

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/136892 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/08 (2006.01) C09D 175/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053243
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 12 日(12.02.2013)
- (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 2012-055738 2012 年 3 月 13 日(13.03.2012) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鉄井 智博(TETSUI Tomohiro); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 後藤 直孝(GOTOH Naotaka); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会社内 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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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: URETHANE-RESIN COMPOSITION, COATING AGENT, ARTICLE, AND LEATHER-LIKE SHEET

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂組成物、コーティング剤、物品及び皮革様シート

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a urethane-resin composition exhibiting excellent dispersion stability, and capable of forming a film which exhibits excellent tensile strength, without producing an odor from the neutralizer or causing air-pollution problems. The present invention pertains to a urethane-resin composition containing an aqueous medium (B), and a urethane resin (A) having a structure (a2) and an alkoxy-polyoxyalkylene structure (a1) which contains 40-100 mass% of an oxyethylene structure, the urethane-resin composition being characterized in that the alkoxy-polyoxyalkylene structure (a1) containing 40-100 mass% of the oxyethylene structure is present in an end of the urethane resin (A) or a side chain of the urethane resin (A).

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、前記中和剤に起因した臭気や大気汚染の問題を引き起こすことなく、分散安定性に優れ、かつ、引張強度に優れた皮膜を形成することができるウレタン樹脂組成物を提供することである。本発明は、オキシエチレン構造を 40 質量%～100 質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造 (a1) と、構造 (a2) とを有するウレタン樹脂 (A)、及び、水性媒体 (B) を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記オキシエチレン構造を 40 質量%～100 質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造 (a1) が、前記ウレタン樹脂 (A) の末端または前記ウレタン樹脂 (A) の側鎖に存在するものであることを特徴とするウレタン樹脂組成物に関するものである。

WO 2013/136892 A1

明 細 書

発明の名称：

ウレタン樹脂組成物、コーティング剤、物品及び皮革様シート

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング剤や接着剤をはじめとする様々な用途に使用可能で、かつ、皮革様シートの製造にも使用可能なウレタン樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ウレタン樹脂が水性媒体に分散等した水性ウレタン樹脂組成物は、従来の有機溶剤系ウレタン樹脂組成物と比較して、環境への負荷を低減できることから、例えばコーティング剤や接着剤をはじめとする様々な用途で使用されている。

[0003] 前記水性ウレタン樹脂組成物としては、一般にアニオン性基等の親水性基を備えたウレタン樹脂が、水性媒体に分散等したものが知られており、例えば、少なくとも1個の活性水素含有基とアニオン性基またはカチオン性基とを有する化合物と、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の不飽和基を有する化合物と、ポリオールおよび／またはポリアミンと、少なくとも1個の活性水素含有基を有するポリシロキサンと、ポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂組成物が知られている（例えば特許文献1参照。）。

[0004] しかし、前記親水性基としてのカチオン性基やアニオン性基は、一般に、アミノ基やカルボキシル基を酸性化合物や塩基性化合物を用いて中和したものであることが多く、前記酸性化合物や塩基性化合物に起因した臭気や大気汚染が、近年、懸念されている。

[0005] 一方、前記ウレタン樹脂組成物としては、親水性基として、ポリオキシエチレン構造等のノニオン性基を有するウレタン樹脂組成物が検討されている（例えば特許文献2参照。）。

[0006] しかし、前記ノニオン性ウレタン樹脂は、カチオン性基やアニオン性基を備えたウレタン樹脂と比較して水分散性能の点で劣るため、水性媒体中で長期間安定して分散できない場合があった。

[0007] 前記ノニオン性のウレタン樹脂組成物の水分散性能を向上する方法としては、例えばポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等の外部乳化剤を使用する方法が知られている。

[0008] しかし、前記乳化剤の使用は、ウレタン樹脂組成物を用いて形成される皮膜の引張強度の著しい低下を引き起こすため、前記皮膜に力が加わった場合に、前記皮膜のひび割れや破断を引き起こす場合があった。

[0009] このように、前記塩基性化合物等の中和剤に起因した臭気や大気汚染の問題を引き起こすことがなく、外部乳化剤を実質的に使用しない場合であっても水性媒体に対する分散安定性に優れ、かつ、高強度な皮膜を形成することのできるウレタン樹脂組成物は未だ見出されていないのが実情である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2009-248470号公報

特許文献2：特開2009-249635号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明が解決しようとする課題は、前記中和剤に起因した臭気や大気汚染の問題を引き起こすことがなく、分散安定性に優れ、かつ、引張強度に優れた皮膜を形成することができるウレタン樹脂組成物を提供することである。

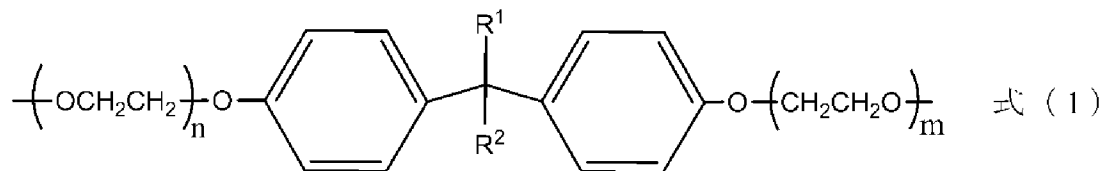
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は、上記課題を解決すべく検討した結果、ウレタン樹脂を構成する主鎖構造の末端、または、前記主鎖構造に対する側鎖に、オキシエチレン構造を40質量%～100質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)を有するとともに、前記ウレタン樹脂を構成する主鎖構造中に

、下記一般式（１）で示される所定の構造を有するウレタン樹脂を使用した場合に、前記課題を解決できることを見出した。

[0013] すなわち、本発明は、オキシエチレン構造を４０質量％～１００質量％有するアルコキシポリオキシアルキレン構造（a１）と、下記一般式（１）で示される構造（a２）とを有するウレタン樹脂（Ａ）、及び、水性媒体（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記オキシエチレン構造を４０質量％～１００質量％有するアルコキシポリオキシアルキレン構造（a１）が、前記ウレタン樹脂（Ａ）の末端または前記ウレタン樹脂（Ａ）の側鎖に存在するものであることを特徴とするウレタン樹脂組成物に関するものである。

[0014] [化１]



[0015] （一般式（１）中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。 m は平均０～２０の値を表し、 n は平均０～２０の値を表し、 m 及び n の合計は平均１～４０の値を表す。）

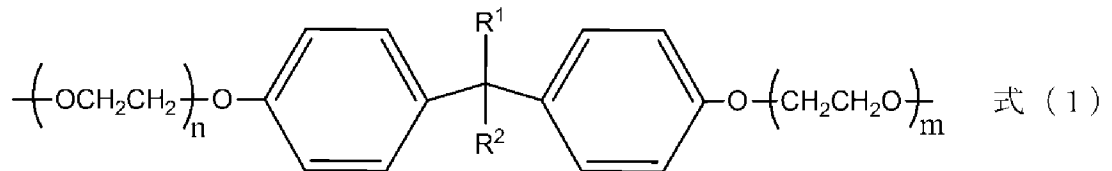
発明の効果

[0016] 本発明のウレタン樹脂組成物は、親水性基としてのアニオン性基やカチオン性基を中和する際に使用する中和剤に起因した臭気や大気汚染の問題を引き起こすことがなく、外部乳化剤を実質的に使用しない場合であっても分散安定性に優れ、かつ、引張強度に優れた皮膜を形成できることから、例えばコーティング剤、特にトップコート層形成用コーティング剤に使用することができる。また、前記ウレタン樹脂組成物は、例えば皮革様シート等の積層体を構成する表皮層の形成に使用することができる。また、前記ウレタン樹脂組成物を不織布等の繊維基材に含浸することによって、柔軟な風合いを備えた皮革様シートを製造することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のウレタン樹脂組成物は、オキシエチレン構造を40質量%～100質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)と、下記一般式(1)で示される構造(a2)とを有するウレタン樹脂(A)、及び、水性媒体(B)を含有するウレタン樹脂組成物のうち、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)が、前記ウレタン樹脂(A)の末端または前記ウレタン樹脂(A)の側鎖に存在するものであることを特徴とする。

