

(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  
2017年12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/208959 A1

(51) 国際特許分類:  
C08G 18/67 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)  
C08F 290/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019515

(22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)

(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 2016-109813 2016年6月1日(01.06.2016) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 池野 健人(IKENO Taketo); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 横堀 海(YOKOBORI Umi); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 佐藤 英之(SATO Hideyuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP).

学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 長谷見 隆司(HASEMI Ryuji); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP).

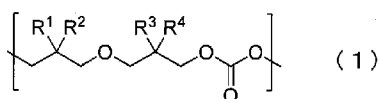
(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: URETHANE (METH)ACRYLATE, METHOD FOR PRODUCING URETHANE (METH)ACRYLATE, CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT AND METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: ウレタン(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a urethane (meth)acrylate which is capable of achieving high strength and high elongation rate; a method for producing a urethane (meth)acrylate; a curable composition; a cured product; and a method for producing a cured product. A urethane (meth)acrylate which comprises a constituent unit derived from a polycarbonate diol, a constituent unit derived from a polyisocyanate and a group derived from a (meth)acrylate having a hydroxyl group, and wherein the polycarbonate diol comprises one or more constituent units represented by formula (1). In the formula, each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represents an aliphatic hydrocarbon group having 1-6 carbon atoms.

(57) 要約: 高い強度と高い伸び率を達成可能なウレタン(メタ)アクリレート、ならびに、ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製造方法の提供。ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート由来の基とを有し、前記ポリカーボネートジオールが下記式(1)で表される構成単位を1種以上含む、ウレタン(メタ)アクリレート; 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数1~6の脂肪族炭化水素基を表す。

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

ウレタン（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製造方法に関する。特に、ポリカーボネートジオールとポリイソシアネート、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートから合成されるウレタン（メタ）アクリレートとその製造方法、さらにウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物等に関する。

### 背景技術

[0002] 活性エネルギー線などを照射することにより硬化する硬化性組成物は、無溶剤で調製できることから環境的に優れ、また、活性エネルギー線などを照射することにより得られる硬化物は優れた弾性および接着性を有するため、光学部材、電気もしくは電子などの部材、航空機や自動車等の内外装用、住宅の外壁面および床材用の塗料やコーティング剤、シーリング剤、ならびに、接着剤として広く利用されている。

[0003] 従来、安価なポリエステルジオールやポリエーテルジオールから合成されるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーが上記用途に広く使用されてきた。しかしながら、近年、ポリカーボネートジオール骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの使用例が増えている。その理由として、ポリエーテルジオール骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートに、活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化物は、エーテル結合を有するため、耐熱性および耐候性に劣ることが知られていることが挙げられる。また、ポリエステルジオール骨格を有する硬化物は、耐熱性は向上するものの、エステル結合を有するために耐加水分解性が不十分である。そのため、より耐熱

性、耐候性および耐加水分解性が要求される用途には、ポリカーボネートジオール骨格を有する硬化物が適している（特許文献1）。

[0004] 一般に、ラジカル重合性オリゴマーはラジカル重合性モノマーと組み合わせ、さらに光ラジカル重合開始剤、さらには、その他の添加剤などと組み合わせて用いられる（特許文献2）。ラジカル重合性オリゴマーはビニル重合性官能基をオリゴマーの末端に2つ以上有し、オリゴマー主鎖に導入される骨格や主鎖の分子量を変えることで柔軟性や伸びをある程度変えることができる。しかしながら、一般に、強度を求めると伸び率は低くなり、伸び率を大きくしようとするとう強度が得られないというトレードオフの関係になることが知られている（特許文献3）。

[0005] 一方、ポリカーボネートジオールとしては、特許文献4に記載のものが知られている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-184385号公報

特許文献2：特開2014-189572号公報

特許文献3：特開2014-77069号公報

特許文献4：国際公開第2016/002873号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記課題のもと、高い強度と高い伸び率を両立するポリカーボネートジオール骨格を有する新しいウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを見出すことができれば有益である。

本発明が解決しようとする課題は、上記課題を解決することを目的とするものであって、活性エネルギー等を適用して硬化したときに、高い強度と高い伸び率を達成可能なウレタン（メタ）アクリレート、ならびに、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製

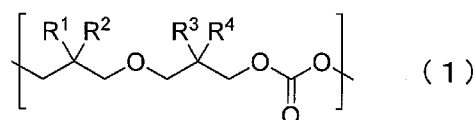
造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討をした結果、特定の置換基を有するポリカーボネートジオール骨格を含有するウレタン（メタ）アクリレートを用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。具体的には、下記手段＜1＞により、好ましくは＜2＞～＜18＞により、上記課題は解決された。

＜1＞ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基とを有し、前記ポリカーボネートジオールが下記式（1）で表される構成単位を1種以上含む、ウレタン（メタ）アクリレート；

[化1]



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。

＜2＞式（1）で表される構成単位の少なくとも1種において、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ の組み合わせと $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ の組み合わせが、互いに異なる、＜1＞に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

＜3＞式（1）で表される構成単位の少なくとも1種において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ がメチル基である、＜1＞に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

＜4＞式（1）で表される構成単位の少なくとも1種において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ がメチル基である、＜1＞に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

＜5＞式（1）で表される構成単位を、ポリカーボネートジオールを構成する全構成単位の20モル%以上の割合で含む、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレート。

<6>前記ポリカーボネートジオールの数平均分子量が400～5000である、<1>～<5>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレート。

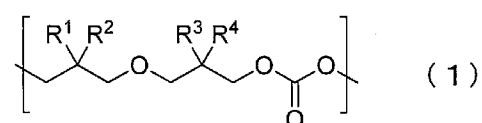
<7>前記ポリイソシアネートが、ジイソシアネートである、<1>～<6>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレート。

<8>前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートが、一分子中にヒドロキシル基を1つ有する、<1>～<7>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレート。

<9>前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートが、単官能（メタ）アクリレートである、<1>～<8>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレート。

<10>式（1）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールとポリイソシアネートとを反応させた後、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応させることを含む、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法；

[化2]



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれが独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。

<11>式（1）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとを反応させることを含む、<1>～<9>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法。

<12><1>～<9>のいずれか1つに記載のウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物。

<13>さらに、活性エネルギー反応性モノマーおよびラジカル重合開始剤を含む、<12>に記載の硬化性組成物。

＜１４＞前記活性エネルギー反応性モノマーを、ウレタン（メタ）アクリレート１００質量部に対し、１０～３００質量部含む、＜１３＞に記載の硬化性組成物。

＜１５＞前記活性エネルギー反応性モノマーが、（メタ）アクリレート化合物である、＜１３＞または＜１４＞に記載の硬化性組成物。

＜１６＞＜１２＞～＜１５＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

＜１７＞＜１２＞～＜１５＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物を基材上に適用し、活性エネルギーを適用することを含む、硬化物の製造方法。

＜１８＞＜１２＞～＜１５＞のいずれか１つに記載の硬化性組成物を基材上に適用し、活性エネルギーを適用してなる硬化物。

### 発明の効果

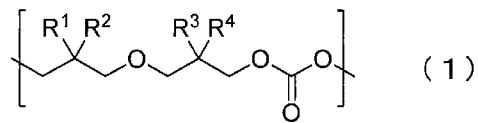
- [0009] 本発明のポリカーボネートジオール骨格を含有する新規なウレタン（メタ）アクリレートを用いることにより、活性エネルギー等を適用して硬化したときに、高い強度と高い伸び率を達成可能なウレタン（メタ）アクリレート、ならびに、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法、硬化性組成物、硬化物および硬化物の製造方法を提供可能になった。

### 発明を実施するための形態

- [0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。
- [0011] 本明細書において（メタ）アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの総称であり、アクリレートおよびメタクリレート的一方または両方を意味する。
- [0012] 本発明における、新規なウレタン（メタ）アクリレートは、ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基とを有し、前記ポリカーボネートジオールが下記式（１）で表される構成単位を１種以上含むこと

を特徴とする。

[化3]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。)

上記ウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、(1)ポリカーボネートジオール、(2)ポリイソシアネート、および(3)ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートを含む原料の反応生成物である。前記原料は、さらに、(4)その他の化合物を含んでもよい。

上記構成とすることにより、高い強度と伸び率を両立したウレタン(メタ)アクリレートが得られる。

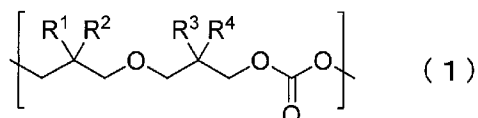
さらに、本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、耐熱性および耐汚染性にも優れるため、硬化物としたときに、その有用性を高め、その用途をさらに広げることができる。ここでの耐熱性とは、加熱後の $\text{YI}$ 値の上昇が小さいことをいう。 $\text{YI}$ 値は黄色度を示すパラメータであり、数値が大きい程、黄色いという指標である。また、耐汚染性は、例えば、シリカゲルで処理後の $\text{Haze}$ の上昇が小さいことをいう。 $\text{Haze}$ は透明性に関する指標で濁度(曇度)を表し、拡散透過光の全光線透過光に対する割合から求め、0～100%の値をとり、その値が小さい程透明性が高く、大きい程表面が曇っていることを示す。

