

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4000035号

(P4000035)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

| (51) Int. Cl. | F I |
|-----------------------------|--------------|
| CO8L 75/04 (2006.01) | CO8L 75/04 |
| CO8G 18/65 (2006.01) | CO8G 18/65 Z |
| CO8G 18/77 (2006.01) | CO8G 18/77 Z |
| CO8K 3/22 (2006.01) | CO8K 3/22 |

請求項の数 5 (全 19 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-278506 (P2002-278506) | (73) 特許権者 | 000002820 |
| (22) 出願日 | 平成14年9月25日(2002.9.25) | | 大日精化工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2004-115597 (P2004-115597A) | | 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| (43) 公開日 | 平成16年4月15日(2004.4.15) | (73) 特許権者 | 000238256 |
| 審査請求日 | 平成17年4月6日(2005.4.6) | | 浮間合成株式会社 |
| | | | 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| | | (74) 代理人 | 100077698 |
| | | | 弁理士 吉田 勝広 |
| | | (74) 代理人 | 100098707 |
| | | | 弁理士 近藤 利英子 |
| | | (74) 代理人 | 100107788 |
| | | | 弁理士 吉田 広志 |
| | | (72) 発明者 | 花田 和行 |
| | | | 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| | | | 大日精化工業株式会社内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及びノ又はポリアミンと、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる親水性ポリウレタン系樹脂組成物を製造する方法において、上記親水性ポリウレタン系樹脂を、上記原料成分中の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとの混合物を使用して製造することを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

10

【請求項2】

上記の混合物が、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物から、アルミナゾルの分散媒を除去したものである請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

上記の混合物中の微粒子アルミナの含有量が、生成する上記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%となる量である請求項2に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

20

微粒子アルミナは、平均粒径が1～300nmである請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】

親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量が30～80重量%である請求項1に記載のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法に関し、さらに詳しくは各種素材に対する接着性に優れ、かつ吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性、滑性に優れたアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタン系樹脂は、耐摩耗性、接着性、可とう性、耐薬品性等に優れ、且つ各種加工法への適用にも優れるため各種コーティング剤、塗料、インキ等のバインダーとして、或いはフィルム、シート、その他の成型体として広く使用されており、各々の用途に適したポリウレタン系樹脂が提案されている。

このポリウレタン系樹脂とはポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタン-ポリウレア樹脂を総称するものである。これらのポリウレタン系樹脂は基本的には高分子量ポリオール成分、有機ポリイソシアネート成分、更に必要に応じて鎖延長剤成分を反応させて得られるものであり、これら各成分の種類、組み合わせ等によって種々の物性のポリウレタン系樹脂が提供される。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリウレタン系樹脂には、例えば、農業用樹脂シートの防曇性塗料や内装用樹脂壁紙用の表面処理剤、繊維コーティング剤、インクジェット用受像シート用コーティング剤等の如き用途においては、親水性や耐ブロッキング性も同時に要求されるのが普通である。

しかし、高分子量親水性ポリオール成分としてエチレンオキサイドの開環重合から得られるポリエチレングリコールを使用した場合は、高強度で高弾性、且つ親水性に優れたポリウレタン系樹脂が得られるものの、耐水性が悪く、水分により膨潤、白化、強度低下が起り、各種塗料、印刷インキのバインダー、成型体、フィルム、シート等には適さないという問題があった。

30

【0004】

これらの問題点の対策として、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン等の微粒子充填剤をポリウレタン系樹脂に添加したり、或いは微粒子充填剤を原料の高分子量ポリオール成分中にあらかじめ分散させて合成したポリウレタン系樹脂を使用することが一般に行われている。

しかし、上記のいずれの場合も、微粒子充填剤はポリウレタン系樹脂中に高々5重量%程度しか分散できず、多量の微粒子充填剤をポリウレタン系樹脂に分散させることは困難であった。

40

【0005】

その理由は、粉末状の微粒子は、増粘剤やチキソトロピック化剤などとして広く知られているように、それをポリウレタン系樹脂や高分子量ポリオールに多量に分散させたものは、粘度が極めて高くなるからである。また、微粒子充填剤は、一般に、ポリウレタン系樹脂のつや消し剤(マット剤)として使用されているように、一般に該樹脂の透明性を低下させ、たとえ5重量%以下の少ない分散量であってもその透明性は著しく低下する。

【0006】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、微粒子を多量に使

50

用する場合にも上記の問題点が発生せず、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性、滑性に優れたアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂を製造する際に、原料成分中の高分子量ポリオール又はポリアミンとして、予め微粒子アルミナを分散させた高分子量ポリオール又はポリアミンを用いることにより、得られた親水性ポリウレタン系樹脂に微粒子アルミナが分散した組成物は、その溶液においては微粒子アルミナが上記の親水性ポリウレタン系樹脂の溶液に安定に分散した分散液を形成し、又、そのフィルムは透明であり、上記目的が達成されることを見だし、本発明を完成した。

10

【0008】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及びノ又はポリアミンと、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる親水性ポリウレタン系樹脂組成物を製造する方法において、上記親水性ポリウレタン系樹脂を上記原料成分中の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとの混合物を使用して製造することを特徴とするアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の製造方法である。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0010】