[0018] [化2]



[0019] (一般式(1)中のR¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。mは平均0～20の値を表し、nは平均0～20の値を表し、m及びnの合計は平均1～40の値を表す。)

[0020] 本発明のウレタン樹脂組成物としては、前記ウレタン樹脂(A)が水性媒体(B)に分散または溶解したものを使用することが、取り扱い性、塗作業性等を向上するうえで好ましい。

[0021] はじめに、前記ウレタン樹脂組成物に使用するウレタン樹脂(A)について説明する。

本発明で使用するウレタン樹脂(A)は、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)と、前記一般式(1)で示される構造(a2)とを有するもののうち、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)を、前記ウレタン樹脂(A)の末端または前記ウレタン樹脂(A)の側鎖に有するものである。

[0022] 前記ウレタン樹脂(A)としては、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)を、ウレタン樹脂(A)のウレタン結合を含む主鎖構造の末端、または、前記ウレタン樹脂(A)の主鎖構造に対する側鎖に有するものを使用する。

[0023] ここで、前記ウレタン樹脂(A)の代わりに、アルコキシポリオキシアル

キレン構造をウレタン樹脂の主鎖構造中に有するウレタン樹脂を使用した場合、水性媒体に対して優れた分散安定性を維持できない場合がある。なお、本発明でいう主鎖構造とは、例えばポリオールとしてのジオールと、ポリイソシアネートとしてのジイソシアネートとを反応させウレタン樹脂を製造した際に、前記水酸基とイソシアネート基とが反応し形成されたウレタン結合を主として有する構造を指す。

[0024] また、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) 全体に対して、下記式 (2) で示されるオキシエチレン単位を、40質量%~100質量%の範囲で有するものを使用する。

[0025] $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ (2)

[0026] ここで、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の代わりに、前記オキシエチレン単位を35質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造を採用した場合、ウレタン樹脂の水性媒体中における分散安定性の著しい低下を引き起こす場合がある。

[0027] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) 全体に対して、前記オキシエチレン単位を50質量%~100質量%の範囲で含むものを使用することが、良好な分散安定性と、形成する皮膜の引張強度の向上とを両立するうえで好ましく、85質量%~100質量%の範囲で含むものを使用することがより好ましい。

[0028] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、例えばアルコキシポリオキシエチレン構造が挙げられる。また、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、オキシエチレン単位とその他のオキシアルキレン単位とから構成される、アルコキシ (ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン) 構造、アルコキシ (ポリオキシエチレンーポリオキシテトラメチレン) 構造等のブロック構造、または、前記オキシエチレン単位とオキシプロピレン構造とから構成されるランダム構造、前記オキシエチレ

ン単位とオキシテトラメチレン構造とから構成されるランダム構造が挙げられる。

[0029] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、前記したなかでも、前記オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とから構成されるランダム構造、前記オキシエチレン単位とオキシテトラメチレン単位とから構成されるランダム構造からなるものを使用することが、水冷媒体 (B) に対するウレタン樹脂 (A) の分散安定性をより一層向上できるため好ましい。

[0030] また、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の末端を構成するアルコキシ基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基等を使用することが好ましい。

[0031] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) としては、500～10,000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、500～5,000の数平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

[0032] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) は、前記ウレタン樹脂 (A) の1末端に、1個存在していてもよく、前記ウレタン樹脂 (A) の1末端に2個以上存在していてもよい。また、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) は、前記ウレタン樹脂 (A) の両末端に、それぞれ1個または2個以上存在していてもよい。

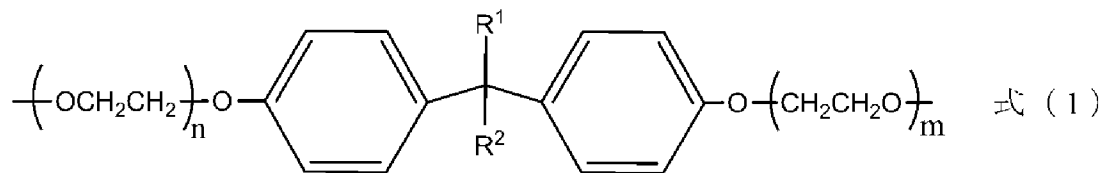
[0033] また、前記ウレタン樹脂 (A) が多分岐構造を有する場合、具体的には、前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際にポリオールやポリイソシアネートとして、トリオールやトリイソシアネート等の、水酸基を3個以上有するアルコールやイソシアネートを3個以上有するイソシアネートを使用した場合、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) は、得られるウレタン樹脂 (A) の各末端に、それぞれ1個または2個以上存在していてもよい。

[0034] また、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) は、主として前記ポリオール及びポリイソシアネートによって構成される、ウレタン樹脂 (A) の主鎖構造に対し、その側鎖に存在していてもよい。

[0035] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) は、前記ウレタン樹脂 (A) の全体に対して 0.1 質量%~25 質量%の範囲でウレタン樹脂 (A) 中に存在することが好ましく、1 質量%~10 質量%の範囲で存在することが、ウレタン樹脂 (A) により一層優れた水分散安定性を付与するとともに、より一層優れた引張強度を備えた皮膜を形成できるため好ましい。

[0036] また、前記ウレタン樹脂 (A) としては、単に前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) を有するものであれば使用できるのではなく、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) とともに、下記一般式 (1) で示される構造 (a 2) を有するものを使用することが必須である。

[0037] [化3]



[0038] (一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。m は平均 0~20 の値を表し、n は平均 0~20 の値を表し、m 及び n の合計は平均 1~40 の値を表す。)

ここで、前記ウレタン樹脂 (A) の代わりに、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) を有するものの前記一般式 (1) で示される構造 (a 2) を有さないウレタン樹脂を使用した場合には、優れた引張強度を備えた皮膜を形成できない場合がある。

[0039] 前記一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子やアルキル基であり、 R^1 及び R^2 とともに水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0040] また、前記一般式 (1) 中の m 及び n は、オキシエチレン単位の平均付加モル数を表し、それぞれ平均 0~20 の範囲であり、平均 1~20 の範囲であることが好ましく、平均 1~5 の範囲であることがより好ましい。

[0041] また、前記 m 及び n の合計は、平均 1~40 の範囲であり、平均 1~20 の範囲であることが好ましく、平均 1~10 の範囲であることがより好まし

