

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5407911号
(P5407911)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 75/00 (2006.01)

C O 8 L 71/02 (2006.01)

C O 8 J 5/18 (2006.01)

B 2 9 C 41/14 (2006.01)

C O 8 L 75/00

C O 8 L 71/02

C O 8 J 5/18 C F F

B 2 9 C 41/14

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-18596 (P2010-18596)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成22年1月29日 (2010.1.29)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2010-215897 (P2010-215897A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成22年9月30日 (2010.9.30)	(72) 発明者	前浜 誠司
審査請求日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2009-35796 (P2009-35796)	(72) 発明者	蒲原 隆夫
(32) 優先日	平成21年2月18日 (2009.2.18)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	大木 みのり

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン樹脂組成物およびこれを用いたフィルム成型体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物を反応させてプレポリマーを得た後、乳化前、乳化中または乳化後に鎖延長することで得られる水性ポリウレタン樹脂、および非イオン性界面活性剤を含有し、樹脂固形分濃度が50重量%以上、下記式(1)で求められる補正粘度が100~2000mPa・s、下記式(2)で求められる降伏値が200mPa以上である水性ポリウレタン樹脂組成物であって、当該水性ポリウレタン樹脂が以下の(ア)、(イ)および(ウ)の条件を満たすことを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物。

補正粘度 $V_g = 2V'_{12} - V'_6$ (1)

降伏値 $Y = 12(V'_6 - V'_{12})$ (2)

(式中、 V'_6 はBM型粘度計で、No.3スピンドルを使用し、液温30℃で回転数6rpmの時の粘度(mPa・s)、 V'_{12} はBM型粘度計で、No.3スピンドルを使用し、液温30℃で回転数12rpmの時の粘度(mPa・s)を示す。)

(ア) ポリイソシアネートの50重量%以上がジフェニルメタンジイソシアネートである
(イ) 水性ポリウレタン樹脂に含まれる親水基が樹脂固形分1gに対して0.03~0.30mmolである

(ウ) 鎖延長剤が、水または1級もしくは2級のアミノ基を2個以上含有するポリアミン化合物である

【請求項2】

増粘剤を含有し、下記式(1)で求められる粘度比1が4.0以上であり、かつ下記式(2)で求められる粘度比2が0.85以上であることを特徴とする請求項1に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

$$\text{粘度比1} = V_{30,6} / V_{30,60} \quad (1)$$

(式中、 $V_{30,6}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温30で回転数6rpmの時の粘度(mPa・s)、 $V_{30,60}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温30で回転数60rpmの時の粘度(mPa・s)を示す。)

$$\text{粘度比2} = V_{60,12} / V_{30,12} \quad (2)$$

(式中、 $V_{60,12}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温60で回転数12rpmの時の粘度(mPa・s)、 $V_{30,12}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温30で回転数12rpmの時の粘度(mPa・s)を示す。)

【請求項3】

ポリイソシアネートの60～95重量%がジフェニルメタンジイソシアネートであり、残部が脂肪族ポリイソシアネートまたは脂環族ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～請求項3のいずれかの項に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物から成膜されたことを特徴とするフィルム成型体。

【請求項5】

膜厚が10～1000μmであることを特徴とする請求項4に記載のフィルム成型体。

【請求項6】

請求項1～請求項3のいずれかの項に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物を用いて、直接浸漬成型法で成膜することを特徴とするフィルム成型体の製造方法。

【請求項7】

フィルム成型体の成型温度が100～200であることを特徴とする請求項6に記載のフィルム成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性ポリウレタン樹脂組成物およびそれを用いたフィルム成型体に関する。

【背景技術】

【0002】

水性ポリウレタン樹脂は、引火性、作業環境、取扱の容易性の観点から、従来は溶剤系ポリウレタンが用いられた用途、例えば塗料、接着剤、フィルム成型体等で代替が進んでいる。

【0003】

このうちフィルム成型体とは、例えば、手袋、指サック、コンドーム等であるが、通常これらは塩凝固法で製造される(例えば特許文献1～3)。

【0004】

塩凝固法では、型を硝酸カルシウム水溶液等の凝固液に浸漬して凝固液層を形成し、エマルジョンに浸漬して皮膜を形成させ、水洗後乾燥するという煩雑な作業が必要であるため、生産効率が悪いという問題があった。また、残留した凝固剤を洗浄または浸出によって除去する必要があるため、廃液処理により生産コストが増加するという問題があった。

【0005】

一方、直接浸漬成型法では水性ポリウレタン樹脂を型に浸漬して皮膜を形成させ、乾燥することでフィルムが得られるため、生産コストが安く有利である。コンドーム等のような薄膜フィルムへの適用が報告されているが(例えば特許文献4)、それでも液ダレが生じてしまい、均一な薄膜を形成することが困難であった。さらには、例えば手袋として適

10

20

30

40

50

切な膜厚（１００～３００μｍ）を得ようとする、液ダレや加熱成型中のフクレ（膨れ）が顕著となり、均一な膜厚の製品が得ることが一層困難であった。また、膜厚を確保するため、複数回の浸漬を実施した場合、生産コストが増加するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２００１－１１２５４号公報

