(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5165900号
(P5165900)
(45)発行日　平成25年3月21日(2013.3.21)　(24)登録日　平成24年12月28日(2012.12.28)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 299/06　(2006.01)　C08F 299/06

請求項の数 5　(全 23 頁)

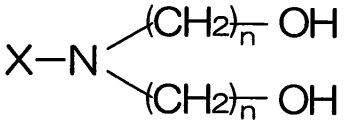
(21)出願番号　特願2007-9372(P2007-9372)
(22)出願日　平成19年1月18日(2007.1.18)
(65)公開番号　特開2008-174637(P2008-174637A)
(43)公開日　平成20年7月31日(2008.7.31)
審査請求日　平成21年10月8日(2009.10.8)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(74)代理人　100103517
弁理士　岡本　寛之
(72)発明者　女鹿　泉
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２　三井化学ポリウレタン株式会社　研究所内
(72)発明者　立花　敦子
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２　三井化学ポリウレタン株式会社　研究所内
(72)発明者　内田　隆
千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２　三井化学ポリウレタン株式会社　研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性ウレタン樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリイソシアネートと、両末端に水酸基を有する主鎖から枝分れする側鎖の途中にポリオキシエチレン基をポリオキシエチレン側鎖含有ジオールに対して２０～９５重量％含むポリオキシエチレン側鎖含有ジオールと、少なくとも１つの水酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルとを、少なくとも反応させることにより得られ、活性エネルギー線の照射により硬化する水性ウレタン樹脂、
および、水
を含んでおり、
前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールが、下記一般式（１）で示されるジアルカノールアミン誘導体である
ことを特徴とする、水性ウレタン樹脂組成物。
【化１】



（１）

（式中、ｎは互いに同一または異なって１～３の整数を示し、Ｘは２６～９７重量％のオキシエチレン基を含む１価の有機基を示す。）

【請求項２】
前記一般式（１）中、Ｘが、下記一般式（２）に示される１価の有機基であることを特徴とする、請求項１に記載の水性ウレタン樹脂組成物。
【化２】

$$Z-CO-NH-Y-NH-CO- \qquad (2)$$

（式中、Ｚは、平均分子量１２０～５０００の炭素数１～４のアルキルオキシ－ポリオキシエチレン基を示し、Ｙは炭素数６～１５の２価の炭化水素基を示す。）
【請求項３】
前記水性ウレタン樹脂が、前記ポリイソシアネート１０～８０重量部、前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオール５～８０重量部、および、前記（メタ）アクリル酸エステル１０～８０重量部を、少なくとも反応させることにより、得られていることを特徴とする、請求項１または２に記載の水性ウレタン樹脂組成物。
【請求項４】
前記ポリイソシアネートが、１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物、および／または、その誘導体を含んでいることを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の水性ウレタン樹脂組成物。
【請求項５】
前記水性ウレタン樹脂組成物が、前記ポリイソシアネートと前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールとを少なくとも反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを調製し、次いで、そのイソシアネート基末端プレポリマーと前記（メタ）アクリル酸エステルとを反応させることにより、調製されていることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の水性ウレタン樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水性ウレタン樹脂組成物、詳しくは、活性エネルギー線により硬化する水性ウレタン樹脂を含む水性ウレタン樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
活性エネルギー線の照射により硬化する活性エネルギー線硬化型樹脂は、硬化性に優れ生産性が良好であり、また、低コストで製造することができる。そのため、各種プラスチックのコーティング材、木工用塗料、印刷用インキおよび接着剤など、幅広い分野で普及している。
【０００３】
一方、近年、環境負荷を低減する観点から、活性エネルギー線硬化型樹脂の水性化が要望されている。
【０００４】
例えば、ビヒクルおよび水を必須成分とする活性エネルギー線硬化性含水樹脂組成物において、該ビヒクルが（Ａ）分子内に少なくとも１個の水酸基を含有するアクリル酸エステル、（Ｂ）有機ポリイソシアネート類、および（Ｃ）少なくとも１個の水酸基を含有するポリエチレングリコール類からなる反応生成物である、活性エネルギー線硬化性含水樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。
【特許文献１】特開平６－２８７２６０号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、特許文献１に記載される活性エネルギー線硬化性含水樹脂組成物は、水に対するビヒクルの乳化または分散安定性とビヒクルの硬化後の被着体との密着性とを両立させ

ることが難しく、実際の使用においては、さらなる検討が必要となる。

【０００６】

本発明の目的は、十分な乳化または分散安定性を確保することができるとともに、硬化後の物性も良好である、活性エネルギー線の照射により硬化する水性ウレタン樹脂を含有する、水性ウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

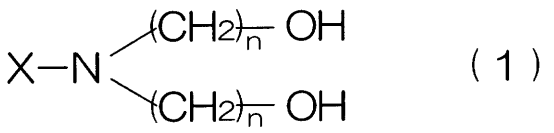
上記目的を達成するために、本発明の水性ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、両末端に水酸基を有する主鎖から枝分れする側鎖の途中にポリオキシエチレン基を２０～９５重量％含むポリオキシエチレン側鎖含有ジオールと、少なくとも１つの水酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルとを、少なくとも反応させることにより得られ、活性エネルギー線の照射により硬化する水性ウレタン樹脂、および、水を含んでいることを特徴としている。

【０００８】

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物では、前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールが、下記一般式（１）で示されるジアルカノールアミン誘導体であることが好適である。

