

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3550976号
(P3550976)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 G 63/08

C O 8 G 63/08

C O 8 G 18/42

C O 8 G 18/42

C O 8 G 18/48

C O 8 G 18/48

C O 8 G 65/28

C O 8 G 65/28

請求項の数 5 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-300051 (22) 出願日 平成9年10月31日(1997.10.31) (65) 公開番号 特開平11-130848 (43) 公開日 平成11年5月18日(1999.5.18) 審査請求日 平成14年8月9日(2002.8.9)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目3番8号 (74) 代理人 100103997 弁理士 長谷川 暁司 (72) 発明者 副島 裕司 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 (72) 発明者 谷口 泰之 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 審査官 森川 聡</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオール及びこれを用いたウレタン樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

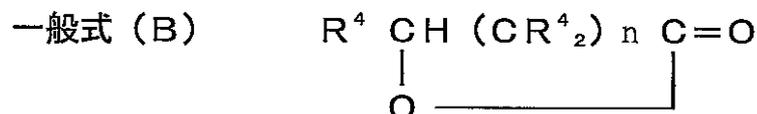
一般式(A)で示されるトリオール類と一般式(B)または一般式(C)で示されるラクトン類又は環状エーテル類とを反応させてなるポリオール。

【化1】



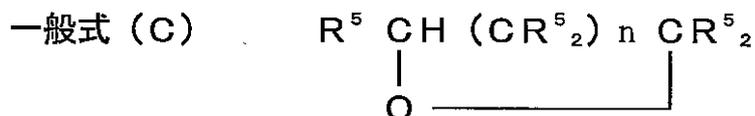
R¹ ~ R³ はそれぞれ独立にアルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基を示す。

【化2】



n : 1 ~ 6。R⁴ は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は単環芳香族炭化水素基を示す。但し、n + 2 個の R⁴ は水素原子である。

【化3】



n : 0 ~ 7。 R^5 は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は単環芳香族炭化水素基を示す。但し、 $n + 2$ 個の R^5 は水素原子である。

【請求項2】

一般式 (A) において $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がアルキレン基であることを特徴とする請求項1記載のポリオール。 10

【請求項3】

一般式 (A) において $\text{R}^1 = \text{メチレン基}$ 、 $\text{R}^2 = \text{エチレン基}$ 、 $\text{R}^3 = \text{トリメチレン基}$ であることを特徴とする請求項2に記載のポリオール。

【請求項4】

一般式 (B) において $n = 4$ 、 $\text{R}^4 = \text{H}$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のポリオール。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載のポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なポリオール、具体的には開環重合系ポリオールと、これを用いたポリウレタン樹脂に存する。さらに詳しくは、製造時の取り扱いが容易で、反応時間が短縮された、硬化特性の優れたラクトン系ポリエステルポリオールおよびポリエーテル系ポリオールと、これを用いたポリウレタン樹脂に存する。

【0002】

【従来の技術】

従来、開環重合により得られるラクトン系およびエーテル系ポリオール類（開環重合系ポリオール類）は、製造時における水酸基価や分子量の制御が容易であり、また可撓性、耐水性、低温特性、および耐候性等に優れているためポリウレタン製造原料として、フォーム、接着剤、エラストマー、各種塗料等多くの分野に使用されている。また、このような、開環重合系ポリオール類は、ポリウレタン原料以外にも、その水酸基と、反応性を有する種々の硬化剤、例えばメラミン樹脂、エポキシ樹脂等と組み合わせて接着剤、コーティング剤等の原料としても用いられている。 30

