(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 9 月 13 日(13.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/121311 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/67 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *C08F 299/06* (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055896

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 8 日(08.03.2012)

(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 2011-050147 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011) 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１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡部　昌彦 (WATANABE, Masahiko). 平川　貴文(HIRAKAWA, Takafumi).

(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).

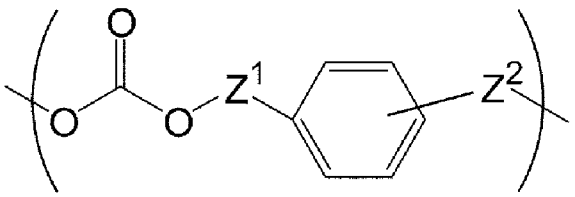
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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**: POLYURETHANE COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING SAME, AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION COMPOSITION, AND SUBSTANCES RESULTING FROM CURING SAME

(54) 発明の名称 : ポリウレタン化合物、それを含む組成物、水性ポリウレタン分散体組成物及びこれらの硬化物



(1)

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing: a novel polyurethane compound that, when cured, has a high elastic modulus and hardness; a composition containing said compound; an aqueous polyurethane dispersion composition; and substances resulting from curing said compositions. The present invention relates to a polyurethane compound obtained by reacting a (meth)acrylate compound (C) containing at least one hydroxyl group per molecule, a polyisocyanate compound (B), and a polycarbonate diol (A) that has one hydroxyl group on each end of the molecular chain and has a repeating unit represented by formula (1), at least.

(57) 要約:　本発明は、弾性率が高く、高い硬度を有する硬化物を与える、新規ポリウレタン化合物、それを含む組成物、水性ポリウレタン分散体組成物及びこれらの硬化物を提供することを課題とする。　本発明は、少なくとも、下記式（１）で表される繰り返し単位を有しかつ分子鎖の両末端に水酸基を１個ずつ有するポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて得られるポリウレタン化合物に関する。

WO 2012/121311 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポリウレタン化合物、それを含む組成物、水性ポリウレタン分散体組成物及びこれらの硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン化合物、前記ポリウレタン化合物を含有する組成物、前記ポリウレタン化合物の分散体、及びそれらの硬化物に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン化合物は、例えば、航空機・自動車等の内外装用材、住宅の外壁面及び床材、家電・電子電材の部品などに、あるいは塗料、コーティング剤、または接着剤の原料として広く利用されている。上述の塗料やコーティング剤などの塗膜は、外観の美しさを演出するのみならず、基材を保護する役割も兼ねることから、硬度、強度、耐久性などが必要とされる。この目的のために、より硬い塗膜を与えるポリウレタン化合物が強く望まれている。

[0003] このような塗料、コーティング剤、または接着剤の原料としてのポリウレタン化合物は、作業性などの観点から、活性エネルギー線硬化タイプの樹脂が利用されるようになっている。なかでもアクリル変性ウレタン樹脂は、活性エネルギー線の照射によりすぐに硬化し、加工処理速度が速く、トータルコストとして安価となるため、ハードコート剤などの各種コーティング剤、塗料、接着剤など幅広い分野で利用されている。

[0004] ハードコート剤には、耐候性、耐摩耗性、耐熱性、耐加水分解性など様々な機能が求められ、ポリエステル系やポリエーテル系のアクリル変性ウレタン樹脂よりも機能面で優れるポリカーボネート系のアクリル変性ウレタン樹脂が検討されている。例えばポリエステル系はエステル結合を有するためこれを用いて製造したハードコート剤は耐加水分解性に劣るという欠点があり、ポリエーテル系はエーテル結合を有するためこれを用いて製造したハードコ

ート剤は耐候性、耐熱性に劣るという欠点がある。特許文献１では、耐摩耗性、付着性、耐候性に優れるという観点から、１，６－ヘキサンジオール型ポリカーボネートジオール系樹脂組成物が提案されている。しかしながら、ハードコート剤の重要な機能の１つである硬度はまだ十分ではないという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－３４８４９９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

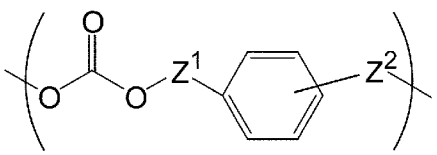
[0006] 本発明は、弾性率が高く、高い硬度を有する硬化物を与える、新規ポリウレタン化合物、それを含む組成物、水性ポリウレタン分散体組成物及びこれらの硬化物を提供することを課題する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、具体的には、下記の構成を有する。

［１］少なくとも、下記式（１）で表される繰り返し単位を有しかつ分子鎖の両末端に水酸基を１個ずつ有するポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて得られるポリウレタン化合物。

[化1]

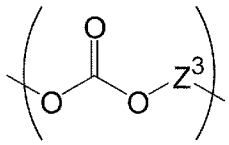


(1)

（式中、Ｚ[1]及びＺ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。）

［２］ポリカーボネートジオール（Ａ）が、式（１）で表される繰り返し単位と、式（２）で表される繰り返し単位とを有しかつ分子鎖の両末端に水酸基を１個ずつ有するものである前記［１］に記載のポリウレタン化合物。

［化2］



(2)

（式中、Z^3は、置換基を有してもよい炭素数２～１０の直鎖若しくは分岐鎖のアルカンジイル基、置換基を有してもよい炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基、又は置換基を有してもよい主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基のいずれかを示す。）

［３］さらに酸性基含有ポリオール（Ｄ）を反応させて得られる前記［１］又は［２］に記載のポリウレタン化合物。

［４］さらに鎖延長剤（Ｅ）を反応させて得られる前記［１］～［３］のいずれか一つに記載のポリウレタン化合物。

［５］少なくとも、前記［１］～［４］のいずれか一つに記載のポリウレタン化合物が水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体。

［６］少なくとも、前記［１］～［４］のいずれか一つに記載のポリウレタン化合物が有機溶媒中に分散又は溶解されているポリウレタン溶液。

［７］前記［１］～［４］のいずれか一つに記載のポリウレタン化合物と、重合開始剤（Ｇ）と、必要に応じて重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）とを含有するポリウレタン組成物。

［８］前記［７］に記載のポリウレタン組成物を硬化させた硬化物。

［９］少なくとも、前記［１］～［４］のいずれか一つに記載のポリウレタン化合物と、重合開始剤（Ｇ）と、必要に応じて重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）とが水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体組成物。

［１０］前記［９］に記載の水性ポリウレタン分散体組成物を塗布して乾

燥させ、硬化させた硬化物。

［１１］ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させる前記［１］又は［２］に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

［１２］ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させる前記［３］に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

［１３］ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と必要に応じて酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、鎖延長剤（Ｅ）を反応させ、その後、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる前記［４］に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

［１４］ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記酸性基含有ポリオールに由来する酸性基を中和し、水系媒体中に分散させた後、必要に応じて鎖延長剤（Ｅ）と反応させ、その後、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる前記［５］に記載の水性ポリウレタン分散体の製造方法。

［１５］ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と必要に応じて酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを有機溶媒中で反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、必要に応じて鎖延長剤（Ｅ）と反応させ、分子内に１個以上の水酸基を有する

（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる前記［６］に記載のポリウレタン溶液の製造方法。

発明の効果

［0008］ 本発明のポリウレタン化合物、それを含む組成物及びその硬化物は、弾性率、硬度に優れており、高硬度を必要とする様々な分野で最適で、金属、木材、紙、プラスチック、電気・電子・自動車分野などのコーティング剤、自動車内外装、家具、建材の床や壁などの塗料、各種接着剤、インキ、加飾フィルム（特に加飾フィルムのハードコート層）など、多くの分野で好適に用いることができる。

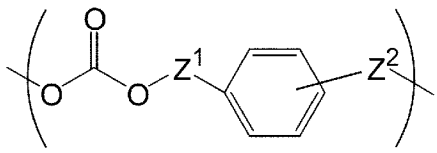
発明を実施するための形態

［0009］ 以下、本発明のポリウレタン化合物、それを含む組成物及びその硬化物に関して詳しく説明する。

［0010］（ポリカーボネートジオール（Ａ））

本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

［0011］［化3］



(1)

