



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101568564 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200880001285. 3

(22) 申请日 2008. 01. 11

(30) 优先权数据

009372/2007 2007. 01. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/050270 2008. 01. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/087904 JA 2008. 07. 24

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 女鹿泉 立花敦子 内田隆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.

C08F 299/06 (2006. 01)

C08F 290/06 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 6287260 A, 1994. 10. 11, 说明书第  
[0007]-[0011] 段或实施例 1-5.

JP 2001098041 A, 2001. 04. 10, 权利要求  
1-8 或实施例 1-7.

JP 2003040955 A, 2003. 02. 13, 权利要求  
1-2 或实施例 1-2.

CN 1615322 A, 2005. 05. 11, 说明书第 2 页第  
6 行至第 3 页第 1 行、第 3 页第 17-29 行、第 4 页  
第 15 行至第 5 页第 5 行或实施例 1、22、31 和 38.

审查员 王进锋

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

水性聚氨酯树脂组合物

(57) 摘要

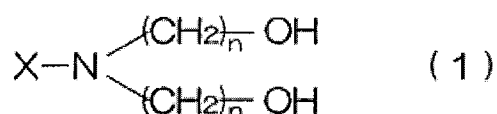
本发明涉及一种水性聚氨酯树脂组合物,所述水性聚氨酯树脂组合物含有水性聚氨酯树脂及水,其中,所述水性聚氨酯树脂是通过至少使多异氰酸酯、和含有聚氧乙烯侧链的二醇、和含有至少 1 个羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的,经活性能量射线照射固化,所述含有聚氧乙烯侧链的二醇在从两末端具有羟基的主链分支出的侧链的中间含有 20 ~ 95 重量%聚氧乙烯基。

1. 一种水性聚氨酯树脂组合物,其特征在于,所述水性聚氨酯树脂组合物含有水性聚氨酯树脂及水,

所述水性聚氨酯树脂是通过至少使 10 ~ 80 重量份多异氰酸酯、和 5 ~ 80 重量份含有聚氧乙烯侧链的二醇、和 10 ~ 80 重量份含有至少 1 个羟基的 (甲基) 丙烯酸酯反应而得到的,经活性能量射线照射固化,其中,所述含有聚氧乙烯侧链的二醇在从两末端具有羟基的主链分支的侧链的中间含有聚氧乙烯基,所述聚氧乙烯基相对于含有聚氧乙烯侧链的二醇的含量为 20 ~ 95 重量%,

所述水性聚氨酯树脂组合物是通过至少使所述多异氰酸酯和所述含有聚氧乙烯侧链的二醇反应,制备异氰酸酯基封端预聚物,然后使此异氰酸酯基封端预聚物和所述 (甲基) 丙烯酸酯反应而制备的,

所述含有聚氧乙烯侧链的二醇是下述通式 (1) 表示的二链烷醇胺衍生物,



式中,n 彼此相同或不同,表示 1 ~ 3 的整数,X 表示含有 26 ~ 97 重量%聚氧乙烯基的 1 价有机基团。

2. 如权利要求 1 所述的水性聚氨酯树脂组合物,其特征在于,所述通式 (1) 中,X 为下述通式 (2) 表示的 1 价有机基团,



式中,Z 表示平均分子量 120 ~ 5000 的碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基 - 聚氧乙烯基,Y 表示碳原子数 6 ~ 15 的 2 价烃基。

3. 如权利要求 1 所述的水性聚氨酯树脂组合物,其特征在于,所述多异氰酸酯包含 1, 3- 或 1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷或其混合物、及 / 或其衍生物。

## 水性聚氨酯树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性聚氨酯树脂组合物,详细而言涉及一种含有经活性能量射线而固化的水性聚氨酯树脂的水性聚氨酯树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 经活性能量射线照射而固化的活性能量射线固化型树脂,固化性优异、生产率优良,另外,可以以低成本进行制造。因此,在各种塑料的涂布材料、木工用涂料、印刷用油墨及粘合剂等非常广泛的领域中得到普及。

[0003] 另一方面,近年从减少环境负荷的观点考虑,迫切期望活性能量射线固化型树脂的水性化。

[0004] 例如,公开了一种活性能量射线固化性含水树脂组合物,所述活性能量射线固化性含水树脂组合物以载色剂及水为必须成分,其中,该载色剂是由(A)分子内含有至少1个羟基的丙烯酸酯、(B)有机多异氰酸酯类、及(C)含有至少1个羟基的聚乙二醇类组成的反应产物(例如,参见下述专利文献1。)

[0005] 专利文献1:特开平6-287260号公报

### 发明内容

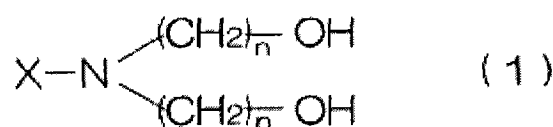
[0006] 但是,上述专利文献1中记载的活性能量射线固化性含水树脂组合物,难以同时实现载色剂在水中的乳化或分散稳定性和载色剂固化后与被覆体的密合性,在实际使用中,必须进一步探讨。

[0007] 本发明的目的在于提供一种水性聚氨酯树脂组合物,含有经活性能量射线照射而固化的水性聚氨酯树脂,所述水性聚氨酯树脂组合物能够确保充分的乳化或分散稳定性,同时固化后的物性也良好。

[0008] 本发明的水性聚氨酯树脂组合物的特征在于,含有水性聚氨酯树脂及水,所述水性聚氨酯树脂是通过至少使多异氰酸酯、和含有聚氧乙烯侧链的二醇、和含有至少1个羟基的(甲基)丙烯酸酯反应得到的,经活性能量射线照射而固化,所述含有聚氧乙烯侧链的二醇在从两末端具有羟基的主链分支的侧链的中间含有20~95重量%聚氧乙烯基。

[0009] 另外,本发明的水性聚氨酯树脂组合物,优选所述含有聚氧乙烯侧链的二醇为下述通式(1)表示的二链烷醇胺衍生物。

[0010]



[0011] (式中,n彼此相同或不同,表示1~3的整数,X表示含有26~97重量%氧乙烯基的1价有机基团。)

[0012] 进而,上述通式(1)中,X优选为下述通式(2)表示的1价有机基团。

[0013]  $Z-CO-NH-Y-NH-CO-$  (2)

[0014] (式中, Z 表示平均分子量为 120 ~ 5000 的低级烷氧基 - 聚氧乙烯基, Y 表示碳原子数为 6 ~ 15 的 2 价烃基。)

[0015] 另外, 本发明的水性聚氨酯树脂组合物, 优选上述水性聚氨酯树脂通过至少使 10 ~ 80 重量份上述多异氰酸酯、5 ~ 80 重量份上述含有聚氧乙烯侧链的二醇、及 10 ~ 80 重量份上述 (甲基) 丙烯酸酯反应得到。

[0016] 另外, 本发明的水性聚氨酯树脂组合物, 优选上述多异氰酸酯包含 1,3- 或 1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷或其混合物及 / 或其衍生物。

