(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2017-165884
(P2017-165884A)
(43)公開日　平成29年9月21日(2017.9.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 18/08	(2006.01)	C08G	18/08	004	4J034
C08G 18/00	(2006.01)	C08G	18/00	C	4J038
C08G 18/65	(2006.01)	C08G	18/65		4J040
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48	033	4L033
C09D 5/02	(2006.01)	C09D	5/02		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 26 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-53280(P2016-53280)
(22)出願日　平成28年3月17日(2016.3.17)

(71)出願人　000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町１１番地の１
(72)発明者　前原　増美
京都市東山区一橋野本町１１番地の１　三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタン樹脂水分散体

(57)【要約】
【課題】分散安定性が良好で耐水性に優れるポリウレタン樹脂水分散体を提供する。
【解決手段】水とポリウレタン樹脂（Ｕ）を含有するポリウレタン樹脂水分散体であって、上記（Ｕ）が、ジオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、並びに酸基（α）又はアミノ基（β）と（α）でもなく（β）でもない活性水素原子を有する基（γ）を有する化合物（ｃ）を必須構成単量体とするポリウレタン樹脂の（α）又は（β）を中和又は４級化されたポリウレタン樹脂であり、（α）、中和された酸基（α１）、（β）、中和されたアミノ基（β１）及び４級化されたアミノ基（β２）の合計含有量が（Ｕ）の重量に対して０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇであり、かつ下記式（１）又は（２）で表される中和率が３０～９０％であり、かつ上記ポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒子径が５０～６００ｎｍであるポリウレタン樹脂水分散体。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
水とポリウレタン樹脂（Ｕ）を含有するポリウレタン樹脂水分散体であって、上記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が、ジオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、並びに酸基（α）又はアミノ基（β）と酸基（α）でもなくアミノ基（β）でもない活性水素原子を有する基（γ）を有する化合物（ｃ）を必須構成単量体とするポリウレタン樹脂の酸基（α）又はアミノ基（β）を中和又は４級化されたポリウレタン樹脂であり、
酸基（α）、中和された酸基（α１）、アミノ基（β）、中和されたアミノ基（β１）及び４級化されたアミノ基（β２）の合計含有量が（Ｕ）の重量に対して０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇであり、
かつ下記式（１）で表される中和率が３０～９０％であるか、又は下記式（２）で表される中和及び４級化率が３０～９０％であり、かつ上記ポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒子径が５０～６００ｎｍであるポリウレタン樹脂水分散体。
【数１】

$$100\times[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]\ /\ \{[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]+[\text{酸基（}\alpha\text{）の含有量}]\} \qquad (1)$$

【数２】

$$100\times\{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]\}\ /\ \{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]+[\text{アミノ基（}\beta\text{）の含有量}]\} \qquad (2)$$

【請求項２】
上記酸基（α）がカルボキシル基である請求項１に記載のポリウレタン樹脂水分散体。
【請求項３】
上記ポリウレタン樹脂（Ｕ）がポリオキシエチレン基を有する請求項１又は２に記載のポリウレタン樹脂水分散体。
【請求項４】
ポリウレタン樹脂（Ｕ）がさらに鎖伸長剤（ｅ）を必須構成単量体とし、鎖伸長剤（ｅ）が１級アミノ基及び２級アミノ基を合計２個以上有する化合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体。
【請求項５】
ポリウレタン樹脂（Ｕ）がさらに、水酸基を３個以上有するポリオール（ｋ）を必須構成単量体とし、ポリオール（ａ）の重量に対してポリオール（ｋ）の重量が０．１～４．０重量％である請求項１～４のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性塗料。
【請求項７】
請求項１～５のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性接着剤。
【請求項８】
請求項１～５のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性繊維加工処理剤。
【請求項９】

酸基（α）又はアミノ基（β）を０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇ有するポリウレタン樹脂（Ｕ０）を、下記式（１）で表される中和率が３０～９０％であるか、又は下記式（２）で表される中和及び４級化率が３０～９０％となるように中和又は４級化して得られた中和又は４級化ポリウレタン樹脂（Ｕ１）を水中に分散させ、ポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒子径が５０～６００ｎｍであるポリウレタン樹脂水分散体を得ることを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂水分散体の製造方法。

【数１】

$$100\times[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]\ /\ \{[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]+[\text{酸基（}\alpha\text{）の含有量}]\} \qquad (1)$$

【数２】

$$100\times\{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]\}\ /\ \{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]+[\text{アミノ基（}\beta\text{）の含有量}]\} \qquad (2)$$

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリウレタン樹脂水分散体及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリウレタン樹脂水分散体は、乾燥することにより得られる皮膜の機械的物性、耐久性、耐薬品性及び耐磨耗性等の性能が優れることから、高機能水分散体として、塗料、接着剤、繊維加工処理剤、紙処理剤及びインキ等に使用されており、今後も環境保全、省資源及び安全性等の観点から、ますます重要性を増していくと考えられる。従来、これらの用途では有機溶剤に溶解した溶剤系ウレタンが使用されていたが、有機溶剤の毒性、火災の危険性、環境汚染性等の欠点があるため、近年では溶剤系ウレタンからポリウレタン樹脂水分散体への切り替えに拍車がかかっている。
【０００３】
ポリウレタン樹脂水分散体は溶剤系ウレタンとは異なり、樹脂に親水性を付与することで水中への乳化分散を可能にしている。このポリウレタン樹脂水分散体は単独で使用されることもあるが、多くの場合はその他の樹脂エマルションや添加剤、溶剤等と混合して使用される。その際、混合過程におけるｐＨ変化や他成分との相互作用によりウレタン樹脂粒子の凝集が起こることがあり、混合物の安定性や性能が著しく低下するため、ポリウレタン樹脂水分散体と混合する材が限定される、又はポリウレタン樹脂水分散体自体を使用できない等、溶剤系ウレタンに比べ汎用性が低いといった課題があった。
【０００４】
このため、ウレタン樹脂の混合安定性を向上させたノニオン性ウレタン樹脂水分散体（特許文献１参照）が提案されているが、混合安定性には優れるものの皮膜の耐水性の悪化や、皮膜表面への活性剤のブリードアウトによる密着性の低下が起こるという問題点があった。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特開２００５－３３６４０５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の課題は、分散安定性が良好で耐水性に優れるポリウレタン樹脂水分散体を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、上記の課題を解決できるポリウレタン樹脂水分散体を見出した。即ち、本発明は、水とポリウレタン樹脂（Ｕ）を含有するポリウレタン樹脂水分散体であって、上記ポリウレタン樹脂（Ｕ）が、ジオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、並びに酸基（α）又はアミノ基（β）と酸基（α）でもなくアミノ基（β）でもない活性水素原子を有する基（γ）を有する化合物（ｃ）を必須構成単量体とするポリウレタン樹脂の酸基（α）又はアミノ基（β）を中和又は４級化されたポリウレタン樹脂であり、
酸基（α）、中和された酸基（α１）、アミノ基（β）、中和されたアミノ基（β１）及び４級化されたアミノ基（β２）の合計含有量が（Ｕ）の重量に対して０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇであり、
かつ下記式（１）で表される中和率が３０～９０％であるか、又は下記式（２）で表される中和及び４級化率が３０～９０％であり、かつ上記ポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒子径が５０～６００ｎｍであるポリウレタン樹脂水分散体；該ポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性塗料；該ポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性接着剤；該ポリウレタン樹脂水分散体を含有する水性繊維加工処理剤；該ポリウレタン樹脂水分散体の製造方法である。
【数１】

$$100\times[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]\ /\ \{[\text{中和された酸基（}\alpha1\text{）の含有量}]+[\text{酸基（}\alpha\text{）の含有量}]\} \qquad (1)$$

【数２】

$$100\times\{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]\}\ /\ \{[\text{中和されたアミノ基（}\beta1\text{）の含有量}]+[\text{４級化されたアミノ基（}\beta2\text{）の含有量}]+[\text{アミノ基（}\beta\text{）の含有量}]\} \qquad (2)$$

【発明の効果】
【０００８】
本発明のポリウレタン樹脂水分散体は、以下の特徴を有する。
（１）水への分散安定性が良好。
（２）耐水性が非常に優れた皮膜を得ることができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
＜ポリウレタン樹脂（Ｕ）＞
【００１０】
本発明のポリウレタン樹脂水分散体が含有するポリウレタン樹脂（Ｕ）は、以下の（１）～（３）の条件をすべて満足する。

（１）（Ｕ）が、（Ｕ）の有する酸基（α）、中和された酸基（α１）、アミノ基（β）、中和されたアミノ基（β１）及び４級化されたアミノ基（β２）の合計含有量（以下、含有量ｘと記載することがある。）を、（Ｕ）の重量に対して０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇ、好ましくは０．１２～０．７５ｍｍｏｌ／ｇ、さらに好ましくは０．１４～０．７ｍｍｏｌ／ｇである。含有量ｘが０．１ｍｍｏｌ／ｇ未満の場合、ウレタン粒子の水中安定性が低下して粒子の凝集が起こる懸念があり、０．８ｍｍｏｌ／ｇを超えると耐水性が悪化する可能性がある。

【００１１】

ここで、ポリウレタン樹脂（Ｕ）は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、及び酸基（α）もしくはアミノ基（β）と酸基（α）でもなくアミノ基（β）でもない活性水素原子を有する基（γ）を有する化合物（ｃ）を必須構成単量体とするポリウレタン樹脂であり、（Ｕ）が有する酸基（α）又はアミノ基（β）は、中和もしくは４級化するための化合物（ｄ）でその一部が中和もしくは４級化されている。

酸基（α）としてはカルボキシル基、スルホン酸基、スルファミン酸基が挙げられる。

アミノ基（β）としては、３級アミノ基が挙げられる。

基（γ）としては、水酸基等が挙げられる。

【００１２】

酸基（α）及び中和された酸基（α１）の合計の含有量は、以下の方法でポリウレタン樹脂の酸価を求めて、次式により酸基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）を算出することができる。

