(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9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/181569 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 64/04 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/007833

(22) 国際出願日： 2024年3月1日(01.03.2024)

(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 2023-031949 2023年3月2日(02.03.2023) JP

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

(72) 発明者: 岩田 佑介(**IWATA, Yusuke**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

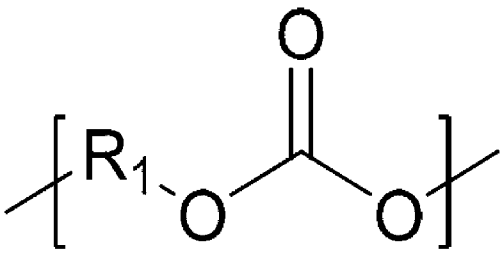
(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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).

(54) **Title:** CARBONATE GROUP-CONTAINING POLYOL

(54) 発明の名称： カーボネート基含有ポリオール



(I)

(57) **Abstract:** This carbonate group-containing polyol comprises a constitutional unit represented by formula (I) and has a melt viscosity of 500-200,000 mPa·s at 50 °C. (In formula (I), R_1 is a) an organic group including at least two aromatic cyclic structures, and b) an organic group including any aliphatic hydrocarbon group, and includes at least one structure in which the aromatic cyclic structure and the aliphatic hydrocarbon group are connected via an ether bond.

(57) 要約：下記式（Ｉ）で表される構成単位を含み、５０℃における溶融粘度が５００～２０万ｍＰａ・ｓである、カーボネート基含有ポリオール。（式（Ｉ）中、R_1は、ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、ｂ）任意の脂肪族炭化水素基とを含む有機基であり、前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む）

WO 2024/181569 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： カーボネート基含有ポリオール

技術分野

[0001] 本発明は、カーボネート基含有ポリオールに関する。

背景技術

[0002] カーボネート基含有ポリオールのひとつであるポリカーボネートジオールは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールと同様に、ポリイソシアネート化合物と反応させて、ポリウレタン樹脂やウレタンアクリレートを製造する際の原料やエンジニアプラスチック、接着剤、塗料等の原料として有用であり、またポリエステル等の改質剤としても使用される。ここで、ポリエステルポリオールはエステル結合を有するため、これを用いて製造されたウレタン樹脂は耐加水分解性に劣るという欠点がある。また、ポリエーテルポリオールはエーテル結合を有するため、これを用いて製造されたポリウレタン樹脂は耐候性、耐熱性に劣るという欠点がある。一方、－〔Ｏ－Ｒ－Ｏ（ＣＯ）〕－（式中、Ｒは二価の炭化水素基を示す）で表される繰り返し単位を有するポリカーボネートジオールは、上記の欠点がなく、このポリカーボネートジオールを用いて製造されるポリウレタンやエンジニアプラスチックは、耐加水分解性、耐候性、耐熱性等に優れ、工業的にも製造が容易であるという利点を有している。

[0003] ポリウレタン化合物は、例えば、航空機・自動車等の内外装用材、住宅の外壁面及び床材、家電・電子電材の部品などに、あるいは塗料、コーティング剤、又は接着剤の原料として広く利用されている。上述の塗料やコーティング剤などの塗膜は、外観の美しさを演出するのみならず、基材を保護する役割も兼ねることから、硬度、強度、耐久性などが必要とされる。この目的のために、より硬い塗膜を与えるポリウレタン化合物が強く望まれている

[0004] ポリカーボネートジオールを用いて製造されるエンジニアプラスチック等の機械的強度、耐熱性、耐候性等を更に改善するため、例えば、特許文献１に

は、ＨＯ－Ａｒ－ＯＨ（式中、Ａｒは芳香族化合物残基を示す）を用いて、両末端にフェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネートジオールの製造方法が提案されている。また、例えば、特許文献２には、力学特性や耐加水分解性等を改善するとともに工業生産性に優れた芳香族エーテルジオールを用いた芳香族含有ポリカーボネートジオールが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平２－２５１５２３号公報

