

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165569 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/66 (2006.01) *C08L 75/00* (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01) *C09D 175/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064135
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)
- (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 2011-122106 2011 年 5 月 31 日(31.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森上 敦史 (MORIKAMI, Atsushi). 内 貴 昌 弘 (NAIKI, Masahiro). 足立 文夫 (ADACHI, Fumio). 高橋 学 (TAKAHASHI, Manabu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3-7-1 霞が関東急ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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 AND COATING COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 水性ポリウレタン樹脂分散体及びそれを含有するコーティング用組成物

(57) Abstract: The invention provides an aqueous polyurethane resin dispersion wherein a polyurethane resin obtained by reacting (A) a polyurethane prepolymer, which is obtained by reacting (a) a polyisocyanate compound, (b) a polyol compound containing a polycarbonate polyol having a number-average molecular weight of 800 to 3,500, and (c) an acidic group-containing polyol compound, and (B) a chain extender is dispersed in an aqueous medium; the chain extender (B) contains a polyamine compound having a total of three or more amino groups and/or imino groups per molecule; and the polyurethane resin has a urethane bond content of 5 - 10 wt% by solid content, a urea bond content of 2 - 7 wt% by solid content, and a carbonate bond content of 15 to 40 wt% by solid content, but does not contain ether bonds or ester bonds, has a crosslinking point density of $1 \cdot 0 \times 10^{-4} \sim 1 \cdot 0 \times 10^{-3}$ mol/g, has an acid value of 12 to 20 mg KOH/g, and has a weight-average molecular weight of 100,000 or greater.

(57) 要約: 本発明は、(a) ポリイソシアネート化合物、(b) 数平均分子量が 800 ~ 3500 であるポリカーボネートポリオールを含むポリオール化合物、並びに (c) 酸性基含有ポリオール化合物を反応させて得られる (A) ポリウレタンプレポリマーと、(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おり、前記 (B) 鎖延長剤が、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有し、前記ポリウレタン樹脂は、それぞれ固形分基準で、ウレタン結合の含有割合が 5 ~ 10 重量%であり、ウレア結合の含有割合が 2 ~ 7 重量%であり、カーボネート結合の含有割合が 15 ~ 40 重量%であり、エーテル結合及びエステル結合を有さず、架橋点密度が $1 \cdot 0 \times 10^{-4} \sim 1 \cdot 0 \times 10^{-3}$ モル/g であり、酸価が 12 ~ 20 mg KOH/g であり、かつ重量平均分子量が 100,000 以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体を提供する。

WO 2012/165569 A1

明 細 書

発明の名称：

水性ポリウレタン樹脂分散体及びそれを含有するコーティング用組成物 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有するコーティング用組成物及び前記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、ゴムの性質を有する塗膜をもたらすことができ、従来の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、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。

ポリカーボネート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、塗料、接着剤、合成皮革、インキバインダー等に用いられる耐久性のあるポリウレタン樹脂を製造することができる。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の特徴は、カーボネート基の高い凝集力によって発現し、ポリエーテルポリオールを用いた場合やポリエステルポリオールを用いた場合に比べて、耐加水分解性、耐熱性、耐油性、弾性回復性、耐摩耗性、耐候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、水分散型ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂組成物より得られるフィルムにおいても、耐光性、耐熱性、耐加水分解性、耐油性に優れることが知られている（特許文献1参照）。

[0003] 本発明者らは、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している（特許文献2参照）。

[0004] 水性ポリウレタン樹脂分散体の貯蔵安定性を高めるための手段として、分子内に3つ以上のアミノ基を有する多官能アミンとイソシアネートとの反応により三次元架橋を導入するという手法が知られている（特許文献3及び特許文献4参照）。

[0005] 一方で、水性ポリウレタン樹脂分散体には、種々の顔料等の添加剤が添加されることがある。水性媒体中に分散しにくい顔料を添加する場合には、顔料と共に、分散剤として非水溶性有機溶剤を水性樹脂分散体に添加することが行われている（特許文献5参照）。しかし、水性ポリウレタン樹脂分散体に非水溶性有機溶剤を添加した場合、水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度が増加し、取り扱い性が悪くなったり、スプレー噴霧等を行う際の吐出性が悪くなったりする等の問題が生じていた。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-120757号公報
特許文献2：国際公開第2010/098318号公報
特許文献3：特開2010-132779号公報
特許文献4：特開2009-179736号公報
特許文献5：特開2003-327895号公報

非特許文献

- [0007] 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2章 第43ページ

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、非水溶性有機溶剤を添加した際にも水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度の増加率が低く、かつ、耐水性に優れ、弾性率の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を課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、前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) 数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールを含むポリオール化合物、及び(c) 酸性基含有ポリオール化合物を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、(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おり、

前記(B) 鎖延長剤が、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有し、

前記ポリウレタン樹脂は、それぞれ固形分基準で、ウレタン結合の含有割合が5～10重量%であり、ウレア結合の含有割合が2～7重量%であり、カーボネート結合の含有割合が15～40重量%であり、エーテル結合及びエステル結合を有さず、架橋点密度が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル/gであり、酸価が12～20mg KOH/gであり、かつ重量平均分子量が100,000以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体。

[2] ポリウレタン樹脂が脂環構造を含み、かつ脂環構造の含有割合が固形分基準で10～40重量%である、前記[1]に記載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、アロファネート結合を有しないポリイソシアネート化合物である、前記[1]又は[2]に記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[4] (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を含有する、前記[1]～[3]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[5] (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を80モル%以上で含有する、前記[1]～[4]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[6] (B) 鎖延長剤が、1分子中に2つのNH₂基と1つ以上のNH基とを有するポリアミン化合物を含有する、前記[1]～[5]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[7] (b) ポリオール化合物が、1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能アルコールを10モル%以上50モル%未満で含有する、前記[1]～[6]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[8] (A) ポリウレタンプレポリマーと、(B) 鎖延長剤との反応を、1分子中に3つ以上のイソシアナト基を有する多官能イソシアネート化合物の存在下に行うことにより得られる、前記[1]～[7]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体。