【０００９】

【化３】



（１）

【００１０】

（式中、ｎは互いに同一または異なって１～３の整数を示し、Ｘは２６～９７重量％のオキシエチレン基を含む１価の有機基を示す。）

さらに、前記一般式（１）中、Ｘが、下記一般式（２）に示される１価の有機基であることが好適である。

【００１１】

【化４】



（２）

【００１２】

（式中、Ｚは、平均分子量１２０～５０００の低級アルキルオキシ－ポリオキシエチレン基を示し、Ｙは炭素数６～１５の２価の炭化水素基を示す。）

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物では、前記水性ウレタン樹脂が、前記ポリイソシアネート１０～８０重量部、前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオール５～８０重量部、および、前記（メタ）アクリル酸エステル１０～８０重量部を、少なくとも反応させることにより、得られていることが好適である。

【００１３】

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物では、前記ポリイソシアネートが、１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物、および／または、その誘導体を含んでいることが好適である。

【００１４】

また、本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物では、前記水性ウレタン樹脂組成物が、前記ポリイソシアネートと前記ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールとを少なくとも反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを調製し、次いで、そのイソシアネート基末端プレポリマーと前記（メタ）アクリル酸エステルとを反応させることにより、

調製されていることが好適である。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物によれば、活性エネルギー線の照射により硬化する水性ウレタン樹脂の水に対する乳化または分散安定性を十分に確保することができる。そのため、長期にわたる良好な貯蔵安定性を得ることができる。またそれとともに、硬化後の被着体との良好な密着性を得ることができる。そのため、良好な塗膜物性を得ることができる。さらには、硬化後に良好な耐水性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

本発明の水性ウレタン樹脂組成物は、活性エネルギー線の照射により硬化する水性ウレタン樹脂（以下、水性ウレタン樹脂とする。）と水と含有している。

【００１７】

本発明において、水性ウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールと、少なくとも１つの水酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルとを、少なくとも反応させることにより、得ることができる。

【００１８】

本発明において、ポリイソシアネートは、イソシアネート基を２つ以上有するイソシアネート基含有化合物であって、例えば、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【００１９】

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、ＩＰＤＩ）、４，４′－、２，４′－または２，２′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物（H_{12}ＭＤＩ）、１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物（水添キシリレンジイソシアネート、H_6ＸＤＩ）、２，５－または２，６－ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナンもしくはその混合物（ＮＢＤＩ）、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

【００２０】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、１，２－、２，３－または１，３－ブチレンジイソシアネート、２，４，４－または２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

【００２１】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（ＸＤＩ）、１，３－または１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（ＴＭＸＤＩ）、ω，ω′－ジイソシアナト－１，４－ジエチルベンゼンなどの芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

【００２２】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、４，４′－、２，４′－または２，２′－ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物（ＭＤＩ）、２，４－または２，６－トリレンジイソシアネートもしくはその混合物（ＴＤＩ）、３，３′－ジメトキシビフェニル－４，４′－ジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ｍ－またはｐ－フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、４，４′－ジフェニルジイソシアネート、４，４′－ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

【００２３】
また、ポリイソシアネートとしては、上記したポリイソシアネートの多量体（例えば、二量体、三量体など）や、例えば、上記したポリイソシアネートあるいは多量体と、水との反応により生成するビウレット変性体、アルコールまたは下記の低分子量ポリオールとの反応により生成するアロファネート変性体、炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオン変性体、または、下記の低分子量ポリオールとの反応により生成するポリオール変性体などが挙げられる。
【００２４】
低分子量ポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基を２つ以上有する分子量６０～４００の水酸基含有化合物であって、例えば、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、１，４－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，１８－オクタデカンジオールなどのＣ２－２２アルカンジオール、例えば、２－ブテン－１，４－ジオール、２，６－ジメチル－１－オクテン－３，８－ジオールなどのアルケンジオールなどの脂肪族ジオール：例えば、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールＡまたはそのＣ２－４アルキレンオキサイド付加体などの脂環族ジオール：例えば、レゾルシン、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＦ、これらビスフェノール類のＣ２－４アルキレンオキサイド付加体などの芳香族ジオール：例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのエーテルジオールなどの低分子量ジオール；例えば、グリセリン、２－メチル－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジヒドロキシ－３－ヒドロキシメチルペンタン、１，２，６－ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、２－メチル－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジヒドロキシ－３－（ヒドロキシメチル）ペンタン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－３－ブタノールおよびその他の脂肪族トリオール（炭素数８～２４）などの低分子量トリオール；例えば、テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、Ｄ－ソルビトール、キシリトール、Ｄ－マンニトール、Ｄ－マンニットなどのヒドロキシル基を４つ以上有する低分子量ポリオールなどが挙げられる。
【００２５】
そして、上記したポリイソシアネートは、単独使用または２種以上併用してもよく、好ましくは、耐黄変性に優れる観点から、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、および／または、それらの誘導体が挙げられる。さらに好ましくは、耐黄変性に加えて耐磨耗性に優れる観点から、１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物、および／または、その誘導体が挙げられる。
【００２６】
本発明において、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールは、主鎖と、その主鎖から枝分れする側鎖とを有し、主鎖の両末端には、水酸基をそれぞれ有しており、側鎖の途中には、ポリオキシエチレン基をポリオキシエチレン側鎖含有ジオールに対して２０～９５重量％、好ましくは３０～９３重量％有している。
【００２７】
ポリオキシエチレン基が２０重量％より少ないと、親水部分が少なく、乳化または分散安定性が低下する場合がある。また、ポリオキシエチレン基が９５重量％より多いと、粘度が高くなり過ぎて、やはり、乳化または分散安定性が低下する場合がある。
【００２８】
このようなポリオキシエチレン側鎖含有ジオールは、特に制限されないが、例えば、ジ

