

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4757067号
(P4757067)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月10日 (2011.6.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 18/42 (2006.01)

C O 8 G 18/42 Z

C O 9 D 175/06 (2006.01)

C O 9 D 175/06

C O 9 D 5/02 (2006.01)

C O 9 D 5/02

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 5/00 (2006.01)

C O 9 D 5/00 D

請求項の数 9 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2006-75305 (P2006-75305)
 (22) 出願日 平成18年3月17日 (2006.3.17)
 (65) 公開番号 特開2006-307174 (P2006-307174A)
 (43) 公開日 平成18年11月9日 (2006.11.9)
 審査請求日 平成20年8月1日 (2008.8.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-99735 (P2005-99735)
 (32) 優先日 平成17年3月30日 (2005.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100090686
 弁理士 鎌田 充生
 (72) 発明者 立花 真二
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
 武田ケミカル株式会社 袖ヶ浦研究所内
 (72) 発明者 増井 昌和
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
 武田ケミカル株式会社 袖ヶ浦研究所内
 (72) 発明者 鈴木 重夫
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井
 武田ケミカル株式会社 袖ヶ浦研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二液硬化型水性ウレタンアルキッド樹脂組成物及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、このエマルジョン (A) に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤 (B) と、脂肪酸複合金属塩で構成された鉛フリー金属ドライヤー (C) とを含む二液硬化型水性樹脂組成物であって、

前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、アルキッド樹脂と芳香族ポリイソシアネートとの反応により得られるエマルジョンであり、かつ

前記硬化剤 (B) が、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン C₈₋₂₄ アルキルエーテル、ポリオキシエチレン C₈₋₁₂ アルキルフェニルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシ C₃₋₆ アルキレン C₈₋₂₄ アルキルエーテルからなる群から選択された少なくとも一種であり、かつオキシエチレン単位の平均付加モル数が 12 ~ 30 モルであるノニオン性界面活性剤との反応により得られる分散性ポリイソシアネートである二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項2】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、水酸基価が 30 ~ 250 のアルキッド樹脂と芳香族ポリイソシアネートとの反応により得られるエマルジョンである請求項1記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項3】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、ヒドロキシル基に由来する活性水

素原子を有する請求項 1 記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) のアルキッド樹脂成分が、不飽和脂肪酸を構成単位として含む請求項 1 記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、さらに、重合性基を有する (メタ) アクリル成分を含む請求項 1 記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) に対する硬化剤 (B) の割合が、固形分換算でイソシアネート基 / 活性水素原子として 0.3 ~ 4 (当量比) である請求項 1 記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項 7】

常温で硬化可能である請求項 1 記載の二液硬化型水性樹脂組成物。

【請求項 8】

分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、このエマルジョン (A) に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤 (B) と、脂肪酸複合金属塩で構成された鉛フリー金属ドライヤー (C) とを含む二液硬化型水性塗料であって、

前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、アルキッド樹脂と芳香族ポリイソシアネートとの反応により得られるエマルジョンであり、かつ

前記硬化剤 (B) が、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン C₈₋₂₄ アルキルエーテル、ポリオキシエチレン C₈₋₁₂ アルキルフェニルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシ C₃₋₆ アルキレン C₈₋₂₄ アルキルエーテルからなる群から選択された少なくとも一種であり、かつオキシエチレン単位の平均付加モル数が 12 ~ 30 モルであるノニオン性界面活性剤との反応により得られる分散性ポリイソシアネートである二液硬化型水性塗料。

【請求項 9】

分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、このエマルジョン (A) に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤 (B) と、脂肪酸複合金属塩で構成された鉛フリー金属ドライヤー (C) とを含む二液硬化型水性プライマーであって、

前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) が、アルキッド樹脂と芳香族ポリイソシアネートとの反応により得られるエマルジョンであり、かつ

前記硬化剤 (B) が、ポリイソシアネートと、ポリオキシエチレン C₈₋₂₄ アルキルエーテル、ポリオキシエチレン C₈₋₁₂ アルキルフェニルエーテル及びポリオキシエチレンポリオキシ C₃₋₆ アルキレン C₈₋₂₄ アルキルエーテルからなる群から選択された少なくとも一種であり、かつオキシエチレン単位の平均付加モル数が 12 ~ 30 モルであるノニオン性界面活性剤との反応により得られる分散性ポリイソシアネートである二液硬化型水性プライマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンと、このエマルジョンに分散可能なポリイソシアネート硬化剤とで構成され、水性コーティング剤 (木工用塗料、自動車用塗料などの水性塗料など)、水性プライマーとして有用な二液硬化型水性樹脂組成物 (塗料用組成物など) およびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン樹脂は、基材への密着性、耐摩耗性、耐衝撃性および機械的強度に優れるため、各種塗料、接着剤や各種コーティング剤の用途などで広く用いられている。このよ

10

20

30

40

50

うなポリウレタン樹脂塗料として、ポリウレタン樹脂を有機溶剤に溶解した有機溶剤系ポリウレタン樹脂塗料が知られている。しかし、有機溶剤は、人体や環境に対して必ずしも良い影響を与えず、また、引火の危険性もある。そのため、近年の衛生環境に対する関心が高まるなか、有機溶剤系ポリウレタン樹脂塗料に代えて、ポリウレタン樹脂を水中に分散したポリウレタン樹脂水分散液で構成された水性ポリウレタン樹脂塗料の開発が急速に進められている。

【 0 0 0 3 】

一方、アルキッド樹脂は、塗膜表面の光沢性や耐水性が良好であり、肉持ち感があるうえに、低価格であるため、古くから工業用途や汎用用途として幅広く使用されている。例えば、各種塗料、接着剤や各種コーティング剤の用途などで広く利用するために、アルキッド樹脂のエマルジョン化も検討されている。特に、耐候性や耐溶剤性などの付加価値を与えるために、ウレタン系樹脂を複合化したウレタンアルキッド樹脂エマルジョンも開発されている。

10

【 0 0 0 4 】

例えば、特開平 6 - 2 9 9 1 1 7 号公報（特許文献 1）には、乾性油もしくは半乾性油及び / 又はそれらの脂肪酸を必須成分として反応させて得られる水酸基価 3 0 ~ 2 5 0 の樹脂（A）とオキシカルボン酸（B）とその他のヒドロキシル化合物（C）と有機イソシアネート化合物（D）とを反応させて得られる水性樹脂と顔料と乾燥剤とを含んでなる水性合成樹脂調合ペイント用塗料組成物が開示されている。この文献では、具体的には、（半）乾性油とペンタエリスリトールとのエステル交換反応により得られたアルキッド樹脂を用いて、ウレタン化し、水分散した後、鎖伸長を行っている。このような組成物は、常温での架橋が可能であり、塗膜の乾燥性、肉持ち感、刷毛塗り性が良好であると共に、カルボキシル基に隣接するエステル結合がないため、耐加水分解性にも優れている。しかし、実質的には架橋反応に長時間を要するために、短時間で高硬度な塗膜を得ることができず、耐水性、耐湿熱性、耐溶剤性の改善度合いも低い。

20

【 0 0 0 5 】

また、特開平 6 - 3 2 9 8 9 2 号公報（特許文献 2）には、水酸基価 3 0 ~ 2 5 0 のアルキッド樹脂（A）とオキシカルボン酸（B）と有機イソシアネート（C）とその他のヒドロキシル化合物（D）とを反応させて得られる水性樹脂と硬化剤とを含有して成る熱硬化型水性樹脂組成物が開示されている。この文献には、前記特許文献 1 と同様のアルキッド樹脂をアミノ樹脂やブロックイソシアネートなどの硬化剤で硬化することによって、高い硬度や各種耐久性を有する塗膜を形成できることが記載されている。しかし、この組成物では、アミノ樹脂やブロックイソシアネートを硬化剤として使用するため、焼き付けを必須とし、常温では高硬度な塗膜が得られない。

30

【 0 0 0 6 】

また、ウレタン系塗膜材をはじめとする有機系上塗り材を、スレート、コンクリート、モルタルなどの無機材料被着体に塗布する場合、より強固な接着性を確保するため、湿気硬化型ポリウレタン樹脂などが用いられているが、基体への含浸性、更には塗布作業性を向上させる目的で多量の有機溶剤を配合する必要がある。このような多量の有機溶剤を含有したプライマーは、塗布作業性、硬化後の塗膜性能は優れているものの、作業中の有機溶剤の揮散による作業者の健康への悪影響、環境への悪影響等の問題が指摘されており、水性プライマー組成物の出現が期待されている。

40

【特許文献 1】特開平 6 - 2 9 9 1 1 7 号公報（特許請求の範囲、段落番号 [0011] [0047]、実施例）

【特許文献 2】特開平 6 - 3 2 9 8 9 2 号公報（特許請求の範囲、段落番号 [0028] [0034]、実施例）

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

従って、本発明の目的は、ポリウレタン樹脂及びアルキッド樹脂の双方の特性を短時間

50

で有効に発現できる二液硬化型水性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、硬度や耐摩耗性などの機械的特性に優れると共に、耐水性、耐湿熱性、耐溶剤性も高い二液硬化型水性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンを主剤として用いても、主剤と硬化剤との相溶性にも優れるとともに、塗膜形成における肉持ち感や塗装作業性にも優れる二液硬化型水性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

本発明の別の目的は、ウレタン成分中のアルキッド樹脂成分を任意の割合に調節可能であり、塗膜特性をコントロール可能な二液硬化型水性樹脂組成物を提供することにある。

10

【0011】

本発明のさらに別の目的は、スレート、コンクリート、モルタルなどの無機材料被着体への接着性、耐久性に優れ、上塗り材との接着性、耐久性にも優れる二液硬化型水性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、主に木工用塗料、自動車用塗料、水性プライマーなどとして有用な二液硬化型水性樹脂組成物（又は塗料）を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

20

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンと硬化剤としての特定のポリイソシアネートとを組み合わせると、ポリウレタン樹脂及びアルキッド樹脂の双方の特性を短時間で有効に発現でき、硬度や耐摩耗性などの機械的特性に優れると共に、耐水性、耐湿熱性、耐溶剤性も高い二液硬化型水性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明の水性樹脂組成物（二液硬化型水性樹脂組成物）は、分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）と、このエマルジョン（A）に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤（B）とを含む。前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）は、水酸基価が30～250のアルキッド樹脂とポリイソシアネートとの反応により得られるエマルジョンであってもよい。ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）の活性水素原子は、例えば、ヒドロキシル基に由来してもよい。前記組成物は、さらに金属ドライヤー（C）を含有し、かつポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）のアルキッド樹脂成分が、不飽和脂肪酸を構成単位として含んでいてもよい。ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）は、さらに、重合性基を有する（メタ）アクリル成分を含んでいてもよい。さらに、硬化剤（B）は、ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する界面活性又は分散性成分との反応により得られる分散性ポリイソシアネートであってもよい。なお、前記界面活性又は分散性成分は、ノニオン性界面活性剤と少なくともエチレンオキサイド鎖を有する化合物とからなる化合物群から選択された少なくとも一種で構成できる。また、前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）に対する硬化剤（B）の割合は、固形分換算で、イソシアネート基／活性水素原子として0.3～4（当量比）程度であってもよい。この組成物は、通常、常温で硬化可能である。

30

40

【0015】

本発明には、分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）と、このエマルジョン（A）に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤（B）とを含む二液硬化型水性塗料も含まれる。

【0016】

本発明には、分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン

50

(A)と、このエマルジョン(A)に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤(B)とを含む二液硬化型水性プライマーも含まれる。この水性プライマー組成物は、スレート、コンクリート、モルタルなどの無機材料被着体への接着性、耐久性に優れている。さらに、硬化後に優れた被着体保護効果を発揮する防水材、床材、シーリング材などの上塗り材との接着性、耐久性にも優れている。

【0017】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル系単量体」又は「(メタ)アクリル成分」とは、アクリル系単量体及びメタクリル系単量体を総称するだけでなく、重合性不飽和結合を有する重合性単量体(スチレンやビニルトルエンなど)を包含する意味に用いる場合がある。

【発明の効果】

【0018】

本発明では、特定のポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンと特定のポリイソシアネートで構成された硬化剤とを組み合わせるため、ポリウレタン樹脂及びアルキッド樹脂の双方の特性を短時間で有効に発現できる。また、硬度や耐摩耗性などの機械的特性に優れると共に、耐水性、耐湿熱性、耐溶剤性も向上できる。さらに、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンを主剤として用いても、主剤と硬化剤との相溶性にも優れるとともに、塗膜形成における肉持ち感や塗装作業性にも優れる。さらには、ウレタン成分中のアルキッド樹脂成分を任意の割合に調節可能であり、塗膜特性をコントロール可能である。そのため、本発明の二液硬化型水性樹脂組成物は、木工用塗料、自動車用塗料、水性プライマーなどの水性塗料として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の二液硬化型水性樹脂組成物は、分子中に活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(A)と、このエマルジョン(A)に分散可能なポリイソシアネートで構成された硬化剤(B)とを含んでおり、基材に対する密着性のみならず、塗膜特性(特に高硬度化)や耐水性にも優れている。

【0020】

[ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(A)]

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(A)は、分子中に活性水素原子(ヒドロキシル基の水素原子など)を有しており、少なくとも、ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する化合物(ポリオール成分)としてのアルキッド樹脂との反応により得られる。本発明では、アルキッド樹脂の水酸基価は30~200程度であり、このような水酸基価を有するアルキッド樹脂が、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンのポリオール成分として用いられる。さらに、アルキッド樹脂に加えて、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する他の成分を用いてもよい。前記活性水素原子は、アルキッド樹脂、活性水素原子を有する変性ポリイソシアネート、鎖伸長剤及び他の成分のうち、少なくとも一つの成分に由来していればよい。

【0021】

(1)アルキッド樹脂

アルキッド樹脂は、長鎖脂肪族ポリカルボン酸を含むポリカルボン酸とポリオールとを縮合反応させて得られるポリエステル(オイルフリーアルキッド樹脂)であってもよいが、油脂や脂肪酸を用いて得られるポリエステル(油変性アルキッド樹脂)であるのが好ましい。