[9] 前記[1]～[8]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む、コーティング用組成物。

[10] さらに非水溶性有機溶剤を含む、前記[9]に記載のコーティング用組成物。

[11] 前記[1]～[8]のいずれか一つに記載の水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を基材に塗布し、加熱乾燥して得られる、ポリウレタン樹脂フィルム。

発明の効果

[0010] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、非水溶性有機溶剤を添加した際にも水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度の増加率が低く、取り扱い性や貯蔵安定性が良好である。また、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体を含むコーティング用組成物により得られる塗膜は、高い弾性率を示し、かつ完全に乾燥する前（基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度が約60～95重量%）であっても、水に対する膨潤率および溶解率が低い（すなわち、耐水性に優れている）ため

、さらに他の水性コーティング剤で塗装し、多層塗膜を得て同時に加熱乾燥させることができるため、作業効率の点からも優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0011] [(a) ポリイソシアネート化合物]

本発明における (a) ポリイソシアネート化合物は、エーテル結合及びエステル結合を有しないポリイソシアネート化合物であれば、特に制限されないが、1分子当りのイソシアナト基が2個のジイソシアネート化合物が好ましい。

具体的には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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、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等の芳香族ポリイソシアネート化合物；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 (HDI)、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、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；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 (水素添加TDI)、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。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0012] 前記 (a) ポリイソシアネート化合物の中でも、アロファネート結合を有しないポリイソシアネート化合物が好ましい。前記 (a) ポリイソシアネー

ト化合物が、アロファネート結合を有するポリイソシアネートを含有すると、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体より得られる塗膜やフィルムの引張強度、破断点伸度、破断エネルギー等が小さくなる傾向があり、塗膜やフィルムの耐衝撃性や引張特性が低くなる傾向がある。

[0013] 前記（a）ポリイソシアネート化合物の中でも、脂環式ポリイソシアネート化合物が好ましい。前記脂環式ポリイソシアネート化合物を用いることにより、黄変しにくい塗膜を得ることができ、得られた塗膜の硬度がより高くなる傾向がある。脂環式ポリイソシアネート化合物としては、脂環式ジイソシアネート化合物が好ましい。中でも反応性の制御と得られる塗膜の弾性率が高いという観点から、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）を必須成分とし、（a）ポリイソシアネート化合物中におけるその割合が、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましい。

[0014] [(b) ポリオール化合物]

本発明における（b）ポリオール化合物は、（b-1）数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールを含むポリオール化合物である。

[0015] [(b-1) 数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオール]

本発明における数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールは、数平均分子量が800～3500であれば、特に制限されない。前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量が800未満であると、得られる塗膜の引張における破断エネルギーが低い場合がある。前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量が3500を超えると、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度が約60～95重量%）の耐水性が劣る場合がある。数平均分子量としては、かかる引張における破断エネルギー及び耐水性の観点から、

1000～2500がより好ましく、1分子当りの水酸基数が2つであるポリカーボネートジオールが好ましい。

- [0016] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、ポリオールと炭酸エステルとのエステル交換法やホスゲン法等の一般的な製造方法で製造されるポリカーボネートポリオールを用いることができる。前記(b)ポリオール化合物中における前記(b-1)数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールの割合は、形成される塗膜の引張における破断エネルギーの観点から、50～100モル%であることが好ましく、50～90モル%であることがより好ましく、80～90モル%であることが特に好ましい。本発明において、ポリカーボネート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。

$$M_n = (56100 \times \text{価数}) / \text{水酸基価}$$

- [0017] 前記式中において、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ものである。ポリカーボネートポリオールがポリカーボネートジオールの場合は価数が2となる。

- [0018] 前記ポリカーボネートポリオールの原料となるポリオールとしては、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-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、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や、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の脂肪族ジオール；1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール；1,4-ベンゼンジメタノール等の芳香族ジオール；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能ポリオール等を挙げることができる。前記ポリオールは、一種のみを用いて前

記ポリカーボネートポリオールとすることもできるし、複数種を併用してポリカーボネートポリオールとすることもできる。前記ポリカーボネートポリオールとしては、前記脂肪族ジオール又は脂環式ジオールより得られるポリカーボネートポリオールが好ましく、前記脂肪族ジオールより得られるポリカーボネートポリオールがより好ましく、1,6-ヘキサンジオールより得られるポリカーボネートポリオールが特に好ましい。

[0019] 本発明においては、前記ポリカーボネートポリオールとして、エーテル結合及びエステル結合を含有しないものを使用することにより、エーテル結合及びエステル結合を含有しない水性ポリウレタン樹脂とする。これにより、水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の耐水性を良好なものとすることができる。

[0020] [(b-2) 1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能アルコール]

本発明において、(b) ポリオール化合物中には、前記(b-1) 数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールの他に、(b-2) 1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能アルコールを含有するものが好ましい。多官能アルコールを使用することにより、(A) ポリウレタンプレポリマーに架橋構造が導入されるため、ポリウレタン樹脂の水への分散性が良好になる。(b-2) 1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能アルコールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のトリオール化合物や、ペンタエリスリトール等のテトラオール化合物などが挙げられる。(b-2) 1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能アルコールは、(b) ポリオール化合物中、モル基準で50%未満であることが好ましく、10～50%であることがより好ましく、10～20%であることが特に好ましい。(b-2) 多官能アルコールが(b) ポリオール中に、10モル%以上含まれると、(A) ポリウレタンプレポリマーに架橋構造が導入されるため、非水溶性有機溶剤共存下での水性ポリウレタン樹脂

分散体の貯蔵安定性が良好になり、かつ水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の耐水性も良好になる。また、（b-2）多官能アルコールが（b）ポリオール中に、50モル%以上含まれると、塗膜の破断エネルギーが低くなるため、耐衝撃性が低くなる場合がある。