[0017] 另外, 本发明的水性聚氨酯树脂组合物, 优选上述水性聚氨酯树脂组合物如下制备: 通过至少使上述多异氰酸酯和上述含有聚氧乙烯侧链的二醇反应, 制备异氰酸酯基封端预聚物, 然后使此异氰酸酯基封端预聚物和上述 (甲基) 丙烯酸酯反应而进行制备。

[0018] 利用本发明的水性聚氨酯树脂组合物, 能够充分确保经活性能量射线照射而固化的水性聚氨酯树脂在水中的乳化或分散稳定性。因此, 能够获得长期的良好的储存稳定性。另外, 同时能够获得固化后与被覆体的良好密合性。因此, 能够获得良好的涂膜物性。并且, 固化后能够得到良好的耐水性。

## 具体实施方式

[0019] 本发明的水性聚氨酯树脂组合物含有经活性能量射线照射固化的水性聚氨酯树脂 (以下, 称为水性聚氨酯树脂。) 和水。

[0020] 本发明中, 水性聚氨酯树脂可以通过至少使多异氰酸酯、含有聚氧乙烯侧链的二醇、和含有至少 1 个羟基的 (甲基) 丙烯酸酯反应而得到。

[0021] 本发明中, 多异氰酸酯是具有 2 个以上异氰酸酯基的含有异氰酸酯基的化合物, 例如, 可以举出脂环族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、芳香脂肪族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯等。

[0022] 作为脂环族多异氰酸酯, 例如可以举出 3- 异氰酸甲酯基 -3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯 (异佛尔酮二异氰酸酯、IPDI)、4,4'-、2,4'- 或 2,2'- 二环己基甲烷二异氰酸酯或其混合物 ( $H_{12}$ MDI)、1,3- 或 1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷或其混合物 (氢化苯二甲撑二异氰酸酯、 $H_6$ XDI)、2,5- 或 2,6- 双 (异氰酸甲酯基) 降冰片烷或其混合物 (NBDI)、1,3- 环戊烷二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 环己烷二异氰酸酯、甲基 -2,4- 环己烷二异氰酸酯、甲基 -2,6- 环己烷二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯。

[0023] 作为脂肪族多异氰酸酯, 例如可以举出 1,6- 己二异氰酸酯 (HDI)、二异氰酸亚丙基酯、二异氰酸四亚甲酯、二异氰酸五亚甲酯、1,2-、2,3- 或 1,3- 丁二异氰酸酯、2,4,4- 或 2,2,4- 三甲基 -1,6- 己二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯。

[0024] 作为芳香脂肪族多异氰酸酯, 例如可以举出 1,3- 或 1,4- 苯二甲撑二异氰酸酯或其混合物 (XDI)、1,3- 或 1,4- 四甲基苯二甲撑二异氰酸酯或其混合物 (TMXDI)、 $\omega, \omega'$ - 二异氰酸酯基 -1,4- 二乙基苯等芳香脂肪族二异氰酸酯。

[0025] 作为芳香族多异氰酸酯, 例如可以举出 4,4'-、2,4'- 或 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯或其混合物 (MDI)、2,4- 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯或其混合物 (TDI)、3,3'- 二甲氧基联苯基 -4,4'- 二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯 (NDI)、间或对苯二异氰酸酯或其混合物、4,

4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯。

[0026] 另外,作为多异氰酸酯,还可以举出上述多异氰酸酯的多聚物(例如二聚物、三聚物等)或例如上述多异氰酸酯或者多聚物与水反应生成的缩二脲改性体、与醇或下述低分子量多元醇反应生成的脲基甲酸酯改性体、与二氧化碳反应生成的噁二嗪三酮改性体、或与下述低分子量多元醇反应生成的多元醇改性体等。

[0027] 作为低分子量多元醇,例如为具有2个以上羟基的分子量为60~400的含羟基化合物,可以举出例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、3,3-二羟甲基庚烷、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,12-十二烷二醇、1,18-十八烷二醇等C<sub>2</sub>-22链烷二醇;例如2-丁烯-1,4-二醇、2,6-二甲基-1-辛烯-3,8-二醇等链烯二醇等脂肪族二醇;例如1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇、氢化双酚A或它们的C<sub>2</sub>-4烯化氧加成体等脂环族二醇;例如间苯二酚、亚二甲苯基二甲醇、双羟基乙氧基苯、对苯二甲酸二羟基亚乙酯、双酚A、双酚S、双酚F、上述双酚类的C<sub>2</sub>-4烯化氧加成体等芳香族二醇;例如二甘醇、三甘醇、双丙甘醇等醚二醇等低分子量二醇;例如丙三醇、2-甲基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羟基-3-羟基甲基戊烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-甲基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羟基-3-(羟基甲基)戊烷、2,2-双(羟基甲基)-3-丁醇及其他脂肪族三醇(碳原子数8~24)等低分子量三醇;例如四羟甲基甲烷、季戊四醇、二季戊四醇、D-山梨醇、木糖醇、D-甘露醇、D-甘露糖等具有4个以上羟基的低分子量多元醇等。

[0028] 上述多异氰酸酯可以单独使用或2种以上并用,从耐泛黄性优异的观点考虑,优选举出脂环族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、及/或它们的衍生物。从除耐泛黄性之外耐磨性也优异的观点考虑,更优选举出1,3-或1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷或其混合物、及/或其衍生物。

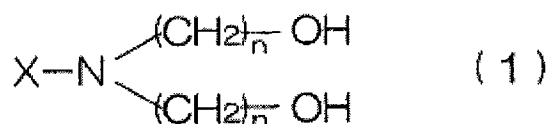
[0029] 本发明中,含有聚氧乙烯侧链的二醇具有主链和从此主链分支的侧链,在主链的两末端分别具有羟基,在侧链的中间,相对于含有聚氧乙烯侧链的二醇,含有20~95重量%、优选30~93重量%聚氧乙烯基。

[0030] 如果聚氧乙烯基少于20重量%,则有时亲水部分少,乳化或分散稳定性降低。另外,如果聚氧乙烯基多于95重量%,则有时粘度过高,仍然存在使乳化或分散稳定性降低的情况。

[0031] 上述含有聚氧乙烯侧链的二醇没有特殊的限制,例如可以举出二链烷醇胺衍生物、三异氰酸酯衍生物、三羧酸衍生物等。

[0032] 二链烷醇胺衍生物,例如如下述通式(1)所示。

[0033]



[0034] (式中,n彼此相同或不同,表示1~3的整数,X表示含有26~97重量%氧乙烯基的1价有机基团。)

[0035] 上述通式(1)中,n为1时(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>表示亚甲基,n为2时(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>表示亚乙基,n为

3 时  $(\text{CH}_2)_n$  表示亚丙基。与氮原子键合的 2 个  $(\text{CH}_2)_n$  包括彼此为相同碳原子数的方案及彼此为不同碳原子数的方案二者。优选举出彼此为相同碳原子数的方案,更优选举出均为亚乙基的方案。