【0022】

油変性ポリエステルとも称されるアルキッド樹脂には、油脂及び飽和又は不飽和高級脂肪酸から選択された少なくとも一種の油成分とポリオールとの反応により得られるポリエステル、油脂及び飽和又は不飽和高級脂肪酸から選択された少なくとも一種の油成分とポリオールとポリカルボン酸との反応により得られるポリエステルなどが含まれる。なお、これらの反応には、エステル化反応だけでなく、エステル交換反応(例えば、油脂(トリ

10

20

30

40

50

グリセリドなど)とポリオールとのエステル交換反応)も含まれる。

【0023】

(ポリオール)

ポリオールとしては、ポリエステル製造に使用される種々のポリオール、例えば、脂肪族ジオール〔アルカンジオール(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、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-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 C_{2-22} アルカンジオール)、アルケンジオール(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)、ポリ C_{2-4} アルキレングリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、平均分子量150~4000程度のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、平均分子量150~4000程度のポリプロピレングリコール、平均分子量150~4000程度のポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)など〕、脂環族ジオール(1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのシクロアルカンジオール類、水添ビスフェノールAなどの水添ビスフェノール類、又はこれらの C_{2-4} アルキレンオキシサイド付加体など)、芳香族ジオール(レゾルシンなどのベンゼンジオール類、キシリレングリコールなどの芳香脂肪族ジオール、ビスヒドロキシエチレンテレフタレートなどのポリエステルジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFなどのビスフェノール類、又はこれらの C_{2-4} アルキレンオキシサイド付加体など)、三価以上のポリオール〔脂肪族ポリオール(グリセリン、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-ブタノールなどの脂肪族 C_{3-24} トリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのペンタエリスリトール類など)、糖アルコール(D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトールなど)など〕が例示できる。これらのポリオールは、単独で又は二種類以上組み合わせて使用できる。これらのうち、三価以上のポリオール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの脂肪族ポリオールが好ましい。

【0024】

(油成分)

油成分には、油脂、飽和又は不飽和脂肪酸が含まれる。油脂としては、例えば、植物油(綿実油、あまに油、ひまし油、脱水ひまし油、サフラワー油(紅花油)、大豆油、米油、トウモロコシ油、ゴマ油、向日葵油、米糠油、アサミ油、菜種油、落花生油、やし油、パーム油、カボック油、扁桃油、オリーブ油、トール油、えの油、きり油など)、動物油(牛脂、豚脂、羊脂、山羊脂、馬脂、鶏脂、七面鳥脂など)、魚油(ニシン油、カレイ油、タラ油、シタピラメ油、ハリバ油、コイ油、マス油、ナマズ油など)、又はこれらの水添油などが挙げられる。これらの油脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの油脂のうち、植物油、特に、あまに油、えの油、きり油、脱水ひまし油などの乾性油、大豆油、綿実油、サフラワー油、トウモロコシ油、ゴマ油、菜種油、米糠油などの半乾性油、パーム油、やし油などの不乾性油などが好ましい。

【0025】

飽和脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸などの直鎖又は分岐鎖飽和 C_{8-24} 脂肪酸などが挙げられる。不飽和脂肪酸としては、例えば、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、ガトレン酸、アラキドン酸、エルカ酸など

の直鎖又は分岐鎖不飽和 C_{8-24} 脂肪酸などが挙げられる。これらの脂肪酸は、ヒドロキシシル基などの置換基を有していてもよい。ヒドロキシシル基を有する脂肪酸としては、例えば、ひまし油の主成分であるリシノレイン酸、サビニン酸、ジオキシステアリン酸などが挙げられる。脂肪酸は、前記油脂からケン化などにより得られる脂肪酸であってもよく、例えば、脱水ひまし油から得られるハイジエン脂肪酸や、脱水ひまし油、あまに油、大豆油、サフラワー油、やし油などから得られる脂肪酸（例えば、脱水ひまし油脂肪酸、あまに油脂肪酸、大豆油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、やし油脂肪酸など）などであってもよい。これらの飽和又は不飽和脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの脂肪酸のうち、乾性油や半乾性油から得られる脂肪酸（オレイン酸、リノール酸、リノレン酸など）や、ハイジエン脂肪酸などの不飽和脂肪酸が好ましい。また、これらの脂肪酸のうち、不乾性油から得られる脂肪酸（ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、ミリスチン酸など）や、やし油脂肪酸などの飽和脂肪酸を多く含む脂肪酸は、樹脂の着色を抑制できる点から好ましい。

10

【0026】

特に、油成分として、乾性油や半乾性油、不飽和脂肪酸などの不飽和結合を有する油成分を用いた場合には、これらの油成分に含まれる不飽和結合が、空気中の酸素と反応して酸化硬化反応を起こして硬化するため、より優れた塗膜を形成できる。

【0027】

このような酸化硬化反応は、通常、空気中の酸素を用いて、徐々に反応はするが、この反応を促進するために、さらに、後述する金属ドライヤー又は乾燥剤（C）を添加してもよい。すなわち、不飽和脂肪酸で変性されたアルキッド樹脂成分を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）と、金属ドライヤー（C）とを組み合わせることにより、硬度などの特性に優れた塗膜を短時間で形成することができる。

20

【0028】

（ポリカルボン酸）

ポリカルボン酸としては、ポリエステル製造に使用される種々のポリカルボン酸、例えば、芳香族ジカルボン酸又はその無水物（テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸など）、脂環族ジカルボン酸又はその無水物（テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸など）、脂肪族ジカルボン酸又はその無水物（コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの C_{4-20} アルカンジカルボン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸などの不飽和ジカルボン酸など）、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、又はこれらのカルボン酸のモノ乃至テトラアルキルエステルなどが例示できる。これらのポリカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのポリカルボン酸のうち、イソフタル酸やテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが汎用される。

30

【0029】

アルキッド樹脂の調製には、さらに、カルボン酸成分として、前記脂肪酸やポリカルボン酸に加えて、例えば、安息香酸、p - t - ブチル安息香酸などの芳香族モノカルボン酸などを用いてもよい。

40

【0030】

このようなアルキッド樹脂は、慣用の方法、例えば、脂肪酸を原料とする脂肪酸法、油脂を原料としてエステル交換反応を行うモノグリセリド法により製造できる。脂肪酸法においては、例えば、脂肪酸とポリオールとポリカルボン酸とを仕込み、220～250程度で、6～10時間程度、エステル化反応を行ってもよい。エステル化反応においては、例えば、モノn - ブチル錫オキサイドなどのエステル化触媒を極少量添加してもよい。エステル化触媒の割合は、油成分100重量部に対して、例えば、0.00001～0.1重量部、好ましくは0.0001～0.01重量部程度である。また、エステル化反応における縮合水を除去するために、水と共沸する不活性溶剤（トルエンやキシレンなどの

50

芳香族炭化水素など)を使用してもよい。

【0031】

モノグリセリド法においては、例えば、油脂とポリオールを攪拌しながらアルカリ触媒存在下、230～250 程度で、2～3時間エステル交換反応を行い、続いて、ポリオール及び必要に応じてポリカルボン酸を仕込み、220～250 程度でエステル化反応を行ってもよい。エステル交換反応においては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸リチウムなどの塩基性触媒を極少量添加してもよい。

【0032】

アルキッド樹脂における各成分の割合について、油成分と、ポリオール成分及びポリカルボン酸の合計量との比(重量比)は、前者/後者=10/1～1/5、好ましくは5/1～1/3、さらに好ましくは4/1～1/1(特に3/1～1.5/1)程度である。

【0033】

ポリオール成分の割合は、油成分100重量部に対して、例えば、5～200重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは15～70重量部(特に20～50重量部)程度である。

【0034】

ポリカルボン酸の割合は、油成分100重量部に対して、例えば、0～100重量部、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部(特に10～40重量部)程度である。

【0035】

アルキッド樹脂は、ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を有していてもよいが、ポリオール成分として使用するため、通常、少なくともヒドロキシル基を有している。アルキッド樹脂は、ヒドロキシル基を分岐鎖に有していてもよく、両末端に有していてもよい。通常、少なくとも両末端にヒドロキシル基を有している。

【0036】

アルキッド樹脂の水酸基価(KOHmg/g)は、例えば、30～250、好ましくは40～230、さらに好ましくは50～220(特に60～200)程度である。

【0037】

(2)ポリイソシアネート

ポリイソシアネートとしては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有する限り特に制限されず、ポリウレタンなどの製造に通常使用されるポリイソシアネート、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香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の低分子量ポリイソシアネート、プレポリマー、イソシアヌレート体、トリオン体、及びこれらのポリイソシアネートの誘導体や変性体などが挙げられる。

【0038】

なお、「ポリイソシアネート」とは、分子中に複数のイソシアネート基を有する化合物の総称であり、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの低分子ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートから得られる誘導体、変性物、プレポリマーなどを含む。「ポリイソシアネート誘導体」とは、低分子ポリイソシアネートから得られる化合物の総称であり、変性物、プレポリマーなどを含む。「ポリイソシアネート変性体」とは、低分子ポリイソシアネートやプレポリマーを変性した反応物を意味する。

【0039】

前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート(例えば、トリメチレンジイソシアネート、1,2-プロピ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、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブ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、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートな

10

20

30

40

50

どの C_{2-16} アルカンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトメチルカプロエートなど)、ポリイソシアネート (例えば、リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8 - トリイソシアナトオクタン、1, 6, 11 - トリイソシアナトウンデカン、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6 - トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアナト - 5 - イソシアナトメチルオクタンなどの C_{6-20} アルカントリイソシアネートなど) などが挙げられる。

【0040】

前記脂環族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート (例えば、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、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 (慣用名: イソホロンジイソシアネート)、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、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、1, 3 - 又は 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン (慣用名: 水添キシリレンジイソシアネート) もしくはその混合物、ノルボルナンジイソシアネートなど)、ポリイソシアネート (例えば、1, 3, 5 - トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 2, 5 - ジ (イソシアナトメチル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 2, 6 - ジ (イソシアナトメチル) - ビシクロ (2.2.1) ヘプタン、3 - (3 - イソシアナトプロピル) - 2, 5 - ジ (イソシアナトメチル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、5 - (2 - イソシアナトエチル) - 2 - イソシアナトメチル - 3 - (3 - イソシアナトプロピル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、6 - (2 - イソシアナトエチル) - 2 - イソシアナトメチル - 3 - (3 - イソシアナトプロピル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、5 - (2 - イソシアナトエチル) - 2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - ビシクロ [2.2.1] - ヘプタン、6 - (2 - イソシアナトエチル) - 2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - ビシクロ [2.2.1] ヘプタンなどのトリイソシアネートなど) が挙げられる。

【0041】

前記芳香脂脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート (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、, ' - ジイソシアナト - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 3 - または 1, 4 - ビス (1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル) ベンゼン (慣用名: 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など)、ポリイソシアネート (例えば、1, 3, 5 - トリイソシアナトメチルベンゼンなどのトリイソシアネートなど) が挙げられる。

【0042】

前記芳香族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート (例えば、m - フェニ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' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、2, 4' - または 4, 4' - 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、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、4, 4' - トルイジンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエーテルジイソシアネートなど)、ポリイソシアネート (例えば、トリフェニルメタン - 4, 4', 4' - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエンなどのトリイソシアネート、例えば、4, 4' - ジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネートなどのテトライソシアネートなど) が挙げられる。

【0043】

ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、前記ポリイソシアネートのダイマー、トリマー (イソシアヌレート環含有ポリイソシアネート)、ビウレット、アロファネート、炭酸ガスと上記ポリイソシアネート単量体との反応により得られる 2, 4, 6 - オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート、カルボジイミド、ウレットジオン、ポ

10

20

30

40

50

リメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードMDI、ポリメリックMDI）およびクルードTDIなどが挙げられる。

【0044】

さらに、ポリイソシアネートの変性体としては、例えば、前記ポリイソシアネートやポリイソシアネートの誘導体と、後述する低分子量ポリオール又は低分子量ポリアミンとを、ポリイソシアネートのイソシアネート基が、低分子量ポリオールのヒドロキシル基または低分子量ポリアミンのアミノ基よりも過剰となる当量比で反応させることによって得られる、ポリオール変性体やポリアミン変性体などが挙げられる。これらポリイソシアネートは、単独で又は2種以上併用してもよい。

【0045】

（3）他の成分

本発明のエマルジョンには、前記アルキッド樹脂、ポリイソシアネートに加えて、他の成分として、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子（例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基など）を有する化合物が含まれていてもよい。

【0046】

（他のポリオール）

ヒドロキシル基を有する化合物として、前記アルキッド樹脂の他に、他のポリオールが含まれていてもよい。他のポリオールとしては、特に制限されず、ポリウレタンの製造に使用される種々のポリオール、例えば、前記アルキッド樹脂の項で例示されたポリオール、ポリエステルポリオール（前記アルキッド樹脂を除く）、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ポリブタジエンポリオール、変性ひまし油ポリオールなどが例示でき、これらのポリオールは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0047】

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ジカルボン酸とジオールとの反応により得ることができる。ジカルボン酸（又はその無水物）としては、例えば、前記アルキッド樹脂成分におけるポリカルボン酸の項で例示されたジカルボン酸などが挙げられる。ジオールとしては、例えば、前記アルキッド樹脂成分におけるポリオールの項で例示されたジオールなどが挙げられる。なお、必要により、ポリカルボン酸（トリメリット酸、無水ピロメリット酸など）、ポリヒドロキシ化合物（グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなど）も使用してもよい。さらに、ポリオール開始剤、例えば、トリオール（例えば、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパンなど）、テトラオール（例えば、ペンタエリスリトール、エリスリトール、メチルグルコシドなど）、ヘキサオール（例えば、ソルビトール、ジペンタエリスリトールなど）、オクタオール（例えば、ショ糖など）や、アミン開始剤、例えば、ジアミン（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジンなど）、3官能以上のポリアミン（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなど）などを用いて、ラクトン類（ ϵ -カプロラクトンなどのカプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -メチル- γ -バレロラクトンなどのC₄₋₁₀ラクトンなど）を開環重合して得られるポリエステルポリオールも使用できる。

