

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 23 日(23.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/194671 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/44 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067800
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 19 日(19.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-127508 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014) JP
特願 2015-044986 2015 年 3 月 6 日(06.03.2015) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 森上 敦史 (MORIKAMI, Atsushi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 山田健史 (YAMADA, Takeshi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 内貴 昌弘 (NAIKI, Masahiro); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 三吉 健太 (MIYOSHI, Kenta); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性ポリウレタン樹脂分散体

(57) Abstract: The present invention pertains to an aqueous polyurethane resin dispersion in which a polyurethane resin obtained by reacting a chain extender and a polyurethane prepolymer, the polyurethane prepolymer being obtained by reacting a polyisocyanate, a polyol, an acidic-group-containing polyol, a hydroxyalkanoic acid, and an isocyanate group blocking agent, is dispersed in an aqueous vehicle, wherein the polyol includes a polycarbonate polyol and/or polyester polycarbonate polyol having a number-average molecular weight of 800-3,500, and, in the polyurethane resin, the total of urethane bonds and urea bonds constitutes 6-20 wt.% based on the solids content, carbonate bonds constitute 10-40 wt.% based on the solids content, blocked isocyanate groups constitute 0.2-2.0 wt.% based on the solids content, and the weight-average molecular weight is 20,000-150,000.

(57) 要約: 本発明は、ポリイソシアネート、ポリオール、酸性基含有ポリオール、ヒドロキシアルカン酸、及びイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、ポリオールは、数平均分子量が 800~3,500 であるポリカーボネートポリオール及び又はポリエステルポリカーボネートポリオールを含み、ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合とウレア結合の合計が固形分基準で 6~20 重量%、カーボネート結合が固形分基準で 10~40 重量%、ブロック化イソシアナト基が固形分基準で 0.2~2.0 重量%、重量平均分子量が 20,000~150,000 である、水性ポリウレタン樹脂分散体に関する。

WO 2015/194671 A1

明 細 書

発明の名称：水性ポリウレタン樹脂分散体

技術分野

[0001] 本発明は、水系媒体中にポリウレタン樹脂を分散させた水性ポリウレタン樹脂分散体に関する。また、本発明は、前記水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥させて得られるポリウレタン樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、接着性、耐摩耗性、ゴムの性質等を有する塗膜をもたらすことができ、従来の有機溶剤系ポリウレタンと比較して揮発性有機物を減少できる環境対応材料であることから、有機溶剤系ポリウレタンからの置き換えが進んでいる材料である。

ポリカーボネートポリオールはポリウレタン樹脂の原料となる有用な化合物であり、イソシアネート化合物との反応により、硬質フォーム、軟質フォーム、塗料、接着剤、合成皮革、インキバインダー等に用いられる耐久性のあるポリウレタン樹脂を製造することができる。ポリカーボネートポリオールを用いたポリウレタン樹脂の特徴は、カーボネート基の高い凝集力によって発現し、耐水性、耐熱性、耐油性、弾性回復性、耐摩耗性、耐候性等に優れることが述べられている（非特許文献1参照）。また、ポリカーボネートポリオールを原料とした水性ウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜においても、耐光性、耐熱性、耐加水分解性、耐油性等に優れることが知られている（特許文献1参照）。

[0003] 上述のようにポリカーボネートポリオールを用いた水性ポリウレタン樹脂分散体は良好な特性を発現するが、有機溶剤系ポリウレタンと比較して十分とはいえない。特に塗膜の耐溶剤性及び耐水性は不十分である。そのような特性を改良するために、ポリウレタン樹脂に架橋構造を導入したり、エポキシ樹脂や多官能イソシアネート等の架橋材を導入した組成物として硬化時に

架橋したりすることが行なわれる。中でも、ブロック化されたイソシアナト基を有する水性ポリウレタン樹脂分散体は常温で安定であることから貯蔵安定性の高い一液型の架橋反応性分散体として利用価値が高い（特許文献2及び特許文献3参照）。ポリカーボネートポリオールを原料とした水性ポリウレタン樹脂分散体は電着塗膜への密着性が高いという特長を有することでも知られている（特許文献4参照）。

[0004] さらに、本発明者らにより、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合を有し、かつブロック化されたイソシアナト基を特定量で有する水性ポリウレタン樹脂分散体により、塗布後の製膜速度を制御し、塗膜の水への再分散を可能にすることができ、これを塗布・加熱処理して得られる塗膜は、耐水性及び耐溶剤性に優れ、電着塗膜への密着性にも優れ、引張における破断エネルギーが高いため、耐衝撃性にも優れるということを見出されている（特許文献5参照）。

[0005] 一方で、水性ポリウレタン樹脂分散体には、種々の顔料等の添加剤が添加されることがある。水性媒体中に分散しにくい顔料を添加する場合には、顔料と共に、分散剤として非水溶性有機溶剤を水性樹脂分散体に添加することが行われている（特許文献6参照）。

[0006] 本発明者らにより、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を使って架橋構造を作ること、水性ポリウレタン樹脂分散体に非水溶性有機溶剤を添加しても粘度が増加しにくくなることを見出されていた（特許文献7参照）。

[0007] 特許文献1：特開平10-120757号公報

特許文献2：特開2002-128851号公報

特許文献3：特開2000-104015号公報

特許文献4：特開2005-220255号公報

特許文献5：国際公開第2010/098316号

特許文献6：特開2003-327895号公報

特許文献7：国際公開第2012/165569号

[0008] 非特許文献1：「最新ポリウレタン材料と応用技術」 シーエムシー出版社発行 第2章 第43ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、フィルム、塗料又はコーティング材料として用いる際には、バーコーター、ロールコーター、エアスプレー等の塗布装置を用いて基材等への塗布が行われる。塗布された水性ポリウレタン樹脂分散体を加熱乾燥することで基材上に塗膜が形成される。しかしながら、従来の水性ポリウレタン樹脂分散体では、基材への十分な密着性及び引張における大きな破断エネルギーが得られない場合があった。さらに、非水溶性有機溶剤を添加すると粘度が著しく増加するため、塗料やコーティング材料組成物としての貯蔵安定性に問題を抱えていた。特許文献6に記載されたような方法で、水に分散しにくい添加剤を混合するために、非水溶性有機溶剤を水性ポリウレタン樹脂分散体に添加すると、水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度が増加し、取り扱い性が悪くなったり、スプレー噴霧等を行う際の吐出性が悪くなったりする等の問題があった。特許文献7に記載された方法によって、非水溶性有機溶剤が添加されても水性ポリウレタン樹脂分散体の増粘を抑制することができるが、塗膜の破断エネルギーが低くなるため、衝撃に弱くなる問題があった。

[0010] 本発明の課題は、非水溶性有機溶剤を添加しても粘度の増加が著しくなく、基材上に製膜した場合に、引張における大きな破断エネルギーと基材への優れた密着性を達成可能である、水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することである。さらに、本発明の課題は、水膨潤率が低く、水系洗浄液への膨潤率が高い塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、具体的には、以下の構成を有する。

〔1〕 (a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリオール化合物、(c)

酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸、及び(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基との反応性を有する(B) 鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、

前記(b) ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを含み、

前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が固形分基準で6～20重量%であり、カーボネート結合の含有割合が固形分基準で10～40重量%であり、前記ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が固形分基準かつイソシアナト基換算で0.2～2.0重量%であり、重量平均分子量が20,000～150,000である、水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔2〕 酸価が10～40 mg KOH/gであり、分子末端由来の酸価が3～30 mg KOH/gである、〔1〕の水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔3〕 (a) ポリイソシアネート化合物が脂環式ジイソシアネートである、〔1〕又は〔2〕の水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔4〕 (d) ヒドロキシアルカン酸の炭素数が、2～30である、〔1〕～〔3〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔5〕 脂環構造含有割合が、6～30重量%である、〔1〕～〔4〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔6〕 (e) ブロック化剤がオキシム系化合物、ピラゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる1種以上である、〔1〕～〔5〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔7〕 (B) 鎖延長剤が、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含む、〔1〕～〔6〕のいずれか一つの

水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔８〕（Ｂ）鎖延長剤が、ジアミン化合物と２つのアミノ基と１つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物の組合せであって、そのモル比が１／４～４／１である、〔１〕～〔７〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔９〕〔１〕～〔８〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体を含む、コーティング材料組成物。

〔１０〕〔１〕～〔８〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造される、ポリウレタン樹脂フィルム。

発明の効果

〔００１２〕 本発明により、非水溶性有機溶剤を添加しても粘度の増加が著しくなく、基材上に製膜した場合に、引張における大きな破断エネルギーと基材への優れた密着性を達成可能である、水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することができる。さらに、本発明により、水膨潤率が低く、水系洗浄液への膨潤率が高い塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

〔００１４〕〔水性ポリウレタン樹脂分散体〕

水性ポリウレタン樹脂分散体は、（ａ）ポリイソシアネート化合物、（ｂ）ポリオール化合物、（ｃ）酸性基含有ポリオール化合物、（ｄ）ヒドロキシアルカン酸、及び（ｅ）８０～１８０℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる（Ａ）ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基との反応性を有する（Ｂ）鎖延長

剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、

前記（b）ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを含み、

前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が固形分基準で6～20重量%であり、カーボネート結合の含有割合が固形分基準で10～40重量%であり、前記ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が固形分基準かつイソシアナト基換算で0.2～2.0重量%であり、重量平均分子量が20,000～150,000である。

