

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3990235号
(P3990235)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

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

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-246050 (P2002-246050)	(73) 特許権者	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22) 出願日	平成14年8月27日(2002.8.27)	(73) 特許権者	000238256 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
(65) 公開番号	特開2004-83724 (P2004-83724A)	(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
(43) 公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
審査請求日	平成17年4月6日(2005.4.6)	(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、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、及び分子内に少なくとも1個の活性水素含有基を有するポリシロキサン化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメント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及びポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと上記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。

【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溶剤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】

微粒子アルミナは、平均粒径が1～300nmである請求項1又は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】

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%、ポリシロキサンセグメントの含有量が0.1～10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、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シ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には、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、強度低下が起こり、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又は原料の高分子量ポリオール成分中にあらかじめ微粒子充填剤を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】

この理由は、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。又、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、ポリウレタン系樹脂に対する分散量が、たとえ5重量%以下の少ない量であっても、該樹脂の透明性は著しく低下する。

【0006】

50

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、微粒子を多量に使用する場合にも上記の問題点が生ぜず、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、滑性に優れた微粒子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ポリシロキサンセグメント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親水性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親水性ポリオール又はポリアミンを用いることにより、得られた上記の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分離・沈降せずに安定に分散した分散液を形成し、また、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、高分子量親水性ポリオール及びノ又はポリアミン、及び分子内に少なくとも1個の活性水素含有基を有するポリシロキサン化合物とを、反応させて得られる親水性セグメントとポリシロキサンセグメント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及びポリアミンの少なくとも一部として、微粒子アルミナと上記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ポリシロキサンセグメント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溶液中に安定に分散しており、また、この溶液から形成したフィルムは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と分子内に少なくとも1個の活性水素含有基を有するポリシロキサン化合物を、必要により鎖延長剤と反応させて親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、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、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で得ることができる。

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ポリアミンは、溶液としてアルミナゾルと混合することもできる。この場合には、全ての溶剤を除去する。

【0013】

50

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溶剤に安定に分散したものであり、このアルミナゾル中の微粒子アルミナの平均粒子径は、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に $1\sim 300\ \text{nm}$ のものが好ましい。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）、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合成反応時に反応系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使用した場合にも、アルミナ微粒子の分散安定性は得られない。

10

【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アルミナ微粒子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含有量が增大しても、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。

20

【0016】

そして、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、アルミナ微粒子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、通常、減圧等で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中の分散溶剤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°C 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、アルミナ微粒子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アルミナゾルとの混合割合は、生成する親水性ポリウレタン系樹脂に対してアルミナ微粒子が $5\sim 95$ 重量%となる量が好ましく、更に好ましくは $10\sim 90$ 重量%となる量である。

30

【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、上述の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として、アルミナゾルの分散溶剤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親水性ポリオール又はポリアミンを用い、これをポリシロキサン化合物、ポリイソシアネート及び必要により鎖延長剤と、従来の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、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

40

50

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ポリシロキサン化合物を構成単位とするポリシロキサンセグメントとを有している。これらのセグメントは、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、これらの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】

分子中にポリシロキサンセグメント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。

【0021】

本来、疎水性（撥水性）であるポリシロキサンセグメントをポリウレタン系樹脂構造中に導入することは、吸水性及び親水性に対して良好な結果を期待できないはずである。ところが、ポリシロキサンセグメント含有量の少ない該樹脂から形成される皮膜表面は、乾燥状態では完全にポリシロキサン成分で覆われるが、水中に浸漬した場合にはポリシロキサン成分が該樹脂皮膜中に埋没してしまう現象、つまり環境応答性があることが知られている（高分子論文集、第48巻[第4号]、227頁（1991）他）。

20

【0022】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂は、この現象を利用したものであり、該樹脂中におけるポリシロキサンセグメント含有量を適度にコントロールすることにより、該樹脂を用いた膜面への高湿度又は水性インク等による印字の際には、環境応答性によりその表面は親水性を示し、乾燥時又は乾燥後の表面は、ポリシロキサン成分で覆われて、優れた耐水性、耐ブロッキング性、滑性等が発現される。これらのポリウレタン系樹脂へのポリシロキサンセグメントの導入による効果については、本発明者らはすでに特願平10-235545号、特願平10-240811号や特願平10-170296号等の特許出願で明らかにしている。

