

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13666

(P2010-13666A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 75/04 (2006.01)	C O 8 L 75/04	4 F O 7 O
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 C	4 J O O 2
C O 8 G 18/44 (2006.01)	C O 8 G 18/44 Z	4 J O 1 1
C O 8 G 18/83 (2006.01)	C O 8 G 18/83	4 J O 2 6
C O 8 J 3/07 (2006.01)	C O 8 J 3/07 C F F	4 J O 3 4
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-242066 (P2009-242066)	(71) 出願人	000211020
(22) 出願日	平成21年10月21日 (2009.10.21)		中央理化工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-98531 (P2004-98531)		大阪府枚方市招提田近1丁目13番地
	の分割	(74) 代理人	100074206
原出願日	平成16年3月30日 (2004.3.30)		弁理士 鎌田 文二
		(74) 代理人	100084858
			弁理士 東尾 正博
		(74) 代理人	100112575
			弁理士 田川 孝由
		(74) 代理人	100117400
			弁理士 北川 政徳
		(72) 発明者	柳原 孝
			大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 中
			央理化工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン-ビニル重合体複合樹脂水性分散液

(57) 【要約】

【課題】基材と塗膜との密着性や耐ブロッキング性が良好な、水系のアンダーコート剤を構成する水性分散液を提供することを目的とする。

【解決手段】ポリウレタン(A)とビニル重合体(B)とを水性媒体中で分散してなるポリウレタン-ビニル重合体複合樹脂水性分散液において、上記(A)成分を構成するジオール成分は、所定の構造式を有し、数平均分子量が500~5000であるポリカーボネートジオールを含有し、このポリカーボネートジオールの連結基Rとしてヘキサメチレン単位を有するものが、ジオール成分全体の40モル%以上有し、上記(B)成分のガラス転移温度(Tg)は20以上、80以下であり、かつ、(A)成分100重量部あたりの(B)成分の含有量が20重量部以上、400重量部以下であるポリウレタン-ビニル重合体複合樹脂水性分散液を用いる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタン（Ａ）とビニル重合体（Ｂ）とを水性媒体中で分散してなるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液の製造方法において、

上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分は、下記の特徴を有し、

下記の（ａ）～（ｄ）の工程を順に行うことにより、（Ａ）成分 100 重量部あたりの（Ｂ）成分の含有量が 20 重量部以上、400 重量部以下であるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液を製造する、ポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液の製造方法。

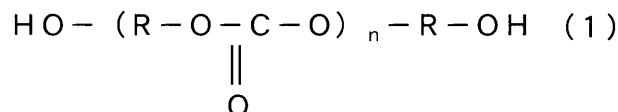
・（Ａ）成分：この（Ａ）成分を構成するジオール成分は、その構造式が下記式（１）で示され、数平均分子量が 500 ～ 5000 であるポリカーボネートジオールを含有し、

このポリカーボネートジオールの使用量は、ジオール成分全体の 40 重量％以上 90 重量％以下であり、

かつ、このポリカーボネートジオールのうち、下記式（１）中の連結基 R としてヘキサメチレン単位を有するものの含有量が、ジオール成分全体の 40 モル％以上であり、

一方、（Ａ）成分を構成するジオール成分として、カルボキシル基を有するポリオールを含む。

【化 1】



（式中、n は、正の整数を示す。また、R は、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキレン基を示す。）

・（Ｂ）成分：ガラス転移温度（T_g）が 20 以上、80 以下である。

・（ａ）工程：活性水素を有さないラジカル重合性単量体の存在下に、上記ポリカーボネートジオールを含むジオール成分と、ポリイソシアネートとを反応させて、カルボキシル基を含有するポリウレタンを製造する工程

・（ｂ）工程：カルボキシル基を塩基性化合物により中和する工程

・（ｃ）工程：水を加えて上記ポリウレタンとラジカル重合性単量体とを水中に分散させて水性分散液を得る工程

・（ｄ）工程：上記ラジカル重合性単量体を重合させて、ビニル重合体を得る工程

【請求項 2】

アンダーコート剤の一部として用いられる、請求項 1 に記載のポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液の製造方法。

