



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116075535 B

(45) 授权公告日 2025.06.27

(21) 申请号 202180062967.0

(22) 申请日 2021.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116075535 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(30) 优先权数据
2020-165602 2020.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/035761 2021.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/071362 JA 2022.04.07

(73) 专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 薄井裕太 高松孝二 福田和幸
小山阳平 柴田辰也

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2020016116 A1, 2020.01.23

审查员 廖杨

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品

(57) 摘要

水分散型多异氰酸酯含有异氰酸酯基及磺基。水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物。多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯。亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物。相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上90质量%以下。

1. 水分散型多异氰酸酯,其为含有异氰酸酯基及磺基的水分散型多异氰酸酯,所述水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物,所述多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯,所述亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物,所述第2多异氰酸酯为选自由碳原子数6以上的脂肪族多异氰酸酯和碳原子数6以上的脂环族多异氰酸酯组成的组中的至少一种,

相对于所述第1多异氰酸酯及所述第2多异氰酸酯的总量而言,所述第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上90质量%以下。

2. 如权利要求1所述的水分散型多异氰酸酯,其中,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,

相对于所述第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为60质量%以上。

3. 如权利要求2所述的水分散型多异氰酸酯,其中,五亚甲基二异氰酸酯的所述异氰脲酸酯衍生物包含五亚甲基二异氰酸酯单体与醇的反应产物。

4. 如权利要求3所述的水分散型多异氰酸酯,其中,所述醇包含一元醇。

5. 如权利要求1所述的水分散型多异氰酸酯,其中,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,

相对于所述第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为25质量%以上75质量%以下。

6. 如权利要求1所述的水分散型多异氰酸酯,其中,相对于所述水分散型多异氰酸酯的总量而言,所述磺基的含有比例为0.2质量%以上5质量%以下。

7. 如权利要求1所述的水分散型多异氰酸酯,其中,所述水分散型多异氰酸酯的所述异氰酸酯基利用封端剂进行了封闭。

8. 水性聚氨酯树脂组合物,其包含:

权利要求1所述的水分散型多异氰酸酯;和

含有活性氢基团的化合物。

9. 物品,其具备被涂物、和配置于所述被涂物的表面的聚氨酯层,

所述聚氨酯层包含权利要求8所述的水性聚氨酯树脂组合物的固化物。

水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品。

背景技术

[0002] 聚氨酯树脂在各种产业领域中被广泛使用。聚氨酯树脂包含多异氰酸酯成分与多元醇成分的反应产物。

[0003] 多异氰酸酯成分例如以有机溶剂溶液的形式制备。近年来,为了实现环境性及作业性的提高,要求以水分散液的形式制备多异氰酸酯成分。即,要求能分散于水中的多异氰酸酯成分。

[0004] 作为能分散于水中的多异氰酸酯成分,提出了以下的成分。即,通过五亚甲基-1,5-二异氰酸酯的异氰脲酸酯、与3-(环己基氨基)丙磺酸的反应而得到的多异氰酸酯混合物(例如,参见专利文献1(实施例5))。

[0005] 上述的多异氰酸酯混合物由于3-(环己基氨基)丙磺酸的磺基(sulfone group)而变得能进行水分散。另外,可通过上述的多异氰酸酯混合物与多元醇成分的反应而得到聚氨酯树脂。这样的多异氰酸酯混合物及聚氨酯树脂的固化性优异。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2018-513239号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 但是,在利用磺基使五亚甲基-1,5-二异氰酸酯及/或其衍生物进行水分散的情况下,适用期不充分。

[0011] 本发明为具有优异的固化性、水分散性及适用期的水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明[1]包括水分散型多异氰酸酯,其为含有异氰酸酯基及磺基的水分散型多异氰酸酯,所述水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物,前述多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯,前述亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物,相对于前述第1多异氰酸酯及前述第2多异氰酸酯的总量而言,前述第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上90质量%以下。

[0014] 本发明[2]包括上述[1]所述的水分散型多异氰酸酯,其中,前述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,相对于前述第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为60质量%以上。

[0015] 本发明[3]包括上述[2]所述的水分散型多异氰酸酯,其中,五亚甲基二异氰酸酯

的前述异氰脲酸酯衍生物包含五亚甲基二异氰酸酯单体与醇的反应产物。

[0016] 本发明[4]包括上述[3]所述的水分散型多异氰酸酯,其中,前述醇包含一元醇。

[0017] 本发明[5]包括上述[1]~[4]中任一项所述的水分散型多异氰酸酯,其中,前述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,相对于前述第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为25质量%以上75质量%以下。

[0018] 本发明[6]包括上述[1]~[5]中任一项所述的水分散型多异氰酸酯,其中,相对于前述水分散型多异氰酸酯的总量而言,前述磺基的含有比例为0.2质量%以上5质量%以下。

[0019] 本发明[7]包括上述[1]~[6]中任一项所述的水分散型多异氰酸酯,其中,前述水分散型多异氰酸酯的前述异氰酸酯基利用封端剂进行了封闭。

[0020] 本发明[8]包括水性聚氨酯树脂组合物,其包含:上述[1]~[7]中任一项所述的水分散型多异氰酸酯;和含有活性氢基团的化合物。

[0021] 本发明[9]包括物品,其具备被涂物、和配置于前述被涂物的表面的聚氨酯层,前述聚氨酯层包含上述[8]所述的水性聚氨酯树脂组合物的固化物。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物,多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯,亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物。

[0024] 而且,相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上90质量%以下。因此,本发明的水分散型多异氰酸酯具有优异的固化性、水分散性及适用期。

[0025] 另外,本发明的水性聚氨酯树脂组合物包含上述的水分散型多异氰酸酯。因此,本发明的水性聚氨酯树脂组合物具有优异的固化性、水分散性及适用期。

[0026] 本发明的物品包含上述的水性聚氨酯树脂组合物的固化涂膜,因此具有优异的生产率。

具体实施方式

[0027] 本发明的水分散型多异氰酸酯含有异氰酸酯基及磺基。另外,水分散型多异氰酸酯为能进行水分散的多异氰酸酯。而且,水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物。

[0028] 多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯。

[0029] 第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯。第1多异氰酸酯优选由五亚甲基二异氰酸酯组成。五亚甲基二异氰酸酯表示五亚甲基二异氰酸酯单体及/或其衍生物。需要说明的是,在下文中,将五亚甲基二异氰酸酯单体的衍生物称为五亚甲基二异氰酸酯衍生物。

[0030] 作为五亚甲基二异氰酸酯单体,可举出1,5-戊二异氰酸酯(1,5-戊烷二异氰酸酯)及其结构异构体。作为结构异构体,可举出例如1,4-戊二异氰酸酯(1,4-戊烷二异氰酸酯)、1,3-戊二异氰酸酯(1,3-戊烷二异氰酸酯)、及1,2-戊二异氰酸酯(1,2-戊烷二异氰酸酯)。

这些五亚甲基二异氰酸酯单体可以单独使用或者并用2种以上。作为五亚甲基二异氰酸酯单体,优选可举出1,5-戊二异氰酸酯。需要说明的是,五亚甲基二异氰酸酯单体例如可以依照国际公开第2012/121291号公报的记载来制造。