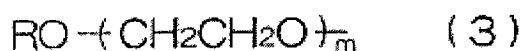
[0036] 上述通式 (1) 中, X 为 1 价有机基团, 此 1 价有机基团含有 26 ~ 97 重量%、优选 30 ~ 93 重量%的氧乙烯基  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 。具体而言, X 例如为下述通式 (2) 所示。

[0037]  $\text{Z-CO-NH-Y-NH-CO-}$  (2)

[0038] (式中, Z 表示平均分子量 120 ~ 5000 的低级烷氧基 - 聚氧乙烯基, Y 表示碳原子数 6 ~ 15 的 2 价烃基。)

[0039] 上述通式 (2) 中, Z 表示的低级烷氧基 - 聚氧乙烯基是单末端用低级烷氧基封闭的聚氧乙烯基, 其平均分子量为 120 ~ 5000, 优选为 160 ~ 4000。上述 Z 表示的低级烷氧基 - 聚氧乙烯基, 例如如下述通式 (3) 所示。

[0040]



[0041] (式中, R 表示碳原子数 1 ~ 4 的烷基, m 表示 2 ~ 112 的整数。)

[0042] 上述通式 (3) 中, 作为 R 表示的碳原子数 1 ~ 4 的烷基, 例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。优选举出甲基、乙基。另外, 上述通式 (3) 中, m 表示聚氧乙烯的聚合度, 为 2 ~ 112, 优选为 3 ~ 90, 更优选为 8 ~ 67。

[0043] Y 表示的碳原子数 6 ~ 15 的 2 价烃基, 可以举出碳原子数 6 ~ 15 的 2 价脂肪族烃基、碳原子数 6 ~ 15 的 2 价脂环族烃基、碳原子数 6 ~ 15 的 2 价芳香脂肪族烃基、碳原子数 6 ~ 15 的 2 价芳香族烃基。优选举出碳原子数 6 ~ 13 的 2 价脂肪族烃基、碳原子数 6 ~ 13 的 2 价脂环族烃基、碳原子数 6 ~ 13 的 2 价芳香脂肪族烃基。Y 表示的碳原子数 6 ~ 15 的烃基采用下述方法合成时, 具体而言与二异氰酸酯残基相当。

[0044] 上述二链烷醇胺衍生物, 例如可以如下合成。即, 首先, 以二异氰酸酯的异氰酸酯基 (NCO) 相对于单末端封闭聚氧乙烯二醇的羟基 (OH) 的当量比 (NCO/OH) 例如为 2 ~ 50、优选为 5 ~ 20 的比例, 也就是说以 NCO 过量的比例, 使二异氰酸酯和单末端封闭聚氧乙烯二醇进行聚氨酯化反应后, 根据需要经蒸馏等除去未反应的二异氰酸酯, 由此得到含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯。

[0045] 然后, 以含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯的异氰酸酯基 (NCO) 相对于二链烷醇胺的仲氨基 (NH) 的当量比 (NCO/NH) 例如为 0.9 ~ 1.1、优选 0.95 ~ 1.05 的比例, 也就是说以 NCO 和 NH 几乎等量的比例, 使得到的含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯和二链烷醇胺进行脲化反应。

[0046] 在上述二链烷醇胺衍生物的合成中, 作为二异氰酸酯, 例如可以举出上述二异氰酸酯, 优选脂环族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯。更优选举出 1,3- 或 1,4- 双(异氰酸甲酯基) 环己烷或其混合物、或 1,6- 己二异氰酸酯 (HDI)。

[0047] 另外, 作为单末端封闭聚氧乙烯二醇, 例如可以举出聚氧乙烯二醇单烷基醚, 优选举出甲氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙二醇等, 其数均分子量为 120 ~ 5000, 优选为 160 ~ 4000。

[0048] 另外, 作为二链烷醇胺, 例如为碳原子数 1 ~ 3 的二链烷醇胺, 具体而言, 可以举出例如二甲醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺等对称性二链烷醇胺、例如甲醇乙醇胺、乙醇丙醇胺等

非对称性二链烷醇胺等。优选举出对称性二链烷醇胺,更优选举出二乙醇胺。

[0049] 三异氰酸酯衍生物,例如可以举出在三异氰酸酯中 1 个异氰酸酯基与上述单末端封闭聚氧乙烯二醇反应,其余 2 个异氰酸酯基与上述低分子量多元醇反应得到的衍生物。

[0050] 三异氰酸酯是具有 3 个异氰酸酯基的含有异氰酸酯基的化合物,例如可以举出上述多异氰酸酯的三聚物、或由二异氰酸酯和三羟甲基丙烷反应得到的多元醇改性体等。

[0051] 三异氰酸酯衍生物例如可以如下合成。即,首先相对于 1 摩尔单末端封闭聚氧乙烯二醇配合 3 摩尔以上三异氰酸酯,使其聚氨酯化反应后,根据需要经蒸馏等除去未反应的三异氰酸酯,由此得到含有聚氧乙烯基的二异氰酸酯。然后,相对于 1 摩尔所得的含有聚氧乙烯基的二异氰酸酯,配合 2 摩尔以上低分子量多元醇,使其聚氨酯化反应。

[0052] 三羧酸衍生物,例如可以举出在 1,2,4- 苯三酸等具有 3 个羧基的三羧酸中 1 个羧基与上述单末端封闭聚氧乙烯二醇反应、剩余 2 个羧基与上述低分子量多元醇反应得到的衍生物。

[0053] 三羧酸衍生物,例如可以如下合成。即,首先相对于 1 摩尔单末端封闭聚氧乙烯二醇配合 3 摩尔以上三羧酸,使其酯化反应后,根据需要经蒸馏等除去未反应的三羧酸,由此得到含有聚氧乙烯基的二羧酸。然后,相对于 1 摩尔所得的含有聚氧乙烯基的二羧酸配合 2 摩尔以上低分子量多元醇,使其酯化反应。

[0054] 本发明中,含有至少 1 个羟基的(甲基)丙烯酸酯是具有 1 个以上羟基的(甲基)丙烯酸酯(以下,简称为(甲基)丙烯酸酯。),例如可以举出 2- 羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2- 羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、4- 羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、2- 苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙三醇单(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯等。

[0055] 上述(甲基)丙烯酸酯,可以单独使用或 2 种以上并用。需要说明的是,(甲基)丙烯酸酯((meta)acrylate),定义为丙烯酸酯(acrylate)及/或甲基丙烯酸酯(metacrylate)。

[0056] 另外,水性聚氨酯树脂的制造中,例如也可以使上述低分子量多元醇或大分子多元醇等多元醇与上述各成分一起反应。

[0057] 作为大分子多元醇,例如可以举出聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯酸多元醇、环氧多元醇、天然油多元醇、有机硅多元醇、氟多元醇、聚烯烃多元醇等。

[0058] 作为聚醚多元醇,可以举出聚环氧烷、例如以上述低分子量多元醇为引发剂使环氧乙烷及/或环氧丙烷等环氧烷进行加成反应得到的聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯聚丙二醇(无规或嵌段共聚物)。还可以举出例如由四氢呋喃开环聚合等得到的聚四亚甲基醚二醇等。