30

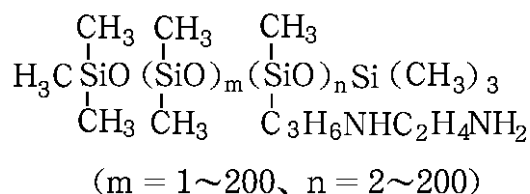
【0023】

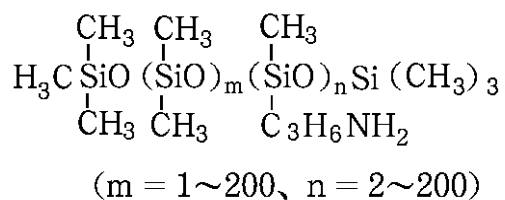
本発明において親水性ポリウレタン系樹脂を構成する分子鎖中にポリシロキサンセグメントを導入するために使用するポリシロキサン化合物は、分子中に1個又は2個以上の活性水素を含有する反応性基（活性水素含有基）、例えば、アミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等を有するポリシロキサン化合物である。活性水素含有基を有するポリシロキサン化合物の好ましい例としては、例えば、下記の如き化合物が挙げられる。

【0024】

(1) アミノ変性ポリシロキサン化合物

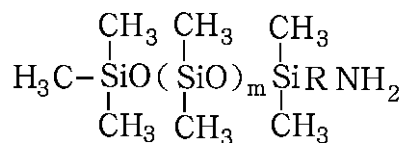
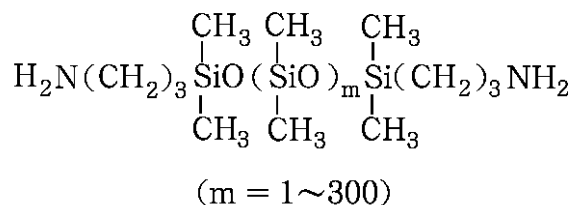
40





【 0 0 2 5 】

10

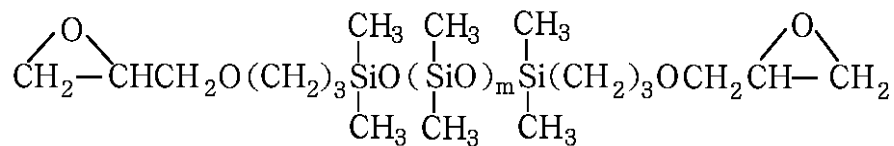


20

(m = 1~300、R = 低級アルキレン基)

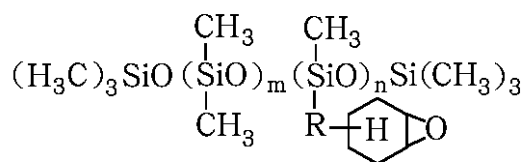
【 0 0 2 6 】

(2) エポキシ変性ポリシロキサン化合物



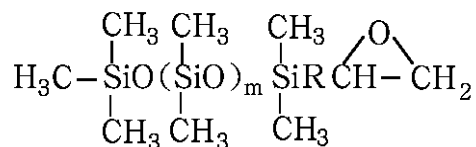
30

(m = 1~300)



40

(m = 1~200、n = 2~200、R = 低級アルキレン基)

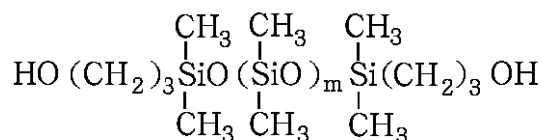


(m = 1~300、R = 低級アルキレン基)

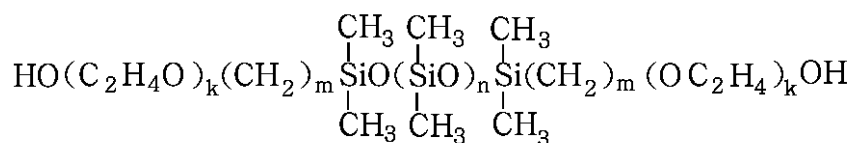
【 0 0 2 7 】

(3) アルコール変性ポリシロキサン化合物

10



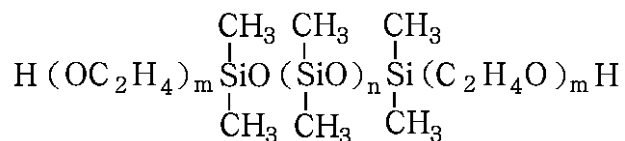
(m = 1~300)



