

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7560566号
(P7560566)

(45)発行日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(24)登録日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	18/72	(2006.01)	C 0 8 G	18/72	0 1 0
C 0 8 G	18/00	(2006.01)	C 0 8 G	18/00	C
C 0 8 G	18/38	(2006.01)	C 0 8 G	18/38	0 5 5
C 0 8 G	18/73	(2006.01)	C 0 8 G	18/73	
C 0 8 G	18/28	(2006.01)	C 0 8 G	18/28	0 1 5

請求項の数 9 (全28頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-554035(P2022-554035)
 (86)(22)出願日 令和3年9月29日(2021.9.29)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/035761
 (87)国際公開番号 WO2022/071362
 (87)国際公開日 令和4年4月7日(2022.4.7)
 審査請求日 令和5年3月13日(2023.3.13)
 (31)優先権主張番号 特願2020-165602(P2020-165602)
 (32)優先日 令和2年9月30日(2020.9.30)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 前置審査

(73)特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
 (74)代理人 110003812
 弁理士法人いくみ特許事務所
 (72)発明者 薄井 裕太
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三
 井化学株式会社内
 (72)発明者 高松 孝二
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三
 井化学株式会社内
 (72)発明者 福田 和幸
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三
 井化学株式会社内
 (72)発明者 小山 陽平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水分散型ポリイソシアネート、水性ポリウレタン樹脂組成物および物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソシアネート基およびスルホン基を含有する水分散型ポリイソシアネートであって、
 ポリイソシアネート成分と親水性活性水素成分との反応生成物を含み、
 前記ポリイソシアネート成分は、

ペンタメチレンジイソシアネートを含む第1ポリイソシアネートと、
 炭素数6以上のポリイソシアネートを含む第2ポリイソシアネートと
 を含み、

前記親水性活性水素成分は、スルホン基含有活性水素化合物を含み、

前記第1ポリイソシアネートの含有割合は、前記第1ポリイソシアネートおよび前記第
 2ポリイソシアネートの総量に対して、40質量%以上80質量%以下である、水分散型
 ポリイソシアネート。

【請求項2】

前記第1ポリイソシアネートが、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート
 誘導体を含み、

ペンタメチレンジイソシアネートの前記イソシアヌレート誘導体の含有割合が、前記第
 1ポリイソシアネートの総量に対して、60質量%以上である、請求項1に記載の水分散
 型ポリイソシアネート。

【請求項3】

ペンタメチレンジイソシアネートの前記イソシアヌレート誘導体が、ペンタメチレンジ

10

20

イソシアネート単量体とアルコールとの反応生成物を含む、請求項 2 に記載の水分散型ポリイソシアネート。

【請求項 4】

前記アルコールが、モノオールを含む、請求項 3 に記載の水分散型ポリイソシアネート。

【請求項 5】

前記第 2 ポリイソシアネートが、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含み、

炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、前記第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、25 質量%以上 75 質量%以下である、請求項 1 に記載の水分散型ポリイソシアネート。

10

【請求項 6】

前記スルホン基の含有割合が、前記水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、0.2 質量%以上 5 質量%以下である、請求項 1 に記載の水分散型ポリイソシアネート。

【請求項 7】

前記水分散型ポリイソシアネートの前記イソシアネート基が、ブロック剤によりブロックされている、請求項 1 に記載の水分散型ポリイソシアネート。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の水分散型ポリイソシアネートと、

活性水素基含有化合物と

を含む、水性ポリウレタン樹脂組成物。

20

【請求項 9】

被塗物と、前記被塗物の表面に配置されるポリウレタン層とを備え、

前記ポリウレタン層が、請求項 8 に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分散型ポリイソシアネート、水性ポリウレタン樹脂組成物および物品に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリウレタン樹脂は、各種産業分野において広範に使用される。ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物を含む。

【0003】

ポリイソシアネート成分は、例えば、有機溶剤溶液として調製される。近年、環境性および作業性の向上を図るために、ポリイソシアネート成分を水分散液として調製することが、要求されている。つまり、水に分散可能なポリイソシアネート成分が、要求されている。

【0004】

水に分散可能なポリイソシアネート成分としては、以下のものが提案されている。すなわち、ペンタメチレン 1,5-ジイソシアネートのイソシアヌレートと、3-(シクロヘキシルアミノ)プロパンスルホン酸との反応により得られるポリイソシアネート混合物(例えば、特許文献 1(実施例 5)参照。)

40

【0005】

上記のポリイソシアネート混合物は、3-(シクロヘキシルアミノ)プロパンスルホン酸のスルホン基によって、水分散可能とされている。また、上記のポリイソシアネート混合物とポリオール成分との反応により、ポリウレタン樹脂が得られる。このようなポリイソシアネート混合物およびポリウレタン樹脂は、硬化性に優れる。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【文献】特表 2 0 1 8 - 5 1 3 2 3 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかし、ペンタメチレン 1 , 5 - ジイソシアネートおよび/またはその誘導体を、スルホン基によって水分散させる場合、ポットライフが十分ではない。

【 0 0 0 8 】

本発明は、優れた硬化性、水分散性およびポットライフを有する水分散型ポリイソシアネート、水性ポリウレタン樹脂組成物および物品である。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明 [1] は、イソシアネート基およびスルホン基を含有する水分散型ポリイソシアネートであって、ポリイソシアネート成分と親水性活性水素成分との反応生成物を含み、前記ポリイソシアネート成分は、ペンタメチレンジイソシアネートを含む第 1 ポリイソシアネートと、炭素数 6 以上のポリイソシアネートを含む第 2 ポリイソシアネートとを含み、前記親水性活性水素成分は、スルホン基含有活性水素化合物を含み、前記第 1 ポリイソシアネートの含有割合が、前記第 1 ポリイソシアネートおよび前記第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、4 0 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下である、水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

20

【 0 0 1 0 】

本発明 [2] は、前記第 1 ポリイソシアネートが、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含み、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、前記第 1 ポリイソシアネートの総量に対して、6 0 質量 % 以上である、上記 [1] に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

【 0 0 1 1 】

本発明 [3] は、ペンタメチレンジイソシアネートの前記イソシアヌレート誘導体が、ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとの反応生成物を含む、上記 [2] に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

【 0 0 1 2 】

本発明 [4] は、前記アルコールが、モノオールを含む、上記 [3] に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

30

【 0 0 1 3 】

本発明 [5] は、前記第 2 ポリイソシアネートが、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含み、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、前記第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、2 5 質量 % 以上 7 5 質量 % 以下である、上記 [1] ~ [4] のいずれか一項に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

【 0 0 1 4 】

本発明 [6] は、前記スルホン基の含有割合が、前記水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、0 . 2 質量 % 以上 5 質量 % 以下である、上記 [1] ~ [5] のいずれか一項に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

40

【 0 0 1 5 】

本発明 [7] は、前記水分散型ポリイソシアネートの前記イソシアネート基が、ブロック剤によりブロックされている、上記 [1] ~ [6] のいずれか一項に記載の水分散型ポリイソシアネートを、含んでいる。

【 0 0 1 6 】

本発明 [8] は、上記 [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の水分散型ポリイソシアネートと、活性水素基含有化合物とを含む、水性ポリウレタン樹脂組成物を、含んでいる。

【 0 0 1 7 】

50

本発明〔 9 〕は、被塗物と、前記被塗物の表面に配置されるポリウレタン層とを備え、前記ポリウレタン層が、上記〔 8 〕に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を含む、物品を、含んでいる。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明の水分散型ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート成分と親水性活性水素成分との反応生成物を含み、ポリイソシアネート成分は、ペンタメチレンジイソシアネートを含む第 1 ポリイソシアネートと、炭素数 6 以上のポリイソシアネートを含む第 2 ポリイソシアネートとを含み、親水性活性水素成分は、スルホン基含有活性水素化合物を含む。