【請求項 3】

上記アンダーコート剤は、アルミニウム基材用として用いられる請求項 2 に記載のポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミ箔等のアルミニウム基材の表面に塗料を塗工する際、基材と塗膜との密着性を向上させるため、アンダーコート剤を基材表面に前もって塗工する場合がある。ただ、上記基材がアルミ箔等の場合、基材を巻き取る場合が多く、この場合、ブロッキングが生じないことが必要となる。

【0003】

10

20

30

40

50

また、近年、環境等の観点から、塗料の分野において、溶剤系から水系への転換が行われており、アンダーコート剤についても、同様に溶剤系から水系への転換が求められている。

【 0 0 0 4 】

これらに対し、密着性の向上及びブロッキングの防止を目的に、硝化綿とポリオール - エーテル系のウレタン樹脂とからなるアンダーコート剤が特許文献 1 に記載されている。また、水系のウレタン樹脂組成物として、ポリカーボネートジオール系のポリウレタンを用いた組成物が特許文献 2 に、カルボキシル基含有のポリウレタンを用いた組成物が特許文献 3 に記載されている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 1 1 3 6 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開平 1 0 - 1 1 0 0 2 1 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開平 1 1 - 1 4 0 1 4 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 6 】

しかしながら、上記の硝化綿とポリオール - エーテル系のウレタン樹脂とからなるアンダーコート剤は溶剤系であり、環境面で問題を有する場合がある。また、上記のポリカーボネートジオール系のポリウレタンを用いた水系ウレタン樹脂組成物や、カルボキシル基含有ポリウレタンを用いた水系ウレタン樹脂組成物については、基材と塗膜との密着性や耐ブロッキング性についての記載も示唆もない。

20

【 0 0 0 7 】

そこで、この発明は、基材と塗膜との密着性や耐ブロッキング性が良好な、水系のアンダーコート剤を構成する水性分散液を提供することを目的とする。

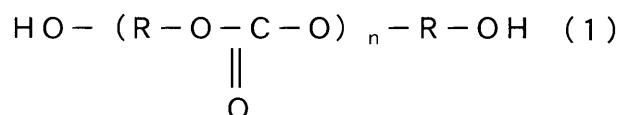
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

この発明は、ポリウレタン (A) とビニル重合体 (B) とを水性媒体中で分散してなるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液において、上記 (A) 成分を構成するジオール成分は、その構造式が下記式 (1) で示され、数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 であるポリカーボネートジオールを含有し、このポリカーボネートジオールのうち、下記式 (1) 中の連結基 R としてヘキサメチレン単位を有するものが、ジオール成分全体の 4 0 モル % 以上有し、上記 (B) 成分のガラス転移温度 (T g) は 2 0 以上、8 0 以下であり、かつ、(A) 成分 1 0 0 重量部あたりの (B) 成分の含有量が 2 0 重量部以上、4 0 0 重量部以下であるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液を用いることにより、上記課題を解決したのである。

30

【 化 1 】



40

(式中、n は、正の整数を示す。また、R は、炭素原子数 2 ~ 1 2 のアルキレン基を示す。)

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

この発明は、特定のジオール成分を特定量用いたポリウレタンを有する複合樹脂水性分散液を用いるので、アンダーコート剤として用いたとき、基材と塗膜との密着性を向上させることができ、また、耐ブロッキング性を向上させることができる。

さらに、水性分散液なので、環境面への負荷も小さくできる。

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

この発明にかかるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液は、ポリウレタン（以下、「（A）成分」と称する。）とビニル重合体（以下、「（B）成分」と称する。）とを水性媒体中で分散してなる液である。

【0011】

上記（A）成分を構成するポリウレタンは、ジオール成分とポリイソシアネート成分との重合体である。上記ポリイソシアネート成分としては、各種の脂肪族、脂環式、芳香族等の有機系のジイソシアネートがあげられる。このジイソシアネート化合物の具体例としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシ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、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

10

【0012】

上記ジオール成分としては、ポリカーボネートジオール、カルボキシル基含有ポリオール、その他のジオール等があげられる。この中でも、ポリカーボネートジオールを用いることが必要であり、さらに、カルボキシル基含有ポリオールを併用することがより好ましい。

