

(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
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/125893 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 175/06 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01) C09D 175/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053512
- (22) 国際出願日: 2016年2月5日(05.02.2016)
- (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 2015-022265 2015年2月6日(06.02.2015) JP
特願 2015-050055 2015年3月12日(12.03.2015) JP
特願 2015-117378 2015年6月10日(10.06.2015) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 田中高廣(TANAKA Takahiro); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 齋藤鉄平(SAITO Teppei); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 重安真治(SHIGEYASU Shinji); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (JP). 城野孝喜(JONO

Takaki); 〒2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内 Kanagawa (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: URETHANE RESIN COMPOSITION FOR COATING AND TEXTURED COATING IN WHICH SAID COMPOSITION IS USED

(54) 発明の名称: 塗料用ウレタン樹脂組成物及び該組成物を用いた触感塗料

(57) Abstract: First, a urethane resin composition for a coating obtained by reacting a polyol having a number of hydroxyl functional groups within at least a certain range and a common polyisocyanate is used in a coating material to provide a urethane resin composition for coating and a composition for textured coating that are durable and chemically resistant to ultraviolet absorbers, etc., and have a soft texture. Second, a composition in which the polyol contains a polycarbonate diol containing specific structural units and the (meth)acrylate contains one or more hydroxyl groups and one or more (meth)acryloyl groups is provided to provide an active-energy-ray-curable resin composition endowed with adequate handling performance and low-temperature liquidity and exhibiting excellent heat resistance and water resistance, as well as grip and low-temperature flexibility in the cured film formed.

(57) 要約: 第一に、紫外線吸収剤等への耐薬品性、耐久性と柔軟な風合いを両立する塗料用ウレタン樹脂組成物及び触感塗料用組成物を提供するために、少なくともある範囲の水酸基官能基数を有するポリオールと一般的なポリイソシアネートとを反応させて得られる塗料用ウレタン樹脂組成物をコーティング材に使用する。第二に、十分なハンドリング性能と低温液性を備えるとともに、形成される硬化膜の低温屈曲性やグリップ性、耐水性や耐熱性にも優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供するために、ポリオールが特定の構造単位を含むポリカーボネートジオール、(メタ)アクリレートが1個以上の水酸基と1個以上の(メタ)アクリロイル基を含む組成物を提供する。

WO 2016/125893 A1

明 細 書

発明の名称：

塗料用ウレタン樹脂組成物及び該組成物を用いた触感塗料

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイソシアネートと、特定のポリオールと、艶消し剤とを含有する塗料用ウレタン樹脂組成物、及び該組成物を用いた触感塗料、並びに活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は、耐摩耗性、屈曲性、可撓性、柔軟性、加工性、接着性、耐薬品性等の諸物性に優れ、且つ各種加工法への適性にも優れるため、電子機器部材、衣料、家具、家電、日用雑貨、建築・土木、及び自動車部材へのコーティング材、インキ、接着剤、塗料等の樹脂成分として、又はフィルム、シート等の各種成形体として広く使用されている。イソシアネートと反応させるポリオール成分としてはポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールが用いられてきた。更には、近年、耐加水分解性、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性等の高い要求からポリカーボネートジオールを用いることが提案されている（特許文献1）。しかし、一方で手触りがソフトである（ソフトフィール性）触感塗料の要望に対して硬い手触りとなってしまうため、耐久性とソフトな触感を得るために特定の構造のポリカーボネートジオールを使用することも提案されている（特許文献2）。

[0003] また、不飽和基含有ウレタン樹脂は、柔軟性に富み、強靱な硬化膜を形成し得ることから、活性エネルギー線硬化型の樹脂として、例えば、インキ、塗料、接着剤、コーティング剤、表面処理剤等に広く使用されている。

[0004] 一般に、不飽和基含有ウレタン樹脂は、ポリオール成分、イソシアネート成分、及びラジカル重合性の水酸基含有不飽和モノマー成分を反応させて得られる。ここで、ポリオール成分としては、ポリカーボネートジオールは柔軟性が乏しいことから、ポリエーテルやポリエステル等が一般に使用される

(例えば、特許文献3参照)。

[0005] 近年、不飽和基含有ウレタン樹脂には、さらなる柔軟性、屈曲性の向上とともに、当該樹脂から得られた硬化膜については、耐水性、耐熱性等の耐久性が要求されている。

[0006] 不飽和基含有ウレタン樹脂の柔軟性や屈曲性を向上させるには、樹脂自体の高分子量化が必要である。

[0007] しかしながら、形成される硬化膜の柔軟性や屈曲性等を向上させようとして、不飽和基含有ウレタン樹脂を高分子量化すると、樹脂の粘度が上昇し、ハンドリング性が低下し、低温液性が悪化する傾向があった。また当該樹脂から得られた硬化膜は、低温での屈曲性やグリップ性が低下する傾向にあり、耐水性や耐熱性も十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2007-238797号公報

特許文献2：日本国特開2009-280665号公報

特許文献3：日本国特開2003-40965号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は以上のような背景技術に鑑みてなされたものであり、第一の課題は、紫外線吸収剤等への耐薬品性、耐久性と柔軟な風合いを両立する塗料用ウレタン樹脂組成物及び触感塗料用組成物を提供することであり、第二の課題は、十分なハンドリング性能と低温液性を備えるとともに、形成される硬化膜の低温屈曲性やグリップ性、耐水性や耐熱性にも優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち本発明は、以下に示す実施形態を含む。

[0012] [1] ポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、及び艶消し剤（D）を含むポリウレタン樹脂組成物において、ポリオール（A）がポリカーボネートジオール（a1）と水酸基官能基数が3以上であるポリエステルポリオール（a2）を含み、ポリオール（A）の平均水酸基官能基数が2.3～3.5、水酸基価が70～285 mg KOH/gであり、且つ（a1）と（a2）の質量比が（a1）／（a2）＝75／25～55／45であることを特徴とする塗料用ウレタン樹脂組成物。

[0013] [2] ポリオール（A）が、ポリカーボネートジオール（a1）と水酸基官能基数が3以上であるポリエステルポリオール（a2）と水酸基官能基数が2以上3未満であるポリエステルポリオール（a3）とを含むことを特徴とする上記[1]に記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。

[0014] [3] ポリエステルポリオール（a2）、（a3）が、環状エステル化合物を開環付加重合することで得られるポリエステルポリオールであることを特徴とする上記[1]又は[2]に記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。

[0015] [4] ポリイソシアネート（B）が、脂肪族イソシアネートの三量体を含むことを特徴とする上記[1]乃至[3]のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。

[0016] [5] 艶消し剤（D）が、無機微粉体及び有機微粉体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する上記[1]乃至[4]のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。

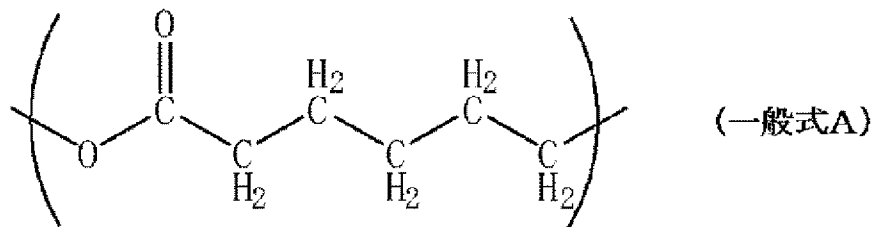
[0017] [6] 艶消し剤（D）がシリカであることを特徴とする上記[1]乃至上記[4]のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。

[0018] [7] 上記[1]乃至上記[6]のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物を含む触感塗料。

[0019] [8] ポリオール（A）、（メタ）アクリレート（a6）及びポリイソシアネート（B）を含むポリウレタン樹脂組成物において、ポリオール（A）が、3-メチルー1,5-ペンタンジオールをモノマー単位として含むポリ

カーボネートジオール（a 4）、及び下記一般式 A で表わされる構造単位を含むポリカーボネートジオール（a 5）からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、（メタ）アクリレート（a 6）が 1 個以上の水酸基と 1 個以上の（メタ）アクリロイル基とを含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

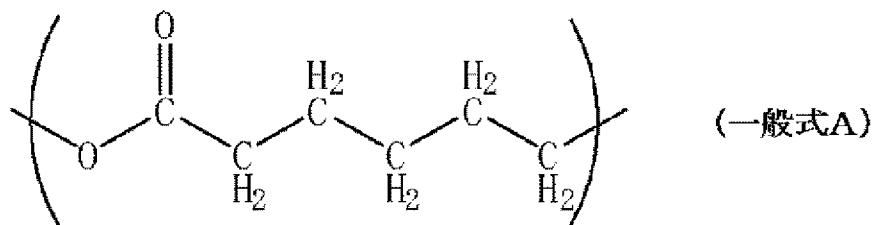
[0020] [化1]



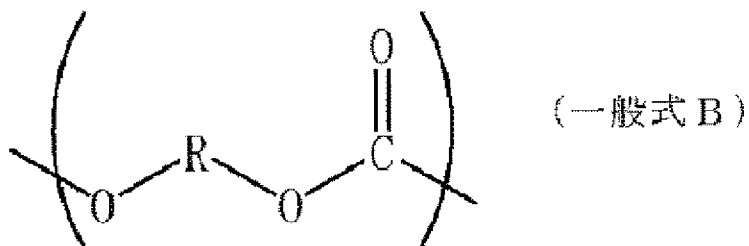
[0021] [9] 上記ポリカーボネートジオール（a 4）の数平均分子量が、300～5,000の範囲であることを特徴とする上記[8]に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[10] 上記ポリカーボネートジオール（a 5）が、下記一般式 A で表わされる構造単位と下記一般式 B で表わされる構造単位を含むことを特徴とする上記[8]に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0022] [化2]