本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる組成物である。その溶液においては、微粒子アルミナは、分散剤を使用しなくても、分離、沈降せずに上記の親水性ポリウレタン系樹脂の溶液に安定に分散しており、又、この溶液から形成したフィルムは微粒子アルミナの分散量が多い場合にも透明であることが特徴である。尚、本発明では、ポリウレタン系樹脂とは、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂及びポリウレタン-ポリウレア樹脂の総称である。

30

【0011】

上記の如き親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとからなる本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及びノ又はポリアミン、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と反応させて親水性ポリウレタン系樹脂を製造する際に、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの一部あるいは全部を上記ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を使用することにより得ることができる。

40

【0012】

高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物としては、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの機械的混合物ではなく、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとを混合し、この混合物からアルミナゾルの分散溶剤を除去して得られる混合物を使用する。高分子量親水性ポリオール又は

50

ポリアミンは、それらを有機溶剤に溶解した溶液として使用することもできる。その場合には全ての溶剤を除去する。

【0013】

本発明におけるアルミナゾルとは、微粒子アルミナ又は微粒子アルミナ化合物が分散媒（溶剤）に安定に分散したものである。このアルミナゾル中の微粒子アルミナの平均粒径は、通常1 μm以下であり、特に1～300 nmのもの好ましい。アルミナゾルにおける分散媒は通常、水及び/又はアルコールであるが、ケトン、エステル、その他の有機溶剤も使用される。

【0014】

通常、アルミナゾル（安定な分散溶液）は、それをポリウレタン系樹脂溶液に添加・分散させても、微粒子アルミナの分散安定性は低く、時間とともに両者は容易に分離する。これは、ポリウレタン系樹脂とアルミナとの相溶性（親和性）や両者のpHの変化に対する安定性やポリウレタン系樹脂とアルミナ表面の性質が異なること等によるものである。又、アルミナゾルをポリウレタン系樹脂の反応時に添加する方法も考えられるが、アルミナゾルの水やアルコール系の分散媒はイソシアネートと反応することから使用できないのは勿論、他の溶剤系のアルミナゾルを用いた場合にも、アルミナ微粒子の分散安定性は得られない。

【0015】

しかし、本発明で使用する後述の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンは、その親水性によりアルミナゾルとの相溶性（親和性）が極めて高く、任意の割合でアルミナゾルと安定に混合することができる。そしてこの混合物から分散媒を任意の方法で除去することにより、極めて安定に微粒子アルミナが分散した高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが得られ、しかも、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン中の微粒子アルミナの分散量が増大しても、上記ポリオール又はポリアミンの粘度上昇は少なく、且つ極めて透明な混合物が得られる。

【0016】

そして、この混合物をポリウレタン系樹脂の合成の際に、この混合物を原料成分中の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として使用することにより、合成（重合）反応中及び合成反応後にも微粒子アルミナは分離、沈降することなく安定に反応系に存在し、微粒子アルミナがポリウレタン系樹脂溶液に安定に分散した親水性ポリウレタン系樹脂組成物を得ることができる。

【0017】

高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物は、上記ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物から、一般に、減圧等で混合物中の分散媒である水又は水と有機溶剤を容易に留去することで得ることができる。この場合、留去を減圧下、低温で行うことが好ましく、特に70℃以下で留去することが好ましい。これ以上の高温になると微粒子アルミナの凝集が起こることがあり、微粒子アルミナの分散安定性が低下するとともに、透明性の低いアルミナ分散高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが生成することがある。高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合割合は、生成する親水性ポリウレタン系樹脂に対して微粒子アルミナが5～95重量%となる量が好ましく、更に好ましくは10～90重量%となる量である。

【0018】

本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの一部又は全部として、上記のアルミナゾルの分散媒を除去すること等により得られる微粒子アルミナが分散した高分子量ポリオール及び/又はポリアミンを用い、有機ポリイソシアネート、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と、従来公知のポリウレタン系樹脂の製造方法に準じて反応させることによって得ることができる。反応は、無溶剤でもよいし、水溶液や有機溶剤中での反応でもよい。無溶剤の場合には

10

20

30

40

50

、得られたアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、親水性ポリウレタン系樹脂の可溶性溶剤に溶解して使用することもできる。この場合にも、親水性ポリウレタン系樹脂溶液中の微粒子アルミナの分散安定性は保持される。重合溶剤及び該樹脂可溶性溶剤は特に限定されず、ジメチルホルムアミドやメチルエチルケトン等が好ましいものとして挙げられる。本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、用途に応じて溶液状態で、あるいは固体状態で使用される。

【0019】

本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物における親水性ポリウレタン系樹脂は、分子中に高分子量の親水性ポリオール及び／又はポリアミンを構成単位とする親水性セグメントと、少なくとも1個の第3級アミノ基を有する化合物を構成単位とする第3級アミノ基含有セグメントと、少なくとも1個の加水分解性シリル基を有する化合物を構成単位とする加水分解性シリル基含有セグメントとを有している。親水性セグメントと第3級アミノ基含有セグメントと加水分解性シリル基を有するセグメントは、鎖延長剤を使用しない場合は、それぞれランダムにウレタン結合、ウレア結合又はウレタン-ウレア結合で結合されている。鎖延長剤を使用する場合には、これらの結合とともに、該結合の間に鎖延長剤の残基である短鎖が存在する結合が存在する。