[0021] 本発明においては、前記（b-2）多官能アルコールとして、エーテル結合及びエステル結合を含有しないものを使用することにより、エーテル結合及びエステル結合を含有しない水性ポリウレタン樹脂分散体とする。これにより、水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の耐水性が良好なものとなる。

[0022] [(b-3) その他のポリオール化合物]

本発明において、（b）ポリオール化合物中には、前記（b-1）数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールの他に、（b-3）その他のポリオール化合物を混合することもできる。（b-3）その他のポリオール化合物とは、（b-1）数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオール及び（b-2）1分子中に3つ以上の水酸基を有する多官能ポリオールと異なり、かつ、エーテル結合及びエステル結合を有しないポリオール化合物であり、前記（b-3）その他のポリオール化合物を併用する場合には、全ての（b）ポリオール化合物中におけるその割合が、20モル%未満であることが好ましく、0～10モル%がより好ましく、0～5モル%であることが特に好ましい。前記（b-3）その他のポリオール化合物は、特に制限されないが、例えば、数平均分子量が800～3500以外のポリカーボネートポリオール、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。これらポリオール化合物は、引張における破断エネルギーや塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度が約60

～95重量%)の耐水性を高めるために使用することができる。ここで、(b-3)その他のポリオール化合物の中には、次項で記載する(c)酸性基含有ポリオール化合物を含まない。

[0023] 本発明においては、前記(b-3)その他のポリオール化合物として、エーテル結合及びエステル結合を含有しないものを使用することにより、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体にポリウレタン樹脂がエーテル結合及びエステル結合を含有しないようにする。これにより、水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜(乾燥完了前:基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%)の良好な耐水性を得ることができる。

[0024] [(c)酸性基含有ポリオール化合物]

本発明における(c)酸性基含有ポリオール化合物としては、1分子中に2個以上の水酸基と1個以上の酸性基を含有する化合物であれば、特に制限されない。酸性基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、フェノール性水酸基等が挙げられる。具体的には、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等の2,2-ジメチロールアルカン酸、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-ジヒドロキシー-2-トルエンスルホン酸等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。前記酸性基含有ポリオール化合物の中でも入手の容易さの観点から、2,2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

[0025] 本発明においては、前記(c)酸性基含有ポリオール化合物として、エーテル結合及びエステル結合を含有しないものを使用することにより、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体にポリウレタン樹脂がエーテル結合及びエステル結合を含有しないようにする。これにより、水性ポリウレタン分散体を使用して形成した塗膜(乾燥完了前:基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%)は、より良好な耐水性を有するものとなる。

[0026] [(A) ポリウレタンプレポリマー]

本発明における (A) ポリウレタンプレポリマーは、少なくとも (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得られるポリウレタンプレポリマーであればよい。前記ポリウレタンプレポリマーの製造方法は、特に制限されないが、例えば、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 (A) ポリウレタンプレポリマーを合成する方法が挙げられる。

[0027] 前記ウレタン化触媒は、特に制限されないが、例えば、スズ系触媒（トリメチルスズラウレート、ジブチルスズジラウレート等）や鉛系触媒（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。中でも、反応性の観点から、ジブチルスズジラウレートが好ましい。

[0028] (a)、(b) 及び (c) の使用量は、以下が好ましい。(b) の使用量は、(a) に対してモル基準で 0.1～0.5 倍が好ましく、0.15～0.45 倍がより好ましく、0.2～0.4 倍が特に好ましい。(c) の使用量は、(b) に対してモル基準で 0.3～2.0 倍が好ましく、0.4～1.6 倍がより好ましく、0.5～1.3 倍が特に好ましい。

[0029] [(B) 鎖延長剤]

本発明における (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化合物を少なくとも 1 種含むことが必要である。任意成分として、前記 (B) 鎖延長剤は、(B-2) その他の鎖延長剤を含んでもよい。ただし、ポリウレタン樹脂とした場合に、架橋点密度が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル/g の範囲に入ることが必要である。架橋点密度が 1.0×10^{-4} モル/g 未満の場合、非水溶性有機溶剤を添加したときに粘度が増加する傾向にあり、貯蔵安定性が不十分

となる。さらに塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量％）の水系洗浄液への膨潤率が小さくなり、塗り直しを施すことが困難になる。架橋点密度が 1.0×10^{-3} モル/gを超える場合、引張における破断点伸びが小さくなり、衝撃に弱い塗膜しか得られない。

[0030] 前記（B）鎖延長剤中の（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化合物の割合は、10～100モル％であることが好ましく、50～100モル％であることがより好ましい。

[0031] （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化合物としては、エーテル結合及びエステル結合を有しないポリアミン化合物であれば、特に制限されないが、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などが挙げられる。これらの中でも、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つ以上のイミノ基を有するポリアミン又はその混合物が好ましい。

[0032] （B-2）その他の鎖延長剤としては、エーテル結合及びエステル結合を有しない化合物であれば、特に制限されないが、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-メチルー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-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-ヘキサジオール等のポリオール化合物、水等が挙げられ、中でも好ましくは1級ジアミン化合物が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0033] 前記(B)鎖延長剤の添加量は、前記(A)ウレタンプレポリマー中の鎖延長起点となる残存イソシアナト基の当量以下であることが好ましく、より好ましくは残存イソシアナト基の0.7~0.99当量である。残存イソシアナト基の当量を超えて鎖延長剤を添加すると、鎖延長されたウレタンポリマーの分子量が低下してしまう場合があり、得られた水性ポリウレタン樹脂分散体を使用して形成した塗膜の強度が低下する場合がある。

[0034] 本発明においては、前記(B)鎖延長剤として、エーテル結合及びエステル結合を含有しないものを使用することにより、得られる水性ポリウレタン樹脂分散体にポリウレタン樹脂がエーテル結合及びエステル結合を含有しないようにし、水性ポリウレタン分散体を使用して形成した塗膜(乾燥完了前: 基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60~95重量%)について、良好な耐水性を得ることができる。

[0035] [水性ポリウレタン樹脂分散体]

