

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3254201号
(P3254201)

(45) 発行日 平成14年2月4日(2002.2.4)

(24) 登録日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 7 D 403/14		C 0 7 D 403/14
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04

請求項の数14(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-32603(P2000-32603)	(73) 特許権者	599067525 チョンクオシーユーゲーフウンユーシェン コンシー 台湾, タイペイ シー, チョンーホア ルー, 1 トアン, 83 ハウ
(22) 出願日	平成12年2月3日(2000.2.3)	(72) 発明者	リン ハオラン 台湾, イーラン シエン, ルオトン チ エン, チョンシャンシール 389ハウ
(65) 公開番号	特開2001-213879(P2001-213879A)	(72) 発明者	チェン カンナン 台湾, タイペイシー, ファンフーペイル ー48ハウ3ロウ
(43) 公開日	平成13年8月7日(2001.8.7)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
審査請求日	平成12年2月3日(2000.2.3)	審査官	富永 保

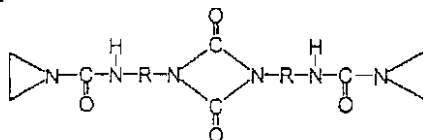
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレテジオン含有誘導体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式(1)

【化1】



(1)

(上式中、Rは置換された又は未置換のC₁ ~ C₂₀ アルキレン基を示す) で表されるウレテジオン含有誘導体。

【請求項2】 ウレテジオンとアジリジンの反応によって形成される請求項1に記載のウレテジオン含有誘導体。

2

【請求項3】 上記ウレテジオンがジイソシアネートの二量化によって得られる請求項2に記載のウレテジオン含有誘導体。

【請求項4】 上記ジイソシアネートがイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び水素化メチレンジフェニル4,4'-ジイソシアネートからなる群より選ばれる請求項3に記載のウレテジオン含有誘導体。

【請求項5】 請求項1に記載のウレテジオン含有誘導体、及びこのウレテジオン含有誘導体と反応可能な樹脂を含む架橋性樹脂組成物。

【請求項6】 上記樹脂がアミノ基及びカルボキシル基を含む請求項5に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項7】 上記ウレテジオン含有誘導体が、ウレテジオンとアジリジンとの反応によって形成されるもので

ある請求項 5 に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 8】 上記樹脂が、イソシアネート末端基を具えたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーである請求項 7 に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 9】 更に水を含み、この水が上記イソシアネート基と反応してアミノ基を形成する請求項 8 に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 10】 上記ウレテジオン含有誘導体のウレテジオン基の pH 値が 8 よりも大きい時に、上記樹脂のアミノ基と反応して尿素結合を生ずる請求項 9 に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 11】 上記ウレタンプレポリマーがカルボキシル基を含み、このカルボキシル基の pH 値が 6 よりも小さい時に、上記ウレテジオン含有誘導体のアジリジンと反応する請求項 10 に記載の架橋性樹脂組成物。

【請求項 12】 ウレテジオンとアジリジンを反応させることを含む、請求項 1 に記載のウレテジオン含有誘導体の製造方法。

【請求項 13】 上記ウレテジオンがジイソシアネートの二量化によって得られる請求項 12 に記載のウレテジオン含有誘導体の製造方法。

【請求項 14】 上記ジイソシアネートがイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び水素化メチレンジフェニル 4, 4' - ジイソシアネートからなる群より選ばれた請求項 13 に記載のウレテジオン含有誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はウレテジオン含有誘導体に関し、特に水性ポリウレタンに用いられるウレテジオン含有誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタンは異なる多様な特性を有する重合体であり、その多様な特性から例えばゴムのような弾性及び可撓性を具えたポリウレタンがあれば、例えばプラスチックのような機械強度及び硬度を具えたポリウレタンもある。したがって、ポリウレタンは、例えば靴底、合成皮革、粘着剤、シーラント、印刷インク、ペイント、フォーム、フィルム、被覆剤、及び繊維改質剤等の原料に広く使われている。