【特許文献２】特表２００２－５４２３２０号公報

【特許文献３】特表２００５－５２６８８９号公報

【特許文献４】特開２００２－２５６１４５号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は高温で成型しても、フクレや気泡のない均一な膜厚のフィルム成型体を得ることが可能な水性ポリウレタン樹脂組成物およびこれを用いて製造したフィルム成型体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物から製造される水性ポリウレタン樹脂および非イオン性界面活性剤を含有し、樹脂固形分濃度が５０重量％以上、補正粘度が１００～２０００ｍＰａ・ｓ、降伏値が２００ｍＰａ以上である水性ポリウレタン樹脂組成物であって、当該水性ポリウレタン樹脂が特定の条件を満たすことを特徴とする水性ポリウレタン樹脂組成物、およびこれを用いたフィルム成型体である。

20

【０００９】

以下、本発明について詳細に説明する。

【００１０】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物から製造される水性ポリウレタン樹脂および非イオン性界面活性剤を含有し、樹脂固形分濃度が５０重量％以上、下記式（１）で求められる補正粘度が１００～２０００ｍＰａ・ｓ、下記式（２）で求められる降伏値が２００ｍＰａ以上であり、水性ポリウレタン樹脂が以下の（ア）および（イ）の条件を満たすものである。

30

【００１１】

$$\text{補正粘度 } V_g = 2V'_{12} - V'_6 \quad (1)$$

$$\text{降伏値 } Y = 12(V'_6 - V'_{12}) \quad (2)$$

（式中、 V'_6 はＢＭ型粘度計で、Ｎｏ．３スピンドルを使用し、液温３０℃で回転数６ｒｐｍの時の粘度（ｍＰａ・ｓ）、 V'_{12} はＢＭ型粘度計で、Ｎｏ．３スピンドルを使用し、液温３０℃で回転数１２ｒｐｍの時の粘度（ｍＰａ・ｓ）を示す。）

（ア）ポリイソシアネートの５０重量％以上がジフェニルメタンジイソシアネートである

40

（イ）水性ポリウレタン樹脂に含まれる親水基が樹脂固形分１ｇに対して０．０３～０．３０ｍｍｏｌである

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物から製造される水性ポリウレタン樹脂および非イオン性界面活性剤を含有するものである。

【００１２】

水性ポリウレタン樹脂は、少なくともポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物を反応させてプレポリマーを得た後、乳化前、乳化中または乳化後に鎖延長することで得られる。

50

【0013】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物が含有する非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレンジオールの酸化エチレン付加物、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

【0014】

非イオン性界面活性剤の含有量は、界面活性剤の種類やポリマーの疎水性の程度により異なるが、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物中、好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは0.2～3重量%である。また、非イオン性活性剤の好ましいHLBとしては12～20であり、さらに好ましくは14～17である。

【0015】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、乾燥時間の短縮およびフクレ抑制の観点から、樹脂固形分濃度が50重量%以上である必要があり、好ましくは55～80重量%、より好ましくは60～75重量%である。樹脂固形分濃度が50重量%未満の場合は、長い乾燥時間が必要であり、また水分の蒸発によってフクレが生じやすく、フィルムの外観が劣る。ここに、樹脂固形分濃度とは、水や溶剤を揮発させて不揮発分を測定し、もとの重量に対する比として求められ、JIS K 6828-1に規定されている合成樹脂エマルジョンの試験用法に従って測定できる。

【0016】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、液温30℃の条件で測定した上記式(1)で求められる補正粘度が100～2000mPa・s、上記式(2)で求められる降伏値が200mPa以上であることが必要であり、好ましくは、補正粘度が200～2000mPa・s、降伏値が300mPa以上である。補正粘度が100mPa・s未満の場合、型の表面に付着する水性ポリウレタン樹脂の目付量が乏しく均一なフィルム成型体を得ることが難しくなる。一方、補正粘度が2000mPa・sを超える場合、型の表面に付着する水性ポリウレタン樹脂の量が多くなりすぎ、均一な膜厚のフィルム成型体を得られない。また、降伏値が200mPa未満の場合は、型の表面に付着させたポリウレタン樹脂の液ダレのため、十分な膜厚が得られなかったり、局部的な偏肉に伴う亀裂の形成を伴う等の加工上の問題を生じる。

【0017】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物が含有する水性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートの50重量%以上がジフェニルメタンジイソシアネートである必要がある。ジフェニルメタンジイソシアネートが50重量%未満の場合、フィルム外観が悪化したり、物性が低下するおそれがある。凝集物の発生を防止し、かつ、フィルムとした場合の物性や外観の低下を防止するため、好ましくは60～95重量%である。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、例えば、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製MDI、これらの混合物等があげられる。

【0018】

水性ポリウレタン樹脂は、乳化安定性を向上させるため、親水基を含むことが必要である。ここに、親水基とはカルボン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基およびこれらを水酸化ナトリウム、3級アミン等の塩基性化合物で中和して得られるアニオン性基である。

【0019】

水性ポリウレタン樹脂に含まれる親水基の量は、樹脂固形分1gに対して0.03～0.30mmolであることが必要であり、好ましくは0.05～0.15mmolである。親水基が0.03mmol未満の場合は、水性ポリウレタン樹脂の分散安定性が不十分となり相分離が進みやすい。一方、0.30mmolを超える場合は、平均粒子径が小さ

10

20

30

40

50

くなりすぎて、粘度が上昇し、十分に樹脂固形分濃度を上げることが困難となる。さらに、親水基濃度の増加により、乾燥塗膜の耐水性が低下するおそれがある。

【 0 0 2 0 】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の平均粒子径としては特に制限はないが、樹脂固形分濃度を上げて適当な粘性を確保し、かつ、水性ポリウレタン樹脂組成物の安定性を維持するため、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 1 】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、増粘剤を含有することで、粘度特性を向上させることが可能である。