【 0 0 1 9 】

そして、第 1 ポリイソシアネートの含有割合が、第 1 ポリイソシアネートおよび第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、40 質量%以上 90 質量%以下である。そのため、本発明の水分散型ポリイソシアネートは、優れた硬化性、水分散性およびポットライフを有する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、上記の水分散型ポリイソシアネートを含む。そのため、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、優れた硬化性、水分散性およびポットライフを有する。

【 0 0 2 1 】

本発明の物品は、上記の水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化塗膜を含むため、優れた生産性を有する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

本発明の水分散型ポリイソシアネートは、イソシアネート基およびスルホン基を含有する。また、水分散型ポリイソシアネートは、水分散可能なポリイソシアネートである。そして、水分散型ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート成分と、親水性活性水素成分との反応生成物を含む。

【 0 0 2 3 】

ポリイソシアネート成分は、第 1 ポリイソシアネートと第 2 ポリイソシアネートとを含む。

【 0 0 2 4 】

第 1 ポリイソシアネートは、ペンタメチレンジイソシアネートを含む。第 1 ポリイソシアネートは、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートからなる。ペンタメチレンジイソシアネートは、ペンタメチレンジイソシアネート単量体および/またはその誘導体を示す。なお、以下において、ペンタメチレンジイソシアネート単量体の誘導体を、ペンタメチレンジイソシアネート誘導体と称する。

【 0 0 2 5 】

ペンタメチレンジイソシアネート単量体としては、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート (1, 5 - ペンタンジイソシアネート) およびその構造異性体が挙げられる。構造異性体としては、例えば、1, 4 - ペンタメチレンジイソシアネート (1, 4 - ペンタンジイソシアネート)、1, 3 - ペンタメチレンジイソシアネート (1, 3 - ペンタンジイソシアネート)、および、1, 2 - ペンタメチレンジイソシアネート (1, 2 - ペンタンジイソシアネート) が挙げられる。これらペンタメチレンジイソシアネート単量体は、単独使用または 2 種類以上併用できる。ペンタメチレンジイソシアネート単量体として、好ましくは、1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネートが挙げられる。なお、ペンタメチレンジイソシアネート単量体は、例えば、国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 1 2 9 1 号公報の記載に準拠して、製造できる。

【 0 0 2 6 】

ペンタメチレンジイソシアネート誘導体としては、ペンタメチレンジイソシアネート単量体を公知の方法で変性した誘導体が挙げられる。ペンタメチレンジイソシアネート誘導

10

20

30

40

50

体として、より具体的には、例えば、多量体、アロファネート誘導体、ポリオール誘導体、ビウレット誘導体、ウレア誘導体、オキサジアジントリオン誘導体およびカルボジイミド誘導体が挙げられる。また、多量体としては、例えば、イソシアヌレート誘導体およびイミノオキサジアジンジオン誘導体が挙げられる。これらペンタメチレンジイソシアネート誘導体は、単独使用または2種類以上併用できる。

【0027】

ペンタメチレンジイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用できる。ペンタメチレンジイソシアネートとして、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネート誘導体が挙げられ、より好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が挙げられる。換言すれば、第1ポリイソシアネートは、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む。

10

【0028】

ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとの反応生成物が挙げられる。

【0029】

より具体的には、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、例えば、以下の方法によって製造される。すなわち、この方法では、まず、ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとを反応させる。

【0030】

アルコールとしては、例えば、モノオール、ジオールおよびトリオールが挙げられる。

20

【0031】

モノオールとしては、例えば、直鎖状の1価アルコール、および、分岐状の1価アルコールが挙げられる。

【0032】

直鎖状の1価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘキサデカノール、n-ヘプタデカノール、n-オクタデカノール、n-ノナデカノール、および、エイコサノールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

30

【0033】

分岐状の1価アルコールとしては、例えば、イソプロパノール、イソブタノール(イソブチルアルコール)、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、イソヘプタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサン-1-オール、イソノナノール、イソデカノール、5-エチル-2-ノナノール、トリメチルニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、3,9-ジエチル-6-トリデカノール、2-イソヘプチルイソウンデカノール、および、2-オクチルドデカノールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。これらモノオールは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0034】

ジオールとしては、例えば、直鎖状の2価アルコール、および、分岐状の2価アルコールが挙げられる。

40

【0035】

直鎖状の2価アルコールとしては、例えば、直鎖状のアルカンジオールが挙げられる。直鎖状のアルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール(1,4-ブチレングリコール)、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、および、ジプロピレングリコールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0036】

50

分岐状の2価アルコールとしては、例えば、分岐状のアルカンジオールが挙げられる。分岐状のアルカンジオールとしては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、および、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0037】

これらジオールは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0038】

トリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、および、トリスプロパノールアミンが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

10

【0039】

これらトリオールは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0040】

これらアルコールは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0041】

アルコールの炭素数は、例えば、1以上、好ましくは、2以上である。また、アルコールの炭素数は、例えば、50以下、好ましくは、40以下、より好ましくは、30以下、さらに好ましくは、20以下、さらに好ましくは、10以下、とりわけ好ましくは、4以下である。

20

【0042】

アルコールの炭素数が上記範囲であれば、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の水分散性を向上できる。

【0043】

アルコールとして、好ましくは、モノオールが挙げられ、より好ましくは、分岐状の1価アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、イソブタノールが挙げられる。これらを使用することによって、水分散型ポリイソシアネートの水分散性を向上できる。

【0044】

ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとの配合割合は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。

30

【0045】

より具体的には、アルコールの水酸基に対する、ペンタメチレンジイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、1を超過し、好ましくは、5以上、より好ましくは、10以上である。また、アルコールの水酸基に対する、ペンタメチレンジイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、1000以下、好ましくは、600以下、より好ましくは、500以下、さらに好ましくは、100以下である。

【0046】

また、アルコールが、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、3質量部以上、好ましくは、3.2質量部以上、より好ましくは、3.5質量部以上である。また、アルコールが、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、50質量部以下、好ましくは、20質量部以下、より好ましくは、10質量部以下である。

40

【0047】

ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとの反応条件は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。より具体的には、環境条件は、不活性雰囲気および常圧である。また、反応温度が、例えば、20以上、好ましくは、40以上である。また、反応温度が、例えば、100以下、好ましくは、90以下である。また、反応時間が、例えば、0.05時間以上、好ましくは、0.2時間以上である。

また、反応時間が、例えば、10時間以下、好ましくは、6時間以下である。

50

【0048】

また、この方法では、必要に応じて、ペンタメチレンジイソシアネート単量体およびアルコールに、ウレタン化触媒を配合できる。ウレタン化触媒としては、例えば、公知のアミン類、および、公知の有機金属化合物が挙げられる。なお、ウレタン化触媒の配合割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0049】

これにより、ペンタメチレンジイソシアネート単量体とアルコールとが、ウレタン化反応する。その結果、ウレタン化反応生成物が得られる。

【0050】

次いで、この方法では、ウレタン化反応生成物を、アロファネート化反応およびイソシアヌレート化反応させる。

10

【0051】

より具体的には、この方法では、ウレタン化反応生成物に、イソシアヌレート化触媒を配合し、加熱する。

【0052】

イソシアヌレート化触媒としては、イソシアネート基のアロファネート化およびイソシアヌレート化を促進可能な触媒であれば、特に制限されない。イソシアヌレート化触媒としては、例えば、3級アミン、マンニヒ塩基、フリーデル・クラフツ触媒、アルキルカルボン酸の金属塩、有機金属化合物、ハロゲン置換有機リン化合物、テトラアルキルアンモニウムのヒドロオキサイド、テトラアルキルアンモニウムの有機弱酸塩、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのヒドロオキサイド、および、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムの有機弱酸塩が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

