

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 12 日 (12.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/005351 A1

- (51) 国際特許分類 :
C08L 75/04 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/065690
- (22) 国際出願日 : 201 1 年 7 月 8 日 (08.07.201 1)
- (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 2010-1561 18 2010 年 7 月 8 日 (08.07.2010) JP
特願 2010-279775 2010 年 12 月 15 日 (15.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 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).
- () 発明者 ; および
() 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) : 市橋 秀樹 (ICHIHASHI, Hideki). 中野 博之 (NAKANO, Hiroyuki). 山田 健史 (YAMADA, Takeshi). 足立 文夫 (ADACHI, Fumio).
- (74) 代理人 : 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 - 7 - 1 霞が関東急ビル 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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 COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 水性ポリウレタン樹脂分散体組成物及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is an aqueous polyurethane resin dispersion composition which, even when applied to a substrate of a metal or the like, can yield a coating film that suffers from little cracking and has high hardness and excellent solvent resistance and that can prevent the corrosion of a metal in the salt spray test. An aqueous polyurethane resin dispersion composition in which a polyurethane resin (A) and a polyurethane resin (B) are dispersed in an aqueous medium, said polyurethane (A) being a product obtained by reacting at least four components, namely, an aliphatic polycarbonate polyol (a_A), an acid-group-containing polyol compound (b_A), a polyisocyanate (d_A), and a chain extender (e_A), and said polyurethane (B) being a product obtained by reacting at least four components, namely, a polycarbonate polyol (a_B) that has an alicyclic structure in the main chain, an acid-group-containing polyol compound (b_B), a polyisocyanate compound (d_B), and a chain extender (e_B), and as necessary, a linear or branched polyol (c_B) that has a number-average molecular weight of 500 to 5,000.

(57) 要約 : 本発明は、金属等の基材に適用した場合にもクラックが発生しにくく、かつ、高い硬度を現し、耐溶剤性に優れ、塩水噴霧試験において金属の腐食を防止できる塗膜をもたらす水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を得ること。少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と、ポリイソシアネート (d_A) と、鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂 (A) と、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と、場合により存在する数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) と、鎖延長剤 (e_B) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂 (B) とが、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組成物とする。

明 細 書

発明の名称：

水性ポリウレタン樹脂分散体組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系媒体中に複数種の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組成物及びその製造方法、並びに水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有するコーティング剤組成物、塗料組成物及び合成皮革用組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネートポリオールは、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ポリウレタン樹脂を製造するための原料となる有用な化合物である。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を用いて得られる塗膜は、耐光性、耐熱性、耐加水分解性、耐油性に優れることが知られている（特許文献 1 及び 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開平 10—120757 号公報
特許文献 2：特開平 6—248046 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、水性ポリウレタン樹脂分散体を用いて得られた塗膜は、例えば、航空機・自動車等の外板、住宅の外壁面及び床材等の塗装対象となる基材の種類によって、塗膜の硬度が充分ではない場合があった。また、塗装対象となる基材の種類によっては、水性ポリウレタン樹脂分散体を用いて得られた塗膜に、クラック等が生じ、低温（20℃）で乾燥させた場合に塗膜の硬度が低下する場合があった。また、例えば、水性ポリウレタン樹脂分散

体を金属基材に適用した場合に、得られた塗膜は、金属の腐食を防止する効果と、曲げ加工におけるクラック発生を回避可能な屈曲性を両立できなかった。

[0005] 本発明は、熱可塑性樹脂、ゴム、エラストマー等の高温に曝すと変形してしまう基材、木材等の高温に曝すと変形や変色してしまう基材、可撓性基材、金属基材に適用した場合にも、クラックが発生しにくく、かつ、高い硬度を発現し、耐溶剤性に優れ、塩水噴霧試験において金属の腐食を防止できる塗膜をもたらす水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の従来技術の問題点を克服すべく、検討した結果、脂肪族ポリカーボネートポリオールを用いて得たポリウレタン樹脂と、脂環式構造を有するポリカーボネートポリオールを用いて得たポリウレタン樹脂とを水系媒体中に分散させることで、上記の要求される性能を満足する水性ポリウレタン樹脂分散体組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

[0007] 本発明は、具体的には、以下のとおりである。

[1] 少なくともポリウレタン樹脂 (A) と、ポリウレタン樹脂 (B) と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組成物であつて、

ポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、

ポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、

水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[2] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 以外のポリオール (c_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、[1] に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[3] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (A_p) を得て、次いで、ポリウレタンプレポリマー (A_p) と、鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、[1] に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[4] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 並びに脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 以外のポリオール (c_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (A_p) を得て、次いでポリウレタンプレポリマー (A_p) と鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、[2] に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[5] ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) 及び数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である[1] ~ [4] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[6] ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (B

p) を得て、次いでポリウレタンプレポリマー (B_p) と鎖延長剤 (e_B) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、[1]～[4] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[7] ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) 及び数平均分子量 500～5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (B_p) を得て、次いでポリウレタンプレポリマー (B_p) と鎖延長剤 (e_B) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、[1]～[5] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[8] 数平均分子量 500～5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) が、主鎖に脂環式構造を有しないポリエーテルポリオールである [5]～[7] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[9] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 3/97～75/25 である、[1]～[8] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[10] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 5/95～80/20 である [9] に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[11] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 30/70～55/45 である [10] に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[12] [1]～[11] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有するコーティング剤組成物。

[13] [1]～[11] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有する塗料組成物。

[14] 金属塗工用である、[13] に記載の塗料組成物。

[15] [1]～[11] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散

体組成物を含有する合成皮革用組成物。

[1 6] [1] ~ [1 1] のいずれかに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物の製造方法であって、ポリウレタン樹脂 (A) が水系媒体中に分散している水性ポリウレタン樹脂分散体と、ポリウレタン樹脂 (B) が水系媒体中に分散している水性ポリウレタン樹脂分散体とを混合する工程を含む、製造方法。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、熱可塑性樹脂、ゴム、エラストマー等の高温に曝すと変形してしまう基材や木材等の高温に曝すと変形や変色してしまう基材、可塑性基材に塗装した場合にも、クラックが生じにくく、かつ、20℃等の低温で乾燥させた場合にも、高い高度を発現し得る塗膜をもたらす水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を得ることができる。また、本発明によれば、金属基材に適用した場合にも、曲げ加工においてクラックが発生しにくく、かつ、耐溶剤性に優れ、塩水噴霧試験において金属の腐食を防止できる塗膜をもたらす水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を提供することができる。本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物は、塗料組成物、コーティング剤、プライマーの原料等として有用であり、特に、金属基材に適用される塗料組成物、コーティング剤組成物、合成皮革用組成物として有用性が高い。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1] 塩水噴霧試験における、試験片の状態を表す模式図である。
[図2] 塩水噴霧試験における、120時間後の試験片の状態を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

- [001 0] 本発明は、少なくともポリウレタン樹脂 (A) と、ポリウレタン樹脂 (B) と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組成物に関する。
- [001 1] 本発明は、少なくともポリウレタン樹脂 (A) と、ポリウレタン樹脂 (B) と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組成物であ

つて、

ポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、

ポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、

水性ポリウレタン樹脂分散体組成物に関する。

[001 2] さらに本発明は、少なくともポリウレタン樹脂 (A) と、ポリウレタン樹脂 (B) と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組成物であって、

ポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、

ポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物に関する。

[001 3] [ポリウレタン樹脂 (A)]

本発明におけるポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である。本発明のポリウレタン樹脂 (A) は、上記成分に加

えて、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 以外のポリオール (c_A) を反応させて得てもよい。

[0014] (脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A))

本発明における脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) は、カーボネート構造及び水酸基以外の主鎖を構成する部分が、直鎖又は分岐鎖状の炭化水素基であるポリカーボネートポリオールをいう。したがって、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) は、主鎖に脂環式構造及び芳香族構造の両方を有さない。本明細書における「脂肪族」とは、直鎖又は分岐鎖状の炭化水素をいうこととする。

[0015] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) は、直鎖状脂肪族ポリカーボネートポリオールであっても、分岐鎖状脂肪族ポリカーボネートポリオールであってもよい。また、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の主鎖中には、直鎖構造の炭化水素基 (例えば、直鎖状アルキレン基) 及び分岐鎖構造の炭化水素基 (例えば、分岐状アルキレン基) が共存していてもよい。

[0016] 脂肪族ポリカーボネートポリオール中の水酸基の数は、特に制限されないが、塗膜の耐溶剤性が向上する点から、2個の水酸基を有する脂肪族ポリカーボネートジオールが好ましい。

[0017] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の数平均分子量は、特に制限されず、400～6,000であることが好ましい。この範囲であれば、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を用いて得られる塗膜に、十分なクラック抑制効果及び硬度を容易に付与することができる。数平均分子量は、600～4,000であることがより好ましく、900～3,500であることが特に好ましい。

[0018] 本明細書において、数平均分子量とは、いずれも JIS K 1577 に準拠して測定した水酸基価 (mg KOH/g) に基づいて算出した数平均分子量である。例えば、水酸基が分子内に N 個存在する場合、水酸基価から以下式により算出できる。

$$\text{数平均分子量} = (56,100 \times N) / (\text{ポリカーボネートポリオール})$$

の水酸基価)

[0019] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の合成方法は、特に制限されず、例えば、脂肪族ポリオールの少なくとも1種と炭酸エステルとのエステル交換反応や、脂肪族ポリオールの少なくとも1種とホスゲンとの反応により得ることができる。複数種の脂肪族ポリオールを用いる場合には、複数種の脂肪族ポリオールを、炭酸エステル又はホスゲンと反応させることによって合成する方法、特定種の脂肪族ポリオールを、炭酸エステル又はホスゲンと反応させてポリカーボネートポリオールを得て、これを他の脂肪族ポリオール及び炭酸エステル又はホスゲンと反応させることによって合成する方法等が挙げられる。エステル交換反応により得られた脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) が、塩素含有量が低く、着色等の副反応が起こりにくいいため好ましい。