[0059] 作为聚酯多元醇,例如可以举出上述低分子量多元醇中的 1 种或 2 种以上和下述物质反应得到的聚酯多元醇,所述物质例如为乙二酸、丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、1,1- 二甲基-1,3- 二羧基丙烷、3- 甲基-3- 乙基戊二酸、壬二酸、癸二酸、其他脂肪族二羧酸(碳原子数为 11 ~ 13)、氢化二聚酸、马来酸、富马酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间

苯二甲酸、对苯二甲酸、甲苯二甲酸、二聚酸、氯桥酸等羧酸、及由上述羧酸等衍生得到的酸酐例如乙二酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、苯二甲酸酐、2-烷基（碳原子数 12 ~ 18）琥珀酸酐、四氢苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、以及由上述羧酸等衍生得到的酰卤例如乙二酰二氯、己二酰二氯、癸二酰二氯等。还可以举出例如以上述低分子量多元醇为引发剂将例如  $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -戊内酯等内酯类开环聚合得到的多己内酯多元醇、多戊内酯多元醇等内酯类聚酯多元醇等。

[0060] 作为聚碳酸酯多元醇，例如可以举出以上述低分子量多元醇作为引发剂，将例如碳酸亚乙酯、碳酸二甲基酯等碳酸酯类开环聚合得到的聚碳酸酯多元醇等。

[0061] 作为丙烯酸多元醇，例如可以举出通过使具有 1 个以上羟基的聚合性单体和能够与其共聚的其他单体共聚合得到的共聚物。作为具有羟基的聚合性单体，例如可以举出 2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、羟基丙基（甲基）丙烯酸酯、羟基丁基（甲基）丙烯酸酯、2,2-二羟基甲基丁基（甲基）丙烯酸酯、马来酸多羟基烷基酯、富马酸多羟基烷基酯等。另外，作为能够与其共聚的其他单体，例如可以举出（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸烷基酯（碳原子数 1 ~ 12）、马来酸、马来酸烷基酯、富马酸、富马酸烷基酯、衣康酸、衣康酸烷基酯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯腈、3-(2-异氰酸酯基-2-丙基)- $\alpha$ -甲基苯乙烯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯等。丙烯酸多元醇可以通过在适当的溶剂及聚合引发剂存在下使上述单体共聚而得到。

[0062] 作为环氧多元醇，例如可以举出使上述低分子量多元醇和例如表氯醇、 $\beta$ -甲基表氯醇等多官能卤代醇反应而得到的环氧多元醇。

[0063] 作为天然油多元醇，例如可以举出蓖麻油、椰子油等具有羟基的天然油等。

[0064] 作为有机硅多元醇，例如可以举出在上述丙烯酸多元醇的共聚中使用具有乙烯基的有机硅化合物、例如  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等作为能共聚的其他单体得到的共聚物及末端醇改性多二甲基硅氧烷等。

[0065] 作为氟多元醇，例如可以举出在上述丙烯酸多元醇的共聚中使用具有乙烯基的氟化合物例如四氟乙烯、氯三氟乙烯等作为能共聚的其他单体得到的共聚物等。

[0066] 作为聚烯烃多元醇，例如可以举出聚丁二烯多元醇、部分皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

[0067] 上述大分子多元醇的数均分子量例如为 300 ~ 10000，优选为 500 ~ 5000，羟基当量例如为 100 ~ 5000，优选为 160 ~ 2500。

[0068] 上述多元醇可以单独使用或 2 种以上并用，优选举出低分子量多元醇，更优选举出脂肪族二醇。

[0069] 水性聚氨酯树脂可以通过以多异氰酸酯、含有聚氧乙烯侧链的二醇、和（甲基）丙烯酸酯为必须成分，另外以多元醇等为任意成分，使上述各成分反应获得。

[0070] 必须成分的配合比例，例如相对于配合的各成分的总量 100 重量份，多异氰酸酯为 10 ~ 80 重量份、优选为 10 ~ 60 重量份，含有聚氧乙烯侧链的二醇为 5 ~ 80 重量份、优选为 5 ~ 60 重量份，（甲基）丙烯酸酯为 10 ~ 80 重量份、优选为 30 ~ 80 重量份。

[0071] 多异氰酸酯及（甲基）丙烯酸酯的配合比例根据所得水性聚氨酯树脂的交联密度等确定。另外，含有聚氧乙烯侧链的二醇的配合比例根据由所得水性聚氨酯树脂制备的水性聚氨酯树脂组合物的乳化或分散稳定性或固化后的硬度或耐水性进行确定。

[0072] 含有聚氧乙烯侧链的二醇的配合比例低于 5 重量份时,水性聚氨酯树脂组合物不稳定,有时发生相分离。另一方面,多于 80 重量份时,有时交联密度降低、固化不充分,另外即使使其充分固化,有时固化后的耐水性降低。

[0073] 另外,任意成分的配合比例,例如相对于配合的各成分的总量 100 重量份,多元醇为 30 重量份以下、优选为 25 重量份以下。

[0074] 制造水性聚氨酯树脂没有特殊的限制,只要以上述配合比例配合必须成分或任意成分使其反应即可,例如可以一起加入各成分使其反应,或者分步地加入各成分使其反应。

[0075] 优选方案为,首先配合多异氰酸酯和含有聚氧乙烯侧链的二醇及根据需要的多元醇,相对于含有聚氧乙烯侧链的二醇及根据需要并用的多元醇的羟基(OH),多异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)为过量,具体而言使它们的当量比(NCO/OH)例如为 1.1 ~ 20、优选为 1.2 ~ 10 的比例,使其反应,由此得到异氰酸酯基封端预聚物。然后,配合此异氰酸酯基封端预聚物和(甲基)丙烯酸酯,使(甲基)丙烯酸酯的羟基(OH)相对于异氰酸酯基封端预聚物及未反应的多异氰酸酯的异氰酸酯基(NCO)为等量或过量的比例,即它们的当量比(NCO/OH)实质上为 1.0 以下,使其反应。此反应中,如果残留异氰酸酯基,则有时耐水性或透明性降低。

[0076] 如上所述使其反应时,例如能够得到水性聚氨酯树脂,所述水性聚氨酯树脂为包括多异氰酸酯、含有聚氧乙烯侧链的二醇及根据需要的多元醇及(甲基)丙烯酸酯的主产物、和包括多异氰酸酯及(甲基)丙烯酸酯的副产物的混合物。上述反应中,优选调整各成分的配合比例,使主产物和副产物的摩尔比例例如为 1 : 0.1 ~ 20、优选为 1 : 0.1 ~ 10。

[0077] 反应温度通常为 40 ~ 100℃、优选为 60 ~ 80℃。总反应时间例如为 4 ~ 16 小时。另外,反应优选在干燥氮气气氛下或干燥空气气氛下实施。

[0078] 另外,异氰酸酯基封端预聚物合成后,配合(甲基)丙烯酸酯之前,根据需要,也可以通过例如蒸馏或萃取等公知的除去方法除去未反应的多异氰酸酯。此时,能够抑制上述副产物的生成。

