(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
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203514 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/010461

(22) 国際出願日： 2024年3月18日(18.03.2024)

(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 2023-054757 2023年3月30日(30.03.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 立石 光(**TATEISHI, Hikaru**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 高日 俊輔(**TAKAHI, Shunsuke**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 澤本 大介(**SAWAMOTO, Daisuke**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我 道治, 外(**SOGA, Michiharu** et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目４３番１６号 ＫＤＸ三田ビル８階 曾我特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

WO 2024/203514 A1

(54) **Title:** URETHANE PREPOLYMER COMPOSITION, URETHANE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT OF URETHANE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： ウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びウレタン樹脂組成物の硬化物

(57) **Abstract:** Provided is a urethane prepolymer composition which contains a urethane prepolymer obtained by reacting at least one polyol compound with at least one isocyanate compound, the urethane prepolymer composition being characterized in that the polyol compound contains a hydroxyl group-containing compound having an NSSN bond.

(57) 要約：少なくとも１種のポリオール化合物と、少なくとも１種のイソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物であり、前記ポリオール化合物がＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むことを特徴とする、ウレタンプレポリマー組成物が提供される。

明　細　書

発明の名称 ：

ウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びウレタン樹脂組成物の硬化物

技術分野

[0001] 本開示は、ウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びウレタン樹脂組成物の硬化物に関する。

背景技術

[0002] 高分子材料は、強固な共有結合に基づいて高い機械的強度や高い耐久性を示す一方、再加工性や再利用性に乏しく、擦傷や破断を修復すること、特に自己修復することは困難である。

[0003] 例えば、特許文献１及び２には、特定の芳香族ジスルフィドジオールを含むウレタン樹脂組成物、及びその硬化物が記載されており、上記ウレタン樹脂組成物の硬化物が自己修復性を有することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２０２０－５１６７５６号公報

特許文献2：特開２０２２－１１６０６０号公報

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、特許文献１及び２に記載の芳香族ジスルフィドジオールを含むウレタン樹脂組成物から得られる硬化物は、その自己修復性が不十分となる場合があり、更にその硬化物が着色するという問題がある。

[0006] 本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、自己修復性と、着色を抑制する性能、即ち耐着色性とのバランスに優れたウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする

。

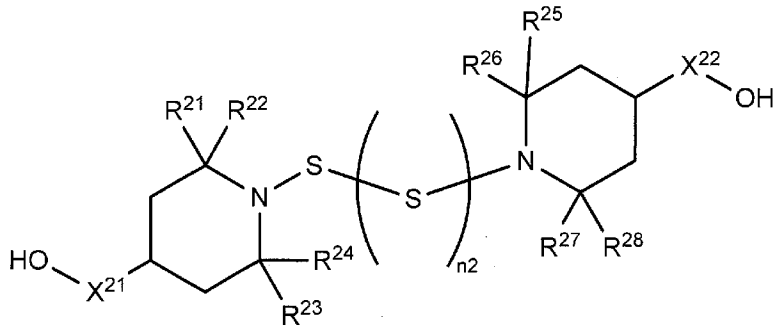
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について鋭意検討した結果、所定の化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物が上記課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本開示は、少なくとも１種のポリオール化合物と、少なくとも１種のイソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物であり、上記ポリオール化合物がＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むことを特徴とする、ウレタンプレポリマー組成物である。

[0009] 本開示において、上記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、下記一般式（２）又は一般式（３）で表される化合物であることが好ましい。

[0010] [化1]



(2)

[0011] （一般式（２）中、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}及びR^{28}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－２から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

X^{21}及びX^{22}は、それぞれ独立して、直接結合、炭素原子数１～２０の無置

換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－３から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－３から選択される原子又は基で置き換えられている。

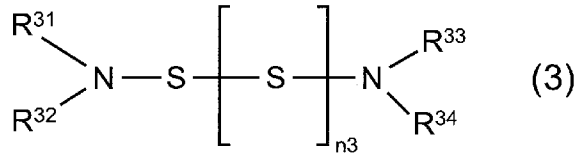
群Ｉ－３：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－３：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

ｎ２は、１～５の整数である。）

[0012] [化2]



(3)

[0013] （一般式（３）中、R^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式（３－１）で表される基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－４から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－４から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－４：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－４：アクリル基、メタクリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表

す。R’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

R^{31}及びR^{32}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表される基を表し、R^{33}及びR^{34}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表される基を表す。

[0014] [化3]

$$*\text{---}L^{41}\text{---}OH \qquad (3\text{-}1)$$

[0015] 一般式（３－１）中、L^{41}は、直接結合、炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－５から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。

群Ｉ－５：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－

＊は、一般式（３）中の窒素原子との結合位置を表す。

ｎ３は、１～５の整数である。）

[0016] 本開示において、上記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、一般式（２）で表される化合物であることが好ましい。

[0017] 本開示において、上記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、一般式（３）で表される化合物であることが好ましい。

[0018] 本開示は、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、上記ウレタンプレポリマー組成物とを含むことを特徴とするウレタン樹脂組成物である。

[0019] 本開示は、上記ウレタン樹脂組成物の硬化物である。

[0020] 本開示は、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、イソシアネート化合物と、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物とを含むことを特徴とするウレタン樹脂組成物である。

[0021] 本開示は、上記ウレタン樹脂組成物の硬化物である。

発明の効果

[0022] 本開示によれば、自己修復力及び耐着色性のバランスに優れたウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びその硬化物を提供することがで

きる。

発明を実施するための形態

[0023] 本開示は、ウレタンプレポリマー組成物、ウレタン樹脂組成物及びウレタン樹脂組成物の硬化物に関するものである。

以下、本開示について詳細に説明する。

[0024] Ａ．ウレタンプレポリマー組成物

本開示のウレタンプレポリマー組成物について説明する。

本開示のウレタンプレポリマー組成物は、少なくとも１種のポリオール化合物と、少なくとも１種のイソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物であり、上記ポリオール化合物がＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むことを特徴とする。本開示のウレタンプレポリマー組成物により、自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる。

[0025] 本開示において、「自己修復性に優れる」とは、例えば、破損が大きくても修復することができる、修復し得る回数が多い、破損した状態から修復しても十分な力学強度を回復できる等の性能をいう。特に、本開示のウレタン樹脂組成物の硬化物は、破損前の材料の状態にまで修復し得るという優れた自己修復性を有する。

優れた自己修復性を示す評価方法としては、例えば、自己修復に要する時間、自己修復に要する温度を測定する等が挙げられる。

[0026] 以下、本開示のウレタンプレポリマー組成物を構成する要素について詳細に説明する。

Ａ－１．ポリオール化合物

本開示において、ポリオール化合物とは、１分子中に２個以上の水酸基を有する化合物である。ポリオール化合物としては、例えば、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

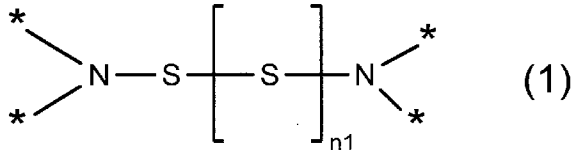
本開示において、上記ポリオール化合物は、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を少なくとも含むことを特徴とするものである。