以下に各原料について説明する。

#### [0013] <(1) ポリカーボネートジオール>

本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、ポリカーボネートジオール由来の構成単位を含む。前記ポリカーボネートジオールは下記式(1)で表される構成単位を1種以上含む。

[化4]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。)

[0014]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6の、直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、1-メチルエチル基(イソプロピル基)、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、1, 1-ジメチルエチル基(*t*-ブチル基)、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基(ネオペンチル基)、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、および、1-エチル-2-メチルプロピル基がより好ましい。

中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、1-メチルエチル基(イソプロピル基)、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*n*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、および、*n*-ヘキシル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、および、*n*-ブチル基がさらに好ましい。

[0015] 本発明では、式(1)で表される構成単位の少なくとも1種において(好ましくは、式(1)で表される構成単位の80モル%以上において)、 $\text{R}^1$ ～

R<sup>4</sup>が、同じ基であることが、好ましい実施形態の一例として挙げられる。

本発明では、また、式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において（好ましくは、式（１）で表される構成単位の８０モル％以上において）、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の組み合わせとR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>の組み合わせが、互いに異なることが、好ましい実施形態の他の一例として挙げられる。

[0016] 本発明では、さらに、式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において（好ましくは、式（１）で表される構成単位の８０モル％以上において）、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がメチル基であることがより好ましい。

また、式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において（好ましくは、式（１）で表される構成単位の８０モル％以上において）、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、またはn-ヘキシル基から選ばれる基であることが好ましい。R<sup>3</sup>はメチル基またはエチル基であることがさらに好ましく、メチル基が一層好ましい。R<sup>4</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基およびn-ブチル基から選ばれる基であることがさらに好ましく、メチル基が一層好ましい。

[0017] 式（１）で表される構成単位の具体例としては、式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において（好ましくは、式（１）で表される構成単位の８０モル％以上において）、以下のいずれかを満たす例が挙げられる。本発明では、（Ａ）を満たすことが特に好ましい。

（Ａ）R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が、いずれもメチル基である。

（Ｂ）R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がメチル基であり、R<sup>3</sup>がエチル基であり、R<sup>4</sup>がn-ブチル基である。

（Ｃ）R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がメチル基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>がエチル基である。

（Ｄ）R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>がいずれもメチル基であり、R<sup>4</sup>がn-プロピル基である。

[0018] 本発明で用いるポリカーボネートジオールの末端は９０％以上にヒドロキシル基を有することが好ましい。

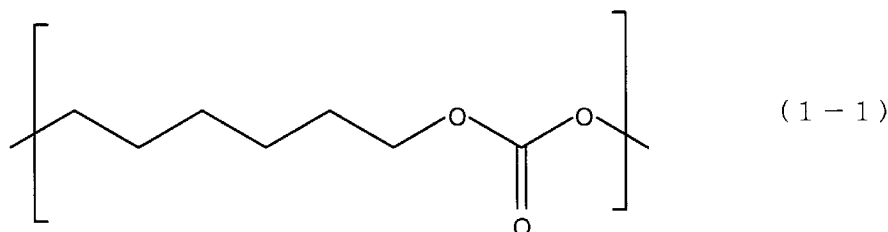
[0019] 本発明で用いるポリカーボネートジオールは、上記式（１）で表される１

種以上の構成単位を、ポリカーボネートジオールを構成する全構成単位中、20モル%以上含むことが好ましく、40モル%以上含むことがより好ましく、50モル%以上含むことがさらに好ましく、60モル%以上含むことが一層好ましく、90モル%以上がより一層好ましい。上記式(1)で表される1種以上の構成単位の含有量の上限は、特に定めるものではないが、100モル%であってもよい。他の構成単位としては、後述する式(1-1)で表される構成単位が挙げられる。このような構成とすることにより、耐候性および耐熱性(特に、耐熱老化性)により優れたウレタン(メタ)アクリレートが得られる。

[0020] 本発明で用いるポリカーボネートジオールが有していてもよい、他の構成単位としては、ジオール由来の構成単位をあげることができ、式(1-1)で表される構成単位が好ましい。

式(1-1)

[化5]



[0021] 本発明で用いるポリカーボネートジオールが式(1-1)で表される構成単位を含む場合、式(1)で表される1種以上の構成単位を全構成単位中70~40モル%含み、式(1-1)で表される構成単位を30~60モル%含むことが好ましい。

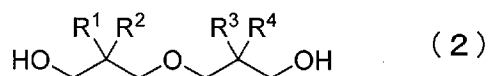
[0022] 本発明で用いるポリカーボネートジオールの数平均分子量の下限は、400以上が好ましく、500以上がより好ましく、800以上がさらに好ましく、900以上が特に好ましい。数平均分子量を400以上とすることにより、伸び率がより向上する傾向にある。上記数平均分子量の上限は、5000以下が好ましく、4000以下がより好ましく、3000以下がさらに好ましく、2000以下が特に好ましく、1500以下が一層好ましく、13

00以下がより一層好ましい。数平均分子量を5000以下とすることにより、作業性や強度がより向上する傾向にある。

ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定される。尚、実施例に記載の測定機器が廃版等により入手困難な場合は、他の同等の性能を有する測定機器を使用することができる（以下、他の測定方法について同じ。）。

[0023] 本発明で用いるポリカーボネートジオールの製造方法は、特に定めるものではないが、炭酸ジエステルと、式（2）で表されるジオールを含むジオール化合物とのエステル交換反応から合成することができる。

[化6]



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。）

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、式（1）における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0024] 炭酸ジエステルとしては、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートおよびアルキレンカーボネートがあげられる。炭酸ジエステルは、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

ジアルキルカーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびジブチルカーボネートがあげられる。

ジアリールカーボネートの例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートおよびm-クレジルカーボネートがあげられる。

アルキレンカーボネートの例としては、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネートおよびネオペンチルカーボネートがあげられる。

[0025] 炭酸ジエステルの量は、ジオール化合物の合計1モルに対して0.70～1.10モルが好ましく、0.75～1.05モルがより好ましい。

- [0026] エステル交換反応において、エステル交換触媒を用いてもよい。エステル交換触媒としては、通常のエステル交換能があるものであれば、何を用いてもよい。例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシドおよびカリウムエトキシドなどのアルカリ金属化合物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ、酢酸スズ、ジ-*n*-ブチルスズジラウレート、ジ-*n*-ブチルスズジアセテート、ジ-*n*-ブチルスズオキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムテトラブトキシドおよび酢酸鉛などの遷移金属化合物があげられる。
- [0027] エステル交換触媒の使用量は、ウレタン化反応に影響しない程度が好ましく、原料ジオール化合物の質量に対する金属の質量比としては、好ましくは0.01～500質量ppmであり、より好ましくは0.1～100質量ppmであり、さらに好ましくは1～50質量ppmである。
- [0028] エステル交換の反応温度は、実用的な反応速度が得られる温度であればよく、好ましくは70～280℃、より好ましくは100～240℃である。また、エステル交換反応は平衡反応であることから、生成する低沸点成分を留去しながら反応を行うことが好ましく、そのため反応後半に徐々に圧力を下げて反応を行うとよい。また、低沸点成分の留去を効率よく行うため、また着色を防ぐために窒素やアルゴンなどの不活性ガスを流通しながら反応を行うことが好ましい。
- [0029] 炭酸ジエステルとのエステル交換反応に使用するジオールは、上述の式(2)で表されるジオールを1種または2種以上用いてもよいし、さらに式(2)で表されるジオールに加え、他のジオールを1種または2種以上用いてもよい。
- [0030] 共存して用いることのできるジオールの具体例は、エチレングリコール、

1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ヘキサジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジフェニル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 9, 9-テトラメチル-1, 10-デカンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、メタキシリレングリコール、パラキシリレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリブチレングリコールなどの脂肪族ジオール類；1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2, 7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1, 3-ジオキサン、ペン

タシクロドデカンジメタノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1, 4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、イソソルビド、2, 5-ビス(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフランおよび3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカンなどの脂環族ジオール類；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシドおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどのビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジ

ヒドロキシジフェニルスルホン、ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4' - ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

また、3官能以上のポリオールを原料とした構成単位を少量含有させてもよい。3官能以上のポリオールの例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールなどがあげられる。

[0031] 中でもエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ヘキサジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2-プロピル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、メタキシリレングリコール、パラキシリレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリブチレングリコールなどの脂肪族ジオール類が好ましく、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-

ルー 1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオールおよび2-メチルー 1, 8-オクタンジオールがより好ましく、1, 6-ヘキサジオールが特に好ましい。

[0032] その他、本発明で用いるポリカーボネートジオールの詳細は、国際公開W O 2 0 1 6 / 0 0 2 8 7 3 号公報の段落0009、および、0011~0035の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0033] < (2) ポリイソシアネート >