[0031] 作为五亚甲基二异氰酸酯衍生物,可举出利用已知的方法对五亚甲基二异氰酸酯单体进行改性而得到的衍生物。作为五亚甲基二异氰酸酯衍生物,更具体而言,可举出例如多聚物、脲基甲酸酯衍生物、多元醇衍生物、缩二脲衍生物、脲衍生物、噁二嗪三酮衍生物及碳二亚胺衍生物。另外,作为多聚物,可举出例如异氰脲酸酯衍生物及亚氨基噁二嗪二酮衍生物。这些五亚甲基二异氰酸酯衍生物可以单独使用或者并用2种以上。

[0032] 五亚甲基二异氰酸酯可以单独使用或者并用2种以上。作为五亚甲基二异氰酸酯,优选可举出五亚甲基二异氰酸酯衍生物,更优选可举出五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物。换言之,第1多异氰酸酯优选包含五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物。

[0033] 作为五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,可举出例如五亚甲基二异氰酸酯单体与醇的反应产物。

[0034] 更具体而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物例如通过以下的方法制造。即,在该方法中,首先,使五亚甲基二异氰酸酯单体与醇反应。

[0035] 作为醇,可举出例如一元醇、二醇及三醇。

[0036] 作为一元醇,可举出例如直链状的1元醇、及支链状的1元醇。

[0037] 作为直链状的1元醇,可举出例如甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一烷醇、正十二烷醇、正十三烷醇、正十四烷醇、正十五烷醇、正十六烷醇、正十七烷醇、正十八烷醇、正十九烷醇、及二十烷醇。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0038] 作为支链状的1元醇,可举出例如异丙醇、异丁醇(异丁基醇)、仲丁醇、叔丁醇、异戊醇、异己醇、异庚醇、异辛醇、2-乙基己烷-1-醇、异壬醇、异癸醇、5-乙基-2-壬醇、三甲基壬醇、2-己基癸醇、3,9-二乙基-6-十三烷醇、2-异庚基异十一烷醇、及2-辛基十二烷醇。它们可以单独使用或者并用2种以上。这些一元醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0039] 作为二醇,可举出例如直链状的2元醇、及支链状的2元醇。

[0040] 作为直链状的2元醇,可举出例如直链状的烷烃二醇。作为直链状的烷烃二醇,可举出例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇(丁隔二醇)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-二羟基-2-丁烯、二乙二醇、三乙二醇、及二丙二醇。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0041] 作为支链状的2元醇,可举出例如支链状的烷烃二醇。作为支链状的烷烃二醇,可举出例如1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,2-三甲基戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、及2,6-二甲基-1-辛烯-3,8-二醇。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0042] 这些二醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0043] 作为三醇,可举出例如甘油、三羟甲基丙烷、及三异丙醇胺。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0044] 这些三醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0045] 这些醇可以单独使用或者并用2种以上。

[0046] 醇的碳原子数例如为1以上,优选为2以上。另外,醇的碳原子数例如为50以下,优

选为40以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下,进一步优选为10以下,尤其优选为4以下。

[0047] 若醇的碳原子数为上述范围,则能够提高五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的水分散性。

[0048] 作为醇,优选可举出一元醇,更优选可举出支链状的1元醇,进一步优选可举出异丁醇。通过使用这些成分,能够提高水分散型多异氰酸酯的水分散性。

[0049] 五亚甲基二异氰酸酯单体与醇的配合比例可在不阻碍本发明的优异效果的范围内适宜地设定。

[0050] 更具体而言,五亚甲基二异氰酸酯单体的异氰酸酯基相对于醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)例如高于1,优选为5以上,更优选为10以上。另外,五亚甲基二异氰酸酯单体的异氰酸酯基相对于醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)例如为1000以下,优选为600以下,更优选为500以下,进一步优选为100以下。

[0051] 另外,相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,醇例如为3质量份以上,优选为3.2质量份以上,更优选为3.5质量份以上。另外,相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,醇例如为50质量份以下,优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下。

[0052] 五亚甲基二异氰酸酯单体与醇的反应条件可在不阻碍本发明的优异效果的范围内适宜地设定。更具体而言,环境条件为非活性气氛及常压。另外,反应温度例如为20°C以上,优选为40°C以上。另外,反应温度例如为100°C以下,优选为90°C以下。另外,反应时间例如为0.05小时以上,优选为0.2小时以上。

[0053] 另外,反应时间例如为10小时以下,优选为6小时以下。

[0054] 另外,在该方法中,根据需要,可以在五亚甲基二异氰酸酯单体及醇中配合氨基甲酸酯化催化剂。作为氨基甲酸酯化催化剂,可举出例如已知的胺类、及已知的有机金属化合物。需要说明的是,氨基甲酸酯化催化剂的配合比例没有特别限制,可根据目的及用途而适宜地设定。

[0055] 由此,五亚甲基二异氰酸酯单体与醇进行氨基甲酸酯化反应。其结果是,得到氨基甲酸酯化反应产物。

[0056] 接着,在该方法中,使氨基甲酸酯化反应产物进行脲基甲酸酯化反应及异氰脲酸酯化反应。

[0057] 更具体而言,在该方法中,在氨基甲酸酯化反应产物中配合异氰脲酸酯化催化剂,进行加热。

[0058] 作为异氰脲酸酯化催化剂,只要是能促进异氰酸酯基的脲基甲酸酯化及异氰脲酸酯化的催化剂,就没有特别限制。作为异氰脲酸酯化催化剂,可举出例如叔胺、曼尼希碱、弗瑞德—克来福特催化剂、烷基羧酸的金属盐、有机金属化合物、卤代有机磷化合物、四烷基铵的氢氧化物、四烷基铵的有机弱酸盐、三烷基羟基烷基铵的氢氧化物、及三烷基羟基烷基铵的有机弱酸盐。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0059] 作为异氰脲酸酯化催化剂,优选可举出三烷基羟基烷基铵的有机弱酸盐。

[0060] 作为三烷基羟基烷基铵,可举出例如N-(2-羟基丙基)-N,N,N-三甲基铵、三甲基羟基乙基铵、三乙基羟基丙基铵、及三乙基羟基乙基铵。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0061] 另外,作为有机弱酸盐,可举出例如乙酸盐、丙酸盐、2-乙基己酸盐、辛酸盐、癸酸

盐、肉豆蔻酸盐及苯甲酸盐。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0062] 相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,异氰脲酸酯化催化剂的配合比例例如为0.0005质量份以上,优选为0.001质量份以上。另外,相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,异氰脲酸酯化催化剂的配合比例例如为0.3质量份以下,优选为0.05质量份以下,更优选为0.03质量份以下。

[0063] 脲基甲酸酯化反应及异氰脲酸酯化反应的反应条件可在不阻碍本发明的优异效果的范围内适宜地设定。更具体而言,环境条件为非活性气氛及常压。另外,反应温度例如为0°C以上,优选为20°C以上。另外,反应温度例如为160°C以下,优选为120°C以下。另外,反应时间例如为30分钟以上,优选为60分钟以上。