本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、以下の工程:

ー(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を反応させて(A)ポリウレタンプレポリマーを得る工程;

ー前記ポリウレタンプレポリマー中の酸性基を中和する工程;

ー前記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

ー前記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。なお、前記製造方法において、鎖延長剤の添加はポリウレタンプレポリマーの水系媒体への分散後でもよく、分散中でもよい。また、前記の各工程は、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。

[0036] 非水溶性有機溶剤共存下での水性ポリウレタン樹脂分散体の貯蔵安定性の観点で、下記の工程：

ー（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を反応させて（Ａ）ポリウレタンプレポリマーを得る工程；

ー前記ポリウレタンプレポリマー中の酸性基を中和する工程；

ー（Ｘ）１分子中に３つ以上のイソシアナト基を有する多官能イソシアネート化合物を添加・混合する工程；

ー前記（Ａ）ポリウレタンプレポリマーと（Ｘ）多官能イソシアネートの混合物を水系媒体中に分散させる工程；及び

ー前記（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方法により、水性ポリウレタン樹脂分散体を製造することがより好ましい。前記方法により製造した水性ポリウレタン樹脂分散体は、非水溶性有機溶剤共存下での貯蔵安定性が良好であり、得られる塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約６０～９５重量％）の耐水性も良好である。

[0037] 前記中和剤としては、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、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、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ塩、さらには、アンモニア等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数種を併用してもよい。前

記中和剤の中でも、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。中和剤の添加量は、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。

[0038] 前記水系媒体としては、水や水と親水性有機溶剤との混合媒体等が挙げられる。前記水としては、例えば、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粒子が不安定になることを考慮して、好ましくはイオン交換水が挙げられる。前記親水性有機溶剤としては、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-エチルピロリドン等の非プロトン性の親水性有機溶剤等が挙げられる。前記水系媒体中の前記親水性有機溶剤の量としては、0～20 重量%が好ましい。

[0039] (X) 多官能イソシアネートとしては、1, 6-ヘキサンジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート体、イソホロンジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネート 4 分子と 1, 6-ヘキサンジイソシアネート 1 分子とから得られるイソシアヌレート体などが挙げられる。(X) 多官能イソシアネートのイソシアナト基のモル数は、(A) ポリウレタンプレポリマーの残存イソシアナト基の 20 モル%以下が好ましく、1～15 モル%がより好ましく、3～10 モル%が特に好ましい。(X) 多官能イソシアネートのイソシアナト基が (A) ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基の 20 モル%を超えると、塗膜の引張における破断エネルギーが小さくなり、衝撃に対して弱いものとなる。

[0040] 本発明の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ウレタン結合の含有割合が、固形分基準で 5～10 重量%である必要があり、ウレア結合の含有割合が、固形分基準で 2～7 重量%である必要がある。前記ウレタン結合とウレア結合の含有割合が少なすぎると、塗膜を形

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、前記ウレタン結合とウレア結合の含有割合が多すぎると、水性ポリウレタン樹脂分散体を基材に塗布した場合に、塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の水系洗浄液への膨潤率が低下す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。ウレタン結合の含有割合は、引張破断エネルギー及び係る水系洗浄液への膨潤率の点から、好ましくは6～9重量%であり、さらに好ましくは6～8重量%であり、ウレア結合の含有割合は、塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の水膨潤率及び非水溶性有機溶剤共存下での貯蔵安定性の点から、好ましくは3～6重量%であり、さらに好ましくは3.5～5.5重量%である。

[0041] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、分散体中のポリウレタン樹脂のカーボネート結合の含有割合が、固形分基準で15～40重量%である必要があり、18～35重量%であることがより好ましく、20～30重量%であることが特に好ましい。前記カーボネート結合の含有割合が少なすぎると、得られる塗膜の破断点伸度が小さく、衝撃に弱い塗膜しか得られないという問題がある。また、前記カーボネート結合の含有割合が多すぎると、塗膜を形成できず、乾燥後にも塗膜表面がべたつく等の問題がある。

[0042] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、分散体中のポリウレタン樹脂のエーテル結合及びエステル結合の含有割合が、固形分基準で0重量%である必要がある。すなわち、ポリウレタン樹脂はエーテル結合及びエステル結合を含有しない。前記ポリウレタン樹脂中にエーテル結合及びエステル結合が存在すると、得られる塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の耐水性が低下するため、多層塗膜を形成する際に混層する等の問題が生じる。

[0043] 前記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、100,000以上である必要があり、150,000以上であることがより好ましく、200,000以上であることが特に好ましい。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が100,000未満である場合には、得られる塗膜の引張強度が小さくなり、衝撃に弱い塗膜となる。さらに、塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の水への膨潤率も高くなる。なお、本発明において、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。

[0044] 前記水性ポリウレタン樹脂分散体中のポリウレタン樹脂の酸価は、固形分基準で12～20mg KOH/gである必要があり、12～18mg KOH/gであることがより好ましく、13～16mg 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20mg KOH/gを超えると塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の水膨潤率が高くなり、12mg KOH/g未満であると、水系媒体中への分散性が悪くなる傾向がある。酸価は、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定することができる。ただし、酸性基を中和するために使用した中和剤を取り除いて測定することとする。例えば、有機アミン類を中和剤として用いた場合には、水性ポリウレタン樹脂分散体をガラス板上に塗布し、温度60℃、20mmHgの減圧下で24時間乾燥して得られた塗膜をN-メチルピロリドン（NMP）に溶解させて、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して酸価を測定することができる。

[0045] 前記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10～40重量%であることが好ましく、12～30重量%であることがより好ましく、12～25重量%であることが特に好ましい。前記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少なす

ぎると、得られる塗膜の弾性率が低くなる場合があり、塗膜の硬度が低くなる場合がある。また、前記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多すぎると、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、塗膜（乾燥完了前：基材と塗膜の積層体を垂直に立てた場合に塗膜が垂れない状態であり、例えば、塗膜の固形分濃度約60～95重量%）の水系洗浄液への膨潤率が低下するために除去が難しくなり、塗り直しを施すことが困難になる場合がある。