本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、ポリイソシアネート由来の構成単位を含む。ポリイソシアネートは、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であり、2~10つのイソシアネート基を有する化合物であることが好ましく、2~4つのイソシアネート基を有する化合物であることがより好ましく、2つのイソシアネート基を有する化合物(ジイソシアネート)であることがさらに好ましい。本発明では、ポリイソシアネート由来の構成単位を構成するポリイソシアネートのうち、ジイソシアネートが占める割合が90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、97モル%以上であることがさらに好ましく、99モル%以上であることが一層好ましい。ジイソシアネートの割合を90モル%以上とすることにより、ウレタン(メタ)アクリレートの伸び率をより高くすることができる。また、3官能以上のイソシアネートの割合を10モル%以下とすることにより、高い伸び率を維持しつつ、強度を向上させることができる。

[0034] 本発明で用いるポリイソシアネートとしては、脂肪族基を有するポリイソシアネート、脂環式構造を有するポリイソシアネートおよび芳香族基を有するポリイソシアネートが例示される。

ポリイソシアネートは、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。下記にそれぞれのポリイソシアネートの代表的な例を記す。

[0035] 脂肪族基を有するポリイソシアネート

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、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 2

， 4－および／または 2， 4， 4－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、および、リジンジイソシアネートなどの 2 官能イソシアネート、ならびに、1， 6， 11－ウンデカントリイソシアネート、1， 3， 6－ヘキサメチレントリイソシアネート、および、トリス（イソシアネートヘキシル）イソシアヌレートなどの 3 官能イソシアネートがあげられる。

[0036] 脂環式構造を有するポリイソシアネート

イソホロンジイソシアネート、2， 4－および／または 2， 6－メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－4， 4’－ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ダイマー酸ジイソシアネート、2， 6－ノルボルナンジイソシアネート、および、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などの 2 官能イソシアネート、ならびに、ビシクロヘプタントリイソシアネートなどの 3 官能イソシアネートがあげられる。

[0037] 芳香族基を有するポリイソシアネート

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、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、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－ナフタレンジイソシアネートおよびキシリレンジイソシアネートがあげられる。

[0038] <（3）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート>

本発明におけるヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートであっても、ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートであってもよく、ヒドロキシル基を有する 1～6 官能（メタ）アクリレートが好ましく、ヒドロキシル基を有する 1～4 官能（メタ）アクリレートがより好ましく、ヒドロキシル基を有する

1～3官能（メタ）アクリレートがさらに好ましく、ヒドロキシル基を有する1または2官能（メタ）アクリレートが一層好ましく、ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートがより一層好ましい。

[0039] ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、ヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリレートであることがさらに好ましい。

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、また、ヒドロキシル基を有するアクリレートであることがさらに好ましい。

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、一分子中にヒドロキシル基を1つ有していても、2つ以上有していてもよい。ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、一分子中にヒドロキシル基を1～9つ有することが好ましく、1～3つ有することがより好ましく、1つ有することがさらに好ましい。

また、ヒドロキシアルキル基に含まれるヒドロキシル基は、1級ヒドロキシル基でも2級ヒドロキシル基でもよい。

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは、1種を用いてもよく、2種以上の混合物を用いてもよい。

本発明で用いるヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートの分子量は、100～1000であることが好ましく、100～500であることがさらに好ましい。

[0040] 以下にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートの代表的な例を記す。

[0041] ヒドロキシル基を有する単官能（メタ）アクリレートの例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートのアルキレンオキシド付加物、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）

）アクリレートのアルキレンオキシド付加物、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、ならびに、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートや2-ヒドロキシ-3-ビフェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドの反応生成物があげられる。

上記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドやプロピレンオキシドが例示される。

また、アルキレンオキシド付加物とは、アルキレンオキシドを付加して得られる化合物をいう。以下に、2-ヒドロキシエチルアクリレートのエチレンオキシド付加物の例を示す。

[化7]



$\epsilon$ -カプロラクトン付加物とは、 $\epsilon$ -カプロラクトンを付加して得られる化合物をいう。以下に、以下に、2-ヒドロキシエチルアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の例を示す。

[化8]



[0042] ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの例としては、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（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、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートがあげられる。

[0043] <その他の構成単位>

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を

有する（メタ）アクリレート由来の基以外の構成単位を有していてもよい。具体的には、数平均分子量500以上の高分子量ポリオールおよび／または数平均分子量500未満の低分子量ポリオール由来の構成単位や、鎖延長剤由来の構成単位を有していてもよい。

上記その他の構成単位を有するウレタン（メタ）アクリレートは、原料として、（１）ポリカーボネートジオール、（２）ポリイソシアネート、および（３）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート以外に、数平均分子量500以上の高分子量ポリオール、数平均分子量500未満の低分子量ポリオール、および鎖延長剤から選択される少なくとも１種を含んでいてもよい。

[0044] 高分子量ポリオールは、数平均分子量が500以上で、２個以上のヒドロキシル基を有し、式（１）で表される構成単位を有していない化合物である。高分子量ポリオールは、１種を用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

[0045] このような高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルエステルジオール、式（１）で表される構成単位を有していないポリカーボネートジオール、式（１）で表される構成単位を有していないポリエステル変性ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンポリオール、および、シリコンポリオールがあげられる。

[0046] 低分子量ポリオールとしては、２個以上のヒドロキシル基を有する数平均分子量が500未満の化合物である。１種を用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

[0047] 低分子量ポリオールの例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、２－メチルー１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチルー１，３－プロパンジオール、２－メチルー２－ブチルー１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチルー１，５－ペンタンジオール、３－メチルー１，５－ペンタンジオール

、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 5-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロプロパンジオール、シクロプロパンジメタノール、シクロプロパンジエタノール、シクロブタンジオール、シクロブタンジメタノール、シクロペンタンジオール、シクロペンタンジメタノール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキセンジオール、シクロヘキセンジメタノール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジオール、アダマンチルジオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスフェノールA、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンがあげられる。

[0048] 鎖延長剤としては、低分子量ポリオール以外に例えば、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、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、メチルジアミノシクロヘキサンおよびノルボルネンジアミン等の多価アミンがあげられる。鎖延長剤は、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] <ウレタン（メタ）アクリレートの好ましい構造>

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基とを有し、前記ポリカーボネートジオールが式（1）で表される構成単位を1種以上含む限り、その構造等は適宜定めることができる。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、ウレタン結合が、（1）ポリカーボネートジオールと（2）ポリイソシアネートとの反応によって形成され、さらに、末端にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基

を有することが好ましい。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、オリゴマーであってもよいし、ポリマーであってもよいが、好ましくはオリゴマーである。

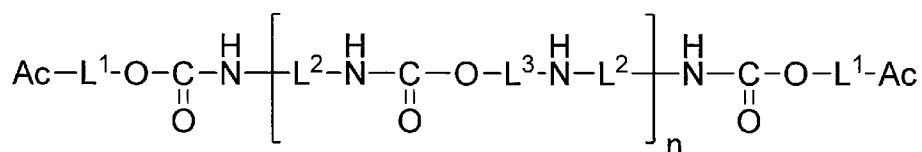
本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、1官能ウレタン（メタ）アクリレート（（メタ）アクリル基を分子内に1つ有する）であっても、2官能ウレタン（メタ）アクリレートであっても、3官能以上のウレタン（メタ）アクリレートであってもよいが、好ましくは、2官能ウレタン（メタ）アクリレートまたは3官能以上のウレタン（メタ）アクリレートであり、より好ましくは2官能ウレタン（メタ）アクリレートである。

さらに、本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、ウレタンアクリレートであることが好ましい。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートは、下記式（X）で表されることが好ましい。

式（X）

[化9]



（式（X）中、Acは、（メタ）アクリロイルオキシ基であり、 $\text{L}^1$ は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基であり、 $\text{L}^2$ は、それぞれ独立に、2価の炭化水素基であり、 $\text{L}^3$ は、式（1）で表される構成単位を含む2価の基である。）

$\text{Ac}-\text{L}^1$ 部分は、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートに由来することが好ましい。 $\text{L}^1$ は、それぞれ独立に、アルキレン基が好ましい。

$\text{L}^2$ は、ポリイソシアネートに由来することが好ましく、それぞれ独立に、2価の脂肪族基、2価の脂環式基、および、2価の芳香族基、ならびに、これらの組み合わせからなる2価の基であることがより好ましい。

$\text{L}^3$ は、式（1）で表される構成単位を1種以上含むポリカーボネートジオ

ールに由来することが好ましく、式（１）で表される構成単位を２０モル％以上含む２価の基であることがより好ましい。

nは正の整数であり、３．３～２５が好ましく、３．７～１３がより好ましい。

[0050] 本発明のウレタン（メタ）アクリレートの数平均分子量の下限は、９００以上が好ましく、１０００以上がより好ましく、１３００以上がさらに好ましく、２０００以上が一層好ましく、２４００以上がより一層好ましい。上記数平均分子量の上限は、５００００以下が好ましく、１００００以下がより好ましく、６０００以下がさらに好ましく、５５００以下が一層好ましく、４５００以下がより一層好ましく、４０００以下がさらに一層好ましく、３８００以下が特に一層に好ましい。このような範囲とすることにより、高い強度と高い伸び率をより効果的に達成できる。

本発明における数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

本発明では、ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基（モル比）が、１．３５～２．１５：１．０：１．１～２．３であることが好ましく、１．５５～２．０：１．０：１．３～２．０であることがより好ましい。