く、平均 1 ～ 5 の範囲であることがさらに好ましい。

- [0042] 前記一般式 (1) を有するウレタン樹脂 (A) を使用することによって、良好な分散安定性を維持し、かつ、優れた引張強度を備えた皮膜を形成することができる。
- [0043] 前記一般式 (1) で示される構造 (a 2) は、前記ウレタン樹脂 (A) の全量に対して、0.1 質量% ～ 25 質量% の範囲で含まれることが好ましく、1 質量% ～ 20 質量% の範囲で含まれることがより好ましく、1 質量% ～ 15 質量% の範囲で含まれることが、より一層優れた分散安定性を付与するうえで好ましい。
- [0044] 前記アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) 及び前記一般式 (1) で示される構造 (a 2) を有するウレタン樹脂 (A) としては、より一層優れた引張強度を有する皮膜を形成するうえで、10,000 ～ 1,000,000 の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、30,000 ～ 500,000 の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。
- [0045] 前記ウレタン樹脂 (A) は、例えばポリオール (a' - 1) とポリイソシアネート (a' - 2) とを反応させることによって、末端または側鎖にイソシアネート基を有するウレタン樹脂 (A') を製造し、次いで、前記ウレタン樹脂 (A') と、ポリオキシアルキレングリコールの 1 個の水酸基がアルキルアルコールによって封止されたポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとを反応させることによって製造することができる。
- [0046] 前記ポリオール (a' - 1) としては、例えば前記一般式 (1) で示される構造 (a 2) を前記ウレタン樹脂 (A) に導入するうえで、ビスフェノール化合物にエチレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオール、前記ポリエーテルポリオールとポリカルボン酸とを反応して得られるポリエーテルエステルポリオール等を使用することができる。
- [0047] 前記エチレンオキサイドが付加反応しう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 等を使用することができる。

- [0048] 前記エチレンオキサイドは、前記ビスフェノール化合物が有する水酸基 1 個に対して、1～10の範囲で付加することが好ましく、1～5の範囲で付加することがより好ましい。
- [0049] また、前記ビスフェノール化合物にエチレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオールと反応しうるポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ポリカルボン酸を使用することができる。
- [0050] 前記ポリエーテルポリオールや前記ポリエーテルエステルポリオールとしては、皮膜の引張強度をより一層向上するうえで、500～5,000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。
- [0051] また、前記ポリエーテルポリオール及び前記ポリエーテルエステルポリオールは、前記ウレタン樹脂(A)を製造する際に使用するポリオール(a'-1)の全量に対して合計0.1質量%～25質量%の範囲で使用することが好ましい。
- [0052] また、前記ポリオール(a'-1)としては、前記ポリエーテルポリオールや前記ポリエーテルエステルポリオールの他に、必要に応じてその他のポリオールを適宜組み合わせ使用することができる。
- [0053] 前記その他のポリオールとしては、例えば前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルポリオールやポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを使用することができ、前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルポリオールまたはポリカーボネートポリオールを使用することが、形成する皮膜の引張強度をより一層向上するうえで好ましい。
- [0054] 前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用

することができる。

- [0055] 前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。
- [0056] 前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。
- [0057] 前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルポリオールとしては、具体的にはポリオキシテトラメチレングリコール等を使用することができる。
- [0058] また、前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルエステルポリオールとしては、前記一般式(1)で示される構造(a2)を有さないポリエーテルポリオールとポリカルボン酸とを反応して得られるものを使用することができる。前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ポリカルボン酸を使用することができる。
- [0059] また、前記その他のポリオールに使用可能なポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルやホスゲンと、ポリオールとを反応させて得られるものを使用することができる。
- [0060] 前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。
- [0061] 前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピ

レングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、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、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4, 4'-ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0062] また、前記その他のポリオールに使用可能なポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるもの、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステル、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

[0063] 前記低分子量のポリオールとしては、例えば概ね分子量が50～300程度である、エチレングリコールや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、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール等の脂肪族ポリオールや、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族環式構造を有するポリオール、ビスフェノール-A等の芳香族構造を有するポリオールを使用することができる。

- [0064] 前記ポリエステルポリオール⁽¹⁾の製造に使用可能な前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、及びそれらの無水物またはエステル化物を使用することができる。
- [0065] 前記その他のポリオールとしては、500～5,000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。
- [0066] 前記その他のポリオールは、前記ポリオール(a' - 1)の全量に対して30質量%～95質量%の範囲で使用することが好ましく、50質量%～95質量%の範囲で使用することが形成する皮膜の引張強度をより一層向上するうえで好ましい。
- [0067] 前記ポリオール(a' - 1)と反応しうるポリイソシアネート(a' - 2)としては、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、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、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族または脂肪族環式構造を有するポリイソシアネート等を、単独で使用または2種以上を併用して使用することができる。なかでも、脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することが好ましく、とりわけイソホロンジイソシアネートまたはジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを使用することがより好ましい。また、形成する皮膜等に優れた耐久性が求められる場合には、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネートを使用することが好ましい。
- [0068] 前記ポリオール(a' - 1)と前記ポリイソシアネート(a' - 2)との

反応は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下、それらを混合することで行うことができる。

[0069] 前記ポリオール（ $a' - 1$ ）と前記ポリイソシアネート（ $a' - 2$ ）との反応は、前記ポリオール（ $a' - 1$ ）の有する水酸基と前記ポリイソシアネート（ $a' - 2$ ）の有するイソシアネート基との当量割合〔イソシアネート基／水酸基〕が1.05～2.5の範囲であることが好ましく、1.1～2であることが好ましい。

[0070] 前記ウレタン樹脂（ A' ）を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル；アセトニトリル等のニトリル；ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン等のアミドを、単独で使用または2種以上を使用することができる。

[0071] 前記ウレタン樹脂（ A' ）を製造する際には、必要に応じて鎖伸長剤を使用することができる。具体的には、無溶剤下または有機溶剤の存在下、前記ポリオール（ $a' - 1$ ）と前記ポリイソシアネート（ $a' - 2$ ）とを混合し、 50°C ～ 100°C で概ね3時間～10時間程度反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、次いで、該ウレタンプレポリマーと鎖伸長剤とを反応させることによって、比較的高分子量でウレア結合を有するウレタン樹脂を製造することができる。

[0072] 前記鎖伸長剤としては、例えばポリアミン、ヒドラジン化合物、その他活性水素原子を有する化合物等を使用することができる。

[0073] 前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン； N -ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、 N -ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、 N -ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、 N -エチルアミノエチルアミン、 N -

メチルアミノプロピルアミン等の1個の1級アミノ基と1個の2級アミノ基を有するジアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン等を使用することができる。

[0074] また、前記ヒドラジン化合物としては、例えばヒドラジン、N，N'－ジメチルヒドラジン、1，6－ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 β －セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3－セミカルバジド－プロピル－カルバジン酸エステル、セミカルバジド－3－セミカルバジドメチル－3，5，5－トリメチルシクロヘキサン等を使用することができる。

[0075] 前記その他活性水素を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ビスフェノールA、4，4'－ジヒドロキシジフェニル、4，4'－ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン及び水等を使用することができる。

[0076] 前記鎖伸長剤は、形成される皮膜中にウレア結合を導入し、その結果、皮膜の耐久性をより一層向上する観点から、ウレタン樹脂（A'）の製造に使用する原料の全量に対して1質量％～10質量％の範囲で使用する方が好ましく、1質量％～5質量％の範囲であることがより好ましい。

[0077] 前記ウレタン樹脂（A）は、前記で得た末端または側鎖にイソシアネート基を有するウレタン樹脂（A'）と、ポリオキシアルキレングリコールの1個の水酸基がアルキル基によって封止されたポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルとを反応させることによって製造することができる。前記反応は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下、それらを混合し、概ね50℃～100℃で3時間～10時間程度反応させることによって行うことができ