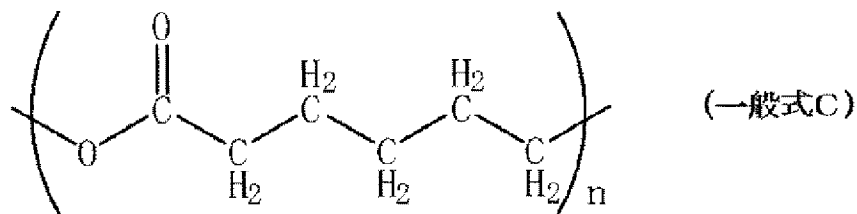
[0023] [化3]



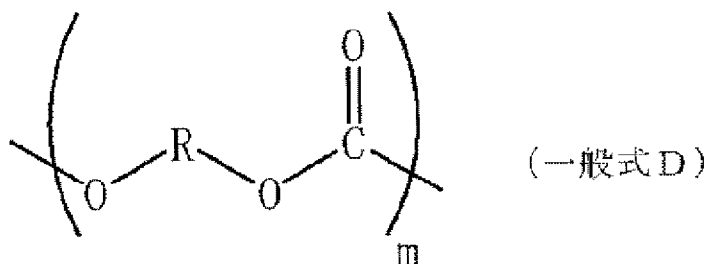
[0024] (式中、Rは各々独立して、2価の炭化水素基であり、置換基を有していても良い。上記炭化水素基中の1つ以上の炭素原子は、2価の芳香族基、2価のヘテロ環式基、又は2価の架橋炭素環基で置換されていても良く、上記炭化水素基中の末端以外の1つ以上の炭素原子が酸素原子又は硫黄原子で置換されていても良い。)

[11] 上記ポリカーボネートジオール(a5)が、下記一般式Cで表わされる構造と下記一般式Dで表わされる構造を含む化合物であって、下記一般式Cで表わされる構造と下記一般式Dで表わされる構造を、 $n/m = 80/20 \sim 5/95$ (モル比) の割合で含有することを特徴とする上記[8]又は[10]に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0025] [化4]



[0026] [化5]



[0027] (式中、Rは各々独立して、2価の炭化水素基であり、置換基を有していても良い。上記炭化水素基中の1つ以上の炭素原子は、2価の芳香族基、2価のヘテロ環式基、又は2価の架橋炭素環基で置換されていても良く、上記炭化水素基中の末端以外の1つ以上の炭素原子が酸素原子又は硫黄原子で置換されていても良い。 $n \geq 1$, $m \geq 1$ である。)

[12] 上記ポリカーボネートジオール(a5)の数平均分子量が、80

0～5，000の範囲であることを特徴とする上記〔8〕、〔10〕又は〔11〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0028] 〔13〕上記（メタ）アクリレート（a6）の分子量が、100～3,000の範囲であることを特徴とする上記〔8〕乃至〔12〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0029] 〔14〕上記（メタ）アクリレート（a6）が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記〔8〕乃至〔13〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0030] 〔15〕上記ポリイソシアネート（B）が、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする上記〔8〕乃至〔14〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0031] 〔16〕上記ポリウレタン樹脂組成物の数平均分子量が、1,000～200,000であり、且つ不飽和度が0.1～1mol/kgであることを特徴とする上記〔8〕乃至〔15〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0032] 〔17〕さらに光重合開始剤を、上記ポリウレタン樹脂組成物100質量部に対して0.01～15質量部含有することを特徴とする上記〔8〕乃至〔16〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0033] 〔18〕上記〔8〕乃至〔17〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる塗料。

[0034] なお、本発明において、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を指し、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレ

ート又はメタクリレートを指す。

発明の効果

[0035] 本発明の塗料用ウレタン樹脂組成物は、第一の効果として、耐薬品性（特に耐紫外線吸収剤性）とソフトな手触り（ソフトフィール性）を両立させた塗膜を形成することができる。また、本発明によれば、第二の効果として、十分な樹脂のハンドリング性と低温液性、硬化性能を備えるとともに、形成される硬化膜もまた低温屈曲性やグリップ性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂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

[0036] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0037] 本発明の第一の形態は、塗料用ウレタン樹脂組成物に関するものであって、ポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、及び艶消し剤（D）を含むポリウレタン樹脂組成物において、ポリオール（A）がポリカーボネートジオール（a 1）と水酸基官能基数が3以上であるポリエステルポリオール（a 2）を含み、ポリオール（A）の平均水酸基官能基数が2.3～3.5、水酸基価が70～285 mg KOH/gであり、且つ（a 1）と（a 2）の質量比が（a 1）/（a 2）＝75/25～55/45であることをその特徴とする。

[0038] また、本発明の第二の形態は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関するものであって、ポリオール（A）、（メタ）アクリレート（a 6）及びポリイソシアネート（B）を含むポリウレタン樹脂組成物であって、ポリオール（A）が、3-メチル-1,5-ペンタンジオールをモノマー単位として含むポリカーボネートジオール（a 4）、及び上記一般式Aで表わされる構造単位を含むポリカーボネートジオール（a 5）からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、（メタ）アクリレート（a 6）が1個以上の水酸基と1個以上の（メタ）アクリロイル基とを含むことをその特徴とする。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、後述するとおり塗料としても用いられる。

本発明の第一の形態において、ポリオール（A）とは、ポリカーボネートジオール（a 1）とポリエステルポリオール（a 2）を含むもの、又はポリカーボネートジオール（a 1）とポリエステルポリオール（a 2）と（a 3）を含むものである。

[0039] ポリカーボネートジオール（a 1）はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート類等のカーボネート類と、グリコールとの反応によって得ることができる。

[0040] また、ポリカーボネートジオール（a 1）として、後述するポリカーボネートジオール（a 4）、ポリカーボネートジオール（a 5）を使用することができる。

[0041] グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（ β -ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール群の中から選ばれる。これらは単独で用いても2種類以上組み合わせて用いても良い。

[0042] 本発明におけるポリカーボネートジオール（a 1）としては、カーボネー

ト類としてアルキレンカーボネートを用い、グリコール類としては入手しやすいことや耐薬品性の観点から1, 6-ヘキサンジオールを用いて反応させたものが好ましい。

[0043] 本発明におけるポリエステルポリオール (a 2) は、水酸基官能基数が3以上の多官能のものであり、特に多価アルコールを含むポリオールとジカルボン酸成分から得られるポリエステルポリオールや、多価アルコールを開始剤としてラクトン類などの環状エステル化合物を開環付加重合することで得られるポリオールが好ましい。

[0044] 上記の多価アルコールとしては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられ、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコールなどの2官能アルコールを性能を低下させない範囲で併用しても良い。これらアルコールとシュウ酸、マロン酸、マレイン酸、アジピン酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸などの多塩基酸とを、公知の縮合方法によって作製したポリエステルポリオールを使用することができる。

[0045] また、好ましいラクトン類としては β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -カプロラクトン、 β -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ε -カプロラクトン、 α -メチル- ε -カプロラクトン、 β -メチル- ε -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 ε -カプリロラクトン、 ε -パルミトラクトンなどが挙げられ、これらの中から選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。中でもトリメチロールプロパンを開始剤とした ε -カプロラクトンの開環付加重合体が重合時の安定性及び経済性の点から好ましい。

[0046] 本発明におけるポリエステルポリオール (a 3) は、水酸基官能基数が2

以上3未満であり、特にグリコールとジカルボン酸成分から得られるポリエステルポリオールや、グリコールを開始剤としてラクトン類などの環状エステル化合物を開環付加重合することで得られるポリオールが好ましい。

[0047] 上記のグリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコールなどが挙げられ、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが併用できる。これらアルコールとシュウ酸、マロン酸、マレイン酸、アジピン酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸などの多塩基酸とを、公知の縮合方法によって作製したポリエステルポリオールを使用することができる。

[0048] また、好ましいラクトン類としては β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 β -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 α -カプロラクトン、 β -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 ϵ -カプリロラクトン、 ϵ -パルミトラクトンなどが挙げられ、これらの中から選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。中でもエチレングリコールを開始剤とした ϵ -カプロラクトンの開環付加重合体が重合時の安定性及び経済性の点から好ましい。

[0049] ポリカーボネートジオール(a1)とポリエステルポリオール(a2)、

又は $((a2) + (a3))$ の質量比は $(a1) / (a2) = 75 / 25 \sim 55 / 45$ 、 $(a1) / ((a2) + (a3)) = 75 / 25 \sim 55 / 45$ の範囲であり、より好ましくは $(a1) / (a2) = 70 / 30 \sim 60 / 40$ 、 $(a1) / ((a2) + (a3)) = 70 / 30 \sim 60 / 40$ の範囲である。 $(a1) / (a2)$ 、又は $((a2) + (a3))$ の質量比をこの範囲とすることでポリカーボネートジオールの凝集力とウレタン基濃度、ポリエステルポリオール含有量のバランスによりソフトな触感を与え、耐薬品性が向上する傾向となる。

[0050] このポリカーボネートジオール (a1) とポリエステルポリオール (a2)、(a3) は、単純に混合して用いても良いが、エステル交換反応することによって得られるポリオールを用いることにより、耐薬品性とソフトな手触りを両立させる他、溶剤への溶解性も向上する。

[0051] ポリオール (A) の平均水酸基官能基数は 2.3～3.5 であり、2.5～3.0 の範囲がより好ましい。平均水酸基官能基数を 2.3～3.5 とすることで架橋構造、ポリエステルポリオール含有量のバランスによりソフトな触感を与え、耐薬品性が向上する傾向となる。

[0052] ポリオール (A) の平均水酸基価は 75～285 mg KOH/g であり、90～180 mg KOH/g がより好ましい。平均水酸基価を 75～285 mg KOH/g とすることでポリカーボネートジオールの凝集力とウレタン基濃度のバランスによりソフトな触感を与え、耐薬品性が向上する傾向となる。