【 0 0 2 2 】

増粘剤としては、例えば、ケイ酸塩、金属ケイ酸塩、モンロリロナイト、有機モンロリロナイト、コロイド状アルミナ等の無機系増粘剤、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸 - (メタ)アクリル酸エステル共重合体等のポリアクリル酸系増粘剤、ウレタン会合型増粘剤、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体系増粘剤、カゼイン、カゼイン酸ソーダ、カゼイン酸アンモニウム等のタンパク質系増粘剤、アルギン酸ソーダ等のアルギン酸系増粘剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体等のポリビニル系増粘剤、プルロニックポリエーテル、ポリエーテルジアルキルエステル、ポリエーテルジアルキルエーテル、ポリエーテルエポキシ変性物等のポリエーテル系増粘剤、ビニルメチルエーテル - 無水マレイン酸共重合体の部分エステル等の無水マレイン酸共重合体系増粘剤、ポリアマイドアミン塩等のポリアマイド系増粘剤等をあげることができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができる。これらのうち、少量の添加で高い増粘効果が期待できるため、ウレタン会合型増粘剤が好ましい。ウレタン会合型増粘剤としては、例えば、分子中にウレタン結合とポリエーテル鎖を有し、末端に疎水基を有する化合物をあげることができ、水性媒体中において、ウレタン結合同士が会合することにより、効果的に増粘作用を示すことが知られている。市販のウレタン会合型増粘剤としては、具体的に「UH - 420」、「UH - 450」、「UH - 462」、「UH - 472」、「UH - 540」、「UH - 752」（いずれも株式会社ADEKAの製品）、「SNシックナー612」、「SNシックナー621N」、「SNシックナー625N」、「SNシックナー627N」、「SNシックナー660T」（いずれもサンノブコ株式会社の製品）等をあげることができる。

【 0 0 2 3 】

増粘剤の含有量は特に制限はないが、水性ポリウレタン樹脂組成物に対して、 $0.01 \sim 3.0$ 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 1.0$ 重量%である。

【 0 0 2 4 】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、増粘剤の含有によって、成型中により垂れにくい、特定の粘度特性を付与することが可能であり、下記式(1)で求められる粘度比1が4.0以上であり、かつ下記式(2)で求められる粘度比2が0.85以上であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

$$\text{粘度比1} = V_{30,6} / V_{30,60} \quad (1)$$

(式中、 $V_{30,6}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温30で回転数6rpmの時の粘度(mPa・s)、 $V_{30,60}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温30で回転数60rpmの時の粘度(mPa・s)を示す。)

$$\text{粘度比2} = V_{60,12} / V_{30,12} \quad (2)$$

(式中、 $V_{60,12}$ はBM型粘度計を用いて、No.3スピンドルを使用し、液温60で回転数12rpmの時の粘度(mPa・s)、 $V_{30,12}$ はBM型粘度計を用いて

10

20

30

40

50

粘度比 1 は、一般に、チキソトロピーインデックス (T I) と呼ばれ、タレ難さと 관련된指標であって、浸漬成型を実施する際に付着物がより垂れにくくなり、偏肉発生を防止するため、4 . 0 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 5 . 0 以上である。

粘度比 2 は、粘度の温度依存性と相関する指標であって、加熱乾燥時に付着した水性ポリウレタン樹脂組成物がより垂れにくくなり、加熱成型中の偏肉や裂け目発生を防止するため、0.85 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 1.00 以上である。

10

【 0 0 2 8 】

【 0 0 2 9 】

20

ブレポリマーを製造するために使用されるポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート等があげられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等があげられ、脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3 - イソシアナトメチル - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル)メタン(水添MDI)、ノルボルナジイソシアネート等があげられ、芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製MDI、1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、1, 5 - ナフレンジイソシアネート等があげられ、芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3 - キシリレンジイソシアネート、1, 4 - キシリレンジイソシアネート、, , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等があげられる。

30

40

50

が50重量%未満の場合、フィルム外観が悪化したり、物性が低下するおそれがある。凝集物の発生を防止し、かつ、フィルムとした場合の物性や外観の低下を防止するため、好ましくは60～95重量%である。ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、例えば、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、粗製MDI、これらの混合物等があげられる。

【0032】

本発明で使用されるポリヒドロキシ化合物は、イソシアネート基に対して反応性を有する水酸基を2個以上含む化合物である。

【0033】

分子量が400以上である高分子のポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール(a)、ポリエーテルポリオール(b)、これらの2種以上の混合物等があげられる。

【0034】

ポリエステルポリオール(a)としては、例えば、縮合ポリエステルポリオール(a1)、ポリカーボネートポリオール(a2)、ポリラクトンポリオール(a3)等があげられる。

【0035】

縮合ポリエステルポリオール(a1)としては、例えば、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、1,4-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、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオール、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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のジオール類とコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、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ジカルボン酸との反応物があげられ、具体的には、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリエチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートジオール等のアジペート系縮合ポリエステルジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール等のアゼレート系縮合ポリエステルジオール等を例示できる。

【0036】

ポリカーボネートポリオール(a2)としては、例えば、上記ジオール類とジメチルカーボネート等によって代表されるようなジアルキルカーボネートの反応物等があげられ、具体的には、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリ3-メチルペンタメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等を例示できる。

【0037】

ポリラクトンポリオール(a3)としては、例えば、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物の開環重合物等があげられ、具体的にはポリε-カプロラクトンジオール等を例示できる。

【0038】

ポリエーテルポリオール(b)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のモノマーの1種または2種以上を付加重合させた反応物があげられ、モノマーの2種以上を