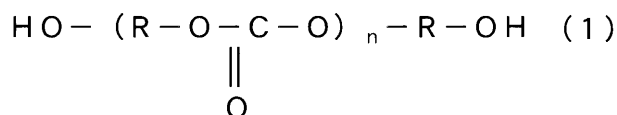
20

【0013】

上記ポリカーボネートジオールとは、カーボネート基を有するジオールであり、その構造式が下記式（1）で示されるものがあげられる。

【0014】

【化2】



【0015】

上記式（1）中、nは、正の整数、好ましくは2～40の正の整数を示し、また、Rは、炭素原子数2～12のアルキレン基を示す。このRの中でも、炭素原子数が6のヘキサメチレン単位が特に好ましい。このRとして炭素原子数が6のヘキサメチレン単位を用いる上記式（1）に示されるポリカーボネートジオールの使用割合は、使用されるジオール成分の40モル%以上有することが必要であり、45モル%以上有することが好ましい。40モル%未満だと、耐ブロッキング性が悪化する傾向がある。なお、このポリカーボネートジオールの使用割合の上限は、100モル%である。

30

【0016】

上記ポリカーボネートジオールの数平均分子量の上限は、5000であり、3000が好ましい。5000より大きいと、ポリウレタンプレポリマーの粘度が高くなって、乳化して得られる水分散液が不安定となる傾向がある。一方、数平均分子量の下限は、500であり、1000が好ましい。500より小さいと、得られる塗膜が硬くなるため、クラックが入り易く、所望の性能が得られ難くなる傾向がある。

40

【0017】

上記カルボキシル基含有ポリオールとは、カルボキシル基を有するポリオールであり、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジメチロールアルカン酸があげられる。

【0018】

上記その他のジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペン

50

タンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、メチルペンタンジオールアジペート、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール等があげられる。

【 0 0 1 9 】

上記 (B) 成分を構成するビニル重合体とは、ビニル基を有する単量体、すなわち、ラジカル重合性単量体の重合体をいう。特に、活性水素を含まないラジカル重合性単量体を用いると、目的外のイソシアネートの消費が起きにくいのでより好ましい。

【 0 0 2 0 】

このラジカル重合性単量体としては、官能基として1つのビニル基のみを有する単官能性不飽和単量体でもよく、官能基として2つ以上ビニル基を有する多官能性不飽和単量体でもよい。さらに、多官能性不飽和単量体と単官能性不飽和単量体の混合物を用いてもよい。

10

【 0 0 2 1 】

上記の単官能性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル系単量体、ハロゲン化ビニル系化合物、芳香族ビニル化合物等があげられる。なお、この明細書において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル又はメタクリル」を意味する。

【 0 0 2 2 】

上記(メタ)アクリル系単量体とは、(メタ)アクリル酸又はそのエステル化合物等を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸系単量体、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル等があげられ、重合に際しては、その1種を用いても、それらの2種以上の混合物を用いてもよい。

20

【 0 0 2 3 】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等があげられる。

【 0 0 2 4 】

上記(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2 - エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2 - ブトキシエチル等があげられる。

30

【 0 0 2 5 】

上記ハロゲン化ビニル系化合物としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等があげられ、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α - メチルスチレン、 o - メチルスチレン、 m - メチルスチレン、 p - メチルスチレン等があげられる。

【 0 0 2 6 】

また、上記多官能性不飽和単量体としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体等々の芳香族ジビニル化合物等があげられる。

40

【 0 0 2 7 】

さらに、上記の他、N , N - ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンや、3個以上のビニル基を持つ化合物があげられる。

なお、上記のビニル基を有する単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

上記 (B) 成分は、上記ラジカル重合性単量体を重合して得られるが、この (B) 成分のガラス転移温度 (T g) の上限は、80 であり、70 が好ましい。80 より高いと、得られる塗膜が硬くなるため、クラックが入り易くなって、所望の性能が得難くなる場合がある。一方、ガラス転移温度 (T g) の下限は、20 であり、30 が好ましい

50

。 20 より低いと、密着性が悪化する傾向がある。

【0029】

次に、この発明にかかるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液の製造方法を具体的に説明する。

まず、ラジカル重合性単量体の存在下に、上記ポリカーボネートジオール、及びカルボキシル基含有ポリオールを含むジオール成分と、ポリイソシアネートとを反応させて、カルボキシル基を含有するポリウレタンを製造する (a) 工程を行う。

