

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-172007

(P2012-172007A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 75/04 (2006.01)		C O 8 L 75/04	4 J O O 2
C O 8 G 18/62 (2006.01)		C O 8 G 18/62	4 J O 3 4
C O 8 G 18/00 (2006.01)		C O 8 G 18/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-33324 (P2011-33324)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成23年2月18日 (2011.2.18)		三洋化成工業株式会社
			京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
		(72) 発明者	前原 増美
			京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
		F ターム (参考)	4J002 CK051 GH01 HA06
			4J034 BA03 DB05 DB08 DP18 HA07
			HC03 HC12 HC13 HC17 HC52
			HC64 HC67 HC71 JA01 LA24
			QC05 RA07

(54) 【発明の名称】 アクリルウレタン系樹脂水性分散体

(57) 【要約】

【課題】 水への分散安定性に優れると共に、乾燥皮膜の耐水性及び耐候性に優れるアクリルウレタン樹脂水性分散体を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基及び／又はスルホ基を有するアクリルウレタン樹脂（A U）及び水を含含有してなり、前記アクリルウレタン樹脂（A U）を分散させるための界面活性剤を含まないことを特徴とするアクリルウレタン樹脂水性分散体。（A U）の酸価は5～300であることが好ましく、前記カルボキシル基及び／又はスルホ基の少なくとも一部が、アンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びエチルジメチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種の中和剤で中和されてなることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カルボキシル基及び／又はスルホ基を有するアクリルウレタン樹脂（ＡＵ）及び水を含
有してなり、前記アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）を分散させるための界面活性剤を含ま
ないことを特徴とするアクリルウレタン樹脂水性分散体。

【請求項 2】

前記アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）の酸価が 5 ～ 300 である請求項 1 記載のアクリル
ウレタン樹脂水性分散体。

【請求項 3】

前記カルボキシル基及び／又はスルホ基の少なくとも一部が、アンモニア、モノメチル
アミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリ
エチルアミン及びエチルジメチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の中和剤
で中和されてなる請求項 1 又は 2 記載のアクリルウレタン樹脂水性分散体。

10

【請求項 4】

有機溶媒の含有量が 1000 ppm 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか記載のアクリル
ウレタン樹脂水性分散体。

【請求項 5】

前記アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）の体積平均粒子径が 0.01 ～ 5 μm である請求項
1 ～ 4 のいずれか記載のアクリルウレタン樹脂水性分散体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、アクリルウレタン系樹脂水性分散体に関する。更に詳しくは、環境適合性に
優れ、且つ耐候性及び耐水性に優れるアクリルウレタン系樹脂水性分散体に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、耐候性及び耐水性が要求されるコーティング剤には、アクリルポリオールとポリ
イソシアネートとを反応させて得られるアクリルウレタン樹脂が使用されており、特に優れ
た耐候性及び耐水性を発現させる方法として焼付時にアクリルポリオールとポリイソシア
ネートを反応させて架橋させる方法が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。しか
し、特許文献 1 に記載のアクリルウレタンは有機溶媒を使用しているため、ＶＯＣの発生
量が多い等、近年特に重要視されるようになった環境保全や安全性のニーズに合わない
という問題があった。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】****【特許文献 1】特開平 11 - 21499 号公報****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

40

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、有機溶媒を含有し
ないか、含有しても微量であり、水への分散安定性に優れると共に、乾燥皮膜の耐水性及
び耐候性に優れるアクリルウレタン樹脂水性分散体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発
明は、カルボキシル基及び／又はスルホ基を有するアクリルウレタン樹脂（ＡＵ）及び水
を含有してなり、前記アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）を分散させるための界面活性剤を含
まないことを特徴とするアクリルウレタン樹脂水性分散体である。

【発明の効果】

50

【 0 0 0 6 】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体は、有機溶媒を含有しないか、含有しても微量であるため、環境適合性及び安全性に優れる。また、アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）がカルボキシル基及び／又はスルホ基を有することにより、アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）を分散させるための界面活性剤を使用することなく分散安定性に優れる水分散体が得られるため、その乾燥皮膜の耐水性及び耐候性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本発明におけるアクリルウレタン樹脂（ＡＵ）は、アクリルポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）を反応させることにより得られ、樹脂中にカルボキシル基及び／又はスルホ基を有する。カルボキシル基及び／又はスルホ基を有することにより、アクリルウレタン樹脂（ＡＵ）を分散させるための界面活性剤を含有することなく分散安定性に優れ、乾燥皮膜の耐水性に優れる水性分散体を得ることができる。