[0079] 另外,反应中,根据需要,例如可以添加胺类、锡类、铅类等公知的聚氨酯化催化剂。另外,必要时,上述反应中也可以配合惰性溶剂。

[0080] 另外,在反应中,为了防止(甲基)丙烯酸酯聚合,也可以向反应体系中配合 10 ~ 10000ppm、优选 50 ~ 5000ppm 氢醌、甲氧基苯酚、吩噻嗪等阻聚剂。

[0081] 另外,上述反应的终点可以利用红外线分光光度计(IR)等容易地确认异氰酸酯基的消失。

[0082] 如上所述得到的水性聚氨酯树脂,例如在主链末端具有(甲基)丙烯酰基、经活性能量射线照射固化。另外,此水性聚氨酯树脂在侧链的中间具有聚氧乙烯基,可以自乳化。

[0083] 本发明的水性聚氨酯树脂组合物,可以通过使上述水性聚氨酯树脂在水中乳化或分散,得到乳浊液或分散液。

[0084] 使水性聚氨酯树脂在水中乳化或分散,没有特别的限制,例如,利用高速分散机(Homo Disper)等分散机一边搅拌水性聚氨酯树脂,一边向此水性聚氨酯树脂中例如经 5 ~ 30 分钟缓缓地添加水。然后,继续搅拌约 1 小时左右,进行熟化。

[0085] 配合水,使水性聚氨酯树脂组合物中的水性聚氨酯树脂的固态成分浓度例如 10 ~ 70 重量%、优选为 20 ~ 60 重量%。水的配合比例高于此浓度时不经济,另外,低于此

浓度时,粘度变得过高,不易处理。

[0086] 由此能够得到水性聚氨酯树脂在水中乳化或分散的本发明的水性聚氨酯树脂。

[0087] 另外,可以在本发明的水性聚氨酯树脂组合物中根据其目的及用途配合经活性能量射线照射聚合的光聚合性化合物或光聚合引发剂等作为任意成分。

[0088] 作为光聚合性化合物,可以举出例如 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基环己基(甲基)丙烯酸酯、3-氯-2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基苯二甲酸、2-羟基烷基(甲基)丙烯酰基磷酸酯、戊烷二醇单(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇单(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等含有 1~3 个羟基的含羟基丙烯酸酯;例如丙烯酸、甲基丙烯酸等(甲基)丙烯酸;例如苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等乙烯基芳香族化合物/亚乙烯基芳香族化合物;例如(甲基)丙烯腈等乙烯基氰/亚乙烯基二氰;例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等碳原子数 1~20 的烷基-(甲基)丙烯酸酯;例如(甲基)丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯;例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等链烷多元醇聚(甲基)丙烯酸酯;例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二烯丙基酯、衣康酸二烯丙基酯等不饱和羧酸烯丙基酯;例如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯;例如氨基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯;例如聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯等。

[0089] 上述光聚合性化合物,可以单独使用或 2 种以上并用。优选举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0090] 光聚合性化合物的配合比例,例如相对于 100 重量份水性聚氨酯树脂组合物为 80 重量份以下、优选为 60 重量份以下。

[0091] 另外,作为光聚合引发剂,例如可以举出二苯甲酮类光聚合引发剂,噻吨酮类光聚合引发剂,偶苯酰、米蚩酮、樟脑醌等分子间脱氢型光聚合引发剂,例如乙酰苯类光聚合引发剂,苯偶姻醚类光聚合引发剂,酰基氧化膦类光聚合引发剂等分子内键断裂型光聚合引发剂等。

[0092] 作为二苯甲酮类光聚合引发剂,例如可以举出二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫化物、2,4,6-三甲基二苯甲酮、(4-苯甲酰基苄基)三甲基氯化铵、氯二苯甲酮、羟基二苯甲酮、甲基二苯甲酮、3,3'-二甲

基-4-甲氧基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮等。

[0093] 作为噻吨酮类光聚合引发剂,例如可以举出2-或4-异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮等。

[0094] 作为乙酰苯类光聚合引发剂,例如可以举出二乙氧基乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(例如,汽巴精化有限公司制、Darocure1173)、苄基二甲基缩酮(例如,汽巴精化有限公司制、Irgacure651、BASF社制、LUCILIN BDK等)、1-羟基-环己基-苯基酮(例如,汽巴精化有限公司制、Irgacure184)、2-甲基-2-吗啉代(4-硫代甲基苯基)丙烷-1-酮(例如,汽巴精化有限公司制、Irgacure907)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮(例如,汽巴精化有限公司制、Irgacure369)、2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮的寡聚物(例如,Lamberti社制、Esacure KIP)等。

[0095] 作为苯偶姻醚类光聚合引发剂,例如可以举出苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等。

[0096] 作为酰基氧化膦类光聚合引发剂,例如可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(例如BASF社制LUCILIN TPO)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦(BAPO)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)乙基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)正丁基氧化膦等。

[0097] 另外,除上述化合物之外,还可以举出甲基苯基乙醛酸酯(AKZO社制、VYCURE55)或3,6-双(2-吗啉代异丁基)-9-丁基咪唑(旭电化社制、A-Cure3)、二茂钛化合物等。

[0098] 上述光聚合引发剂可以单独使用或2种以上并用。另外,光聚合引发剂的配合比例相对于100重量份水性聚氨酯树脂组合物例如为10重量份以下、优选为5重量份以下。

[0099] 使用电子射线作为活性能量射线时,通常不需要光聚合引发剂,使用紫外线作为活性能量射线时,通常必须使用光聚合引发剂。

[0100] 另外,在涂布水性聚氨酯树脂组合物前添加光聚合引发剂使其完全溶解是优选的。

[0101] 另外,为了促进由光聚合引发剂引起的光聚合反应,必要时可以在水性聚氨酯树脂组合物中与光聚合引发剂一起配合公知的敏化剂或光聚合促进剂。

[0102] 进而,根据其目的及用途,必要时,可以在本发明的水性聚氨酯树脂组合物中适当地添加例如消泡剂、匀涂剂、颜料、染料、硅化合物、松香类、硅烷偶联剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、着色剂、增白剂等各种添加剂。

[0103] 将如上所述得到的水性聚氨酯树脂组合物调制其固态成分例如为10~70重量%、优选为20~60重量%。另外,水性聚氨酯树脂组合物中,水性聚氨酯树脂的数均分子量例如为400~200000、优选为1000~100000,聚氧乙烯基相对于水性聚氨酯树脂的含有比例,例如为1~76重量%、优选为1.5~56重量%。

[0104] 本发明的水性聚氨酯树脂组合物,作为乳浊液或分散液,可以长期确保水性聚氨酯树脂在水中的稳定状态。因此,能够得到长期的良好的储存稳定性。

[0105] 另外,将本发明的水性聚氨酯树脂组合物涂布在被覆体(被涂物)上,照射活性能量射线(例如、电子射线、紫外线)时,经固化能够形成对被覆体(被涂物)良好密合的涂膜。因此,能够提高涂膜物性,并且,固化后能够得到良好的耐水性。

