

(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
2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/053065 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/66 (2006.01) C09D 175/06 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 175/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068749
- (22) 国際出願日: 2009 年 11 月 2 日(02.11.2009)
- (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 2008-282932 2008 年 11 月 4 日(04.11.2008) JP
特願 2009-167714 2009 年 7 月 16 日(16.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木津本 博俊 (KIZUMOTO, HIROTOSHI) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 田中 秀樹 (TANAKA, HIDEKI) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP). 高階 奈央子 (TAKASHINA, NAOKO) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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: COPOLYURETHANE RESIN HAVING POLYLACTIC ACID SEGMENT, AND AQUEOUS EMULSION AND COATING FLUID COMPOSITION, CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: ポリ乳酸セグメントを含有する共重合ポリウレタン樹脂、これを含有する水系エマルジョンおよびコーティング液組成物

(57) Abstract: Provided are a self-emulsifiable polylactic acid resin which can form a stable aqueous dispersion even without adding an emulsifying agent; and an aqueous dispersion and a coating fluid composition which contain the polylactic acid resin. Specifically provided are a copolyurethane resin which has in the molecule both a polylactic acid segment and a segment bearing sulfonic acid salt groups; an aqueous emulsion wherein the copolyurethane resin is dispersed in a liquid; and a coating fluid composition containing the aqueous emulsion. It is preferable that the segment bearing sulfonic acid salt groups consists of a copolyester. It is also preferable that the sulfonic acid salt groups are composed of one or more kinds of groups selected from among metal sulfonate groups, quaternary ammonium sulfonate groups, and quaternary sulfonium sulfonate groups.

(57) 要約: 【課題】 乳化剤を添加しなくても安定な水分散体を形成することのできる自己乳化機能を有するポリ乳酸系樹脂、これを含有する水分散体およびコーティング液組成物を提供する。【解決手段】 ポリ乳酸セグメントとスルホン酸塩基含有セグメントを分子中に有する共重合ポリウレタン樹脂、この樹脂が液中に分散されている水系エマルジョン、およびこの水系エマルジョンを含有するコーティング液組成物。前記スルホン酸塩基含有セグメントは共重合ポリエステルからなることが好ましく、前記スルホン酸塩基はスルホン酸金属塩基、スルホン酸四級アンモニウム塩基またはスルホン酸四級スルホニウム塩基のいずれか 1 種または 2 種以上からなることが好ましい。



WO 2010/053065 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリ乳酸セグメントを含有する共重合ポリウレタン樹脂、これを含有する水系エマルジョンおよびコーティング液組成物

技術分野

[0001] 本発明はポリ乳酸セグメントを含有する共重合ポリウレタン樹脂、これを含有する水系エマルジョンおよびコーティング液組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年環境問題から塗料、インキ、コーティング剤、接着剤、粘着剤、シール剤、プライマー及び繊維製品や紙製品の各種処理剤が従来の有機溶剤系から水系化、ハイソリッド化、粉体化の方向に進みつつある。とりわけ水分散体による水系化は作業性の良さと作業環境保護の面から最も汎用的で有望視されている。加えて水分散体を形成する合成樹脂自身にも生分解性や植物由来原料を主体として構成されている事が廃棄後の環境汚染の面から好ましい。

[0003] ポリ乳酸原料の乳酸はトウモロコシやイモなどの天然の素材を原料としており、関連した業界では注目されている。ポリ乳酸樹脂は土壌や海水中では数年内に水と二酸化炭素に分解される性質を持ち、安全性が高く人体に無害である。その水分散体は優れた塗膜加工性、各種基材への密着性から塗料、インキ、コーティング剤、接着剤、プライマー、等の工業製品、及び優れた洗浄性、保水性、抗菌性、人体への低毒性を利用して衣料用、食器用、石鹸や洗剤、歯磨き、シャンプー、リンス、化粧品、乳液、整髪料、香水、ローション、軟膏など幅広い分野で用いられる可能性がある。

[0004] ポリ乳酸の水分散体としては例えば特許文献 1 にはポリ乳酸樹脂をアニオン系乳化剤で乳化分散させた強制乳化分散体が提案されている。また特許文献 2 には種々の手法によりポリ乳酸樹脂の水分散体を調製する方法が示されているが、具体的な分散手法として実施例に示されているのは、ポリビニ

ルアルコールやレシチンの様な乳化剤による強制乳化処方により得られた水分分散体である。同様に特許文献3の実施例にもステアリン酸ナトリウムを乳化剤とした水分分散体の調製方法が例示されている。

[0005] しかしながら例示されている様な水分分散体粒子は分散体粒子径が大きいので長期保存中に樹脂分が沈殿しやすく、また添加されている乳化剤の影響で分散体を乾燥して得られた塗膜の物性、特に耐水性が劣る等の問題点があった。

[0006] 一方、ポリ乳酸樹脂自体が乳化機能を有し、水分散化のための乳化剤を必要としない自己乳化型ポリ乳酸樹脂に関する例示は少ない。特許文献2には「末端にスルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、アミノ基などの極性基を導入し、温水と攪拌して得る」、「ポリ乳酸中に5-スルホイソフタル酸、（中略）、5-スルホサリチル酸及びこれらのカルボン酸のメチルエステル類、またはこれらカルボン酸の金属塩類やアンモニウム塩類を導入する等の親水性極性基を導入する」等の記載はあるものの、具体的な導入方法は開示されていないし、実施例にもそのような例は記載されていないので、具体的にどのようにしてそのような化合物が得られ、どのような物性を示すのかは明らかでない。特許文献4及び特許文献5にはスルホン酸塩含有芳香族ポリエステルポリオールにラクチドを開環付加反応させたスルホン酸金属塩基共重合型のポリ乳酸系樹脂が開示されており、各々顔料分散性に優れる事が示されている。しかしながら双方の特許文献に開示されている上記手法ではポリマー中のスルホン酸塩濃度を十分に高める事が出来ず、本発明の安定な自己乳化型水系エマルジョン粒子を形成させる事が出来ない。また、特許文献2に示された様なポリ乳酸樹脂の分子末端のみに親水性基を導入する方法では分散体保存安定性に優れた分散体粒子径の小さな分散体を得るに十分な濃度の極性基を導入出来ない。或いは末端基の数を増やそうとするとポリ乳酸樹脂の分子量を低下させなければならず、ポリ乳酸樹脂自体の物性が低下してしまう等の問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平10-101911号公報
特許文献2：特開2003-277595号公報
特許文献3：特開2004-2871号公報
特許文献4：特開2003-147248号公報
特許文献5：特開2001-323052号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、乳化剤を添加しなくても安定な水分散体を形成することのできる自己乳化機能を有するポリ乳酸系樹脂、これを含む水分散体およびコーティング液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

- [0009] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の構成からなる

(1) ポリ乳酸セグメントとスルホン酸塩基含有セグメントを分子中に有する共重合ポリウレタン樹脂。

(2) 前記スルホン酸塩基含有セグメントが共重合ポリエステルからなる(1)記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(3) 前記スルホン酸塩基がスルホン酸金属塩基、スルホン酸四級アンモニウム塩基またはスルホン酸四級スルホニウム塩基のいずれか1種または2種以上である(1)または(2)に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(4) ポリ乳酸ジオール(A)、
スルホン酸塩基含有ジオール(B)、
(A)(B)以外のジオール(C)、
を、ジイソシアネート化合物(D)との重付加反応により結合した構造から

なる、

(1) ~ (3) いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(5) 前記スルホン酸塩基の濃度が $50 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上 $500 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下である (1) ~ (4) いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(6) 前記ジオール (C) が 2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2', 2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネートを含む (4) に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(7) 前記ジオール (C) がポリエーテルジオールを含む (4) に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(8) 前記ジオール (A)、(B)、(C) の合計の 0.1 モル% 以上 5 モル% 以下が 3 官能以上のポリオールに置換されている (4) に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(9) 前記ジイソシアネート化合物 (D) の 0.1 モル% 以上 5 モル% 以下が 3 官能以上のポリイソシアネートに置換されている (4) に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(10) 前記ジオール (A) を構成する L-乳酸と D-乳酸のモル比 (L/D) が 1 ~ 9 であり、前記ジオール (A) に対する L-乳酸残基と D-乳酸残基の合計重量分率が 50 重量% 以上である (4) に記載の共重合ポリウレタン樹脂。