[0020] 脂肪族ポリオール及び炭酸エステルからポリカーボネートポリオールを合成するためには、例えば、反応器中に炭酸エステルのモル数に対して過剰のモル数の脂肪族ポリオールを仕込み、温度 160 ~ 200 °C 及び圧力 50 mmHg 程度で 5 ~ 6 時間反応させた後、更に数 mmHg 以下の圧力において 200 ~ 220 °C で数時間反応させる方法が挙げられる。前記反応においては副生するアルコールを系外に抜き出しながら反応させることが好ましい。その際、炭酸エステルが、前記副生するアルコールと共沸することにより系外へ抜け出る場合には、炭酸エステルを過剰量仕込む必要がある。また、上記の反応において、チタニウムテトラブトキシド等の触媒を使用してもよい。

[0021] 脂肪族ポリオールは、特に制限されず、例えば、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-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペン

タンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、2-メチル-1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,6-ヘキサジオール、1,6-ヘプタンジオール等の分岐鎖状脂肪族ジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール等が挙げられる。これらの脂肪族ポリオールは、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0022] 炭酸エステルは、特に制限されず、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の脂肪族炭酸エステル、ジフエニルカーボネート等の芳香族炭酸エステル、エチレンカーボネート等の環状炭酸エステル等が挙げられる。中でも、合成のしやすさから、脂肪族炭酸エステルが好ましく、ジメチルカーボネートが特に好ましい。

[0023] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0024] (酸性基含有ポリオール化合物 (b_A))

本発明における酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) は、分子中に2個以上の水酸基と1個以上の酸性基を有する化合物をいう。酸性基としては、カルボキシ基、スルホン基、リン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられ、好ましくはカルボキシ基である。2個の水酸基を有する酸性基含有ジオール化合物が好ましい。

[0025] 中でも、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) として、分子中に2個の水酸基と1個以上のカルボキシ基を有する化合物が好ましく、より好ましくは分子中に2個以上の水酸基と1個のカルボキシ基を有する化合物である。分子中に2個の水酸基とカルボキシ基を1個以上有する化合物と、分子中に、2個の水酸基とスルホン基、リン酸基又はフェノール性水酸基を1個以上有する酸性基含有ポリオール化合物を併用することもできる。

[0026] 酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) は、特に制限されず、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等のジメチロールアルカン酸；N,N-ビスヒドロキシエチルダリシン、N,N-ビス（

2-ヒドロキシエチル)アラニン、3,4-ジヒドロキシプタンスルホン酸、3,6-ジヒドロキシ-2-トルエンスルホン酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸等が挙げられる。この中でも入手の容易さの観点から、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がさらに好ましい。

[0027] 酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0028] (ポリオール (c_A))

ポリウレタン樹脂 (A) の製造には、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 以外のポリオール (c_A) (以下「ポリオール (c_A) 」ともいう) を用いてもよい。

[0029] ポリオール (c_A) は、特に制限されず、例えば、低分子量ポリオール又は高分子量ポリオールが挙げられ、好ましくは、低分子量ポリオールである。本明細書において、低分子量ポリオールとは、数平均分子量が500未満のポリオールをいい、高分子量ポリオールとは、数平均分子量が500以上のポリオールをいう。

[0030] 低分子量ポリオールは、特に制限されず、例えば、炭素原子数2~9の脂肪族ポリオール又は炭素原子数3~12の脂環式構造を有するポリオールが挙げられる。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の炭素原子数2~9の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、2,7-ノルボルナンジオール、テトラヒドロ

フランジメタノール、2, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-1, 4-ジオキサン等の炭素原子数4～12の脂環式構造を有するジオール等のジオールが挙げられる。また、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のポリオールを用いてもよい。

[0031] 高分子量ポリオールは、特に制限されないが、数平均分子量が500～5,000であり、高分子量ポリオールの主鎖が直鎖又は分岐鎖状のものが好ましい。

[0032] 具体的には、ポリカーボネートポリオール(ただし、脂肪族ポリカーボネートポリオール(a_A)を除く)、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオールを好適に用いることができる。ポリカーボネートポリオールは、例えば、ビスフェノールA・ポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0033] ポリエステルポリオールは、特に制限されず、例えば、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、ポリエチレンブ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アジペートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール、ポリブチレンサクシネートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート)ジオール、1, 6-ヘキサンジオールとダイマー酸の重縮合物等が挙げられる。

[0034] ポリエーテルポリオールは、特に制限されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール(P T M G)、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとブチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられる。さらに、エーテル結合とエステル結合とを有するポリエーテルポリエステルポリオール等を用いることもできる。

[0035] ポリオール(c_A)は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0036] 本発明において、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) の合計の水酸基当量数は、製造の容易さ、塗膜の硬度の点から、300～1,000であることが好ましく、400～800であることがより好ましく、500～700であることが特に好ましい。

[0037] 本明細書において、水酸基当量数は、以下の式で算出することができる。

各ポリオールの水酸基当量数 = 各ポリオールの分子量 / 各ポリオールのOH基の数

合計の水酸基当量数 = M / ポリオールの合計mol数

M = 各ポリオールの水酸基当量数 × 各ポリオールのmol数の合計値

ポリウレタン樹脂 (A) について、 M は、[脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の水酸基当量数 × ポリカーボネートポリオール (a_A) のmol数] + 酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) の水酸基当量数 × 酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) のmol数] + [(ポリオール (c_A) の水酸基当量数 × (ポリオール (c_A) のmol数)]である。

[0038] (ポリイソシアネート化合物 (d_A))

本発明におけるポリイソシアネート化合物 (d_A) は、分子中に2個以上のイソシアナト基を有するものであれば、特に制限されず、例えば、1,3-フエニレンジイソシアネート、1,4-フエ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、4,4'-ジフエニルメタンジイソシアネート (MDI)、2,4-ジフエニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトビフエニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフエニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフエニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフエニルメタントリイソシアネート、*m*-イソシアナトフエニルスルホニルイソシアネート、*p*-イソシアナトフエニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；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、リジンイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、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の脂肪族ポリイソシアネート化合物；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)、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の脂環式ポリシアネート化合物等が挙げられる。中でも、反応性の制御と弾性率付与等の観点から、4,4'-ジフェニレンメタンジイソシアネート(MDI)、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)が好ましい。

[0039] ポリイソシアネート化合物 (d_A) としては、分子中に2個のイソシアナト基を有するジイソシアネート化合物が好ましいが、ポリウレタン樹脂 (A) がゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートのようなイソシアナト基を3個以上有するポリイソシアネートも使用することができる。

[0040] ポリイソシアネート化合物 (d_A) は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0041] (ポリウレタンプレポリマー (A_p))

本発明におけるポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A) 及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含

有ポリオール化合物 (b_A)、ポリオール (c_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A) 及び鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であってもよい。ポリウレタン樹脂 (A) の調製においては、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させて、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を得て、次いで、これを鎖延長剤 (e_A) と反応させて、ポリウレタン樹脂 (A) とすることができる。ここで、ポリウレタンプレポリマー (A_p) は、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と、ポリオール (c_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させて得られるものであってもよい。

[0042] ポリウレタンプレポリマー (A_p) の調製において、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) からなるポリオール成分の全量を 100 重量部とした場合、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の割合は、塗膜の硬度の点から、好ましくは 80 ~ 99 重量部であり、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) の割合は、分散性及び塗膜の耐水性の点から、好ましくは 1 ~ 20 重量部である。脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) の割合は、より好ましくは 85 ~ 98 重量部、特に好ましくは 90 ~ 97 重量部であり、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) の割合は、より好ましくは 2 ~ 15 重量部、特に好ましくは 3 ~ 10 重量部である。ポリオール (c_A) の割合は、塗膜の硬度及び分散性の点から、好ましくは 0 ~ 30 重量部、全ポリオール成分中の脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) の割合を十分に確保するため、より好ましくは 0 ~ 19 重量部であり、さらに好ましくは 0 ~ 10 重量部、特に好ましくは 0 ~ 5 重量部である。

[0043] ポリイソシアネート化合物 (d_A) は、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) からなるポリオール成分の全水酸基のモル数に対して、ポリイ

ソシアネート化合物 (d_A) のイソシアナト基のモル数の比が 1.01 ~ 2.5 となる量が好ましい。比が、この範囲であれば、分子末端にイソシアナト基を有しないポリウレタンプレポリマーが多くなり、鎖延長剤と反応しない分子が多くなるのが容易に回避でき、その一方で、未反応のポリイソシアネート化合物 (d_A) が多量に反応系内に残ることもない。比は、1.2 ~ 2.2 であることがより好ましく、1.2 ~ 2.0 であることがさらに好ましい。

[0044] ポリウレタンプレポリマー (A_p) の調製において、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) からなるポリオール成分と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) との反応は、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) を順不同でポリイソシアネート化合物 (d_A) と反応させてもよく、ポリオール成分の2種以上を混合して、ポリイソシアネート化合物 (d_A) と反応させ、次いで残りのポリオール成分を反応させてもよい。反応は、不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、大気雰囲気下で行ってもよい。

[0045] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) との反応の際には、触媒を用いることができる。触媒は、特に制限はされず、例えば、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) や鉛系触媒 (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。中でも、反応性の観点から、ジブチル錫ジラウレートが好ましい。

[0046] 脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 及び場合により存在するポリオール (c_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) との反応の際の反応温度は、特に制限はされず、例えば、40

～ 150℃にすることができる。この範囲であれば、原料の凝固を容易に回避でき、得られるポリウレタンプレポリマーの粘度も適切であり、副反応も抑制することができる。反応は、無溶媒下でも、有機溶媒を加えて行なってもよい。有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N—メチルピロリドン、N—エチルピロリドン、酢酸エチル等が挙げられる。また、有機溶媒は、1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。中でも、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルは、ポリウレタン樹脂 (A) の調製において、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を水に分散させ、鎖伸長反応を行なった後に、加熱減圧により容易に除去できるので好ましい。また、N—メチルピロリドン、N—エチルピロリドンは、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物から塗膜が形成する際に造膜助剤として働くため好ましい。