[0051] ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法は、式（１）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとを反応させることを含む。

本発明では、また、式（１）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールとポリイソシアネートとを反応させた後、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応させることを含む、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法を開示する。式（１）の詳細は、上述の式（１）と同義であり、好ましい範囲も同様である。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造時において、反応温度は通常40℃以上であり、60℃以上であることが好ましい。反応温度が40℃以上であると、反応速度が大きくなり、製造効率が向上する。また、反応温度は通常120℃以下であり、100℃以下であることが好ましい。120℃以下とすることにより、ビウレット化やアロハネート化といった副反応や、（メタ）アクリレートの重合といった副反応を効果的に抑制できる。反応時間は、1～5時間が好ましい。また、式（1）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールとポリイソシアネートとを反応させた後、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応させる場合、ポリカーボネートジオールとポリイソシアネートの反応温度と、その反応物とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートの反応温度は同一であっても、異なってもよい。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造に際し、ポリカーボネートジオールのヒドロキシル基とイソシアネート基のモル当量比は、1：1.1～3.0であることが好ましく、1：1.25～2.0であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、強度を低下させることなく、より高い伸びを達成することができる。

本発明のウレタン（メタ）アクリレートの製造に際し、イソシアネート基とヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート中のヒドロキシル基のモル当量比は、1：0.1～2.5であることが好ましく、1：0.25～1.3であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、イソシアネート基が残り、物性が低下するのを防ぐと共に、より高い強度とより高い伸びの両立が可能になる。

[0052] ウレタン（メタ）アクリレートの製造は、酢酸エチルやメチルエチルケトンなどの有機溶剤や水系媒体の存在下で行ってもよく、さらには、有機溶剤や水系媒体の代わりに、反応温度で液体である（メタ）アクリレート化合物の存在下で製造してもよい。特に、無溶剤下での製造または反応温度で液体である（メタ）アクリレート化合物の存在下での製造は、有機溶剤や水系媒

体の除去が不要であることから、好ましい。

[0053] 本発明のウレタン（メタ）アクリレートを製造する際には、必要に応じて重合禁止剤やウレタン化触媒を使用してもよい。

[0054] 重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、パラ-tert-ブチルカテコールメトキシフェノール、3,5-ビス-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール、フェノチアジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジフェニルアミンおよびジニトロベンゼンがあげられる。

重合禁止剤を用いる場合、その添加量は、ポリカーボネートジオールの量に対し0.001～0.2質量%であることが好ましい。重合禁止剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0055] ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリンなどの含窒素化合物や、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸スズなどの金属塩、ジブチルスズジラウレート、テトラブトキシチタンおよびテトライソプロポキシチタンなどの有機金属化合物があげられる。

重合禁止剤を用いる場合、その添加量は、ポリカーボネートジオールの量に対し0.001～0.1質量%であることが好ましい。ウレタン化触媒は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0056] 硬化性組成物

本発明は、また、上記ウレタン（メタ）アクリレートを1種または2種以上含む硬化性組成物を開示する。本発明の硬化性組成物における上記ウレタン（メタ）アクリレートの含有量は、下限が30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましい。前記含有量の上限は、90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であ

ることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、強度および伸び率に優れた硬化物が得られる。

[0057] 硬化性組成物は、活性エネルギーを適用することによって硬化する硬化性組成物が好ましく、光硬化性組成物であっても、熱硬化性組成物であってもよいが、光硬化性組成物が好ましい。活性エネルギーとしては、紫外線、電子線、熱エネルギーなど例示され、紫外線が好ましい。

本発明の硬化性組成物は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの性能を損なうことなく、硬化性組成物の粘度を下げて取り扱いをよくしたり、活性エネルギー適用時の硬化性、硬化物の柔軟性および接着性などを向上させる観点から、活性エネルギー反応性モノマーを配合することができる。

本発明の硬化性組成物は、また、活性エネルギー反応性モノマーと共に、ラジカル重合開始剤（好ましくは、光ラジカル重合開始剤）を配合することもできる。

[0058] 本発明の硬化性組成物は、溶剤を含んでいてもよいが、溶剤を実質的に含まない構成とすることもできる。溶剤を実質的に含まないとは、硬化性組成物中の溶剤の量が、硬化性組成物の3質量%以下であることをいい、好ましくは1質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以下であることという。

[0059] 本発明の硬化性組成物の粘度は、用途に応じて適宜定めることができるが、例えば、25℃における粘度を1～500Pa・sとすることができ、5～100Pa・sとすることもできる。

[0060] <活性エネルギー反応性モノマー>

本発明で用いることができる活性エネルギー反応性モノマーとしては、活性エネルギーを適用することにより、硬化する化合物であれば、その種類は特に定めるものではない。活性エネルギー反応性モノマーとしては、（メタ）アクリレート化合物およびビニル基を有する化合物（ビニル基含有化合物）が例示され、（メタ）アクリレート化合物が好ましく、アクリレート化合物がさらに好ましい。

活性エネルギー反応性モノマーは、25℃で液体であることが好ましい。このような化合物を用いることにより、硬化性組成物に溶剤を配合せずに、硬化性組成物の粘度を下げるができる。

活性エネルギー反応性モノマーの分子量は、70～400が好ましく、100～300がより好ましい。

活性エネルギー反応性モノマーは、活性エネルギー反応性基が1つである単官能モノマーであっても、活性エネルギー反応性基が2つである多官能モノマーであってもよく、1～3官能モノマーが好ましく、1または2官能モノマーがより好ましく、単官能モノマーがさらに好ましい。

尚、活性エネルギー反応性モノマーは、本発明のウレタン（メタ）アクリレート以外の化合物であることは言うまでもない。

[0061] 単官能モノマーである単官能（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノールのアルキレンオキシド1～30モル付加物の（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、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、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロデシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、および、イソボルニル（メタ）アクリレートなどがあげられる。

[0062] 多官能モノマーである多官能（メタ）アクリレート化合物の具体例として

は、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールF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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、および、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどがあげられる。

[0063] ビニル基含有化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼンなどのスチレン類、酢酸ビニル、酪酸ビニル、N－ビニルホルムアミド、N－ビニルアセトアミド、N－ビニル－2－ピロリドンおよびN－ビニルカプロラクタムなどのビニルエステル類、エチルビニルエーテルおよびフェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ジアリルフタレートおよびアリルグリシジルエーテルなどのアリル化合物類、ならびに、（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミドおよび（メタ）アクリロイルモルホリンなどの（メタ）アクリルアミド類があげられる。

[0064] 本発明の硬化性組成物における活性エネルギー反応性モノマーの含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート100質量部に対し、下限が10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましく、25質量部以上が一層好ましく、

32質量部以上であってもよく、40質量部以上であってもよい。前記含有量の上限は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー100質量部に対し、300質量部以下であることが好ましく、200質量部以下であることがより好ましく、150質量部以下であることがさらに好ましく、120質量部以下であることが一層好ましく、90質量部以下であることがより一層好ましく、70質量部以下であることがさらに一層好ましい。

[0065] <ラジカル重合開始剤>

本発明で用いるラジカル重合開始剤は、公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤は、適用する活性エネルギーの種類によって、光ラジカル重合開始剤および熱ラジカル重合開始剤から適宜選択することができる。本発明では、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

光ラジカル重合開始剤としては、具体的には、アセトフェノン、p-アニシル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾイン、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、メチルベンゾインホルメート、4-ベンゾイル安息香酸、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2-ベンゾイル安息香酸メチル、2-（1,3-ベンゾジオキソール-5-イル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-ベンジル-2-（ジメチルアミノ）-4'-ホルホリノブチロフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,4-ジエチルチオキサンテン-9-オン、ジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、1,4-ジベンゾイルベンゼン、2-エチルアントラキノン、t-ブチルアントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-（2-ヒドロキシエトキシ）-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-4

’ - (メチルチオ) - 2 - モルホリノプロピオフェノン、2 - イソニトロソプロピオフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン、2 - フェニル - 2 - (p - トルエンスルホニルオキシ) アセトフェノン、フェニルビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンおよびクロロチオキサントンなどがあげられる。

[0066] ラジカル重合開始剤は、1 種を用いてもよいし、2 種以上のラジカル重合開始剤を組み合わせ使用してもよい。2 種以上の光ラジカル重合開始剤を用いる場合、最大吸収波長が同一であっても、異なってもよい。ラジカル重合開始剤の含有量は、硬化性組成物全量に対して 0. 1 ~ 10 質量% が好ましく、0. 5 ~ 5 質量% がより好ましい。

[0067] <その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物の特性を損なわない範囲において他の添加剤を適量配合してもよい。他の添加剤としては、増感剤、顔料、染料などの着色剤、重合禁止剤、消泡剤、カップリング剤ならびに、有機および無機充填剤等があげられる。

[0068] <硬化性組成物の物性>

本発明の硬化性組成物は、後述する実施例に記載の通り成形したときの、切断時引張り強さが、5. 00 N / mm<sup>2</sup> 以上であることが好ましく、7. 00 N / mm<sup>2</sup> 以上であることがより好ましく、8. 00 N / mm<sup>2</sup> 以上であることがさらに好ましい。前記切断時引張り強さの上限は特に定めるものではないが、例えば、10. 00 N / mm<sup>2</sup> 以下でも十分実用レベルである。

