(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7114163号
(P7114163)

(45)発行日　令和4年8月8日(2022.8.8)

(24)登録日　令和4年7月29日(2022.7.29)

(51)国際特許分類		FI		
C08G 18/44	*(2006.01)*	C08G	18/44	
C08G 18/10	*(2006.01)*	C08G	18/10	
C09D 175/04	*(2006.01)*	C09D	175/04	
D06N 3/14	*(2006.01)*	D06N	3/14	101

請求項の数　22　（全38頁）

(21)出願番号　特願2022-535475(P2022-535475)
(86)(22)出願日　令和3年10月1日(2021.10.1)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/036481
審査請求日　令和4年6月10日(2022.6.10)
(31)優先権主張番号　特願2020-171511(P2020-171511)
(32)優先日　令和2年10月9日(2020.10.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　川合 康文
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
旭化成株式会社内
審査官　岡谷 祐哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリカーボネートポリオール組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

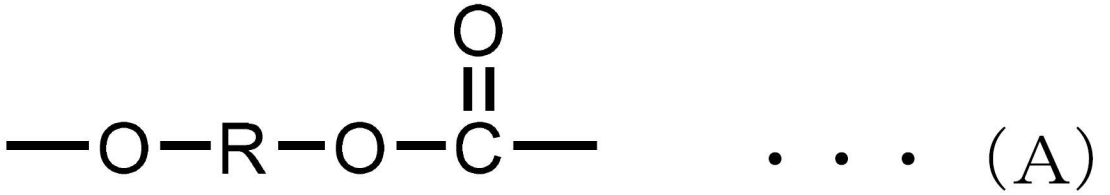
下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造を含有する未変性ポリカーボネートポリオールと、下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造と、下記式（Ｂ）で表されるウレタン構造とを含有する変性ポリカーボネートポリオールと、を含み、

組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、

下記式（ＩＩ）で算出される官能基数が、２．００～１０．００であり、

前記変性ポリカーボネートポリオールがイソシアヌレート環を有する、ポリカーボネートポリオール組成物。

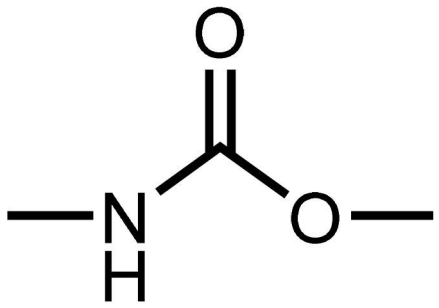
【化１】



・・・（Ａ）

（式（Ａ）中、Ｒは、ヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状脂肪族炭化水素基、又は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基を表す。）

【化２】



・・・（Ｂ）

官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００　・・・（ＩＩ）
（式（ＩＩ）中、ＭｎはＧＰＣ測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量を表し、ＯＨＶはポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を表す。）

【請求項２】
水酸基価が５～７００ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項３】
ＡＰＨＡが１００以下である、請求項１又は２に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項４】
ＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に前記式（Ａ）で表されるカーボネート構造由来である、波数１７４３ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＡと定義し、主に前記式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近のである赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義したとき、ＰＢ／ＰＡの値が０．０５～１．００である、請求項１～３のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項５】
ＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に前記式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義し、主に水酸基由来である、波数３０００～３８００ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＯＨと定義したとき、ＰＢ／ＰＯＨの値が、１．００～５．００である、請求項１～４のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項６】
前記変性ポリカーボネートポリオールが環状構造を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項７】
前記未変性ポリカーボネートポリオール及び／又は前記変性ポリカーボネートポリオールが親水性構造を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項８】
前記親水性構造がノニオン系親水基である、請求項７に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項９】
前記親水性構造がアニオン系親水基である、請求項７に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項１０】
水への分散が可能である、請求項７～９のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリ

オール組成物。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物を含む塗料。
【請求項１２】
前記の塗料が水系塗料である、請求項１１に記載の塗料。
【請求項１３】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物を含むコーティング剤。
【請求項１４】
前記のコーティング剤が水系コーティング剤である、請求項１３に記載のコーティング剤。
【請求項１５】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られるポリウレタン。
【請求項１６】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られる水系ポリウレタン。
【請求項１７】
請求項１５に記載のポリウレタン又は請求項１６に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる人工皮革。
【請求項１８】
請求項１５に記載のポリウレタン又は請求項１６に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる合成皮革。
【請求項１９】
請求項１５に記載のポリウレタン又は請求項１６に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる塗料。
【請求項２０】
請求項１５に記載のポリウレタン又は請求項１６に記載の水系ポリウレタンを用いて得られるコーティング剤。
【請求項２１】
請求項１１、１２及び１９のいずれか一項に記載の塗料、又は、請求項１３、１４及び２０のいずれか一項に記載のコーティング剤から得られる塗膜。
【請求項２２】
請求項１１、１２及び１９のいずれか一項に記載の塗料、又は、請求項１３、１４及び２０のいずれか一項に記載のコーティング剤から得られるフィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリカーボネートポリオール組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、ポリウレタン樹脂は、合成皮革、人工皮革、接着剤、家具用塗料、自動車用塗料等の幅広い領域で使用されている。ポリウレタン樹脂の原料のうち、イソシアネートと反応させるポリオール成分としてポリエーテルやポリエステル、ポリカーボネートが用いられている。しかしながら、近年、耐熱性、耐候性、耐加水分解性、耐溶剤性や耐日焼け止め性、耐傷付き性等、ポリウレタン樹脂の耐性への要求が高まっている。
【０００３】
一般的に、ポリオール成分としてポリカーボネートポリオールを用いたポリウレタン樹脂は、ポリエーテルやポリエステルを用いたポリウレタン樹脂よりも耐湿熱性、耐溶剤性、耐日焼け止め性、耐傷付き性等に優れることが知られている。例えば、特許文献１には

、ジオール成分として１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールとを用いたポリカーボネートポリオールが開示されている。また、例えば、特許文献２には、１，４－ブタンジオールと１，６－ヘキサンジオールとを用いたポリカーボネートポリオールが開示されている。また、例えば、特許文献３には、ポリイソシアネート（Ａ）とアミノアルコール（Ｂ）とポリオール（Ｃ）とをモノマー単位として含み且つイソシアヌレート環構造を持つ水酸基末端プレポリマーと、硬化剤を含む耐紫外線吸収剤性ポリウレタン組成物が開示されている。また、例えば、特許文献４には、少なくとも１つの末端に２個以上の水酸基を有するウレタン樹脂（Ａ）、及び、水性媒体（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物を用いて形成される表皮層（Ｃ）と、接着層（Ｄ）と、支持体層（Ｅ）とを有することを特徴とする皮革様シートが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【文献】国際公開第２００１／０９０２１３号
国際公開第２００９／０６３７６７号
特開２０１７－０４８３２０号公報
国際公開第２０１３／０２７４８９号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、例えば、ポリオール成分としてポリカーボネートポリオールを用いた塗料組成物は、ポリオール成分としてポリエーテルやポリエステルを用いた塗料組成物よりも乾燥に時間を要し、乾燥工程が長くなる傾向がある。また、ポリオール成分としてポリカーボネートポリオールを用いたポリウレタンにおいても、近年のポリウレタン樹脂に期待される耐久性の要求に対応できない場合がある。上記特許文献１及び特許文献２でも塗料組成物とした場合の乾燥性については述べられておらず、なお改善の余地を有している。

また、一般的にウレタン基を有するポリオールは、溶解力の高い有機溶剤であるジメチルホルムアミドやメチルエチルケトンなどが使用されている。しかし、健康障害を防止する観点から、発がん性を有するジメチルホルムアミドや劇物であるメチルエチルケトンなどの溶剤の使用が避けされ、発がん性、毒物及び劇物に非該当のジプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、「ＤＰＭ」と略記することがある）などへの代替が求められている。上記特許文献３及び特許文献４でもウレタン基を有するポリカーボネートポリオールのＤＰＭなどへの溶解性は述べられておらず、なお改善の余地を有している。

【０００６】

そこで、本発明は、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成可能にするポリカーボネートポリオール組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有し、特定の物性を有するポリカーボネートポリオール組成物がＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成可能にすることを見出し、本発明をなすに至った。

【０００８】

すなわち、本発明の構成は以下のとおりである。

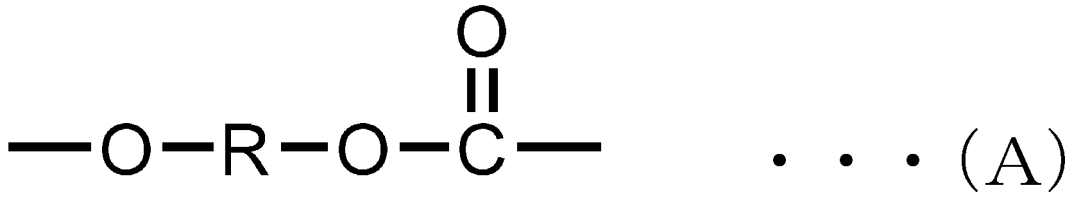
［１］

下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造を含有する未変性ポリカーボネートポリオールと、下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造と、下記式（Ｂ）で表されるウレタン構造とを含有する変性ポリカーボネートポリオールと、を含み、

組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、

下記式（ＩＩ）で算出される官能基数が、２．００～１０．００である、ポリカーボネートポリオール組成物。

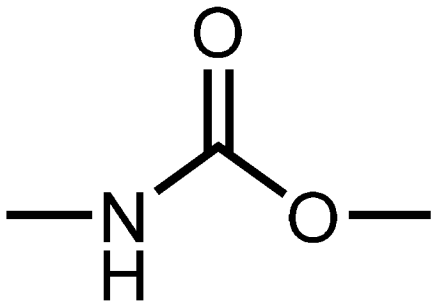
【化１】



・・・（Ａ）

（式（Ａ）中、Ｒは、ヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状脂肪族炭化水素基、又は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基を表す。）

【化２】



・・・（Ｂ）

官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００　・・・（ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、ＭｎはＧＰＣ測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量を表し、ＯＨＶはポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を表す。）

［２］

水酸基価が５～７００ｍｇＫＯＨ／ｇである、［１］に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

［３］

ＡＰＨＡが１００以下である、［１］又は［２］に記載のポリカーボネートポリオール組成物。

［４］

ＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に前記式（Ａ）で表されるカーボネート構造由来である、波数１７４３ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＡと定義し、主に前記式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近のである赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義したとき、ＰＢ／ＰＡの値が０．０５～１．００である、［１］～［３］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物。

［５］

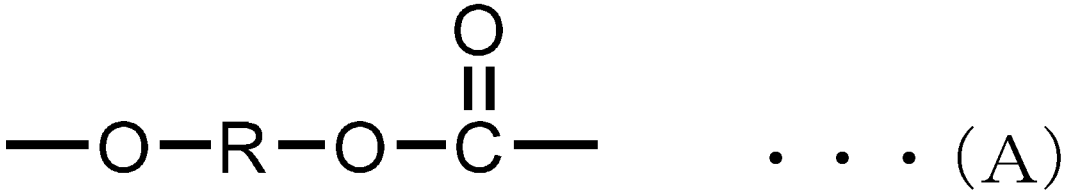
ＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に前記式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義し、主に水酸基由来である、波数３０００～３８００ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＯＨと定義したとき、ＰＢ／ＰＯＨの値が、１．００～５．００である、［１］～［４］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物。

［６］

前記変性ポリカーボネートポリオールが環状構造を有する、［１］～［５］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物。