20

【0053】

イソシアヌレート化触媒として、好ましくは、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムの有機弱酸塩が挙げられる。

【0054】

トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムとしては、例えば、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、および、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウムが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

30

【0055】

また、有機弱酸塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、2-エチルヘキサン塩、オクチル酸塩、カプリン酸塩、ミリスチン酸塩および安息香酸塩が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0056】

イソシアヌレート化触媒の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、0.0005質量部以上、好ましくは、0.001質量部以上である。また、イソシアヌレート化触媒の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、0.3質量部以下、好ましくは、0.05質量部以下、より好ましくは、0.03質量部以下である。

40

【0057】

アロファネート化反応およびイソシアヌレート化反応の反応条件は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。より具体的には、環境条件は、不活性雰囲気および常圧である。また、反応温度が、反応温度が、例えば、0以上、好ましくは、20以上である。また、反応温度が、例えば、160以下、好ましくは、120以下である。また、反応時間が、例えば、30分以上、好ましくは、60分以上である。

また、反応時間が、例えば、20時間以下、好ましくは、10時間以下である。

【0058】

そして、反応液の反応率(イソシアネート基転化率)が所定値に達した時点で、反応停

50

止剤を反応液に添加する。反応を停止させるときのイソシアネート基の転化率は、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上である。また、反応を停止させるときのイソシアネート基の転化率は、例えば、20質量%以下、好ましくは、15質量%以下である。なお、イソシアネート基の転化率は、公知の方法で算出できる。

【0059】

反応停止剤としては、例えば、リン酸、モノクロロ酢酸、塩化ベンゾイル、ドデシルベンゼンスルホン酸、*o*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、*o*-トルエンスルホン酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸メチル、*o*-トルエンスルホンアミド、および、*p*-トルエンスルホンアミドが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。反応停止剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

10

【0060】

また、反応停止剤に代えて、触媒吸着剤を添加することもできる。触媒吸着剤としては、例えば、キレート樹脂およびイオン交換樹脂が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。触媒吸着剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0061】

これにより、アロファネート化反応およびイソシアヌレート化反応が停止する。

【0062】

また、上記の各反応では、助触媒を配合できる。助触媒としては、例えば、公知の有機亜リン酸エステルが挙げられる。有機亜リン酸エステルとして、好ましくは、モノフォスファイト類、より好ましくは、トリス(トリデシル)ホスファイトが挙げられる。

20

【0063】

助触媒の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.02質量部以上、より好ましくは、0.03質量部以上である。また、助触媒の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、0.2質量部以下、好ましくは、0.15質量部以下、より好ましくは、0.1質量部以下である。

【0064】

また、上記の各反応では、反応安定剤を添加できる。反応安定剤としては、例えば、公知のヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。として、好ましくは、2,6-ジ(*tert*-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)が挙げられる。

30

【0065】

反応安定剤の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上である。また、反応安定剤の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート単量体100質量部に対して、例えば、1.0質量部以下、好ましくは、0.10質量部以下である。

【0066】

また、上記の各反応では、公知の反応溶媒を添加できる。なお、反応溶媒の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。また、上記の各反応では、反応液を、精製できる。精製方法としては、例えば、蒸留および抽出が挙げられる。精製により、反応液から、未反応のペンタメチレンジイソシアネート単量体が除去される。また、ウレタン化触媒、イソシアヌレート化触媒、触媒失活剤、助触媒、反応安定剤および/または反応溶媒が、ペンタメチレンジイソシアネート単量体とともに、除去される。

40

【0067】

そして、上記の反応では、ペンタメチレンジイソシアネート単量体が、イソシアヌレート変性される。その結果、反応生成物として、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が得られる。そして、反応生成物が、第1ポリイソシアネートとして使用される。

【0068】

第1ポリイソシアネートにおいて、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレー

50

ト誘導体の含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。より具体的には、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、25質量%以上、さらに好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、60質量%以上、さらに好ましくは、70質量%以上、とりわけ好ましくは、80質量%以上である。

【0069】

イソシアヌレート誘導体の含有割合が上記下限を上回っていれば、優れた硬化性および水分散性を有する水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0070】

また、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、100質量%以下である。すなわち、第1ポリイソシアネートは、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体からなることができる。

【0071】

また、上記の反応では、反応条件によって、ペンタメチレンジイソシアネート単量体が、イソシアヌレート変性およびアロファネート変性される場合がある。その結果、第1ポリイソシアネートが、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とを含有する場合がある。

【0072】

第1ポリイソシアネートが、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とを含有する場合、それらの含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0073】

このような場合、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、25質量%以上、さらに好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、60質量%以上、さらに好ましくは、70質量%以上、とりわけ好ましくは、75質量%以上である。また、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、99質量%以下、好ましくは、95質量%以下、より好ましくは、90質量%以下、さらに好ましくは、80質量%以下である。

【0074】

また、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上、さらに好ましくは、20質量%以上である。また、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体の含有割合は、第1ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下、より好ましくは、75質量%以下、さらに好ましくは、50質量%以下、さらに好ましくは、40質量%以下、さらに好ましくは、30質量%以下、とりわけ好ましくは、25質量%以下である。

【0075】

なお、イソシアヌレート誘導体の含有割合、および、アロファネート誘導体の含有割合は、後述する実施例に準拠して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される。

【0076】

また、上記の方法では、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とを、同時に製造しているが、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とを、個別に製造し、上記の割合で混合して

10

20

30

40

50

もよい。また、上記の反応生成物に、さらに、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、および/または、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート誘導体を添加して、上記の割合に調整してもよい。

【0077】

また、第1ポリイソシアネートは、公知の有機溶剤に溶解されていてもよい。このような場合、第1ポリイソシアネートの溶液の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上である。また、第1ポリイソシアネートの溶液の固形分濃度は、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下である。

【0078】

第2ポリイソシアネートは、炭素数6以上のポリイソシアネートを含む。第2ポリイソシアネートは、好ましくは、炭素数6以上のポリイソシアネートからなる。炭素数6以上のポリイソシアネートは、炭素数6以上のポリイソシアネート単量体、および/または、その誘導体を示す。なお、以下において、炭素数6以上のポリイソシアネート単量体の誘導体を、炭素数6以上のポリイソシアネート誘導体と称する。

10

【0079】

炭素数6以上のポリイソシアネート単量体としては、例えば、炭素数6以上の脂肪族ポリイソシアネート単量体、炭素数6以上の脂環族ポリイソシアネート単量体、炭素数6以上の芳香族ポリイソシアネート単量体、および、炭素数6以上の芳香脂肪族ポリイソシアネート単量体が挙げられる。

【0080】

炭素数6以上の脂肪族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート単量体が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

20

【0081】

炭素数6以上の脂環族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、イソホロンジイソシアネート単量体、ノルボルネンジイソシアネート単量体、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン単量体、および、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)単量体が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0082】

炭素数6以上の芳香族ポリイソシアネート単量体としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

30

【0083】

これら炭素数6以上のポリイソシアネート単量体は、単独使用または2種類以上併用できる。

【0084】

炭素数6以上のポリイソシアネート誘導体としては、上記と同種の誘導体が挙げられる。

【0085】

炭素数6以上のポリイソシアネートとして、好ましくは、炭素数6以上のポリイソシアネート誘導体が挙げられ、より好ましくは、炭素数6以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が挙げられる。換言すれば、第2ポリイソシアネートは、好ましくは、炭素数6以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む。

40

【0086】

炭素数6以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、公知の方法で製造することができる。また、炭素数6以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と同様の方法で、製造することもできる。

【0087】

炭素数6以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第2ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、25質量%以上、さらに好ましくは、50質量%以上である。