【0048】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、オキシラン化合物（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなど）の単独又は共重合体、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ビスフェノールAなどの低分子量ポリオール及び/又は後述する低分子量ポリアミンを開始剤として、前記オキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオールなどが挙げられる。

【0049】

前記ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、前記ジカルボン酸（芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸など）もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールとの反応により得られるポリエーテルエステルポリオールなどが挙げられる。

【0050】

前記ポリエステルアミドポリオールとしては、上記ポリエステルポリオールの反応（ジカルボン酸とジオールとの反応など）において、一部の反応成分としてジアミン（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミノ基を有する脂肪族ジアミンなど）を用いることにより得られるポリエステルアミドポリオールなどが挙げられる。

10

【0051】

前記アクリルポリオールとしては、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する重合性単量体（例えば、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）アクリレートなど）と、ヒドロキシル基を含まない（メタ）アクリル系単量体（例えば、（メタ）アクリル酸、又はそのエステル）とを共重合させることによって得られるアクリルポリオールなどが挙げられる。

【0052】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、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、1,9-ノナンジオール、1,8-ノナンジオールなどのアルカンジオール；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの（ポリ）オキシアルキレングリコール；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環族ジオール；ビスフェノールAなどのビスフェノール類、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加体などの芳香族ジオールからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコール）とカーボネート（ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジフェニルカーボネートなど）、ホスゲンなどとを反応させることにより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。

20

【0053】

前記ポリウレタンポリオールとしては、例えば、1分子中にウレタン結合を有するポリオールが挙げられる。このポリオールは、例えば、分子量200～5,000のポリオール（ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオールなど）と前記1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有するイソシアネート基含有化合物とを、ヒドロキシル基に対するイソシアネート基の当量比（イソシアネート基/ヒドロキシル基）が1未満（好ましくは0.9以下、例えば、0.3～0.7程度）で反応させることにより得られたポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

30

【0054】

前記ポリヒドロキシアルカンとしては、例えば、イソブレン、ブタジエン、又はブタジエンとアクリルアミドなどとを共重合させて得られる液状ゴムなどが挙げられる。

【0055】

これら他のポリオールは、単独で又は二種以上組み合わせてもよい。これら他のポリオールのうち、低分子量ポリオール、例えば、ネオペンチルグリコールや1,6-ヘキサンジオールなどのアルカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリC₂₋₄アルキレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオールなどが好ましい。これらの低分子量ポリオールの分子量は、数平均分子量62～500、好ましくは数平均分子量62～200程度である。

40

【0056】

なお、必要であれば、さらに、メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール

50

類、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、2-メルカプトエタノール、ポリオキシメチレンジオールモノメチルエーテルなどのモノオールを併用することができる。

【0057】

他のポリオールの割合は、例えば、アルキッド樹脂100重量部に対して、例えば、0.1～300重量部、好ましくは1～200重量部、さらに好ましくは3～150重量部（特に5～100重量部）程度である。

【0058】

（アニオン性基を有する化合物）

ポリウレタンアルキッド樹脂において、アニオン性基は必ずしも必要でないが、アニオン性基を導入することにより、ポリウレタンアルキッド樹脂の分散安定性を向上できる。このアニオン性基は、通常、アニオン性基とイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子とを有する化合物を用いることにより、導入する場合が多い。

【0059】

アニオン性基を有する活性水素原子含有化合物は、特に制限されず、例えば、カルボキシル基、スルホニル基、リン酸基、スルホベタインなどのベタイン構造含有基などのアニオン性基と、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子含有基（例えば、ヒドロキシル基、アミノ基など）とを含有する。

【0060】

このようなアニオン性基を有する活性水素原子含有化合物の種類は、特に制限されないが、少なくとも1つのアニオン性基と、2以上の活性水素原子とを有する化合物が挙げられる。

【0061】

前記カルボキシル基を有する活性水素原子含有化合物として、例えば、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロール乳酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸などのジヒドロキシルカルボン酸（ジメチロール C_{2-10} アルカンカルボン酸又はジヒドロキシル C_{2-10} アルカンカルボン酸など）、例えば、リジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸などが挙げられる。

【0062】

前記スルホニル基又はスルホン酸基を有する活性水素原子含有化合物としては、例えば、N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2-アミノエタンスルホン酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、ジアミノブタンスルホン酸、3,6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2,4-ジアミノ-5-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0063】

前記リン酸基を有する活性水素原子含有化合物としては、例えば、2,3-ジヒドロキシプロピルフェニルホスフェートなどが挙げられる。

【0064】

前記ベタイン構造含有基を有する活性水素原子含有化合物としては、例えば、N-メチルジエタノールアミンなどの3級アミンと1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトンなどの反応によって得られるスルホベタイン基含有化合物などが挙げられる。

【0065】

さらに、これらのアニオン性基を有する活性水素原子含有化合物にエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加させることによって得られるアルキレンオキシド変性体をも挙げることができる。

【0066】

これらのアニオン性基を有する活性水素原子含有化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのアニオン性基を有する化合物のうち、カルボキシル基を有する活性水素原子含有化合物が好ましい。

10

20

30

40

50

【0067】

アニオン性基を有する化合物の割合は、アルキッド樹脂100重量部に対して、例えば、1～100重量部、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部程度である。また、アニオン性基を有する化合物と、ポリイソシアネートとの割合は、ポリイソシアネート100重量部に対して、例えば、アニオン性基を有する化合物0.1～50重量部、好ましくは1～40重量部、さらに好ましくは3～30重量部程度である。

【0068】

(重合性基を有する化合物)

ポリウレタンアルキッド樹脂には、塗膜物性を向上させる点から、重合性基を有する化合物(重合性不飽和化合物)と反応させ、重合性不飽和化合物とその重合体による特性を付与してもよい。重合性不飽和化合物として、活性水素原子を有する化合物を用いると、ポリウレタンアルキッド樹脂に重合性基を有する(メタ)アクリル成分を導入できる。

【0069】

活性水素原子を有する重合性不飽和化合物としては、例えば、カルボキシル基含有化合物[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸など]、ヒドロキシル基含有化合物[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)アクリレートなどのアルカンジオールモノ((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、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)オキシC₂₋₄アルキ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ポリオール(メタ)アクリレート; N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど]、イミノ基含有化合物[N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、エポキシ化合物とカルボン酸との反応より生成するヒドロキシル基含有化合物[ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との付加体、グリシジル(メタ)アクリレートとモノカルボン酸及びジカルボン酸から選択された飽和又は不飽和カルボン酸との付加体など]が挙げられる。前記不飽和カルボン酸は、不飽和脂肪酸も含む。

【0070】

これらの重合性不飽和化合物のうち、分子中に1～3個(例えば、1又は2個)のヒドロキシル基を有する化合物、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、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)アクリレートが好ましい。特に、分子中に1個のヒドロキシル基を有する重合性不飽和化合物(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、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ペンタ(メタ)アクリレートなど)、分子中に2個のヒドロキシル基を有する重合性不飽和化合物(例えば、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなど)が好ましい。このような化合物を用いることにより、ポリウレタンアルキッド樹脂は、重合性基を有する(メタ)アクリル成分を分子中に有することとなり、塗膜物性を向上することも可能である。

【 0 0 7 1 】

重合性基を有する化合物の割合は、アルキッド樹脂 1 0 0 重量部に対して、例えば、0 ~ 5 0 重量部程度である。

【 0 0 7 2 】

(低分子量ポリアミン)

ポリウレタンアルキッド樹脂には、アミノ基を有する化合物、例えば、低分子量ポリアミンの単位を導入してもよい。低分子量ポリアミンとしては、特に制限されず、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 2 - ジアミノエタン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ジアミノトルエン、ビス - (4 - アミノフェニル) メタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - クロロフェニル) メタンなどの低分子量ジアミン、および、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2, 2' - ジアミノジエチルアミンなどのアミノ基を3つ以上有する低分子量ポリアミンなどが挙げられる。これらの低分子量ポリアミンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これら低分子量ポリアミンの分子量は、数平均分子量 3 2 ~ 5 0 0、好ましくは数平均分子量 6 2 ~ 2 0 0 程度である。

10

【 0 0 7 3 】

[ポリウレタンアルキッド樹脂の調製]

ポリウレタンアルキッド樹脂 (アルキッド成分を有するポリウレタンプレポリマー) の調製において、ポリイソシアネートと活性水素原子を有する反応成分 (アルキッド樹脂、及び必要に応じて他のポリオール、活性水素原子を含有する重合性不飽和化合物、アニオン性基を有する活性水素原子含有化合物、低分子量ポリアミン、以下、これらの成分を単に活性水素原子を有する反応成分という場合がある) との割合は、活性水素原子 (ヒドロキシル基およびアミノ基) に対するイソシアネート基の当量比 (イソシアネート基 / 活性水素原子) として 0 . 4 ~ 1 0、好ましくは 0 . 6 ~ 5、さらに好ましくは 0 . 8 ~ 5 (例えば、1 ~ 3) 程度である。特に好ましい前記当量比 (イソシアネート基 / 活性水素原子) は 1 を越え 3 以下 (例えば、1 . 0 1 ~ 2 . 7、好ましくは 1 . 1 ~ 2 . 5、さらに好ましくは 1 . 2 ~ 2 . 3 程度) である。このような範囲とすることにより、遊離のイソシアネート基を利用して、ポリウレタンプレポリマーを水分散後に鎖伸長することができ、水分散後のポリウレタンアルキッド樹脂成分としての分子量を、その目的用途に応じて任意に制御することができる。特に高分子量の樹脂成分が必要となるときには、鎖伸長することにより、均一な分散体を簡便に製造できるため好ましい。

20

30

【 0 0 7 4 】

ポリウレタンアルキッド樹脂の調製方法は特に制限されず、例えば、慣用の方法 (バルク反応法や溶液反応法など) によって反応させればよい。バルク反応法では、例えば、溶媒の非存在下、窒素気流下、ポリイソシアネートと前記活性水素原子を有する反応成分とを、反応温度 4 0 ~ 8 5 で、1 ~ 2 4 時間、好ましくは 1 ~ 8 時間程度反応させればよい。反応は、通常、ポリイソシアネートを攪拌しつつ、前記活性水素原子を有する反応成分を添加して反応させる場合が多い。

【 0 0 7 5 】

溶液反応法では、例えば、反応に不活性な溶媒 (有機溶媒及び / 又は活性水素原子を有しない重合性不飽和化合物) の存在下、ポリイソシアネートと活性水素原子を有する反応成分とを、反応温度 2 0 ~ 9 0 (好ましくは 4 0 ~ 8 0) 程度で、1 ~ 2 4 時間 (好ましくは 1 ~ 8 時間) 程度反応させればよい。なお、アルキッド樹脂成分を有するポリウレタンプレポリマーの調製には、反応性および粘度の調節がより容易な溶液反応法が好ましい。

40

【 0 0 7 6 】

[溶媒]

有機溶媒は、特に制限されず、イソシアネート基に対して不活性な溶媒、例えば、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、4 - メチル - 2 - ペン

50

タノン、シクロヘキサノンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、1-メトキシプロピル-2-アセテート、3-メトキシブチルアセテートなど)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、脂環族炭化水素類(シクロヘキサンなど)、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、イソオクタンなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、セロソルブ類やカルビトール類(エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールジイソブチレート、トリエチレングリコールビス2-エチルヘキサエートなど)、窒素含有溶媒(N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチルカプロラクタムなど)などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は二種以上の混合溶媒として使用できる。好ましい有機溶媒は、除去が容易な低沸点有機溶媒、例えば、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、芳香族炭化水素類(トルエンなど)などが挙げられる。有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどを用いる場合が多い。

【0077】

溶媒としては、活性水素原子を有しない重合性不飽和化合物(不活性不飽和化合物)を用いてもよい。不活性不飽和化合物は、特に、ポリウレタンアルキッド樹脂中に重合性基を有する(メタ)アクリル成分を導入した場合に有効である。

【0078】

不活性不飽和化合物としては、重合性基を有する(メタ)アクリル成分と共重合が可能な、不飽和結合を有する化合物である限り特に制限されず、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、メチルスチレンなどの芳香族ビニルや芳香族ビニリデン；(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニルやシアン化ビニリデン；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエン；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、ステアシル(メタ)アクリレートなどのC₁₋₂₀アルキル(メタ)アクリレート；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；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、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナジオールジ(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、オリゴエ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、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；アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレエート、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；グリシジル(メタ)アクリレート；ウレタンジ(メタ)アクリレート；ポリブタジエンジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの化合物は単独で又は二種以上併用できる。好ましい化合物としては、芳香族ビニル(スチレン、ジビニルベンゼンなど)、アクリロニトリル、C₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレート(メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチ

ルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど)、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)アクリレートなどが挙げられる。硬質皮膜を形成する場合、不活性な化合物としては、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレートなどを用いる場合が多い。

【0079】

反応には、必要に応じて、例えば、アミン系触媒(第三級アミンなど)、スズ系触媒(有機スズ化合物など)、鉛系触媒などの慣用のウレタン化触媒、キノン系、ハイドロキノ

10

【0080】

[中和剤]

さらに、アニオン性基を有するポリウレタンアルキッドプレポリマーの調製においては、適当な段階(反応前、反応後又は後述する水分散過程)で、アミン類(例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリフェニルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、N-メチルピペリジンなど)、無機塩基(例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アンモニアなど)などの中和剤を添加して、アニオン性基を中和して塩を形成してもよい。このような中和剤の添加量は、例えば、アニオン性基1当量に対して、0.6~1.2当量、好ましくは0.7~1.1当量、さらに好ましくは0.8~1当量程度である。

20

【0081】

[鎖伸長剤]

そして、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(A)を得るためには、ポリウレタンアルキッドプレポリマーを必要により溶媒(不活性不飽和化合物及び/又は有機溶媒)とともに、水中に分散し、水分散体を得ることができる。なお、アニオン性基を有するポリウレタンアルキッドプレポリマーは、前記中和剤を用いて水分散体を調製してもよい。また、ポリウレタンアルキッドプレポリマーがイソシアネート基を含有する場合には、水中で鎖伸長剤(ポリアミン及び/又は水)と反応させてもよい。この反応により、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンアルキッドプレポリマーが鎖伸長剤で鎖伸長されたポリウレタンアルキッド樹脂を形成でき、ポリウレタンアルキッド樹脂が水中に分散した状態のポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(A)を得ることができる。

