

(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
2015 年 12 月 23 日(23.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/194672 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/00 (2006.01) *C08L 75/00* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C09D 175/08* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067801
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 19 日(19.06.2015)
- (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 2014-127520 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014) JP
- (71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 森上 敦史 (MORIKAMI, Atsushi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 山田健史 (YAMADA, Takeshi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 内貴 昌弘 (NAIKI, Masahiro); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 三吉 健太 (MIYOSHI, Kenta); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: AQUEOUS POLYURETHANE RESIN DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性ポリウレタン樹脂分散体

(57) Abstract: The present invention pertains to an aqueous polyurethane resin dispersion in which a polyurethane resin is dispersed in an aqueous medium, the polyurethane resin being obtained by reacting, with a chain extender, a polyurethane prepolymer obtained by reacting a polyisocyanate, a polyol, an acidic-group-containing polyol, a hydroxyalkanoic acid, and, depending on circumstances, an isocyanate group blocking agent, wherein: the polyol includes a polyether polyol having a number-average molecular weight of 800-3,500; the chain extender includes a polyamine having a total of three or more amino groups and/or imino groups per molecule; and the polyurethane resin has a total urethane bond content ratio and urea bond content ratio of 6-20 wt% based on the solids fraction, an ester bond and/or carbonate bond content ratio of less than 10 wt% based on the solids fraction, and a weight-average molecular weight of 50,000 or higher.

(57) 要約: 本発明は、ポリイソシアネート、ポリオール、酸性基含有ポリオール、ヒドロキシアルカン酸、及び場合により、イソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと、鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、ポリオールは、数平均分子量が 800~3,500 であるポリエーテルポリオールを含み、鎖延長剤は、1 分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で 3 つ以上有するポリアミンを含み、ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合との合計が固形分基準で 6~20 重量%であり、エステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が固形分基準で 10 重量%未満であり、重量平均分子量が 50,000 以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体に関する。

WO 2015/194672 A1

明 細 書

発明の名称：水性ポリウレタン樹脂分散体

技術分野

[0001] 本発明は、水系媒体中にポリウレタン樹脂を分散させた水性ポリウレタン樹脂分散体に関する。また、本発明は、前記水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥させて得られるポリウレタン樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、接着性、耐摩耗性、ゴムの性質等を有する塗膜をもたらすことができ、従来の有機溶剤系ポリウレタンと比較して揮発性有機物を減少できる環境対応材料であることから、有機溶剤系ポリウレタンからの置き換えが進んでいる材料である。ポリエーテルポリオールはポリウレタン樹脂の原料となる有用な化合物であり、イソシアネート化合物との反応により、硬質フォーム、軟質フォーム、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー等に用いられるポリウレタン樹脂を製造することができる。ポリエーテルポリオールを用いたポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールを用いたポリウレタン樹脂より低温柔軟特性に優れることが述べられている（非特許文献1参照）。また、ポリエーテルポリオールを原料とした水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜においても、基材への密着性や、耐湿熱性、耐加水分解性等の耐久性を有することが知られている（特許文献1参照）。

[0003] 上述のように、ポリエーテルポリオールを用いた水性ポリウレタン樹脂分散体は良好な特性を発現するが、有機溶剤系ポリウレタンと比較して十分とはいえない。特に塗膜の乾燥性が高いために、一度基材に塗布した膜を再分散させて取り除き、塗り直すということが困難であった。本発明者らにより、ウレタン結合、ウレア結合、カーボネート結合を有し、かつブロック化されたイソシアナト基を特定量で有する水性ポリウレタン樹脂分散体により、

塗布後の製膜速度を制御し、塗膜の水への再分散を可能にすることができ、これを塗布・加熱処理して得られる塗膜は、耐水性及び耐溶剤性に優れ、電着塗膜への密着性にも優れ、引張における破断エネルギーが高いため、耐衝撃性にも優れるということを見出されている（特許文献2参照）。

[0004] 本発明者らにより、水性ポリウレタン樹脂分散体において、分子内に3つ以上のアミノ基及び／又はイミノ基を有するポリアミンを鎖延長剤に使用することで、水系洗浄液への膨潤率を高められることを見出されている（特許文献3参照）。

[0005] 特許文献1：国際公開第2012／017724号

特許文献2：国際公開第2010／098316号

特許文献3：国際公開第2012／165569号

[0006] 非特許文献1：「最新ポリウレタン材料と応用技術」 シーエムシー出版社発行 第1編第2章 第23～32ページ、第2編第2章 第145～155ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、フィルム、塗料又はコーティング材料として用いる際には、バーコーター、ロールコーター、エアスプレー等の塗布装置を用いて基材等への塗布が行われる。塗布された水性ポリウレタン樹脂分散体を加熱乾燥することで基材上に塗膜が形成される。また、複数層の塗膜を設ける場合、水性塗膜の上にさらに水性コーティング材が塗布されることがある。しかし水性コーティング材の上に水性コーティング材を塗布すると、塗膜の耐水性が低い場合には、積層塗膜の表面平滑性が低くなる場合があった。

[0008] また、塗膜の塗り直しが可能な従来の水性ポリウレタン樹脂分散体では、基材への十分な密着性及び引張における大きな破断エネルギーが得られない場合があった。特に、寒冷地での使用に適した低温での弾性率が低く、破断エネルギーの高い材料が求められていた。特許文献2に記載された水性ポリ

ウレタン樹脂分散体を用いて得られる塗膜は、低温での弾性率が高いために、寒冷地で使用する際に、塗膜が割れやすい等の問題があった。特許文献3に記載された水性ポリウレタン樹脂分散体を用いて得られる塗膜は、低温で割れやすい等の問題があった。

[0009] 本発明の課題は、基材上に製膜した場合に、 -20°C の低温での引張における弾性率が低く、大きな破断エネルギーと電着塗膜への優れた密着性を達成可能である、水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することである。さらに、本発明の課題は、水膨潤率が低く、水系洗浄液への膨潤率が高い塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、具体的には、以下の構成を有する。

〔1〕 (a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリオール化合物、(c) 酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸、及び場合により(e) $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基に反応性を有する(B) 鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、

前記(b) ポリオール化合物は、数平均分子量が $800\sim 3,500$ であるポリエーテルポリオールを含み、

前記(B) 鎖延長剤は、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含み、

前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合との合計が固形分基準で $6\sim 20$ 重量％であり、エステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が固形分基準で 10 重量％未満であり、重量平均分子量が $50,000$ 以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔2〕 ポリウレタン樹脂の酸価が $10\sim 40\text{mg KOH/g}$ であり、ポリウ

レタン樹脂の分子末端由来の酸価が $3 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である、〔１〕の水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔３〕（ａ）ポリイソシアネート化合物が脂環式ジイソシアネートである、〔１〕又は〔２〕の水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔４〕（ｄ）ヒドロキシアルカン酸の炭素数が、 $2 \sim 30$ である、〔１〕～〔３〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔５〕ポリウレタン樹脂中の脂環構造含有割合が固形分基準で $6 \sim 30$ 重量％である、〔１〕～〔４〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔６〕（ｅ）ブロック化剤が、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物及びマロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる１種以上である、〔１〕～〔５〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体。

〔７〕〔１〕～〔６〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体を含むコーティング材料組成物。

〔８〕〔１〕～〔６〕のいずれか一つの水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造されるポリウレタン樹脂フィルム。

発明の効果

[0011] 本発明により、基材上に製膜した場合に、 -20°C の低温での引張における低い弾性率と大きな破断エネルギーと電着塗膜への優れた密着性を達成可能である、水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することができる。また、本発明により、水膨潤率が低く、水系洗浄液への膨潤率が高い塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0013] 〔水性ポリウレタン樹脂分散体〕

水性ポリウレタン樹脂分散体は、（a）ポリイソシアネート化合物、（b）ポリオール化合物、（c）酸性基含有ポリオール化合物、（d）ヒドロキシアルカン酸、及び場合により（e）80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる（A）ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基に反応性を有する（B）鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、