酸基含量(ｍｍｏｌ／ｇ)＝（酸価）／５６．１

＜酸価＞

１００ｍｌのフラスコ中でジメチルホルムアミド（以下ＤＭＦとする）５０ｍｌにポリウレタン樹脂を所定量溶解後、フェノールフタレイン指示薬を用いて、０.１ｍｏｌ／ｌ水酸化カリウム・メチルアルコール滴定用溶液で滴定を行い（終点は、指示薬の色が透明から微紅色になった点）滴定ｍｌ数を読み取り、次式により酸価を算出する。

酸価＝５．６１×ａ×ｆ／Ｓ

ａ：０.１ｍｏｌ／ｌ水酸化カリウム・メチルアルコール滴定用溶液の滴定ｍｌ数。

ｆ：０.１ｍｏｌ／ｌ水酸化カリウム・メチルアルコール滴定用溶液の力価。

Ｓ：ポリウレタン樹脂採取量（ｇ）

以下の方法で中和剤（ｄ１）由来のアミン価、及びエマルション中のポリウレタン樹脂（Ｕ）の含有量（％）を求めて、次式により中和された酸基（α１）の含有量を算出することができる。

中和された酸基（α１）含量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（中和剤（ｄ１）由来のアミン価）ｘ１００／｛５６．１ｘ（ウレタンエマルションの固形分含量（％））｝

【００１３】

（２）上記式（１）で表される中和率が３０～９０％であるか、又は上記式（２）で表される中和及び４級化率が３０～９０％であり（以下、上記中和率、又は中和及び４級化率を、中和率等ｙと記載することがある。）が３０～９０％であり、好ましくは４０～８５％、さらに好ましくは４５～８０％である。中和率等ｙが３０％未満の場合、ウレタンエマルションの分散安定性が悪化し、中和率等ｙが９０％を超えるとウレタンエマルションを乾燥して得られるウレタン樹脂皮膜の耐水性が悪化する。

【００１４】

（３）本発明において、ポリウレタン樹脂水分散体中のポリウレタン樹脂（Ｕ）のポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒子径（Ｄｖ）は、５０～６００ｎｍであり、ポリウレタン樹脂水分散体の分散安定性及び配合安定性の観点から、好ましくは６０～５００ｎｍ、更に好ましくは７０～４００ｎｍである。（Ｄｖ）が５０ｎｍ未満であるとポリウレタン樹脂（Ｕ）の配合安定性が悪化し、６００ｎｍを超えるとウレタンエマルションの分散安定性が低下する。

【００１５】

上記ポリウレタン樹脂（Ｕ）は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、及び

酸基（α）もしくはアミノ基（β）と酸基（α）でもなくアミノ基（β）でもない活性水素原子を有する基を有する化合物（ｃ）を必須構成単量体とするポリウレタン樹脂を酸基又はアミノ基を中和もしくは４級化するための化合物（ｄ）で中和もしくは４級化することにより得られ、更に必要により、鎖伸長剤（ｅ）及び反応停止剤（ｆ）を反応させることにより得られる。

【００１６】

ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、化合物（ｃ）、酸基又はアミノ基の中和もしくは４級化剤（ｄ）、及び必要により使用する鎖伸長剤（ｅ）及び反応停止剤（ｆ）の量を適宜調整することにより、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の中和もしくは４級化されていない親水基と中和もしくは４級化された親水基の含有量を所望の範囲とすることができる。

【００１７】

（Ｕ）の体積平均粒子径（Ｄｖ）は、（Ｕ）中の親水性基量、中和もしくは４級化された親水基量、及び分散剤量によって決まる。従って、（Ｕ）の体積平均粒子径（Ｄｖ）を所望の範囲とするためには、（Ｕ）中に導入される親水性基の含有量と、その中和率もしくは４級化率、及び必要により添加する分散剤（ｈ）の量を適宜調整すればよい。

体積平均粒子径（Ｄｖ）は光散乱粒度分布測定装置で測定される。

以下各成分について説明する。

【００１８】

ポリオール（ａ）としては、数平均分子量（以下、Ｍｎと略記）３００以上の高分子ポリオール（ａ１）及びＭｎ３００未満の低分子ポリオール（ａ２）が挙げられる。

尚、本発明におけるポリオールのＭｎはポリエチレングリコールを標準としてゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定されるものである。但し、低分子ポリオールのＭｎは化学式からの計算値である。

【００１９】

ポリオール（ａ）は以下に記載のものの内、１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００２０】

Ｍｎ３００以上の高分子ポリオール（ａ１）としては、ポリエーテルポリオール（ａ１１）及びポリエステルポリオール（ａ１２）等が挙げられる。

【００２１】

ポリエーテルポリオール（ａ１１）としては、脂肪族ポリエーテルポリオール及び芳香族環含有ポリエーテルポリオールが挙げられる。

【００２２】

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリオキシエチレンポリオール［ポリエチレングリコール（以下、ＰＥＧと略記）等］、ポリオキシプロピレンポリオール［ポリプロピレングリコール等］、ポリオキシエチレン／プロピレンポリオール及びポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【００２３】

脂肪族ポリエーテルポリオールの市販品としては、ＰＴＭＧ１０００［Ｍｎ＝１，０００のポリテトラメチレンエーテルグリコール、三菱化学（株）製］、ＰＴＭＧ２０００［Ｍｎ＝２，０００のポリテトラメチレンエーテルグリコール、三菱化学（株）製］、ＰＴＭＧ３０００［Ｍｎ＝３，０００のポリテトラメチレンエーテルグリコール、三菱化学（株）製］、ＰＴＧＬ３０００［Ｍｎ＝３,０００の変性ＰＴＭＧ、保土谷化学工業（株）製］、及びサンニックスジオールＧＰ－３０００［Ｍｎ＝３，０００のポリプロピレンエーテルトリオール、三洋化成工業（株）製］等が挙げられる。

【００２４】

芳香族ポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノールＡのエチレンオキサイド（以下、ＥＯと略記）付加物［ビスフェノールＡのＥＯ２モル付加物、ビスフェノールＡのＥＯ４モル付加物、ビスフェノールＡのＥＯ６モル付加物、ビスフェノールＡのＥＯ

８モル付加物、ビスフェノールＡのＥＯ１０モル付加物及びビスフェノールＡのＥＯ２０モル付加物等］及びビスフェノールＡのプロピレンオキサイド（以下、ＰＯと略記）付加物［ビスフェノールＡのＰＯ２モル付加物、ビスフェノールＡのＰＯ３モル付加物、ビスフェノールＡのＰＯ５モル付加物等］等のビスフェノール骨格を有するポリオール並びにレゾルシンのＥＯ又はＰＯ付加物等が挙げられる。

【００２５】

（ａ１１）のＭｎは、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の機械物性の観点から、通常３００以上、好ましくは３００～１０，０００、更に好ましくは３００～６，０００である。

【００２６】

ポリエステルポリオール（ａ１２）としては、縮合型ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール及びヒマシ油系ポリオールが挙げられる。

【００２７】

縮合型ポリエステルポリオールは、低分子量（Ｍｎ３００未満）多価アルコールと炭素数２～１０の多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とのポリエステルポリオールである。

低分子量多価アルコールとしては、Ｍｎ３００未満の２価～８価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール及びＭｎ３００未満の２価～８価又はそれ以上のフェノールのアルキレンオキサイド（ＥＯ、ＰＯ、１，２－、１，３－、２，３－又は１，４－ブチレンオキサイド等を表し、以下ＡＯと略記）低モル付加物が使用できる。

縮合型ポリエステルポリオールに使用できる低分子量多価アルコールの内好ましいのは、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサングリコール、ビスフェノールＡのＥＯ又はＰＯ低モル付加物及びこれらの併用である。

【００２８】

縮合型ポリエステルポリオールに使用できる炭素数２～１０の多価カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フマル酸及びマレイン酸等）、脂環式ジカルボン酸（ダイマー酸等）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸及びフタル酸等）、３価又はそれ以上のポリカルボン酸（トリメリット酸及びピロメリット酸等）、これらの無水物（無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及び無水トリメリット酸等）、これらの酸ハロゲン化物（アジピン酸ジクロライド等）、これらの低分子量アルキルエステル（コハク酸ジメチル及びフタル酸ジメチル等）並びこれらの併用が挙げられる。

【００２９】

縮合型ポリエステルポリオールの具体例としては、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートジオール、ポリ（３－メチルペンチレンアジペート）ジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール及びポリネオペンチルテレフタレートジオール等が挙げられる。

【００３０】

縮合型ポリエステルポリオールの市販品としては、サンエスター２６１０［Ｍｎ＝１，０００のポリエチレンアジペートジオール、三洋化成工業（株）製］、サンエスター４６２０［Ｍｎ＝２,０００のポリテトラメチレンアジペートジオール］、及びサンエスター２６２０［Ｍｎ＝２，０００のポリエチレンアジペートジオール、三洋化成工業（株）製］等が挙げられる。

【００３１】

ポリラクトンポリオールは、上記低分子量多価アルコールへのラクトンの重付加物であり、ラクトンとしては、炭素数４～１２のラクトン（例えばγ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン及びε－カプロラクトン）等が挙げられる。

ポリラクトンポリオールの具体例としては、例えばポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール及びポリカプロラクトントリオール等が挙げられる。

【００３２】

ポリカーボネートポリオールとしては、上記低分子量多価アルコールと、低分子カーボネート化合物（例えば、アルキル基の炭素数１～６のジアルキルカーボネート、炭素数２～６のアルキレン基を有するアルキレンカーボネート及び炭素数６～９のアリール基を有するジアリールカーボネート）とを、脱アルコール反応させながら縮合させることによって製造されるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。低分子量多価アルコール及びアルキレンカーボネートはそれぞれ２種以上併用してもよい。