［0012］ 式（１）中、Ｚ[1]及びＺ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。前記Ｚ[1]及びＺ[2]が表すアルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン－１，２－ジイル基、テトラメチレン基、ブタン－１，３－ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

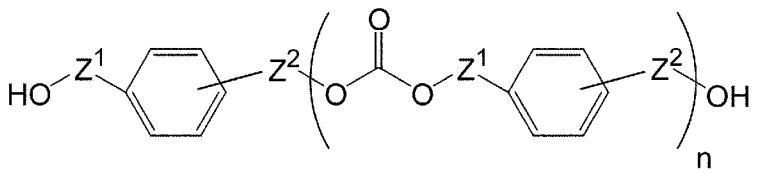
［0013］ 得られるポリウレタン化合物を含有する重合性組成物を硬化させた硬化物の弾性率がより高くなる点から、前記Ｚ[1]及びＺ[2]が表すアルカンジイル基と

しては、炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基がより好ましい。前記炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン－１，２－ジイル基、テトラメチレン基、ブタン－１，３－ジイル基が挙げられる。

[0014] また、Z^1及びZ^2のベンゼン環への結合は、１，４－結合（パラ体）又は１，３－結合（メタ体）が好ましく、１，４－結合（パラ体）がより好ましい。

[0015] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）は、分子鎖の両末端に水酸基を１個ずつ有する。したがって、本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）は、式（１）で表される繰り返し単位と、分子鎖の両末端の２個の水酸基のみで構成される、例えば下記式（３）：

[0016] [化4]



(3)

（式中、Z^1及びZ^2は前記と同じであり、ｎは繰り返し単位数を表す整数である。）

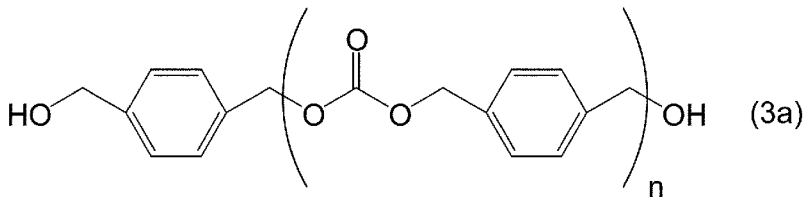
で表わされるポリカーボネートジオールであってもよいし、式（１）で表される繰り返し単位と、１種以上の他の繰り返し単位と、分子鎖の両末端の２個の水酸基で構成されるポリカーボネートジオール共重合体であってもよい。

[0017] 前記式（１）で表される繰り返し単位と、他の繰り返し単位との割合は、１：９９～９９：１が好ましく、３０：７０～９９：１がより好ましく、５０：５０～９９：１が更に好ましく、５５：４５～９９：１が特に好ましい。

[0018] 前記式（１）で表される繰り返し単位と、２個の水酸基のみで表されるポリカーボネートジオールとして特に好適なポリカーボネートジオールは、下

記式（３ａ）で表されるものである。

[0019] [化5]



（式中、ｎは繰り返し単位の数を表す整数である。）

[0020] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）の式（１）で表される繰り返し単位の数、含有量、数平均分子量等は、力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性の観点と、各種分野における適用性の観点から、以下のとおりである。

式（１）で表される繰り返し単位の数は、好ましくは１～１８であり、より好ましくは２～１３である。

また、本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）の数平均分子量は、好ましくは２００～３，０００、より好ましくは３００～２，０００、更に好ましくは４００～１，０００である。該数平均分子量が高すぎると、融点が高くなり、取り扱いが困難となる場合がある。また、数平均分子量が低すぎるとカーボネート結合の数が減り、ポリカーボネートジオールとしての性質を発現しにくい場合がある。

[0021] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）は、炭酸エステル法やホスゲン法等の公知の方法により、芳香族ジオール化合物と炭酸エステルやホスゲン等とを反応させることにより製造することができる。これらの中では、炭酸エステル法が好ましい。

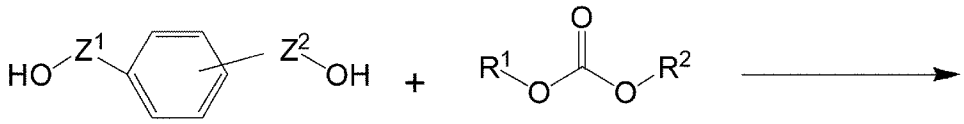
炭酸エステル法としては、例えば、次の製法Ａが好ましく挙げられる。

製法Ａは、下記の反応式で示されるように、芳香族ジヒドロキシル化合物（４）と炭酸エステル（５）とを、触媒の存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール（３）を得る方法である。

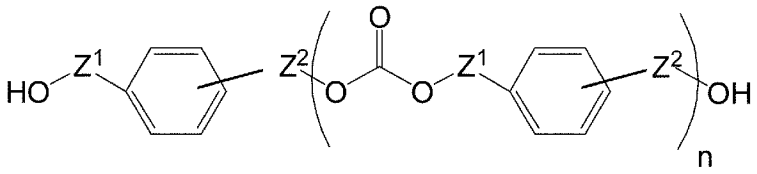
[0022]

[化6]

〔製法Ａ〕



(4) (5)



(3)

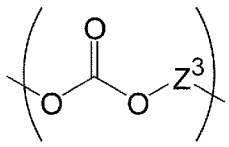
[0023] 製法Ａに係る上記式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、置換基を有していてもよい炭素数１～６の炭化水素基を示すか、又は一緒になって炭素数２～４のアルカンジイル基を示す。ｎは繰り返し単位の数を示し、好ましくは１～１８、より好ましくは２～１３である。

[0024] 上記製法Ａにおいては、エステル交換反応時に、炭酸エステル（５）に由来するアルコール類（Ｒ[1]ＯＨ、Ｒ[2]ＯＨ等）が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。また、上記製法Ａにおいて、炭酸エステル（５）として炭酸エチレン等の炭酸アルキレンを用いる場合は、炭酸アルキレンに由来するグリコール類が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。

なお、芳香族ジヒドロキシル化合物（４）、炭酸エステル（５）、及びエステル交換反応の詳細については〔製法Ｂ〕に後述する。

[0025] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）が、式（１）で表される繰り返し単位と、１種以上の他の繰り返し単位と、分子鎖の両末端の２個の水酸基で構成されるポリカーボネートジオール共重合体である場合、前記他の繰り返し単位としては、カーボネート構造を有するものであれば特に制限されないが、得られるポリウレタン化合物の融点やガラス転移温度を低くすることができる点から、下記式（２）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0026] [化7]



(2)

[0027] 式中、Z^3は、置換基を有してもよい炭素数２～１０の直鎖若しくは分岐鎖のアルカンジイル基、置換基を有してもよい炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基、又は置換基を有してもよい主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基のいずれかを示す。ここで、「置換基」は、続くウレタン化反応に関与しない基であればよい。

[0028] 前記Z^3が表す炭素数２～１０の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基としては、エチレン基、トリメチレン基、プロパン－１，２－ジイル基、テトラメチレン基、ブタン－１，３－ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

[0029] 前記Z^3が表す炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基としては、シクロプロパン－１，２－ジイル基、シクロブタン－１，３－ジイル基、シクロペンタン－１，２－ジイル基、シクロヘキサン－１，２－ジイル基、シクロヘキサン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基、シクロヘプタン－１，４－ジイル基、シクロオクタン－１，５－ジイル基、シクロノナン－１，５－ジイル基、シクロデカン－１，６－ジイル基、アダマンタン－１，３－ジイル基等が挙げられる。