る。

[0078] 前記反応で使用するポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテルは、ポリオキシアルキレングリコールの有する2個の水酸基のうち1個が、アルキル基によって封止されたものを使用することができる。

[0079] 具体的には、前記ポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテルは、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルや、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジヒドロキシポリオキシエチレンモノメチルエーテル等を使用することができる。なかでもポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルを使用することが、より一層優れた分散安定性と、より一層優れた引張強度を備えた皮膜を形成するうえで好ましい。

[0080] 前記ポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、500～10,000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、500～5,000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

[0081] 前記製造方法によって得られたウレタン樹脂(A)を水性媒体(B)と混合しウレタン樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、前記方法で得たウレタン樹脂(A)またはその有機溶剤溶液と、水性媒体(B)とを混合、攪拌することによって製造することができる。その際に含まれる有機溶剤は、必要に応じて蒸留法等によって除去することが好ましい。前記ウレタン樹脂(A)と水性媒体(B)とを混合する際には、必要に応じてホモジナイザー等の機械を使用しても良い。

[0082] 前記製造方法によって得られたウレタン樹脂(A)を分散または溶解する水性媒体(B)としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアル

キレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0083] 前記方法によって得られた本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂組成物の全量に対して前記ウレタン樹脂（A）を15質量%～60質量%の範囲で含有するものであることが好ましく、20質量%～60質量%の範囲で含有するものであることがより好ましく、30質量%～55質量%含有するものであることが、塗工作業性を向上するうえでさらに好ましい。

[0084] また、水性媒体（B）は、前記ウレタン樹脂組成物の全量に対して30質量%～80質量%の範囲で含有するものであることが好ましく、40質量%～80質量%の範囲で含有するものであることがより好ましく、45質量%～70質量%含有するものであることが、塗工作業性を向上するうえでさらに好ましい。

[0085] 一般のウレタン樹脂組成物においては、その分散安定性をより一層向上する観点から乳化剤を併用する場合が多い。しかし、前記乳化剤の使用は、得られる皮膜の外観や耐水性の低下を引き起こす一因となっていた。

[0086] 本発明のウレタン樹脂組成物は、前記乳化剤を併用しなくても、良好な分散安定性を維持できることから、外観や耐水性等に優れた皮膜を形成することもできる。具体的には、本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂組成物の全量に対して0質量%～5質量%の範囲で乳化剤を含んでいてもよく、0質量%～0.5質量%の範囲で含んでいてもよく、乳化剤を含まないことがより好ましい。

[0087] 本発明のウレタン樹脂組成物は、必要に応じて、各種添加剤を含んでいても良い。例えば、会合型増粘剤、アルカリ可溶型増粘剤、架橋剤、ウレタン化触媒、シランカップリング剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹

脂、熱硬化性樹脂、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、防藻剤、顔料分散剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤を併用することができる。

[0088] 前記会合型増粘剤としては、例えばヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体や、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、ウレタン増粘剤、ポリエーテル増粘剤等を使用することができる。なかでも、前記ウレタン樹脂（A）に対する増粘効果の高い、ポリアクリル酸塩を含有する増粘剤を使用することが好ましい。前記会合型増粘剤は、前記ウレタン樹脂（A）の全量に対して0.5質量%～5質量%の範囲で使用することが好ましい。

[0089] 前記ウレタン樹脂組成物は、高強度な皮膜を形成できることから、各種基材の表面被覆に使用するコーティング剤、好ましくはトップコート層形成用コーティング剤に好適に使用することができる。

[0090] 前記基材としては、例えば織布、不織布等の繊維質基材、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板等の金属基材、ポリカーボネート基材、ポリエステル基材、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン基材、ポリアクリル基材、ポリスチレン基材、ポリウレタン基材、エポキシ樹脂基材、ポリ塩化ビニル系基材及びポリアミド系基材等のプラスチック基材、ガラス基材、皮革様シートを使用することができる。なかでも、前記基材として、靴や鞆に加工され使用される合成皮革や人工皮革等の皮革様シートを使用することが、該皮革様シートの表面に、接着剤を用いて他の部材を貼付したり、パテ等を塗布したりすることによって、意匠性に優れた皮革様シートを効率よく生産できるため好ましい。

[0091] 本発明のコーティング剤は、例えばそれを前記基材表面に直接、塗布し、次いで乾燥、硬化させることによって、皮膜を形成することができる。また、本発明のコーティング剤を離型紙表面に塗布し、乾燥、硬化させ、次いで

該塗布面に前記基材を積層することによっても皮膜を形成することは可能である。なお、前記架橋剤を使用する場合には、前記コーティング剤を基材表面に塗布する直前に、前記ウレタン樹脂（A）等と前記架橋剤とを混合することが、良好な塗工作業性を維持するうえで好ましい。

[0092] 前記コーティング剤を前記基材上に塗布する方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

[0093] 前記乾燥及び硬化する方法としては、常温下で1日～10日程度養生する方法であってもよいが、硬化を迅速に進行させる観点から、50℃～250℃の温度で、1秒～600秒程度加熱する方法が好ましい。また、比較的高温で変形や変色をしやすいプラスチック基材を用いる場合には、30℃～100℃程度の比較的低温下で養生を行うことが好ましい。

[0094] 本発明のコーティング剤を用いて形成する皮膜の膜厚は、その皮膜を備えた物品の使用される用途に応じて適宜調整可能であるが、通常0.5 μm～100 μm程度であることが好ましい。

[0095] 本発明のウレタン樹脂組成物をトップコート層形成用コーティング剤に使用する場合、前記基材の表面には、予めプライマー層等の中間層が設けられていても良い。前記プライマー層としては、例えば従来から知られているアクリル樹脂を含有する塗料、ポリエステル樹脂を含有する塗料、アルキド樹脂を含有する塗料、エポキシ樹脂を含有する塗料、脂肪酸変性エポキシ樹脂を含有する塗料、シリコーン樹脂を含有する塗料、ポリウレタン樹脂を含有する塗料等を用いて形成されたものが挙げられる。

[0096] 以上のように、前記基材と本発明のコーティング剤を用いて形成された皮膜を備えた物品は、例えば携帯電話、家電製品、OA機器をはじめ、自動車内外装材等の自動車部品や各種家電製品の部品、建材製品等に使用することが可能である。

[0097] また、本発明のウレタン樹脂組成物は、前記した皮革様シートを構成する表皮層の形成材料に使用することができる。皮革様シートは、必要に応じて

樹脂が含浸された繊維質基材の表面に、必要に応じて多孔層等の中間層が積層され、該中間層上に表皮層が積層されたものが一般的であり、前記表皮層の形成に、本発明のウレタン樹脂組成物を好適に使用することができる。

[0098] 前記繊維質基材としては、不織布、織布、編み物等を使用することができる。前記基材を構成するものとしては、例えばポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、それらの混紡繊維等を使用することができる。

[0099] 前記基材の表面には、必要に応じ制電加工、離型処理加工、撥水加工、吸水加工、抗菌防臭加工、制菌加工、紫外線遮断加工等が施されていてもよい。

[0100] 前記繊維質基材の表面に直接、表皮層が積層された皮革様シートは、例えば、離型処理の施されたシート上に前記ウレタン樹脂組成物を塗布し乾燥することによって表皮層を形成し、次いで該表皮層上に前記繊維質基材を、接着剤等を用いて積層することによって製造することができる。前記シート上に前記ウレタン樹脂組成物を塗布する方法としては、例えばグラビアコーター法やナイフコーター法、パイプコーター法、コンマコーター法等が挙げられる。また、前記方法で塗布したウレタン樹脂組成物を乾燥及び硬化する方法としては、例えば、常温下で1日～10日程度放置、または、50℃～250℃の温度で1秒～600秒程度加熱する方法が挙げられる。