【００３３】

ポリカーボネートポリオールの具体例としては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオール及びポリ（テトラメチレン／ヘキサメチレン）カーボネートジオール（例えば１，４－ブタンジオールと１，６－ヘキサンジオールをジアルキルカーボネートと脱アルコール反応させながら縮合させて得られるジオール）等が挙げられる。

【００３４】

ポリカーボネートポリオールの市販品としては、ニッポラン９８０Ｒ［Ｍｎ＝２，０００のポリヘキサメチレンカーボネートジオール、日本ポリウレタン工業（株）製］、クラレポリオールＣ－３０９０［Ｍｎ＝３，０００のポリ（３－メチル－５－ペンタンジオール／ヘキサメチレン）カーボネートジオール］、及びＴ４６７２［Ｍｎ＝２，０００のポリ（テトラメチレン／ヘキサメチレン）カーボネートジオール、旭化成ケミカルズ（株）製］等が挙げられる。

【００３５】

ヒマシ油系ポリオールには、ヒマシ油、及びポリオール又はＡＯで変性された変性ヒマシ油が含まれる。変性ヒマシ油はヒマシ油とポリオールとのエステル交換及び／又はＡＯ付加により製造できる。ヒマシ油系ポリオールとしては、ヒマシ油、トリメチロールプロパン変性ヒマシ油、ペンタエリスリトール変性ヒマシ油、ヒマシ油のＥＯ（４～３０モル）付加物等が挙げられる。

【００３６】

ポリエステルポリオール（ａ１２）の内好ましいのは、縮合型ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールである。

【００３７】

Ｍｎ３００未満の低分子ポリオール（ａ２）としては、脂肪族２価アルコール、脂肪族３価アルコール及び４価以上の脂肪族アルコールが挙げられる。（ａ２）の内、耐水性、耐熱黄変性の観点から好ましいのは、２～３価の脂肪族アルコールであり、脂肪族２価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び１，６－ヘキサンジオールが特に好ましく、脂肪族３価アルコールとしては、トリメチロールプロパンが特に好ましい。

【００３８】

上記ポリオール（ａ）の内、ＰＥＧを必須成分として使用することで、ポリウレタン樹脂（Ｕ）にオキシエチレン基を導入することができる。ポリウレタン樹脂（Ｕ）に導入されるオキシエチレン基含量としては、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の耐水性及び配合安定性の観点から０．８ｍｍｏｌ／ｇ～１０．０ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、更に好ましくは、１．０～９．０ｍｍｏｌ／ｇ、特に好ましくは、１．５～８．０ｍｍｏｌ／ｇである。ポリオキシエチレン基含量が０．８ｍｍｏｌ／ｇ未満の場合は配合安定性が悪化する可能性があり、１０．０ｍｍｏｌ．ｇより多くなると耐水性が悪化する。

【００３９】

本発明において、ポリウレタン樹脂（Ｕ）がさらに、水酸基を３個以上有するポリオール（ｋ）を必須構成単量体とし、ポリオール（ａ）の重量に対してポリオール（ｋ）の重量を０．１～４．０重量％とすることが出来る。
ポリオール（ｋ）はポリウレタン樹脂粒子中に架橋構造を形成させることが出来、ウレタン皮膜の耐水性、及び耐薬品性向上という効果を得ることが出来るので好ましい。

【００４０】

ポリウレタン樹脂（Ｕ）の必須構成成分であるポリイソシアネート（ｂ）としては、従来ポリウレタン樹脂製造に使用されているものが使用できる。ポリイソシアネート（ｂ）としては、２～３個又はそれ以上のイソシアネート基を有する炭素数６～２０（イソシアネート基中の炭素を除く、以下同様）の芳香族ポリイソシアネート（ｂ１）、炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート（ｂ２）、炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート（ｂ３）、炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｂ４）及び（ｂ１）～（ｂ４）の誘導体（例えばイソシアヌレート化物）が挙げられる。

【００４１】

炭素数６～２０の芳香族ポリイソシアネート（ｂ１）としては、例えば１，３－又は１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－又は２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４’－又は２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’，４’’－トリフェニルメタントリイソシアネート、ｍ－又はｐ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、クルードＭＤＩ等が挙げられる。

【００４２】

炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート（ｂ２）としては、例えば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、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－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。

【００４３】

炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート（ｂ３）としては、例えば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（水添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（水添ＴＤＩ）、ビス（２－イソシアナトエチル）－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボキシレート、２，５－又は２，６－ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

【００４４】

炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネート（ｂ４）としては、例えばｍ－及び／又はｐ－キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、α，α，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）等が挙げられる。

【００４５】

ポリイソシアネート（ｂ）の内、得られる皮膜の機械的物性、耐候性の観点から好ましいのは（ｂ２）及び（ｂ３）、更に好ましいのは（ｂ３）、特に好ましいのはＩＰＤＩ、水添ＭＤＩ及びＨＤＩである。

【００４６】

酸基（α）及び／もしくはアミノ基（β）と酸基（α）でもなくアミノ基（β）でもない活性水素原子を有する基（γ）を有する化合物（ｃ）としては、酸基と基（γ）を含有する化合物（ｃ１）及びアミノ基と基（γ）を含有する化合物（ｃ２）が挙げられる。

（ｃ１）としては、例えば酸基としてカルボキシル基を含有し、炭素数が２～１０の化合物［ジアルキロールアルカン酸（例えば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、２，２－ジメチロールヘプタン酸及び２，２－ジメチロールオクタン酸）、酒石酸及びアミノ酸（例えばグリシン、アラニン及びバリン）等］、酸基としてスルホン酸基を含有し、炭素数が２～１６の化合物［３－（２，３－ジヒドロキシプロポキシ）－１－プロパンスルホン酸及びスルホイソフタル酸ジ（エチレングリコール）エ

ステル等］、酸基としてスルファミン酸基を含有し、炭素数が２～１０の化合物［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシルエチル）スルファミン酸等］等が挙げられる。

【００４７】

（ｃ１）の内、得られる皮膜の樹脂物性及びポリウレタン樹脂水分散体の分散安定性の観点から好ましいのは、２，２－ジメチロールプロピオン酸及び２，２－ジメチロールブタン酸である。

【００４８】

アミノ基と活性水素原子を含有する化合物（ｃ２）としては、例えば炭素数１～２０の３級アミノ基含有ジオール［Ｎ－アルキルジアルカノールアミン（例えばＮ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－プロピルジエタノールアミン、Ｎ－ブチルジエタノールアミン及びＮ－メチルジプロパノールアミン）及びＮ，Ｎ－ジアルキルモノアルカノールアミン（例えばＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン）等］等が挙げられる。

【００４９】

化合物（ｃ）を中和もしくは４級化する化合物（ｄ）としては、化合物（ｃ１）の中和剤（ｄ１）及びアミノ基と活性水素原子を含有する化合物（ｃ２）の中和もしくは４級化剤（ｄ２）が挙げられる。

【００５０】

（ｄ１）としては、例えばアンモニア、炭素数１～２０のアミン化合物又はアルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウム等）が挙げられる。

炭素数１～２０のアミン化合物としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン及びモノエタノールアミン等の１級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン等の２級アミン並びにトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルモノエタノールアミン及びトリエタノールアミン等の３級アミンが挙げられる。

【００５１】

（ｄ１）としては、生成するポリウレタン樹脂水分散体の乾燥性及び得られる皮膜の耐水性の観点から、２５℃における蒸気圧が高い化合物が好適である。このような観点から、（ｄ１）としては、アンモニア又は炭素数１～２０のアミン化合物が好ましく、特にアンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びジメチルエチルアミンが好ましい。

【００５２】

（ｄ２）としては、例えば炭素数１～１０のモノカルボン酸（例えばギ酸、酢酸、プロパン酸等）、炭酸、炭酸ジメチル、硫酸ジメチル、メチルクロライド及びベンジルクロライド等が挙げられる。

【００５３】

（ｄ１）及び（ｄ２）は、ウレタン化反応前、ウレタン化反応中、ウレタン化反応後、水分散工程前、水分散工程中又は水分散後のいずれの時期に添加しても良いが、ウレタン樹脂の安定性及び水分散体の安定性の観点から、水分散工程前又は水分散工程中に添加することが好ましい。

【００５４】

（ｃ）の使用量は、（Ｕ）中の親水基の含有量が、（Ｕ）の重量に基づいて、通常０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇ、好ましくは０．１２～０．７５ｍｍｏｌ／ｇ、更に好ましくは０．１５～０．７ｍｍｏｌ／ｇとなるよう調節する。

【００５５】

（ｄ）の使用量は、上記式（１）又は（２）で表される中和率又は４級化率が３０～９０％となるよう調節する。

【００５６】

鎖伸長剤（ｅ）としては、水、炭素数２～１０のジアミン類（例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、トルエンジアミ