[0046]〔コーティング用組成物〕

本発明のコーティング用組成物としては、前記水性ポリウレタン樹脂分散体をそのまま用いてもよいし、各種添加剤を添加してもよい。前記添加剤としては、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。本発明のコーティング用組成物は、金属、セラミック、合成樹脂、不織布、織布、編布、紙等の種々の基材にコーティングすることができる。

[0047]（非水溶性有機溶剤）

また、本発明のコーティング用組成物に、前記添加剤の分散剤として、非水溶性有機溶剤を使用することもできる。前記非水溶性有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸sec-ブチル等のアルキルエステル類、メチルn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、ジエチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジ-n-ブチルケトン等のケトン類、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、アニソール等のエーテル類、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族類、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、塩化n-

ブチル、クロロホルム、ヘキサン、オクタン等の脂肪族類等が挙げられる。本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、非水溶性有機溶剤を添加した場合の粘度増加率が低いため、本発明のコーティング用組成物は、非水溶性有機溶剤の共存下であっても、取り扱い性や貯蔵安定性が良好である。特に、非水溶性有機溶剤が炭素数6以上のアルコール類である場合に、本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度増加率が低い。

[0048] [ポリウレタン樹脂フィルム]

本発明のポリウレタン樹脂フィルムは、例えば、前記水性ポリウレタン樹脂分散体を含む組成物を基材に塗布し、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には、前記水性ポリウレタン樹脂分散体をそのまま用いてもよいし、前記水性ポリウレタン樹脂分散体に各種添加剤を添加してもよい。前記添加剤としては、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、非水溶性有機溶剤等が挙げられる。

[0049] 前記ポリウレタン樹脂フィルムの製造方法は、特に制限されないが、例えば、離型性基材上に、上述した水性ポリウレタン樹脂分散体を各種塗布装置を用いて塗布した後、乾燥させ、前記離型性基材と前記ポリウレタン樹脂フィルムとを剥離する方法が挙げられる。

[0050] 前記離型性基材は、特に制限されないが、例えば、ガラス基材、ポリエチレンテレフタレートや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。前記各基材は、その表面を剥離剤処理されていてもよい。前記塗布装置は、特に制限されないが、例えば、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。

[0051] 本発明の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、0.01～0.5mmが好ましい。

実施例

[0052] 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、以下の通り行った。

(1) 水酸基価：J I S K 1 5 5 7 の B 法に準拠して測定した。

(2) 遊離イソシアナト基含有割合：ウレタン化反応終了後のポリウレタンプレポリマーの反応混合物を 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 (T H F) 溶液 1 0 m L と T H F 2 0 m L の混合溶液に加えて、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有割合とした。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) ウレタン結合の固形分基準の含有割合、ウレア結合の固形分基準の含有割合：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する。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。

(4) カーボネート結合の固形分基準の含有割合：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割合と同様の方法で算出した。

(5) エーテル結合の固形分基準の含有割合、エステル結合の固形分基準の含有割合：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ーテル結合及び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割合と同様の方法で算出した。

(6) 脂環構造の固形分基準の含有割合：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割合と同様の方法で算出した。

(7) 酸価：J I S K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定した。ただし、水性ポリウレタン樹脂分散体の中和に用いた有機アミン類を取り除くために、水性ポリウレタン樹脂分散体をガラス板上に塗布し、温度60℃、20mmHgの減圧下で24時間乾燥して得られた塗膜をN-メチルピロリドン(NMP)に溶解させた溶液を用いて酸価を測定した。

(8) 架橋点密度：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架橋点のモル濃度(モル/g)を算出し、架橋点密度として表記した。

(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：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。

[0053] (10) 2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率：水性ポリウレタン樹脂分散体100gに2-エチルヘキサノールを3g添加して20℃で5分間攪拌した。同温度で10分間静置後に粘度を測定し、2-エチルヘキサノール添加前後の粘度の増加率(%)を算出した。

(11) 塗膜の水への膨潤率及び溶解率：ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体0.3mLを厚さ0.2mmで塗布し、塗膜の固形分濃度が90±1重量%になるまで40℃で加熱乾燥した。この塗膜を27℃のイオン交換水に8時間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。浸漬後の塗膜をさらに140℃で4時間乾燥させ、塗膜重量を測定した。塗膜の水への膨潤率と溶解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。

(塗膜の固形分濃度) = (塗布後の塗膜重量) × (固形分濃度) / (40℃

加熱乾燥後の塗膜重量) × 100

(膨潤率) = [(水浸漬後の塗膜重量) - (水浸漬前の塗膜重量)] / (水浸漬前の塗膜重量) × 100

(溶解率) = [(塗布後の塗膜重量) × (固形分濃度) - (水浸漬後に 140℃で乾燥した塗膜の重量)] / [(塗布後の塗膜重量) × (固形分濃度)] × 100

(12) 塗膜の水系洗浄液への膨潤率及び溶解率：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整した。ガラス板上に水性ポリウレタン樹脂分散体0.3mlを厚さ0.2mmで塗布し、塗膜の固形分濃度が90%になるまで40℃で加熱乾燥した。この塗膜を27℃の水系洗浄液に3分間浸漬し、浸漬前後の塗膜重量を測定した。浸漬後の塗膜をさらに140℃で4時間乾燥させ、塗膜重量を測定した。塗膜の水系洗浄液への膨潤率と溶解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。

(膨潤率) = [(水系洗浄液浸漬後の塗膜重量) - (水系洗浄液浸漬前の塗膜重量)] / (水系洗浄液浸漬前の塗膜重量) × 100

(溶解率) = [(塗布後の塗膜重量) × (固形分濃度) - (水系洗浄液浸漬後に140℃で乾燥した塗膜の重量)] / [(塗布後の塗膜重量) × (固形分濃度)] × 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：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23℃、湿度50%、引張速度100mm/分とした。