[0106] 因此,本发明的水性聚氨酯树脂组合物,例如可以用作塑料膜、塑料片材、塑料泡

沫、纤维、合成皮革、金属、木材等各种工业材料的例如粘合剂、底涂剂、涂料、涂布材料或油墨等。

## 实施例

[0107] 接下来,基于合成例、实施例及比较例说明本发明,但本发明并不限定于下述实施例。

[0108] 合成例 1(二链烷醇胺衍生物 A 的合成)

[0109] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 100 重量份数均分子量 1000 的甲氧基聚乙二醇和 168 重量份 1,6-己二异氰酸酯,在氮气氛下,于 70°C 下使其反应 6 小时。薄膜蒸馏所得的反应液,除去未反应的 1,6-己二异氰酸酯,得到含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯。

[0110] 然后,在装有搅拌器、温度计、回流管及氮导入管的四颈烧瓶中投入 86 重量份二乙二醇胺,边在氮气氛下空气冷却,边慢慢滴入 950 重量份上述含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯,使反应温度不超过 70°C。结束滴入后,在氮气氛下于 70°C 下搅拌约 1 小时,确认异氰酸酯基消失,得到二链烷醇胺衍生物 A(聚氧乙烯基含量 76 重量%)。

[0111] 合成例 2(二链烷醇胺衍生物 B 的合成)

[0112] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 200 重量份数均分子量 400 的甲氧基聚乙二醇和 871 重量份 1,6-己二异氰酸酯,在氮气氛下,于 70°C 下使其反应 6 小时。薄膜蒸馏所得的反应液,除去未反应的 1,6-己二异氰酸酯,得到含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯。

[0113] 然后,在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 46 重量份二乙二醇胺,边在氮气氛下空气冷却,边慢慢滴入 250 重量份上述含有聚氧乙烯基的单异氰酸酯,使反应温度不超过 70°C。结束滴入后,在氮气氛下于 70°C 下搅拌约 1 小时,确认异氰酸酯基消失,得到二链烷醇胺衍生物 B(聚氧乙烯基含量 55 重量%)。

[0114] 实施例 1

[0115] (水性聚氨酯树脂 A 的制造)

[0116] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 175 重量份氢化苯二甲撑二异氰酸酯(商品名 Takenate600、三井化学聚氨酯(株)制)、172 重量份合成例 1 合成的二链烷醇胺衍生物 A,一边吹入干燥氮一边升温至 80°C。经过 1 小时后加入 0.12 重量份辛酸亚锡,再搅拌 3 小时,得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0117] 然后,向其中加入 0.36 重量份对甲氧基苯酚、732 重量份季戊四醇三丙烯酸酯(Light Acrylate PE-3A、共荣社化学(株)制),一边吹入干燥空气一边搅拌,升温至 70°C。经过 1 小时,添加 0.24 重量份辛酸亚锡,再搅拌 5 小时,得到水性聚氨酯树脂 A。需要说明的是,此时,利用 IR 分析(NaCl 板法)确认反应液中异氰酸酯基消失。

[0118] (水性聚氨酯树脂组合物 A 的制造)

[0119] 向 70 重量份上述水性聚氨酯树脂 A 中混合 30 重量份季戊四醇四丙烯酸酯(Light Acrylate PE-4A、共荣社化学(株)制)。

[0120] 将 229 重量份此混合物调整至 40°C,一边利用均相混合机以 2000rpm 搅拌一边经 30 分钟添加 280 重量份 23°C 的离子交换水。然后,加入 0.25 重量份匀涂剂(OLPHIN E1004

东信化学(株)制),以1000rpm再搅拌1小时,得到固态成分浓度45重量%的水性聚氨酯树脂组合物A。

[0121] 实施例2

[0122] (水性聚氨酯树脂B的制造)

[0123] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入172重量份1,6-己二异氰酸酯(商品名Takenate700、三井化学聚氨酯(株)制)、202重量份合成例1合成的二链烷醇胺衍生物A,一边吹入干燥氮一边升温至80℃。经1小时后加入0.12重量份辛酸亚锡,再搅拌3小时,得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0124] 然后,向其中加入0.36重量份对甲氧基苯酚、826重量份季戊四醇三丙烯酸酯(Light Acrylate PE-3A、共荣社化学(株)制),一边吹入干燥空气一边搅拌,升温至70℃。经过1小时加入0.24重量份辛酸亚锡,再搅拌5小时,得到水性聚氨酯树脂B。需要说明的是,此时利用IR分析(NaCl板法)确认反应液中异氰酸酯基消失。

[0125] (水性聚氨酯树脂组合物B的制造)

[0126] 将300重量份上述水性聚氨酯树脂B调整至40℃,一边利用均相混合机以2000rpm搅拌,一边经30分钟添加300重量份23℃离子交换水。然后,加入0.30重量份匀涂剂(OLPHIN E1004东信化学(株)制),以1000rpm再搅拌1小时,得到固态成分浓度50重量%的水性聚氨酯树脂组合物B。

[0127] 实施例3

[0128] (水性聚氨酯树脂组合物C的制造)

[0129] 向90重量份实施例1制造的水性聚氨酯树脂A中混入10重量份二季戊四醇六丙烯酸酯(KAYARAD DPHA、日本化药(株)制)。

[0130] 将200重量份此混合物调整至40℃,一边利用均相混合机以2000rpm搅拌,一边经30分钟加入200重量份23℃的离子交换水。然后,加入0.20重量份匀涂剂(OLPHIN E1004东信化学(株)制),以1000rpm再搅拌1小时,得到固态成分浓度50重量%的水性聚氨酯树脂组合物C。

[0131] 实施例4

[0132] (水性聚氨酯树脂D的制造)

[0133] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入208重量份氢化苯二甲撑二异氰酸酯(商品名Takenate600、三井化学聚氨酯(株)制)、82重量份合成例1合成的二链烷醇胺衍生物A、133重量份合成例2合成的二链烷醇胺衍生物B,一边吹入干燥氮气一边升温至80℃。经1小时后加入0.12重量份辛酸亚锡,再搅拌3小时,得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0134] 然后,向其中加入0.36重量份对甲氧基苯酚、778重量份季戊四醇三丙烯酸酯(Light Acrylate PE-3A、共荣社化学(株)制),一边吹入干燥空气一边搅拌,升温至70℃。经过1小时,加入0.24重量份辛酸亚锡,进而搅拌5小时,得到水性聚氨酯树脂D。需要说明的是,此时利用IR分析(NaCl板法)确认反应液中异氰酸酯基消失。

[0135] (水性聚氨酯树脂组合物D的制造)

[0136] 将200重量份上述水性聚氨酯树脂D调整至65℃,一边利用均相混合机以2000rpm搅拌,一边经30分钟添加244重量份23℃的离子交换水。然后,加入0.22重量份

匀涂剂 (OLPHIN E1004 东信化学 (株) 制), 以 1000rpm 再搅拌 1 小时, 得到固态成分浓度 45 重量%的水性聚氨酯树脂组合物 D。

[0137] 实施例 5

[0138] (水性聚氨酯树脂 E 的制造)