[0053] 本発明においては、ソフトフィール性の発現のために艶消し剤 (D) として粒径 1～30 μm の無機微粉体及び有機微粉体からなる群より選ばれる少なくとも一種が使用される。無機微粉体としては、シリカが好ましく使用され、ガラス、マイカ、ゼオライト、珪藻土、グラファイト、クレイ、タルク、炭酸カルシウムなどの塩類、金属、金属酸化物なども使用される。有機微粉体としては、ポリウレタンビーズが好ましく使用され、アクリル樹脂やポリアミドなどの各種の樹脂、シリコーンゴム、パルプ、セルロースなども使

用できる。これらの微粉体は二種以上を併用してもよい。微粉体は好ましくは球状であり、粒径は1～30 μm のものが好ましく使用され、それを超えるとざらざらした触感になってしまう。配合量はポリウレタン樹脂組成物の1～30質量%、好ましくは10～20質量%である。

[0054] 本発明には、必要に応じて有機溶剤を使用しても良い。

[0055] 有機溶剤としては、有機溶剤の存在下で反応に影響を与えないものが適宜選ばれる。有機溶剤の具体例としては、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル類、ジオキサン等のエーテル類、ヨウ化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミド等の極性非プロトン溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0056] ポリオール（A）と反応するポリイソシアネート（B）の具体例としては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのポリイソシアネートを原料として得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、ピュレット基含有ポリイソシアネート、ウレトニイミン基含有ポリイソシアネート等が挙げられ、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0057] ウレタン化反応は、無触媒でも反応が進行するが、公知のウレタン化反応

触媒を使用し、反応を促進することもできる。ウレタン化反応に使用できる触媒の具体例としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩を挙げることができる。

[0058] 本発明には、より物性を高め、また、各種物性を付加するために、添加剤として汎用されている、界面活性剤、レベリング剤、粘度調節剤、ゲル化防止剤、難燃剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解抑制剤、抗菌剤、充填剤、内部離型剤、補強材、導電性付与剤、帯電制御剤、帯電防止剤、分散剤、滑剤、染料、顔料その他の加工助剤を用いることができる。

[0059] 本発明の塗料用ウレタン樹脂組成物は、ソフトフィール塗料として、家電製品、OA製品、携帯電話、自動車内装部品、皮革表面処理などに用いる事ができ、ソフトな触感と、化粧品などに含まれる紫外線吸収剤や虫除け剤に対する耐久性を両立することができる。

[0060] ここで、本発明の効果で挙げられている耐紫外線吸収剤性の評価の指標に用いられる紫外線吸収剤について説明する。紫外線吸収剤としては、主に化粧品などに含まれるパラアミノ安息香酸系、けい皮酸系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、ベンゾイルトリアゾール系、その他の芳香族系紫外線吸収剤、及びこれら一種類以上からなる混合物であり、これらの物質が成形体やコーティング材のポリウレタン樹脂組成物に移行することで、成形体表面の外観劣化や粘着性を帯びるといった現象が見られる。

[0061] これらの紫外線吸収剤の中でも、特に、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、サリチル酸2-エチルヘキシル、サリチル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルベンゾイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、3,3-ジフェニル-2-シアノアクリル酸2-エチルヘキシルが成形体やコーティング材の耐紫外線吸収剤性の大きな阻害要因となり得る。

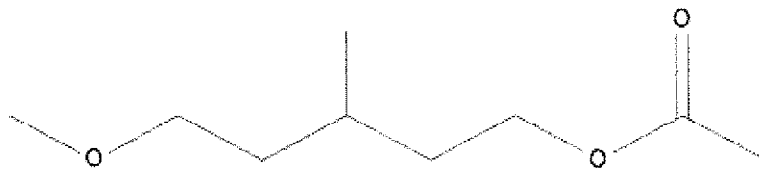
[0062] 虫除け剤としてはN,N-ジエチル-3-メチルベンズアミド(DEET)が多く使用され、優れた蚊の忌避効果があるが、皮膚に浸透したり、合成

皮革やプラスチックを損傷することが知られている。

[0063] 次に、本発明の第二の実施形態について説明する。

[0064] 本発明の第二の実施形態において、ポリカーボネートジオール（a 4）とは、カーボネート結合を介してポリオールに由来する炭化水素基が連結した高分子鎖と、この高分子鎖の両末端に結合した水酸基とを有するものであって、下記式で表される構造単位を有する。

[0065] [化6]



[0066] 本発明の第二の実施形態で用いるポリカーボネートジオール（a 4）は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート類等のカーボネート類と、3-メチルー1,5-ペンタンジオールとの脱アルコール反応又は脱フェノール反応によって得ることができる。

[0067] 本発明の第二の実施形態においては、ポリカーボネートジオール（a 4）には、3-メチルー1,5-ペンタンジオールと3-メチルー1,5-ペンタンジオール以外のグリコールとを併用してもよい。

[0068] 3-メチルー1,5-ペンタンジオール以外のグリコールとしては、特に限定するものではないが、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、ジエレングリコール、ジプロピレ

ングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールを挙げることができる。

[0069] ポリカーボネートジオール(a 4)の製造原料である、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとそれ以外のグリコールとのモル比([3-メチル-1, 5-ペンタンジオール] : [それ以外のグリコール])は、100 : 0 ~ 1 : 99が好ましく、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが1モル%未満になると液性が悪化するおそれがある。

[0070] 本発明の第二の実施形態において、ポリカーボネートジオール(a 4)の数平均分子量は、合成の容易さ、取り扱いやすさを考慮すると、300 ~ 5, 000の範囲が好ましい。

[0071] また、本発明の第二の実施形態においてポリカーボネートジオール(a 5)とは、カーボネート結合を介してポリオールに由来する炭化水素基が連結した高分子鎖と、この高分子鎖の両末端に結合した水酸基とを有するものであって、例えば、上記一般式Aで表わされる構造単位と上記一般式Bで表わされる構造単位の共重合(ブロック・ランダム等を含む)構造を有する。

[0072] 上記一般式Aで表わされる構造単位を有する化合物としては、例えば ϵ -カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオールを挙げることができる。

[0073] 上記一般式Bで表わされる構造単位を有する化合物は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート類等のカーボネート類と

、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類との反応によって得ることができる。これらのうち1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオールを好適に用いることができる。

[0074] 上記一般式B中、Rとしては、2価の炭化水素基であれば、特に限定するものではないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、イソヘキシレン基、ヘプチレン基、イソヘプチレン基、オクチレン基、イソオクチレン基等の脂肪族炭化水素基、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の脂環族炭化水素基、フェニレン基、トリレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0075] 上記一般式Bにおいて、Rは置換基を有していても良い。置換基としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

[0076] 上記Rにおいて、炭化水素基中の1つ以上の炭素原子は、2価の芳香族基、2価のヘテロ環式基、又は2価の架橋炭素環基で置換されていても良い。例えば、上記Rにおいて、2価の炭化水素基中の1つ以上の炭素原子がベンゼン、トルエン、ナフタレン等の芳香族環を有する化合物で置換されているもの、モルホリン、イミダゾール、ピリジン、キノリン等のヘテロ環を有す

る化合物で置換されているもの、ノルボルナン、デカリン等の架橋炭素環を有する化合物で置換されているものが挙げられ、式中Rで表わされる炭化水素基の末端以外の1つ以上の炭素原子が酸素原子で置換されたエーテル構造、ペルオキシド構造を有するもの、若しくは硫黄原子で置換されたスルフィド構造、ジスルフィド構造を有するものが挙げられる。

[0077] ポリカーボネートジオール(a5)が上記一般式Aで表わされる構造単位と上記一般式Bで表わされる構造単位とを含有する場合、ポリカーボネートジオール(a5)中の上記一般式Aで表わされる構造単位と上記一般式Bで表わされる構造単位のモル比は、80:20~5:95が好ましく、15:85~40:60がさらに好ましい。すなわち、ポリカーボネートジオール(a5)が、上記一般式Cで表わされる構造と上記一般式Dで表わされる構造を含む化合物であって、上記一般式Cで表わされる構造と上記一般式Dで表わされる構造が、 $n/m = 80/20 \sim 5/95$ (モル比)の割合で含有することが好ましく、15:85~40:60 (モル比)の割合で含有することがさらに好ましい。範囲外となると液性が悪化するおそれがある。

[0078] また、上記ポリカーボネートジオール(a5)が、上記一般式Cで表わされる構造と上記一般式Dで表わされる構造を含有する場合、上記一般式Cで表わされる構造と上記一般式Dで表わされる構造を、 $n/m = 80/20 \sim 5/95$ (モル比)の割合で含有することが好ましい。

[0079] 本発明の第二の実施形態において、ポリカーボネートジオール(a5)の数平均分子量は、合成の容易さ、取り扱いやすさを考慮すると、800~5,000が好ましく、1,000~3,500がさらに好ましい。

[0080] 本発明の第二の実施形態において、1個以上の水酸基と1個以上の(メタ)アクリロイル基とを含む(メタ)アクリレート(a6)としては、特に限定するものではないが、分子量が100~3,000、好ましくは100~2,000、さらに好ましくは100~1,000の範囲のものであり、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコール

モノアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物、グリセロールモノアクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリレート類、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物、グリセロールモノメタクリレート、グリセロールジメタクリレート等のメタクリレート類、アリルアルコール、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテル等のアリル化合物類等が挙げられる。

[0081] これらの中で、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物が好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが特に好ましい。また、(a 6)成分としては、上記した1種の化合物を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0082] 本発明の第二の実施形態において、ポリイソシアネート(B)としては、第一の実施形態にて記したポリイソシアネート(B)を用いることができる。これらの中でも、脂肪族イソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましく、イソホロンジイソシアネートがさらに好ましい。