(11) (1) ~ (10) いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂が液中に分散されている水系エマルジョン。

(12) エマルジョン粒子の平均粒子径が 400 nm 以下である (11) 記載の水系エマルジョン。

(13) 前記共重合ポリウレタン樹脂が自己乳化している (11) または (12) 記載の水系エマルジョン。

(14) (11) ~ (13) いずれかに記載の水系エマルジョンを含むコーティング液組成物。

発明の効果

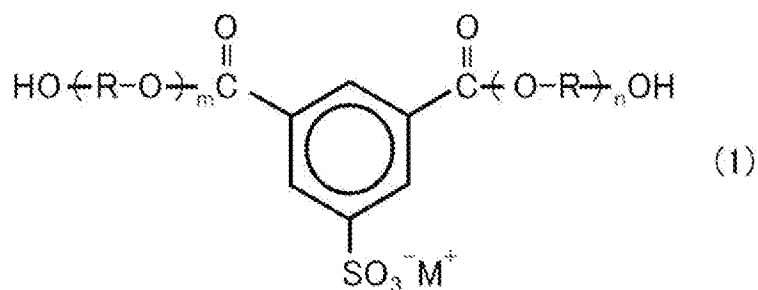
- [0010] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂は分子中に十分な濃度のスルホン酸塩基を有するため、共重合ポリウレタン樹脂自体が水への自己乳化機能を有し、乳化剤を添加しなくても粒子径の小さい水系エマルジョンを形成する事が出来る。その結果としてエマルジョンの保存安定性に優れ、かつコーティング液組成物として使用しフィルム等の基材に塗布・乾燥させると透明性に優れた平滑なコート膜が形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂に共重合されるスルホン酸塩基含有セグメント（B）は、スルホン酸塩基を有する二塩基酸或いはそのジエステル化合物と、グリコール成分との縮合反応により得られる化学構造を有するポリエステルジオール化合物、であることが好ましい。前記スルホン酸塩基の好ましい例としては、スルホン酸金属塩基、スルホン酸四級アンモニウム塩基、スルホン酸四級ホスホニウム塩基を挙げることができる。前記スルホン酸金属塩基としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を挙げることができる。スルホン酸四級アンモニウム塩基、スルホン酸四級ホスホニウム塩基としては、テトラアルキルアンモニウム塩およびテトラアルキルホスホニウム塩を挙げることができ、ここでアルキル基は炭素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、必ずしも 1 種のアルキル基から構成されている必要はない。
- [0012] 前記スルホン酸塩基を有する二塩基酸としては、イソフタル酸－5－スルホン酸塩、テレフタル酸－3－スルホン酸塩、1, 8－ナフタレンジカルボン酸無水物－4－スルホン酸塩から選ばれる 1 種以上であることが好ましい。
- [0013] 前記スルホン酸塩基を有する二塩基酸のジエステル化合物としては、イソフタル酸－5－スルホン酸塩、テレフタル酸－3－スルホン酸塩、1, 8－ナフタレンジカルボン酸無水物－4－スルホン酸塩から選ばれる 1 種以上である二塩基酸のジエステル化合物であることが好ましい。また、メタノー

ル、エタノール等のモノアルコールとのジエステル化合物、あるいは、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールとのジエステル化合物であることが好ましい。特に、下記一般式（１）に示す化合物であることが素原料の汎用性の点で特に好ましい。

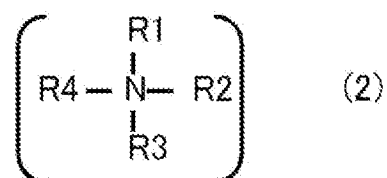
[化1]



（但し、Rは炭素数２～５の２価の飽和脂肪族炭化水素基、MはLi、Na、K、四級アンモニウムまたは四級ホスホニウム、mは正の整数、nは正の整数、m+nは２～１０の整数を示す）

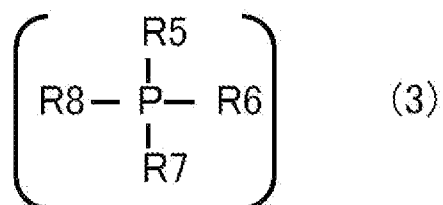
なお、前記一般式（１）において、前記四級アンモニウムとしては下記一般式（２）、前記四級ホスホニウムとしては下記一般式（３）であることが好ましい。

[化2]



（但し、R１、R２、R３、R４は同一であっても異なってもよい炭素数１～１８の炭化水素基を示す）

[化3]



(但し、R5、R6、R7、R8は同一であっても異なってもよい炭素数1～18の炭化水素基を示す)

[0014] 以下、本発明の共重合ポリウレタン樹脂において、分子中に有するスルホン酸塩基としてスルホン酸金属塩基を用いる場合を代表として詳述する。

[0015] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂はスルホン酸金属塩基を分子中に有し、このスルホン酸金属塩基により自己乳化機能を発現し、小さな水分散体粒子を形成する。スルホン酸金属塩基の濃度は、50eq/ton以上500eq/ton以下であることが好ましく、より好ましくは100eq/ton以上300eq/ton以下、さらに好ましくは150eq/ton以上260eq/ton以下である。スルホン酸金属塩基濃度が低すぎると形成される水分散体粒子の粒子径が大きくなり、保存安定性、及びコーティング適性が低下する。また、スルホン酸金属塩基濃度が高すぎるとポリウレタン溶液の溶液粘度が高くなり、重合反応が困難となる傾向がある。ここで言及するコーティング適性とはエマルジョン液を基材上に塗布し、引き続き乾燥させた際、透明性に優れた平滑なコート層が得られる特性を指す。コーティング適性が悪い場合、乾燥塗膜表面が粗面になり、透明性が低下する、或いは造膜特性自体が得られず、コーティング層が形成されずにぼろぼろになったフィルムの層が形成される。

[0016] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂におけるポリ乳酸セグメントおよびスルホン酸金属塩基含有セグメントは、例えば、ポリ乳酸含有ジオールとスルホン酸金属塩基含有ジオールとジイソシアネートの重付加反応によって得ることができる。更に異なるジオール成分を共存させて重付加反応を行うことも可能であり、用いるジオール成分の選択により、種々の機能を付加したりすることができる。

[0017] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂に共重合されるスルホン酸金属塩基含有セグメントは、スルホン酸金属塩基を有する二塩基酸或いはそのジエステル化合物と、グリコール成分との縮合反応により得られる化学構造を有するポリエステルジオール化合物であることが好ましい。前記スルホン酸金属塩

基を有する二塩基酸は、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、3-ナトリウムスルホテレフタル酸、4-カリウムスルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物から選ばれる1種以上であることが好ましい。また前記スルホン酸金属塩基としては、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩を挙げることができる。このうち、5-ナトリウムスルホイソフタル酸が汎用性と共重合される事により得られたスルホン酸金属塩基含有セグメントの汎用溶剤への溶解性の点で特に好ましい。また、前記グリコール成分としては、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、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2', 2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオール、3-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-オクチル-1, 5-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール類や1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシプロピル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシメトキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシメトキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、3(4), 8(9)-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノール等の脂環族グリコール類或いはビスフェノールAの両末端水酸基へのエチレンオキサイド又はプロピレン

オキサイド付加物の様な芳香族系グリコール類から選ばれる１種以上であることが好ましい。これらグリコール成分のうち、得られたスルホン酸金属塩基含有ポリエステルジオール化合物の汎用溶剤への溶解性の面からは、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタンジオール、２，４－ジエチルー１，５－ペンタンジオール、２－エチルー１，３－ヘキサンジオール、２，２－ジメチルー３－ヒドロキシプロピルー２’，２’－ジメチルー３’－ヒドロキシプロパネート、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、３（４），８（９）－トリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカンジメタノールが好ましい。更に好ましくは２，２－ジメチルー３－ヒドロキシプロピルー２’，２’－ジメチルー３’－ヒドロキシプロパネート、２，２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、３（４），８（９）－トリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカンジメタノール、最も好ましくは２，２－ジメチルー３－ヒドロキシプロピルー２’，２’－ジメチルー３’－ヒドロキシプロパネートである。