本発明の硬化性組成物は、後述する実施例に記載の通り成形したときの、切断時伸びが、50 % 以上であることが好ましく、70 % 以上であることがより好ましく、80 % 以上であることがさらに好ましい。前記切断時伸びの上限は特に定めるものではないが、例えば、130 % 以下でも十分実用レベルである。

[0069] 硬化物

本発明は、本発明の硬化性組成物を硬化してなる硬化物を開示する。本発明の硬化物は、例えば、硬化性組成物を基材上に適用し、活性エネルギーを適用してなる。活性エネルギーを適用とは、例えば、紫外線等の活性エネルギー線の照射や熱エネルギーの付与（加熱）が例示される。

本発明の硬化物は、通常は、フィルム状、シート状、膜状等の平坦な形態であるが、それ以外の形態であってもよいことは言うまでもない。本発明の硬化物が平坦な形態の場合の厚さは、用途に応じて定めることができるが、例えば、0.1 mm～5 mmである。

#### [0070] 硬化物の製造方法

本発明の硬化物の製造方法は、本発明の硬化性組成物を基材上に適用し、活性エネルギーを適用することを含む。硬化性組成物を基材上に適用する手段としては、塗布、型などに注入するなどがあげられる。

基材としては、特に定めるものではないが、例えば、ポリカーボネート基材、ポリエチレン基材、ポリプロピレン基材、ポリエチレンナフタレート基材、ポリメタクリル酸メチル基材、ポリスチレン基材、ポリエチレンテレフタレート基材が例示される。基材は平面状であってもよいし、曲面や角部を有するものであってもよい。

活性エネルギーは、上述の硬化性組成物の説明で述べた活性エネルギーと同義であり、好ましい範囲も同様である。

活性エネルギーの適用量は、紫外線を照射する場合、500～1000 mJ / cm<sup>2</sup>が好ましい。

#### 実施例

[0071] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。各試験については、特に述べない限り、25℃で行った。

[0072] 下記式（3）で表されるジネオペンチルグリコール（d i N P G）の合成

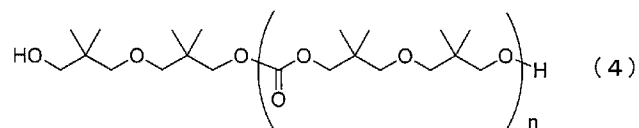
は国際公開第2014／104341号公報を参考に合成した。また、1，6-ヘキサンジオール（1，6-HD）は和光純薬工業社製のものを使用した。

[化10]



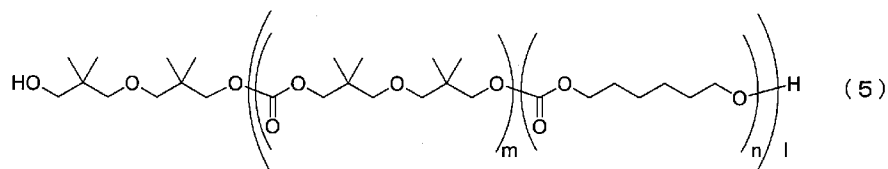
[0073] 式(4)で表されるジネオペンチルグリコールポリカーボネートジオール(d i N P G-PCD、Mn1020のもの、および、Mn1520のもの)、式(5)で表されるジネオペンチルグリコール-1,6-ヘキサンジオール-共重合ポリカーボネートジオール(d i N P G-1,6-HD-PCD、Mn1180のもの)、ならびに、式(6)で表される1,6-ヘキサンジオールポリカーボネートジオール(1,6-HD-PCD、Mn1150のもの、および、Mn1970のもの)の合成は国際公開第2016/02873号公報を参考に合成した。

[化11]



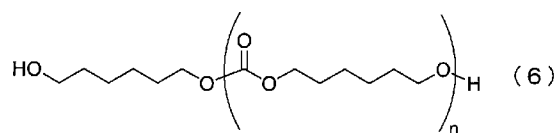
(式中、 $n = 1 \sim 25$  の数を表す。)

[化12]



(式中、 $l = 1 \sim 10$ 、 $m = 1 \sim 20$ 、 $n = 1 \sim 20$ の数を表す。)

[化13]



(式中、 $n = 1 \sim 35$  の数を表す。)

[0074] 本発明で用いたポリカーボネートジオールの数平均分子量 ( $M_n$ ) は、核磁気共鳴装置を使用して、重クロロホルム溶媒中でプロトンの核磁気共鳴を測定し、分子末端の隣のメチレンプロトンシグナルとカーボネート結合の隣のメチレンプロトンシグナルの積分値を使用して求めた。

核磁気共鳴装置は、日本電子株式会社製、型式：JNM-ECA500を使用した。

[0075] ウレタン (メタ) アクリレート合成反応の終点は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用い、イソシアネート特性吸収ピークの消失を確認した時点とした。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) は、Thermo Scientific社製、NICOLET6700を用いた。

[0076] トリレンジイソシアネート：東京化成工業社製、2, 4-トリレンジイソシアネート約80質量%と2, 6-トリレンジイソシアネート約20質量%の混合物。

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート：東京化成工業社製、製品コード T1176、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの混合物。

4-ヒドロキシブチルアクリレート：東京化成工業社製

フェノキシエチルアクリレート：東京化成工業社製。

テトラヒドロフルフリルアクリレート：東京化成工業社製。

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン：和光純薬工業社製。

2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン：東京化成工業社製。

[0077] 本発明におけるウレタン (メタ) アクリレートの数平均分子量 ( $M_n$ ) はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC法) によって求めた。装置には、Hitachi LaChrom ELITE、分離カラムにはTOSOH TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M、溶媒にはテトラヒドロフラン、検出器にはRI

D e t e c t o rを使用した。また、検量には標準ポリスチレンを用いた。

[0078] 硬化性組成物の硬化：G S Y U A S A社製、コンベア式紫外線（U V）照射装置、C S O T - 4 0 0を使用した。なお、紫外線量の測定は、U S H I O電機社製、紫外線積算光量計U I T - 2 5 0を使用して行った。

引張試験：島津製作所製、オートグラフA G - x p l u sを使用した。

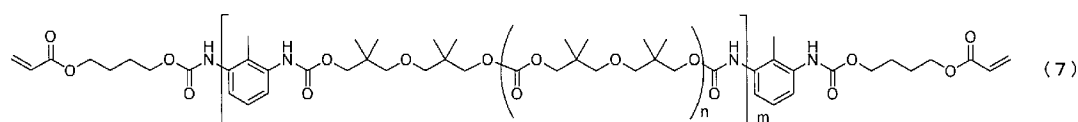
Y l値およびH a z eの測定：日本電色工業社製、S H 7 0 0 0を使用した。

#### [0079] 実施例 1

d i N P G - P C D骨格含有ウレタンアクリレート（U A 1）の合成

5 0 0 m Lのセパラブルフラスコに機械攪拌装置を取り付け、乾燥空気を流した。トリレンジイソシアネート（4 5 . 7 5 g）、ジラウリル酸ジブチルスズ（3 9 . 3 m g）を入れ、7 0 °Cに加熱し、攪拌した。式（4）で表されるd i N P G - P C D（M n 1 0 2 0、1 5 3 . 3 g）を1時間かけて加え、8 0 °Cに昇温し3時間攪拌した。p - メトキシフェノール（4 5 . 3 m g）を加え、4 - ヒドロキシブチルアクリレート（3 3 . 1 5 g）を加え3時間攪拌した。F T - I Rでイソシアネートピークの消失を確認した。d i N P G - P C D骨格含有ウレタンアクリレート（U A 1）の収量は、2 2 8 . 0 gであった。数平均分子量は2 6 5 0であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基（モル比）= 1 . 7 5 : 1 . 0 : 1 . 5であった。

[化14]



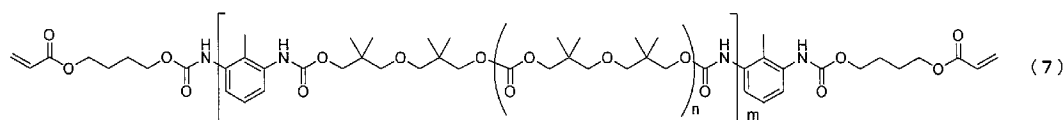
（式中、m = 1 ~ 1 0、n = 1 ~ 2 5のそれぞれ、正の数を表す。）

#### [0080] 実施例 2

d i N P G - P C D骨格含有ウレタンアクリレート（U A 2）の合成

500 mLのセパラブルフラスコに機械攪拌装置を取り付け、乾燥空気を流した。トリレンジイソシアネート（21.36 g）、ジラウリル酸ジブチルスズ（29.5 mg）を入れ、70℃に加熱し、攪拌した。式（4）で表されるdiNPG-PCD（Mn1520、106.7 g）を1時間かけて加え、80℃に昇温し3時間攪拌した。p-メトキシフェノール（28.4 mg）を加え、4-ヒドロキシブチルアクリレート（15.14 g）を加え3時間攪拌した。FT-IRでイソシアネートピークの消失を確認した。diNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート（UA2）の収量は141.8 gであった。数平均分子量は3690であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基（モル比）＝1.75：1.0：1.5であった。