[0015] 従来の水性ポリウレタン樹脂分散体の中には、基材等へ塗布した後に、塗料層や塗膜を洗ったり剥がしたりして、塗料層や塗膜を除去して、塗り直しを施すことが可能なものもある。しかしながら、塗り直しを容易にするに伴い、引張における破断エネルギーが低くなり、割れやすい塗膜になるという問題があった。さらに、塗料やコーティング材料組成物として貯蔵する場合に非水溶性有機溶剤の混合により粘度が著しく増加するという問題があった。本発明により、引張における破断エネルギーが高く、水系洗浄液（例えば、アルコール、アミン、アミノアルコール、セルソルブを含む水溶液等）への膨潤率が高く、塗り直しを施すことが可能であり、非水溶性有機溶剤の混合で著しく粘度が増加しない、水性ポリウレタン樹脂分散体を得ることができる。本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体から形成される塗膜は、建材、電気機器、車両、産業機器、事務機等の鋼板の電着塗膜の保護被膜として有用である。

[0016] また、複数層の塗膜を設ける場合、水性塗膜の上にさらに水性コーティング材が塗布されることがある。しかし水性コーティング材の上に水性コーティング材を塗布すると、塗膜の耐水性が低い場合には、積層塗膜の表面平滑性が低くなる場合があった。本発明により、引張における破断エネルギーが

高く、水への膨潤率が低い、耐水性が高い塗膜を形成する水性ポリウレタン樹脂分散体を得ることができる。また、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体を用いて得られる塗膜は、電着塗膜への密着性が高いため、鋼板の保護皮膜として利用することができる。さらに、本発明のポリウレタン樹脂フィルムは、加飾フィルムとしても利用できる。

[0017] [(a) ポリイソシアネート化合物]

(a) ポリイソシアネート化合物は、2以上のイソシアナト基を有する化合物であれば特に制限されず、芳香族ポリイソシアネート化合物、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ポリイソシアネート化合物及び脂環式ポリイソシアネート化合物のいずれであってもよい。

[0018] 芳香族ポリイソシアネート化合物は、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート(XDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

[0019] 直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ポリイソシアネート化合物は、エチレンジイソシアネート、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(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカルプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

[0020] 脂環式ポリイソシアネート化合物は、脂環構造を有する化合物であれば、特に限定されず、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水素添加TDI）、1,3-イソシアネートメチルシクロヘキサン（水素添加XDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-ジクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-ノルボルナンジイソシアネート、2,6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0021] (a) ポリイソシアネート化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0022] (a) ポリイソシアネート化合物は、脂環式ポリイソシアネート化合物が好ましく、脂環式ジイソシアネート化合物がより好ましく、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）が特に好ましい。(a) ポリイソシアネート化合物が脂環式ポリイソシアネート化合物、好ましくは脂環式ジイソシアネート化合物であると、より黄変しにくい塗膜を得ることができ、得られた塗膜の硬度がより高くなる傾向がある。また、(a) ポリイソシアネート化合物が4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）及び／又はイソホロンジイソシアネート（IPDI）であると、反応性を制御することができ、得られる塗膜の弾性率が高く、水膨潤率が低い。

[0023] [(b) ポリオール化合物]

(b) ポリオール化合物は、(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを含む、一種類以上の酸性基を含まないポリオール化合物である。すなわち、(b) ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオール以外であって酸性基を含まないその他のポリオール化

合物（以下、「（b-2）その他のポリオール化合物」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0024] [(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオール]

数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオール（以下、「（b-1）成分」ともいう。）は、数平均分子量が800～3,500であって酸性基を含まないポリカーボネートポリオールや、数平均分子量が800～3,500であって酸性基を含まないポリエステルポリカーボネートポリオールであれば、特に限定されない。

[0025] ポリカーボネートポリオールやポリエステルポリカーボネートポリオールの数平均分子量が800未満である場合、得られる塗膜の引張における破断エネルギーが低い等の問題がある。ポリカーボネートポリオールやポリエステルポリカーボネートポリオールの数平均分子量が3,500超である場合には、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体が製膜性に劣る等の問題がある。（b-1）成分の数平均分子量としては、塗膜の引張における破断エネルギー及び製膜性の観点から、1,500～3,200がより好ましく、2,000～3,000が更に好ましい。分子量の異なる2種以上のポリカーボネートポリオール及び／又はポリエステルポリカーボネートポリオールを併用する場合には、併用されるポリカーボネートポリオール及び／又はポリエステルポリカーボネートポリオールを混合した際の平均分子量がこの範囲にあることが好ましい。

[0026] (b) ポリオール化合物の総重量中における（b-1）成分の割合は、形成される塗膜の引張における破断エネルギーの観点から、50～100重量％であることが好ましく、70～100重量％であることがより好ましく、85～100重量％であることが特に好ましい。

[0027] 本明細書において、ポリカーボネートポリオールやポリエステルポリカー

ボネートポリオールの数平均分子量 (M_n) は、水酸基価から次式により求められる。

$$M_n = (56, 100 \times \text{価数}) / \text{水酸基価}$$

式中、価数は1分子中の水酸基の数であり、水酸基価はJIS K 1557のB法に準拠して測定した値である。ポリカーボネートポリオールがポリカーボネートジオールである場合や、ポリエステルポリカーボネートポリオールがポリエステルポリカーボネートジオールである場合は、価数が2となる。

[0028] (b-1) 成分であるポリカーボネートポリオールは、ポリオール及び炭酸エステルのエステル交換法やホスゲン法等一般的な製造方法で製造できる。また、(b-1) 成分であるポリエステルポリカーボネートポリオールは、例えば、環状エステル化合物及び／又はヒドロキシカルボン酸エステルとポリカーボネートポリオールとをエステル交換反応させる方法、ポリエステルポリオールと炭酸エステルとをエステル交換反応させる方法、ポリエステルポリオールとポリカーボネートポリオールとをエステル交換反応させる方法によって製造できる。

[0029] 以下、(b-1) 成分の原料である、ポリオール、炭酸エステル、環状エステル化合物、ヒドロキシカルボン酸エステル、ポリエステルポリオールについて説明する。

[0030] ポリオールは、直鎖状の脂肪族ジオール、分岐鎖状の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオール、及び、多官能ポリオール等が挙げられる。直鎖状の脂肪族ジオールは、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、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-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、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が挙げられる。分岐鎖状の脂肪族ジオールは、1, 3-ブタンジオール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、2-エチルヘキサン-1, 6-ジオール、2-メチル-1, 3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコ

ール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等が挙げられる。脂環式ジオールは、脂環構造を有するジオールであり、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。芳香族ジオールは、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。多官能ポリオールは、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0031] ポリオールは、一種類のみを用いて前記ポリカーボネートポリオールや前記ポリエステルポリカーボネートポリオールとすることもできるし、二種以上を併用して前記ポリカーボネートポリオールや前記ポリエステルポリカーボネートポリオールとすることもできる。

[0032] 炭酸エステルは、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル等の炭酸ジアルキル；炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の炭酸アルキレン；炭酸ジフェニル等の炭酸ジアリール；炭酸メチルフェニル、炭酸エチルフェニル等の炭酸アルキルアリール等が挙げられる。これらは、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0033] 環状エステル化合物は、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ε -カプロラクトン等の脂肪族ラクトンが挙げられる。ヒドロキシカルボン酸エステルは、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、タルトロン酸メチル、タルトロン酸エチル、グリセリン酸メチル、グリセリン酸エチル、2-ヒドロキシ酪酸メチル、2-ヒドロキシ酪酸エチル、3-ヒドロキシ酪酸メチル、3-ヒドロキシ酪酸エチル、リンゴ酸メチル、リンゴ酸エチル、酒石酸メチル、酒石酸エチル、6-ヒドロキシカプロン酸メチル、6-ヒドロキシカプロン酸エチル等が挙げられる。環状エステル化合物及び／又はヒドロキシカルボン酸エステルは、得られる塗膜の破断エネルギーの点で、環状エステル化合物が好ましく、炭素数2～10の脂肪族ラクトンがより好ましく、炭素数4～6の脂肪族ラクトンがさらに好ましく、 ε -

カプロラクトンが特に好ましい。

[0034] ポリエステルポリオールは、ポリオールとポリカルボン酸エステルとのエステル交換反応によって得られるポリエステルポリオールや、ポリカルボン酸又はその誘導体と前記ポリオールとの縮合重合によって得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。ポリカルボン酸又はその誘導体としては、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸等の飽和脂肪族ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和脂肪族ポリカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、及びこれらの酸無水物や酸ハロゲノイド等が挙げられる。これらは、一種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0035] ポリエステルポリオールは、環状エステル及び／又はヒドロキシカルボン酸とポリオールとをエステル交換反応することによって得ることもできる。

[0036] (b-1) 成分は、直鎖状の脂肪族ジオール、分岐鎖状の脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオール、多官能ポリオールからなる群から選ばれる1種以上を用いて得られることが好ましく、直鎖状の脂肪族ジオール及び／又は分岐鎖状の脂肪族ジオールを用いて得られることがより好ましく、直鎖状の脂肪族ジオールを用いて得られることがさらに好ましい。また、直鎖状の脂肪族ジオール、分岐鎖状の脂肪族ジオールは、炭素数が2～20であることが好ましく、炭素数が3～12であることがより好ましく、炭素数が3～8であることがさらに好ましい。脂環式ジオール、芳香族ジオール等のジオールは、炭素数が2～20であることが好ましく、炭素数が3～12であることがより好ましく、炭素数が3～8であることがさらに好ましい。