[0083] 本発明の第二の実施形態において、上記したポリウレタン樹脂組成物は、ポリオール(A)、(メタ)アクリレート(a 6)及びポリイソシアネート(B)の反応生成物である不飽和基含有ウレタン樹脂を形成していても良い。

[0084] 本発明の第二の実施形態において、上記したポリウレタン樹脂組成物は、

数平均分子量が1,000～200,000であるものが好ましい。数平均分子量が上記範囲未満では、当該樹脂から形成される硬化膜の柔軟性や伸びが不十分となる傾向があり、上記範囲を超えると結晶性、粘度が非常に高くなるため製造安定性の確保が難しくなる傾向がある。より好ましい数平均分子量は10,000～50,000である。

[0085] また、本発明の第二の実施形態において、上記したポリウレタン樹脂組成物は、不飽和度が0.1～1mol/kgであるものが好ましい。ここで、不飽和度とは、樹脂1kgを製造するにあたって必要な(a6)成分のモル数を α molとし、(a6)成分1分子中に含まれるラジカル重合性不飽和結合の数を β 個とした場合、 $\alpha \times \beta$ で計算される値である。不飽和度が上記範囲未満では硬化性能が不十分であったり、当該樹脂から形成される硬化膜の架橋密度が小さくなり、十分な表面硬化性が得られなくなる傾向があり、上記範囲を超えると十分な表面硬化性は得られるものの、硬化膜が硬くなり、柔軟性、伸びに乏しくなる傾向がある。より好ましい範囲は0.1～0.5mol/kgである。

[0086] 本発明の第二の実施形態において、上記したポリウレタン樹脂組成物は、例えば、上記した(a4)及び(a5)からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分と、(a6)成分と、(B)成分とを有機溶媒に投入し、反応させることにより製造できる。

[0087] ここで、反応温度は、通常20～200℃であり、30～150℃の範囲が好ましい。また、反応はイソシアネート残基が無くなるまで適宜行えばよく、反応時間は通常10分間～48時間である。有機溶媒としては、第一の実施形態で記した有機溶媒を用いることができ、これらの溶媒は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0088] この反応時には、必要に応じて水酸基とイソシアネート基の反応を促進する反応触媒を添加することができる。このような反応触媒としては、オレイン酸鉛、テトラブチルスズ、三塩化アンチモン、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、

ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、テトラ-*n*-ブチル-1,3-ジアセチルオキシジスタノキサン、1,4-ジアザ[2,2,2]ビシクロオクタン、*N*-エチルモルホリン等を挙げることができる。

[0089] また、上記した(a4)及び(a5)からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分と、(a6)成分と、(B)成分との比率は、上記したポリウレタン樹脂組成物に要求される不飽和度、数平均分子量等に応じて決定すればよく、特に限定されない。例えば、数平均分子量が1,000~200,000で、不飽和度が0.1~1mol/kgの上記したポリウレタン樹脂組成物を製造するためには、上記した(a4)及び(a5)からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分と、(a6)成分と、(B)成分との総合計量(固形分)を100質量%とした場合に、上記した(a4)及び(a5)からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分が50~90質量%、(a6)成分が2~20質量%、(B)成分が5~40質量%であることが好ましい。また、反応触媒を使用する場合には、上記した(a4)及び(a5)からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分と、(a6)成分と、(B)成分と総合計量(固形分)100質量部に対して、0.005~1.0質量部の範囲で使用する事が好ましい。

[0090] 本発明の第二の実施形態の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記した上記したポリウレタン樹脂組成物100質量部に対して、光重合開始剤を0.01~15質量部含有することが好ましく、活性エネルギー線を照射することにより硬化物が得られる。

[0091] 光重合開始剤としては、特に限定するものではないが、例えば、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α -ヒドロキシ- α, α' -ジメチルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテ

ル、ベンゾインイソプロピルブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等のケトン類、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン等のチオキサンソン類、ビスアシルホスフィンオキサイド、ベンゾイルホスフィンオキサイド等のホスフィン酸化物、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、カンファン-2, 3-ジオン、フェナントレンキノン等のキノン類等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は、単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0092] 本発明の第二の実施形態の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、特に限定するものではないが、例えば、電子線、紫外線、可視光線、レーザー光（近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザー等）が挙げられる。その照射量は必要に応じて調整してよい。

[0093] なお、本発明の第二の実施形態の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記した(a4)、(a5)、(a6)、(B)成分の他に、必要に応じて、有機溶媒、着色顔料、体質顔料、塗料用添加剤等を配合してもよい。

[0094] 有機溶媒としては、第一の実施形態で記した有機溶媒を用いることができ、これらの溶媒は、単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0095] 着色顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、酸化第二鉄（ベンガラ）、黄鉛、黄色酸化鉄、オーカー、群青、コバルトグリーン等の無機系顔料、アゾ系、ナフトール系、ピラズロン系、アントラキノ系、ペリレン系、キナクリドン系、ジスアゾ系、イソインドリノン系、ベンゾイミダゾール系、フタロシアニン系、キノフタロン系等の有機顔料が挙げられる。

[0096] 体質顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、重質炭酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、

ホワイトカーボン、珪藻土等が挙げられる。

[0097] 塗料用添加剤としては、特に限定するものではないが、例えば、可塑剤、触媒、防かび剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、増粘剤、艶消し剤、光安定剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0098] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、インキ、塗料、接着剤、コーティング剤、表面処理剤等、様々なコーティング用途に好適に用いることが出来る。当該樹脂組成物の塗布法は特に限定されるものではなく公知の手法から適宜選択すればよい。また、塗布量、塗膜の厚み、活性エネルギー線照射量等は、被塗装面の材質等に応じて適宜なものとするればよい。

[0099] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いて形成された塗膜は、形成された硬化膜について低温屈曲性、グリップ性、耐水性、耐熱性が要求される各種用途に好適に使用される。

実施例

[0100] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

[0101] [第一の実施形態]

[ポリオール製造1]

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリコールとして 1, 6-ヘキサンジオール（以下 1, 6-HG と略す。）のジエチルカーボネート（以下 DEC と略す。）に対する配合割合がモル比で 1.08 になるように、1, 6-HG を 830 g、DEC を 771 g 仕込むとともに、さらに反応触媒としてテトラブチルチタネート（以下、TBT と略す。）を 0.05 g 仕込み窒素気流下にて徐々に 190℃まで温度を上昇させた。エタノールの留出が緩慢となり蒸留塔の塔頂温度が 50℃以下となった時点で、反応温度は 190℃のまま、1.3 kPa まで徐々に減圧を行ない、1.3 kPa の圧力でさらに 7 時間反応させた。さらに 190℃の反応温度で 1.3 kPa 以下の減圧下、反応物の水酸基価が 54～58 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、ポリカーボネートジオール (Polyol-1)

を得た。得られた P o l y o l - 1 の水酸基価は 55.6 (mg-KOH/g) であった。

[0102] 〔ポリオール製造 2〕

ポリオール製造 1 で得られた P o l y o l - 1 を 645 g、ポリカプロラク トントリオール (PCL-305) を 350 g、1,6-HG を 4.85 g 仕込み、190℃でエステル交換反応を 5 時間行い、ポリオール (P o l y o l - 2) を得た。得られた P o l y o l - 2 の水酸基価は 150.8 (mg-KOH/g) であった。

[0103] 〔ポリオール製造 3〕

ポリオール製造 1 で得られた P o l y o l - 1 を 687 g、ポリカプロラク トントリオール (PCL-305) を 300 g、1,6-HG を 13.1 g 仕込み、190℃でエステル交換反応を 5 時間行い、ポリオール (P o l y o l - 3) を得た。得られた P o l y o l - 3 の水酸基価は 143.2 (mg-KOH/g) であった。

[0104] 〔ポリオール製造 4〕

ポリオール製造 1 で得られた P o l y o l - 1 を 503 g、ポリカプロラク トンジオール (PCL-220) を 215 g 仕込み、190℃でエステル 交換反応を 5 時間行い、ポリオール (P o l y o l - 4) を得た。得られた P o l y o l - 4 の水酸基価は 56.6 (mg-KOH/g) であった。

[0105] 〔ポリオール製造 5〕

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリコールとして 1,6-HG のジエチルカーボネート (以下 DEC と略す。) に対する配合 割合がモル比で 1.16 になるように、1,6-HG を 841 g、DEC を 723 g 仕込むとともに、さらに反応触媒としてテトラブチルチタネート (以下、TBT と略す。) を 0.05 g 仕込み窒素気流下にて徐々に 190℃ まで温度を上昇させた。エタノールの留出が緩慢となり蒸留塔の塔頂温度が 50℃以下となった時点で、反応温度は 190℃のまま、1.3 kPa まで 徐々に減圧を行ない、1.3 kPa の圧力でさらに 7 時間反応させた。さら

に190℃の反応温度で1.3 kPa以下の減圧下、反応物の水酸基価が110～114 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、ポリカーボネートジオール (Polyol-5) を得た。得られたPolyol-5の水酸基価は112.4 (mg-KOH/g) であった。

[0106] 〔ポリオール製造6〕

ポリオール製造1で得られたPolyol-1を854 g、ポリカプロラクトントリオール (PCL-305) を100 g、1,6-HGを46.2 g仕込み、190℃でエステル交換反応を5時間行い、ポリオール (Polyol-6) を得た。得られたPolyol-6の水酸基価は122.4 (mg-KOH/g) であった。

