。実施例及び比較例における、ポリイソシアネート組成物の物性は、以下のとおり測定した。なお、特に明記しない場合は、「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0099】

(物性1) イソシアネート基含有率

ポリイソシアネート組成物を試料として、イソシアネート基含有率の測定は、JIS K 7301-1995(熱硬化性ウレタンエラストマー用トリレンジイソシアネート型プレポリマー試験方法)に記載の方法に従って実施した。以下に、より具体的なイソシアネート基含有率の測定方法を示す。

【0100】

10

20

30

40

50

(1) 試料 1 g を 200 mL 三角フラスコに採取し、該フラスコにトルエン 20 mL を添加し、試料を溶解させた。

(2) その後、上記フラスコに 2.0 N のジ - n - ブチルアミン・トルエン溶液 20 mL を添加し、15 分間静置した。

(3) 上記フラスコに 2 - プロパノール 70 mL を添加し、溶解させて溶液を得た。

(4) 上記(3)で得られた溶液について、1 mol / L 塩酸を用いて滴定を行い、試料滴定量を求めた。

(5) 試料を添加しない場合にも、上記(1)～(3)と同様の方法で測定を実施し、ブランク滴定量を求めた。

上記で求めた試料滴定量及びブランク滴定量から、イソシアネート基含有率を以下の計算方法により算出した。

イソシアネート基含有率(質量%) = (ブランク滴定量 - 試料滴定量) × 42 / [試料質量(g) × 1,000] × 100%。

【0101】

(物性2) ポリイソシアネートの数平均分子量

ポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネート組成物中の変性ポリイソシアネートと未反応ポリイソシアネートとを含むポリイソシアネートの数平均分子量は、以下の装置及び条件を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)によりポリスチレン基準の数平均分子量を測定した。

装置：東ソー(株)製 HLC-8120GPC(商品名)

カラム：東ソー(株)製 TSKgel SuperH1000(商品名) × 1本、TSKgel SuperH2000(商品名) × 1本、TSKgel SuperH3000(商品名) × 1本、

キャリアー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差屈折計

【0102】

(物性3) 平均イソシアネート官能基数

ポリイソシアネート組成物を試料として、平均イソシアネート官能基数は、ポリイソシアネート1分子が統計的に有するイソシアネート官能基の数であり、(物性2)で測定したポリイソシアネートの数平均分子量と(物性1)で測定したイソシアネート基含有率と

から以下のとおり算出した。

平均官能基数 = ポリイソシアネートの数平均分子量 × イソシアネート基含有率(質量%) / 100% / 42

【0103】

(物性4) 不揮発分

ポリイソシアネート組成物を試料として、溶剤希釈をした場合には、アルミニウム製カップの質量を精秤し、試料約 1 g を入れて、加熱乾燥前のカップ質量を精秤した。上記試料を入れたカップを 105 の乾燥機中で 3 時間加熱した。上記加熱後のカップを室温まで冷却した後、再度カップの質量を精秤した。試料中の乾燥残分の質量%を不揮発分とした。不揮発分の計算方法は以下のとおりである。なお、溶剤希釈なしの場合には、不揮発分は実質的に 100% であるとして扱った。

不揮発分(質量%) = (加熱乾燥後のカップ質量 - アルミニウム製カップ質量) / (加熱乾燥前のカップ質量 - アルミニウム製カップ質量) × 100%。

【0104】

(物性5) ポリイソシアネートの水分散粒子径

ポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネート組成物中の変性ポリイソシアネートと未反応ポリイソシアネートとを含むポリイソシアネートの水分散粒子径は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置を用いて積算分布曲線より、50%径(d50)の値を測定した。

装置：日機装株式会社製 マイクロトラック ナノトラック UPA-EX150

10

20

30

40

50

粒子透過性：透過
 粒子形状：非球形
 粒子屈折率：1.81
 溶媒屈折率：1.33
 解析範囲：0.95 nmから6540 nm
 サンプル測定時間：120秒
 バックグラウンド測定時間：120秒

【0105】

(物性6) ポリイソシアネート組成物中のポリアルキレングリコールアルキルエーテルのnの平均数

10

ポリイソシアネート組成物を試料として、nの平均数は、以下の装置及び条件を用いてプロトン核磁気共鳴(NMR)により求めた。ここでは、アルキレン基に対応する相対強度の積分値とアルキル基に対応する相対強度の積分値を対応させることにより、ポリイソシアネート組成物中のポリアルキレングリコールアルキルエーテルのnの平均数を求めた。

NMR装置：Bruker Biospin Avance 600 (商品名)

観測核： ^1H

周波数：600 MHz

溶媒： CDCl_3

積算回数：256回

20

【0106】

(物性7) 原料ポリアルキレングリコールアルキルエーテルのnの平均数

原料のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを試料として、nの平均数は、下記の水酸基価から算出した。

水酸基価の測定は、JIS K 0070-1992 (化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価及び不けん化物の試験方法)及び、JIS K 1557-1 (プラスチック?ポリウレタン原料ポリオール試験方法?第1部：水酸基価の求め方)に記載の方法に従って実施した。

上記で求めた水酸基価から、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量を求め、その値を用いてnの平均数を以下の計算方法により算出した。

30

n の平均数 = (ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量 - アルキル基の分子量 - 水酸基の分子量) / (アルキレンオキシドの分子量)

ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量 = $56.1 \times 1000 / [\text{水酸基価} (\text{mg KOH} / \text{g})]$

例えば、使用したポリアルキレングリコールアルキルエーテルがポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテルだった場合、以下のように求められる。

n の平均数 = (ポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテルの分子量 - メチル基の分子量(15) - 水酸基の分子量(17)) / (エチレンオキシドの分子量(44))

【0107】

(物性8) ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが変性された割合(変性率)

40

ポリイソシアネート組成物を試料として、変性率は、原料のポリイソシアネートのイソシアネート基100当量に対して、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルが変性された割合であり、液体クロマトグラフィー(LC)の220 nmにおける、未変性イソシアヌレート3量体、1変性イソシアヌレート3量体、2変性イソシアヌレート3量体、及び3変性イソシアヌレート3量体のピーク面積比から求めた。用いた装置及び条件は以下のとおりである。

LC装置：Waters社製、UPLC (商品名)、

カラム：Waters社製、ACQUITY UPLC HSS T3 1.8 μm C18 内径2.1 mm x 長さ50 mm

流速：0.3 mL/min

50

移動相：A = 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液、B = アセトニトリル

グラジエント条件：初期の移動相組成はA / B = 98 / 2で、試料注入後Bの比率を直線的に上昇させ、10分後にA / B = 0 / 100とした。

検出方法：フォトダイオードアレイ検出器、測定波長は220 nm

【0108】

(物性9) ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の含有率

ポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネート組成物中の、変性ポリイソシアネートのポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の含有率は、(物性1)で測定したイソシアネート基含有率と、(物性6)で求めたポリアルキレングリコールアルキルエーテルのnの平均数から算出されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量と、(物性8)で求めた変性率とから以下のとおり算出した。

含有率(%) = イソシアネート基含有率(質量%) / 100% / 42 / (100 - 変性率(%)) × 変性率(%) × ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量 × 100%

例えば、使用したポリアルキレングリコールアルキルエーテルがポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテルだった場合、以下のように求められる。

ポリエチレングリコール(モノ)メチルエーテルの分子量 = メチル基の分子量(15) + 水酸基の分子量(17) + (エチレンオキサイドの分子量(44) × nの平均数)

【0109】

(物性10) ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比

原料のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを試料として、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比(1)を求めた。また、ポリイソシアネート組成物を試料として、未反応のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比(2)を求めた。ポリイソシアネート組成物中の変性ポリイソシアネートの、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比(3)は、分子量分布の分散比(2)と同一であるとした。

原料のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを試料としたとき、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルの反応性は、分子量に依存せず同等であった。よって、表1に記載の通り、原料として用いた仕込みのポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比(1)と、ポリイソシアネート組成物中から検出される未反応のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの分子量分布の分散比(2)は一致した。このため、ポリイソシアネートと反応して得られた変性ポリイソシアネートの、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルに由来する部分の分子量分布の分散比(3)は、分子量分布の分散比(1)及び(2)と同一であると判断した。なお、表1における、分子量分布の分散比(1)及び(2)における差分は、測定誤差の範囲内のものである。

用いた装置及び条件は以下のとおりである。

LC装置：Waters社製、UPLC(商品名)、

カラム：Waters社製、ACQUITY UPLC HSS T3 1.8 μm C18 内径2.1 mm × 長さ50 mm

流速：0.3 mL/min

移動相：a = 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液、b = アセトニトリル

グラジエント条件：初期の移動相組成比はa / b = 98 / 2で、試料注入後bの比率を直線的に上昇させ、10分後にa / b = 0 / 100とした。

検出方法1：フォトダイオードアレイ検出器、測定波長は220 nm

検出方法2：質量分析装置、Waters社製、Synapt G2(商品名)

イオン化モード：エレクトロスプレーイオン化、正イオン検出

スキャンレンジ：m/z 100から2000

【0110】

上記の装置及び条件で測定した。液体クロマトグラフィーにより成分を分離した後に、質量分析で検出される上記ポリアルキレングリコールアルキルエーテル由来のイオンにお

10

20

30

40

50

いて、質量電荷比 (m/z) から求まる分子量と、イオンの相対強度とから、以下の式により分子量分布の分散比を計算した。

分子量分布の分散比 = B/A

$$A = \sum M_i I_i / \sum I_i$$

$$B = \sum M_i^2 I_i / \sum M_i I_i$$

(M_i は各成分の質量電荷比 (m/z) から求めた分子量、 I_i は各成分のイオンの相対強度を示す)

【0111】

(物性11) ヒンダードフェノール系化合物の含有率

ポリイソシアネート組成物を試料として、ポリイソシアネート組成物中のヒンダードフェノール系化合物の含有率は、以下の装置及び条件を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) により、紫外線 (UV) 波長 280 nm で検出されるヒンダードフェノール系化合物のピーク面積から算出した。

装置：東ソー (株) 製 HLC-8120GPC (商品名)

カラム：東ソー (株) 製 TSKgel Super H1000 (商品名) × 1本、TSKgel Super H2000 (商品名) × 1本、TSKgel Super H3000 (商品名) × 1本、