[0018] 前記スルホン酸金属塩基含有セグメントにおいて、スルホン酸金属塩基を有する二塩基酸或いはそのジエステル化合物以外の二塩基酸及びそれらのジエステル化合物を、全酸性分を１００モル%としたとき９０モル%未満の範囲で共重合させることにより、スルホン酸金属塩基含有セグメントの溶剤溶解性を向上させる事が出来る。具体的な二塩基酸成分としてはナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸等の芳香族二塩基酸や、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族二塩基酸、或いは１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族二塩基酸及びそれらのジエステル化合物が挙げることができる。

[0019] 前記スルホン酸金属塩基含有セグメントの数平均分子量は２００～２０００であることが好ましく、より好ましくは２５０～１５００、更に好ましくは３００～１１００の範囲である。数平均分子量が低すぎると、スルホン

酸塩基含有セグメントの極性が高くなりすぎて他の原料との相溶性が悪くなり均一な反応が起こりにくくなる、或いはスルホン酸塩基含有セグメントの分子末端に水酸基を有さない成分が多くなり共重合性が悪くなる、といった傾向がある。一方、数平均分子量が高すぎると共重合ポリウレタン樹脂に占めるスルホン酸金属塩基含有セグメントの共重合比率が高くなりポリ乳酸ジオール成分の共重合比率が低下してしまうという弊害がある。

[0020] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂に共重合されるポリ乳酸セグメントは、ポリオールを開始剤としてラクチドを開環付加することによって得ることができる化学構造を有するポリエステルジオールであることが好ましい。前記ポリオールはジオールであることが好ましく、更に好ましくは脂肪族ジオールである。

[0021] また本発明のポリ乳酸セグメント中のL-乳酸とD-乳酸のモル比（L／D）は1～9であることが好ましく、この範囲ではポリウレタン重合時の反応溶媒への良好な溶解性とウレタン反応性が得られる。L-乳酸とD-乳酸のモル比（L／D）が上記範囲を外れると、ポリ乳酸セグメントの汎用溶剤への溶解性が悪くなり、共重合反応性が低下する。

[0022] また、本発明のポリ乳酸セグメントにおいて、バイオマス度を高くするとの観点からは、乳酸残基の含有量を高くすることが好ましい。具体的には、ポリ乳酸セグメントに占めるL-乳酸残基とD-乳酸残基の合計重量分率を50重量%以上とすることが好ましく、70重量%以上とすることがより好ましく、90重量%以上とすることがさらに好ましい。

[0023] 本発明のポリ乳酸セグメントの合成方法としては以下2種の方法を例示できる。

＜第1の合成法＞スルホン酸金属塩基を含有しないジオールを開始剤としてラクチドモノマーを開環付加重合させる方法。

＜第2の合成法＞スルホン酸金属塩基を含有するジオールを開始剤としてラクチドモノマーを開環付加重合させる方法。

[0024] 前記＜第1の合成法＞で使用される開始剤は、前記スルホン酸金属塩基

含有セグメントの構成成分として例示した種々のグリコール類を用いる事が出来る。これらのうち、エチレングリコール、2-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール等の比較的分子量の低いグリコール類を用いることにより、バイオマス度を比較的高く保つことができ、好ましい。この場合得られたスルホン酸金属塩基を含有しないポリ乳酸ジオールと前記スルホン酸金属塩基含有セグメントをウレタン共重合する事で本発明の共重合ポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0025] 前記<第2の合成法>で使用される開始剤は、前記スルホン酸金属塩基含有セグメントおよび／または5-ナトリウムスルホイソフタル酸への2倍モルのエチレングリコール縮合付加物等のスルホン酸金属塩基含有ジオールを用いる事が出来る。この場合、得られたポリ乳酸セグメントにはスルホン酸金属塩基が含有されているのでスルホン酸金属塩基含有セグメントでもあり、これをウレタン共重合させる事で本発明の共重合ポリウレタン樹脂が得られる。

[0026] また、前記<第2の合成法>で得られたスルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸セグメントと前記<第1の合成法>で得られたスルホン酸金属塩基を含有しないポリ乳酸セグメントをウレタン共重合させる事によっても、本発明の共重合ポリウレタン樹脂を得ることができる。さらには、前記<第2の合成方法>で得られたスルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸セグメントとポリ乳酸成分を含有しないスルホン酸金属塩基含有セグメントをウレタン共重合すること、前記<第2の合成法>で得られたスルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸セグメントと前記<第1の合成法>で得られたスルホン酸金属塩基を含有しないポリ乳酸セグメントとポリ乳酸成分を含有しないスルホン酸金属塩基含有セグメントをウレタン共重合することによっても本発明の共重合ポリウレタン樹脂を得ることができる。これらの方法は、共重合ポリウレタン樹脂のスルホン酸金属塩基の濃度の制御が容易である点で優れている。

[0027] 前記ポリ乳酸セグメントの数平均分子量は400～10000であるこ

とが好ましく、より好ましくは800～5000、更に好ましくは1000～3000の範囲である。数平均分子量が400未満では開始剤に開環付加させるラクチドモノマー量が少なく、得られる共重合ポリウレタン樹脂のバイオマス度を上げる事が出来ない。一方、数平均分子量が10000を越える場合、分子末端の水酸基の数が少ないのでポリ乳酸ジオールの反応性が低くなり、ウレタン共重合による高分子量化反応が進みにくくなる。

[0028] 本発明の好ましい実施態様において、共重合ポリウレタン樹脂にポリエーテルセグメントを共重合させる事により、フィルム等へのコーティング適性を向上させることが出来る。具体的なポリエーテル化合物としては、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グリコール等が挙げられるが、これらのうち、ポリエチレングリコールがコーティング適性改善効果の点で最も好ましい。本発明の共重合ポリウレタン樹脂中への共重合率は5重量%～20重量%が好ましい。5重量%未満ではフィルム等へのコーティング適性を向上する効果があまり発現されず、20重量%を越えると共重合ポリウレタン樹脂のガラス転移温度が低下し、フィルム用コーティング剤として用いた場合、耐ブロッキング特性が低下する傾向にあり好ましくない。また共重合されるポリエーテルセグメント鎖の数平均分子量は200～6000のものが好適であるが、共重合反応性とコーティング適性を高める効果からより好ましくは400～2000、更に好ましくは400～1000である。

[0029] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂にポリエーテルセグメントを共重合させる場合、ポリエーテル化合物としてポリプロピレングリコールおよび／またはポリテトラメチレングリコールを用いることも好ましい実施態様である。これらの実施態様では耐水性に優れるコーティング塗膜が得られる傾向にある。

[0030] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂に使用されるジイソシアネート化合物(D)としては、例えば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、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフ

フェニルメタンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート、またはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ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および*m*-キシレンジイソシアネートの水添物等の脂肪族、脂環族系ジイソシアネートが挙げられるが、これらの内、2, 4-トリレ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、ヘキサメチレンジイソシアネートが汎用性の面から好ましい。

[0031] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂に使用されるジイソシアネート化合物の一部を3官能以上のポリイソシアネートで置換することにより、共重合ポリウレタン樹脂の分子量を上げやすくすること、また硬化剤との反応性を向上させることが可能である。但し、3官能ポリイソシアネートの置換比率が低すぎるとこれらの効果が発揮されず、置換比率が高すぎると共重合ポリウレタン樹脂のゲル化が生じるので、3官能以上のポリイソシアネートへの置換率は0.1モル%以上5モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以上3モル%以下であることが更に好ましい。好ましい3官能以上のポリイソシアネートとしては、トリメチロールプロパン或いはグリセリン各々1分子に対し、3分子のトリレンジイソシアネートもしくは3分子の1, 6-ヘキサレンジイソシアネートの付加物、さらには3分子の1, 6-ヘキサレンジイソシアネートで形成されるイソシアヌレート環を有する化合物を挙げることができる。