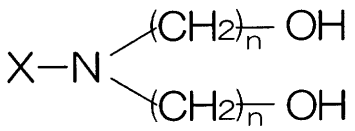
アルカノールアミン誘導体、トリイソシアネート誘導体、トリカルボン酸誘導体などが挙げられる。

【００２９】

ジアルカノールアミン誘導体は、例えば、下記一般式（１）で示される。

【００３０】

【化５】



（１）

【００３１】

（式中、ｎは互いに同一または異なって１～３の整数を示し、Ｘは２６～９７重量％のオキシエチレン基を含む１価の有機基を示す。）

上記一般式（１）中、ｎが１である場合（CH_2）ｎはメチレン基を示し、ｎが２である場合（CH_2）ｎはエチレン基を示し、ｎが３である場合（CH_2）ｎはプロピレン基を示す。窒素原子に結合する２つの（CH_2）ｎは、互いに同一炭素数である態様および互いに異なる炭素数である態様の両方が含まれる。好ましくは、互いに同一炭素数である態様が挙げられ、さらに好ましくは、共にエチレン基である態様が挙げられる。

【００３２】

上記一般式（１）中、Ｘは、１価の有機基であって、その１価の有機基に対して、２６～９７重量％、好ましくは、３０～９３重量％のオキシエチレン基（CH_2CH_2O）が含まれている。Ｘは、具体的には、例えば、下記一般式（２）で示される。

【００３３】

【化６】



（２）

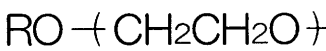
【００３４】

（式中、Ｚは、平均分子量１２０～５０００の低級アルキルオキシ－ポリオキシエチレン基を示し、Ｙは炭素数６～１５の２価の炭化水素基を示す。）

上記一般式（２）中、Ｚで示される低級アルキルオキシ－ポリオキシエチレン基は、片末端が低級アルキルオキシ基で封鎖されているポリオキシエチレン基であって、その平均分子量が１２０～５０００、好ましくは、１６０～４０００である。このようなＺで示される低級アルキルオキシ－ポリオキシエチレン基は、例えば、下記一般式（３）で示される。

【００３５】

【化７】



（３）

【００３６】

（式中、Ｒは炭素数１～４のアルキル基を示し、ｍは２～１１２の整数を示す。）

上記一般式（３）中、Ｒで示される炭素数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなどが挙げられる。好ましくは、メチル、エチルが挙げられる。また、上記一般式（３）中、ｍは、ポリオキシエチレンの重合度を示し、２～１１２、好ましくは、３～９０、さらに好ましくは、８～６７である。

【００３７】

Ｙで示される炭素数６～１５の２価の炭化水素基は、炭素数６～１５の２価の脂肪族炭

化水素基、炭素数６～１５の２価の脂環族炭化水素基、炭素数６～１５の２価の芳香脂肪族炭化水素基、炭素数６～１５の２価の芳香族炭化水素基が挙げられる。好ましくは、炭素数６～１３の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数６～１３の２価の脂環族炭化水素基、炭素数６～１３の２価の芳香脂肪族炭化水素基が挙げられる。Ｙで示される炭素数６～１５の炭化水素基は、後述する方法で合成する場合には、具体的には、ジイソシアネート残基が相当する。

【００３８】

このようなジアルカノールアミン誘導体は、例えば、次のようにして合成することができる。すなわち、まず、ジイソシアネートと片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールとを、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールのヒドロキシル基（ＯＨ）に対するジイソシアネートのイソシアネート基（ＮＣＯ）の当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、例えば、２～５０、好ましくは５～２０となる割合、つまり、ＮＣＯが過剰となる割合でウレタン化反応させた後、必要により未反応のジイソシアネートを蒸留などで除去することにより、ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートを得る。

【００３９】

次いで、得られたポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートと、ジアルカノールアミンとを、ジアルカノールアミンの２級アミノ基（ＮＨ）に対するポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートのイソシアネート基（ＮＣＯ）の当量比（ＮＣＯ／ＮＨ）が、例えば、０．９～１．１、好ましくは０．９５～１．０５となる割合、つまり、ＮＣＯとＮＨがほぼ等量となる割合でウレア化反応させる。

【００４０】

このようなジアルカノールアミン誘導体の合成において、ジイソシアネートとしては、例えば、上記したジイソシアネート、好ましくは、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。さらに好ましくは、１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物、または、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）が挙げられる。

【００４１】

また、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられ、好ましくは、メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコールなどが挙げられ、その数平均分子量が、１２０～５０００であり、好ましくは、１６０～４０００である。

【００４２】

また、ジアルカノールアミンとしては、例えば、炭素数１～３のジアルカノールアミンであり、具体的には、例えば、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンなどの対称性ジアルカノールアミン、例えば、メタノールエタノールアミン、エタノールプロパノールアミンなどの非対称性ジアルカノールアミンなどが挙げられる。好ましくは、対称性ジアルカノールアミンが挙げられ、さらに好ましくは、ジエタノールアミンが挙げられる。

【００４３】

トリイソシアネート誘導体は、例えば、トリイソシアネートにおいて、１つのイソシアネート基に、上記した片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールが反応し、残り２つのイソシアネート基に、上記した低分子量ポリオールが反応したものが挙げられる。