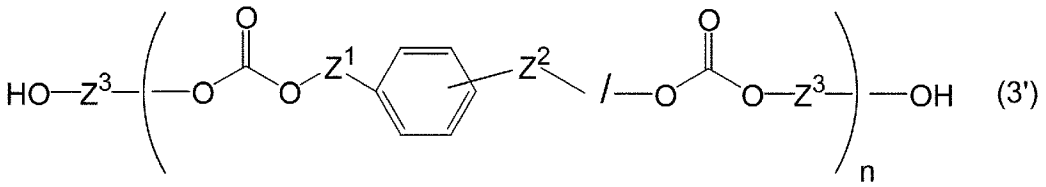
[0030] 前記Z^3が表す主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基としては、シクロプロパン－１，２－ジメチレン基、シクロブタン－１，３－ジメチレン基、シクロペンタン－１，２－ジメチレン基、シクロペンタン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，２－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，２－ジエチレン基、シクロヘキサン－１，３－ジエチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジエチレン基、シクロヘプタン－１

，４－ジメチレン基、シクロオクタン－１，５－ジメチレン基等が挙げられる。

[0031] 前記Ｚ[3]は、上記の中でも、炭素数３～６の直鎖のアルカンジイル基又は主鎖中に脂環構造を有する炭素数６～８のアルカンジイル基が好ましい。前記Ｚ[3]は、特に、トリメチレン基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、シクロヘキサン－１，３－ジメチレン基、シクロヘキサン－１，４－ジメチレン基からなる群から選ばれる一種以上であることが好ましい。

[0032] すなわち、本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）は、式（１）で表される繰り返し単位と、式（２）で表される繰り返し単位と、分子鎖の両末端の２個の水酸基で構成される、例えば下記式（３′）：

[0033] [化8]



（式中、Ｚ[1]、Ｚ[2]及びＺ[3]は前記と同じであり、ｎは繰り返し単位数を表す整数である。）

で表わされるランダム共重合のポリカーボネートジオール共重合体であってもよい。

[0034] ポリカーボネートジオール共重合体において、［（式（１）で表される繰り返し単位）／（式（２）で表される繰り返し単位）］のモル比は１／９～９／１が好ましく、１／５～５／１がより好ましく、１／３～３／１が更に好ましい。

[0035] ポリカーボネートジオール共重合体の式（１）及び（２）で表される繰り返し単位の数、含有量、数平均分子量等は、力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性の観点と、各種分野における適用性の観点から、以下のとおりである。

式（１）で表される繰り返し単位と、式（２）で表される繰り返し単位とは、ブロック共重合されていてもよいし、ランダム共重合されていてもよい。

式（１）で表される繰り返し単位の数は、好ましくは１～２０であり、より好ましくは２～１５であり、該繰り返し単位の含有量は、ポリカーボネートジオール共重合体中、好ましくは１０～９０モル％、より好ましくは２５～７５モル％である。

式（２）で表される繰り返し単位の数は、好ましくは１～３０であり、より好ましくは２～２０であり、該繰り返し単位の含有量は、ポリカーボネートジオール共重合体中、好ましくは１０～９０モル％、より好ましくは２５～７５モル％である。

本発明に係るポリカーボネートジオール共重合体の数平均分子量は、好ましくは２００～３，０００、より好ましくは３００～２，０００、更に好ましくは９００～１，５００である。

[0036] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）のその他の好ましい物性は、以下のとおりである。

ＪＩＳ　Ｋ　１５５７に規定されるハーゼン単位色数（ＡＰＨＡ）は、好ましくは２００以下、より好ましくは１００以下、更に好ましくは７０以下、特に好ましくは１～６０である。

水酸基価は、好ましくは３５～６００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇ、更に好ましくは１００～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは１１０～１３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

酸価は、好ましくは１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは０．０１～０．０５ｍｇＫＯＨ／ｇである。

融点は、好ましくは－１００～＋２５０℃、より好ましくは－８０～＋２００℃、更に好ましくは－２０～＋１７０℃、特に好ましくは０～１６０℃である。

ガラス転移点は、好ましくは－８０～＋５０℃、より好ましくは－６０～

＋２０℃であり、更に好ましくは－５５～－２０℃である。

粘度は、好ましくは１０～１０，０００ｃｐ（７５℃）、より好ましくは５０～５，０００ｃｐ（７５℃）、更に好ましくは１００～１，５００ｃｐ（７５℃）である。

[0037] ポリカーボネートジオール共重合体の製造法としては、炭酸エステル法やホスゲン法等の公知の方法により、芳香族ジオール化合物と脂肪族ジヒドロキシル化合物と炭酸エステルやホスゲン等とを反応させる方法等が挙げられる。これらの中では、炭酸エステル法が好ましい。

炭酸エステル法としては、例えば、次の製法Ｂが好ましく挙げられる。

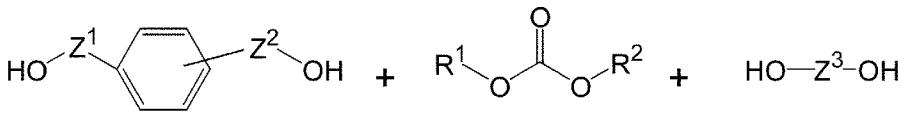
製法Ｂは、下記の反応式で示されるように、芳香族ジヒドロキシル化合物（４）と炭酸エステル（５）と脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）とを、触媒の存在下又は不存在下で、エステル交換反応させてポリカーボネートジオール共重合体（３′）を得る方法である。

[0038] また、下記製法Ｂの反応式において、反応式を簡便に表記するため、ポリカーボネートジオール共重合体（３′）として、左側末端に脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）由来の構成単位が存在する場合のみを記載している。しかし、該末端は脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）由来の構成単位に限定されない。

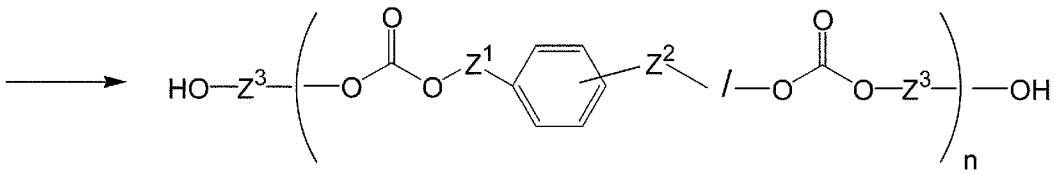
[0039]

[化9]

〔製法Ｂ〕



(4) (5) (6)



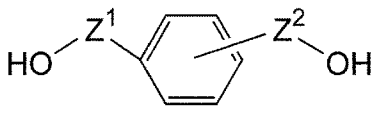
(3')

[0040] 製法Ｂに係る上記式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｚ[3]及びｎは、前記と同じである。

上記製法Ｂにおいては、エステル交換反応時に、炭酸エステル（５）に由来するアルコール類（Ｒ[1]ＯＨ、Ｒ[2]ＯＨ等）が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。また、上記製法Ｂにおいて、炭酸エステル（５）として、炭酸エチレン等の炭酸アルキレンを用いる場合は、炭酸アルキレンに由来するグリコール類が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。

[0041] 本発明に係るポリカーボネートジオールで使用される芳香族ジヒドロキシル化合物は、下記式（４）で表される。

[0042] [化10]



(4)

[0043] 式中、Ｚ[1]及びＺ[2]は前記と同じであり、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。アルカンジイル基の具体例、好適例は前記のとおりであり、炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基が好ましい。

また、Z^1及びZ^2は、１，４－結合（パラ体）又は１，３－結合（メタ体）が好ましく、１，４－結合（パラ体）がより好ましい。

特に好適な芳香族ジヒドロキシル化合物（ａ）としては、１，４－ベンゼンジメタノール、１，４－ベンゼンジエタノール、１，４－ベンゼンジプロパノール、１，４－ベンゼンジブタノール、１，３－ベンゼンジメタノール、１，３－ベンゼンジエタノール、１，３－ベンゼンジプロパノール、１，３－ベンゼンジブタノール、４－（４－ヒドロキシメチルフェニル）ブタノール、３－［４－（２－ヒドロキシエチル）フェニル］プロパノール等の炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を有する化合物が挙げられる。