30

【0082】

鎖伸長剤としてのポリアミンとしては、2以上のアミノ基を有する化合物であれば、特に制限されず、例えば、アルキレンジアミン(エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン)、脂環族ジアミン(1,4-シクロヘキサレンジアミン、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(慣用名:イソホロンジアミン)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン)、芳香族ジアミン(キシリレンジアミンなど)、複素環式ジアミン(ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジンなど)、ヒドラジン、ジカルボン酸ジヒドラジド(アジピン酸ジヒドラジドなど)、ポリアルキレンポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど)などのポリアミン類;例えば、ヒドロキシC₂₋₁₀アルキルヒドラジン(ヒドロキシエチルヒドラジンなど)、ヒドロキシC₂₋₄アルキルポリC₂₋₄アルキレンポリアミン(ヒドロキシエチルジエチレントリアミンなど)、N-(アミノC₂₋₁₀アルキル)ヒドロキシC₂₋₁₀アルキルアミン(N-(2-アミノエチル)エタノールアミンなど)、アミノC₂₋₁₀アルカンジオール(3-アミノプロパンジオールなど)などのアミノアルコール類が挙げ

40

50

られる。これらポリアミンは単独で又は二種以上の混合物として使用できる。これらのポリアミンのうちヒドロキシル基を有するポリアミン（前記アミノアルコール類）を用いると、ポリウレタンアルキッド樹脂に活性水素原子を導入できる。また、これらポリアミンは、例えば、ケチミン、ケタジン又はアミン塩などのように、一部あるいは全部がマスクされた形態で添加してもよい。

【0083】

アルキッド樹脂成分と末端イソシアネート基とを有するポリウレタンプレポリマーとポリアミンとの水中での反応方法は、特に制限されず、公知の分散方法、例えば、前記ポリウレタンアルキッドプレポリマーを分散機（ホモディスペーやホモミキサーなど）を用いて攪拌しながら、水を添加して水中に分散させる方法や、水中に前記ポリウレタンアルキッドプレポリマーを添加して、分散する方法などが採用できる。生成した分散体にポリアミンを添加し、アルキッド樹脂成分及び末端イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーをポリアミンによって鎖伸長反応させればよい。

10

【0084】

ポリウレタンアルキッドプレポリマーを分散させるための水の使用量は、ポリウレタンアルキッドプレポリマーの水分散液を調製可能である限り特に制限されず、例えば、ポリウレタンアルキッドプレポリマー100重量部に対して20～1000重量部程度であってもよい。

【0085】

また、ポリアミンの使用量は、ポリウレタンアルキッドプレポリマーのイソシアネート基に対するポリアミンのアミノ基の当量比（アミノ基/イソシアネート基）として、例えば、0.2～1.5、好ましくは0.5～1.3、より好ましくは0.7～1.1程度である。ポリアミンは、通常、ポリウレタンアルキッドプレポリマーの水分散液を攪拌しながら滴下される。ポリアミンの滴下は、30℃以下の温度で行うのが好ましく、滴下終了後には、さらに攪拌しつつ、例えば、常温にて反応を完結させればよい。このような鎖伸長反応によって、ポリウレタンアルキッドプレポリマーがポリアミン及び/又は水によって鎖伸長され、かつ活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂の水性分散体を得ることができる。

20

【0086】

なお、ポリウレタンアルキッドプレポリマーがイソシアネート基を含まない場合には、鎖伸長を行うことなく、水中に分散することにより、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂が水中に分散した水性分散体（ポリウレタンアルキッドエマルジョン）を得ることができる。

30

【0087】

安定な水性分散体を得るために有用なアニオン性基の濃度は、ポリウレタンアルキッド樹脂（末端イソシアネート基を含有するポリウレタンアルキッドプレポリマーを中和して鎖伸長した樹脂、又は末端水酸基を含有するポリウレタンアルキッドプレポリマーを中和した樹脂）において、通常、0.1～1.15ミリモル/g、好ましくは0.2～0.95ミリモル/g、さらに好ましくは0.3～0.8ミリモル/g程度である。

【0088】

さらに、ポリウレタンアルキッド樹脂が（メタ）アクリル成分を有している場合など、エマルジョンに必要であれば重合性不飽和化合物を加え、重合性不飽和化合物とポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）中の重合性不飽和結合とをラジカル共重合させることにより、ポリウレタンアルキッド樹脂成分とアクリル成分とが化学的にラジカル共重合されたポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンを得ることも可能である。

40

【0089】

重合性不飽和化合物としては、前記例示の活性水素原子を有する重合性不飽和化合物、前記例示の活性水素原子を有していない重合性不飽和化合物（不活性不飽和化合物）の他、ダイアセトンアクリルアミド、アクロレインなどが挙げられる。これらの重合性不飽和化合物のうち、活性水素原子を有していない化合物として、芳香族ビニル（スチレン、ジ

50

ビニルベンゼンなど)、シアン化ビニル(アクリロニトリルなど)、 C_{1-10} アルキル(メタ)アクリレート(メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど)、多官能(メタ)アクリレート(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)アクリレートなど)、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、活性水素原子を有する化合物として、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ C_{2-6} アルキル(メタ)アクリレートなど)、カルボキシ基含有化合物((メタ)アクリル酸など)、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどが好ましい。硬質皮膜を形成する場合、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ダイアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを用いる場合が多い。

【0090】

重合性不飽和化合物の使用量は、特に制限されず、例えば、固形分換算の重量比として、ポリウレタンアルキッド樹脂/重合性不飽和化合物 = 100/0 ~ 20/80、好ましくは100/0 ~ 50/50、さらに好ましくは100/0 ~ 60/40程度であってもよい。共重合方法は、特に制限されず、公知の重合法、例えば、不活性雰囲気中、乳化重合、懸濁重合などを利用して、反応温度20 ~ 90 で、1 ~ 8時間程度反応させることにより、ポリウレタンアルキッド樹脂成分とアクリル成分とが化学的に共重合し、かつ活性水素原子を有するポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンを得ることができる。

【0091】

ラジカル重合開始剤としては、特に制限されず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、o-メトキシベンゾイルパーオキシド、o-クロロベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]などのアゾ系化合物；過酸化水素、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物などが挙げられる。また、有機又は無機過酸化物は、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤を形成してもよい。還元剤としては、例えば、L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、ロンガリットなどが挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのラジカル重合開始剤のうち、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、過硫酸塩(過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなど)などが好ましい。また、重合開始剤として、クメンハイドロパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムを用いる場合が多い。

【0092】

なお、重合体の分子量を調整するため、分子量調節剤の存在下に重合してもよい。分子量調節剤としては、例えば、メルカプタン類(n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなど)、チオグリコール酸類(チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシルなど)、チオアルコール類(2-メルカプトエタノールなど)などが例示できる。これらの分子量調節剤も単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 9 3 】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（Ａ）がポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンである場合、樹脂中の活性水素原子は、ポリウレタンアルキッド樹脂成分や（メタ）アクリル成分などに由来していればよく、その由来成分に特に限定はないが、例えば、下記の（１）～（４）などの活性水素原子などが例示できる。

（１）ポリウレタンアルキッド樹脂に由来するカルボキシル基又はヒドロキシル基

（２）ポリウレタンアルキッド樹脂の鎖伸長に用いるポリアミンなどに由来するヒドロキシル基

（３）共重合又は変性に用いる（メタ）アクリル成分に由来するヒドロキシル基又はカルボキシル基

（４）（メタ）アクリル成分とともに用いる他の共重合性成分に由来するヒドロキシル基又はカルボキシル基。

10

【 0 0 9 4 】

活性水素原子を有するウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンは、前記（１）～（４）の活性水素原子を有する成分を用いて、樹脂に活性水素原子を導入することにより製造できる。また、前記（１）～（４）の活性水素原子を有する成分は単独で使用してもよく、二種以上組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 9 5 】

さらに、ポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンの樹脂成分は、分散安定性を高めるため、アニオン性共重合体で構成してもよい。アニオン性共重合体のアニオン性基は、ウレタンアルキッド成分及び（メタ）アクリル成分のうち少なくとも一方の成分が有していればよい。例えば、前記例示のアニオン性基を有する化合物によりアニオン性基が導入されたウレタンアルキッド成分とアニオン性基を有さない（メタ）アクリル成分との共重合、アニオン性基が導入されたウレタンアルキッド成分とアニオン性基を有する（メタ）アクリル成分（（メタ）アクリル酸など）との共重合などにより、ポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンの樹脂成分にアニオン性基を導入できる。好ましい態様では、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子とアニオン性基とを有する化合物を用いて前記ウレタンアルキッド成分にアニオン性基が導入される。

20

【 0 0 9 6 】

また、重合により生成したエマルジョンが有機溶媒を含む場合、必要により有機溶媒を蒸留などにより除去してもよい。

30

【 0 0 9 7 】

さらに、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（Ａ）には、必要により、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンの安定性を向上させるために、耐水性を阻害しない範囲で、界面活性剤を配合してもよい。

【 0 0 9 8 】

界面活性剤としては、特に制限されず、例えば、アニオン系界面活性剤（例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩など）、ノニオン系界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなど）、カチオン系および両性イオン系界面活性剤（例えば、アルキルアミン塩、第４級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイドなど）、水溶性高分子又は保護コロイド（例えば、ゼラチン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール部分ケン化物など）などが挙げられる。さらに、本発明では、これらの高分

40

50

子分散剤の他、例えば、リン酸三カルシウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素などの無機物も界面活性剤として使用できる。これら界面活性剤は、単独で又は２種以上併用してもよい。なお、界面活性剤の添加において、イオン性官能基を有する界面活性剤によっては、ポリウレタンアルキッド樹脂のアニオン性基との相互作用によって、水性分散体の安定性が低下する場合がある。そのため、ノニオン系界面活性剤を用いる場合が多い。

【 0 0 9 9 】

界面活性剤は、例えば、水中に分散する前のポリウレタンアルキッドプレポリマーに添加してもよく、ポリウレタンアルキッドプレポリマーの水性分散体に添加してもよく、ポリアミンにより鎖伸長したポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン、又は鎖伸長することなく水中に分散したポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンに添加してもよく、ラジカル重合により生成したポリウレタンアルキッドアクリル樹脂エマルジョンに添加してもよい。さらに、界面活性剤は、一括して又は複数回に分けて添加してもよい。

【 0 1 0 0 】

[硬化剤 (B)]

活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) は、水性樹脂組成物 (接着剤など) やコーティング組成物 (塗料、印刷インキなど) として使用することも可能であるが、耐水性、耐湿熱性、耐溶剤性を改善するためには、主剤としての活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と硬化剤 (B) とを組み合わせ使用するのが好ましい。硬化剤 (B) としては、前記活性水素原子に対して反応性を有する種々の硬化剤、例えば、イソシアネート系硬化剤 (ポリイソシアネート化合物)、エポキシ系硬化剤 (ポリエポキシ化合物)、アミノ樹脂系硬化剤 (メラミン化合物、グアナミン化合物など)、ジヒドラジド系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤、オキサゾリン系硬化剤、アジリジン系硬化剤などが挙げられる。これらの硬化剤は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。硬化剤は疎水性硬化剤であってもよいが、好ましい硬化剤は、前記ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) に分散可能な硬化剤である。

【 0 1 0 1 】

このような硬化剤としては、ポリイソシアネート (イソシアネート系硬化剤) が好ましい。硬化剤に用いるポリイソシアネートとしては、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) に分散可能であれば、いずれのポリイソシアネートであってもよく、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) に分散可能なポリイソシアネートそのものであってもよく、必要により界面活性剤や分散剤を添加して攪拌 (ホモミキサーなどを用いる強攪拌を含む) ・混合することにより、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) に分散可能なポリイソシアネートであってもよい。これらのポリイソシアネートのうち、ポリイソシアネート誘導体が好ましく、ポリイソシアネート変性体を用いることがより好ましく、分散性ポリイソシアネートを用いることが特に好ましい。

【 0 1 0 2 】

(分散性ポリイソシアネート)

分散性ポリイソシアネートは、例えば、ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する界面活性又は分散性成分 (界面活性剤又は分散能を有する成分) との反応により得ることができる。

【 0 1 0 3 】

前記ポリイソシアネートとしては、通常、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートをベースとした誘導体又は変性体、これらの誘導体又は変性体を含有するポリイソシアネートなどが挙げられる。これらのポリイソシアネートは単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【 0 1 0 4 】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、前記脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられ、好ましいポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレ

10

20

30

40

50

ンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0105】

脂環族ポリイソシアネートとしては、前記脂環族ポリイソシアネートなどが挙げられ、好ましいポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、1,3-または1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0106】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、前記芳香脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられ、好ましいポリイソシアネートは、1,3-または1,4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンなどである。

【0107】

芳香族ポリイソシアネートとしては、前記芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。好ましいポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0108】

これらのポリイソシアネートは単独でまたは2種以上組合わせて使用できる。

【0109】

さらに、ポリイソシアネート誘導体としては、例えば、ダイマー、トリマー(イソシアヌレート基含有ポリイソシアネート)、ビウレット基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、オキサジアジントリオン環含有ポリイソシアネート、カルボジイミド変性ポリイソシアネートなども利用できる。ポリイソシアネート誘導体の調製において、必要であれば、ポリイソシアネートと反応性を有するポリオールやポリアミンなどを用いてもよく、ポリオールやポリアミンとしては、例えば、グリコール類およびトリオール類、前記ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ポリブタジエンジオール、ポリウレタンポリオール、低分子量ポリオール、低分子量ポリアミンまたはそれらの混合物を用いることができる。このようなポリイソシアネート誘導体は、ポリオールに前記ポリイソシアネートが付加したアダクト型ポリイソシアネートやイソシアネートプレポリマーであってもよい。これらのポリイソシアネート誘導体も単独で又は二種以上組合わせて使用できるとともに、前記ポリイソシアネート(脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートなど)と組合わせて使用してもよい。これらのポリイソシアネート誘導体のうち、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、トリレンジイソシアネートからなる群から選択された少なくとも一種をベースとする誘導体、特にイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート及び/又はアロファネート基含有ポリイソシアネートなどが好ましい。ポリイソシアネート誘導体においてイソシアネート基含量は、適当に選択でき、通常、ポリイソシアネート全体に対して12~40重量%程度、好ましくは15~35重量%である。