【００４４】

トリイソシアネートは、イソシアネート基を３つ有するイソシアネート基含有化合物であって、例えば、上記したポリイソシアネートの三量体や、ジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応により得られるポリオール変性体などが挙げられる。

【００４５】

トリイソシアネート誘導体は、例えば、次のようにして合成することができる。すなわち、まず、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコール１モルに対して、トリイソシアネート３モル以上を配合して、ウレタン化反応させた後、必要により未反応のトリイソシアネ

ートを蒸留などで除去することにより、ポリオキシエチレン基含有ジイソシアネートを得る。次いで、得られたポリオキシエチレン基含有ジイソシアネート１モルに対して、低分子量ポリオール２モル以上を配合してウレタン化反応させる。

【００４６】

トリカルボン酸誘導体は、例えば、トリメリット酸などのカルボキシル基を３つ有するトリカルボン酸において、１つのカルボキシル基に、上記した片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールが反応し、残り２つのカルボキシル基に、上記した低分子量ポリオールが反応したものが挙げられる。

【００４７】

トリカルボン酸誘導体は、例えば、次のようにして合成することができる。すなわち、まず、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコール１モルに対して、トリカルボン酸３モル以上を配合して、エステル化反応させた後、必要により未反応のトリカルボン酸を蒸留などで除去することにより、ポリオキシエチレン基含有ジカルボン酸を得る。次いで、得られたポリオキシエチレン基含有ジカルボン酸１モルに対して、低分子量ポリオール２モル以上を配合してエステル化反応させる。

【００４８】

本発明において、少なくとも１つの水酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルは、水酸基を１つ以上有する（メタ）アクリル酸エステル（以下、（メタ）アクリル酸エステルと省略する。）であって、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００４９】

これら（メタ）アクリル酸エステルは、単独使用または２種以上併用することができる。なお、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリレート）は、アクリル酸エステル（アクリレート）および／またはメタアクリル酸エステル（メタクリレート）として定義される。

【００５０】

また、水性ウレタン樹脂の製造においては、例えば、上記した低分子量ポリオールやマクロポリオールなどのポリオールを、上記した各成分と共に反応させることもできる。

【００５１】

マクロポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、天然油ポリオール、シリコーンポリオール、フッ素ポリオール、ポリオレフィンポリオールなどが挙げられる。

【００５２】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリアルキレンオキサイド、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール（ランダムまたはブロック共重合体）が挙げられる。また、例えば、テトラヒドロフランの開環重合などによって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

【００５３】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールの１種または

２種以上と、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタール酸、アジピン酸、１，１－ジメチル－１，３－ジカルボキシプロパン、３－メチル－３－エチルグルタール酸、アゼライン酸、セバチン酸、その他の脂肪族ジカルボン酸（炭素数１１～１３）、水添ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ダイマー酸、ヘット酸などのカルボン酸、および、これらのカルボン酸などから誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水２－アルキル（炭素数１２～１８）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバチン酸ジクロライドなどとの反応によって得られるポリエステルポリオールが挙げられる。また、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、ε－カプロラクトン、γ－バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオールなどのラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【００５４】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどのカーボネート類を開環重合して得られる、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

【００５５】

アクリルポリオールとしては、例えば、１つ以上のヒドロキシル基を有する重合性単量体と、これに共重合可能な別の単量体とを共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。ヒドロキシル基を有する重合性単量体としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２，２－ジヒドロキシメチルブチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。また、これらと共重合可能な別の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数１～１２）、マレイン酸、マレイン酸アルキル、フマル酸、フマル酸アルキル、イタコン酸、イタコン酸アルキル、スチレン、α－メチルスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、３－（２－イソシアネート－２－プロピル）－α－メチルスチレン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。そして、アクリルポリオールは、これら単量体を適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることによって得ることができる。

【００５６】

エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、β－メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとを反応させることよって得られるエポキシポリオールが挙げられる。

【００５７】

天然油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有天然油などが挙げられる。

【００５８】

シリコーンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な別の単量体として、ビニル基含有のシリコーン化合物、例えば、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが用いられる共重合体、および、末端アルコール変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【００５９】

フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合可能な別の単量体としてビニル基含有のフッ素化合物、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどが用いられる共重合体などが挙げられる。

【００６０】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン－酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

【００６１】

これらマクロポリオールは、数平均分子量が、例えば、３００～１００００、好ましくは５００～５０００であり、ヒドロキシル基当量が、例えば、１００～５０００、好ましくは、１６０～２５００である。

【００６２】

これらポリオールは、単独使用または２種以上併用してもよく、好ましくは、低分子量ポリオール、さらに好ましくは、脂肪族ジオールが挙げられる。

【００６３】

そして、水性ウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールと、（メタ）アクリル酸エステルとを必須成分として、また、ポリオールなどを任意成分として、これら各成分を反応させることにより、得ることができる。

【００６４】

必須成分の配合割合は、例えば、配合される各成分の総量１００重量部に対して、ポリイソシアネートが１０～８０重量部、好ましくは、１０～６０重量部であり、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールが５～８０重量部、好ましくは、５～６０重量部であり、（メタ）アクリル酸エステルが１０～８０重量部、好ましくは、３０～８０重量部である。

【００６５】

ポリイソシアネートおよび（メタ）アクリル酸エステルの配合割合は、得られる水性ウレタン樹脂の架橋密度など考慮して決定される。また、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールの配合割合は、得られる水性ウレタン樹脂から調製される水性ウレタン樹脂組成物の乳化または分散安定性や硬化後の硬度や耐水性を考慮して決定される。