10

【0020】

分子中に第3級アミノ基及び加水分解性シリル基が導入されることにより、本発明における親水性ポリウレタン系樹脂には、各種素材に対する優れた接着性、且つ優れた吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに優れた耐水性、耐ブロッキング性、滑性が付与される。

20

【0021】

本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物で形成されたインク受容層を有する記録紙に印刷する場合を例に、親水性ポリウレタン系樹脂に導入された第3級アミノ基と加水分解性シリル基の作用を説明する。

印刷インキやインクジェットインクの染・顔料分子は、その分子中に陰イオン性のカルボキシル基やスルホン酸基を一般的に有しており、第3級アミノ基を導入した親水性ポリウレタン系樹脂と上記の染・顔料とが混合若しくは接触すると、染・顔料と該樹脂中の第3級アミノ基との間にイオン結合が形成され、染・顔料の定着性及び記録画像の耐水性が向上するものと考えられる。

30

【0022】

しかし、水分の存在下では上記の如きイオン性結合は解離し易く、上記の耐水性の向上は期待できないはずであるが、耐水性は向上する。耐水性向上の理由は定かではないが、本発明におけるポリウレタン系樹脂は親水性であるが、その分子内には疎水性部分も存在しており、該樹脂中の親水性部分及び第3級アミノ基と染・顔料との間にイオン結合が形成されたあと、疎水性部分がイオン結合部分の回りを取り囲むようになるため、加水分解性シリル基の作用と相俟って耐水性が向上するものと思われる。

【0023】

又、分子中に加水分解性シリル基が導入されることにより、本発明における親水性ポリウレタン系樹脂は、水分による架橋が可能であり、架橋によって各種素材に対する優れた接着性、且つ優れた吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに優れた耐水性、耐ブロッキング性、滑性が付与される。

40

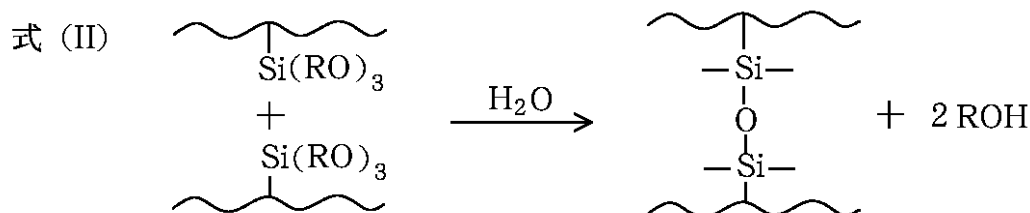
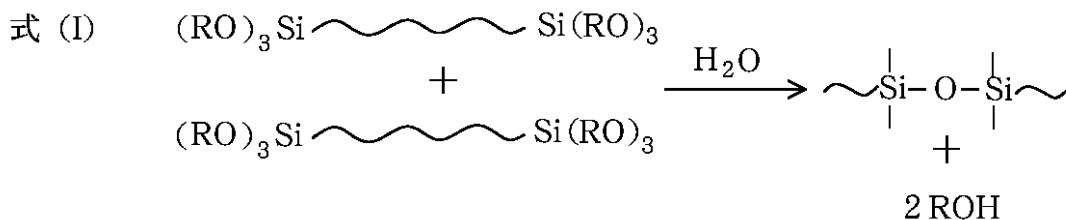
【0024】

親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の導入部位は、特に制限されないが、通常、該樹脂の分子鎖末端及び／又は側鎖である。

親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び／又は側鎖に導入された加水分解性シリル基は、例えば、下記の式(I)及び／又は(II)に示す水分との反応によって該樹脂を架橋させることにより、該樹脂の耐水性が向上し、且つ架橋による該樹脂皮膜の表面強度の向上により、ブロッキング性も向上する。

【0025】

50



10

(式中のRは低級アルキル基を表す。)

【0026】

本発明の親水性ポリウレタン系樹脂の架橋は水分によって生じるが、本発明の親水性ポリウレタン系樹脂は親水性であることから、空気中の水分を利用して架橋させることもできる。架橋は、上記のように加水分解性シリル基が水分によってシラノール基に変換され、このシラノール基が縮合することによって行われるから、シラノール縮合を促進させるために本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物には触媒を添加しておくのが好ましい。かかる触媒としては、一般には錫系のカルボン酸塩や酸性触媒及び塩基性触媒が好ましく、その使用量は親水性樹脂に対して0.0001～10重量%の範囲が好ましい。

20

【0027】

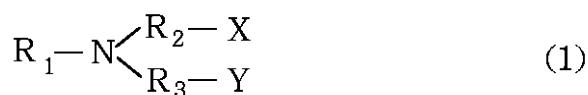
本発明において親水性ポリウレタン系樹脂を構成する分子鎖中に第3級アミノ基を導入するために使用する化合物は、分子中に少なくとも1個の活性水素含有基(反応性基)、例えば、アミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基やカルボキシル基、或はこれらの基に変換されるアルコキシ基、酸ハライド基、カルボキシエステル基、酸無水物基等を有し、且つ分子鎖中に第3級アミノ基を有する化合物である。

