

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179483 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/02 (2006.01) C08G 18/00 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006909

(22) 国際出願日: 2020年2月20日(20.02.2020)

(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 2019-041555 2019年3月7日(07.03.2019) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 矢吹 勇人(YABUKI, Hayato); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 上野 英三郎(UENO, Eizaburo); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 月森 康之(TSUKIMORI, Yasuyuki); 〒1000006 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

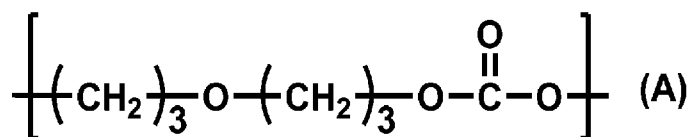
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYCARBONATE DIOL AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリカーボネートジオール及びその用途



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel polycarbonate diol which, when used as the raw material compound of polyurethane, can impart excellent contamination resistance, low-temperature flexibility, and heat resistance, and a use thereof. In this polycarbonate diol, the ratio of repeating units represented by formula (A) is 0.1-99.9 mass%.

(57) 要約: 本発明は、ポリウレタンの原料化合物として用いる際、優れた耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性を付与できる新規ポリカーボネートジオール及びその用途を提供することを目的とする。下記式(A)で表される繰り返し単位の割合が、0.1質量%以上99.9質量%以下である、ポリカーボネートジオール。

WO 2020/179483 A1

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネートジオール及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネートジオール及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリウレタンやエラストマーのソフトセグメントとして、優れた耐熱性、耐候性、耐加水分解性、耐油性、及び耐薬品性を付与するためにポリカーボネートポリオールを用いることが提案されている。

[0003] このようなポリカーボネートポリオールとしては、一般的には、ジオール成分として1, 6-ヘキサンジオールを単独で用いたポリカーボネートポリオールが使われている。しかしながら、このようなポリカーボネートポリオールは、結晶性であるため常温で固体であり、取扱いが困難であるという問題がある。

[0004] これらの問題を解決するため、2種類以上のポリオールを用いた脂肪族コポリカーボネートジオールが開示されている。例えば、特許文献1には、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てポリカーボネートジオールを合成したことが開示されている。また、例えば、特許文献2には分岐鎖を持つジプロピレングリコールとヘキサンジオールとを用いてポリカーボネートジオールを合成したことが開示されている。得られるポリカーボネートジオールは、構造規則性が阻害され、結晶性が低下し常温で液体となる。これらのポリカーボネートジオールを使用したポリウレタンは柔軟性に優れることが分かっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平5-29648号公報

特許文献2：特開2014-136783号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び2に記載のようなポリカーボネートジオールを原料化合物として得られるポリウレタンは耐汚染性について改善の余地がある。すなわち、ポリウレタンなどの原料化合物に用いられる際には優れた耐汚染性、低温柔軟性、耐熱性を付与できるポリカーボネートジオールは、これまでに得られていない。

[0007] そこで、本発明は、例えば、ポリウレタンの原料化合物として用いる際、優れた耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性を付与できる新規ポリカーボネートジオール及びその用途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

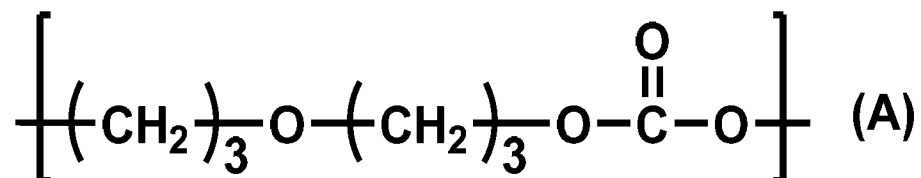
[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を特定の割合で有するポリカーボネートジオールは、非晶性であり、ポリウレタンや熱可塑性エラストマーの原料化合物として用いる際、一般的なポリカーボネートジオールを用いる場合と比べて、優れた耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性を付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1)

下記式(A)で表される繰り返し単位の割合が、0.1質量%以上99.9質量%以下である、ポリカーボネートジオール。

[化1]



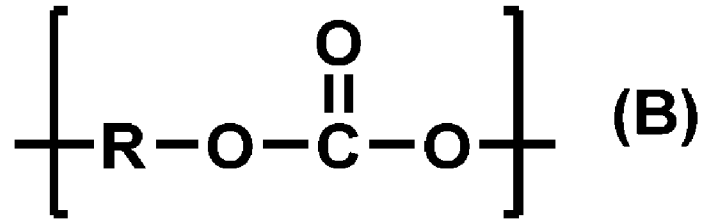
(2)

前記式(A)で表される繰り返し単位の割合が、0.1質量%以上50.0質量%以下である、(1)に記載のポリカーボネートジオール。

(3)

さらに、下記式 (B) で表される繰り返し単位を 0.1 質量%以上 99.9 質量%以下含む、(1) 又は (2) に記載のポリカーボネートジオール。

[化2]



(式中、Rは、炭素骨格中に酸素原子を含んでもよい、炭素数3～20の二価の炭化水素基を表す。)

(4)

前記式 (B) における R の炭素数が 3～6 である、(3) に記載のポリカーボネートジオール。

(5)

数平均分子量が 300 以上 4,000 以下である、(1)～(4) のいずれかに記載のポリカーボネートジオール。(6)

1級水酸基末端比率が 90%以上である、(1)～(5) のいずれかに記載のポリカーボネートジオール。

(7)

(1)～(6) のいずれかに記載のポリカーボネートジオールを含有する塗料組成物。

(8)

(1)～(6) のいずれかに記載のポリカーボネートジオールを用いて得られる水分散性ポリウレタンと、水とを含む、水性ポリウレタン分散体。

(9)

(8) に記載の水性ポリウレタン分散体を含む水性塗料組成物。

(10)

(1)～(6) のいずれかに記載のポリカーボネートジオールとイソシアネ

ート化合物とを反応させて得られるエラストマー。

発明の効果

[0010] 本発明は、例えば、ポリウレタンや熱可塑性エラストマーの原料化合物に用いる際、優れた耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性を付与できるポリカーボネートジオール及びその用途を提供可能である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態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することができる。

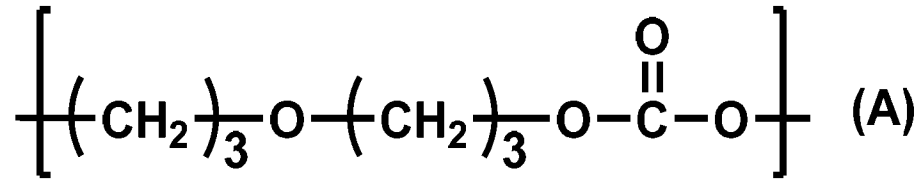
[0012] なお、本明細書にいう「耐汚染性」、「低温柔軟性」、及び「耐熱性」とは、それぞれ、本実施形態のポリカーボネートジオールをポリウレタンや熱可塑性エラストマーの原料化合物として用いる際、耐汚染性、低温柔軟性、及び耐熱性を付与できる性質をいう。耐汚染性における汚染とは、油性ペンやブルージーンズ等の生活汚れや、コーヒー、ケチャップ、オリーブオイル等の食品汚れ等が挙げられる。

[0013] [ポリカーボネートジオール]

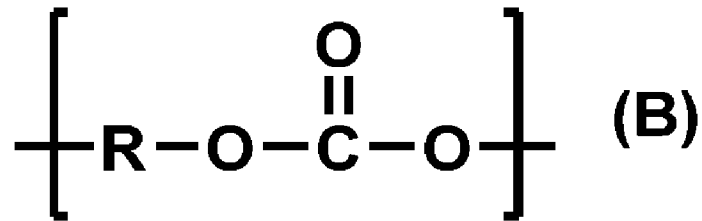
本実施形態のポリカーボネートジオールは、下記式（A）で表される繰り返し単位割合が、0.1質量%以上99.9質量%以下である。本実施形態のポリカーボネートジオールは、さらに、下記式（B）で表される繰り返し単位を0.1質量%以上99.9質量%以下含むことが好ましい。下記式（B）における炭素数Rは3～6であることがより好ましい。また、本実施形態のポリカーボネートジオールは、数平均分子量が300以上4,000以下であることが好ましい。さらにまた、本実施形態のポリカーボネートジオールは、1級水酸基末端比率が90%以上であることが好ましい。