【0110】

(界面活性又は分散性成分)

界面活性又は分散性成分は、活性水素原子を有するとともに界面活性又は分散能を有する成分であればいずれでもよい。界面活性又は分散性成分は、アニオン性界面活性剤であってもよいが、通常、ノニオン性界面活性剤と少なくともエチレンオキサイド鎖を有する化合物とからなる群から選択された少なくとも一種で構成される。ノニオン性界面活性剤は、例えば、ヒドロキシシル基、メルカプト基などの活性水素原子を含む反応性基を有しており、ヒドロキシシル基を有する界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤は、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのポリオール脂肪酸エステルであってもよいが、少なくともエチレンオキサイド鎖を有するのが好ましい。すなわち、ノニオン性界面活性剤としては、少なくともオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン系界面活性剤、特にヒドロキシシル基を有するポリオキシエチレン系界面活性剤が特に好ましく使用される。

【 0 1 1 1 】

ポリオキシアルキレン系界面活性剤において、オキシアルキレン単位としては、例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレンなどのオキシ C_{2-5} アルキレン単位が含まれ、これらのオキシアルキレン単位は、少なくともオキシエチレン単位を含んでいればよく、オキシエチレン単位とオキシ C_{3-5} アルキレン単位とのランダム又はブロック共重合単位であってもよい。ポリオキシアルキレン単位中のオキシエチレン単位の含有量は、通常、70～100モル%、好ましくは80～100モル%程度である。

【 0 1 1 2 】

ノニオン性界面活性剤としては、活性水素原子を有するものであればいずれでもよいが、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウリルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルエーテル、ポリオキシエチレンモノセチルエーテル、ポリオキシエチレンモノステアリルエーテル、ポリオキシエチレンモノオレイルエーテルなどのポリオキシエチレン C_{8-24} アルキルエーテルなど）、ポリオキシエチレンモノアルキルアリアルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンモノオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノデシルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレン C_{8-12} アルキル- C_{6-12} アリアルエーテルなど）、ポリオキシエチレンポリオキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノオクチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノデシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノステアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンポリオキシプロピレン C_{8-24} アルキルエーテルや、これらのポリオキシエチレンポリオキシプロピレン C_{8-24} アルキルエーテルに対応するポリオキシエチレンポリオキシブチレン C_{8-24} アルキルエーテルなど）、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートなどのポリオキシエチレンソルビタン-モノ、ジまたはトリ C_{10-24} 脂肪酸エステルなど）、ポリオキシエチレンモノ高級脂肪酸エステル（例えば、ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどのポリオキシエチレンモノ C_{10-24} 脂肪酸エステルなど）などが挙げられる。これらのノニオン性界面活性剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。好ましいノニオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレン C_{8-24} アルキルエーテル、ポリオキシエチレン C_{8-12} アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシ C_{3-6} アルキレン C_{8-24} エーテルが含まれる。なお、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）に対して安定に分散可能とするためには、ノニオン性界面活性剤の一分子中のオキシエチレン単位の平均含有量は、通常、10～35個程度であり、好ましくは、12～30個程度である。

【 0 1 1 3 】

エチレンオキサイド鎖（特にポリエチレンオキサイド鎖）を有する化合物としては、活性水素原子を有するものであればいずれでもよいが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノールなどのモノアルカノール（ C_{1-10} アルキルアルコールなどの低級アルコール）を開始剤として、少なくともエチレンオキサイドを含有するアルキレンオキサイドを開環重合により付加させたアルコキシポリアルキレンエーテルグリコールが例示できる。なお、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）に対して安定に分散可能とするためには、活性水素原子とエチレンオキサイド鎖を有する化合物の平均分子量は、通常100～4,000程度、好ましくは200～2,000程度である。

【 0 1 1 4 】

さらに、エチレンオキサイド鎖（特にポリエチレンオキサイド鎖）を有する化合物には

10

20

30

40

50

、ポリイソシアネートにアルコキシポリアルキレンエーテルグリコールとジアルカノールアミンとを反応させた化合物、ジアルカノールアミンとアルコキシポリオキシエチレングリコールモノアリルエーテル又はアルコキシポリオキシエチレン（メタ）アクリレートとのマイケル付加物なども含まれる。

【0115】

アルコキシポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、メトキシポリエチレンエーテルグリコール、エトキシポリエチレンエーテルグリコール、メトキシポリブチレンエーテルグリコール、エトキシポリブチレンエーテルグリコールなどの C_{1-4} アルコキシポリ C_{2-4} アルキレンエーテルグリコールが挙げられる。

【0116】

ジアルカノールアミンとしては、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジエタノールアニリンなどのジヒドロキシ C_{2-6} アルキルアミンが挙げられる。

【0117】

ポリイソシアネートとアルコキシポリアルキレンエーテルグリコールとジアルカノールアミンとの反応は、ポリイソシアネートとアルコキシポリアルキレンエーテルグリコールとをイソシアネート基/ヒドロキシル基の当量比3～30、好ましくは10～25程度の割合で反応させた後、未反応のポリイソシアネートを除去し、次いでジアルカノールアミンを、イソシアネート基/アミノ基の当量比0.5～2、好ましくは0.8～1.2程度の割合で行うことができる。ポリイソシアネートとアルコキシポリアルキレンエーテルグリコールとの反応は、40～100程度で2～24時間程度行うことができる。反応は窒素雰囲気下で行うことが望ましく、後述する不活性有機溶媒を用いてもよい。未反応のポリイソシアネートの除去としては、蒸留法、抽出法など公知の手法が用いられる。蒸留法としては、連続蒸留法、回分蒸留法、薄膜蒸留法などが挙げられる。薄膜蒸留法が好適に用いられる。抽出法としては、連続抽出、回分抽出などの液-液抽出などが用いられ、抽出溶媒としてはヘキサン、酢酸エステルなどの比較的低極性の有機溶媒が用いられる。ジアルカノールアミンとの反応は、室温～120程度で、窒素雰囲気下で行うのが好ましい。なお、この反応も前記と同様に不活性有機溶媒を用いてもよい。

【0118】

前記硬化剤（B）用のポリイソシアネートと活性水素原子を有するノニオン性化合物（すなわち、活性水素原子を有するノニオン性界面活性剤及び/又はポリエチレンオキサイド鎖を有する化合物を含む）との割合は、ポリイソシアネート（ポリイソシアネート誘導体を含む）の反応しうるイソシアネート基1当量に対して、ノニオン性化合物の活性水素原子0.01～0.2当量、好ましくは0.012～0.15当量、さらに好ましくは0.015～0.1当量程度の範囲から選択できる。ノニオン性化合物の割合が少ないと、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）への分散性が低下する場合があります、多すぎると親水性が高くなりすぎて、耐水性などの物性が低下することがある。

【0119】

さらに、塗膜の耐水性を高めるためには、前記ポリイソシアネート（好ましくはポリイソシアネート誘導体）とカップリング剤とを反応させるのが有利である。このカップリング剤は、ポリイソシアネートのイソシアネート基に対して反応性の活性水素原子、例えば、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基などの官能基を有している。カップリング剤は、架橋または重合性基（加水分解縮合性基など）を有しており、加水分解縮合性基としては、例えば、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基）などが挙げられる。カップリング剤は、このような加水分解縮合性基を1分子中に1～3個程度有していてもよい。このようなカップリング剤はチタンカップリング剤などであってもよいが、代表的にはシランカップリング剤である。

【0120】

シランカップリング剤としては、例えば、メルカプト基含有シランカップリング剤（
-メルカプトエチルトリエトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリエトキシシランな

10

20

30

40

50

どのメルカプトC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシランなど)、アミノ基含有シランカップリング剤(- アミノエチルトリメトキシシラン、 - アミノエチルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシランなど)、カルボキシ基含有シランカップリング剤(- カルボキシエチルトリメトキシシラン、 - カルボキシプロピルトリメトキシシラン、 - カルボキシプロピルトリエトキシシランなどのカルボキシC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシシランなど)などが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。好ましいカップリング剤は、メルカプト基含有シランカップリング剤、例えば、 - メルカプトプロピルトリメトキシシランなどである。

10

【0121】

前記ポリイソシアネートとカップリング剤との割合は、ポリイソシアネートのイソシアネート基1当量に対して、カップリング剤の活性水素原子0.01~0.3当量、好ましくは0.02~0.25当量、さらに好ましくは0.05~0.2当量程度の範囲から選択できる。

【0122】

硬化剤(B)としてのポリイソシアネートは、例えば、前記ポリイソシアネート(好ましくはポリイソシアネート誘導体)と、活性水素原子を有するノニオン性界面活性剤及び/又はポリオキシエチレン鎖を有する化合物と、必要によりカップリング剤とを攪拌しながら反応させることにより得ることができる。反応温度は、適当に選択でき、通常、50~90 程度である。反応時間も特に制限されず、例えば、1~24時間、好ましくは1~8時間程度である。反応は、触媒(アミン系触媒、錫系触媒など)の存在下で行ってもよい。また、反応は、不活性有機溶媒(非反応性有機溶媒)の存在下で行ってもよいが、二液硬化型水性樹脂組成物の有機溶媒による汚染を防止しつつ、取扱い性を高めるためには、有機溶媒の非存在下で反応させ、室温で流動性を有する液状のポリイソシアネートを生成させるのが好ましい。以下、硬化剤にポリイソシアネートを用いる場合を硬化剤(ポリイソシアネート)と記す。

20

【0123】

なお、前記不活性有機溶媒としては、例えば、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノンなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、1-メトキシプロピル-2-アセテート、3-メトキシブチルアセテートなど)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、脂環族炭化水素類(シクロヘキサンなど)、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、イソオクタンなど)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、セロソルブ類やカルピトール類(エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジブチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタングリオールジイソブチレート、トリエチレングリコールビス2-エチルヘキサエートなど)、窒素含有溶媒(N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は二種以上の混合溶媒として使用できる。

30

40

【0124】

また、硬化剤(ポリイソシアネート)(B)としての界面活性能又は分散能を有するポ

50

リイソシアネート誘導体は、公知の合成方法を利用して調製でき、各成分の反応順序は、反応成分の種類などに応じて選択できる。例えば、ポリイソシアネート誘導体（低分子ポリイソシアネートのトリマーなど）に、ノニオン性界面活性剤及び／又はポリオキシエチレン鎖を有する化合物および必要によりカップリング剤を反応させることにより、硬化剤（ポリイソシアネート）（B）、特に分散性ポリイソシアネートを得ることができる。また、ポリイソシアネートと、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有する複数の反応成分とを用いる場合、複数のポリイソシアネートを用いてもよく、各反応成分は適当な順序で反応させてもよい。例えば、ポリイソシアネート（低分子ポリイソシアネート又はポリイソシアネート誘導体）と、ポリエチレンオキサイド鎖を有する化合物（アルコキシポリエチレンアルキレンエーテルグリコールなど）との反応により末端イソシアネート基とポリエチレンオキサイド鎖とを含有する化合物を生成させ、必要により残存するポリイソシアネートを除去した後、生成した化合物とジアルカノールアミンとの反応により2つのヒドロキシル基とポリエチレンオキサイド鎖とを含有する化合物を生成させ、この化合物と、ポリイソシアネート（好ましくはトリマーなどのポリイソシアネート誘導体）とを反応させてもよい。このように、反応性成分（イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有するノニオン性界面活性剤及び／又はポリオキシエチレン鎖を有する化合物および必要によりカップリング剤）は、例えば、予めポリイソシアネートと反応させてもよく、ポリイソシアネート誘導体の合成途中段階で反応させてもよい。さらには、反応生成物をポリイソシアネート誘導体に反応させてもよい。さらに、ポリイソシアネートと反応性成分とを反応させた後、最終的にトリマー化、アロハネート化、ビウレット化反応などを行ってもよい。例えば、低分子ポリイソシアネートとポリオキシエチレン鎖を有するジオール（ポリエチレングリコールなど）とトリオン体とを反応させ、トリマー化、アロハネート化反応などを行ってもよい。このような種々の反応により、目的とする硬化剤（ポリイソシアネート）（B）を得ることができる。

【0125】

硬化剤（ポリイソシアネート）（B）の平均官能基数は2～5、好ましくは2.5～4であり、また、イソシアネート基含有量は、3～50重量%、好ましくは5～30重量%程度である。硬化剤（ポリイソシアネート）（B）の平均官能基数が2未満であると耐水性に劣る場合があり、また、5を越えると硬化剤（ポリイソシアネート）（B）の活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）への分散性が低下する場合がある。また、イソシアネート基含有量が3重量%に満たないと、架橋密度の不足により耐水性が劣る場合があり、50重量%を超えると、活性水素原子を有するポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）への分散性が低下する場合がある。

【0126】

なお、所望のイソシアネート基含有量の硬化剤としてのポリイソシアネートを得るには、反応過程で所定のイソシアネート基含有量となった時点で反応を終了すればよい。好ましい方法は、生成する硬化剤（ポリイソシアネート）（B）中のイソシアネート基含有量が、前記の範囲となるような割合で、ポリイソシアネート（好ましくはポリイソシアネート誘導体を含む）、活性水素原子を有するノニオン性界面活性剤及び／又はポリエチレンオキサイド鎖を有する化合物および必要によりカップリング剤を予め混合し、各成分の反応が完結するまで反応が行われる。

【0127】

これらの硬化剤（ポリイソシアネート）（B）は、単独で又は二種以上併用してもよい。これらの硬化剤（ポリイソシアネート）（B）のうち、好ましいポリイソシアネートとしては、ポリイソシアネート（好ましくはポリイソシアネート誘導体）と、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有するノニオン性界面活性剤との反応により生成する分散性ポリイソシアネートや、ポリイソシアネート（好ましくは低分子ポリイソシアネート又はポリイソシアネート誘導体）と、イソシアネート基に対して反応性の活性水素原子を有するポリエチレンオキサイド鎖を有する化合物（アルコキシポリエチレンアルキレンエーテルグリコール）と、ジアルカノールアミンとを、前記と同様にして反応させて活