30

【0028】

上記の如き反応性基を有する第3級アミノ基含有化合物の好ましい例としては、例えば、下記の如き化合物が挙げられる。

一般式(1)で表される化合物

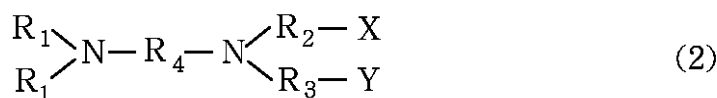


40

(式中の、 R_1 は炭素数20以下のアルキル基、脂環族基、芳香族基(ハロゲン、アルキル基で置換されていてもよい)であり、 R_2 及び R_3 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等で連結されていてもよい低級アルキレン基であり、 X 及び Y は $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_1-$ 、 $-\text{SH}$ 等の反応性基であり、 X 及び Y は同一でも異なってもよい。又これらの基に誘導できるエポキシ基、アルコキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、又はカルボキシエステル基でもよい。)

【0029】

一般式(2)で表される化合物



(式中の、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 及び Y は前記と同じ定義であるが、但し二つの R_1 同士は環状構造を形成するものであってもよい。 R_4 は $-(CH_2)_n-$ (n は $0 \sim 20$ の整数)である。)

【0030】

一般式(3)で表される化合物

10



(式中の、 X 及び Y は前記の定義と同じであり、 W は窒素含有複素環、窒素と酸素含有複素環、又は窒素と硫黄含有複素環を表す。)

【0031】

上記の一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

N, N -ジヒドロキシエチル-メチルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル-エチルアミン、

20

N, N -ジヒドロキシエチル-イソプロピルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル- n -ブチルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル- t -ブチルアミン、

メチルイミノビスプロピルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチルアニリン、

N, N -ジヒドロキシエチル- m -トルイジン、

N, N -ジヒドロキシエチル- p -トルイジン、

N, N -ジヒドロキシエチル- m -クロロアニリン、

N, N -ジヒドロキシエチルベンジルアミン、

N, N -ジメチル- N, N -ジヒドロキシエチル1,3-ジアミノプロパン、

30

N, N -ジエチル- N, N -ジヒドロキシエチル1,3-ジアミノプロパン、

【0032】

N -ヒドロキシエチル-ピペラジン、

N, N -ジヒドロキシエチル-ピペラジン、

N -ヒドロキシエトキシエチル-ピペラジン、

1,4-ビスアミノプロピル-ピペラジン、

N -アミノプロピル-ピペラジン、

ジピコリン酸、

2,3-ジアミノピリジン、

2,5-ジアミノピリジン、

40

2,6-ジアミノピリジン、

2,6-ジアミノ-4-メチルピリジン、

2,6-ジヒドロキシピリジン、

2,6-ピリジン-ジメタノール、

2-(4-ピリジル)-4,6-ジヒドロキシピリミジン、

2,6-ジアミノトリアジン、

2,5-ジアミノトリアゾール、

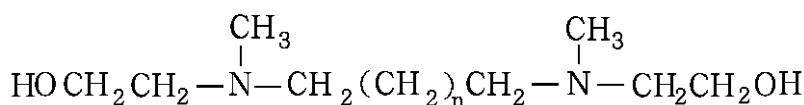
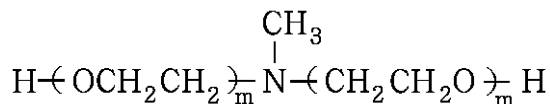
2,5-ジアミノオキサゾール等がある。

【0033】

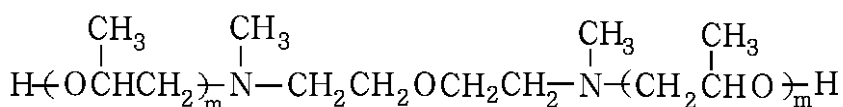
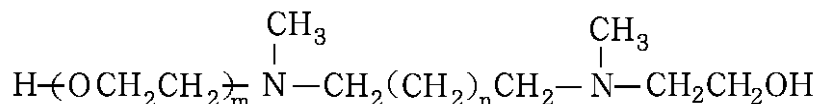
又、これら第3級アミノ化合物のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付

50

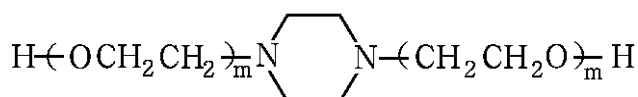
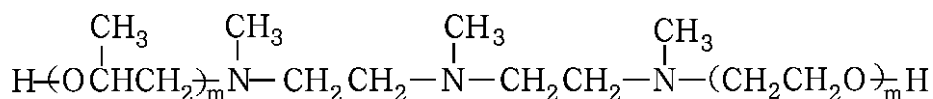
加物等も本発明に使用できる。その付加物としては、例えば、



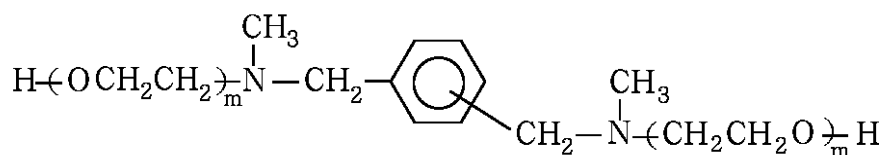
10



20



30



(上記式中の n は 1 ~ 60 の整数を、m は 1 ~ 6 の整数を表す。)