[0064] 另外,反应时间例如为20小时以下,优选为10小时以下。

[0065] 然后,在反应液的反应率(异氰酸酯基转化率)达到规定值的时间点,向反应液中添加反应终止剂。使反应停止时的异氰酸酯基的转化率例如为1质量%以上,优选为5质量%以上。另外,使反应停止时的异氰酸酯基的转化率例如为20质量%以下,优选为15质量%以下。需要说明的是,异氰酸酯基的转化率可以利用已知的方法算出。

[0066] 作为反应终止剂,可举出例如磷酸、一氯乙酸、苯甲酰氯、十二烷基苯磺酸、邻甲苯磺酸、对甲苯磺酸、邻甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸甲酯、邻甲苯磺酰胺、及对甲苯磺酰胺。它们可以单独使用或者并用2种以上。反应终止剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定。

[0067] 另外,也可以添加催化剂吸附剂来代替反应终止剂。作为催化剂吸附剂,可举出例如螯合树脂及离子交换树脂。它们可以单独使用或者并用2种以上。催化剂吸附剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定。

[0068] 由此,脲基甲酸酯化反应及异氰脲酸酯化反应停止。

[0069] 另外,在上述的各反应中,可以配合助催化剂。作为助催化剂,可举出例如已知的有机亚磷酸酯。作为有机亚磷酸酯,优选可举出单亚磷酸酯类,更优选可举出亚磷酸三(十三烷基)酯。

[0070] 相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,助催化剂的配合比例例如为0.01质量份以上,优选为0.02质量份以上,更优选为0.03质量份以上。另外,相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,助催化剂的配合比例例如为0.2质量份以下,优选为0.15质量份以下,更优选为0.1质量份以下。

[0071] 另外,在上述的各反应中,可以添加反应稳定剂。作为反应稳定剂,可举出例如已知的受阻酚系抗氧化剂。优选可举出2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚(BHT)。

[0072] 相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,反应稳定剂的配合比例例如为0.01质量份以上,优选为0.05质量份以上。另外,相对于五亚甲基二异氰酸酯单体100质量份而言,反应稳定剂的配合比例例如为1.0质量份以下,优选为0.10质量份以下。

[0073] 另外,在上述的各反应中,可以添加已知的反应溶剂。需要说明的是,反应溶剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定。另外,在上述的各反应中,可以对反应液进行纯化。作为纯化方法,可举出例如蒸馏及萃取。通过纯化,从反应液中除去未反应的五亚甲基二异氰酸酯单体。另外,氨基甲酸酯化催化剂、异氰脲酸酯化催化剂、催化剂失活剂、助催化剂、反应稳定剂及/或反应溶剂与五亚甲基二异氰酸酯单体一起被除去。

[0074] 而且,在上述的反应中,五亚甲基二异氰酸酯单体进行异氰脲酸酯改性。其结果是,作为反应产物,得到五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物。而且,反应产物被用作第1多异氰酸酯。

[0075] 第1多异氰酸酯中,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例可根据目的及用途而适宜地设定。更具体而言,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,尤其优选为80质量%以上。

[0076] 若异氰脲酸酯衍生物的含有比例超过上述下限,则可得到具有优异的固化性及水分散性的水分散型多异氰酸酯。

[0077] 另外,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为100质量%以下。即,第1多异氰酸酯可以由五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物组成。

[0078] 另外,在上述的反应中,根据反应条件,五亚甲基二异氰酸酯单体有时进行异氰脲酸酯改性及脲基甲酸酯改性。其结果是,第1多异氰酸酯有时含有五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物。

[0079] 在第1多异氰酸酯含有五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的情况下,它们的含有比例可根据目的及用途而适宜地设定。

[0080] 在这样的情况下,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为50质量%以上,进一步优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,尤其优选为75质量%以上。另外,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为99质量%以下,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0081] 另外,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的含有比例例如为1质量%以上,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上。另外,相对于第1多异氰酸酯的总量而言,五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的含有比例例如为90质量%以下,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,尤其优选为25质量%以下。

[0082] 需要说明的是,异氰脲酸酯衍生物的含有比例、及脲基甲酸酯衍生物的含有比例依照后述的实施例而通过凝胶渗透色谱法来测定。

[0083] 另外,在上述的方法中,同时制造了五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物,但也可以例如分别制造五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物,并以上述的比例混合。另外,也可以在上述的反应产物中进一步添加五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、及/或五亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物,并调整为上述的比例。

[0084] 另外,第1多异氰酸酯可以溶解于已知的有机溶剂中。在这样的情况下,第1多异氰

酸酯的溶液的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为20质量%以上。另外,第1多异氰酸酯的溶液的固态成分浓度例如为90质量%以下,优选为80质量%以下。

[0085] 第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯。第2多异氰酸酯优选由碳原子数6以上的多异氰酸酯组成。碳原子数6以上的多异氰酸酯表示碳原子数6以上的多异氰酸酯单体、及/或其衍生物。需要说明的是,在下文中,将碳原子数6以上的多异氰酸酯单体的衍生物称为碳原子数6以上的多异氰酸酯衍生物。

[0086] 作为碳原子数6以上的多异氰酸酯单体,可举出例如碳原子数6以上的脂肪族多异氰酸酯单体、碳原子数6以上的脂环族多异氰酸酯单体、碳原子数6以上的芳香族多异氰酸酯单体、及碳原子数6以上的芳香脂肪族多异氰酸酯单体。

[0087] 作为碳原子数6以上的脂肪族多异氰酸酯单体,可举出例如六亚甲基二异氰酸酯单体。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0088] 作为碳原子数6以上的脂环族多异氰酸酯单体,可举出例如异佛尔酮二异氰酸酯单体、降冰片烯二异氰酸酯单体、双(异氰酸酯基甲基)环己烷单体、及亚甲基双(环己基异氰酸酯)单体。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0089] 作为碳原子数6以上的芳香族多异氰酸酯单体,可举出例如甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯及二苯基甲烷二异氰酸酯。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0090] 这些碳原子数6以上的多异氰酸酯单体可以单独使用或者并用2种以上。

[0091] 作为碳原子数6以上的多异氰酸酯衍生物,可举出与上述相同种类的衍生物。

[0092] 作为碳原子数6以上的多异氰酸酯,优选可举出碳原子数6以上的多异氰酸酯衍生物,更优选可举出碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物。换言之,第2多异氰酸酯优选包含碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物。

[0093] 碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物可以利用已知的方法制造。另外,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物例如也可以利用与五亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物同样的方法制造。

[0094] 相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为50质量%以上。

[0095] 若异氰脲酸酯衍生物的含有比例超过上述下限,则可得到具有优异的固化性及水分散性的水分散型多异氰酸酯。

[0096] 另外,相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为100质量%以下。即,第2多异氰酸酯可以由碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物组成。

[0097] 另外,第2多异氰酸酯有时含有碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和碳原子数6以上的多异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物。

[0098] 优选第2多异氰酸酯含有碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和碳原子数6以上的多异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物。

[0099] 在第2多异氰酸酯含有碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物、和碳原子数6以上的多异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的情况下,它们的含有比例可根据目的及用途而适宜地设定。