(b-1) 成分は、市販品を用いることができる。

[0037] [(b-2) その他のポリオール化合物]

(b-2) その他のポリオール化合物は、(b-1) 成分以外のポリオール

ル化合物であって、酸性基を含まないポリオール化合物であれば特に限定されない。(b-2) その他のポリオール化合物は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、数平均分子量が800~3,500以外のポリカーボネートポリオール、数平均分子量が800~3,500以外のポリエステルポリカーボネートポリオール、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオール、多官能ポリオール等が挙げられる。(b-2) その他のポリオール化合物は、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、数平均分子量が800~3,500以外のポリカーボネートポリオール及び数平均分子量が800~3,500以外のポリエステルポリカーボネートポリオールが好ましい。(b-2) その他のポリオール化合物は、後述する(c)酸性基含有ポリオール化合物を含まない。

[0038] [(c) 酸性基含有ポリオール化合物]

(c) 酸性基含有ポリオール化合物は、少なくとも1つの酸性基と2以上のヒドロキシ基を有する化合物であれば特に制限されない。酸性基は、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる。酸性基含有ポリオール化合物は、酸性基含有ジオール化合物であることが好ましく、炭素数が5~8の酸性基含有ジオール化合物であることがより好ましい。酸性基含有ポリオール化合物は、具体的には、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、N,N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビスヒドロキシエチルアラニン、3,4-ジヒドロキシブタンスルホン酸、3,6-ジヒドロキシー-2-トルエンスルホン酸等が挙げられる。(c) 酸性基含有ポリオール化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。(c) 酸性基含有ポリオール化合物は、入手の容易さ及び反応性の観点から、2個のメチロール基を含む炭素数4~12のジメチロールアルカン酸が好ましく、2,2-ジメチロールプロピオン酸及び/又は2,2-ジメチロールブタン酸がより好ましい。

[0039] [(d) ヒドロキシアルカン酸]

(d) ヒドロキシアルカン酸は、1つのカルボキシル基と1つの水酸基を

有する化合物であれば、特に制限されない。(d) ヒドロキシアルカン酸の炭素数は、2～30であることが好ましく、6～30であることがさらに好ましく、10～26であることが特に好ましい。(d) ヒドロキシアルカン酸の炭素数が2～30であると、水性ポリウレタン樹脂分散体の貯蔵安定性が高く、得られるポリウレタンフィルムの水膨潤率が低くなり、耐水性が高くなる傾向がある。(d) ヒドロキシアルカン酸は、グリコール酸(2-ヒドロキシ酢酸)、ヒドロキシピバル酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、10-ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシピバル酸(2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸)、12-ヒドロキシドデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、乳酸、トリクロロ乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシオレイン酸等が挙げられ、グリコール酸、4-ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシピバル酸、12-ヒドロキシステアリン酸が好ましい。得られるポリウレタンフィルムの水膨潤率がより低くなる点から、(d) ヒドロキシアルカン酸は、12-ヒドロキシステアリン酸が特に好ましい。(d) ヒドロキシアルカン酸は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0040] [(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤]

(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤は、80～180℃でイソシアナト基から解離する化合物であれば、特に制限されない。ここで「イソシアナト基のブロック化剤」とは、イソシアナト基と反応してイソシアナト基を別の基に変換可能な化合物であって、熱処理により別の基からイソシアナト基に可逆的に変換可能な化合物を意味する。

(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤は、マロン酸エステル系化合物、好ましくはマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジエステル系化合物；1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等のピラゾール系化合物；1, 2, 4-トリアゾール、メチルエチ

ルケトオキシム等のオキシム系化合物；ジイソプロピルアミン、カプロラクタム等が挙げられる。（e）80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤は、解離温度の観点から、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物及びマロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる一種以上が好ましい。（e）80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤は、保存安定性及び低温熱架橋性が高い観点から、ピラゾール系化合物がより好ましく、3,5-ジメチルピラゾールが特に好ましい。（e）80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0041] [(A) ポリウレタンプレポリマー]

(A) ポリウレタンプレポリマーは、(a) ポリイソシアネート化合物、(b) 数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを含む一種以上のポリオール化合物（以下、単に「ポリオール化合物」ともいう）、(c) 酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸及び(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤（以下、単に「ブロック化剤」ともいう）を反応させて得られるポリウレタンプレポリマーである。ポリウレタンプレポリマーの製造方法は、特に制限されず、例えば、以下のような方法が挙げられる。

[0042] 第1の方法は、ウレタン化触媒存在下又は不存在下で、(a) ポリイソシアネート化合物と、(b) ポリオール化合物と、(c) 酸性基含有ポリオール化合物とを反応させてウレタン化反応を行い、その後(d) ヒドロキシアルカン酸を反応させて、最後にブロック化触媒存在下又は不存在下で(e) ブロック化剤を反応させてブロック化反応を行い、末端イソシアナト基の一部がブロック化された(A) ポリウレタンプレポリマーを合成する方法である。

第2の方法は、ブロック化触媒存在下又は不存在下で、(a) ポリイソシアネート化合物と、(e) ブロック化剤とを反応させてブロック化反応を行

い、イソシアナト基の一部をブロック化したポリイソシアネート化合物を合成し、これにウレタン化触媒存在下又は不存在下で（b）ポリオール化合物と、（c）酸性基含有ポリオール化合物とを反応させてウレタン化反応を行って、最後に（d）ヒドロキシアルカン酸とを反応させて、（A）ポリウレタンプレポリマーを合成する方法である。

[0043] ウレタン化触媒は、特に制限されず、錫系触媒（トリメチル錫ラウレート、ジブチル錫ジラウレート等）、鉛系触媒（オクチル酸鉛等）等の金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体、アミン系触媒（トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、ジアザビスクロウンデセン系触媒等が挙げられる。ウレタン化触媒は、反応性の観点から、ジブチル錫ジラウレートが好ましい。ブロック化触媒としては、特に制限されず、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ナトリウムメトキシド等のアルカリ触媒が挙げられる。ウレタン化反応の条件及びブロック化反応の反応条件は、特に制限されず、用いる成分の反応性等に応じて適宜選択できる。例えば、ウレタン化反応の反応条件は、50～100℃の温度で、3～15時間とすることができる。またブロック化反応の反応条件は、50～100℃の温度で、1～5時間とすることができる。ウレタン化反応及びブロック化反応は、それぞれ独立に行ってもよく、連続して行ってもよい。

[0044] [(B) 鎖延長剤]

(B) 鎖延長剤は、ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基との反応性を有する化合物であれば、特に制限されない。(B) 鎖延長剤は、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ヘキサメチレンジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、キシリレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、アジポジヒドラジド等のジアミン化合物；ジエチレントリアミン、ビス(2-アミノプロピル)アミン、ビス(3-アミノプロピル)アミン等のトリアミン化合

物；トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、N-（ベンジル）トリエチレンテトラミン、N，N'，N'-（ジベンジル）トリエチレンテトラミン、N-（ベンジル）-N'，N'-（2-エチルヘキシル）トリエチレンテトラミン等のテトラミン化合物；テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン等のペンタミン化合物；ペンタエチレンヘキサミン、ペンタプロピレンヘキサミン等のヘキサミン化合物；ポリエチレンジイミン、ポリプロピレンジイミン等のポリアミン化合物；1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール等のポリオール化合物；水等が挙げられる。（B）鎖延長剤は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0045] （B）鎖延長剤は、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含むことが好ましい。（B）鎖延長剤が、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含むと、得られた塗膜の破断エネルギーがより高くなり、水膨潤率がより低くなる傾向がある。（B）鎖延長剤は、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物とジアミン化合物との組合せであることがより好ましい。（B）鎖延長剤中の1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物の割合は、10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましく、30～80モル%であることが特に好ましい。

[0046] 1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物は、ポリウレタンプレポリマーとの反応性の観点から、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ビス（2-アミノプロピル）アミン、ビス（3-アミノプロピル）アミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ペンタプロピレンヘキサミン等の、1分子中に2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物又はその混合物が好ましく、ジエチレントリアミン、ビス（2-アミノプロピル）アミン、ビス（3-アミノプロピル）アミン等のトリアミン化合物がより好ましく、ジエチレントリア

ミンがさらに好ましい。

[0047] (B) 鎖延長剤は、ジアミン化合物と1分子中に2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物との組合せがさらに好ましい。(B) 鎖延長剤は、ジアミン化合物と1分子中に2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物との組合せである場合、得られるポリウレタン樹脂の水膨潤率を低く保ちながら、水性洗浄液の膨潤率を高くできる。この場合、ジアミン化合物と2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物とのモル比(ジアミン化合物/2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物)は、 $1/4 \sim 4/1$ であることが好ましく、 $1/3 \sim 3/1$ であることがより好ましく、 $1/2 \sim 2/1$ であることが特に好ましい。ジアミン化合物と2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物とのモル比が $1/4 \sim 4/1$ であると、得られる塗膜の破断エネルギーがより高くなる傾向にある。