【0030】

上記 (a) 工程は、ウレタン反応をラジカル重合性単量体の存在下で行うので、反応時の粘度を低く保つことができ、反応を均一に進めることができる。

10

【0031】

上記ラジカル重合性単量体としては、活性水素を含まない単量体が好ましい。

また、上記ポリオールとしてポリカーボネートジオールを含むポリオールを用い、さらに、カルボキシル基を有するポリオールを併用するのが好ましい。

【0032】

上記ポリカーボネートジオールの使用量の上限は、ジオール成分全体の 90 重量 % がよく、85 重量 % が好ましい。90 重量 % より多いと、親水基の量が少なくなり、水分散時の分散安定性が悪化する傾向がある。一方、上記ポリカーボネートジオールの使用量の下限は、ジオール成分全体の 40 重量 % がよく、50 重量 % が好ましい。40 重量 % より少ないと、耐ブロッキング性が悪化する傾向がある。

20

【0033】

なお、上記した式 (1) で示されるポリカーボネートジオールの、上記ジオール成分全体に対する使用量は、上記の範囲を満たす必要がある。

【0034】

上記カルボキシル基含有ポリオールの使用量の上限は、ジオール成分全体の 30 重量 % がよく、20 重量 % が好ましい。30 重量 % より多いと、得られる塗膜の耐水性が悪化する傾向がある。一方、上記カルボキシル基含有ポリオールの使用量の下限は、ジオール成分全体の 5 重量 % がよく、10 重量 % が好ましい。5 重量 % より少ないと、親水性基が相対的に少なくなり、水分散時の分散安定性が低下する傾向がある。

【0035】

上記ジオール成分とポリイソシアネートとの混合比は、重量比で、ジオール成分 / ポリイソシアネート = 1 / 1、1 ~ 1 / 2、5 がよく、1 / 1、2 ~ 1 / 2 が好ましい。1 / 1、1 よりジオール成分が多いと、反応時の粘度が上昇し、水への分散状態が悪化することがある。一方、1 / 2、5 より小さいと、未反応のイソシアネートが過剰となり、水分散時に凝集したり、粗大粒子が発生することがある。

30

【0036】

上記ラジカル重合体単量体と上記ジオール成分全量との混合比は、得られるポリウレタン - ビニル重合体複合樹脂水性分散液中の (A) 成分たるポリウレタンと (B) 成分たるビニル重合体との量比が、(A) 成分 100 重量部あたり、(B) 成分の含有量が 20 ~ 400 重量部となるようにすることがよく、25 ~ 300 重量部となるようにすることが好ましい。400 重量部より多いと、水分散に必要な親水性が不足して、分散状態が悪化することがある。一方、20 重量部より少ないと、ウレタンポリマーの粘度が高くなり、均一な反応進行が困難となることがある。

40

【0037】

次に、上記の重合で得られたポリウレタンに含まれるカルボキシル基を塩基性化合物により中和する (b) 工程を行う。これにより、得られる水分散液がより安定化する。

【0038】

上記塩基性化合物は、カルボキシル基を中和できるものであれば特に限定されるものではなく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の 3 級アミン類等があげられる。

50

【 0 0 3 9 】

次いで、得られた中和液に水を加えて上記ポリウレタンとラジカル重合性単量体とを水中に分散させて、水性分散液を得る（c）工程を行う。続いて、上記ラジカル重合性単量体を重合させて、ビニル重合体を得る（d）工程を行うことにより、ポリウレタン・ビニル重合体複合樹脂水性分散液を製造する。

【 0 0 4 0 】

上記水分散液を得るために使用される水の量は、特に限定されないが、上記中和液に対して、0.5～9重量倍量が好ましく、1～4重量倍量がより好ましい。9重量倍量より多いと、樹脂の含有割合が低下し、厚めの塗膜を得にくくなる傾向がある。一方、0.5重量倍量より少ないと、水分散時の粘度が高くなり、取り扱い性が悪化することがある。

10

【 0 0 4 1 】

上記（c）工程において、必要に応じて、乳化剤が用いられる。この乳化剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性等のイオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等があげられる。