【0034】

本発明において親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法としては、少なくとも1個の反応性基及び加水分解性基を有するシランカップリング剤、あるいは該シランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物を親水性ポリウレタン系樹脂の合成原料の一部として用いる方法、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖にある反応性基と反応させる方法等が挙げられるが、特に限定されない。該シランカップリング剤の加水分解性シリル基における代表的な加水分解性基の例は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基であるが、これ以外の加水分解性基も使用できることは勿論である。

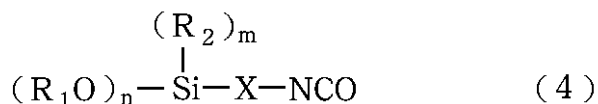
40

【0035】

本発明で使用する上記反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、例えば次の如き化合物が挙げられる。

50

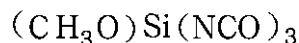
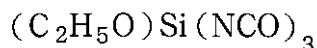
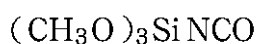
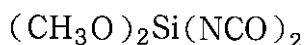
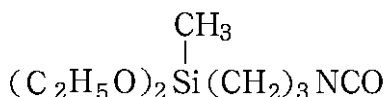
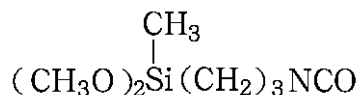
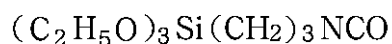
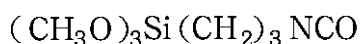
〔 1 〕 一般式 (4) で表される、少なくとも 1 個の遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤。



(式中の R_1 は低級アルキル基、 R_2 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を、 X は 2 価の有機基、好ましいものは $C_0 \sim C_{50}$ のアルキレン鎖、又は芳香族、脂肪族環であり、これらの基はその中に連結基として、 N 、 O 、 CO 、 COO 、 NHC 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 等を含んでいてもよい。又、 $m = 0 \sim 3$ の整数、 $n = 3 - m$ である)

【 0 0 3 6 】

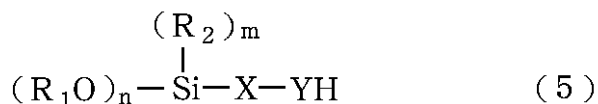
上記遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。



【 0 0 3 7 】

〔 2 〕 反応性有機官能基を有するシランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物であり、該生成物が分子中に少なくとも 1 個の遊離イソシアネート基を有するものである。

この際に用いられる反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、下記の一般式 (5) のもの等が挙げられる。



(式中の Y は、 NH 、 NR_3 、 $-O-$ 、 S であり、 R_1 、 R_2 、 X 、 m 、 n は前記定義の通りである。 R_3 は低級アルキル基である。)

【 0 0 3 8 】

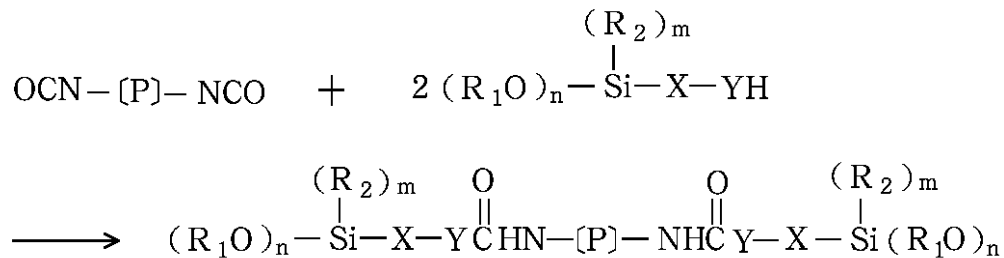
10

20

30

40

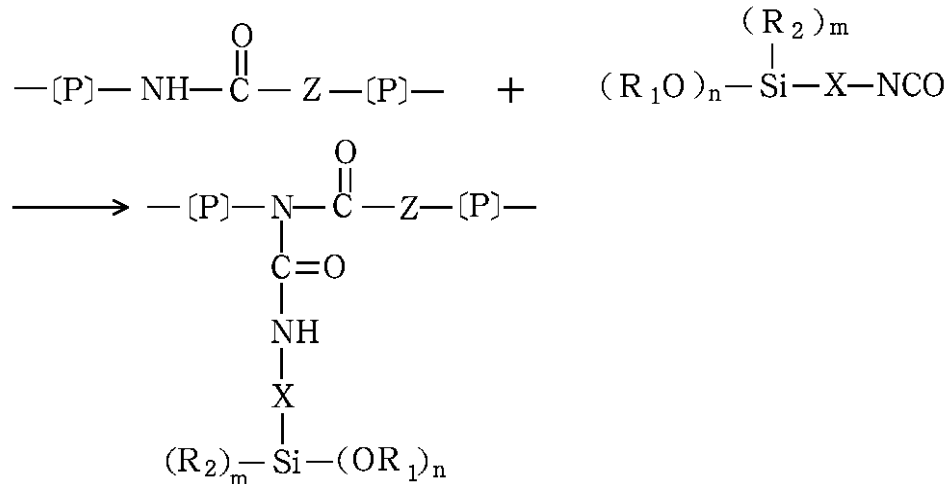
50



【0041】

[2] 分子鎖側鎖への導入

10



20

(上記式中の R_1 、 R_2 、 X 及び Y は前記と同じであり、 Z は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-NH-$ であり、 R_3 は低級アルキル基、 $[P]$ は重合体1分子当たり少なくとも2つのウレタン結合及び/又はウレア結合を含有する親水性ポリウレタン、親水性ポリウレア又は親水性ポリウレタン-ポリウレアの分子鎖を表す。)