[0048] (B) 鎖延長剤が、ジアミン化合物と1分子中に2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物との組合せであると、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量を20,000~150,000とし、ポリウレタン樹脂中のブロック化イソシアナト基の含有量を0.2~2.0重量%、ポリウレタン樹脂の末端部の酸価を3~30mg KOH/gに調整しやすくなる。この場合、ジアミン化合物とのモル比(ジアミン化合物/2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物)は、 $1/4 \sim 4/1$ であることが好ましく、 $1/3 \sim 3/1$ であることがより好ましく、 $1/2 \sim 2/1$ であることが特に好ましい。

[0049] (B) 鎖延長剤の量は、(A) ポリウレタンプレポリマー中の鎖延長起点となるブロック化されていないイソシアナト基の当量以下であることが好ましく、より好ましくはブロック化されていないイソシアナト基の0.7~0.99当量である。(B) 鎖延長剤の量がブロック化されていないイソシアナト基の当量以下、好ましくは0.99当量以下であると、鎖延長されたポリウレタン樹脂の分子量が低下することが抑制される傾向があり、得られた

水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得た塗膜の強度がより向上する傾向がある。

[0050] 〔水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法〕

水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法は、特に制限されず、以下の方法が挙げられる。制限されない水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法は、（a）ポリイソシアネート化合物、（b）ポリオール化合物、（c）酸性基含有ポリオール化合物、（d）ヒドロキシアルカン酸、（e）ブロック化剤を反応させてポリウレタンプレポリマーを得る工程、ポリウレタンプレポリマー中の酸性基を中和する工程、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程、及びポリウレタンプレポリマーに（B）鎖延長剤を反応させて水性ポリウレタン樹脂分散体を得る工程を含む。

[0051] 水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、ポリウレタンプレポリマーを得る工程は、ポリウレタンプレポリマーの製造方法において前記したとおりである。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、酸性基を中和する工程とポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程は、別々に行ってもよいし、一緒に行ってもよい。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、ポリウレタンプレポリマーに（B）鎖延長剤を反応させる工程は、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程の後でもよく、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程と一緒にしてもよい。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法における各工程は、不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、大気中で行ってもよい。

[0052] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合との合計が、固形分基準で6～20重量%であり、7～15重量%であることが好ましく、7.5～13.5重量%であることがより好ましく、8～13重量%であることが特に好ましい。ここで、ウレタン結合の含有割合とはポリウレタン樹脂の固形分中におけるウレタン結合単位（ —NHCOO— ）の含有割合を意味し、ウレア結合の含有割合とはポリウレタン樹脂の固形分中におけるウレア結合単位（ —N

HCONH-)の含有割合を意味する。ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が6重量%未満であると、塗膜を十分に形成できず、乾燥後にも塗膜表面がべたつく等の問題がある。また、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が20重量%を超えると、水性ポリウレタン樹脂分散体を基材に塗布した場合に、塗料や塗膜の水系溶媒への再分散性が劣るために除去が難しくなり、塗り直しを施すことができなくなる場合がある。

[0053] 水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合は、ウレア結合の含有割合との合計が、固形分基準で6～20重量%であれば特に制限されない。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合は、固形分基準で4～15重量%であることが好ましく、5～12重量%であることがより好ましく、6～10重量%であることが特に好ましい。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレア結合の含有割合は、ウレタン結合の含有割合との合計が、固形分基準で6～20重量%であれば特に制限されない。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレア結合の含有割合は、固形分基準で1～6重量%であることが好ましく、1.5～5重量%であることがより好ましく、2～4.5重量%であることが特に好ましい。ここで、水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合及びウレア結合の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出できる。また、塗膜の赤外線吸収スペクトルからも算出できる。

[0054] 水性ポリウレタン樹脂分散体において、ブロック化剤が結合したイソシアナト基（ブロック化されたイソシアナト基ともいう）の含有割合は、固形分基準かつイソシアナト基換算で0.2～2.0重量%である必要があり、0.3～1.5重量%であることがより好ましく、0.3～1.2重量%であることが更に好ましく、0.4～1.2重量%であることが特に好ましい。ここで、ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合とは、ポリウレタン樹脂の固形分中におけるブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合をイソシアナト基（-NCO）の含有割合として算出したものを意味す

る。水性ポリウレタン樹脂分散体中のブロック化剤が結合したイソシナト基の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出することができる。ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が0.2重量%未満であると、得られる塗膜の電着塗装板表面への密着性が悪いという問題がある。また、ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が2.0重量%を超えると、得られる塗膜の破断点伸度が小さく、衝撃に弱い塗膜しか得られないという問題がある。

[0055] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、前記水性ポリウレタン樹脂分散体中のカーボネート結合の含有割合が、固形分基準で10～40重量%であり、15～40重量%であることがより好ましく、18～35重量%であることがさらに好ましく、20～30重量%であることが特に好ましい。ここで、カーボネート結合の含有割合とはポリウレタン樹脂の固形分中におけるカーボネート結合単位（ $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ ）の含有割合を意味する。水性ポリウレタン樹脂分散体中のカーボネート結合の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出できる。また、塗膜の赤外線吸収スペクトルから算出できる。カーボネート結合の含有割合が10重量%未満であると、得られる塗膜の破断点伸度が小さく、衝撃に弱い塗膜しか得られないという問題がある。また、カーボネート結合の含有割合が40重量%を超えると、塗膜を十分に形成できず、乾燥後にも塗膜表面がべたつく等の問題がある。

[0056] (b-1) 成分に数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを使用した場合、又は(b-2) 成分にポリエステルポリオール等のエステル結合を有するポリオール化合物を使用した場合、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体はエステル結合を含有することになる。エステル結合の導入によって、破断点伸度が高くなる傾向があるが、多く導入し過ぎると、水膨潤率が高くなる。水性ポリウレタン樹脂分散体にエステル結合を含有する場合、エステル結合の含有割合は、固形分基準で3～16重量%が好ましく、4～14重量%がより好ましく、4～12重量%

が特に好ましい。

[0057] ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、20,000～150,000であり、25,000～120,000であることが好ましく、30,000～110,000であることがより好ましく、35,000～100,000であることが特に好ましい。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000未満である場合、得られる塗膜の破断エネルギーが低くなり、衝撃に強い塗膜が得られない。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が150,000を超える場合は、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体を基材に塗布した場合に、塗料や塗膜の水系溶媒への再分散性が劣るために除去が困難になり、塗り直しを施すことが困難になる。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が35,000～100,000である場合、水系洗浄液への膨潤率が高くなり、洗浄性により優れる傾向があり、水への膨潤率が低いため、耐水性に優れる傾向がある。本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したものであり、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から求めた換算値である。

[0058] ポリウレタン樹脂の酸価は、特に限定されないが、10～40 mg KOH/gであることが好ましく、13～35 mg KOH/gであることがより好ましく、14～30 mg KOH/gであることが特に好ましい。ポリウレタン樹脂の酸価が10～40 mg KOH/gの範囲であると、水系媒体中への分散性がより向上する傾向がある。

また、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価は、特に制限されないが、3～30 mg KOH/gであることが好ましく、4～25 mg KOH/gであることがより好ましく、5～20 mg KOH/gであることが特に好ましい。ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価が3～30 mg KOH/gの範囲であると、非水溶性有機溶剤を混合した際に粘度の増加が著しくない傾向がある。

よって、ポリウレタン樹脂の酸価が10～40 mg KOH/gであり、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価が3～30 mg KOH/gであること

が好ましい。特に、ポリウレタン樹脂の酸価が、 $14 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であり、かつ、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価が $5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であると、塗膜の破断エネルギーを高くすることができる。

ポリウレタン樹脂の酸価は、(c) 酸性基含有ポリオール由来の酸価と (d) ヒドロキシアルカン酸由来の酸価の合計である。また、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価は、(d) ヒドロキシアルカン酸由来の酸価である。

ポリウレタン樹脂の酸価は、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定した値である。ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から、ヒドロキシアルカン酸のモル濃度 (モル/g) を固形分基準で算出し、これを中和に要する水酸化カリウムの重量分率 (mg KOH/g) に換算した値である。

[0059] ポリウレタン樹脂の分子末端部において、カルボキシ基と、ブロック化剤が結合したイソシアナト基とのモル比 (以下、「末端カルボキシ基/ブロック化NCO基」ともいう。) は、 $10/90 \sim 70/30$ が好ましく、 $20/80 \sim 60/40$ がより好ましく、 $30/70 \sim 60/40$ がさらに好ましく、 $30/70 \sim 49/51$ が特に好ましい。末端カルボキシ基/ブロック化NCO基において、ブロック化NCO基のモル数よりも末端カルボキシ基のモル数を小さくすることによって、より高いエネルギーを与えなければ破断しない (破断エネルギーが高い) 塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体とすることができる。

一方、末端カルボキシ基/ブロック化NCO基において、ブロック化NCO基のモル数よりも末端カルボキシ基のモル数を大きくすると、塗膜を柔軟 (低弾性率) にでき、塗膜の破断点伸度を高くすることができる。柔軟で高い伸度を有する塗膜を得るには、末端カルボキシ基/ブロック化NCO基は、 $51/49 \sim 75/25$ が好ましく、 $55/45 \sim 70/30$ がより好ましい。