【 0 0 0 8 】

アクリルポリオール（Ａ）としては、下記（１）～（７）のビニル系モノマーの共重合体であって、（１）と、（２）及び（３）の内の少なくとも１種とを必須構成モノマーとし、（Ａ）の構成モノマー中の（メタ）アクリル系モノマーの重量が５０重量％以上のものの等が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

（１）ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー：

炭素数２～１２のアルケノール、例えば（メタ）アリルアルコール、１－ブテン－３－オール及び２－ブテン－１－オール；炭素数４～１２のアルケンジオール、例えば２－ブテン－１，４－ジオール；ヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマー、例えばヒドロキシスチレン；炭素数５～８のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；炭素数３～３０のアルケニルエーテル、例えば２－ヒドロキシエチルプロペニルエーテル及び蔗糖アリルエーテル等。

【 0 0 1 0 】

（２）カルボキシル基含有ビニル系モノマー：

炭素数３～３０の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸並びにその無水物及びそのモノアルキル（炭素数１～２４）エステル、例えば（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル及び桂皮酸。

【 0 0 1 1 】

（３）スルホ基含有ビニル系モノマー：

炭素数２～１４のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸及びメチルビニルスルホン酸；スチレンスルホン酸及びその炭素数１～２４のアルキル置換体、例えば－メチルスチレンスルホン酸等；スルホ（ヒドロキシ）アルキル（炭素数１～８）－（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリルアミド、例えば、スルホプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸及び３－（メタ）アクリルアミド－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸；並びにアルキル（炭素数３～１８）（メタ）アリルスルホコハク酸エステル。

【 0 0 1 2 】

（４）ビニルエステル類：

不飽和アルコール又はヒドロキシスチレンと炭素数１～１２のモノ又はポリカルボン酸とのエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジベート、イソプロペニルアセテート、メチル－４－ビ

10

20

30

40

50

ニルベンゾエート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート及びアセトキシスチレン；不飽和カルボン酸アルコール（炭素数 1 ～ 30）エステル、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルノルボルネン（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、エチル - エトキシ（メタ）アクリレート、ジ（シクロ）アルキルフマレート（2 個のアルキル基は、炭素数 2 ～ 8 の、直鎖又は分岐の基である）及びジ（シクロ）アルキルマレエート（2 個のアルキル基は、炭素数 2 ～ 8 の、直鎖又は分岐の基である）；多価（2 ～ 3）アルコール不飽和カルボン酸エステル、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート；並びに重合度 5 ～ 50 のポリオキシアルキレン（炭素数 2 ～ 4）モノ又はポリ（2 ～ 3）オール不飽和カルボン酸エステル、例えばポリアルキレン（炭素数 2 ～ 4）グリコール鎖を有するビニル系モノマー〔ポリエチレングリコール（重合度 7）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度 9）モノ（メタ）アクリレート、メチルアルコールエチレンオキシド 10 モル付加物（メタ）アクリレート及びラウリルアルコールエチレンオキシド 30 モル付加物（メタ）アクリレート等。

10

20

【0013】

（5）ビニル系炭化水素：

（5 - 1）脂肪族ビニル系炭化水素：炭素数 2 ～ 20 のアルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン及び前記以外の - オレフィン等；並びに炭素数 4 ～ 20 のアルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、1, 4 - ペンタジエン、1, 5 - ヘキサジエン及び 1, 7 - オクタジエン。

（5 - 2）脂環式ビニル系炭化水素：モノ又はジシクロアルケン及びアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、（ジ）シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン及びビニルノルボルネン；並びにテルペン類、例えばピネン、リモネン及びインデン。

30

（5 - 3）芳香族ビニル系炭化水素（炭素数 8 ～ 20）：スチレン及びそのハイドロカルビル（アルキル、シクロアルキル、アラルキル及びノ又はアルケニル）置換体、例えば - メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4 - ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン及びトリビニルベンゼン；並びにビニルナフタレン。