10

20

30

40

50

付加重合させた反応物の場合は、ブロック付加、ランダム付加または両者の混合系でも良い。具体的には、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エーテルグリコール等を例示できる。

【0039】

これらの高分子のポリヒドロキシ化合物の中では、フィルム成型体の物性の観点からは、エステルポリオールが好ましく、具体的にはポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等を例示できる。フィルム成型体の耐水性の観点からは、エーテルポリオールが好ましく、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等を例示できる。

【0040】

高分子のポリヒドロキシ化合物の水酸基価としては、 $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ である。水酸基価は、JIS-K0070に規定された方法、すなわち、試料に無水酢酸およびピリジンを加えて溶解させ、放冷後、水、トルエンを加えて調整した滴定試料液を、KOHエタノール溶液で中和滴定することで測定できる。水酸基価は、 1 g の試料に含まれる水酸基をアセチル化するために消費された酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表される。

【0041】

分子量が400未満である低分子のポリヒドロキシ化合物としては、例えば、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能脂肪族ポリオール、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、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、ビスフェノールA、ハイドロキノン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族ジオール、これらのアルキレンオキシド付加体のポリオール等があげられる。

【0042】

本発明で使用される親水基を有するポリヒドロキシ化合物としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等があげられる。これらを原料の一部として製造したカルボン酸基含有ポリエステルポリオールも好適に用いることができる。また、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸等によってスルホン酸基が導入されたポリエステルポリオールを使用しても良い。これらの親水基が導入されたポリヒドロキシ化合物は、アンモニア、トリエチルアミン等の有機アミンやNa、K、Li、Ca等の金属塩基から選ばれる少なくとも1種によって中和した後、プレポリマーの原料として用いることもできる。

【0043】

本発明で使用される親水基を有するポリアミン化合物としては、例えば、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とエチレンジアミンの付加反応物のナトリウム塩、リジン、1,3-プロピレンジアミン-エチルスルホン酸等をあげることができる。これらの親水基を有するポリアミン化合物による鎖延長は、乳化前に行われる。

【0044】

親水基を有するポリヒドロキシ化合物または親水基を有するポリアミン化合物の使用量は、水性ポリウレタン樹脂の分散安定性を維持し、かつ、樹脂固形分濃度を上げ、乾燥塗膜の耐水性の低下を防止するため、水性ポリウレタン樹脂に含まれる親水基の量が、樹脂固形分 1 g に対して $0.03 \sim 0.30 \text{ mmol}$ となるように調整されることが必要であり、好ましくは $0.05 \sim 0.15 \text{ mmol}$ である。

【0045】

プレポリマーの合成において、ポリイソシアネートに由来するイソシアネート基の合計

10

20

30

40

50

とポリヒドロキシ化合物に由来する水酸基の合計のモル比：N C O / O H は特に制限はないが、分散不良を防止し、ポリアミン化合物で鎖延長する際のゲル化を防止するため、1.03 ~ 1.5 の範囲が好ましく、1.05 ~ 1.4 がさらに好ましい。

【0046】

プレポリマーの合成を行う際に、反応を均一に進行させるため、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、酢酸エチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のイソシアネート基に不活性な有機溶剤を反応中、又は反応終了後に添加してもよい。

【0047】

プレポリマーの合成の温度範囲は特に制限はないが、プレポリマーの粘度上昇を防止し、かつ、ウレタン化を十分に進行させるため、好ましくは30 ~ 120、さらに好ましくは40 ~ 100、特に好ましくは45 ~ 90 である。

10

【0048】

プレポリマーを得る際の適当な反応時間は、反応温度等の条件に依存するが、通常0.1 ~ 10 時間反応させることでプレポリマーを得ることができる。

【0049】

プレポリマーがカルボン酸基やスルホン酸基のような塩形成可能な親水基を含む場合は、中和剤を用いて親水化（中和）させることが望ましい。中和剤として使用できる塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N - メチルモルホリン等の第3級アミン類、アンモニア水等があげられる。

20

【0050】

親水化（中和）の方法としては、特に制限は無いが、（a）プレポリマーの合成前、合成中または合成後に中和剤と反応させる、（b）乳化の際に用いる水に中和剤を添加する等で実施できる。

【0051】

水性ポリウレタン樹脂組成物の製造法に用いられる非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン라우リルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレンジオールの酸化エチレン付加物、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン라우リルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

30

【0052】

非イオン性界面活性剤の添加法については、特に制限は無いが、例えば（a）乳化前に添加する、（b）乳化中に使用する水と共に添加する等の方法で実施できる。

【0053】

非イオン性界面活性剤の使用量は、界面活性剤の種類やポリマーの疎水性の程度により異なるが、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物中、好ましくは0.1 ~ 5 重量%、さらに好ましくは0.2 ~ 3 重量%である。また、非イオン性活性剤の好ましいHLBとしては12 ~ 20 であり、さらに好ましくは14 ~ 17 である。

40

【0054】

乳化の際に使用する水の量は、特に制限はないが、樹脂固形分100 重量部に対して25 ~ 120 重量部が好ましく、40 ~ 90 重量部がさらに好ましい。水の量が樹脂固形分100 重量部に対して25 重量部未満の場合、増粘のため攪拌が困難になるおそれがあり、また120 重量部を超える場合は、適切な樹脂固形分濃度を得るために、大量の水を留去する必要がある。