[0014]

[化3]



[0015] [化4]



(式中、Rは、炭素骨格中に酸素原子を含んでもよい、炭素数3～20の二価の炭化水素基を表す。)

[0016] 本実施形態のポリカーボネートジオールは、上記構成を備えることにより、例えば、ポリウレタンやエラストマーの原料化合物に用いる際、優れた耐汚染性及び低温柔軟性を付与できる。本実施形態のポリカーボネートジオールが、これらの効果を奏するメカニズムは定かではないが、以下のように推測される。ただし、本発明はこの推測により何ら限定されない。すなわち、ポリカーボネートジオール中に上記式(A)で表される繰り返し単位を特定の割合で含むことを主因として、ポリカーボネートジオールの構造の規則性を乱す効果が好適に得られる。これにより、結晶化の配向を有さず、ポリウレタンの原料化合物に用いると、優れた耐汚染性及び低温柔軟性を付与できると推測される。

[0017] 本実施形態のポリカーボネートジオールは、上記式(A)で表される繰り返し単位の割合は、0.1質量%以上99.9質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上50.0質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上30.0質量%以下である。本実施形態のポリカーボネートジオールは、前記割合が0.1質量%以上であることにより、耐汚染性及び低温柔軟性が優

れ、前記割合が99.9質量%以下であることにより、耐熱性に優れる。

[0018] 上記式(A)で表される繰り返し単位の割合は下記の手法で求めたものである。

1) 100mLのナスフラスコにポリカーボネートジオールMg(約1g)、エタノール30g、水酸化カリウム4gを添加して、100℃で1時間反応し、加水分解物を得る。

2) 加水分解物を室温まで冷却後、指示薬としてフェノールフタレインを2~3滴添加し、塩酸で中和し、さらに冷蔵庫で1時間冷却する。

3) 内標としてジエチレングリコールジエチルエーテルCmol(約0.5g)を加え、更にアセトンを30g加え、沈殿した塩を濾過で除去する。

4) 次の条件でガスクロマトグラフィーにより、内標のピーク面積に対する4-オキサー1, 7-ヘプタンジオールのピーク面積比Dを求める。

装置: ガスクロマトグラフィーGC-2014(島津製作所株式会社製品)

カラム: DB-WAX(J&W会社製品)

検出器: FID

昇温プロファイル: 100℃で5分保持した後、250℃まで10℃/分で昇温

5) 4-オキサー1, 7-ヘプタンジオール0.1g、内標(ジエチレングリコールジエチルエーテル)0.5g、エタノール30gを混合し、上記4)と同じ条件でガスクロマトグラフィー分析を行い、ファクターfを計算する。

6) ピーク面積値Dとファクターfとから、下記式により、式(A)で表される繰り返し単位の割合を計算する。

[0019] 式(A)で表される繰り返し単位の割合 = $(f \times C \times D \times 160 / M) \times 100$

(注: 160は上記式(A)で表される繰り返し単位の分子量)

[0020] 本実施形態のポリカーボネートジオールは、さらに、上記式(B)で表さ

れる繰り返し単位を0.1質量%以上99.9質量%以下含むことが好ましい。本実施形態のポリカーボネートジオールにおいて、上記式(B)で表される繰り返し単位の割合は、より好ましくは50.0質量%以上99.9質量%以下、さらに好ましくは70.0質量%以上99.0質量%以下である。本実施形態のポリカーボネートジオールは、上記式(B)で表される繰り返し単位を前記範囲で含むことにより、耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性に一層優れる傾向にある。

本実施形態のポリカーボネートジオールにおいて、上記式(A)で表される繰り返し単位と、上記式(B)で表される繰り返し単位との合計割合は、少なくとも50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上が特に好ましい。上記式(A)で表される繰り返し単位と上記式(B)で表される繰り返し単位との合計割合が上述した下限値以上であると、耐汚染性と耐熱性が特に優れる傾向にある。上記式(A)で表される繰り返し単位と上記式(B)で表される繰り返し単位との合計割合の上限値は特に限定されないが例えば100質量%である。

[0021] なお、本実施形態において、上記式(B)で表される繰り返し単位の割合は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0022] 前記式(B)中、酸素原子を含んでもよい、炭素数3~20の二価の炭化水素基Rとしては、特に限定されないが、例えば、直鎖状ジオール、分岐状ジオール、環状ジオール、エーテル基含有ジオールに由来する炭化水素基が挙げられる。直鎖状ジオールとしては、特に限定されないが、例えば、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-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが挙げられる。分岐状ジオールとしては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリ

コール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール等が挙げられる。環状ジオールとしては、特に限定されないが、例えば、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等が挙げられる。エーテル基含有ジオールとしては、特に限定されないが、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、3-オキサー-1, 6-ヘキサジオール、3-オキサー-1, 7-ヘプタンジオール、3-オキサー-1, 8-オクタジオール、3-オキサー-1, 9-ノナンジオール、5-メチル-3-オキサー-1, 6-ヘキサジオール、6-メチル-3-オキサー-1, 8-オクタジオール等が挙げられる。

[0023] これらの中でも、ポリウレタンの低温柔軟性、耐熱性、耐摩耗性、伸長性、及び破断強度の少なくとも1つの物性をより一層向上させる傾向にあることから、前記式(B)におけるRの炭素数が3~6であることが好ましい。特にポリウレタンの低温柔軟性をより一層向上させる傾向にあることから前記式(B)におけるRの炭素数が3であることが特に好ましい。

[0024] 本実施形態のポリカーボネートジオールの数平均分子量は、300以上4,000以下であることが好ましく、350以上3,000以下であることがより好ましく、400以上2,400以下であることがさらに好ましい。本実施形態のポリカーボネートジオールは、数平均分子量が300以上であることにより、柔軟性及び低温特性がより一層優れる傾向にあり、数平均分子量が4,000以下であることにより、低粘度性及び成型加工性がより一層向上する傾向にある。なお、ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

[0025] 本実施形態のポリカーボネートジオールの1級水酸基末端比率は、90%以上であることが好ましく、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上である。1級水酸基末端比率の上限は特に限定されないが、現実的な上限は100%である。1級水酸基末端比率が前述の範囲であると、本

実施形態のポリカーボネートジオールを原料化合物としてポリウレタン（特に熱可塑性ポリウレタン）を製造（合成）する際にポリウレタンの分子量が高くなり、耐熱性に強い傾向にある。

[0026] 本実施形態において、1級水酸基末端比率は下記の手法で求めたものである。

1級の水酸基末端の割合は、ポリカーボネートジオールをCDCI₃（重クロロホルム）に溶解して400MHzにて¹H-NMR（JEOL製ECS400）を測定、その積分値より算出する。1級の水酸基末端の割合は、1級の水酸基末端の1プロトン分の積分値と、ポリカーボネートジオールの全水酸基末端及びフェノキシド末端等の炭酸エステル由来末端、それぞれの1プロトン分の積分値の合計との比から求めており、1級の水酸基末端の割合の検出限界はポリカーボネートジオール末端の全構造に対して1.0モル%である。

[0027] [ポリカーボネートジオールの製造方法]

次に本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法について説明する。

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法は特に限定されないが、例えば、4-オキサー1,7-ヘプタンジオールと式(C)：HO-R-OH（式中、Rは、炭素骨格中に酸素原子を含んでもよい、炭素数3~20の二価の炭化水素基を表す。）で表されるジオール化合物を含むジオール成分と、炭酸エステルとのエステル交換反応により得る方法が挙げられる。ジオール成分は、さらに他のポリオールを含有してもよい。