【0014】

（6）エポキシ基含有ビニル系モノマー：グリシジル（メタ）アクリレート等。

（7）その他のビニル系モノマー：

40

ビニルスルホン、例えばビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキシド等；並びにイソシアネート含有ビニル系モノマー、例えばイソシアナトエチル（メタ）アクリレート、m - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート等。

【0015】

ヒドロキシ基含有ビニル系モノマーを使用することによりアクリルポリオール（A）に水酸基を導入することができる。また、カルボキシ基含有ビニル系モノマーを使用することによりアクリルウレタン樹脂（AU）にカルボキシ基を導入することができ、スルホ基含有ビニル系モノマー又はビニル系硫酸モノエステル化物を使用することによりアクリルウレタン樹脂（AU）にスルホ基を導入することができる。

50

【 0 0 1 6 】

尚、アクリルポリオール（A）は、顔料等の分散性を向上させる目的で、アクリルポリオール（A）又はその構成モノマーと反応可能な官能基を有するアルキド樹脂やポリエステル樹脂で変性されていてもよい。

【 0 0 1 7 】

上記ビニルモノマーの共重合に際して、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等の通常のラジカル重合開始剤を用いることができ、単独又は混合系で、上記ビニルモノマー成分の総重量に対して 0.1 ~ 5 重量%の範囲で使用される。更に、必要に応じて、ラウリルメルカプタン及び 2 - メルカプトエタノール等の連鎖移動剤を使用することができる。

10

【 0 0 1 8 】

アクリルポリオール（A）を得る際の反応には、有機溶媒（s）を用いることができる。

有機溶媒（s）としては、公知の有機溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、ジフェニルスルホン、 γ -ブチロラクトン、トルエン及びキシレン（各異性体及びそれらの混合物を含む）等が挙げられる。これらの有機溶媒（s）は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

20

有機溶媒（s）を使用する場合の使用量は、（A）の重量に対して 50 重量%以下、更に好ましくは 30 重量%以下であり、環境汚染の観点からは使用しないことが特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

アクリルポリオール（A）の製造における重合反応は、20 ~ 180、好ましくは 50 ~ 150 の範囲で行われる。温度が 20 未満の場合は、重合速度が遅くなる。また、温度が 180 以上になると重合反応を制御することが難しくなってしまう。反応時間は好ましくは 1 分 ~ 50 時間である。重合反応は不活性ガス存在下で行うことが好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

本発明におけるアクリルポリオール（A）の、次式から求められる 1 分子当たりの水酸基の平均数（ N_{OH} ）は 0.10 ~ 500 であることが好ましく、更に好ましくは 0.20 ~ 300 である。

$$N_{OH} = [(A) \text{ の数平均分子量 }] / [(A) \text{ の水酸基当量 }]$$

上記式における（A）の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって、ジメチルホルムアミドを溶媒として用い、標準ポリスチレンを基準にして測定される値であり、（A）の水酸基当量は、（A）の水酸基価から算出される水酸基 1 個当たりの分子量を意味する。

N_{OH} が 0.10 未満では、ポリイソシアネートと反応させたときの架橋密度が低く、耐候性及び耐水性が低下する傾向にあり、 N_{OH} が 500 を越えるとポリイソシアネートと反応させたときの架橋密度が高く、乾燥皮膜の造膜性が低下する傾向にある。

40

【 0 0 2 1 】

本発明のアクリルウレタン樹脂（AU）を構成するポリイソシアネート成分（B）としては、従来ポリウレタンの製造に使用されているもの等が使用できる。（B）としては、2 個以上のイソシアネート基を有し、炭素数 6 ~ 20（イソシアネート基中の炭素を除く、以下同様）の芳香族ポリイソシアネート（b1）、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族ポリイソシアネート（b2）、炭素数 4 ~ 15 の脂環式ポリイソシアネート（b3）、炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族ポリイソシアネート（b4）及びこれらのポリイソシアネートの変性物（b5）が挙げられる。（B）は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