[0027] 本開示において、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、ウレタンプレポリマー組成物に含まれるポリオール化合物の合計を１００質量部としたとき、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は２５質量部～１００質量部であることが好ましく、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は５０質量部～１００質量部であることがより好ましく、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は７５質量部～１００質量部であることが更により好ましく、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は１００質量部であること、即ち、ポリオール化合物が、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物からなることが最も好ましい。

[0028] Ａ－１－１．ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物

本開示において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は、下記一般式（１）で表され、２個以上の水酸基を含む化合物である。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0029] [化4]



(1)

[0030] 一般式（１）中、＊は結合箇所を表し、ｎ１は、１～５の整数である。

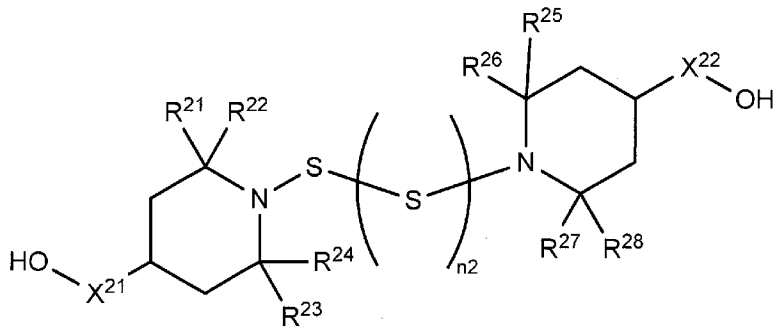
本開示において、一般式（１）で表される化合物の構造は、特に限定されず、例えば、結合手同士が環を形成してもよい。一般式（１）で表されるＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物としては、例えば、後述する一般式（２）又は一般式（３）で表される化合物等が挙げられる。本開示において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、一般式（２）又は一般式（３）で表される化合物であることが好ましい

。

[0031] 一般式（１）で表され、２個以上の水酸基を含む化合物は、例えば、炭素原子数１～５０の重合性官能基を有するアミノ化合物に、酢酸ナトリウム及びジメチルホルムアミドを加え、窒素雰囲気下で、二塩化二硫黄を滴下し、生じた沈殿を濾別して回収し、水洗、濃縮する方法、又は水酸基を有するジアミノジスルフィド化合物を、対応する炭素原子数１～５０の重合性反応基を有する化合物と反応させる方法で製造することができる。

[0032] Ａ－１－１－１．一般式（２）で表される化合物

[0033] [化5]



(2)

[0034] 一般式（２）中、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}及びR^{28}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－２から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

[0035] X^{21}及びX^{22}は、それぞれ独立して、直接結合、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－３から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－３から選択される原子又は基で置き換えられ

ている。

群Ｉ－３：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－３：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

[0036] 一般式（２）中のR^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}及びR^{28}で表される脂肪族炭化水素基の置換に用いられる群ＩＩ－２中のハロゲン原子（以下、「R^{21}等の置換に用いられるハロゲン原子」ともいう。）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0037] 一般式（２）中のR^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}及びR^{28}で表される炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基（以下、まとめて「R^{21}等で表される脂肪族炭化水素基」ともいう）としては、芳香族炭化水素環又は複素環を含まないものであればよい。R^{21}等で表される脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基、これらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が群Ｉ－３に記載する置換基により置換された基等が挙げられる。

[0038] 一般式（２）において、R^{21}等で表される脂肪族炭化水素基は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数１～２０のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数１～２０のアルキル基であることが更により好ましく、炭素原子数１～１０のアルキル基であることが更により好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

[0039] 一般式（２）において、X^{21}及びX^{22}で表される脂肪族炭化水素基の置換に用いられる群ＩＩ－３中のハロゲン原子（以下、「X^{21}等の置換に用いられる

ハロゲン原子」ともいう。）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0040] 一般式（２）において、X^{21}及びX^{22}は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、それぞれ独立して、直接結合又は炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、直接結合であることがより好ましい。

[0041] 一般式（２）において、X^{21}及びX^{22}で表される脂肪族炭化水素基は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、炭素原子数１～１０の無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数１～５の無置換の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

[0042] 一般式（２）において、ｎ２は、１～５の整数である。ｎ２は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、１～３の整数であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0043] 本開示において、基の炭素原子数は、基中の水素原子が置換基で置換されている場合、その置換後の基の炭素原子数を規定する。例えば、上記炭素原子数１～２０のアルキル基の水素原子が置換されている場合、炭素原子数１～２０とは、水素原子が置換された後の炭素原子数を指し、水素原子が置換される前の炭素原子数を指すのではない。

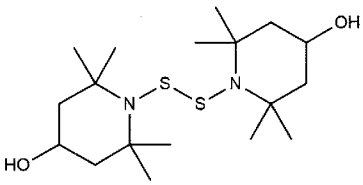
また、本開示において、所定の炭素原子数の基中のメチレン基が二価の基で置き換えられた基に係る炭素原子数の規定は、その置換前の基の炭素原子数の規定と同じものとする。例えば、本開示において、炭素原子数１～２０のアルキル基中のメチレン基が二価の基で置き換えられた基の炭素原子数は１～２０とする。

[0044] また、本開示において、一般式中に同じ記号の基が１分子中に複数存在する場合があり得るが（例えばＲ’等）、その場合には、同じ記号の複数の基が同一である場合も異なる場合も本開示に含まれるものとする。

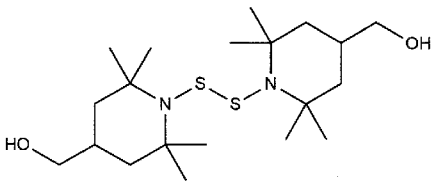
[0045] 一般式（２）で表わされる化合物の具体例としては、下記化合物Ｎｏ．１－１～Ｎｏ．１－５が挙げられるが、本開示はこれらの化合物によって限定されるものではない。

一般式（２）で表わされる化合物は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、化合物Ｎｏ．１－１であることが好ましい。

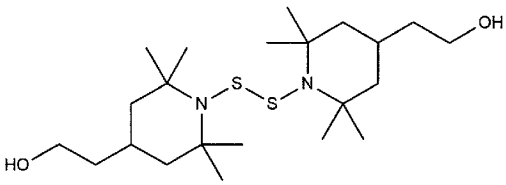
[0046] [化6]



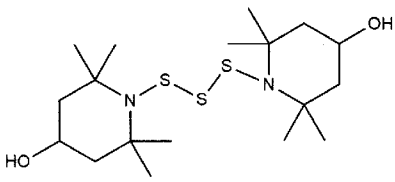
No. 1-1



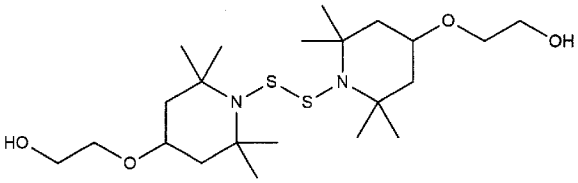
No. 1-2



No. 1-3



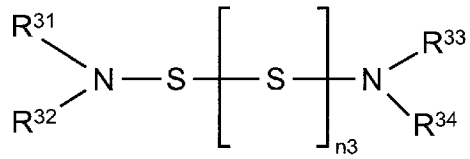
No. 1-4



No. 1-5

[0047] Ａ－１－１－２．一般式（３）で表される化合物

[0048] [化7]



(3)

[0049] 一般式（３）中、Ｒ[31]、Ｒ[32]、Ｒ[33]及びＲ[34]は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式（３－１）で表される基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメ

チレン基の１つ以上が下記群Ｉ－４から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。上記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－４から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－４：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－４：アクリル基、メタクリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ’又はＲ”が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

R^{31}及びR^{32}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表される基を表し、R^{33}及びR^{34}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表される基を表す。

[0050] [化8]

$$*-L^{41}-OH \qquad (3\text{-}1)$$

[0051] 一般式（３－１）中、L^{41}は、直接結合、炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－５から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。

群Ｉ－５：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－

＊は、一般式（３）中の窒素原子との結合位置を表す。

[0052] 一般式（３）中のR^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}で表される脂肪族炭化水素基の置換に用いられる群ＩＩ－４中のハロゲン原子（以下、「R^{31}等の置換に用いられるハロゲン原子」ともいう。）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0053] 一般式（３）において、R^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成でき

る観点から、それぞれ独立して、一般式（３－１）で表される基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は上記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が群Ｉ－４から選択される二価の基で置き換えられた基であることが好ましく、一般式（３－１）で表される基、又は炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

[0054] 一般式（３）において、例えば、R^{31}及びR^{34}が、それぞれ独立して、一般式（３－１）で表される基である場合、R^{32}及びR^{33}は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、水素原子又は同一の炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数１～２０のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数１～１０のアルキル基であることが更により好ましい。

[0055] 一般式（３）中のR^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}で表される炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基（以下、まとめて「R^{31}等で表される脂肪族炭化水素基」ともいう）としては、芳香族炭化水素環又は複素環を含まないものであればよい。R^{31}等で表される脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基、炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基、これらの基の水素原子の１つ又は２つ以上が群ＩＩ－４の置換基により置換された基等が挙げられる。

[0056] 一般式（３）において、R^{31}等で表される脂肪族炭化水素基は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、炭素原子数１～２０の無置換の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数１～２０のアルキル基であることが好ましい。

[0057] 一般式（３）において、上記炭素原子数１～２０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ブチル基、ｓｅｃ

－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、アミル基、ｉｓｏ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、２－ヘキシル基、３－ヘキシル基、シクロヘキシル基、４－メチルシクロヘキシル基、ヘプチル基、２－ヘプチル基、３－ヘプチル基、ｉｓｏ－ヘプチル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、１－オクチル基、ｉｓｏ－オクチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

[0058] 一般式（３）において、上記炭素原子数１～２０のアルキル基としては、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基又はｉｓｏ－ブチル基であることが好ましく、エチル基、プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基又はｉｓｏ－ブチル基であることがより好ましく、ｔｅｒｔ－ブチル基であることが更により好ましい。

[0059] 一般式（３）において、炭素原子数２～２０のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、エチレン基、２－プロペニル基、３－ブテニル基、２－ブテニル基、４－ペンテニル基、３－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、３－ヘキセニル基、５－ヘキセニル基、２－ヘプテニル基、３－ヘプテニル基、４－ヘプテニル基、３－オクテニル基、３－ノネニル基、４－デセニル基、３－ウンデセニル基、４－ドデセニル基、４，８，１２－テトラデカトリエニルアリル基、シクロペンタジニエル基等が挙げられる。

[0060] 一般式（３）において、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基とは、３～２０の炭素原子を有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。上記炭素原子数３～２０のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、アダマンチル基、デカハイドロナフチル基、オクタヒドロペンタレン基、ビシクロ［１．１．１］ペンタニル基等が挙げられる。

[0061] 一般式（３）において、炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の一部の水素原子が、シクロアルキル基で置換された炭素原子数４～２０の基を意味する。上記炭素原子数４～２０のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル基、２－シクロブチルエチル基、３－シクロペンチルプロピル基、４－シクロヘキシルブチル基、シクロヘプチルメチル基、シクロオクチルメチル基、２－シクロノニルエチル基、２－シクロデシルエチル基、３－３－アダマンチルプロピル基、デカハイドロナフチルプロピル基等が挙げられる。

[0062] 一般式（３）において、ｎ３は、１～５の整数である。ｎ３は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、１～３の整数であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0063] 一般式（３－１）において、L^{41}は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0064] 一般式（３－１）において、L^{41}で表される炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、炭素原子数１～１０の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数１～５の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

[0065] 一般式（３－１）において、上記炭素原子数１～５の脂肪族炭化水素基としては、メタンジイル基、１，２－エタンジイル基、１，２－プロパンジイル基、１，３－プロパンジイル基、１，４－ブタンジイル基、１，５－ペンタンジイル基等が挙げられる。

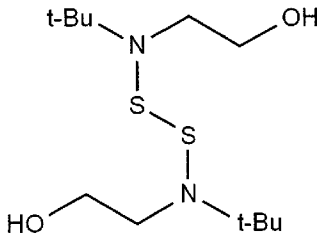
[0066] 一般式（３－１）において、上記炭素原子数１～５の脂肪族炭化水素基としては、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、メタンジイル基又は１，２－エタンジイル基であることが好ましく、１，２－エタンジイル基であることが

より好ましい。

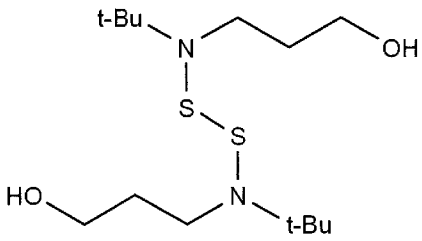
[0067] 一般式（３）で表わされる化合物の具体例としては、下記化合物Ｎｏ．２－１～Ｎｏ．２－５が挙げられるが、本開示はこれらの化合物によって限定されるものではない。なお、「ｔ－Ｂｕ」はｔｅｒｔ－ブチル基を表す。

一般式（３）で表わされる化合物は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性に優れたものを容易に形成できる観点から、化合物Ｎｏ．２－１であることが好ましい。

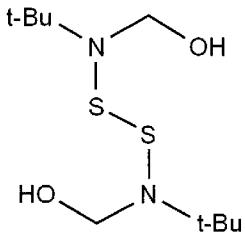
[0068] [化9]



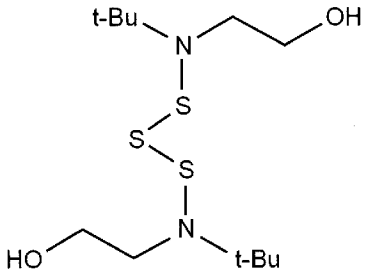
No. 2-1



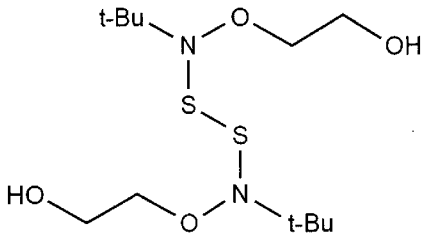
No. 2-2



No. 2-3



No. 2-4



No. 2-5

[0069] Ａ－１－２．ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物

本開示において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としては、低

分子量のポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリメタクリレートジオール、ポリシロキサンポリオールが挙げられる。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0070] 低分子量のポリオールとしては、例えば、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、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－ブタンジオール等の分子量が５０～２００程度である脂肪族ポリオール；シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族環式構造を有するポリオール；ビスフェノールＡ及びビスフェノールＦ等の芳香族構造を有するポリオールが挙げられる。

[0071] ポリカーボネートポリオールとしては、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリネオペンチルカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ（１，４－シクロヘキサンジメチレンカーボネート）ジオール、及びこれらのランダム／ブロック共重合体などが挙げられる。