特許文献2：特開２０１１－１４８８８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載されたポリカーボネートジオールのフェノール性水酸基は、イソシアネート基に対する反応速度が、アルコール性水酸基と比べると一般的に非常に遅く、特許文献１に記載の末端フェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネートジオールは、ポリウレタンを製造する場合の原料には適さないとされ、改善の余地がある。また、特許文献２では、芳香族含有ポリカーボネートジオールの製造方法及びその物性が開示されているが、該芳香族含有ポリカーボネートジオールから得られるポリウレタンの物性については特に開示されておらず、その力学特性も十分ではなく、改善の余地がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、破断強度、破断伸度、接着性、耐擦り傷性、耐熱性などの力学特性に優れたポリウレタンを得ることができるカーボネート基含有ポリオールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

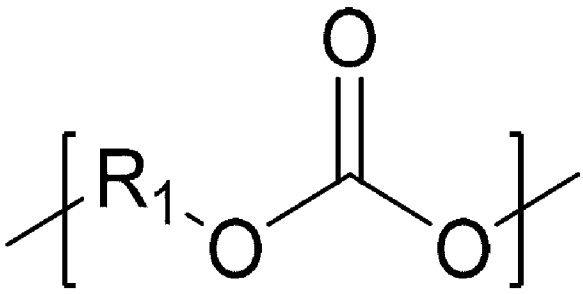
[0008] 本発明は以下に関する。

［１］

下記式（Ｉ）で表される構成単位を含み、

５０℃における溶融粘度が５００～２０万ｍＰａ・ｓである、カーボネート基含有ポリオール。

[化1]



式（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R_1は、

ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、

ｂ）任意の脂肪族炭化水素基と

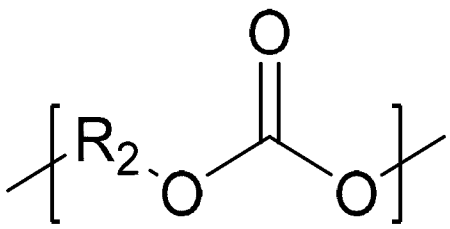
を含む有機基であり、

前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む）

［２］

前記式（Ｉ）で表される構成単位に加え、下記式（ＩＩ）で表される構成単位をさらに含む、［１］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[化2]



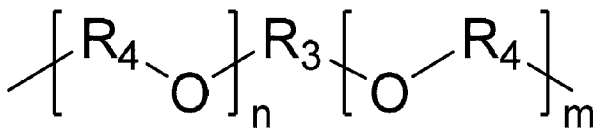
（式ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R_2は任意の脂肪族炭化水素基である）

［３］

前記式（Ｉ）中のＲ$_1$が下記式（ＩＩＩ）で表される構造を含む、［１］又は［２］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[化3]



式（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、Ｒ$_4$は任意の脂肪族炭化水素基であり、ｎ及びｍは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である）

［４］

数平均分子量が３００以上５０００以下である、［１］～［３］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［５］

水酸基価（ＯＨ価）が２０～７００ｍｇＫＯＨ／ｇである、［１］～［４］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［６］

芳香族濃度が１～６５質量％である、［１］～［５］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［７］

前記式（Ｉ）で表される構成単位が、ビスフェノールＡ骨格、ビスフェノールＦ骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、チオエーテル基、スルホニル基及びリン酸エステル基からなる群より選択される１種以上を含む、［１］～［６］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［８］

前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数２～５の脂肪族炭化水素基を含む、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［９］

数平均分子量が３００以上３０００以下であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［８］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１０］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数２～５の脂肪族炭化水素基を含む、［２］～［９］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１１］

前記式（ＩＩ）中のR_2が炭素数３の脂肪族炭化水素基を含み、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１２］

数平均分子量が３００以上２０００以下である、［１１］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１３］

芳香族濃度が１０～３０質量％である、［１１］又は［１２］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１４］

数平均分子量が３００以上１５００以下である、［１１］～［１３］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１５］

数平均分子量が３００以上１０００以下であり、芳香族濃度が２０～３０質量％である、［１１］～［１４］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１６］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数３の脂肪族炭化水素基を含む、［１１］～［１５］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１７］

前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数４の脂肪族炭化水素基を含み、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１８］

数平均分子量が３００以上２０００以下である、［１７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［１９］

芳香族濃度が１０～３０質量％である、［１７］又は［１８］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２０］

数平均分子量が３００以上１０００以下である、［１７］～［１９］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２１］