ン及びピペラジン）、炭素数２～１０のポリアルキレンポリアミン類（例えばジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミン）、ヒドラジン又はその誘導体（二塩基酸ジヒドラジド例えばアジピン酸ジヒドラジド等）、炭素数２～３０のポリエポキシ化合物（例えば、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等）及び炭素数２～１０のアミノアルコール類（例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、２－アミノ－２－メチルプロパノール及びトリエタノールアミン）等が挙げられる。
本発明において、ポリウレタン樹脂粒子の水分散体にイソシアネート基と反応可能な官能基を３個以上有する化合物を使用することにより、ポリウレタン樹脂粒子中に架橋構造を形成させることが出来、ウレタン皮膜の耐水性、及び耐薬品性向上という効果を得ることが出来る。
上記の内好ましいものは、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンである。
【００５７】
反応停止剤（ｆ）としては、炭素数１～８のモノアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、セロソルブ類及びカルビトール類等）、炭素数１～１０のモノアミン類（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン及びモノオクチルアミン等のモノ又はジアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミン等のモノ又はジアルカノールアミン等）が挙げられる。
【００５８】
（ｅ）及び（ｆ）は、単独で用いても、２種類以上を併用してもかまわない。
【００５９】
本発明におけるポリウレタン樹脂（Ｕ）は、必要により酸化防止剤、着色防止剤、耐候安定剤、可塑剤及び離型剤等の添加剤を含有することができる。これらの添加剤の使用量は（Ｕ）の重量に基づいて通常１０重量％以下、更に好ましくは３重量％以下、特に好ましくは１重量％以下である。
【００６０】
＜ポリウレタン樹脂水分散体、その製造方法＞
本発明におけるポリウレタン樹脂（Ｕ）の水分散体は、酸基（α）又はアミノ基（β）を０．１～０．８ｍｍｏｌ／ｇ有するポリウレタン樹脂（Ｕ）を、上記式（１）又は（２）で表される中和率又は４級化率が３０～９０％となるように中和又は４級化して得られた中和又は４級化ポリウレタン樹脂（Ｕ１）を水中に分散させ、ポリウレタン樹脂水分散体中の粒子の体積平均粒子径が５０～６００ｎｍであるポリウレタン樹脂水分散体を得ることを特徴とする。
【００６１】
本発明において、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の水分散体は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、化合物（ｃ）、及び酸基又はアミノ基を中和もしくは４級化するための化合物（ｄ）を必須成分とし、更に必要により、鎖伸長剤（ｅ）及び反応停止剤（ｆ）を以下に記載の工程を経て反応させることにより得ることができる。
（１）ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）並びに酸基（α）及び／もしくはアミノ基（β）と酸基（α）及びアミノ基（β）以外の活性水素原子を含有する化合物（ｃ）を、必要により有機溶剤の存在下反応させイソシアネート基を分子末端に有するプレポリマーを合成する工程。
（２）工程（１）で得られたプレポリマーに化合物（ｄ）を添加し、中和もしくは４級化を行う工程。
（３）工程（２）で得られた化合物を水に分散させると共に、必要により鎖伸長剤（ｅ）及び反応停止剤（ｆ）を添加する工程。
（４）工程（３）で得られた水分散体から必要により有機溶剤を留去する工程。
【００６２】
また、（Ｕ）は分子中に架橋構造を有してもよく、（Ｕ）へ架橋構造を導入するためには

、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）及び／又は鎖伸長剤（ｅ）に３官能以上の多官能モノマーを使用することにより、（Ｕ）中に架橋構造を導入することが可能である。

また、（Ｕ）は水への分散安定性の観点から、ノニオン性の親水性基を有してもよく、（Ｕ）へノニオン性の親水基を導入するためには、ポリオール（ａ）の内ポリオキシエチレン基を有する化合物を少なくとも１種以上使用することにより、（Ｕ）中にノニオン性の親水性基を導入することが可能である。

本発明におけるポリウレタン樹脂水分散体は、（Ｕ）の分散性及び水分散体の安定性の観点から、必要により（Ｕ）を分散剤（ｇ）の存在下で水に分散させることができる。

【００６３】

分散剤（ｇ）としては、ノニオン性界面活性剤（ｇ１）、アニオン性界面活性剤（ｇ２）、カチオン性界面活性剤（ｇ３）、両性界面活性剤（ｇ４）及びその他の乳化分散剤（ｇ５）が挙げられる。（ｇ）は単独で使用してもよいし、２種以上を併用することもできる。

【００６４】

（ｇ１）としては、例えばＡＯ付加型ノニオン性界面活性剤及び多価アルコール型ノニオン性界面活性剤が挙げられる。ＡＯ付加型としては、炭素数１０～２０の脂肪族アルコールのＥＯ付加物、フェノールのＥＯ付加物、ノニルフェノールのＥＯ付加物、炭素数８～２２のアルキルアミンのＥＯ付加物及びポリプロピレングリコールのＥＯ付加物等が挙げられ、多価アルコール型としては、多価（３～８価又はそれ以上）アルコール（炭素数２～３０）の脂肪酸（炭素数８～２４）エステル（例えばグリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート及びソルビタンモノオレエート等）及びアルキル（炭素数４～２４）ポリ（重合度１～１０）グリコシド等が挙げられる。

【００６５】

（ｇ２）としては、例えば炭素数８～２４の炭化水素基を有するエーテルカルボン酸又はその塩［ラウリルエーテル酢酸ナトリウム及び（ポリ）オキシエチレン（付加モル数１～１００）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム等］；炭素数８～２４の炭化水素基を有する硫酸エステル又はエーテル硫酸エステル及びそれらの塩［ラウリル硫酸ナトリウム、（ポリ）オキシエチレン（付加モル数１～１００）ラウリル硫酸ナトリウム、（ポリ）オキシエチレン（付加モル数１～１００）ラウリル硫酸トリエタノールアミン及び（ポリ）オキシエチレン（付加モル数１～１００）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム等］；炭素数８～２４の炭化水素基を有するスルホン酸塩［ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等］；炭素数８～２４の炭化水素基を１個又は２個有するスルホコハク酸塩；炭素数８～２４の炭化水素基を有するリン酸エステル又はエーテルリン酸エステル及びそれらの塩［ラウリルリン酸ナトリウム及び（ポリ）オキシエチレン（付加モル数１～１００）ラウリルエーテルリン酸ナトリウム等］；炭素数８～２４の炭化水素基を有する脂肪酸塩［ラウリン酸ナトリウム及びラウリン酸トリエタノールアミン等］；並びに炭素数８～２４の炭化水素基を有するアシル化アミノ酸塩［ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸トリエタノールアミン、Ｎ－ヤシ油脂肪酸アシル－Ｌ－グルタミン酸ナトリウム及びラウロイルメチル－β－アラニンナトリウム等］が挙げられる。

【００６６】

（ｇ３）としては、例えば第４級アンモニウム塩型［塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム及びエチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等］並びにアミン塩型［ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩、ジラウリルアミン塩酸塩及びオレイルアミン乳酸塩等］が挙げられる。

【００６７】

（ｇ４）としては、例えばベタイン型両性界面活性剤［ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジ

メチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン及びラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピルリン酸ナトリウム等］並びにアミノ酸型両性界面活性剤［β－ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等］が挙げられる。

【００６８】

（ｇ５）としては、例えばポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアクリル酸ソーダ等のカルボキシル基含有（共）重合体及び米国特許第５９０６７０４号明細書に記載のウレタン基又はエステル基を有する乳化分散剤［例えばポリカプロラクトンポリオールとポリエーテルジオールをポリイソシアネートで連結させたもの］等が挙げられる。

【００６９】

分散剤（ｇ）は、ウレタン樹脂（Ｕ）のウレタン化反応前、ウレタン化反応中、ウレタン化反応後、（Ｕ）の水分散工程前、水分散工程中又は水分散後のいずれの時期に添加しても良いが、（Ｕ）の分散性及び水分散体の安定性の観点から、水分散工程前又は水分散工程中に添加することが好ましい。

【００７０】

（ｇ）の含有量はポリウレタン樹脂（Ｕ）の重量に基づいて通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．０１～１０重量％、更に好ましくは０．１～５重量％である。

（Ｕ）は親水性基を有したポリウレタン樹脂である場合は、（Ｕ）の重量に基づく（ｃ）の含有量と（ｇ）の含有量の合計量は、通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～１５重量％、更に好ましくは０．６～１０重量％である。

【００７１】

本発明におけるポリウレタン樹脂水分散体は、有機溶剤［ケトン系溶剤（例えばアセトン及びメチルエチルケトン）、エステル系溶剤（例えば酢酸エチル）、エーテル系溶剤（例えばテトラヒドロフラン）、アミド系溶剤（例えばＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びＮ－メチルピロリドン）、アルコール系溶剤（例えばイソプロピルアルコール）及び芳香族炭化水素系溶剤（例えばトルエン）等］を含有してもよい。

【００７２】

ウレタン化反応速度をコントロールするために、公知の反応触媒（オクチル酸錫及びビスマスオクチル酸塩等）及び反応遅延剤（リン酸等）等を使用することができる。これらの触媒又は反応遅延剤の添加量は、（Ｕ）の重量に基づき、好ましくは０．００１～３重量％、更に好ましくは０．００５～２重量％、特に好ましくは０．０１～１重量％である。

【００７３】

ポリウレタン樹脂（Ｕ）の水への分散を行う際は、必要に応じて、ｐＨ調整剤、消泡剤、抑泡剤、酸化防止剤、着色防止剤、可塑剤及び離型剤等から選ばれる添加剤を１種以上を添加することができる。また、必要に応じて、分散後に脱溶剤、濃縮、希釈等を行ってもよい。

【００７４】

本発明で得られるポリウレタン樹脂水分散体の固形分濃度（揮発性成分以外の成分の含有量）は、水分散体の取り扱い易さの観点から、好ましくは２０～６５重量％、更に好ましくは２５～５５重量％である。固形分濃度は、水分散体約１ｇをペトリ皿上にうすく伸ばし、精秤した後、循環式定温乾燥機を用いて１３０℃で、４５分間加熱した後の重量を精秤し、加熱前の重量に対する加熱後の残存重量の割合（百分率）を計算することにより得ることができる。