前記（b）ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオールを含有しており、

前記（B）鎖延長剤は、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含み、

前記ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が固形分基準で6～20重量%であり、エステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が固形分基準で10重量%未満であり、重量平均分子量が50,000以上である。

[0014] 水性ポリウレタン樹脂分散体を用いて得られる塗膜は、電着塗膜への密着性も高いため、鋼板の保護皮膜として利用することができる。さらに、水系洗浄液（例えば、アルコール、アミン、アミノアルコール、セルソルブを含む水溶液等）への膨潤率が高く、塗り直しを施すことが可能である。また、本発明のポリウレタン樹脂フィルムは、加飾フィルムとしても利用できる。

[0015] 〔（a）ポリイソシアネート化合物〕

（a）ポリイソシアネート化合物は、2以上のイソシアナト基を有する化合物であれば特に制限されず、芳香族ポリイソシアネート化合物、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ポリイソシアネート化合物及び脂環式ポリイソシアネート化合物のいずれであってもよい。

[0016] 芳香族ポリイソシアネート化合物は、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイ

ソシアネート (XD I)、4, 4' -ジフェニレンメタンジイソシアネート (MD I)、2, 4 -ジフェニルメタンジイソシアネート、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 -ナフチレンジイソシアネート、m -イソシアナトフェニルスルホンイソシアネート、p -イソシアナトフェニルスルホンイソシアネート等が挙げられる。

[0017] 直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ポリイソシアネート化合物は、エ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、ヘキサメチレンジイソシアネート (HD I)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11 -ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4 -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6 -ジイソシアナトメチルカルプロエート、ビス (2 -イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2 -イソシアナトエチル) カーボネート、2 -イソシアナトエチル-2, 6 -ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

[0018] 脂環式ポリイソシアネート化合物は、脂環構造を有する化合物であれば、特に限定されず、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI)、シクロヘキレンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート (水素添加TDI)、1, 3 -イソシアネートメチルシクロヘキサン (水素添加XD I)、ビス (2 -イソシアナトエチル) -4 -ジクロヘキセン-1, 2 -ジカルボキシレート、2, 5 -ノルボルナンジイソシアネート、2, 6 -ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

(a) ポリイソシアネート化合物は、1 種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0019] (a) ポリイソシアネート化合物は、脂環式ポリイソシアネート化合物が好ましく、脂環式ジイソシアネート化合物がより好ましく、4, 4' -ジシ

クロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）が特に好ましい。（a）ポリイソシアネート化合物が脂環式ポリイソシアネート化合物、好ましくは脂環式ジイソシアネート化合物であると、より黄変しにくい塗膜を得ることができ、得られた塗膜の破断エネルギーがより高くなる傾向がある。（a）ポリイソシアネート化合物が4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）及び／又はイソホロンジイソシアネート（IPDI）であると、反応性が制御しやすく、得られる塗膜の破断エネルギーが高く、水膨潤率が低い傾向がある。

[0020] [(b) ポリオール化合物]

(b) ポリオール化合物は、(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオールを含む、一種類以上の酸性基を含まないポリオール化合物である。すなわち、(b) ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオール以外であって酸性基を含まないその他のポリオール化合物（以下、「(b-2) その他のポリオール化合物」ともいう。）を含んでいてもよい。(b) ポリオール化合物は、ポリカーボネートポリオールを含まないのが好ましい。(b) ポリオール化合物は、(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオールのみからなるか、(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオールを含む、複数種のポリエーテルポリオールのみからなることがより好ましい。

[0021] [(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオール]

(b-1) 数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオール（以下、「(b-1) 成分」ともいう。）は、数平均分子量が800～3,500であって酸性基を含まないポリエーテルポリオールであれば、特に限定されない。ポリエーテルポリオールの数平均分子量が800未満である場合、得られる塗膜の引張における破断エネルギーが低い等の問題がある

。ポリエーテルポリオールの数平均分子量が3,500超である場合、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体が製膜性に劣る等の問題がある。(b-1)成分の数平均分子量は、塗膜の引張における破断エネルギー及び製膜性の観点から、1,500~3,200がより好ましく、2,000~3,000が更に好ましい。分子量の異なる2種以上のポリエーテルポリオールを併用する場合、併用されるポリエーテルポリオールを混合した際の数平均分子量がこの範囲にあることが好ましい。

[0022] (b)ポリオール化合物の総重量中における(b-1)成分の割合は、塗膜の引張における破断エネルギーの観点から、50~100重量%であることが好ましく、70~100重量%であることがより好ましく、85~100重量%であることが特に好ましい。

[0023] 本明細書において、ポリエーテルポリオールの数平均分子量(M_n)は、水酸基価から次式により求められる。

$$M_n = (56,100 \times \text{価数}) / \text{水酸基価}$$

式中、価数は1分子中の水酸基の数であり、水酸基価はJIS K 1557のB法に準拠して測定した値である。ポリエーテルポリオールがポリエーテルジオールである場合は、価数が2となる。

[0024] (b-1)成分の具体的な構造は、数平均分子量が800~3,500である限り特に限定されず、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-プロピレングリコール)、ポリ(1,3-プロピレングリコール)、ポリ(1,3-テトラメチレングリコール)、ポリ(1,4-テトラメチレングリコール)、ポリ(1,6-ヘキサメチレングリコール)、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体やブロック共重合体、エチレンオキシドとブチレンオキシドのランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられる。水膨潤率が低いという点で、ポリ(1,4-テトラメチレングリコール)が好ましい。これらは、単独で使用してもよいし、複数で使用してもよい。

[0025] [(b-2)その他のポリオール化合物]

(b-2)その他のポリオール化合物は、酸性基を含まないポリオール化

合物であれば、特に限定されない。(b-2) その他のポリオール化合物は、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオール、多官能ポリオール、数平均分子量が800~3,500以外の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、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリエーテルポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0026] 脂肪族ジオールは、エチレングリコール、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、1,6-ヘキサジオール、1,7-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖状の脂肪族ジオール；1,3-ブタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、2-エチルヘキサン-1,6-ジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等分岐鎖状の脂肪族ジオールが挙げられる。脂環式ジオールは、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。芳香族ジオールは、1,4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。多官能ポリオールは、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0027] (b-2) その他のポリオール化合物は、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は数平均分子量が800~3,500以外のポリエーテルポリオールが好ましい。ここで、(b-2) その他のポリオール化合物は、後述の(c) 酸性基含有ポリオール化合物を含まない。

[0028] [(c) 酸性基含有ポリオール化合物]

(c) 酸性基含有ポリオール化合物は、少なくとも1つの酸性基と2以上のヒドロキシ基とを有する化合物であれば特に制限されない。酸性基は、カルボキシ基、スルホ基等が挙げられる。酸性基含有ポリオール化合物は、酸

性基含有ジオール化合物が好ましく、炭素数5～8の酸性基含有ジオール化合物がより好ましい。(c)酸性基含有ポリオール化合物は、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、N,N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビスヒドロキシエチルアラニン、3,4-ジヒドロキシブタンスルホン酸、3,6-ジヒドロキシ-2-トルエンスルホン酸等が挙げられる。(c)酸性基含有ポリオール化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。(c)酸性基含有ポリオール化合物は、入手の容易さ及び反応性の観点から、2個のメチロール基を含む炭素数4～12のジメチロールアルカン酸が好ましく、2,2-ジメチロールプロピオン酸及び／又は2,2-ジメチロールブタン酸がより好ましい。

[0029] [(d)ヒドロキシアルカン酸]

(d)ヒドロキシアルカン酸は、1分子中に1つのカルボキシル基と1つの水酸基を有する化合物であれば、特に制限されない。(d)ヒドロキシアルカン酸の炭素数は、2～30であることが好ましく、6～30であることがさらに好ましく、10～26であることが特に好ましい。(d)ヒドロキシアルカン酸の炭素数が2～30であると、得られるポリウレタンフィルムの水膨潤率が低くなり、電着塗面との密着性が高くなる傾向がある。(d)ヒドロキシアルカン酸は、グリコール酸(2-ヒドロキシ酢酸)、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、10-ヒドロキシデカン酸、ヒドロキシピバル酸(2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸)、12-ヒドロキシドデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、乳酸、トリクロロ乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシオクタン酸、3-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシオレイン酸等が挙げられ、グリコール酸、4-ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシピバル酸、12-ヒドロキシステアリン酸が好ましい。得られるポリウレタンフィルムの水膨潤率がより低くなる点から、(d)ヒドロキシアルカン酸は12-