[0047] 本発明において、ポリウレタンプレポリマー (A_p) の酸性基の平均含有量は、1.0～13.0重量%であることが好ましい。この範囲であれば、水系媒体への分散性が十分で、良好な長期保存安定性を容易に得ることができ、塗膜の耐水性も良好である。本明細書において、「ポリウレタンプレポリマーの酸性基の平均含有量」とは、ポリウレタンプレポリマーの調製に際して用いられる有機溶媒及びポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させるための中和剤を除いた、いわゆる固形分中の酸性基の平均含有量である。

[0048] (鎖延長剤 (e_A))

本発明における鎖延長剤 (e_A) は、イソシアナト基と反応性を有する基を分子内に2個以上有する化合物であれば、特に制限されず、例えば、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、1,4—ブタンジアミン、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、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物、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、1, 6-ヘキサジオール等のジオール化合物、ポリエチレングリコールに代表されるポリアルキレングリコール類、水等が挙げられる。中でも、1級ジアミン化合物が好ましい。これらは、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

[0049] 鎖延長剤 (e_A) の添加量は、得られるポリウレタン樹脂 (A) の分子量の低下を抑制し、十分な塗膜強度を得る点から、ポリウレタンプレポリマー (A_p) 中の鎖延長起点となるイソシアナト基の当量以下であることが好ましい。より好ましくは、イソシアナト基の0.7~0.99当量である。

[0050] 鎖延長剤 (e_A) の添加は、ポリウレタンプレポリマー (A_p) の水への分散後でもよく、分散中でもよい。鎖延長は水によっても行うことができる。この場合は分散媒としての水が鎖延長剤を兼ねることになる。

[0051] また、必要に応じて、鎖延長剤 (e_A) と共に末端停止剤を使用し、ポリウレタン樹脂 (A) の分子量を調整することができる。末端停止剤は、特に限定されず、例えば、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジェタノールアミン等のモノアミン；エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の1価アルコール等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。

[0052] (ポリウレタン樹脂 (A))

ポリウレタン樹脂 (A) は、ポリウレタンプレポリマー (A_p) と鎖延長剤 (e_A) を反応させて得ることができる。ポリウレタン樹脂 (A) の数平均分子量は、5,000~200,000とすることができる。ポリウレタン樹脂 (A) は、1種を単独で用いることもでき、複数種を併用してもよい。

[0053] (水系媒体)

本発明においては、ポリウレタン樹脂 (A) を、水系媒体中の分散体として得ることができる。水系媒体としては、水や水と親水性有機溶媒との混合

媒体等が挙げられる。水としては、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粒子が不安定になることを考慮して、好ましくはイオン交換水が挙げられる。親水性有機溶媒としては、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、ジメチルスルホキシド、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。水系媒体中の親水性有機溶媒の量としては、0～20 重量%が好ましい。

[0054] 本発明において、ポリウレタン樹脂 (A) の分散体は、
 ポリウレタンプレポリマー (A_p) を得る工程 ($\alpha 1$) と；
 ポリウレタンプレポリマー (A_p) を中和する工程 ($\beta 1$) と；
 ポリウレタンプレポリマー (A_p) を水系媒体中に分散させる工程 ($\alpha 1$)
 ;及び
 ポリウレタンプレポリマー (A_p) のイソシアナト基と鎖延長剤 (e_A) とを反応させて水性ポリウレタン樹脂 (A) を得る工程 ($\delta 1$)
 により製造することができる。

[0055] ポリウレタンプレポリマー (A_p) を得る工程 ($\alpha 1$) については、上述のとおりである。

[0056] ポリウレタンプレポリマー (A_p) の酸性基を中和する工程 ($\beta 1$) において使用できる中和剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N—メチルジェタノールアミン、N—フェニルジェタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジェチルエタノールアミン、N—メチルモルホリン、ピリジン等の有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類、アンモニア等が挙げられる。中でも、有機アミン類が好ましく、より好ましくは 3 級アミンであり、さらに好ましくはトリエチルアミンである。

[0057] ポリウレタンプレポリマー (A_p) を水系媒体中に分散させる工程 ($\alpha 1$) において、水系媒体中にポリウレタンプレポリマーを分散させる方法は、特

に限定されず、例えば、ホモミキサーやホモジナイザー等によって攪拌されている水系媒体中に、ポリウレタンプレポリマー (A_p) 又はポリウレタンプレポリマー (A_p) の溶液を添加する方法、あるいはホモミキサーやホモジナイザー等によって攪拌されているポリウレタンプレポリマー (A_p) 中に水系媒体を添加する方法等がある。

[0058] ポリウレタンプレポリマー (A_p) のイソシアナト基と鎖延長剤 (e_A) とを反応させて水性ポリウレタン樹脂 (A) を得る工程 ($\delta 1$) において、反応は、冷却下でゆっくりと行ってもよく、あるいは、場合によっては加熱条件下で反応を促進して行ってもよい。反応温度は、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0059] ポリウレタンプレポリマー (A_p) の酸性基を中和する工程 ($\beta 1$) と、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を水系媒体中に分散させる工程 ($\alpha 1$) は同時に行ってもよく、また、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を水系媒体中に分散させる工程 ($\alpha 1$) と、鎖延長剤 (e_A) と反応させて水性ポリウレタン樹脂 (A) を得る工程 ($\delta 1$) は同時に行ってもよい。分散体中のポリウレタン樹脂 (A) の割合は、 $5 \sim 60$ 重量%が好ましく、より好ましくは $20 \sim 50$ 重量%である。

[0060] [ポリウレタン樹脂 (B)]

本発明のポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、数平均分子量 $500 \sim 5,000$ を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である。

[0061] (主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B))

本発明における主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) は、カーボネート構造及び水酸基以外の主鎖を構成する部分に、脂環式構造を有するものであれば、特に制限されない。脂環式構造とは、単環であっても、ビシクロ環や縮合環であってもよく、また、環は、酸素、窒素、硫

黄等の 1 個以上のヘテロ原子によって中断されていてもよい。脂環式構造は、好ましくは 4 ~ 7 個の炭素原子で環を形成する。また、 (a_B) の主鎖中には、脂環式構造の他に直鎖構造の炭化水素基及び／又は分岐鎖構造の炭化水素基が共存していてもよい。脂環式構造を主鎖に有するポリウレタン樹脂を含有することにより、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物から得られる塗膜は、優れた硬度を発現する。

[0062] 主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) の数平均分子量は、特に制限されず、その数平均分子量が 400 ~ 5,000 であることが好ましい。この範囲であれば、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) とポリイソシアネート化合物 (d_B) との反応性が良好であり、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) の取り扱いが容易であり、塗膜を形成した場合に割れの発生を抑制することができる。数平均分子量は、400 ~ 4,000 であることが好ましく、400 ~ 3,000 であることがより好ましい。

[0063] 主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) は、特に制限されず、例えば、主鎖に脂環式構造を有するポリオールと炭酸エステルとを反応させて得られるポリカーボネートポリオールや、主鎖に脂環式構造を有するポリオールと他のポリオールと炭酸エステルとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。中でも、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体の分散性の観点から、主鎖に脂環式構造を有するポリオール化合物と他のポリオールと炭酸エステルとを反応させて得られるポリカーボネートポリオールが好ましい。

[0064] 主鎖に脂環式構造を有するポリオールは、特に制限されず、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-シクロペンタジオール、1,4-シクロヘプタジオール、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジオキサン、2,7-ノルボルナジオール、テトラヒドロフランジメタノール、1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサン等の主鎖に脂

環式構造を有するジオール等が挙げられ、中でも入手の容易さから 1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

[0065] さらに、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) の原料として、主鎖に脂環式構造を有するポリオールに加えて、主鎖に脂環式構造を有するポリオール以外のポリオールを併用することもできる。そのようなポリオールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族ジオールが挙げられる。

[0066] 本発明において、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) における脂環式構造の割合は、硬度の点及び取り扱い性の点から、20～65%であることが好ましく、30～55%であることがより好ましく、40～55%であることがさらに好ましい。

[0067] 本発明において、脂環式構造の割合とは、ポリカーボネートポリオールの分子量に対する、脂環式構造を構成する部分 (例えば 1, 4-シクロヘキサンジメタノールの場合は、シクロヘキサンから2個の水素原子を除いた部分であり、テトラヒドロフランジメタノールの場合は、テトラヒドロフランから2個の水素原子を除いた部分) の分子量の合計の割合を指す。

[0068] 主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) を合成するにあたっては、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) と同様に炭酸エステル又はホスゲンを用いることができる。炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の脂肪族炭酸エステル、ジフェニルカーボネート等の芳香族炭酸エステル、エチレンカーボネート等の環状炭酸エステル等が挙げられる。中でも取り扱い性及び副生成物の除去容易性からジメチルカーボネートが好ましい。また、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) を合成するためには、脂肪族ポリカー

ボネー トポ リオール (a_A) を合成する場合と同様の温度、圧力、時間その他操作方法を採用することができる。

[0069] 主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネー トポ リオール (a_B) の製造方法としては、特に制限はなく、例えば、(1) 主鎖に脂環式構造を有する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ことによって製造する方法、(2) 主鎖に脂環式構造を有するポリオール以外のポリオールと主鎖に脂環式構造を有する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ことによって製造する方法、(3) 主鎖に脂環式構造を有するポリオール以外の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ことによって得たポリカーボネー トポ リオールと、主鎖に脂環式構造を有するポリオールとをエステル交換反応させることによって製造する方法、(4) 主鎖に脂環式構造を有する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ことによって得たポリカーボネー トポ リオールと、主鎖に脂環式構造を有するポリオール以外のポリオールとをエステル交換反応させることによって製造する方法、(5) 主鎖に脂環式構造を有する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ことによって得られたポリカーボネー トポ リオールと、主鎖に脂環式構造を有するポリオール以外の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ことによって得られたポリカーボネー トポ リオールとをエステル交換反応させることによって製造する方法等が挙げられる。