【 0 0 4 2 】

上記（d）工程において、乳化重合は、重合開始剤を添加して行われる。この重合開始剤としては、通常の乳化重合で使用される重合開始剤を使用することができる。この重合開始剤の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過氧化物等のラジカル重合開始剤があげられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらラジカル重合開始剤と、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸等の還元剤とを併用してレドックス系重合開始剤として用いることもできる。

20

【 0 0 4 3 】

上記乳化重合の重合温度は、通常50～100 程度、反応時間は、通常2～16時間程度とすることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

このようにして得られたポリウレタン・ビニル重合体複合樹脂水性分散液は、耐ブロッキング性に優れ、かつ、塗膜とアルミニウム等の基材との間の密着性に優れるので、アンダーコート剤、特に、アルミニウム基材用のアンダーコート剤として使用することができる。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。まず、評価方法及び使用した原材料について説明する。

【 0 0 4 6 】

（評価方法）

40

〔 ガラス転移温度 〕

ビニル重合体中の各構成単量体 a , b , ... の構成重量分率を W_a , W_b , ... とし、各構成単量体 a , b , ... の単独重合体のガラス転移温度 T_{ga} , T_{gb} , ... としたとき、下記の式で、共重合体であるビニル重合体の T_g の値を求める。

$$1 / T_g = W_a / T_{ga} + W_b / T_{gb} + \dots$$

【 0 0 4 7 】

{ 密着性試験 }

基材として、市販のアルミホイル（住軽アルミ箔（株）製、厚み25 μm ）の鏡面部分に、パーコーター No. 10 を用いて、6 g / m^2 の塗布量（乾燥後）となるように、得られた組成物を塗工した。そして、80 で20秒間乾燥した後、室温で3日間、乾燥し

50

た。

得られた積層体の塗工面に市販のセロハンテープを貼り、剥がしたときの状態を下記の基準で評価した。

- ：塗膜の剥離なし
- ：塗膜の一部が剥離した
- ×：塗膜の全面が剥離した

【 0 0 4 8 】

{ ブロッキング評価 }

上記の密着性試験で得られた積層体の塗工面を上にした状態で、未塗工の基材（鏡面でない側）と重ね合わせた。その上に、 0.5 g/m^2 となるように荷重をかけ、50 で 24 時間放置した。その後、積層体同士を剥がしたときの状態で評価した。

- ：抵抗なく剥離できた
- ：剥離する際、少し抵抗があった
- ×：剥離する際、抵抗があった

【 0 0 4 9 】

(原材料)

[ポリカーボネートジオール]

・(株)クラレ製：クラレポリオール C - 2090 ... 1, 6 - ヘキサンジオール / 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール = 10 / 90 (モル比)、OHV : 56 mg KOH/g 、以下、「C2090」と称する。なお、「OHV」は、JISK 1557で測定された水酸基価（単位： mg KOH/g ）を意味する。

【 0 0 5 0 】

・(株)クラレ製：クラレポリオール C - 2050 ... 1, 6 - ヘキサンジオール / 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール = 50 / 50 (モル比)、OHV : 56 mg KOH/g 、以下、「C2050」と称する。

【 0 0 5 1 】

・宇部興産(株)製：ETERNACOLL UH - CARB200 ... 1, 6 - ヘキサンジオール 100%、OHV : 56 mg KOH/g 、以下、「U200」と称する。

【 0 0 5 2 】

[カルボキシル基含有ジオール]

・ジメチロールプロピオン酸... マリンクロッド ケミカル (Mallinckrodt Chemical Inc) 社製、以下、「DPMA」と称する。

【 0 0 5 3 】

[ポリイソシアネート成分]

・4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート... 住友バイエルウレタン(株)製：デスモジュールW、以下、「H12MDI」と称する。

【 0 0 5 4 】

[重合触媒]

・ジブチルチンジラウレート... 和光純薬工業(株)製：試薬、以下、「DBTBL」と称する。

[重合安定剤]

・ハイドロキノン... 和光純薬工業(株)製：試薬、以下、「HQ」と称する。

【 0 0 5 5 】

[ラジカル重合性単量体]