【００６６】

ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールの配合割合が、５重量部より少ないと、水性ウレタン樹脂組成物が不安定となり、相分離する場合がある。一方、８０重量部より多いと、架橋密度が低下して硬化が不十分となる場合や、十分硬化させても硬化後の耐水性が低下する場合がある。

【００６７】

また、任意成分の配合割合は、例えば、配合される各成分の総量１００重量部に対して、ポリオールが、３０重量部以下、好ましくは、２５重量部以下である。

【００６８】

水性ウレタン樹脂を製造するには、特に制限されず、必須成分や任意成分を上記配合割合で配合して反応させればよく、例えば、各成分を一括で仕込んで反応させてもよく、あるいは、各成分を多段で仕込んで反応させることもできる。

【００６９】

好ましくは、まず、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールおよび必要によりポリオールとを、ポリオキシエチレン側鎖含有ジオールおよび必要により併用されるポリオールのヒドロキシル基（ＯＨ）に対して、ポリイソシアネートのイソシアネート基（ＮＣＯ）が過剰、具体的には、それらの当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、例えば、１．１～２０、好ましくは、１．２～１０の割合となるように配合して、反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを得る。次いで、そのイソシアネート基末端プレポリマーと、（メタ）アクリル酸エステルとを、（メタ）アクリル酸エステルのヒドロキシル基（ＯＨ）が、イソシアネート基末端プレポリマーおよび未反応のポリイソシアネートのイソシアネート基（ＮＣＯ）に対して等量またはそれより過剰となる割合、すなわち、それらの当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、実質的に１．０以下となるように配合して、反応させる。この反応において、イソシアネート基が残存すると、耐水性や透明性が低下する場合がある。

【００７０】

このように反応させると、例えば、水性ウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、ポリオ

キシエチレン側鎖含有ジオールおよび必要によりポリオール、および、（メタ）アクリル酸エステルからなる主生成物と、ポリイソシアネート、および、（メタ）アクリル酸エステルからなる副生成物との混合物として得ることができる。上記反応において、好ましくは、主生成物と副生成物とのモル比が、例えば、１：０．１～２０、好ましくは、１：０．１～１０となるように、各成分の配合割合を調整する。

【００７１】

反応温度は、通常、４０～１００℃、好ましくは、６０～８０℃である。全反応時間は、例えば、４～１６時間である。また、反応は、好ましくは、乾燥窒素雰囲気下または乾燥空気雰囲気下で実施する。

【００７２】

また、イソシアネート基末端プレポリマーの合成後、（メタ）アクリル酸エステルを配合する以前に、必要により、未反応のポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段によって除去することもできる。この場合には、上記した副生成物の生成を抑制することができる。

【００７３】

また、反応においては、必要に応じて、例えば、アミン系、スズ系、鉛系などの公知のウレタン化触媒を添加することができる。また、必要に応じて、上記反応において不活性な溶媒を配合することもできる。

【００７４】

また、反応においては、（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止するため、ハイドロキノン、メトキシフェノール、フェノチアジンなどの重合禁止剤を、反応系に対して１０～１００００ｐｐｍ、好ましくは、５０～５０００ｐｐｍ配合することもできる。

【００７５】

また、上記反応の終点は、イソシアナト基の消失を、赤外線分光光度計（ＩＲ）などによって容易に確認することができる。

【００７６】

このようにして得られる水性ウレタン樹脂は、例えば、主鎖の末端に、（メタ）アクリロイル基を有しており、活性エネルギー線の照射により硬化することができる。また、この水性ウレタン樹脂は、側鎖の途中に、ポリオキシエチレン基を有しており、自己乳化することができる。

【００７７】

そして、本発明の水性ウレタン樹脂組成物は、上記した水性ウレタン樹脂を、水に乳化または分散させることにより、エマルションまたはディスパーションとして得ることができる。

【００７８】

水性ウレタン樹脂を水に乳化または分散させるには、特に制限されないが、例えば、ホモディスパーなどの分散機により水性ウレタン樹脂を攪拌しながら、その水性ウレタン樹脂に、例えば、５～３０分かけて水を徐々に添加する。その後、１時間程度、攪拌を継続して熟成する。

【００７９】

水は、水性ウレタン樹脂組成物における水性ウレタン樹脂の固形分濃度が、例えば、１０～７０重量％、好ましくは、２０～６０重量％となるように配合する。水の配合割合が、これより多いと、不経済であり、また、これより少ないと、粘度が高くなりすぎてハンドリング不良となる。

【００８０】

これによって、水性ウレタン樹脂が水に乳化または分散した、本発明の水性ウレタン樹脂組成物を得ることができる。

【００８１】

また、本発明の水性ウレタン樹脂組成物には、その目的および用途により、活性エネルギー線の照射により重合する光重合性化合物や光重合開始剤などを任意成分として配合す

ることができる。

【００８２】

光重合性化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシエチルフタル酸、２－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルフォスフェート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどの、１～３つの水酸基を含有する水酸基含有アクリレート；例えば、アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸；例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、α－メチルスチレンなどの芳香族ビニル／芳香族ビニリデン；例えば、（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル／シアン化ビニリデン；例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウロイル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどの炭素数１～２０のアルキル－（メタ）アクリレート；例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのアルカンジオールジ（メタ）アクリレート；例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールポリ（メタ）アクリレート；例えば、アリル（メタ）アクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなどの不飽和カルボン酸アリルエステル；例えば、グリシジル（メタ）アクリレート；例えば、ウレタンジ（メタ）アクリレート；例えば、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００８３】