50

。

【 0 0 2 2 】

炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族ポリイソシアネート (b 1) としては、例えば 1 , 3 - 又は 1 , 4 - フェレンジイソシアネート、 2 , 4 - 又は 2 , 6 - トリレンジイソシアネート (T D I)、粗製 T D I、 4 , 4 ' - 又は 2 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、粗製 M D I、ポリアリーールポリイソシアネート (P A P I)、 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、 4 , 4 ' , 4 '' - トリフェニルメタントリイソシアネート及び m - 又は p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートが挙げられる。上記及び以下において、特に規定しない限り % は重量 % を表す。

10

【 0 0 2 3 】

炭素数 2 ~ 1 8 の脂肪族ポリイソシアネート (b 2) としては、例えば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、ドデカメチレンジイソシアネート、 1 , 6 , 1 1 - 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) カーボネート及び 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が挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

炭素数 4 ~ 1 5 の脂環式ポリイソシアネート (b 3) としては、例えばイソホロンジイソシアネート (以下、 I P D I と略記)、 4 , 4 - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (以下、水添 M D I と略記)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス (2 - イソシアナトエチル) - 4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボキシレート及び 2 , 5 - 又は 2 , 6 - ノルボルナンジイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

炭素数 8 ~ 1 5 の芳香脂肪族ポリイソシアネート (b 4) としては、例えば m - 又は p - キシリレンジイソシアネート及び , , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

ポリイソシアネートの変性物 (b 5) としては、上記ポリイソシアネートの変性物 (ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基又はオキサゾリドン基含有変性物等 ; 遊離イソシアネート基含有量が通常 8 ~ 3 3 %、好ましくは 1 0 ~ 3 0 %、特に 1 2 ~ 2 9 % のもの)、例えば変性 M D I (ウレタン変性 M D I、カルボジイミド変性 M D I 及びトリヒドロカルビルホスフェート変性 M D I 等)、ウレタン変性 T D I、ビュレット変性 H D I、イソシアヌレート変性 H D I 及びイソシアヌレート変性 I P D I 等のポリイソシアネートの変性物が挙げられ、ウレタン変性ポリイソシアネート [過剰のポリイソシアネート (T D I 及び M D I 等) とポリオールとを反応させて得られる遊離イソシアネート含有プレポリマー] の製造に用いるポリオールとしては、炭素数 2 ~ 2 0 の非環式多価 (2 ~ 3 価又はそれ以上) アルコール並びにこれらのエチレンオキサイド及び / 又はプロピレンオキサイド付加物 (水酸基価から算出される平均分子量が 3 0 0 未満のもの) 等が挙げられる。

40

【 0 0 2 7 】

アクリルポリオール (A) とポリイソシアネート (B) を反応させてアクリルウレタン樹脂 (A U) を得るに際して、 (A) の水酸基と (B) のイソシアネート基の当量比 [(A) / (B)] が、 0 . 8 / 1 ~ 1 . 2 / 1 となる範囲で (A) と (B) を使用することが好ましい。当量比が 0 . 8 未満では、未反応のポリイソシアネートが乳化時に水と反応することにより樹脂中のウレア基含量が高くなり、乾燥皮膜の造膜性が低下する傾向にあ

50

る。また、1.2を超えると架橋密度が低くなり、耐水性、耐薬品性及び耐候性が低下する傾向にある。

【0028】

アクリルウレタン樹脂(AU)を得る際の反応には、上記有機溶媒(s)を用いることができる。

有機溶媒(s)を使用する場合の使用量は、(AU)の重量に対して50重量%以下、更に好ましくは30重量%以下であり、環境汚染の観点からは使用しないことが特に好ましい。

【0029】

アクリルウレタン樹脂(AU)の製造における重合反応は、20 ~ 180、好ましくは50 ~ 150の範囲で行われる。温度が10未満の場合は、重合速度が遅くなる。また、温度が180以上になると重合反応を制御することが難しくなってしまう。反応時間は好ましくは1分~50時間である。重合反応は不活性ガス存在下で行うことが好ましい。

10

【0030】

アクリルウレタン樹脂(AU)におけるカルボキシル基及びスルホ基の含有量は、樹脂の酸価を測定することにより定量することができる。(AU)の酸価は、分散安定性の観点から、5~300であることが好ましく、更に好ましくは10~280、特に好ましくは10~260である。