[0107] 〔ポリオール製造7〕

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリコールとして1,6-HGのDECに対する配合割合がモル比で1.05になるように、1,6-HGを826 g、DECを787 g仕込むとともに、さらに反応触媒としてテトラブチルチタネート (以下、TBTと略す。) を0.05 g仕込み窒素気流下にて徐々に190℃まで温度を上昇させた。エタノールの留出が緩慢となり蒸留塔の塔頂温度が50℃以下となった時点で、反応温度は190℃のまま、1.3 kPaまで徐々に減圧を行ない、1.3 kPaの圧力でさらに7時間反応させた。さらに190℃の反応温度で1.3 kPa以下の減圧下、反応物の水酸基価が35～39 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、ポリオールを得た。得られたポリオールの水酸基価は37.6 (mg-KOH/g) であった。次にこの得られたポリオールを575 g、ポリカプロラクトントリオール (PCL-305) を400 g、ポリカプロラクトンジオール (PCL-210) を25 g仕込み、190℃でエステル交換反応を5時間行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-7) を得た。得られたPolyol-7の水酸基価は145.3 (mg-KOH/g) であった。

[0108] 〔評価用塗膜の作成〕

表1の実施例1に示す通り、ポリオールを20g、艶消し剤ACEMAT TOK900（EVONIK社製 シリカ、粒径7.5 μ m）を5g、レベリング剤BYK-331（ビッケミー・ジャパン社製）を0.25g、触媒DOTDL（キシダ化学品）を0.05g配合し、さらに硬化剤も考慮して固形分=30%となるように酢酸ブチルを81.3g添加後、混合して主剤を得た。次に主剤水酸基モル数と硬化剤イソシアネート基モル数が1/1となるように硬化剤C-HXLV9.5gを主剤と混合し基材（ABS樹脂）に乾燥膜圧が60 μ mとなるように塗布し、80℃で2時間乾燥、さらに25℃で96時間養生させることにより塗膜を作製した。この塗膜を用いて物性の評価を行った。

実施例2～5、比較例1～6についても実施例1と同様に塗膜を作成し、物性の評価を行った。

[0109] その他、本発明で使用した原料を下記に示す。

PCL-305 ポリカプロラクトントリオール（分子量=550、水酸基価=305、官能基数=3） ダイセル社製

PCL-312 ポリカプロラクトントリオール（分子量=1250、水酸基価=135、官能基数=3） ダイセル社製

PCL-220 ポリカプロラクトンジオール（分子量=2000、水酸基価=56.1、官能基数=2） ダイセル社製

PCL-210 ポリカプロラクトンジオール（分子量=1000、水酸基価=112、官能基数=2） ダイセル社製

C-HXLV ポリイソシアネート硬化剤（NCO含量=23.2%） 東ソー社製

得られた塗膜については以下の項目について評価し、表1に結果を記載した。

[0110] 1. 触感

塗膜の表面を摩擦感テスターKSE-SE（カトーテック社製）を用い、ピアノ線摩擦子、荷重25gでグリップ感の指標となる摩擦力（ μ ）とざらつ

き感の指標となる摩擦力標準偏差 (μMD) を測定した。 $0.5 \leq \mu \leq 1.0$, $\mu MD \leq 0.012$ を満たすものを「○」、満たさないものを「×」とした。

[0111] 2-1. 耐薬品性

＜耐紫外線吸収剤性＞

下記化合物のグリセリン3%溶液をそれぞれ調製し、塗膜に各調製液を1滴垂らし、40℃で1時間放置後、拭き取り外観を目視で評価した。

[0112] ＜化合物＞

- (1) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン
- (2) サリチル酸-2-エチルヘキシル
- (3) サリチル酸-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル
- (4) 4-tert-ブチルベンゾイル (4-メトキシベンゾイル) メタン
- (5) 3, 3-ジフェニル-2-シアノアクリル酸-2-エチルヘキシル

＜評価基準＞

- ・塗膜の大部分に膨潤、皺、溶解を生じたもの（評価：×）
- ・塗膜の大部分に皺を生じたもの（評価：△）
- ・塗膜に滴下痕が残る程度に僅かにふくれを生じたもの（評価：○）
- ・塗膜に変化が見られないもの（評価：◎）

＜耐虫除け剤性＞

DEETのエタノール10%溶液を調製し、塗膜に調製液を1滴垂らし、40℃で1時間放置後、拭き取り外観を目視で評価した。

＜評価基準＞

- ・塗膜の大部分に膨潤、皺、溶解を生じたもの（評価：×）
- ・塗膜の大部分に皺を生じたもの（評価：△）
- ・塗膜に滴下痕が残る程度に僅かにふくれを生じたもの（評価：○）
- ・塗膜に変化が見られないもの（評価：◎）

[0113]

[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	比較例4	比較例5	比較例6
Polyol-1			14	12							10
Polyol-2	20										
Polyol-3		20									
Polyol-4						20					
Polyol-5							20				
Polyol-6									20		
Polyol-7					20						
PCL-305			6	8				20			10
PCL-312									20		
OHV	147.9	142.8	130.8	155.7	145.3	56.1	112.2	305	135	122.4	180.6
平均f	2.64	2.55	2.61	2.71	2.78	2	2	3	3	2.18	2.78
艶消し剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
レベリング剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
酢酸ブチル	81.3	80.3	78.7	82.5	80.9	75.8	61.4	105	79.3	77.5	86.3
C-HXLV	9.5	9.1	8.4	10	9.4	3.6	7.3	19.7	8.7	7.9	11.7
ウレタン基濃度	1.78	1.73	1.64	1.85	1.76	0.85	1.47	2.74	1.68	1.56	2.03
物性評価											
摩擦力 μ	0.54	0.6	0.63	0.65	0.58	0.74	0.36	0.62	0.71	0.31	0.32
標準偏差 μ MD	0.0077	0.010	0.0088	0.0092	0.0080	0.0105	0.0103	0.0091	0.0101	0.0059	0.0072
触感	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×
耐紫外線吸収剤性	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	◎	◎
耐虫除け剤性	○	○	○	◎	◎	×	◎	×	×	◎	◎

[0114] [第二の実施形態]

製造例 1.

〔ポリカーボネートジオールの製造 1〕

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリコールとして 3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール（以下 MPD と略す。）と 1, 6-ヘキサジオール（以下、1, 6-HG と略す。）をモル比で MPD / 1, 6-HG = 3 / 7 とし、このグリコールをジエチルカーボネート（以下、DEC と略す。）に対する配合割合がモル比で 1.05 になるように、MPD を 248 g、1, 6-HG を 579 g、DEC を 787 g 仕込むとともに、さらに反応触媒としてテトラブチルチタネート（以下、TBT と略す。）を 0.05 g 仕込み窒素気流下にて徐々に 190℃まで温度を上昇させた。エタノールの留出が緩慢となり蒸留塔の塔頂温度が 50℃以下となった時点で、反応温度は 190℃のまま、1.3 kPa まで徐々に減圧を行ない、1.3 kPa の圧力でさらに 7 時間反応させた。さらに 190℃の反応温度で 1.3 kPa 以下の減圧下、反応物の水酸基価が 35~40 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、ポリカーボネートジオールを得た (Polyol-8)。得られたポリオール化合物は、水酸基価が 37.4 mg-KOH/g (数平均分子量 (以下 Mn) = 3,000) であった。

[0115] 製造例 2.

〔ポリカーボネートジオールの製造 2〕

製造例 1 と同様の製造方法において、モル比で MPD / 1, 6-HG = 3 / 7 とし、DEC に対する配合割合がモル比で 1.08 になるように、MPD を 300 g、1, 6-HG を 700 g、DEC を 926.1 g 仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が 56.1 mg-KOH/g (Mn = 2,000) のポリカーボネートジオール (Polyol-9) を得た。

[0116] 製造例 3.

〔ポリカーボネートジオールの製造 3〕

製造例 1 と同様の製造方法において、モル比で MPD / 1, 6-HG = 3

／7とし、DECに対する配合割合がモル比で1.16になるように、MPDを300g、1,6-HGを700g、DECを862.2g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が112.2mg-KOH/g ($M_n=1,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-10)を得た。

[0117] 製造例4.

〔ポリカーボネートジオールの製造4〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=5／5とし、DECに対する配合割合がモル比で1.08になるように、MPDを500g、1,6-HGを500g、DECを926.1g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-11)を得た。

[0118] 製造例5.

〔ポリカーボネートジオールの製造5〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=9／1とし、DECに対する配合割合がモル比で1.05になるように、MPDを744g、1,6-HGを82.7g、DECを787g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が37.4mg-KOH/g ($M_n=3,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-12)を得た。

[0119] 製造例6.

〔ポリカーボネートジオールの製造6〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=9／1とし、DECに対する配合割合がモル比で1.08になるように、MPDを900g、1,6-HGを100g、DECを926.1g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-13)を得た。

[0120] 製造例7.

〔ポリカーボネートジオールの製造7〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=9

／1とし、DECに対する配合割合がモル比で1.38になるように、MPDを900g、1,6-HGを100g、DECを725.0g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が224.0mg-KOH/g ($M_n=500$)のポリカーボネートジオール (Polyol-14)を得た。

[0121] 製造例8.

〔ポリカーボネートジオールの製造8〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=10／0とし、DECに対する配合割合がモル比で1.08になるように、MPDを1000g、1,6-HGを0g、DECを926.1g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-15)を得た。

[0122] 製造例9.

〔ポリカーボネートジオールの製造9〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=0／10とし、DECに対する配合割合がモル比で1.05になるように、MPDを0g、1,6-HGを827g、DECを787g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が37.4mg-KOH/g ($M_n=3,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-16)を得た。

[0123] 製造例10.

〔ポリカーボネートジオールの製造10〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=0／10とし、DECに対する配合割合がモル比で1.08になるように、MPDを0g、1,6-HGを1000g、DECを926.1g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-17)を得た。

[0124] 製造例11.

〔ポリカーボネートジオールの製造11〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比でMPD／1,6-HG=0

／10とし、DECに対する配合割合がモル比で1.16になるように、MPDを0g、1,6-HGを1000g、DECを862.2g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が112.2mg-KOH/g ($M_n=1,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-18)を得た。

[0125] 製造例12.