[0139] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 202 重量份氢化苯二甲撑二异氰酸酯 (商品名 Takenate600、三井化学聚氨酯 (株) 制)、132 重量份合成例 1 合成的二链烷醇胺衍生物 A、71 重量份合成例 2 合成的二链烷醇胺衍生物 B, 一边吹入干燥氮气一边升温至 80°C。经过 1 小时后加入 0.12 重量份辛酸亚锡, 进而搅拌 3 小时, 得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0140] 然后, 向其中加入 0.36 重量份对甲氧基苯酚、794 重量份季戊四醇三丙烯酸酯 (Light Acrylate PE-3A、共荣社化学 (株) 制), 一边吹入干燥空气一边搅拌, 升温至 70°C。经过 1 小时, 加入 0.24 重量份辛酸亚锡, 进而搅拌 5 小时, 得到水性聚氨酯树脂 E。需要说明的是, 此时利用 IR 分析 (NaCl 板法) 确认反应液中异氰酸酯基消失。

[0141] (水性聚氨酯树脂组合物 E 的制造)

[0142] 将 200 重量份上述水性聚氨酯树脂 E 调整至 65°C, 一边利用均相混合机以 2000rpm 搅拌, 一边经 30 分钟添加 244 重量份 23°C 的离子交换水。然后, 加入 0.22 重量份匀涂剂 (OLPHIN E1004 东信化学 (株) 制), 以 1000rpm 再搅拌 1 小时, 得到固态成分浓度 45 重量%的水性聚氨酯树脂组合物 E。

[0143] 比较例 1

[0144] (水性聚氨酯树脂 F 的制造)

[0145] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中加入 188 重量份氢化苯二甲撑二异氰酸酯 (商品名 Takenate600、三井化学聚氨酯 (株) 制)、169 重量份数均分子量 1000 的甲氧基聚乙二醇 (Methoxy PEG#1000、东邦化学 (株)), 一边吹入干燥氮气一边升温至 80°C。经过 1 小时后加入 0.12 重量份辛酸亚锡, 再搅拌 3 小时, 得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0146] 然后, 向其中加入 0.36 重量份对甲氧基苯酚、843 重量份季戊四醇三丙烯酸酯 (Light Acrylate PE-3A、共荣社化学 (株) 制), 一边吹入干燥空气一边搅拌, 升温至 70°C。经过 1 小时, 加入 0.24 重量份辛酸亚锡, 进而搅拌 5 小时, 得到水性聚氨酯树脂 F。需要说明的是, 此时利用 IR 分析 (NaCl 板法) 确认反应液中异氰酸酯基消失。

[0147] (水性聚氨酯树脂组合物 F 的制造)

[0148] 向 70 重量份上述水性聚氨酯树脂 F 中混合 30 重量份季戊四醇四丙烯酸酯 (Light Acrylate PE-4A、共荣社化学 (株) 制)。

[0149] 将 300 重量份此混合物调整至 40°C, 一边利用均相混合机以 2000rpm 搅拌, 一边经 30 分钟加入 367 重量份 23°C 的离子交换水。然后, 加入 0.33 重量份匀涂剂 (OLPHIN E1004 东信化学 (株) 制), 以 1000rpm 再搅拌 1 小时, 得到固态成分浓度 45 重量%的水性聚氨酯树脂组合物 F。需要说明的是, 确认此水性聚氨酯树脂组合物 F 在第二天相分离成树脂层和水层。

[0150] 比较例 2

[0151] (水性聚氨酯树脂 G 的制造)

[0152] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中加入 363 重量份 1,6-己二异氰酸酯三聚物（商品名 CORONET HX、日本聚氨酯（株）制）、153 重量份数均分子量 400 的甲氧基聚乙二醇（Methoxy PEG#400、东邦化学（株）），一边吹入干燥氮气一边升温至 80℃。经过 1 小时后加入 0.12 重量份辛酸亚锡，进而搅拌 3 小时，得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0153] 然后，向其中加入 0.36 重量份对甲氧基苯酚、684 重量份季戊四醇三丙烯酸酯（Light Acrylate PE-3A、共荣社化学（株）制），一边吹入干燥空气一边搅拌，升温至 70℃。经过 1 小时，加入 0.24 重量份辛酸亚锡，进而搅拌 3 小时，得到水性聚氨酯树脂 G。需要说明的是，此时利用 IR 分析（NaCl 板法）确认反应液中的异氰酸酯基消失。

[0154] （水性聚氨酯树脂组合物 G 的制造）

[0155] 将 300 重量份上述水性聚氨酯树脂 G 调整至 40℃，一边利用均相混合机以 2000rpm 搅拌一边经 30 分钟加入 367 重量份 23℃的离子交换水。

[0156] 然后，加入 0.33 重量份匀涂剂（OLPHIN E1004 东信化学（株）制），以 1000rpm 再搅拌 1 小时，得到固态成分浓度 45 重量%的水性聚氨酯树脂组合物 G。需要说明的是，确认此水性聚氨酯树脂组合物 G 在第二天相分离为树脂层和水层。

[0157] 比较例 3

[0158] （水性聚氨酯树脂 H 的制造）

[0159] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 263 重量份 1,6-己二异氰酸酯三聚物（商品名 CORONET HX、日本聚氨酯（株）制）、210 重量份数均分子量 1000 的甲氧基聚乙二醇（Methoxy PEG#1000、东邦化学（株）），一边吹入干燥氮气一边升温至 80℃。经 1 小时后加入 0.10 重量份辛酸亚锡，再搅拌 3 小时，得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0160] 然后，向其中加入 0.30 重量份对甲氧基苯酚、527 重量份季戊四醇三丙烯酸酯（Light Acrylate PE-3A、共荣社化学（株）制），一边吹入干燥空气一边搅拌，升温至 70℃。经过 1 小时，加入 0.10 重量份辛酸亚锡，进而搅拌 3 小时，得到水性聚氨酯树脂 H。需要说明的是，此时，利用 IR 分析（NaCl 板法）确认反应液中的异氰酸酯基消失。（水性聚氨酯树脂组合物 H 的制造）

[0161] 将 200 重量份上述水性聚氨酯树脂 H 调整至 40℃，一边利用均相混合机以 2000rpm 搅拌，一边经 30 分钟加入 300 重量份 23℃的离子交换水。然后，加入 0.25 重量份匀涂剂（OLPHIN E1004 东信化学（株）制），以 1000rpm 再搅拌 1 小时，得到固态成分浓度 40 重量%的水性聚氨酯树脂组合物 H。

[0162] 比较例 4

[0163] （水性聚氨酯树脂 I 的制造）

[0164] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的四颈烧瓶中投入 273 重量份 1,6-己二异氰酸酯三聚物（商品名 CORONET HX、日本聚氨酯（株）制）、171 重量份数均分子量 1000 的甲氧基聚乙二醇（Methoxy PEG#1000、东邦化学（株））、68 重量份数均分子量 400 的甲氧基聚乙二醇（Methoxy PEG#400、东邦化学（株）），一边吹入干燥氮气一边升温至 80℃。经过 1 小时后加入 0.10 重量份辛酸亚锡，再搅拌 3 小时，得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0165] 然后，向其中加入 0.30 重量份对甲氧基苯酚、488 重量份季戊四醇三丙烯酸酯