［0044］ 本発明に係るポリカーボネートジオールに使用できる炭酸エステル（５）は特に制限されないが、炭酸エステルに由来する副生アルコール類を効率よく抜き出すことができるものを適宜選択することが望ましい。例えば、炭酸ジアルキル、炭酸ジアリール、炭酸アルキレン等が挙げられる。

炭酸ジアルキルとしては、炭素数１～６、好ましくは炭素数１～４のアルキル基を有する炭酸ジアルキルが好ましく、具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。

炭酸ジアリールとしては、炭酸ジフェニル等が挙げられる。

炭酸アルキレンとしては、炭素数２～４のアルカンジイル基を有する炭酸アルキレンが好ましく、具体的には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等が挙げられる。これらの中では、副生アルコール類の抜き出しやすさの観点から、炭素数１～４のアルキル基を有する炭酸ジアルキルが好ましく、炭酸ジメチルが特に好ましい。

［0045］ 本発明に係るポリカーボネートジオールで使用できる脂肪族ジヒドロキシル化合物は、下記式（６）で表される。

［0046］［化11］

$$HO—Z^3–OH \qquad (6)$$

［0047］式中、Z^3は前記と同じであり、置換基を有してもよい炭素数２～１０の直鎖

若しくは分岐鎖のアルカンジイル基、置換基を有してもよい炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基、又は置換基を有してもよい主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基のいずれかを示す。

[0048] Z^3が炭素数２～１０のアルカンジイル基である、アルカンジオールとしては、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－デカンジオール等が挙げられる。

アルカンジイル基部分の炭素鎖が分岐しているものとしては、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、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が挙げられる。

[0049] Z^3が炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基である、シクロアルカンジオールとしては、シクロプロパン－１，２－ジオール、シクロブタン－１，３－ジオール、シクロペンタン－１，２－ジオール、シクロヘキサン－１，２－ジオール、シクロヘキサン－１，３－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘプタン－１，４－ジオール、シクロオクタン－１，５－ジオール、シクロノナン－１，５－ジオール、シクロデカン－１，６－ジオール、アダマンタン－１，３－ジオール等が挙げられる。

[0050] Z^3が主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基である、シクロアルカンジオールとしては、シクロプロパン－１，２－ジメタノール、シクロブタン－１，３－ジメタノール、シクロペンタン－１，３－ジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

[0051] 上記の中でも、取扱い性及び入手のしやすさから、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール等の炭素数４～８、特に炭素数４～６のアルカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の炭素数５～８の脂環式構造を含む脂肪族ジオールがより好ましい。

[0052] 本発明に係るポリカーボネートジオールの製造に用いる触媒としては、通常のエステル交換反応で使用される触媒（エステル交換触媒）が挙げられる。例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましく挙げられる。

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、アルカリ金属のカルボン酸塩（酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等）、アルカリ金属アルコキシド（リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムｔ－ブトキシド等）等が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物（水酸化マグネシウム等）、アルカリ土類金属アルコキシド（マグネシウムメトキシド等）等が挙げられる。

[0053] 前記アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド（アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムｓｅｃ－ブトキシド等）、アルミニウムアセチルアセトナート等のアルミニウム化合物等が挙げられる。

前記亜鉛化合物としては、亜鉛のカルボン酸塩（酢酸亜鉛等）、亜鉛アセチルアセトナート等が挙げられ、マンガン化合物としては、マンガンのカルボン酸塩（酢酸マンガン等）、マンガンアセチルアセトナート等が挙げられ、ニッケル化合物としては、ニッケルのカルボン酸塩（酢酸ニッケル等）、ニッケルアセチルアセトナート等が挙げられる。

前記アンチモン化合物としては、アンチモンのカルボン酸塩（酢酸アンチモン等）、アンチモンアルコキシド等が挙げられ、ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムアルコキシド（ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムブトキシド等）、ジルコニウムアセチルアセトナート等が挙げられる。

[0054] 前記チタン化合物としては、チタンアルコキシド（チタンテトラエトキシ

ド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート等）、チタンアシレート（トリブトキシチタンステアレート、イソプロポキシチタンステアレート等）、チタンキレート（ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクタトチタン等）等が挙げられる。

前記有機スズ化合物としては、ジブチルチンオキシド、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等が挙げられる。

なお、各カルボン酸塩におけるカルボン酸としては、炭素数２～３０のカルボン酸が好ましく、炭素数２～１８のカルボン酸がより好ましい。各アルコキシドは、炭素数が１～３０のアルコキシ基が好ましく、炭素数が２～１８のアルコキシ基がより好ましい。

上記の触媒の中では、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましく、チタン化合物がより好ましく、チタンアルコキシドが更に好ましい。チタンアルコキシドの中では、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシドがより好ましく、チタンテトラブトキシドが特に好ましい。

なお、上記の芳香族ジヒドロキシル化合物（４）、炭酸エステル（５）、脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）、及び触媒は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0055] 本発明に係るポリカーボネートジオールの製造方法におけるエステル交換反応は、触媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、反応効率の観点から、触媒の存在下で行うことが好ましい。

エステル交換反応における反応温度及び反応圧力は、用いる炭酸エステル（５）と脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）の種類によって異なるが、製法Ａの場合は１，４－ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物（４）、製法Ｂの場合は芳香族ジヒドロキシル化合物（４）及び脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）が実質的に留出しない条件とすることが好ましい。反応温度は９０～２３０℃であることが好ましく、反応圧力は常圧から３０

～５００ｍｍＨｇの減圧とすることが好ましい。なお反応は、空気、炭酸ガス、又は不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム等）の雰囲気下又は気流中で行なうことができるが、不活性ガス雰囲気下又は気流中で行なうことが好ましい。

さらに触媒を用いる場合の使用量は、反応性の観点から、製法Ａの場合は、反応開始時における芳香族ジヒドロキシル化合物（４）と炭酸エステル（５）との合計仕込み量に対して、製法Ｂの場合は、反応開始時における芳香族ジヒドロキシル化合物（４）、炭酸エステル（５）及び脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）の合計仕込み量に対して、触媒の重量基準で１～２０，０００ｐｐｍが好ましく、１０～５，０００ｐｐｍがより好ましく、１００～４，０００ｐｐｍが更に好ましい。

[0056] また、脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）と炭酸エステル（５）とを反応させて得られる高分子量のポリカーボネートジオールと、１，４－ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物（４）とを触媒の存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール共重合体を得ることもできる。

さらに、１，４－ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物（４）と炭酸エステル（５）とを反応させて得られる高分子量のポリカーボネートジオールと、脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）とを触媒の存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール共重合体を得ることもできる。

[0057] 本発明に係るポリカーボネートジオール（Ａ）の平均分子量は、使用する芳香族ジヒドロキシル化合物（４）、炭酸エステル（５）、及び脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）の反応モル比の変更等によって調製することができる。

なお、生成したポリカーボネートジオール又はポリカーボネートジオール共重合体の平均分子量が目的とする平均分子量よりも小さい場合は、更に減圧下で芳香族ジヒドロキシル化合物（４）及び／又は脂肪族ジヒドロキシル

化合物（６）を留出させ、逆に平均分子量が目的とする平均分子量よりも大きい場合は、芳香族ジヒドロキシル化合物（４）及び／又は脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）を添加して更にエステル交換反応させて、目的とする平均分子量のポリカーボネートジオール又はポリカーボネートジオール共重合体を得ることができる。

また、本発明に係るポリカーボネートジオール共重合体の繰り返し単位の構成モル比率は、芳香族ジヒドロキシル化合物（４）と脂肪族ジヒドロキシル化合物（６）とのモル比の変更等によって調製することができる。