【0003】

一般的に、開環重合系ポリオール類は2価ないし3価のアルコールを原料とし、これにカプロラクトンやエチレンオキサイド等のラクトン類や環状エーテル類を開環重合させて得られる、末端が水酸基のポリオール類として知られている。例えば、原料のアルコールとしては架橋密度を高め、塗膜物性等を向上させるためにグリセリンやトリメチロールプロパン等の3官能アルコールが主として用いられている。しかしながら、グリセリンを用いた場合には、2級の水酸基のためラクトン類との反応性が低く、(1)反応に時間を要することにより、解重合や熱分解が生じるので酸価が高くなる。(2)ラクトンの付加モル数によってはグリセリンの2級の水酸基が残る。(3)分子量分布が広がる。(4)グリセリンの2級の水酸基が未反応のまま残り、2個の水酸基に付加するラクトン数と1級の水酸基に付加したラクトン数が異なり、反応性に差が生じる、等の問題が生ずる。これらの問題は水酸基と反応する硬化剤を使用して硬化塗膜を得た場合に、架橋不良や塗膜強度や耐溶剤性などの塗膜物性に悪影響を及ぼす。 40

【0004】

また、全て1級の水酸基を有するトリメチロールプロパン等は固体であるために製造上の取り扱いが不便である。さらに、特公昭58-61119号公報にはトリメチロールプロパンとカプロラクトンとのポリオール合成が記載されているが、その場合でも170で、反応時間6時間が必要である。また、トリメチロールプロパンの構造から2つの水酸基が反応してしまうと、その立体的構造から1つの水酸基の反応性が低くなることが予想され、従ってグリセリンと同様の問題が、その程度は少ないものの依然として残っている。また同様の問題から、環状エーテル類の開環重合の場合にも存在する。

【0005】

従来の開環重合系ポリオール類をウレタン原料として使用する際には、ウレタンの分子末端官能基の比が(イソシアネート基/活性水素基(水酸基)) > 1の場合には、反応性の低い水酸基が有るためにイソシアネート基との反応性が進行し難い。そのため、反応終了にかなりの時間を要するとともに、得られたポリイソシアネート化合物の分子量分布が広くなるという問題があった。

10

【0006】

また、(イソシアネート基/活性水素基) < 1、例えば開環重合系ポリオール等の多価ヒドロキシル化合物等を有機イソシアネートに対して過剰に添加した場合にも、例えば3価のアルコールであればその3つの水酸基のうち1つの反応性が低いため、分子末端に反応性の低い水酸基が残り易く、分子量の高いポリウレタンポリオールが得られにくいという問題があった。

【0007】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、3官能の開環重合系ポリオールを合成するに当たり、作業性が良好かつ反応時間を短縮でき、硬化性が良好で硬化物の架橋密度が高く耐溶剤性、耐薬品性および塗膜物性に優れた開環重合系ポリオール、及びこれを用いた塗料、コーティング剤、接着剤、フィルム、エラストマー等の分野の使用に適するポリウレタン樹脂を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、製造上での取り扱いの容易さ、ポリイソシアネート化合物との反応性、それを用いた塗料あるいは接着剤の塗膜の強度、接着性等を改善するために鋭意研究検討を重ねた結果、一般式(A)で示されるトリオールを使用することにより改善できることを見出し、本発明に到達した。

30

【0009】

即ち、本発明の要旨は、一般式(A)で示されるトリオール類と一般式(B)または一般式(C)で示されるラクトン類又は環状エーテル類とを反応させてなることを特徴とする開環重合系ポリオールに存する。

【0010】

【化4】

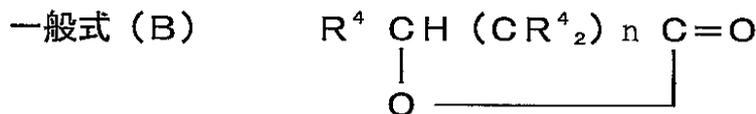


40

R¹ ~ R³ はそれぞれ独立にアルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基を示す。

【0011】

【化5】

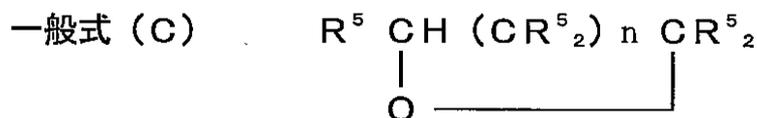


n : 1 ~ 6。 R^4 は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は単環芳香族炭化水素基を示す。但し、 $n + 2$ 個の R^4 は水素原子である。