[0070] 主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネー トポ リオール (a_B) は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0071] (酸性基含有ポリオール化合物 (b_B))

本発明における酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) は、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と同様に、分子中に2個以上の水酸基と1個以上の酸性基を有する化合物をいう。酸性基としては、カルボキシ基、スルホニル基、リン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられ、好ましくはカルボキシ基である。2個の水酸基を有する酸性基含有ジオール化合物が好ましい。酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) については、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)

の具体例及び好ましい例が適用される。

[0072] ((ポリオール (c_B))

本発明で利用できるポリオール (c_B) は、数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する、直鎖状又は分岐鎖状のポリオールである。数平均分子量は、金属基材の塗膜としたときの塩水噴霧試験における金属の腐食耐性の点から、650 ~ 3,000 が好ましく、より好ましくは 1,000 ~ 2,500 である。ポリオール (c_B) としては、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、ポリエーテルエステルポリオール、アクリルポリオールを好適に用いることができる。中でも、耐加水分解性が高い点からポリエーテルポリオールが好ましい。

[0073] ポリエステルポリオールは、特に制限されず、例えば、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、ポリエチレンブ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アジペートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール、ポリブチレンサクシネートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)ジオール、1,6-ヘキサンジオールとダイマー酸の重縮合物等が挙げられる。

[0074] ポリエーテルポリオールは、特に制限されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール (PTMG)、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられる。さらに、エーテル結合とエステル結合とを有するポリエーテルポリエステルポリオール等を用いることもできる。ポリオール (c_B) は、ポリエーテルジオールであることが好ましい。より好ましくは、ポリテトラメチレングリコール (PTMG) である。

[0075] ポリオール (c_B) は、1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0076] 本発明のポリウレタン樹脂 (B) を製造するにあたっては、ポリオールとして、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) 及び数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖状又は分岐鎖状のポリオール (c_B) 以外のポリオール (f_B) を含有させてもよい。 (f_B) としては、ポリオール (c_A) と同様の具体例及び好ましい例が適用される。前記ポリオール (f_B) は、その数平均分子量が 50 以上 500 未満の低分子量ポリオールが好ましい。

[0077] (ポリイソシアネート化合物 (d_B))

本発明で利用できるポリイソシアネート化合物 (d_B) としては、分子中に 2 個以上のイソシアナト基を有するものであれば、特に制限されず、ポリイソシアネート化合物 (d_A) の具体例及び好ましい例が適用される。

[0078] (ポリウレタンプレポリマー (B_p))

本発明におけるポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B) 及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B) 及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であってもよい。ポリウレタン樹脂 (B) の調製においては、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させて、ポリウレタンプレポリマー (B_p) を得て、次いで、これを鎖延長剤 (e_B) と反応させて、ポリウレタン樹脂 (B) とすることができる。ここで、ポリウレタンプレポリマー (B_p) は、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) と、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と、数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させ

て得られるものであってもよい。

[0079] ポリウレタンプレポリマー (B_p) の調製において、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) と酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と場合により存在するポリオール (c_B) からなるポリオール成分の全量を 100 重量部とした場合、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) の割合は、塗膜の硬度の点から、好ましくは 60 ~ 95 重量部であり、より好ましくは 65 ~ 95 重量部であり、さらに好ましくは 65 ~ 90 重量部であり、特に好ましくは 70 ~ 90 であり、最も好ましくは 75 ~ 85 重量部であり、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) の割合は、分散性及び塗膜の耐水性の点から、好ましくは 10 ~ 40 重量部、より好ましくは 10 ~ 30 重量部、さらに好ましくは 10 ~ 25 重量部であり、ポリオール (c_B) の割合は、塗膜の硬度及び分散性の点から、好ましくは 0 ~ 30 重量部、全ポリオール成分中のポリカーボネートポリオール (a_B) 及び (b_B) の割合を十分に確保するため、より好ましくは 1 ~ 30 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 25 重量部、特に好ましくは 1 ~ 15 重量部である。主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) の割合は、より好ましくは 65 ~ 85 重量部、特に好ましくは 75 ~ 85 重量部であり、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) の割合は、より好ましくは 10 ~ 30 重量部、特に好ましくは 10 ~ 25 重量部であり、ポリオール (c_B) の割合は、より好ましくは 1 ~ 25 重量部、特に好ましくは 3 ~ 15 重量部である。

[0080] ポリイソシアネート化合物 (d_B) は、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、場合により存在する数平均分子量 500 ~ 5000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) からなるポリオール成分の全水酸基のモル数に対して、ポリイソシアネート化合物 (d_B) のイソシアナト基のモル数の比が、1.01 ~ 2.5 となる量が好ましい。比が、この範囲であれば、分子末端にイソシアナト基を有しないポリウレタンプレポリマーが多くなり、鎖延長剤と反応しない分子が多くなるのが容易に回避でき、未反応のポリイソシアネート化

合物 (d_B) が多量に反応系内に残ることもない。比は、 $1.2 \sim 2.2$ であることがより好ましく、 $1.2 \sim 2.0$ であることがさらに好ましい。

[0081] ポリウレタンプレポリマー (B_p) の調製においては、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を調製する場合と同様の順序、反応条件等を適用することができる。また、ポリウレタンプレポリマー (A_p) を製造する場合と同様に触媒を用いることもできる。

[0082] 本発明において、ポリウレタンプレポリマー (B_p) の酸性基の平均含有量は、 $2.0 \sim 13.0$ 重量%であることが好ましい。この範囲であれば、水系媒体への分散性が十分で、良好な長期保存安定性を得ることができ、塗膜の耐水性も良好である。

[0083] (鎖延長剤 (e_B))

本発明における鎖延長剤 (e_B) は、イソシアナト基と反応性を有する基を一分子内に2個以上有する化合物であれば、特に制限されず、鎖延長剤 (e_A) の具体例及び好ましい例が適用される。

[0084] 鎖延長剤 (e_B) の添加量は、得られるポリウレタン樹脂 (B) の分子量の低下を抑制し、十分な塗膜強度を得る点から、ポリウレタンプレポリマー (B_p) 中の鎖延長起点となるイソシアナト基の当量以下であることが好ましい。より好ましくはイソシアナト基の $0.7 \sim 0.99$ 当量である。

[0085] 鎖延長剤 (e_B) の添加は、ポリウレタンプレポリマー (B_p) の水への分散後でもよく、分散中でもよい。また、必要に応じて、鎖延長剤 (e_B) と共に末端停止剤を使用することもできる。

[0086] (ポリウレタン樹脂 (B))

ポリウレタン樹脂 (B) は、ポリウレタンプレポリマー (B_p) と鎖延長剤 (e_B) を反応させて得ることができる。ポリウレタン樹脂 (B) の数平均分子量は、通常 $5,000 \sim 200,000$ 程度である。ポリウレタン樹脂 (B) は、それぞれ、1種を単独で用いてもよく、複数種を併用してもよい。本発明においては、ポリウレタン樹脂 (B) を、水系媒体中の分散体として得ることができる。水系媒体の種類、量については、ポリウレタン樹脂 (A

) の具体例及び好ましい例が適用される。

- [0087] 本発明において、ポリウレタン樹脂 (B) の分散体は、
 ポリウレタンプレポリマー (B_p) を得る工程 ($\alpha 2$) と ;
 ポリウレタンプレポリマー (B_p) を中和する工程 ($\beta 2$) と ;
 ポリウレタンプレポリマー (B_p) を水系媒体中に分散させる工程 ($\gamma 2$)
 ;及び
 ポリウレタンプレポリマー (B_p) のイソシアナト基と鎖延長剤 (e_B) と
 を反応させて水性ポリウレタン樹脂 (B) の分散体を得る工程 ($\delta 2$) により製造することができる。工程 ($\alpha 2$)、($\beta 2$)、($\gamma 2$) 及び ($\delta 2$) は、各々、($\alpha 1$)、($\beta 1$)、($\gamma 1$) 及び ($\delta 1$) と同様の反応条件、試薬、操作方法、順序を適用することができる。分散体中のポリウレタン樹脂 (B) の割合は、5 ~ 60 重量%が好ましく、より好ましくは20 ~ 50 重量%である。

- [0088] (水性ポリウレタン樹脂分散体組成物)

本発明における水性ポリウレタン樹脂分散体組成物では、ポリウレタン樹脂 (A) 及びポリウレタン樹脂 (B) とが水系媒体中に分散されている。

- [0089] 本発明における水性ポリウレタン樹脂分散体組成物は、ポリウレタン樹脂 (A) が水系媒体中に分散された水性ポリウレタン樹脂分散体と、ポリウレタン樹脂 (B) が水系媒体中に分散された水性ポリウレタン樹脂分散体とを、それぞれ製造し、その後、両者を混合することにより製造することが好ましい。混合方法は、特に制限されず、例えば、一方の水性ポリウレタン樹脂分散体を攪拌しているところに、他方の水性ポリウレタン樹脂分散体を少しずつ加えていくことが好ましい。

- [0090] 水性ポリウレタン樹脂分散体組成物において、ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合割合は、特に制限されず、固形分比で (A) / (B) が3 / 97 ~ 75 / 25であることが好ましく、5 / 95 ~ 80 / 20であることがより好ましい。例えば、30 / 70 ~ 55 / 45の範囲とすることができる。この範囲であれば、水性ポリウレタン樹脂分散体組成

物を塗布し、20℃等の低温で乾燥させた場合にも、塗膜にひびが入りにくい塗膜が得られる。

[0091] 水性ポリウレタン樹脂分散体組成物には、ポリウレタン樹脂 (A) 及びポリウレタン樹脂 (B) の他に、その他のポリウレタン樹脂、粘度調整剤、安定剤、酸化防止剤、防腐剤、防かび剤、pH調整剤、濡れ性改良剤等の添加剤を添加することができる。