(14) 破断エネルギー：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) 電着塗面への密着性は、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バーコーターで塗布し、60℃で30分間、140℃で60分間加熱乾燥し

、得られた塗膜（厚さ20 μ m）を用いて基盤目剥離試験を行った。塗膜に5mm $\times$ 5mm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。25個中15個が残っていた場合を15/25と記載した。

[0054] [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、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1980；水酸基価56.8mg KOH/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）301g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）20.9g及びN-メチルピロリドン（NMP）152gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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）140g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.37g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.67重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン15.4gを添加・混合したものの中から585gを抜き出して、強攪拌下のもと水860gの中に加えた。ついで35重量%のジエチレントリアミン水溶液33.9g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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（1）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（1）の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0055] [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）をコーティング用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（A）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（A）の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0056] [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、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2000；水酸基価56.1mg KOH/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）261g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）13.3g及びN-メチルピロリドン（NMP）124gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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）104g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.35g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.44重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン12.0gを添加・混合したものの中から475gを抜き出して、強攪拌下のもと水713gの中に加えた。ついで35重量%のジエチレントリアミン水溶液25.1g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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（2）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（2）の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0057] [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）をコーティング用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）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（B）の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0058] [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、ETERNACOLL UH-300（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2950；水酸基価38.1mgKOH/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）341g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）16.0g及びN-メチルピロリドン（NMP）197gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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）109g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.39g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.00重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン12.3gを添加・混合したものの中から639gを抜き出して、強攪拌下のもと水827gの中に加えた。35重量%のジエチレントリアミン水溶液26.8g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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（3）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（1）の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0059] [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）をコーティング用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）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（C）の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0060] [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、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1980；水酸基価56.8mg KOH/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）310g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）16.6g及びN-メチルピロリドン（NMP）156gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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143g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.38g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。その後トリメチロールプロパン（TMP）2.75gを注入し、同温度で2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2.80重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン12.3gを添加・混合したものの中から596gを抜き出して、強攪拌下のもと水887gの中に加えた。ヒドラジン1.56gとジエチレントリアミン9.43gを混合した34重量%のアミン水溶液32.4g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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（4）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（4）の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0061] [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) をコーティング用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) を作成した。得られたポリウレタンフィルム (D) の膜厚は0.08 mmであり、引張特性を表2に記す。

[0062] [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、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2030; 水酸基価55.2 mg KOH/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) 260 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) 13.5 g 及びN-メチルピロリドン (NMP) 127 g を窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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) 105 g、ジブチル錫ジラウレート (触媒) を0.30 g 加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.56重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン10.1 g 及びデュラネートTLA100 (登録商標; 旭化成ケミカルズ製イソシアヌレート; 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート三量体) 3.47 g を添加・混合したものの中から475 g を抜き出して、強攪拌下のもと水713 g の中に加えた。ついで35重量%のジエチレントリアミン水溶液26.5 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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体 (5) 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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタ

ン樹脂分散体（５）の２－エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表２に記す。

[0063] [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）をコーティング用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）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（Ｅ）の膜厚は０．０８ｍｍであり、引張特性を表２に記す。

[0064] [実施例６]

[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、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２０６０；水酸基価５４．５ｍｇＫＯＨ／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）３２０ｇ、２，２－ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）１６．４ｇ及びＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）１５４ｇを窒素気流下で仕込んだ。その後６０℃で加熱攪拌しＤＭＰＡが溶解したのを確認した。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１２２ｇ、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を０．４０ｇ加えて９０℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は２．４６重量％であった。反応混合物を８０℃まで冷却し、これにトリエチルアミン１２．３ｇを添加・混合したものの中から５８８ｇを抜き出して、強攪拌下のもと、トリエチルアミン４．３０ｇ及び水８４５ｇの混合溶液中に加えた。ついで、３５重量％のトリエチレンテトラミン（東ソー製；アミン価１４４０ｍｇＫＯＨ／ｇ）水溶液３５．８ｇ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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（６）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、エーテル結合の含有割合、エステル結

合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体(6)の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0065] [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)をコーティング用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)を作成した。得られたポリウレタンフィルム(F)の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0066] [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、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1990;水酸基価56.4mgKOH/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)301g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)20.4g及びN-メチルピロリドン(NMP)153gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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139g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.36g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.75重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却し、これにトリエチルアミン15.4gを添加・混合したものの中から584gを抜き出して、強攪拌下のもと水838gの中に加えた。ついで、35重量%の2-メチルー1,5-ジアミノペンタン水溶液58.3g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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体(6)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、エーテル結合の含有割合、エステル結合

の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体(6)の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0067] [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)をコーティング用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)を作成した。得られたポリウレタンフィルム(F)の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0068] [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、ETERNACOLL PH-200D(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1980;水酸基価56.6mgKOH/g;1,6-ヘキサジオール及び1,5-ペンタンジオール(モル比1:1)を炭酸ジメチルと反応させて得られたポリカーボネートジオール)270g、ポリプロピレングリコール(和光純薬試薬;PPG-1000;数平均分子量1000)30.0g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)15.5g及びN-メチルピロリドン(NMP)145gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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0.38g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.71重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン11.4gを添加・混合したものの中から55.5gを抜き出して、強攪拌下のもとトリエチルアミン3.45gと水804gの混合溶液の中に加えた。ついで、ヒドラジン-水和物2.63gとジエチレントリアミン5.58gを混合した35重量%のアミン水溶液23.5

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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（7）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（7）の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0069] [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）をコーティング用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）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（G）の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0070] [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-50（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509；水酸基価220mg KOH/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）315g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）16.2g及びN-メチルピロリドン（NMP）146gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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246g、ジブチル錫ジラウレート（触媒）を0.36g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。その後トリメチロールプロパン（TMP）8.33gを注入し、同温度で2.5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イソシアナト基含有割合は5.23重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにトリエチルアミン12.3gを添加・混合し