[0101] また、前記皮革様シートとして、前記繊維質基材と表皮層との間に、多孔層等の中間層を設けたものは、例えば離型処理の施されたシート上に前記ウレタン樹脂組成物を塗布し乾燥することによって表皮層を形成し、次いで該表皮層上に、従来から知られる機械発泡法や水発泡法等によって発泡させた多孔層形成用樹脂組成物を塗布及び硬化することによって多孔層を形成し、次いで、該多孔層上に、従来知られる接着剤を用いて繊維質基材を積層することができる。

[0102] また、本発明のウレタン樹脂組成物は、繊維基材に含浸させることによ

て得た含浸基材からなる皮革様シートの製造に使用することができる。

[0103] 前記繊維基材としては、不織布、織布、編み物等を使用することができる。前記繊維基材を構成するものとしては、例えばポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、それらの混紡繊維等を使用することができる。

[0104] 前記繊維基材の前記ウレタン樹脂を含浸する方法としては、例えば前記繊維基材を、前記ウレタン樹脂組成物を貯留した槽に直接浸漬し、マングル等で余分なウレタン樹脂を絞る方法が挙げられる。

[0105] 次に、前記ウレタン樹脂組成物を含浸した繊維基材を、前記ウレタン樹脂の感熱凝固温度以上（概ね50℃～80℃）に加熱することによって、前記ウレタン樹脂を凝固させるとともに、前記ウレタン樹脂組成物中に含まれる水性媒体（B）を蒸発させる。これにより、ウレタン樹脂（A）が繊維基材に含浸した基材を製造することができる。

[0106] 前記方法で得られた皮革様シートは、例えば靴、鞆、衣料、椅子やソファ等の家具の部材、車両シート及びハンドル等の自動車用内装材、透湿防水素材、合成皮革及び人工皮革等の皮革様シート、研磨材、フェルトペンの芯材等に使用することができる。

[0107] 以上のように、本発明のウレタン樹脂組成物は、各種コーティング剤をはじめ、各種積層体の表皮層形成用樹脂組成物、とりわけ、皮革様シートの製造用途に好適に使用することができる。

実施例

[0108] 以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。

[0109] 〔実施例1〕ウレタン樹脂組成物（X1）の調製

メチルエチルケトン1170g及びオクチル酸第一錫0.1gの存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量2000）600gと、ビスフェノールAにエチレンオキサイドが2モル付加した化合物（一般式（1）中のR¹及びR²がメチル基、m及びnの合計が2である化合物）65

g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X1'）のメチルエチルケトン溶液を得た。なお、前記 NCO% は、前記ウレタンプレポリマー（X1'）のメチルエチルケトン溶液の全量に対するイソシアネート基の質量割合を示す。

[0110] 前記ウレタンプレポリマー（X1'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0111] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物（X1）を得た。

[0112] 〔実施例 2〕ウレタン樹脂組成物（X2）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量 2,000）325 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 2 である化合物）65 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）350 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.7 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X2'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0113] 前記ウレタンプレポリマー（X2'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0114] 得られた乳化液に、ピペラジン 37 g を含む鎖伸長剤水溶液 370 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 30 質量% のウレタン樹脂組成物（X2）を得た。

[0115] 〔実施例 3〕ウレタン樹脂組成物（X3）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量 2000）415 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物）250 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）75 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.2 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X3'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0116] 前記ウレタンプレポリマー（X3'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0117] 得られた乳化液に、ピペラジン 25 g を含む鎖伸長剤水溶液 250 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物（X3）を得た。

[0118] 〔実施例 4〕ウレタン樹脂組成物（X4）の調製

メチルエチルケトン 1110 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量 2,000）600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物）65 g と、側鎖にメトキシポリオキシエチレン構造を有するポリオール（YMER N120; Perstorp 社）15 g と、シクロヘキサジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X4'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0119] 前記分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X4'）のメチルエチルケトン溶液 2220 g を純水 2220 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0120] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させた。

[0121] 次に、前記反応混合物からメチルエチルケトン进行留去することによって、不揮発分 40 質量%のウレタン樹脂組成物 (X4) を得た。

[0122] [実施例 5] ウレタン樹脂組成物 (X5) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール (数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 10 モル付加した化合物 (一般式 (1) 中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 10 である化合物) 65 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル (数平均分子量 4,000) 75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量%に達するまで 70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (X5') のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0123] 前記ウレタンプレポリマー (X5') のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0124] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトン进行留去することによって、不揮発分 40 質量%のウレタン樹脂組成物 (X5) を得た。

[0125] [実施例 6] ウレタン樹脂組成物 (X6) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール (数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物 (一般式 (1) 中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 2 である化合物) 65 g と、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体のモノブチルエーテル (オキシエチレン構造/オキシプロピレン構造の質量比: 75/25、数平均分子量 3,400) 75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO

0%が1.3質量%に達するまで70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーウレタンプレポリマー(X6')のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0126] 前記ウレタンプレポリマー(X6')のメチルエチルケトン溶液2340gを純水2340gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0127] 得られた乳化液に、ピペラジン27gを含む鎖伸長剤水溶液270gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分40質量%のウレタン樹脂組成物(X6)を得た。

[0128] [実施例7] ウレタン樹脂組成物(X7)の調製

メチルエチルケトン1170g及びオクチル酸第一錫0.1gの存在下、ポリカーボネートジオール(日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポランN980R、数平均分子量2000)600gと、ビスフェノールAにエチレンオキサイドが2モル付加した化合物(一般式(1)中のR¹及びR²がメチル基、m及びnの合計が2である化合物)65gと、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル(数平均分子量4,000)75gと、シクロヘキサンジメタノール70gと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート360gとを、NCO%が1.3質量%に達するまで70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(X7')のメチルエチルケトン溶液を得た。なお、前記NCO%は、前記ウレタンプレポリマー(X7')のメチルエチルケトン溶液の全量に対するイソシアネート基の質量割合を示す。

[0129] 前記ウレタンプレポリマー(X7')のメチルエチルケトン溶液2340gを純水2340gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0130] 得られた乳化液に、ピペラジン27gを含む鎖伸長剤水溶液270gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分40質量%のウレタン樹脂組成物(X7)を得た。

[0131] [実施例8] ウレタン樹脂組成物(X8)の調製

メチルエチルケトン1170g及びオクチル酸第一錫0.1gの存在下、

ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N 9 8 0 R、数平均分子量 2 0 0 0）4 1 5 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 2 である化合物）2 5 0 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4, 0 0 0）7 5 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 3 6 0 g とを、NCO% が 1. 2 質量% に達するまで 7 0 °C で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X 8'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0132] 前記ウレタンプレポリマー（X 8'）のメチルエチルケトン溶液 2 3 4 0 g を純水 2 3 4 0 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0133] 得られた乳化液に、ピペラジン 2 5 g を含む鎖伸長剤水溶液 2 5 0 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 4 0 質量% のウレタン樹脂組成物（X 8）を得た。