ヒドロキシステアリン酸が特に好ましい。(d) ヒドロキシアルカン酸は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0030] [(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤]

(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤(以下、「(e) ブロック化剤」ともいう)は、80～180℃でイソシアナト基から解離する化合物であれば、特に制限されない。「ブロック化剤」とは、イソシアナト基と反応してイソシアナト基を別の基に変換可能な化合物であって、熱処理により別の基からイソシアナト基に可逆的に変換可能な化合物を意味する。(e) ブロック化剤は、マロン酸エステル系化合物、好ましくはマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジエステル系化合物；1, 2-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール等のピラゾール系化合物；1, 2, 4-トリアゾール、メチルエチルケトオキシム等のオキシム系化合物；ジイソプロピルアミン、カプロラクタム等が挙げられる。(e) ブロック化剤は、解離温度の観点から、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物及びマロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

(e) ブロック化剤は、保存安定性及び低温熱架橋性が高い観点から、ピラゾール系化合物がより好ましく、3, 5-ジメチルピラゾールが特に好ましい。(e) ブロック化剤は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0031] [(A) ポリウレタンプレポリマー]

(A) ポリウレタンプレポリマーは、(a) ポリイソシアネート化合物、(b) 数平均分子量が800～3, 500であるポリエーテルポリオールを含む一種以上のポリオール化合物、(c) 酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸及び場合により(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られるポリウレタンプレポリマーである。ポリウレタンプレポリマーの製造方法としては、特に制限されず、例えば、以下のような方法が挙げられる。

[0032] 第1の方法は、ウレタン化触媒存在下又は不存在下で、(a) ポリイソシ

アネート化合物と、(b) ポリオール化合物と、(c) 酸性基含有ポリオール化合物とを反応させてウレタン化反応を行い、その後(d) ヒドロキシアルカン酸を反応させて、(A) ポリウレタンプレポリマーを合成する方法である。

第2の方法は、ウレタン化触媒存在下又は不存在下で、(a) ポリイソシアネート化合物と、(b) ポリオール化合物と、(c) 酸性基含有ポリオール化合物とを反応させてウレタン化反応を行い、その後(d) ヒドロキシアルカン酸を反応させて、最後にブロック化触媒存在下又は不存在下で(e) ブロック化剤を反応させてブロック化反応を行い、末端イソシアナト基の一部がブロック化された(A) ポリウレタンプレポリマーを合成する方法である。

第3の方法は、ブロック化触媒存在下又は不存在下で、(a) ポリイソシアネート化合物と、(e) ブロック化剤とを反応させてブロック化反応を行い、イソシアナト基の一部をブロック化したポリイソシアネート化合物を合成し、これにウレタン化触媒存在下又は不存在下で(b) ポリオール化合物と、(c) 酸性基含有ポリオール化合物とを反応させてウレタン化反応を行って、最後に(d) ヒドロキシアルカン酸とを反応させて、(A) ポリウレタンプレポリマーを合成する方法である。

[0033] ウレタン化触媒は、特に制限されず、錫系触媒（トリメチル錫ラウレート、ジブチル錫ジラウレート等）、鉛系触媒（オクチル酸鉛等）等の金属と有機及び無機酸の塩、及び有機金属誘導体、アミン系触媒（トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、ジアザビスクロウンデセン系触媒等が挙げられる。ウレタン化触媒は、反応性の観点から、ジブチル錫ジラウレートが好ましい。ブロック化触媒は、特に制限されず、ジブチル錫ジラウレート、ナトリウムメトキシド等のアルカリ触媒が挙げられる。ウレタン化反応の条件及びブロック化反応の条件は、特に制限されず、用いる成分の反応性等に応じて適宜選択できる。例えば、ウレタン化反応の条件は、50～100℃の温度で、3～15時間とすることができる。ブロ

ック化反応の条件は、50～100℃の温度で、1～5時間とすることができ、ウレタン化反応及びブロック化反応は、それぞれ独立に行ってもよく、連続して行ってもよい。

[0034] [(B) 鎖延長剤]

(B) 鎖延長剤は、(B-1) 1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン（以下、「(B-1) ポリアミン」ともいう。）を含む。(B) 鎖延長剤は、(B-1) ポリアミンの他に、(B-2) その他の鎖延長剤を含んでもよい。

[0035] (B-1) ポリアミンは、例えば、ジエチレントリアミン、ビス(2-アミノプロピル)アミン、ビス(3-アミノプロピル)アミン等のトリアミン化合物；トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、N-(ベンジル)トリエチレンテトラミン、N,N',N'- (ジベンジル)トリエチレンテトラミン、N-(ベンジル)-N',N'- (2-エチルヘキシル)トリエチレンテトラミン等のテトラミン化合物；テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン等のペンタミン化合物；ペンタエチレンヘキサミン、ペンタプロピレンヘキサミン等のヘキサミン化合物；ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアミン化合物が挙げられる。(B-1) ポリアミンは、ポリウレタンプレポリマーとの反応性の観点から、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ビス(2-アミノプロピル)アミン、ビス(3-アミノプロピル)アミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ペンタプロピレンヘキサミン等の2つのアミノ基と1つ以上のイミノ基とを有するポリアミンが好ましい。(B-1) ポリアミンは、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0036] (B-2) その他の鎖延長剤は、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ヘキサメチレンジアミン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン、1,3

ービス（アミノメチル）シクロヘキサン、キシリレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン等のジアミン化合物；1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリオール等のポリオール化合物；水等が挙げられる。

（B-2）その他の鎖延長剤は、ジアミン化合物であるのが好ましい。（B-2）その他の鎖延長剤は、1種類を単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0037] （B）鎖延長剤中の（B-1）ポリアミン化合物の含有率は、10～100モル%であることが好ましく、20～100モル%であることがより好ましく、30～100モル%であることが特に好ましい。

[0038] （B）鎖延長剤の量は、（A）ポリウレタンプレポリマー中の鎖延長起点となるブロック化されていないイソシアナト基の当量以下であることが好ましく、より好ましくはブロック化されていないイソシアナト基の0.7～0.99当量である。（B）鎖延長剤の量がブロック化されていないイソシアナト基の当量以下、好ましくは0.99当量以下であると、鎖延長されたポリウレタン樹脂の分子量が低下することが抑制される傾向があり、得られた水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得た塗膜の強度がより向上する傾向がある。

[0039] [水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法]

水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法は、特に制限されず、以下の方法が挙げられる。制限されない水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法は、（a）ポリイソシアネート化合物、（b）ポリオール化合物、（c）酸性基含有ポリオール化合物、（d）ヒドロキシアルカン酸、場合により（e）ブロック化剤を反応させてポリウレタンプレポリマーを得る工程、ポリウレタンプレポリマー中の酸性基を中和する工程、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程、及びポリウレタンプレポリマーに（B）鎖延長剤を反応させて水性ポリウレタン樹脂分散体を得る工程を含む。

[0040] 水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、ポリウレタンプレポリマーを得る工程は、前記したポリウレタンプレポリマーの製造方法が挙げら

れる。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、酸性基を中和する工程とポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程は、別々に行ってもよいし、一緒に行ってもよい。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法において、ポリウレタンプレポリマーに（B）鎖延長剤を反応させる工程は、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程の後でもよく、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる工程と一緒にしてもよい。水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法における各工程は、不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、大気中で行ってもよい。