たものの中から568 gを抜き出して、強攪拌下のもとトリエチルアミン4.35 g及び水845 gの混合溶液の中に加えた。ついで、35重量%のジエチレントリアミン水溶液63.9 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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体(8)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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体(8)の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0071] [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)をコーティング用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)を作成した。得られたポリウレタンフィルム(H)の膜厚は0.08 mmであり、引張特性を表2に記す。

[0072] [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 3040(登録商標; 宇部興産製ポリエステルポリオール; 数平均分子量1990; 水酸基価56.3 mg KOH/g; 1,6-ヘキサジオールとアジピン酸とを反応させて得られたポリエステルポリオール)310 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)15.6 g及びN-メチルピロリドン(NMP)149 gを窒素気流下で仕込んだ。その後60℃で加熱攪拌しDMPAが溶解したのを確認した。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)119 g、ジブチル錫ジラウレート(触媒)を0.37 g加えて90℃まで加熱し、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イソシアナト基含有割合は2.56重量%であった。反応混合物を80℃まで冷却しこれにト

リエチルアミン 12.8 g を添加・混合したものの中から 571 g を抜き出して、強攪拌下のもと水 841 g の中に加えた。ついで、35 重量%のジエチレントリアミン水溶液 31.3 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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体（9）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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表 1 に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体（9）の 2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表 2 に記す。

[0073] [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）をコーティング用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）を作成した。得られたポリウレタンフィルム（1）の膜厚は0.08 mmであり、引張特性を表 2 に記す。

[0074] [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 2000；水酸基価 56.1 mg KOH/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）272 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）18.5 g 及び N-メチルピロリドン（NMP）176 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 125 g、ジブチルスズジラウレート（触媒）を 0.33 g 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）10.4 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を得た。得られた水性ポリウレタン樹脂分散体(10)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、エーテル結合の含有割合、エステル結合の含有割合、架橋点密度、酸価、重量平均分子量及び脂環構造の含有割合を表1に記す。水性ポリウレタン樹脂分散体(10)の2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率、塗膜の水及び水系洗浄液への膨潤率を表2に記す。

[0075] [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)をコーティング用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)を作成した。得られたポリウレタンフィルム(J)の膜厚は0.08mmであり、引張特性を表2に記す。

[0076] 表1において、各略語は、下記のことである。

DETA : ジエチレントリアミン

TETA : トリエチレンテトラミン

MPDA : 2-メチルー1,5-ペンタンジアミン

HZ : ヒドラジン-水和物

UH-200 : ETERNACOLL UH-200 (宇部興産製)

UH-300 : ETERNACOLL UH-300 (宇部興産製)

TMP : トリメチロールプロパン

PH-200 : ETERNACOLL PH-200 (宇部興産製)

PPG1000 : ポリプロピレングリコール (数平均分子量=1000)

UH-50 : ETERNACOLL UH-50 (宇部興産製)

ET-3040 : ETERNACOLL 3040 (宇部興産製)

また、表2中、「*」は、塗膜に割れがあり引張試験等ができなかった。

[0077] [表1]

	成分(a)	成分(b)	ウレタン 結合含量 [重量%]	ウレア 結合含量 [重量%]	カーボネート 結合含量 [重量%]	エーテル 結合含量 [重量%]	エステル 結合含量 [重量%]	架橋点 密度 ($\times 10^{-4}$) [mol/g]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量 (MW)	脂環構造 含量 [重量%]
実施例1	DETA	UH-200	7.7	4.7	25.5	0.0	0.0	2.7	18	>350,000	17.7
実施例2	DETA	UH-200	7.1	4.3	26.7	0.0	0.0	2.5	14	>350,000	16.2
実施例3	DETA	UH-300	6.0	3.6	29.0	0.0	0.0	2.1	14	>350,000	13.6
実施例4	DETA	UH-200/TMP	7.7	4.3	26.0	0.0	0.0	2.5	14	>350,000	17.1
実施例5	DETA	UH-200	6.8	5.1	26.7	0.0	0.0	3.0	14	>350,000	17.8
実施例6	TETA	UH-200	7.0	4.2	26.7	0.0	0.0	7.6	14	>350,000	16.0
比較例1	MPDA	UH-200	7.5	4.6	24.6	0.0	0.0	0.0	18	165,000	17.6
比較例2	HZ/DETA	PH-200/PPGI000	7.4	4.5	25.1	1.8	0.0	1.3	14	>350,000	17.0
比較例3	DETA	UH-50/TMP	14.8	7.7	12.4	0.0	0.0	6.3	14	>350,000	32.7
比較例4	DETA	ET-3040	7.1	4.3	0.0	0.0	23.0	2.5	14	>350,000	16.2
比較例5	MPDA	UH-200	7.6	3.2	25.1	0.0	0.0	0.0	18	40,000	18.3

[0078]

[表2]

	2-エチルヘキサノール 添加時の 粘度増加率 [%]	対水		対水系洗浄液		引張特性				電着塗面 への密着性 (基盤目剥離)
		膨潤率 [%]	溶解率 [%]	膨潤率 [%]	溶解率 [%]	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	95	19	0	47	16	240	31	210	39	25/25
実施例2	120	17	0	63	33	220	30	210	33	25/25
実施例3	148	11	0	35	4	160	27	260	33	25/25
実施例4	67	5	0	26	0	290	33	200	52	25/25
実施例5	63	10	0	30	0	220	12	80	10	10/25
実施例6	39	19	0	42	2	215	17	140	20	13/25
比較例1	172	16	0	4	0	150	63	500	171	25/25
比較例2	198	15	0	18	0	150	49	400	96	25/25
比較例3	62	4	0	11	0	*	*	*	*	*
比較例4	140	40	0	46	0	160	26	320	43	25/25
比較例5	255	8	0	39	0	45	51	450	96	25/25

[0079] 実施例の各水性ポリウレタン樹脂分散体は、2-エチルヘキサノール添加時の粘度増加率が小さいため、非水溶性有機溶剤共存下での取り扱い性や貯蔵安定性が良好である。さらに、実施例の各水性ポリウレタン樹脂分散体よ