[0100] 在这样的情况下,相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上,尤其优选为40质量%以上。另外,相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物的含有比例例如为99质量%以下,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,尤其优选为60质量%以下。

[0101] 另外,相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的含有比例例如为1质量%以上,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上,尤其优选为40质量%以上。另外,相对于第2多异氰酸酯的总量而言,碳原子数6以上的多异氰酸酯的脲基甲酸酯衍生物的含有比例例如为90质量%以下,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,尤其优选为60质量%以下。

[0102] 另外,第2多异氰酸酯可以溶解于已知的有机溶剂中。在这样的情况下,第2多异氰酸酯的溶液的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为20质量%以上。另外,第2多异氰酸酯的溶液的固态成分浓度例如为90质量%以下,优选为80质量%以下。

[0103] 多异氰酸酯成分只要含有第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯即可,可以还含有其他多异氰酸酯。

[0104] 优选多异氰酸酯成分仅含有第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯。即,优选多异氰酸酯成分由第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯组成。

[0105] 相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上,优选为45质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为55质量%以上,尤其优选为60质量%以上。另外,相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第1多异氰酸酯的含有比例为90质量%以下,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0106] 相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第2多异氰酸酯的含有比例例如为10质量%以上,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上。另外,相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第2多异氰酸酯的含有比例例如为60质量%以下,优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为45质量%以下,尤其优选为40质量%以下。

[0107] 若第1多异氰酸酯的含有比例及第2多异氰酸酯的含有比例为上述范围,则可得到具有优异的固化性、水分散性及适用期的水分散型多异氰酸酯。

[0108] 另外,多异氰酸酯成分可以溶解于已知的有机溶剂中。在这样的情况下,多异氰酸酯成分的溶液的固态成分浓度例如为10质量%以上,优选为20质量%以上。另外,多异氰酸酯成分的溶液的固态成分浓度例如为90质量%以下,优选为80质量%以下。

[0109] 然后,使上述的多异氰酸酯成分、与亲水性活性氢成分反应,由此得到水分散型多异氰酸酯。

[0110] 更具体而言,在水分散型多异氰酸酯的制备中,使多异氰酸酯成分、与亲水性活性氢成分以残存有游离的异氰酸酯基的比例进行反应。

[0111] 作为水分散型多异氰酸酯的制造方法,没有特别限制。

[0112] 例如,首先,将第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯以上述的比例混合,制备混合多异氰酸酯。接着,使混合多异氰酸酯与亲水性活性氢成分反应。由此,能够得到水分散型多异氰酸酯。

[0113] 另外,例如,首先,使第1多异氰酸酯与亲水性活性氢成分反应,制备第1水分散型多异氰酸酯。另外,使第2多异氰酸酯与亲水性活性氢成分反应,制备第2水分散型多异氰酸酯。然后,将第1水分散型多异氰酸酯与第2水分散型多异氰酸酯混合。在混合中,以第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的比例成为上述的范围的方式调整。由此,能够得到水分散型多异氰酸酯。

[0114] 优选地,首先,使第1多异氰酸酯与亲水性活性氢成分反应,制备第1水分散型多异氰酸酯。另外,使第2多异氰酸酯与亲水性活性氢成分反应,制备第2水分散型多异氰酸酯。然后,将第1水分散型多异氰酸酯与第2水分散型多异氰酸酯混合。由此,得到水分散型多异氰酸酯。

[0115] 亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物。

[0116] 含磺基的活性氢化合物为含有1个以上的磺基、和1个以上的活性氢基团的化合物。作为活性氢基团,可举出例如羟基及氨基。

[0117] 作为含磺基的活性氢化合物,可举出例如同时具有1个活性氢基团、和1个磺基的化合物。作为这样的含磺基的活性氢化合物,可举出例如羟基烷烃磺酸及氨基磺酸。

[0118] 作为羟基烷烃磺酸,可举出例如羟基甲磺酸、羟基乙磺酸及3-羟基丙磺酸。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0119] 作为氨基磺酸,可举出例如2-(环己基氨基)-乙磺酸(CHES)及3-(环己基氨基)-丙磺酸(CAPS)。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0120] 这些含磺基的活性氢化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0121] 作为含磺基的活性氢化合物,优选可举出氨基磺酸,更优选可举出3-(环己基氨基)-丙磺酸。

[0122] 另外,亲水性活性氢成分可以包含其他水分散性活性氢化合物作为任选成分。

[0123] 其他水分散性活性氢化合物为除含磺基的活性氢化合物之外的水分散性活性氢化合物。

[0124] 作为其他水分散性活性氢化合物,更具体而言,可举出含非离子基团的活性氢化合物、含羧基的活性氢化合物及含磷酸基的活性氢化合物。

[0125] 作为含非离子基团的活性氢化合物,可举出例如聚氧乙烯化合物。

[0126] 作为聚氧乙烯化合物,可举出例如同时具有活性氢基团、和至少3个连续的氧化乙烯基的化合物。作为这样的聚氧乙烯化合物,可举出例如单末端封链聚氧乙烯二醇、及含聚氧乙烯侧链的二醇。

[0127] 作为单末端封链聚氧乙烯二醇,可举出例如利用碳原子数1~20的烷基对单末端进行封闭而得到的烷氧基聚乙二醇。更具体而言,可举出甲氧基聚氧乙烯二醇、及乙氧基聚氧乙烯二醇。单末端封链聚氧乙烯二醇可以利用已知的方法制造。

[0128] 作为含聚氧乙烯侧链的二醇,可举出例如含聚氧乙烯基的单异氰酸酯、与二烷醇胺的反应产物。含聚氧乙烯侧链的二醇可以利用已知的方法制造。

[0129] 聚氧乙烯化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0130] 聚氧乙烯化合物的数均分子量例如为200以上,优选为300以上,例如为2000以下,优选为1000以下。

[0131] 含羧基的活性氢化合物为同时具有活性氢基团及羧基的化合物。作为含羧基的活性氢化合物,可举出例如同时具有1个活性氢基团、和1个羧基的含羧基的活性氢化合物。另外,作为含羧基的活性氢化合物,也可举出例如同时具有2个活性氢基团和1个羧基的含羧基的活性氢化合物。

[0132] 作为同时具有1个活性氢基团、和1个羧基的含羧基的活性氢化合物,可举出例如羟基乙酸、乳酸、羟基特戊酸、苹果酸、及柠檬酸。

[0133] 作为同时具有2个活性氢基团和1个羧基的含羧基的活性氢化合物,可举出例如2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基乳酸、2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、二羟甲基庚酸、二羟甲基壬酸、2,2-二羟甲基丁酸、及2,2-二羟甲基戊酸。

[0134] 含羧基的活性氢化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0135] 含磷酸基的活性氢化合物为同时具有活性氢基团及磷酸基的化合物。

[0136] 作为含磷酸基的活性氢化合物,可举出例如同时具有1个活性氢基团及1个磷酸基的含磷酸基的活性氢化合物。

[0137] 作为这样的含磷酸基的活性氢化合物,可举出例如羟基烷基膦酸、及氨基烷基膦酸。

[0138] 含磷酸基的活性氢化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0139] 其他水分散性活性氢化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0140] 相对于亲水性活性氢成分的总量而言,其他水分散性活性氢化合物的含有比例例如为90质量%以下,优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为10质量%以下,尤其优选为0质量%。