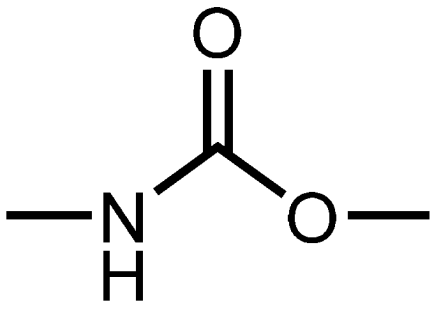
［７］
前記環状構造がイソシアヌレート環である、［６］に記載のポリカーボネートポリオール組成物。
［８］
前記未変性ポリカーボネートポリオール及び／又は前記変性ポリカーボネートポリオールが親水性構造を有する、［１］～［７］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物。
［９］
前記親水性構造がノニオン系親水基である、［８］に記載のポリカーボネートポリオール組成物。
［１０］
前記親水性構造がアニオン系親水基である、［８］に記載のポリカーボネートポリオール組成物。
［１１］
水への分散が可能である、［８］～［１０］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物。
［１２］
［１］～［１１］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物を含む塗料。
［１３］
前記の塗料が水系塗料である、［１２］に記載の塗料。
［１４］
［１］～［１１］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物を含むコーティング剤。
［１５］
前記のコーティング剤が水系コーティング剤である、［１４］に記載のコーティング剤。
［１６］
［１］～［１１］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られるポリウレタン。
［１７］
［１］～［１１］のいずれかに記載のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られる水系ポリウレタン。
［１８］
［１６］に記載のポリウレタン又は［１７］に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる人工皮革。
［１９］
［１６］に記載のポリウレタン又は［１７］に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる合成皮革。
［２０］
［１６］に記載のポリウレタン又は［１７］に記載の水系ポリウレタンを用いて得られる塗料。
［２１］
［１６］に記載のポリウレタン又は［１７］に記載の水系ポリウレタンを用いて得られるコーティング剤。
［２２］
［１２］、［１３］及び［２０］のいずれかに記載の塗料、又は、［１４］、［１５］及び［２１］のいずれかに記載のコーティング剤から得られる塗膜。
［２３］
［１２］、［１３］及び［２０］のいずれかに記載の塗料、又は、［１４］、［１５］及び［２１］のいずれかに記載のコーティング剤から得られるフィルム。
【発明の効果】

【０００９】
本発明によれば、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成可能にするポリカーボネートポリオール組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について、詳細に説明する。なお、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。
【００１１】
[ポリカーボネートポリオール組成物]
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造を含有する未変性ポリカーボネートポリオールと、下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造と、下記式（Ｂ）で表されるウレタン構造とを含有する変性ポリカーボネートポリオールと、を含み、組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、下記式（ＩＩ）で算出される官能基数が、２．００～１０．００である。
【化３】



・・・(A)

（式（Ａ）中、Ｒは、ヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状脂肪族炭化水素基、又は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基を表す。）
【化４】



・・・(B)

官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００　・・・（ＩＩ）
（式（ＩＩ）中、ＭｎはＧＰＣ測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量を表し、ＯＨＶはポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を表す。）
【００１２】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、上記式（Ａ）で表されるカーボネート構造を含有する未変性ポリカーボネートポリオールと、上記式（Ａ）で表されるカーボネート構造と、上記式（Ｂ）で表されるウレタン構造とを含有する変性ポリカーボネートポリオールと、を含み、組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、上記式（ＩＩ）で算出される官能基数が、２．００～１０．００であることにより、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成することができる。
【００１３】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、未変性のポリカーボネートポリオ

ールを含有する。
【００１４】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、未変性のポリカーボネートポリオールを含有することにより、ポリカーボネートポリオール組成物の粘度を低くし溶剤量を少なくし、健康障害の防止や環境の保全ができる傾向や、ＤＰＭとの相溶性に優れる傾向がある。
【００１５】
ポリカーボネートポリオール組成物中の未変性ポリカーボネートポリオールの分析方法としては、特に限定されないが、例えば、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）による分画・分取を行う方法や、ＮＭＲ測定、磁気勾配ＮＭＲ測定、及びＦＴ－ＩＲ測定が挙げられる。また、カーボネート基由来構造の有無、ウレタン基由来構造の有無及びその比率等より、未変性ポリカーボネートポリオールの存在を確認することができる。
【００１６】
未変性ポリカーボネートポリオールと変性ポリカーボネートポリオールとの含有量比は、好ましくは後述するＰＢ／ＰＡの値の範囲内又はＰＢ／ＰＯＨの値の範囲内であり、より好ましくはＰＢ／ＰＡの値の範囲内及びＰＢ／ＰＯＨの値の範囲内である。
【００１７】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物中に未変性ポリカーボネートポリカールを含有させるための製造方法としては、特に限定されないが、例えば、下記１）～２）が挙げられる。
１）原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とをＮＣＯ／ＯＨ＝０．５未満の範囲で製造する方法。
２）変性ポリカーボネートポリオールに原料のポリカーボネートポリオールを添加する方法。
【００１８】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、末端基総量の９２～１００モル％が水酸基であることが好ましく、末端基総量の９５～１００モル％が水酸基であることがより好ましい。
【００１９】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、末端基における水酸基の量が前記範囲内であると、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成することができる。
【００２０】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物中の化合物全体の末端基における水酸基の量を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に純度の高い原料を使用する方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時の反応温度を２００℃以下にして末端水酸基の脱水を抑制する方法が挙げられる。
【００２１】
本実施形態のポリカーボネートジオール組成物において、水酸基以外の末端基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、ビニル基やアリール基等が挙げられる。
【００２２】
なお、本実施形態において、末端基における水酸基の量は、後述する実施例に記載の方法を用いて測定することができる。
【００２３】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価は、下限が、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより好ましく、１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが更に好ましく、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより更に好ましく、２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが特に好ましく、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが極めて好ましい。また、上限は、７００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である

ことが好ましく、５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが更に好ましく、３５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより更に好ましく、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが特に好ましく、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが極めて好ましい。ポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価が前記範囲内であることで、ＤＰＭとの相溶性に優れるポリカーボネートポリオール組成物となる傾向にあり、また、このようなポリカーボネートポリオール組成物から得られる、塗料組成物の乾燥性、並びに、塗膜及び／又はポリウレタンフィルムの耐久性がより良好となる傾向がある。

【００２４】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に、水酸基価が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に多価アルコール化合物を添加及び／又は抜き出すことで制御する方法が挙げられる。

【００２５】

なお、本実施形態において、水酸基価は、後述する実施例に記載の方法を用いて算出することができる。

【００２６】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＡＰＨＡは、１００以下であることが好ましく、８０以下であることがより好ましく、５０以下であることが更に好ましく、３０以下であることが特に好ましい。ＡＰＨＡが前記上限値以下であることにより、ポリカーボネートポリオール組成物から得られる塗料組成物及びポリウレタンの色度や耐候性に優れる傾向にある。本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＡＰＨＡの下限値は、特に限定されないが、例えば、０である。

【００２７】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＡＰＨＡを前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートポリオール組成物を製造時に、ＡＰＨＡが１００以下の原料を使用する方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時の反応温度を２００℃以下にして着色を抑制する方法が挙げられる。

【００２８】

なお、本実施形態において、ＡＰＨＡは、後述する実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

【００２９】

（Ｒ）

式（Ａ）中、Ｒは、ヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状脂肪族炭化水素基、又は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基である。

【００３０】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、Ｒの分子量の下限は、２０以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましく、４０以上であることが更に好ましい。また、Ｒの分子量の上限は３０００以下であることが好ましく、２５００以下であることがより好ましく、２２００以下であることが更に好ましい。

【００３１】

例えば、Ｒがエチレン基（－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－）の場合、Ｒの分子量は、（１２＋１×２）＋（１２＋１×２）＝２８となる。

【００３２】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基の具体例は、特に限定されないが、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、オキシエチレン基、オキシテトラメチレン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシテトラメチレン基、フル

オロアルキル基、パーフルオロアルキル基等が挙げられる。中でも、汎用性の観点から、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、オキシエチレン基、オキシテトラメチレン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシテトラメチレン基が好ましい。

【００３３】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の分岐鎖状脂肪族炭化水素基としては、Ｒの分子量の下限は、２０以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましく、４０以上であることが更に好ましい。また、Ｒの分子量の上限は、３０００以下であることが好ましく、２５００以下であることがより好ましく、２２００以下であることが更に好ましい。

【００３４】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の分岐鎖状肪族炭化水素基として具体的には、特に限定されないが、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、イソペンチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、イソヘキシレン基、イソヘプチレン基、イソオクチレン基、オキシ１－メチルエチレン基、オキシ２，２－ジメチルトリメチレン基、ポリオキシ１－メチルエチレン基等が挙げられる。中でも、汎用性の観点から、イソプロピレン基、イソブチレン基、イソペンチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基又はイソヘキシレン基、オキシ１－メチルエチレン基、ポリオキシ１－メチルエチレン基が好ましい。

【００３５】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の環状脂肪族炭化水素基としては、Ｒの分子量の下限は、２０以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましく、４０以上であることが更に好ましい。また、Ｒの分子量の上限は、３０００以下であることが好ましく、２５００以下であることがより好ましく、２２００以下であることが更に好ましい。

【００３６】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の環状脂肪族炭化水素基として具体的には、特に限定されないが、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

【００３７】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基としては、Ｒの分子量の下限は、２０以上であることが好ましく、３０以上であることがより好ましく、４０以上であることが更に好ましい。また、Ｒの分子量の上限は、３０００以下であることが好ましく、２５００以下であることがより好ましく、２２００以下であることが更に好ましい。

【００３８】

Ｒにおけるヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基として具体的には、特に限定されないが、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【００３９】

中でも、Ｒとしては、Ｒの分子量の下限が２０以上であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましく、Ｒの分子量の下限が３０以上であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基、又は、Ｒの分子量の下限が３０以上であるヘテロ原子を含有してもよい２価の分岐鎖状肪族炭化水素基がより好ましく、Ｒの分子量が４０以上であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基が更に好ましい。また、Ｒとしては、Ｒの分子量の上限が３０００以下であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基が好ましく、Ｒの分子量の上限が２５００以下であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基、又は、Ｒの分子量の上限が２５００以下であるヘテロ原子を含有してもよい２価の分岐鎖状肪族炭化水素基がより好ましく、Ｒの分子量の上限が２２００以下であるヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状脂肪族炭化水素基が更に好ましい。

【００４０】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、下記式（ＩＩ）で算出される官能基数の下限が、２．００以上であり、２．２０以上であることが好ましく、２．３０以上であることがより好ましく、２．４０以上であることが更に好ましく、２．４５以上であることがより更に好ましく、２．５０以上であることが特に好ましい。また、官能基数の上限は、１０．００以下であり、８．００以下であることが好ましく、６．００以下であることがより好ましく、５．００以下であることが更に好ましく、４．５０以下であることがより更に好ましく、３．５０以下であることが特に好ましく、３．４０以下であることが極めて好ましい。
【００４１】
官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００・・・（ＩＩ）
（式（ＩＩ）中、ＭｎはＧＰＣ測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量を表し、ＯＨＶはポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を表す。）
【００４２】
官能基数が前記範囲であることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物を用いた塗料組成物の乾燥性及び本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物を用いたポリウレタンの耐久性が一層優れる傾向にある。
【００４３】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の官能基数を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に、官能基数が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に多価アルコール化合物を添加及び／又は抜き出すことで制御する方法が挙げられる。
【００４４】
なお、本実施形態において、ポリカーボネートポリオール組成物の官能基数は、後述する実施例に記載の方法を用いて算出することができる。
【００４５】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）は、下限が、３００以上が好ましく、４００以上がより好ましく、５００以上が更に好ましく、８００以上がより更に好ましく、１０００以上が特に好ましく、１２００以上がより特に好ましく、１４００以上が極めて好ましい。また、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）は、上限が、１００００以下が好ましく、８０００以下がより好ましく、５０００以下が更に好ましく、４５００以下がより更に好ましく、４０００以下が特に好ましく、３８００以下がより特に好ましく、３５００以下が極めて好ましく、３２００以下がより極めて好ましい。
【００４６】
数平均分子量（Ｍｎ）が前記範囲であることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物はＤＰＭの相溶性、及び水分散性に優れ、このようなポリカーボネートポリオール組成物を用いた塗料組成物の乾燥性が一層優れる傾向にあり、また、このようなポリカーボネートポリオール組成物を用いたポリウレタンの耐久性が一層優れる傾向にある。
【００４７】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に、数平均分子量（Ｍｎ）が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に多価アルコール化合物を添加及び／又は抜き出すことで制御する方法が挙げられる。
【００４８】
なお、本実施形態において、ポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ

）は、後述する実施例に記載のＧＰＣ測定により算出することができる。

【００４９】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、下限が、１．００以上が好ましく、１．２０以上がより好ましく、１．５０以上が更に好ましく、１．８０以上がより更に好ましく、２．００以上が特に好ましく、２．１０以上がより特に好ましく、２．２０以上が極めて好ましい。また、上限は、７．００以下が好ましく、６．００以下がより好ましく、５．００以下が更に好ましく、４．５０以下がより更に好ましく、４．００以下が特に好ましく、３．７０以下がより特に好ましく、３．５０以下が極めて好ましく、３．３０以下がより極めて好ましい。

【００５０】

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が前記範囲であることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物はＤＰＭの相溶性、及び水分散性に優れ、このようなポリカーボネートポリオール組成物を用いた塗料組成物の乾燥性が一層優れる傾向にあり、また、このようなポリカーボネートポリオール組成物を用いたポリウレタンの耐久性が一層優れる傾向にある。

【００５１】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に多価アルコール化合物を添加及び／又は抜き出すことで制御する方法が挙げられる。

【００５２】

なお、本実施形態において、ポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）と重量平均分子量（Ｍｗ）は、後述する実施例に記載のＧＰＣ測定により算出することができ、算出された数平均分子量（Ｍｎ）と重量平均分子量（Ｍｗ）により下記式（ＩＩＩ）により分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を求めることができる。

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）・・・（ＩＩＩ）

【００５３】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に式（Ａ）で表されるカーボネート構造由来である、波数１７４３ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＡと定義し、主に式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義したとき、ＰＢ／ＰＡの値は、下限が、０．０１以上であることが好ましく、０．０５以上であることがより好ましく、０．０８以上であることが更に好ましく、０．１０以上であることがより更に好ましく、０．１２以上であることが特に好ましく、０．１５以上であることがより特に好ましい。上限が、１．００以下であることが好ましく、０．８０以下であることがより好ましく、０．７０以下であることが更に好ましく、０．６０以下であることがより更に好ましく、０．５０以下であることが特に好ましく、０．４０以下であることがより特に好ましく、０．３５以下であることが極めて好ましい。ＰＢ／ＰＡの値が前記範囲であることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物はＤＰＭの相溶性に優れ、このようなポリカーボネートポリオール組成物から得られる塗料組成物及びポリウレタンの耐久性及び柔軟性が優れる傾向にある。

【００５４】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＰＢ／ＰＡの値を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に、ＦＴ－ＩＲで測定しながら、ＰＢ／ＰＡの値が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法や、得られるポリカー

ボネートポリオール組成物のウレタン基モル数とカーボネート基モル数とから算出される下記式（ＩＶ）の計算ＰＢ／ＰＡの値が、ＰＢ／ＰＡの前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法が挙げられる。

計算ＰＢ／ＰＡ＝０．０２８２×Ｘ１＋０．１５９５・・・（ＩＶ）

Ｘ１＝（ウレタン基モル数／カーボネート基モル数）×１００

【００５５】

具体的には、例えば、ジオール成分として１，６－ヘキサンジオールのみからなる数平均分子量（Ｍｎ）２０００のポリカーボネートジオール１ｍｏｌを、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いて、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２となるように仕込んだ場合、得られるポリカーボネートポリオール組成物のウレタン基モル数とカーボネート基モル数から算出される計算ＰＢ／ＰＡの値は下記のとおりである。

計算ＰＢ／ＰＡ＝０．０２８２×｛（０．４０／１３．０７）×１００｝＋０．１５９５＝０．２４

上記計算式中、「１３．７０」は、１，６－ヘキサンジオールのみからなる数平均分子量（Ｍｎ）２０００のポリカーボネートポリオール１ｍｏｌ中のカーボネート基モル数であり、「０．４０」は、ポリカーボネートジオール１ｍｏｌに対して、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２となるようにとヘキサメチレンジイソシアネートを仕込んだ際に形成されるウレタン基モル数である。

【００５６】

ポリカーボネートジオール１ｍｏｌのカーボネート基モル数は下記式（Ｖ）から算出できる。

カーボネート基モル数＝（Ｍｎ－３４－ｍＲ１）／（６０＋ｍＲ１）・・・（Ｖ）

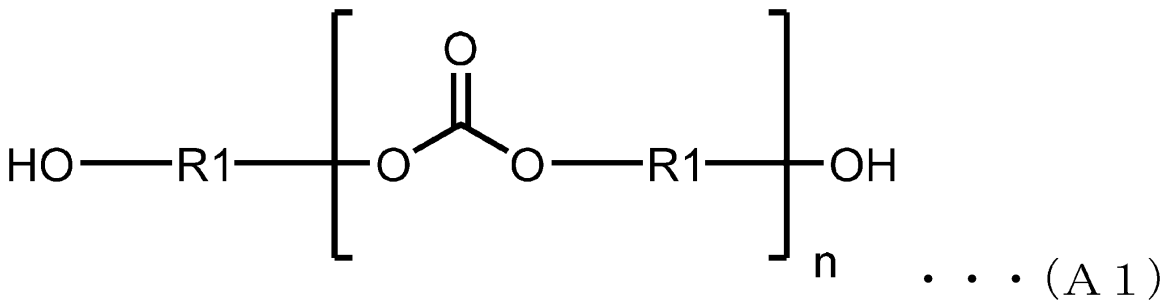
上記式（Ｖ）中、Ｍｎは数平均分子量（Ｍｎ）を表し、後述する実施例に記載のＧＰＣ測定にて算出することできる。また、上記式（Ｖ）中、ｍＲ１は下記式（Ａ１）で表されるポリカーボネートジオールのＲ１の分子量を表す。

【００５７】

具体的には、例えば、１，６－ヘキサンジオールのみからなる数平均分子量（Ｍｎ）２０００のポリカーボネートポリオールは、Ｒ１＝（１２＋２）×６＝８４となり、上記式（Ｖ）から算出されるカーボネートモル数は下記のとおりである。

カーボネート基モル数＝（２０００－３４－８４）／（６０＋８４）＝１３．０７

【化５】



・・・(Ａ１)

（式（Ａ１）中、Ｒ１は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状脂肪族炭化水素基、又は、ヘテロ原子を含有してもよい２価の芳香族炭化水素基を表す。複数あるＲ１は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。ｎは、１以上５０以下の数である。）

【００５８】

なお、本実施形態において、ポリカーボネートポリオール組成物のＰＢ／ＰＡの値は、後述する実施例に記載の方法を用いて算出することができる。

【００５９】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＦＴ－ＩＲで測定される赤外吸収ス

ペクトル吸光度のうち、主に式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ－１付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義し、主に水酸基由来である、波数３０００～３８００ｃｍ－１付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＯＨと定義したとき、ＰＢ／ＰＯＨの値は、下限が、０．５０以上であることが好ましく、１．００以上であることがより好ましく、１．１０以上であることが更に好ましく、１．２０以上であることがより更に好ましく、１．３０以上であることが特に好ましく、１．５０以上であることがより特に好ましい。また、ＰＢ／ＰＯＨの値は、上限が、１０．００以下であることが好ましく、７．００以下であることがより好ましく、５．００以下であることが更に好ましく、４．５０以下であることがより更に好ましく、４．００以下であることが特に好ましく、３．５０以上であることがより特に好ましい。ＰＢ／ＰＯＨの値が前記範囲にあることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物はＤＰＭの相溶性に優れ、このようなポリカーボネートポリオール組成物から得られる塗料組成物のポットライフが優れる傾向にある。

【００６０】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物のＰＢ／ＰＯＨの値を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時にＰＢ／ＰＯＨの値が前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時の反応温度を２００℃以下にして脱水を抑制する方法や、得られるポリカーボネートポリオール組成物のウレタン基モル数と水酸基モル数から算出される下記式（ＶＩ）の計算ＰＢ／ＰＯＨの値が、ＰＢ／ＰＯＨの前記範囲となるように原料のポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを仕込む方法が挙げられる。

計算ＰＢ／ＰＯＨ＝０．０９１１×Ｘ２＋０．８４５１・・・（ＶＩ）

Ｘ２＝（ウレタン基モル数／水酸基モル数）×１００

【００６１】

具体的には、例えば、ジオール成分として１，６－ヘキサンジオールのみからなる数平均分子量（Ｍｎ）２０００のポリカーボネートジオール（１ｍｏｌ）を、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いて、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２となるように仕込んだ場合、得られるポリカーボネートポリオール組成物のウレタン基モル数とカーボネート基モル数とから算出される計算ＰＢ／ＰＯＨの値は下記のとおりである。

計算ＰＢ／ＰＯＨ＝０．０９１１×｛（０．４０／１．６０）×１００｝＋０．８４５１＝３．１２

上記計算式中、「０．４０」は、ポリカーボネートジオール１ｍｏｌに対して、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２となるようにヘキサメチレンジイソシアネートを仕込んだ際に形成されるウレタン基モル数であり、「１．６０」は、ポリカーボネートジオール１ｍｏｌに対して、ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２となるようにヘキサメチレンジイソシアネートを仕込んだ際に残存する水酸基価モル数である。

【００６２】

なお、本実施形態において、ポリカーボネートポリオール組成物のＰＢ／ＰＯＨの値は、後述する実施例に記載の方法を用いて算出することができる。

【００６３】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、変性ポリカーボネートポリオールが環状構造を有することができる。環状構造としては、特に限定されないが、例えば、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族炭化水素基、ヘテロ原子を含有してもよい芳香族炭化水素基等が挙げられる。中でも耐久性の観点から、ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族炭化水素基が好ましい。ヘテロ原子を含有してもよい脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、イソソルバイド由来の環状基、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基等が挙げられる。中でも、環状構造がイソシアヌレート環であることが好ましい。

【００６４】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、未変性ポリカーボネートポリオール及び／又は変性ポリカーボネートポリオールが親水性構造を有することができる。親水性構造としては、特に限定されないが、例えば、ノニオン系親水基、アニオン系親水基、カチオン系親水基等が挙げられる。中でも汎用性の観点から、ノニオン系親水基及びアニオン系親水基が好ましい。ノニオン系親水基としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、オキシエチレン基、ポリオキシエチレン基等が挙げられる。また、アニオン系親水基としては、特に限定されないが、具体的には、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基などが挙げられる。
【００６５】
また、ポリカーボネートポリオール組成物中の親水性構造を有する未変性ポリカーボネートポリオール及び／又は変性ポリカーボネートポリオールの含有量としては、下限は特に限定されないが、後述する実施例に記載の水分散性の評価で△又は○になるように親水性構造を含有することが好ましく、後述する実施例に記載の水分散性の評価で○になるように親水性構造を含有することがより好ましい。上限は、５０ｍｏｌ％以下が好ましく、３５ｍｏｌ％以下がより好ましく、３０ｍｏｌ％以下が更に好ましく、２５ｍｏｌ％以下がより更に好ましく、２０ｍｏｌ％以下が特に好ましく、１５ｍｏｌ％以下がより特に好ましく、１０ｍｏｌ％以下が極めて好ましい。
【００６６】
ポリカーボネートポリオール組成物中の親水性構造を有する未変性ポリカーボネートポリオール及び／又は変性ポリカーボネートポリオールの含有量が前記範囲にあることにより、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の水分散液が安定である傾向にあり、このようなポリカーボネートポリオール組成物から得られる塗料組成物及びポリウレタンの耐久性及び柔軟性が優れる傾向にある。
【００６７】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は水への分散が可能であることが好ましい。本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、水への分散が可能であると、当該ポリカーボネートポリオール組成物を用いた水系塗料組成物の安定性及び／又は水系ポリウレタンの安定性が良くなる傾向にある。
なお、ポリカーボネートポリオール組成物の水への分散が可能については、後述する実施例に記載の水分散性により判断することができる。
【００６８】
なお、本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、ポリカーボネートポリオール単独であってもよく、本発明の効果を阻害しない範囲で他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、特に限定されないが、例えば、多価アルコール化合物や、特開２０１８－０１２７６９号公報に記載のポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオールなどのポリオールが挙げられる。
【００６９】
[ポリカーボネートポリオール組成物の製造方法]
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物は、例えば、ポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物とを後述するエステル交換反応触媒の存在下で反応させて得ることができる。
【００７０】
過度に多くの触媒がポリカーボネートポリオール組成物中に残存すると、ポリカーボネートジオール組成物が白濁したり、加熱により着色しやすくなったりする場合がある。また、ポリウレタンを製造する際には反応を阻害したり、反応を過度に促進したりする場合がある。過度に触媒が少ないと、反応進行が遅くなる傾向にあるため好ましくない。
【００７１】
このため、ポリカーボネートポリオール組成物中に残存する触媒量は、特に限定されな