ポリカーボネートポリオールは市販品を用いてもよく、例えば、ＤＮ－９８０、ＤＮ－９８１（日本ポリウレタン工業社製）、Ｐｒｉｐｌａｓｔ（登録商標）３１９６、３１９０、２０３３（Ｕｎｉｃｈｅｍａ製）、ＰＮＯＣ－２０００、ＰＮＯＣ－１０００（クラレ社製）、ＰＬＡＣＣＥＬ（登録商標）ＣＤ２２０、ＣＤ２１０、ＣＤ２０８、ＣＤ２０５（株式会社ダイセル製）、ＰＣ－ＴＨＦ－ＣＤ（ＢＡＳＦ社製）等を挙げることができる。

[0072] ポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）及び複素環式エーテル（テトラヒドロフランなど）のいずれかを重合又は共重合して得られるものが挙げられる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール－ポリテトラメチレングリコール（ブロック又はランダム）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及びポリ

ヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

ポリエーテルポリオールは市販品を用いてもよく、例えば、ＰＴＧ－２０００ＳＮ（ポリテトラメチレンエーテルグリコール）（保土谷化学工業社製）、プレミノール（登録商標）Ｓ３００３（ポリプロピレングリコール）（ＡＧＣ株式会社製）、パンデックス（登録商標）ＧＣＢ－４１（ＤＩＣ株式会社製）、アデカポリエーテルポリオール（ＡＤＥＫＡ株式会社製）等を挙げることができる。

[0073] ポリエステルポリオールとしては、脂肪族系ジカルボン酸類（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸など）、及び芳香族系ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸、テレフタル酸など）の少なくともいずれかと、低分子量グリコール類（例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなど）と、を縮重合したものが挙げられる。具体的には、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン／ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペートジオール、ポリ－３－メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオールなどが挙げられる。

ポリエステルポリオールは市販品を用いてもよく、例えば、テスラック（登録商標）２４６４（株式会社レゾナック製）、ニッポラン（登録商標）１６３（東ソー株式会社製）、ＨＳ２Ｐ－１０３Ｓ（豊国製油社製）、クラレポリオールＰ－２０１０（株式会社クラレ製）、アデカニューエース（登録商標）（ＡＤＥＫＡ株式会社製）等を挙げることができる。

[0074] ポリラクトンポリオールとしては、ポリカプロラクトンジオール及びポリ－３－メチルバレロラクトンジオールなどが挙げられる。

[0075] ポリオレフィンポリオールとしては、ポリブタジエングリコール、ポリイ

ソプレングリコール、又はその水素化物などが挙げられる。

[0076] ポリメタクリレートジオールとしては、α，ω－ポリメチルメタクリレートジオール、α，ω－ポリブチルメタクリレートジオールなどが挙げられる。

[0077] ポリシロキサンポリオールとしては、ジメチルポリシロキサンが挙げられる。

[0078] Ａ－２．イソシアネート化合物

本開示において、イソシアネート化合物としては、特に限定されず、１分子中にイソシアネート基を２個有するジイソシアネート、１分子中にイソシアネート基を３個以上有するイソシアネート等を挙げることができる。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0079] １分子中にイソシアネート基を２個有するジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トランス－１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、シス－１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類；１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0080] ジイソシアネートとしては市販品を用いてもよく、例えば、ＶＥＳＴＡＮＡＴ（登録商標）ＩＰＤＩ（イソホロンジイソシアネート）、ＴＭＤＩ（２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート）（エボニック社製

）、ＨＤＩ（ヘキサメチレンジイソシアネート）（東ソー株式会社製）等が挙げられる。

[0081] １分子中にイソシアネート基を３個以上有するイソシアネートとしては、例えば、トリフェニルメタントリイソシアネート、１－メチルベンゾール－２，４，６－トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート；これらのイソシアネートのカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物；これらの変性物を各種のブロッキング剤によってブロックしたブロックイソシアネート；前述したジイソシアネートのイソシアヌレート三量体及びビウレット三量体等が挙げられる。

[0082] １分子中にイソシアネート基を３個以上有するイソシアネートとしては市販品を用いていてもよく、例えば、デュラネート（登録商標）ＴＫＡ－１００（イソシアヌレート）（旭化成株式会社製）、ルプラネート（登録商標）Ｍ２０Ｓ（ＢＡＳＦ　ＩＮＯＡＣポリウレタン株式会社製）等が挙げられる。

[0083] 本開示において、イソシアネート化合物は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、分子量が５０～１０００の範囲であることが好ましく、分子量が５０～５００の範囲であることがより好ましく、分子量が１００～５００の範囲であることが更により好ましい。

[0084] Ａ－３．ウレタンプレポリマー組成物の製造方法

本開示において、ウレタンプレポリマー組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、少なくとも１種のＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物と、イソシアネート化合物とを、必要に応じて溶媒及び触媒の存在下、一括又は段階的に反応させることによって製造することができる。ポリオール化合物とイソシアネート化合物との反応条件は、特に制限されるものではないが、１０℃～１００℃の温度で１．０時間～６．０時間反応させることが好ましく、３０℃～８０℃の温度で１．５時間～４．５時間反応させることがより好ましい。本開示のウレタンプレポリマー組

成物は、未反応のポリオール化合物を含んでもよいし、未反応のイソシアネート化合物を含んでもよい。

[0085] 本開示において、ウレタンプレポリマー組成物の製造は、反応制御のしやすさ、作業性の向上の観点から、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル等のエステル類；イソブタノール、ｎ－ブタノール、イソプロパノール、ｎ－プロパノール、アミルアルコール等のアルコール類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のエーテルアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素等が挙げられる。

[0086] 溶媒は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、ケトン類であることが好ましく、メチルエチルケトンであることがより好ましい。

[0087] 溶媒の配合量は、特に制限されるものではないが、安全性や環境負荷の観点から、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物及びイソシアネート化合物の合計１００質量部に対して、０～１５０質量部であることが好ましく、０～１００質量部であることがより好ましく、０～６０質量部であることが更により好ましく、１０～５０質量部であることが最も好ましい。

[0088] 本開示において、ウレタンプレポリマー組成物の製造は、ウレタンプレポリマー組成物の製造が容易である観点から、触媒の存在下で行うことが好ましい。触媒としては、金属触媒やアミン系触媒を使用することができる。金属触媒としては、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート

、ジラウリン酸ジブチル錫、ジブチルチンジオクテートなどの錫触媒、オクチル酸鉛、オクテン酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛触媒、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどのビスマス触媒などを挙げることができる。アミン系触媒としては、ジエチレントリアミンなどを挙げることができる。触媒は、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、錫触媒であることが好ましく、ジラウリン酸ジブチル錫であることがより好ましい。

[0089] 触媒の配合量は、特に制限されるものではないが、安全性や環境負荷の観点から、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物及びイソシアネート化合物の合計１００質量部に対して、０～２０質量部であることが好ましく、０～１０質量部であることがより好ましく、０．０１～５質量部であることが更により好ましい。

[0090] Ａ－３－１．水酸基当量とイソシアネート基当量の比

本開示におけるウレタンプレポリマー組成物の製造において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物の全イソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．０未満である場合には、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物が得られ、ＮＣＯ／ＯＨが１．０以上である場合には、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物が得られる。なお、本開示において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物の全イソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、ウレタンプレポリマー組成物を製造するために用いられる原料の仕込み量から計算した理論値である。