[0092] 塗料組成物及びコーティング剤組成物]

本発明において、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有する塗料組成物及びコーティング剤組成物には、塗装の最表面の塗料やコーティング剤だけでなく、中間層を形成するプライマーも含む。

[0093] 塗料組成物及びコーティング剤組成物には、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体以外にも、他の樹脂を添加することができる。他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0094] 他の樹脂は、1種以上の親水性基を有することが好ましく、親水性基としては、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等が挙げられる。

[0095] 他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0096] ポリエステル樹脂及びアクリル樹脂が水酸基を有する場合には、樹脂中の一部又は全部の水酸基とポリイソシアネート化合物とをウレタン反応させることにより、これらの樹脂を伸長させ高分子量化した、いわゆるウレタン変性ポリエステル樹脂又はウレタン変性アクリル樹脂を併用してもよい。

[0097] ポリエステル樹脂は、通常、酸成分とアルコール成分とのエステル化反応又はエステル交換反応によって製造することができる。酸成分としては、通常、ポリエステル樹脂の製造に際して使用される化合物を使用することができ、例えば、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸、芳香族多塩基酸等が挙げら

れる。

[0098] ポリエステル樹脂の水酸基価は、 $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $50 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $80 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましい。前記ポリエステル樹脂の酸価は、 $1 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $15 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $25 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましい。ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、 $500 \sim 500,000$ が好ましく、 $1,000 \sim 300,000$ がより好ましく、 $1,500 \sim 200,000$ がさらに好ましい。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（ポリスチレン換算）により測定した値である。

[0099] アクリル樹脂としては、水酸基含有アクリル樹脂が好ましい。水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びこのモノマーと共重合可能な他の重合性不飽和モノマーとを、例えば、有機溶媒中での溶液重合法、水中でのエマルジョン重合法等の既知の方法によって共重合させることにより製造できる。

[0100] 水酸基含有重合性不飽和モノマーは、1分子中に、水酸基及び重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であれば、特に制限はなく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；これらのモノエステル化物の ϵ -カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0101] 水酸基含有アクリル樹脂は、カチオン性官能基を有することが好ましい。カチオン性官能基を有する水酸基含有アクリル樹脂は、例えば、重合性不飽和モノマーの1種として、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基等のカチオン性官能基を有する重合性不飽和モノマーを用いることにより製造でき

る。

[01 02] 水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は、貯蔵安定性や得られる塗膜の耐水性等の観点から、1～200 mg KOH/g が好ましく、2～100 mg KOH/g がより好ましく、3～60 mg KOH/g がさらに好ましい。

[01 03] また、水酸基含有アクリル樹脂がカルボキシル基等の酸基を有する場合、該水酸基含有アクリル樹脂の酸価は、得られる塗膜の耐水性等の観点から、1～200 mg KOH/g が好ましく、2～150 mg KOH/g がより好ましく、5～100 mg KOH/g がさらに好ましい。

[01 04] 水酸基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は、1,000～200,000 が好ましく、2,000～100,000 がより好ましく、さらに好ましくは3,000～50,000 である。

[01 05] ポリエーテル樹脂としては、エーテル結合を有する重合体又は共重合体が挙げられ、ポリオキシエチレン系ポリエーテル、ポリオキシプロピレン系ポリエーテル、ポリオキシブチレン系ポリエーテル、ビスフェノール A 又はビスフェノール F 等の芳香族ポリヒドロキシ化合物から誘導されるポリエーテル等が挙げられる。

[01 06] ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノール化合物から誘導された重合体が挙げられ、例えばビスフェノール A ・ポリカーボネート等が挙げられる。

[01 07] ポリウレタン樹脂としては、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等の各種ポリオール成分とポリイソシアネート化合物との反応によって得られるウレタン結合を有する樹脂が挙げられる。

[01 08] エポキシ樹脂としては、ビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンの反応によって得られる樹脂等が挙げられる。ビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノール A 、ビスフェノール F が挙げられる。

[01 09] アルキド樹脂としては、フタル酸、テレフタル酸、コハク酸等の多塩基酸と多価アルコールに、さらに油脂・油脂脂肪酸（大豆油、アマニ油、ヤシ油

、ステアリン酸等)、天然樹脂(ロジン、コハク等)等の変性剤を反応させて得られた樹脂が挙げられる。

[01 10] ポリオレフィン樹脂としては、オレフィン系モノマーを適宜他のモノマーと通常の重合法に従って重合又は共重合することにより得られるポリオレフィン樹脂を、乳化剤を用いて水分散するか、あるいはオレフィン系モノマーを適宜他のモノマーと共に乳化重合することにより得られる樹脂が挙げられる。また、場合により、上記のポリオレフィン樹脂が塩素化されたいわゆる塩素化ポリオレフィン変性樹脂を用いてもよい。

[01 11] オレフィン系モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ドデセン、スチレン類等の α -オレフィン；ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等の共役ジエン又は非共役ジエン等が挙げられ、これらのモノマーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[01 12] オレフィン系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等が挙げられ、これらのモノマーは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[01 13] 本発明の塗料組成物及びコーティング剤組成物には、硬化剤を含有させることにより、塗料組成物又はコーティング剤組成物を用いて得られる塗膜又は複層塗膜、コーティング膜の耐水性等を向上させることができる。

[01 14] 硬化剤としては、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、カルボジイミド等が挙げられる。硬化剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[01 15] アミノ樹脂としては、アミノ成分とアルデヒド成分との反応によって得られる部分もしくは完全メチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アミノ成分としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログ

アナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等が挙げられる。アルデヒド成分としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[01 16] ポリイソシアネート化合物としては、1分子中に2個以上のイソシアナト基を有する化合物が挙げられ、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、前述のポリイソシアネート化合物のポリイソシアナト基にブロック剤を付加することによって得られるものが挙げられ、ブロック化剤としては、フェノール、クレゾール等のフェノール系、メタノール、エタノール等の脂肪族アルコール系、マロン酸ジメチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系、アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム等のラクタム系、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム等のオキシム系、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンジアミン等のアミン系等のブロック化剤が挙げられる。

[01 17] メラミン樹脂としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン等のメチロールメラミン；これらのメチロールメラミンのアルキルエーテル化物又は縮合物；メチロールメラミンのアルキルエーテル化物の縮合物等が挙げられる。

[01 18] 本発明の塗料組成物及びコーティング剤には、着色顔料や体質顔料、光輝性顔料を添加することができる。

[01 19] 着色顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、着色顔料として、酸化チタン及び/又はカーボンブラックを使用することが好ましい。

- [0120] 体質顔料としては、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、体質顔料として、硫酸バリウム及び/又はタルクを使用することが好ましく、硫酸バリウムを使用することがより好ましい。
- [0121] 光輝性顔料としては、アルミニウム、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母等が挙げられる。
- [0122] 本発明の塗料組成物及びコーティング剤組成物は、必要に応じて、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を単独でもしくは2種以上組み合わせて含有することができる。
- [0123] 本発明の塗料組成物及びコーティング剤組成物の製造方法には特に制限はなく、公知の製造方法を用いることができる。一般的には、塗料組成物及びコーティング剤組成物は、水性ポリウレタン樹脂分散体と上述の各種添加剤を混合し、水系媒体を添加し、塗装方法に応じた粘度に調整することにより製造される。
- [0124] 本発明の塗料組成物及びコーティング剤組成物を、基材に適用した後、硬化させて塗膜を形成してコーティング基材を得ることができる。塗料組成物の被塗装基材又はコーティング剤の被コーティング基材は、特に制限されず、金属、プラスチック、無機材料等が挙げられる。塗料組成物の塗装方法又はコーティング剤組成物のコーティング方法は、特に制限されず、ベル塗装、スプレー塗装、ロール塗装、シャワー塗装、浸漬塗装等が挙げられる。塗布後の塗料組成物及びコーティング剤の硬化は、常温乾燥や熱風乾燥、加熱乾燥等の一般的な硬化方法を採用することができる。
- [0125] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物やこの組成物を含有する塗料組成物及びコーティング剤組成物は、高温で変形や変色しやすい熱可塑性樹脂、ゴム、エラストマー、木材等の基材や、弱い応力で変形する可撓性基材

(例えば、金属やプラスチック製の薄板やフィルム等)に対して、特に優れた効果を発現する。特に、金属基材に適用した場合に、金属の腐食を防止する効果と、曲げ加工におけるクラック発生を回避可能な屈曲性を同時に有する塗膜を与える。

[01 26] 合成皮革用組成物)

本発明は、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有する合成皮革用組成物にも関する。

[01 27] 本発明の合成皮革用組成物としては、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体の他に、光安定剤や熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、帯電防止剤、難燃剤、ブロッキング防止剤、充填剤、増粘剤、水、染料、顔料、顔料分散剤等の一般に用いられる添加剤を添加することができる。

[01 28] 本発明の合成皮革用組成物を合成皮革に適用する場合には、ドライラミネート法やウエットラミネート法、含浸法、塗布法等の公知の方法を用いて、繊維基材と合成皮革用組成物から得られるウレタンフィルムとを積層させるか、繊維基材に合成皮革用組成物を含浸させることによって適用することができる。ドライラミネート法やウエットラミネート法を用いる場合には、離型紙上にナイフコーター等により、合成皮革用組成物を塗布し、乾燥等させた後、任意に接着剤等を用いて繊維基材にラミネートし、熱処理して合成皮革を得ることができる。また、含浸法を用いる場合には、固形分濃度10～30重量%に希釈した合成皮革用組成物を起毛織布等に含浸させ、マングル等で搾った後、熱処理して、合成皮革を得ることができる。さらに、塗布法では、繊維基材上に、合成皮革用組成物をナイフコーターやロールコーターを用いて積層した後に、熱処理して、合成皮革を得ることができる。