【0042】

上記以外の方法によっても、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入することができ、該基導入方法は上記の例に限定されるものではないことは勿論である。

30

【0043】

本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、従来公知のものがいずれも使用でき、特に制限されない。好ましいものとして、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、イソホロンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、 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等、或いはこれらの有機ポリイソシアネートと低分子量のポリオールやポリアミンを末端イソシアネートとなる様に反応させて得られるポリウレタンプレポリマー等も使用することができる。

40

【0044】

本発明で使用する高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を有する重量平均分子量が400~8000の範囲のものが好ましい。

末端が水酸基で親水性を有するポリオールとしては、例えば、

ポリエチレングリコール、

ポリエチレングリコール/ポリテトラメチレングリコール共重合ポリオール、

ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合ポリオール、

ポリエチレングリコールアジペート、

50

ポリエチレングリコールサクシネート、
 ポリエチレングリコール/ポリ - ラクトン共重合ポリオール、
 ポリエチレングリコール/ポリバレロラクトン共重合ポリオール、
 等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

末端がアミノ基で親水性を有するポリアミンとしては、例えば、
 ポリエチレンオキサイドジアミン、
 ポリエチレンオキサイドプロピレンオキサイドジアミン、
 ポリエチレンオキサイドトリアミン、
 ポリエチレンオキサイドプロピレンオキサイドトリアミン、
 等が挙げられる。

10

その他、カルボキシル基やビニル基を有するエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

尚、親水性ポリウレタン系樹脂の製造に際しては、得られる樹脂に他の性能を付与するため、上記の如き親水性鎖を有しない他のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸等を適宜共重合することも可能である。

又、本発明において必要により使用される鎖延長剤としては、低分子量ジオールやジアミン等の従来公知の鎖延長剤がいずれも使用でき、特に限定されない。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, 5 - ペンタンジオール、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

20

【 0 0 4 7 】

以上の原料成分を用いて得られる本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物における親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを分子鎖中に有する親水性ポリウレタン系樹脂は、重量平均分子量（GPCで測定し、標準ポリスチレン換算の）は、3, 0 0 0 ~ 8 0 0, 0 0 0の範囲が好ましく、更に好ましくは5, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0の範囲である。

【 0 0 4 8 】

又、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物において、微粒子アルミナの含有量は、親水性ポリウレタン系樹脂に対して5 ~ 9 5重量%が好ましく、更に好ましくは1 0 ~ 9 0重量%である。微粒子アルミナの含有量が5重量%未満では、本発明の目的である耐ブロッキング性、滑性といった表面特性の発現が不十分となり、一方9 5重量%を超えると皮膜の強度、基材に対する接着性等に劣るので好ましくない。又、驚くべきことに、微粒子アルミナの含有量が7 5 ~ 9 5重量%では、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を基材にコーティングすると、数 μm (nm)サイズの微多孔質を有し、透明性にも優れた皮膜が形成される。

30

【 0 0 4 9 】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の第3級アミノ基の含有量は、分子量1 0, 0 0 0当たり1個以下では、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、第3級アミノ基の含有量が分子量2 0当たり1個以上では樹脂中の親水性部分の減少による撥水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

40

【 0 0 5 0 】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の含有量は、該樹脂の分子量1, 0 0 0当たり0 . 0 0 1 ~ 1 0個が好ましく、更に好ましくは0 . 0 1 ~ 1 . 0個である。加水分解性シリル基の含有量が少なすぎると、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、加水分解性シリル基の含有量が多すぎると該樹脂中の親水性部分が減少し、又、該樹脂の架橋構造により耐水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【 0 0 5 1 】

50

又、本発明におけるポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量は、30～80重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは50～75重量%の範囲である。親水性セグメントの含有量が30重量%未満では、吸水性、防曇性に劣るようになり、一方、80重量%を超えると耐水性、耐ブロッキング性に劣るようになり好ましくない。

【0052】

以上の如き本発明で得られるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、各種素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性、滑性に優れ、インクジェット受像シートの受像層用コーティング剤として、各種フィルムの防曇性の塗料として、内装用樹脂製壁紙の結露防止用表面処理剤として、吸水性の衣料用コーティング剤として、合成皮革用材料、合成紙の水性インク筆記用処理剤等として非常に有用である。又、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、固体状態で種々の成型体の製造にも使用することができる。

10

【0053】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中の部又は%は重量基準である。

【0054】

参考例1

ポリエチレングリコール(分子量1000)700部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40%)750部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

20

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量30%の白色固体状ポリオール(A)を得た。このポリオールは、水酸基価76mg KOH/g、水分率0.15%、80℃では透明で、粘度は380dPa·sであった。

【0055】

参考例2

ポリエチレングリコール(分子量590)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径10～20nm、固形分20%)500部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

30

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量50%の白色固体状ポリオール(B)を得た。このポリオールは、水酸基価95mg KOH/g、水分率0.12%、90℃で軟化するものであった。