【0055】

本発明における水性ポリウレタン樹脂は、乳化前、乳化中または乳化後に鎖延長剤を添加し、高分子量化することが望ましい。鎖延長剤とは、水または1級もしくは2級のアミ

50

ノ基を2個以上含有するポリアミン化合物であって、プレポリマーの残イソシアネート基を鎖伸長することで高分子量化が達成できる。具体的なポリアミン化合物として、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ピペラジン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド等があげられる。ポリアミンの使用量はプレポリマーの末端イソシアネート基に対して0.3～1.5等量、好ましくは0.4～1.2等量で任意に選ぶことができる。

【0056】

水性ポリウレタン樹脂組成物が低沸点の有機溶剤を含有する場合は、減圧下、30～80で溶媒を留去することが望ましい。また、水を追加または留去することで、水性ポリウレタン樹脂組成物中の樹脂固形分濃度を調整することも可能である。

10

【0057】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物の製造法において増粘剤を使用する場合には、例えば、フィルム厚を増加させ、フィルム成型体表面の平滑性を向上させる際に添加する。増粘剤の例示は、上に記載したものと同一である。増粘剤の添加量は特に制限はないが、樹脂固形分100重量部に対して、0.015～6.0重量部であることが好ましく、0.075～2.0重量部がさらに好ましい。

【0058】

本発明のフィルム成型体は、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物に型を浸漬して均一な厚みに付着させ、次いで乾燥する直接浸漬成型法で製造される。浸漬製品の製造に用いられる型は特に限定されるものではなく、例えば、磁器、ガラス、金属等、従来公知の種々の型を用いることができる。型の予熱温度や浸漬時間は、水性ポリウレタン樹脂組成物の組成やフィルムの膜厚に応じて設定されるものであって特に限定されるものではない。また、成型温度についても特に限定されるものではないが、成形時間を短縮するために100～200が好ましく、さらに好ましくは110～200である。

20

【0059】

本発明のフィルム成型体の膜厚は、用途によって異なるため、特に制限はないが、10～1000μmが好ましく、20～1000μmがさらに好ましく、100～500μmが特に好ましい。

【0060】

本発明のフィルム成型体は、特に架橋剤を使用しなくても優れた機械物性（伸び、引張り強度、低モジュラス）を示す。破断強度は25MPa以上、好ましくは30MPa以上、破断伸びは400%以上、好ましくは500%以上、300%モジュラスは10MPa以下、好ましくは5MPa以下である（測定条件：チャック間距離20mm、引張り速度100mm/分）。

30

【0061】

本発明のフィルム成型体は、例えば、手袋、指サック、コンドーム、医療用バッグ、皮革様シート、カテーテル、O-リング等として使用することができる。

【発明の効果】

【0062】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、高温で成型しても、フクレや気泡のない均一な膜厚のフィルム成型体を得られるため、直接浸漬成型法による簡易な方法でのフィルム成型体の製造が可能となった。

40

【実施例】

【0063】

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、それらの内容は本発明の範囲を特に制限するものではない。

【0064】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物に関する測定方法、評価法は、以下の通りである。

50

【 0 0 6 5 】

< 補正粘度および降伏値の測定方法 >

水性ポリウレタン樹脂組成物の試料 3 0 0 m L をビーカーに採取し、泡を取り除いた後、温度を 3 0 に調整した。単一円筒型粘度計 (B M 型) に N o . 3 スピンドルを取り付け、気泡が付着しないように留意しつつ、粘度計の浸漬液体マークまで試料液中に浸漬した。浸漬後、1 2 r p m でスピンドルを 1 分間回転させて、粘度を読み取り、 V'_{12} とした。次に、回転速度を 6 p m としたほかは、上記と同様にしてスピンドルを 1 分間回転させて、1 分後の粘度を読み取った。なお、このときの粘度目盛りを V'_6 とした。こうして求めた粘度 V'_6 および V'_{12} を、下記式 (1) および下記式 (2) に代入して、水性ポリウレタン樹脂組成物の補正粘度 V_g (m P a · s) と降伏値 Y (m P a) を求めた。

10

【 0 0 6 6 】

$$\text{補正粘度 } V_g = 2 V'_{12} - V'_6 \quad (1)$$

$$\text{降伏値 } Y = 12 (V'_6 - V'_{12}) \quad (2)$$

< 粘度比の測定方法 >

水性ポリウレタン樹脂組成物の試料 3 0 0 m L をビーカーに採取し、泡を取り除いた後、温度を 3 0 に調整した。単一円筒型粘度計 (B M 型粘度計、B R O O K F I E L D 社、D V - E V I S C O M E T E R) に N o . 3 スピンドルを取り付け、気泡が付着しないように留意しつつ、粘度計の浸漬液体マークまで試料液中に浸漬した。回転数 6 r p m 、1 2 r p m および 6 0 r p m で 1 分間回転させて読み取った粘度をそれぞれ、 $V_{30,6}$ 、 $V_{30,12}$ 、 $V_{30,60}$ とした。同様に、液温を 6 0 に設定し、回転数 1 2 r p m で読み取った粘度を $V_{60,12}$ とした。

20

【 0 0 6 7 】

粘度比 1 および粘度比 2 をそれぞれ下記式 (1) および (2) によって求めた。

【 0 0 6 8 】

$$\text{粘度比 } 1 = V_{30,6} / V_{30,60} \quad (1)$$

$$\text{粘度比 } 2 = V_{60,12} / V_{30,12} \quad (2)$$

< 浸漬成型性の評価 (その 1 : フィルム成膜性の評価) >

短冊状 (3 c m × 1 5 c m × 0 . 2 c m) のアルミナプレートに水性ポリウレタン樹脂組成物に浸漬させ、型表面に付着させた。1 0 0 m m / 分の速度で引き上げ、室温で 5 分間放置した後、所定温度のオープン中で、所定時間乾燥させた。フィルムをアルミナプレートからはく離し、中央部の膜厚を測定した。