[0060] 水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合は、特に制限されないが、固形分基準で6～30重量%であることが好ましく、7～25重量%であることがより好ましく、7～22重量%であることが更に好ましく、8～20重量%であることが特に好ましい。水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合が6重量%以上であると、塗膜の引張強度が高くなり、破断エネルギーが高くなる。また、水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合が30重量%以下であると、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体を基材に塗布した場合に、塗料や塗膜の水系溶媒への再分散性が高いために除去が容易になり、塗り直しを施すことがより容易になる。固形分基準の脂環構造の含有割合とは、例えば脂環構造がシクロヘキサン環である場合は、水性ポリウレタン樹脂分散体中の固形分中に、シクロヘキサンから2つの水素原子を除いた部分（シクロヘキサン残基）がどれくらい存在するかを示すものである。

[0061] [中和剤]

水性ポリウレタン樹脂分散体は、任意成分として、中和剤を含有することが好ましい。中和剤は、ポリウレタンプレポリマーの酸性基の少なくとも一部を中和して、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させることに用いられる。ここで、中和剤を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体は、水系媒体に分散されたポリウレタンプレポリマーと鎖延長剤とを反応させて得られることが好ましい。中和剤は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -プロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール、トリハイドロキシメチルアミノメタン、モノエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、トリーソプロパノールアミン等の有機アミン類；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ塩；アンモニア等が挙げられる。中和剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 中和剤は、作業性の観点から、有機アミン類が好ましく、トリエチルアミ

ンがより好ましい。中和剤の量は、水性ポリウレタン樹脂分散体が有する酸性基 1 当量あたり、例えば、0.4～1.2 当量、好ましくは、0.6～1.0 当量である。

[0063] 〔任意成分〕

水性ポリウレタン樹脂分散体は、更なる任意成分として、アミノアルコール、モノアルコール及びモノアミンを含むことができる。例えば、(A) ポリウレタンプレポリマーが水に分散された状態で、ポリウレタンプレポリマーとアミノアルコールとを反応させることにより、分子末端に水酸基を含むポリウレタンプレポリマーが得られる。これにより、塗膜を加熱乾燥した際に脱ブロック化されて生成するイソシアナト基との反応で鎖延長化することができる。このように架橋度を調整して塗膜の弾性率を制御する際には、アミノアルコールを使用することが有効である。アミノアルコールとしては、エタノールアミン、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン等が挙げられ、水分散性の観点でエタノールアミンが好ましい。アミノアルコールの量は、水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準として 2 重量%未満であることが好ましく、1 重量%未満であることがより好ましい。

[0064] 例えば、(A) ポリウレタンプレポリマーが水に分散された状態で、ポリウレタンプレポリマーとモノアルコール又はモノアミンとを反応させることにより、分子末端が非反応性であるポリウレタンプレポリマーが得られる。これにより、架橋度を調整でき、塗膜の弾性率を制御することが可能になる。モノアルコールは、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等が挙げられ、製造の容易性の観点で n-ブタノールが好ましい。モノアミンは、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン等が挙げられる。モノアルコール及びモノアミンの添加量は、水性ポリウレタン樹脂の固形分を基準として 2 重量%未満であることが好ましく、1 重量%未満であることがより好ましい。

[0065] 反応性の観点で、モノアルコールは (A) ポリウレタンプレポリマーの製

造の際に使用することが好ましい。モノアミンは（A）ポリウレタンプレポリマーを水系媒体に分散させた後に使用することが好ましく、（B）鎖延長剤を添加する前に使用することが好ましい。（A）ポリウレタンプレポリマーの製造の際にモノアルコールを添加する場合は、反応率を向上させる点から60℃以上に加温した状態で反応させることが好ましい。前記モノアミンを添加する場合は、副反応を抑制する点から60℃以下の状態で反応させることが好ましい。

[0066] 〔水系媒体〕

ポリウレタン樹脂は水系媒体中に分散されている。水系媒体としては、水、水と親水性有機溶媒との混合媒体等が挙げられる。前記水は、例えば、上水、イオン交換水、蒸留水、超純水等が挙げられるが、入手の容易さや塩の影響でポリウレタン樹脂粒子が不安定になることを考慮して、イオン交換水が好ましい。

[0067] 親水性有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級1価アルコール；エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；N-メチルモルホリン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DMM）、 β -アルコキシプロピオン酸アミド等の非プロトン性の親水性有機溶媒等が挙げられる。水系媒体中の前記親水性有機溶媒の量は、0～20重量%が好ましく、0～10重量%であることがより好ましい。

[0068] 〔水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜〕

水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜は、耐水性及び耐溶剤性に優れ、電着塗膜への密着性にも優れる。電着塗膜は、アニオン型とカチオン型の2通りが挙げられる。一般的にカチオン型は基体樹脂に変性エポキシ樹脂を用い、イソシアネートで架橋させるのに対し、アニオン型は酸化重合で架橋させている。カチオン型にはエポキシ基の開環によって生成した2級水酸基が残存しており、アニオン型にはカルボキシル基が導入されているので、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体の加熱乾燥工程においてプロ

ック化剤が解離して生成する遊離イソシアナト基と架橋反応を起こすと考えられる。このような電着塗膜は重機、農業機械等の産業機械、自動車、自転車等の車両、プレハブ鉄骨、防火ドア、サッシ等の建材、配電盤、エレベーター、電子レンジ等の電気機器等に利用されている。

[0069] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、例えば前記電着塗膜が形成されている基材上に塗布装置等を用いて塗布し、80～250℃の温度で焼き付けることができる。焼き付け工程の前に、乾燥工程を設けることもできるし、水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して乾燥させ、他の塗料等を塗布して乾燥させた後に一度に焼き付けを行うこともできる。塗布された水性ポリウレタン樹脂分散体が焼き付けられることにより、ブロック化されたイソシアナト基のブロック化剤が解離し、酸性基や他のイソシアナト基等と架橋構造を形成し、より強固な密着性やより高い硬度を有する塗膜を形成することができる。前記焼き付け工程及び前記乾燥工程には、一般的な方法を用いることができる。

[0070] [コーティング材料組成物]

コーティング材料組成物は、水性ポリウレタン樹脂分散体及び場合により添加剤を含む。コーティング材料組成物が添加剤を含まない場合、コーティング材料組成物は水性ポリウレタン樹脂分散体のみからなる。添加剤は、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、防かび剤、防錆剤、つや消し剤、難燃剤、粘着性付与剤、揺変剤、滑剤、帯電防止剤、減粘剤、増粘剤、希釈剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、充填剤等が挙げられる。コーティング材料組成物は、金属、セラミック、合成樹脂、不織布、織布、編布、紙等の種々の基材のコーティング（塗膜形成）に適用することができる。

[0071] [ポリウレタン樹脂フィルム]

ポリウレタン樹脂フィルム（以下、「ポリウレタンフィルム」ともいう）は、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造される。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物は、水性ポリウレタン樹脂分散体及び場合により添加剤を含む。水性ポリウレタン樹脂分散体を

含む組成物が添加剤を含まない場合、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物は水性ポリウレタン樹脂分散体のみからなる。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物における添加剤は、コーティング組成物において前記したとおりである。

[0072] ポリウレタン樹脂フィルムの製造方法は、特に制限されず、例えば、離型性基材上に、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を塗布する工程、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を乾燥させてポリウレタン樹脂フィルムを形成する工程、離型性基材とポリウレタン樹脂フィルムとを剥離する工程を含む方法が挙げられる。

[0073] 剥離性基材は、特に制限されず、例えば、ガラス基材；ポリエチレンテレフタレートやポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック基材；金属基材；等が挙げられる。剥離性基材は、各基材の表面を剥離剤処理して得られる。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を塗布するための塗布装置は、特に制限されず、例えば、バーコーター、ロールコーター、グラビアロールコーター、エアスプレー等が挙げられる。ポリウレタン樹脂フィルムの厚さは、特に制限されないが、0.01 mm～0.5 mmが好ましい。

実施例

[0074] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

なお、物性の測定は、以下のとおり行った。

(1) 水酸基価：JIS K 1557のB法に準拠して測定した。

(2) 遊離イソシアナト基含量：ウレタン化反応終了後の反応混合物を0.5 g サンプルングして、0.1 モル/L (リットル) のジブチルアミン-テトラヒドロフラン (THF) 溶液10 mL と THF 20 mL の混合溶液に加えて反応させた後、0.1 モル/L の塩酸で未消費のジブチルアミンを滴定した。この滴定値とブランク実験との差より反応混合物中に残存するイソシアナト基のモル濃度を算出した。モル濃度をイソシアナト基の重量分率に換算して遊離イソシアナト基含量とした。なお、滴定に使用した指示薬はブロモフェノールブルーである。

(3) 酸価：水性ポリウレタン樹脂分散体 100 g を純水で 10 倍に希釈し、酢酸 10 g を室温で混合・攪拌した。120 メッシュのステンレス金網で析出した固体を濾過した。得られた固体に水 600 g を注ぎ、室温で 30 分間攪拌して静置後、120 メッシュのステンレス金網で固体を濾過した。同様の操作を 5 回繰り返した。残った固体を 60℃ で 24 時間乾燥させた後、JIS K 1557 の指示薬滴定法に準拠して酸価を測定した。

(4) ウレタン結合の固形分基準の含有割合（ウレタン結合含量）、ウレア結合の固形分基準の含有割合（ウレア結合含量）には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からウレタン結合及びウレア結合のモル濃度（モル／g）を算出し、重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とした。水性ポリウレタン樹脂分散体 0.3 g を厚さ 0.2 mm でガラス基板上に塗布し、140℃ で 4 時間加熱乾燥した後に残った重量を測定し、これを乾燥前の重量で割ったものを固形分濃度とした。水性ポリウレタン樹脂分散体の全重量と固形分濃度の積を固形分重量として、前記重量分率を算出した。