[0134] 〔実施例 9〕ウレタン樹脂組成物（X 9）の調製

メチルエチルケトン 1 1 1 0 g 及びオクチル酸第一錫 0. 1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N 9 8 0 R、数平均分子量 2, 0 0 0）6 0 0 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 2 である化合物）6 5 g と、側鎖にメトキシポリオキシエチレン構造を有するポリオール（YMER N 1 2 0 ; P e r s t o r p 社）1 5 g と、シクロヘキサンジメタノール 7 0 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 3 6 0 g とを、NCO% が 1. 3 質量% に達するまで 7 0 °C で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X 9'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0135] 前記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（X 9'）のメチルエチルケトン溶液 2 2 2 0 g を純水 2 2 2 0 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0136] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させた。

[0137] 次に、前記反応混合物からメチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量%のウレタン樹脂組成物 (X9) を得た。

[0138] [実施例 10] ウレタン樹脂組成物 (X10) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール (日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 10 モル付加した化合物 (一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 10 である化合物) 65 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル (数平均分子量 4,000) 75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量%に達するまで 70°C で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (X10') のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0139] 前記ウレタンプレポリマー (X10') のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0140] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量%のウレタン樹脂組成物 (X10) を得た。

[0141] [実施例 11] ウレタン樹脂組成物 (X11) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール (日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物 (一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物) 65 g と、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体のモノブチルエーテル (オキシエチレン構造/オキシプロピレン構造の質量比: 75/25、数平均分子量 3

、400) 75 gと、シクロヘキサンジメタノール70 gと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート360 gとを、NCO%が1.3質量%に達するまで70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーウレタンプレポリマー(X11')のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0142] 前記ウレタンプレポリマー(X11')のメチルエチルケトン溶液2340 gを純水2340 gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0143] 得られた乳化液に、ピペラジン27 gを含む鎖伸長剤水溶液270 gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分40質量%のウレタン樹脂組成物(X11)を得た。

[0144] 〔比較例1〕ウレタン樹脂組成物(Y1)の調製

メチルエチルケトン1170 g及びオクチル酸第一錫0.1 gの存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール(数平均分子量2,000)665 gと、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル(数平均分子量4,000)75 gと、シクロヘキサンジメタノール70 gと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート360 gとを、NCO%が1.8質量%に達するまで70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(Y1')のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0145] 前記ウレタンプレポリマー(Y1')のメチルエチルケトン溶液1650 gを純水1650 gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0146] 得られた乳化液に、ピペラジン40 gを含む鎖伸長剤水溶液400 gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分40質量%のウレタン樹脂組成物(Y1)を得た。

[0147] 〔比較例2〕ウレタン樹脂組成物(Y2)の調製

メチルエチルケトン1170 g及びオクチル酸第一錫0.1 gの存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール(数平均分子量2,000)675 gと、ビスフェノールAにエチレンオキサイドが2モル付加した化合物(一般式(1)中のR¹及びR²がメチル基、m及びnの合計が2である化合物)6

5 g とシクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端イソシアネート基にを有するウレタンプレポリマー (Y2') のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0148] 前記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (Y2') のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化したが、安定な乳化液を得ることができず、その結果、ウレタン樹脂組成物 (Y2) を得ることができなかった。

[0149] [比較例 3] ウレタン樹脂組成物 (Y3) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール (数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にプロピレンオキサイドが 2 モル付加した化合物 65 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル (数平均分子量 4,000) 75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (Y3') のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0150] 前記ウレタンプレポリマー (Y3') のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0151] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物 (Y3) を得た。

[0152] [比較例 4] ウレタン樹脂組成物 (Y4) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール (数平均分子量 2,000) 600 g と、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体からなるジオール (オキシエチレン/オキシプロピレン質量比: 75/25、数平均分子量 3,000) 65 グラムと、ポリオキシエチレングリコールモノメチル

エーテル（数平均分子量4,000）75gと、シクロヘキサンジメタノール70gと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート360gとを、NCO%が2.0質量%に達するまで70℃で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y4'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0153] 前記ウレタンプレポリマー（Y4'）のメチルエチルケトン溶液2340gを純水2340gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0154] 得られた乳化液に、ピペラジン43gを含む鎖伸長剤水溶液430gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分40質量%のウレタン樹脂組成物（Y4）を得た。

[0155] 〔比較例5〕ウレタン樹脂組成物（Y5）の調製

メチルエチルケトン1170g及びオクチル酸第一錫0.1gの存在下、ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量2,000）635gと、ビスフェノールAにエチレンオキサイドが2モル付加した化合物（一般式（1）中のR¹及びR²がメチル基、m及びnの合計が2である化合物）65gと、ジメチロールプロピオン酸40gと、シクロヘキサンジメタノール70gと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート360gとを、NCO%が1.3質量%に達するまで70℃で反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y5'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0156] 前記ウレタンプレポリマー（Y5'）のメチルエチルケトン溶液2340gにトリエチルアミン31gを混合し、更に純水2340gと混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0157] 得られた乳化液に、ピペラジン6gを含む鎖伸長剤水溶液60gを供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分30質量%のウレタン樹脂組成物（Y5）を得た。

[0158] 〔比較例6〕ウレタン樹脂組成物（Y6）の調製

メチルエチルケトン1170g及びオクチル酸第一錫0.1gの存在下、

ポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量 2,000）600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物）65 g と、ポリオキシエチレンオキシプロピレンランダム共重合体モノブチルエーテル（オキシエチレン／オキシプロピレン質量比：35／65、数平均分子量 3,700）75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y6'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0159] 前記ウレタンプレポリマー（Y6'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化したが、安定な乳化液を得ることができず、その結果、ウレタン樹脂組成物（Y6）を得ることができなかった。

[0160] 〔比較例 7〕ウレタン樹脂組成物（Y7）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000）665 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.8 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y7'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0161] 前記ウレタンプレポリマー（Y7'）のメチルエチルケトン溶液 1650 g を純水 1650 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0162] 得られた乳化液に、ピペラジン 40 g を含む鎖伸長剤水溶液 400 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物（Y7）を得た。

[0163] 〔比較例 2〕ウレタン樹脂組成物（Y8）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000）675 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物）65 g とシクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端イソシアネート基にを有するウレタンプレポリマー（Y8'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0164] 前記末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y8'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化したが、安定な乳化液を得ることができず、その結果、ウレタン樹脂組成物（Y8）を得ることができなかった。

[0165] 〔比較例 3〕ウレタン樹脂組成物（Y9）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000）600 g と、ビスフェノール A にプロピレンオキサイドが 2 モル付加した化合物 65 g と、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y9'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0166] 前記ウレタンプレポリマー（Y9'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0167] 得られた乳化液に、ピペラジン 27 g を含む鎖伸長剤水溶液 270 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物（Y9）を得た。

[0168] 〔比較例 10〕ウレタン樹脂組成物（Y10）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000）600 g と、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体からなるジオール（オキシエチレン／オキシプロピレン質量比：75／25、数平均分子量 3,000）65 グラムと、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル（数平均分子量 4,000）75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 2.0 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y10'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0169] 前記ウレタンプレポリマー（Y10'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化することによって乳化液を得た。

[0170] 得られた乳化液に、ピペラジン 43 g を含む鎖伸長剤水溶液 430 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 40 質量% のウレタン樹脂組成物（Y10）を得た。