数平均分子量が３００以上８００以下である、［１７］～［２０］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２２］

芳香族濃度が２０～３０質量％である、［１７］～［２１］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２３］

前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数４の脂肪族炭化水素基を含む、［１７］～［２２］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２４］

前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数５の脂肪族炭化水素基を含み、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２５］

数平均分子量が３００以上２０００以下である、［２４］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２６］

芳香族濃度が１０～３０質量％である、［２４］又は［２５］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２７］

数平均分子量が３００以上１５００以下である、［２４］～［２６］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２８］

数平均分子量が３００以上１０００以下である、［２４］～［２７］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［２９］

芳香族濃度が２０～３０質量％である、［２４］～［２８］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３０］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数５の脂肪族炭化水素基を含む、［２４］～［２９］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３１］

前記式（ＩＩ）中のR_2が炭素数６の脂肪族炭化水素基を含み、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３２］

数平均分子量が３００以上２０００以下である、［３１］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３３］

芳香族濃度が２０～５０質量％である、［３１］又は［３２］に記載のカ

ーボネート基含有ポリオール。

［３４］

数平均分子量が３００以上１５００以下である、［３１］～［３３］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３５］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数６の脂肪族炭化水素基を含む、［３１］～［３４］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３６］

前記式（ＩＩ）中のR_2が炭素数７～１０の脂肪族炭化水素基を含む、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３７］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数７～１０の脂肪族炭化水素基を含む、［３６］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３８］

数平均分子量が３００以上３０００以下であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、［３６］又は［３７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［３９］

前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有する、［２］～［７］に記載のカーボネート基含有ポリオール。

［４０］

［１］～［３９］のいずれかに記載のカーボネート基含有ポリオールとイソシアネート化合物との重合物であるポリウレタン。

［４１］

［４０］に記載のポリウレタンを含む、接着剤。

［４２］

［４０］に記載のポリウレタンを含む、塗料。

［４３］

［４０］に記載のポリウレタンを含む、封止材。

発明の効果

[0009] 本発明により、破断強度、破断伸度、耐擦り傷性、接着性、耐熱性などの力学特性に優れたポリウレタンを得ることができるカーボネート基含有ポリオールを提供することができる。

発明を実施するための形態

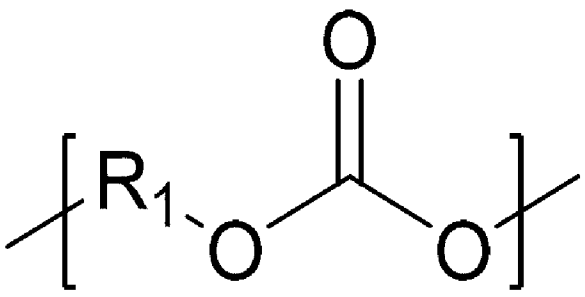
[0010] 本発明の一実施形態（以下、「本実施形態」ともいう）について以下に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0011] なお、本明細書中で使用する化合物の一般式を説明する際は、明細書中に個別の説明が無い限り、ＩＵＰＡＣで定められたＮｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ規則に沿った定義を使用するが、具体的な基の名称、例示する化合物の名称には、慣用名を使用する場合がある。また、本明細書中に、原子の数、置換基の数、個数を記載する場合は、それらは全て整数を表している。

[0012] 本実施形態におけるカーボネート基含有ポリオールは、下記式（Ｉ）で表される構成単位を含み、

５０℃における溶融粘度は５００～２０万ｍＰａ・ｓである。

[化4]



式（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R_1は、

ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、

ｂ）任意の脂肪族炭化水素基と

を含む有機基であり、

前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む）

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールは、このような構成により、破断強度、破断伸度、耐擦り傷性、接着性、耐熱性などの力学特性に優れたポリウレタンを得ることができる。

本実施形態において、芳香族性環状構造とは、芳香環と芳香族ヘテロ環との両方を指すものである。「芳香族性環状構造を２つ以上含む」とは、芳香環のみを２つ以上含む場合、芳香族ヘテロ環のみを２つ以上含む場合、芳香環と芳香族ヘテロ環とを合わせて２つ以上含む場合、これらいずれの場合も含む。