[0058]（ポリイソシアネート化合物（Ｂ））

本発明で使用できるポリイソシアネート化合物（Ｂ）としては、特に制限されないが、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’－ジフェニレン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、４，４’，４’’－トリフェニルメタントリイソシアネート、ｍ－イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、ｐ－イソシアナトフェニルスルホニル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、２，６－ジイソシアナトカプロン酸メチル、ビス（２－イソシアナトエチル）フマレート、ビス（２－イソシアナトエチル）カーボネート、２，６－ジイソシアナトカプロン酸２－イソシアナトエチル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）、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、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などが挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0059] 前記ポリイソシアネート化合物の１分子当たりのイソシアナト基は通常２個であるが、本発明におけるポリウレタン化合物がゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートのようなイソシアナト基を３個以上有するポリイソシアネートも使用することができる。

[0060] 上記のポリイソシアネート化合物の中でも、反応性の制御と強度付与等の観点から、４，４’－ジフェニレンメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、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）が好ましい。

[0061]（水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ））

本発明で使用できる、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（以下、「（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）」ともいう）としては、特に制限されないが、例えば、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノ（メタ

）アクリレートなどの２価アルコールのモノ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等の３価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレートや、これらアルコールの水酸基の一部をアルキル基やε－カプロラクトンで変性したモノ及びジ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジ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、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の、４価以上のアルコールの多官能（メタ）アクリレートでヒドロキシル基を有するものや、これらアルコールの水酸基の一部をアルキル基やε－カプロラクトンで変性したヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートなどが具体的に挙げられる。これらの（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0062] 上記の（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）の中でも、低粘度かつ安価などの観点から、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレートなどの２価アルコールのモノ（メタ）アクリレートが好ましく、エチレ

ングリコールモノ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0063] 本発明のポリウレタン化合物は、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて得られる。反応の詳細については、後述のとおりであるが、公知のポリウレタン化合物の製造方法に従って実施してもよい。また、例えば、ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて、本発明のポリウレタン化合物を製造してもよい。

[0064] （酸性基含有ポリオール（Ｄ））

本発明のポリウレタン化合物は、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）の他に、酸性基含有ポリオール（Ｄ）を反応させて得られるものでもよい。

前記酸性基含有ポリオール（Ｄ）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。前記酸性基としては、カルボキシ基、スルホニル基、リン酸基、フェノール性水酸基が挙げられる。

前記酸性基含有ポリオール（Ｄ）の中でも、１分子中に２個以上の水酸基と１個以上のカルボキシ基を有する化合物が好ましく、１分子中に２個の水酸基と１個のカルボキシ基を有する化合物がより好ましい。

[0065] 前記酸性基含有ポリオール（Ｄ）の具体例としては、例えば、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－２－トルエンスルホン酸、酸性基含有ポリエーテルポリオール、酸性基含有ポリエステルポリオール等が挙げられる。この中でも入手の容

易さの観点から、ジメチロールアルカン酸が好ましく、この場合、アルカン酸は、炭素原子数が４個以下であることが好ましく、２，２－ジメチロールプロピオン酸がさらに好ましい。

前記酸性基含有ポリオール（Ｄ）は、１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0066] 本発明のポリウレタン化合物はまた、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて得られる。反応の詳細については、後述のとおりであるが、公知のポリウレタン化合物の製造方法に従って実施してもよい。また、例えば、ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて、本発明のポリウレタン化合物を製造してもよい。

[0067] （鎖延長剤（Ｅ））

本発明のポリウレタン化合物は、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、任意成分である酸性基含有ポリオール（Ｄ）と、鎖延長剤（Ｅ）とを反応させて得られるものでもよい。

前記鎖延長剤（Ｅ）としては、イソシアナト基と反応性を有する化合物が挙げられる。例えば、エチレンジアミン、１，４－テトラメチレンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、１，４－ブタンジアミン、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、アジポイルヒドラジド、ヒドラジン、２，５－ジメチルピペラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物、エチレングリコール

、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール等のジオール化合物、ポリエチレングリコールに代表されるポリアルキレングリコール類、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。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0068] 前記鎖延長剤（Ｅ）の添加方法は、各原料と一緒に一度に反応させるワンショット法でもよく、また分子末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーと反応させるプレポリマー法でもよい。

前記ポリウレタンプレポリマーは、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、任意成分である酸性基含有ポリオール（Ｄ）を反応させて得られる。

また、前記ポリウレタンプレポリマーは、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、任意成分である酸性基含有ポリオール（Ｄ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させたものであってもよい。この場合、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）が、分子内に１個しか水酸基を有さない場合は、前記分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）を多量に添加すると、ポリウレタンプレポリマーのイソシアナト基がほとんど分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）で封止されてしまうため、鎖延長剤（Ｅ）を反応させることはできない場合がある。

[0069] 前記鎖延長剤（Ｅ）の量は、適宜、選択することができる。プレポリマー法により、水性ポリウレタン分散体を製造する場合、水以外の鎖延長剤中のイソシアナト基と反応性を有する基のモル数が、ポリウレタンプレポリマー中のイソシアナト基のモル数の２倍以下となるように鎖延長剤を添加する事ができる。ポリウレタンプレポリマーと鎖延長剤とのモル比は、１：１～０．８：１で混合することがより好ましい。

[0070] 本発明のポリウレタン化合物は、ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と少なくとも１個の水酸基を含有する（メタ）

アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させることにより製造することができる。反応温度は、０～１５０℃、好ましくは２０～１００℃である。またこの反応は、不活性ガス雰囲気下で行ってもよいし、空気雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス及び空気の混合雰囲気下で行なってもよいが、空気を使用する場合は乾燥空気を使用することが好ましい。

[0071] 上記３成分の割合としては、ポリカーボネートジオール（Ａ）と水酸基を含有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）に含まれる水酸基の合計モル数と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）に含まれるイソシアナト基のモル数の比率（ＯＨ／ＮＣＯ）が、１００／１００～１１０／１００となる割合であることが好ましい。イソシアナト基のモル数よりも水酸基の合計モル数を多くすることにより、残存する未反応イソシアナト基を低減することができる。

[0072] 上記反応で使用できる触媒としては、通常のウレタン化反応で使用される触媒（ウレタン化触媒）が挙げられる。特に制限はされないが、例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物；チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）などの有機チタン化合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）などの有機ジルコニウム化合物；トリエチルアミンなどの３級アミン化合物などが具体的に挙げられる。これらのウレタン化触媒は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

これらの触媒の中では、有機スズ化合物、有機ジルコニウム化合物が好ましいが、中でもジブチルスズジラウレート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートがさらに好ましい。

前記ウレタン化触媒の添加量は、使用するポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）の合計の重量に対して、０．００００５重量％から０．０１重量％が好ましく、０．０００１重量％から０．００５重量％がさらに好ま

しく、０．０００３重量％から０．００３重量％が特に好ましい。

[0073] また上記反応において、反応中に（メタ）アクリレート基の重合反応を抑制するために、重合禁止剤や酸化防止剤を使用することができる。特に制限はされないが、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、２，４－ジメチル－６－ｔ－ブチルフェノール、ｐ－ベンゾキノン、２，５－ジヒドロキシ－ｐ－ベンゾキノンなどが具体的に挙げられる。これらの重合禁止剤や酸化防止剤は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

重合禁止剤や酸化防止剤の添加量は、使用するポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）の合計の重量に対して、０．００００５重量％から０．０１重量％が好ましく、０．０００１重量％から０．００５重量％がさらに好ましく、０．０００３重量％から０．００３重量％が特に好ましい。

[0074] さらに上記反応を、イソシアナト基と反応する活性水素基を有しない有機溶剤中で行うことにより、得られた反応溶液をそのまま、本発明のポリウレタン溶液とすることができる。有機溶剤に、特に制限されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤や、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤や、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤や、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族系溶剤などが具体的に挙げられる。これらの有機溶剤は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