[0041] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合との合計が、固形分基準で6～20重量%であり、7～15重量%であることが好ましく、7.5～13.5重量%であることがより好ましく、8～13重量%であることが特に好ましい。ここで、ウレタン結合の含有割合とはポリウレタン樹脂の固形分中におけるウレタン結合単位（ —NHCOO— ）の含有割合を意味し、ウレア結合の含有割合とはポリウレタン樹脂の固形分中におけるウレア結合単位（ —NHCONH— ）の含有割合を意味する。ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が6重量%未満であると、塗膜を十分に形成できず、乾燥後にも塗膜表面がべたつく等の問題がある。また、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合の合計が20重量%を超えると、水性ポリウレタン樹脂分散体を基材に塗布した場合に、塗料や塗膜の水系溶媒への再分散性が劣るために除去が難しくなり、塗り直しを施すことができなくなる場合がある。

[0042] 水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合は、ウレア結合の含有割合との合計が、固形分基準で6～20重量%であれば特に制限されない。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合は、固形分基準で4～15重量%であることが好ましく、5～12重量%であることがより好ましく、6～10重量%であることが特に好ましい。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレア結合の含有割合は、ウレタン結合の含有割合との合

計が、固形分基準で6～20重量%であれば特に制限されない。水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレア結合の含有割合は、固形分基準で1～6重量%であることが好ましく、1.5～5重量%であることがより好ましく、2～4.5重量%であることが更に好ましい。ここで、水性ポリウレタン樹脂分散体中のウレタン結合の含有割合及びウレア結合の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出できる。また、塗膜の赤外線吸収スペクトルからも算出できる。

[0043] 水性ポリウレタン樹脂分散体において、ブロック化剤が結合したイソシアナト基（ブロック化されたイソシアナト基ともいう）の含有割合は、特に制限されないが、固形分基準かつイソシアナト基換算で2.0重量%以下であることが好ましく、1.5重量%以下であることがより好ましく、1.2重量%以下であることが更に好ましく、1.0重量%以下であることが特に好ましい。ここで、ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合とは、ポリウレタン樹脂の固形分中におけるブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合をイソシアナト基（ -NCO ）の含有割合として算出したものを意味する。水性ポリウレタン樹脂分散体中のブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出することができる。ブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合が2.0重量%以下である場合、得られる塗膜の破断点伸度がより高くなり、衝撃に強い塗膜が得られる。

[0044] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、前記水性ポリウレタン樹脂分散体中のエステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が、固形分基準で10重量%未満であり、7重量%未満であることがより好ましく、5重量%であることがさらに好ましく、0重量%であることが特に好ましい。ここで、エステル結合の含有割合とは、ポリウレタン樹脂の固形分中におけるエステル結合単位（ -COO- ）の含有割合を意味し、カーボネート結合の含有割合とは、ポリウレタン樹脂の固形分中におけるカーボネート結合単位（ -OCOO- ）の含有割合を意味する。水性ポリウレタン樹脂分散体中のエステル結

合及び／又はカーボネート結合の含有割合は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から算出することができる。また、塗膜の赤外線吸収スペクトルからも算出することができる。エステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が10重量%を超えると、低温での弾性率が高くなり、破断エネルギーが低くなる等の問題がある。

[0045] ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、50,000以上であり、70,000以上であることが好ましく、90,000以上であることがより好ましく、120,000以上であることがさらに好ましく、150,000以上であることが特に好ましい。前記ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が50,000未満である場合、得られる塗膜の破断点伸度が小さくなり、衝撃に強い塗膜が得られない。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が150,000以上である場合、水への膨潤率がより低く、耐水性に優れる塗膜が得られる傾向がある。本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したものであり、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から求めた換算値である。

[0046] ポリウレタン樹脂の酸価は、特に限定されないが、10～40mg KOH/gであることが好ましく、13～35mg KOH/gであることがより好ましく、14～30mg KOH/gであることが特に好ましい。ポリウレタン樹脂の酸価が10～40mg KOH/gの範囲であると、水系媒体中への分散性がより向上する傾向がある。

ポリウレタン樹脂は、分子末端由来の酸価が3～30mg KOH/gであることが好ましく、4～25mg KOH/gであることがより好ましく、5～15mg KOH/gであることが特に好ましい。分子末端由来の酸価が3～30mg KOH/gの範囲であると、水系洗浄液への膨潤率が高く、電着塗膜との密着性が高くなる傾向がある。

よって、ポリウレタン樹脂の酸価が10～40mg KOH/gであり、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価が3～30mg KOH/gであることが好ましい。特に、ポリウレタン樹脂の酸価が、14～30mg KOH/g

の範囲であり、分子末端由来の酸価が5～15 mg KOH/gの範囲であると、-20℃の低温での塗膜の破断エネルギーを高くすることができる。

ポリウレタン樹脂の酸価は、(c) 酸性基含有ポリオール由来の酸価と(d) ヒドロキシアルカン酸由来の酸価の合計である。また、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価は、(d) ヒドロキシアルカン酸由来の酸価である。

水性ポリウレタン樹脂の酸価は、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定した値である。水性ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価は、水性ポリウレタン樹脂分散体を調製する際の各成分の仕込み量から、ヒドロキシアルカン酸のモル濃度(モル/g)を固形分基準で算出し、これを中和に要する水酸化カリウムの重量分率(mg KOH/g)に換算した値である。

[0047] ポリウレタン樹脂の分子末端部において、カルボキシ基と、ブロック化剤が結合したイソシアナト基とのモル比(以下、「末端カルボキシ基/ブロック化NCO基」ともいう。)は、10/90～70/30が好ましく、20/80～60/40がより好ましく、30/70～60/40がさらに好ましく、30/70～49/51が特に好ましい。末端カルボキシ基/ブロック化NCO基において、ブロック化NCO基のモル数よりも末端カルボキシ基のモル数を小さくすることによって、より高いエネルギーを与えなければ破断しない(破断エネルギーが高い)塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂分散体とすることができる。

[0048] 水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合は、特に制限されないが、固形分基準で6～30重量%であることが好ましく、7～25重量%であることがより好ましく、7～22重量%であることが更に好ましく、8～20重量%であることが特に好ましい。水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合が6重量%以上であると、塗膜の引張強度が高くなり、破断エネルギーが高くなる。また、水性ポリウレタン樹脂分散体中の脂環構造の含有割合が30重量%以下であると、得られる水性ポリウレタン樹脂分

散体を基材に塗布した場合に、塗料や塗膜の水系溶媒への再分散性が高いために除去が容易になり、塗り直しを施すことがより容易になる。固形分基準の脂環構造の含有割合とは、例えば脂環構造がシクロヘキサン環である場合は、水性ポリウレタン樹脂分散体中の固形分中に、シクロヘキサンから2つの水素原子を除いた部分（シクロヘキサン残基）がどれくらい存在するかを示すものである。

[0049] 〔中和剤〕

水性ポリウレタン樹脂分散体は、任意成分として、中和剤を含有することが好ましい。中和剤は、ポリウレタンプレポリマーの酸性基の少なくとも一部を中和して、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させることに用いられる。ここで、中和剤を含有する水性ポリウレタン樹脂分散体は、水系媒体に分散されたポリウレタンプレポリマーと鎖延長剤とを反応させて得られることが好ましい。中和剤は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -プロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール、トリハイドロキシメチルアミノメタン、モノエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、トリーソプロパノールアミン等の有機アミン類；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ塩；アンモニア等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 中和剤は、作業性の観点から、有機アミン類が好ましく、トリエチルアミンがより好ましい。中和剤の量は、水性ポリウレタン樹脂分散体が有する酸性基1当量あたり、例えば、0.4～1.2当量、好ましくは、0.6～1.0当量である。

[0051] 〔任意成分〕

水性ポリウレタン樹脂分散体は、更なる任意成分として、アミノアルコール、モノアルコール及びモノアミンを含むことができる。例えば、(A)ポリウレタンプレポリマーが水に分散された状態で、ポリウレタンプレポリマ

ーとアミノアルコールとを反応させることにより、分子末端に水酸基を含むポリウレタンプレポリマーが得られる。これにより、水系洗浄液への膨潤率を調整することができる。アミノアルコールは、エタノールアミン、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン等が挙げられ、水分散性の観点でエタノールアミンが好ましい。アミノアルコールの添加量は、水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準として2重量%未満であることが好ましく、1重量%未満であることがより好ましい。