〔ポリカーボネートジオールの製造12〕

製造例1と同様の製造方法において、モル比で1,5-ペンタンジオール／1,6-HG=5/5とし、DECに対する配合割合がモル比で1.07になるように、1,5-ペンタンジオールを385g、1,6-HGを436g、DECを814g仕込む以外は同様の方法で合成し水酸基価が56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$)のポリカーボネートジオール (Polyol-19)を得た。

[0126] なお、以下の比較例において、Polyol-20として、東ソー社製 ニッポラン-4010 (ポリ1,4-ブチレンアジペート、水酸基価56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$))を使用した。また、Polyol-21としては、保土谷化学社製 PTG-2000SN (ポリテトラメチレングリコール、水酸基価56.1mg-KOH/g ($M_n=2,000$))を使用した。

[0127] 実施例6.

〔不飽和基含有ウレタン樹脂の製造〕

攪拌機、温度計、加熱装置を組んだ2Lの4口フラスコに、Polyol-8、443.4gと、イソホロンジイソシアネート (以下、IPDIと略す) 43.7gと、ジオクチルスズジラウレート (以下DOTDLと略す) 0.2g、メチルエチルケトン (以下、MEKと略す) 500gを投入し、70℃において約12時間攪拌し反応させた。その後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (以下、HEMAと略す) 12.7gを投入し、70℃において約12時間攪拌し反応させた。

[0128] 反応終了は、赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が観測され

なくなったの

を確認した。このようにして、数平均分子量 30,000、不飽和度 0.20 mol/k

g の不飽和基含有ウレタン樹脂を固形分として 50 質量%含有する樹脂溶液を得た。得ら

れた樹脂溶液について、下記の方法によりハンドリング性と低温液性を評価した。結果を

表 2、表 3 に示す。

[0129] [活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いたフィルム作製]

得られた樹脂溶液中の不飽和基含有ウレタン樹脂固形分 100 質量部に対して、1.5 質量部の光重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ社製イルガキュア 184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）を加えて樹脂組成物を調製し、この樹脂組成物を離型紙上に約 200 μm の膜厚でコーティングした（グリップ性評価については PET 基材を使用した）。その後、40℃において 24 時間放置して、有機溶媒を完全に揮発させてから、紫外線を 100 mJ/cm^2 照射してフィルム（硬化膜）を形成した。この硬化膜について、下記の評価方法により低温屈曲性（柔軟性）、グリップ性、耐熱水性、耐熱性を評価した。結果を表 2、表 3 に示す。

[0130] [評価方法]

（１）ハンドリング性.

得られた不飽和基含有ウレタン樹脂溶液のハンドリング性を以下の３段階で評価した。200 μm アプリーケーターを用い、塗装速度 5 cm/s にて塗装し直後の外観を３段階で評価した。平滑で滑らかなものを「◎」、凹凸が見られるものを「×」、その中間を「○」とし、「◎」「○」を合格とした。

[0131] （２）低温液性.

得られた不飽和基含有ウレタン樹脂溶液を -5℃に 1 週間静置した後の液性を以下の３段階で評価した。液状で濁りや浮遊物がないものを「◎」、液状

であるが濁りや浮遊物が認められるものを「○」、固化したものを「×」とし、「◎」を合格とした。

[0132] (3) 低温屈曲性（柔軟性）.

J I S K 6 5 4 2に基づき、得られた硬化膜から切り出した試験片を -10°C にて25,000回屈曲を実施し、外観を以下の3段階で評価した。試験片に変化が認められないものを「◎」、曲げた後が残るものを「○」とし、試験片が割れたものを「×」とし、「◎」を合格とした。

[0133] (4) グリップ性.

P E T基材上に得られた硬化膜を上側にして水平な平台に固定した。この硬化膜上に半径10mmの円形分銅（1g）を乗せ、平台を傾けたときに分銅が滑り出す角度（ θ ）を求め、以下の3段階で評価した。 $\theta > 30^{\circ}$ を「◎」、 $15^{\circ} \leq \theta \leq 30^{\circ}$ を「○」、 $\theta < 15^{\circ}$ を「×」とし、「◎」を合格とした。

[0134] (5) 耐熱水性.

サンプル瓶に得られた硬化膜と蒸留水とを入れ、 80°C にて2週間静置し、硬化膜の外観を以下の2段階で評価した。試験前後で変化のないものを「◎」、試験後溶解したものを「×」とし、「◎」を合格とした。

[0135] (6) 耐熱性.

得られた硬化膜を 110°C にて2週間静置し、硬化膜の外観を以下の2段階で評価した。

試験前後で変化のないものを「◎」、試験後溶解したものを「×」とし、「◎」を合格とした。

[0136] 実施例7～13および比較例7～12.

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2Lの4口フラスコに投入する成分の種類および質量を表2、表3に示すように変更した以外は、実施例6と同様にして、不飽和基含有ウレタン樹脂を製造し、同様にフィルム（硬化膜）を形成し評価を行った。結果を表2、表3に示す。

[0137]

[表2]

	実施例											
	6	7	8	9	10	11	12	13				
Polyol-8 (Mn=3,000)	443.4											
Polyol-9 (Mn=2,000)		428.7										
Polyol-10 (Mn=1,000)			389.7									
Polyol-11 (Mn=2,000)				428.7								
Polyol-12 (Mn=3,000)					443.4							
Polyol-13 (Mn=2,000)						428.7						
Polyol-14 (Mn= 500)							329.7					
Polyol-15 (Mn=2,000)								428.7				
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7				
IPDI	43.7	52.9	93.1	52.9	43.7	52.9	157.4	52.9				
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0				
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2				
NV(%)	50.0	50.0	49.6	49.5	50.0	48.9	49.1	49.9				
Vis(mPa・s)	4,800	3,700	6,900	2,100	3,100	1,400	6,500	1,000				
ハンドリング性	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎				
-5℃液性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
-10℃低温屈曲性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
グリップ性(PET基材)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
耐熱水性試験(80℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
耐熱試験(110℃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				

[0138]

[表3]

	比較例											
	7	8	9	10	11	12						
Polyol-16 (Mn=3,000)	443.4											
Polyol-17 (Mn=2,000)		428.7										
Polyol-18 (Mn=1,000)			389.7									
Polyol-19 (Mn=2,000)				428.7								
Polyol-20 (Mn=2,000)					428.7							
Polyol-21 (Mn=2,000)						428.7						
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7						
IPDI	43.7	52.9	93.1	52.9	52.9	52.9						
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0						
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2						
NV(%)	50.0	50.0	49.6	50.0	50.0	49.5						
Vis(mPa·s)	6,100	4,400	20,000	9,100	3,500	2,500						
ハンドリング性	○	◎	×	×	◎	◎						
-5℃液性	×	×	×	○	×	◎						
-10℃低温屈曲性	○	○	×	○	◎	◎						
グリップ性(PET基材)	○	○	×	×	◎	◎						
耐熱水性試験(80℃)	◎	◎	◎	◎	×	○						
耐熱試験(110℃)	◎	◎	◎	◎	○	×						

[0139] 製造例 13.

〔ポリカーボネートジオールの製造 13〕

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリコールとして1, 6-ヘキサンジオール（以下、「1, 6-HG」と略す。）とジエチルカーボネート（以下、「DEC」と略す。）を配合割合がモル比で1. 08となるように、1, 6-HGを830 g、DECを771 g仕込むとともに、さらに反応触媒としてテトラブチルチタネート（以下、「TBT」と略

す。)を0.05g仕込み窒素気流下にて徐々に190℃まで温度を上昇させた。エタノールの留出が緩慢となり蒸留塔の塔頂温度が50℃以下となった時点で、反応温度は190℃のまま、1.3kPaまで徐々に減圧を行ない、1.3kPaの圧力でさらに7時間反応させた。さらに190℃の反応温度で1.3kPa以下の減圧下、反応物の水酸基価が54～58(mg-KOH/g)になるまで反応を続行し、上記一般式Dで表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール(p1)(以下PCD(p1)と略す)を得た。

[0140] 製造例14.

[ポリカーボネートジオールの製造14]

PCD(p1)を850g、上記一般式Cで表わされる構造単位を有するポリカプロラクトンジオール(c1)(ダイセル社製、水酸基価56.1(mg-KOH/g))。以下、「PCL(c1)」と略す)を150gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール(Polyol-22)を得た。Polyol-22はPCL(c1)/PCD(p1)=15/85(mol比)であり、水酸基価は56.1mg-KOH/g(数平均分子量(以下Mn)=2,000)であった。

[0141] 製造例15.

[ポリカーボネートジオールの製造15]

製造例13と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が54～58(mg-KOH/g)になるまで反応を続行し、PCD(p1)を得た。

次いでPCD(p1)を700g、上記一般式Cで表わされる構造単位を有するPCL(c1)を300gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール(Polyol-23)を得た。Polyol-23はPCL(c1)/PCD(p1)=30/70(mol比)であり、水酸基価は56.1mg-KOH/g(Mn=2,000)であった。

[0142] 製造例16.

[ポリカーボネートジオールの製造16]

製造例 13 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 110～114 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (p2) (以下 PCD (p2) と略す) を得た。

次いで PCD (p2) を 700 g、上記一般式 C で表わされる構造単位を有するポリカプロラクトンジオール (c2) (ダイセル社製、水酸基価 112.2 (mg-KOH/g))。以下、「PCL (c2)」と略す) を 300 g とを 190℃で 5 時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-24) を得た。Polyol-24 は PCL (c2) / PCD (p2) = 30 / 70 (mol 比) であり、水酸基価は 112.2 mg-KOH/g ($M_n = 1,000$) であった。

[0143] 製造例 17.