[01 29] 繊維基材としては、織布、不織布、編布等が挙げられる。繊維基材は、片面又は両面が起毛されたものであってもよい。

[01 30] 本発明の合成皮革用組成物を適用した合成皮革には、エンボスロール等のエンボス加工や、しわ加工を行ってもよく、合成皮革の表面に更にトップコート層を形成することもできる。本発明の合成皮革用組成物を適用した合成

皮革は、耐オレイン酸耐性に優れるため、特にソファや椅子、車両内装材、車両シート表皮材等の手が良く触れる製品や汗が付着しやすい製品の用途に優れている。

実施例

[0131] [合成例 1]

(ポリウレタン樹脂 (A) を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体の製造)

攪拌機及び加熱器を備えた反応装置で、(a_A)としてETERNACOLL (登録商標) UH200 (宇部興産製 ; 数平均分子量 2000 ; 水酸基価 57 mg KOH/g ; 1,6-ヘキサジオールと炭酸エステルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール、300 g) と、(b_A)として2,2-ジメチロールプロピオン酸 (16.3 g) と、(d_A)としてイソホロンジイソシアネート (85.6 g) とを、N-エチルピロリドン (135 g) 中、ジブチル錫ジラウリレート (0.6 g) 存在下、窒素雰囲気下で、80〜90℃で5時間加熱した。反応混合物を80℃まで冷却し、これにトリエチルアミン (12.3 g) を添加・混合し、強撹拌のもと水 (816 g) の中に加えた。ついで、(e_A)として35重量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液 (34.7 g) を加えて、固形分30重量%の水性ポリウレタン樹脂分散体 (A) を得た。

[0132] [合成例 2]

(ポリウレタン樹脂 (B-1) を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体の製造)

攪拌機および及び加熱器を備えた反応装置で、(a_B)としてETERNACOLL UC100 (宇部興産社製 ; 数平均分子量 1030 ; 水酸基価 109 mg KOH/g ; 1,4-シクロヘキサジメタノールと炭酸エステルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール、脂環構造の割合 49.5%、85.0 g) と、(c_B)としてPTMG (数平均分子量 2030、14.9 g) と、(b_B)として2,2-ジメチロールプロピオン酸 (12.1 g) と、(d_B)として水素添加MDI (91.1 g) とを、N-エチルピ

ロリドン (146 g) 中、ジブチル錫ジラウリレート (0.2 g) 存在下、窒素雰囲気下で、80～90℃で6時間加熱した。ウレタン化反応終了時のNCO基含量は、4.5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 (8.9 g) を添加・混合したもののうち、239 gを抜き出し、強撹拌下のもと水 (310 g) の中に加えた。ついで (e_B) として35重量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液 (41.0 g) を加え、固形分30重量%の水性ポリウレタン樹脂分散体 (B-1) を得た。

[0133] [合成例3]

(ポリウレタン樹脂 (B-2) を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体の製造)

撹拌機及び加熱器を備えた反応装置で、(a_B) としてETERNACOLL UM90 (3/1) (宇部興産社製; 数平均分子量916; 水酸基価122 mg KOH/g; ポリオール成分が1,4-シクロヘキサジメタノール:1,6-ヘキサジオール=3:1のモル比のポリオール混合物と炭酸エステルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール、脂環式構造の割合42%、350 g) と、(b_B) として2,2-ジメチロールプロピオン酸 (62.6 g) と、(d_B) としてイソホロンジイソシアネート (336 g) とを、N-エチルピロリドン (315 g) 中、ジブチル錫ジラウリレート (0.6 g) 存在下、窒素雰囲気下で、80～90℃で3.5時間加熱した。ウレタン化反応終了時のNCO基含量は、7.5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 (47.1 g) を添加・混合し、強撹拌下のもと水 (375 g) の中に加えた。ついで、(e_B) として35重量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液 (32.3 g) を加えて、固形分30重量%の水性ポリウレタン樹脂分散体 (B-2) を得た。

[0134] [合成例4]

(ポリウレタン樹脂 (C) を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体の製造)

攪拌機及び加熱器を備えた反応装置で、(a_c)として数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール300gと、(b_c)として2,2-ジメチロールプロピオン酸(16.3g)と、(d_c)としてイソホロンジイソシアネート(85.6g)とを、N-エチルピロリドン(135g)中、ジブチル錫ジラウリレート(0.6g)存在下、窒素雰囲気下で、80~90℃で5時間加熱した。反応混合物を80℃まで冷却し、これにトリエチルアミン(12.3g)を添加し混合し、強撹拌のもと水(816g)の中に加えた。ついで、(e_c)として35重量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液(34.7g)を加えて、固形分30重量%の水性ポリウレタン樹脂分散体(C)を得た。

[0135] [合成例5]

(ポリウレタン樹脂(D)を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体の製造)

攪拌機及び加熱器を備えた反応装置で、(a_D)としてブタンジオールとネオペンチルダリコールとアジピン酸とから得られる数平均分子量2000のポリエステルジオール300gと、(b_D)として2,2-ジメチロールプロピオン酸(16.3g)と、(d_D)としてイソホロンジイソシアネート(85.6g)とを、N-エチルピロリドン(135g)中、ジブチル錫ジラウリレート(0.6g)存在下、窒素雰囲気下で、80~90℃で5時間加熱した。反応混合物を80℃まで冷却し、これにトリエチルアミン(12.3g)を添加し混合し、強撹拌のもと水(816g)の中に加えた。ついで、(e_D)として35重量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液(34.7g)を加えて、固形分30重量%の水性ポリウレタン樹脂分散体(D)を得た。

[0136] [実施例1~12、比較例1~5]

表1に記載されている割合で、それぞれの水性ポリウレタン樹脂分散体を撹拌しながら少しずつ加えて、混合し、水性ポリウレタン樹脂分散体組成物(固形分30重量%)を得た。

[0137]

[表 1]

表 1

	ポリウレタン 樹脂(A)	ポリウレタン 樹脂(B-1)	ポリウレタン 樹脂(B-2)	ポリウレタン 樹脂(C)	ポリウレタン 樹脂(D)
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
比較例1	0	0	100	0	0
実施例1	5	0	95	0	0
実施例2	10	0	90	0	0
実施例3	15	0	85	0	0
実施例4	20	0	80	0	0
実施例5	25	0	75	0	0
実施例6	40	0	60	0	0
実施例7	50	0	50	0	0
実施例8	60	0	40	0	0
実施例9	75	0	25	0	0
比較例2	100	0	0	0	0
比較例3	0	100	0	0	0
実施例10	40	60	0	0	0
実施例11	50	50	0	0	0
実施例12	60	40	0	0	0
比較例4	0	60	0	40	0
比較例5	0	60	0	0	40

[01 38] 以下のようにして屈曲試験を行った。

[試料作製]

各実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂分散体組成物に、濡れ性改良剤（ビツクケミー・ジャパン株式会社製「BYK_348」、ポリエーテル変性シロキサン）を0.1重量%添加して、攪拌し、コーティング剤を得た。厚さ2mmの軟質ポリ塩化ビニル製シートの表面に、コーティング剤を乾燥後の膜厚が約10μmになるように均一に塗布した。次いで、80℃で1時間乾燥させて試験片を得た。得られた試験片を円筒型屈曲試験機を用いて、JIS K_5600の耐屈曲試験法（円筒形マンドレル法）に基づいて、塗膜表面のクラックの有無を目視により評価した。なお、マンドレル直径は2mmで行った。結果を表1に示す。

[01 39] 以下のようにしてペンドラム硬度を測定した。

[ペンドラム硬度の試料作製]

各実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂分散体組成物をガラス板上に乾燥後の膜厚が約20μmとなるように均一に塗布した。次いで、

室温で一晩乾燥させた後、60℃にて1時間、120℃で1時間乾燥させて120℃乾燥の塗膜を得た。各実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂分散体組成物をガラス板上に乾燥後の膜厚が約20μmになるように均一に塗布した。次いで、20℃で1週間乾燥させて20℃乾燥の塗膜を得た。

[ペン ドラム 硬度 の 測定]

上記で得られたガラス板とポリウレタン樹脂塗膜との積層体において、樹脂塗膜のペン ドラム 硬度をペン ドラム 式硬度計 (B Y K _ G a r d n e r G m b H 社 製 ペン ドラム ハー ドネ ス 試験機) を用いて、振幅減衰時間を3ヶ所測定して平均値を算出した。振幅減衰時間が大きいほど硬度が大きいことを示す。結果を表1に示す。

[0140] 以下のようにして木材合板塗膜表面のクラックの有無を目視により評価した。

各実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を木材合板 (カバ材合板のフローリング材) 上に乾燥後の膜厚が約20μmになるように均一に塗布した。次いで、20℃で1週間乾燥させて木材合板の表面に塗膜を形成させた。塗膜表面のクラックの有無を目視により評価した。

[0141] [耐溶剤性]

以下のようにして耐溶剤性を評価した。

メチルエチルケトン (M E K) に浸した1cm²の大きさに切り分けた脱脂綿を試料の表面に押し当て、100往復擦り、その後の塗膜の変化を目視により観察した。

○ :ほとんど変化がない

△ :一部の塗膜が剥がれる

X :完全に塗膜が剥がれる

[0142]

[表 2]

表 2

	軟質ポリ塩化ビニル	木材合板	ガラス板		耐溶剤性
	屈曲試験	クラック	ペンドラム硬度	ペンドラム硬度	
	クラックの有無	の有無	120℃乾燥、(秒)	20℃乾燥、(秒)	
比較例1	あり	×	310	62	—
実施例1	なし	○	319	103	—
実施例2	なし	○	293	105	—
実施例3	なし	○	319	103	—
実施例4	なし	○	313	149	—
実施例5	なし	○	285	234	—
実施例6	—	—	—	—	×
実施例7	なし	○	152	167	×
実施例8	—	—	—	—	×
実施例9	なし	○	80	90	—
比較例2	なし	○	66	87	—
比較例3	—	—	—	—	○
実施例10	—	—	—	—	○
実施例11	—	—	—	—	○～△
実施例12	—	—	—	—	△
比較例4	—	—	—	—	△～×
比較例5	—	—	—	—	×