(5) エステル結合の固形分基準の含有割合（エステル結合含量）には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からエステル結合のモル濃度（モル／g）を算出し重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(6) カーボネート結合の固形分基準の含有割合（カーボネート結合含量）には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からカーボネート結合のモル濃度（モル／g）を算出し重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(7) 分子末端由来の酸価（末端部酸価）には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からヒドロキシアルカン酸のモル濃度（モル／g）を固形分基準で算出し、これを中和に要する水酸化カリウムの重量分率（m

g KOH / g) に換算したものを表記した。

(8) 脂環構造の固形分基準の含有割合(脂環構造含量)には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合から算出した脂環構造の重量分率を表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(9) 水性ポリウレタン樹脂分散体中のポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したものであり、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から求めた換算値を記した。

(10) 水性ポリウレタン樹脂分散体中の固形分基準のブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合(イソシアナト基換算、ブロック化NCO含量)には、ブロック化剤の仕込みモル量をイソシアナト基の重量に換算し、水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分重量で割った割合を表記した。水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分重量は前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

[0075] (11) 塗膜の水への膨潤率：ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体0.3 mLを厚さ72 μm(バーコーター#36)で塗布し、塗膜の固形分濃度が90%になるまで50℃で加熱乾燥した。この塗膜を28℃のイオン交換水に6時間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。塗膜の水への膨潤率を下式により算出した。乾燥塗膜の固形分濃度は前記ウレタン結合の固形分基準の含有割合と同様の方法で算出した。

(膨潤率) = [(水浸漬後の塗膜重量) - (水浸漬前の塗膜重量)] / (水浸漬前の塗膜重量) × 100

(12) 乾燥塗膜の水系洗浄液への膨潤率：ブチルセルソルブ、イソプロパノール、ジメチルエタノールアミン及びイオン交換水をそれぞれ重量基準で5%、4%、1%及び90%含有する水系洗浄液を調製した。ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体0.3 mLを厚さ72 μm(バーコーター#36)で塗布し、塗膜の固形分濃度が90%になるまで50℃で加熱乾燥した

。この塗膜を 28℃の水系洗浄液に 3 分間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。塗膜の水系洗浄液への膨潤率を下式により算出した。乾燥塗膜の固形分濃度は前記ウレタン結合の固形分基準の含有割合と同様の方法で算出した。

(膨潤率) = [(水系洗浄液浸漬後の塗膜重量) - (水系洗浄液浸漬前の塗膜重量)] / (水系洗浄液浸漬前の塗膜重量) × 100

(13) ポリウレタン樹脂フィルムの弾性率、引張強度、破断点伸度は、JIS K 7311 に準拠する方法で測定した。なお、測定条件は、測定温度 23℃、湿度 50%、引張速度 100 mm/分で行った。

(14) 破断エネルギーは、伸度-応力曲線の伸度ゼロから破断点伸度までの応力を積分して求めた。

(15) 電着塗面との密着性は、次のようにして評価した。自動車鋼板カチオン電着塗板（日本テストパネル社製）上に水性ポリウレタン樹脂分散体を厚さ 40 μm（バーコーター #20）で塗布し、140℃で 30 分間加熱乾燥し、得られた塗膜を用いて基盤目剥離試験を行った。塗膜に 10 mm × 10 mm の面積に縦横 1 mm 間隔で切り目を入れ、粘着テープを貼った後、剥がしたときに電着層表面に残っているマス数を目視で数えて評価した。例えば、100 個中 60 個が残っていた場合を 60 / 100 と記載した。

(16) 2-エチルヘキサノール添加時の増粘率は、次のようにして評価した。水性ポリウレタン樹脂分散体 100 g に 2-エチルヘキサノールを 3 g 添加して 20℃で 5 分間攪拌した。同温度で 10 分間静置後に粘度を測定し、2-エチルヘキサノール添加前後の粘度の増加率 (%) を算出した。

[0076] [実施例 1]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (1) の製造]

攪拌機、還流冷却管及び温度計を挿入した反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量 1,993；水酸基価 56.3 mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール

ル) 230 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 10.6 g 及びN-エチルピロリドン (NEP) 115 gを窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI) を99.4 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.28 g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸11.8 gを注入し、同温度で2.5時間攪拌を続けた。さらに3, 5-ジメチルピラゾール (DMPZ) 6.83 gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.81重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン12.3 gを添加・混合したものの中から449 gを抜き出して、強攪拌下のもと水640 gの中に加えた。ついで35重量%2-メチルー1, 5-ペンタンジアミン水溶液11.8 g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液10.5 gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (1) を得た。

[0077] [ポリウレタンフィルム (A) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (1) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (A) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (A) の膜厚は0.10 mmであった。

[0078] [実施例 2]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (2) の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量2,029; 水酸基価55.3 mg KOH/g; 1, 6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 235 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 7.93 g 及びN-エチルピロリドン (NEP) 113 gを窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシ

ルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を95.8g、ジブチル錫ジウレート（触媒）を0.30g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸17.9gを注入し、同温度で2.5時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール（DMPZ）7.07gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.69重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン11.9gを添加・混合したものの中から452gを抜き出して、強攪拌下のもと水650gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液11.2g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液9.91gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（2）を得た。

[0079] [ポリウレタンフィルム（B）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（2）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（B）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（B）の膜厚は0.10mmであった。

[0080] [実施例3]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（3）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量2,029；水酸基価55.3mgKOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）240g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）5.33g及びN-エチルピロリドン（NEP）110gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を93.2g、ジブチル錫ジウレート（触媒）を0.30g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけ

てウレタン化反応を行った。その後1,2-ヒドロキシステアリン酸24.5 gを注入し、同温度で2時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)7.08 gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.39重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン12.3 gを添加・混合したものの中から457 gを抜き出して、強攪拌下のもと水670 gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液9.35 g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液8.30 gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(3)を得た。

[0081] [ポリウレタンフィルム(C)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(3)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(C)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(C)の膜厚は0.10 mmであった。

[0082] [実施例4]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(4)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200(登録商標;宇部興産製ポリカーボネートジオール;数平均分子量2,007;水酸基価55.9 mg KOH/g;1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール)305 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)14.1 g及びN-エチルピロリドン(NEP)137 gを窒素気流下で仕込んだ。イソホロンジイソシアネート(IPDI)を108 g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.35 g加えて90℃まで加熱し、2時間かけてウレタン化反応を行った。その後1,2-ヒドロキシステアリン酸15.4 gを注入し、同温度で4時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)8.47 gを注入し、同温度で2時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタ

ン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.98重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン16.4gを添加・混合したものの中から577gを抜き出して、強撹拌下のもと水840gの中に加えた。ついで35重量%2-メチルー1,5-ペンタンジアミン水溶液15.5g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液13.8gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(4)を得た。

[0083] [ポリウレタンフィルム(D)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(4)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(D)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(D)の膜厚は0.10mmであった。

[0084] [実施例5]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(5)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UHC50-200(登録商標;宇部興産製ポリエステルポリカーボネートジオール;数平均分子量2,040;水酸基価55.0mgKOH/g;1,6-ヘキサジオール、ε-カプロラクトン及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリエステルポリカーボネートジオール)239g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)10.8g及びN-エチルピロリドン(NEP)108gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)を96.5g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.30g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸12.6gを注入し、同温度で2.5時間撹拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)7.03gを注入し、同温度で2時間撹拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.86重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン12.8gを添加・混合したもの

の中から462gを抜き出して、強撹拌下のもと水680gの中に加えた。ついで35重量%2-メチルー1,5-ペンタンジアミン水溶液12.7g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液11.2gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(5)を得た。

[0085] [ポリウレタンフィルム(E)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(5)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(E)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(E)の膜厚は0.10mmであった。

[0086] [実施例6]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(6)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200(登録商標;宇部興産製ポリカーボネートジオール;数平均分子量2,007;水酸基価55.9mg KOH/g;1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール)286g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)12.5g及びN-エチルピロリドン(NEP)129gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)を115g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.34g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後グリコール酸3.58gを注入し、同温度で2時間撹拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)8.41gを注入し、同温度で2時間撹拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.86重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン14.9gを添加・混合したものの中から532gを抜き出して、強撹拌下のもと水770gの中に加えた。ついで35重量%2-メチルー1,5-ペンタンジアミン水溶液14.5g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液12.8gを加えて鎖延長反応を

行い水性ポリウレタン樹脂分散体（６）を得た。

[0087] [ポリウレタンフィルム（Ｆ）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（６）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、１２０℃で３時間、１４０℃で３０分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（Ｆ）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（Ｆ）の膜厚は０．１０ｍｍであった。

[0088] [実施例７]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（７）の製造]