50

【 0 0 8 8 】

イソシアヌレート誘導体の含有割合が上記下限を上回っていれば、優れた硬化性および水分散性を有する水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【 0 0 8 9 】

また、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、1 0 0 質量%以下である。すなわち、第 2 ポリイソシアネートは、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体からなることができる。

【 0 0 9 0 】

また、第 2 ポリイソシアネートは、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのアロファネート誘導体とを含有する場合がある。

10

【 0 0 9 1 】

好ましくは、第 2 ポリイソシアネートは、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのアロファネート誘導体とを含有する。

【 0 0 9 2 】

第 2 ポリイソシアネートが、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのアロファネート誘導体とを含有する場合、それらの含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

20

【 0 0 9 3 】

このような場合、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、1 0 質量%以上、好ましくは、2 0 質量%以上、より好ましくは、2 5 質量%以上、さらに好ましくは、3 0 質量%以上、とりわけ好ましくは、4 0 質量%以上である。また、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、9 9 質量%以下、好ましくは、9 5 質量%以下、より好ましくは、9 0 質量%以下、さらに好ましくは、8 0 質量%以下、さらに好ましくは、7 5 質量%以下、さらに好ましくは、7 0 質量%以下、とりわけ好ましくは、6 0 質量%以下である。

【 0 0 9 4 】

30

また、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのアロファネート誘導体の含有割合は、第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、1 質量%以上、好ましくは、5 質量%以上、より好ましくは、1 0 質量%以上、さらに好ましくは、2 0 質量%以上、さらに好ましくは、2 5 質量%以上、さらに好ましくは、3 0 質量%以上、とりわけ好ましくは、4 0 質量%以上である。また、炭素数 6 以上のポリイソシアネートのアロファネート誘導体の含有割合は、第 2 ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、9 0 質量%以下、好ましくは、8 0 質量%以下、より好ましくは、7 5 質量%以下、さらに好ましくは、7 0 質量%以下、とりわけ好ましくは、6 0 質量%以下である。

【 0 0 9 5 】

また、第 2 ポリイソシアネートは、公知の有機溶剤に溶解されていてもよい。このような場合、第 2 ポリイソシアネートの溶液の固形分濃度は、例えば、1 0 質量%以上、好ましくは、2 0 質量%以上である。また、第 2 ポリイソシアネートの溶液の固形分濃度は、例えば、9 0 質量%以下、好ましくは、8 0 質量%以下である。

40

【 0 0 9 6 】

ポリイソシアネート成分は、第 1 ポリイソシアネートおよび第 2 ポリイソシアネートを含有していれば、さらに、その他のポリイソシアネートを含有することができる。

【 0 0 9 7 】

好ましくは、ポリイソシアネート成分は、第 1 ポリイソシアネートおよび第 2 ポリイソシアネートのみを含有する。すなわち、好ましくは、ポリイソシアネート成分は、第 1 ポリイソシアネートおよび第 2 ポリイソシアネートからなる。

50

【0098】

第1ポリイソシアネートの含有割合は、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの総量に対して、40質量%以上、好ましくは、45質量%以上、より好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、55質量%以上、とりわけ好ましくは、60質量%以上である。また、第1ポリイソシアネートの含有割合は、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの総量に対して、90質量%以下、好ましくは、85質量%以下、より好ましくは、80質量%以下、さらに好ましくは、75質量%以下である。

【0099】

第2ポリイソシアネートの含有割合は、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以上、好ましくは、15質量%以上、より好ましくは、20質量%以上、さらに好ましくは、25質量%以上である。また、第2ポリイソシアネートの含有割合は、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、60質量%以下、好ましくは、55質量%以下、より好ましくは、50質量%以下、さらに好ましくは、45質量%以下、とりわけ好ましくは、40質量%以下である。

【0100】

第1ポリイソシアネートの含有割合および第2ポリイソシアネートの含有割合が、上記範囲であれば、優れた硬化性、水分散性およびポットライフを有する水分散型ポリイソシアネートが、得られる。

【0101】

また、ポリイソシアネート成分は、公知の有機溶剤に溶解されていてもよい。このような場合、ポリイソシアネート成分の溶液の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上である。また、ポリイソシアネート成分の溶液の固形分濃度は、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下である。

【0102】

そして、上記のポリイソシアネート成分と、親水性活性水素成分とを反応させることにより、水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0103】

より具体的には、水分散型ポリイソシアネートの調製では、ポリイソシアネート成分と、親水性活性水素成分とを、遊離のイソシアネート基が残存する割合で反応させる。

【0104】

水分散型ポリイソシアネートの製造方法としては、特に制限されない。

【0105】

例えば、まず、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートを、上記の割合で混合し、混合ポリイソシアネートを調製する。次いで、混合ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを反応させる。これにより、水分散型ポリイソシアネートを得ることができる。

【0106】

また、例えば、まず、第1ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを反応させ、第1水分散型ポリイソシアネートを調製する。また、第2ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを反応させ、第2水分散型ポリイソシアネートを調製する。その後、第1水分散型ポリイソシアネートと第2水分散型ポリイソシアネートとを混合する。混合では、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの割合が、上記の範囲になるように調整する。これにより、水分散型ポリイソシアネートを得ることができる。

【0107】

好ましくは、まず、第1ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを反応させ、第1水分散型ポリイソシアネートを調製する。また、第2ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを反応させ、第2水分散型ポリイソシアネートを調製する。その後、第1水分散型ポリイソシアネートと第2水分散型ポリイソシアネートとを混合する。これにより、水分散型ポリイソシアネートを得る。

10

20

30

40

50

【0108】

親水性活性水素成分は、スルホン基含有活性水素化合物を含んでいる。

【0109】

スルホン基含有活性水素化合物は、1つ以上のスルホン基と、1つ以上の活性水素基とを含有する化合物である。活性水素基としては、例えば、水酸基およびアミノ基が挙げられる。

【0110】

スルホン基含有活性水素化合物としては、例えば、1つの活性水素基と、1つのスルホン基とを併有する化合物が挙げられる。そのようなスルホン基含有活性水素化合物としては、例えば、ヒドロキシアルカンスルホン酸およびアミノスルホン酸が挙げられる。

10

【0111】

ヒドロキシアルカンスルホン酸としては、例えば、ヒドロキシメタンスルホン酸、ヒドロキシエタンスルホン酸および3-ヒドロキシプロパンスルホン酸が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0112】

アミノスルホン酸としては、例えば、2-(シクロヘキシルアミノ)-エタンスルホン酸(CHE S)および3-(シクロヘキシルアミノ)-プロパンスルホン酸(CAPS)が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

【0113】

これらスルホン基含有活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用できる。

20

【0114】

スルホン基含有活性水素化合物として、好ましくは、アミノスルホン酸が挙げられ、より好ましくは、3-(シクロヘキシルアミノ)-プロパンスルホン酸が挙げられる。

【0115】

また、親水性活性水素成分は、任意成分として、その他の水分散性活性水素化合物を含むことができる。

【0116】

その他の水分散性活性水素化合物は、スルホン基含有活性水素化合物を除く水分散性活性水素化合物である。

【0117】

その他の水分散性活性水素化合物として、より具体的には、ノニオン基含有活性水素化合物、カルボキシル基含有活性水素化合物およびリン酸基含有活性水素化合物が挙げられる。

30

【0118】

ノニオン基含有活性水素化合物としては、例えば、ポリオキシエチレン化合物が挙げられる。

【0119】

ポリオキシエチレン化合物としては、例えば、活性水素基と、少なくとも3つ連続したエチレンオキシド基とを併有する化合物が挙げられる。このようなポリオキシエチレン化合物としては、例えば、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコール、および、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールが挙げられる。