【0056】

参考例3

ポリエチレンオキサジジン(テキサコケミカル社製ジェファーミンED;分子量600)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40%)2250部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量90%の白色固体状ポリアミン(C)を得た。このポリアミンは、アミン当量30g/mol、水分率0.20%、110℃で軟化するものであった。

40

【0057】

実施例1

(アルミナ分散分子側鎖型加水分解性シリル基-第3級アミノ基含有親水性ポリウレタン樹脂組成物の製造例)

ポリエチレングリコール(分子量2,040)30部、参考例1のポリオール(A)120部、1,3-ブチレングリコール7部、N-メチルジエタノールアミン9部を200部のメチルエチルケトンと200部のジメチルホルムアミドとの混合溶媒中に溶解し、60℃でよく攪拌しながら、65部の水添MDIを100部のメチルエチルケトンに溶解し

50

た溶液を徐々に滴下し、滴下終了後、80 で8時間反応させた。

得られた樹脂の赤外吸収スペクトルには水酸基の吸収は認められず、又、ピリジン法 (J I S K - 0 0 7 0 2 . 5) による定量によっても水酸基は確認されなかった。

【 0 0 5 8 】

次にイソシアネート基を有するシランカップリング剤 [(C₂H₅O)₃Si (CH₂)₃ NCO] 8部を加え、80 で8時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分濃度を20%に調整し本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は25 dPa · s (25) の粘度を有していた。ポリウレタン樹脂のGPCで測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (以下の例も同様) は63,000であり、アルミナの含有量は15.0%、ポリウレタン樹脂中の親水性セグメントの含有量は56.1%であった。

【 0 0 5 9 】

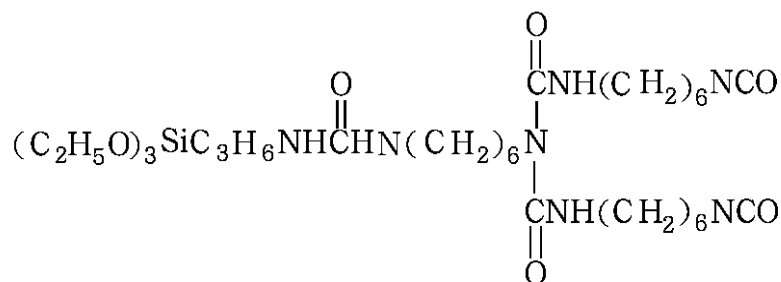
実施例 2

(アルミナ分散分子末端・側鎖型加水分解性シリル基 - 第3級アミノ基含有親水性ポリウレタン - ポリウレア樹脂組成物の製造例)

(1) イソシアネート末端シランカップリング剤の製造

ヘキサメチレンジイソシアネートと水との付加物 (ジュラネート 2 4 A - 1 0 0 : 旭化成社製、NCO% = 23.5) 270部を25 でよく攪拌しながら、この中に - アミノプロピルトリエトキシシラン 1 1 1部を徐々に滴下して反応させ、無色透明な液状生成物 (D) が得られた。

得られた生成物は、遊離のイソシアネート基は10.5% [理論値 (100%反応した場合に化学量論的に生成する反応物中の該基の量) は11.2%] であり、理論的には下記構造と思われる。



【 0 0 6 0 】

上記液状生成物 (D) 8部とトルエンジイソシアネート50部、参考例2のポリオール (B) 150部、N, N - ジメチル - N , N - ジヒドロキシエチル - 1 , 3 - ジアミノプロパン9部を200部のジメチルホルムアミド / メチルエチルケトン (= 1 / 1 (重量比)) の混合溶剤中で、80 で5時間反応させてイソシアネート末端ポリウレタン樹脂を得た。

次に内温を20 にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した9部の1,4 - ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後同温度で1時間反応させた。更に50部のメチルエチルケトンに溶解した14部の - アミノプロピルトリエトキシシランを徐々に滴下し、30 で1時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分20%に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン - ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は32 dPa · s (25) の粘度を有していた。ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は57,000であり、アルミナの含有量は31.2%、該樹脂中の親水性セグメントの含有量は45.4%であった。

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

実施例 3

(アルミナ分散分子末端型加水分解性シリル基 - 第3級アミノ基含有親水性ポリウレア樹脂組成物の製造例)

19部の水添MDI、ポリエチレンオキサジジン(ジェファーマインED;分子量2,000)5部、参考例3のポリアミン(C)145部、メチルイミノビスプロピルアミン2部を200部のジメチルホルムアミド中で、30、4時間反応させてイソシアネート末端ポリウレア樹脂を得た。次に内温を20にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した1部の1,4-ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後、同温度で1時間反応させた。更に50部のメチルエチルケトンに溶解した3部の-アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30で1時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分20%に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

10

この溶液は17 dPa・s(25)の粘度を有していた。ポリウレア樹脂の重量平均分子量は38,000であり、アルミナの含有量は75%、該樹脂中の親水性セグメントの含有量は43.8%であった。

【0062】

比較例 1

N-メチルジエタノールアミン及びイソシアネート基を有するシランカップリング剤を使用せず、又、参考例1のポリオール(A)のアルミナを除いたポリオールを使用する他は実施例1と同じ材料と処方によりポリウレタン樹脂の溶液を得た。

20

この溶液は固形分20%で、47 dPa・s(25)の粘度を有し、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は86,000であった。