【0031】

20

アクリルウレタン樹脂(AU)が有するカルボキシル基及び/又はスルホ基を中和剤により中和することにより樹脂粒子の分散安定性が更に向上する。

【0032】

中和剤としては、例えばアンモニア、炭素数1~10のアミン化合物及びアルカリ金属(ナトリウム、カリウム及びリチウム等)の水酸化物が挙げられる。

炭素数1~10のアミン化合物としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン及びモノエタノールアミン等の1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン及びジエタノールアミン等の2級アミン並びにトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン及びトリエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。

30

【0033】

カルボキシル基及びスルホ基の中和剤としては、生成するアクリルウレタン樹脂(AU)の水性分散体の乾燥性及び乾燥後の耐水性の観点から、25における蒸気圧が高い化合物が好適である。このような観点から、アンモニア、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びエチルジメチルアミンが好ましく、更に好ましいのはアンモニア、モノエチルアミン、ジメチルアミン及びジエチルアミン、特に好ましいのはアンモニアである。中和剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0034】

中和剤の使用量は、アクリルウレタン樹脂水性分散体の分散安定性の観点から、アクリルウレタン樹脂中のカルボキシル基及びスルホ基1当量に対して、好ましくは0.1~3当量であり、更に好ましくは0.5~1当量である。

40

【0035】

本発明におけるアクリルウレタン樹脂(AU)の数平均分子量は、好ましくは2,000~2,000,000又はそれ以上、更に好ましくは5,000~500,000、特に好ましくは10,000~100,000である。アクリルウレタン樹脂(AU)の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって、ジメチルホルムアミドを溶媒として用い、標準ポリスチレンを基準にして測定される。

【0036】

アクリルポリオール(A)、アクリルウレタン樹脂(AU)を製造するための装置は、

50

攪拌又は混練可能なものであれば特に限定されず、コルベン、簡易加圧反応装置（オートクレープ）及び一軸又は二軸の混練機等が使用できるが、混練強度、密閉性及び加熱能力の観点から、一軸又は二軸の混練機が好ましい。一軸又は二軸の混練機としては、ニーダー〔（株）栗本鐵工製「KRCニーダー」等〕、一軸混練機及び二軸押出機〔池貝（株）製「PCM-30」等〕等が挙げられる。

【0037】

アクリルポリオール（A）、アクリルウレタン樹脂（AU）の製造に際しては、触媒、酸化防止剤、着色防止剤、遅延剤及び可塑剤等の添加剤を併用することができる。

【0038】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体は、アクリルウレタン樹脂（AU）、水並びに必要により上記中和剤、有機溶媒（s）及びその他の添加剤等を構成成分とする。

【0039】

アクリルウレタン樹脂（AU）を水に分散させる際に上述の有機溶媒（s）を使用することにより、アクリルウレタン樹脂（AU）の分散性を更に向上させることができる。

【0040】

有機溶媒（s）を使用する場合、その使用量は通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。尚、上述のアクリルポリオール（A）及びアクリルウレタン樹脂（AU）の製造時を含めて、有機溶媒（s）を使用した場合には、環境汚染の観点からアクリルウレタン水性分散体製造後に、これを好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは500ppm以下、特に好ましくは100ppm以下まで留去することが好ましく、有機溶媒（s）を使用せず、有機溶媒を実質的に含まないことが最も好ましい。

【0041】

その他の添加剤としては、pH調整剤、破泡剤、抑泡剤、脱泡剤、酸化防止剤、着色防止剤、可塑剤及び離型剤等が挙げられる。

【0042】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体の固形分濃度は、分散安定性及び輸送コストの観点から、好ましくは10～65重量%、更に好ましくは20～55重量%である。

【0043】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体中のアクリルウレタン樹脂（AU）の体積平均粒子径は、分散安定性の向上の観点から、0.01～5 μ mであることが好ましく、更に好ましくは0.01～4 μ m、特に好ましくは0.02～2 μ m、最も好ましくは0.03～0.8 μ mである。体積平均粒子径は、（AU）が有するカルボキシル基又はスルホ基の量や、必要により使用する有機溶媒（s）の量等により制御することができる。