実施例１と同様の反応容器に、ETERNACOLL UHC50-200（登録商標；宇部興産製ポリエステルポリカーボネートジオール；数平均分子量２，０１４；水酸基価５５．７ｍｇＫＯＨ／ｇ；１，６－ヘキサンジオール、ε－カプロラクトン及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリエステルポリカーボネートジオール）２５１ｇ、２，２－ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）１７．４ｇ及びＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１２９ｇを窒素気流下で仕込んだ。４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加ＭＤＩ）を１１３ｇ、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を０．３１ｇ加えて９０℃まで加熱し、４．５時間かけてウレタン化反応を行った。その後ヒドロキシピバル酸７．７６ｇを注入し、同温度で４時間攪拌を続けた。さらに３，５－ジメチルピラゾール（ＤＭＰＺ）７．６２ｇを注入し、同温度で１．５時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離ＮＣＯ基含量は１．４６重量％であった。反応混合物にトリエチルアミン２３．６ｇを添加・混合したものの中から５０９ｇを抜き出して、強攪拌下のもと水７１０ｇの中に加えた。ついで３５重量％２－メチルー１，５－ペンタンジアミン水溶液２７．７ｇを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（７）を得た。

[0089] [ポリウレタンフィルム（Ｇ）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（７）をコーティング材料組成物としてガラ

ス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（G）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（G）の膜厚は0.10mmであった。

[0090] [実施例8]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（8）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量2,004；水酸基価56.0mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）145g、数平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）70.5g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）10.1g及びN-エチルピロリドン（NEP）108gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を90.5g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.27g加えて90℃まで加熱し、4時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸10.9gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール（DMPZ）6.47gを注入し、同温度で2時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.80重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン11.0gを添加・混合したものの中から426gを抜き出して、強攪拌下のもと水600gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液11.1g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液9.90gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（8）を得た。

[0091] [ポリウレタンフィルム（H）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（8）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることに

より、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（H）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（H）の膜厚は0.10mmであった。

[0092] [実施例9]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（9）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量2,036；水酸基価55.1mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）387g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）17.7g及びN-エチルピロリドン（NEP）196gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を166g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.46g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸25.6gを注入し、同温度で2.5時間攪拌を続けた。さらにメチルエチルケトンオキシム（MEKO）12.2gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.78重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン21.4gを添加・混合したものの中から785gを抜き出して、強攪拌下のもと水1100gの中に加えた。ついで35重量%2-メチルー1,5-ペンタンジアミン水溶液20.5g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液18.2gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（9）を得た。

[0093] [ポリウレタンフィルム（I）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（9）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（I）を作製した。得られたポリウレタンフィル

ム（I）の膜厚は0.10mmであった。

[0094] [実施例10]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（10）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量2,029；水酸基価55.3mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）252g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）8.00g及びN-エチルピロリドン（NEP）111gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を89.3g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.29g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸34.0gを注入し、同温度で3時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール（DMPZ）8.18gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は0.698重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン18.0gを添加・混合したものの中から488gを抜き出して、強攪拌下のもと水710gの中に加えた。ついで35重量%ジエチレントリアミン水溶液7.35gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（10）を得た。

[0095] [ポリウレタンフィルム（J）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（10）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（J）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（J）の膜厚は0.10mmであった。

[0096] [実施例11]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（11）の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量 1,968；水酸基価 57.0 mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）243 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）8.23 g 及び出光興産製エクアミド M-100 122 g を窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加 MDI）を 95.2 g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を 0.27 g 加えて 90℃ まで加熱し、2.5 時間かけてウレタン化反応を行った。その後 12-ヒドロキシステアリン酸 41.7 g を注入し、同温度で 3.5 時間攪拌を続けた。さらにメチルエチルケトンオキシム（MEKO）7.27 g を注入し、同温度で 1.5 時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 0.691 重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン 20.4 g を添加・混合したものの中から 500 g を抜き出して、強攪拌下のもと水 710 g の中に加えた。ついで 35 重量%ジエチレントリアミン水溶液 7.47 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（11）を得た。

[0097] [ポリウレタンフィルム（K）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（11）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（K）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（K）の膜厚は0.10 mmであった。

[0098] [比較例 1]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（12）の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量 1,990；水酸基価 56.4 mg KOH/g；1,6-ヘキサジオールと炭酸ジメチ

ルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 301 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 20.4 g 及びN-メチルピロリドン (NMP) 153 g を窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI) を139 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.36 g 加えて90℃まで加熱し、5時間かけてウレタン化反応を行い、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離イソシアナト基含有割合は2.75重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却し、これにトリエチルアミン15.4 g を添加・混合したものの中から584 g を抜き出して、強攪拌下のもと水838 g の中に加えた。ついで、35重量%の2-メチルー1, 5-ジアミノペンタン水溶液58.3 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (12) を得た。

[0099] [ポリウレタンフィルム (L) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (12) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (L) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (L) の膜厚は0.10 mmであった。

[0100] [比較例 2]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (13) の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量2,000; 水酸基価56.1 mg KOH/g; 1, 6-ヘキサジオールと炭酸ジメチルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 272 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 18.5 g 及びN-メチルピロリドン (NMP) 176 g を窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI) を125 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.33 g 加えて90℃まで加熱し、5時間かけてウレ

タン化反応を行った。その後3, 5-ジメチルピラゾール (DMPZ) 10.4 gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離イソシアナト基含有割合は1.78重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン13.9 gを添加・混合したものの中から564 gを抜き出して、強攪拌下のもと水870 gの中に加えた。ついで35重量%の2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン水溶液36.5 gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (13)を得た。

[0101] [ポリウレタンフィルム (M) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (13) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (M) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (M) の膜厚は0.10 mmであった。

[0102] [比較例 3]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (14) の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量2,000; 水酸基価56.1 mg KOH/g; 1, 6-ヘキサジオールと炭酸ジメチルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 261 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 13.3 g 及びN-メチルピロリドン (NMP) 124 gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI) 104 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.35 g加えて90℃まで加熱し、5時間かけてウレタン化反応を行い、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離イソシアナト基含有割合は2.44重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン12.0 gを添加・混合したものの中から475

g を抜き出して、強撹拌下のもと水 713 g の中に加えた。ついで 35 重量 % のジエチレントリアミン水溶液 25.1 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (14) を得た。

[0103] [ポリウレタンフィルム (N) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (14) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (N) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (N) の膜厚は0.10mmであった。

[0104] [比較例 4]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (15) の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量 1,988; 水酸基価 56.4 mg KOH/g; 1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 488 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 15.9 g 及び N-メチルピロリドン (NMP) 282 g を窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加 MDI) を 176 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を 0.55 g 加えて 90℃ まで加熱し、3 時間かけてウレタン化反応を行った。その後 12-ヒドロキシステアリン酸 66.7 g を注入し、同温度で 5 時間撹拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 1.34 重量% であった。反応混合物にトリエチルアミン 35.5 g を添加・混合したものの中から 910 g を抜き出して、強撹拌下のもと水 1190 g の中に加えた。ついで 35 重量 % ジエチレントリアミン水溶液 27.5 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (15) を得た。

[0105] [ポリウレタンフィルム (O) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (15) をコーティング材料組成物としてガ

ラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（O）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（O）の膜厚は0.10mmであった。

[0106] [比較例5]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（16）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量1,965；水酸基価57.1mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）268g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）8.85g及びN-エチルピロリドン（NEP）130gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を96.6g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.29g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸36.9gを注入し、同温度で3時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール（DMPZ）8.62gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は0.743重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン19.6gを添加・混合したものの中から539gを抜き出して、強攪拌下のもと水759gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液14.3gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（16）を得た。

[0107] [ポリウレタンフィルム（P）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（16）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、120℃で3時間、140℃で30分間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（P）を作製した。得られたポリウレタンフィ

ルム（P）の膜厚は0.10mmであった。

[0108] 水性ポリウレタン樹脂分散体（1）～（16）のウレタン結合の含有割合、ウレア結合の含有割合、エステル結合の含有割合、カーボネート結合の含有割合、脂環構造の含有割合、ブロック化イソシアナト基の含有割合（イソシアナト基換算）、酸価、末端部酸価、ポリウレタン樹脂の分子末端部における、ヒドロキシカルボン酸由来のカルボキシ基とブロック化剤が結合したイソシアナト基とのモル比（末端カルボキシ基／ブロック化NCO基）及び重量平均分子量を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（1）～（16）の塗膜の水膨潤率、洗浄液への膨潤率、電着塗面との密着性試験の結果及び2-エチルヘキサノール添加時の増粘率を表2に記す。ポリウレタンフィルム（A）～（P）の引張特性を表2に記す。

[0109]

[表1]