[0143] 表 2 から、ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B—2) とを組み合わせた実施例 (表 2 の実施例では、ポリウレタン樹脂 (A) / ポリウレタン樹脂 (B—2) が 5 / 95 ~ 75 / 25、実施例 1 ~ 9) には、ガラス板上の塗膜のペンドラム硬度が比較的高く、かつ屈曲試験後のクラックもなく、木材合板上でもクラックは発生しないことが分かった。また、ポリウレタン樹脂 (A) / ポリウレタン樹脂 (B—2) が 5 / 95 ~ 50 / 50 の場合には、ガラス板上の塗膜のペンドラム硬度が更に高く、かつ屈曲試験後のクラックもなく、木材合板上でもクラックは発生しないことが分かった。さらに、ポリウレタン樹脂 (A) / ポリウレタン樹脂 (B—2) が 20 / 80 ~ 50 / 50 では、低温 (20℃) で乾燥させた場合にも高い硬度を発現し、かつ屈曲試験後のクラックもなく、木材合板上でもクラックは発生しないことが分かった。一方、ポリウレタン樹脂 (A) を含有しない比較例 1 では屈曲試験後にクラックが発生し、低温 (20℃) で乾燥させた場合にガラス板上の塗膜の硬度が低く、木材合板上でクラックが発生した。ペンドラム低温屈曲試験において塗膜の割れが観察された。また、ポリウレタン樹脂 (B

- 2) を含有しない比較例 2 ではガラス板上の塗膜のペンドラム硬度が低かった。

一方、ポリウレタン樹脂 (B-2) の代わりにポリウレタン樹脂 (B-1) を組み合わせた実施例 10 ~ 12 では、メチルエチルケトンへの塗膜に溶解性が抑制され、耐溶剤性が良好であった (特に実施例 7)。実施例 10 ~ 12 の耐溶剤性は、ポリウレタン樹脂 (A) に代えて、ポリウレタン樹脂 (C) 及び (D) とを組み合わせた比較例 4 及び 5 と比べても、向上していることが分かった。

[0144] 以下のようにして作製した試料を用いて、屈曲試験、耐溶剤性の評価、塩水噴霧試験を行った。

[試料作製]

トルエンを用いて脱脂した厚さ 0.8 mm、幅 70 mm、長さ 150 mm の鋼板 (SPCC-SD) に、各実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を 18 番のバーコーターを用いて塗布した。その後、鋼板を 180 °C の熱風乾燥器中で 4 分間加熱乾燥し、鋼板上にポリウレタン樹脂塗膜を有する試料を作成した。

[0145] [耐溶剤性]

以下のようにして耐溶剤性を評価した。

メチルエチルケトン (MEK) に浸した 1 cm² の大きさに切り分けた脱脂綿を試料の表面に押し当て、100 往復擦り、その後の塗膜の変化を観察した。

[耐低温屈曲性]

- 15 °C の低温槽で 10 分間試料を冷却した。その後、試料を取り出し、直ちに万力を用いて試料を長さ方向の中央部で折り曲げた。折り曲げの際、厚さ 4.8 mm のスペーサを用いて折り曲げた板に 4.8 mm の隙間ができるようにした。

[塩水噴霧耐性]

JIS K 5600-7-9 に従い、複合サイクル腐食試験器を用いて

塩水噴霧試験を行った。試験片にはカッターナイフでX字に切り込みを入れた。試験には5%食塩水を用い、試験サイクルは塩水噴霧を35℃で2h、乾燥を60℃で4h、湿潤50℃ 95%RH 2hを1サイクルとし、15サイクル(120時間)の試験を行った。試験後、塗膜の上から、切り込みのない部分(平面部)の腐食(錆)の状態を目視により観察、及び切り込み部分からの腐食の進行長さを測定した。試験片の表面の状態を表す模式図を、図1に示す。腐食の進行長さは、符号2に示す切り込み部分からの、錆が進行した垂直方向への長さを、符号4で示すように、mm単位で測定した。試験片の表面の状態を、図2(a)～(j)に示す。実施例6～8、10～12の試験片は各々、(a)～(c)、(f)～(h)に対応し、比較例2～5の試験片は各々、(d)～(e)、(i)～(j)に対応する。平面部の腐食の状態と腐食の進行長さを表1に示す。

なお、平面部の腐食の状態は、以下の基準で評価した。

- :ほとんど錆がない。
- △ :少し錆がある。
- × :錆が多い。

[0146]

[表 3]

表 3

	鋼板	塩水噴霧耐性	写真
	低温屈曲試験		
実施例6	クラックなし	平面部:○ 腐食の進行長さ: 片側 15mm	(a)
実施例7	クラックなし	平面部:○ 腐食の進行長さ: 片側 15mm	(b)
実施例8	クラックなし	平面部:△ 腐食の進行長さ: ほぼ全面に錆び	(c)
比較例2	クラックなし	平面部:× 腐食の進行長さ: ほぼ全面に錆び	(d)
比較例3	クラック有り	平面部:○ 腐食の進行長さ: ほぼ全面が黒く腐食	(e)
実施例10	クラックなし	平面部:○ 腐食の進行長さ: 片側 4mm	(f)
実施例11	クラックなし	平面部:○ 腐食の進行長さ: 片側 5mm	(g)
実施例12	クラックなし	平面部:○ 腐食の進行長さ: 片側 7mm	(h)
比較例4	クラックなし	平面部:× 腐食の進行長さ: ほぼ全面に錆び	(i)
比較例5	クラック有り	平面部:× 腐食の進行長さ: ほぼ全面に錆び	(j)

[0147] 表 3 から、ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B-1) を組み合わせた実施例 (実施例では、ポリウレタン樹脂 (A) / ポリウレタン樹脂 (B-1) が 40 / 60 ~ 60 / 40、実施例 10 ~ 12) は、耐溶剤性、低温屈曲性、耐塩水噴霧性の全てが良好な結果であった (図 2 の (f) ~ (h) 参照)。ポリウレタン樹脂 (B-1) の代わりに (c_B) を含有しないポリウレタン樹脂であるポリウレタン樹脂 (B-2) を用いた実施例 6 ~ 8 は、比較的良好的な塩水噴霧耐性を示したが、実施例 10 ~ 12 と比べると切り込み部からの錆びはやや進展していた (図 2 の (a) ~ (c) 参照)。

一方、ポリウレタン樹脂 (B-1) 及び (B-2) のいずれも含有せず、ポリウレタン樹脂 (A) のみを含有する比較例 2 は、平面部においても腐食が進展しており、塩水噴霧耐性が悪かった (図 2 の (d) 参照)。ポリウレタン樹脂 (A) を含有しない比較例 3 では低温屈曲試験において塗膜の割れが観察され、ほぼ全面が黒く腐食していた (図 2 の (e) 参照)。また、ポリウレタン樹脂 (A) に代えてポリウレタン樹脂 (C) を用いた比較例 4 では、塩水噴霧試験において、試験片の平面部全面に錆びが発生した (図 2 の (i) 参照。ポリウレタン樹脂 (A) に代えてポリウレタン樹脂 (D) を用いた比較例 5 では、低温屈曲試験において塗膜の割れが観察され、かつ、塩水噴霧試験において、試験片の平面部全面に錆びが発生した (図 2 の (j) 参照)。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物は、高温で変形、変色しやすい、熱可塑性樹脂、ゴム、エラストマー、木材等からなる基材、金属基材に適用した場合に、クラックが生じにくく、かつ塗膜を 20℃ の低温で乾燥させた場合にも高い硬度を発現する塗膜を得ることができ、これらの基材の保護に有効である。また、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物は、プラスチック、無機材料等にも適用することができるだけでなく、合成皮革にも含有させることができる。また、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物は、特に金属基材表面に塗膜した際に、曲げ加工においてクラックが生じにくく、かつ耐溶剤性に優れ、塩水噴霧試験において金属の腐食を防止できる。本発明は、金属、プラスチック等の材料へ塗布する塗料の分野、塩水等に接触する素材の分野等において産業上非常に有用である。

符号の説明

[0149] 1・・・鋼板
2・・・切り込み
3・・・平面部
4・・・切り込み部分からの腐食の進行長さ

5 腐食部分

請求の範囲

[請求項 1] 少なくともポリウレタン樹脂 (A) と、ポリウレタン樹脂 (B) と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組成物であって、

ポリウレタン樹脂 (A) は、少なくとも、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、

ポリウレタン樹脂 (B) は、少なくとも、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、

水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項 2] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 以外のポリオール (c_A)、ポリイソシアネート化合物 (d_A)、及び鎖延長剤 (e_A) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、請求項 1 に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項 3] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (A_p) を得て、次いで、ポリウレタンプレポリマー (A_p) と鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、請求項 1 に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項 4] ポリウレタン樹脂 (A) が、脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_A) 並びに脂肪族ポリカーボネートポリオール (a_A) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_A)

) 以外のポリオール (c_A) と、ポリイソシアネート化合物 (d_A) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (A_p) を得て、次いでポリウレタンプレポリマー (A_p) と鎖延長剤 (e_A) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、請求項 2 に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項5]

ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) 及び数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B)、ポリイソシアネート化合物 (d_B)、及び鎖延長剤 (e_B) を反応させて得られるポリウレタン樹脂である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項6]

ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B) 及び酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (B_p) を得て、次いで、ポリウレタンプレポリマー (B_p) と鎖延長剤 (e_B) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項7]

ポリウレタン樹脂 (B) が、主鎖に脂環式構造を有するポリカーボネートポリオール (a_B)、酸性基含有ポリオール化合物 (b_B) 及び数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖又は分岐鎖状のポリオール (c_B) と、ポリイソシアネート化合物 (d_B) とを反応させてポリウレタンプレポリマー (B_p) を得て、次いでポリウレタンプレポリマー (B_p) と鎖延長剤 (e_B) とを反応させて得られるポリウレタン樹脂である、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組成物。