【0012】

【化6】

10



【0013】

n : 0 ~ 7。 R^5 は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は単環芳香族炭化水素基を表す。但し、 $n + 2$ 個の R^5 は水素原子である。

又、本発明のいま一つの要旨は、上述したポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及びこれを用いた塗料、接着剤に存する。

20

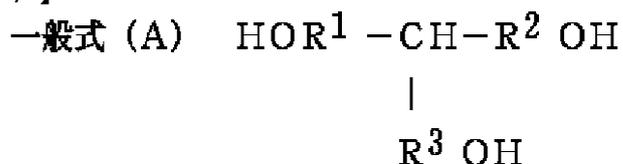
【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いるトリオール類は一般式 (A) で示され、3級炭素から分岐した構造を有し、3つの水酸基が全て1級である。

【0015】

【化7】



30

【0016】

一般式 (A) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立にアルキレン基、アルケニレン基、又はアルキニレン基を示し、中でもアルキレン基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数が全て異なることが好ましい。特に好ましくは、 R^1 = メチレン基、 R^2 = エチレン基、 R^3 = トリメチレン基の3-ヒドロキシメチル-1, 6-ヘキサンジオールである。

【0017】

又、本発明においては、上述のトリオール、つまり3官能開始剤の効果を損ねない範囲で2官能の開始剤等、他の開始剤を併用してもよい。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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, 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、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、

40

50

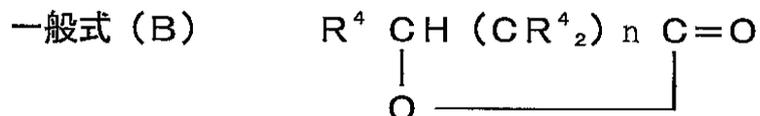
ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール等が挙げられる。3官能以上の開始剤としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、エリスリトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0018】

本発明の開環重合系ポリオールを合成する際の、開始剤とラクトン類との反応率は目的とするポリラクトンポリエステルグレードによって適宜選択される。本発明に用いる環状モノマーの一つとして一般式(B)で示されるラクトン類が挙げられる。

【0019】

【化8】



【0020】

一般式(B)においてn:1~6。R⁴は各々独立に水素、アルキル基、シクロアルキル基又は単環芳香族炭化水素基を示す。但し、n+2個のR⁴は水素原子である。R⁴が全て水素である非置換ラクトン類としては、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -エナントラクトン、 ϵ -カプリロラクトン等が挙げられる。置換ラクトン類としては、上記ラクトン類のメチル基、エチル基、(イソ)プロピル基等からドデシル基に至る置換基を有するようなアルキルカプロラクトン類、同一または異なる炭素原子において2個のアルキル基で置換されているようなジアルキルラクトン類、さらにはラクトン環中の2個または3個の炭素原子が置換されているようなトリアルキルカプロラクトン類、あるいは、メトキシ-およびエトキシ-等のアルコキシラクトン類、または、シクロヘキシル-、フェニル-、ベンジル-のような、シクロアルキル-、アリール-、アラルキル-カプロラクトン類等を挙げることができる。これらは、ラクトンのC=Oの隣の炭素原子が無置換である方が好ましい。

【0021】

これらラクトン類の中でも好ましいものは置換又は非置換 ϵ -カプロラクトン類である。これら種々のラクトン類はその目的に応じて単独又は任意の割合で複数のものを使用しても良い。

ラクトン類の開環重合は公知の方法で行わせることができる。一般的には開環反応触媒を使用し、この際得られるポリエステルポリオールの着色を防止する目的で、反応系内に窒素ガス等の不活性ガスを通じるのが好ましい。

【0022】

開環反応触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、ジブチルスズジラウレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズアセテート等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ化合物等が挙げられる。中でも有機チタン化合物が十分な触媒活性を示すため、好ましい。さらに種々の金属のアセチルアセトナート化合物、有機カルボン酸金属塩も用いることができる。

【0023】

触媒の添加量は、反応系全体に対し、0.01~1000ppmであり、好ましくは0.1~100ppmである。

触媒の添加量が1000ppmを越える場合には生成物が着色したり、又これを原料として得られた製品中に金属分が多量に含まれることになり、製品の貯蔵安定性、耐久性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0024】