[0028] 4-オキサー1,7-ヘプタンジオールとしては、石油由来の化合物であってもよく、植物由来の化合物であってもよい。また試薬として購入してもよく、3,3'-オキシジプロピオン酸ジエチルの還元により入手してもよい。なお、これらのうち、いずれの化合物を使用しても、ポリカーボネートジオールとイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタンの物性に差は無い。

[0029] 前記式 (C) で表されるジオール化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、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-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等の直鎖状ジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の分岐ジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の環状ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、3-オキサー1, 6-ヘキサジオール、3-オキサー1, 7-ヘプタンジオール、3-オキサー1, 8-オクタンジオール、3-オキサー1, 9-ノナンジオール、5-メチル-3-オキサー1, 6-ヘキサジオール、6-メチル-3-オキサー1, 8-オクタンジオール等のエーテル基含有ジオールが挙げられる。

[0030] これらのジオール化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも、ジオール化合物は、炭素数が3~6であるであることが好ましい。炭素数が前述の範囲であると製造されたポリウレタンの耐摩耗性、破断強度、伸長性の少なくともひとつが一層優れる傾向にある。また、炭素数が3のトリメチレン基であることがより好ましい。炭素数が前述の範囲であると製造されたポリウレタンの低温柔軟性がより一層優れる傾向にある。

[0031] 炭酸エステルとしては、特に限定されないが、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などが挙げられる。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などが挙げられる。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、直鎖状ジブチルカーボネート、分岐鎖状ジブチルカーボネートなどが挙げられる。ジ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、ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。これらの炭酸エステルは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、直鎖状ブチルカーボネート、分岐鎖状ジブチルカーボネートであることが好ましい。

[0032] 本実施形態の製造方法における、エステル交換を行う際の反応温度は特に限定されないが、120～280℃であることが好ましく、140～230℃であることがより好ましい。

[0033] 本実施形態の製造方法では、エステル交換反応の際、反応速度を向上する観点から、触媒を用いてもよい。触媒としては、特に限定されないが、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタンなどのチタン化合物；ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセテートなどのスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸鉛などの酢酸の金属塩などが挙げられる。これらの触媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもチタン化合物を用いることが好ましい。これらの触媒の含有量は、反応原料総量に対して、1質量ppm以上300質量ppm以下であることが好ましく、30質量ppm以上200質量ppm以下であることがより好ましい。

[0034] 本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法は特に限定されないが、他にも、ポリカーボネートジオールに対し4-オキサ-1, 7-ヘプタンジオールを加えエステル交換反応させて得る方法が挙げられる。ポリカーボネートジオールとしては前記式(C)で表されるジオール化合物と前記の炭酸エステルとのエステル交換反応により得られたものでもよいし、環状カー

ポネートの開環により得られたものでもよい。

[0035] [塗料用組成物]

本実施形態の塗料組成物は、上述したポリカーボネートジオールを含有する。

[0036] <イソシアネート化合物>

本実施形態の塗料組成物はイソシアネート化合物を含んでいてもよい。本実施形態の塗料組成物において、イソシアネート化合物を含む場合、(NCO基/OH基)当量比は0.5~3.0であることが好ましく、より好ましくは0.6~2.0であり、さらに好ましくは0.7~1.5である。(NCO基/OH基)当量比が前述の範囲にあることで塗膜の分子量が向上し耐熱性、耐薬品性等に優れる傾向にある。本実施形態で用いるイソシアネート化合物としては、特に耐候性の点から、脂肪族及び/又は脂環族イソシアネート化合物から誘導されたポリイソシアネート類であることが好ましい。具体的には、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(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートが挙げられる。更には、これらのポリイソシアネートを、例えば、ブタノール、2-エチルヘキサノール等の低級アルコール、メチルエチルケトンオキシム、ラクタム類、フェノール類、イミダゾール類、活性メチレン化合物などブロック剤でブロックした、いわゆるブロックドイソシアネート系硬化剤を用いることもできる。

[0037] <有機溶剤>

本実施形態の塗料組成物は、塗装時の作業性を調整するために、必要に応じて有機溶剤を1から95質量%含有することができる。有機溶剤の含有量は、15~75質量%であることがより好ましく、30~60質量%であることがさらに好ましい。用いる有機溶剤としては、特に限定されないが、実質的にイソシアネート化合物に対して不活性な有機溶媒であり且つ活性水素を有しないものであることが好ましい。その例としては、特に限定されない

が、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、石油スピリット、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類、トリクロロフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、パーフルオロエーテル等の弗素化油等の弗素系不活性液体、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ-*n*-ブチルアミン、パーフルオロポリエーテル、ジメチルポリシロキサン等の単独又は混合物が挙げられる。さらには、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等の単独又は混合溶媒が挙げられる。

[0038] <ポリオール>

本実施形態の塗料組成物は、用途に応じて4-オキサー1, 7-ヘプタンジオール、前記式(C)で表されるジオール化合物(C)、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールを含んでもよい。ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを含んだ場合、それらを単独で用いる場合と比較して耐薬品性を付与できる。アクリルポリオールやフッ素ポリオールを含んだ場合、それら単独で用いる場合と比較して柔軟性や耐擦り傷性を付与することができる。

[0039] <添加剤>

本実施形態の塗料組成物は、得られる塗膜のソフト感をより高めるためにポリウレタン粒子を用いてもよい。またつや消し調塗膜を得るためにつや消し剤(例えばエボニック社製TS-100)を用いてもよい。各種用途に応じて硬化促進剤(触媒)、充填剤、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、レベリング剤(例えばビックケミー製BYK-331)、着色剤、着色防止剤(例えばビックケミー製Silclean3700等)、溶剤等を添加することができる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0040] [水性ポリウレタン分散体]

本実施形態の水溶性ポリウレタン分散体は、上述したポリカーボネートジオールを用いて得られる水分散性ポリウレタンと、水とを含む。

[0041] <水分散性ポリウレタン>

本実施形態の水溶性ポリウレタン分散体に含まれる水分散性ポリウレタンは、上述したポリカーボネートジオールと、イソシアネート化合物と、カルボキシル基及び／又はスルホン基含有ポリオール若しくはその塩とから得られる。

[0042] <イソシアネート>

前記イソシアネート化合物としては、1分子中にイソシアネート基を2つ以上含有するイソシアネート化合物であれば特に限定されない。イソシアネート化合物の例としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、シクロヘキサンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（TDI）、HDI、トリメチルヘキサンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、IPDI、メチルシクロヘキサン-2,4-（又は2,6-）ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）などの芳香族、脂肪族、脂環族系有機ジイソシアネート、又はこれらのビュレット体、イソシアヌレート体等の多官能イソシアネート基を含有する多量体、又はこれらのイソシアネートの単独又は混合物が挙げられる。

[0043] <ポリオール又はその塩>

本実施形態に用いるカルボキシル基及び／又はスルホン基含有ポリオール又はその塩は、水分散性ポリウレタンを水中に自己乳化させること、及び水性ポリウレタン分散体の分散安定性を付与することを目的として、カルボキシル基又はスルホン基導入のために使用される成分である。カルボキシル基含有ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、2,2-ジメチロールブタン酸、2

、2-ジメチロールヘプタン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸などが挙げられる。また、スルホン基含有ポリオールとしては、例えば、スルホン酸ジオール {3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸} 及びスルファミン酸ジオール {N,N-ビス(2-ヒドロキシシルキル)スルファミン酸} 及びそのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらのカルボキシル基及び/又はスルホン基含有ポリオールの塩としては、特に限定されないが、例えば、アンモニウム塩、アミン塩 [炭素数1~12の1級アミン(1級モノアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン及びオクチルアミン)塩、2級モノアミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン及びジブチルアミン)塩、3級モノアミン(トリメチルアミン、トリエ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及びN,N-メチルエタノールアミン等の脂肪族3級モノアミン; N-メチルピペリジン及びN-メチルモルホリン等の複素環式3級モノアミン; ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン; 及びN-ジメチルアニリン等の芳香環含有3級モノアミン)塩]、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム及びリチウムカチオン)塩、並びにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0044] 塩のうち好ましいものは、アミン塩、さらに好ましいものは脂肪族3級モノアミン塩であり、特に好ましいものはトリエチルアミン塩である。