[0052] 例えば、(A) ポリウレタンプレポリマーが水に分散された状態で、ポリウレタンプレポリマーとモノアルコール又はモノアミンとを反応させることにより、分子末端が非反応性であるポリウレタンプレポリマーが得られる。これにより、架橋度を調整でき、塗膜の弾性率を制御することが可能になる。モノアルコールは、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等が挙げられ、製造の容易性の観点で*n*-ブタノールが好ましい。モノアミンは、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン等が挙げられる。モノアルコール及びモノアミンの添加量は、水性ポリウレタン樹脂の固形分を基準として2重量%未満であることが好ましく、1重量%未満であることがより好ましい。

[0053] 反応性の観点で、モノアルコールは(A) ポリウレタンプレポリマーの製造の際に使用することが好ましい。モノアミンは(A) ポリウレタンプレポリマーを水系媒体に分散させた後に使用することが好ましく、(B) 鎖延長剤を添加する前に使用することが好ましい。(A) ポリウレタンプレポリマーの製造の際にモノアルコールを添加する場合は、反応率を向上させる点から60℃以上に加温した状態で反応させることが好ましい。モノアミンを添加する場合は、副反応を抑制する点から60℃以下の状態で反応させることが好ましい。

[0054] [水系媒体]

ポリウレタン樹脂は水系媒体中に分散されている。水系媒体としては、水

、水と親水性有機溶媒との混合媒体等が挙げられる。水は、上水、イオン交換水、蒸留水、超純水等が挙げられるが、入手の容易さや塩の影響でポリウレタン樹脂粒子が不安定になることを考慮して、イオン交換水が好ましい。

[0055] 親水性有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級 1 価アルコール；エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール；N-メチルモルホリン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DMM）、 β -アルコキシプロピオン酸アミド等の非プロトン性の親水性有機溶媒等が挙げられる。水系媒体中の親水性有機溶媒の量は、0～20 重量%が好ましく、0～10 重量%であることがより好ましい。

[0056] [水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜]

水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して得られる塗膜は、耐水性及び耐溶剤性に優れ、電着塗膜への密着性にも優れる。電着塗膜は、アニオン型とカチオン型の 2 通りが挙げられる。一般的にカチオン型は基体樹脂に変性エポキシ樹脂を用い、イソシアネートで架橋させるのに対し、アニオン型は酸化重合で架橋させている。カチオン型にはエポキシ基の開環によって生成した 2 級水酸基が残存しており、アニオン型にはカルボキシル基が導入されているので、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体の加熱乾燥工程において分子末端由来の酸基が電着塗膜表面の極性基と会合して密着性を発現すると考えられる。このような電着塗膜は重機、農業機械等の産業機械、自動車、自転車等の車両、プレハブ鉄骨、防火ドア、サッシ等の建材、配電盤、エレベーター、電子レンジ等の電気機器等に利用されている。

[0057] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、例えば、電着塗膜が形成されている基材上に塗布装置等を用いて塗布し、60～250℃の温度で焼き付けることができる。焼き付け工程の前に、乾燥工程を設けることもできるし、水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布して乾燥させ、他の塗料等を塗布して乾燥させた後に一度に焼き付けを行うこともできる。

[0058] [コーティング材料組成物]

コーティング材料組成物は、水性ポリウレタン樹脂分散体及び場合により添加剤を含む。コーティング材料組成物が添加剤を含まない場合、コーティング材料組成物は水性ポリウレタン樹脂分散体のみからなる。添加剤は、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、防かび剤、防錆剤、つや消し剤、難燃剤、粘着性付与剤、揺変剤、滑剤、帯電防止剤、減粘剤、増粘剤、希釈剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、充填剤等が挙げられる。コーティング材料組成物は、金属、セラミック、合成樹脂、不織布、織布、編布、紙等の種々の基材のコーティング（塗膜形成）に適用することができる。

[0059] [ポリウレタン樹脂フィルム]

ポリウレタン樹脂フィルム（以下、「ポリウレタンフィルム」ともいう）は、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造される。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物は、水性ポリウレタン樹脂分散体及び場合により添加剤を含む。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物が添加剤を含まない場合、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物は水性ポリウレタン樹脂分散体のみからなる。添加剤は、コーティング材料で前記した成分が挙げられる。

[0060] ポリウレタン樹脂フィルムの製造方法は、特に制限されず、離型性基材上に、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を塗布する工程、水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を乾燥させてポリウレタン樹脂フィルムを形成する工程、離型性基材とポリウレタン樹脂フィルムとを剥離する工程を含む方法が挙げられる。

[0061] 剥離性基材は、特に制限されず、ガラス基材；ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック基材、；金属基材等が挙げられる。剥離性基材は、各基材の表面を剥離剤処理して得られる。水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を塗布するための塗布装置は、特に制限されず、バーコーター、ロールコーター、グラビアロールコーター、エアスプレー等が挙げられる。

[0062] ポリウレタン樹脂フィルムの厚さは、特に制限されないが、0.01mm

～0.5 mmが好ましい。

実施例

[0063] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

なお、物性の測定は、以下のとおり行った。

(1) 水酸基価：JIS K 1557のB法に準拠して測定した。

(2) 遊離イソシアナト基含量：ウレタン化反応終了後の反応混合物を0.5 g サンプルングして、0.1 モル/L (リットル) のジブチルアミン-テトラヒドロフラン (THF) 溶液10 mLとTHF 20 mLの混合溶液に加えて反応させた後、0.1 モル/Lの塩酸で未消費のジブチルアミンを滴定した。この滴定値とブランク実験との差より反応混合物中に残存するイソシアナト基のモル濃度を算出した。モル濃度をイソシアナト基の重量分率に換算して遊離イソシアナト基含量とした。なお、滴定に使用した指示薬はブロモフェノールブルーである。

(3) 酸価：水性ポリウレタン樹脂分散体100 gを純水で10倍に希釈し、酢酸10 gを室温で混合・攪拌した。120メッシュのステンレス金網で析出した固体を濾過した。得られた固体に水600 gを注ぎ、室温で30分間攪拌して静置後、120メッシュのステンレス金網で固体を濾過した。同様の操作を5回繰り返した。残った固体を60℃で24時間乾燥させた後、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して酸価を測定した。

(4) ウレタン結合の固形分基準の含有割合 (ウレタン結合含量)、ウレア結合の固形分基準の含有割合 (ウレア結合含量) には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からウレタン結合及びウレア結合のモル濃度 (モル/g) を算出し、重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とした。水性ポリウレタン樹脂分散体0.3 gを厚さ0.2 mmでガラス基板上に塗布し、140℃で4時間加熱乾燥した後に残った重量を測定し、これを乾燥前の重量で割ったものを固形分濃度とした。水性ポリウレタン樹脂分散体の全重量と固形分濃度の積を固形分重量として、前記重量分率を算出した。

(5) エステル結合の固形分基準の含有割合(エステル結合含量)には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からエステル結合のモル濃度(モル/g)を算出し重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(6) カーボネート結合の固形分基準の含有割合(カーボネート結合含量)には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からカーボネート結合のモル濃度(モル/g)を算出し重量分率に換算したものを表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(7) 分子末端由来の酸価(末端部酸価)には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合からヒドロキシアルカン酸のモル濃度(モル/g)を固形分基準で算出し、これを中和に要する水酸化カリウムの重量分率(mg KOH/g)に換算したものを表記した。

(8) 脂環構造の固形分基準の含有割合(脂環構造含量)には、水性ポリウレタン樹脂分散体の各原料の仕込み割合から算出した脂環構造の重量分率を表記した。重量分率は水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分を基準とし、前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

(9) 水性ポリウレタン樹脂分散体中のポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したものであり、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から求めた換算値を記した。

(10) 水性ポリウレタン樹脂分散体中の固形分基準のブロック化剤が結合したイソシアナト基の含有割合(イソシアナト基換算、ブロック化NCO含量)には、ブロック化剤の仕込みモル量をイソシアナト基の重量に換算し、水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分重量で割った割合を表記した。水性ポリウレタン樹脂分散体の固形分重量は前記ウレタン結合の固形分基準の含有量と同様の方法で算出した。