本開示において、ウレタンプレポリマー組成物が自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物の全イソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、１．

０以上であることが好ましく、１．０～１５．０であることがより好ましく、１．１～１２．０であること更により好ましく、１．５～１０．０であることが更により好ましく、３．０～１０．０であることが最も好ましい。

[0091] Ａ－４．その他

本開示のウレタンプレポリマー組成物は、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むポリオール化合物と、イソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むものである。本開示においては、ポリオール化合物及びイソシアネート化合物として、前述したように、多種多様な化合物を原料としている上に、ポリオール化合物とイソシアネート化合物とが任意に反応するため、得られるウレタンプレポリマーの構造を一般式で表すことは到底できないのが現状であり、このことは当業者の技術常識である。そして、構造が特定されなければそれに応じて決まるその物質の特性も容易にはわからないことから、特性で表現することも到底できない。そのため、本開示のウレタンプレポリマー組成物は、その構造又は特性により直接特定することが不可能であり、ウレタンプレポリマー組成物を得るための製法によって初めて特定することが可能である。すなわち、ウレタンプレポリマー組成物に含まれるウレタンプレポリマーを、「少なくとも１種のポリオール化合物と、少なくとも１種のイソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマー」という表現で定義せざるを得ない。したがって、本開示のウレタンプレポリマー組成物に関し、「出願時においてそのウレタンプレポリマー組成物をその構造又は特性により直接特定すること」が不可能又はおよそ非実際的である事情が存在する。

[0092] Ｂ．ウレタン樹脂組成物

本開示のウレタン樹脂組成物について説明する。

[0093] Ｂ－１．第一の態様

本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物は、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、ウレタンプレポリマー組成物とを含むことを特徴とするものである。

[0094] Ｂ－１－１．ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物

本開示において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としては、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－１－２．ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物は、ウレタン樹脂組成物が優れた自己修復性を有するものを容易に形成できる観点から、２種以上を併用することが好ましい。

[0095] 本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としては、自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールがより好ましい。

[0096] Ｂ－１－２．ウレタンプレポリマー組成物

本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物において、ウレタンプレポリマー組成物としては、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。ウレタンプレポリマー組成物は、自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含むものが好ましい。

[0097] Ｂ－１－３．水酸基当量とイソシアネート基当量の比

本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物において、自己修復性に優れたものを容易に形成できる観点から、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のポリオール化合物（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）の全水酸基当量に対する、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のイソシアネート化合物（ウレタンプレポリマー組成

物に含まれる場合）の全イソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．００１～２．５の範囲であることが好ましく、０．０１～１．５の範囲であることがより好ましく、０．１～１．１の範囲であることが更により好ましい。なお、本開示において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のポリオール化合物（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）の全水酸基当量に対する、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のイソシアネート化合物（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）の全イソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、ウレタン樹脂組成物を調製するために用いられる原料の仕込み量から計算した理論値である。

[0098] Ｂ－１－４．その他の成分

本開示の第一の態様によるウレタン樹脂組成物は、必要に応じて、イソシアネート化合物、溶媒、各種添加剤、触媒等の成分を含むことができる。これらは、それぞれ、１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0099] イソシアネート化合物としては、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－２．イソシアネート化合物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0100] 溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル等のエステル類；イソ又はｎ－ブタノール、イソ又はｎ－プロパノール、アミルアルコール等のアルコール類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のエーテルアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等

のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素等が挙げられる。これらは１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0101] 溶媒は、自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、ケトン類であることが好ましく、メチルエチルケトンであることがより好ましい。

溶媒の配合量は特に制限されるものではないが、安全性や環境負荷の観点から、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物及びウレタンプレポリマー組成物の総量１００質量部に対して、１～１００００質量部であることが好ましく、５～５００質量部であることがより好ましく、１０～３００質量部であることが更により好ましく２０～１００質量部であることが最も好ましい。

[0102] 各種添加剤としては、例えば、可塑剤、充填材、顔料、染料、安定剤、難燃剤等の公知の各種添加剤を、本開示の効果を損なわない範囲で使用することができる。

[0103] 触媒としては、例えば、通常、ポリウレタン樹脂の製造に使用される、金属触媒やアミン系触媒を使用することができる。金属触媒としては、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクテートなどの錫触媒、オクチル酸鉛、オクテン酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛触媒、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどのビスマス触媒などを挙げることができる。アミン系触媒としては、ジエチレントリアミンなどを挙げることができる。

[0104] 触媒の配合量は、特に制限されるものではないが、安全性や環境負荷の観点から、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物及びウレタンプレポリマー組成物の総量１００質量部に対して、０～２０質量部であることが好ましく、０～１０質量部であることがより好ましい。

[0105] Ｂ－２．第二の態様

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物は、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、イソシアネート化合物と、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物とを含むことを特徴とするものである。

[0106] Ｂ－２－１．ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物において、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としては、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－１－２．ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0107] Ｂ－２－２．イソシアネート化合物

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物において、イソシアネート化合物は、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－２．イソシアネート化合物」の項に記載のものと同様のものを使用できるため、ここでの説明は省略する。

[0108] Ｂ－２－３．ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物は、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－１－１．ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0109] Ｂ－２－４．水酸基当量とイソシアネート基当量の比

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物において、自己修復性に優れたものを容易に形成できる観点から、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物及びＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物のイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．００１～２．５の範囲であることが好ましく、０．０１～１．５の範囲であることがより好ましく、０．１～１．１の範囲であることが更により好ましい。なお、本開示において、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物及びＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物のイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、ウレタ

ン樹脂組成物を調製するために用いられる原料の仕込み量から計算した理論値である。

[0110] Ｂ－２－５．その他の成分

本開示の第二の態様によるウレタン樹脂組成物は、必要に応じて、溶媒、各種添加剤、触媒の成分を含むことができる。

溶媒、各種添加剤、触媒については、「Ｂ－１－４．その他の成分」の項に記載にものと同様のものを使用することができるため、ここでの記載は省略する。

[0111] Ｂ－３．第三の態様

本開示の第三の態様によるウレタン樹脂組成物は、イソシアネート化合物と、ウレタンプレポリマー組成物とを含むことを特徴とするものである。

[0112] Ｂ－３－１．イソシアネート化合物

本開示の第三の態様によるウレタン樹脂組成物において、イソシアネート化合物は、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の「Ａ－２．イソシアネート化合物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。

[0113] Ｂ－３－２．ウレタンプレポリマー組成物

本開示の第三の態様によるウレタン樹脂組成物において、ウレタンプレポリマー組成物は、「Ａ．ウレタンプレポリマー組成物」の項に記載のものと同様のものを使用することができるため、ここでの説明は省略する。ウレタンプレポリマー組成物は、自己修復性及び耐着色性のバランスに優れたものを容易に形成できる観点から、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマーを含むものが好ましい。

[0114] Ｂ－３－３．水酸基当量とイソシアネート基当量の比

本開示の第三の態様によるウレタン樹脂組成物において、自己修復性に優れたものを容易に形成できる観点から、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のポリオール化合物（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）の全水酸基当

量に対する、イソシアネート化合物のイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．００１～２．５の範囲であることが好ましく、０．０１～１．５の範囲であることがより好ましく、０．１～１．１の範囲であることが更により好ましい。なお、本開示において、末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）及び未反応のポリオール化合物（ウレタンプレポリマー組成物に含まれる場合）の全水酸基当量に対する、イソシアネート化合物のイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、ウレタン樹脂組成物を調製するために用いられる原料の仕込み量から計算した理論値である。