キャリアー：テトラヒドロフラン

検出方法：示差UV計

算出方法：ヒンダードフェノール系化合物が既知の割合で含有されているポリイソシアネートを測定し、ヒンダードフェノール系化合物の面積 ($mV \times \text{秒}$) で検量線を作成した。その後、実施例及び比較例のポリイソシアネート組成物から検出された面積 ($mV \times \text{秒}$) からヒンダードフェノール系化合物の含有率を求めた。

【0112】

[製造例1] ポリイソシアネート組成物(1)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた四つ口フラスコの内部を窒素置換し、HDI 1000部と2-エチルヘキサノール30部を仕込み、攪拌下80℃で2時間ウレタン化反応を行った。イソシアヌレート化及びアロファネ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を0.04部添加し、約3時間反応させ、リン酸の固形分85%水溶液0.075部を加えて反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去し、ポリイソシアネート組成物(1)を得た。

【0113】

[製造例2] ポリイソシアネート組成物(2)

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた四つ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、HDIを600部、3価アルコールである分子量300のポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール(ダイセル化学株式会社製、商品名「プラクセル303」)30部を仕込み、攪拌下反応器内温度を90℃1時間保持しウレタン化反応を行った。その後反応器内温度を60℃に保持し、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を加え、収率が48%になった時点で燐酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応のHDIを除去し、ポリイソシアネート組成物(2)を得た。

【0114】

[製造例3] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(1)

1000mLオートクレーブの反応器内を窒素置換した後、メタノール128g(4.0mol)及び水酸化カリウム0.56g(10.0mmol)を仕込んだ。110℃に昇温した後、この温度を保ちながらエチレンオキサイド880g(28.0mol)を加圧下で2.5時間かけて反応させ、さらに1時間熟成を行った。得られた反応混合物に、85質量%のリン酸1.16g(10.0mmol)を加え中和し、析出したリン酸のカリウム塩を濾過で除き、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：7.0のポリエチレング

10

20

30

40

50

リコールモノメチルエーテル(1)を得た。分散比を測定したところ、1.03であった。

【0115】

[製造例4] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(2)

1000mLオートクレーブの反応器内を窒素置換した後、メタノール128g(4.0mol)及び水酸化カリウム0.56g(10.0mmol)を仕込んだ。110に昇温した後、この温度を保ちながらエチレンオキサイド1056g(24.0mol)を加圧下で2.5時間かけて反応させ、さらに1時間熟成を行った。得られた反応混合物に、85質量%のリン酸1.16g(10.0mmol)を加え中和し、析出したリン酸のカリウム塩を濾過で除き、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(2)を得た。分散比を測定したところ、1.04であった。

10

【0116】

[調製例1] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(3)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：3.0のトリエチレングリコールモノメチルエーテルと、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で2.1:10.9になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：7.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(3)を得た。分散比を測定したところ、1.06であった。

20

【0117】

[調製例2] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(4)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」)と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で130:55になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(4)を得た。分散比を測定したところ、1.13であった。

【0118】

[調製例3] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(5)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)と、平均分子量1000のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本油脂株式会社製、商品名「ユニオックスM-1000(エチレンオキサイド繰返単位の平均数：22)」)を、質量比で5.7:11.3になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：15.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(5)を得た。分散比を測定したところ、1.20であった。

30

【0119】

[調製例4] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」)と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で16:19になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)を得た。分散比を測定したところ、1.11であった。

40

【0120】

[調製例5] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)

製造例4で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(2)と、平均分子量550のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本油脂株式会社製、商品名「ユニオックスM-550(エチレンオキサ

50

イド繰返単位の平均数：11.8)」)を、質量比で1:2になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)を得た。分散比を測定したところ、1.10であった。

【0121】

[調製例6] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(8)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：15のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-081」)を、質量比で6.8:11.0になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：12.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(8)を得た。分散比を測定したところ、1.12であった。

10

【0122】

[調製例7] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(9)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で12.5:3.5になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.8のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(9)を得た。分散比を測定したところ、1.17であった。

【0123】

20

[調製例8] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(10)

調製例4で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)を200質量ppm添加し、40で2時間攪拌して混合し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(10)を得た。

【0124】

[調製例9] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(11)

調製例4で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)を400質量ppm添加し、40で2時間攪拌して混合し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(11)を得た。

【0125】

30

[調製例10] ポリイソシアネート組成物(3)

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」)に、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)を500質量ppm添加し、40で2時間攪拌して混合し、ポリイソシアネート組成物(3)を得た。

【0126】

[調製例11] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(12)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で46:27になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.3のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(12)を得た。分散比を測定したところ、1.13であった。

40

【0127】

[調製例12] ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(13)

エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」と、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」)を、質量比で30:22になるように混合し、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.5のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(13)を得た。分散比を測定したところ、1.12であった。

50

【 0 1 2 8 】

[実施例 1]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA - 100」）87質量部に、調製例1で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：7.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（3）を13質量部添加し、窒素下、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 2 9 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は180nmであり、イソシアネート基含有率：17.3質量%、数平均分子量：760、平均イソシアネート官能基数：3.1であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は7.1であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.06であった。得られた組成物中の変性率は8.4%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は13.0%と算出された。

10

【 0 1 3 0 】

[実施例 2]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA - 100」）84質量部に、調製例2で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（4）16質量部を添加し、窒素下、90 で8時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