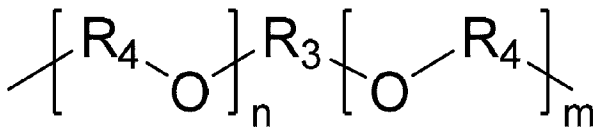
本実施形態において、脂肪族炭化水素基は直鎖状、分岐状、脂環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基の炭素数は２～１０であることが好ましい。

前記R_1中、少なくとも１つの芳香族性環状構造と、任意の脂肪族炭化水素基は、エーテル結合を介してつながっている。エーテル結合を介して芳香族性環状構造と脂肪族炭化水素基とがつながることで剛性と柔軟性とを同時に発現し、破断強度、破断伸度、耐擦り傷性などの力学特性に優れたポリウレタンを得ることができると考えられる。前記R_1の有機基中、芳香族性環状構造が１つであると、十分な力学特性が得にくいため、芳香族性環状構造は２つ以上含むことが好ましい。前記R_1の有機基中、芳香族性環状構造の数は、２つ以上であれば特に制限はないが、工業的な入手しやすさから２～６つ程度が現実的であり、好ましくは２～４つである。

[0013] 前記式（Ｉ）中のR_1は、ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、ｂ）任意の脂肪族炭化水素基とを含む有機基であり、前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１

つ含む。R_1を構造式で表す場合、例えば下記式（ＩＩＩ）を好適な例として表すことができる。

[化5]



式（ＩＩＩ）

前記式（ＩＩＩ）中、R_3は芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、R_4は任意の脂肪族炭化水素基である。

ｍ、ｎは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である。

[0014] ［［カーボネート基含有ポリオールの製造方法］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの製造方法は、上記構成を有していれば特に限定されないが、例えば、ヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とをエステル交換反応で重合することにより製造することができる。

[0015] 本実施形態に係るカーボネート基含有ポリオールの製造方法におけるエステル交換反応は、触媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、反応効率の観点から、触媒の存在下で行うことが好ましい。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの製造方法の具体例を以下に示す。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの製造方法は、特に限定されないが、例えば、２段階に分けて行うことができる。ヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とをモル比（ジヒドロ化合物：カーボネート化合物）で、例えば、２０：１～１：１０の割合で混和し、必要に応じてエステル交換触媒を添加し、常圧又は減圧下、１００～２５０℃で１段目の反応を行う。カーボネート化合物としてジメチルカーボネートを用いる場合、生成するメタノールをジメチルカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。カーボネート化合物としてジエチルカーボネートを用いる場合、生成するエタノールをジエチルカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。また、カーボネ

ート化合物としてエチレンカーボネートを用いる場合、生成するエチレングリコーをエチレンカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。次いで、２段目の反応は、前記１段目の反応生成物を、減圧下、１２０～２５０℃で加熱して、未反応のジオールとカーボネートとを除去するとともに、低分子量ポリカーボネートジオールを縮合させて、所定の分子量のポリカーボネートジオールを得る反応である。

また、得られたポリカーボネートジオールに上記とは異なる骨格のヒドロキシ化合物を加え、必要に応じてエステル交換触媒を添加し、常圧又は減圧下、１００～２５０℃で反応を行うことでさらに異なる構造を導入することができる。必要に応じて低沸点のヒドロキシ化合物を減圧下、１２０～２５０℃で加熱して除去するとともに、低分子量ポリカーボネートジオールを縮合させて、所定の分子量のポリカーボネートジオールを得ることができる。

[0016] ［［［カーボネート化合物］］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの製造方法で用いる原料のカーボネート化合物は、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート；ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート；エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、１，２－プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート、１，３－ブチレンカーボネート、１，２－ペンチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートなどが挙げられる。これらの内から１種又は２種以上のカーボネートをカーボネート基含有ポリオールの原料として用いることができる。入手のしやすさや重合反応の条件設定のしやすさの観点より、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチレンカーボネートを用いることが好ましい。

[0017] ［［［エステル交換触媒］］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの製造方法におけるエステル交