いが、触媒金属換算の含有量として、下限が、０．０００００１質量％以上が好ましく、０．０００００５質量％以上がより好ましく、０．０００１質量％以上が更に好ましく、０．０００５質量％以上がより更に好ましい。また、上限が、０．１質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましく、０．０３質量％以下が更に好ましく、０．０２質量％以下がより更に好ましく、０．０１５質量％以下が特に好ましく、０．０１質量％以下がより特に好ましく、０．００５質量％以下が極めて好ましい。

【００７２】

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物を製造する際に使用する原料のＡＰＨＡとしては、１００以下が好ましく、８０以下がより好ましく、５０以下が更に好ましく、３０以下がより更に好ましく、２０以下が特に好ましい。原料のＡＰＨＡが前記値以下であると得られるポリカーボネートポリオール組成物の色度（ＡＰＨＡ）が優れる傾向にある。

【００７３】

（ポリカーボネートポリオール）

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物を製造する際に使用するポリカーボネートポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、後述するポリカーボネートポリオールの製造方法により得ることができる。また、市販品を使用することもでき、特に限定されないが、例えば、旭化成株式会社製のＴ６００２、Ｔ６００１、Ｔ５６５２、Ｔ５６５１、Ｔ５６５０Ｊ、Ｔ５６５０Ｅ、Ｇ４６７２、Ｔ４６７２、Ｔ４６７１、Ｇ３４５２，Ｇ３４５０Ｊ、ＡＫ０１１の「デュラノール（商品名）」シリーズ等が挙げられる。

【００７４】

（イソシアネート化合物）

本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物を製造する際に使用するイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのような脂環式ジイソシアネート、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（以下、「ＭＤＩ」と略記することがある）、キシリレンジイソシアネート及びナフチレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート、トリフェニルメタン－４，４’－４’’－トリイソシアネート、１，３，５－トリイソシアナトベンゼン、２，４，６－トリイソシアナトトエン及び４，４’－ジメチルジフェニルメタン－２，２’，５，５’－テトライソシアネートのような３個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、並びにこれらのイソシアネート類のイソシアヌレート化変性品、ビウレット化変性品を挙げることができる。イソシアネート化合物の市販品としては、特に限定されないが、例えば、旭化成株式会社製の２４Ａ－１００、２２Ａ－７５Ｐ、ＴＰＡ－１００、ＴＫＡ－１００、Ｐ３０１－７５Ｅ、Ｄ１０１、Ｄ２０１、２１Ｓ－７５Ｅ、ＭＦＡ－７５Ｂ、ＭＨＧ－８０Ｂ、ＴＵＬ－１００、ＴＬＡ－１００、ＴＳＡ－１００、ＴＳＳ－１００、ＴＳＥ－１００、Ｅ４０２－８０Ｂ、Ｅ４０５－８０Ｂ、ＡＥ７００－１００、Ａ２０１Ｈ、１７Ｂ－６０Ｐ、ＴＰＡ－Ｂ８０Ｅ、ＭＦ－Ｂ６０Ｂ、ＭＦ－Ｋ６０Ｂ、ＳＢＢ－７０Ｐ、ＳＢＮ－７０Ｄ、Ｅ４０２－Ｂ８０Ｂ、ＷＢ４０－１００、ＷＴ３０－１００、ＷＴ３１－１００、ＷＢ４０－８０Ｄ、ＷＴ２０－１００、ＷＬ７０－１００、ＷＥ５０－１００、ＷＭ４４－Ｌ７０Ｇの「デュラネート（商品名）」シリーズ等が挙げられる。

【００７５】

［ポリカーボネートポリオール組成物の製造条件］

ポリカーボネートポリオールとイソシアネート化合物との反応は、特に限定されないが、具体的には、例えば、原料を混合し、加熱しながら撹拌することにより、実施できる。

【００７６】

反応の温度は、特に限定されないが、下限は、５０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましく、７０℃以上が更に好ましく、８０℃以上がより更に好ましい。また、上限は、２５０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましく、１８０℃以下が更に好ましく

、１６０℃以下がより更に好ましい。
【００７７】
反応温度を上記下限値以上とすることで、反応をより短時間で行うことができ経済性に優れる。反応温度を上記上限値以下とすることで、得られるポリカーボネートポリオール組成物の着色をより効果的に防止することができる。
【００７８】
反応圧力は、特に限定されないが、常圧以上１ＭＰａ以下が好ましい。反応圧力を上記範囲とすることで、反応をより簡便に実施できる。また、副原料を用いる場合、これらの蒸気圧等を考慮して、ある程度加圧することで反応をより効率よく促進させるができる。
【００７９】
反応の進行及び完了は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定及びＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光光度計）によって確認することができる。反応の進行に伴い、ＧＰＣ測定により原料に由来するピークは経時的に小さくなっていき、該ピークが消失したことにより確認できる。また、ＦＴ－ＩＲによりイソシアネート基（－ＮＣＯ基）に由来である、波数２２７３ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークが消失したことにより確認できる。
【００８０】
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の製造方法では、上記した反応の前に、前処理として、使用する原料の脱水処理を行う工程等を行ってよい。
【００８１】
[ポリカーボネートポリオールの製造方法]
本実施形態のポリカーボネートポリオール組成物の製造に用いるポリカーボネートポリオールの製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を採用することもできる。例えば、カーボネート化合物と、ジオール化合物とをエステル交換触媒の存在下で反応させてポリカーボネートポリオールを得ることができる。
【００８２】
（カーボネート化合物）
ポリカーボネートポリオールの製造に用いられるカーボネート化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート等が挙げられる。
【００８３】
アルキレンカーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、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、１，２－ブチレンカーボネート、１，３－ブチレンカーボネート、１，２－ペンチレンカーボネート等が挙げられる。
【００８４】
ジアルキルカーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。
【００８５】
ジアリールカーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。
【００８６】
中でも、ポリカーボネートポリオールの製造に用いられるカーボネート化合物としては、アルキレンカーボネートが好ましく、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネートがより好ましい。
【００８７】
（多価アルコール化合物）
ポリカーボネートポリオールの製造に用いられるジオール化合物としては、以下のものに限定されないが、例えば、直鎖状多価アルコール化合物、分岐鎖状多価アルコール化合

物、環状多価アルコール化合物、芳香環を有する多価アルコール化合物が挙げられる。
【００８８】
直鎖状多価アルコール化合物としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等が挙げられる。
【００８９】
分岐鎖状多価アルコール化合物としては、特に限定されないが、例えば、２－メチル－１，８－オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。
【００９０】
環状多価アルコール化合物としては、特に限定されないが、例えば、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）－プロパンイソソルバイド等が挙げられる。
【００９１】
［ポリカーボネートポリオールの製造条件］
ポリカーボネートポリオールの製造に際しては、エステル交換反応触媒を用いることができる。
【００９２】
エステル交換反応触媒としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属、並びに、そのアルコラート、その水素化物、そのオキシド、そのアミド、その水酸化物及びその塩等が挙げられる。
【００９３】
アルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩としては、特に限定されないが、例えば、炭酸塩、窒素含有ホウ酸塩、有機酸との塩基性塩等が挙げられる。
【００９４】
アルカリ金属としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。
【００９５】
アルカリ土類金属としては、特に限定されないが、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。
【００９６】
また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属を用いたエステル交換触媒としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属、並びに、その塩、そのアルコラート、及び、該金属を含む有機化合物等が挙げられる。
【００９７】
アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属の具体例は、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、スズ、アンチモン、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、タリウム、鉛、ビスマス、イッテルビウム等が挙げられる。
【００９８】
これらエステル交換触媒を１種単独で、又は、２種以上組み合わせて、使用することが

できる。
【００９９】
中でも、エステル交換反応触媒としては、ポリカーボネートポリオールを得るエステル交換反応がより良好に行われ、得られるポリカーボネートポリオールを用いた場合にウレタン反応に対する影響もより少ないことから、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カリウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛及びイッテルビウムからなる群より選択される１種以上の金属、又は、それらの塩、それらのアルコキシド、若しくはそれら金属を含む有機化合物が好ましい。
【０１００】
また、エステル交換反応触媒としては、マグネシウム、チタン、イッテルビウム、スズ、亜鉛及びジルコニウムからなる群より選択される１種以上の金属がより好ましい。また、エステル交換反応触媒としては、マグネシウム、チタン、イッテルビウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群より選択される１種以上の金属が更に好ましい。
【０１０１】
好ましいエステル交換触媒の具体例は、例えば、チタンの有機化合物、マグネシウムの有機化合物、亜鉛の有機化合物、イッテルビウムの有機化合物、ジルコニウムの有機化合物が挙げられる。
【０１０２】
チタンの有機化合物としては、特に限定されないが、例えば、チタンテトラ－ｎ－ブトキシド、チタンテトラｎ－プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド等が挙げられる。
【０１０３】
マグネシウムの有機化合物としては、特に限定されないが、例えば、酢酸マグネシウム、マグネシウム（ＩＩ）アセチルアセトナート、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオナトマグネシウム（ＩＩ）二水和物などが挙げられる。
【０１０４】
亜鉛の有機化合物としては、特に限定されないが、例えば、酢酸亜鉛、亜鉛（ＩＩ）アセチルアセトナート、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオナト亜鉛（ＩＩ）などが挙げられる。
【０１０５】
イッテルビウムの有機化合物としては、特に限定されないが、例えば、イッテルビウム(ＩＩＩ)イソプロポキシド、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム（ＩＩＩ）、トリス(シクロペンタジエニル)イッテルビウム（ＩＩＩ）、アセチルアセトナトイッテルビウム(ＩＩＩ)水和物などが挙げられる。
【０１０６】
ジルコニウムの有機化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジルコニウム(ＩＶ)アセチルアセトン、ジルコニウム(ＩＶ)テトラプロポキシド、ジルコニウム(ＩＶ)テトラブトキシド、ジルコニウム(ＩＶ)アセチルアセトナートなどが挙げられる。
【０１０７】
エステル交換反応触媒の使用量は、原料の総質量に対して、下限が、０．００００１質量％以上が好ましく、０．０００１質量％以上がより好ましい。また、上限が、０．１質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましく、０．０２５質量％以下が更に好ましく、０．０１５質量％以下がより更に好ましく、０．０１質量％以下が特に好ましい。
【０１０８】
エステル交換反応に用いたエステル交換触媒は、ポリカーボネートポリオールの製造に引き続き加熱処理を行う場合は、エステル交換反応で消費されていないため、エステル交換反応触媒の使用量を元に算出できる。市販のポリカーボネートポリオールを用いる場合等においては、ポリカーボネートポリオールに含まれるエステル交換反応触媒の金属量を、ＩＣＰ（発光分光分析法、Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）により測定して求められる。