20

【 0 1 3 1 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は190nmであり、イソシアネート基含有率：16.5質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は5.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.14であった。得られた組成物中の変性率は14.0%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は16.1%と算出された。

30

【 0 1 3 2 】

[実施例 3]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「24A - 100」）83質量部、調製例3で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：15のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（5）17質量部を添加し、窒素下、90 で6時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 3 3 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径：80nmであり、イソシアネート基含有率：18.6質量%、数平均分子量：720、平均イソシアネート官能基数：3.2であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は15.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.21であった。得られた組成物中の変性率は5.2%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は16.8%と算出された。

40

【 0 1 3 4 】

[実施例 4]

製造例1で得られたポリイソシアネート組成物（1）83質量部、調製例4で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（6）17質量部を添加し、窒素下、110 で3時間攪拌して反応を行った。反応

50

終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0135】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径：50nmであり、イソシアネート基含有率：14.8質量%、数平均分子量：670、平均イソシアネート官能基数：2.4であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.1であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は13.9%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は17.1%と算出された。

【0136】

[実施例5]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA-100」)84質量部に、1,3-ブタンジオール(表中、「1,3-BD」と表記する。)を3質量部添加し、窒素下、80℃で2時間攪拌して反応を行った。その後、調製例5で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)を13質量部添加し、窒素下、120℃で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0137】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は100nmであり、イソシアネート基含有率：14.0質量%、数平均分子量：1070、平均イソシアネート官能基数：3.6であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は9.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.10であった。得られた組成物中の変性率は8.4%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は13.1%と算出された。

【0138】

[実施例6]

製造例1で得られたポリイソシアネート組成物(1)90質量部、調製例5で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)10質量部を添加し、窒素下、110℃で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0139】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径：160nmであり、イソシアネート基含有率：17.6質量%、数平均分子量：620、平均イソシアネート官能基数：2.6であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は9.1であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は5.3%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は10.0%と算出された。

【0140】

[実施例7]

市販のHDI系ポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA-100」)24.7質量部、市販のIPDI系ポリイソシアネート組成物(エポニックジャパン株式会社製、商品名「T1890/100」)57.5質量部に、調製例6で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：12.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(8)17.8質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40質量部を添加し、窒素下、100℃で6時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0141】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：72.0%、水分散粒子径：50nm

10

20

30

40

50

mであり、不揮発分を100%として計算したイソシアネート基含有率(溶剤込の状態
イソシアネート基含有率を求め、その値を不揮発分比率で割り、計算した): 13.5質
量%、数平均分子量: 880、平均イソシアネート官能基数: 2.8であった。NMRか
ら検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は12.0であった。得られた組成物
中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.12であ
った。得られた組成物中の変性率は9.0%であり、よって、ポリエチレングリ
コールモノメチルエーテルの含有率は17.8%と算出された。

【0142】

[実施例8]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-1
00」)26.5質量部、製造例1で得られたポリイソシアネート組成物(1)43.0
質量部、数平均分子量6400のポリプロピレングリコール(旭硝子株式会社製、商品名
「エクセノール840」、表中「Ex840」と表記する。)10.0質量部に、調製例
2で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数: 5.0のポリエチレングリ
コールモノメチルエーテル(4)17.2質量部を添加し、窒素下、120 で6時間攪拌して反
応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得
た。

10

【0143】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分: 100%、水分散粒子径: 80nm
であり、イソシアネート基含有率: 12.3質量%、数平均分子量: 820、平均イソシ
アネート官能基数: 2.4であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単
位の平均数は5.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエ
ーテルの分散比を求めると、1.13であった。得られた組成物中の変性率は19.5%であ
り、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は17.9%と算出さ
れた。

20

【0144】

[実施例9]

市販のHDI系ポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA-100」)
59.5質量部、市販のIPDI系ポリイソシアネート組成物(エポニ
ックジャパン株式会社製、商品名「T1890/100」)25.5質量部に、調製例5
で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数: 9.0のポリエチレングリ
コールモノメチルエーテル(7)15.0質量部、酢酸ブチル40質量部を添加し、窒素下、100
で6時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイ
ソシアネート組成物を得た。

30

【0145】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分: 72.5%、水分散粒子径: 80nm
であり、不揮発分を100%として計算したイソシアネート基含有率(溶剤込の状態
イソシアネート基含有率を求め、その値を不揮発分比率で割り、計算した): 15.5質
量%、数平均分子量: 810、平均イソシアネート官能基数: 3.0であった。NMRか
ら検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は9.0であり、得られた組成物中
のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.09であ
った。得られた組成物中の変性率は8.7%であり、よって、ポリエチレングリ
コールモノメチルエーテルの含有率は15.1%と算出された。

40

【0146】

[実施例10]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-1
00」)84質量部に、調製例4で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数: 6.
0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)16.0質量部を添加し、窒素下
、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含む
ポリイソシアネート組成物を得た。

50

【 0 1 4 7 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は140nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は11.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.9%と算出された。

【 0 1 4 8 】

[実施例 1 1]

調製例4で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)の代わりに、調製例8で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(10)を用いた以外は実施例10と同様に操作し、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

10

【 0 1 4 9 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は140nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は11.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.9%と算出された。また、BHTの含有率は0.003%であった。