[0115] Ｂ－３－４．その他の成分

本開示の第三の態様によるウレタン樹脂組成物は、必要に応じて、溶媒、各種添加剤、触媒を含むことができる。これらは、それぞれ、１種のみを使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

溶媒、各種添加剤、触媒は、「Ｂ－１－４．その他の成分」の項に記載にものと同様のものを使用することができるため、ここでの記載は省略する。

[0116] Ｃ．硬化物

本開示の硬化物は、「Ｂ．ウレタン樹脂組成物」の項に記載のウレタン樹脂組成物を、例えば加熱して硬化、成形したものが挙げられる。

加熱成形する方法としては、例えば、上記ウレタン樹脂組成物を、円柱金型に注入して熱硬化する方法、基材に塗布し乾燥させる方法が挙げられる。

基材としては、例えば、不織布、織布、編み物等からなる繊維状基材；樹脂フィルム、ガラスなどを用いることができる。

基材にウレタン樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、アプリケーター、バーコーター、ナイフコーター、Ｔ－ダイコーター、ロールコーター等による塗布方法が挙げられる。

[0117] 基材に塗布し乾燥させる場合、塗布されたウレタン樹脂組成物を乾燥させる方法としては、例えば、５０℃～１４０℃の温度で３０秒～４８時間乾燥させる方法が挙げられる。

基材に塗布し乾燥させる場合、得られる硬化物（ポリウレタン）の厚さとしては、使用される用途に応じて適宜決定されるが、例えば、０．００１ｍｍ～１０ｍｍの範囲である。

熱硬化後又は乾燥後は、ウレタン樹脂組成物のウレタン化反応が完結していることが好ましい。

[0118] 本開示の硬化物の用途としては、例えば、透明性硬質プラスチック、防水材、シート、バンド、ベルト、チューブ、ブレード、スピーカー、センサー、アウトソール、糸、塗料、繊維、不織布、化粧品、靴用品、断熱材、コーティング材、シール材、テープ材、封止材、太陽光発電部材、ロボット部材、アンドロイド部材、ウェアラブル部材、衣料用品、衛生用品、化粧用品、家具用品、食品包装部材、スポーツ用品、レジャー用品、医療用品、介護用品、住宅用部材、音響部材、照明部材、防振部材、防音部材、日用品、雑貨、クッション、寝具、応力吸収材、応力緩和材、自動車内装材、自動車外装材、鉄道部材、航空機部材、光学部材、ＯＡ機器用部材、雑貨表面保護部材、半導体封止材、自己修復材料、健康器具、メガネレンズ、玩具、パッキン、ケーブルシース、ワイヤーハーネス、電気通信ケーブル、自動車配線、コンピューター配線、工業用品、衝撃吸収材、半導体用品及び自己修復材などが挙げられる。これらの中でも、本開示の硬化物は、自己修復材、塗料及びコーティング材として特に好適に使用することができる。

[0119] 本開示は、上記した実施形態に限定されるものではない。上述した実施形態は、例示であって、特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し且つ同様な作用効果を奏するものはすべて、本開示の技術的範囲に包含される。

実施例

[0120] 以下、実施例及び比較例により本開示を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本開示は何ら制限されるものではない。なお、実施例中の「部」や「％」は、特にことわらない限り質量によるものである。

[0121] １．ウレタンプレポリマー組成物を経て硬化物を作製する場合

〔製造例１〕

攪拌機、温度計、ガス導入口等を備えた５００ミリリットルのガラス製反応容器に、イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネート（分子量：２２２．２９ｇ／ｍｏｌ）を５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物としての化合物Ｎｏ．１－１（分子量：３７６．６２ｇ／ｍｏｌ）を１８質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部添加し、６０℃にて３時間加熱して反応させることでウレタンプレポリマー組成物Ａ１を得た。ウレタンプレポリマー組成物Ａ１を製造する際の水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、４．７５であった。

[0122] 〔製造例２〕

攪拌機、温度計、ガス導入口等を備えた５００ミリリットルのガラス製反応容器に、イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物としての化合物Ｎｏ．１－１を９質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部添加し、６０℃にて３時間加熱して反応させることでウレタンプレポリマー組成物Ａ２を得た。ウレタンプレポリマー組成物Ａ２を製造する際の水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、９．５であった。

[0123] 〔製造例３〕

攪拌機、温度計、ガス導入口等を備えた５００ミリリットルのガラス製反応容器に、イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物としての化合物Ｎｏ．２－１（分子量：２９６．４９ｇ／ｍｏｌ）を１５質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部添加し、６０℃にて３時間加熱して反応させることでウレタンプレポリマー組成物Ａ３を得た。ウレタンプレポリマー組成物Ａ３を製造する際の水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ

）は、４．５５であった。

[0124]〔比較製造例１〕

攪拌機、温度計、ガス導入口等を備えた５００ミリリットルのガラス製反応容器に、イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としての４，４’－ジチオジフェノール（分子量：２５０．３３０ｇ／ｍｏｌ）を６質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部添加し、６０℃にて３時間加熱して反応させることでウレタンプレポリマー組成物Ｂ１を得た。ウレタンプレポリマー組成物Ｂ１を製造する際の水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、９．５であった。

[0125]〔比較製造例２〕

攪拌機、温度計、ガス導入口等を備えた５００ミリリットルのガラス製反応容器に、イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部と、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのトリエチレングリコールを７質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部添加し、６０℃にて３時間加熱して反応させることでウレタンプレポリマー組成物Ｂ２を得た。ウレタンプレポリマー組成物Ｂ２を製造する際の水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、４．５５であった。

[0126]〔実施例１〕

９３質量部のウレタンプレポリマー組成物Ａ１に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３３質量部を溶媒としての１４質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例１のウレタン樹脂組成物を得た。実施例１のウレタン樹脂組成物における水酸基当

量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に実施例１のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0127]〔実施例２〕

８４質量部のウレタンプレポリマー組成物Ａ２に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例２のウレタン樹脂組成物を得た。実施例２のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に実施例２のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0128]〔実施例３〕

９０質量部のウレタンプレポリマー組成物Ａ３に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２５質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３５質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例３のウレタン樹脂組成物を得た。実施例３のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９１であった。

スライドガラス基板上に実施例３のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0129]〔実施例４〕

９３質量部のウレタンプレポリマー組成物Ａ１に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリエチレングリコール（ＰＥＧ４００；富士フィルム和光純薬株式会社製、平均分子量４００、官能基数２）９質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３３質量部を溶媒としての１１質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例４のウレタン樹脂組成物を得た。実施例４のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に実施例４のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0130]〔実施例５〕

８９質量部のウレタンプレポリマー組成物Ａ３に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリエチレングリコール（ＰＥＧ４００；富士フィルム和光純薬株式会社製、平均分子量４００、官能基数２）１０質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３５質量部を溶媒としての１１質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例５のウレタン樹脂組成物を得た。実施例５のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９１であった。

スライドガラス基板上に実施例５のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0131]〔比較例１〕

８１質量部のウレタンプレポリマー組成物Ｂ１に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、比較例１のウレタン樹脂組成物を得た。比較例１のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に比較例１のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0132] 〔比較例２〕