[0064] (11) 塗膜の水への膨潤率：ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体 0.3 mL を厚さ 72 μ m (バーコーター # 36) で塗布し、塗膜の固形分濃度が 90% になるまで 50℃ で加熱乾燥した。この塗膜を 28℃ のイオン交換水に 2 時間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。塗膜の水への膨潤率を下式により算出した。乾燥塗膜の固形分濃度は前記ウレタン結合の固形分基準の含有割合と同様の方法で算出した。

$$(\text{膨潤率}) = \{ (\text{水浸漬後の塗膜重量}) - (\text{水浸漬前の塗膜重量}) \} / (\text{水浸漬前の塗膜重量}) \times 100$$

(12) 乾燥塗膜の水系洗浄液への膨潤率：ブチルセルソルブ、イソプロパノール、ジメチルエタノールアミン及びイオン交換水をそれぞれ重量基準で 5%、4%、1% 及び 90% 含有する水系洗浄液を調製した。ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体 0.3 mL を厚さ 72 μ m (バーコーター # 36) で塗布し、塗膜の固形分濃度が 90% になるまで 50℃ で加熱乾燥した。この塗膜を 28℃ の水系洗浄液に 15 秒間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。塗膜の水系洗浄液への膨潤率を下式により算出した。乾燥塗膜の固形分濃度は前記ウレタン結合の固形分基準の含有割合と同様の方法で算出した。

$$(\text{膨潤率}) = \{ (\text{水系洗浄液浸漬後の塗膜重量}) - (\text{水系洗浄液浸漬前の塗膜重量}) \} / (\text{水系洗浄液浸漬前の塗膜重量}) \times 100$$

(13) ポリウレタン樹脂フィルムの弾性率、引張強度、破断点伸度は、JIS K 7311 に準拠する方法で測定した。なお、測定条件は、測定温度 20℃、湿度 50%、引張速度 100 mm/分と、測定温度 23℃、湿度 50%、引張速度 100 mm/分で行った。

(14) 破断エネルギーは、伸度-応力曲線の伸度ゼロから破断点伸度までの応力を積分して求めた。

(15) 電着塗面との密着性は、次のようにして評価した。自動車鋼板カチオン電着塗板 (日本テストパネル社製) 上に水性ポリウレタン樹脂分散体を厚さ 40 μ m (バーコーター # 20) で塗布し、140℃ で 30 分間加熱乾

燥し、得られた塗膜を用いて基盤目剥離試験を行った。塗膜に10mm×10mmの面積に縦横1mm間隔で切り目を入れ、粘着テープを貼った後、剥がしたときに電着層表面に残っているマス数を目視で数えて評価した。例えば、100個中60個が残っていた場合を60/100と記載した。

[0065] [実施例1]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(1)の製造]

攪拌機、還流冷却管及び温度計を挿入した反応容器に、PTMG2000(登録商標;三菱化学製ポリ(1,4-テトラメチレングリコール);数平均分子量1,962;水酸基価57.2mgKOH/g)299g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)9.80g及びN-エチルピロリドン(NEP)85.5gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)を98.9g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.34g加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸27.1gを注入し、同温度で4.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.65重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン17.0gを添加・混合したもののなかから505gを抜き出して、強攪拌下のもと水870gの中に加えた。ついで35重量%ジエチレントリアミン水溶液17.9gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(1)を得た。

[0066] [ポリウレタンフィルム(A)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(1)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。コーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(A)を作製した。ポリウレタンフィルム(A)の膜厚は0.10mmであった。

[0067] [実施例2]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(2)の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、PTMG 2000（登録商標；三菱化学製ポリ（1，4－テトラメチレングリコール）；数平均分子量 1，962；水酸基価 57.2 mg KOH/g）343 g、2，2－ジメチロールプロピオン酸（DMPA）11.3 g 及び N－エチルピロリドン（NEP）98.9 g を窒素気流下で仕込んだ。4，4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加 MDI）を 120 g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を 0.38 g 加えて 90℃ まで加熱し、3 時間かけてウレタン化反応を行った。その後 12－ヒドロキシステアリン酸 47.8 g を注入し、同温度で 3.5 時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 1.57 重量% であった。反応混合物にトリエチルアミン 25.2 g を添加・混合したものの中から 620 g を抜き出して、強攪拌下のもと水 1,050 g の中に加えた。ついで 35 重量% ジエチレントリアミン水溶液 20.8 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（2）を得た。

[0068] [ポリウレタンフィルム（B）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（2）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃ で 2 時間、120℃ で 2 時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（B）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（B）の膜厚は 0.10 mm であった。

[0069] [実施例 3]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（3）の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、PTMG 2000（登録商標；三菱化学製ポリ（1，4－テトラメチレングリコール）；数平均分子量 1，962；水酸基価 57.2 mg KOH/g）231 g、2，2－ジメチロールプロピオン酸（DMPA）10.8 g 及び N－エチルピロリドン（NEP）113 g を窒素気流下で仕込んだ。4，4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加 MDI）を 96.7 g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を

0.29 g 加えて90℃まで加熱し、4時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸12.4 gを注入し、同温度で2時間攪拌を続けた。さらに3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)6.85 gを注入し、同温度で1.5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.89重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン12.8 gを添加・混合したものの中から464 gを抜き出して、強攪拌下のもと水660 gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液12.4 g、及び35重量%ジエチレントリアミン水溶液11.0 gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(3)を得た。水性ポリウレタン樹脂分散体(3)について、ポリウレタン樹脂の末端部において、カルボキシ基とブロック化NCO基とのモル比(末端カルボキシ基/ブロック化NCO基)は、37/63であった。

[0070] [ポリウレタンフィルム(C)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(3)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(C)を作製した。ポリウレタンフィルム(C)の膜厚は0.10 mmであった。

[0071] [実施例4]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(4)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、PTMG2000(登録商標;三菱化学製ポリ(1,4-テトラメチレングリコール);数平均分子量1,962;水酸基価57.2 mg KOH/g)303 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)9.36 g及びN-エチルピロリドン(NEP)83.5 gを窒素気流下で仕込んだ。イソホロンジイソシアネート(IPDI)を83.7 g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.33 g加えて90℃まで加熱し、3時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシス

テアリン酸 26.9 g を注入し、同温度で4時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 1.69 重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン 16.8 g を添加・混合したものの中から 504 g を抜き出して、強攪拌下のもと水 860 g の中に加えた。ついで 35 重量%ジエチレントリアミン水溶液 17.3 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (4) を得た。

[0072] [ポリウレタンフィルム (D) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (4) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (D) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (D) の膜厚は 0.10 mm であった。

[0073] [実施例 5]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (5) の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、PTMG 2000 (登録商標; 三菱化学製ポリ (1, 4-テトラメチレングリコール); 数平均分子量 1, 955; 水酸基価 57.4 mg KOH/g) 137 g、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量 1, 975; 水酸基価 56.8 mg KOH/g; 1, 6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 64.9 g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 6.61 g 及び出光興産製エクアミド M-100 (溶媒) 82.6 g を窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加 MDI) を 72.3 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を 0.25 g 加えて 90℃まで加熱し、2.5 時間かけてウレタン化反応を行った。その後 12-ヒドロキシステアリン酸 28.0 g を注入し、同温度で 3.5 時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 1.48 重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン 14.8 g を添

加・混合したものの中から380gを抜き出して、強撹拌下のもと水590gの中に加えた。ついで35重量%ジエチレントリアミン水溶液12.1gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(5)を得た。

[0074] [ポリウレタンフィルム(E)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(5)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(E)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(E)の膜厚は0.10mmであった。

[0075] [比較例1]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(6)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、PTMG2000(登録商標;三菱化学製ポリ(1,4-テトラメチレングリコール);数平均分子量1,979;水酸基価56.7mgKOH/g)300g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)13.7g及びN-メチルピロリドン(NMP)131gを窒素気流下で仕込んだ。イソホロンジイソシアネート(IPDI)を82.0g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.32g加えて90℃まで加熱し、6時間かけてウレタン化反応を行って、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.63重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン10.3gを添加・混合したものの中から480gを抜き出して、強撹拌下のもと水680gの中に加えた。ついで35重量%2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液16.2gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(6)を得た。