20

【 0 1 5 0 】

[実施例 1 2]

調製例4で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(6)の代わりに、調製例9で得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル(11)を用いた以外は実施例10と同様に操作し、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 5 1 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は140nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は11.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.9%と算出された。また、BHTの含有率は0.006%であった。

30

【 0 1 5 2 】

[実施例 1 3]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」)の代わりに、調製例10で得られたポリイソシアネート組成物(3)を用いた以外は実施例10と同様に操作し、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

40

【 0 1 5 3 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は140nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は11.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.9%と算出された。また、BHTの含有率は0.04%であった。

50

【 0 1 5 4 】

[実施例 1 4]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」）84質量部に、調製例4で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（6）16.0質量部、BHT0.1質量部を添加し、窒素下、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 5 5 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は140nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は11.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.9%と算出された。また、BHTの含有率は0.10%であった。

10

【 0 1 5 6 】

[実施例 1 5]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」）82.5質量部に、調製例11で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.3のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（12）17.5質量部を添加し、窒素下、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

20

【 0 1 5 7 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は150nmであり、イソシアネート基含有率：16.2質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.7であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は5.2であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.13であった。得られた組成物中の変性率は14.7%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は17.3%と算出された。

30

【 0 1 5 8 】

[実施例 1 6]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」）83.0質量部に、調製例12で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：5.5のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（13）17.0質量部を添加し、窒素下、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 5 9 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は150nmであり、イソシアネート基含有率：16.4質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.7であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は5.4であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.12であった。得られた組成物中の変性率は13.8%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は16.9%と算出された。

40

【 0 1 6 0 】

[比較例 1]

市販のポリイソシアネート組成物（旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA-100」）87質量部に、製造例3で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：7.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（1）13.0質量部を添加し、窒素下

50

、 120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0161】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は240nmであり、イソシアネート基含有率：17.4質量%、数平均分子量：760、平均イソシアネート官能基数：3.1であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は7.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.03であった。得られた組成物中の変性率は8.4%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は12.9%と算出された。

10

【0162】

[比較例2]

市販のHDI系ポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TKA-100」)59.5質量部、市販のIPDI系ポリイソシアネート組成物(エポニックジャパン株式会社製、商品名「T1890/100」)25.5質量部に、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG-130」、分子量分布の分散比：1.04)15.0質量部、酢酸ブチル40質量部を添加し、窒素下、100 で6時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【0163】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：72.0%、水分散粒子径：200nmであり、不揮発分を100%として計算したイソシアネート基含有率(溶剤込の状態でのイソシアネート基含有率を求め、その値を不揮発分比率で割り、計算した)：15.6質量%、数平均分子量：800、平均イソシアネート官能基数：3.0であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は9.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.04であった。得られた組成物中の変性率は8.6%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は15.0%と算出された。

20

【0164】

[比較例3]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」)84質量部に、製造例4で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：6.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(2)16.0質量部を添加し、窒素下、120 で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

30

【0165】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は210nmであり、イソシアネート基含有率：16.9質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.8であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は6.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.04であった。得られた組成物中の変性率は12.0%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は16.2%と算出された。

40

【0166】

[比較例4]

市販のポリイソシアネート組成物(旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名「TPA-100」)84質量部に、調製例7で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.8のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(9)16.0質量部を添加し、窒素下、90 で8時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

50

【 0 1 6 7 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径は250nmであり、イソシアネート基含有率：16.3質量%、数平均分子量：700、平均イソシアネート官能基数：2.7であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は4.8であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.16であった。得られた組成物中の変性率は14.6%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は16.1%と算出された。

【 0 1 6 8 】

[比較例 5]

製造例2で得られたポリイソシアネート組成物(2)85質量部に、調製例5で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)15質量部、酢酸ブチル40質量部を添加し、窒素下、120で4時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 6 9 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：72.5%、水分散粒子径：500nm以上であり、不揮発分を100%として計算したイソシアネート基含有率(溶剤込の状態)でイソシアネート基含有率を求め、その値を不揮発分比率で割り、計算した)：14.5質量%、数平均分子量：1300、平均イソシアネート官能基数：4.5であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は8.9であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.10であった。得られた組成物中の変性率は9.2%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は14.8%と算出された。

【 0 1 7 0 】

[比較例 6]

製造例1で得られたポリイソシアネート組成物(1)91質量部、調製例5で得られたエチレンオキサイド繰返単位の平均数：9.0のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(7)9質量部を添加し、窒素下、110で3時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 7 1 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：100%、水分散粒子径：210nmであり、イソシアネート基含有率：18.0質量%、数平均分子量：620、平均イソシアネート官能基数：2.7であった。NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は9.0であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.11であった。得られた組成物中の変性率は4.6%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は8.8%と算出された。

【 0 1 7 2 】

[比較例 7]

製造例2で得られたポリイソシアネート組成物(2)91質量部に、エチレンオキサイド繰返単位の平均数：4.2のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(日本乳化剤株式会社製、商品名「MPG」、分子量分布の分散比：1.01)9質量部、酢酸ブチル40質量部を添加し、窒素下、120で4時間攪拌して反応を行った。反応終了後、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を得た。