これら光重合性化合物は、単独使用または２種以上併用することができる。好ましくは、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００８４】

光重合性化合物の配合割合は、水性ウレタン樹脂組成物１００重量部に対して、たとえば、８０重量部以下、好ましくは、６０重量部以下である。

【００８５】

また、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、ベンジル、ミヒラーケトン、カンファーキノンなどの分子間水素引き抜き型光重合開始剤、例えば、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾインエーテル系光

重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤などの分子内結合開裂型光重合開始剤などが挙げられる。

【００８６】

ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイド、２，４，６－トリメチルベンゾフェノン、（４－ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド、クロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【００８７】

チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば、２－または４－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントンなどが挙げられる。

【００８８】

アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ダロキュアー１１７３）、ベンジルジメチルケタール（例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー６５１、ＢＡＳＦ社製、ルシリンＢＤＫなど）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニルケトン（例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー１８４）、２－メチル－２－モルホリノ（４－チオメチルフェニル）プロパン－１－オン（例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー９０７）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン（例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュアー３６９）、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノンのオリゴマー（例えば、ランベルチ社製、エサキュアー ＫＩＰ）などが挙げられる。

【００８９】

ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどが挙げられる。

【００９０】

アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（例えば、ＢＡＳＦ社製、ルシリンＴＰＯ）、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（ＢＡＰＯ）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）エチルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ｎ－ブチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【００９１】

また、これら以外にメチルフェニルグリオキシエステル（ＡＫＺＯ社製、バイキュアー５５）や３，６－ビス（２－モルホリノイソブチル）－９－ブチルカルバゾール（旭電化社製、Ａ－Ｃｕｒｅ３）、チタノセン化合物なども挙げることができる。

【００９２】

これら光重合開始剤は、単独使用または２種以上併用することができる。また、光重合開始剤の配合割合は、水性ウレタン樹脂組成物１００重量部に対して、たとえば、１０重量部以下、好ましくは、５重量部以下である。

【００９３】

光重合開始剤は、活性エネルギー線として電子線を使用するときには、多くの場合不要であるが、活性エネルギー線として紫外線を使用するときには、多くの場合必要である。

【００９４】

また、光重合開始剤は、水性ウレタン樹脂組成物の塗工前に添加して、完全溶解させて

おくことが好適である。

【００９５】

また、水性ウレタン樹脂組成物には、光重合開始剤による光重合反応を促進するために、必要に応じて、公知の増感剤や光重合促進剤を、光重合開始剤と併用して配合することもできる。

【００９６】

さらに、本発明の水性ウレタン樹脂組成物には、その目的および用途によって、必要に応じて、例えば、消泡剤、レベリング剤、顔料、染料、珪素化合物、ロジン類、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、増白剤などの各種の添加剤を、適宜、添加することもできる。

【００９７】

このようにして得られる水性ウレタン樹脂組成物は、その固形分が、例えば、１０～７０重量％、好ましくは、２０～６０重量％となるように調製される。また、水性ウレタン樹脂組成物において、水性ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、例えば、４００～２０００００、好ましくは、１０００～１０００００であり、水性ポリウレタン樹脂に対するポリオキシエチレン基の含有割合が、例えば、１～７６重量％、好ましくは、１．５～５６重量％である。

【００９８】

そして、本発明の水性ウレタン樹脂組成物は、エマルションまたはディスパーションとして、水性ポリウレタン樹脂の水中での安定した状態を、長期にわたって確保することができる。そのため、長期にわたる良好な貯蔵安定性を得ることができる。

【００９９】

また、本発明の水性ウレタン樹脂組成物は、被着体（被塗物）に塗工して、活性エネルギー線（例えば、電子線、紫外線）を照射すれば、硬化により、被着体（被塗物）に対して、良好に密着する塗膜を形成することができる。そのため、塗膜物性の向上を図ることができ、さらには、硬化後に良好な耐水性を得ることができる。

【０１００】

そのため、本発明の水性ウレタン樹脂組成物は、例えば、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチックフォーム、繊維、合成皮革、金属、木材などの各種工業材料の、例えば、接着剤、プライマー、塗料、コーティング材や、インキなどとして、有用である。

【実施例】

【０１０１】

次に、本発明を合成例、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。

【０１０２】

合成例１（ジアルカノールアミン誘導体Ａの合成）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、数平均分子量１０００のメトキシポリエチレングリコール１００重量部と、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート１６８重量部とを仕込み、窒素雰囲気下７０℃で６時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留して、未反応の１，６－ヘキサメチレンジイソシアネートを取り除き、ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートを得た。

【０１０３】

次いで、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ジエタノールアミン８６重量部を仕込み、窒素雰囲気下、空冷しながら上記ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネート９５０重量部を、反応温度が７０℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、約１時間、窒素雰囲気下において７０℃で攪拌し、イソシアネート基が消失したことを確認し、ジアルカノールアミン誘導体Ａ（ポリオキシエチレン基含量７６重量％）を得た。

【０１０４】

合成例２（ジアルカノールアミン誘導体Ｂの合成）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、数平均分子量４００のメトキシポリエチレングリコール２００重量部と、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート８７１重量部とを仕込み、窒素雰囲気下７０℃で６時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留して、未反応の１，６－ヘキサメチレンジイソシアネートを取り除き、ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートを得た。