【００７５】

本発明の製造方法で得られるポリウレタン樹脂水分散体の粘度は、好ましくは１～１００，０００ｍＰａ・ｓ、更に好ましくは５～５，０００ｍＰａ・ｓである。粘度はＢＬ型

粘度計を用いて、２５℃の定温下で測定することができる。
本発明の製造方法で得られるポリウレタン樹脂水分散体のｐＨは、好ましくは２～１２、更に好ましくは４～１０である。ｐＨは、ｐＨ　Ｍｅｔｅｒ　Ｍ－１２［堀場製作所（株）製］で２５℃で測定することができる。
【００７６】
本発明のポリウレタン樹脂水分散体は、水性塗料組成物、水性接着剤組成物、水性繊維加工処理剤組成物（顔料捺染用バインダー組成物、不織布用バインダー組成物、補強繊維用集束剤組成物、抗菌剤用バインダー組成物及び人工皮革・合成皮革用原料組成物等）、水性コーティング組成物（防水コーティング組成物、撥水コーティング組成物及び防汚コーティング組成物等）、水性紙処理剤組成物や水性インキ組成物等に使用することができるが、その優れた造膜性及び耐水性から、特に水性塗料組成物、水性接着剤組成物及び水性繊維加工処理剤組成物として好適に使用することができる。
【００７７】
これらの用途に用いる場合には、必要によりその他の添加剤、例えば塗膜形成補助樹脂、架橋剤、触媒、顔料、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、劣化防止剤、安定化剤及び凍結防止剤等を１種又は２種以上添加することができる。
【００７８】
以下において本発明のポリウレタン樹脂水分散体を用いた、水性塗料の調製について説明する。
水性塗料には、塗膜形成補助やバインダー機能の向上等を目的として、必要により本発明のポリウレタン樹脂水分散体におけるウレタン樹脂（Ｕ）以外に、他の水分散性樹脂又は水溶性樹脂を併用していてもよい。
【００７９】
水性塗料に併用される他の水分散性樹脂又は水溶性樹脂としては、例えば本発明におけるポリウレタン樹脂以外の水分散性又は水溶性のポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂及びポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの他の樹脂は、水性塗料の用途毎に、各用途で常用されるもの等から適宜選択することができる。
【００８０】
水性塗料における本発明のポリウレタン樹脂水分散体の固形分の含有量は、水性塗料の重量に基づいて通常０．１～６０重量％、好ましくは１～５０重量％である。
また、水性塗料における他の樹脂の含有量は、水性塗料の重量に基づいて通常６０重量％以下、好ましくは５０重量％以下である。
【００８１】
水性塗料は、更に架橋剤、顔料、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、劣化防止剤、安定化剤、凍結防止剤及び水等を１種又は２種以上含有することができる。
【００８２】
架橋剤としては水溶性又は水分散性のアミノ樹脂、水溶性又は水分散性のポリエポキシド、水溶性又は水分散性のブロックドポリイソシアネート化合物及びポリエチレン尿素等が挙げられる。
架橋剤の添加量はポリウレタン樹脂水分散体の固形分重量を基準として、通常３０重量％以下、好ましくは０．１～２０重量％である。
【００８３】
顔料としては、水への溶解度が１以下の無機顔料（例えば白色顔料、黒色顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、黄色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料及びメタリック顔料）並びに有機顔料（例えば天然有機顔料合成系有機顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、顔料色素型アゾ顔料、水溶性染料からつくるアゾレーキ、難溶性染料からつくるアゾレーキ、塩基性染料からつくるレーキ、酸性染料からつくるレーキ、キサンタンレーキ、アントラキノンレーキ、バット染料からの顔料及びフタロシアニン顔料）等が挙げられる。顔料の含有量は、水性塗料の重量に基づいて通常５０重量％以下、好ましくは３０重量％以下である。

【００８４】
顔料分散剤としては、上述の分散剤（ｈ）が挙げられ、顔料分散剤の含有量は、顔料の重量に基づいて通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下である。
【００８５】
粘度調整剤としては増粘剤、例えば無機系粘度調整剤（ケイ酸ソーダやベントナイト等）、セルロース系粘度調整剤（Mnが２０，０００以上のメチルセルロール、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシメチルセルロース等）、タンパク質系粘度調整剤（カゼイン、カゼインソーダ及びカゼインアンモニウム等）、アクリル系（Mnが２０，０００以上のポリアクリル酸ナトリウム及びポリアクリル酸アンモニウム等）及びビニル系粘度調整剤（Mnが２０，０００以上のポリビニルアルコール等）が挙げられる。
消泡剤としては、長鎖アルコール（オクチルアルコール等）、ソルビタン誘導体（ソルビタンモノオレート等）、シリコーンオイル（ポリメチルシロキサン及びポリエーテル変性シリコーン等）等が挙げられる。
【００８６】
防腐剤としては、有機窒素硫黄化合物系防腐剤及び有機硫黄ハロゲン化物系防腐剤等が挙げられる。
劣化防止剤及び安定化剤（紫外線吸収剤及び酸化防止剤等）としてはヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、リン系、ベンゾフェノン系及びベンゾトリアゾール系劣化防止剤及び安定化剤等が挙げられる。
凍結防止剤としては、エチレングリコール及びプロピレングリコール等が挙げられる。
粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、劣化防止剤、安定化剤及び凍結防止剤の含有量は、水性塗料の重量に基づいてそれぞれ通常５重量％以下、好ましくは３重量％以下である。
【００８７】
水性塗料には、乾燥後の塗膜外観を向上させる目的で更に溶剤を添加してもよい。添加する溶剤としては例えば炭素数１～２０の１価アルコール（メタノール、エタノール及びプロパノール等）、炭素数１～２０のグリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコール等）、炭素数１～２０の３価以上のアルコール（グリセリン等）及び炭素数１～２０のセロソルブ類（メチル及びエチルセロソルブ等）等が使用できる。添加する溶剤の含有量は、水性塗料の重量基づいて、好ましくは２０重量％以下、更に好ましくは１５重量％以下である。
【００８８】
本発明のポリウレタン樹脂水分散体を用いた水性塗料は、本発明のポリウレタン樹脂水分散体と上記記載の各成分を混合、撹拌することで製造される。混合の際は全ての成分を同時に混合しても、各成分を段階的に投入して混合してもよい。
水性塗料の固形分濃度は、好ましくは１０～７０重量％、更に好ましくは１５～６０重量％である。
【００８９】
以下において本発明のポリウレタン樹脂水分散体を用いた水性接着剤について説明する。
水性接着剤に使用する樹脂として、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体におけるウレタン樹脂（Ｕ）を単独で用いても構わないが、ＳＢＲラテックス樹脂やアクリル樹脂に代表されるウレタン樹脂以外の水分散性又は水溶性樹脂を併用することができる。併用する場合、樹脂全重量におけるポリウレタン樹脂（Ｕ）の割合は、好ましくは１重量％以上、更に好ましくは１０重量％以上である。
【００９０】
更に、本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を含有する接着剤の凝集性を阻害しない範囲で通常の接着剤に使用される副資材及び添加剤、例えば、架橋剤、可塑剤、粘着付与剤、充填剤、顔料、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤及び難燃剤等を使用することも可能である。
【００９１】

以下本発明のポリウレタン樹脂水分散体を用いた水性繊維加工処理剤の調製について説明する。本発明のポリウレタン樹脂水性分散体を含有する繊維加工処理剤には、必要により公知の消泡剤、湿潤剤、各種樹脂水分散体（本発明以外のポリウレタン水分散体、アクリル水分散体、ＳＢＲラテックス等）及び柔軟剤等を配合することができる。これらの配合量は樹脂水分散体の場合は固形分換算でポリウレタン樹脂（Ｕ）の重量に基づいて３０重量％以下、特に２０重量％以下であることが好ましく、その他の添加剤の場合はそれぞれ１重量％以下、特に０．１～０．５重量％であることが好ましい。また、必要により、ｐＨ調整剤を添加することもできる。ｐＨ調整剤としては、アルカリ性物質、例えば強塩基（アルカリ金属等）と弱酸（ｐＫａが２．０を越える酸、例えば炭酸及び燐酸）の塩（重炭酸ナトリウム等）、又は酸性物質（酢酸等）が挙げられる。ｐＨ調整剤の量は通常ポリウレタン樹脂（Ｕ）の重量に基づいて０．０１～０．３重量％である。

【００９２】

本発明の水性繊維加工処理剤の固形分（不揮発分）濃度は特に限定されないが、通常１０～５０重量％、好ましくは１５～４５重量％である。また、粘度（２５℃）は通常１０～１０００００ｍＰａ・ｓである。

【実施例】

【００９３】

以下、実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下、部は重量部を意味する。

【００９４】

＜実施例１＞

撹拌機及び加熱装置を備えた簡易加圧反応装置に表１に記載の各原料を仕込んで８５℃で１０時間攪拌してウレタン化反応を行い、ウレタンプレポリマーのアセトン溶液（Ｐ－１）を製造した。ウレタンプレポリマーのアセトン溶液の固形分あたりのイソシアネート含量は０．７７ｍｍｏｌ／ｇであった。撹拌機及び加熱反応装置を備えた簡易加圧反応装置に得られたウレタンプレポリマーのアセトン溶液４６０．６９部を入れ、４０℃で撹拌しながらトリエチルアミン（中和剤）２．４５部を加え、６０ｒｐｍで３０分間均一化した後、温度を３０℃に保ち、１００ｒｐｍで攪拌下、水３４６．９８部を徐々に添加することで乳化した後、鎖伸長剤であるジエチレントリアミン４．５５部を加え、減圧下に６５℃で１２時間かけてアセトンを留去し、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１）を得た。

【００９５】

＜実施例２～８＞

ポリウレタン樹脂水分散体の各原料を、表１実施例１記載の各原料の代わりに、表１実施例２～８記載の各原料を使用する以外は実施例１記載の方法と同様にして、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－２）～（Ｑ－８）を得た。