[0032] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂にジオール化合物やアミノアルコール化合物、ジアミン化合物を共重合させることにより、塗膜の強靱性を向上させることが出来る場合がある。ジオール化合物としては例えば前記スルホン酸金属塩基含有セグメントの構成成分として例示した種々のグリコール類を

挙げることができる。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、2-メチルプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、N-メチルモノエタノールアミン、エチレンジアミン等の比較的低分子量の化合物が、バイオマス度を比較的高く保つことができ、好ましい。

[0033] また本発明の共重合ポリウレタン樹脂に、トリメタノールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール等のポリオール化合物を、得られる共重合ポリウレタン樹脂がゲル化しない範囲で共重合させることにより、共重合ポリウレタン樹脂の分子量を上げやすくする、或いは硬化剤との反応性を向上させる事が可能である。これらポリオールの中ではバイオマス度を比較的高く保つことができるので、分子量の小さいトリメチロールプロパンが好ましい。ポリオール化合物の共重合比率は、本発明の共重合ポリウレタン樹脂を構成するポリ乳酸ジオール（A）、スルホン酸金属塩基含有ジオール（B）、（A）（B）以外のジオール（C）の合計に対し、0.1モル%以上5モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以上3モル%以下であることが更に好ましい。

[0034] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂により形成される水系エマルジョン粒子の平均粒子径は400nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがさらに好ましい。平均粒子径が大きすぎるとエマルジョン液の保存安定性が悪く、保存中に樹脂が沈殿し易い。また、コーティング適性も低下し、透明で平滑なコート層が形成されにくい。

[0035] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂の数平均分子量は5000以上40000未満である事が好ましい。より好ましくは8000以上30000未満、更に好ましくは10000以上25000未満である。5000未満では一分子中のスルホン酸金属塩基濃度が低く、安定なエマルジョン粒子を形成出来ない。また、コートして得られるコート膜も脆くなる。一方40000を越える場合、エマルジョンのコーティング適性が低下し、平滑なコート層が形成されにくくなる。

[0036] 本発明の自己乳化型ポリ乳酸ポリウレタン樹脂の水系エマルジョン製造方法は、まず第一段階においてメチルエチルケトン（以下、MEKと略記する場合がある）溶液中で共重合ポリウレタン樹脂を重合し、次いで第二段階で得られた樹脂のMEK溶液に水を混合し、次いで系からMEKを留去させる方法で調製出来るが、この方法に限ったものではない。

[0037] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂は水100%中にポリマー粒子が分散した分散液として安定に保存かつ基材に塗布可能であるが、共溶剤としてメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等の低級モノアルコール類、或いはエチルアセテート、ブチルアセテート等のアセテート類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤を任意の濃度で配合し、特定基材へのコーティング適性を更に改善させても良い。

実施例

[0038] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、もとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらは、いずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0039] 尚、本明細書中で採用した測定、評価方法は次の通りである。

[0040] (1) 数平均分子量

ウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）150℃を用い、テトラヒドロフランをキャリアー溶剤とし、RI検出器を用いて流速1ml／分で測定した。カラムとして昭和電工（株）製 Shodex KF-802、KF-804、KF-806を3本連結しカラム温度は30℃に設定した。分子量標準サンプルとしてはポリスチレン標準物質を用いた

[0041] (2) スルホン酸塩基含有ジオールオリゴマーの酸価

80%トルエン溶液0.2gを20mlのテトラヒドロフランに溶解後、0.1N-NaOHエタノール溶液でフェノールフタレインを指示薬として測定した。測定値を樹脂固形分10⁶g中の当量で示した。

[0042] (3) ポリ乳酸オリゴマーの酸価

樹脂 0.5 g をクロロホルム／メタノール＝3／1 混合溶液 20 ml に溶解後、0.1 N ナトリウムメトキシドメタノール溶液でフェノールフタレインを指示薬として測定した。測定値を樹脂固形分 10^6 g 中の当量で示した。

[0043] (4) スルホン酸金属塩基濃度の定量

スルホン酸ナトリウム含有ジオール原料及び共重合ポリウレタン樹脂中のスルホン酸金属塩基濃度を見積もるための手段としてナトリウム濃度の定量を行った。ナトリウムの定量は共重合ポリウレタン樹脂を加熱炭化、灰化させ、残留灰分を塩酸酸性溶液とした後、原子吸光法により定量した。検出されたナトリウムが全て共重合ポリウレタン樹脂に含有されているスルホン酸ナトリウム塩基に由来するものとみなして、スルホン酸金属塩基濃度を算出した。濃度の単位は樹脂試料 10^6 g (すなわち 1 t o n) あたりの当量数 (e q / t o n) とした。

[0044] (5) スルホン酸四級ホスホニウム塩基濃度の定量

試料のリン濃度を測定し、検出されたリンが全て共重合ポリウレタンに含有されているスルホン酸四級ホスホニウム塩基に由来するものとみなしてスルホン酸四級ホスホニウム塩基濃度を算出した。リン濃度の測定は以下のように行った；試料を真空乾燥器 (110°C) で恒量になるまで乾燥させた後、デシケーター中で室温まで放冷した。試料の一部を 50 mL 三角フラスコに秤量し、硫酸 (97%、精密分析用) 3 mL、硝酸 (60%、精密分析用) 3.5 mL、過塩素酸 (60%、精密分析用) 0.5 mL を加えて、ホットプレート上で徐々に昇温し、酸分解した。硫酸白煙が確認されるまで加熱を続け、硝酸、過塩素酸を除去した。アンモニア水を用いて中和処理を行い、モリブデン酸と分解液中のリン酸を反応させ、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生じるヘテロポリ青の 830 nm における吸光度を測定して定量した。定量に際しては、別途、リン標準溶液を用いて求めた検量線を用いて行った。濃度の単位は樹脂試料 10^6 g (すなわち 1 t o n) あたりの当量数 (e q / t o n) とした。

[0045] (6) ガラス転移温度

サンプル 5 m g をアルミニウム製サンプルパンに入れて密封し、セイコーインスツルメンツ（株）製示差走査熱量分析計 D S C - 2 2 0 を用いて、2 0 0 ° C まで、昇温速度 2 0 ° C / 分にて測定し、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と遷移部における最大傾斜を示す接線との交点の温度で求めた。

[0046] (7) ポリマー組成

試料をクロロホルム-d に樹脂を溶解し、ヴァリアン社製核磁気共鳴分析計（NMR）“ジェミニ-200”を用い、¹H-NMRにより樹脂組成比を求めた。

[0047] (8) エマルジョン粒子の平均粒子径

H O R I B A L B - 5 0 0 を用いて体積粒子径基準の算術平均径を測定し、エマルジョン粒子の平均粒子径として採用した。

[0048] (9) バイオマス度

共重合ポリウレタン樹脂の合成に用いた仕込原料全体（但し、溶媒および触媒は除く）に対するラクチドモノマーの重量分率を計算し、バイオマス度（%）とした。

[0049] 以下、実施例中の本文及び表に示した化合物の略号はそれぞれ以下の化合物を示す。

N P G : ネオペンチルグリコール

E G : エチレングリコール

T M P : トリメチロールプロパン

M D I : 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート

P E G # 1 0 0 0 : ポリエチレングリコール、数平均分子量 1 0 0 0

P E G # 4 0 0 : ポリエチレングリコール、数平均分子量 4 0 0

M E K : メチルエチルケトン

I P A : イソプロピルアルコール

[0050] 合成例-1

1) スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料-Gの合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した1 L ガラスフラスコに2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2', 2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネート408部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル197部、テトラブチルチタネート(TBT)触媒0.1部を仕込んだ。190℃で溜出するメタノールを溜去しつつ、1時間攪拌反応後、以後1時間毎に10℃ずつ昇温させ、230℃まで到達させた。230℃でメタノールの溜出終了を確認後、250℃に昇温、10分間減圧下に攪拌し、反応物を100℃まで冷却。トルエン141部を混合し、均一溶解させた。