【０１０９】
過度に多くの触媒がポリカーボネートポリオール中に残存すると、ポリカーボネートジオールが白濁したり、加熱により着色しやすくなったりする場合がある。また、ポリウレタンを製造する際には反応を阻害したり、反応を過度に促進したりする場合がある。過度に触媒が少ないと、反応進行が遅くなる傾向にあるため好ましくない。
【０１１０】
このため、ポリカーボネートポリオール中に残存する触媒量は、特に限定されないが、触媒金属換算の含有量として、下限が、０．０００００１質量％以上が好ましく、０．０００００５質量％以上がより好ましく、０．０００１質量％以上が更に好ましく、０．０００５質量％以上がより更に好ましい。また、上限が、０．１質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましく、０．０３質量％以下が更に好ましく、０．０２質量％以下がより更に好ましく、０．０１５質量％以下が特に好ましく、０．０１質量％以下がより特に好ましく、０．００５質量％以下が極めて好ましい。
【０１１１】
また、本実施形態に用いるポリカーボネートポリオールは、ポリカーボネートポリオールとジオール化合物、又は２種類以上のポリカーボネートポリオールのエステル交換反応により製造することも可能である。
【０１１２】
原料であるポリカーボネートポリオール中に、その製造時に用いられたエステル交換反応触媒の触媒毒等が含まれている場合、通常、エステル交換反応が進み難くなる傾向にある。そのため、ポリカーボネートポリオールの製造に際しては、新たに上記したエステル交換反応触媒を必要量添加することができる。
【０１１３】
一方、原料であるポリカーボネートポリオール中に、エステル交換反応触媒の触媒毒が含まれていない場合は、通常、本実施形態におけるエステル交換反応は進み易い傾向にある。しかしながら、ポリカーボネートポリオールの製造工程における反応温度をより下げたい場合や反応時間をより短くしたい場合等にも、新たにエステル交換反応触媒を必要量添加することができる。その場合、原料であるポリカーボネートポリオールの製造において用いるエステル交換反応触媒と同様のものを採用することができる。
【０１１４】
エステル交換反応は、具体的には、原料を混合し、加熱しながら撹拌することにより、実施できる。
【０１１５】
エステル交換反応の温度は、特に限定されないが、下限が、１２０℃以上が好ましく、１４０℃以上がより好ましく、上限が、２５０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましい。
【０１１６】
反応温度を上記下限値以上とすることで、エステル交換反応をより短時間で行うことができ経済性に優れる。反応温度を上記上限値以下とすることで、得られるポリカーボネートポリオールの着色をより効果的に防止することができる。
【０１１７】
エステル交換反応の反応圧力は、特に限定されないが、常圧以上１ＭＰａ以下が好ましい。反応圧力を上記範囲とすることで、反応をより簡便に実施できる。また、副原料を用いる場合、これらの蒸気圧等を考慮して、ある程度加圧することでエステル交換反応をより効率よく促進させるができる。
【０１１８】
エステル交換反応の進行及び完了は、ＧＰＣ測定によって確認することができる。エステル交換反応の進行に伴い、原料に由来するピークは経時的に小さくなっていき、該ピークが消失したことにより確認できる。
【０１１９】

ポリカーボネートポリオールの製造方法では、上記したエステル交換反応の前に、前処理として、使用する原料の脱水処理を行う工程等を行ってよい。

【０１２０】

ポリカーボネートポリオールの製造方法では、上記したエステル交換反応の後に、後処理として、エステル交換反応触媒に対する前述の触媒毒を添加する工程等を行ってもよい。

【０１２１】

［塗料］

本実施形態の塗料は、上述のポリカーボネートポリオール組成物を含む。本実施形態の塗料は、上述のポリカーボネートポリオール組成物を含むことにより、乾燥性に優れる。

【０１２２】

本実施形態の塗料は、水系塗料であることが好ましい。本実施形態の塗料は、水系塗料であると、揮発性有機化合物（ＶＯＣ）削減になる傾向にある。

【０１２３】

本実施形態の塗料は、上述のポリカーボネートポリオール組成物以外に他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、特に限定されないが、例えば、硬化性組成物、多価アルコール化合物、特開２０１８－０１２７６９号公報に記載のポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオールなどのポリオールが挙げられる。

【０１２４】

また、本実施形態の塗料（塗料組成物）には、上記以外に、例えば、各種用途に応じて硬化促進剤（触媒）、艶消し剤、沈降防止剤、レベリング剤、充填剤、分散剤、難燃剤、染料、有機又は無機顔料、離型剤、流動性調整剤、可塑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、着色剤、溶剤等のその他添加剤を添加することができる。これらその他添加剤を適宜含有することにより、ソフトフィール塗料、及び、クリア塗料等の、性質の異なる塗料組成物を得ることができる。

【０１２５】

また、本実施形態の塗料は、後述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得ることもできる。

【０１２６】

［コーティング剤］

本実施形態のコーティング剤は、上述のポリカーボネートポリオール組成物を含む。本実施形態のコーティング剤は、上述のポリカーボネートポリオール組成物を含むことにより、乾燥性に優れる。

【０１２７】

本実施形態のコーティング剤は、水系コーティング剤であることが好ましい。本実施形態のコーティング剤は、水系コーティング剤であると、揮発性有機化合物（ＶＯＣ）削減になる傾向にある。

【０１２８】

本実施形態のコーティング剤は、上述のポリカーボネートポリオール組成物以外に他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、特に限定されないが、例えば、硬化性組成物、多価アルコール化合物、特開２０１８－０１２７６９号公報に記載のポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、フッ素ポリオールなどのポリオールが挙げられる。

【０１２９】

本実施形態のコーティング剤（コーティング組成物）には、例えば、各種用途に応じて硬化促進剤（触媒）、艶消し剤、沈降防止剤、レベリング剤、充填剤、分散剤、難燃剤、染料、有機又は無機顔料、離型剤、流動性調整剤、可塑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、着色剤、溶剤等のその他添加剤を添加することができる。これらその他添加剤を適宜含有することにより、ソフトフィール塗料、及び、クリア塗料等の、性質の異なるコーティング組成物を得ることができる。

【０１３０】
　また、本実施形態のコーティング剤は、後述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得ることもできる。
【０１３１】
［ポリウレタン］
　本実施形態のポリウレタンは、上述のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られる。本実施形態のポリウレタンは、上述のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られることにより、耐久性に優れる。
【０１３２】
　また、本実施形態の水系ポリウレタンは、上述のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られる。本実施形態の水系ポリウレタンは、上述のポリカーボネートポリオール組成物を用いて得られることにより、耐久性に優れる。
【０１３３】
　本実施形態のポリウレタンを得る方法としては、特に限定されないが、例えば、上述のポリカーボネートポリオール組成物とイソシアネート化合物とを用いて、ＮＣＯ基末端プレポリマーを合成後、多価アルコール及び／又はポリアミンを添加し鎖延長化を進めるプレポリマー法（２段階法）や、上述のポリカーボネートポリオール組成物とイソシアネート化合物及び多価アルコール及び／又はポリアミンとを同時に重合させるワンショット法（１段階法）が挙げられる。
【０１３４】
　また、本実施形態の水系ポリウレタンを得る方法としては、特に限定されないが、例えば、特開２０１７－７１６８５の実施例に記載の方法が挙げられる。
【０１３５】
［皮革］
　本実施形態の人工皮革は、上述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得られる。本実施形態の人工皮革は、上述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得られることにより、耐久性に優れる。
【０１３６】
　本実施形態の合成皮革は、上述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得られる。本実施形態の合成皮革は、上述のポリウレタン又は水系ポリウレタンを用いて得られることにより、耐久性に優れる。
【０１３７】
［塗膜］
　本実施形態の塗膜は、上述の塗料又はコーティング剤から得られる。本実施形態の塗膜は、上述の塗料又はコーティング剤から得られることにより、耐久性に優れる。
【０１３８】
［フィルム］
　本実施形態のフィルムは、上述の塗料又はコーティング剤から得られる。本実施形態のフィルムは、上述の塗料又はコーティング剤から得られることにより、耐久性に優れる。
【実施例】
【０１３９】
　以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態を更に具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、これらの実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。後述する実施例及び比較例における評価及び物性は、以下の方法により評価及び測定された。本実施例中、特に断りがない限り、「部」及び「％」は質量基準に基づくものである。
【０１４０】
［ＡＰＨＡ］
　ＪＩＳ　Ｋ　００７１－１に準拠して、ポリカーボネートポリオール組成物のＡＰＨＡ（ハーゼン単位色数）を測定した。具体的には、後述の実施例及び比較例で得られたポリカ

ーボネートポリオール組成物を試料として、該試料を比色管に入れた標準液と比較してＡＰＨＡを測定した。標準液は色度標準液１０００度（富士フイルム和光純薬株式会社製）を使用した。

【０１４１】

［水酸基価（ＯＨＶ）の測定］

ポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価は、以下の方法で測定した。

メスフラスコを用い、無水酢酸１２．５ｇにピリジンを加えて５０ｍＬとし、アセチル化試薬を調製した。後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物をサンプルとして、１００ｍＬのナスフラスコに、該サンプルを１．０～１０．０ｇ精秤して入れた。前記ナスフラスコに、アセチル化試薬５ｍＬとトルエン１０ｍＬとをホールピペットで添加して溶液を得た。その後、前記ナスフラスコに、冷却管を取り付けて、前記溶液を１００℃で１時間撹拌加熱した。前記ナスフラスコに、蒸留水２．５ｍＬをホールピペットで添加し、得られた溶液を更に１０分加熱撹拌した。前記溶液を２～３分冷却後、前記ナスフラスコに、エタノールを１２．５ｍＬ添加し、指示薬としてフェノールフタレインを２～３滴入れた後に、０．５モル／Ｌエタノール性水酸化カリウムで滴定した。アセチル化試薬５ｍＬ、トルエン１０ｍＬ及び蒸留水２．５ｍＬを１００ｍＬナスフラスコに入れ、１０分間加熱撹拌した後、得られた溶液について同様に滴定を行った（空試験）。この結果をもとに、下記式（Ｉ）でポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を計算した。

【０１４２】

水酸基価（ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ）＝｛（ｂ－ａ）×２８．０５×ｆ｝／ｅ・・・（Ｉ）

ａはサンプルの滴定量（ｍＬ）を表し、ｂは空試験の滴定量（ｍＬ）を表し、ｅはサンプル量（ｇ）を表し、ｆは滴定液のファクターを表す。

【０１４３】

［官能基数］

ポリカーボネートポリオール組成物の官能基数は、前述の水酸基価（ＯＨＶ）の値と、後述するＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）とから下記式（ＩＩ）を用いて計算した。

【０１４４】

官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００・・・（ＩＩ）

式（ＩＩ）中、ＭｎはＧＰＣ測定により求めたポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量を表し、ＯＨＶはポリカーボネートポリオール組成物の水酸基価を表す。

【０１４５】

［ＧＰＣ測定］

ＧＰＣによりポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を、以下の方法で測定した。

後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料とした。測定試料の濃度が０．５質量％になるようにテトラヒドロフラン（以下、ＴＨＦ）で調整し、下記ＧＰＣ装置を用い、標準ポリスチレン換算でのポリカーボネートポリオール組成物の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を測定した。

【０１４６】

ＧＰＣ装置：東ソー社製　ＨＬＣ－８３２０
カラム　：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００Ｈ　１本
Ｇ３０００Ｈ　１本
Ｇ２０００Ｈ　２本
溶離液　：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）
流速　：１．０ｍＬ／ｍｉｎ
カラム温度：４０℃
ＲＩ検出器：ＲＩ（装置　ＨＬＣ－８３２０内蔵）
検量線：標準ポリスチレン（東ソー社製）

・Ｆ－２０（分子量：１．９０×１０^{5}）
・Ｆ－１０（分子量：９．６４×１０^{4}）
・Ｆ－４（分子量：３．７９×１０^{4}）
・Ｆ－２（分子量：１．８１×１０^{4}）
・Ｆ－１（分子量：１．０２×１０^{4}）
・Ａ－５０００（分子量：５．９７×１０^{3}）
・Ａ－２５００（分子量：２．６３×１０^{3}）
・Ａ－５００
・Ａ－１０００
尚、Ａ－５００及びＡ－１０００から２～１０量体の分子量を算出した。
２量体（分子量：２６６）
３量体（分子量：３７０）
４量体（分子量：４７４）
５量体（分子量：５７８）
６量体（分子量：６８２）
７量体（分子量：７８６）
８量体（分子量：８９０）
９量体（分子量：９９４）
１０量体（分子量：１０９８）
検量線式：３次多項式