【0063】

比較例 2

N,N-ジメチル-N,N'-ジヒドロキシエチル-1,3-ジアミノプロパン、イソシアネート末端シランカップリング剤及び-アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例2のポリオール(B)のアルミナを除いたポリオールを使用する他は実施例2と同じ材料と処方によりポリウレタン-ポリウレア樹脂の溶液を得た。

この溶液は固形分20%で、55 dPa・s(25)の粘度を有し、ポリウレタン-ポリウレア樹脂の重量平均分子量は91,000であった。

30

【0064】

比較例 3

メチルイミノビスプロピルアミン及び-アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例3のポリアミン(C)のアルミナを除いたポリアミンを使用する他は実施例3と同じ材料と処方によりポリウレア樹脂の溶液を得た。

この溶液は固形分20%で、25 dPa・s(25)の粘度を有し、ポリウレア樹脂の重量平均分子量は68,000であった。

【0065】

比較例 4~6

参考例1~3のそれぞれのアルミナ水ゾルを、比較例1~3のそれぞれの樹脂溶液中に攪拌しながら添加したが、粒子が析出し、溶液は不透明となった。

40

【0066】

比較例 7

鹼化度98.5%のポリビニルアルコール(重合度550)の5%水溶液を調製した。

【0067】

上記で得られたアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物等を以下の方法で評価した。

〔1〕インクジェット用受像層への応用

実施例1~3、比較例1~7で得られた各樹脂組成物等の溶液を、それぞれ100µm厚のPETフィルムに乾燥後の厚みが25µmとなるように塗工して透明シートを作製し

50

表 1 インクジェット用受像層の評価結果

| | ブロッキング性 | 透明性 | 発色鮮明性 | インキ乾燥性 (秒) | 耐水性 |
|-------|---------|-----|-------|------------|-----|
| 実施例 1 | ○ | ○ | ○ | 21 | ○ |
| 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | 19 | ○ |
| 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | 13 | ○ |
| 比較例 1 | × | ○ | ○ | 65 | △ |
| 比較例 2 | × | ○ | ○ | 68 | △ |
| 比較例 3 | △ | ○ | ○ | 66 | △ |
| 比較例 4 | ○ | × | △ | 16 | △ |
| 比較例 5 | ○ | × | △ | 15 | △ |
| 比較例 6 | ○ | × | × | 12 | △ |
| 比較例 7 | ○ | ○ | ○ | 45 | × |

10

20

【 0 0 7 1 】

比較例 8

比較例 1 で得られた樹脂溶液に、非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル：日本油脂製）を固形分重量比で 9 5 : 5 となるようにに混合した。

30

【 0 0 7 2 】

比較例 9

ポリビニルブチラール（重合度 7 0 0 : 積水化学製）1 0 0 部、トリオクチルフォスフェート 5 0 部及びポリオキシエチレンラウリルエーテル酸エステル（リン酸エステル系界面活性剤：第一工業製薬製）3 部をエタノール 4 0 0 部に混合溶解した。

【 0 0 7 3 】

〔 2 〕 防曇・帯電防止塗料への応用

実施例 1 ~ 3、比較例 1、比較例 8、比較例 9 で得られた各樹脂組成物等の溶液を、それぞれ透明なアクリル樹脂板に乾燥後の厚みが 2 5 μ m となるよう刷毛塗りして試料とし、下記の方法で表面硬さ、防曇性、耐水性、帯電防止性の評価を行った。

40

(1) 表面硬さ

鉛筆硬度試験（ J I S K 5 4 0 0 . 8 . 4 ）による表面傷で評価した。

(2) 防曇性

8 0 ° の温浴上、5 c m のところに試料板をセットして水蒸気に 1 0 分間曝した時の塗膜の曇りを評価した。結果を以下のように表示する。

○ : 曇りなし △ : 部分的に曇り × : 曇り

【 0 0 7 4 】

(3) 耐水性

8 0 ° の温浴上、5 c m のところに試料板をセットして水蒸気に 1 0 分間曝した時の塗

50

膜状態を評価した。結果を以下のように表示する。

○：変化なし △：やや塗膜に変化あり ×：塗膜の剥離や溶解

(4) 帯電防止性

ダストチェンバーテストにより帯電カーボンの付着性を評価した。結果を以下のように表示する。

○：カーボンの付着なし △：一部カーボンの付着あり
×：カーボン付着

以上の評価結果を表2に示す。

【0075】

表2 防曇・帯電防止塗料の評価

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例8 | 比較例9 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 表面硬さ | H | 2H | 3H | B | 2B | B |
| 防曇性 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| 耐水性 | ○ | ○ | ○ | △ | × | × |
| 帯電防止性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |

【0076】

【発明の効果】

以上の本発明によれば、各素材に対する接着性に優れ、且つ吸水性、防曇性、透明性、水性インクの筆記性並びに耐水性、耐ブロッキング性、滑性に優れ、インクジェット受像シートの受像用コーティング剤として、各種フィルムの防曇性の塗料として、内装用樹脂製壁紙の結露防止用表面処理剤として、吸水性の衣料コーティング剤として、合成擬革用材料として有用であるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物が提供される。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開2000-063471(JP,A)
特開平11-263822(JP,A)
特開平10-045860(JP,A)
特開2001-002746(JP,A)
特開平09-011412(JP,A)
特開平01-141911(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

C08G 71/00

C08L 75/00