【0003】溶剤型ポリウレタンの応用及びその製造技術はすでになりに進んでいるが、環境、経済、衛生、及び安全などの問題から、環境に優しい且つ溶剤を使用しないで済む水性ポリウレタンによって取って代られる傾向がある。

【0004】そのため、水性ポリウレタンに対する要求は極めて大きい、溶剤型ポリウレタンと比較すると物性や機械性質の面で未だ及ばない。と言うのは現在の技術では、水性ポリウレタンを製造する際、その分子量や架橋密度を高める面で尚も困難があるからである。これらの特性はポスト架橋反応において改善され得るものではあるが、これが水性ポリウレタンの利用上の欠点でもある。

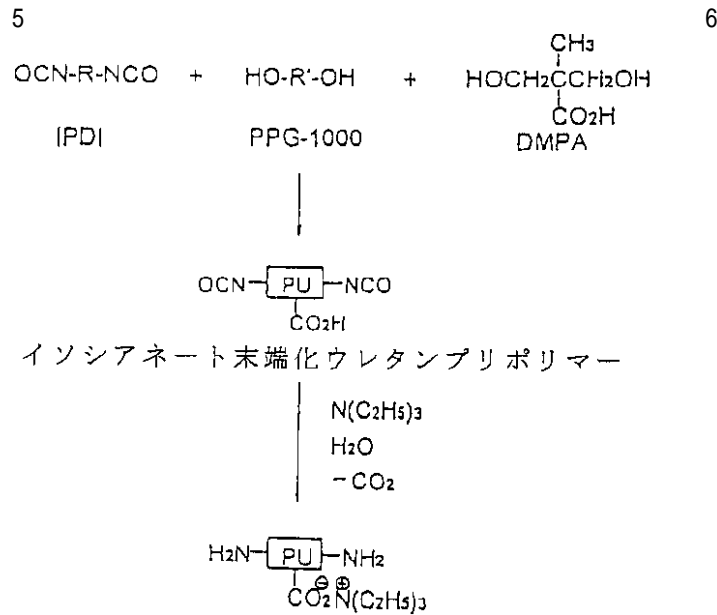
【0005】市場ではすでに数種類の自己乳化性水性ポリウレタン樹脂が販売されており、その親水基の性質によって、それら水性ポリウレタン樹脂は非イオン型、陽イオン型、及び陰イオン型水性ポリウレタンに分けることができる。例えば、水の中に溶解する際、陰イオン型水性ポリウレタンのカルボキシル基はポリウレタン分子（粒子）の周囲を表面電荷で覆い、これによりポリウレタン分子（粒子）の間で排斥作用が生じ、このポリウレタン分子（粒子）が均一に水相中に分散できる。この性質はこの水性ポリウレタン樹脂を水に混合させると、水相中で多数の微細胞を生ずる乳化機能を具えた表面活性剤に似たポリウレタン乳化液を形成することができる。このポリウレタンはカルボキシル基の上記親水性により、水相中で自己乳化或いは水で希釈可能となる。このように水性ポリウレタン樹脂は重合体表面活性剤と共通の欠点を具えており、フィルムにして乾燥すると、このフィルムが高い吸水性を持つことになる。

【0006】文献で記載しているように、水性ポリウレタンの改善は一般にポスト架橋反応によりポリウレタンの分子量及び架橋密度を高めることにより達成しており、そして用途を広めている。従来、このポスト架橋反応とは「二成分」を一緒に混合することであり、即ち応用する際に、架橋剤を含んだ液体を他の水性ポリウレタン樹脂を含んだ液体中に加えることである。しかしながら、この「二成分」の比率及び攪拌の均一性の変化は、この「二成分」の混合によるこのポリウレタン樹脂の製品の品質の不安定性を招き、その不安定性はバッチ処理工程において最も著しく、この水性ポリウレタンの使用を著しく妨げている。

【0007】陰イオン型（カルボキシル基）ポリウレタン乳化液を製造する場合、水をイソシアネート末端ウレタンプレポリマーに添加することは、このポリウレタン乳化液を形成する基本ステップであり、陰イオン型カルボキシル基ポリウレタン乳化液の形成は下記の反応式により詳細に表すことができる。