[0141] 即,亲水性活性氢成分尤其优选由含磺基的活性氢化合物组成,而不含有其他水分散性活性氢化合物。

[0142] 在亲水性活性氢成分由含磺基的活性氢化合物组成的情况下,可获得能够得到尤其优异的硬度及机械物性的聚氨酯树脂并且具有优异的固化性及水分散性的水分散型多异氰酸酯。

[0143] 第1多异氰酸酯与亲水性活性氢成分的反应比例以在反应产物中残存有游离的异氰酸酯基的方式调整。

[0144] 更具体而言,亲水性活性氢成分的活性氢基团相对于第1多异氰酸酯的异氰酸酯基而言的当量比(活性氢基团/NCO)例如为0.30以下,优选为0.20以下。另外,亲水性活性氢成分的活性氢基团相对于第1多异氰酸酯的异氰酸酯基而言的当量比(活性氢基团/NCO)例如为0.01以上,优选为0.10以上。

[0145] 相对于第1多异氰酸酯100质量份而言,亲水性活性氢成分的配合比例例如为10质量份以上,优选为20质量份以上,进一步优选为25质量份以上。另外,相对于第1多异氰酸酯100质量份而言,亲水性活性氢成分的配合比例例如为70质量份以下,优选为60质量份以下,进一步优选为55质量份以下。

[0146] 第1多异氰酸酯与亲水性活性氢成分的反应条件可在不阻碍本发明的优异效果的范围内适宜地设定。更具体而言,环境条件为非活性气氛及常压。另外,反应温度例如为50

°C以上,优选为70°C以上。另外,反应温度例如为150°C以下,优选为110°C以下。另外,反应时间例如为0.5小时以上,优选为1小时以上。另外,反应时间例如为120小时以下,优选为72小时以下。

[0147] 需要说明的是,反应的结束例如根据反应液中的异氰酸酯量不发生变化来确认。异氰酸酯量利用滴定法或红外吸收法来测定。

[0148] 另外,在该方法中,优选在反应液中添加中和剂,从而形成磺基的盐。即,磺基可以不是盐,也可以是盐。优选可举出磺基的盐作为磺基。

[0149] 作为中和剂,可举出常用的碱。作为碱,具体而言,可举出有机碱、无机碱。

[0150] 作为有机碱,可举出例如叔胺及仲胺。作为叔胺,可举出例如三烷基胺及烷醇胺。作为三烷基胺,可举出例如三甲基胺、三乙基胺、及N,N-二甲基环己基胺。作为烷醇胺,可举出例如二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、三乙醇胺及三异丙醇胺。作为仲胺,可举出例如杂环式胺。作为杂环式胺,可举出例如吗啉。这些有机碱可以单独使用或者并用2种以上。

[0151] 作为无机碱,可举出例如氨、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物及碱金属碳酸盐。作为碱金属氢氧化物,可举出例如氢氧化锂、氢氧化钠及氢氧化钾。作为碱土金属氢氧化物,可举出例如氢氧化镁及氢氧化钙。作为碱金属碳酸盐,可举出例如碳酸钠及碳酸钾。这些无机碱可以单独使用或者并用2种以上。

[0152] 这些中和剂可以单独使用或者并用2种以上。

[0153] 作为中和剂,优选可举出有机碱,更优选可举出叔胺,进一步优选可举出三烷基胺,尤其优选可举出N,N-二甲基环己基胺。

[0154] 相对于磺基1当量而言,中和剂的添加量例如为0.4当量以上,优选为0.6当量以上。另外,相对于磺基1当量而言,中和剂的添加量例如为1.2当量以下,优选为1.0当量以下。

[0155] 由此,得到含有异氰酸酯基及磺基的第1水分散型多异氰酸酯。

[0156] 另外,在该方法中,与第1水分散型多异氰酸酯同样地操作,从而制备第2水分散型多异氰酸酯。即,首先,与上述同样地使第2多异氰酸酯和亲水性活性氢成分反应,然后,与上述同样地对反应产物进行中和。

[0157] 由此,得到含有异氰酸酯基及磺基的第2水分散型多异氰酸酯。

[0158] 然后,在该方法中,将第1水分散型多异氰酸酯、与第2水分散型多异氰酸酯混合。混合比例以第1水分散型多异氰酸酯中的第1多异氰酸酯的比例、和第2水分散型多异氰酸酯中的第2多异氰酸酯的比例成为上述的范围的方式调整。

[0159] 由此,得到含有异氰酸酯基及磺基的水分散型多异氰酸酯。

[0160] 另外,在水分散型多异氰酸酯中,异氰酸酯基可以为游离的异氰酸酯基。另外,异氰酸酯基也可以利用封端剂进行了封闭。即,作为异氰酸酯基,可举出游离的异氰酸酯基、及经封闭的异氰酸酯基。

[0161] 封端剂为具有与异氰酸酯基反应的活性基团(以下,称为封闭基团(blocking group))的化合物。作为封端剂,可举出例如活性亚甲基系化合物、活性甲川系化合物、咪唑系化合物、咪唑啉系化合物、嘧啶系化合物、胍系化合物、醇系化合物、酚系化合物、胺系化合物、亚胺系化合物、脞系化合物、氨基甲酸系化合物、脲系化合物、酰胺系化合物、内酰胺系化合物、酰亚胺系化合物、三唑系化合物、吡唑系化合物、硫醇系化合物及亚硫酸氢盐。

它们可以单独使用或者并用2种以上。作为封端剂,优选可举出咪唑系化合物、咪唑啉系化合物、脞系化合物及吡唑系化合物。

[0162] 然后,使具有游离的异氰酸酯基的水分散型多异氰酸酯、与上述封端剂反应,由此生成具有经封闭的异氰酸酯基的水分散型多异氰酸酯。

[0163] 具有游离的异氰酸酯基的水分散型多异氰酸酯、与上述封端剂的配合比例例如基于水分散型多异氰酸酯中的异氰酸酯基、与封端剂中的封闭基团的当量比来调整。

[0164] 更具体而言,封闭基团相对于游离的异氰酸酯基而言的当量比(封闭基团/异氰酸酯基)例如为0.2以上,优选为0.5以上,更优选为0.8以上,进一步优选为1.0以上。另外,封闭基团相对于游离的异氰酸酯基而言的当量比(封闭基团/异氰酸酯基)例如为1.5以下,优选为1.2以下,更优选为1.1以下。

[0165] 具有游离的异氰酸酯基的水分散型多异氰酸酯、与上述封端剂的反应条件可在不阻碍本发明的优异效果的范围内适宜地设定。更具体而言,环境条件为非活性气氛及常压。另外,反应温度例如为0°C以上,优选为20°C以上。另外,反应温度例如为100°C以下,优选为80°C以下,更优选为70°C以下。另外,反应时间例如为0.5小时以上,优选为1.0小时以上。另外,反应时间例如为24小时以下,优选为12小时以下。