性水素原子含有化合物（例えば、末端ヒドロキシル基化合物）を生成させ、この活性水素原子含有化合物とポリイソシアネート（好ましくはトリマーなどのポリイソシアネート誘導体）との反応により生成する分散性ポリイソシアネートなどが挙げられる。より好ましい硬化剤（ポリイソシアネート）（B）は、分散性ポリイソシアネートであるポリオキシエチレン変性ポリイソシアネートである。

【0128】

硬化剤（ポリイソシアネート）（B）には、イソシアネート基に対して非反応性のカップリング剤（特にシランカップリング剤）を含有させることも可能である。このようなシランカップリング剤としては、例えば、エポキシ基またはグリシジル基含有シランカップリング剤（例えば、
- グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- （3，4 - エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなど）、ビニル基含有シランカップリング剤（ビニルトリエトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、
- （メタ）アリロキシエチルトリメトキシシラン、
- （メタ）アリロキシプロピルトリメトキシシランなど）などが挙げられる。

【0129】

さらに、ポリイソシアネートなどを硬化剤（B）として用いる場合、イソシアネート基に対して非反応性の溶媒を含有させることも可能である。このような溶媒としては、種々の不活性有機溶媒が使用でき、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、1 - メトキシプロピル - 2 - アセテート、3 - メトキシブチルアセテートなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、イソオクタンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、セロソルブ類やカルピトール類（エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、2，2，4 - トリメチル - 1，3 - ペンタンジオールジイソブチレート、トリエチレングリコールビス2 - エチルヘキサエートなど）、窒素含有溶媒（N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン、N - メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は二種以上の混合溶媒として使用できる。

【0130】

本発明の二液硬化型水性樹脂組成物において、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）に対する硬化剤（B）の使用量は、本願発明の効果を奏すれば特に制限はないが、例えば、固形分換算で、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）100重量部に対して硬化剤（B）0.1～150重量部、好ましくは0.5～60重量部、さらに好ましくは1～40重量部（例えば、2～35重量部、好ましくは3～30重量部）程度である。

【0131】

ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）に対する硬化剤（B）の使用量は、固形分換算で、例えば、硬化剤（B）中の反応性基（例えば、ポリイソシアネート中のイソシアネート基）と、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（A）のポリウレタンアルキッド樹脂中の活性水素原子の当量比（例えば、イソシアネート基/活性水素原子）として、0.3～4、好ましくは0.4～3、より好ましくは0.5～2程度である。イソシ

10

20

30

40

50

アネート基と活性水素原子との当量比が、この範囲を超えると、過剰のイソシアネート基が水と反応して二酸化炭素が発生し、塗膜の外観を著しく損なうおそれがあり、また、前記当量比が、この範囲未満であれば、架橋密度の不足および塗膜中の残存活性水素原子により耐水性が著しく劣る場合がある。なお、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（Ａ）中のポリウレタンアルキッド樹脂中に占める活性水素原子とは、末端イソシアネート基を有するポリウレタンアルキッドプレポリマーの鎖伸長時に用いたポリアミン中のヒドロキシル基、又はポリウレタンアルキッドプレポリマー（イソシアネート基を含有しない）中のヒドロキシル基と、ポリウレタンアルキッドプレポリマー合成時に用いたアニオン性を有する活性水素原子含有化合物中のカルボキシル基と、ラジカル重合時に用いた活性水素原子含有不飽和化合物中のヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基との合計を示す。

10

【０１３２】

〔金属ドライヤー又は乾燥剤（Ｃ）〕

本発明の水性樹脂組成物（二液硬化型水性樹脂組成物など）には、金属ドライヤー（Ｃ）が含まれていてもよい。金属ドライヤー（Ｃ）としては、慣用の金属ドライヤー（塗料用乾燥剤）である脂肪酸金属塩を使用できる。このような脂肪酸金属塩としては、例えば、ナフテン酸金属塩（ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛などのナフテン酸の多価金属塩など）、オクチル酸金属塩（オクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン、オクチル酸鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸亜鉛などのオクチル酸の多価金属塩など）などが挙げられる。これらの金属ドライヤーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。一般にはこれらの脂肪酸金属塩を二種以上組み合わせると高い効果を発現することが知られており、例えば、ナフテン酸コバルトと、他のナフテン酸金属塩（例えば、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛など）との併用系が汎用されている。さらに、これらの脂肪酸金属塩は、金属がアミンと錯体を形成していてもよい。特に、異種の金属を含有する脂肪酸金属塩や、金属とアミンとの複合体は、鉛フリードライヤーとして、活性の高いドライヤーの調製が可能であり、環境的にも有利である。このような金属ドライヤーは、アミン錯体の金属ドライヤーが、大日本インキ化学工業（株）より、商品名「Dicnate 1000W」（コバルト・アミン錯体ドライヤー、コバルト含有量３．６重量％）などとして市販され、ミックスドライヤーが、ユーシービー・ジャパン（株）より、商品名「ADDITOL V X W 6206」（コバルト・リチウム・ジルコニウム複合塩、コバルト含有量５重量％、リチウム含有量０．２重量％、ジルコニウム含有量７．５重量％）などとして市販されている。

20

30

【０１３３】

金属ドライヤー（Ｃ）の割合は、ポリウレタンアルキッド樹脂１００重量部に対して、例えば、０．０１重量部以上（例えば、０．０１～３０重量部）、好ましくは０．０５～２０重量部、さらに好ましくは０．１～１０重量部（特に０．１～５重量部）程度である。また、金属ドライヤー（Ｃ）の割合は、金属成分に換算して、ポリウレタンアルキッド樹脂成分１００重量部に対して、０．００１重量部以上（例えば、０．００１～５重量部）、好ましくは０．０１～１重量部、さらに好ましくは０．０５～０．５重量部程度であってもよい。アルキッド樹脂成分が、不飽和脂肪酸成分を含有する場合に、金属ドライヤーの割合がこのような範囲にあると、酸化硬化反応が促進され、短期間に高性能の塗膜を得ることができる。

40

【０１３４】

本発明の水性樹脂組成物には、必要に応じて、その他の樹脂（例えば、アクリル樹脂系エマルジョン、スチレン系樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョンなど）、硬化触媒や種々の添加剤、例えば、可塑剤、成膜助剤、造膜剤、凍結防止剤、消泡剤、レベリング剤、ホルマリンキャッチャー剤、防カビ剤、防錆剤、防菌剤、防腐剤、艶消し剤、難燃剤、揺変剤、粘着付与剤、増粘剤、滑剤、帯電防止剤、反応遅延剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、フィラー、染顔料（染料、無機顔料

50

、有機顔料、体質顔料など)などを適宜添加してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明の二液硬化型水性樹脂組成物は、接着剤、コーティング剤(塗料、印刷インキなど)、プライマーとして有用であり、種々の基材(金属、プラスチック又は高分子材料、スレート、コンクリート、モルタルなどの無機材料、紙、木など)の表面被覆に好適に使用できる。特に、本発明の二液硬化型水性塗料は、常温硬化及び加熱硬化が可能であり、例えば、常温硬化系では木工用塗料や水性プライマーとして使用でき、加熱硬化系では自動車用塗料として使用できる。

【実施例】

【0136】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例における「部」および「%」は、重量部および重量%を示す。

【0137】

〔アルキッド樹脂(PES1)の調製〕

攪拌機、窒素導入管、精留塔、および温度計を備えた5つ口フラスコに、ハイジエン脂肪酸(ケイエフ・トレーディング社製、ハイジエン)3308.3部、ペンタエリスリトール821.2部、およびイソフタル酸487.3部を投入し、エステル化触媒であるモノn-ブチル錫オキサイド0.2部を、窒素バブリングを行いながら添加し、混合液を230℃まで昇温し、8時間攪拌しつつ縮合水を抜きながらカルボキシル基とヒドロキシル基とを反応させた。反応液が所定の水酸基含量に達したことを確認し、30℃まで降温し、水酸基価75.3のアルキッド樹脂(PES1)を得た。

【0138】

〔アルキッド樹脂(PES2、PES3、PES4、PES5)の調製〕

表1に示す配合処方において、アルキッド樹脂(PES1)と同様の操作により、アルキッド樹脂(PES2、PES3、PES4、PES5)を調製した。

【0139】

【表1】

表1

アルキッド樹脂		PES1	PES2	PES3	PES4	PES5
油成分(部)	ハイジエン脂肪酸	3308.3	—	—	—	—
	脱水ひまし油脂肪酸	—	3385.2	—	—	—
	大豆油脂肪酸	—	—	3249.0	—	—
	やし油脂肪酸	—	—	—	2941.3	2761.1
多価ポリオール(部)	ペンタエリスリトール	821.2	840.3	861.1	1176.5	1288.5
多価ポリカルボン酸(部)	イソフタル酸	487.3	498.6	511	698.1	764.6
触媒(部)	モノn-ブチル錫オキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水酸基価(KOHmg/g)		75.3	74.2	85.8	136.3	184.5

【0140】

〔活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a1)の調製〕

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた5つ口フラスコに、トリレンジイソシアネート(三井武田ケミカル(株)製、コスモネートT-80)174.2部、およびメチルエチルケトン207.1部を投入し、窒素雰囲気下、完全に均一になるまで攪拌し、水酸基価75.3のアルキッド樹脂(PES1)272.9部、ネオペンチルグリコール38.1部およびジメチロールブタン酸32.6部を添加し、温度を70~80℃で2時間攪拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、メチルエチルケトン138.1部を添加しながら降温し、ポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液(アルキッド成分含有末端イソシアネートポ

リウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液)を得た。

【0141】

得られたポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液863部をホモディスペーを用いて攪拌しつつ、2-ジメチルアミノエタノールの15%水溶液117.5部を添加し、さらに脱イオン水1268.2部を添加し、乳薄桃色の水分散液を得た。この分散液に、30以下の温度でN-(2-アミノエチル)エタノールアミンの10%水溶液192.3部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、減圧下50でメチルエチルケトンおよび水を除去し、鉛フリードライヤー(ユーシービー・ジャパン(株)製、ADDITOL V X W 6206)4.4部を添加することにより、固形分36.8%、粘度(25)46 mPa・s、pH7.6、平均粒子径84 nmの活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a1)を得た。

10

【0142】

[活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a2)の調製]

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた5つ口フラスコに、トリレンジイソシアネート(三井武田ケミカル(株)製、コスモネートT-80)174.2部、およびメチルエチルケトン208.7部を投入し、窒素雰囲気下、完全に均一になるまで攪拌し、水酸基価74.2のアルキッド樹脂(PES2)276.9部、ネオペンチルグリコール38.1部およびジメチロールブタン酸32.6部を添加し、温度を70~80で2時間攪拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、メチルエチルケトン139.1部を添加しながら降温し、ポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液(アルキッド成分含有末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液)を得た。

20

【0143】

得られたポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液に、ナフテン酸コバルト(コバルト含有量6重量%)溶液3.7部、ナフテン酸ジルコニウム(ジルコニウム含有量6重量%)溶液5.6部およびトリエチルアミン20部を添加し、均一にさせた。続いて、ホモディスペーを用いて攪拌している脱イオン水1377.1部の中に、前記のポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液898.9部を少量ずつゆっくりと添加し、乳薄桃色の水分散液を得た。この分散液に、30以下の温度でN-(2-アミノエチル)エタノールアミンの10%水溶液192.3部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、減圧下50でメチルエチルケトンおよび水を除去することにより、固形分36.7%、粘度(25)37 mPa・s、pH7.6、平均粒子径59 nmの活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a2)を得た。

30

【0144】

[活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a3、a4)の調製]

表2に示す配合処方において、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a2)と同様の操作により、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a3、a4)を調製した。

【0145】

[活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a5)の調製]

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた5つ口フラスコに、トリレンジイソシアネート(三井武田ケミカル(株)製、コスモネートT-80)174.2部およびメチルエチルケトン160.2部を投入し、窒素雰囲気下、完全に均一になるまで攪拌し、水酸基価85.8のアルキッド樹脂(PES3)251.6部、ネオペンチルグリコール36.4部およびジメチロールブタン酸33.7部を添加し、温度を70~80で2時間攪拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、メチルエチルケトン106.8部を添加しながら降温し、ポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液(アルキッド成分含有末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液)を得た。

40

【0146】

50

得られたポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液 762.9 部をホモディスパーを用いて撹拌しつつ、2-ジメチルアミノエタノールの 15% 水溶液 121.6 部を添加し、さらに脱イオン水 1355.5 部を添加し、乳薄桃色の水分散液を得た。この分散液に、30 以下の温度で N-(2-アミノエチル)エタノールアミンの 10% 水溶液 192.3 部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンを得た。

【0147】

撹拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、および温度計を備えたフラスコ内で、得られた活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン 2437.6 部に、撹拌しつつ不飽和化合物であるスチレン 124.0 部、ラジカル重合開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 7.9 部を加え、80 まで昇温し、4 時間反応させ、減圧下 50 でメチルエチルケトンおよび水を除去し、鉛フリードライヤー (ADDITOL V X W 6206) 5.3 部を添加することにより、固形分 37.7%、粘度 (25) 131 mPa・s、pH 8.0、平均粒子径 74 nm の活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a5) を得た。

【0148】

[活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a6) の調製]

撹拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた 5 つ口フラスコに、トリレンジイソシアネート (三井武田ケミカル (株) 製、コスモネート T-80) 174.2 部、およびメチルエチルケトン 202.9 部を投入し、窒素雰囲気下、完全に均一になるまで撹拌し、水酸基価 74.2 のアルキッド樹脂 (PES2) 258.9 部、グリセロールモノメタクリレート 8 部、ネオペンチルグリコール 35.6 部およびジメチロールブタン酸 30.4 部を添加し、温度を 70~80 で 2 時間撹拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、メチルエチルケトン 135.2 部を添加しながら 30 まで降温し、ポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液 (アルキッド成分含有末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液) を得た。