[化15]



（式中、 $m = 1 \sim 10$ 、 $n = 1 \sim 25$ のそれぞれ、正の数を表す。）

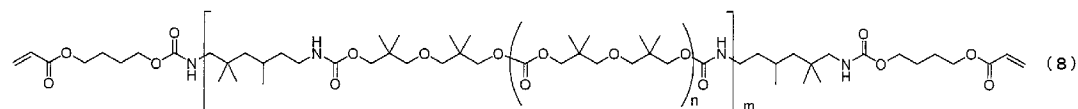
#### [0081] 実施例3

diNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート（UA3）の合成

500 mLのセパラブルフラスコに機械攪拌装置を取り付け、乾燥空気を流した。トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（36.80 g）、ジラウリル酸ジブチルスズ（27.4 mg）を入れ、70℃に加熱し、攪拌した。式（4）で表されるdiNPG-PCD（Mn1020、102.5 g）を1時間かけて加え、そのまま3時間攪拌した。p-メトキシフェノール（32.2 mg）を加え、4-ヒドロキシブチルアクリレート（21.82 g）を加え3時間攪拌した。FT-IRでイソシアネートピークの消失を確認した。diNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート（UA3）の収量は158.7 gであった。数平均分子量は3140であった。ウレタンア

クリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基（モル比）＝１．７４：１．０：１．５であった。

[化16]



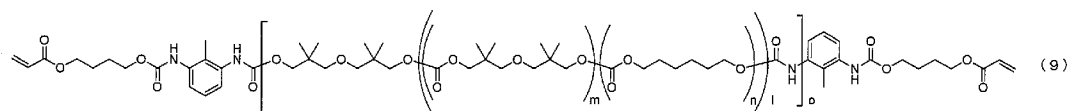
（式中、 $m = 1 \sim 10$ 、 $n = 1 \sim 25$ のそれぞれ、正の数を表す。）

#### [0082] 実施例 4

d i N P G - 1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート（U A 4）の合成

実施例 1 に基づき、d i N P G - P C D（M n 1 0 2 0）の代わりに、ジネオペンチルグリコール-1, 6-ヘキサンジオール共重合ポリカーボネートジオール（d i N P G - 1, 6 - H D - P C D、共重合モル比 1 : 1、M n 1 1 8 0）を用いて、それ以外は同様に反応を行い、d i N P G - 1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート（U A 4）を得た。数平均分子量は 3 2 1 0 であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基（モル比）＝１．７５：１．０：１．５であった。

[化17]



（式中、 $l = 1 \sim 10$ 、 $m = 1 \sim 20$ 、 $n = 1 \sim 20$ 、 $o = 1 \sim 10$ のそれぞれ、正の数を表す。）

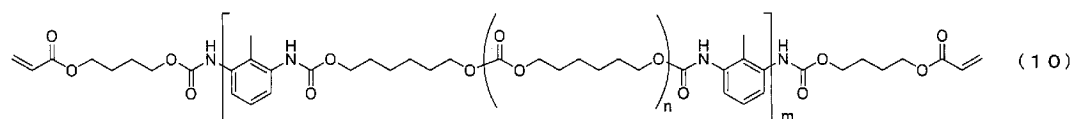
#### [0083] 比較例 1

1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート（U A 5）の合成

実施例 1 に基づき、d i N P G - P C D（M n 1 0 2 0）の代わりに、1

、6-HD-PCD (Mn 1150) を用いて、それ以外は同様に反応を行い、1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA5) を得た。数平均分子量は3200であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート由来の基(モル比) = 1.75 : 1.0 : 1.5であった。

[化18]



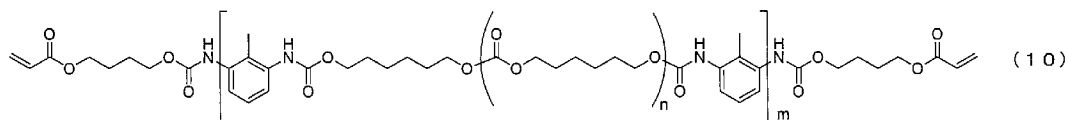
(式中、 $m = 1 \sim 10$ 、 $n = 1 \sim 35$ のそれぞれ、正の数を表す。)

[0084] 比較例2

1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA6) の合成

実施例2に基づき、diNPG-PCD (Mn 1520) の代わりに、1, 6-HD-PCD (Mn 1970) を用いて、それ以外は同様に反応を行い、1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA6) を得た。数平均分子量は5100であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート由来の基(モル比) = 1.75 : 1.0 : 1.5であった。

[化19]



(式中、 $m = 1 \sim 10$ 、 $n = 1 \sim 35$ のそれぞれ、正の数を表す。)

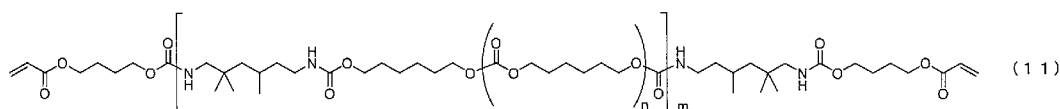
[0085] 比較例3

1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA7) の合成

実施例3に基づき、diNPG-PCD (Mn 1020) の代わりに、1, 6-HD-PCD (Mn 1150) を用いて、それ以外は同様に反応を行

い、1, 6-HD-PCD骨格含有ウレタンアクリレート (UA7) を得た。数平均分子量は3850であった。ウレタンアクリレート中のポリイソシアネート由来の構成単位：ポリカーボネートジオール由来の構成単位：ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート由来の基(モル比) = 1.74 : 1.0 : 1.5であった。

[化20]



(式中、 $m = 1 \sim 10$ 、 $n = 1 \sim 35$ のそれぞれ、正の数を表す。)

#### [0086] 実施例5

##### 硬化性組成物1の調製

実施例1で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート (UA1) 100質量部に、フェノキシエチルアクリレート30質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.25質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン0.65質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物1を調製した。

#### [0087] 実施例6

##### 硬化性組成物2の調製

実施例1で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート (UA1) 100質量部に、フェノキシエチルアクリレート50質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.75質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン0.75質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物2を調製した。

#### [0088] 実施例7

##### 硬化性組成物3の調製

実施例1で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート (

U A 1) 100質量部に、フェノキシエチルアクリレート100質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン5.0質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン1.0質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物3を調製した。

#### [0089] 実施例8

##### 硬化性組成物4の調製

実施例1で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート(U A 1) 100質量部に、テトラヒドロフルフリルアクリレート50質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.75質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン0.75質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物4を調製した。

#### [0090] 実施例9

##### 硬化性組成物5の調製

実施例2で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート(U A 2) 100質量部に、フェノキシエチルアクリレート30質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.25質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン0.65質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物5を調製した。

#### [0091] 実施例10

##### 硬化性組成物6の調製

実施例3で合成したdiNPG-PCD骨格含有ウレタンアクリレート(U A 3) 100質量部に、フェノキシエチルアクリレート50質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.75質量部と2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン0.75質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱

気し泡を除き、硬化性組成物 6 を調製した。

[0092] 実施例 1 1

硬化性組成物 7 の調製

実施例 4 で合成した diNPG-1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA4) 100 質量部に、フェノキシエチルアクリレート 50 質量部を加え、70℃の油浴で加熱攪拌した。その後、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3.75 質量部と 2-メチル-4'- (メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン 0.75 質量部を加えよく攪拌した後、減圧下脱気し泡を除き、硬化性組成物 7 を調製した。

[0093] 比較例 4

硬化性組成物 8 の調製

実施例 5 の diNPG-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA1) に代えて、比較例 1 で合成した 1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA5) を用い、他は実施例 5 と同様の方法で硬化性組成物 8 を調製した。

[0094] 比較例 5

硬化性組成物 9 の調製

実施例 6 の diNPG-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA1) に代えて、比較例 1 で合成した 1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA5) を用い、他は実施例 6 と同様の方法で硬化性組成物 9 を調製した。

[0095] 比較例 6

硬化性組成物 10 の調製

実施例 7 の diNPG-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA1) に代えて、比較例 1 で合成した 1, 6-HD-PCD 骨格含有ウレタンアクリレート (UA5) を用い、他は実施例 7 と同様の方法で硬化性組成物 10 を調製した。

[0096] 比較例 7

#### 硬化性組成物 1 1 の調製

実施例 8 の d i N P G - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 1) に代えて、比較例 1 で合成した 1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 5) を用い、他は実施例 8 と同様の方法で硬化性組成物 1 1 を調製した。

#### [0097] 比較例 8

##### 硬化性組成物 1 2 の調製

実施例 9 の d i N P G - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 2) に代えて、比較例 2 で合成した 1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 6) を用い、他は実施例 9 と同様の方法で硬化性組成物 1 2 を調製した。

#### [0098] 比較例 9

##### 硬化性組成物 1 3 の調製

実施例 1 0 の d i N P G - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 3) に代えて、比較例 3 で合成した 1, 6 - H D - P C D 骨格含有ウレタンアクリレート (U A 7) を用い、他は実施例 1 0 と同様の方法で硬化性組成物 1 3 を調製した。