[0045] ポリオールが塩ではなく、カルボキシル基及び/又はスルホン基含有ポリオールの場合は、中和剤を使用してカルボキシル基及び/又はスルホン基を中和してカルボキシレート基及び/又はスルホネート基とすることができる。

[0046] 中和剤としては、特に限定されないが、例えば、前記の対イオンとして挙げたカチオンを形成するアルカリ性化合物が挙げられる。具体的には、特に限定されないが、例えば、アンモニア、アミン [炭素数1~12の1級アミン(1級モノアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン及びオクチルアミン)、2級モノアミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン

及びジブチルアミン)、3級モノアミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン及びN,N-ジメチルエタノールアミン等の脂肪族3級モノアミン; N-メチルピペリジン及びN-メチルモルホリン等の複素環式3級モノアミン; ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン; 及びN-ジメチルアニリン等の芳香環含有3級モノアミン)、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム及びリチウムカチオン)、アルカリ金属水酸化物、並びにこれらの2種以上の併用が挙げられる。

[0047] これらのうち好ましいものはアミン、さらに好ましいものは脂肪族3級モノアミンであり、特に好ましいものはトリエチルアミンである。

[0048] カルボキシル基及び/又はスルホン基含有ポリオール又はその塩の使用量は、水分散性ポリウレタンに対してカルボキシル基及び/又はスルホン基が0.01~10モル%となる量が好ましい。水分散性ポリウレタンに対するカルボキシル基及び/又はスルホン基の比率は、より好ましくは0.1~7モル%、さらに好ましくは0.5~5モル%である。カルボキシル基及び/又はスルホン基が0.01モル%以上であることで、エマルジョン安定性がより優れる傾向にある。また、10モル%以下であることで、得られる塗膜の耐水性により優れる傾向にある。

[0049] <添加剤>

また本実施形態の水溶性ポリウレタン分散体は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪アルコール、硫酸エステル、スルホン酸高級アルキル、スルホン酸アルキルアリール、スルホン化ひまし油、スルホコハク酸エステル等に代表されるアニオン性界面活性剤あるいはエチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコール又はフェノール類との公知の反応生成物に代表されるノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0050] <水性ポリウレタン分散体の製造方法>

本実施形態の水溶性ポリウレタン分散体の製造方法は、例えば、特に限定さ

れないが、以下のような方法が挙げられる。分子内に活性水素含有基を含まない有機溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルホルムアミド等）の存在下又は非存在下で、1分子中にイソシアネート基を2つ以上含有するイソシアネート化合物と、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基及び／又はスルホン基含有ポリオール又はその塩と、を（NCO基／OH基）当量比が、好ましくは0.5～1.5の範囲、より好ましくは0.8～1.2の範囲、さらに好ましくは0.9～1.1の範囲にてワンショット法、又は多段法によりウレタン化反応させてポリウレタンを合成し、必要に応じて該ポリウレタンを中和剤で中和した後、得られた該反応液を強攪拌しているところに水を滴下し、滴下終了後必要に応じて溶媒を除去することにより水性ポリウレタン分散体を得られる。また、得られた上記反応液を水中に攪拌しながら添加し分散させたのち、必要に応じて溶媒を除去して水性ポリウレタン分散体を得ることも可能である。

[0051] （NCO基／OH基）当量比が0.5以上であることで、得られるポリウレタンの分子量を大きくすることができ、より安定な水性ポリウレタン分散体を得られる傾向にあり、さらに水性ポリウレタン分散体を構成成分とする水性塗料組成物が形成する塗膜の強度、柔軟性がより優れる傾向にある。また、（NCO基／OH基）当量比が1.5以下であることで同様に、得られるポリウレタンの分子量を大きくすることができ、より安定な水性ポリウレタン分散体を得られる傾向にあり、さらに水性ポリウレタン分散体を構成成分とする水性塗料組成物が形成する塗膜の強度、柔軟性がより優れる傾向にある。

[0052] また、本実施形態の水性ポリウレタン分散体の製造方法としては、予めイソシアネート化合物と、ポリカーボネートジオールと、カルボキシル基及び／又はスルホン基含有ポリオール若しくはその塩と、をイソシアネート過剰の条件にてプレポリマーを合成し、このプレポリマーを水に分散させた後、鎖延長剤を加えて水性ポリウレタン分散体とすることも可能である。

[0053] 鎖延長剤としては、特に限定されないが、例えば、水、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールなどの短鎖ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミンなどのポリアミン類が挙げられる。鎖延長剤の添加量は、通常はウレタンプレポリマーのイソシアネート基1モルに対し0~1.2モル、好ましくは0.1~0.6モルである。

[0054] 本実施形態の水性ポリウレタン分散体を製造する過程で、必要に応じて公知のウレタン化反応触媒を用いることができる。ウレタン化反応触媒としては、特に限定されないが、例えば、アミン触媒（例えばトリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、錫系触媒（例えば、ジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレート及びオクチル酸錫等）、チタン系触媒（例えばテトラブチルチタネート等）が挙げられる。

[0055] 本実施形態の水性ポリウレタン分散体の固形分は10~70質量%であることが好ましく、より好ましくは20~60質量%である。

[0056] また、本実施形態の水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径は、500nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは150nm以下である。ポリウレタンの粒子径が500nm以下であることで、水性ポリウレタン分散体を含有する水性塗料組成物の塗膜の外観、強度、耐摩耗性がより優れる傾向にあり好ましい。

[0057] [水性塗料組成物]

本実施形態の水性塗料組成物は、上述の水性ポリウレタン分散体を含有する。

[0058] 本実施形態の水性塗料組成物において、上述の水性ポリウレタン分散体の含有量は、10~98質量%であることが好ましく、20~95質量%であることがより好ましく、30~90質量%であることがさらに好ましい。

[0059] 本実施形態の水性塗料組成物には、各種用途に応じて、例えば、充填剤、

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、レベリング剤、着色剤、溶剤等を添加することができる。

[0060] 充填剤や顔料としては、特に限定されないが、例えば、織布、ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、雲母、カオリン、ベントナイト、金属粉、アゾ顔料、カーボンブラック、クレイ、シリカ、タルク、石膏、アルミナ白、炭酸バリウム、樹脂微粒子等一般的に用いられているものが使用できる。中でもソフトな感触を得るためには樹脂微粒子が好ましく、さらに好ましくはポリウレタンの微粒子である。

[0061] 離型剤や流動性調整剤、レベリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン、エアロジル、ワックス、ステアリン酸塩、BYK-331（BYKケミカル社製）のようなポリシロキサン等が用いられる。

[0062] 本実施形態の水性塗料組成物において、添加剤として、少なくとも酸化防止剤、光安定剤及び熱安定剤が用いられることが好ましい。これらの酸化防止剤としては特に限定されないが、例えば、燐酸、亜燐酸の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜燐酸誘導体、フェニルスルホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体特にヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系；メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 本実施形態の水性塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、水性ポリウレタン分散体に各々の添加剤成分を混合した後、スプレー、ロール、はけ等で基材に塗布する方法が例示される。

[0064] [エラストマー]

本実施形態のエラストマーは、上述したポリカーボネートジオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られる。

[0065] <イソシアネート>

本実施形態のエラストマーの製造に使用されるイソシアネート化合物としては、1分子中にイソシアネート基を2つ以上含有するイソシアネート化合物であれば特に限定されない。イソシアネート化合物の例としては、MDI、シクロヘキサンジイソシアネート、TDI、HDI、トリメチルヘキサンジイソシアネート、NDI、XDI、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、IPDI、メチルシクロヘキサン-2,4-（又は2,6-）ジイソシアネート、水添MDIなどの芳香族、脂肪族、脂環族系有機ジイソシアネート、又はこれらのビュレット体、イソシアヌレート体等の多官能イソシアネート基を含有する多量体、又はこれらのイソシアネートの単独又は混合物が挙げられる。