10

20

30

40

50

また、触媒量が0.01ppmより少ないと反応速度が著しく遅くなり好ましくない。開始剤である、一般式(A)で示されるトリオールとラクトン類との開環重合は、一般的に常圧で50~250、好ましくは130~220で行う。

50に未たない反応温度では反応速度が遅く、250を越えると解重合や熱分解が生じて酸価が高くなるので好ましくない。

【0025】

一般式(C)で示される環状エーテル類としては例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシドなどが挙げられ、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシドが好ましい。アルキレンオキシド類の開環重合は、公知の方法で行わせることができる。通常、開環反応触媒が使用され、開環反応触媒には、酸触媒やアルカリ触媒が用いられる。

10

【0026】

本発明の開環重合系ポリオールは、ポリイソシアネート化合物と反応させ、ウレタン塗料、接着剤、ウレタンフォーム、スパンデックス繊維等を製造するときの原料として好適である。また、メラミン樹脂、エポキシ樹脂とも反応性を有し、これらの樹脂と組み合わせることで接着剤、コーティング剤等に応用することもできる。本発明の開環重合系ポリオールを用いたポリイソシアネート化合物類の製造方法を以下に示す。

【0027】

(1)一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリイソシアネート化合物

20

一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールと反応させる有機イソシアネート化合物としては任意のものを使用出来、従来公知の有機イソシアネート化合物を使用することが出来る。かかる有機イソシアネート化合物としては通常、ジイソシアネート以上のものを用い、具体的には2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、ウレトニイミン変性体等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化キシレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。又、これらのイソシアヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレトニイミン変性体、カルボジイミド変性体等も同様に挙げられる。これら、有機イソシアネート化合物は単独で用いても2種以上を併用しても良い。また、必要に応じて3官能性以上のトリイソシアネート化合物を使用しても良い。

30

40

【0028】

一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリイソシアネート化合物の製造においては、本発明の開環重合系ポリオールが必須成分であるが、その他の多価ヒドロキシル化合物を併用しても良い。

多価ヒドロキシル化合物としては、単量体グリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、

50

2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、1、5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1 , 3 , 5 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、1 , 8 - オクタンジオール、1 , 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール等の脂肪族グリコール、1 , 4 - シクロヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコールや、3 価以上多価アルコール類としてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール、1 , 2 , 4 - ブタントリオール、エリスリトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられ、その他高分子量ポリオールとして、例えばビスフェノール A のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物等のグリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール等のポリオール類と、本発明以外のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオールが挙げられる。

10

【0029】

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の官能基数 3 以上のポリオール、エチレンジアミン、トルエンジアミン類のポリアミン類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させた水酸基含有ポリエーテルポリオール等及びテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

20

【0030】

ポリエステルポリオールとしては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のトリ及びテトラカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、2 , 2 - ジエチルプロパンジオール、2 - エチル 2 - ブチルプロパンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1 , 4 - シクロヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等のジオール、又はトリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール、又はビスフェノール A、ビスフェノール F 等との重縮合反応によって得られるものが挙げられる。

30

【0031】

ポリエーテルエステルポリオールとしてはエーテル基含有ジオールもしくは他のグリコールとの混合物を前記ジカルボン酸またはそれらの無水物とを反応させるか、またはポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによって得られるもの、例えばポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペート等が挙げられる。

【0032】

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートの脱アルコール縮合反応、多価アルコールとジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、多価アルコールとエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応等で得られる。この多価アルコールとしては例えば、1 , 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、2 , 2 - ジエチルプロパンジオール、2 - エチル 2 - ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、あるいは、1 , 4 - シクロヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールを用いたポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

40

【0033】

50

また、ジアミンやアミノアルコール等を用いることも可能である。ジアミン類としてはヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン等が挙げられ、アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

これらポリオール成分の好適な分子量は500～5000である。分子量が5000を越えるポリオールを用いると架橋密度が下がり、塗膜強度が落ちることがあるので好ましくない。