#### [0099] 硬化物の作製：

ガラス板にポリエチレンテレフタレートフィルム (P E T フィルム) を置き、その上に 1 1 0 m m X 1 1 0 m m X 0. 5 m m のシリコンゴムの型枠を載せ、次に、7 0 °C に加熱した硬化性組成物 1 を注ぎ、泡が入らないように、P E T フィルムをのせ、さらにガラス板をのせてクリップで挟み、0. 5 m m の厚さになるようにした。ガラス板の上から、4 0 0 m J / c m<sup>2</sup> の紫外線照射したのちガラス板をはずし、P E T フィルムの上から 4 0 0 m J / c m<sup>2</sup> の紫外線を照射し、硬化物を作製した。他の硬化性組成物についても同様に行った。

#### [0100] [引張試験]

引張試験を J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 0 に準じて行った。上記で得られた

各硬化物について、 $120^{\circ}\text{C}$ で2時間後処理した後、ダンベル3号の打抜き刃型で打抜き、 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で24時間静置後、引張速度 $10\text{ mm}/\text{分}$ で、切断時引張り強さ ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) と切断時伸び (%) を測定した。その結果を表1に示した (実施例12～18、比較例10～15)。

[0101] [耐熱試験]

上記で得られた各硬化物について、切片の厚さ方向 ( $0.5\text{ mm}$ 厚の部分) について、 $\text{YI}$  値 (初期 $\text{YI}$  値) を測定後、 $120^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に入れ、144時間後に取り出し、切片の厚さ方向 ( $0.5\text{ mm}$ 厚の部分) の $\text{YI}$  値 (加熱後 $\text{YI}$  値) を再度測定した。これらの $\text{YI}$  値は、1つの硬化物につき、3個の切片の $\text{YI}$  値の平均から求めた。また、初期 $\text{YI}$  値と加熱後 $\text{YI}$  値の差を $\Delta\text{YI}$  値として示した。その結果を表2に示した (実施例19～22、比較例16～19)。

[0102] [耐汚染性試験]

上記で得られた各硬化物について、切片の厚さ方向 ( $0.5\text{ mm}$ 厚の部分) について、 $\text{Haze}$  を測定後 (初期 $\text{Haze}$ )、シリカゲルの入ったバイアル瓶中に入れ、1分間手で振った。その後バイアル瓶から切片を取り出し、ペーパータオルで軽く3回ふいた後、切片の厚さ方向 ( $0.5\text{ mm}$ 厚の部分) について、 $\text{Haze}$  を測定した (3回ふき取り後 $\text{Haze}$ )。また、初期 $\text{Haze}$  と3回ふき取り後の $\text{Haze}$  の差を $\Delta\text{Haze}$  として示した。2個の切片の $\text{Haze}$  の平均から求めた。その結果を表3に示した (実施例23～26、比較例20～23)。

[0103]

[表1]

|                               | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 | 比較例15 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硬化性組成物                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
| ウレタン(メタ)アクリレート(原料 PCD)        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA1(diNPG-PCD Mn1020)         | 100   | 100   | 100   | 100   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA2(diNPG-PCD Mn1520)         |       |       |       |       | 100   |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA3(diNPG-PCD Mn1020)         |       |       |       |       |       | 100   |       |       |       |       |       |       |       |
| UA4(diNPG-1,6-HD-PCD Mn1180)  |       |       |       |       |       |       | 100   |       |       |       |       |       |       |
| UA5(1,6-HD-PCD Mn1150)        |       |       |       |       |       |       |       | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| UA6(1,6-HD-PCD Mn1970)        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA7(1,6-HD-PCD Mn1150)        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| (メタ)アクリレート                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フェノキシエチルアクリレート                | 30    | 50    | 100   | 50    | 30    | 50    | 50    | 30    | 50    | 100   | 50    | 30    | 50    |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ラジカル重合開始剤                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン          | 3.25  | 3.75  | 5.0   | 3.75  | 3.25  | 3.75  | 3.75  | 3.25  | 3.75  | 5.0   | 3.75  | 3.25  | 3.75  |
| 2-メチル-4'--(メチルチオ)-2-メルホリノブ    | 0.65  | 0.75  | 1.0   | 0.75  | 0.65  | 0.75  | 0.75  | 0.65  | 0.75  | 1.0   | 0.75  | 0.65  | 0.75  |
| ロピオフェノン                       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 引張試験                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 切断時引張り強さ (N/mm <sup>2</sup> ) | 8.11  | 8.89  | 5.76  | 5.39  | 5.59  | 1.89  | 5.15  | 4.37  | 4.85  | 2.93  | 5.16  | 2.81  | 1.56  |
| 切断時伸び (%)                     | 89.6  | 102.4 | 113.9 | 57.0  | 94.0  | 50.7  | 76.8  | 50.1  | 66.4  | 61.0  | 48.9  | 59.4  | 26.5  |

[0104] 表1の硬化性組成物の成分は、質量比である（以下、表2、表3も同じ）。引張り試験の結果を表1に示した。

実施例12と比較例10の比較から、diNPG-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用したときに、公知の1,6-HD-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用した場合に比べて、切断時の引張り強さが大きく、かつ切断時の伸びも大きくなることがわかった。

また、（メタ）アクリレート化合物である、フェノキシエチルアクリレートの配合量について、ウレタン（メタ）アクリレート100質量部に対し、30質量部のとき（実施例12と比較例10）、50質量部のとき（実施例13と比較例11）、100質量部のとき（実施例14と比較例12）のいずれにおいてもdiNPG-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用したときに、1,6-HD-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用した場合に比べて、切断時の引張り強さと切断時の伸び率のいずれもが向上していることがわかった。

さらに実施例15と比較例13との比較から、（メタ）アクリレート化合物として、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど他の一般的な（メタ）アクリレートを用いた場合でも、上記優位性が見られることがわかった。

また、実施例16と比較例10および比較例14との比較から、ポリカーボネートジオールの数平均分子量が異なっても、diNPG-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用したときは、1,6-HD-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートを使用したときに比べて、切断時の引張り強さと伸び率のいずれも向上していることがわかった。

また、実施例17と比較例15の比較から、使用するジイソシアネートを芳香族ジイソシアネートに代えて、脂肪族ジイソシアネートを用いてもdiNPG-PCD骨格含有ウレタン（メタ）アクリレートの優位性は保たれることが分かった。

さらに、実施例13、実施例18および比較例11の比較から、分子内にdiNPG骨格と1,6-HD骨格を持つPCDを用いた場合に、切断時の

引張り強さと伸び率がともに、1, 6-HD骨格のみの場合と比して、向上することが分かった。すなわち、ウレタン（メタ）アクリレート骨格内に一部 diNPG骨格が含まれる場合も、切断時の引張り強さと伸び率が向上することが分かった。

このように、diNPG-PCD骨格を持つPCD由来のウレタン（メタ）アクリレートは強度と伸び率に優れた硬化物を与えることが見出された。

[0105] [表2]

|                                  | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 比較例16 | 比較例17 | 比較例18 | 比較例19 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硬化性組成物                           | 1     | 3     | 4     | 5     | 8     | 10    | 11    | 12    |
| ウレタン（メタ）アクリレート（原料 PCD）           |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA1 (diNPG-PCD Mn1020)           | 100   | 100   | 100   |       |       |       |       |       |
| UA2 (diNPG-PCD Mn1520)           |       |       |       | 100   |       |       |       |       |
| UA5 (1, 6-HD-PCD Mn1150)         |       |       |       |       | 100   | 100   | 100   |       |
| UA6 (1, 6-HD-PCD Mn1970)         |       |       |       |       |       |       |       | 100   |
| （メタ）アクリレート                       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フェノキシエチルアクリレート                   | 30    | 100   |       | 30    | 30    | 100   |       | 30    |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート                |       |       | 50    |       |       |       | 50    |       |
| ラジカル重合開始剤                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン            | 3.25  | 5.0   | 3.75  | 3.25  | 3.25  | 5.0   | 3.75  | 3.25  |
| 2-メチル-4'-（メチルチオ）-2-モルホリノプロピオフェノン | 0.65  | 1.0   | 0.75  | 0.65  | 0.65  | 1.0   | 0.75  | 0.65  |
| 耐熱試験                             |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 初期YI値                            | 2.2   | 3.3   | 2.3   | 2.5   | 3.7   | 4.2   | 2.6   | 3.7   |
| 120℃、144時間加熱後YI値                 | 18.0  | 18.4  | 28.4  | 19.1  | 27.0  | 26.9  | 40.6  | 44.0  |
| ΔYI値                             | 15.8  | 15.1  | 26.1  | 16.6  | 23.3  | 22.7  | 38.0  | 40.3  |

[0106] 耐熱試験の結果を表2に示した。実施例19と比較例16、実施例20と比較例17、実施例21と比較例18、実施例22と比較例19との比較から、初期YI値は、ほぼ同様の値であるのに対して、120℃、144時間加熱試験後のYI値はいずれも比較例の方が大きくなっている。この結果から、diNPG-PCD骨格を持つPCD由来のウレタン（メタ）アクリレートは、公知の1, 6-HD-PCD骨格を持つPCD由来のウレタン（メタ）アクリレートよりも加熱時に黄変しにくく、耐熱性に優れていることがわかった。