有機溶剤の使用量は、使用するポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）の合計の重

量と、有機溶剤の重量の比率が、１／９～９／１となる割合が好ましく、２／８～８／２となる割合がさらに好ましく、３／７～７／３の割合が特に好ましい。

[0075] また単離したポリウレタン化合物を、有機溶剤に溶解又は分散させて、液状又はペースト状のポリウレタン溶液とすることもできる。この場合、ポリウレタン化合物の固形分濃度は、３～９５重量％であることが好ましい。液状又はペースト状のポリウレタン溶液は、接着剤やコーティング剤、塗料として利用できる。使用する有機溶剤に、特に制限はないが、前述の反応に使用しうるものとして挙げられたものと同じである。

[0076] （ポリウレタン組成物）

本発明のポリウレタン組成物（硬化性樹脂組成物）は、本発明のポリウレタン化合物と重合開始剤（Ｇ）と必要に応じて本発明のポリウレタン化合物以外の重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）を含有することを特徴とする。

[0077] 本発明のポリウレタン組成物に使用される重合開始剤（Ｇ）は、通常使用される光重合開始剤が挙げられる。

前記光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、アセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、ｐ，ｐ’－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインｎ－プロピルエーテル、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ｎ－ブチルエーテル、ベンゾインジメチルケタール、チオキサントン、ｐ－イソプロピル－α－ヒドロキシイソブチルフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、２，４，６，－トリメチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェ

ニルホスフィンオキシド、２，２－ジメトキシー１，２－ジフェニルエタノンなどが挙げられる。好ましくは、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドなどが挙げられる。これらの光重合開始剤は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

前記光重合開始剤の添加量としては、ポリウレタン化合物の重量に対して、０．３重量％から１０重量％が好ましく、０．５重量％から５重量％がより好ましい。

[0078] 本発明のポリウレタン組成物に使用される重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）としては、特に制限はないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルや、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、３－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）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸と炭素数２～８の２価アルコールとのモノエステル化物や、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ヘキサンジオールジ（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、ポリエチレングリコールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリレートや、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレートや、ペンタエリスリトー

ルトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（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、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、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ（メタ）アクリレートなどの多官能（メタ）アクリレートや、これら（メタ）アクリレートの一部をアルキル基やε－カプロラクトンで置換した多官能（メタ）アクリレートなどの１分子中に（メタ）アクリロイル基を３～６個有する（メタ）アクリレート化合物などが具体的に挙げられる。これらの重合性化合物は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）の添加量は、ポリウレタン化合物の１００重量部に対して、１００重量部以下であることが好ましい。

[0079] さらに本発明のポリウレタン組成物には、用途に応じて、また必要に応じて、着色顔料、体質顔料、光輝性顔料、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を使用することができる。これらの塗料用添加剤は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。またこれらの添加剤は、公知のものであれば、ポリウレタン組成物及びその硬化物の特性を損なわない範囲内で特に制限なく使用することができる。

[0080] （硬化物）

本発明の硬化物は、上記ポリウレタン組成物に、必要に応じて有機溶剤などで適当な粘度に調整した後、紫外線、可視光、レーザー光、電子線、Ｘ線、γ線、プラズマ、マイクロウェーブ等のエネルギー線を照射することにより、重合・硬化させて製造することができる。或いは熱によっても重合・硬化させて製造することができる。

[0081] 上記有機溶剤として使用できる溶剤は、特に制限されないが、例えば、ア

セトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤や、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族系溶剤などが具体的に挙げられる。これらの有機溶剤は、１種を単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0082] 本発明の硬化物を塗装又はコーティングとして得る場合の被塗装材質又は被コーティング材質としては、金属、プラスチック、無機物、木材、ＡＢＳ樹脂・ポリカーボネート樹脂などの樹脂類などが挙げられる。

[0083] （水性ポリウレタン分散体）

本発明のポリウレタン化合物を水系媒体中に分散させて、水性ポリウレタン分散体とすることもできる。なお、本発明の水性ポリウレタン分散体を得るにおいて、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、水系媒体とは必須成分であるが、酸性基含有ポリオール（Ｄ）と、鎖延長剤（Ｅ）とは、任意成分である。

[0084] すなわち、本発明の水性ポリウレタン分散体には、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させたポリウレタン化合物が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体；ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させたポリウレタン化合物が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体；ポリカーボネートジオール（

Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、鎖延長剤（Ｅ）とを反応させたポリウレタン化合物が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体；ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）と、鎖延長剤（Ｅ）とを反応させたポリウレタン化合物が、水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体が挙げられる。

[0085] 例えば、本発明のポリウレタン化合物をポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて得る場合には、少なくとも、ポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させた後、前記酸性基を塩基で中和し、水系媒体に分散させることによって、水性ポリウレタン分散体を得ることができる。

上記の水性ポリウレタン分散体の製造方法において、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）は、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる前にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよいし、水系媒体と一緒にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよいし、水系媒体中に分散させた後にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよい。

[0086] 例えば、本発明のポリウレタン化合物をポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と、酸性基含有ポリオール（Ｄ）と、鎖延長剤（Ｅ）を反応させて得る場合には、ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記酸性基含有ポリオールに由来する酸性基を中和し、水系媒体中に分散させた後、鎖延長剤（Ｅ）と反応させ、その後、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させることができる。

上記の水性ポリウレタン分散体の製造方法において、（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）及び鎖延長剤（Ｅ）は、ポリウレタンプレポリマーを水系媒体中に分散させる前にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよいし、水系媒体と一緒にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよいし、水系媒体中に分散させた後にポリウレタンプレポリマーと反応させてもよい。

[0087] 前記酸性基を中和するための塩基としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、Ｎ－メチルモルホリン、ピリジン等の有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類、アンモニア等が挙げられる。上記の中でも好ましくは有機アミン類であり、より好ましくは３級アミンであり、最も好ましくはトリエチルアミンである。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0088] 前記水系媒体としては、水や水と親水性有機溶媒との混合媒体等が挙げられる。水系媒体は、水性ポリウレタン樹脂分散体中のポリウレタン樹脂の割合が、５～６０重量％となる量で使用することが好ましく、より好ましくは２０～５０重量％となる量である。

[0089] 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。

前記親水性有機溶媒としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、エステル類、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチルモルホリン等のエーテル類、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アミド類、アルコール類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0090] （水性ポリウレタン分散体組成物）

本発明の水性ポリウレタン分散体に、前記重合性不飽和結合を有する化合

物（Ｆ）及び前記重合開始剤（Ｇ）を加えて、水性ポリウレタン分散体組成物を調製することができる。前記組成物には、必要に応じて、顔料、染料、増粘剤、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤を単独でもしくは２種以上組み合わせて含有することができる。

[0091] また、本発明の水性ポリウレタン分散体組成物は、基材や離型材に、ベル塗装、スプレー塗装、ロール塗装、シャワー塗装、浸漬塗装等の方法で塗布することができる。これを５０～２５０℃の温度で加熱したり、室温で長時間放置したりすることにより、乾燥させ、硬化物を得ることができる。

実施例

[0092] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

[0093] ポリカーボネートジオールの水酸基価はＪＩＳ Ｋ １５７７に準拠した方法で測定を行なった。

酸価は、ＪＩＳ Ｋ １５５７のＢ法に準拠して測定した。水分は、カールフィッシャー水分計を使用した電量滴定法で測定した。

[0094] ＡＰＨＡは、ＪＩＳ Ｋ １５５７に基づき、ＪＩＳ Ｋ ００７１－１に準拠して下記のようにハーゼン単位色数（ＡＰＨＡ）を測定した。

（標準液の調整）

塩化白金酸カリウム１．２４５ｇ、塩化コバルト・６水和物１．０００ｇ、水５００ｍｌ及び塩酸１００ｍｌを１リットルのメスフラスコに入れ、完全に溶解した後、水を標線まで加えた溶液を標準した。この溶液はＡＰＨＡ標準液Ｎｏ．５００に相当し、各種標準液はこのＮｏ．５００標準液を水で希釈して調整する。例えばＡＰＨＡ標準液Ｎｏ．１００は、Ｎｏ．５００標準液２０．０ｍｌを水８０．０ｍｌで希釈して調整する。