[0051] 得られた80重量%トルエン溶液中のスルホン酸金属塩基濃度及び酸価は下記のとおりであった。

スルホン酸金属塩基濃度 : 948 eq / ton

酸価 : 23 eq / ton

[0052] 2) ポリ乳酸ジオール-Aの合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した1 L ガラスフラスコにNPG18部、L-ラクチド400部、D-ラクチド100部及び触媒としてオクチル酸錫0.15部を仕込み、常温で30分間窒素ガス気流下に置いた。次いで常温で30分間減圧し、内容物を更に乾燥させた。

[0053] 再び窒素ガス気流下で反応系を180℃に昇温し、3時間攪拌した。次いでリン酸0.10部を添加し、30分攪拌後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約20分後、未反応ラクチドの留出が収まった後内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸ジオール-Aの分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量 : 3000

酸価 : 24 eq / ton

[0054] 3) 共重合ポリウレタン樹脂(LU-1)の合成

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオール-A100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール

原料－G（80重量％トルエン溶液）62.5部、をMEK200部に溶解し、50℃に加温した。次いでMDI38部を溶解し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.4部を添加した。70℃で4時間反応後、MEK238部で希釈し、反応を終了した。得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU－1）の組成を表1に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表2に示した。

[0055] [表1]

	サンプル No.	樹脂組成(重量部)						
		ポリ乳酸 ジオール	スルホン酸 ナトリウム塩基 含有ジオール 原料－G *	MDI	PEG #400	PEG #1000	NPG	TMP
合成例	LU－1	A:100	62.5	38				
	LU－2	A:100	62.5	52		25		4
	LU－3	A:100	72.5	68	40			
	LU－4	B:100	25	29			4	

* 80重量％トルエン溶液

[0056] [表2]

サンプル No.	数平均分子量	ガラス転移温度 (℃)	バイオマス度 (%)	スルホン酸 ナトリウム塩基 濃度(eq/ton)
LU－1	15000	35	51	315
LU－2	32000	42	42	256
LU－3	22000	48	36	258
LU－4	20000	29	57	253
L－6	9200	41	93	104

[0057] 4) 水系エマルジョン（E－1）の調製

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した2Lガラスフラスコに前記共重合ポリウレタン樹脂LU－1のMEK溶液400部を仕込み、50℃に加温し、攪拌しつつ脱イオン水340部を徐々に添加し、均一に混合させた。次いで内容物を50℃に保ちながら減圧下にMEKを留去させ、約340部のMEK／水混合液を除いた。得られた水系エマルジョン液E－1の平均粒子径を求め、表3に示した。

[0058]

[表3]

	E-1	E-2	E-3	E-4	E-6
初期平均粒子径(nm)	48	139	87	78	沈殿
常温2ヶ月放置後 平均粒子径(nm)	48	137	88	80	沈殿
コーティング適性	○	◎	◎	○	×

[0059] 合成例－2

共重合ポリウレタン樹脂（LU-2）の合成及び水系エマルジョン（E-2）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1 L ガラスフラスコに前記合成例－1 で得られたポリ乳酸ジオールーA 100 部、スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料ーG（80 重量%トルエン溶液）62.5 部をMEK 200 部に溶解し、50℃に加温した。次いでMDI 52 部を溶解し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.1 部を添加した。1 時間反応後、PEG # 1000 を25 部投入した。70℃で3 時間反応後TMP 4 部を添加し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.3 部を追加添加した。70℃で更に2 時間反応後、MEK 340 部で希釈し、反応を終了した。得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-2）の組成を表1 に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表2 に示した。

[0060] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-2 のMEK 溶液を水系エマルジョンE-1 と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン（E-2）を得た。得られたエマルジョン液、E-2 の平均粒子径を求め、表3 に示した。

[0061] 合成例－3

共重合ポリウレタン樹脂（LU-3）の合成及び水系エマルジョン（E-3）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1 L ガラスフラスコに前記合成例－1 で得られたポリ乳酸ジオールーA 100 部、スルホン酸ナトリウム

塩基含有ジオール原料－G（80重量％トルエン溶液）72.5部をMEK 300部に溶解し、50℃に加温した。次いでMDI 68部を溶解し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.1部を添加した。1時間反応後、PEG#400を40部投入し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.3部を追加添加した。70℃で更に2時間反応後、MEK 320部で希釈し、反応を終了した。得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU－3）の組成を表1に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表2に示した。

[0062] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU－3のMEK溶液を水系エマルジョンE－1と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン（E－3）を得た。得られたエマルジョン液、E－3の平均粒子径を求め、表3に示した。

[0063] 合成例－4

1) スルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸ジオール－Bの合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した1Lガラスフラスコに合成例－1で得られたスルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料－G 91部（80重量％トルエン溶液）、L－ラクチド400部、D－ラクチド100部及び触媒としてオクチル酸錫0.15部を仕込み、常温で30分間窒素ガス気流下に置いた。次いで常温で30分間減圧し、内容物を更に乾燥させた。

[0064] 再び窒素ガス気流下で反応系を180℃に昇温し、3時間攪拌した。次いでリン酸0.10部を添加し、30分攪拌後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約20分後、未反応ラクチドの留出が収まった後内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸ジオールの分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量：3300

酸価：28eq／ton

[0065] 2) 共重合ポリウレタン樹脂（LU－4）の合成及び水系エマルジョン（E－4）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記ポ

リ乳酸ジオールーB 100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料ーG（80重量%トルエン溶液）25部、NPG 4部をMEK 150部に溶解し、50℃に加温した。次いでMDI 29部を溶解し、触媒としてジブチル錫ラウレート0.3部を添加した。70℃で4時間反応後、MEK 207部で希釈し、反応を終了した。得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-1）の組成を表1に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表2に示した。上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-4のMEK溶液を水系エマルジョンE-1と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン（E-4）を得た。得られたエマルジョン液、E-4の平均粒子径を求め、表3に示した。

[0066] 比較合成例ー6

1) スルホン酸金属塩基含有ジオールーHの調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した3Lガラスフラスコにトルエン2000部を仕込み、攪拌しながら50℃に加温した。前記合成例ー1で得られたスルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料ーG（80重量%トルエン溶液）200部を約10分間掛けて徐々に注入し、注入終了後同温度で更に1時間攪拌を継続した。次いで加温と攪拌を停止し、室温で一晩放置した。翌日、デカンテーションで上澄み液を除き、室温下に減圧し、残留しているトルエンを除き、ガラス状の脆い固形物を得た。

[0067] 2) スルホン酸金属塩基含有ポリ乳酸樹脂（L-6）の合成及び水系エマルジョン（E-6）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記スルホン酸金属塩基含有ジオールーH 32部、D-ラクチド90部、L-ラクチド360部、及び触媒としてオクチル酸錫0.33部を仕込み、常温で30分窒素ガスを封入した。次いで常温下に30分間減圧し、内容物を更に乾燥させた。

[0068] 再び窒素ガスを封入しつつ反応系を180℃に昇温し、3時間攪拌した

。次いでリン酸0.22部を添加し、20分攪拌後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約20分後、未反応ラクチドの留出が収まった後内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸樹脂の分子量、スルホン酸ナトリウム濃度を測定し、表2に示した。

[0069] 上記で得られたポリ乳酸樹脂L-6のMEK溶液を水系エマルジョンE-1と同様の方法により水置換しようと試みたが、MEKを留去する過程でエマルジョンが形成されず、樹脂分がフラスコ底に沈殿した。

[0070] 比較合成例6のポリ乳酸樹脂はウレタン結合を有さないポリ乳酸樹脂である。

[0071] エマルジョン安定性の比較

得られたエマルジョンを室温で2ヶ月静置し、エマルジョン粒子の粒子径の変化及びエマルジョン液の外観変化をエマルジョン調製直後と比較した。得られた結果を表3に示した。

[0072] エマルジョン液のコーティング適性

エマルジョン液を100 μ mギャップのアプリケーションターを用いて50 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略記する場合がある）フィルムに塗布し、80℃の熱風乾燥機で5分乾燥し、塗膜の状態を観察した。塗膜の状態により、以下の様に判定し、結果を表3に示した。