40

【0120】

片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールとして、例えば、炭素数1~20のアルキル基で片末端が封止されたアルコキシポリエチレングリコールが挙げられる。より具体的には、メトキシポリエチレングリコール、および、エトキシポリエチレングリコールが挙げられる。片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールは、公知の方法で製造できる。

【0121】

ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールとしては、例えば、ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートと、ジアルカノールアミンとの反応生成物が挙げられる。ポリオキシエ

50

チレン側鎖含有ジオールは、公知の方法で製造できる。

【0122】

ポリオキシエチレン化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0123】

ポリオキシエチレン化合物の数平均分子量は、例えば、200以上、好ましくは、300以上、例えば、2000以下、好ましくは、1000以下である。

【0124】

カルボキシル基含有活性水素化合物は、活性水素基およびカルボキシル基を併有する化合物である。カルボキシル基含有活性水素化合物としては、例えば、1つの活性水素基と、1つのカルボキシル基を併有するカルボキシル基含有活性水素化合物が挙げられる。また、カルボキシル基含有活性水素化合物としては、例えば、2つの活性水素基と1つのカルボキシル基とを併有するカルボキシル基含有活性水素化合物も挙げられる。

10

【0125】

1つの活性水素基と、1つのカルボキシル基を併有するカルボキシル基含有活性水素化合物としては、例えば、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシピバリン酸、リンゴ酸、およびクエン酸が挙げられる。

【0126】

2つの活性水素基と1つのカルボキシル基とを併有するカルボキシル基含有活性水素化合物としては、例えば、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロール乳酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、ジメチロールヘブタン酸、ジメチロールノナン酸、2,2-ジメチロール酪酸、および、2,2-ジメチロール吉草酸が挙げられる。

20

【0127】

カルボキシル基含有活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0128】

リン酸基含有活性水素化合物は、活性水素基およびリン酸基を併有する化合物である。

【0129】

リン酸基含有活性水素化合物としては、例えば、1つの活性水素基および1つのリン酸基を併有するリン酸基含有活性水素化合物が挙げられる。

30

【0130】

そのようなリン酸基含有活性水素化合物としては、例えば、ヒドロキシアルキルホスホン酸、および、アミノアルキルホスホン酸が挙げられる。

【0131】

リン酸基含有活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0132】

その他の水分散性活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用できる。

【0133】

その他の水分散性活性水素化合物の含有割合は、親水性活性水素成分の総量に対して、例えば、90質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、50質量%以下、さらに好ましくは、30質量%以下、さらに好ましくは、10質量%以下、とりわけ好ましくは、0質量%である。

40

【0134】

すなわち、親水性活性水素成分は、とりわけ好ましくは、スルホン基含有活性水素化合物からなり、その他の水分散性活性水素化合物を含有しない。

【0135】

親水性活性水素成分が、スルホン基含有活性水素化合物からなる場合、とりわけ優れた硬度および機械物性のポリウレタン樹脂を得ることができ、また、優れた硬化性および水分散性を有する水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0136】

50

第1ポリイソシアネートと、親水性活性水素成分との反応割合は、反応生成物中に遊離のイソシアネート基が残存するように、調整される。

【0137】

より具体的には、第1ポリイソシアネートのイソシアネート基に対する、親水性活性水素成分の活性水素基の当量比（活性水素基/NC O）が、例えば、0.30以下、好ましくは、0.20以下である。また、第1ポリイソシアネートのイソシアネート基に対する、親水性活性水素成分の活性水素基の当量比（活性水素基/NC O）は、例えば、0.01以上、好ましくは、0.10以上である。

【0138】

親水性活性水素成分の配合割合は、第1ポリイソシアネート100質量部に対して、例えば、10質量部以上、好ましくは、20質量部以上、さらに好ましくは、25質量部以上である。また、親水性活性水素成分の配合割合は、第1ポリイソシアネート100質量部に対して、例えば、70質量部以下、好ましくは、60質量部以下、さらに好ましくは、55質量部以下である。

10

【0139】

第1ポリイソシアネートと親水性活性水素成分との反応条件は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。より具体的には、環境条件は、不活性雰囲気および常圧である。また、反応温度が、例えば、50以上、好ましくは、70以上である。また、反応温度が、例えば、150以下、好ましくは、110以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上である。また、反応時間が、例えば、120時間以下、好ましくは、72時間以下である。

20

【0140】

なお、反応の終了は、例えば、反応液中のイソシアネート量が増加しなくなることによって、確認される。イソシアネート量は、滴定法または赤外吸収法により測定される。

【0141】

また、この方法では、好ましくは、反応液に中和剤を添加し、スルホン基の塩を形成させる。すなわち、スルホン基は、塩でなくともよく、塩であってもよい。好ましくは、スルホン基として、スルホン基の塩が挙げられる。

【0142】

中和剤としては、慣用の塩基が挙げられる。塩基として、具体的には、有機塩基、無機塩基が挙げられる。

30

【0143】

有機塩基としては、例えば、3級アミンおよび2級アミンが挙げられる。3級アミンとしては、例えば、トリアルキルアミンおよびアルカノールアミンが挙げられる。トリアルキルアミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、および、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンが挙げられる。アルカノールアミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリエタノールアミンが挙げられる。2級アミンとしては、例えば、複素環式アミンが挙げられる。複素環式アミンとしては、例えば、モルホリンが挙げられる。これら有機塩基は、単独使用または2種類以上併用できる。

40

【0144】

無機塩基としては、例えば、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属水酸化物としては、例えば、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムが挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが挙げられる。これら無機塩基は、単独使用または2種類以上併用できる。

【0145】

これらの中和剤は、単独使用または2種類以上併用できる。

【0146】

50

中和剤として、好ましくは、有機塩基が挙げられ、より好ましくは、3級アミンが挙げられ、さらに好ましくは、トリアルキルアミンが挙げられ、とりわけ好ましくは、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンが挙げられる。

【0147】

中和剤の添加量は、スルホン基1当量に対して、例えば、0.4当量以上、好ましくは、0.6当量以上である。また、中和剤の添加量は、スルホン基1当量に対して、例えば、1.2当量以下、好ましくは、1.0当量以下である。

【0148】

これにより、イソシアネート基およびスルホン基を含有する第1水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0149】

また、この方法では、第1水分散型ポリイソシアネートと同様にして、第2水分散型ポリイソシアネートを調製する。すなわち、まず、第2ポリイソシアネートと親水性活性水素成分とを、上記と同様に反応させ、その後、反応生成物を上記と同様に中和する。

【0150】

これにより、イソシアネート基およびスルホン基を含有する第2水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0151】

その後、この方法では、第1水分散型ポリイソシアネートと、第2水分散型ポリイソシアネートとを混合する。混合割合は、第1水分散型ポリイソシアネート中の第1ポリイソシアネートの割合と、第2水分散型ポリイソシアネート中の第2ポリイソシアネートの割合とが、上記の範囲になるように、調整される。

【0152】

これにより、イソシアネート基およびスルホン基を含有する水分散型ポリイソシアネートが得られる。

【0153】

また、水分散型ポリイソシアネートにおいて、イソシアネート基は、遊離のイソシアネート基であってもよい。また、イソシアネート基は、ブロック剤によりブロックされていてもよい。すなわち、イソシアネート基として、遊離のイソシアネート基、および、ブロックドイソシアネート基が挙げられる。

【0154】

ブロック剤は、イソシアネート基に反応する活性基（以下、ブロック基と称する。）を有する化合物である。ブロック剤としては、例えば、活性メチレン系化合物、活性メチン系化合物、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、ピリミジン系化合物、グアニジン系化合物、アルコール系化合物、フェノール系化合物、アミン系化合物、イミン系化合物、オキシム系化合物、カルバミン酸系化合物、尿素系化合物、酸アミド系化合物、ラクタム系化合物、酸イミド系化合物、トリアゾール系化合物、ピラゾール系化合物、メルカプタン系化合物および重亜硫酸塩が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。ブロック剤として、好ましくは、イミダゾール系化合物、イミダゾリン系化合物、オキシム系化合物およびピラゾール系化合物が挙げられる。