[0066] <鎖延長剤>

また、本実施形態のエラストマー製造は、共重合成分として鎖延長剤を用いてもよい。鎖延長剤としては、水、低分子ポリオール、ポリアミン、高分子ポリオールを併用してもよい。

[0067] 低分子ポリオールとしては通常分子量が300以下のジオールが用いられる。低分子ポリオールとしては、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、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール等の脂肪族ジオール、1,1-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン等の含芳香環ジオールが挙げられる。好適

には、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールが用いられる。

[0068] ポリアミンとしては、特に限定されないが、例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、ジエチルトリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。

[0069] 高分子ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等の高分子ポリオールが挙げられる。

[0070] <触媒>

本実施形態のエラストマーを製造する過程で、必要に応じて公知のウレタン化反応触媒を用いることができる。ウレタン化反応触媒としては、特に限定されないが、例えば、アミン触媒（例えばトリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、錫系触媒（例えば、ジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレート及びオクチル酸錫等）、チタン系触媒（例えば、テトラブチルチタネート等）が挙げられる。

[0071] <溶媒>

本実施形態のエラストマーを製造する過程で、溶媒を用いてもよい。好ましい溶媒の例として、特に限定されないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、エチルセルソルブ等が挙げられる。

[0072] <安定剤>

本実施形態のエラストマーは安定剤を含んでもよい。安定剤としては熱安定剤や光安定剤が挙げられる。熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、燐酸や亜燐酸の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜燐酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニル

ホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールA ジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体特にヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ化合物を用いることができる。

[0073] 光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、紫外線吸収型の光安定剤とラジカル捕捉型の光安定剤とが挙げられる。紫外線吸収型の光安定剤の例としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。ラジカル捕捉型の光安定剤の例としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

[0074] これらの安定剤は単独で用いても2種以上組み合わせて用いても構わない。これら安定剤の添加量は、上述したポリカーボネートジオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるエラストマー100質量部に対し、0.01～5質量部、好ましくは0.1～3質量部、さらに好ましくは0.2～2質量部である。

[0075] <可塑剤>

本実施形態のエラストマーは可塑剤を含んでもよい。可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソノニルフタレート等のフタル酸エステル類、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルヘキシルホスフェート、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート等のリン酸エステル類、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸イソデシルエステル、トリメリット酸エステル類、ジペンタエリスリトールエステル類、ジオ

クチルアジペート、ジメチルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、メチルアセチルリシノレート等の脂肪酸エステル類、ピロメリット酸オクチルエステル等のピロメリット酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル等のエポキシ系可塑剤；アジピン酸エーテルエステル、ポリエーテル等のポリエーテル系可塑剤；液状NBR、液状アクリルゴム、液状ポリブタジエン等の液状ゴム；非芳香族系パラフィンオイル等を挙げることができる。

[0076] これら可塑剤は単独、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。可塑剤の添加量は要求される硬度、物性に依じて適宜選択されるが、上述したポリカーボネートジオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるエラストマー100質量部当り0.1~50質量部が好ましい。

[0077] <添加剤>

本実施形態のエラストマーは添加剤を含んでもよい。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、無機充填剤、滑剤、着色剤、シリコンオイル、発泡剤、難燃剤等が挙げられる。具体的には、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、珪酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。これらの種々の添加剤は、従来のエラストマーに一般に用いる量で用いることができる。

[0078] <分子量>

本実施形態のエラストマーの分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析により測定されるポリスチレン換算数平均分子量（Mn）がそれぞれ5,000~200,000の範囲であることが好ましい。

[0079] 以上のようにして得られる本実施形態のエラストマーは、柔軟性、耐熱性、低温特性、耐候性、強度、成形加工性などに優れるので、自動車部品、家電部品、玩具、雑貨等の各種成形体の原料、特に、ホース類、シート類、工

業用ベルト類等の強度を要する成形体や、ウインドモール、バンパー、インパネ表皮、グリップ類等の自動車用内装及び外装部品、スパンデックス、時計用バンド、靴底等の柔軟性を要する成形体の原料として極めて有用である。

[0080] <エラストマーの製造方法>

本実施形態のエラストマーの製造方法は、例えば、特に限定されないが、以下のような方法が挙げられる。分子内に活性水素含有基を含まない有機溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルホルムアミド等）の存在下又は非存在下で、1分子中にイソシアネート基を2つ以上含有するイソシアネート化合物と、ポリカーボネートジオールと、鎖延長剤とを（NCO基／活性プロトン基）当量比が、好ましくは0.5～1.5の範囲、より好ましくは0.8～1.2の範囲、さらに好ましくは0.9～1.1の範囲にてワンショット法、又は多段法によりウレタン化反応させる。得られたエラストマー又はエラストマー溶液はペレット状に加工してもよいし、基材に塗布してフィルム状に加工してもよい。安定剤、可塑剤、添加剤はいずれのタイミングで加えてもよい。

実施例

[0081] 以下、実施例などを用いて本発明を更に詳細に説明するが、本実施形態はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0082] また、以下の実施例及び比較例において、ポリカーボネートジオール及びポリウレタンフィルムの諸物性は、下記の試験方法に従って試験を実施した。

[0083] <試験方法>

[1. OH価]

無水酢酸12.5gをピリジン50mLでメスアップしアセチル化試薬を調製した。100mLナスフラスコに、サンプルを2.5～5.0g精秤した。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後、冷却管を取り付けて、100℃で1時間攪拌加熱した。蒸留水2.5mL

をホールピペットで添加し、更に10分加熱攪拌した。2～3分冷却後、エタノールを12.5 mL添加し、指示薬としてフェノールフタレインを2～3滴添加した後に、0.5 mol/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5 mL、トルエン10 mL、及び蒸留水2.5 mLを100 mLナスフラスコに入れ、10分間加熱攪拌した後、同様に滴定を行った（空試験）。これらの結果をもとに、下記式（3）で表される式により、OH価を求めた。

$$[0084] \quad \text{OH価 (mg-KOH/g)} = \{ (d - c) \times 28.05 \times f \} / e \quad (3)$$

c : サンプルの滴定量 (mL)

d : 空試験の滴定量 (mL)

e : サンプル質量 (g)

f : 滴定液のファクター

[0085] [2. 数平均分子量]

各実施例及び比較例で得られたポリカーボネートジオールにおける末端は、 ^{13}C -NMR (270 MHz) の測定により、実質的に全てがヒドロキシル基であった。更に各ポリカーボネートジオール中の酸価をKOHによる滴定により測定したところ、酸価は、0.01以下であった。次に、下記式（4）で表される式により各ポリカーボネートジオールの数平均分子量を求めた。

$$[0086] \quad \text{数平均分子量} = 2 / (\text{OH価} \times 10^{-3} / 56.11) \quad (4)$$

[0087] [3. 上記式（A）で表される繰り返し単位の割合]

上記式（A）で表される繰り返し単位の割合は下記の手法で求めた。

1) 100 mLのナスフラスコにポリカーボネートジオールMg（約1 g）、エタノール30 g、水酸化カリウム4 gを添加して、100℃で1時間反応し、加水分解物を得た。

2) 加水分解物を室温まで冷却後、指示薬としてフェノールフタレインを2～3滴添加し、塩酸で中和し、さらに冷蔵庫で1時間冷却した。

3) 内標としてジエチレングリコールジエチルエーテルCmOl (約0.5 g) を加え、沈殿した塩を濾過で除去した。

4) 次の条件でガスクロマトグラフィーにより、内標のピーク面積に対する4-オキサー1, 7-ヘプタンジオールのピーク面積比Dを求めた。

装置：ガスクロマトグラフィーGC-2014 (島津製作所株式会社製品)

カラム：DB-WAX (J&W会社製品)

検出器：FID

昇温プロファイル：100℃で5分保持した後、250℃まで10℃/分で昇温その後10分保持

5) 4-オキサー1, 7-ヘプタンジオール0.1 g、内標 (ジエチレングリコールジエチルエーテル) 0.5 g、エタノール30 gを混合し、上記4) と同じ条件でガスクロマトグラフィー分析を行い、ファクターfを計算した。