(k = 1~300、m = 2~6、n = 1~300)

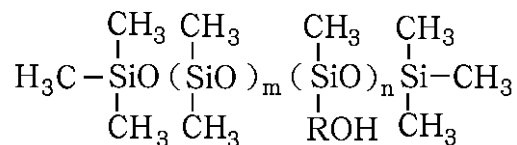
20

【 0 0 2 8 】



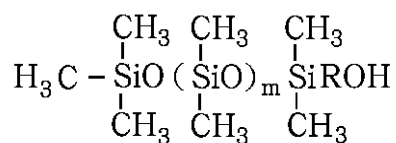
(m = 1~300、n = 1~300)

30



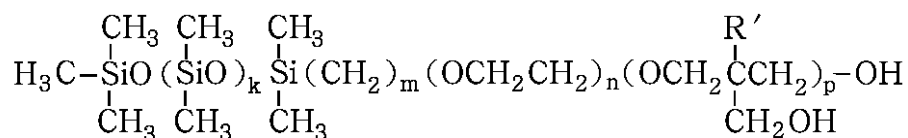
(m = 1~200、n = 2~200、R = 低級アルキレン基)

40



($m = 1 \sim 300$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)

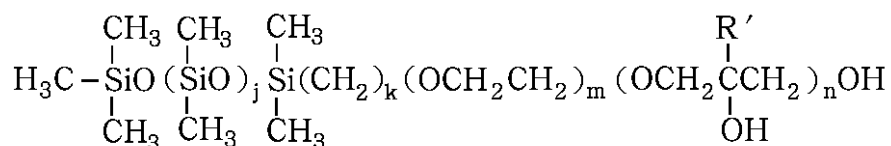
【 0 0 2 9 】



($k = 1 \sim 300$ 、 $m = 0 \sim 5$ 、 $n = 0 \sim 50$ 、 $p = 1 \sim 3$ 、

$\text{R}' =$ 水素原子又はアルキル基)

10



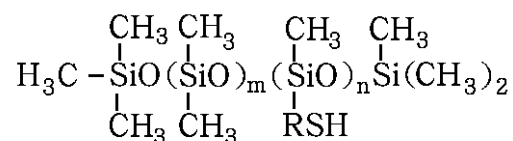
($j = 1 \sim 300$ 、 $k = 0 \sim 5$ 、 $m = 0 \sim 50$ 、 $n = 1 \sim 3$

$\text{R}' =$ 水素原子又はアルキル基)

20

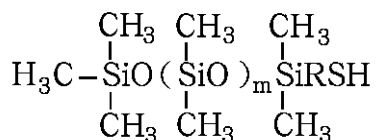
【 0 0 3 0 】

(4) メルカプト変性ポリシロキサン化合物



($m = 1 \sim 200$ 、 $n = 2 \sim 200$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)

30

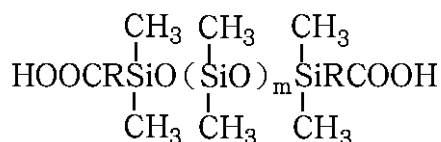


($m = 1 \sim 300$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)

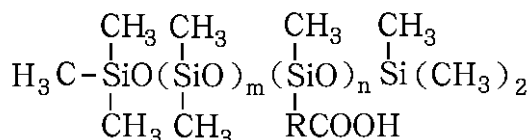
40

【 0 0 3 1 】

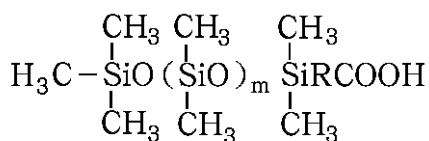
(5) カルボキシル変性ポリシロキサン化合物



($m = 1 \sim 300$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)



($m = 1 \sim 200$ 、 $n = 2 \sim 200$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)



($m = 1 \sim 300$ 、 $R =$ 低級アルキレン基)

【0032】

以上列記した活性水素含有基を有するポリシロキサン化合物は、本発明において使用する好ましい化合物の例示であって、本発明はこれらの例示の化合物に限定されるものではない。従って、これらの例示の化合物のみならず、その他現在市販されており、市場から容易に入手し得る化合物は、いずれも本発明において使用することができる。