【０１０５】
次いで、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ジエタノールアミン４６重量部を仕込み、窒素雰囲気下、空冷しながら上記ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネート２５０重量部を、反応温度が７０℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、約１時間、窒素雰囲気下において７０℃で攪拌し、イソシアネート基が消失したことを確認し、ジアルカノールアミン誘導体Ｂ（ポリオキシエチレン基含量５５重量％）を得た。

【０１０６】
実施例１
（水性ウレタン樹脂Ａの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、水添キシリレンジイソシアネート（商品名タケネート６００、三井化学ポリウレタン（株）製）１７５重量部、合成例１で合成したジアルカノールアミン誘導体Ａ１７２重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【０１０７】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）７３２重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに５時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ａを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ａの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ａ７０重量部に、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－４Ａ、共栄社化学（株）製）３０重量部を混合した。

【０１０８】
この混合物２２９重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水２８０重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２５重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ａを得た。

【０１０９】
実施例２
（水性ウレタン樹脂Ｂの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート（商品名タケネート７００、三井化学ポリウレタン（株）製）１７２重量部、合成例１で合成したジアルカノールアミン誘導体Ａ２０２重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【０１１０】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）８２６重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに５時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｂを得

た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｂの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｂ３００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３００重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．３０重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度５０重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｂを得た。
【０１１１】
実施例３
（水性ウレタン樹脂組成物Ｃの製造）
実施例１で製造した水性ウレタン樹脂Ａ９０重量部に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ、日本化薬（株）製）１０重量部を混合した。
【０１１２】
この混合物２００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水２００重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２０重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度５０重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｃを得た。
【０１１３】
実施例４
（水性ウレタン樹脂Ｄの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、水添キシリレンジイソシアネート（商品名タケネート６００、三井化学ポリウレタン（株）製）２０８重量部、合成例１で合成したジアルカノールアミン誘導体Ａ８２重量部、合成例２で合成したジアルカノールアミン誘導体Ｂ１３３重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。
【０１１４】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）７７８重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに５時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｄを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｄの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｄ２００重量部を６５℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水２４４重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２２重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｄを得た。
【０１１５】
実施例５
（水性ウレタン樹脂Ｅの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、水添キシリレンジイソシアネート（商品名タケネート６００、三井化学ポリウレタン（株）製）２０２重量部、合成例１で合成したジアルカノールアミン誘導体Ａ１３２重量部、合成例２で合成したジアルカノールアミン誘導体Ｂ７１重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【０１１６】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）７９４重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに５時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｅを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｅの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｅ２００重量部を６５℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水２４４重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２２重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｅを得た。
【０１１７】
比較例１
（水性ウレタン樹脂Ｆの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、水添キシリレンジイソシアネート（商品名タケネート６００、三井化学ポリウレタン（株）製）１８８重量部、数平均分子量１０００のメトキシポリエチレングリコール（メトキシＰＥＧ＃１０００、東邦化学（株））１６９重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。
【０１１８】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）８４３重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに５時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｆを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｆの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｆ７０重量部に、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－４Ａ、共栄社化学（株）製）３０重量部を混合した。
【０１１９】
この混合物３００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３６７重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．３３重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｆを得た。なお、この水性ウレタン樹脂組成物Ｆは、翌日には樹脂層と水層とに相分離していることが確認された。
【０１２０】
比較例２
（水性ウレタン樹脂Ｇの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン（株）製）３６３重量部、数平均分子量４００のメトキシポリエチレングリコール（メトキシＰＥＧ＃４００、東邦化学（株））１５３重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１２重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。
【０１２１】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリ

アクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）６８４重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．２４重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｇを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。

（水性ウレタン樹脂組成物Ｇの製造）

上記水性ウレタン樹脂Ｇ３００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３６７重量部を３０分かけて添加した。

【０１２２】

その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．３３重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｇを得た。なお、この水性ウレタン樹脂組成物Ｇは、翌日には樹脂層と水層とに相分離していることが確認された。

【０１２３】

比較例３

（水性ウレタン樹脂Ｈの製造）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン（株）製）２６３重量部、数平均分子量１０００のメトキシポリエチレングリコール（メトキシＰＥＧ＃１０００、東邦化学（株））２１０重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【０１２４】

次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３０重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）５２７重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｈを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。

（水性ウレタン樹脂組成物Ｈの製造）

上記水性ウレタン樹脂Ｈ２００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３００重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２５重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４０重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｈを得た。

【０１２５】

比較例４

（水性ウレタン樹脂Ｉの製造）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート３量体（商品名コロネートＨＸ、日本ポリウレタン（株）製）２７３重量部、数平均分子量１０００のメトキシポリエチレングリコール（メトキシＰＥＧ＃１０００、東邦化学（株））１７１重量部、数平均分子量４００のメトキシポリエチレングリコール（メトキシＰＥＧ＃４００、東邦化学（株））６８重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【０１２６】

次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３０重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）４８８重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｉを得