6) ピーク面積値Dとファクターfとから、下記式により、式(A)で表される繰り返し単位の割合を計算した。

式(A)で表される繰り返し単位の割合 = $(f \times C \times D \times 160 / M) \times 100$

(注：160は上記式(A)で表される繰り返し単位の分子量)

[0088] [4. 上記式(B)で表される繰り返し単位の割合]

上記式(B)で表される繰り返し単位の割合は下記の手法で求めた。

1) 100 mLのナスフラスコにポリカーボネートジオールMg (約1 g)、エタノール30 g、水酸化カリウム4 gを添加して、100℃で1時間反応し、加水分解物を得た。

2) 加水分解物を室温まで冷却後、指示薬としてフェノールフタレインを2~3滴添加し、塩酸で中和し、さらに冷蔵庫で1時間冷却した。

3) 内標としてジエチレングリコールジエチルエーテルCmOl (約0.5 g) を加え、沈殿した塩を濾過で除去した。

4) 次の条件でガスクロマトグラフィーにより、内標のピーク面積に対する各ジオール (C) のピーク面積比 D' をそれぞれ求めた。

装置：ガスクロマトグラフィー GC-2014 (島津製作所株式会社製品)

カラム：DB-WAX (J&W会社製品)

検出器：FID

昇温プロファイル：100℃で5分保持した後、250℃まで10℃/分で昇温その後10分保持

5) 各ジオール (C) を0.1gずつ、内標 (ジエチレングリコールジエチルエーテル) 0.5g、エタノール30gを混合し、上記4)と同じ条件でガスクロマトグラフィー分析を行い、ファクター f' をそれぞれ計算した。

6) ピーク面積値 D' とファクター f' とから、下記式により、各ジオール (C) に対応する式 (B) で表される繰り返し単位の各割合をそれぞれ計算した。

各ジオール (C) に対応する式 (B) で表される繰り返し単位の各割合

$$= (f' \times C \times D' \times M_w / M) \times 100$$

(注： M_w は各ジオール (C) に対応する上記式 (B) で表される繰り返し単位の分子量)

7) 上記式 (B) で表される繰り返し単位の割合は上記6)で求めた各ジオール (C) に対応する上記式 (B) で表される繰り返し単位の各割合の総和とした。

[0089] [5. 1級水酸基末端比率]

各実施例及び比較例で得られたポリカーボネートジオールにおける1級水酸基末端比率は下記の手法で求めた。

1級の水酸基末端の割合は、ポリカーボネートジオールを $CDCl_3$ (重クロロホルム) に溶解して400MHzにて ^1H-NMR (JEOL製ECS400) を測定、その積分値より算出した。1級の水酸基末端の割合は、1級

の水酸基末端の1プロトン分の積分値と、ポリカーボネートジオールの全水酸基末端及びフェノキシド末端等の炭酸エステル由来末端、それぞれの1プロトン分の積分値の合計との比から求めた。なお、1級の水酸基末端の割合の検出限界はポリカーボネートジオール末端の全構造に対して1.0モル%である。

[0090] [6. 耐汚染性]

白板状に作成した厚さ0.04～0.06mmのポリウレタンフィルム又はエラストマーフィルムに赤色の油性ペン（マジックインキ、寺西化学工業株式会社製）にて着色した。1時間後に各フィルムの着色部分をアセトンで洗い流し23度で10分間乾燥させた。各フィルムについて油性ペン着色前と洗浄後との色差 ΔE^* にて耐汚染性を以下のとおり評価した。 ΔE^* は試験前後の塗板の色をCIE L*a*b表色系に従いカラーメーター（スガ試験機株式会社製、型番：SM-P45）にて測定し、下記式（6）に従い計算した。

[0091] [数1]

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2} \quad (6)$$

（試験前のCIE表色値=L*₀, a*₀, b*₀、試験後のCIE表色値=L*, a*, b*）

[0092] ◎ : 0 < $\Delta E^* \leq 5$

○ : 5 < $\Delta E^* \leq 10$

△ : 10 < $\Delta E^* \leq 30$

× : 30 < ΔE^*

[0093] [7. 低温柔軟性]

ガラス上に厚さ0.04～0.06mmのポリウレタンフィルム又はエラストマーフィルムを形成し、幅10mm、長さ50mmの短冊状に切り出した。このフィルムをUniversal Testing Machine

(Zwick Corp. 製) を用いて、チャック間20mm、引張速度5mm/分で、温度-20℃の条件下で引っ張り試験を行った。得られた破断伸度から各フィルムの低温柔軟性について以下のとおり評価した。

- [0094] ○：破断伸度が100%以上
△：破断伸度が30%以上100%未満
×：破断伸度が30%未満。

[0095] [8. 耐熱性]

ガラス上に厚さ0.04~0.06mmのポリウレタンフィルム又はエラストマーフィルムを形成し、幅10mm、長さ50mmの短冊状に切り出した。このフィルムを120度で1週間加熱した。当該加熱前後のフィルムについて、Universal Testing Machine (Zwick Corp. 製) を用いて、チャック間20mm、引張速度5mm/分で、室温条件下で引っ張り試験を行った。得られた破断強度から破断強度保持率を下記式により算出した。

破断強度保持率 = 加熱後のフィルムの破断強度 / 加熱前のフィルムの破断強度 × 100

算出した破断強度保持率から各フィルムの耐熱性について以下のとおり評価した。

- [0096] ◎：破断強度保持率：50%以上
○：破断強度保持率：30%以上50%未満
△：破断強度保持率：30%未満
×：溶けて測定できなかった。

[0097] [9. 水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径]

実施例及び比較例で得られた水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径は粒度分析計 Nanotracs 150 (Microtrac 製) により測定した。

[0098] [10. エラストマーの数平均分子量]

実施例及び比較例で得られたエラストマーの数平均分子量はゲルパーミエ

ーシオンクロマトグラフィー（GPC）により測定した。GPC装置は東ソー製HLC-8220 GPC装置を用い、RI検出器で検出した。展開溶媒：ジメチルホルムアミド（DMF）、流速：0.5 mL/分、操作温度：40℃、ポリスチレン換算で求めた。

[0099]（実施例1）

攪拌機、温度計、頭頂に還流ヘッドを有する真空ジャケット付きオルダーションを備えた2Lセパラルフラスコに、4-オキサー1,7-ヘプタンジオール2g、1,3-プロパンジオール370g、及びエチレンカーボネート430gを仕込み、触媒としてテトラブドキシチタンを0.08g入れた。フラスコの内温140～180℃、真空度15～3kPaで、還流ヘッドから留分の一部を抜きながら、18時間反応した。その後、フラスコの内温140～180℃で真空度を0.01～3kPaまで落として、セパラルフラスコ内に残った4-オキサー1,7-ヘプタンジオール、1,3-プロパンジオール及びエチレンカーボネートを除去した。この反応により、常温で粘稠な液体ポリカーボネートジオール（PCD1）が得られた。

[0100]（実施例2～12）

表1に記載の原料の種類及び仕込み量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、常温で粘稠な液体ポリカーボネートジオール（PCD2～PCD12）を得た。

[0101]（比較例1）

攪拌機、温度計、頭頂に還流ヘッドを有する真空ジャケット付きオルダーションを備えた2Lセパラルフラスコに、4-オキサー1,7-ヘプタンジオール654g、及びエチレンカーボネート430gを仕込み、触媒としてテトラブドキシチタンを0.08g入れた。フラスコの内温140～180℃、真空度15～3kPaで、還流ヘッドから留分の一部を抜きながら、18時間反応した。その後、フラスコの内温140～180℃で真空度を0.01～3kPaまで落として、セパラルフラスコ内に残った4-オキサー1,7-ヘプタンジオール及びエチレンカーボネートを除去した。