【0033】

本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、ポリウレタン系樹脂の合成に従来から使用されている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。

【0034】

本発明で使用する高分子量親水性ポリオール又は高分子量親水性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分子中に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、
 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- -カプロラクトン共重合ポリオール、

10

20

30

40

50

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。特に好ましいのは、ポリエチレングリコールである。

【0035】

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。

その他、カルボキシル基やビニル基を有したエチレンオキサイド付加物等が挙げられる 10

【0036】

本発明においては、親水性ポリウレタン系樹脂に親水性以外の他の性能を付与するため、これらの親水性ポリオール又はポリアミンとともに、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。

【0037】

かくし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いて、親水性セグメント及びポリシロキサンセグメントを分子鎖中に有する親水性ポリウレタン系樹脂の分子量は、特に限定されず、重量平均分子量(GPCで測定した標準ポリスチレン換算)が3,000~800,000の範囲が好ましく、更に好ましい重量平均分子量は5,000~500,000の範囲である。

【0038】

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5~95重量%が好ましく、更に好ましくは10~90重量%である。アルミナ微粒子の含有量が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、95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ようになるので好ましくない。驚くべきことに、アルミナ微粒子の含有量が75~95重量%の場合には、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用いた塗布液を基材にコーティングすることにより、数 μm (nm)サイズの微多孔質の、透明性にも優れた皮膜が形成される。

【0039】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中のポリシロキサンセグメントは、主鎖中或いは側鎖中でも、又は両方に含有されていてもよい。親水性ポリウレタン系樹脂中の該セグメントの含有量は、0.1~10重量%が好ましく、更に好ましくは2~10重量%である。ポリシロキサンセグメントの含有量が0.1重量%未満では本発明の目的である耐水性、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、10重量%を超えるとポリシロキサンセグメントによる撥水性が強くなるとともに、本発明が利用する環境応答性に乏しくなり、吸水性、防曇性や透明性に劣るようになるので好ましくない。

【0040】

又、本発明における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は、30~80重量%が好ましく、更に好ましくは50~75重量%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。

【0041】

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 50

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、合成紙の水溶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形体の製造にも使用することができる。

【 0 0 4 2 】

【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。

【 0 0 4 3 】

参考例 1

ポリエチレングリコール（分子量 1,000）700部とアルミナ水ゾル（アルミナの平均粒径 150 ~ 160 nm、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。

理論量の水が留去された後、温度を 120 に上げ、133.3 Pa 以下の減圧下で残存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 76 mg KOH / g、水分率 0.15%、80 では透明で、粘度は 380 dPa · s であった。

【 0 0 4 4 】

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（アルミナの平均粒径 10 ~ 20 nm、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。

理論量の水が留去された後、温度を 120 に上げ、133.3 Pa 以下の減圧下で残存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 95 mg KOH / g、水分率 0.12%、90 で軟化するものであった。

【 0 0 4 5 】

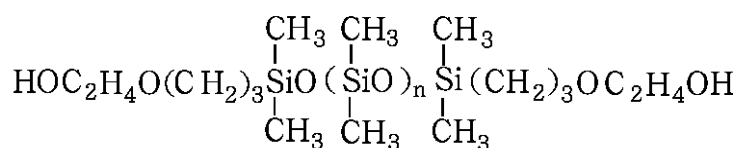
参考例 3

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（アルミナの平均粒径 150 ~ 160 nm、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、133.3 Pa 以下の減圧下で残存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 30 g / mol、水分率 0.20% で、110 で軟化するものであった。

【 0 0 4 6 】

実施例 1（アルミナ分散親水性ポリウレタン樹脂組成物の製造）



上記構造のポリジメチルシロキサンポリオール（分子量 3,200）5部と、参考例 1 のアルミナ分散ポリオール（A）150部、エチレングリコール 5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剤中に溶解し、60 でよく攪拌しながら、48部の水添 MDI を 100部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を徐

10

20

30

40

50

々に滴下した。滴下終了後 80 で 8 時間反応させた後ジメチルホルムアミド 330 部を加えて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。