【0008】

【化 2】



【0009】上記反応式に示すように、イソシアネート末端ウレタンプリポリマーは、ジメチルプロピオン酸（DMPA）の存在下において、イソホロンジイソシアネート（IPDI）とポリプロピレングリコール(PPG)を反応させることにより製造される。したがって、このように形成されたウレタンプリポリマーのイソシアネート末端基は水により加水分解してアミノ基となる。このウレタンプリポリマーのアミノ基はウレタンプリポリマーのイソシアネート基と反応し、尿素結合を形成して自己連鎖伸長反応をおこし、或いはそのまま反応せずに水相中に残存する。水性ポリウレタン樹脂上のアミノ基及びカルボキシル基の存在はポリウレタン乳化液を安定させるのではあるが、反面、これにより吸水性が高くなることも否めず、ポリウレタン乳化液の後続の製造過程、例えば染色に深刻な影響を及ぼす。

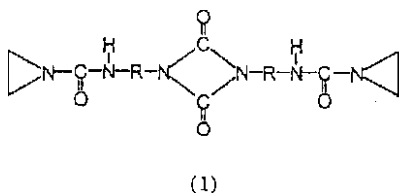
【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、これら問題を克服することのできる架橋剤として使用可能なウレジオン含有誘導体を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】これにより、本発明の一態様は、ウレジオン含有誘導体を提供するものであり、この誘導体は下記のような化学式（1）で表される。

【化3】



上式中、Rは置換されたもしくは未置換のC₁ ~ C₂₀ アルキレン基である。本発明の他の態様によれば、架橋性

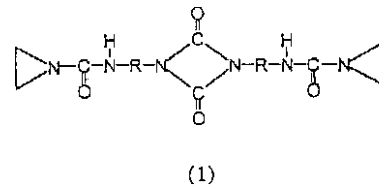
20

樹脂組成物が提供され、この組成物は上記化学式（1）のウレジオン含有誘導体、及びこのウレジオン含有誘導体と反応可能な樹脂とを含む。本発明のまた他の態様によれば、化学式（1）のウレジオン含有誘導体の製造方法が提供され、この方法はウレジオンとアジリジンとを反応させてウレジオン含有誘導体を生成するステップを含む。

【0012】

【発明の実施の形態】上記水性ポリウレタン樹脂の不安定性及び高吸水性は、本発明のウレジオン含有誘導体をイソシアネート末端化ウレタンプリポリマーに導入することにより解消することができる。本発明のウレジオン含有誘導体はウレジオンとアジリジンとの付加反応により形成され、この化合物は下記の化学式で表せる。

【化4】

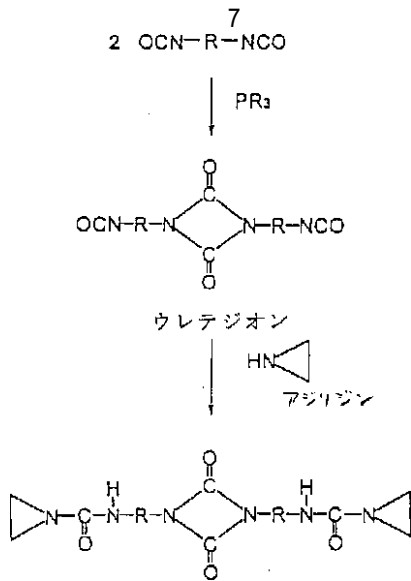


40

上式中、Rは置換されたもしくは未置換のC₁ ~ C₂₀ アルキレン基を示す。

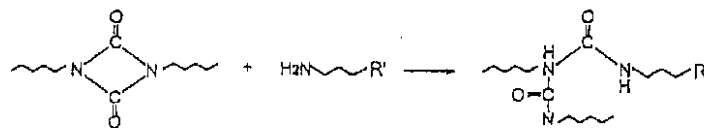
【0013】上記付加反応及びウレジオン製造の反応は下記の反応式により表すことができる。