・メタクリル酸メチル... 三菱レイヨン(株)製、以下、「MMA」と称する。
・アクリル酸ブチル... 三菱化学(株)製、以下、「BA」と称する。

【 0 0 5 6 】

[重合開始剤]

・レドックス系開始剤... 7重量% t - ブチルヒドロパーオキサイド水溶液（以下、「H70」と称する。）と、1重量%アスコルビン酸水溶液（以下、「ASA」と称する。）

とを用いた。

【 0 0 5 7 】

[塩基性化合物]

・トリエチルアミン...和光純薬工業(株)製、以下、「TEA」と称する。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 3)

温度計、攪拌装置及び還流冷却管を備えた 4 つ口フラスコに、表 1 に示す仕込みの各成分を加え、内温 5 0 として。次いで、表 1 に示す添加物の各成分を添加して 9 0 に加温し、5 時間反応させてウレタンポリマーを得た。

【 0 0 5 9 】

得られたウレタンポリマー溶液に、TEAを表 1 に示す量だけ加え、このウレタンポリマー溶液中のカルボキシル基を中和した。

次いで、表 1 に示す量の水を、5 0 で 1 5 分間かけて滴下し、乳白色の透明性のある分散液を得た。

【 0 0 6 0 】

次に、この分散液を 5 0 に保温し、この温度で、H 7 0 と A s A とを表 1 に示す量だけ加え、ラジカル重合性単量体の重合を開始した。発熱終了後、さらに 8 0 に昇温して、2 時間維持することにより、ポリウレタンとビニル重合体を含む水性分散液を得た。

【 0 0 6 1 】

【 表 1 】

					実施例		比較例				
					1	2	1	2	3		
樹脂組成物	仕込み成分	(A)成分	ポリカーボネートジオール	U200 (重量部)	123.98	—	—	123.98	—		
				C2050 (重量部)	—	122.02	—	—	—		
				C2090 (重量部)	—	—	123.75	—	123.75		
		(B)成分	カルボキシル基含有ジオール	DPMA (重量部)	19.46	19.46	19.46	19.46	19.46		
				重合安定剤		HQ (重量部)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
				ラジカル重合性単量体	MMA (重量部)	180.89	179.42	180.71	60.30	60.24	
	BA (重量部)	60.30	59.81		60.24	180.89	180.71				
	添加成分	(A)成分	ポリイソシアネート成分	H12MDI (重量部)	97.74	97.74	97.74	97.74	97.74		
			重合触媒	DBTBL (重量部)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		
			塩基性化合物		TEA (重量部)	14.65	14.65	14.65	14.65	14.65	
			水		(重量部)	601.17	594.14	600.61	601.17	600.61	
		(B)成分	重合開始剤	H70 (重量部)	17.17	17.86	17.15	17.17	17.15		
				AsA (重量部)	60.33	59.84	60.27	60.33	60.27		
		Tg (*1) (℃)				48	48	48	-26	-26	
		R含有割合 (*2) (モル%)				100	50	10	100	10	
評価	密着性				○	○	○	×	×		
	耐ブロッキング性				○	○	△	○	△		

注：*1…(B)成分のガラス転移温度を示す。

*2…ポリカーボネートジオールのうち、Rとしてヘキサリン基を有するものの割合を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 L 101/00	
C 0 8 F 283/00	(2006.01)	C 0 8 F 283/00	

(72)発明者 松本 貴子

大阪府枚方市招提田近 1 丁目 1 3 番地 中央理化工業株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA53 AB01 AB22 AC12 AC39 AC40 AC44 AC56 AE03 AE08
 AE16 BA02 CA01 CB03 CB13
 4J002 BC02W BC08W BC09W BD03W BD10W BD11W BD13W BG01W BG04W BG05W
 BG06W BG07W CK03X GH01 HA07
 4J011 PA27 PA95 PB15 PC02 PC06
 4J026 AB02 AC23 BA05 BA06 BA09 BA10 BA11 BA25 BA27 BA30
 DA05 DA17 DB04 DB16 FA04 GA06
 4J034 BA03 BA05 CA04 CA22 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03 DA01
 DB04 DB07 DC50 DE04 DF01 DF02 DG00 HA01 HA07 HC03
 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 KA01
 KB02 KC17 KD04 KE02 LA14 LA16 LA32 MA18 RA07