[請求項8]

数平均分子量 500 ~ 5,000 を有する直鎖状又は分岐鎖状のポリオール (c_B) が、主鎖に脂環式構造を有しないポリエーテルポリ

オールである、請求項 5 ~ 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組成物。

[請求項 9] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 3 / 97 ~ 75 / 25 である、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組成物。

[請求項 10] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 5 / 95 ~ 80 / 20 である、請求項 9 に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項 11] ポリウレタン樹脂 (A) とポリウレタン樹脂 (B) との混合比が、固形分比で 30 / 70 ~ 55 / 45 である、請求項 10 に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物。

[請求項 12] 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有するコーティング剤組成物。

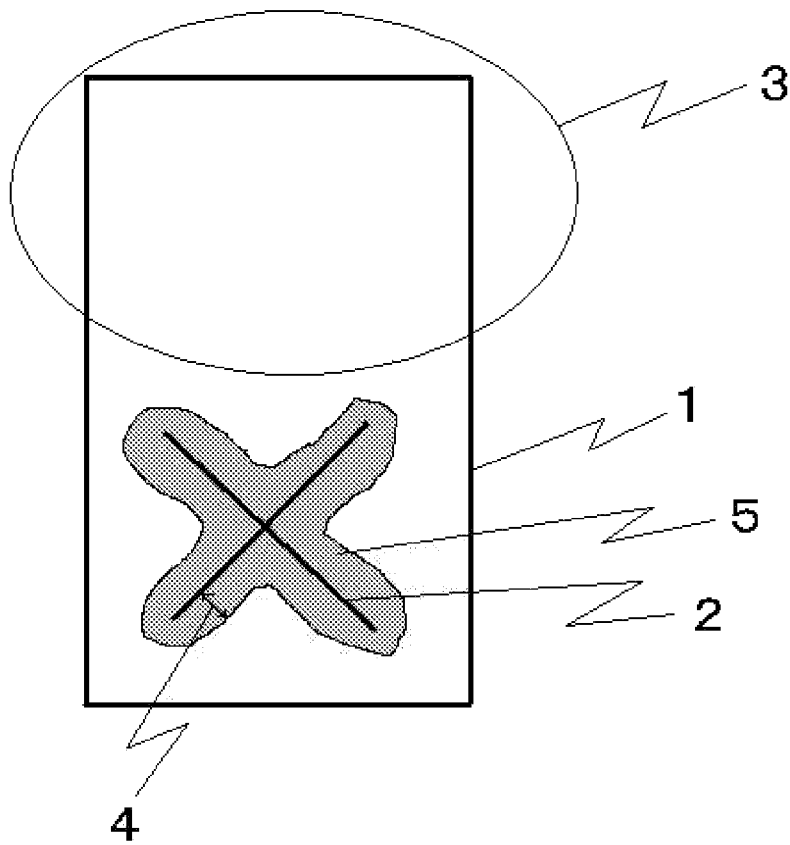
[請求項 13] 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有する塗料組成物。

[請求項 14] 金属塗工用である、請求項 13 に記載の塗料組成物。

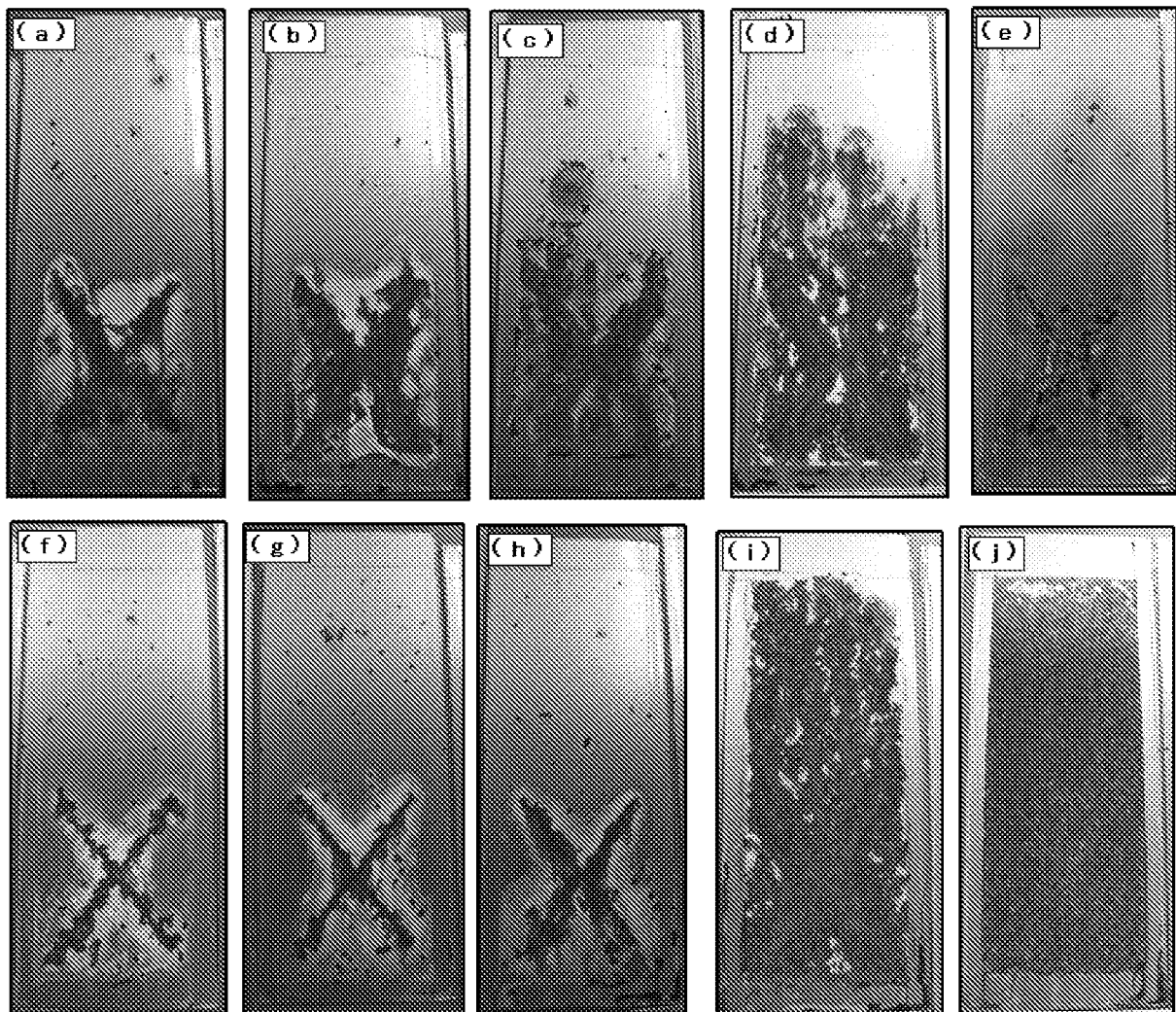
[請求項 15] 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物を含有する合成皮革用組成物。

[請求項 16] 請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体組成物の製造方法であって、ポリウレタン樹脂 (A) が水系媒体中に分散している水性ポリウレタン樹脂分散体と、ポリウレタン樹脂 (B) が水系媒体中に分散している水性ポリウレタン樹脂分散体とを混合する工程を含む、製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 75/04 (2006.01)i, C08G18/00 (2006.01)i, C08G18/44 (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)

C08L1/00-101/14, C08G18/00-18/87, C09D175/00-175/14

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	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/145242 AI (Ube Industries, Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims 1 to 8 & US 2011/0077352 AI & EP 2281848 AI	1-16
A	WO 2010/004951 AI (Ube Industries, Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims 1 to 8 & EP 2301981 AI	1-16
P, A	WO 2010/098317 AI (Ube Industries, Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 1 to 10 (Family: none)	1-16



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

"I" 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
04 October, 2011 (04.10.11)Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 065690

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-248046 A (Toago sei Chemi cal Indu str y Co . , Ltd .) , 06 Septembe r 1994 (06.09.1994) , claim 1 ; paragraphs [0028] to [0043] (Fami ly : none)	1-16
A	JP 5-39340 A (Asahi Chemi cal Indu str y Co . , Ltd .) , 19 February 1993 (19.02.1993) , claim 1 ; paragraphs [0014] , [0015] (Fami ly : none)	1-16
A	JP 2002-537454 A (Baye r AG .) , 05 November 2002 (05.11.2002) , claims 1 to 16 6 US 2001/0014715 AI & WO 2000/050482 AI	1-16

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L75/04 (2006. 01) i , C08G18/00 (2006. 01) i , C08G18/44 (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. C08L 1/00-101/14 , C08G18/00- 18/87 , C09D175/00- 175/14

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 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)

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	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
A	W0 2009/145242 A1 (宇部興産株式会社) 2009. 12. 03 , 請求項 1 - 8 & US 2011/0077352 A1 & EP 2281848 A1	1-16
A	W0 2010/004951 A1 (宇部興産株式会社) 2010. 01. 14 , 請求項 1 — 8 & EP 2301981 A1	1-16

☒ 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

IA 」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

IE 」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

II 」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)

IO 」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

「 」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

IX 」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

IY 」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

I& 」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

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)

久保田 英樹

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

4 J

3 7 7 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
P, A	wo 2010/098317 AI (宇部興産株式会社) 2010. 09. 02, 請求項 1 — 1 0 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 6-248046 A (東亜合成化学工業株式会社) 1994. 09. 06, 請求項 1, 【 0 0 2 8 】 — 【 0 0 4 3 】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 5-39340 A (旭化成工業株式会社) 1993. 02. 19, 請求項 1, 【 0 0 1 4 】 , 【 0 0 1 5 】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-537454 A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 2002. 11. 05, 請求項 1 — 1 6 & US 2001/0014715 AI & wo 2000/050482 AI	1-16