た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｉの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｉ２００重量部を４０℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３００重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．２５重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４０重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｉを得た。
【０１２７】
比較例５
（水性ウレタン樹脂Ｊの製造）
攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート３量体（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン（株）製）３４８重量部、数平均分子量５５０のメトキシポリエチレングリコール（ユニオックスＭ－５５０、日本油脂（株））１７２重量部を加え、乾燥窒素を吹き込みながら８０℃まで昇温した。１時間経過後オクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、イソシアネート基末端プレポリマーを得た。
【０１２８】
次いで、これに、ｐ－メトキシフェノール０．３６重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ライトアクリレートＰＥ－３Ａ、共栄社化学（株）製）６８０重量部を添加し、乾燥空気を吹き込みながら攪拌して、７０℃まで昇温した。１時間経過時にオクチル酸第一スズ０．１０重量部を添加し、さらに３時間攪拌して、水性ウレタン樹脂Ｊを得た。なお、この時点で反応液中のイソシアナト基の消失を、ＩＲ分析（ＮａＣｌ板法）により確認した。
（水性ウレタン樹脂組成物Ｊの製造）
上記水性ウレタン樹脂Ｊ３００重量部を２５℃に調整して、ホモミキサーにより、２０００ｒｐｍで攪拌しながら２３℃のイオン交換水３６７重量部を３０分かけて添加した。その後、レベリング剤（オルフィンＥ１００４　東信化学（株）製）０．３３重量部を添加し、１０００ｒｐｍでさらに１時間攪拌して、固形分濃度４５重量％の水性ウレタン樹脂組成物Ｊを得た。
【０１２９】
評価
各実施例および各比較例において得られた水性ウレタン樹脂組成物について、以下の評価を実施した。その結果を表１および表２に示す。
１）サンプルの作製
各実施例および各比較例において得られた水性ウレタン樹脂組成物１００重量部に対し、光重合開始剤（商品名ダロキュアー１１７３、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を、表１に示す配合割合で添加した後、各水性ウレタン樹脂組成物を、アプリケーターを用いて試験板上に膜厚１００μｍで塗工した。
【０１３０】
その後、７５℃で１０分間乾燥させた後、高圧水銀灯（８０Ｗ／ｃｍ、２灯）により紫外線を照射（５００ｍＪ／ｃｍ^2）し、硬化させて塗膜（サンプル）を得た。
２）密着性
試験板として、ポリカーボネート板およびＡＢＳ板を用いて、それらの上面に作製した塗膜について、ＪＩＳ　Ｋ　５４００に準拠して、１mm間隔の１０×１０の碁盤目を形成し、それにセロハンテープを一旦貼着してから剥離して、塗膜の剥離の有無を評価した。
３）硬度
試験板として、ポリカーボネート板およびＡＢＳ板を用いて、それらの上面に作製した塗膜について、ＪＩＳ　Ｋ　５４００に準拠して、塗膜の鉛筆硬度を測定した。

４）温水浸漬試験
試験板として、ＡＢＳ板およびポリカーボネート板を用いて、その塗膜付きＡＢＳ板およびポリカーボネート板を、６０℃の温水に４時間浸漬し、引き上げて水滴を拭き取ってから、１～２時間の間に、外観観察および２）と同様の剥離試験を実施した。
５）耐溶剤性
試験板として、ＡＢＳ板を用いた。ＡＢＳ板上に作製した塗膜にメチルエチルケトンを駒込ピペットで約０．５ｍｌ垂らし、揮発しないように覆って２４時間、室温で放置した。その後、外観観察および２）と同様の剥離試験を実施した。
【０１３１】
なお、表１中の外観の項目において、○は外観変化なし、×は外観変化ありを示す。外観変化ありは、ブリスター（フクレ）が発生した状態となっていた。
【０１３２】
また、表１中の密着性の項目において、○は剥離なし、×は剥離ありを示す。また、比較例３および比較例４において、初期密着性が不良であったため、密着性試験を実施しなかった場合は、その旨を記載した。
６）貯蔵安定性
実施例１～５および比較例５において得られた水性ウレタン樹脂組成物を４０℃の恒温オーブンに、１週間、２週間、４週間保管して、貯蔵安定性を評価した。
【０１３３】
なお、表２中、○は相分離なし、×は相分離ありを示す。
【０１３４】

【表１】

表1

実施例・比較例No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
光重合開始剤(重量部)		1.35	1.50	1.50	1.35	1.35	調製翌日に相分離により評価できず。	調製翌日に相分離により評価できず。	1.20	1.20	1.35
密着性（剥離の有無）	ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ板	○	○	○	○	○			○	×	○
	ABS板	○	○	○	○	○			×	×	○
硬度（鉛筆硬度）	ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ板	H	H	H	H	F			H	H	2H
	ABS板	F	F	F	F	F			H	F	H
温水浸漬後ABS板	外観	○	○	○	○	○			初期密着性不良につき試験不実施	初期密着性不良につき試験不実施	○
	密着性	○	○	○	○	○					×
温水浸漬後ﾎﾟﾘｶｰﾎﾞﾈｰﾄ板	外観	○	○	○	○	○			○	初期密着性不良につき試験不実施	○
	密着性	○	○	○	○	○			×		×
耐溶剤性	外観	○	○	○	○	○			初期密着性不良につき試験不実施	初期密着性不良につき試験不実施	○
	密着性	○	○	○	○	○					○

【０１３５】

【表２】

表2

実施例・比較例No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例5
光重合開始剤（重量部）		1.35	1.5	1.50	1.35	1.35	1.35
貯蔵安定性	1週間後	○	○	○	○	○	○
	2週間後	○	○	○	○	○	○
	4週間後	○	○	○	○	○	×

フロントページの続き

審査官　中村　英司

(56)参考文献　特開２００７－０２３１７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０２３１７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－５１０６００（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－００９１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１５７７７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２８７４５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ２９０／００
Ｃ０８Ｆ２９９／００