[0076] [ポリウレタンフィルム(F)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(6)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(F)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(

F) の膜厚は 0.10 mm であった。

[0077] [比較例 2]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (7) の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、PTMG 2000 (登録商標; 三菱化学製ポリ(1,4-テトラメチレングリコール); 数平均分子量 1,979; 水酸基価 56.7 mg KOH/g) 320 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 12.8 g 及び N-メチルピロリドン (NMP) 139 g を窒素気流下で仕込んだ。イソホロンジイソシアネート (IPDI) を 96.2 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を 0.35 g 加えて 90℃ まで加熱し、5.5 時間かけてウレタン化反応を行い、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離 NCO 基含量は 2.48 重量% であった。反応混合物にトリエチルアミン 10.2 g を添加・混合したものの中から 557 g を抜き出して、強攪拌下のもと水 820 g の中に加えた。ついで 35 重量% ジエチレントリアミン水溶液 27.6 g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (7) を得た。

[0078] [ポリウレタンフィルム (G) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (7) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃ で 2 時間、120℃ で 2 時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (G) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (G) の膜厚は 0.10 mm であった。

[0079] [比較例 3]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (8) の製造]

実施例 1 と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200 (登録商標; 宇部興産製ポリカーボネートジオール; 数平均分子量 1,988; 水酸基価 56.4 mg KOH/g; 1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール) 488 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 15.9 g 及び N-メチルピロリド

ン（NMP）282 gを窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI）を176 g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.55 g加えて90℃まで加熱し、3時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸66.7 gを注入し、同温度で5時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO基含量は1.34重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン35.5 gを添加・混合したものの中から910 gを抜き出して、強攪拌下のもと水1,190 gの中に加えた。ついで35重量%ジエチレントリアミン水溶液27.5 gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体（8）を得た。

[0080] [ポリウレタンフィルム（H）の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体（8）をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム（H）を作製した。得られたポリウレタンフィルム（H）の膜厚は0.10 mmであった。

[0081] [比較例4]

[水性ポリウレタン樹脂分散体（9）の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200（登録商標；宇部興産製ポリカーボネートジオール；数平均分子量1,993；水酸基価56.3 mg KOH/g；1,6-ヘキサジオール及び炭酸ジメチルを反応させて得られたポリカーボネートジオール）597 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）18.1 g及びN-メチルピロリドン（NMP）354 gを窒素気流下で仕込んだ。イソホロンジイソシアネート（IPDI）を180 g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.64 g加えて90℃まで加熱し、3時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸80.3 gを注入し、同温度で3時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離NCO

O基含量は1.38重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン41.8gを添加・混合したものの中から1,243gを抜き出して、強撹拌下のもと水1,620gの中に加えた。ついで35重量%ジエチレントリアミン水溶液35.1gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(9)を得た。

[0082] [ポリウレタンフィルム(1)の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体(9)をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム(1)を作製した。得られたポリウレタンフィルム(1)の膜厚は0.10mmであった。

[0083] [比較例5]

[水性ポリウレタン樹脂分散体(10)の製造]

実施例1と同様の反応容器に、ETERNACOLL UH-200(登録商標;宇部興産製ポリカーボネートジオール;数平均分子量2,000;水酸基価56.1mgKOH/g;1,6-ヘキサジオールと炭酸ジメチルとを反応させて得られたポリカーボネートジオール)272g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)18.5g及びN-メチルピロリドン(NMP)176gを窒素気流下で仕込んだ。4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)を125g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.33g加えて90℃まで加熱し、5時間かけてウレタン化反応を行った。その後3,5-ジメチルピラゾール(DMPZ)10.4gを注入し、同温度で1.5時間撹拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離イソシアナト基含有割合は1.78重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン13.9gを添加・混合したものの中から564gを抜き出して、強撹拌下のもと水870gの中に加えた。ついで35重量%の2-メチルー1,5-ペンタンジアミン水溶液36.5gを加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体(10)

を得た。

[0084] [ポリウレタンフィルム (J) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (10) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (J) を作製した。得られたポリウレタンフィルム (J) の膜厚は0.10mmであった。

[0085] [比較例 6]

[水性ポリウレタン樹脂分散体 (11) の製造]

実施例1と同様の反応容器に、PTMG2000 (登録商標; 三菱化学製ポリ (1, 4-テトラメチレングリコール); 数平均分子量1, 955; 水酸基価57.4mg KOH/g) 230g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 7.56g 及び出光興産製エクアミドM-100 (溶媒) 109g を窒素気流下で仕込んだ。4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水素添加MDI) を81.4g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.28g 加えて90℃まで加熱し、2.5時間かけてウレタン化反応を行った。その後12-ヒドロキシステアリン酸32.2g を注入し、同温度で4時間攪拌を続けて、ポリウレタンプレポリマーを得た。ウレタン化反応終了時の遊離イソシアナト基含有割合は1.55重量%であった。反応混合物にトリエチルアミン16.8g を添加・混合したものの中から454g を抜き出して、強攪拌下のもと水670g の中に加えた。ついで35重量%の2-メチルー1, 5-ペンタンジアミン水溶液25.3g を加えて鎖延長反応を行い水性ポリウレタン樹脂分散体 (11) を得た。

[0086] [ポリウレタンフィルム (K) の製造]

水性ポリウレタン樹脂分散体 (11) をコーティング材料組成物としてガラス板上に塗布し、60℃で2時間、120℃で2時間乾燥させることにより、良好なコーティング層が得られた。得られたコーティング層を剥離して、ポリウレタンフィルム (K) を作製した。得られたポリウレタンフィルム

(K)の膜厚は0.10mmであった。

[0087] 水性ポリウレタン樹脂分散体(1)～(11)のウレタン結合の含有割合、ウレア結合の含有割合、カーボネート結合の含有割合、エステル結合の含有割合、脂環構造の含有割合、ブロック化イソシアナト基の含有割合(イソシアナト基換算)、酸価、末端部酸価及び重量平均分子量を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体(1)～(11)の塗膜の水膨潤率、洗浄液への膨潤率、電着塗面との密着性試験の結果を表2に記す。ポリウレタンフィルム(A)～(K)の-20℃及び23℃における引張特性を表2に記す。

[0088]

[表1]

実施例	成分(a)	成分(b)	成分(d)	成分(e)	鎖延長剤 (B)	ウレタン 結合含量 [重量%]	ウレア 結合含量 [重量%]	ウレア結合と ウレア結合の 合計含量 [重量%]	カーボネート 結合含量 [重量%]	エステル 結合含量 [重量%]	脂環構造 含量 [重量%]	ブロック化 NCO含量 [重量%]	酸価 [mgKOH /g]	末端部 酸価 [mgKOH /g]	重量平均 分子量 Mw
実施例1	H12-MDI	PTMG2000	HS	-	DETA	7.2	2.4	9.6	0.0	0.0	14.0	0.0	20	11	380,000
実施例2	H12-MDI	PTMG2000	HS	-	DETA	7.5	2.3	9.8	0.0	0.0	13.9	0.0	24	16	250,000
実施例3	H12-MDI	PTMG2000	HS	DMPZ	MPMD/DETA	7.2	3.0	10.2	0.0	0.0	16.8	0.8	18	6	140,000
実施例4	IPDI	PTMG2000	HS	-	DETA	7.4	2.4	9.8	0.0	0.0	7.7	0.0	20	11	530,000
実施例5	H12-MDI	UH-200/PTMG2000	HS	-	DETA	7.5	2.3	9.8	8.1	0.0	13.9	0.0	24	16	250,000
比較例1	IPDI	PTMG2000	-	-	MPMD	7.5	2.7	10.2	0.0	0.0	7.8	0.0	14	0	*
比較例2	IPDI	PTMG2000	-	-	DETA	6.9	4.0	10.9	0.0	0.0	8.5	0.0	12	0	*
比較例3	H12-MDI	UH-200	HS	-	DETA	7.5	2.3	9.8	25.7	0.0	13.9	0.0	24	16	170,000
比較例4	IPDI	UH-200	HS	-	DETA	7.6	2.3	9.9	26.4	0.0	7.6	0.0	24	16	180,000
比較例5	H12-MDI	UH-200	-	DMPZ	MPMD	7.7	3.4	11.1	25.0	0.0	18.3	0.9	18	0	40,000
比較例6	H12-MDI	PTMG2000	HS	-	MPMD	7.5	1.9	9.4	0.0	0.0	13.9	0.0	24	15	50,000