[0166] 需要说明的是,反应的结束例如根据反应液中的异氰酸酯量不发生变化来确认。异氰酸酯量利用滴定法或红外吸收法来测定。

[0167] 另外,上述的各反应均可在无溶剂条件下实施。另外,上述的各反应均可在溶剂存在下实施。作为溶剂,可举出已知的有机溶剂。另外,溶剂的配合比例可根据目的及用途而适宜地设定。

[0168] 另外,使用溶剂的情况下,也可以在反应结束后除去溶剂。作为除去溶剂的方法,可举出例如蒸馏及萃取。

[0169] 需要说明的是,在下文中,异氰酸酯基表示游离的异氰酸酯基、和利用封端剂进行了封闭的异氰酸酯基。

[0170] 水分散型多异氰酸酯中的平均异氰酸酯基数例如为2以上,优选为2.2以上,例如为4.0以下,优选为3.5以下。

[0171] 另外,相对于水分散型多异氰酸酯的总量而言,异氰酸酯基的含有比例例如为5质量%以上,优选为7质量%以上。另外,相对于水分散型多异氰酸酯的总量而言,异氰酸酯基的含有比例例如为30质量%以下,优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0172] 另外,相对于水分散型多异氰酸酯的总量而言,磺基的含有比例例如为0.1质量%以上,优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。另外,相对于水分散型多异氰酸酯的总量而言,磺基的含有比例例如为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0173] 若磺基的含有比例超过上述下限,则可获得尤其优异的水分散性。另外,若磺基的含有比例低于上述上限,则可获得尤其优异的耐水性。

[0174] 需要说明的是,磺基的含有比例可以依照后述的实施例而由化学结构式及配合配方算出。

[0175] 另外,水分散型多异氰酸酯含有氧乙烯单元的情况下,相对于水分散型多异氰酸酯的总量而言,其含有比例例如为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为4质量%以

下,进一步优选为3质量%以下。

[0176] 需要说明的是,氧乙烯单元的含有比例可以依照后述的实施例而由化学结构式及配合配方算出。

[0177] 另外,水分散型多异氰酸酯的酸值例如为1mgKOH/g以上,优选为2mgKOH/g以上,更优选为3mgKOH/g以上。另外,水分散型多异氰酸酯的酸值例如为56mgKOH/g以下,优选为34mgKOH/g以下,更优选为12mgKOH/g以下。

[0178] 需要说明的是,酸值依照JIS K 1557-5(2007)来测定。另外,也可以基于原料成分的投入量算出水分散型多异氰酸酯的磺基含量,由此求出酸值。

[0179] 若水分散型多异氰酸酯的酸值超过上述下限,则可获得尤其优异的水分散性。另外,若水分散型多异氰酸酯的酸值低于上述上限,则可获得尤其优异的耐水性。

[0180] 而且,上述的水分散型多异氰酸酯包含多异氰酸酯成分与亲水性活性氢成分的反应产物,多异氰酸酯成分包含第1多异氰酸酯和第2多异氰酸酯,所述第1多异氰酸酯包含五亚甲基二异氰酸酯,所述第2多异氰酸酯包含碳原子数6以上的多异氰酸酯,亲水性活性氢成分包含含磺基的活性氢化合物。而且,相对于第1多异氰酸酯及第2多异氰酸酯的总量而言,第1多异氰酸酯的含有比例为40质量%以上90质量%以下。因此,上述的水分散型多异氰酸酯具有优异的固化性、水分散性及适用期。

[0181] 水性聚氨酯树脂组合物包含上述的水分散型多异氰酸酯、和含有活性氢基团的化合物。需要说明的是,水性聚氨酯树脂组合物可以为水分散型多异氰酸酯与含有活性氢基团的化合物混合而成的1液固化型聚氨酯树脂组合物。另外,聚氨酯树脂组合物也可以为分别准备水分散型多异氰酸酯和含有活性氢基团的化合物、在使用时进行配合的2液固化型聚氨酯树脂组合物。

[0182] 水性聚氨酯树脂组合物优选为2液固化型聚氨酯树脂组合物。

[0183] 2液固化型聚氨酯树脂组合物包含含有活性氢基团的化合物作为主剂。另外,2液固化型聚氨酯树脂组合物包含上述的水分散型多异氰酸酯作为固化剂。

[0184] 主剂包含例如含有活性氢基团的化合物的水分散液。

[0185] 作为含有活性氢基团的化合物,可举出例如大分子多元醇。大分子多元醇为在分子中具有2个以上羟基的、较高分子量的有机化合物(聚合物)。需要说明的是,大分子多元醇的数均分子量例如高于600,例如为20000以下。

[0186] 作为大分子多元醇,可举出例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、环氧基多元醇、植物油多元醇、聚烯烃多元醇、丙烯酸多元醇及乙烯基单体改性多元醇。它们可以单独使用或者并用2种以上。

[0187] 这些含有活性氢基团的化合物可以单独使用或者并用2种以上。

[0188] 含有活性氢基团的化合物的水分散液例如可通过向含有活性氢基团的化合物中添加水来制备。另外,含有活性氢基团的化合物的水分散液例如也可通过向水中添加含有活性氢基团的化合物来制备。

[0189] 含有活性氢基团的化合物的水分散液中,含有活性氢基团的化合物的含有比例可根据目的及用途而适宜地设定。例如,相对于水分散液的总量而言,含有活性氢基团的化合物(固态成分)例如为1质量%以上,优选为5质量%以上。另外,相对于水分散液的总量而言,含有活性氢基团的化合物(固态成分)例如为30质量%以下,优选为20质量%以下。

[0190] 固化剂包含例如水分散型多异氰酸酯的水分散液。

[0191] 水分散型多异氰酸酯的水分散液例如可通过向水分散型多异氰酸酯中添加水来制备。另外,水分散型多异氰酸酯的水分散液例如也可通过向水中添加水分散型多异氰酸酯来制备。另外,根据需要,可以向水及/或水分散型多异氰酸酯中添加已知的外部乳化剂。另外,也可以向水及水分散型多异氰酸酯的混合物中添加已知的外部乳化剂。

[0192] 水分散型多异氰酸酯的水分散液中,水分散型多异氰酸酯的含有比例可根据目的及用途而适宜地设定。例如,相对于水分散液的总量而言,水分散型多异氰酸酯(固态成分)例如为1质量%以上,优选为5质量%以上。另外,相对于水分散液的总量而言,水分散型多异氰酸酯(固态成分)例如为30质量%以下,优选为20质量%以下。

[0193] 需要说明的是,在制备了含有活性氢基团的化合物的水分散液的情况下,也可以不制备水分散型多异氰酸酯的水分散液。即,可以直接使用水分散型多异氰酸酯的固态成分。

[0194] 另外,在制备了水分散型多异氰酸酯的水分散液的情况下,也可以不制备含有活性氢基团的化合物的水分散液。即,可以直接使用含有活性氢基团的化合物的固态成分。