◎・・・・・・透明平滑な塗膜が形成された。

○・・・・・・部分的に塗膜表面が荒れているが全体として透明な膜が得られた。乾燥温度を100℃で5分間に変更すると◎の状態になった。

△・・・・・・部分的に塗膜表面が荒れているが全体として透明な膜が得られた。乾燥温度を120℃で5分間とすると◎の状態になった。

×・・・・・・膜が形成されなかった。

[0073] 表3の結果から本発明の共重合ポリウレタン樹脂により形成されたエマルジョンは保存安定性に優れ、かつ基材に塗布乾燥させた際、透明で平滑な塗膜が形成されることがわかる。

[0074] 合成例-7

1) スルホン酸金属塩基含有ジオール原料-Iの合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した2 LガラスフラスコにEG 700部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル296部、テトラブチルチタネート(TBT)触媒0.1部、トリエチルアミン10部を仕込んだ。190℃で溜出するメタノールを溜去しつつ、1時間攪拌反応後、以後1時間毎に10℃ずつ昇温させ、230℃まで到達させた。230℃でメタノールの溜出終了を確認後、反応物を冷却し、5℃で48時間放置した。

[0075] デカンテーションで上澄みのグリコールを除いた後、沈殿した白色の化合物をメタノールで洗浄し、50℃で24時間減圧下に乾燥させた。得られた白色粉末のスルホン酸金属塩基濃度及び酸価は下記のとおりであった。

スルホン酸金属塩基濃度 : 3030 eq / ton

酸価 : 18 eq / ton

[0076] 2) スルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸ジオール-Cの合成

温度計、攪拌棒を具備した1 Lガラスフラスコに前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール-I 67.4部を仕込み、減圧下80℃で2~3時間乾燥させ、窒素封入によって常圧に戻した。一方で、別の1 LガラスフラスコにL-ラクチド400部、D-ラクチド100部を仕込み、常温で30分間窒素ガス気流下に置き、次いで常温で30分間減圧し、内容物を更に乾燥させて乾燥ラクチド500部を得た。

[0077] スルホン酸金属塩基含有ジオール-Iの入ったガラスフラスコに、前記乾燥ラクチド500部、触媒としてオクチル酸錫0.07部、触媒失活剤としてエチルジエチルホスホノアセテート0.35部を仕込み、窒素ガス気流下で反応系を180℃に昇温し、3時間攪拌した。

[0078] その後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを溜去した。約20分後、未反応ラクチドの溜出が収まった時点で内容物を取り出し、冷却した。得られたポリ乳酸ジオール-Cの分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量 : 3000

酸価 : 24 eq / ton

[0079] 3) 共重合ポリウレタン (L U-7) の合成

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した 1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオール C を 100 部、PEG # 1000 を 14.4 部仕込み、MEK 137 部に溶解して 60℃ に加温した。次いで MDI を 23 部添加して 70℃ に昇温し、30 分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート 0.2 部添加した。70℃ で 4 時間反応後、TMP を 6 部添加し、ジブチル錫ラウレート 0.1 部を追加添加した。70℃ で更に 2 時間反応後、MEK 200 部で希釈し、反応を終了した。

[0080] 得られた共重合ポリウレタン樹脂 (L U-7) の組成を表 4 に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表 5 に示した。

[0081] 4) 水系エマルジョン (E-7) の調製

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した 2 L ガラスフラスコに前記共重合ポリウレタン樹脂 L U-7 の MEK 溶液を 400 部仕込み、40℃ に加温し、攪拌しながら IPA 70 部、脱イオン水 320 部を、内容物を 40℃ に保ちながらゆっくりと添加し、均一に混合した。次いで内容物を 40℃ に保ちながら減圧下で MEK、IPA を留去させ、約 390 部の MEK / IPA / 水混合液を除いた。得られた水系エマルジョン E-7 の平均粒径を求め、表 6 に示した。

[0082] 合成例 8

1) スルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸ジオール D の合成

温度計、攪拌棒を具備した 1 L ガラスフラスコに前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール I 48.9 部を仕込み、減圧下 80℃ で 2~3 時間乾燥させ、窒素封入によって常圧に戻した。一方で、別の 1 L ガラスフラスコに L-ラクチド 400 部、D-ラクチド 100 部を仕込み、常温で 30 分間窒素ガス気流下に置き、次いで常温で 30 分間減圧し、内容物を更に乾燥させて乾燥ラクチド 500 部を得た。

[0083] スルホン酸金属塩基含有ジオール I の入ったガラスフラスコに、前記乾燥ラクチド 500 部、触媒としてオクチル酸錫 0.07 部、触媒失活剤と

してエチルジエチルホスホノアセート 0.35 部を仕込み、窒素ガス気流下で反応系を 180℃に昇温し、3 時間攪拌した。

[0084] その後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約 20 分後、未反応ラクチドの留出が収まった時点で内容物を取り出し、冷却した。得られたポリ乳酸ジオールー D の分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量 : 4000

酸価 : 27 eq / ton

[0085] 2) 共重合ポリウレタン樹脂 (LU-8) の合成及び水系エマルジョン (E-8) の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した 1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールー D を 100 部仕込み、MEK 118 部に溶解して 60℃に加温した。次いで MDI を 17.5 部添加して 70℃に昇温し、30 分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート 0.1 部添加した。70℃で 4 時間反応後、TMP を 6 部添加し、ジブチル錫ラウレート 0.1 部を追加添加した。70℃で更に 2 時間反応後、MEK 170 部で希釈し、反応を終了した。

[0086] 得られた共重合ポリウレタン樹脂 (LU-8) の組成を表 4 に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表 5 に示した。

[0087] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂 LU-8 の MEK 溶液を水系エマルジョン E-7 と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン E-8 を得た。得られたエマルジョン E-8 の平均粒子径を求め、表 6 に示した。

[0088] 合成例 9

1) ポリ乳酸ジオールー E の合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した 1 L ガラスフラスコに NPG 27 部、L-ラクチド 400 部、D-ラクチド 100 部及び触媒としてオクチル酸錫 0.07 部、触媒失活剤としてエチルジエチルホスホノアセート 0.35 部を仕込み、常温で窒素ガス気流下に置いた。次いで常温で 30 分間減圧し、内容物を更に乾燥させた。

[0089] 再び窒素ガス気流下で反応系を180℃に昇温し、3時間攪拌した。その後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約20分後あるいは未反応ラクチドの留出が収まった後内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸ジオールーEの分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量：2000

酸価：20eq/ton

[0090] 2) 共重合ポリウレタン樹脂(LU-9)の合成及び水系エマルジョン(E-9)の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールーEを100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料-G(80重量%トルエン溶液)を32.5部仕込み、MEK160部に溶解して60℃に加温した。次いでMDIを40.2部添加して70℃に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.2部添加した。70℃で2時間反応後、PEG#1000を19部、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。更に70℃で3時間反応後、TMPを4部添加し、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。その後70℃で2時間反応後、MEK275部で希釈し、反応を終了した。

[0091] 得られた共重合ポリウレタン樹脂(LU-9)の組成を表4に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0092] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-9のMEK溶液を水系エマルジョンE-7と同様の方法により水置換し、水系エマルジョンE-9を得た。得られたエマルジョンE-9の平均粒子径を求め、表6に示した。

[0093] 合成例-10

1) 共重合ポリウレタン樹脂(LU-10)の合成及び水系エマルジョン(E-10)の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールーEを100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料-G(80重量%トルエン溶液)を32.5部仕込み、MEK160

部に溶解して60℃に加温した。次いでMDIを40.2部添加して70℃に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.2部添加した。70℃で2時間反応後、ポリプロピレングリコール（PPG）#1000を19部、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。更に70℃で3時間反応後、TMPを4部添加し、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。その後70℃で2時間反応後、MEK275部で希釈し、反応を終了した。

[0094] 得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-10）の組成を表4に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0095] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-10のMEK溶液を水系エマルジョンE-7と同様の方法により水置換し、水系エマルジョンE-10を得た。得られたエマルジョンE-10の平均粒子径を求め、表6に示した。