【0155】

そして、遊離のイソシアネート基を有する水分散型ポリイソシアネートと、上記ブロック剤とを反応させることにより、ブロックされたイソシアネート基を有する水分散型ポリイソシアネートが生成する。

【0156】

遊離のイソシアネート基を有する水分散型ポリイソシアネートと、上記ブロック剤との配合割合は、例えば、水分散型ポリイソシアネート中のイソシアネート基と、ブロック剤中のブロック基との当量比に基づいて、調整される。

【0157】

より具体的には、遊離のイソシアネート基に対するブロック基の当量比（ブロック基 /

10

20

30

40

50

イソシアネート基)が、例えば、0.2以上、好ましくは、0.5以上、より好ましくは、0.8以上、さらに好ましくは、1.0以上である。また、遊離のイソシアネート基に対するブロック基の当量比(ブロック基/イソシアネート基)が、例えば、1.5以下、好ましくは、1.2以下、より好ましくは、1.1以下である。

【0158】

遊離のイソシアネート基を有する水分散型ポリイソシアネートと、上記ブロック剤との反応条件は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。より具体的には、環境条件は、不活性雰囲気および常圧である。また、反応温度が、例えば、0以上、好ましくは、20以上である。また、反応温度が、例えば、100以下、好ましくは、80以下、より好ましくは、70以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1.0時間以上である。また、反応時間が、例えば、24時間以下、好ましくは、12時間以下である。

10

【0159】

なお、反応の終了は、例えば、反応液中のイソシアネート量が増減しなくなることによって、確認される。イソシアネート量は、滴定法または赤外吸収法により測定される。

【0160】

また、上記の各反応は、いずれも、無溶剤下で実施されてもよい。また、上記の各反応は、いずれも、溶剤存在下で実施されてもよい。溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられる。また、溶剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0161】

また、溶剤が使用される場合、反応終了後に、溶剤を除去することもできる。溶剤を除去する方法としては、例えば、蒸留および抽出が挙げられる。

20

【0162】

なお、以下において、イソシアネート基は、遊離のイソシアネート基と、ブロック剤によりブロックされたイソシアネート基とを示す。

【0163】

水分散型ポリイソシアネートにおける平均イソシアネート基数は、例えば、2以上、好ましくは、2.2以上、例えば、4.0以下、好ましくは、3.5以下である。

【0164】

また、イソシアネート基の含有割合が、水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、5質量%以上、好ましくは、7質量%以上である。また、イソシアネート基の含有割合が、水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、30質量%以下、好ましくは、25質量%以下、さらに好ましくは、20質量%以下である。

30

【0165】

また、スルホン基の含有割合が、水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.2質量%以上、より好ましくは、0.5質量%以上、さらに好ましくは、1質量%以上である。また、スルホン基の含有割合が、水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下、より好ましくは、4質量%以下、さらに好ましくは、3質量%以下である。

【0166】

スルホン基の含有割合が上記下限を上回っていれば、とりわけ優れた水分散性が得られる。また、スルホン基の含有割合が上記上限を下回っていれば、とりわけ優れた耐水性が得られる。

40

なお、スルホン基の含有割合は、後述する実施例に準拠して、化学構造式および配合処方から、算出できる。

【0167】

また、水分散型ポリイソシアネートが、オキシエチレンユニットを含有する場合、その含有割合は、水分散型ポリイソシアネートの総量に対して、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下、より好ましくは、4質量%以下、さらに好ましくは、3質量%以下である。

50

【0168】

なお、オキシエチレンユニットを含有割合は、後述する実施例に準拠して、化学構造式および配合処方から、算出できる。

【0169】

また、水分散型ポリイソシアネートの酸価は、例えば、 1 mg KOH/g 以上、好ましくは、 2 mg KOH/g 以上、より好ましくは、 3 mg KOH/g 以上である。また、水分散型ポリイソシアネートの酸価は、例えば、 56 mg KOH/g 以下、好ましくは、 34 mg KOH/g 以下、より好ましくは、 12 mg KOH/g 以下である。

【0170】

なお、酸価は、JIS K 1557-5(2007)に準拠して測定される。また、原料成分の仕込み量に基づいて、水分散型ポリイソシアネートのスルホン基含有量を算出することにより、酸価を求めることもできる。

10

【0171】

水分散型ポリイソシアネートの酸価が上記下限を上回っていれば、とりわけ優れた水分散性が得られる。また、水分散型ポリイソシアネートの酸価が上記上限を下回っていれば、とりわけ優れた耐水性が得られる。

【0172】

そして、上記の水分散型ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート成分と親水性活性水素成分との反応生成物を含み、ポリイソシアネート成分は、ペンタメチレンジイソシアネートを含む第1ポリイソシアネートと、炭素数6以上のポリイソシアネートを含む第2ポリイソシアネートとを含み、親水性活性水素成分は、スルホン基含有活性水素化合物を含む。そして、第1ポリイソシアネートの含有割合が、第1ポリイソシアネートおよび第2ポリイソシアネートの総量に対して、40質量%以上90質量%以下である。そのため、上記の水分散型ポリイソシアネートは、優れた硬化性、水分散性およびポットライフを有する。

20

【0173】

水性ポリウレタン樹脂組成物は、上記の水分散型ポリイソシアネートと、活性水素基含有化合物とを含む。なお、水性ポリウレタン樹脂組成物は、水分散型ポリイソシアネートと、活性水素基含有化合物とが混合された1液硬化型ポリウレタン樹脂組成物であってもよい。また、ポリウレタン樹脂組成物は、水分散型ポリイソシアネートと、活性水素基含有化合物とが、個別に準備され、使用時に配合される2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物であってもよい。

30

【0174】

好ましくは、水性ポリウレタン樹脂組成物は、2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物である。

【0175】

2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、主剤として、活性水素基含有化合物を含んでいる。また、2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、硬化剤として、上記の水分散型ポリイソシアネートを含んでいる。

【0176】

主剤は、例えば、活性水素基含有化合物の水分散液を含んでいる。

40

【0177】

活性水素基含有化合物としては、例えば、マクロポリオールが挙げられる。マクロポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有し、比較的高分子量の有機化合物(重合物)である。なお、マクロポリオールの数平均分子量は、例えば、600を超過し、例えば、2000以下である。

【0178】

マクロポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールおよびビニルモノマー変

50

性ポリオールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0179】

これら活性水素基含有化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0180】

活性水素基含有化合物の水分散液は、例えば、活性水素基含有化合物に水を添加することにより、調製される。また、活性水素基含有化合物の水分散液は、例えば、水に、活性水素基含有化合物を添加することによっても、調製される。

【0181】

活性水素基含有化合物の水分散液において、活性水素基含有化合物の含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、水分散液の総量に対して、活性水素基含有化合物（固形分）が、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上である。また、水分散液の総量に対して、活性水素基含有化合物（固形分）が、例えば、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下である。

10

【0182】

硬化剤は、例えば、水分散型ポリイソシアネートの水分散液を含んでいる。

【0183】

水分散型ポリイソシアネートの水分散液は、例えば、水分散型ポリイソシアネートに水を添加することにより、調製される。また、水分散型ポリイソシアネートの水分散液は、例えば、水に、水分散型ポリイソシアネートを添加することによっても、調製される。また、必要に応じて、水および/または水分散型ポリイソシアネートに、公知の外部乳化剤を添加することができる。また、水および水分散型ポリイソシアネートの混合物に、公知の外部乳化剤を添加することもできる。