【０１４７】
［ＰＢ／ＰＡ値］
後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料として、ＰＢ／ＰＡ値を以下のとおり求めた。ＰＢ／ＰＡ値は、後述するＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光光度計）により測定した試料の赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に式（Ａ）で表されるカーボネート構造由来である、波数１７４３ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＡと定義し、主に式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近のである赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義したとき、ＰＢをＰＡで除した値である。
なお、ポリカーボネートポリオール組成物において、未変性及び変性ポリカーボネートポリオールの有無は、ここで測定したＰＡとＰＢとの比率及び／又は各原料の仕込み量により判定した。

【０１４８】
［ＰＢ／ＰＯＨ値］
後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料として、ＰＢ／ＰＯＨ値を以下のとおり求めた。ＰＢ／ＰＯＨ値は、後述するＦＴ－ＩＲにより測定した試料の赤外吸収スペクトル吸光度のうち、主に式（Ｂ）で表されるウレタン構造由来である、波数１６９１ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＢと定義し、主に水酸基由来である、波数３０００～３８００ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークの高さをＰＯＨと定義したとき、ＰＢをＰＯＨで除した値である。

【０１４９】
［ＦＴ－ＩＲ測定］
後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料として、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光光度計）により試料の赤外吸収スペクトル吸光度を、以下の方法で測定した。
測定試料を岩塩板（ＮａＣｌ板、３５×３５×５ｍｍ）に薄く塗り広げ、下記装置及び条件にてＦＴ－ＩＲにより試料の赤外吸収スペクトル吸光度を測定した。

【０１５０】
ＦＩ－ＩＲ装置：ＦＴ／ＩＲ－４６００ｔｙｐｅＡ（日本分光株式会社）

光源：標準光源
検出器：ＴＧＳ
積算回数：１６
分解：４ｃｍ－１
ゼロフィリング：Ｏｎ
アポダイゼーション：Ｃｏｓｉｎｅ
ゲイン：Ａｕｔｏ（２）
アパーチャー：Ａｕｔｏ（７．１ｍｍ）
スキャンスピード：Ａｕｔｏ（２ｍｍ／ｓｅｃ）
フィルタ：Ａｕｔｏ（３００００Ｈｚ）
データタイプ：等間隔データ
横軸：Ｗａｖｅｎｕｍｂｅｒ（ｃｍ－１）
縦軸：Ａｂｓ
スタート：４００ｃｍ－１
エンド：４００００ｃｍ－１

【０１５１】

[末端基総量における水酸基の量]

後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物中の化合物全体の末端基総量における水酸基の量は、特許第３８７４６６４号公報に記載の１級末端ＯＨ比率を測定する方法に準拠することにより測定した。具体的には、以下のとおり測定した。

ポリカーボネートポリオール組成物の７０ｇ～１００ｇを３００ｃｃのナスフラスコに測り取り、留分回収用のトラップ球（ｔｒａｐ　ｂｕｌｂ）に接続したロータリーエバポレーターを用いて０．１ｋＰａ以下の圧力下、攪拌下、約１８０℃の加熱浴でポリカーボネートポリオール組成物を加熱して、トラップ球に該ポリカーボネートポリオール組成物の１～２質量％に相当する量の留分、即ち約１ｇ（０．７～２ｇ）の留分を得て、これを約１００ｇ（９５～１０５ｇ）のエタノール（他に、テトラヒドロフランやアセトン、メタノール等の溶剤でも使用可能）を溶剤として用いて回収し、回収した溶液をＧＣ分析にかけて得られるクロマトグラムのピーク面積の値から次式により算出した。

【０１５２】

末端水酸基比率（モル％）＝（末端が水酸基であるポリオールのピーク面積の総和）÷（ポリオールを含むアルコール類（溶剤としてエタノールを使用した場合は、エタノールを除く）のピーク面積の総和）×１００。

【０１５３】

なお、ＧＣ分析の条件は次のとおりである。

ガスクロマトグラフィーの分析条件：カラム；ＤＢ－ＷＡＸ（米国Ｊ＆Ｗ社製）、３０ｍ、膜厚０．２５μｍ、昇温条件：６０℃～２５０℃、検出器：ＦＩＤ（ｆｌａｍｅ　ｉｏｎｉｚａｔｉｏｎ　ｄｅｔｅｃｔｏｒ）。

【０１５４】

[構造]

後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料として、各構造（環状構造、親水性構造）を以下の方法で確認した。

【０１５５】

＜環状構造＞

環状構造は以下の１）及び／又は２）の方法により確認した。

１）試料を質量分析、ＦＴ－ＩＲ測定、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定及び／又は^{13}Ｃ－ＮＭＲすることで得られる各種スペクトルから、環状構造を同定することで確認した。分析方法及び同定は公知の方法及び／又は有機化合物のスペクトル同定法（第７版）（株式会社東京化学同人）を参照した。

２）イソシアヌレート基、ウレトジオン基、イミノオキサジアジンジオン基は特開２０１６－５３１２７号公報に記載の方法により環状構造を確認した。

【０１５６】
＜親水性構造＞
後述する＜水分散性＞を実施し、試料が水に分散可能かを確認した。評価結果が○又は△の場合は、親水性構造を有すると判断した。また、親水性構造については以下の１）、２）及び／又は３）の方法により決定した。
１）使用原料の構造から決定した。
２）試料を質量分析、ＦＴ－ＩＲ測定、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定及び／又は^{13}Ｃ－ＮＭＲすることで得られる各種スペクトルから、親水性構造を同定することで確認した。
なお、分析方法及び同定は公知の方法及び／又は有機化合物のスペクトル同定法（第７版）（株式会社東京化学同人）を参照した。
３）熱分解ＧＣ／ＭＳ及び／又は誘導化ＧＣ／ＭＳにより決定した。なお、具体的な分析方法としては、特に限定されないが、例えば、下記の＜熱分解ＧＣ／ＭＳ＞及び＜誘導化ＧＣ／ＭＳ＞が挙げられる。
＜熱分解ＧＣ／ＭＳ＞
装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　６８９０ＧＣ／５９７３ＭＳＤ
カラム：ＨＰ－５ＭＳ（Ｌ：３０ｍ，Ｉ．Ｄ．：０．２５ｍｍ，Ｆｉｌｍ　ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ：０．２５μｍ）
キャリア：ヘリウム
イオン化法：ＥＩ
質量範囲：ｍ／ｚ　１０－８００
オーブン温度：４０℃（５ｍｉｎ　ｈｏｌｄ）→（１０℃/ｍｉｎ）→３２０℃（１６ｍｉｎ　ｈｏｌｄ）
注入口温度：３２０℃
トランスファー温度：３２０℃
スプリット比：スプリット１／５０
試料量：０．１ｍｇ
熱分解温度：６００℃
インタフェース温度：３２０℃
＜誘導化ＧＣ／ＭＳ＞
装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　７８９０ＧＣ／５９７７ＭＳＤ
カラム：ＨＰ－５ＭＳ（Ｌ：３０ｍ，Ｉ．Ｄ．：０．２５ｍｍ，Ｆｉｌｍ　ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ：０．２５μｍ）
キャリア：ヘリウム
イオン化法；ＥＩ
質量範囲：ｍ／ｚ　１０－８００
オーブン温度：４０℃（５ｍｉｎ　ｈｏｌｄ）→（２０℃／ｍｉｎ）→３２０℃（２１ｍｉｎ　ｈｏｌｄ）
注入口温度：３２０℃
トランスファー温度：３２０℃
スプリット比：スプリット１／１０
注入量：２μＬ
誘導化剤：ＢＳＡ（Ｎ．Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド）
【０１５７】
［水分散性］
後述する＜ポリウレタン塗膜の作製方法＞の（調製方法）に記載の工程１～２を実施し、得られた水分散液を２３℃で静置し、以下の基準により評価した。
［評価基準］
○：７日以上、水に分散し、沈降物がない
△：１日以上７日未満、水に分散し、沈降物がない
×：水に分散していない（沈降物がある）又は水への分散が１日未満である

【０１５８】
［ジプロピレングリコールモノメチルエーテル相溶性］
後述の実施例及び比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を試料として、下記の工程１～３の手順に従って判断した。
工程１：ポリ容器に主剤と主剤の固形分が８０％となるようにＤＰＭとを量り取り、得られた溶液を、撹拌機を用いて撹拌した。
工程２：前記ポリ容器から無色透明なガラス瓶に内容物を移し、２３℃で２４時間以上静置した。
工程３：無色透明なガラス瓶内の内容物を確認し、以下の基準により評価した。
［評価基準］
○：均一に溶解している
△：溶解しているがモヤがある
×：白濁又は２層分離している
【０１５９】
＜ポリウレタン塗膜の作製方法＞
［塗料組成物］
下記の塗料配合条件の通りに、使用原料（主剤、硬化剤、触媒、溶剤、親水性溶剤、レベリング剤、艶消し剤及び沈降防止剤）をポリ容器に量り取り、撹拌機を用いて均一に分散するまで撹拌し塗料組成物を得た。但し、親水性溶剤については、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルに主剤が相溶しない場合は、他の親水性溶剤を用いることもできる。
【０１６０】
（使用原料）
・主剤：実施例及び／又は比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物
・硬化剤：ＷＴ３６－７２ＰＢ（旭化成株式会社製、ＮＣＯ％＝１４．３、固形分７２％）
・触媒：Ｂｏｒｃｈｅｒｓ　ＬＨ１０（ＯＭＧ　Ｂｏｒｃｈｅｒｓ社製、１％水系触媒）
・溶剤：純水
・親水性溶剤：ＤＰＭ
・レベリング剤：ＢＹＫ－３３１（ＢＹＫ社製）
・艶消し剤：ＡＣＥＭＡＴＴ　ＴＳ　１００（Ｅｖｏｎｉｋ社製）
・沈降防止剤：ディスパロン　ＡＱ－００２（楠本化成社製）
【０１６１】
（配合条件）
・ＮＣＯ／ＯＨ：１．２５
・塗料固形分：４０％
・触媒：主剤と硬化剤との合計量に対して３０％
・レベリング剤：主剤と硬化剤との合計量に対して０．３％
・艶消し剤：主剤と硬化剤との合計量に対して１０％
・沈降防止剤：主剤と硬化剤との合計量に対して０．６％
【０１６２】
（調製方法）
下記の工程１～工程４の手順に従って塗料組成物を調製した。
工程１：ポリ容器に主剤と主剤の固形分が８０％となるように親水性溶剤とを量り取り、得られた溶液を、撹拌機を用いて均一に相溶するまで撹拌した。
工程２：前記ポリ容器に、塗料組成物の固形分が４０％となるように溶剤を量り取り、得られた溶液を、撹拌機を用いて一様に分散するまで撹拌し、水分散液を得た。
工程３：前記ポリ容器に、触媒、レベリング剤、艶消し剤及び沈降防止剤を前述の配合条件となるように量り取り、得られた溶液を、撹拌機を用いて一様に分散するまで撹拌した。
工程４：前記ポリ容器に、ＮＣＯ／ＯＨ＝１．２５となるように硬化剤を量り取り、得

られた溶液を、撹拌機を用いて一様に分散するまで撹拌して塗料組成物を得た。

【０１６３】

［塗布工程］

得られた各塗料組成物を用いて、ポリカーボネート板（「タキロン　ＰＣ－１６００」（商品名）、２ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍ）上に、乾燥膜厚が厚さ４０μｍになるように塗布した。