[0096] 合成例-11

1) 共重合ポリウレタン樹脂（LU-11）の合成及び水系エマルジョン（E-11）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールEを100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料G（80重量%トルエン溶液）を32.5部仕込み、MEK160部に溶解して60℃に加温した。次いでMDIを40.2部添加して70℃に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.2部添加した。70℃で2時間反応後、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）#1000を19部、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。更に70℃で3時間反応後、TMPを4部添加し、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。その後70℃で2時間反応後、MEK275部で希釈し、反応を終了した。

[0097] 得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-11）の組成を表4に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0098] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂 L U - 1 1 の M E K 溶液を水系エマルジョン E - 7 と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン E - 1 1 を得た。得られたエマルジョン E - 1 1 の平均粒子径を求め、表 6 に示した。

[0099] 合成例 - 1 2

1) 共重合ポリウレタン樹脂 (L U - 1 2) の合成及び水系エマルジョン (E - 1 2) の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した 1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオール E を 1 0 0 部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料 G (8 0 重量%トルエン溶液) を 2 3 . 8 部仕込み、M E K 1 5 0 部に溶解して 6 0 ° C に加温した。次いで M D I を 3 3 . 8 部添加して 7 0 ° C に昇温し、3 0 分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート 0 . 2 部添加した。7 0 ° C で 2 時間反応後、P E G # 1 0 0 0 を 1 7 . 4 部、ジブチル錫ラウレートを 0 . 1 部追加添加した。更に 7 0 ° C で 3 時間反応後、T M P を 3 部添加し、ジブチル錫ラウレートを 0 . 1 部追加添加した。その後 7 0 ° C で 2 時間反応後、M E K 2 5 0 部で希釈し、反応を終了した。

[0100] 得られた共重合ポリウレタン樹脂 (L U - 1 2) の組成を表 4 に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表 5 に示した。

上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂 L U - 1 2 の M E K 溶液を水系エマルジョン E - 7 と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン E - 1 2 を得た。得られたエマルジョン E - 1 2 の平均粒子径を求め、表 6 に示した。

[0101] 合成例 - 1 3

1) 共重合ポリウレタン樹脂 (L U - 1 3) の合成及び水系エマルジョン (E - 1 3) の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した 1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオール E を 1 0 0 部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料 G (8 0 重量%トルエン溶液) を 1 5 . 3 部仕込み、M E K 1 4 0 部に溶解して 6 0 ° C に加温した。次いで M D I を 2 9 . 4 部添加して 7 0 ° C

に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.2部添加した。70℃で2時間反応後、PEG#1000を16部、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。更に70℃で3時間反応後、TMPを3部添加し、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。その後70℃で2時間反応後、MEK232部で希釈し、反応を終了した。

[0102] 得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-13）の組成を表4に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0103] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-13のMEK溶液を水系エマルジョンE-7と同様の方法により水置換し、水系エマルジョンE-13を得た。得られたエマルジョンE-13の平均粒子径を求め、表6に示した。

[0104] 合成例-14

1) 共重合ポリウレタン樹脂（LU-14）の合成及び水系エマルジョン（E-14）の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1Lガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールEを100部、前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオール原料G（80重量%トルエン溶液）を9.5部仕込み、MEK135部に溶解して60℃に加温した。次いでMDIを26.4部添加して70℃に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.2部添加した。70℃で2時間反応後、PEG#1000を15.2部添加した。更に70℃で3時間反応後、TMPを3部添加し、ジブチル錫ラウレートを0.1部追加添加した。その後70℃で2時間反応後、MEK220部で希釈し、反応を終了した。

[0105] 得られた共重合ポリウレタン樹脂（LU-14）の組成を表4に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0106] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂LU-14のMEK溶液を水系エマルジョンE-7と同様の方法により水置換し、水系エマルジョンE-14を得た。得られたエマルジョンE-14の平均粒子径を求め、表6に示し

た。

[0107] 合成例－１５

１）スルホン酸四級ホスホニウム塩基を含有するジオール原料Ｊの合成

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した１Ｌフラスコにビス（２－ヒドロキシエチル）－５－スルホイソフタレート・テトラブチルホスホニウムの６０重量％エチレングリコール溶液（竹本油脂株式会社製）４００部を仕込み、１００℃で１０時間減圧下に攪拌し、エチレングリコールを溜去した。得られた粘調液体のホスホン酸塩基濃度及び酸価は下記のとおりであった。

四級ホスホン酸塩基濃度：１５５０eq／ton

酸価：２１eq／ton

[0108] ２）スルホン酸四級ホスホニウム塩基を含有するポリ乳酸ジオールＦの合成

温度計、攪拌棒を具備した１Ｌガラスフラスコに前記スルホン酸四級ホスホニウム塩基含有ジオールＪ１２０部を仕込み、減圧下８０℃で３時間乾燥させ、窒素封入によって常圧に戻した。一方で、別の１ＬガラスフラスコにＬ－ラクチド４００部、Ｄ－ラクチド１００部を仕込み、常温で３０分間窒素ガス気流下に置き、次いで常温で３０分間減圧し、内容物を更に乾燥させ、乾燥ラクチドを得た。

[0109] スルホン酸四級ホスホニウム塩基含有ジオールＪの入ったガラスフラスコに前記乾燥ラクチド５００部、触媒としてオクチル酸錫０．０７部、触媒失活剤としてエチルジエチルホスホノアセテート０．３５部を仕込み、窒素ガス気流下で反応系を１８０℃に昇温し、３時間攪拌した。

[0110] その後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを溜去した。約２０分後あるいは未反応ラクチドの溜出が収まった後内容物を取り出し冷却した。得られたポリ乳酸ジオールＦの分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量：３２００

酸価：２１eq／ton

[0111] 3) 共重合ポリウレタン (LU-15) の合成

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオールFを100部、PEG#1000を14.4部仕込み、MEK137部に溶解して60℃に加温した。次いでMDIを22部添加して70℃に昇温し、30分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート0.1部添加した。70℃で4時間反応後、TMPを6部添加し、ジブチル錫ラウレート0.2部を追加添加した。70℃で更に2時間反応後、MEK200部で希釈し、反応を終了した。

[0112] 得られた共重合ポリウレタン樹脂 (LU-15) の組成を表4に、分子量、四級ホスホニウム塩基濃度、バイオマス度を表5に示した。

[0113] 4) 水系エマルジョン (E-14) の調製

温度計、攪拌棒、リービッヒ冷却管を具備した2 L ガラスフラスコに前記共重合ポリウレタン樹脂LU-15のMEK溶液を400部仕込み、40℃に加温し、攪拌しながらIPA70部、脱イオン水320部を、内容物を40℃に保ちながらゆっくりと添加し、均一に混合した。次いで内容物を40℃に保ちながら減圧下でMEK、IPAを留去させ、約390部のMEK/IPA/水混合液を除いた。得られた水系エマルジョンE-15の平均粒径を求め、表6に示した。

[0114] 合成例-16

1) スルホン酸金属塩基を含有するポリ乳酸ジオールKの合成

温度計、攪拌棒を具備した1 L ガラスフラスコに前記スルホン酸ナトリウム塩基含有ジオールI31.6部を仕込み、減圧下80℃で2~3時間乾燥させ、窒素封入によって常圧に戻した。一方で、別の1 L ガラスフラスコにL-ラクチド400部、D-ラクチド100部を仕込み、常温で30分間窒素ガス気流下に置き、次いで常温で30分間減圧し、内容物を更に乾燥させて乾燥ラクチド500部を得た。

[0115] スルホン酸金属塩基含有ジオールIの入ったガラスフラスコに、前記乾燥ラクチド500部、触媒としてオクチル酸錫0.07部、触媒失活剤と

してエチルジエチルホスホノアセート 0.35 部を仕込み、窒素ガス気流下で反応系を 180℃に昇温し、3 時間攪拌した。

- [0116] その後、系を減圧し、未反応残留ラクチドを留去した。約 20 分後、未反応ラクチドの留出が収まった時点で内容物を取り出し、冷却した。得られたポリ乳酸ジオール K の分子量、酸価を測定し、以下に示した。