【００９６】

＜実施例９＞

撹拌機及び加熱装置を備えた簡易加圧反応装置に表１に記載の各原料を仕込んで８５℃で１０時間攪拌してウレタン化反応を行い、ウレタンプレポリマーのアセトン溶液（Ｐ－９）を製造した。ウレタンプレポリマーのアセトン溶液の固形分あたりのイソシアネート含量は０．７７ｍｍｏｌ／ｇであった。撹拌機及び加熱反応装置を備えた簡易加圧反応装置に得られたウレタンプレポリマーのアセトン溶液４６０．２２部を入れ、４０℃で撹拌しながら硫酸ジメチル（４級化剤）２．２１部を加え、４０℃３時間４級化反応を行った。その後、温度を３０℃に保ち、１００ｒｐｍで攪拌下、水２３４．０２部を徐々に添加することで乳化した後、鎖伸長剤であるジエチレントリアミン４．５５部を加え、減圧下に６５℃で１２時間かけてアセトンを留去し、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－９）を得た。

【００９７】

＜実施例１０～１２＞

ポリウレタン樹脂水分散体の各原料を、表１実施例９に記載の各原料の代わりに、表１

実施例１０～１２に記載の各原料を使用する以外は実施例９記載の方法と同様にして、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１０）～（Ｑ－１２）を得た。

【００９８】

＜実施例１３＞

撹拌機及び加熱装置を備えた簡易加圧反応装置に表１に記載の各原料を仕込んで８５℃で１０時間撹拌してウレタン化反応を行い、ウレタンプレポリマーのアセトン溶液（Ｐ－１）を製造した。ウレタンプレポリマーのアセトン溶液の固形分あたりのイソシアネート含量は０．４５ｍｍｏｌ／ｇであった。撹拌機及び加熱反応装置を備えた簡易加圧反応装置に得られたウレタンプレポリマーのアセトン溶液４６０．２５部を入れ、４０℃で撹拌しながらギ酸（中和剤）１．３１部を加え、６０ｒｐｍで３０分間均一化した後、温度を３０℃に保ち、１００ｒｐｍで撹拌下、水３４６．９８部を徐々に添加することで乳化した後、減圧下に６５℃で１２時間かけてアセトンを留去し、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１３）を得た。

＜比較例１＞

撹拌機及び加熱装置を備えた簡易加圧反応装置に表１に記載の各原料を仕込んで８５℃で１０時間撹拌してウレタン化反応を行い、ウレタンプレポリマーのアセトン溶液（Ｐ’－１）を製造した。ウレタンプレポリマーのアセトン溶液の固形分あたりのイソシアネート含量は０．８７ｍｍｏｌ／ｇであった。撹拌機及び加熱反応装置を備えた簡易加圧反応装置に得られたウレタンプレポリマーのアセトン溶液４５８．３６部を入れ、４０℃で撹拌しながらトリエチルアミン（中和剤）０．３５部を加え、６０ｒｐｍで３０分間均一化した後、温度を３０℃に保ち、１００ｒｐｍで撹拌下、水３４０．００部を徐々に添加することで乳化した後、鎖伸長剤であるジエチレントリアミン４．５５部を加え、減圧下に６５℃で１２時間かけてアセトンを留去し、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－１）を得た。

【００９９】

＜比較例２＞

ポリウレタン樹脂水分散体の各原料を、表１比較例１記載の各原料の代わりに、表１比較例２記載の各原料を使用する以外は比較例１記載の方法と同様にして、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－２）を得た。

【０１００】

＜比較例３＞

撹拌機及び加熱装置を備えた簡易加圧反応装置に表１に記載の各原料を仕込んで８５℃で１０時間撹拌してウレタン化反応を行い、ウレタンプレポリマーのアセトン溶液（Ｐ’－３）を製造した。ウレタンプレポリマーのアセトン溶液の固形分あたりのイソシアネート含量は０．２６ｍｍｏｌ／ｇであった。撹拌機及び加熱反応装置を備えた簡易加圧反応装置に得られたウレタンプレポリマーのアセトン溶液４９２．６５部を入れ、４０℃で撹拌しながら硫酸ジメチル（４級化剤）２．２１部を加え、４０℃３時間４級化反応を行った。その後、温度を３０℃に保ち、１００ｒｐｍで撹拌下、水４９７．１５部を徐々に添加することで乳化した後、鎖伸長剤であるジエチレントリアミン１．６８部を加え、減圧下に６５℃で１２時間かけてアセトンを留去し、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－３）を得た。

【０１０１】

＜比較例４＞

ポリウレタン樹脂水分散体の各原料を、表１比較例３に記載の各原料の代わりに、表１比較例４に記載の各原料を使用する以外は比較例３記載の方法と同様にして、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－４）を得た。

【０１０２】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例5
ウレタンプレポリマー(P)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P'-1	P'-2	P'-3	P'-4
ポリオール(a)(部)	サンエスター4620	—	270.31	—	—	—	—	—	—	—	270.31	—	—	—	—	270.31	—	270.31
	PMPA-20	—	—	231.84	—	—	—	—	—	—	—	231.84	—	—	—	—	—	—
	PMPA-30	—	—	—	267.35	—	—	—	—	—	—	—	267.35	—	—	—	—	—
	ポリヘキサメチレンイソフタレート	—	—	—	—	32.95	—	—	—	—	—	—	—	32.95	—	—	—	—
	C-3090	—	—	—	—	180.51	—	—	—	—	—	—	—	180.51	—	—	—	—
	デュラノールT6002	—	—	—	—	—	—	214.94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PEG2000	—	—	—	—	—	—	52.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PTMG2000	—	—	—	—	—	267.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PTMG3000	267.35	—	—	—	—	—	—	267.35	267.35	—	—	—	—	267.35	—	267.35	—
	ネオペンチルグリコール	5.00	—	—	—	—	—	—	—	5.00	—	—	—	—	5.00	—	5.00	—
	1,4-ブタンジオール	—	0.50	—	—	—	0.60	—	—	—	0.50	—	—	—	—	0.50	—	0.50
	1,6-ヘキサンジオール	—	—	1.30	—	—	—	—	—	—	—	1.30	—	—	—	—	—	—
	シクロヘキサンジメタノール	—	—	—	15.00	—	—	—	—	—	—	—	15.00	—	—	—	—	—
	エチレングリコール	0.03	—	—	—	8.32	—	—	0.03	0.03	—	—	—	8.32	0.03	—	0.03	—
ポリイソシアネート(b)(部)	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	—	—	—	—	87.26	—	—	—	—	—	—	—	87.26	—	—	—	—
	イソホロンジイソシアネート	67.65	123.09	66.33	67.65	—	—	—	67.65	67.65	123.09	89.90	67.65	—	67.65	140.51	82.33	159.84
	ヘキサメチレンジイソシアネート	—	—	—	—	—	67.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	—	—	—	—	—	—	112.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
化合物(c)(部)	2,2-ジメチロールプロピオン酸	4.65	47.38	36.01	12.48	4.23	12.48	21.60	12.48	—	—	—	—	—	2.32	57.62	—	—
	N-メチルジエタノールアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	4.18	46.01	35.28	12.48	3.76	—	—	21.94	59.07
ポリオール(k)	トリメチロールプロパン	—	—	—	—	—	—	4.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
有機溶剤(部)	トルエン	—	12.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	N-メチルピロリドン	—	—	—	—	—	—	40.63	—	—	—	—	—	31.43	—	—	—	—
	アセトン	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01
触媒(部)	ビスマスオクチル酸塩	1.21	—	—	—	—	—	—	—	1.20	—	—	—	—	—	—	—	—
合計		460.69	569.61	451.49	478.49	429.28	463.64	562.05	463.52	460.22	555.92	474.33	478.49	460.25	458.36	584.95	460.69	557.29

【０１０３】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリウレタン樹脂水分散体(Q)		Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8	Q-9	Q-10	Q-11	Q-12	Q-13	Q'-1	Q'-2	Q'-3	Q'-4
使用するポリウレタン樹脂(U)又はウレタンプレポリマー(P)		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P'-1	P'-2	P'-3	P'-4
(P)の重量部		460.69	569.61	451.49	478.49	429.28	463.64	562.05	463.52	460.22	555.92	474.33	478.49	460.25	458.36	584.95	492.65	605.73
(P)中のアセトン量		116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01	116.01
イオン交換水		346.98	999.43	712.59	558.75	207.12	523.76	325.12	347.77	234.02	1448.01	809.26	679.79	340.02	340.00	1370.93	497.15	1704.57
(d)中和剤・4級化剤(部)	トリエチルアミン	2.45	32.14	8.22	6.58	2.87	7.05	8.14	4.70	—	—	—	—	—	0.35	39.09	—	—
	硫酸ジメチル	—	—	—	—	—	—	—	—	2.21	42.77	11.10	10.57	—	—	—	2.21	62.54
	ギ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.31	—	—	—	—
鎖伸長剤(e)(部)	エチレンジアミン	—	1.14	0.30	—	—	—	—	—	—	0.65	0.30	—	—	—	1.14	—	0.65
	ジエチレントリアミン	4.55	—	0.44	—	—	—	—	—	4.55	—	0.44	—	—	4.55	—	1.68	—
	トリエチレンテトラミン	—	—	—	1.00	2.41	—	—	4.46	—	—	—	1.00	—	—	—	—	—
	テトラエチレンペンタミン	—	—	—	—	—	5.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ペンタエチレンヘキサミン	—	—	—	—	—	—	0.93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イオン交換水	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—	—	1.50	—	—	—	—
反応停止剤(f)(部)	プチルアミン	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジエタノールアミン	—	—	—	12.92	—	—	—	—	—	—	—	12.92	—	—	—	—	—
分散剤(g)(部)	グリセリンモノステアレート	—	—	—	—	0.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジラウリルアミン塩酸塩	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.12	—	—	—	—	—
	ラウリル硫酸ナトリウム	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.05
有機溶剤(部)	テトラヒドロフラン	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—
	N-メチルピロリドン	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	トルエン	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.52	—	0.1
合計(溶剤留去後)		698.65	1486.31	1057.23	941.84	526.42	883.64	780.24	704.45	585.29	1931.34	1179.42	1068.88	687.07	687.24	1880.61	877.68	2258.64