この反応により、常温で粘稠な液体ポリカーボネートジオール（PCD13）が得られた。

[0102]（比較例2～3、7～8）

表1に記載の原料の種類及び仕込み量を変更したこと以外は、比較例1と同様にして、ポリカーボネートジオール（PCD14～PCD15、PCD17～PCD18）を得た。

[0103]（比較例4）

オイル循環槽、攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた1L反応容器に1,6-ヘキサジオール（232.9g）、ジプロピレングリコール（113.3g）、ジフェニルカーボネート（553.8g）を入れた後、酢酸マグネシウム4水和物の水溶液（210mg/25mL）をシリンジで1.8mL加えた。その後、反応容器内の窒素置換を3回繰り返した。窒素置換後、まず内温が165℃になるまでオイル循環槽を昇温（190～200℃）し、内容物を加熱溶解させた。昇温及び溶解したら攪拌を開始し、次に圧力を130torrまで5分間で下げ、その後、内温165℃、圧力130torrで90分間、フェノールを留出させながら重合を進めた。そして、90分かけて圧力を60torrまで、その後60分かけて圧力を2torrまでと段階的に反応容器内の圧力を下げながら、フェノール及び未反応のジオールを留出させながら重合を進めた。最後に内温を170℃まで上げて、内温170℃、圧力2torrで120分間反応させ得られた粘稠な液体を20g/分の流量で薄膜蒸留（温度：160℃、圧力：0.027kPa）し、ポリカーボネートジオールPCD16を得た。

[0104] [ポリイソシアネートの製造]

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管、滴下ロートを取り付けた4ツ口フラスコ内を窒素雰囲気にし、ヘキサメチレンジイソシアネート600gを仕込み、攪拌下反応器内温度を70℃に保持した。イソシアヌレート化触媒テトラメチルアンモニウムカプリエートを加え、収率が24モル%になった時点でリン酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸

発缶を用いて未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去して製造例のポリイソシアネートを得た。得られたポリイソシアネートの25℃における粘度は1,600 mPa·s、イソシアネート基濃度は23.0質量%、数平均分子量は660、残留HDI濃度は0.2質量%であった。

[0105] [塗料組成物の調製]

ガラス製のサンプル瓶に、各実施例及び比較例で得たポリカーボネートジオール15gと酢酸ブチル18gと上記で合成したポリイソシアネートとを(NCO基/OH基)当量比が1.05となるように加え、シェイカーにてよく振り混ぜた。溶液が均一になったのを確認し、1モル%のジブチルスズジラウレート0.2g添加し良く振り混ぜ塗料組成物を調製した。

[0106] [ポリウレタンフィルムの調製]

得られた塗料組成物をガラス板上又はABS板上に流延し、室温で5分間放置して溶剤をとばした後、80℃の乾燥機に1時間入れて乾燥させて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を気温23℃湿度50%の環境で一週間養生し各評価(耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性)に使用した。

[0107]

[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	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 7	比較例 8
	PCD1	PCD2	PCD3	PCD4	PCD5	PCD6	PCD7	PCD8	PCD9	PCD10	PCD11	PCD12	PCD13	PCD14	PCD15	PCD16	PCD17	PCD18
ポリカーボネートジオールの種類																		
4-Oxa-1,7-HPL	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430
1,3-PRL	370	368	346	294	260	186	111	353	319	364	278	220	655					
1,4-BDL																	220	308
1,5-PDL														254	254			
1,6-HDL								4	60	3				289	289	233		
DEG								4										
3-Oxa-1,6-HDL								12	15	6	80					113		
DPG																		
DHDBE																	396	
PTMG250																		
EC	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430
DPC																		
(A)	0.5	1.2	11.6	30.0	43.0	70.2	89.0	2.5	4.0	2.0	20.2	58.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,3-PRL由来	99.5	98.8	88.4	70.0	57.0	29.8	11.0	91.5	81.0	95.0	60.0	42.0					36.2	49.5
1,4-BDL由来																		
1,5-PDL由来														47.3	46.9			
1,6-HDL由来								1.1	12.0	1.0				52.7	53.1	70.0		
DEG由来								1.1										
(B)								3.8	3.0	2.0	19.8					30.0		
3-Oxa-1,6-HDL由来																		
DPG由来																		
DHDBE由来																	61.8	
PTMG250由来																		
ポリカーボネートジオールのOHV(mg-KOH/g)	57.0	56.1	56.0	55.7	56.5	56.7	56.7	55.0	56.3	140.3	140.8	55.4	57.0	57.6	139.5	36.8	56.2	58.0
ポリカーボネートジオールの数平均分子量	1969	2000	2004	2015	1986	1979	1979	2040	1993	800	797	2026	1969	1948	804	2892	1997	1935
ポリカーボネートジオールの1級水酸基末端比率(%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	53.0	100.0	100.0
ポリウレタンフィルムの前汚染性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ポリウレタンフィルムの低温柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△	○	○	○
ポリウレタンフィルムの耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	△	△	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎

[0108] 各実施例及び比較例のポリカーボネートジオールのOH価（OHV）、及び1級水酸基末端比率、並びに、各実施例及び比較例のポリカーボネートジオールをポリウレタンフィルムとした時の各種特性（耐汚染性、低温柔軟性及び耐熱性）の評価結果を表1に示す。本実施形態のポリカーボネートジオールを用いて製造されたポリウレタンは、優れた耐汚染性と低温柔軟性と耐熱性とを有していることを確認した。

[0109] なお、表1中、「1, 3-PRL」は、1, 3-プロパンジオールを表し、「1, 4-BDL」は、1, 4-ブタンジオールを表し、「1, 5-PDL」は、1, 5-ペンタンジオールを表し、「1, 6-HDL」は、1, 6-ヘキサンジオールを表し、「DEG」は、ジエチレングリコールを表し、「3-Oxa-1, 6-HDL」は、3-オキサー1, 6-ヘキサンジオールを表し、「4-Oxa-1, 7-HDL」は、4-オキサー1, 7-ヘプタンジオールを表し、「DPG」は、ジプロピレングリコールを表し、「DHDBE」は4, 4'-ジヒドロキシジブチルエーテルを表し、「PTMG 250」は分子量250のポリテトラメチレンエーテルジオールを表し、「EC」は、エチレンカーボネートを表し、「DPC」は、ジフェニルカーボネートを表す。また、「(A)」は、式(A)で表される繰り返し単位を表し、「(B)」は、式(B)で表される繰り返し単位を表す。

[0110] (実施例13)

攪拌機、冷却管、窒素流入管、温度計を備えた2Lの4口フラスコに、窒素雰囲気下、イソホロンジイソシアネート（IPDI）33.3g、ポリカーボネートジオールPCD4を100g、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）6.7g、トリエチルアミン（TEA）6.1g、及びメチルエチルケトン（MEK）30mLを加え、80℃で2.5時間反応させてNCO末端のプレポリマー溶液を得た。ついで、脱イオン水342gを添加し、35℃でプレポリマー溶液と混合してプレポリマー分散液を得た。脱イオン水2.0g中にエチレンジアミン（EDA）1.5gを含む溶液をプレポリマー分散液に添加して、30℃で1時間攪拌してポリウレタン分散液を得た。つ

いで、混合物を80℃に加熱してMEKを除去して、固形分30質量%をもつ水性ポリウレタン分散体（PUD16）を得た。得られた水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径を測定した。測定結果を表2に示す。また、得られた水性ポリウレタン分散体をガラス板上又はABS板上に流延し、室温で5分間放置して養生した後、80℃の乾燥機に1時間入れて乾燥させて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を気温23℃湿度50%の環境で一週間養生し各評価（耐汚染性及び耐熱性）に使用した。得られたポリウレタンフィルムの耐汚染性及び耐熱性を表2に示す。

[0111]（実施例14～15）

ポリカーボネートジオールPCD4の替わりに、PCD8又はPCD9を用いた以外は、実施例13と同様にして、水性ポリウレタン分散体（PUD17～PUD18）とポリウレタンフィルムとを得て各評価を行った。得られた水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径、並びに、得られたポリウレタンフィルムの耐汚染性及び耐熱性を表2に示す。

[0112]（比較例5）

ポリカーボネートジオールPCD4の替わりに、PCD14を用いた以外は、実施例13と同様にして、水性ポリウレタン分散体（PUD19）とポリウレタンフィルムとを得て各評価を行った。得られた水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径、並びに、得られたポリウレタンフィルムの耐汚染性及び耐熱性を表2に示す。