[0107]

[表3]

|                                  | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 | 比較例20 | 比較例21 | 比較例22 | 比較例23 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硬化性組成物                           | 1     | 3     | 4     | 5     | 8     | 10    | 11    | 12    |
| ウレタン(メタ)アクリレート(原料 PCD)           |       |       |       |       |       |       |       |       |
| UA1(diNPG-PCD Mn1020)            | 100   | 100   | 100   |       |       |       |       |       |
| UA2(diNPG-PCD Mn1520)            |       |       |       | 100   |       |       |       |       |
| UA5(1, 6-HD-PCD Mn1150)          |       |       |       |       | 100   | 100   | 100   |       |
| UA6(1, 6-HD-PCD Mn1970)          |       |       |       |       |       |       |       | 100   |
| (メタ)アクリレート                       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フェノキシエチルアクリレート                   | 30    | 100   |       | 30    | 30    | 100   |       | 30    |
| テトラヒドロフルフリルアクリレート                |       |       | 50    |       |       |       | 50    |       |
| ラジカル重合開始剤                        |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン            | 3.25  | 5.0   | 3.75  | 3.25  | 3.25  | 5.0   | 3.75  | 3.25  |
| 2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン | 0.65  | 1.0   | 0.75  | 0.65  | 0.65  | 1.0   | 0.75  | 0.65  |
| 耐汚染性試験                           |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 初期Haze/%                         | 4.1   | 13.9  | 7.3   | 4.0   | 3.3   | 8.6   | 5.0   | 12.7  |
| 3回ふき取り後Haze/%                    | 11.5  | 20.7  | 8.2   | 22.6  | 51.5  | 58.5  | 67.8  | 82.4  |
| ΔHaze/%                          | 7.4   | 6.8   | 0.9   | 18.6  | 48.2  | 49.9  | 62.8  | 69.7  |

[0108] 耐汚染性試験の結果を表3に示した。実施例23と比較例20、実施例24と比較例21、実施例25と比較例22、実施例26と比較例23との比較から、初期HazeはdiNPG-PCD骨格含有ウレタン(メタ)アクリレートの硬化物と1, 6-HD-PCD骨格含有ウレタン(メタ)アクリレートの硬化物間で大きな違いは見られなかった。一方、シリカゲルで処理し、ペーパータオルで3回ふいた後のHazeは、diNPG-PCD骨格含有ウレタン(メタ)アクリレートの硬化物は、Hazeの上昇が殆ど認められなかった。これに対し、1, 6-HD-PCD骨格含有ウレタン(メタ)アクリレート硬化物は、Hazeが50%を超え、非常に大きくなった。このことから、diNPG骨格を持つPCD由来のウレタン(メタ)アクリレートの硬化物は耐汚染性に非常に優れているといえる。

### 産業上の利用可能性

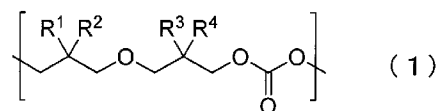
[0109] 本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、硬化したときに、切断時引張り強さおよび切断時伸びに優れ、さらに、耐熱性および耐汚染性などの優れた性質を持っていることから、光学用部材、光学用コーティング材料、接着剤、電子電機材料、パッケージ、加飾フィルムなどの広範囲の分野に有用であると考えられる。

## 請求の範囲

[請求項1] ポリカーボネートジオール由来の構成単位と、ポリイソシアネート由来の構成単位と、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の基とを有し、

前記ポリカーボネートジオールが下記式（１）で表される構成単位を１種以上含む、ウレタン（メタ）アクリレート；

[化1]



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数１～６の脂肪族炭化水素基を表す。

[請求項2] 式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ の組み合わせと $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ の組み合わせが、互いに異なる、請求項１に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項3] 式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ がメチル基である、請求項１に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項4] 式（１）で表される構成単位の少なくとも１種において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ がメチル基である、請求項１に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項5] 式（１）で表される構成単位を、ポリカーボネートジオールを構成する全構成単位の２０モル％以上の割合で含む、請求項１～４のいずれか１項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項6] 前記ポリカーボネートジオールの数平均分子量が４００～５０００である、請求項１～５のいずれか１項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

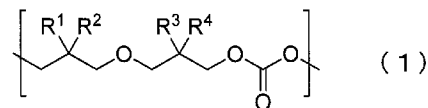
[請求項7] 前記ポリイソシアネートが、ジイソシアネートである、請求項１～６のいずれか１項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項8] 前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートが、一分子中にヒドロキシル基を1つ有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項9] 前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートが、単官能（メタ）アクリレートである、請求項1～8のいずれか1項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

[請求項10] 式（1）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールとポリイソシアネートとを反応させた後、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応させることを含む、ウレタン（メタ）アクリレートの製造方法；

[化2]



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれが独立に炭素数1～6の脂肪族炭化水素基を表す。

[請求項11] 式（1）で表される構成単位を含むポリカーボネートジオールと、ポリイソシアネートと、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとを反応させることを含む、請求項1～9のいずれか1項に記載のウレタン（メタ）アクリレートの製造方法。

[請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載のウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物。

[請求項13] さらに、活性エネルギー反応性モノマーおよびラジカル重合開始剤を含む、請求項12に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 前記活性エネルギー反応性モノマーを、ウレタン（メタ）アクリレート100質量部に対し、10～300質量部含む、請求項13に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 前記活性エネルギー反応性モノマーが、（メタ）アクリレート化合物である、請求項13または14に記載の硬化性組成物。

- [請求項16]           請求項12～15のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。
- [請求項17]           請求項12～15のいずれか1項に記載の硬化性組成物を基材上に適用し、活性エネルギーを適用することを含む、硬化物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019515

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/67(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/44(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)

C08G18/67, C08F290/06, C08G18/44

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2016/002873 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),<br>07 January 2016 (07.01.2016),<br>claims 15, 19 to 21; paragraph [0081]; examples 10 to 12<br>& US 2017/0145158 A1 & EP 3165552 A1<br>claims 15, 19 to 21; paragraph [0144]; examples 10 to 12<br>& CN 106471039 A & KR 10-2017-0024582 A | 1-17                  |
| Y         | JP 2012-184385 A (Ube Industries, Ltd.),<br>27 September 2012 (27.09.2012),<br>claims 1 to 6; paragraph [0001]; examples 1, 2<br>(Family: none)                                                                                                                                                    | 1-17                  |

☒ 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  
08 August 2017 (08.08.17)

Date of mailing of the international search report  
22 August 2017 (22.08.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 10-287718 A (JSR Corp.),<br>27 October 1998 (27.10.1998),<br>claim 1; paragraph [0001]; synthesis example 1;<br>examples 1, 2, 5<br>& WO 1998/036325 A1<br>claim 1; Field of the Invention; synthesis<br>example 1; examples 1, 2, 5<br>& US 6440519 B1 & DE 69924506 D<br>& CN 1252136 A & HK 1042106 A | 1-17                  |
| Y         | JP 2009-215452 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>24 September 2009 (24.09.2009),<br>claims 1, 5; paragraph [0009]; synthesis<br>examples UA1 to UA8; examples 1 to 6<br>(Family: none)                                                                                                                     | 1-17                  |
| A         | JP 62-226907 A (Pentron Corp.),<br>05 October 1987 (05.10.1987),<br>example 12<br>& US 5444104 A<br>example 12<br>& US 5276068 A & DE 3632868 A<br>& CH 674308 A                                                                                                                                            | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G18/67(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/44(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（IPC））

Int.Cl. C08G18/67, C08F290/06, C08G18/44

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   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | WO 2016/002873 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2016.01.07, 請求項 15, 19-21, [0081], 実施例 10-12 & US 2017/0145158 A1 & EP 3165552 A1 請求項 15, 19-21, [0144], 実施例 10-12 & CN 106471039 A & KR 10-2017-0024582 A | 1-17           |
| Y               | JP 2012-184385 A（宇部興産株式会社）2012.09.27, 請求項 1-6, [0001], 実施例 1, 2（ファミリーなし）                                                                                                                | 1-17           |

☒ 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

08.08.2017

国際調査報告の発送日

22.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                   |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 10-287718 A (ジェイエスアール株式会社) 1998. 10. 27, 請求項 1, [0001], 合成例 1, 実施例 1, 2, 5 & WO 1998/036325 A1 請求項 1, Field of the Invention, 合成例 1, 実施例 1, 2, 5 & US 6440519 B1 & DE 69924506 D & CN 1252136 A & HK 1042106 A | 1-17           |
| Y                     | JP 2009-215452 A (三菱レイヨン株式会社) 2009. 09. 24, 請求項 1, 5, [0009], 合成例 UA1-UA8, 実施例 1-6 (ファミリーなし)                                                                                                                      | 1-17           |
| A                     | JP 62-226907 A (ペントロン コーポレーション) 1987. 10. 05, 実施例 12 & US 5444104 A 実施例 12 & US 5276068 A & DE 3632868 A & CH 674308 A                                                                                            | 1-17           |