[0171] 〔比較例 11〕ウレタン樹脂組成物（Y11）の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール（ニッポラン N980R、数平均分子量 2,000）635 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物（一般式（1）中の R¹ 及び R² がメチル基、m 及び n の合計が 2 である化合物）65 g と、ジメチロールプロピオン酸 40 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3 質量% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（Y11'）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0172] 前記ウレタンプレポリマー（Y11'）のメチルエチルケトン溶液 2340 g にトリエチルアミン 31 g を混合し、更に純水 2340 g と混合し、転

相乳化することによって乳化液を得た。

[0173] 得られた乳化液に、ピペラジン 6 g を含む鎖伸長剤水溶液 60 g を供給し、混合することで鎖伸長反応させ、メチルエチルケトンを留去することによって、不揮発分 30 質量%のウレタン樹脂組成物 (Y 1 1) を得た。

[0174] [比較例 1 2] ウレタン樹脂組成物 (Y 1 2) の調製

メチルエチルケトン 1170 g 及びオクチル酸第一錫 0.1 g の存在下、ポリカーボネートジオール (日本ポリウレタン工業株式会社製、ニッポラン N 9 8 0 R、数平均分子量 2,000) 600 g と、ビスフェノール A にエチレンオキサイドが 2 モル付加した化合物 (一般式 (1) 中の R^1 及び R^2 がメチル基、 m 及び n の合計が 2 である化合物) 65 g と、ポリオキシエチレンオキシプロピレンランダム共重合体モノブチルエーテル (オキシエチレン／オキシプロピレン質量比：35／65、数平均分子量 3,700) 75 g と、シクロヘキサンジメタノール 70 g と、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 360 g とを、NCO% が 1.3% に達するまで 70℃ で反応させることによって、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (Y 1 2') のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0175] 前記ウレタンプレポリマー (Y 1 2') のメチルエチルケトン溶液 2340 g を純水 2340 g と混合し、転相乳化したが、安定な乳化液を得ることができず、その結果、ウレタン樹脂組成物 (Y 1 2) を得ることができなかった。

[0176] 前記実施例及び比較例で得た各ウレタン樹脂組成物 100 g と、TEGO Flow 425 (デグサ社製、シリコーンレベリング剤) 0.2 g と、TEGO Twin 4000 (デグサ社製、シリコーン消泡剤) 0.2 g と、BORCHIGEL ALA (Borchers 社製、アルカリ増粘型増粘剤) 1 g とを、メカニカルミキサーを用いて 2000 rpm の条件で 2 分間混合し、次いで真空脱泡機を用いて脱泡することによって各コーティング剤を調製した。

[0177] 前記コーティング剤 100 g を、離型紙 (大日本印刷 (株) 製の 155 T

フラット) 上に、塗布後の膜厚が $150\mu\text{m}$ となるようにそれぞれ塗布した。

[0178] 前記塗布後、直ちに、ワーナーマチス (乾燥機) を用い 70°C で 2 分間予備乾燥し、次いで、 150°C で 2 分間乾燥することによって皮膜を作製した。

[0179] [引張強度の評価方法]

＜モジュラスによる評価＞

前記皮膜を前記離型紙から剥離し、横が 5mm 、縦が 7cm 及び厚さが $30\mu\text{m}$ の大きさに裁断したものを試験フィルムとした。前記試験フィルムの引張強度を、JIS K-7311 に準拠しテンシロン ((株) 島津製作所製、ヘッドスピード $300\text{mm}/\text{分}$) を用いて評価した。

[0180] <伸度による評価>

前記皮膜を前記離型紙から剥離し、横が 5mm 、縦が 7cm 及び厚さが $30\mu\text{m}$ の大きさに裁断したものを試験フィルムとした。前記試験フィルムの伸度は、SHIMADZU AUTOGRAPH「AG-1」(株式会社島津製作所製の精密万能試験機オートグラフ) を用い、試験速度; $300\text{mm}/\text{分}$ 、標線間; 20mm 、ツカミ間; 40mm の条件で測定した。

[0181] [流動開始温度による評価]

前記皮膜を前記離型紙から剥離し、横が 5mm 、縦が 7cm 及び厚さが $30\mu\text{m}$ の大きさに裁断したものを試験フィルムとした。前記試験フィルムの流動開始温度は、SHIMADZU CFT-500D-1 (株式会社島津製作所製のフローテスター) ダイス; $1.0\text{mm}\phi\times 1.0\text{mm}$ 、荷重; 98N 、ホールドタイム; 10分 、昇温速度; $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。

[0182] [臭気の評価方法]

前記で調製したウレタン樹脂組成物からなるコーティング剤 100g を、離型紙 (大日本印刷 (株) 製の 155T フラット) 上に、塗布後の膜厚が $150\mu\text{m}$ となるようにそれぞれ塗布した。

[0183] 前記塗布後、直ちに、ワーナーマチス (乾燥機) を用い 70°C で 2 分間乾

燥する際、乾燥機排風口から50cmの高さの位置で、1名がにおいを感じるか否か判定し、評価した。

[0184] [表1]

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
ウレタン樹脂組成物	X 1	X 2	X 3	X 4	X 5	X 6
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の有無	有	有	有	有	有	有
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) に含まれるオキシエチレン単位 (質量%)	9 9	9 9	9 9	8 4	9 9	7 3
一般式 (1) で示される構造 (a 2) の有無	有	有	有	有	有	有
臭気	無	無	無	無	無	無
100%モジュラス (MP a)	7.0	6.4	12.4	7.0	4.0	7.0
300%モジュラス (MP a)	25.5	19.7	35.7	26.0	9.6	25.1
抗張力 (MP a)	52.3	35.8	38.3	50.0	32.1	50.0
伸度 (%)	390	310	310	380	500	390
流動開始温度 (°C)	190	110	210	190	190	190

[0185]

[表2]

表 2	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ウレタン樹脂組成物	X 7	X 8	X 9	X 1 0	X 1 1
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の有無	有	有	有	有	有
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) に含まれるオキシエチレン単位 (質量%)	9 9	9 9	8 4	9 9	7 3
一般式 (1) で示される構造 (a 2) の有無	有	有	有	有	有
臭気	無	無	無	無	無
1 0 0 %モジュラス (MP a)	7. 5	13. 5	7. 3	4. 3	7. 6
3 0 0 %モジュラス (MP a)	26. 0	37. 2	27. 0	10. 3	25. 8
抗張力 (MP a)	52. 0	35. 1	52. 3	33. 5	51. 0
伸度 (%)	370	300	350	450	380
流動開始温度 (℃)	200	210	200	200	200

[0186]

[表3]

表 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ウレタン樹脂組成物	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4	Y 5	Y 6
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の有無	有	無	有	有	無	有
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) に含まれるオキシエチレン単位 (質量%)	9 9	0	9 9	9 9	0	3 4
一般式 (1) で示される構造 (a 2) の有無	無	有	無	無	有	有
臭気	無	—	無	無	アミン臭有	—
1 0 0 %モジュラス (MP a)	2. 1	—	2. 8	2. 0	7. 6	—
3 0 0 %モジュラス (MP a)	5. 9	—	6. 2	5. 8	26. 3	—
抗張力 (MP a)	25. 5	—	20. 1	23. 5	34. 7	—
伸度 (%)	440	—	320	420	300	—
流動開始温度 (℃)	190	—	200	190	200	—

[0187]

[表4]