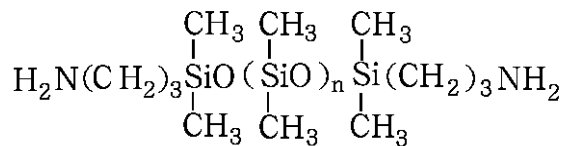
【0047】

この溶液は固形分 20% で 30 dPa · s (25) の粘度を有し、微粒子アルミナが安定に分散した透明な分散液であった。ポリウレタン樹脂の GPC で測定した(以下の例においても同様) 重量平均分子量は 42,000 であり、ポリシロキサンセグメントの含有量は 2.1%、親水性セグメントの含有量は 50.5%、アルミナの含有量は 21.6% であった。

上記の樹脂組成物溶液から形成したフィルムは、透明で、破断強度は 25.5 MPa、破断伸度は 30%、且つ軟化点は 165 であった。

【0048】

実施例 2 (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製造)



上記構造のポリジメチルシロキサンジアミン(分子量 3,880) 5 部、参考例 2 のアルミナ分散ポリオール(B) 120 部及びポリエチレンオキサイドジアミン(分子量 2,000) 25 部を 100 部のメチルエチルケトン及び 200 部のジメチルホルムアミド混合溶剤中に溶解し、60 でよく攪拌しながら、30 部の水添 MDI を 100 部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を徐々に滴下した。滴下終了後 80 で 8 時間反応させた後ジメチルホルムアミド 320 部を加えて本発明のアルミナ含有ポリウレタン - ポリウレア樹脂の溶液を得た。

【0049】

この溶液は固形分 20% で 80 dPa · s (25) の粘度を有する、微粒子アルミナが安定に分散した透明な分散液であった。ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は、51,000 であり、ポリシロキサンセグメントの含有量は 2.5%、親水性セグメントの含有量は 47.2%、アルミナの含有量は 33.3% であった。又、上記の該樹脂組成物溶液から形成したフィルムは、透明で破断強度は 18.5 MPa、破断伸度は 20%、且つ軟化点は 170 であった。

【0050】

実施例 3

(アルミナ分散ポリウレア樹脂組成物の製造)

反応容器中で実施例 2 のポリジメチルシロキサンジアミン(分子量 3,880) 5 部、参考例 3 のアルミナ分散ポリアミン(C) 145 部をジメチルホルムアミド 250 部中に溶解し、内温を 0 ~ -5 に保ってよく攪拌しながら、6 部の水添 MDI を 100 部のジメチルホルムアミドに溶解した溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、次第に内温を上昇させ、50 に達した所でさらに 5 時間反応させた後ジメチルホルムアミド 275 部を加えて本発明のアルミナ含有ポリウレア樹脂の溶液を得た。

【0051】

この溶液は固形分 20% で、150 dPa · s (25) の粘度を有する微粒子アルミナが安定に分散した分散液であった。ポリウレア樹脂の GPC で測定した重量平均分子量は、41,000 であり、ポリシロキサンセグメントの含有量は 2.8%、親水性セグメントの含有量は 9.3%、アルミナの含有量は 83.6% であった。

上記の樹脂組成物溶液から形成したフィルムは、やや半透明で多孔質であった。フィルムの破断強度は 5.2 MPa、破断伸度は 5%、且つ軟化点は 210 であった。

【0052】

比較例 1

10

20

30

40

50

面活性剤：第一工業製薬製）3部をエタノール400部に混合溶解した。

【0063】

〔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25μmとなるよう刷毛塗りして試料とし、表面硬さ、防曇性、耐水性、帯電防止性の評価を行った。

（1）表面硬さ

鉛筆硬度試験（JIS K5400.8.4）で表面に傷を付けて評価した。

（2）防曇性

80の温浴上、5cmのところに試料板をセットして水蒸気に10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

【0064】

（3）耐水性

80の温浴上、5cmのところに試料板をセットして水蒸気に10分間曝した時の塗膜状態を評価した。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。

【0065】

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	2H	2H	3H	B	2B	B
防曇性	○	○	○	△	△	△
耐水性	○	○	○	△	×	×
帯電防止性	○	○	○	○	△	○

【0066】

【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。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 賢一

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

(72)発明者 佐藤 浩正

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

審査官 守安 智

(56)参考文献 特開平10-045860(JP,A)

特開平03-167212(JP,A)

特開2000-063478(JP,A)

特開2001-048733(JP,A)

特開平06-329743(JP,A)

特開平09-011412(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00

C08G 71/00

C08L 75/00