換反応触媒としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属のアルコラート、水素化物、オキシド、アミド、炭酸塩、水酸化物、窒素含有ホウ酸塩、さらに有機酸の塩基性アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が挙げられる。また、前記触媒として、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、スズ、アンチモン、タングステン、レニウム、オスミニウム、イリジウム、白金、金、タリウム、鉛、ビスマス、イッテルビウム、の金属、塩、アルコキシド、有機化合物が挙げられる。それらから１つ又は複数の触媒を選択し使用することができる。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カリウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛、イッテルビウムの金属、塩、アルコキシド、有機化合物から１つ又は複数の触媒を用いた場合、カーボネート基含有ポリオールの重合が良好に行われ、得られるカーボネート基含有ポリオールを用いたウレタン反応に対する影響も少ないので好ましい。前記触媒として、チタン、イットリビウム、スズ、ジルコニウム、マグネシウムの金属、塩、アルコキシド、有機化合物を用いた場合、さらに好ましい。

[0018] このため、カーボネート基含有ポリオール中に残存する触媒量は、特に限定されないが、触媒金属換算の含有量として、下限が、０．０００００１質量％以上が好ましく、０．０００００５質量％以上がより好ましく、０．０００１質量％以上が更に好ましく、０．０００５質量％以上がより更に好ましい。また、上限が、０．１質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましく、０．０３質量％以下が更に好ましく、０．０２質量％以下がより更に好ましく、０．０１５質量％以下が特に好ましく、０．０１質量％以下がより特に好ましく、０．００５質量％以下が極めて好ましい。

[0019] エステル交換反応に用いたエステル交換触媒は、カーボネート基含有ポリオ

ールの製造に引き続き加熱処理を行う場合は、エステル交換反応で消費されていないため、エステル交換反応触媒の使用量を元に算出できる。市販のポリカーボネートジオールを用いる場合等においては、ポリカーボネートジオールに含まれるエステル交換反応触媒の金属量を、ＩＣＰ（発光分光分析法、Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ）により測定して求められる。

カーボネート含有ポリオールの製造に用いられるポリカーボネートジオールは、その製造時に用いたエステル交換反応触媒を失活させるため、リン酸エステル化合物等の触媒毒を添加したものであってもよい。

[0020] ［［数平均分子量］］

本実施形態の製造方法で得られるカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量は、３００以上５０００以下であることが好ましい。カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上であれば、得られるポリウレタンの低温特性が良好となる傾向にある。カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が５０００以下であれば、塗料の構成材料として用いる場合、塗料固形分濃度などが制限されることもなく、また得られるポリウレタンの成型加工性も低下することがない傾向にある。カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量は、４５０以上３０００以下であることがさらに好ましく、５００以上２０００以下であることがことさら好ましく、５００以上１５００以下とすることで得られるカーボネート基含有ポリオールの粘度及び溶剤溶解性の観点から極めて好ましい。一方、得られるポリウレタンの伸度、柔軟性の観点から、カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が１０００以上５０００以下であることが好ましく、２０００以上４５００以下がより好ましい。

なお、本実施形態において、数平均分子量は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0021] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールおいて、末端構造は、一方の末端がカーボネート基に結合し、もう一方の末端が水酸基に結合している末端

構造、又は、両末端がカーボネート基に結合している末端構造、又は、両末端が水酸基に結合している末端構造であることが好ましい。

[0022] また、本実施形態のカーボネート基含有ポリオールにおいて、末端構造は、一方の末端がカーボネート基に結合し、もう一方の末端が水酸基に結合している末端構造と、両末端がカーボネート基に結合している末端構造との混合であってもよい。

[0023] ［［５０℃での溶融粘度］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの５０℃での溶融粘度は、５００～２０００００ｍＰａ・ｓ、好ましくは１０００～１８００００ｍＰａ・ｓ、さより好ましくは１５００～１６５０００ｍＰａ・ｓである。５０℃での溶融粘度が、５００ｍＰａ・ｓ以上であることにより、得られるポリウレレタンの応力、引張伸度及び耐薬品性が高まる傾向にある。５０℃での溶融粘度が１８００００ｍＰａ・ｓ以下であることにより、得られる組成物の基材との濡れ性（接触効率）が改善するため、高い接着強度を発現することができる。また、封止剤原料として用いた際も細部まで組成物が充填され、高い絶縁信頼性を発現することができる。