【0149】

得られたポリウレタンアルキッドプレポリマーを含む反応混合液 845.2 部に、ナフテン酸コバルト (コバルト含有量 6 重量%) 溶液 4.5 部およびナフテン酸ジルコニウム (ジルコニウム含有量 6 重量%) 溶液 6.7 部を添加しホモディスパーを用いて撹拌しつつ、2-ジメチルアミノエタノールの 15% 水溶液 109.9 部を添加し、さらに脱イオン水 1694.7 部を添加し、乳薄桃色の水分散液を得た。この分散液に、30 以下の温度で N-(2-アミノエチル)エタノールアミンの 10% 水溶液 192.3 部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョンを得た。

【0150】

撹拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、および温度計を備えたフラスコ内で、得られた活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン 2853.3 部に、撹拌しつつ不飽和化合物であるメチルメタクリレート 120.4 部およびエチレングリコールジメタクリレート 6.3 部、ラジカル重合開始剤である 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 8 部を加え、80 まで昇温し、4 時間反応させ、減圧下 50 でメチルエチルケトンおよび水を除去することにより、固形分 37.3%、粘度 (25) 100 mPa・s、pH 7.6、平均粒子径 82 nm の活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a6) を得た。

【0151】

[活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a7~a9) の調製]

表 3 に示す配合処方において、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a2) と同様の操作により、活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a7~a9) を調製した。

【 0 1 5 2 】

〔 活性水素原子含有ポリウレタン樹脂エマルジョン (a 1 0) の調製 〕

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた 5 つ口フラスコに、 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート 2 5 0 . 2 部、およびメチルエチルケトン 3 0 3 . 0 部を投入し、窒素雰囲気下、 4 0 に昇温し、 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートが完全に溶解するまで攪拌した。その後、 5 0 まで昇温し、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 2 6 部を添加し、 3 0 分間攪拌しイソシアネート基とヒドロキシル基とを反応させた。反応後、分子量 1 0 0 0 のポリプロピレングリコール (三井武田ケミカル (株) 製、アクトコール P - 2 2) 9 4 . 0 部、ジプロピレングリコール 2 5 . 2 部、ジエチレングリコール 2 0 部、ジメチロールブタン酸 3 9 部を順次添加し、温度を 5 0 ~ 6 0 に調整しながら、 4 時間攪拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、 3 0 まで降温し、ポリウレタンプレポリマーを含む反応混合液 (末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液) を得た。

10

【 0 1 5 3 】

得られたポリウレタンプレポリマーを含む反応混合液 7 5 7 . 4 部を、ホモディスパーを用いて攪拌しつつ 2 - ジメチルアミノエタノールの 1 5 % 水溶液 1 5 6 . 4 部を添加し、さらに脱イオン水 9 8 3 . 4 部を添加、乳青白色の水分散液を得た。この水分散液に、 3 0 以下の温度で N - (2 - アミノエチル) エタノールアミンの 1 0 % 水溶液 1 3 8 . 9 部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、減圧下 5 0 でメチルエチルケトンおよび水を除去することにより、固形分 3 4 . 9 % 、粘度 (2 5) 3 4 0 0 m P a · s 、 p H 8 . 3 、平均粒子径 3 1 n m の活性水素原子含有ポリウレタン樹脂エマルジョン (a 1 0) を得た。

20

【 0 1 5 4 】

〔 活性水素原子含有ポリウレタンアクリル樹脂エマルジョン (a 1 1) の調製 〕

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、および温度計を備えた 5 つ口フラスコに、 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート 2 5 0 . 2 部、および不飽和化合物としてスチレン 1 1 6 . 1 部を投入し、窒素雰囲気下、 4 0 に昇温し、 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートが完全に溶解するまで攪拌した。その後、混合液を 5 0 まで昇温し、分子量 1 0 0 0 のポリプロピレングリコール (三井武田ケミカル (株) 製、アクトコール P - 2 2) 1 2 8 . 6 部、ジエチレングリコール 2 7 . 3 部、トリメチロールプロパン 1 2 . 4 部、ジメチロールブタン酸 4 5 . 7 部、および粘度調節のためにメチルエチルケトン 1 9 3 . 4 部を順次添加し、温度を 5 0 ~ 6 0 に調整しながら、 4 時間攪拌し、反応液が所定のイソシアネート含量に達したことを確認し、 3 0 まで降温し、ポリウレタンプレポリマーを含む反応混合液 (末端イソシアネートポリウレタンプレポリマーの不飽和単量体 (スチレン) - メチルエチルケトン溶液) を得た。

30

【 0 1 5 5 】

得られたポリウレタンプレポリマーを含む反応混合液 7 7 3 . 7 部に、不飽和化合物であるトリメチロールプロパントリアクリレート 1 7 . 4 部を投入し、ホモディスパーを用いて攪拌しつつ 2 - ジメチルアミノエタノールの 1 5 % 水溶液 1 8 3 . 4 部を添加し、さらに脱イオン水 1 3 3 3 部を添加し、乳青白色の水分散液を得た。この水分散液に、 3 0 以下の温度で N - (2 - アミノエチル) エタノールアミンの 1 0 % 水溶液 1 3 8 . 9 部を滴下することにより鎖伸長化反応を行い、不飽和化合物 (スチレン - トリメチロールプロパントリアクリレート) を含むポリウレタン樹脂エマルジョンを得た。

40

【 0 1 5 6 】

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、および温度計を備えたフラスコ内で、得られた不飽和化合物 (スチレン - トリメチロールプロパントリアクリレート) を含むポリウレタン樹脂エマルジョン 2 4 4 6 . 4 部に、攪拌しつつラジカル重合開始剤である 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル 3 . 8 部を加え、 8 0 まで昇温し、 2 時間反応させ、減圧下、 5 0 でメチルエチルケトンおよび水を除去することにより、固形分 3 5 . 0 % 、

50

粘度 (2 5) 4 2 m P a ・ s 、 p H 8 . 6 、 平均粒子径 8 8 n m の活性水素原子含有ポリウレタンアクリル樹脂エマルジョン (a 1 1) を得た。

【 0 1 5 7 】

【 表 2 】

表 2

ポリウレタンアルキッド樹脂 エマルジョン (A) (部)		a 1	a 2	a 3	a 4	a 5	a 6
ポリイソシアネート	MDI	—	—	—	—	—	—
	TDI	174. 2	174. 2	174. 2	174. 2	174. 2	174. 2
ポリオール	PPG	—	—	—	—	—	—
	PTG	—	—	—	44. 3	—	—
アルキッド樹脂	PES1	272. 9	—	—	—	—	—
	PES2	—	276. 9	—	—	—	258. 9
	PES3	—	—	251. 6	—	251. 6	—
	PES4	—	—	—	113. 9	—	—
低分子量ポリオール	DPG	—	—	—	—	—	—
	DEG	—	—	—	—	—	—
	NPG	38. 1	38. 1	36. 4	46	36. 4	35. 6
	TMP	—	—	—	—	—	—
アニオン性基含有化合物	DMBA	32. 6	32. 6	33. 7	24. 6	33. 7	30. 4
活性水素原子含有 不飽和化合物	HEMA	—	—	—	—	—	—
	GLM	—	—	—	—	—	8
有機溶媒	MEK	207. 1	208. 7	160. 2	161. 2	160. 2	202. 9
不飽和有機溶媒	SM	—	—	—	—	—	—
有機溶媒 (追加分)	MEK	138. 1	139. 1	106. 8	107. 5	106. 8	135. 2
中和剤	15%DMEtA	117. 5	—	—	—	121. 6	109. 9
	TEA	—	20. 0	18. 4	15. 1	—	—
ポリアミン	10%A-EA	192. 3	192. 3	192. 3	192. 3	192. 3	192. 3
脱イオン水		1268. 2	1377. 1	1086. 8	1232. 1	1355. 5	1694. 7
不飽和化合物 (追加分)	SM	—	—	—	—	124	—
	MMA	—	—	—	—	—	120. 4
	TMP-A	—	—	—	—	—	—
	EGMA	—	—	—	—	—	6. 3
ラジカル重合開始剤	AIBN	—	—	—	—	7. 9	8
金属ドライヤー (C) (部)	ミックスドライヤ	4. 4	—	—	—	5. 3	—
	NaPhCo	—	3. 7	3. 6	—	—	4. 5
	NaPhZr	—	5. 6	5. 3	—	—	6. 7
固形分 (%)		36. 8	36. 7	37. 7	33. 6	37. 7	37. 3
2 5 ° C 粘度 (m P a ・ s)		46	37	88	256	131	100
p H		7. 6	7. 6	7. 4	7. 8	8	7. 6
平均粒子径 (n m)		84	59	49	78	74	82

【 0 1 5 8 】

【表 3】

表 3

ポリウレタンアルキッド樹脂 エマルジョン (A) (部)		a 7	a 8	a 9	a 10	a 11
ポリイソシアネート	MDI	—	—	—	250. 2	250. 2
	TDI	174. 2	174. 2	174. 2	—	—
ポリオール	PPG	—	—	—	94	128. 6
	PTG	—	44. 3	39. 1	—	—
アルキッド樹脂	PES1	—	—	—	—	—
	PES2	254. 8	—	—	—	—
	PES3	—	—	—	—	—
	PES4	—	113. 9	—	—	—
	PES5	—	—	89. 3	—	—
低分子量ポリオール	DPG	—	—	—	25. 2	—
	DEG	—	—	—	20	27. 3
	NPG	38. 1	46	40. 7	—	—
	TMP	—	—	—	—	12. 4
アニオン性基 含有化合物	DMBA	—	—	23. 2	39	45. 7
	DMPA	29. 6	22. 2	—	—	—
活性水素原子含有 不飽和化合物	HEMA	—	—	—	26	—
	GLM	—	—	—	—	—
有機溶媒	MEK	165. 6	160. 3	118. 4	303	193. 4
不飽和有機溶媒	SM	—	—	—	—	116. 1
有機溶媒 (追加分)	MEK	165. 6	106. 8	78. 9	—	—
中和剤	15%DMEtA	—	—	—	156. 4	183. 4
	TEA	20	15. 1	14. 3	—	—
ポリアミン	10%A-EA	192. 3	192. 3	238. 1	138. 9	138. 9
脱イオン水		1109. 5	1224. 2	958	983. 4	1333
不飽和化合物 (追加分)	SM	—	—	—	—	—
	MMA	—	—	—	—	—
	TMP-A	—	—	—	—	17. 4
	EGMA	—	—	—	—	—
ラジカル重合開始剤	AIBN	—	—	—	—	3. 8
金属ドライヤー (C) (部)	ミックスドライヤー	—	—	—	—	—
	NaPhMn	3. 6	—	—	—	—
固形分 (%)		38	32. 4	41. 6	34. 9	35
25℃粘度 (mPa・s)		300	5340	660	3400	42
pH		7. 4	7. 8	7. 6	8. 3	8. 6
平均粒子径 (nm)		79	60	71	31	88

【0159】

なお、表 2 及び表 3 における成分とその略号は下記の通りである。

【0160】

[ポリイソシアネート]

MDI : 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI : トリレンジイソシアネート (三井武田ケミカル (株) 製、コスモネート T - 80)

[ポリオール]

PPG : 分子量 1000 のポリプロピレングリコール (三井武田ケミカル (株) 製、アクトコール P - 22)

PTG : 分子量 2000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール (保土谷化学工業 (

10

20

30

40

50

株)製、PTG-2000SN)

[低分子量ポリオール]

DPG:ジプロピレングリコール

DEG:ジエチレングリコール

NPG:ネオペンチルグリコール

TMP:トリメチロールプロパン。

【0161】

[アニオン性基含有化合物]

DMA:ジメチロールブタン酸

DMPA:ジメチロールプロピオン酸

10

[活性水素原子含有不飽和化合物]

HMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

GLM:グリセロールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマー GLM)

。

【0162】

[有機溶媒]

MEK:メチルエチルケトン

[活性水素原子非含有不飽和化合物(不飽和有機溶媒)]

SM:スチレン

MMA:メチルメタクリレート

20

TMP-A:トリメチロールプロパントリアクリレート

EGMA:エチレングリコールジメタクリレート。

【0163】

[中和剤]

15%DMEA:15%の2-ジメチルアミノエタノール水溶液

TEA:トリエチルアミン

[ポリアミン]

10%A-EA:10%のN-(2-アミノエチル)エタノールアミン水溶液

[ラジカル重合開始剤]

AIBN:2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

30

[金属ドライヤー]

ミックスドライヤー:コバルト含有量5重量%、リチウム含有量0.2重量%、ジルコニウム含有量7.5重量%の鉛フリードライヤー(ユーシービー・ジャパン(株)製、ADDITOL Vxw6206)

NaPhCo:ナフテン酸コバルト(コバルト含有量6重量%)

NaPhZr:ナフテン酸ジルコニウム(ジルコニウム含有量6重量%)

NaPhMn:ナフテン酸マンガン(マンガン含有量6重量%)。

【0164】

実施例1

[二液硬化型水性塗料(c1)の調製]

40

前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン(a1)178.4部に成膜助剤としてN-メチルピロリドン(NMP)9.4部を加え、硬化剤(B)としてポリオキシエチレン変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー(三井武田ケミカル(株)製、タケネートWD-240)12.2部を混合することにより、二液硬化型水性塗料(c1)を調製した。

【0165】

[評価用塗膜の調製]

得られた二液硬化型水性塗料(c1)を100μmのアプリケーターを使用し、ガラス板および鋼板に塗布した。なお、前記水性塗料をガラス板に塗布した後、室温にて1週間乾燥硬化させて、評価用の塗膜とした。また、前記水性塗料を鋼板に塗布した後、120

50

にて30分間焼き付けを行い、評価用の塗膜とした。

【0166】

また、240番のサンドペーパーにて素地を研磨したブナ木材に、刷毛塗りを行い翌日まで室温にて乾燥硬化し、400番のサンドペーパーを用い塗膜表面を研磨し、再度刷毛塗りを行った。その後、重ね塗りを2回繰り返して合計4層の塗膜を作成し、最終の塗布後、室温にて1週間乾燥硬化させて、評価用の塗膜とした。