【 0 1 7 3 】

得られたポリイソシアネート組成物は、不揮発分：72.1%、水分散粒子径：500nm以上であり、不揮発分を100%として計算したイソシアネート基含有率(溶剤込の状態)でイソシアネート基含有率を求め、その値を不揮発分比率で割り、計算した)：15.6質量%、数平均分子量：1210、平均イソシアネート官能基数：4.5であった。

10

20

30

40

50

NMRから検出されたエチレンオキサイド繰返単位の平均数は4.2であり、得られた組成物中のポリエチレングリコールモノメチルエーテルの分散比を求めると、1.01であった。得られた組成物中の変性率は10.0%であり、よって、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルの含有率は8.9%と算出された。

【0174】

実施例1～16、及び比較例1～7で得られた変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物の評価は、以下のとおり行った。評価結果を表1に示す。

【0175】

(評価1)水分散性

(1)100mLフラスコと、吉野紙との質量を測定した。

(2)変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を、固形分換算で16gとなるように100mLフラスコに採取し、脱イオン水24gを添加した。

(3)プロペラ羽を使用し、200rpmで3分間、100mLフラスコ内の溶液を撈拌した後、(1)で秤量した吉野紙で濾過した。

(4)吉野紙に残った濾過残渣と、100mLフラスコに残った残渣とを合わせて105の乾燥機中で1時間加熱し、質量(g)を求めた。

(5)以下の計算方法で、変性ポリイソシアネートを含む組成物が水へ分散した割合を求めた。

水へ分散した割合(質量%) = $100\% - ((4)で求めた残渣を含む100mLフラスコと吉野紙との合計質量(g) - (1)で測定した100mLフラスコと吉野紙との合計質量(g)) / ((2)で採取した変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物の質量(g) \times 不揮発分(質量\%)) \times 100\%$

判定方法は以下のとおりとした。

A: 80質量%以上

B: 60質量%以上80質量%未満

C: 60質量%未満

【0176】

(評価2)水分散安定性

200mLフラスコに、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物0.1gと、脱イオン水100gを量り取り、プロペラ羽を使用し、600rpmで5分間、200mLフラスコ内の溶液を撈拌し、水分散液を得た。その後、50mLのガラス瓶に移し替え、分散状態を肉眼で観察した。

判定方法は以下のとおりとした。

A: 3時間経過後も変化が見られなかった。

B: 3時間経過後にわずかに沈殿又は分離が見られた。

C: 3時間以内に沈殿又は分離が見られた。

【0177】

(評価3)イソシアネート基の保持性

100mLフラスコに、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物15gと、脱イオン水45gを量り取り、プロペラ羽を使用し、600rpmで10分間、100mLフラスコ内の溶液を撈拌し、水分散液を得た。この水分散液におけるイソシアネート基の保持率を、以下のように評価した。

【0178】

イソシアネート基の濃度変化は、日本分光株式会社製FT/IR-4200type A(商品名)を用いた赤外吸収スペクトル測定(検出器: TGS、積算回数: 16回、分解: 4cm^{-1})において、イソシアヌレートの吸収ピーク(波数 1686cm^{-1} 付近)に対するイソシアネートの吸収ピーク(波数 2271cm^{-1} 付近)の強度比から算出した。

【0179】

水分散液作製直後を0時間とし、そのときのイソシアネートの吸収ピーク強度/イソシ

10

20

30

40

50

アヌレート吸収ピーク強度 = X_0 とし、 n 時間後のピーク強度比 = X_n を求め、イソシアネート基の保持率 = X_n / X_0 を算出し、4 時間後の保持率を評価した。判定方法は以下の通りとした。