（測定方法）

無色透明で底の肉厚が等しく内径２３ｍｍの同質同径の共栓付平底ガラス管で、液量が１００ｍｌになるように底部から同じ高さのところに標線を刻んだ比色管に、泡が入らないように注意して標線までサンプルを入れる。つ

いで白色板上に適当なＡＰＨＡ標準液と並べて上方から見て比較し、サンプルに最も近似した濃度の標準液を求め、その標準液のナンバーをＡＰＨＡとした。

[0095] ポリウレタン化合物合成時のイソシアナト基の転化率は、ＪＩＳ Ｋ １６０３に準じた方法で測定したイソシアナト基含有率から算出した。

[0096] ポリウレタン化合物溶液の固形分濃度は、ポリウレタン化合物溶液を１４０℃で３時間乾燥した後、乾燥前後の重量減少から算出した。粘度はＥ型粘度計で測定を行なった。

[0097] ポリウレタン化合物の硬化には、紫外線硬化装置（セン特殊光源社製、ＨＭ１５００１Ｃ－４、ランプ：ＳＥ－１５００Ｍ）を使用した。

硬化物の硬度は、サンプル台にガラス板で作製した塗膜サンプルを置き、ペンドラム式硬度計（BYK-Gardner GmbH社製、ペンドラム ハードネス試験機）で振幅減衰時間を測定した。振幅減衰時間が長いほど、硬度が大きいということを意味する。

[0098] 硬化物の弾性率、引張強度、破断点伸度は、ポリスチレン樹脂板で作製した塗膜サンプルをフィルム状にし、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／分で行った。

[0099] 硬化物の摩耗性は、サンプル台にポリカーボネート樹脂板で作製した塗膜サンプルをセットし、テーパー摩耗試験機（ＴＯＹＯＳＥＩＫＩ社製、ＨＳ）で、回転速度：６０ｒｐｍ、荷重：５００ｇ、摩耗輪：Ｈ－１８を使用して、塗膜の重量減少を測定した。重量減少が少ないほど耐摩耗性がよいことを意味する。

[0100] ［実施例１］

（１）ポリカーボネートジオールの合成

精留塔、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた５００ｍｌのガラス製丸底フラスコに、ジメチルカーボネート１９９．３ｇ（２．２１ｍｏｌ）、１，４－ベンゼンジメタノール６５．２ｇ（０．４７ｍｏｌ）、１，６－ヘキサ

ンジオール１６７．２ｇ（１．４１ｍｏｌ）、チタンテトラブトキサイド０．０３ｇを仕込み、常圧、攪拌下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、エステル交換反応を６時間行なった。この間、反応温度は９５℃から２００℃まで徐々に昇温させ、留出物の組成はメタノールとジメチルカーボネートの共沸組成ないしはその近傍となるように調節した。

[0101] この後徐々に１００ｍｍＨｇまで減圧し、攪拌下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、１９５℃でエステル交換反応をさらに４時間行なった。反応終了後（メタノールとジメチルカーボネートの留去終了後）、反応液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール共重合体２８０ｇを得た。なおエステル交換反応は窒素気流中で行なった。得られたポリカーボネートジオール共重合体は、数平均分子量が９９６、ＡＰＨＡが６０、水酸基価が１１２．６ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価が０．０１ｍｇＫＯＨ／ｇ、水分が１２０ｐｐｍであった。

[0102] （２）ポリウレタン化合物の合成

攪拌機、温度計、冷却管を備えた１０００ｍｌのガラス製セパラブルフラスコに、上記（１）で得られたポリカーボネートジオール共重合体１９９．２ｇ（０．２０ｍｏｌ）、酢酸ブチル２２４．１ｇを仕込み、反応温度を７０℃にした後、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート０．１０ｇ、イソホロンジイソシアネート８９．３ｇ（０．４０ｍｏｌ）を添加し、反応温度８０℃から９０℃でイソシアナト基の転化率が５０％となるまで反応を行なった。その後、ｐ－メトキシフェノール０．３４ｇ、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート０．１３ｇ、エチレングリコールモノアクリレート４８．９ｇ（０．４２ｍｏｌ）を添加し、反応温度８０℃から９０℃でイソシアナト基の転化率が９９％以上となるまで反応を行なった。得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液の固形分は６１％、粘度は２１１ｃｐ／４０℃であった。

[0103] （３）ポリウレタン組成物及び硬化物の製造

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド

１重量部と酢酸エチル１９重量部をよく混合したものと、上記（２）で得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液８０重量部をよく混合して、ポリウレタン組成物（硬化性樹脂組成物）を調製した。５０μｍアプリケーターを使用してガラス板にこの硬化樹脂組成物を塗布し、８０℃で３０分乾燥した後、紫外線硬化装置で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して硬化物を得た。得られた硬化物の硬度は、振幅減衰時間で１１１秒であった。

[0104] （４）水性ポリウレタン分散体の合成

攪拌機及び加熱器を備えた反応装置に、上記（１）で得られたポリカーボネートジオール共重合体２７．９ｇ（０．０２８ｍｏｌ）と、２，２－ジメチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ、１１．１グラム）と、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ、５７．５グラム）とを、Ｎ－エチルピロリドン（４３．９グラム）中、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート０．１３ｇ存在下、窒素雰囲気下で、８０－９０℃で２．５時間加熱した。２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（０．２グラム）と、４－メトキシフェノール（０．２グラム）とを加え、雰囲気を空気とした。さらに、エチレングリコールモノアクリレート４８．９ｇ（０．４２ｍｏｌ）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＤＰＨＡ、７９．９グラム）と、トリエチルアミン（８．９グラム）とを添加・混合した。反応混合物（２２６グラム）を、強攪拌下のもと水（３８６グラム）の中に加えて水性ポリウレタン樹脂分散体を得た。

[0105] ［実施例２］

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド１重量部と２－ヒドロキシエチルメタクリレート１９重量部をよく混合したものと、実施例１（２）で得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液８０重量部をよく混合して、ポリウレタン組成物（硬化樹脂組成物）を調製した。５０μｍアプリケーターを使用してガラス板にこのポリウレタン組成物を塗布し、８０℃で３０分乾燥した後、紫外線硬化装置で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して硬化物を得た。得られた硬化物の硬度は振幅減衰時間

で１６２秒、弾性率は２１０ＭＰａ、引張強度は２７ＭＰａ、破断点伸度は８９％、摩耗性は回転数４００回で３２．９ｍｇの重量減少であった。

[0106] ［比較例１］

（１）ポリウレタン化合物の合成

攪拌機、温度計、冷却管を備えた１０００ｍｌのガラス製セパラブルフラスコに、ポリカーボネートジオール（宇部興産株式会社製、商品名：ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＵＨ－１００、１，６－ヘキサンジオールと炭酸ジメチルとを反応させて得たポリカーボネートジオール、数平均分子量１００４、ＡＰＨＡ１０、水酸基価１１１．７ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０．０２ｍｇＫＯＨ／ｇ、水分４００ｐｐｍ）２００．８ｇ（０．２０ｍｏｌ）、酢酸ブチル２２４．１ｇを仕込み、反応温度を７０℃にした後、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート０．１０ｇ、イソホロンジイソシアネート９０．０ｇ（０．４０ｍｏｌ）を添加し、反応温度８０℃から９０℃でイソシアナト基の転化率が５０％となるまで反応を行なった。その後、ｐ－メトキシフェノール０．３４ｇ、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート０．１０ｇ、エチレングリコールモノアクリレート５０．０ｇ（０．４３ｍｏｌ）を添加し、反応温度８０℃から９０℃でイソシアナト基の転化率が９９％以上となるまで反応を行なった。得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液の固形分は６２％、粘度は１９２ｃｐ／４０℃であった。