【０１０４】

【表３】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリウレタン樹脂水分散体		Q-1	Q-2	Q-3	Q-4	Q-5	Q-6	Q-7	Q-8	Q-9	Q-10	Q-11	Q-12	Q-13	Q'-1	Q'-2	Q'-3	Q'-4
必須要件	(U)の含有量x(mmol/g)	0.10	0.80	0.80	0.25	0.10	0.26	0.40	0.26	0.10	0.80	0.80	0.27	0.10	0.05	0.91	0.48	0.90
	(U)の中和率または4級化率	70%	90%	30%	70%	90%	75%	50%	50%	50%	88%	30%	80%	90%	20%	90%	10%	100%
	(U)の体積平均粒子径(nm)	580	50	120	110	430	150	200	380	600	50	120	100	480	分散安定性不良	15	分散安定性不良	水溶
任意要件	(Q)の固形分濃度	50%	30%	32%	40%	60%	40%	55%	50%	60%	25%	32%	36%	48%	50%	25%	45%	25%
	(Q)の粘度(mPa・s(25℃))	5	1200	500	50	10	50	20	100	5	800	20	300	10	-	80	-	800
評価結果	(Q)の分散安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
	(Q)の乾燥皮膜の耐水性 外観	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	△	×	△	×
	(Q)の乾燥皮膜の耐水性 破断伸び維持率	98%	85%	82%	83%	98%	95%	80%	93%	95%	82%	81%	95%	98%	フィルム作成不可	64%	フィルム作成不可	52%

【０１０５】

実施例１～１３及び比較例１～４で得られたポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１）～（Ｑ－１３）及び（Ｑ’－１）～（Ｑ’－４）の各種物性値及び評価結果を表４に示す。尚、本発明における各種物性値の測定方法及び評価方法は以下の通りである。

【０１０６】

各ポリウレタン樹脂の親水基含量は、中和又は４級化前の樹脂の酸価又はアミン価を測定することにより求めることができる。測定が困難な場合は、親水性基と活性水素原子を含有する化合物（ｃ）の含有量から、以下の計算式により求めることができる。

・アニオンの場合

親水基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（（ｃ）の含有量（ｇ））ｘ（（ｃ）の一分子中に有する酸基個数）ｘ１０００／{（（ｃ）の分子量）ｘ（ポリウレタン樹脂の重量（ｇ））}

・カチオンの場合

親水基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（（ｃ）の含有量（ｇ））ｘ（（ｃ）の一分子中に有するアミノ基個数）ｘ１０００／{（（ｃ）の分子量）ｘ（ポリウレタン樹脂の重量（ｇ））}

【０１０７】

＜酸基含量＞

以下の方法でポリウレタン樹脂の酸価を求めて、次式により酸基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）を算出する。

酸基含量(ｍｍｏｌ／ｇ)＝（酸価）／５６．１

＜酸価＞

１００ｍｌのフラスコ中でジメチルホルムアミド（以下ＤＭＦとする）５０ｍｌに未中和又は４級化前のポリウレタン樹脂を溶解後、フェノールフタレイン指示薬を用いて、０.１ｍｏｌ／ｌ水酸化カリウム・メチルアルコール滴定用溶液で滴定を行い（終点は、指示薬の色が無色から微紅色になった点）滴定ｍｌ数を読み取り、次式により酸価を算出する。

酸価＝０．５６１ｘａ ×ｆ／ Ｓ

ａ：０.１ｍｏｌ／ｌ塩酸・メチルアルコール滴定用溶液の滴定ｍｌ数。

ｆ：０.１ｍｏｌ／ｌ塩酸・メチルアルコール滴定用溶液の力価。

Ｓ：ポリウレタン樹脂採取量（ｇ）

【０１０８】

＜アミノ基含量＞

以下の方法でポリウレタン樹脂のアミン価を求めて、次式によりアミノ基含量（ｍｍｏｌ／ｇ）を算出する。

末端アミノ基含量(ｍｍｏｌ／ｇ)＝アミン価／５６．１

（１）アミン価

１００ｍｌのフラスコ中でトルエン５０ｍｌに未中和もしくは４級化前のポリウレタン樹脂を溶解後、キシレンシアノールＦＦ・メチルオレンジ混合指示薬を用いて、０.５ｍｏｌ／ｌ塩酸・メチルアルコール滴定用溶液で滴定を行い（終点は、指示薬の色が緑色から赤褐色になった点）滴定ｍｌ数を読み取り、次式により全アミン価を算出する。

全アミン価＝ａ ×ｆ／ （Ｓ×２８.０５）

ａ：０.５ｍｏｌ／ｌ塩酸・メチルアルコール滴定用溶液の滴定ｍｌ数。

ｆ：０.５ｍｏｌ／ｌ塩酸・メチルアルコール滴定用溶液の力価。

Ｓ：ポリウレタン樹脂採取量（ｇ）

【０１０９】

＜中和率または４級化率＞

ポリウレタン樹脂（Ｕ）の水性分散体の原料として使用される、親水性基と活性水素原子を含有する化合物（ｃ）と中和剤もしくは４級化剤（ｄ）のモル比を計算することにより、ポリウレタン樹脂（Ｕ）の中和率もしくは４級化率を算出することができる。

・中和率又は４級化率（％）＝（（ｄ）のモル数）／（（ｃ）のモル数）ｘ１００

また、ポリウレタン樹脂（Ｕ）が酸基を有し、中和剤（ｄ）としてアミン類を使用した

場合は、上記に記載の方法により得られるポリウレタン樹脂水分散体の酸価（Ａ）、ポリウレタン樹脂水分散体のアミン価（Ｂ）の値から、以下の式により求めることができる。
・ポリウレタン樹脂（Ｕ）が酸基を有し、中和剤（ｄ）としてアミン類を使用した場合の中和率（％）
＝（Ｂ）／（Ａ）ｘ１００
【０１１０】
＜体積平均粒子径（Ｄｖ）＞
ポリウレタン樹脂水分散体を、イオン交換水でポリウレタン樹脂の固形分が０．０１重量％となるよう希釈した後、光散乱粒度分布測定装置［ＥＬＳ－８０００｛大塚電子（株）製｝］を用いて測定した。
【０１１１】
評価方法
【０１１２】
＜ポリウレタン樹脂水分散体の分散安定性＞
２５℃に温調したポリウレタン樹脂水分散体を１２時間静置しておき、沈降物の発生を目視にて評価した。沈降物が発生しない場合を○、沈降物が発生した場合を×とした。
【０１１３】
＜乾燥皮膜の耐水性＞
（１）外観
ポリウレタン樹脂水分散体１０部を、縦１０ｃｍ×横２０ｃｍ×深さ１ｃｍのポリプロピレン製モールドに、乾燥後のフィルム膜厚が２００μｍになる量を流し込み、室温で１２時間乾燥後、循風乾燥機で１０５℃で３時間加熱乾燥することによって得られるフィルムを、６０℃のイオン交換水に１４日間浸漬した後、目視にて皮膜の表面状態を観察した。変化が無い場合を◎、白化した部分が全面積の５０％未満の場合を○、全体的に白化した場合を×とした。
（２）破断伸びの維持率
取り出したフィルムを乾燥して、ＪＩＳ　Ｋ７３１１に記載の５．引張試験に基づいて測定を行ない、浸漬前の破断伸びに対する浸漬後の破断伸びの比、破断伸びの維持率を求めた。
【０１１４】
評価例１（水性塗料としての評価）
イオン交換水９０部、増粘剤［「ビスライザーＡＰ－２」、三洋化成工業（株）製］７０部、顔料分散剤［「キャリボンＬ－４００」、三洋化成工業（株）製］１０部、酸化チタン［「ＣＲ－９３」、石原産業（株）製］１４０部、カーボンブラック［「ＦＷ２００Ｐ」、デグサ（株）製］及び炭酸カルシウム１６０部をペイントコンディショナーにより３０分間混合分散した。ここに１－ノナノール２０部、アクリル水分散体［「ポリトロンＺ３３０」、旭化成（株）製］２００部及び実施例１で得たポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１）２００部を仕込み、１０分間混合分散した。更にイオン交換水を用いて２５℃での粘度が１５０ｍＰａ・ｓとなるよう調整し、水性塗料（Ｗ－１）を得た。尚、粘度はＴＯＫＩＭＥＣ（株）製回転式粘度計を用いて、回転数６０ｒｐｍで測定した。
【０１１５】
評価例２～５（水性塗料としての評価）
ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１）の代わりに、ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－２）～（Ｑ－５）を、評価例１で使用した（Ｑ－１）と固形分含量が同等となるように添加する以外は、評価例１と同様にして、評価例２～５用の水性塗料（Ｗ－２）～（Ｗ－５）を得た。
水性塗料（Ｗ－１）～（Ｗ－５）について、下記試験方法に基づいて塗膜の耐水性及び塗料の配合安定性を評価した結果を表４に示す。
【０１１６】
比較評価例１～２

ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１）の代わりにポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－１）及び（Ｑ‘－２）を、評価例１で使用した（Ｑ－１）と固形分含量が同等となるように添加する以外は、評価例１と同様にして比較用の水性塗料（Ｗ’－１）及び（Ｗ’－２）を得た。

水性塗料（Ｗ’－１）及び（Ｗ’－２）について、下記試験方法に基づいて塗膜の耐水性及び塗料の配合安定性を評価した結果を表４に示す。

【０１１７】

【表４】

		評価例1	評価例2	評価例3	評価例4	評価例5	比較評価例1	比較評価例2
水性塗料		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W'-1	W'-2
塗膜の耐水性		○	○	○	○	○	×	×
塗料の配合安定性	ゲル物発生の有無	○	○	○	○	○	×	○
	粘度変化	○	○	○	○	○	△	×