A : 80 % 以上

C : 80 % 未満

【 0 1 8 0 】

【 表 1 】

ポリイソシアネート組成物	使用したポリイソシアネート組成物の種類	使用したポリイソシアネート組成物中のポリアルキルグリコールモルアルキルエーテル				ポリイソシアネート組成物の物性				ポリイソシアネート組成物の評価							
		(物性7)重合度の平均分散比	(物性10)分子量分布の分散比	(物性6)重合度の平均分散比	(物性8)変性率 (%)	(物性9)含有率 (質量%)	(物性10)分子量分布の分散比	(物性1)イソシアネート基含有率 (質量%)	(物性2)数平均分子量	(物性3)平均イソシアネート官能基数	(物性4)不揮発分 (%)	(物性5)水分散粒子径 (nm)	(物性11)ヒンダードフェノール系化合物の含有率 (質量%)	(評価1)水分散性	(評価2)水分散安定性	(評価3)イソシアネート基の保持性	
実施例1	TKA-100	調整例1	7.0	1.06	7.1	8.4	13.0	1.06	17.3	760	3.1	100	180	0	A	B	A
実施例2	TPA-100	調整例2	5.0	1.13	5.0	14.0	16.1	1.14	16.5	700	2.8	100	190	0	A	B	A
実施例3	24A-100	調整例3	15.0	1.20	15.0	5.2	16.8	1.21	18.6	720	3.2	100	80	0	B	A	A
実施例4	製造例1	調整例4	6.0	1.11	6.1	13.9	17.1	1.11	14.8	670	2.4	100	50	0	A	A	A
実施例5	TKA-100 1,3-BD	調整例5	9.0	1.10	9.0	8.4	13.1	1.10	14.0	1070	3.6	100	100	0	A	A	A
実施例6	製造例1	調整例5	9.0	1.10	9.1	5.3	10.0	1.11	17.6	620	2.6	100	160	0	A	B	A
実施例7	TKA-100 T1890/100	調整例6	12.0	1.12	12.0	9.0	17.8	1.12	13.5	880	2.8	72.0	50	0	B	A	A
実施例8	製造例1 Ex840	調整例2	5.0	1.13	5.0	19.5	17.9	1.13	12.3	820	2.4	100	80	0	A	B	A
実施例9	TKA-100 T1890/100	調整例5	9.0	1.10	9.0	8.7	15.1	1.09	15.5	810	3.0	72.5	80	0	A	A	A
実施例10	TPA-100	調整例4	6.0	1.11	6.0	11.8	15.9	1.11	16.9	700	2.8	100	140	0	A	A	A
実施例11	TPA-100	調整例8	6.0	1.11	6.0	11.8	15.9	1.11	16.9	700	2.8	100	140	0.003	A	A	A
実施例12	TPA-100	調整例9	6.0	1.11	6.0	11.8	15.9	1.11	16.9	700	2.8	100	140	0.006	A	A	A
実施例13	調整例10	調整例4	6.0	1.11	6.0	11.8	15.9	1.11	16.9	700	2.8	100	140	0.04	A	A	A
実施例14	TPA-100	調整例4	6.0	1.11	6.0	11.8	15.9	1.11	16.9	700	2.8	100	140	0.1	A	A	A
実施例15	TPA-100	調整例11	5.3	1.13	5.2	14.7	17.3	1.13	16.2	700	2.7	100	150	0	A	A	A
実施例16	TPA-100	調整例12	5.5	1.12	5.4	13.8	16.9	1.12	16.4	700	2.7	100	150	0	A	A	A
比較例1	TKA-100	製造例3	7.0	1.03	7.0	8.4	12.9	1.03	17.4	760	3.1	100	240	0	A	C	A
比較例2	TKA-100 T1890/100	MPG-130	9.0	1.04	9.0	8.6	15.0	1.04	15.6	800	3.0	72.0	200	0	A	C	A
比較例3	TPA-100	製造例4	6.0	1.04	6.0	12.0	16.2	1.04	16.9	700	2.8	100	210	0	A	C	A
比較例4	TPA-100	調整例7	4.8	1.17	4.8	14.6	16.1	1.16	16.3	700	2.7	100	250	0	A	C	A
比較例5	製造例2	調整例5	9.0	1.10	8.9	9.2	14.8	1.10	14.5	1300	4.5	72.5	500以上	0	A	C	C
比較例6	製造例1	調整例5	9.0	1.10	9.0	4.6	8.8	1.11	18.0	620	2.7	100	210	0	A	C	A
比較例7	製造例2	MPG	4.2	1.01	4.2	10.0	8.9	1.01	15.6	1210	4.5	72.1	500以上	0	A	C	A

【 0 1 8 1 】

〔 製造例 6 (水性エマルジョンの製造) 〕

反応器として、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ポートを取り付けた4ツ口のセパラブルフラスコを用いた。水 6 7 5 g とエマノールNC (アニオン界面活

性剤、35%水溶液、花王株式会社製) 4.3 gを入れ、80 に加熱し、開始剤として過硫酸アンモニウム(2%水溶液) 8 gを入れた。次に、フラスコ内に下記の混合物を4時間かけて滴下し、滴下終了後1時間80 に保った。

2-ヒドロキシメチルメタクリレート	25 g (3.5 質量%)	
アクリル酸	10 g (1.4 質量%)	
アクリルアミド	2 g (0.3 質量%)	
グリシジルメタアクリレート	27 g (3.8 質量%)	
メチルメタアクリレート	353 g (49.0 質量%)	
ブチルアクリレート	293 g (40.7 質量%)	
スチレン	9 g (1.3 質量%)	10
水	400 g	
過硫酸アンモニウム(2%水溶液)	31 g	
エレミノールJS-2(注1)	38 g	
エマルゲン920(注2)	9 g	

(注1) 反応性乳化剤、39%水溶液、三洋化成株式会社製

(注2) ノニオン界面活性剤、25%水溶液、花王株式会社

得られた水性エマルジョンは乳白色、不揮発分38%の安定な分散液であり、粒子径は100 nmであった。計算から求められた水酸価15.0 mg KOH/g、酸価10.8 mg KOH/g、ガラス転移点温度15.7 であった。

【0182】

20

[実施例17~32、比較例8~14]

実施例1~16、及び比較例1~7で得られた変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を用いて、下記のようにコーティング組成物(1)及び(2)をそれぞれ作製した。作製したコーティング組成物(1)は、下記の(評価4)の評価に用い、コーティング組成物(2)は、下記の(評価5)~(評価8)の評価に用いた。

【0183】

[コーティング組成物(1)の作製]

製造例6で作製したポリオール水分散体40 g容器に計り取り、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基とポリオール水分散体中のヒドロキシル基とのモル比が、NCO/OH=1.25になるように、変性ポリイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物を加えて混合物を得た。更に上記混合物に、コーティング組成物の固形分が38質量%となるように脱イオン水を加え、プロペラ羽を使用し、200 rpmで3分間攪拌し、コーティング組成物を作製した。作製したコーティング組成物を用いて、以下の(評価4)の塗膜評価を行った。評価結果を表2に示す。