[0089] 表1中の略称は以下を表す。H12-MDIは、4,4'-ジシクロヘキ

シルメタンジイソシアネート、IPDIは、イソホロンジイソシアネート、PTMG2000は、三菱化学製PTMG2000、UH-200は、宇部興産製ETERNACOLL UH-200、HSは、12-ヒドロキシステアリン酸、DMPZは、3,5-ジメチルピラゾール、MPMDは、2-メチルー1,5-ペンタメチレンジアミン、DETAは、ジエチレントリアミンを表す。

重量平均分子量*の表記は、溶離液のNMPに不溶であったため測定不能であったことを示す。

[0090] [表2]

実施例	膨潤率		引張特性 (-20℃)				引張特性 (23℃)				電着塗面との密着性
	水 [%]	洗浄液 [%]	弾性率 [MPa]	引張強度 [MPa]	破断点伸度 [%]	破断エネルギー [MPa]	弾性率 [MPa]	引張強度 [MPa]	破断点伸度 [%]	破断エネルギー [MPa]	
実施例1	9	85	10	58	820	220	3	26	1130	90	100/100
実施例2	14	168	8	44	850	160	2	13	1330	50	100/100
実施例3	1	80	29	80	710	260	9	35	810	110	100/100
実施例4	4	**	6	38	670	100	2	12	1050	20	100/100
実施例5	18	137	28	40	590	120	2	10	1020	35	100/100
比較例1	3	34	18	55	700	170	5	53	1040	160	0/100
比較例2	**	**	*	*	*	*	38	17	380	30	0/100
比較例3	4	22	170	59	370	130	11	33	720	90	16/100
比較例4	18	50	180	52	400	120	5	24	700	60	12/100
比較例5	7	11	200	88	350	180	45	64	490	150	100/100
比較例6	**	**	5	25	900	90	1	4	1400	10	100/100

[0091] 表2中の*は-20℃において塗膜が割れたため、測定不能であったことを表す。**は塗膜が溶解したために、測定不能であったことを表す。

[0092] 実施例1～5の水性ポリウレタン樹脂分散体は、塗膜の洗浄液への膨潤率が高く、水膨潤率が低く、-20℃における弾性率が低く、破断エネルギーが高く、電着塗面との密着性が高い。比較例1に記したように、ヒドロキシアルカン酸及び分子内に3つ以上のアミノ基及び／又はイミノ基を有するポリアミンが含まれていないと、洗浄液への膨潤率が低くなり、電着塗面との密着性が低くなる。比較例2に記したように、ヒドロキシアルカン酸が含まれていないと、水膨潤率が高くなり、低温で塗膜に割れが生じ、電着塗面との密着性が低くなる。比較例3及び比較例4に記したように、ポリエーテルポリオールが含まれていないと、弾性率が高くなり、破断エネルギーが低くなると共に、電着塗面との密着性が低くなる。比較例5に記したように、先

行文献に記された洗浄性を高める手段では、十分な洗浄性が得られず、 -20°C における弾性率が高く、破断点伸度が低くなる。比較例6に記したように、ヒドロキシアルカン酸が含まれ、分子内に3つ以上のアミノ基及び／又はイミノ基を有するポリアミンが含まれていないと、水膨潤率が高くなり、引張強度が低くなる。

産業上の利用可能性

[0093] 水性ポリウレタン樹脂分散体は、塗料やコーティング材料の原料等として広く利用できる。本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、特に、建材、電気機器、車両、産業機器、事務機等の鋼板の電着塗膜の保護被膜を設けるための塗料やコーティング剤の原料等として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (a) ポリイソシアネート化合物、(b) ポリオール化合物、(c) 酸性基含有ポリオール化合物、(d) ヒドロキシアルカン酸、及び場合により(e) 80～180℃で解離するイソシアナト基のブロック化剤を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、前記ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基に反応性を有する(B) 鎖延長剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン樹脂分散体であって、
- (b) ポリオール化合物は、数平均分子量が800～3,500であるポリエーテルポリオールを含み、
- (B) 鎖延長剤は、1分子中にアミノ基及び／又はイミノ基を合計で3つ以上有するポリアミン化合物を含み、
- ポリウレタン樹脂は、ウレタン結合の含有割合とウレア結合の含有割合との合計が固形分基準で6～20重量%であり、エステル結合及び／又はカーボネート結合の含有割合が固形分基準で10重量%未満であり、重量平均分子量が50,000以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項2] ポリウレタン樹脂の酸価が10～40mg KOH/gであり、ポリウレタン樹脂の分子末端由来の酸価が3～30mg KOH/gである、請求項1に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項3] (a) ポリイソシアネート化合物が脂環式ジイソシアネートである、請求項1又は2に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項4] (d) ヒドロキシアルカン酸の炭素数が2～30である、請求項1～3のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項5] ポリウレタン樹脂中の脂環構造含有割合が固形分基準で6～30重量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項6] (e) ブロック化剤が、オキシム系化合物、ピラゾール系化合物及

びマロン酸エステル系化合物からなる群より選ばれる 1 種以上である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む、コーティング材料組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を加熱乾燥することによって製造される、ポリウレタン樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/00(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L75/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08J5/18, C08L75/00-75/16, C09D5/02, C09D175/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-327044 A (Bayer MaterialScience AG.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0017] to [0034], [0067] to [0070] & US 2007/0265389 A1 & EP 1854816 A2	1-8
X	JP 2001-521953 A (The B.F. Goodrich Co.), 13 November 2001 (13.11.2001), claims; paragraphs [0001] to [0041], [0064] & US 6017997 A & WO 1999/023129 A1 & EP 1027381 A1	1-8
X	JP 2004-504464 A (Noveon IP Holdings Corp.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims; paragraphs [0002] to [0079] & US 2002/0028875 A1 & WO 2002/008327 A1 & EP 1301564 A1	1-8

☒ 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
25 August 2015 (25.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-301964 A (Arco Chemical Technology, L.P.), 19 November 1996 (19.11.1996), claims; paragraphs [0001] to [0038] & EP 741152 A1	1-8
A	JP 2006-161050 A (Bayer Material Science L.L.C.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; paragraphs [0014] to [0055] & US 2006/0122357 A1 & EP 1669385 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i,
C08L75/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08J5/18, C08L75/00-75/16, C09D5/02, C09D175/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-327044 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチュン ゲゼルシャフト) 2007.12.20, 特許請求の範囲, 【0 0 1 7】 - 【0 0 3 4】, 【0 0 6 7】 - 【0 0 7 0】 & US 2007/0265389 A1 & EP 1854816 A2	1-8
X	JP 2001-521953 A (ザ ビー・エフ・グッドリッチ カンパニー) 2001.11.13, 特許請求の範囲, 【0 0 0 1】 - 【0 0 4 1】, 【0 0 6 4】 & US 6017997 A & WO 1999/023129 A1 & EP 1027381 A1	1-8

☒ 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

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-504464 A (ノベオン・アイピー・ホールディングズ・コーポレーション) 2004. 02. 12, 特許請求の範囲, 【0002】－【0079】 & US 2002/0028875 A1 & WO 2002/008327 A1 & EP 1301564 A1	1-8
X	JP 08-301964 A (アルコ ケミカル テクノロジー エルピー) 1996. 11. 19, 特許請求の範囲, 【0001】－【0038】 & EP 741152 A1	1-8
A	JP 2006-161050 A (バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー) 2006. 06. 22, 特許請求の範囲, 【0014】－【0055】 & US 2006/0122357 A1 & EP 1669385 A1	1-8