【０１６４】

［乾燥工程］

ポリカーボネート板上に塗布された塗料組成物を、６０℃で焼付を行うことにより、表面に指触跡が付かなくなるまで乾燥して、ポリウレタン塗膜を得た。得られたポリウレタン塗膜について後述する方法により各種物性の評価を実施した。評価結果を表２に示す。

【０１６５】

［乾燥性評価］

上記ポリウレタン塗膜の製造方法において、塗布工程後、表面に指触跡が付かなくなるまでの焼付け時間（乾燥時間）を測定した。

【０１６６】

［塗膜外観］

上記乾燥性評価により指触跡が付かなくなるまで焼付後、得られた塗膜の外観を目視にて観察した。塗膜外観の判定方法は以下の通りとした。

【０１６７】

［判定方法］

○：平滑で、ひび割れやブツなし

△：ひび割れはないが、わずかにブツあり

×：ひび割れあり

【０１６８】

［耐薬品性試験（耐日焼止め性試験）］

耐薬品性として、市販の日焼け止めクリームを用いた耐日焼止め性評価を行った。

上記指触評価により指触跡が付かなくなるまで焼付後、得られた塗膜を２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下で１日間養生し、当該養生後の塗膜上に日焼け止め剤（Ｎｅｕｔｒｏｇｅｎａ　Ｕｌｔｒａ　Ｓｈｅｅｒ　ＤＲＹ－ＴＯＵＣＨ　ＳＵＮＳＣＲＥＥＮ　Ｂｒｏａｄ　Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　ＳＰＦ　４５）を塗膜表面に２ｇ／４ｃｍ^{2}となるように塗布し、５５℃で４時間の加熱を行った。その後、少量の中性洗剤を用いて、塗膜の表面を十分洗浄して日焼け止め剤を落とし、水平台の上で、２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下で乾燥させた後、目視にて日焼け止め剤の跡残りや塗膜の膨潤、剥がれ等の異常が生じないかを観察して、耐薬品性（耐日焼止め性）を以下の基準により評価した。なお、耐薬品性は耐久性の指標の一つである。

【０１６９】

［評価基準］

○：塗膜外観に変化なし

△：塗膜外観に僅かに変化あり

×：塗膜外観に、膨潤、跡残り変化あり

【０１７０】

［耐候性］

上記指触評価により指触跡が付かなくなるまで焼付後、得られた塗膜を２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下で１日間養生し、当該養生後の塗膜をスガ試験機株式会社製ＤＰＷＬ－５Ｒ（ブラックパネル温度６０℃、放射照度３０ｗ／ｍ^2、サイクル条件：照射６０℃で４時間、湿潤４０℃で４時間、紫外線けい光ランプ：ＳＵＧＡ－ＦＳ－４０）を使用して５００時間、耐候性試験を行った。試験後の塗膜を、ＪＩＳ　Ｋ５６００－５－６：１９９９の鉛筆硬度法に準じて、６Ｂ鉛筆により塗膜上に鉛筆のキズ跡が残るかを観察して、耐候性を以下の基準により評価した。なお、耐候性は耐久性の指標の一つである。

【０１７１】
（評価基準）
◎：キズ跡がみられない。
○：うっすらキズ跡が付くが、指でなぞるとキズが消える。
△：うっすらキズ跡がみられ、指でなぞってもキズが消えない。
×：キズ跡がはっきりみられる、又は塗膜剥離がみられる。
【０１７２】
［テーバー摩耗試験］
前述の塗料組成物を用いて、車両用内装材として用いられるＰＶＣシート状に、乾燥膜厚が厚さ１０μｍになるように塗布し、６０℃×６０分の焼付後、２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下で１日間養生し下記の試験条件の通りに実施し、重量減（ｍｇ）を測定した。重量減が０ｍｇに近いほうが、テーバー摩耗試験結果が良好であることを示す。なお、テーバー摩耗試験結果は耐久性の指標の一つである。
【０１７３】
（試験条件）
・ＪＩＳ　Ｋ７２０４に準拠
・摩耗輪：Ｈ２２
・荷重：５００ｇ
・回転数：２００回
【０１７４】
＜ポリウレタンフィルムの作製方法＞
熱電対と冷却管とを設置した５００ｍｌセパラブルフラスコに、仕上がり量が３００ｇとなるように下記の通り実施した。
実施例及び／又は比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物を、最終固形分が２０％となるようにジメチルホルムアミド（以下、ＤＭＦと略記することがある）中に加え、更に、ＭＤＩとポリカーボネートポリオール組成物との合計質量に対して５０ｐｐｍとなるように１％ジブチル錫ジラウレートトルエン溶液を入れ、４０℃のオイルバスで加温した。フラスコ内窒素雰囲気下１００ｒｐｍでフラスコ内の溶液を撹拌しながら、ポリカーボネートポリオール組成物のＯＨ（ｍｏｌ）に対し３．０９倍（ｍｏｌ）となるようにＭＤＩを滴下し、更にフラスコ内の溶液を１．５時間程度撹拌した。イソシアネート基濃度を分析し、理論量消費されたことを確認し、プレポリマーを得た。続いて、残存イソシアネートより算出した必要量の１，４－ブタンジオールをフラスコ内に分割添加した。フラスコ内の溶液を約１時間撹拌後、エタノールを約１ｇ添加し、更にフラスコ内の溶液を３０分撹拌し、ポリウレタン溶液を得た。
０．８mm厚アプリケーターを用い、ガラス板（ＪＩＳ　Ｒ３２０２、２mm×１００mm×１５０mm）上に、得られたポリウレタン溶液を板上部に滴下し、乾燥膜厚が５０～１５０μｍになるよう塗工し、表面温度６０℃のホットプレート上で２時間、続いて８０℃のオーブン中で１２時間乾燥させた。更に２３℃、５５％ＲＨの恒温恒湿下で１２時間以上静置しポリウレタンフィルムを得た。得られたポリウレタンフィルムについて後述する方法により各種物性の評価を実施した。評価結果を表３に示す。
【０１７５】
＜水系ポリウレタンフィルム（ポリウレタンディスパ－ジョンフィルム）の作製方法＞
（使用原料）
・実施例及び／又は比較例で得られたポリカーボネートポリオール組成物（以下、「Ｐｏｌｙｏｌ」と略記することもある）
・ＤＭＰＡ（２，２－ジメチロールプロピオン酸）
・メチルエチルケトン（ＭＥＫ）
・ジブチル錫ジラウリレート（ＤＢＴＤＬ）
・ＩＰＤＩ（イソホロンジイソシアネート）
・トリエチルアミン（ＴＥＡ）

・純水
・エチレンジアミン（ＥＤＡ）
（仕込み量）
・Ｐｏｌｙｏｌ、ＩＰＤＩ、ＤＭＰＡ、ＴＥＡ、及びＥＤＡについてはＰｏｌｙｏｌ／ＩＰＤＩ／ＤＭＰＡ／ＴＥＡ／ＥＤＡ＝１．００／２．６３／０．６３／０．６３のモル比となるように仕込んだ。
・ＤＢＴＤＬは、Ｐｏｌｙｏｌ、ＩＰＤＩ、及びＤＭＰＡの総量にたいして１００ｐｐｍになるように仕込んだ。必要に応じてＤＢＴＤＬはトルエンで希釈して仕込むことができる（例：５％ＤＢＴＤＬ－トルエン溶液）。
・ＭＥＫはプレポリマー工程の固形分が６５％になるように仕込んだ。
・純水はＭＥＫ除去工程後の最終固形分が３０％になるように仕込んだ。ただし、鎖伸長工程で粘性が高くなった場合は、適宜純水を加えて固形分を調整してもよい。
（プレポリマー工程）
　撹拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、及び滴下ロートを取り付けた１Ｌセパラブルフラスコ内を窒素雰囲気にし、Ｐｏｌｙｏｌ、ＤＭＰＡ、ＤＢＴＤＬ、及びＭＥＫを仕込み、８０℃で還流させながら、２００ｒｐｍで１５分撹拌した。次いで、ＩＰＤＩをシリンジで仕込み、ＮＣＯ％が３．５±０．３質量％に達するまで８０℃で還流させながら撹拌し、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのＭＥＫ溶液を得た。なお、前記ＮＣＯ％は、プレポリマー工程に使用した原料の合計質量に対する、そのうちポリイソシアネートが有するイソシアネート基の質量の割合である。
（中和工程及び乳化工程）
　得られたウレタンプレポリマー溶液を３５℃まで冷却させ、５００ｒｐｍで撹拌しながら、ＴＥＡを添加した。次いで、溶液を３５℃に保ち、５００ｒｐｍの撹拌を継続しながら、純水を１０ｍＬ/ｍｉｎの速度で滴下を行い、エマルジョン液（乳化液）を得た。
（鎖伸長工程）
　得られたエマルジョン液を３５℃に保ち、５００ｒｐｍの撹拌を継続しながら、ＥＤＡを添加し、鎖伸長反応を行った。
（ＭＥＫ留去工程）
　鎖伸長反応後の溶液を加熱減圧下、メチルエチルケトンを留去し、水系ポリウレタン溶液を得た。
（フィルム作製工程）
　得られた水系ポリウレタン溶液を、型枠を取り付けたポリプロピレン板（ＪＩＳ Ｋ ６９２１）に乾燥膜厚が３００μｍになるよう塗工し、２３℃×５０％ＲＨで１日静置後、８０℃で３時間焼き付けを行い、２３℃×５０％ＲＨで１週間養生し水系ポリウレタンフィルムを得た。得られた水系ポリウレタンフィルムについて後述する方法により各種物性の評価を実施した。評価結果を表４に示す。
【０１７６】
［耐薬品性試験（耐オレイン酸性試験）］
　耐薬品性として、オレインを用いた耐オレイン酸性評価を行った。
　ポリウレタンフィルムから１ｃｍ×１０ｃｍの短冊状の試験片を切り出した。精密天秤で試験片の質量を測定した後、試験溶媒としてオレイン酸５０ｍＬを入れた容量２５０ｍＬのガラスバットに投入して、８０℃の窒素雰囲気下の恒温槽にて２４時間静置した。試験後、試験片を取り出して、表裏を紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で質量測定を行い、試験前からの質量変化率（増加率（膨潤率（％））を算出した。質量変化率が０％に近いほうが、耐オレイン酸性が良好であることを示す。なお、耐薬品性は耐久性の指標の一つである。
【０１７７】
［耐薬品性試験（耐溶剤性試験）］
　耐薬品性として、エタノール（ＥｔＯＨ）とキシレン（Ｘｙｌｅｎｅ）を用い耐溶剤性試験を行った。

水系ポリウレタンフィルムを切り出し、ガラス板（ＪＩＳ　Ｒ３２０２、２ｍｍ×１００ｍｍ×１５０ｍｍ）上に貼り付け、水平台の上で、２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下、溶剤（エタノール、キシレン）を含浸させたコットンボールを塗膜表面に静置させ、目視にて傷や白化等の異常が生じるまでの時間を評価した。但し、評価の再現性から１０秒未満は「＜１０秒」とした。

【０１７８】

［耐湿熱性の評価］

ポリウレタンフィルム、又は水系ポリウレタンフィルムから１ｃｍ×１０ｃｍの短冊状のサンプルを作成した。作成したサンプルについて、エスペック社製、恒温恒湿器、製品名「ＰＬ－１Ｊ」にて温度８５℃、湿度８５％条件下で１０日間加熱を行った。加熱後のサンプルを、引張試験機（株式会社オリエンテック社製、製品名「テンシロン、モデルＲＴＥ－１２１０」）を用いて、チャック間距離２０ｍｍ、引張速度１００ｍｍ／分にて、温度２３℃（相対湿度５５％）で引張試験を実施し、破断強度を測定し、その保持率（％）を求めた。保持率が高いほど、耐湿熱性に優れると評価した。なお、耐湿熱性は耐久性の指標の一つである。