【化5】



【0014】ウレテジオンは特殊な促進剤、例えばトリエチルフォスフィンの存在下で脂肪族ジイソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、或いは水素化メチレンジフェニル 4, 4' - ジイソシアネート (H₁₂ MD 20 1) の二量化をへて製造される。

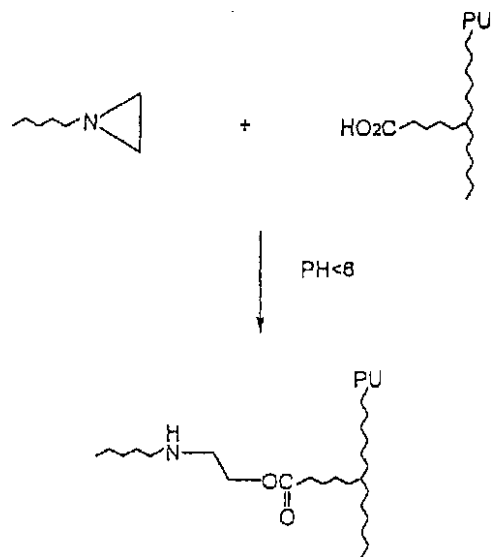
【0015】上記本発明のウレテジオン含有誘導体の介*



R' = PU

【0017】このようにウレテジオンが開環すると、元 30 来この混合物内に含まれているウレテジオン含有誘導体がポリウレタン乳化液中で架橋を経てポリウレタンの一部となり、これによりアジリジンを架橋済みのポリウレタン内に導入する。本発明によるポリウレタン乳化液は一般に pH 値が 8 以上になっている。その条件の下で導入されたアジリジンはポリウレタン乳化液中で安定状態を保持する。そして、ポリウレタン乳化液が乾燥処理を施されると、この乳化液の pH 値が低下して、pH 値が 6 以下に低下すると、架橋を経たポリウレタン上のカルボキシル基が導入されたアジリジンと反応を起し、これにより 40 新たなアジリジンの開環を経た架橋反応が生ずる。この架橋反応は下記の反応図式で示すことができる。

【化 7】



【0018】

【実施例】以下、本発明を下記の実施例に基づいてより詳細に説明をするが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

50 丸底フラスコ内に 20 g のイソホロンジイソシアネート

* 在によりイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは自己架橋可能なポリウレタンプレポリマーに変換することができ、水と混合すると、「一成分」の自己架橋可能なポリウレタン乳化液を形成することができる。ここで、「一成分」という用語は単に上記「二成分」と区別するものだけであって、即ち本発明のポリウレタン乳化液は自己架橋ができて、これにより他のポスト架橋剤を含んだ液体を使用しなくても済むことが理解できる。

【0016】ポリウレタン乳化液となる前に、このイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは化学式 (1) のウレテジオン含有誘導体と単に混合しているだけであって、反応していない。一歩進んで水と混合してポリウレタン乳化液を形成する時に、このイソシアネート末端ウレタンプレポリマーのイソシアネート末端基がまず加水分解してアミノ基となり、しかる後にそれらアミノ基が直ちに上記混合物内に含まれているウレテジオン含有誘導体のウレテジオンと付加反応を生じて尿素結合を形成し、これにより架橋反応が生ずる。この架橋反応はウレテジオンの開環をへて完成し、それを下記の反応式によって表すことができる。

【化 6】

(IPDI)及び0.5wt% (総重量の%)のトリエチルフォスフィンを入れて、85 から90 の温度範囲の水浴下でイソホロジイソシアネートに二量化を生じさせてウレテジオンを形成する。イソシアネート数が元来のイソシアネート数の半分の化学量数になれば反応が停止される。次に5 gのアジリジンをこの丸底フラスコ内に添加して、上記形成したウレテジオンと反応させて本発明のウレテジオン含有誘導体を形成する。上記反応は50 の温度で2時間反応して完成する。そして、イソシアネート数がほぼゼロ〔即ち赤外線スペクトル測定で発生する 2261cm^{-1} 吸収ピーク(イソシアネート)が消失〕に減少した時、反応が完了する。このようにして形成されたウレテジオン含有誘導体は赤外線スペクトル測定においてそれぞれ 1540cm^{-1} 及び 1668cm^{-1} で発生する新しい両吸収ピークを具えており、それぞれがこのウレテジオン含有誘導体中のウレテジオンとアジリジンを示す。