30

【 0 0 6 9 】

< 浸漬成型性の評価 (その 2) >

円筒状 (直径 5 c m 、長さ 3 0 c m) のセラミック型を 3 0 秒間水性ポリウレタン樹脂組成物に浸漬させ、型表面に付着させた。1 0 0 0 m m / 分の速度で引き上げ、室温で 1 分間放置した後、所定温度の熱風オープン中で、1 0 分間乾燥させた。フィルムを型からはく離させ、偏肉およびフィルムの平滑性を評価した。

【 0 0 7 0 】

実施例および比較例中で使用した原料は、以下の通りである。

40

【 0 0 7 1 】

P T M G 2 0 0 0 : ポリテトラメチレンエーテルグリコール (P T G 2 0 0 0 、保土谷化学工業株式会社製、分子量 2 0 0 0 、O H 価 5 6 . 5 m g K O H / g)

P P G 2 0 0 0 : ポリプロピレングリコール (サンニックス P P - 2 0 0 0 、三洋化成工業株式会社製、分子量 2 0 0 0 、O H 価 5 4 . 8 m g K O H / g)

P B A 2 0 0 0 : ポリブチレンアジペート (ニッポラン 4 0 1 0 、分子量 2 0 0 0 、O H 価 5 5 . 5 m g K O H / g)

P E A 2 0 0 0 : ポリエチレンアジペート (ニッポラン 4 0 4 0 、分子量 2 0 0 0 、O H 価 5 6 . 0 m g K O H / g)

2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸 : 東京化成工業株式会社製

50

ネオペンチルグリコール：東京化成工業株式会社製

トリメチロールプロパン：東京化成工業株式会社製

4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート：ミリオネートMT、日本ポリウレタン工業株式会社製

イソホロンジイソシアネート：東京化成工業株式会社製

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート：東京化成工業株式会社製

非イオン性界面活性剤：ポリオキシエチレンラウリルエーテル（ノニオンK - 220、日油株式会社製、HLB16.5）

増粘剤：SNシックナー660T（ウレタン会合型増粘剤、サンノブコ株式会社製）

実施例1

10

〔プレポリマーの合成〕

攪拌翼、加熱装置および還流冷却器を備えた反応装置にPTMG2000を300重量部加え、120 に加熱し、60分間減圧下で脱水を行なった。80 に冷却した後、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート17.4重量部を加え、3時間反応させた。続いて、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸7.2重量部、ネオペンチルグリコール22.0重量部、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート103.7重量部およびメチルエチルケトン193.0重量部を加え、3時間反応させ、プレポリマーNo. 1を合成した。

【0072】

表1にプレポリマーの合成時の配合を示す。

20

【0073】

【表 1】

PP No.	高分子ポリアール (重量部)		低分子ポリアール (重量部)		DMPA (重量部)	ポリイソシアネート1 (重量部)		ポリイソシアネート2 (重量部)		MEK (重量部)	NCO/OH モル比	MDI 比率 (wt%)
1	PTMG2000	300.0	NPG	22.0	7.2	MDI	103.7	HDI	17.4	193.0	1.24	85.6
2	PTMG2000	300.0	NPG	23.4	5.4	MDI	103.6	HDI	17.4	192.8	1.24	85.6
3	PTMG2000	300.0	NPG	24.7	3.6	MDI	103.4	HDI	17.4	192.5	1.24	85.6
4	PPG2000	300.0	NPG	22.6	7.2	MDI	103.8	HDI	17.5	193.4	1.24	85.6
5	PTMG2000	300.0	NPG	24.6	5.6	MDI	133.4			198.9	1.24	100.0
6	PTMG2000	300.0	NPG	24.2	5.5	MDI	105.6	IPDI	23.5	196.6	1.24	81.8
7	PTMG2000	300.0	NPG TMP	19.3 3.6	5.4	MDI	103.6	HDI	17.4	192.6	1.24	85.6
8	PEA2000 PBA2000	150.0 150.0	NPG TMP	22.3 1.8	5.5	MDI	96.1	HDI	24.2	192.8	1.24	80.0
9	PTMG2000	300.0	NPG	23.1	5.5	MDI	96.2	HDI	24.2	192.9	1.24	80.0
10	PTMG2000	300.0	NPG TMP	16.3 3.3	5.0	HDI	79.8			173.3	1.24	0
11	PTMG2000	300.0	NPG	25.9	2.4	MDI	103.3	HDI	17.4	198.2	1.24	85.6
12	PTMG2000	300.0	NPG TMP	18.0 3.5	5.2	MDI	47.0	HDI	52.5	182.7	1.24	47.2
13	PTMG2000	300.0	NPG	12.9	19.5	MDI	104.7	HDI	17.6	194.9	1.24	85.6

DMPA : 2, 2-ジメチロールプロピオン酸、MEK : メチルエチルケトン

NPG : ネオペンチルグリコール、TMP : トリメチロールプロパン

MDI : 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、HDI : 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート

IPDI : イソホロンジイソシアネート

【水性ポリウレタン樹脂組成物の製造】

表 2 に示すように、脱イオン水 143.2 重量部にトリエチルアミン 2.8 重量部、非イオン性界面活性剤 3.2 重量部を加えた、この水溶液に【プレポリマーの合成】で合成したプレポリマー (No. 1) 300.0 重量部を攪拌しながら滴下し、乳化分散させた。続いて、10%ピペラジン水溶液 20.0 重量部 (ピペラジンとして 2.0 重量部) を加えて、室温で 30 分間攪拌することで鎖延長し、乳化液を得た。最後に、得られた乳化液を脱溶剤し、脱イオン水で調整して樹脂固形分濃度 60.0 重量%の水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0074】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例	PP No. (重量部)		脱イソ水 (重量部)	中和剤 (重量部)	非イオン性 界面活性剤 (重量部)		鎖延長剤 (重量部)		親水基量 (mmol/g)	増粘剤 (重量部)	樹脂固形 分濃度 (重量%)	平均 粒子径 (μm)	組成物中の 非イオン性 界面活性剤 (重量%)	組成物中 の増粘剤 (重量%)
実施例 1	1	300.0	143.2	TEA	2.8	NS1	3.2	PIP	2.0	0.12	0.0	0.33	0.9	0.0
実施例 2	1	300.0	115.7	TEA	2.8	NS1	3.2	PIP	2.0	0.12	0.0	0.31	0.9	0.0
実施例 3	2	300.0	142.8	TEA	2.1	NS1	3.2	PIP	2.0	0.09	0.0	0.75	0.9	0.0
実施例 4	3	300.0	91.5	TEA	1.4	NS1	3.2	PIP	2.0	0.06	0.0	1.54	1.1	0.0
実施例 5	4	300.0	143.2	TEA	2.8	NS1	3.2	PIP	2.0	0.12	0.0	0.42	0.9	0.0
実施例 6	5	300.0	142.8	TEA	2.1	NS1	3.2	PIP	2.0	0.09	0.0	1.02	0.9	0.0
実施例 7	6	300.0	142.8	TEA	2.1	NS1	3.2	PIP	2.0	0.09	0.0	0.68	0.9	0.0
実施例 8	2	300.0	142.2	TEA	2.1	NS1	3.2	PIP DETA	1.2 0.7	0.09	0.0	0.72	0.9	0.0
実施例 9	7	300.0	143.0	TEA	2.1	NS1	3.2	PIP	2.0	0.09	0.0	0.68	0.9	0.0
実施例 10	8	300.0	142.8	TEA	2.15	NS1	3.8	PIP	2.1	0.09	0.70	0.73	1.1	0.2
実施例 11	8	300.0	141.9	NaOH	0.8	NS1	3.8	PIP	2.1	0.09	0.70	0.60	1.1	0.2
実施例 12	9	300.0	142.7	TEA	2.2	NS1	3.8	PIP	2.1	0.09	0.70	0.66	1.1	0.2
実施例 13	9	300.0	141.9	NaOH	0.8	NS1	3.8	PIP	2.1	0.09	0.70	0.55	1.1	0.2

TEA：トリエチルアミン、NS1：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、PIP：ピペラジン、DETA：ジエチレントリアミン

って補正粘度および降伏値を測定したところ、補正粘度は350 mPa・s、降伏値は2500 mPaであった。また、表3に示す乾燥温度、乾燥時間の条件で、浸漬成型性の評価（その1：フィルム成膜性の評価）を行ったところ、フィルムの成膜性は良好であり、膜厚は55 μmであった。これらの結果を評価例1として表3に示す。

【0075】

【表3】

評価例	組成物	補正粘度 (mPa・s)	降伏値 (mPa)	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (分)	浸漬成型性 (その1) (*1)	膜厚 (μm)
評価例1	実施例1	350	2500	130	5	○	55
評価例2	実施例2	650	6000	90	20	○	125
評価例3	実施例2	650	6000	130	10	○	121
評価例4	実施例3	200	1200	130	5	○	40
評価例5	実施例4	430	4000	130	10	○	72
評価例6	実施例5	250	1400	130	10	○	42
評価例7	実施例6	140	600	130	5	○	35
評価例8	実施例7	300	1800	130	5	○	45
評価例9	実施例8	620	5200	130	10	○	95
評価例10	実施例9	550	4500	130	10	○	75

(*1) ○：成膜性が良好であった。

×：成膜性が不良であった。

実施例2～9

実施例1と同様にして、表1に記載した配合によってプレポリマー（No. 1～7）を合成した。得られたプレポリマーを表2に記載した条件で乳化・鎖延長し、脱溶剤することで実施例2～9の水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を表2に示す。

【0076】

得られた水性ポリウレタン樹脂組成物について、実施例1と同様にして、補正粘度および降伏値を測定し、表3に示す乾燥温度、乾燥時間の条件で、浸漬成型性の評価（その1：フィルム成膜性の評価）を行った。その結果を評価例2～10として表3に示す。

【0077】

実施例10～13

実施例1と同様にして、表1に記載した配合によってプレポリマー（No. 8およびNo. 9）を合成した。得られたプレポリマーを表2に記載した条件で乳化・鎖延長した後、脱溶剤し、さらに増粘剤を添加することで、実施例10～13の水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を表2に示す。

【0078】

得られた水性ポリウレタン樹脂組成物について、実施例1と同様にして、補正粘度および降伏値を測定し、さらに、粘度比の測定方法に従って粘度比1および粘度比2を測定した。続いて、表4に示す乾燥温度、乾燥時間の条件で、浸漬成型性の評価（その2）を行った。その結果を評価例11～14として表4に示す。