【0167】

実施例2～9

表4に示す配合処方において、実施例1と同様の操作により、二液硬化型水性塗料(c2～c9)を調製し、実施例1と同様の操作により、評価用の塗膜を形成した。

10

【0168】

比較例1～4

表3に示す配合処方において、実施例1と同様の操作により、二液硬化型水性塗料(c10～c13)を調製し、実施例1と同様の操作により、評価用の塗膜を形成した。なお、比較例3および4は、硬化剤(B)を混合していないので、実施例3および4において硬化剤を含まない配合処方となる。

【0169】

【表 4】

表 4

配合処方 (部)		実 施 例											比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4		
		c 1	c 2	c 3	c 4	c 5	c 6	c 7	c 8	c 9	c 10	c 11	c 12	c 13		
ポリウレタン アルキッド樹脂 エマルジョン (A)	a 1	178.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	a 2	—	178.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	a 3	—	—	176.7	—	—	—	—	—	—	—	189.8	—	—		
	a 4	—	—	—	176.4	—	—	—	—	—	—	—	190.8	—		
	a 5	—	—	—	—	179.1	—	—	—	—	—	—	—	—		
	a 6	—	—	—	—	—	180.7	—	—	—	—	—	—	—		
	a 7	—	—	—	—	—	—	179.4	—	—	—	—	—	—		
	a 8	—	—	—	—	—	—	—	175.3	—	—	—	—	—		
	a 9	—	—	—	—	—	—	—	—	169.7	—	—	—	—		
	a 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	174.4	—	—	—		
	a 11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	177.7	—	—		
成膜助剤 (NMP)		9.4	9.4	9.5	13.6	9.6	9.6	9.8	9.8	13	16.1	9.2	9.4	10.2	9.2	
硬化剤 (B)	B 1	12.2	11.9	13.8	10	11.3	9.7	—	—	—	—	16.4	12.9	—	—	
	B 2	—	—	—	—	—	—	10.8	11.7	14.2	—	—	—	—	—	
(B)のイソシアネート基／ (A)の活性水素原子の当量比		1.02	1.01	1.07	0.85	1.07	0.99	0.77	0.95	0.8	1.34	1.2	—	—	—	

【 0 1 7 0 】

なお、表 4 における成分及びその略号は下記の通りである。

【 0 1 7 1 】

〔 成膜助剤 〕

NMP : N－メチルピロリドン

〔 硬化剤 (B) 〕

B 1 : ポリオキシエチレン変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、三井武田ケミカル (株) 製、タケネート WD - 240、イソシアネート基含有量 16.9 重量%

B 2 : ポリオキシエチレンポリオキシアルキレン変性ヘキサメチレンジイソシアネート

10

20

30

40

50

トリマー、三井武田ケミカル（株）製、タケネート WD - 248、イソシアネート基含有量 15.4 重量 %。

【 0 1 7 2 】

〔 評価 〕

（ 1 ）ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（ A ）と硬化剤（ B ）との相溶性

活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（ a 1 ~ a 1 1 ）の調製例で得られたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン（ A ）と硬化剤（ B ）とを 3 0 0 m l のサンプル瓶にて約 1 分間、表 4 に示す割合で混合したときの相溶性を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 7 3 】

- ：サンプル瓶を軽く振って完全に混合できる
- ：サンプル瓶を強く振ると完全に混合できる
- ：サンプル瓶を強く振ってなんとか混合できる（時間が経過すると相分離を起こす）

×：サンプル瓶を強く振っても混合できずに相分離を起こす。

【 0 1 7 4 】

（ 2 ）塗膜の成膜性

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料をガラス板に塗布したときの塗膜の成膜性を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 7 5 】

- ：塗膜にひび割れが発生しない（問題なく塗膜が得られる）
- ：塗膜の一部分にひび割れが発生する
- ：塗膜全体にひび割れが発生する

×：成膜できず。

【 0 1 7 6 】

（ 3 ）塗膜外観

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料をブナ木材に 4 層塗布したときの塗膜外観を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 7 7 】

- ：塗膜全体が高光沢であり肉持ち感がある
- ：塗膜全体に光沢がある
- ：塗膜全体が艶消し状態であるか又は白濁している

×：塗膜全体にひび割れが発生する。

【 0 1 7 8 】

（ 4 ）耐水性

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料を、ガラス板、鋼板およびブナ木材（ 4 層 ）に塗布したときの塗膜表面に水を垂らし、水が揮発しないように覆って、 2 4 時間保持した後の塗膜状態を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 7 9 】

- ：塗膜全体に何ら変化がみられない
- ：塗膜が部分的に膨潤する（プリスターが発生する）
- ：塗膜全体が膨潤または白化する

×：塗膜全体が溶解する

××：ひび割れに水が染み込み評価ができない。

【 0 1 8 0 】

（ 5 ）耐湿熱性

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料を、ガラス板、鋼板およびブナ木材（ 4 層 ）に塗布したときの塗膜表面に沸騰水を垂らし、直ちに沸騰水を入れたガラス瓶（底の部分に若干の空間ができる直径約 5 c m の瓶）をその上に乗せて、水蒸気が揮発しないように覆って 2 0 分間保持した後の塗膜状態を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 8 1 】

- ：塗膜全体に何ら変化がみられない
- ：塗膜が部分的に膨潤する
- ：塗膜全体が膨潤または白化する
- ×：塗膜全体が溶解する
- ××：ひび割れに沸騰水が染み込み評価ができない。

【 0 1 8 2 】

(6) 耐溶剤性

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料をガラス板および鋼板に塗布したときの塗膜をメチルエチルケトンにてラビング試験（割り箸の先端部にガーゼを付け、メチルエチルケトンに浸したあと塗膜を擦る）を行ったときに、塗膜が剥がれるまでの回数（一往復で一回とし、上限は１００回とする）を、以下の基準で評価した。

10

【 0 1 8 3 】

- ：１００回以上でも剥がれず、塗膜全体に何ら変化がみられない
- ：１００回以上でも剥がれないが、塗膜全体が若干膨潤する
- ：５０回以下で塗膜全体が剥がれる
- ×：１０回以下で塗膜全体が剥がれる。

【 0 1 8 4 】

(7) 鉛筆硬度

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料をガラス板、鋼板およびブナ木材（４層）に塗布したときの塗膜について、ＪＩＳ Ｋ ５ ６ ０ ０ - ５ - ４ に準拠して鉛筆硬度を測定した。

20

【 0 1 8 5 】

(8) 耐マジック汚染性

各実施例および各比較例で得られた二液硬化型水性塗料をブナ木材に４層塗布して形成した塗膜に黒および赤のキシレン入りマジックで線を書き、３時間保持した後、エタノールにて拭き取り塗膜状態を目視にて、以下の基準で評価した。

【 0 1 8 6 】

- ：黒、赤のマジックが完全に拭き取れる
- ：黒、赤のマジックが部分的またはどちらかの色のみ拭き取れる
- ：黒、赤のマジックが拭き取れるが、塗膜ごと溶解する
- ×：黒、赤のマジックが塗膜に染み込み、全く拭き取れない。

30

【 0 1 8 7 】

各実施例および各比較例の評価結果を表５に示す。

【 0 1 8 8 】

【表 5】

表 5

		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
ポリウレタンアルキッド樹脂エマル ジョン(A)と硬化剤(B)との相溶性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	—	—
	塗膜の成膜性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	◎
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	×
耐湿熱性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
耐溶剤性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	×
鉛筆硬度		H	H	H	H	H	H	H	H	H	HB	HB	HB	F
		3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	2H	2H	2H	2H
		H	H	H	H	F	H	H	H	H	6B	6B	3B	2B
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
耐マジック汚染性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△

【 0 1 8 9 】

表 5 の結果から明らかなように、実施例の塗料では、各種特性に優れている。これに対して比較例の塗料では、耐水性や耐湿熱性、耐溶剤性などを向上できない。また、硬度の発現に長時間を要する。

【 0 1 9 0 】

実施例 1 0

2 3 , 5 0 % R H の条件下で、前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エ

10

20

30

40

50

マルジョン (a 4) 88.2 部に、成膜助剤として N - メチルピロリドン (NMP) 6.8 部を加えたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、硬化剤 (B) として、ポリオキシエチレンポリオキシアルキレン変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート WD - 248、イソシアネート基含有量 15.4 %) と、水道水とを、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) / 硬化剤 (B) / 水道水 = 95 / 5 / 95 の割合 (重量比) で混合し、二液硬化型水性プライマーを調製した。予め表面をエアブローにて処理したスレート板の表面に、23、50 % RH の条件下で、調製した直後の前記二液硬化型水性プライマーを刷毛で塗布量が 150 g/m^2 となるよう均一に塗布し、3 時間放置した。この塗膜表面に、主剤と硬化剤とを 1 : 1 (重量比) の割合で混合した直後の二液型ウレタン系樹脂 (床用塗膜材、三井武田ケミカル (株) 製、主剤：タケネート F - 135、硬化剤：タケラック PC - 5300) をコテを用いて塗布量が 2000 g/m^2 となるよう均一に塗布し、23、50 RH 下で、7 日間養生し、スレート板塗布サンプルを作製した。

10

【0191】

実施例 11

前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a 4) 88.2 部に、成膜助剤として N - メチルピロリドン (NMP) 6.8 部を加えたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、硬化剤 (B) として、80 % 濃度で前記変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー (タケネート WD - 248) を含有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 溶液と、水道水とを、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) / 硬化剤 (B) / 水道水 = 95 / 6.3 / 95 の割合 (重量比) で混合した二液硬化型水性プライマーを用いたこと以外は実施例 10 と同様の方法でスレート板塗布サンプルを作製した。

20

【0192】

実施例 12

前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a 4) 88.2 部に、成膜助剤として N - メチルピロリドン (NMP) 6.8 部を加えたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、硬化剤 (B) として、80 % 濃度で前記変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー (タケネート WD - 248) を含有するアセトン溶液と、水道水とを、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) / 硬化剤 (B) / 水道水 = 95 / 6.3 / 95 の割合 (重量比) で混合した二液硬化型水性プライマーを用いたこと以外は実施例 10 と同様の方法でスレート板塗布サンプルを作製した。

30

【0193】

実施例 13

前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a 9) 86.8 部に、成膜助剤として N - メチルピロリドン (NMP) 8.2 部を加えたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、硬化剤 (B) として、80 % 濃度で前記変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー (タケネート WD - 248) を含有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 溶液と、水道水とを、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) / 硬化剤 (B) / 水道水 = 95 / 6.3 / 95 の割合 (重量比) で混合した二液硬化型水性プライマーを用いたこと以外は実施例 10 と同様の方法でスレート板塗布サンプルを作製した。

40

【0194】

実施例 14

前記活性水素原子含有ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (a 2) 90.3 部に、成膜助剤として N - メチルピロリドン (NMP) 4.7 部を加えたポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) と、硬化剤 (B) として、前記変性ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー (タケネート WD - 248) と、水道水とを、ポリウレタンアルキッド樹脂エマルジョン (A) / 硬化剤 (B) / 水道水 = 95 / 5 / 95 の割合 (重量比) で混合した二液硬化型水性プライマーを用いたこと以外は実施例 10 と同様の方法でスレート

50

板塗布サンプルを作製した。

【 0 1 9 5 】

比較例 5

二液硬化型水性プライマーの代わりに、T D I 系 1 液湿気硬化型溶剤系プライマー組成物（三井武田ケミカル（株）製、タケネート M - 4 0 2 p ）を用いたこと以外は実施例 1 0 と同様の方法でスレート板塗布サンプルを作製した。

【 0 1 9 6 】

比較例 6

二液硬化型水性プライマーの代わりに、M D I 系 1 液湿気硬化型溶剤系プライマー組成物（三井武田ケミカル（株）製、ハイブレン A X - 6 1 6 ）を用いたこと以外は実施例 1 0 と同様の方法でスレート板塗布サンプルを作製した。

【 0 1 9 7 】

これらの実施例 1 0 ～ 1 4 及び比較例 5 ～ 6 の評価用スレート板塗布サンプルを以下の評価試験に供した。

【 0 1 9 8 】

〔 評価試験 〕

（ 1 ）耐水後の外観変化

蓋付きのプラスチック容器に水道水を充填し、サンプル（塗膜が形成されたスレート板）の全体が完全に水に浸かるような状態で水中に浸漬し、2 3 , 5 0 % R H で 7 日間放置した。その後、水より取り出し、ポリウレタン塗膜の表面状態を目視で観察して、剥がれ、膨れが見られないサンプルは、剥がれ、膨れ等の変化が認められたサンプルを X とした。

【 0 1 9 9 】

（ 2 ）常態接着性

サンプルのポリウレタン塗膜表面に、2 5 m m 幅で切り目を入れ、9 0 度ピール試験によって接着強度（N / m m ）を測定した。

【 0 2 0 0 】

（ 3 ）耐水接着性

耐水後の外観評価で用いたサンプルを用いて、常態接着性と同じ方法で接着強度（N / m m ）を測定した。

【 0 2 0 1 】

（ 4 ）乾燥接着性

耐水後の外観評価で用いたサンプルを 2 3 , 5 0 % R H の条件下で 1 日間放置後、常態接着性と同じ方法で接着強度（N / m m ）を測定した。

【 0 2 0 2 】

各実施例および各比較例の試験結果を表 6 に示す。

【 0 2 0 3 】

【 表 6 】

表 6

	実 施 例					比 較 例	
	10	11	12	13	14	5	6
外観変化	○	○	○	○	○	○	○
常態密着性（N / m m ）	2. 02	1. 7	1. 59	2	1. 98	1. 23	2. 3
耐水密着性（N / m m ）	0. 94	1. 14	1. 17	1. 42	1. 13	0. 74	1. 4
乾燥密着性（N / m m ）	1. 1	1. 59	1. 73	1. 21	1. 59	0. 76	1. 41

【 0 2 0 4 】

表 6 の結果から明らかなように、実施例の水性プライマーでは、各種無機材料被着体、上塗り材への接着性、耐久性に優れた溶剤系プライマー並みの二液硬化型水性プライマーが得られる。

フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平 8 - 2 5 3 5 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 4 2

C 0 9 D 5 / 0 0

C 0 9 D 5 / 0 2

C 0 9 D 7 / 1 2

C 0 9 D 1 7 5 / 0 6