〔ポリカーボネートジオールの製造 17〕

製造例 13 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 35～40 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (p3) (以下 PCD (p3) と略す) を得た。

次いで PCD (p3) を 700 g、上記一般式 C で表わされる構造単位を有するポリカプロラクトンジオール (c3) (ダイセル社製、水酸基価 37.4 (mg-KOH/g))。以下、「PCL (c3)」と略す) を 300 g とを 190℃で 5 時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-25) を得た。Polyol-25 は PCL (c3) / PCD (p3) = 30 / 70 (mol 比) であり、水酸基価は 37.4 mg-KOH/g ($M_n = 3,000$) であった。

[0144] 製造例 18.

〔ポリカーボネートジオールの製造 18〕

製造例 13 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 26～30 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位

位を有するポリカーボネートジオール（p 4）（以下PCD（p 4）と略す）を得た。

次いでPCD（p 4）を700 g、上記一般式Cで表わされる構造単位を有するポリカプロラクトンジオール（c 4）（ダイセル社製、水酸基価28.0（mg-KOH/g）。以下、「PCL（c 4）」と略す）を300 gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール（Polyol-26）を得た。Polyol-26はPCL（c 4）/PCD（p 4）=30/70（mol比）であり、水酸基価は28.2 mg-KOH/g（Mn=4,000）であった。

[0145] 製造例19.

〔ポリカーボネートジオールの製造19〕

製造例13と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が54～58（mg-KOH/g）になるまで反応を続行し、PCD（p 1）を得た。

次いでPCD（p 1）を600 g、PCL（c 1）を400 gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール（Polyol-27）を得た。Polyol-27はPCL（c 1）/PCD（p 1）=40/60（mol比）であり、水酸基価は56.1 mg-KOH/g（Mn=2,000）であった。

[0146] 製造例20.

〔ポリカーボネートジオールの製造20〕

製造例13と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が54～58（mg-KOH/g）になるまで反応を続行し、PCD（p 1）を得た。

次いでPCD（p 1）を400 g、PCL（c 1）を600 gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール（Polyol-28）を得た。Polyol-28はPCL（c 1）/PCD（p 1）=60/40（mol比）であり、水酸基価は56.1 mg-KOH/g（Mn=2,000）であった。

[0147] 製造例 2 1.

〔ポリカーボネートジオールの製造 2 1〕

製造例 1 3 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 5 4 ~ 5 8 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、PCD (p 1) を得た。

次いで PCD (p 1) を 2 0 0 g、PCL (c 1) を 8 0 0 g とを 1 9 0 °C で 5 時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-29) を得た。Polyol-29 は PCL (c 1) / PCD (p 1) = 8 0 / 2 0 (mol 比) であり、水酸基価は 5 6. 1 mg-KOH/g (Mn = 2, 0 0 0) であった。

[0148] 製造例 2 2.

〔ポリカーボネートジオールの製造 2 2〕

製造例 1 3 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 3 5 ~ 4 0 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (Polyol-30) を得た。Polyol-30 の水酸基価は 3 7. 4 mg-KOH/g (Mn = 3, 0 0 0) であり、上記一般式 C で表わされる構造単位は有していない。

[0149] 製造例 2 3.

〔ポリカーボネートジオールの製造 2 3〕

製造例 1 3 と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が 5 4 ~ 5 8 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (Polyol-31) を得た。Polyol-31 の水酸基価は 5 6. 1 mg-KOH/g (Mn = 2, 0 0 0) であり、上記一般式 C で表わされる構造単位を有していない。

[0150] 製造例 2 4.

〔ポリカーボネートジオールの製造 2 4〕

製造例 1 3 と同様の製造方法において、反応物の水酸基価が 1 1 0 ~ 1 1 4 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式 D で表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (Polyol-32) を得

た。Polyol-32の水酸基価は112.2 mg-KOH/g ($M_n = 1,000$)であり、上記一般式Cで表わされる構造単位を有していない。

[0151] 製造例25.

〔ポリカーボネートジオールの製造25〕

製造例13と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が220~230 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、上記一般式Dで表わされる構造単位を有するポリカーボネートジオール (p5) (以下PCD (p5) と略す) を得た。

次いでPCD (p5) を700gと上記一般式Cで表わされる構造単位を有するポリカプロラクトンジオール (c5) (ダイセル社製、水酸基価224.0 (mg-KOH/g))。以下、「PCL (c5)」と略す) を300gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-33) を得た。Polyol-33はPCL (c5) / PCD (p5) = 30/70 (mol比) であり、水酸基価は224.0 mg-KOH/g ($M_n = 500$) であった。

[0152] 製造例26.

〔ポリカーボネートジオールの製造26〕

製造例13と同様の製造方法にて、反応物の水酸基価が54~58 (mg-KOH/g) になるまで反応を続行し、PCD (p1) を得た。

次いでPCD (p1) を100g、PCL (c1) を900gとを190℃で5時間エステル交換反応を行い、ポリカーボネートジオール (Polyol-34) を得た。Polyol-34はPCL (c1) / PCD (p1) = 90/10 (mol比) であり、水酸基価は56.1 mg-KOH/g ($M_n = 2,000$) であった。

[0153] 製造例27.

〔ポリカーボネートジオールの製造27〕

グリコールとして1,5-ペンタンジオールと1,6-HGを使用すること以外は製造例1と同様の製造方法にてポリカーボネートジオールを製造し

た。その際、1, 5-ペンタンジオール／1, 6-HG=5／5（モル比）とし、上記グリコールの合計量がDECに対する配合割合としてモル比で1．07になるように、1, 5-ペンタンジオールを385 g、1, 6-HGを436 g、DECを814 g仕込み反応させることにより、ポリカーボネートジオール（Polyol-35）を得た。Polyol-35の水酸基価は56．1 mg-KOH／g（Mn=2, 000）であり、上記一般式Cで表わされる構造単位を有していない。

[0154] なお、以下の比較例において、Polyol-36として、ダイセル化学社製 PCL-220（ポリカプロラクトンジオール、水酸基価56．1 mg-KOH／g（Mn=2, 000））を使用した。また、Polyol-37としては、保土谷化学社製 PTG-2000SN（ポリテトラメチレングリコール、水酸基価56．1 mg-KOH／g（Mn=2, 000））を使用した。

[0155] 実施例14．

〔不飽和基含有ポリウレタン樹脂の製造〕

攪拌機、温度計、加熱装置、組んだ2 Lの4口フラスコに、Polyol-22、428．7 gと、と、イソホロンジイソシアネート（以下、「IPDI」と略す）52．9 gと、ジオクチルスズジラウレート（以下DOTDLと略す）0．2 g、メチルエチルケトン（以下MEKと略す）500 gを投入し、70℃において約12時間攪拌し反応させた。

その後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下HEMAと略す）12．7 gを投入し、70℃において約12時間攪拌し反応させた。

[0156] 赤外線吸収スペクトルによりイソシアネート残基が観測されなくなったことで反応終了とした。このようにして、数平均分子量30, 000、不飽和度0．20 mol／kgの不飽和基含有ポリウレタン樹脂を固形分として50質量％含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液について、ハンドリング性と低温液性を評価した。結果を表4、表5に示す。

[0157] 〔活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用いたフィルム作製〕

得られた樹脂溶液中の不飽和基含有ポリウレタン樹脂固形分 100 質量部に対して、1.5 質量部の光重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ社製イルガキュア 184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）を加えて樹脂組成物を調製し、この樹脂組成物を離型紙上に約 200 μm の膜厚でコーティングした（グリップ性評価については PET 基材を使用した）。その後、40℃において 24 時間放置して、有機溶媒を完全に揮発させてから、紫外線を 100 mJ/cm^2 照射してフィルム（硬化膜）を形成した。この硬化膜について、下記の評価方法により低温屈曲性（柔軟性）、グリップ性、耐熱性を評価した。結果を表 4、表 5 に示す。

[0158] 〔評価方法〕

（１）ハンドリング性.

得られた不飽和基含有ポリウレタン樹脂溶液のハンドリング性を以下の 3 段階で評価した。

200 μm アプリーケーターを用い、塗装速度 5 cm/s にて塗装し直後の外観を 3 段階で評価した。平滑で滑らかなものを「◎」、凹凸が見られるものを「×」、その中間を「○」とした。

[0159] （２）低温液性.

得られた不飽和基含有ポリウレタン樹脂溶液を -5℃に 1 週間静置した後、の液性を以下の 3 段階で評価した。液状で濁りや浮遊物がないものを「◎」、液状であるが濁りや浮遊物が認められるものを「○」、固化したものを「×」とした。

[0160] （３）低温屈曲性（柔軟性）.

JIS K 6542 に基づき、得られた硬化膜から切り出した試験片を -30℃にて 25,000 回屈曲を実施し、外観を以下の 3 段階で評価した。試験片に変化が認められないものを「◎」、曲げた後が残るものを「○」とし、試験片が割れたものを「×」とした。

[0161] （４）グリップ性.

PET 基材上に得られた硬化膜を上側にして水平な平台に固定した。この

硬化膜上に半径 10 mm の円形分銅 (1 g) を乗せ、平台を傾けたときに分銅が滑り出す角度 (θ) を求め、以下の 3 段階で評価した。 $\theta > 30^\circ$ を「◎」、 $15^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ を「○」、 $\theta < 15^\circ$ を「×」とした。

[0162] (5) 耐熱性.

得られた硬化膜を 110℃ にて 2 週間静置し、硬化膜の外観を以下の 2 段階で評価した。

試験前後で変化のないものを「◎」、試験後溶解したものを「×」とし、とした。

[0163] 実施例 15 ~ 21 及び比較例 13 ~ 20.