【0019】実施例2

イソホロジイソシアネート(IPDI)、ジメチルプロピオン酸(DMPA)、及びポリプロピレングリコー(PPG-1000)はイソシアネート末端ウレタンプレポリマー製造の開始剤として用いられる。IPDI : PPG-1000 : DMPAの比は4 : 2 : 1であり、反応は90 から 100 範囲の温度で約4時間行って完成する。イソシアネート数が反応物中の元来のイソシアネート数の 3.5%に達すれば反応が完了する。しかる後に、得られたウレタンプレポリマーを室温まで冷却して、このプリポリマーを 100 g 取って上記実施の例1で得られたウレタン誘導体と混合し、その得られた混合物をトリエチルアミンで中和して、次にアセトンで希釈して作業可能な粘度(例えば1000cps)にする。続いて希釈された混合物に水を添加して水性ポリウレタン乳化液を形成し、このポリウレタン乳化液は乾燥されると薄膜となり、このようにして作成したポリウレタン薄膜は 100%伸び率において $2.2\text{kg}/\text{cm}^2$ の引張強さ、200%伸び率において $3.8\text{kg}/\text{cm}^2$ の引張強さ、500%伸び率において $7.9\text{kg}/\text{cm}^2$ の引張強さを示す。*

フロントページの続き

(72)発明者 リン ユンチャン
台湾、タイペイシエン、タンショイチェン、シュエフルー 32シアン10ハウ3ロウ
(72)発明者 ライ チェンチー
台湾、チアイシー、タイロイイーチエ64ハウ6ロウツー2

* 一方、未架橋の水性ポリウレタン薄膜は、上記と同じ伸び率の下では引張強さがそれぞれ0.5、1.0、及び $1.9\text{kg}/\text{cm}^2$ である。また、本実施例で形成されたポリウレタン薄膜は約94.7%のゲル含量及び 377.5%のエタノール膨潤を具えており、未架橋の水性ポリウレタン薄膜は例えばテトラヒドロフラン(THF)及びエタノールなどの溶剤に溶ける。

【0020】実施例3

本実施例においては、IPDIを H_{12} MDIで代替した他は、上記実施例1と同様なステップでウレテジオン含有誘導体を製造し、このウレテジオン含有誘導体を含むポリウレタン薄膜は上記実施例2と同様なステップで形成される。このように形成されたポリウレタン薄膜は 100%伸び率において $4.3\text{kg}/\text{cm}^2$ の引張強さを具えており、200%伸び率において $7.03\text{kg}/\text{cm}^2$ の引張強さを具える。また、本実施の形態で形成されたポリウレタン薄膜も約97.5%のゲル含量及び 220%のエタノール膨潤を具えている。

【0021】

【発明の効果】上記のように本発明のウレテジオン含有誘導体は、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーに導入して、従来の水性ポリウレタン樹脂における不安定性及び高吸水性を改善することができる。また、本発明のウレテジオン含有誘導体を添加されたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは自己架橋可能なポリウレタンプレポリマーに変換することができ、それに水と混合すると、自己架橋可能なポリウレタン乳化液を形成することができる。このようなポリウレタン乳化液に導入したアジリジンはこのポリウレタン乳化液中で安定状態を保持でき、そして、このポリウレタン乳化液を乾燥すると、この乳化液のpH値が低下して、6以下に低下すると、架橋を経たポリウレタンのカルボキシル基が導入されたアジリジンと反応を起し、これによりもう一種のアジリジンの開環を経た架橋反応を生じることができ、他のポスト架橋剤を含んだ液体を使用しなくても済む。

(56)参考文献 米国特許6077960 (U S, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C07D 403/14

REGISTRY (STN)

CA (STN)