【0044】

本発明における体積平均粒子径は、レーザー回折粒度分布測定装置〔例えば、LA-750（堀場制作所製）〕又は光散乱粒度分布測定装置〔例えば、ELS-8000（大塚電子株製）〕を用いて測定できる。

【0045】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体は、アクリルウレタン樹脂（AU）を必要により中和剤で中和し、水に分散させることで製造することができる。具体的には、分散混合装置として回転式分散混合装置を用いてアクリルウレタン樹脂（AU）の熔融温度未満の温度で水中に分散させる方法等が挙げられる。

【0046】

中和剤を使用する場合は、水分散工程前、水分散工程中又は水分散後のいずれの時期に添加してもよいが、アクリルウレタン樹脂の安定性及び水性分散体の安定性の観点から、水分散工程前又は水分散工程中に添加することが好ましい。

尚、製造に当たっては、必要により任意成分である上記有機溶媒（s）及びその他の添加剤が併用される。

【0047】

上記方法を用いるに当たり、アクリルウレタン樹脂（AU）が有機溶媒（s）の溶液で

10

20

30

40

50

ある場合はそのまま用いることができ、(AU)が固体である場合はその形状を0.2～50mmの粒状又はブロック状にすることが回転式分散混合装置に供給し易いという観点から好ましく、その大きさは、更に好ましくは0.5～30mm、特に好ましくは1～10mmである。

【0048】

アクリルウレタン樹脂(AU)を粒子状に調整する手段としては、裁断、ペレット化、粒子化又は粉碎する等の手段を用いることができる。この粒子状への調整は、水中又は水の非存在下において実施することができる。例えば、シート状に圧延したアクリルウレタン樹脂(AU)を角形ペレット機[(株)ホーライ製]で粒子状にする方法が挙げられる。

10

【0049】

粒子状に調整されたアクリルウレタン樹脂(AU)又は(AU)の有機溶媒溶液を、水等とともに回転式分散混合装置に導入するが、この装置の主たる分散原理は、駆動部の回転等によって粒子に外部から剪断力を与えて粉碎し、分散させるという原理である。またこの装置は、常圧又は加圧下で稼働させることができる。

【0050】

回転式分散混合装置としては、例えばTKホモキサー[ブライミクス(株)製]、クレアミックス[エムテック(株)製]、フィルミックス[ブライミクス(株)製]、ウルトラターラックス[IKA(株)製]、エバラマイルダー[荏原製作所(株)製]、キャピトロン(ユーロテック社製)及びバイオミキサー[日本精機(株)製]が挙げられ、これらの2種類以上の装置を併用してもかまわない。

20

【0051】

回転式分散混合装置を用いてアクリルウレタン樹脂(AU)を分散混合処理する際の分散液の温度としては、アクリルウレタン樹脂(AU)の分解や劣化等を防ぐ観点から、アクリルウレタン樹脂(AU)の溶融温度未満、好ましくは溶融温度よりも5℃以上低い温度で室温以上の温度、更に好ましくは溶融温度よりも10～120℃低い温度で室温以上の温度が、分散効率及び分解・劣化抑制の観点から好ましい。

【0052】

アクリルウレタン樹脂(AU)又は(AU)の有機溶媒溶液と水との回転式分散混合装置内の滞留時間は、分解・劣化抑制の観点から0.1～60分であることが好ましく、更に好ましくは10～30分である。

30

【実施例】

【0053】

以下、実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下、部は重量部を意味する。

【0054】

<実施例1>

二軸混練機のKRCニーダーに、メチルメタクリレート120.0部、n-ブチルメタクリレート35.0部、エチルアクリレート20.0部、メタクリル酸8.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20部及びアゾビスイソブチロニトリル0.6部の混合液を窒素雰囲気下で導入した。180℃で60分間混練して重合させた後、更に水添MDI20.1部を用いてウレタン化反応を行うことによりアクリルウレタン樹脂を得た。このアクリルウレタン樹脂100部を200℃に熱した加圧プレス機で圧延し、角形ペレタイザー[(株)ホーライ製]にて裁断した後、温度制御可能な耐圧容器にイオン交換水220.7部及びトリエチルアミン9.9部と共に仕込み、TKホモキサー[ブライミクス(株)製]を用いて180℃40分間分散処理することで本発明のアクリルウレタン水性分散体を得た。