【0034】

一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリイソシアネート化合物のウレタン化反応の温度は、通常10～100の範囲から選ばれる。また、特にそのための触媒は不要であるが、場合によってはジブチルスズジラウレートやジブチルスズジオクタート等の有機錫系触媒、オクタン酸鉛等の有機鉛系触媒、あるいはトリエチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等の3級アミン系化合物の触媒を使用することも効果的である。ウレタン化反応の進行は、反応の途中段階のNCO含有量の測定により追跡することができる。目標とするNCO含有量に到達した時点で反応を停止させる。

10

【0035】

これらの反応は、溶剤中でも可能である。使用される溶剤としてはポリウレタン製造に常用の不活性溶剤、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、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系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセチート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤を1種または2種以上使用することができる。使用する溶剤の種類、量、樹脂濃度を選択することにより、使用条件に応じた粘度に調整することができる。

20

【0036】

一般式(A)で表されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリイソシアネート化合物の分子量は重量平均分子量で350～100000、好ましくは650～20000である。重量平均分子量100000超過では架橋間分子量が長くなり塗膜強度が落ちたり、粘度が高くなりすぎ作業性が低下していずれも好ましくない。

30

【0037】

(2)一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリウレタンポリオール

一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリウレタンポリオールを製造するに当たり、有機ジイソシアネート化合物としては特に制限がなく、ポリウレタン樹脂の製造に従来から使用されている、前述の有機ジイソシアネート等を使用することが出来る。

一般式(A)で示されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリウレタンポリオールの製造に当たり、使用されるポリオールとしては本発明の開環重合系ポリオール以外に他のポリオールを用いてもよい。

40

このポリオールには特に制限が無く、ポリウレタン樹脂の製造に従来から使用されている、前述のいずれかのポリオール類を使用することが出来る。

【0038】

一般式(A)で表されるトリオール類を含有する開環重合系ポリオールを導入したポリウレタンポリオールを製造するに当たり用いる鎖延長剤としては、数平均分子量500未満の低分子ジオール類としては例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオ

50

ール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3, 5 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール等の脂肪族グリコール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール類が挙げられる。又、低分子量ジアミンとして例えば、2, 4 - トリレンジアミン、4, 4' - ジフェニルメタンジアミン、2, 6 - トリレンジアミン、4, 4' - ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4 - ジシクロヘキサジアミン等の脂環式ジアミン類、N - メチルジエタノールアミン等も挙げられる。

10

【0039】

その他必要に応じて、末端停止剤としてジ - n - ブチルアミン等のジアルキルアミン、ブチルアミン等のモノアルキルアミン、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のモノアルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のモノアミノアルコール等を用いても良い。

20

これらの反応は、溶剤存在下で行なってもよく、使用される溶剤としては前述したポリウレタン製造に常用の不活性溶剤を1種または2種以上使用することができる。使用する溶剤の種類、量、樹脂濃度を選択することにより、使用条件に応じた粘度に調整することができる。

【0040】

本発明のポリウレタン樹脂の分子量は重量平均分子量で5000 ~ 30000、好ましくは15000 ~ 20000である。重量平均分子量5000未満では塗膜の強度が低く、30000超過では粘度が高くなりすぎ作業性が低下していずれも好ましくない。本発明のポリウレタンポリオールには、必要に応じて前述した本発明のポリイソシアネート化合物や既存のポリイソシアネート化合物を混合して使用してもよい。混合するものとしては例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物やこれらジイソシアネートの3量化物、水との反応により得られるビュレット変性体等が挙げられる。

30

【0041】

本発明の塗料、接着剤において、ポリイソシアネート化合物と水酸基等の活性水素基を有する多価ヒドロキシル化合物との配合割合(モル比)は、イソシアネート基/活性水素基 = 0.1 ~ 2.0の範囲が好ましく、更に好ましくは0.5 ~ 1.5の範囲である。イソシアネート基/活性水素基が0.1に満たないと硬化物の架橋が不十分で塗膜強度がなく、耐薬品性、耐溶剤性等の物性が悪くなる。また2.0を超えると硬化物が脆く、耐衝撃性が悪くなることがある。