り形成された塗膜（固形分濃度 $90 \pm 1\%$ ）は、水に対する膨潤性及び溶解率が低く、耐水性に優れていた。また、かかる塗膜はいずれも、水系洗浄液に対して、高い膨潤率を示し、塗り直しが可能なことがわかる。一方、比較例 1～2 及び比較例 5 は、非水溶性有機溶剤共存下での貯蔵安定性の点で実施例に及ばず、比較例 3 は、貯蔵安定性には優れているものの、塗膜の引張における破断エネルギーが小さいため、耐衝撃性に劣っている。比較例 4 は、塗膜（固形分濃度 $90 \pm 1\%$ ）の水への膨潤率が高いため、耐水性に劣っている。

[0080] 特に、ポリウレタン樹脂の架橋点密度が $3.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ モル/g、好ましくは $3.0 \times 10^{-4} \sim 7.6 \times 10^{-4}$ モル/g の水性ポリウレタン樹脂分散体とすることにより、非水溶性有機溶剤を添加した際の水性ポリウレタン樹脂分散体の粘度増加率をさらに低くすることができる。

また、(b) ポリオール化合物として、ポリカーボネートジオールのみを用いることにより、水に対する膨潤率を低く抑えつつ、水系洗浄液に対する膨潤率を高くすることができるため、基材等へ水性ポリウレタン樹脂分散体を塗布した後に、洗浄液で塗膜を洗ったり剥がしたりして、塗り直しを行うことができる。

一方、ポリウレタン樹脂の架橋点密度を $2.0 \times 10^{-4} \sim 2.9 \times 10^{-4}$ モル/g、好ましくは $2.1 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}$ モル/g とすることにより、破断エネルギーの高い塗膜を形成することができ、外部から衝撃を受けても割れにくい塗膜を得ることができる。また、電着塗膜面への密着性が非常に高いため、鉄骨や配管のコーティング剤や電着塗膜上に塗装する塗料、これらの原料としても有用である。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明の水性ポリウレタン樹脂分散体は、塗料やコーティング剤の原料等として広く利用できる。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。

請求の範囲

- [請求項1] (a) ポリイソシアネート化合物、(b) 数平均分子量が800～3500であるポリカーボネートポリオールを含むポリオール化合物、及び(c) 酸性基含有ポリオール化合物を反応させて得られる(A) ポリウレタンプレポリマーと、(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おり、
- 前記(B) 鎖延長剤が、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有し、
- 前記ポリウレタン樹脂は、それぞれ固形分基準で、ウレタン結合の含有割合が5～10重量％であり、ウレア結合の含有割合が2～7重量％であり、カーボネート結合の含有割合が15～40重量％であり、エーテル結合及びエステル結合を有さず、架橋点密度が $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル／gであり、酸価が12～20mg KOH／gであり、かつ重量平均分子量が100,000以上である、水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項2] ポリウレタン樹脂が脂環構造を含み、かつ脂環構造の含有割合が固形分基準で10～40重量％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、アロファネート結合を有しないポリイソシアネート化合物である、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] (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を含有する、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] (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を80モル％以上で含有する、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] (B) 鎖延長剤が、1分子中に2つのNH₂基と1つ以上のNH基

とを有するポリアミン化合物を含有する、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] (b) ポリオール化合物が、1 分子中に 3 つ以上の水酸基を有する多官能アルコールを 10 モル%以上 50 モル%未満で含有する、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。

[請求項8] (A) ポリウレタンプレポリマーと、(B) 鎖延長剤との反応を、1 分子中に 3 つ以上のイソシアナト基を有する多官能イソシアネート化合物の存在下に行うことにより得られる、請求項 1 ～ 7 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9] 請求項 1 ～ 8 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用組成物。

[請求項10] さらに非水溶性有機溶剤を含む、請求項 9 に記載のコーティング用組成物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 8 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基材に塗布し、加熱乾燥して得られる、ポリウレタン樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C08L75/00(2006.01)i, C09D175/00(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)

C08G18/66, C08G18/75, C08L75/00, C09D175/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/058937 A1 (Ube Industries, Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims 1 to 11; paragraphs [0043], [0096] & TW 201122011 A	1-11
A	WO 2010/098317 A1 (Ube Industries, Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 1 to 10 & EP 2402380 A1 & CN 102333806 A & TW 201038602 A & KR 10-2011-0129919 A	1-11
A	JP 11-92655 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 06 April 1999 (06.04.1999), claims 1 to 6; paragraph [0018] (Family: none)	1-11

☒ 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
15 June, 2012 (15.06.12)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-179736 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1, 4; paragraph [0040] (Family: none)	1-11
A	JP 2010-132779 A (Konishi Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claim 1; paragraph [0034] & EP 2365024 A1 & TW 201033238 A & KR 10-2011-0097919 A & CN 102292380 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C08L75/00(2006.01)i, C09D175/00(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. C08G18/66, C08G18/75, C08L75/00, C09D175/00

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/058937 A1 (宇部興産株式会社) 2011.05.19, [請求項 1]-[請求項 11], [0043], [0096] & TW 201122011 A	1-11
A	WO 2010/098317 A1 (宇部興産株式会社) 2010.09.02, [請求項 1]-[請求項 10] & EP 2402380 A1 & CN 102333806 A & TW 201038602 A & KR 10-2011-0129919 A	1-11

☒ 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

1 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

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)

小森 勇

4 J

4 7 7 0

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
A	JP 11-92655 A (旭電化工業株式会社) 1999. 04. 06, 【請求項 1】 - 【請求項 6】 , 【0018】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-179736 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 08. 13, 【請求項 1】 , 【請求項 4】 , 【0040】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-132779 A (コニシ株式会社) 2010. 06. 17, 【請求項 1】 , 【0034】 & EP 2365024 A1 & TW 201033238 A & KR 10-2011-0097919 A & CN 102292380 A	1-11