20

【0184】

水分散型ポリイソシアネートの水分散液において、水分散型ポリイソシアネートの含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、水分散液の総量に対して、水分散型ポリイソシアネート（固形分）が、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上である。また、水分散液の総量に対して、水分散型ポリイソシアネート（固形分）が、例えば、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下である。

【0185】

なお、活性水素基含有化合物の水分散液が調製される場合、水分散型ポリイソシアネートの水分散液は調製されなくてもよい。すなわち、水分散型ポリイソシアネートの固形分を、そのまま使用することができる。

30

【0186】

また、水分散型ポリイソシアネートの水分散液が調製される場合、活性水素基含有化合物の水分散液は調製されなくてもよい。すなわち、活性水素基含有化合物の固形分を、そのまま使用することができる。

【0187】

また、水性ポリウレタン樹脂組成物は、添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば、触媒、溶媒、エポキシ樹脂、塗工性改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、沈降防止剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、防黴剤、充填剤、有機粒子および無機粒子が挙げられる。添加剤は、主剤に配合されていてもよい。また、添加剤は、硬化剤に配合されていてもよい。

40

【0188】

なお、添加剤の配合量は、その目的および用途により適宜設定される。

【0189】

2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物の使用時には、主剤および硬化剤が、配合される。

【0190】

主剤および硬化剤の配合割合は、例えば、活性水素基含有化合物の活性水素基に対する、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比（イソシアネート基/水酸基）に基づいて、調整される。

50

【0191】

より具体的には、活性水素基含有化合物の活性水素基に対する、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比（イソシアネート基/活性水素基）が、例えば、0.1以上、好ましくは、0.5以上である。また、活性水素基含有化合物の活性水素基に対する、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比（イソシアネート基/活性水素基）が、例えば、5以下、好ましくは、3以下である。

【0192】

そして、主剤および硬化剤の混合物は、公知の塗布方法で、任意の被塗物に塗布され、任意の乾燥条件で乾燥する。塗布方法としては、例えば、スプレー塗装、ディップコート、スピコート、回転霧化塗装およびカーテンコート塗装が挙げられる。

10

【0193】

これにより、水性ポリウレタン樹脂組成物の塗膜が形成される。その後、塗膜は、加熱されることにより、硬化する。

【0194】

加熱条件は、主剤および硬化剤に応じて、適宜設定される。例えば、硬化剤のイソシアネート基がブロック剤によりブロックされていない場合、加熱温度は、例えば、60以上、好ましくは、80以上である。また、加熱温度は、例えば、150以下、好ましくは、130以下である。また、加熱時間は、例えば、1分以上、好ましくは、5分以上である。また、加熱時間は、例えば、24時間以下、好ましくは、12時間以下である。

【0195】

これにより、水性ポリウレタン樹脂組成物からなる硬化物として、ポリウレタン樹脂が得られる。また、これにより、被塗物およびポリウレタン層を含む物品が得られる。より具体的には、物品は、被塗物と、被塗物の表面に配置されるポリウレタン層とを備えており、そのポリウレタン層が、上記の水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化塗膜を含んでいる。また、ポリウレタン樹脂は、必要に応じて、任意の条件で養生される。

20

【0196】

また、水分散型ポリイソシアネートのイソシアネート基が、ブロック剤によりブロックされている場合、水性ポリウレタン樹脂組成物は、好ましくは、1液硬化型ポリウレタン樹脂組成物である。このような場合、水分散型ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との混合割合は、上記の2液硬化型ポリウレタン樹脂組成物における水分散型ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との混合割合と同様である。

30

【0197】

そして、上記の水性ポリウレタン樹脂組成物は、上記の水分散型ポリイソシアネートを含む。そのため、上記の水性ポリウレタン樹脂組成物は、優れた硬度のポリウレタン樹脂を得ることができ、また、硬化性に優れる。

【0198】

また、上記の物品は、上記の水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化塗膜を含むため、優れた生産性を有する。

【0199】

そのため、上記の水分散型ポリイソシアネート、水性ポリウレタン樹脂組成物および物品は、例えば、自動車外装、家庭用電化製品の表面樹脂コート、および、軟包装フレキシソインキにおいて、好適に用いられる。

40

【実施例】

【0200】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。なお、「部」および「%」は、特に言及がない

50

限り、質量基準である。

【0201】

合成例1（ポリイソシアネートAの調製）

攪拌機、温度計、還流管および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート（1,5-PDI、三井化学社製）2000.0gと、イソブタノール3.2gとを仕込んだ。これらを、80で2時間ウレタン化反応させた。なお、イソブタノールの水酸基に対する1,5-PDIのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）が、600であった。

【0202】

次いで、得られた反応液に、イソシアヌレート化触媒として、DABCO-TMR（N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエート、エアプロダクツ社製）0.52gを添加し、80~86で2時間反応させた。

10

【0203】

そして、イソシアネート基含有率測定により、イソシアネート基の10%が転化したことを確認した。その後、o-トルエンスルホン酸0.60gを、反応液に添加して、反応を停止させた。

【0204】

反応液を、薄膜蒸留装置（真空度0.05kPa、温度140）で蒸留し、未反応の1,5-PDIを除去した。その後、残存成分を、固形分濃度75.0質量%となるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PMA）に溶解させた。これにより、ポリイソシアネートAを得た。

20

【0205】

このポリイソシアネートAのイソシアネート基含有量（NCO%）は18.5%であった。

【0206】

また、ポリイソシアネートAを、後述のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した。その結果、ポリイソシアネートAが、イソシアヌレート誘導体を含有していることが確認された。また、ポリイソシアネートAは、アロファネート誘導体を含有していなかった。すなわち、アロファネート誘導体およびイソシアヌレート誘導体の総量に対するイソシアヌレート誘導体の含有量が、100質量%であった。

30

【0207】

合成例2（ポリイソシアネートBの調製）

1,5-ペンタメチレンジイソシアネート2000.0gと、イソブタノール26.3gとを用いた。上記以外は、合成例1と同様にして、ポリイソシアネートBを得た。なお、イソブタノールの水酸基に対する1,5-PDIのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は、73であった。

【0208】

このポリイソシアネートBのイソシアネート基含有量（NCO%）は13.5%であった。また、アロファネート誘導体およびイソシアヌレート誘導体の総量に対するイソシアヌレート誘導体の含有割合が、50質量%であった。

40

【0209】

合成例3（ポリイソシアネートCの調製）

1,5-ペンタメチレンジイソシアネート2000.0gと、ラウリルアルコール241.6gとを用いた。上記以外は、合成例1と同様にして、ポリイソシアネートCを得た。なお、ラウリルアルコールの水酸基に対する1,5-PDIのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は、20であった。

【0210】

このポリイソシアネートCのイソシアネート基含有量（NCO%）は13.5%であった。また、アロファネート誘導体およびイソシアヌレート誘導体の総量に対するイソシア

50

ヌレート誘導体の含有割合が、50質量%であった。

【0211】

合成例4（ポリイソシアネートDの調製）

1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（1,3-H₆XDI）2000.0gと、イソブタノール76.4gとを用いた。上記以外は、合成例1と同様にして、ポリイソシアネートDを得た。なお、イソブタノールの水酸基に対する1,3-H₆XDIのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は、20であった。

【0212】

このポリイソシアネートDのイソシアネート基含有量（NCO%）は13.5%であった。また、アロファネート誘導体およびイソシアヌレート誘導体の総量に対するイソシアヌレート誘導体の含有割合が、50質量%であった。

10

【0213】

合成例5（ポリイソシアネートEの調製）

市販のVESTANAT T-1890（イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、エポニック社製）を用意した。これを、ポリイソシアネートEとした。