40

【0042】

本発明の塗料、接着剤には、必要に応じて一般に使用される硬化促進触媒、遅延剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、レベリング剤等の各種添加剤及び各種顔料等を含んでもよい。本発明の塗料用イソシアネート硬化剤を配合した塗料は通常の塗装方法によって塗装することができ、例えば、エアレススプレー機、エアスプレー機、静電塗装、浸漬、ロール塗装機、ハケ、衝突混合型のスプレー機、ペーパーインジェクションキュアー(VIC)方式の塗装機等を用いることができる。

【0043】

本発明によれば、反応性、塗膜物性などに優れたポリイソシアネート硬化剤を提供するこ

50

とができる。そして、この硬化剤と多価ヒドロキシル化合物とからなる本発明のポリウレタン塗料組成物、ポリウレタン接着剤組成物は、従来の塗料、接着剤よりも塗膜性能が良好であり、あるいは接着性が優れている。そのため、金属、プラスチック、コンクリート、木材用の塗料や、オーディオテープ、ビデオテープ、フロッピーディスクなどの磁気記録媒体、インキ、合成皮革、接着剤、粘着剤、繊維等の広範囲な分野に適用が可能で広く産業界に寄与できる。

【0044】

【実施例】

次に、本発明について、実施例および比較例を示し、さらに具体的に説明する。実施例および比較例における「部」および「%」は、特に断りがない限り、「重量部」および「重量%

10

を意味する。また、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

ラクトン系ポリエステルポリオール合成するに当たり反応系の屈折率を測定し屈折率が一定値を示したところをラクトンの開環反応の終点とした。また、得られたラクトン系ポリエステルポリオールの水酸基価および酸価は以下の方法によって測定した。

【0045】

(1) 屈折率

屈折率計(株)アタゴ製 アッペ屈折率計 1型)を用いて25℃での屈折率を測定した。

(2) 水酸基価(KOHmg/g)

JIS K1557(6.4項)に準拠し、無水フタル酸-ピリジン法にて測定した。

20

(3) 酸価(KOHmg/g)

JIS K1557(6.6項)に準拠し、1/50N-KOHメタノール溶液による指示薬滴定法により測定した。

【0046】

【実施例1】

攪拌機、温度計、冷却管および窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、ε-カプロラクトン 82.8部、3-ヒドロキシメチル-1,6-ヘキサジオール 171.7部およびテトラブチルチタネート 0.01部を仕込み、反応系に窒素を流しながら180℃で加熱し、屈折率が一定値になるまで加熱することにより、ポリエステルポリオールを得た。屈折率は2時間で一定値を示し、その数値は1.4732であった。また、得られたラクトン系ポリエステルポリオールについての測定結果は、水酸基価 190.0 KOHmg/g、酸価 0.4 KOHmg/gであった。

30

【0047】

【実施例2】

攪拌機、温度計、冷却管および窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、プロピレンオキサイド 69.2部、3-ヒドロキシメチル-1,6-ヘキサジオール 277.7部および水酸化カリウム 30.0部を仕込み、60℃で1時間、さらに、110℃で8時間加熱した。その反応終了後、乾燥窒素ガスを吹き込み、若干残存する未反応プロピレンオキサイド及び水分を除去した。引き続き、リン酸を加えて水酸化カリウムを中和し、濾過してアルカリ成分を完全に除去してポリエーテルポリオールを得た。また、得られたポリエーテルポリオールについての測定結果は、水酸基価 327.0 KOHmg/g、酸価 0.3 KOHmg/gであった。

40

【0048】

【比較例1】

3-ヒドロキシメチル-1,6-ヘキサジオールに代えてトリメチロールプロパン 160.1部を用い、ε-カプロラクトン 839.9部とした以外は実施例1と同様に合成を行い、ポリエステルポリオールを得た。屈折率は6時間で一定値を示し、その数値は1.4729であった。また、得られたラクトン系ポリエステルポリオールについての測定結果は、水酸基価 197.3 KOHmg/g、酸価 1.7 KOHmg/gであっ