[0113] [表2]

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 5
水性ポリウレタン分散体の種類	PUD16	PUD17	PUD18	PUD19
使用したポリカーボネートジオールの種類	PCD4	PCD8	PCD9	PCD14
水性ポリウレタン分散体のポリウレタンの粒子径(nm)	142	123	114	167
ポリウレタンフィルムの耐汚染性	◎	◎	◎	×
ポリウレタンフィルムの耐熱性	◎	◎	◎	◎

[0114]（実施例16）

攪拌機、冷却管、窒素流入管、温度計を備えた500mLの4口フラスコに、窒素雰囲気下、ポリカーボネートジオールPCD4を30g、ジメチル

ホルムアミドを150g加え、40℃でPCD4が溶解するまで攪拌した。MDIを7.7g(PCD4の2.05倍モル)加え4時間攪拌しプレポリマーを得た。その後、ジブチルスズジラウリートをPCD4及びMDIの重量に対して100ppm加え、残存するNCO基に対してOH基が99%となるように1,4-ブタンジオールを加えた。80℃に昇温し攪拌しつつ、1時間ごとにサンプリングしGPCにて目標分子量になったところでエタノール0.1gを加え反応をクエンチしてエラストマー溶液を得た。得られたエラストマーの数平均分子量を測定した。測定結果を表3に示す。得られたエラストマー溶液をガラス板上又は白板上流延し、室温で5分間放置して養生した後、80℃の乾燥機に1時間入れて乾燥させてエラストマーフィルムを得た。得られたエラストマーフィルムを気温23℃湿度50%の環境で一週間養生し評価(耐汚染性及び耐熱性)に使用した。得られたエラストマーフィルム(TPU21)の特性を表3に示す。

[0115] (実施例17~18)

ポリカーボネートジオールPCD4の替わりに、PCD8又はPCD9を用いた以外は、実施例16と同様にして、エラストマーフィルム得て各評価を行った。得られたエラストマーの数平均分子量及び得られたエラストマーフィルム(TPU22~TPU23)の特性を表3に示す。

[0116] (比較例6)

ポリカーボネートジオールPCD4の替わりに、PCD14を用いた以外は、実施例16と同様にして、エラストマーフィルムを得て各評価を行った。得られたエラストマーの数平均分子量及び得られたエラストマーフィルム(TPU24)の特性を表3に示す。

[0117] [表3]

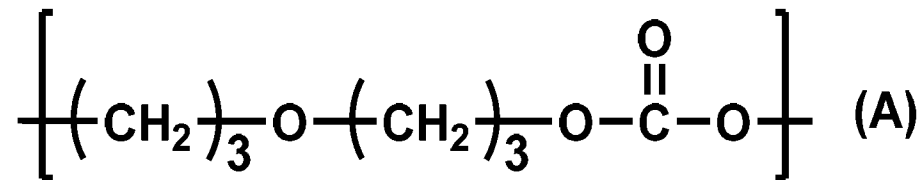
	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 6
エラストマーフィルムの種類	TPU21	TPU22	TPU23	TPU24
使用したポリカーボネートジオールの種類	PCD4	PCD8	PCD9	PCD14
エラストマーの数平均分子量	57834	81265	72532	39400
エラストマーフィルムの耐汚染性	◎	◎	◎	×
エラストマーフィルムの耐熱性	◎	◎	◎	◎

本出願は、2019年3月7日出願の日本特許出願（特願2019-041555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。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (A) で表される繰り返し単位の割合が、0.1質量%以上99.9質量%以下である、ポリカーボネートジオール。

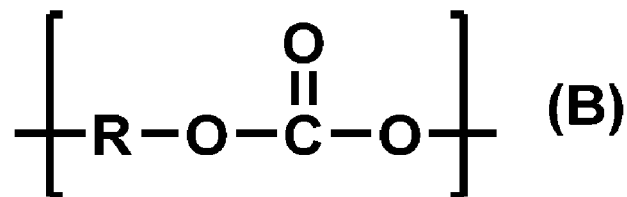
[化1]



[請求項2] 前記式 (A) で表される繰り返し単位の割合が、0.1質量%以上50.0質量%以下である、請求項1に記載のポリカーボネートジオール。

[請求項3] さらに、下記式 (B) で表される繰り返し単位を0.1質量%以上99.9質量%以下含む、請求項1又は2に記載のポリカーボネートジオール。

[化2]



(式中、Rは、炭素骨格中に酸素原子を含んでもよい、炭素数3～20の二価の炭化水素基を表す。)

[請求項4] 前記式 (B) におけるRの炭素数が3～6である、請求項3に記載のポリカーボネートジオール。

[請求項5] 数平均分子量が300以上4,000以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオール。

[請求項6] 1級水酸基末端比率が90%以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオール。

[請求項7] 請求項1～6に記載のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオ

ールを含有する塗料組成物。

- [請求項8] 請求項1～6いずれか一項に記載のポリカーボネートジオールを用いて得られる水分散性ポリウレタンと、水とを含む、水性ポリウレタン分散体。
- [請求項9] 請求項8に記載の水性ポリウレタン分散体を含む水性塗料組成物。
- [請求項10] 請求項1～6に記載のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるエラストマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/02(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i
 FI: C08G64/02; C08G18/00 C; C08G18/44; C09D5/02; C09D175/04

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)

C08G64/02; C09D5/02; C09D175/04; C08G18/00; C08G18/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-113237 A (KURARAY CO., LTD.) 18.04.2003 (2003-04-18) claims, paragraphs [0013], [0025], examples	1-10
A	JP 5-186631 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 27.07.1993 (1993-07-27) entire text	1-10
A	JP 2014-136783 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 28.07.2014 (2014-07-28) entire text	1-10
A	JP 2005-232447 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 02.09.2005 (2005-09-02) entire text	1-10
A	JP 63-305127 A (BAYER AG.) 13.12.1988 (1988-12-13) entire text	1-10

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
 07 May 2020 (07.05.2020)

Date of mailing of the international search report
 19 May 2020 (19.05.2020)

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

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006909

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-113237 A	18 Apr. 2003	(Family: none)	
JP 5-186631 A	27 Jul. 1993	(Family: none)	
JP 2014-136783 A	28 Jul. 2014	(Family: none)	
JP 2005-232447 A	02 Sep. 2005	US 2007/0155933 A1 WO 2005/070997 A1 EP 1707586 A1	
JP 63-305127 A	13 Dec. 1988	US 4808691 A EP 292772 A2 DE 3717060 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/02(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i FI: C08G64/02; C08G18/00 C; C08G18/44; C09D5/02; C09D175/04</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G64/02; C09D5/02; C09D175/04; C08G18/00; C08G18/44</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
X	JP 2003-113237 A (株式会社クラレ) 18.04.2003 (2003 - 04 - 18) 特許請求の範囲, [0013], [0025], 実施例	1-10								
A	JP 5-186631 A (旭化成工業株式会社) 27.07.1993 (1993 - 07 - 27) 全文	1-10								
A	JP 2014-136783 A (三菱化学株式会社) 28.07.2014 (2014 - 07 - 28) 全文	1-10								
A	JP 2005-232447 A (宇部興産株式会社) 02.09.2005 (2005 - 09 - 02) 全文	1-10								
A	JP 63-305127 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 13.12.1988 (1988 - 12 - 13) 全文	1-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
国際調査を完了した日	07.05.2020	国際調査報告の発送日 19.05.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4J 4804 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006909

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-113237 A	18.04.2003	(ファミリーなし)	
JP 5-186631 A	27.07.1993	(ファミリーなし)	
JP 2014-136783 A	28.07.2014	(ファミリーなし)	
JP 2005-232447 A	02.09.2005	US 2007/0155933 A1	
		WO 2005/070997 A1	
		EP 1707586 A1	
JP 63-305127 A	13.12.1988	US 4808691 A	
		EP 292772 A2	
		DE 3717060 A1	