８２質量部のウレタンプレポリマー組成物Ｂ２に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２５質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３５質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、比較例２のウレタン樹脂組成物を得た。比較例２のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９１であった。

スライドガラス基板上に比較例２のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0133] 〔比較例３〕

８１質量部のウレタンプレポリマー組成物Ｂ１に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリエチレングリコール（ＰＥＧ４００；

富士フィルム和光純薬株式会社製、平均分子量４００、官能基数２）９質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１２質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、比較例３のウレタン樹脂組成物を得た。比較例３のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に比較例３のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0134] 〔自己修復性評価〕

得られた膜状の硬化物の中央部分を、アルミホイルを丸めたもの又はステンレス製のワイヤーブラシでこすり、傷をつけた。レーザー顕微鏡像にて傷の状態を観察後、傷をつけたサンプルを６０℃、９０℃及び１２０℃それぞれで１８時間加熱し、その後、加熱前後の傷の修復状態をレーザー顕微鏡像にて観察し、下記基準で評価した。評価結果を表１に示す。

◎：加熱前につけた傷が完全回復

○：一部深い傷（１．０μｍ超）が回復

△：浅い傷（０．１μｍ～１．０μｍ）が回復

×：傷が回復しない

[0135] 〔耐着色性試験〕

得られた膜状の硬化物について、分光光度計（日立ハイテク社製ＵＨ３９００Ｄ）で測定したスペクトルからＹＩ（イエローインデックス）を算出し、耐着色性の評価を行った。評価結果を表１に示す。ＹＩ値が小さいほど、着色を抑制する性能に優れているといえる。

[0136]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ウレタンプレポリマー組成物A1		93			93				
ウレタンプレポリマー組成物A2			84						
ウレタンプレポリマー組成物A3				90		89			
ウレタンプレポリマー組成物B1							81		81
ウレタンプレポリマー組成物B2								82	
PTMG1000		24	24	25			24	25	
PEG400					9	10			9
G300		33	38	35	33	35	38	35	38
自己修復性	60℃	△	△	△	△	△	○	×	×
	90℃	○	○	△	○	△	○	×	○
	120℃	○	○	◎	◎	○	○	×	○
耐着色性		0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	2.0	0.1	2.0

[0137] ２．ウレタンプレポリマー組成物を作製せずに、硬化物を作製する場合

〔実施例６〕

イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物としての化合物Ｎｏ．２－１を７質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部混合した。この混合物に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、実施例６のウレタン樹脂組成物を得た。実施例６のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に実施例６のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0138] 〔比較例４〕

イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部

、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としての４，４’－ジチオジフェノールを６質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部混合した。この混合物に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、比較例４のウレタン樹脂組成物を得た。比較例４のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５であった。

スライドガラス基板上に比較例４のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0139] 〔比較例５〕

イソシアネート化合物としてのイソホロンジイソシアネートを５０質量部、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのトリエチレングリコール（富士フィルム和光純薬株式会社製、官能基数２）を４質量部、溶媒としてのメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を２５質量部、触媒としてのジラウリン酸ジブチル錫を０．１質量部混合した。この混合物に対し、ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物としてのポリテトラメチレンエーテルグリコール（ＰＴＭＧ１０００；三菱ケミカル株式会社製、平均分子量１０００、官能基数２）２４質量部及びポリエーテルポリオール（Ｇ３００；株式会社ＡＤＥＫＡ製、平均分子量３００、官能基数３）３８質量部を溶媒としての１５質量部のメチルエチルケトン（ＭＥＫ）に混合した溶液を加え、比較例５のウレタン樹脂組成物を得た。比較例５のウレタン樹脂組成物における水酸基当量に対するイソシアネート基当量の比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、０．９５あった。

スライドガラス基板上に比較例５のウレタン樹脂組成物を、Ｎｏ．４２のバーコーター（９６μｍ）により塗布し、８０℃で１８時間加熱して膜状の硬化物を作製した。

[0140] 〔自己修復性評価〕

得られた膜状の硬化物の中央部分を、アルミホイルを丸めたもの又はステンレス製のワイヤーブラシでこすり、傷をつけた。レーザー顕微鏡像にて傷の状態を観察後、傷をつけたサンプルを６０℃、９０℃及び１２０℃それぞれで１８時間加熱し、その後、加熱前後の傷の修復状態をレーザー顕微鏡像にて観察し、下記基準で評価した。評価結果を表２に示す。

◎：加熱前につけた傷が完全回復

○：一部深い傷（１．０μｍ超）が回復

△：浅い傷（０．１μｍ～１．０μｍ）が回復

×：傷が回復しない

[0141] 〔耐着色性試験〕

得られた膜状の硬化物について、分光光度計（日立ハイテク社製ＵＨ３９００Ｄ）で測定したスペクトルからＹＩ（イエローインデックス）を算出し、耐着色性の評価を行った。評価結果を表２に示す。ＹＩ値が小さいほど、着色を抑制する性能に優れているといえる。

[0142] [表2]

		実施例6	比較例4	比較例5
イソホロンジイソシアネート		50	50	50
化合物No. 2－1		7		
4, 4’－ジチオジフェノール			6	
PTMG1000		24	24	24
トリエチレングリコール				4
G300		38	38	38
自己修復性	60℃	△	○	×
	90℃	○	○	×
	120℃	○	○	×
耐着色性		0. 4	2. 0	0. 1

[0143] 上記結果より、本開示のウレタン樹脂組成物によれば、自己修復力及び耐着色性のバランスに優れた硬化物を得ることができる。

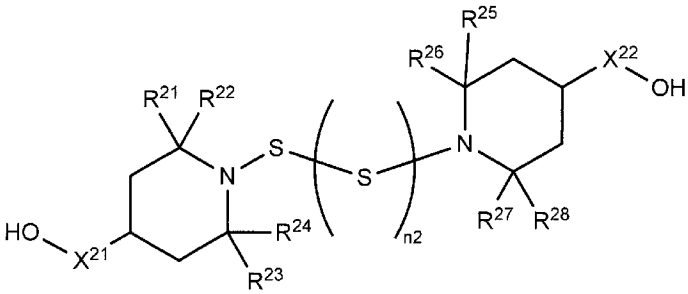
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも１種のポリオール化合物と、少なくとも１種のイソシアネート化合物と、を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むウレタンプレポリマー組成物であり、

前記ポリオール化合物がＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物を含むことを特徴とする、ウレタンプレポリマー組成物。

[請求項2] 前記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、下記一般式（２）又は一般式（３）で表される化合物であることを特徴とする、請求項１に記載のウレタンプレポリマー組成物。

[化1]



(2)

（一般式（２）中、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}、R^{25}、R^{26}、R^{27}及びR^{28}は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は前記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－２から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。前記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－２から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－２：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－２：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

X^{21}及びX^{22}は、それぞれ独立して、直接結合、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は前記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－３から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。前記置換基を有している

脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－３から選択される原子又は基で置き換えられている。

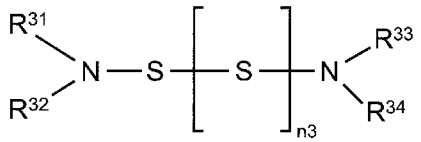
群Ｉ－３：－Ｏ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－３：ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

ｎ２は、１～５の整数である。）

[化2]



(3)