30

【0184】

(評価4) 塗膜の外観

上記のコーティング組成物(1)を用いて、ガラス板上に、厚さ40 μmの塗膜を塗装し、23/50%RHの雰囲気下で7日間乾燥させた。得られた塗膜をBYK Gardner社製、商品名「haze-gloss version 3.40」を用いて、屈折率が1.567の黒色ガラス標準板での測定結果を100グロスユニットとして、20°の光沢値を測定した。なお、塗装に用いたガラス板単体の20°の光沢値は174であった。判定方法は以下のとおりとした。

40

AAA: 160以上

AA: 150以上160未満

A: 130以上150未満

B: 100以上130未満

C: 100未満

【0185】

[コーティング組成物(2)の作製]

200 rpmで3分間の攪拌を600 rpmで10分間に変更した以外はコーティング

50

組成物(1)の作製と同様に行い、コーティング組成物を作製した。作製したコーティング組成物を用いて、以下の(評価5)~(評価8)の塗膜評価を行った。ただし、塗膜外観が著しく悪いものは、(評価6)~(評価8)の結果を評価不可とした。評価結果を表2に示す。

【0186】

(評価5)塗膜の架橋性

上記のコーティング組成物(2)を用いて、PP板上に、厚さ40μmの塗膜を塗装し、23/50%RHの雰囲気下で24時間乾燥させた。得られた塗膜をアセトンに23で24時間浸漬させた後に取り出し、塗膜を乾燥させた。塗膜の架橋性を以下の計算方法により算出した。

塗膜の架橋性(%) = (溶解せずに残った塗膜の質量) / (アセトン浸漬前の塗膜の質量) × 100%

判定方法は以下のとおりとした。

A: 85%以上

B: 80%以上85%未満

C: 80%未満

【0187】

(評価6)塗膜の硬度

上記のコーティング組成物(2)を用いて、ガラス板上に、厚さ40μmの塗膜を塗装し、23/50%RHの雰囲気下で7日間乾燥させた。得られた塗膜をケーニツヒ硬度計(BYK Garder社製、商品名「Pendulum hardness tester」)を用いて測定した。判定方法は以下のとおりとした。

A: 100以上

C: 100未満

【0188】

(評価7)塗膜の耐溶剤性

上記のコーティング組成物(2)を用いて、ガラス板上に、厚さ40μmの塗膜を塗装し、23/50%RHの雰囲気下で7日間乾燥させた。得られた塗膜上にキシレンを1g含ませた直径10mmのコットンボールを10分間置き、表面に残ったキシレンを除いた後の塗膜の様子を観察した。判定方法は以下のとおりとした。

ただし、塗膜外観が悪いものは目視評価が不可能のため、測定不可とした。

A: 透明、凹みなし

B: やや白濁、又はやや凹みあり

C: 白濁、又は凹みあり

【0189】

(評価8)塗膜の耐水性

上記のコーティング組成物(2)を用いて、PP板上に、厚さ40μmの塗膜を塗装し、23/50%RHの雰囲気下で7日間乾燥させた。得られた塗膜を40の水に4時間浸漬させた後に取り出し、塗膜の様子を観察した。判定方法は以下のとおりとした。

ただし、塗膜外観が悪いものは目視評価が不可能のため、測定不可とした。

A: 変化なし

B: やや白濁が発生

C: 白濁が発生、又は塗膜が溶解

【0190】

10

20

30

40

【表 2】

コーティング組成物	ポリイソシアネート組成物	コーティング組成物の評価				
		(評価4) 塗膜の外観	(評価5) 塗膜の架橋性	(評価6) 塗膜の硬度	(評価7) 塗膜の耐溶剤性	(評価8) 塗膜の耐水性
実施例17	実施例1	B	A	A	B	A
実施例18	実施例2	B	A	A	B	A
実施例19	実施例3	B	A	A	A	A
実施例20	実施例4	A	B	A	B	A
実施例21	実施例5	A	A	A	A	A
実施例22	実施例6	B	A	A	B	A
実施例23	実施例7	A	B	A	A	B
実施例24	実施例8	B	B	A	B	B
実施例25	実施例9	A	A	A	A	A
実施例26	実施例10	A	A	A	A	A
実施例27	実施例11	AA	A	A	A	A
実施例28	実施例12	AAA	A	A	A	A
実施例29	実施例13	AAA	A	A	A	A
実施例30	実施例14	AA	A	A	A	A
実施例31	実施例15	AA	A	A	A	A
実施例32	実施例16	AA	A	A	A	A
比較例8	比較例1	C	A	A	C	A
比較例9	比較例2	C	A	A	C	A
比較例10	比較例3	C	A	A	C	A
比較例11	比較例4	C	A	A	C	A
比較例12	比較例5	C	A	C	測定不可	測定不可
比較例13	比較例6	C	A	A	C	A
比較例14	比較例7	C	A	A	測定不可	測定不可

10

20

【 0 1 9 1 】

本出願は、2015年2月4日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-020671号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

フロントページの続き

- (72)発明者 渡邊 慎一郎
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(72)発明者 音山 重稔
東京都千代田区神田神保町一丁目105番地

審査官 小森 勇

- (56)参考文献 特開平5 - 222150 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/28
C09D 175/04