【0214】

合成例6（ポリイソシアネートFの調製）

ヘキサメチレンジイソシアネート2000.0gと、イソブタノール2.9gとを用いた。上記以外は、合成例1と同様にして、ポリイソシアネートGを得た。なお、イソブタノールの水酸基に対するヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は、600であった。

20

【0215】

このポリイソシアネートFのイソシアネート基含有量（NCO%）は17.1%であった。

【0216】

<ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）>

各ポリイソシアネートの分子量分布を、下記のGPC装置で測定した。

【0217】

そして、全ピークに対するアロファネート誘導体に相当するピークの面積比率を、アロファネート誘導体の含有率とした。また、その残余の割合を、イソシアヌレート誘導体の含有率とした。

30

【0218】

なお、分子量330～430の範囲にトップを有するピークが、アロファネート誘導体に相当するピークである。

【0219】

GPC装置：

使用機器：HLC-8020（東ソー製）

使用カラム：G1000HXL、G2000HXLおよびG3000HXL（以上、東ソー製商品名）を直列に連結

サンプル濃度：0.3質量%、テトラヒドロフラン溶液

サンプル注入量：100μL

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液の流量：0.8ml/min

カラム温度：40

検出方法：示差屈折率

標準物質：ポリエチレンオキシド（東ソー製、商品名：TSK標準ポリエチレンオキシド）

製造例1～6

表1に示す処方方で、第1水分散型ポリイソシアネートおよび第2水分散型ポリイソシアネートを得た。

40

50

【0220】

より具体的には、第1ポリイソシアネートまたは第2ポリイソシアネートと、親水性活性水素成分とを混合し、乾燥窒素下、80～90 で8時間反応させた。その後、中和剤を添加し、さらに、溶剤を添加して、固形分濃度を調整した。

【0221】

<酸価 (mg KOH / g) >

J I S K 1557-5 (2007) に準拠して、酸価を測定した。

【0222】

<スルホン基の含有割合 (SO₃ 含有量、質量%) >

SO₃⁻ の分子量を80として、化学構造式および配合処方から、スルホン基の含有割合 (SO₃ 含有率) を算出した。

10

【0223】

<イソシアネート基の含有割合 (NCO 含有量、質量%) >

イソシアネート基の含有割合を、電位差滴定装置を用いて、J I S K - 1556 (2006) に準拠した n - ジブチルアミン法により測定した。

【0224】

実施例1～7および比較例1～2

表2に示す処方で、各製造例で得られた第1水分散型ポリイソシアネートおよび第2水分散型ポリイソシアネートを配合し、水分散型ポリイソシアネートを得た。なお、比較例1では、第1水分散型ポリイソシアネートを単独で使用した。

20

【0225】

<評価>

(1) 水分散性

水分散型ポリイソシアネートの固形分5gを、水95gに対して添加し、マグネチックスターラーで15分間攪拌した後、1時間静置した。そして、混合液の性状を、以下の評価基準で、評価した。

【0226】

: 沈殿物なし。

【0227】

: 沈殿物があるが、攪拌により再度分散可能。

30

【0228】

x: 沈殿物があり、再度分散不可。

【0229】

(2) ポットライフ

水酸基価100mg KOH / g の水性アクリルエマルジョン (固形分濃度40.0質量%) を、水で固形分濃度25質量%に希釈した。この水溶液を、主剤とした。

【0230】

硬化剤としての各水分散型ポリイソシアネートを、上記主剤に添加し、15分攪拌した。なお、主剤中の水酸基に対する硬化剤中のイソシアネート基の当量比 (NCO / OH) を、1.0とした。

40

【0231】

その後、主剤および硬化剤の混合液を、23 で20時間静置した。そして、混合液の状態を、以下の評価基準で評価した。

: 沈殿物なし。

【0232】

: 沈殿物があるが、攪拌により再度分散可能。

【0233】

x: 沈殿物があり、再度分散不可。

【0234】

(3) 硬化性

50

水酸基価 50 mg KOH / g の水性アクリルエマルション（固形分濃度 40.0 質量%）を、水で固形分濃度 25 質量%に希釈した。この水溶液を、主剤とした。

【0235】

硬化剤としての各水分散型ポリイソシアネートを、上記主剤に添加し、15分撈拌した。なお、主剤中の水酸基に対する硬化剤中のイソシアネート基の当量比（NCO / OH）を、1.0とした。

【0236】

その後、主剤および硬化剤の混合液を、ガラス板上に塗布した。なお、乾燥厚みが 20 μ m となるように、塗布量が調整された。その後、塗膜を、70 $^{\circ}$ C で 30分乾燥させ、23 $^{\circ}$ C で 7日間養生した。これにより、硬化膜を得た。

10

【0237】

硬化膜を、アセトンとメタノールとの混合液（質量比 1 : 1）に、24時間浸漬した。

【0238】

そして、浸漬後の硬化膜の残存率を算出し、以下の評価基準で評価した。

【0239】

- : 残存率 90% 以上
- × : 残存率 90% 未満

20

30

40

50

【表 1】

表 1

配合処方 (質量部)	No.	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
		第 1 水分散型ポリイソシアネート	第 1 水分散型ポリイソシアネート	第 2 水分散型ポリイソシアネート	第 2 水分散型ポリイソシアネート	第 2 水分散型ポリイソシアネート	第 2 水分散型ポリイソシアネート
ポリイソシアネート成分	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
イソシアネート種		PDI	PDI	PDI	1,3-H6XDI	IPDI	HDI
	親水性活性水素成分	17.7	17.8	17.9	18.2	37.9	17.7
	中和剤	10.2	10.3	10.3	10.5	21.8	10.2
	溶剤	250.0	250.0	250.0	242.8	235.1	250.0
	固形分	75	75	75	76	60	75
	酸価	6.0	6.0	6.1	6.1	12.5	6.0
物性	SO ₃ 当量	9352	9312	9269	9198	4489	9352
	SO ₃ 含有量	0.9	0.9	0.9	0.9	1.8	0.9
	NCO含有量	17.5	16.6	12.6	12.8	9.4	16.1

10

20

30

40

50

【表 2】

No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
配合処方 (質量部)	製造例 1	500	900	-	-	700	500	1000	200
	製造例 2	-	-	-	500	-	-	-	-
	製造例 3	-	-	-	-	500	-	-	-
	製造例 4	300	500	100	500	500	-	-	800
	製造例 5	-	-	-	-	-	300	-	-
	製造例 6	-	-	-	-	-	-	500	-
物性	ポリイソシアネート種 PDI/H6XDI	PDI/H6XDI	PDI/H6XDI	PDI/H6XDI	PDI/H6XDI	PDI/IPDI	PDI/HDI	PDI/-	PDI/H6XDI
	ポリイソシアネート質量比 酸価	50/50	90/10	70/30	50/50	74/26	50/50	100/-	20/80
	PDI	6	6	6	6	6	6	6	6
評価	水分散性	○	○	○	○	○	○	○	○
	ポットライフ	○	○	△	△	△	○	×	○
	硬化性 (ゲル分率)	○	○	○	○	○	○	○	×

なお、表中の略号の詳細を下記する。

【0240】

H₆XDI：1，3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、タケネート600、三井化学社製

HDI：1，6 - ヘキサメチレンジイソシアネート

PDI：1，5 - ペンタメチレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

CAPS：3 - (シクロヘキシルアミノ) - プロパンスルホン酸、スルホン基含有活性水素化合物

10

20

30

40

50

DMCHA : N , N - ジメチルシクロヘキシルアミン

PMA : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

【 0 2 4 1 】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 4 2 】

本発明の水分散型ポリイソシアネート、水性ポリウレタン樹脂組成物および物品は、例えば、自動車外装、家庭用電化製品の表面樹脂コート、および、軟包装フレキシインキにおいて、好適に用いられる。

10

20

30

40

50