表 4	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
ウレタン樹脂組成物	Y 7	Y 8	Y 9	Y 10	Y 11	Y 12
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) の有無	有	無	有	有	無	有
アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) に含まれるオキシエチレン単位 (質量%)	9.9	0	9.9	9.9	0	3.4
一般式 (1) で示される構造 (a 2) の有無	無	有	無	無	有	有
臭気	無	—	無	無	アミン臭有	—
100%モジュラス (MPa)	2.3	—	2.9	2.1	8.7	—
300%モジュラス (MPa)	6.2	—	6.2	6.0	30.5	—
抗張力 (MPa)	26.3	—	21.2	24.3	40.5	—
伸度 (%)	420	—	330	410	250	—
流動開始温度 (°C)	200	—	200	190	200	—

[0188] 実施例 1 及び 6 で得たウレタン樹脂組成物は、水に対する分散安定性に優れ、中和剤に起因した臭気がなく、引張強度に優れた皮膜を形成することが可能であった。実施例 2 で得たウレタン樹脂組成物は、ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルを過剰に使用したことによって流動開始温度の低下が確認できたものの、分散安定性に優れ、臭気がなく、良好な引張強度を備えた皮膜を形成することが可能であった。実施例 3 及び 8 で得たウレタン樹脂組成物もまた、分散安定性に優れ、臭気がなく、良好な引張強度を備えた皮膜を形成することが可能であった。実施例 4 及び 9 で得たウレタン樹脂組成物は、アルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) をウレタン樹脂の側鎖に有するものであって、分散安定性に優れ、臭気がなく、良好な引張強度を備えた皮膜を形成することが可能であった。

[0189] ビスフェノールにエチレンオキサイドが 10 モル付加したものを使用して得られた実施例 5 及び 10 のウレタン樹脂組成物もまた、分散安定性に優れ

、臭気がなく、良好な引張強度を備えた皮膜を形成することが可能であった。

[0190] ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンランダム共重合体のモノブチルエーテルを用いて得た実施例 6 及び 11 のウレタン樹脂組成物もまた、分散安定性に優れ、臭気がなく、良好な引張強度を備えた皮膜を形成することが可能であった。

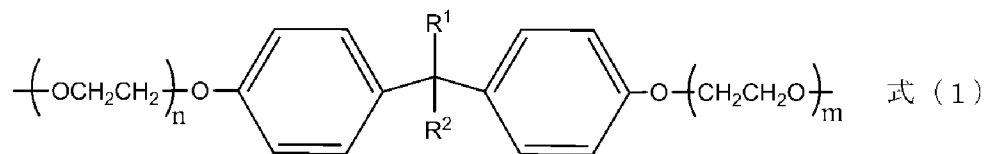
[0191] 一般式 (1) で示される構造を有さない比較例 1、3、4、7、9 及び 10 のウレタン樹脂組成物は、引張強度の著しい低下を引き起こした。また、一般式 (1) で示される構造を有するもののアルコキシポリオキシアルキレン構造 (a 1) を有さない比較例 2 及び 8 のウレタン樹脂組成物は、良好な水分散安定性を維持することができず、凝集などを引き起こした。

[0192] 親水性基としてカルボキシル基を中和して形成されたカルボキシレート基を有する比較例 5 及び 11 記載のウレタン樹脂組成物は、良好な水分散安定性を備え、引張強度に優れた皮膜を形成できるものの、中和剤に起因した臭気をもたらすものであった。

[0193] また、オキシエチレン単位の質量割合が 35 質量%であるアルコキシポリオキシアルキレン構造を有する比較例 6 及び 12 のウレタン樹脂組成物は、良好な水分散安定性を維持することができず、凝集などを引き起こした。

請求の範囲

- [請求項1] オキシエチレン単位を40質量%～100質量%有するアルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)と、下記一般式(1)で示される構造(a2)とを有するウレタン樹脂(A)、及び、水性媒体(B)を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)が、前記ウレタン樹脂(A)の末端または前記ウレタン樹脂(A)の側鎖に存在するものであることを特徴とするウレタン樹脂組成物。



(一般式(1)中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。 m は平均0～20の値を表し、 n は平均0～20の値を表し、 m 及び n の合計は平均1～40の値を表す。)

- [請求項2] 前記ウレタン樹脂(A)が、前記ウレタン樹脂(A)全体に対して、前記アルコキシポリオキシアルキレン構造(a1)を0.1質量%～25質量%の範囲で有するものである請求項1に記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ウレタン樹脂(A)が、前記ウレタン樹脂(A)全体に対して、前記一般式(1)で示される構造(a2)を0.1質量%～25質量%の範囲で有するものである請求項1に記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のウレタン樹脂組成物を含有するコーティング剤。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のウレタン樹脂組成物を用いて形成された皮膜を備えた物品。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか1項に記載のウレタン樹脂組成物を、繊維基材に含浸させることによって得られる皮革様シート。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項に記載のウレタン樹脂組成物を繊維基材

に含浸させることによって得られる含浸基材からなる層と、表皮層とを少なくとも有する皮革様シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/08 (2006.01) i, C09D175/08 (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)

C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08L75/00-75/16, C09D175/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-007059 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraphs [0111] to [0145], [0173] (Family: none)	1-7
A	JP 2003-073447 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), claims; paragraphs [0011], [0015], [0048] to [0057] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-238943 A (Byk-Chemie GmbH), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraphs [0025] to [0034], [0036] & US 2007/0225451 A1 & EP 1832573 B1	1-7

☒ 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

"T" 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
02 May, 2013 (02.05.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053243

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 2004-155934 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 03 June 2004 (03.06.2004), claims; paragraphs [0020], [0022], [0028], [0029], [0044] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-023178 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; paragraphs [0021], [0022], [0028], [0029], [0058] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-008888 A (Bayer Material Science L.L.C.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims; paragraphs [0012] to [0017], [0023] & US 2004/0259970 A1 & EP 1489120 A1	1-7
A	JP 04-261481 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 September 1992 (17.09.1992), claims; paragraph [0009] (Family: none)	1-7
A	JP 02-032113 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Taisei Doro Kabushiki Kaisha), 01 February 1990 (01.02.1990), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2008-255196 A (ADEKA Corp.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L75/08 (2006.01) i, C09D175/08 (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. C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08L75/00-75/16, C09D175/08

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 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
A	JP 2010-007059 A (東海カーボン株式会社) 2010.01.14, 特許請求の範囲, 【0 1 1 1】 - 【0 1 4 5】, 【0 1 7 3】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-073447 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 2003.03.12, 特許請求の範囲, 【0 0 1 1】, 【0 0 1 5】, 【0 0 4 8】 - 【0 0 5 7】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-238943 A (ベープシロンカー ヘミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクター ハフトゥング) 2007.09.20, 特許請求	1-7

☒ 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

「A」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

「E」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

「L」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)

「O」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

「T」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

「X」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

「Y」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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

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)

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

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

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
	の範囲, 【0025】－【0034】, 【0036】 & US 2007/0225451 A1 & EP 1832573 B1	
A	JP 2004-155934 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.06.03, 特許請求の範囲, 【0020】, 【0022】, 【0028】, 【0029】, 【0044】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-023178 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.02.01, 特許請求の範囲, 【0021】, 【0022】, 【0028】, 【0029】, 【0058】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-008888 A (バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー) 2005.01.13, 特許請求の範囲, 【0012】－【0017】, 【0023】 & US 2004/0259970 A1 & EP 1489120 A1	1-7
A	JP 04-261481 A (東洋紡績株式会社) 1992.09.17, 特許請求の範囲, 【0009】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 02-032113 A (大日本インキ化学工業株式会社, 大成道路株式会社) 1990.02.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-255196 A (株式会社ADEKA) 2008.10.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7