（一般式（３）中、R^{31}、R^{32}、R^{33}及びR^{34}は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式（３－１）で表される基、炭素原子数１～２０の無置換若しくは置換基を有している脂肪族炭化水素基、又は前記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－４から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。前記置換基を有している脂肪族炭化水素基中の水素原子の１つ以上は、下記群ＩＩ－４から選択される原子若しくは基で置き換えられている。

群Ｉ－４：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯ－、－ＣＯ－ＮＲ’－、－ＮＲ’－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＮＲ’－

群ＩＩ－４：アクリル基、メタクリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

Ｒ’は、それぞれ独立して、水素原子又は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ’が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

R^{31}及びR^{32}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表され

る基を表し、R^{33}及びR^{34}のうちの１つ以上は、下記一般式（３－１）で表される基を表す。

[化3]

$$*-L^{41}-OH \qquad (3\text{-}1)$$

一般式（３－１）中、L^{41}は、直接結合、炭素原子数１～２０の脂肪族炭化水素基又は前記脂肪族炭化水素基中のメチレン基の１つ以上が下記群Ｉ－５から選択される二価の基で置き換えられた基を表す。

群Ｉ－５：－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－

＊は、一般式（３）中の窒素原子との結合位置を表す。

ｎ３は、１～５の整数である。）

[請求項3] 前記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、前記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする、請求項２に記載のウレタンプレポリマー組成物。

[請求項4] 前記ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物が、前記一般式（３）で表される化合物であることを特徴とする、請求項２に記載のウレタンプレポリマー組成物。

[請求項5] ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、請求項１～４のいずれか一項に記載のウレタンプレポリマー組成物とを含むことを特徴とするウレタン樹脂組成物。

[請求項6] 請求項５に記載のウレタン樹脂組成物の硬化物。

[請求項7] ＮＳＳＮ結合を有さない水酸基含有化合物と、イソシアネート化合物と、ＮＳＳＮ結合を有する水酸基含有化合物とを含むことを特徴とするウレタン樹脂組成物。

[請求項8] 請求項７に記載のウレタン樹脂組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/38(2006.01)i; ***C08G 18/10***(2006.01)i; ***C08G 18/32***(2006.01)i
FI: C08G18/38 057; C08G18/10; C08G18/32 003

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

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	CN 111253610 A (WENG, Qiumei) 09 June 2020 (2020-06-09) claims, paragraph [2076], column "examples" (for example, [example 29]), etc.	1-8
X	CN 111040110 A (WENG, Qiumei) 21 April 2020 (2020-04-21) claims, column "examples" (for example, [example 34]), etc.	1-8
X	CN 111378168 A (WENG, Qiumei) 07 July 2020 (2020-07-07) claims, column "examples" (for example, [example 6], etc.	1-8
X	TAKAHASHI, Akira et al. Thermally Adjustable Dynamic Disulfide Linkages Mediated by Highly Air-Stable 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-sulfanyl (TEMPS) Radicals. Angewandte Chemie. International Edition. 2017, vol. 56, no. 8, pp. 2016-2021, ISSN: 1433-7851 [scheme 1], etc.	1-8
X	TSURUMI, Nao et al. A Strategy toward Cyclic Topologies Based on the Dynamic Behavior of a Bis(hindered amino)disulfide Linker. Angewandte Chemie. International Edition. 2020, vol. 59, no. 11, pp. 4269-4273, ISSN: 1433-7851 [scheme 2], etc.	1-8

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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 2024	**18 June 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010461

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-202980 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraph [0039], column "examples", etc.	1-8
X	WO 2020/175321 A1 (ADEKA CORPORATION) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, paragraph [0075], column "examples", etc.	1-8
X	WO 2022/230745 A1 (ADEKA CORPORATION) 03 November 2022 (2022-11-03) claims, paragraph [0123], column "examples", etc.	1-8
A	JP 2022-37478 A (ADEKA CORPORATION) 09 March 2022 (2022-03-09)	1-8
A	JP 2022-37479 A (ADEKA CORPORATION) 09 March 2022 (2022-03-09)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010461

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111253610 A	09 June 2020	(Family: none)	
CN 111040110 A	21 April 2020	(Family: none)	
CN 111378168 A	07 July 2020	(Family: none)	
JP 2017-202980 A	16 November 2017	(Family: none)	
WO 2020/175321 A1	03 September 2020	US 2022/0153698 A1 claims, paragraph [0082], column "examples", etc. EP 3932906 A1 CN 113544120 A KR 10-2021-0133236 A TW 202100511 A	
WO 2022/230745 A1	03 November 2022	CN 117203187 A KR 10-2024-0001162 A TW 202311205 A	
JP 2022-37478 A	09 March 2022	(Family: none)	
JP 2022-37479 A	09 March 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010461

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 18/38(2006.01)i; C08G 18/10(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i
FI: C08G18/38 057; C08G18/10; C08G18/32 003

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））

C08G18/00-18/87

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	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	CN 111253610 A (WENG Qiumei) 09.06.2020 (2020-06-09) 特許請求の範囲,[2076],実施例欄(例えば[実施例29])等	1-8
X	CN 111040110 A (WENG Qiumei) 21.04.2020 (2020-04-21) 特許請求の範囲,実施例欄(例えば[実施例34])等	1-8
X	CN 111378168 A (WENG Qiumei) 07.07.2020 (2020-07-07) 特許請求の範囲,実施例欄(例えば[実施例6])等	1-8
X	TAKAHASHI Akira et al., Thermally Adjustable Dynamic Disulfide Linkages Mediated by Highly Air-Stable 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-sulfanyl (TEMPS) Radicals, Angewandte Chemie, International Edition, 2017, Vol.56, No.8, p.2016-2021, ISSN: 1433-7851 [Scheme 1.]等	1-8
X	TSURUMI Nao et al., A Strategy toward Cyclic Topologies Based on the Dynamic Behavior of a Bis(hindered amino)disulfide Linker, Angewandte Chemie, International Edition, 2020, Vol.59, No.11, p.4269-4273, ISSN: 1433-7851 [Scheme 2.]等	1-8

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"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
04.06.2024	18.06.2024

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）

前田　孝泰 4J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	JP 2017-202980 A (国立大学法人東京工業大学) 16.11.2017 (2017-11-16) 特許請求の範囲,[0039],実施例欄等	1-8
X	WO 2020/175321 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求の範囲,[0075],実施例欄等	1-8
X	WO 2022/230745 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 03.11.2022 (2022-11-03) 請求の範囲,[0123],実施例欄等	1-8
A	JP 2022-37478 A (株式会社ＡＤＥＫＡ) 09.03.2022 (2022-03-09)	1-8
A	JP 2022-37479 A (株式会社ＡＤＥＫＡ) 09.03.2022 (2022-03-09)	1-8

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/JP2024/010461

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111253610 A	09.06.2020	（ファミリーなし）	
CN 111040110 A	21.04.2020	（ファミリーなし）	
CN 111378168 A	07.07.2020	（ファミリーなし）	
JP 2017-202980 A	16.11.2017	（ファミリーなし）	
WO 2020/175321 A1	03.09.2020	US 2022/0153698 A1 特許請求の範囲,[0082],実施例欄等 EP 3932906 A1 CN 113544120 A KR 10-2021-0133236 A TW 202100511 A	
WO 2022/230745 A1	03.11.2022	CN 117203187 A KR 10-2024-0001162 A TW 202311205 A	
JP 2022-37478 A	09.03.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-37479 A	09.03.2022	（ファミリーなし）	