50

た。

【0049】

【比較例2】

3-ヒドロキシメチル-1,6-ヘキサンジオールに代えてトリメチロールプロパン 261.3部を用い、プロピレンオキサイド 708.7部とした以外は実施例2と同様に合成を行い、ポリエーテルポリオールを得た。また、得られたポリエーテルポリオールについての測定結果は、水酸基価 330.0 KOHmg/g、酸価 0.1 KOHmg/gであった。

【0050】

【実施例3】

実施例1で得られたラクトン系ポリエステルポリオール 100部に対してポリイソシアネート化合物(GP105A三菱化学(株)製)とを水酸基/イソシアネート基の等量比が1/1.1となるように表-1に示す部数添加し、得られた樹脂溶液を離型紙上に塗布し80で24時間加熱し、硬化させて膜厚100μmの塗布膜を得た。

得られた塗膜をJISK6301に準じテンシロンUTM-IIII-100((株)東洋ポールドウイン製)を用い、温度23、相対湿度65%の条件下で測定した。その結果を表-1に示した。

【0051】

【実施例4】

実施例1で得られたラクトン系ポリエステルポリオール 100部に対してポリイソシアネート化合物(NY710A三菱化学(株)製)とを水酸基/イソシアネート基の等量比が1/1.1となるように表-1に示す部数添加し、実施例2と同様にして評価を行い、その結果を表-1に示した。

【0052】

【比較例3】

比較例1で得られたラクトン系ポリエステルポリオール 100部に対してポリイソシアネート化合物(GP105A三菱化学(株)製)とを水酸基/イソシアネート基の等量比が1/1.1となるように表-1に示す部数添加し、実施例2と同様にして評価を行い、その結果を表-1に示した。

【0053】

【比較例4】

比較例1で得られたラクトン系ポリエステルポリオール 100部に対してポリイソシアネート化合物(NY710A三菱化学(株)製)とを水酸基/イソシアネート基の等量比が1/1.1となるように表-1に示す部数添加し、実施例2と同様にして評価を行い、その結果を表-1に示した。

【0054】

【表1】

10

20

30

表-1

	実施例3	比較例3
硬化剤の種類	GP105A*1	GP105A*2
硬化剤の添加量 (部)	1.18	1.22
破断強度 (MPa)	40.1	33.1
破断伸度 (%)	8	10

10

*1: GP105A (三菱化学(株)社製、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、酢酸エチル溶液、樹脂固形分75%、NCO含有量13.3wt%)

20

*2: NY710A (三菱化学(株)社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物、酢酸エチル溶液、樹脂固形分75%、NCO含有量13.0wt%)

【0055】

上記の各実施例および比較例から、次のようなことが明らかとなる。

30

(1) 実施例1で用いた3-ヒドロキシメチル-1,5-ヘキサジオールは室温液状で仕込み時の取り扱いが容易、且つ実施例1で得られたラクトン系ポリエステルポリオールが2時間で得られているのに対し、比較例1で用いたトリメチロールプロパンは室温固体で取り扱いがやや悪く、ラクトン系ポリエステルポリオールの反応終了までに6時間と長時間を要している。

(2) 実施例3と比較例3において破断伸度はほぼ同等なのに対し、破断強度は実施例3が高く、塗膜物性が良好である。

【0056】

【発明の効果】

本発明の開環重合系ポリオールは、(1)製造時の取り扱いが簡便な上、(2)製造時間が短縮可能となり、(3)ポリイソシアネート、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の種々の硬化剤と組み合わせることにより、耐薬品性、耐候性等に優れた塗膜を形成することができる。このように応用範囲の広い開環重合系ポリオールを提供し、尚かつ塗料、コーティング剤、接着剤、フィルム、エラストマー等の分野の使用するに適する樹脂を提供できる。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02 - 099518 (JP, A)
特開昭62 - 179521 (JP, A)
特開昭59 - 164323 (JP, A)
特公昭41 - 019559 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 18/42
C08G 18/48
C08G 63/00- 63/91
C08G 65/00- 65/48