【0079】

【表 4】

評価例	組成物	補正粘度 (mPa.s)	降伏値 (mPa)	粘度比 1	粘度比 2	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (分)	浸漬成型性 (その 2) (*)	膜厚 (μm)
評価例 11	実施例 10	240	13500	5.3	1.35	130	10	○	80
評価例 12	実施例 11	380	16000	6.3	1.60	130	10	○	100
評価例 13	実施例 12	300	17500	5.2	1.34	130	10	○	105
評価例 14	実施例 13	390	18300	5.5	1.88	130	10	○	120

(*) ○：浸漬成型性が良好であり、平滑なフィルムを得た。

×：浸漬成型性が不良であった。

実施例 1 と同様にして、表 1 に記載した配合によってプレポリマー（No. 1, 3, 10 ~ 13）を合成した。得られたプレポリマーを表 5 に記載した条件で乳化・鎖延長し、比較例 1 ~ 6 の水性ポリウレタン樹脂組成物を得たが、比較例 7 では乳化中の増粘のため、水性ポリウレタン樹脂組成物を得ることができなかった。得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を表 5 に示す。

【 0 0 8 0 】

【 表 5 】

比較例	PP No. (重量部)	脱イオン水 (重量部)	中和剤 (重量部)	非イオン性 界面活性剤 (重量部)	鎖延長剤 (重量部)	親水基 量 (mmol/g)	増粘剤 (重量部)	樹脂固形 分濃度 (重量%)	平均 粒子径 (μm)	組成物中の 非イオン性 界面活性剤 (重量%)	組成物中 の増粘剤 (重量%)				
比較例 1	11	300.0	142.0	TEA	1.0	NSI	3.2	PIP	2.0	0.04	0.0	60.0	2.50	0.9	0.0
比較例 2	1	300.0	262.4	TEA	2.8	NSI	3.2	PIP	2.0	0.12	0.0	45.0	0.32	0.7	0.0
比較例 3	1	300.0	92.0	TEA	2.8	NSI	3.2	PIP	2.0	0.12	0.0	70.0	0.32	1.1	0.0
比較例 4	3	300.0	142.3	TEA	1.4	NSI	3.2	PIP	2.0	0.06	0.0	60.0	1.60	0.9	0.0
比較例 5	10	300.0	142.8	TEA	2.1	NSI	3.2	PIP	2.1	0.09	0.0	60.0	0.65	0.9	0.0
比較例 6	12	300.0	142.8	TEA	2.1	NSI	3.2	PIP	2.0	0.09	0.0	60.0	0.62	0.9	0.0
比較例 7	13	300.0	146.3	TEA	7.5	NSI	3.2	PIP	2.0	0.32	0.0	増粘		0.9	0.0

TEA : トリエチルアミン、NS1 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル、PIP : ピペラジン

得られた水性ポリウレタン樹脂組成物について、実施例 1 と同様にして、補正粘度およ

10

20

30

40

50

び降伏値を測定し、浸漬成型性の評価（その１：フィルム成膜性の評価）を行った。その結果を評価例１５～２０として表６に示す。

【００８１】

【表６】

評価例	組成物	補正粘度 (mPa・s)	降伏値 (mPa)	乾燥 温度 (℃)	乾燥 時間 (分)	浸漬成型性 (その１) (※１)	膜厚 (μm)
評価例 15	比較例 1	100 未満	—	130	5	× (膜厚不足)	20 以下
評価例 16	比較例 2	100 未満	—	130	5	× (膜厚不足)	20 以下
評価例 17	比較例 3	3330	45200	130	10	× (フクレ)	—
評価例 18	比較例 4	100 未満	—	130	5	× (膜厚不足)	20 以下
評価例 19	比較例 5	540	4600	130	10	× (フクレ)	—
評価例 20	比較例 6	580	5200	130	10	× (フクレ)	—

(※１) ○：成膜性が良好であった。

×：成膜性が不良であった。

比較例１、比較例２および比較例４では、平均粒子径（２，２－ジメチロールプロピオン酸の使用量に依存）に対して樹脂固形分濃度が低く、その結果、補正粘度が１００ｍＰ
a・s 未満と低く、十分な膜厚を得ることができなかった。比較例３では平均粒子径（２，２－ジメチロールプロピオン酸の使用量に依存）に対して樹脂固形分濃度が高く、その結果、補正粘度が３３３０ｍＰ
a・s と高すぎるため、付着する水性ポリウレタン樹脂の量が多くなりすぎ、均一な膜厚のフィルム成型体が得られなかった。比較例５および比較例６では、総ポリイソシアネート中のジフェニルメタンジイソシアネートの割合が５０重量％未満であるため、成型性が悪く、加熱成型中にフクレが生じた。比較例７では、親水基濃度が０．３０ｍｍｏｌを超えるため、乳化中に著しく増粘し、水性ポリウレタン樹脂組成物を得ることができなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-256145(JP,A)
特開2002-363250(JP,A)
特表2006-505656(JP,A)
特表2003-533567(JP,A)
特開2001-187835(JP,A)
特開2001-123015(JP,A)
特開2007-270036(JP,A)
特開2010-215903(JP,A)
国際公開第2010/095665(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G	18/00	-	18/87
C08G	71/00	-	71/04
C08L	75/00	-	75/16
C08J	5/00	-	5/02
C08J	5/12	-	5/22
B29C	41/00	-	41/36
B29C	41/46	-	41/52
B29C	67/12	-	67/18
A43B	1/00	-	23/30
A43C	1/00	-	19/00
A43D	1/00	-	999/00