【０１７９】

保持率（％）＝（加熱後の破断強度／加熱前の破断強度）×１００

【０１８０】

［比較例１］

規則充填物を充填した精留塔と攪拌装置とを備えた２Ｌのガラス製フラスコ（以下「反応器」とも記す。）に１，５－ペンタンジオールを４５８ｇ、１，６－ヘキサンジオールを５００ｇ、及び、エチレンカーボネートを７６０ｇ仕込んだ後、触媒としてチタンテトラ－ｎ－ブトキシドを０．０８６ｇ入れた。留出液の一部を抜き出しながら、反応温度１６０～１７５℃で１２時間反応した。次いで、反応器を直接コンデンサーに接続し、反応温度を１７５～１９０℃に上げた後、圧力を徐々に下げ、適宜サンプリングして生成したポリカーボネートポリオールの水酸基価を測定しながら、反応器内のジオール成分を留去することにより、水酸基価が１０９．８ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール（８６０ｇ）を得た。得られたポリカーボネートポリオール（８６０ｇ）にノニオン系親水基を形成する原料としてポリオキシエチレンジオール（和光純薬工業株式会社製、「ポリエチレングリコール１０００」（商品名））を９６ｇ加え、１５０℃で６時間撹拌後、反応温度を１１５℃まで下げて、８５％リン酸を０．０５６ｇ添加し１１５℃で３時間撹拌することで水酸基価が１１０．８ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－１を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８１】

［比較例２］

規則充填物を充填した精留塔と攪拌装置とを備えた１Ｌのガラス製フラスコ（以下「反応器」とも記す。）に１，４－ブタンジオールを３３０ｇ、１，６－ヘキサンジオールを１３０ｇ、及び、エチレンカーボネートを４１５ｇ仕込んだ後、触媒としてチタンテトラ－ｎ－ブトキシドを０．０９３ｇ入れた。留出液の一部を抜き出しながら、反応温度１５５～１６５℃で１８時間反応した。次いで、反応器を直接コンデンサーに接続し、反応温度を１６５～１８０℃に上げた後、圧力を徐々に下げ、適宜サンプリングして生成したポリカーボネートポリオールの水酸基価を測定しながら、反応器内のジオール成分を留去することにより、水酸基価が１０９．５ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール（３２６ｇ）を得た。得られたポリカーボネートポリオール（３２６ｇ）にノニオン系親水基を形成する原料としてポリオキシエチレンジオール（和光純薬工業株式会社製、「ポリエチレングリコール１０００」（商品名））を３６ｇ加え、１５０℃で６時間撹拌後、反応温度を１１５℃まで下げて、リン酸ジブチルを０．１１５ｇ添加し１１５℃で３時間撹拌することで水酸基価が１１０．０ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－２を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８２】

［比較例３］
規則充填物を充填した精留塔と攪拌装置とを備えた１Ｌのガラス製フラスコ（以下「反応器」とも記す。）に１，４－ブタンジオールを２３４ｇ、１，６－ヘキサンジオールを２３６ｇ、及び、エチレンカーボネートを３９６ｇ仕込んだ後、触媒としてチタンテトラ－ｎ－ブトキシドを０．０８６ｇ入れた。留出液の一部を抜き出しながら、反応温度１５０～１６５℃で２０時間反応した。次いで、反応器を直接コンデンサーに接続し、反応温度を１７０～１８０℃に上げた後、圧力を徐々に下げ、適宜サンプリングして生成したポリカーボネートポリオールの水酸基価を測定しながら、反応器内のジオール成分を留去することにより、水酸基価が５６．０ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール（３６２ｇ）を得た。得られたポリカーボネートポリオール（３６２ｇ）にノニオン系親水基を形成する原料としてポリオキシエチレンジオール（和光純薬工業株式会社製、「ポリエチレングリコール１０００」（商品名））を４０ｇ加え、１５０℃で６時間撹拌後、反応温度を１１５℃まで下げて、リン酸ジブチルを０．０８０ｇ添加し１１５℃で３時間撹拌することで水酸基価が６１．１ｍｇＫＯＨ／ｇのポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－３を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８３】
［実施例１］
ＮＣＯ／ＯＨ＝０．１０かつ仕込み量が１００ｇとなるように、攪拌装置を備えた０．３Ｌのガラス製フラスコ（反応器）に、比較例１で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－１と、イソシアネート化合物としてＴＬＡ－１００（旭化成株式会社製、ＮＣＯ％＝２３．３、固形分１００％、環状構造を形成する原料としてイソシアヌレート環を有する非水溶性イソシアネートポリマー）とを仕込んだ。次いで、これらを撹拌しながら加熱し、反応器内温度として約１２０℃でＮＣＯ基が消失するまで反応を行い、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－１を得た。評価結果を表１に示す。尚、反応の進行については、反応液について前述のＦＴ－ＩＲ測定を行うことでＮＣＯ基由来である、波数２２７１ｃｍ$^{-1}$付近の赤外吸収スペクトル吸光度（Ａｂｓ）ピークが消失したことで確認した。

【０１８４】
［実施例２］
ＮＣＯ／ＯＨ＝０．１５とした以外は、実施例１と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－２を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８５】
［実施例３］
ＮＣＯ／ＯＨ＝０．２０とした以外は、実施例１と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－３を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８６】
［実施例４］
ポリカーボネートポリオール組成物としてＨＰ－１の代わりに、ＨＰ－２を用いた以外は実施例３と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－４を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８７】
［実施例５］
ポリカーボネートポリオール組成物としてＨＰ－１の代わりに、比較例３で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－３を用いた以外は実施例１と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－５を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８８】
［実施例６］
ポリカーボネートポリオール組成物としてＨＰ－１の代わりに、比較例３で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－３を用いた以外は実施例３と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－６を得た。評価結果を表１に示す。

【０１８９】
［実施例７］
イソシアネート化合物としてＴＬＡ－１００の代わりに、Ｂａｙｈｙｄｕｒ　ＸＰ２６５５（住化コベストロウレタン株式会社製、ＮＣＯ％＝２０．８、固形分１００％、環状構造を形成する原料としてイソシアヌレート環、及び、親水基を形成する原料としてスルホン基を有するアニオン型水溶性イソシアネートポリマー）を用いた以外は実施例３と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－７を得た。評価結果を表１に示す。
［比較例４］
ＮＣＯ／ＯＨ＝０．５５とした以外は、実施例１と同様の方法を用いて、ポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－４を得た。評価結果を表１に示す。
【０１９０】

【表１】

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４
主剤	HP-1	HP-1	HP-1	HP-2	HP-3	HP-3	HP-1	HP-1	HP-2	HP-3	HP-1
変性剤	TLA-100	TLA-100	TLA-100	TLA-100	TLA-100	TLA-100	XP2655	ー	ー	ー	TLA-100
未変性ポリカーボネートポリオールの有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無
変性ポリカーボネートポリオールの有無	有	有	有	有	有	有	有	無	無	無	有
OHV	94.5	90.4	83.4	83.0	52.0	46.3	83.9	110.8	110.0	61.1	54.4
APHA	15	10	20	15	10	10	10	10	10	10	30
Mn	1603	1756	1925	1927	3073	3779	1939	1084	1112	1901	3847
Mw/Mn	2.55	2.87	3.07	3.28	3.26	3.78	3.22	2.08	2.23	2.49	7.12
官能基数	2.70	2.83	2.86	2.85	2.85	3.12	2.90	2.14	2.18	2.07	3.73
PB／PA	0.26	0.27	0.29	0.31	0.17	0.21	0.48	0.00	0.00	0.00	0.36
PB／POH	1.96	2.44	2.97	2.95	1.76	3.45	2.79	0.00	0.00	0.00	6.82
末端基総量における水酸基の量（モル%）	98.20	97.30	97.80	97.50	98.80	98.50	96.30	98.50	98.80	99.00	98.22
環状構造	イソシアヌレート	イソシアヌレート	イソシアヌレート	イソシアヌレート	イソシアヌレート	イソシアヌレート	イソシアヌレート	ー	ー	ー	イソシアヌレート
親水性構造	ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン及びアニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン
DPM相溶性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×
水分散性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×

【０１９１】

［応用実施例１～７、応用比較例１～３］

実施例１～７で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－１～ＪＰ－７、及び比較例１～３で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－１～ＨＰ－３を用いて、上述した方法により、ポリウレタン塗膜を作製し、得られた塗膜の評価を実施した。評価結果を表２に示す。

【０１９２】

【表２】

	応用実施例１	応用実施例２	応用実施例３	応用実施例４	応用実施例５	応用実施例６	応用実施例７	応用比較例１	応用比較例２	応用比較例３
主剤	JP-1	JP-2	JP-3	JP-4	JP-5	JP-6	JP-7	HP-1	HP-2	HP-3
乾燥性	45分	40分	30分	30分	45分	30分	30分	60分	60分	70分
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐日焼止め性	○	◎	◎	◎	○	○	◎	×	△	×
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
テーバー摩耗試験（重量減[mg]）	75.3	70.7	65.5	60.6	78.1	68.3	62.1	94.2	90.1	91.1

【０１９３】

［応用実施例８～１０、応用比較例４］

実施例３～５で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－３～ＪＰ－５、及び比較例１で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－１を用いて、上述した方法により、ポリウレタンフィルムを作成し、得られたフィルムの評価を実施した。評価結果を表３に示す。

【０１９４】

【表３】

	応用実施例８	応用実施例９	応用実施例１０	応用比較例４
主剤	JP-3	JP-4	JP-5	HP-1
耐オレイン酸性（膨潤率）	6.4%	5.0%	7.1%	15.1%
耐湿熱性（保持率）	95.5%	96.1%	96.2%	87.6%

【０１９５】

［応用実施例１１～１２、応用比較例４］

実施例３～４で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＪＰ－３～ＪＰ－４、及び比較例１～２で得られたポリカーボネートポリオール組成物ＨＰ－１～ＨＰ－２を用いて、上述した方法により、水系ポリウレタンフィルムを作成し、得られたフィルムの評価を実施した。評価結果を表４に示す。

【表４】

		応用実施例１１	応用実施例１２	応用比較例５	応用比較例６
主剤		JP-3	JP-4	HP-1	HP-2
耐薬品性スポット試験	EtOH	30秒	30秒	10秒	15秒
	Xylene	60秒	60秒	30秒	45秒
耐湿熱性（保持率）		66.4%	63.5%	6.3%	5.2%

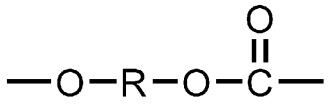
【０１９６】
以上より、本実施例のポリカーボネートポリオール組成物は、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成可能にすることが確認された。

【０１９７】
本出願は、２０２０年１０月９日出願の日本特許出願（特願２０２０－１７１５１１号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

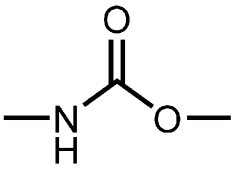
【産業上の利用可能性】

【０１９８】
本発明のポリカーボネートポリオール組成物は、自動車、バス、鉄道車両、建築機械、農業機械、建築物の床や壁や屋根、金属製品、モルタルやコンクリート製品、木工製品、プラスチック製品、ケイ酸カルシウム板や石膏ボード等の窯業系建材等への塗料、及び／又はポリウレタンといった幅広い分野で好適に利用できる。

【要約】
本発明は、ＤＰＭとの相溶性に優れ、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成可能にするポリカーボネートポリオール組成物を提供することを目的とする。
下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造を含有する未変性ポリカーボネートポリオールと、下記式（Ａ）で表されるカーボネート構造と、下記式（Ｂ）で表されるウレタン構造とを含有する変性ポリカーボネートポリオールと、を含み、組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であり、下記式（ＩＩ）で算出される官能基数が、２．００～１０．００である、ポリカーボネートポリオール組成物。
官能基数＝Ｍｎ×ＯＨＶ／５６．１１／１０００　・・・（ＩＩ）



・・・(A)



・・・(B)

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１４－１０５２５０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１１４９２４（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１９／０９３２１９（WO，Ａ１）
国際公開第２０２０／２１３７４７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　１８／４４
Ｃ０８Ｇ　１８／１０
Ｃ０９Ｄ　１７５／０４
Ｄ０６Ｎ３／１４，１０１