実施例	成分(a)	成分(b)	成分(d)	成分(e)	鎖延長剤 (B)	ウレタン 結合含量 [重量%]	ウレア 結合含量 [重量%]	ウレタ結合と ウレア結合の 合計含量 [重量%]	エステル 結合含量 [重量%]	カーボネート 結合含量 [重量%]	脂環構造 含量 [重量%]	ブロック化 NCO含量 [重量%]	酸価 [mgKOH /g]	末端部 酸価 [mgKOH /g]	末端カルボ キシノブ ロック化 NCO基	重量平均 分子量 Mw
実施例1	H12-MDI	UH-200	HS	DMPZ	MPMD, DETA	6.8	3.3	10.1	0.0	25.0	17.3	0.8	18	6	36 / 64	80,000
実施例2	H12-MDI	UH-200	HS	DMPZ	MPMD, DETA	6.6	3.0	9.6	0.0	25.3	16.4	0.8	18	9	45 / 55	74,000
実施例3	H12-MDI	UH-200	HS	DMPZ	MPMD, DETA	6.3	2.9	9.2	0.0	25.4	15.8	0.9	18	12	53 / 47	54,000
実施例4	IPDI	UH-200	HS	DMPZ	MPMD, DETA	7.3	3.0	10.3	0.0	26.3	9.5	0.8	18	6	37 / 63	80,000
実施例5	H12-MDI	UHC50-200	HS	DMPZ	MPMD, DETA	6.8	3.3	10.1	11.0	15.0	17.3	0.8	18	6	36 / 64	80,000
実施例6	H12-MDI	UH-200	GA	DMPZ	MPMD, DETA	7.1	3.0	10.1	0.0	26.3	16.9	0.9	18	6	35 / 65	98,000
実施例7	H12-MDI	UHC50-200	HP	DMPZ	MPMD	8.5	1.2	9.7	10.6	14.4	17.8	0.8	26	8	45 / 55	32,000
実施例8	H12-MDI	UH-200/PTMG	HS	DMPZ	MPMD, DETA	6.8	3.3	10.1	0.0	17.0	17.3	0.8	18	6	35 / 65	80,000
実施例9	H12-MDI	UH-200	HS	MEKO	MPMD, DETA	6.8	3.3	10.1	0.0	24.8	17.3	0.8	20	8	38 / 62	74,000
実施例10	H12-MDI	UH-200	HS	DMPZ	DETA	7.4	1.0	8.4	0.0	25.0	13.9	0.8	24	15	57 / 43	25,000
実施例11	H12-MDI	UH-200	HS	MEKO	DETA	7.7	1.9	9.6	0.0	24.4	15.2	0.9	29	20	63 / 37	25,000
比較例1	H12-MDI	UH-200	-	-	MPMD	7.1	4.5	11.6	0.0	24.8	16.7	0.0	17	0	-	280,000
比較例2	H12-MDI	UH-200	-	DMPZ	MPMD	7.7	3.4	11.1	0.0	25.0	18.3	0.9	18	0	-	40,000
比較例3	H12-MDI	UH-200	-	-	DETA	7.1	4.3	11.4	0.0	26.3	16.2	0.0	14	0	-	350,000<
比較例4	H12-MDI	UH-200	HS	-	DETA	7.4	2.0	9.4	0.0	25.0	13.9	0.0	24	15	-	180,000
比較例5	H12-MDI	UH-200	HS	DMPZ	MPMD	7.4	1.0	8.4	0.0	25.0	13.9	0.8	24	15	58 / 42	16,000

[0110] 表中の略称は以下を表す。H12-MDIは、4,4'-ジシクロヘキシ

ルメタンジイソシアネート、IPDIは、イソホロンジイソシアネート、UH-200は、宇部興産製ETERNACOLL UH-200、UHC50-200は、宇部興産製ETERNACOLL UHC50-200、PTMGは、数平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、HSは、12-ヒドロキシステアリン酸、GAは、グリコール酸、HPは、ヒドロキシピバル酸、DMPZは、3,5-ジメチルピラゾール、MEKOは、メチルエチルケトオキシム、MPMDは、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、DETAは、ジエチレントリアミンを表す。

[0111] [表2]

実施例	膨潤率		引張特性				電着塗面との密着性	2-エチルヘキサノール添加時の増粘率(%)
	水[%]	洗浄液[%]	弾性率[MPa]	引張強度[MPa]	破断点伸度[%]	破断エネルギー[MPa]		
実施例1	7	52	38	58	530	140	100/100	54
実施例2	8	54	24	53	620	150	100/100	31
実施例3	9	58	14	33	650	100	100/100	23
実施例4	22	74	23	42	660	110	100/100	26
実施例5	24	78	17	30	700	100	100/100	56
実施例6	11	66	27	50	530	130	100/100	34
実施例7	43	128	32	32	670	100	100/100	31
実施例8	1	95	23	41	690	110	100/100	38
実施例9	8	8	39	50	540	120	100/100	60
実施例10	3	56	9	14	750	62	100/100	61
実施例11	7	130	8	10	1000	68	100/100	82
比較例1	16	6	150	63	500	160	60/100	172
比較例2	7	56	45	51	450	120	100/100	255
比較例3	15	94	220	30	210	33	100/100	120
比較例4	7	64	11	30	550	96	16/100	110
比較例5	60	120	1	3	650	5	100/100	260

[0112] 実施例に記したように、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、塗膜の洗浄液への膨潤率が高く、水膨潤率が低く、破断エネルギーが高く、電着塗面との密着性が高く、疎水溶剤添加時の増粘率が低い。比較例1に記したように、ヒドロキシアルカン酸及びイソシアナト基のブロック化剤が含まれていないと、洗浄液への膨潤率が低くなる。比較例2に記したように、ヒドロキシアルカン酸が含まれていないと、疎水溶剤添加時の増粘率が高くなる。比較例3に記したように、分子内に3つ以上のアミノ基又はイミノ基を有するポリアミンを含み、ヒドロキシアルカン酸が含まれていないと、破断エネルギーが低くなる。比較例4に記したように、イソシアナト基のブロック化剤が含まれていないと、電着塗面との密着性が低くなる。比較例5に記した

ように、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000未満であると、水膨潤率が高く、破断エネルギーが著しく低くなる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、塗料やコーティング材料の原料等として広く利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリオール化合物、(c) 酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸、及び (e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基との反応性を有する(B) 鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、
- 前記(b) ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリカーボネートポリオール及び／又は数平均分子量が800～3,500であるポリエステルポリカーボネートポリオールを含み、
- 前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が固形分基準で6～20重量%であり、カーボネート結合の含有割合が固形分基準で10～40重量%であり、前記ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が固形分基準かつイソシアナト基換算で0.2～2.0重量%であり、重量平均分子量が20,000～150,000である、水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項2] 酸価が10～40mg KOH/gであり、分子末端由来の酸価が3～30mg KOH/gである、請求項1に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項3] (a) ポリイソシアネート化合物が脂環式ジイソシアネートである、請求項1又は2に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項4] (d) ヒドロキシアルカン酸の炭素数が、2～30である、請求項1～3のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項5] 脂環構造含有割合が固形分基準で6～30重量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項6] (e) ブロック化剤が、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物、

マロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[請求項7] (B) 鎖延長剤が、1 分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で 3 つ以上有するポリアミン化合物を含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[請求項8] (B) 鎖延長剤が、ジアミン化合物と 2 つのアミノ基と 1 つ以上のイミノ基を有するポリアミン化合物の組合せであって、そのモル比が 1 / 4 ～ 4 / 1 である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む、コーティング材料組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造される、ポリウレタン樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/44(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/12(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, C09J175/00-175/16, C09D5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/098316 A1 (Ube Industries, Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraph [0020]; examples & US 2011/0313101 A1 & EP 2433974 A1	1-10
Y	WO 2012/108491 A1 (Ube Industries, Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; paragraph [0023]; examples & US 2013/0317167 A1 & EP 2674444 A1	1-10
Y	WO 2012/108492 A1 (Ube Industries, Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; paragraph [0028]; examples & US 2013/0317171 A1 & EP 2674443 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September 2015 (14.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-231813 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 3-168251 A (Bayer AG.), 22 July 1991 (22.07.1991), claims; examples & US 5141987 A & EP 427979 A2	1-10
P,A	WO 2015/033939 A1 (Ube Industries, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims (Family: none)	1-10
P,A	WO 2014/103689 A1 (Ube Industries, Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims & TW 201434964 A	1-10
P,A	JP 2015-71684 A (Ube Industries, Ltd.), 16 April 2015 (16.04.2015), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2000-34331 A (Bayer AG.), 02 February 2000 (02.02.2000), claims & US 6084051 A & EP 962476 A1	1-10
A	JP 2005-522559 A (Bayer MaterialScience AG.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims & US 2003/0199632 A1 & WO 2003/087245 A1	1-10
A	JP 2011-140647 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims & US 2011/0306724 A1 & EP 2332998 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/44(2006.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/12(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i,
C08G18/75(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, C09J175/00-175/16, C09D5/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/098316 A1（宇部興産株式会社）2010.09.02, 請求の範囲, [0020], 実施例欄 & US 2011/0313101 A1 & EP 2433974 A1	1-10
Y	WO 2012/108491 A1（宇部興産株式会社）2012.08.16, 請求の範囲, [0023], 実施例欄 & US 2013/0317167 A1 & EP 2674444 A1	1-10
Y	WO 2012/108492 A1（宇部興産株式会社）2012.08.16, 請求の範囲, [0028], 実施例欄 & US 2013/0317171 A1 & EP 2674443 A1	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 孝泰

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 4 5 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-231813 A (荒川化学工業株式会社) 2004. 08. 19, 特許請求の範囲, [0004], [実施例]欄 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 3-168251 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1991. 07. 22, 特許請求の範囲, 実施例欄 & US 5141987 A & EP 427979 A2	1-10
P A	WO 2015/033939 A1 (宇部興産株式会社) 2015. 03. 12, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P A	WO 2014/103689 A1 (宇部興産株式会社) 2014. 07. 03, 請求の範囲 & TW 201434964 A	1-10
P A	JP 2015-71684 A (宇部興産株式会社) 2015. 04. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-34331 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000. 02. 02, 特許請求の範囲 & US 6084051 A & EP 962476 A1	1-10
A	JP 2005-522559 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト) 2005. 07. 28, 特許請求の範囲 & US 2003/0199632 A1 & WO 2003/087245 A1	1-10
A	JP 2011-140647 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 2011. 07. 21, 特許請求の範囲 & US 2011/0306724 A1 & EP 2332998 A1	1-10