[0195] 另外,水性聚氨酯树脂组合物可以包含添加剂。作为添加剂,可举出例如催化剂、溶剂、环氧树脂、涂敷性改良剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、增稠剂、防沉降剂、增塑剂、表面活性剂、颜料、防霉剂、填充剂、有机粒子及无机粒子。添加剂可以配合在主剂中。另外,添加剂也可以配合在固化剂中。

[0196] 需要说明的是,添加剂的配合量可根据其目的及用途而适宜地设定。

[0197] 在2液固化型聚氨酯树脂组合物的使用时,将主剂及固化剂配合。

[0198] 主剂及固化剂的配合比例例如基于水分散型多异氰酸酯的异氰酸酯基相对于含有活性氢基团的化合物的活性氢基团而言的当量比(异氰酸酯基/羟基)来调整。

[0199] 更具体而言,水分散型多异氰酸酯的异氰酸酯基相对于含有活性氢基团的化合物的活性氢基团而言的当量比(异氰酸酯基/活性氢基团)例如为0.1以上,优选为0.5以上。另外,水分散型多异氰酸酯的异氰酸酯基相对于含有活性氢基团的化合物的活性氢基团而言的当量比(异氰酸酯基/活性氢基团)例如为5以下,优选为3以下。

[0200] 然后,利用已知的涂布方法将主剂及固化剂的混合物涂布于任意的被涂物,在任意的干燥条件下进行干燥。作为涂布方法,可举出例如喷雾涂装、浸涂、旋涂、旋转雾化涂装及帘式涂布涂装。

[0201] 由此,形成水性聚氨酯树脂组合物的涂膜。然后,通过对涂膜进行加热来进行固化。

[0202] 加热条件可根据主剂及固化剂而适宜地设定。例如,在固化剂的异氰酸酯基未利用封端剂进行封闭的情况下,加热温度例如为60°C以上,优选为80°C以上。另外,加热温度例如为150°C以下,优选为130°C以下。另外,加热时间例如为1分钟以上,优选为5分钟以上。另外,加热时间例如为24小时以下,优选为12小时以下。

[0203] 由此,作为由水性聚氨酯树脂组合物形成的固化物,得到聚氨酯树脂。另外,由此,得到包含被涂物及聚氨酯层的物品。更具体而言,物品具备被涂物、和配置于被涂物的表面的聚氨酯层,该聚氨酯层包含上述的水性聚氨酯树脂组合物的固化涂膜。另外,聚氨酯树脂可根据需要而在任意的条件下养护。

[0204] 另外,在水分散型多异氰酸酯的异氰酸酯基利用封端剂进行了封闭的情况下,水性聚氨酯树脂组合物优选为1液固化型聚氨酯树脂组合物。在这样的情况下,水分散型多异氰酸酯与含有活性氢基团的化合物的混合比例、和上述的2液固化型聚氨酯树脂组合物中的水分散型多异氰酸酯与含有活性氢基团的化合物的混合比例是同样的。

[0205] 而且,上述的水性聚氨酯树脂组合物包含上述的水分散型多异氰酸酯。因此,上述的水性聚氨酯树脂组合物能够得到优异的硬度的聚氨酯树脂,并且固化性优异。

[0206] 另外,上述的物品包含上述的水性聚氨酯树脂组合物的固化涂膜,因此具有优异的生产率。

[0207] 因此,上述的水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品可优选用于例如汽车外部装饰、家庭用电气化产品的表面树脂涂层、及软包装柔印油墨中。

[0208] 实施例

[0209] 以下示出实施例,更具体地说明本发明,但本发明不限于此。以下的记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等的具体数值可以替换为上述的“具体实施方式”中记载的、与之对应的配合比例(含有比例)、物性值、参数等相应记载的上限值(以“以下”、“低于”的形式定义的数值)或下限值(以“以上”、“高于”的形式定义的数值)。需要说明的是,只要没有特别说明,则“份”及“%”是以质量为基准。

[0210] 合成例1(多异氰酸酯A的制备)

[0211] 向具备搅拌机、温度计、回流管及氮导入管的四颈瓶中投入1,5-戊二异氰酸酯(1,5-PDI,三井化学公司制)2000.0g、和异丁醇3.2g。于80°C使它们进行2小时氨基甲酸酯化反应。需要说明的是,1,5-PDI的异氰酸酯基相对于异丁醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)为600。

[0212] 接着,向所得到的反应液中添加作为异氰脲酸酯化催化剂的DABCO-TMR(N-(2-羟基丙基)-N,N,N-三甲基铵-2-乙基己酸酯,Air Products公司制)0.52g,于80~86°C进行2小时反应。

[0213] 然后,通过异氰酸酯基含有率测定,确认了异氰酸酯基的10%已转化。然后,将邻甲苯磺酸0.60g添加至反应液中,使反应停止。

[0214] 利用薄膜蒸馏装置(真空度为0.05kPa,温度为140°C)对反应液进行蒸馏,将未反应的1,5-PDI除去。然后,使残存成分以固态成分浓度成为75.0质量%的方式溶解于丙二醇甲基醚乙酸酯(PMA)中。由此,得到多异氰酸酯A。

[0215] 该多异氰酸酯A的异氰酸酯基含量(NCO%)为18.5%。

[0216] 另外,利用后述的凝胶渗透色谱法对多异氰酸酯A进行测定。其结果是,确认到多异氰酸酯A含有异氰脲酸酯衍生物。另外,多异氰酸酯A不含有脲基甲酸酯衍生物。即,相对于脲基甲酸酯衍生物及异氰脲酸酯衍生物的总量而言的异氰脲酸酯衍生物的含量为100质量%。

[0217] 合成例2(多异氰酸酯B的制备)

[0218] 使用了1,5-戊二异氰酸酯2000.0g、和异丁醇26.3g。除上述以外,与合成例1同样地操作,得到多异氰酸酯B。需要说明的是,1,5-PDI的异氰酸酯基相对于异丁醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)为73。

[0219] 该多异氰酸酯B的异氰酸酯基含量(NCO%)为13.5%。另外,相对于脲基甲酸酯衍

生物及异氰脲酸酯衍生物的总量而言的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为50质量%。

[0220] 合成例3(多异氰酸酯C的制备)

[0221] 使用了1,5-戊二异氰酸酯2000.0g、和月桂醇241.6g。除上述以外,与合成例1同样地操作,得到多异氰酸酯C。需要说明的是,1,5-PDI的异氰酸酯基相对于月桂醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)为20。

[0222] 该多异氰酸酯C的异氰酸酯基含量(NCO%)为13.5%。另外,相对于脲基甲酸酯衍生物及异氰脲酸酯衍生物的总量而言的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为50质量%。

[0223] 合成例4(多异氰酸酯D的制备)

[0224] 使用了1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(1,3-H₆XDI)2000.0g、和异丁醇76.4g。除上述以外,与合成例1同样地操作,得到多异氰酸酯D。需要说明的是,1,3-H₆XDI的异氰酸酯基相对于异丁醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)为20。

[0225] 该多异氰酸酯D的异氰酸酯基含量(NCO%)为13.5%。另外,相对于脲基甲酸酯衍生物及异氰脲酸酯衍生物的总量而言的异氰脲酸酯衍生物的含有比例为50质量%。

[0226] 合成例5(多异氰酸酯E的制备)