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 2 L の 4 口フラスコに投入する成分の種類及び質量を表 4、表 5 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、不飽和基含有ポリウレタン樹脂を製造し、同様にフィルム (硬化膜) を形成し評価を行った。結果を表 4、表 5 に併せて示す。

[0164]

[0165] [表5]

	比較例									
	13	14	15	16	17	18	19	20		
Polyol-30 (Mn=3,000)	443.4									
Polyol-31 (Mn=2,000)		428.7								
Polyol-32 (Mn=1,000)			389.7							
Polyol-33 (Mn=500)				329.7						
Polyol-34 (Mn=2,000)					428.7					
Polyol-35 (Mn=2,000)						428.7				
Polyol-36 (Mn=2,000)							428.7			
Polyol-37 (Mn=2,000)								428.7		
HEMA	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7		
IPDI	43.7	52.9	93.1	157.4	52.9	52.9	52.9	52.9		
MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0		
DOTDL	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
ハンドリング性	○	◎	×	×	◎	×	◎	◎	◎	◎
-5°C液性	×	×	×	○	×	○	◎	◎	×	×
低温屈曲性(柔軟性)	○	○	×	○	◎	×	◎	◎	◎	◎
グリップ性(PET基材)	○	○	×	○	◎	×	◎	◎	◎	◎
耐熱性(110°C)	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×	×	×

[0166] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

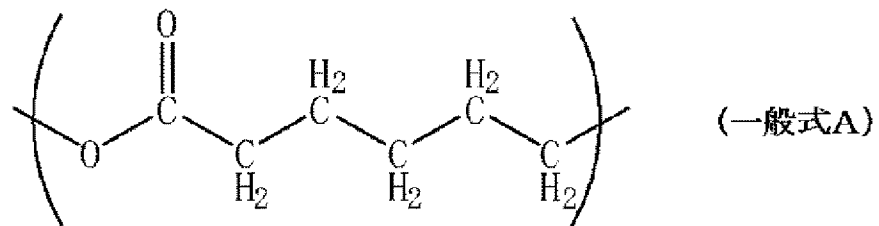
[0167] なお、2015年2月6日に出願された日本国特許出願2015-022265号、2015年3月12日に出願された日本国特許出願2015-050055号、2015年6月10日に出願された日本国特許出願2015-117378号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、及び艶消し剤（D）を含むポリウレタン樹脂組成物において、ポリオール（A）がポリカーボネートジオール（a 1）と水酸基官能基数が3以上であるポリエステルポリオール（a 2）を含み、ポリオール（A）の平均水酸基官能基数が2.3～3.5、水酸基価が70～285 mg KOH/gであり、且つ（a 1）と（a 2）の質量比が（a 1）／（a 2）＝75／25～55／45であることを特徴とする塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] ポリオール（A）が、ポリカーボネートジオール（a 1）と水酸基官能基数が3以上であるポリエステルポリオール（a 2）と水酸基官能基数が2以上3未満であるポリエステルポリオール（a 3）とを含むことを特徴とする請求項1に記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] ポリエステルポリオール（a 2）、（a 3）が、環状エステル化合物を開環付加重合することで得られるポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] ポリイソシアネート（B）が、脂肪族イソシアネートの三量体を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項5] 艶消し剤（D）が、無機微粉体及び有機微粉体からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項6] 艶消し剤（D）がシリカであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の塗料用ウレタン樹脂組成物を含む触感塗料。
- [請求項8] ポリオール（A）、（メタ）アクリレート（a 6）及びポリイソシア

ネート（Ｂ）を含むポリウレタン樹脂組成物において、ポリオール（Ａ）が、３－メチル－１，５－ペンタンジオールをモノマー単位として含むポリカーボネートジオール（ａ４）、及び下記一般式Ａで表わされる構造単位を含むポリカーボネートジオール（ａ５）からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、（メタ）アクリレート（ａ６）が１個以上の水酸基と１個以上の（メタ）アクリロイル基とを含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

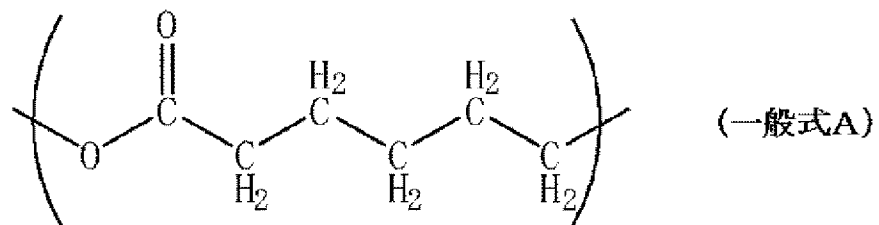
[化1]



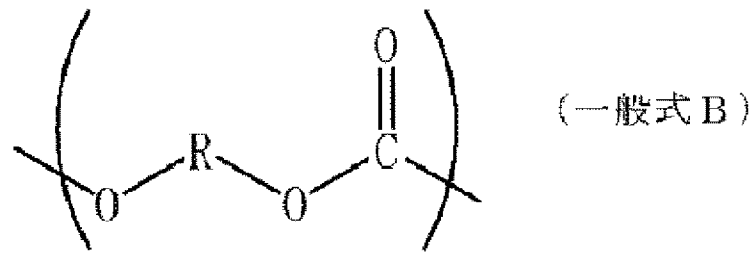
[請求項9] 上記ポリカーボネートジオール（ａ４）の数平均分子量が、３００～５，０００の範囲であることを特徴とする請求項８に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項10] 上記ポリカーボネートジオール（ａ５）が、下記一般式Ａで表わされる構造単位と下記一般式Ｂで表わされる構造単位を含むことを特徴とする請求項８に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[化2]



[化3]

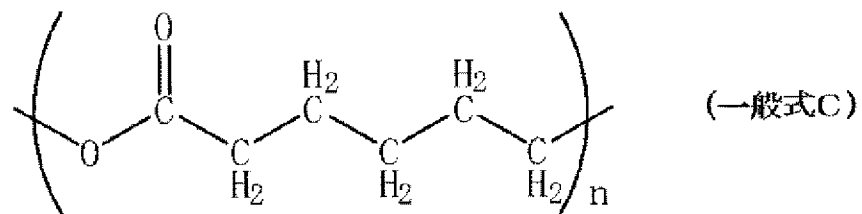


(式中、Rは各々独立して、2価の炭化水素基であり、置換基を有していても良い。上記炭化水素基中の1つ以上の炭素原子は、2価の芳香族基、2価のヘテロ環式基、又は2価の架橋炭素環基で置換されていても良く、上記炭化水素基中の末端以外の1つ以上の炭素原子が酸素原子又は硫黄原子で置換されていても良い。)

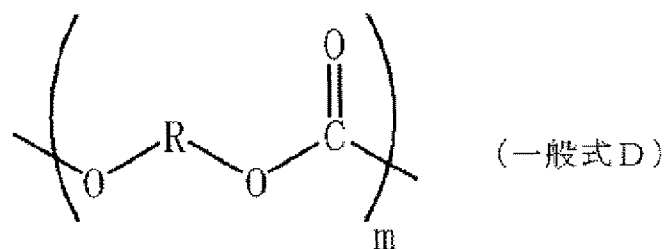
[請求項11]

上記ポリカーボネートジオール(a5)が、下記一般式Cで表わされる構造と下記一般式Dで表わされる構造を含む化合物であって、下記一般式Cで表わされる構造と下記一般式Dで表わされる構造を、 $n/m = 80/20 \sim 5/95$ (モル比)の割合で含有することを特徴とする請求項8又は請求項10に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[化4]



[化5]



(式中、Rは各々独立して、2価の炭化水素基であり、置換基を有していても良い。上記炭化水素基中の1つ以上の炭素原子は、2価の芳香族基、2価のヘテロ環式基、又は2価の架橋炭素環基で置換されていても良く、上記炭化水素基中の末端以外の1つ以上の炭素原子が酸素原子又は硫黄原子で置換されていても良い。 $n \geq 1$, $m \geq 1$ である。)

- [請求項12] 上記ポリカーボネートジオール (a 5) の数平均分子量が、800～5,000の範囲であることを特徴とする請求項8、請求項10又は請求項11のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項13] 上記(メタ)アクリレート (a 6) の分子量が、100～3,000の範囲であることを特徴とする請求項8乃至請求項12のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項14] 上記(メタ)アクリレート (a 6) が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートの β -メチル-バレロラクトン付加物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8乃至請求項13のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項15] 上記ポリイソシアネート (B) が、脂肪族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項8乃至請求項14のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項16] 上記ポリウレタン樹脂組成物の数平均分子量が、1,000～200,000であり、且つ不飽和度が0.1～1mol/kgであることを特徴とする請求項8乃至請求項15のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

ギー線硬化型樹脂組成物。

- [請求項17] さらに光重合開始剤を、上記ポリウレタン樹脂組成物 100 質量部に対して 0.01～15 質量部含有することを特徴とする請求項 8 乃至請求項 16 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項18] 請求項 8 乃至請求項 17 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D175/06(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i,
C08G18/42(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D175/06, C08F290/06, C08F299/06, C08G18/42, C09D7/12, C09D175/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-280665 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), claim 1; paragraphs [0003] to [0022] (Family: none)	1-18
A	JP 2008-37993 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0010] to [0019] (Family: none)	1-18
A	JP 2007-238797 A (Polymatech Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims 1 to 4; paragraphs [0006] to [0011], [0033] (Family: none)	1-18

☐ 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
05 April 2016 (05.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D175/06(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D175/06, C08F290/06, C08F299/06, C08G18/42, C09D7/12, C09D175/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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
A	JP 2009-280665 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.12.03, 【請求項1】, 【0003】～【0022】 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-37993 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.02.21, 【請求項1】～【請求項4】, 【0010】～【0019】 (ファミリーなし)	1-18

☑ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

05.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅野 芳男

4 V

8305

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-238797 A (ポリマテック株式会社) 2007.09.20, 【請求項1】～【請求項4】, 【0006】～【0011】, 【0033】 (ファミリーなし)	1 - 18