(Light Acrylate PE-3A、共荣社化学(株)制),一边吹入干燥空气一边搅拌,升温至70℃。经过1小时,加入0.10重量份辛酸亚锡,进而搅拌3小时,得到水性聚氨酯树脂I。需要说明的是,此时,利用IR分析(NaCl板法)确认反应液中的异氰酸酯基消失。

[0166] (水性聚氨酯树脂组合物I的制造)

[0167] 将200重量份上述水性聚氨酯树脂I调整至40℃,一边利用均相混合机以2000rpm搅拌,一边经30分钟加入300重量份23℃的离子交换水。然后,加入0.25重量份匀涂剂(OLPHIN E1004东信化学(株)制),以1000rpm再搅拌1小时,得到固态成分浓度40重量%的水性聚氨酯树脂组合物I。

[0168] 比较例5

[0169] (水性聚氨酯树脂J的制造)

[0170] 在装有搅拌器、温度计、回流管、及氮导入管的4颈烧瓶中加入348重量份1,6-己二异氰酸酯三聚物(商品名CORONET HX、日本聚氨酯(株)制)、172重量份数均分子量550的甲氧基聚乙二醇(UnioxM-550、日本油脂(株)),一边吹入干燥氮气一边升温至80℃。经过1小时后加入0.10重量份辛酸亚锡,再搅拌3小时,得到异氰酸酯基封端预聚物。

[0171] 然后,向其中加入0.36重量份对甲氧基苯酚、680重量份季戊四醇三丙烯酸酯(Light Acrylate PE-3A、共荣社化学(株)制),一边吹入干燥空气一边搅拌,升温至70℃。经过1小时,加入0.10重量份辛酸亚锡,进而搅拌3小时,得到水性聚氨酯树脂J。需要说明的是,此时,利用IR分析(NaCl板法)确认反应液中的异氰酸酯基消失。

[0172] (水性聚氨酯树脂组合物J的制造)

[0173] 将300重量份上述水性聚氨酯树脂J调整至25℃,一边利用均相混合机以2000rpm搅拌,一边经30分钟加入367重量份23℃的离子交换水。然后,加入0.33重量份匀涂剂(OLPHIN E1004东信化学(株)制),以1000rpm再搅拌1小时,得到固态成分浓度45重量%的水性聚氨酯树脂组合物J。

[0174] 评价

[0175] 对各实施例及各比较例中得到的水性聚氨酯树脂组合物进行以下评价。其结果如表1及表2所示。

[0176] 1) 样品的制作

[0177] 相对于100重量份各实施例及各比较例中得到的水性聚氨酯树脂组合物,按照表1所示的配合比例加入光聚合引发剂(商品名Darocure1173、汽巴精化有限公司制)后,使用敷贴器在试验板上以膜厚100μm涂布各水性聚氨酯树脂组合物。

[0178] 然后,在75℃下使其干燥10分钟后,用高压汞灯(80W/cm<sup>2</sup>、2灯)照射紫外线(500mJ/cm<sup>2</sup>),使其固化,得到涂膜(样品)。

[0179] 2) 密合性

[0180] 作为试验板使用聚碳酸酯板及ABS板,对在其上面制作的涂膜,根据JIS K 5400,形成1mm间隔的10×10的棋盘格,在其上暂时贴合玻璃带后,剥离,评价涂膜有无剥离。

[0181] 3) 硬度

[0182] 作为试验板使用聚碳酸酯板及ABS板,对在其上面制作的涂膜,根据JIS K 5400,测定涂膜的铅笔硬度。

[0183] 4) 热水浸渍试验

[0184] 作为试验板使用 ABS 板及聚碳酸酯板,将此带有涂膜的 ABS 板及聚碳酸酯板在 60℃ 的热水中浸渍 4 小时,取出,擦去水滴后,在 1 ~ 2 小时内进行外观观察及与 2) 相同的剥离试验。

[0185] 5) 耐溶剂性

[0186] 作为试验板使用 ABS 板。在于 ABS 板上制作的涂膜上用安全移液管 (komagome pipette) 滴下约 0.5ml 甲基乙基酮,将其覆盖,使其不挥发,室温下放置 24 小时。

[0187] 然后,进行外观观察及与 2) 相同的剥离试验。

[0188] 需要说明的是,表 1 中的外观项目中,○表示无外观变化,×表示有外观变化。有外观变化是指变成起泡(膨胀)的状态。

[0189] 另外,在表 1 中的密合性项目中,○表示无剥离,×表示有剥离。另外,比较例 3 及比较例 4 中,因初期密合性不良而未进行密合性试验时,记载其理由。

[0190] 6) 储存稳定性

[0191] 将实施例 1 ~ 5 及比较例 5 中所得的水性聚氨酯树脂组合物在 40℃ 的恒温烘箱中保存 1 周、2 周、4 周,评价储存稳定性。

[0192] 需要说明的是,表 2 中,○表示无相分离,×表示有相分离。

[0193]

[表1]  
表1

实施例·比较例No.	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
光聚合引发剂(重份)	1.35	1.50	1.50	1.35	1.35	配制第二天发生相分离,故不能进行评价	配制第二天发生相分离,故不能进行评价	1.20	1.20	1.35
密合性	○	○	○	○	○			○	○	○
(有无剥离)	○	○	○	○	○			×	×	○
硬度	H	H	H	H	F			H	H	2H
(铅笔硬度)	F	F	F	F	F			H	F	H
热水浸渍后	○	○	○	○	○			因初期密合性不良而未实施试验	因初期密合性不良而未实施试验	○
ABS板	○	○	○	○	○			○	×	×
密合性										
热水浸渍后	○	○	○	○	○			○	因初期密合性不良而未实施试验	○
聚碳酸酯板	○	○	○	○	○			×	因初期密合性不良而未实施试验	×
密合性										
耐溶剂性	○	○	○	○	○			因初期密合性不良而未实施试验	因初期密合性不良而未实施试验	○
密合性	○	○	○	○	○					○

[0194] [表2]  
[0195]

实施例·比较例No.	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例5
光聚合引发剂(重量份)	1.35	1.5	1.50	1.35	1.35	1.35
储存稳定性	1周后	○	○	○	○	○
	2周后	○	○	○	○	○
	4周后	○	○	○	○	×

[0196] 需要说明的是,上述说明提供了本发明的实施方案示例,但这只是例子,不应作限定的解释。本领域技术人员明白本发明的变形例也包含在本申请的权利要求范围之内。

[0197] 产业上的可利用性

[0198] 本发明的水性聚氨酯树脂组合物可以用作塑料膜、塑料片材、塑料泡沫、纤维、合成皮革、金属、木材等各种工业材料的粘合剂、底涂剂、涂料、涂布材料或油墨等。