【０１１８】

＜塗膜の耐水性評価方法＞

得られた水性塗料を１０ｃｍ×２０ｃｍの鋼板にスプレー塗布し、１２０℃で１０分加熱して厚さ２０μｍの塗膜を作製した。この塗装した鋼板を８０℃のイオン交換水中に１４日間浸漬した後、取り出して表面を軽く拭き、塗膜表面を目視により以下の評価基準で評価した。

○：浸漬前後で塗膜表面の変化がない。

×：浸漬後、塗料が一部剥げ落ちている。

【０１１９】

＜塗料の配合安定性評価方法＞

（１）ゲル物発生の有無

得られた水性塗料を３０℃に温調し、５日静置しておき、ゲル物の発生を粒ゲージを使用し目視にて評価すると共に、粘度をＢ型粘度計で測定し、静置前後での粘度変化を評価した。ゲル物が発生しない場合を○、ゲル物が発生した場合を×とした。

（２）粘度変化

得られた水性塗料を３０℃に温調し、５日間静置しておき、静置前後での粘度変化をＢ型粘度計で測定した。以下の式により、粘度変化率を算出し、変化率が５０％未満の場合を○、５０～１５０％未満の場合を△、１５０％以上の場合を×とした。

粘度変化率（％）＝{（静置後の粘度）－（静置前の粘度）}／（静置前の粘度）ｘ１００

【０１２０】

評価例６（水性接着剤としての評価）

実施例６で得たポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－６）１００部に対して、硬化剤として、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート３量体を６部混合して、２５℃での粘度が４，０００～５，０００ｍＰａ・ｓになるように増粘剤（サンノプコ製「ＳＮシックナーＡ－８０３」）で調整し、水性接着剤（Ｘ－１）を得た。

【０１２１】

評価例７～８（水性接着剤としての評価）

ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－６）の代わりにポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－７）～（Ｑ－８）を、評価例６で使用した（Ｑ－６）と固形分含量が同等となるように添加する用いる以外は、評価例６と同様にして、評価例７～８用の水性接着剤（Ｘ－２）～（Ｘ－３）を得た。

水性接着剤（Ｘ－１）～（Ｘ－３）について、下記試験方法に基づいての耐水性及び接着剤の配合安定性を評価した結果を表５に示す。

【０１２２】
比較評価例３～４
ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－６）の代わりにポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－１）及び（Ｑ’－２）を、評価例６で使用した（Ｑ－６）と固形分含量が同等となるように添加するる以外は、評価例６と同様にして比較用の水性接着剤（Ｘ’－１）及び（Ｘ’－２）を得た。
水性接着剤（Ｘ’－１）及び（Ｘ’－２）について、下記試験方法に基づいて耐水性及び接着剤の配合安定性を評価した結果を表５に示す。
【０１２３】
＜水性接着剤の耐水接着性評価方法＞
上記接着強度の評価方法と同様に作製した試験片を、沸騰水に１時間浸漬後直ちに剥離強度を測定した。剥離強度が、２５ｍｍ幅で１００ｇ以上を耐水接着性○、１００ｇ未満を耐水接着性×とした。
【０１２４】
＜水性接着剤の配合安定性評価方法＞
（１）ゲル物発生の有無
得られた水性接着剤を３０℃に温調し、５日間静置しておき、ゲル物の発生を粒ゲージを使用し目視にて評価すると共に、粘度をＢ型粘度計で測定し、静置前後での粘度変化を評価した。ゲル物が発生しない場合を○、ゲル物が発生した場合を×とした。
（２）粘度変化
得られた水性接着剤を３０℃に温調し、５日間静置しておき、静置前後での粘度変化をＢ型粘度計で測定した。以下の式により、粘度変化率を算出し、変化率が５０％未満の場合を○、５０～１５０％未満の場合を△、１５０％以上の場合を×とした。
粘度変化率（％）＝{（静置後の粘度）－（静置前の粘度）}／（静置前の粘度）ｘ１００
【０１２５】
【表５】

		評価例6	評価例7	評価例8	比較評価例3	比較評価例4
水性接着剤		X-1	X-2	X-3	X'-1	X'-2
水性接着剤の耐水接着性		○	○	○	×	×
塗料の配合安定性	ゲル物発生の有無	○	○	○	×	×
	粘度変化	○	○	○	△	×

【０１２６】
評価例９（水性繊維加工処理剤としての評価）
ポリウレタン樹脂水性分散体を用いて以下のように顔料捺染糊を作製した。
実施例９で得たポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－９）１００部に対して、粘弾性調整剤［「ＳＮシックナー６１８」サンノプコ（株）製］８．９部、シリコン系消泡剤［「ＳＮデフォーマー７７７」サンノプコ（株）製］０．９部、水３５部、酸化チタン４４．６部及び顔料［「ＮＬ レッド ＦＲ３Ｒ－Ｄ」山宋実業（株）社製］１８．９部を混合して、顔料捺染糊（Ｙ－１）を得た。顔料捺染糊（Ｙ－１）について、下記試験方法に基づいて顔料捺染された繊維布の耐水性及び顔料捺染糊の造膜性を試験した結果を表６に示す。
【０１２７】
評価例１０～１３（水性繊維加工処理剤としての評価）
ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－９）の代わりにポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－１０）～（Ｑ－１３）を、評価例９で使用した（Ｑ－９）と固形分含量が同等となるように添加する用いる以外は、評価例９と同様にして、評価例１０～１３用の水性繊維加工処理剤（Ｘ－２）～（Ｘ－５）を得た。

水性繊維加工処理剤（Ｘ－１）～（Ｘ－５）について、下記試験方法に基づいての耐水性及び繊維加工処理剤の配合安定性を評価した結果を表６に示す。

【０１２８】

比較評価例５～６

ポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ－９）の代わりにポリウレタン樹脂水分散体（Ｑ’－３）及び（Ｑ’－４）を、評価例９で使用した（Ｑ－９）と固形分含量が同等となるように添加する以外は、評価例９と同様にして比較用の顔料捺染糊（Ｙ’－１）及び（Ｙ’－２）を得た。顔料捺染糊（Ｙ’－１）及び（Ｙ’－２）について、下記試験方法に基づいて顔料捺染された繊維布の耐水性及び顔料捺染糊の配合安定性を試験した結果を表６に示す。

【０１２９】

＜顔料捺染された繊維布の耐水性評価方法＞

顔料捺染糊を綿金巾の型の上に縦２ｃｍ×横１０ｃｍで膜厚が０．２ｍｍとなるようにバーコーターを用いて塗布した。これを１４０℃に温調されたテンターで５分乾燥することにより顔料捺染された繊維布を得た。この顔料捺染された繊維布を、６０℃のイオン交換水中に１日間浸漬した後、取り出して表面を捺染処理していない繊維布で軽く拭き、目視により以下の評価基準で評価した。

○：捺染処理していない繊維布に色移りしない。

×：捺染処理していない繊維布に色移りがみられる。

【０１３０】

＜顔料捺染糊の配合安定性評価方法＞

（１）ゲル物発生の有無

得られた顔料捺染糊を３０℃に温調し、５日間静置しておき、ゲル物の発生を粒ゲージを使用し目視にて評価すると共に、粘度をＢ型粘度計で測定し、静置前後での粘度変化を評価した。ゲル物が発生しない場合を○、ゲル物が発生した場合を×とした。

（２）粘度変化

得られた顔料捺染糊を３０℃に温調し、５日間静置しておき、静置前後での粘度変化をＢ型粘度計で測定した。以下の式により、粘度変化率を算出し、変化率が５０％未満の場合を○、５０～１５０％未満の場合を△、１５０％以上の場合を×とした。

粘度変化率（％）＝{（静置後の粘度）－（静置前の粘度）}／（静置前の粘度）ｘ１００

【０１３１】

【表６】

		評価例9	評価例10	評価例11	評価例12	評価例13	比較評価例5	比較評価例6
顔料捺染糊		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y'-1	Y'-2
顔料捺染された繊維布の耐水性		○	○	○	○	○	×	×
顔料捺染糊の配合安定性	ゲル物発生の有無	○	○	○	○	○	×	×
	粘度変化	○	○	○	○	○	△	×

【産業上の利用可能性】

【０１３２】

本発明のポリウレタン樹脂水分散体は、塗料組成物、接着剤組成物、繊維加工処理剤組成物等に好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｄ 175/04	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	175/04	
Ｃ０９Ｄ 175/08	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	175/08	
Ｃ０９Ｊ 175/04	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	175/04	
Ｃ０９Ｊ 175/08	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	175/08	
Ｃ０９Ｊ 11/06	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ	11/06	
Ｄ０６Ｍ 15/564	*(2006.01)*	Ｄ０６Ｍ	15/564	

Ｆターム(参考) 4J034 BA06 BA08 CA02 CA04 CA05 CA12 CA13 CA14 CA15 CA16
CA17 CA22 CB01 CB02 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03 CC08
CC12 CC23 CC26 CC45 CC61 CC62 CC65 CD01 CD04 CD05
CD09 CE01 CE03 DA01 DB03 DB04 DB05 DF01 DF02 DF11
DF12 DF16 DF17 DF20 DF21 DF22 DG03 DG04 DG06 DG08
DG09 DG16 EA12 HA01 HA02 HA06 HA07 HA08 HB01 HB12
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC35 HC46 HC52 HC53 HC54
HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 JA13 JA30 JA42 KA01
KB02 KC23 KD02 KE02 QA02 QA05 QA07 QB04 QB05 QB14
QB17 QC05 RA07 RA08 RA09
4J038 DG101 DG131 DG262 GA06 GA09 KA03 MA10 NA01 NA04 NA25
PC10
4J040 EF101 EF131 EF282 GA07 GA13 JA03 JB09 KA16 LA06 LA07
MA09
4L033 AB01 AC15 CA50