[0227] 准备市售的VESTANAT T-1890(异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯衍生物,Evonik公司制)。将其作为多异氰酸酯E。

[0228] 合成例6(多异氰酸酯F的制备)

[0229] 使用了六亚甲基二异氰酸酯2000.0g、和异丁醇2.9g。除上述以外,与合成例1同样地操作,得到多异氰酸酯G。需要说明的是,六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯基相对于异丁醇的羟基而言的当量比(NCO/OH)为600。

[0230] 该多异氰酸酯F的异氰酸酯基含量(NCO%)为17.1%。

[0231] <凝胶渗透色谱法(GPC)>

[0232] 利用下述的GPC装置对各多异氰酸酯的分子量分布进行测定。

[0233] 然后,将相当于脲基甲酸酯衍生物的峰相对于全部峰而言的面积比率作为脲基甲酸酯衍生物的含有率。另外,将其剩余的比例作为异氰脲酸酯衍生物的含有率。

[0234] 需要说明的是,在分子量330~430的范围内具有峰顶的峰为相当于脲基甲酸酯衍生物的峰。

[0235] GPC装置:

[0236] 使用的设备:HLC-8020(Tosoh制)

[0237] 使用的柱:将G1000HXL、G2000HXL及G3000HXL(以上,Tosoh制商品名)以串联的方式连接

[0238] 样品浓度:0.3质量%,四氢呋喃溶液

[0239] 样品注入量:100 μ L

[0240] 洗脱液:四氢呋喃

[0241] 洗脱液的流量:0.8ml/min

[0242] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0243] 检测方法:差示折射率

[0244] 标准物质:聚氧化乙烯(Tosoh制,商品名:TSK标准聚氧化乙烯)

[0245] 制造例1~6

[0246] 按表1所示的配方得到第1水分散型多异氰酸酯及第2水分散型多异氰酸酯。

[0247] 更具体而言,将第1多异氰酸酯或第2多异氰酸酯、与亲水性活性氢成分混合,在干燥氮下,于80~90℃进行8小时反应。然后,添加中和剂,进一步添加溶剂,对固态成分浓度进行调整。

[0248] <酸值(mgKOH/g)>

[0249] 依照JIS K 1557-5(2007)对酸值进行测定。

[0250] <磺基的含有比例(SO₃含量,质量%)>

[0251] 将SO₃的分子量设为80,由化学结构式及配合配方算出磺基的含有比例(SO₃含有率)。

[0252] <异氰酸酯基的含有比例(NCO含量,质量%)>

[0253] 使用电位差滴定装置,通过依照JIS K-1556(2006)的二正丁基胺法对异氰酸酯基的含有比例进行测定。

[0254] 实施例1~7及比较例1~2

[0255] 按表2所示的配方将各制造例中得到的第1水分散型多异氰酸酯及第2水分散型多异氰酸酯配合,得到水分散型多异氰酸酯。需要说明的是,在比较例1中,单独使用了第1水分散型多异氰酸酯。

[0256] <评价>

[0257] (1)水分散性

[0258] 将水分散型多异氰酸酯的固态成分5g添加至水95g中,利用磁力搅拌器进行15分钟搅拌后,静置1小时。然后,按以下的评价基准对混合液的性状进行评价。

[0259] ○:无沉淀物。

[0260] △:有沉淀物,但能通过搅拌而再次分散。

[0261] ×:有沉淀物,并且不能再次分散。

[0262] (2)适用期

[0263] 将羟值为100mgKOH/g的水性丙烯酸乳液(固态成分浓度为40.0质量%)用水稀释至固态成分浓度为25质量%。将该水溶液作为主剂。

[0264] 将作为固化剂的各水分散型多异氰酸酯添加至上述主剂中,进行15分钟搅拌。需要说明的是,使固化剂中的异氰酸酯基相对于主剂中的羟基而言的当量比(NCO/OH)为1.0。

[0265] 然后,于23℃将主剂及固化剂的混合液静置20小时。然后,按以下的评价基准对混合液的状态进行评价。

[0266] ○:无沉淀物。

[0267] △:有沉淀物,但能通过搅拌而再次分散。

[0268] ×:有沉淀物,并且不能再次分散。

[0269] (3)固化性

[0270] 将羟值为50mgKOH/g的水性丙烯酸乳液(固态成分浓度为40.0质量%)用水稀释至固态成分浓度为25质量%。将该水溶液作为主剂。

[0271] 将作为固化剂的各水分散型多异氰酸酯添加至上述主剂中,进行15分钟搅拌。需要说明的是,使固化剂中的异氰酸酯基相对于主剂中的羟基而言的当量比(NCO/OH)为1.0。

[0272] 然后,将主剂及固化剂的混合液涂布于玻璃板上。需要说明的是,以干燥厚度成为

20μm的方式调整了涂布量。然后,于70°C对涂膜进行30分钟干燥,于23°C进行7天养护。由此,得到固化膜。

[0273] 将固化膜在丙酮与甲醇的混合液(质量比1:1)中浸渍24小时。

[0274] 然后,算出浸渍后的固化膜的残存率,按以下的评价基准进行评价。

[0275] ○:残存率为90%以上

[0276] ×:残存率低于90%

[0277] [表1]

[0278]

表1

No.	制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造例5	制造例6
	第1水分散型多异氰酸酯	第1水分散型多异氰酸酯	第2水分散型多异氰酸酯	第2水分散型多异氰酸酯	第2水分散型多异氰酸酯	第2水分散型多异氰酸酯
合成例1	722.1	-	-	-	-	-
合成例2	-	721.9	-	-	-	-
合成例3	-	-	721.8	-	-	-
合成例4	-	-	-	728.5	-	-
合成例5	-	-	-	-	705.3	-
合成例6	-	-	-	-	-	722.2
异氰酸酯种类	PDI	PDI	PDI	1,3-H6XDI	IPDI	HDI
亲水性活性氢成分	17.7	17.8	17.9	18.2	37.9	17.7
中和剂	10.2	10.3	10.3	10.5	21.8	10.2
溶剂	250.0	250.0	250.0	242.8	235.1	250.0
固态成分	75	75	75	76	60	75
酸值	6.0	6.0	6.1	6.1	12.5	6.0
SO ₃ 当量	9352	9312	9269	9198	4489	9352
SO ₃ 含量	0.9	0.9	0.9	0.9	1.8	0.9
NCO含量	17.5	16.6	12.6	12.8	9.4	16.1

[0279] [表2]

[0286] CAPS:3-(环己基氨基)-丙磺酸,含磺基的活性氢化合物

[0287] DMCHA:N,N-二甲基环己基胺

[0288] PMA:丙二醇甲基醚乙酸酯

[0289] 需要说明的是,上述发明是作为本发明的例示实施方式而提供的,但其只不过仅为例示,不作限定性解释。本领域技术人员所明了的本发明的变形例包含在所附的权利要求书中。

[0290] 产业上的可利用性

[0291] 本发明的水分散型多异氰酸酯、水性聚氨酯树脂组合物及物品可优选用于例如汽车外部装饰、家庭用电气化产品的表面树脂涂层、及软包装柔印油墨中。