40

【0055】

<比較例1>

実施例1のメタクリル酸をメチルメタクリレートに代える以外は同様にして作製したア

50

クリルウレタン樹脂 15 部を N - メチル - 2 - ピロリドン 150 部に溶解させた後、得られた溶液を界面活性剤としてのオクチルフェノールエチレンオキサイド 12 モル付加物の 1 重量 % 水溶液 150 部に攪拌しながら添加し、比較用のアクリルウレタン水性分散体を得た。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 及び比較例 1 で得られたアクリルウレタン樹脂の酸価を以下の方法で測定した結果を表 1 に示す。また、実施例 1 及び比較例 1 で得られた水性分散体におけるアクリルウレタン樹脂の固形分濃度、体積平均粒子径、造膜性、アクリルウレタン樹脂皮膜の耐水性を以下の方法で測定又は評価した結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

< 樹脂の酸価 >

本発明におけるアクリルウレタン樹脂の酸価 ($\text{mg KOH} / \text{g}$) の測定法は以下の通りである。

(1) アクリルウレタン樹脂を N , N - ジメチルホルムアミドで約 5 % に希釈し、N / 10 KOH 水溶液で電位差滴定する。

(2) 次式を用いて酸価を決定する。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = (A \times f \times 5.61) / S$$

但し、A は 0 . 1 mol / L 水酸化カリウム滴定用溶液の mL 数、f は 0 . 1 mol / L 水酸化カリウム滴定用溶液の力価、S は試料採取量 (g) である。

【 0 0 5 8 】

< 固形分濃度 >

アクリルウレタン樹脂水性分散体約 1 g をペトリ皿上にうすく伸ばし、精秤した後、循環式定温乾燥機を用いて 130 で、45 分間加熱した後の重量を精秤し、加熱前の重量に対する加熱後の残存重量の割合 (百分率) を計算する。

【 0 0 5 9 】

< 体積平均粒子径 >

アクリルウレタン樹脂水性分散体を、イオン交換水でアクリルウレタン樹脂の固形分が 0 . 01 % となるよう希釈した後、光散乱粒度分布測定装置 [ELS - 8000 (大塚電子 (株) 製)] を用いて測定する。

【 0 0 6 0 】

< 造膜性 >

アクリルウレタン樹脂水性分散体を 10 $\text{cm} \times 20 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ のポリプロピレン製モールドに乾燥後の膜厚が 0 . 2 \pm 0 . 1 mm になる量を流し込み、常温で 48 時間乾燥後に造膜しているかどうかを目視評価する。均一に造膜している場合は、皮膜に割れが生じている等均一に造膜していない場合は \times とする。

【 0 0 6 1 】

< 皮膜の耐水性 >

アクリルウレタン樹脂水性分散体を 10 $\text{cm} \times 20 \text{cm} \times 1 \text{cm}$ のポリプロピレン製モールドに乾燥後の膜厚が 0 . 2 \pm 0 . 1 mm になる量を流し込み、常温で 48 時間乾燥して得られた皮膜を、イオン交換水に 24 時間浸漬した後、取り出した皮膜の状態を目視評価する。全く変化しない場合は、白化が見られる場合は \times とする。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

【表 1】

		実施例1	比較例1
アクリルウレタン樹脂の酸価		24.5	0
アクリルウレタン 樹脂水性 分散体	固形分濃度(%)	30	5
	体積平均粒子径(μm)	0.14	2.11
	造膜性	○	×
	皮膜の耐水性	○	×

【産業上の利用可能性】

10

【0063】

本発明のアクリルウレタン樹脂水性分散体は、水性塗料（例えば、自動車用塗料、建材用塗料、家電用塗料及びプラスチック用塗料）、コーティング剤（防錆用コーティング、防水コーティング、防汚コーティング及び撥水コーティング等）、接着剤（木工用接着剤、金属部品用接着剤、プラスチック用接着剤、電子基盤用接着剤及び布用接着剤等）、粘着剤、繊維加工剤（顔料捺染用バインダー、不織布用バインダー、補強繊維用集束剤及び抗菌剤用バインダー等）及び人工皮革・合成皮革用原料等に幅広く使用することができる。

。