数平均分子量 : 6000

酸価 : 40 eq / ton

- [0117] 2) 共重合ポリウレタン樹脂 (LU-16) の合成及び水系エマルジョン (E-16) の調製

温度計、攪拌棒、コンデンサーを具備した 1 L ガラスフラスコに前記ポリ乳酸ジオール K を 100 部、PEG # 1000 を 8.4 部仕込み、MEK 118 部に溶解して 60℃に加温した。次いで MDI を 9.7 部添加して 70℃に昇温し、30 分間攪拌後、触媒としてジブチル錫ラウレート 0.1 部添加した。70℃で 4 時間反応後、TMP を 1.8 部添加し、ジブチル錫ラウレート 0.1 部を追加添加した。70℃で更に 2 時間反応後、MEK 160 部で希釈し、反応を終了した。

- [0118] 得られた共重合ポリウレタン樹脂 (LU-16) の組成を表 4 に、分子量、スルホン酸ナトリウム濃度、バイオマス度を表 5 に示した。

- [0119] 上記で得られた共重合ポリウレタン樹脂 LU-16 の MEK 溶液を水系エマルジョン E-7 と同様の方法により水置換し、水系エマルジョン E-16 を得た。得られたエマルジョン E-16 の平均粒子径を求め、表 6 に示した。

- [0120]

[表4]

	サンプルNo.	樹脂組成(重量部)								
		ポリ乳酸 ジオール	スルホン酸 ナトリウム塩基 含有ジオール 原料-G *	MDI	PEG #400	PEG #1000	PPG #1000	PTMG #1000	NPG	TMP
合成例	LU-7	C:100		23		14.4				6
	LU-8	D:100		17.5						6
	LU-9	E:100	32.5	40.2		19				4
	LU-10	E:100	32.5	40.2			19			4
	LU-11	E:100	32.5	40.2				19		4
	LU-12	E:100	23.8	33.8		17.4				3
	LU-13	E:100	15.3	29.4		16				3
	LU-14	E:100	9.5	26.4		15.2				3
	LU-15	F:100		22		14.4				6
	LU-16	K:100		9.7		8.4				1.8

* 80重量%トルエン溶液

[0121] [表5]

サンプルNo.	数平均分子量 ($\times 10^{-3}$)	ガラス転移温 度(°C)	バイオマス度 (%)	スルホン酸 ナトリウム塩基 濃度(eq/ton)	スルホン酸四級 ホスホニウム塩基 濃度(eq/ton)
LU-7	14	49	61	232	
LU-8	23	53	74	202	
LU-9	20	48	50	163	
LU-10	17	47	50	163	
LU-11	16	46	50	163	
LU-12	23	48	55	130	
LU-13	21	43	60	90	
LU-14	23	48	62	59	
LU-15	22	46	57		212
LU-16	21	45	78	139	

[0122] [表6]

	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16
初期平均粒子径 (nm)	116	173	38	81	95	91	111	194	128	225
常温2ヶ月放置後 平均粒子径(nm)	119	176	41	80	93	89	113	198	131	326
コーティング適性	◎	△	○	△	△	○	△	△	○	○

産業上の利用可能性

[0123] 本発明の共重合ポリウレタン樹脂は保存安定性に優れた水系エマルジョンを形成することができ、インキ、コーティング剤、接着剤、プライマー、

等の工業製品や衣料用・食器用の洗剤、歯磨き、シャンプー、リンス、化粧品、乳液、整髪料、香水、ローション、軟膏など幅広い分野で用いられる可能性がある。また、本発明の共重合ポリウレタン樹脂を含有する水系エマルジョンあるいはこれを含有するコーティング剤をPET等の基材フィルムに塗布すると透明で平滑なコーティング層が得られる。環境に配慮したコーティング剤として産業界に寄与する事が期待される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ乳酸セグメントとスルホン酸塩基含有セグメントを分子中に有する共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項2] 前記スルホン酸塩基含有セグメントが共重合ポリエステルからなる請求項1記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項3] 前記スルホン酸塩基がスルホン酸金属塩基、スルホン酸四級アンモニウム塩基またはスルホン酸四級スルホニウム塩基のいずれか1種または2種以上である請求項1または2に記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項4] ポリ乳酸ジオール（A）、
 スルホン酸塩基含有ジオール（B）、
 （A）（B）以外のジオール（C）、
 を、ジイソシアネート化合物（D）との重付加反応により結合した構造からなる、
 請求項1～3いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項5] 前記スルホン酸塩基の濃度が50eq／ton以上500eq／ton以下である請求項1～4いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項6] 前記ジオール（C）が2，2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2'，2'-ジメチル-3'-ヒドロキシプロパネートを含む請求項4に記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項7] 前記ジオール（C）がポリエーテルジオールを含む請求項4に記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項8] 前記ジオール（A）、（B）、（C）の合計の0.1モル%以上5モル%以下が3官能以上のポリオールに置換されている請求項4に記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項9] 前記ジイソシアネート化合物（D）の0.1モル%以上5モル%以下が3官能以上のポリイソシアネートに置換されている請求項4に記載

載の共重合ポリウレタン樹脂。

- [請求項10] 前記ジオール（A）を構成するL-乳酸とD-乳酸のモル比（L／D）が1～9であり、前記ジオール（A）に対するL-乳酸残基とD-乳酸残基の合計重量分率が50重量%以上である請求項4に記載の共重合ポリウレタン樹脂。
- [請求項11] 請求項1～10いずれかに記載の共重合ポリウレタン樹脂が液中に分散されている水系エマルジョン。
- [請求項12] エマルジョン粒子の平均粒子径が400nm以下である請求項11記載の水系エマルジョン。
- [請求項13] 前記共重合ポリウレタン樹脂が自己乳化している請求項11または12記載の水系エマルジョン。
- [請求項14] 請求項11～13いずれかに記載の水系エマルジョンを含有するコーティング液組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/66(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/06(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, C09D175/00-16

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-217882 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraphs [0057], [0063], [0073] (Family: none)	1-3 4, 6-10
A	JP 10-110021 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 28 April 1998 (28.04.1998), claims 1 to 3 (Family: none)	1-4, 6-10



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 February, 2010 (02.02.10)

Date of mailing of the international search report

23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068749

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-14 are divided into the following three groups: Claims 1-4, 6-10; Claim 5; and Claims 11-14.

The technical feature common to these groups of inventions is a polyurethane resin as set forth in claim 1, which has in the molecule a polylactic acid segment and a segment bearing sulfonic acid salt groups. However, the resin is disclosed in JP 2004-217882 A (in Synthesis Example 7 of this prior art document, polylactic acid diol (c) is prepared as an intermediate of a binder resin (G) by the same process as employed in preparing polylactic acid diol (C) in Synthesis Example 7 of this application).

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all earchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-4, 6-10

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068749

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Thus, there is no technical relationship among the three groups of inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, so that the three groups of inventions are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/66(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/06(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, C09D175/00-16

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	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
X A	JP 2004-217882 A（東洋紡績株式会社） 2004.08.05, 【0057】, 【0063】, 【0073】 （ファミリーなし）	1-3 4, 6-10
A	JP 10-110021 A（日本ポリウレタン工業株式会社） 1998.04.28, 請求項1-3（ファミリーなし）	1-4, 6-10

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 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 0

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

この出願の請求項1ないし14に係る発明は、以下の3つの発明群に区分される。

請求項 1-4, 6-10 請求項 5 請求項 11-14

これらの発明群において、共通する技術的特徴は、請求項1に記載された、ポリ乳酸セグメントとスルホン酸塩基セグメントを分子中に有するポリウレタン樹脂であるが、かかる樹脂は、JP 2004-217882 Aに開示されている（この先行技術文献の合成例7において、結合剤樹脂Gの中間体として製造されているポリ乳酸ジオールcは、この出願の合成例-7におけるポリ乳酸ジオールCの製造方法と同一である）。

したがって、上記の3つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的関係を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1-4, 6-10

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。