[0107] （２）ポリウレタン組成物及び硬化物の製造

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド１重量部と酢酸エチル１９重量部をよく混合したものと、上記（１）で得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液８０重量部をよく混合して、ポリウレタン組成物（硬化性樹脂組成物）を調製した。５０μｍアプリケーターを使用してガラス板にこのポリウレタン組成物を塗布し、８０℃で３０分乾燥した後、紫外線硬化装置で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して硬化物を得た。得られた硬化物の硬度は、振幅減衰時間で５２秒であった。

[0108] ［比較例２］

ビス(２，４，６－トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド１重量部と２－ヒドロキシエチルメタクリレート１９重量部をよく混合したものと、比較例１（１）で得られたポリウレタン化合物の酢酸ブチル溶液８０重量部をよく混合して、ポリウレタン組成物（硬化性樹脂組成物）を調製した。５０μｍアプリケーターを使用してガラス板にこのポリウレタン組成物をそれぞれ塗布し、８０℃で３０分乾燥した後、紫外線硬化装置で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して硬化物を得た。得られた硬化物の硬度は振幅減衰時間で５５秒、弾性率は４６ＭＰａ、引張強度は２７ＭＰａ、破断点伸度は１１３％、摩耗性は回転数４００回で５５．８ｍｇの重量減少であった。

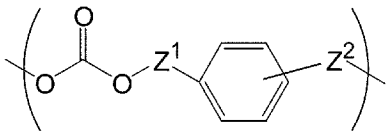
産業上の利用可能性

[0109] 本発明のポリウレタン化合物、水性ポリウレタン分散体、ポリウレタン溶液は、エネルギー線硬化性塗料やエネルギー線硬化性コーティング剤等の材料として利用することができる。本発明のポリウレタン組成物も、エネルギー線硬化性塗料やエネルギー線硬化性コーティング剤の原料又はそのものとして利用することができる。本発明の硬化物は、加飾フィルムやカッティングフィルム等さまざまな分野におけるフィルムとして利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、下記式（１）で表される繰り返し単位を有しかつ分子末鎖の両端に水酸基を１個ずつ有するポリカーボネートジオール（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させて得られるポリウレタン化合物。

[化12]

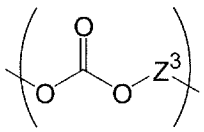


(1)

（式中、Ｚ[1]及びＺ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。）

[請求項2] ポリカーボネートジオール（Ａ）が、式（１）で表される繰り返し単位と、式（２）で表される繰り返し単位とを有しかつ分子鎖の両末端に水酸基を１個ずつ有するものである請求項１に記載のポリウレタン化合物。

[化13]



(2)

（式中、Ｚ[3]は、置換基を有してもよい炭素数２～１０の直鎖若しくは分岐鎖のアルカンジイル基、置換基を有してもよい炭素数３～１０のシクロアルカンジイル基、又は置換基を有してもよい主鎖中に脂環構造を有する炭素数５～１０のアルカンジイル基のいずれかを示す。）

[請求項3] さらに酸性基含有ポリオール（Ｄ）を反応させて得られる請求項１又は２に記載のポリウレタン化合物。

[請求項4] さらに鎖延長剤（Ｅ）を反応させて得られる請求項１～３のいずれ

か一項に記載のポリウレタン化合物。

[請求項5] 少なくとも、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物が水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体。

[請求項6] 少なくとも、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物が有機溶媒中に分散又は溶解されているポリウレタン溶液。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物と、重合開始剤（Ｇ）と、必要に応じて重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）とを含有するポリウレタン組成物。

[請求項8] 請求項７に記載のポリウレタン組成物を硬化させた硬化物。

[請求項9] 少なくとも、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物と、重合開始剤（Ｇ）と、必要に応じて重合性不飽和結合を有する化合物（Ｆ）とが水系媒体中に分散されている水性ポリウレタン分散体組成物。

[請求項10] 請求項９に記載の水性ポリウレタン分散体組成物を塗布して乾燥させ、硬化させた硬化物。

[請求項11] ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させる請求項１又は２に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

[請求項12] ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記ポリウレタンプレポリマーと分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）とを反応させる請求項３に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

[請求項13] ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と必要に応じて酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端

にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、鎖延長剤（Ｅ）を反応させ、その後、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる請求項４に記載のポリウレタン化合物の製造方法。

［請求項14］ ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、前記酸性基含有ポリオールに由来する酸性基を中和し、水系媒体中に分散させた後、必要に応じて鎖延長剤（Ｅ）と反応させ、その後、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる請求項５に記載の水性ポリウレタン分散体の製造方法。

［請求項15］ ポリカーボネートジオール（Ａ）とポリイソシアネート化合物（Ｂ）と必要に応じて酸性基含有ポリオール（Ｄ）とを有機溶媒中で反応させて、末端にイソシアナト基を有するポリウレタンプレポリマーを得た後、必要に応じて鎖延長剤（Ｅ）と反応させ、分子内に１個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（Ｃ）と反応させる請求項６に記載のポリウレタン溶液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G18/67(2006.01)i, *C08G18/44*(2006.01)i, *C08L75/16*(2006.01)i, *C08F290/06*(2006.01)i, *C08F299/06*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G18/00-18/87, C08F290/06, C08F290/14, C08F299/06, C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16

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)
CA/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 A	JP 2004-35600 A (Natoco Co., Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), claims; 1st, 4th carrying-out modes; examples (Family: none)	1-2,4,6-8, 11,13,15 3,5,9-10,12, 14
Y	WO 2010/140566 A1 (Ube Industries, Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; examples (comparison of examples and comparative examples) (Family: none)	1-2,4,6-8, 11,13,15
Y A	WO 2011/010719 A1 (Ube Industries, Ltd.), 27 January 2011 (27.01.2011), claims; paragraph [0014]; examples & TW 201111406 A	3-5,7-10, 12-14 1-2,6,11,15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 June, 2012 (04.06.12)	26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/055896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/090186 A1 (Ube Industries, Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; examples (comparison of examples and comparative examples) & EP 2395037 A1 & CN 102307921 A & KR 10-2011-0127138 A	3-5,7-10, 12-14
A	JP 2009-227915 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2009-1596 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims & WO 2007/046292 A1	1-15
A	JP 2010-254773 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., Ukima Chemicals & Color Mfg. Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５５８９６

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, C08G18/44(2006.01)i, C08L75/16(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/06(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.　C08G18/00－18/87,　C08F290/06,　C08F290/14,　C08F299/06,
C08L75/00－75/16,　C09D175/00－175/16

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　１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１２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）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2004-35600 A (ナトコ株式会社) 2004.02.05, 特許請求の範囲,[第1実施形態]欄,[第4実施形態]欄,[実施例]欄	1-2,4,6-8, 11,13,15
A	(ファミリーなし)	3,5,9-10, 12,14
Y	WO 2010/140566 A1 (宇部興産株式会社) 2010.12.09, 請求の範囲,[実施例]欄(実施例と比較例との対比) (ファミリーなし)	1-2,4,6-8, 11,13,15

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．０６．２０１２	２６．０６．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９４５６
前田　孝泰
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
Y	WO 2011/010719 A1 (宇部興産株式会社) 2011.01.27, 請求の範囲,[0014],[実施例]欄 & TW 201111406 A	3-5,7-10, 12-14
A		1-2,6,11,15
Y	WO 2010/090186 A1 (宇部興産株式会社) 2010.08.12, 請求の範囲,[実施例]欄(実施例と比較例との対比) & EP 2395037 A1 & CN 102307921 A & KR 10-2011-0127138 A	3-5,7-10, 12-14
A	JP 2009-227915 A (第一工業製薬株式会社) 2009.10.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－15
A	JP 2009-1596 A (日本化薬株式会社) 2009.01.08, 特許請求の範囲 & WO 2007/046292 A1	1－15
A	JP 2010-254773 A (大日精化工業株式会社、浮間合成株式会社) 2010.11.11, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－15