本実施形態において、カーボネート基含有ポリオールの５０℃での溶融粘度を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、芳香族濃度、数平均分子量を調整することが挙げられる。例えば、芳香族濃度が高くなるように原料比率を調整すると、カーボネート基含有ポリオールの溶融粘度は高くなる傾向がある。同様に、数平均分子量が高くなるように製造条件を調整すると、溶融粘度は高くなる傾向がある。

なお、本実施形態において、溶融粘度は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0024] ［［末端基純度］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールは、組成物中の化合物全体の末端基総量の９０モル％以上が水酸基であることが好ましく、末端基総量の９２～１００モル％が水酸基であることがより好ましく、末端基総量の９５～

１００モル％が水酸基であることがさらに好ましい。

[0025] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールは、末端基における水酸基の量が前記範囲内であると、乾燥性に優れる塗料組成物、並びに、耐久性に優れる塗膜及び／又はポリウレタンフィルムを形成することができる。

[0026] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの化合物全体の末端基における水酸基の量を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時に純度の高い原料を使用する方法や、当該ポリカーボネートジオール組成物の製造時の反応温度を２００℃以下にして末端水酸基の脱水を抑制する方法が挙げられる。

[0027] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールにおいて、水酸基以外の末端基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、ビニル基やアリール基等が挙げられる。

[0028] なお、本実施形態において、末端基における水酸基の量は、後述する実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

[0029] ［［水酸基価］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの水酸基価（ＯＨ価）は、下限が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより好ましく、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが更に好ましく、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより更に好ましく、７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが特に好ましく、７４ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが極めて好ましい。また、本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの水酸基価（ＯＨ価）の上限は、７００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが更に好ましく、３５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより更に好ましく、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが特に好ましく、２３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが極めて好ましい。カーボネート基含有ポリオールの水酸基価が前記範囲内であることで、低粘度となり取り扱い性に優れ、有機溶剤との相溶性にも優れるカーボネート基含有ポリ

オールとなる傾向にあり、また、このようなカーボネート基含有ポリオールから得られる、ポリウレタンの応力、引張伸度及び耐薬品性が高まる傾向にある。

[0030] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールの水酸基価を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、当該カーボネート基含有ポリオールの製造時に、アルコール化合物を添加及び／又は抜き出すことで制御する方法が挙げられる。

[0031] なお、本実施形態において、水酸基価は、後述する実施例に記載の方法を用いて算出することができる。

[0032] ［［カーボネート含有ポリオールの芳香族濃度］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールにおいて、芳香族性炭素及び／又は芳香族性ヘテロ原子の合計重量（芳香族濃度）がポリオールに対して、１質量％以上６５質量％以下が好ましく、３質量％以上６５質量％以下であることがより好ましく、５質量％以上６０質量％以下であることがさらに好ましく、１０質量％以上５５以下であることがことさら好ましく、１５質量％以上５０質量％以下であることが極めて好ましく、２０質量％以上５０質量％以下であることが特に好ましく、２０質量％以上４０質量％以下であることがさらに好ましく、２０質量％以上３０質量％以下であることが最も好ましい。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールは、芳香族濃度が、前記下限値以上となることで得られるポリウレタンンの応力、伸度、耐薬品性、耐擦り傷性が向上する傾向にあり、前記上限値以下とすることでカーボネート含有ポリオールが低粘度となり取り扱い性が向上するだけでなく、得られるポリウレタンが剛直になりすぎることを抑制し、高応力かつ良好な伸度となる傾向にある。

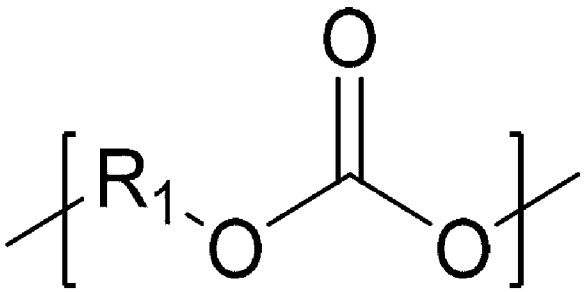
また、式（ＩＩ）で表される構造単位を含み、式（ＩＩ）中のR_2が炭素数２～５の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度が１０～５０質量％であることが好ましい。また、R_2が炭素数３の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度

が１０～５０質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがより好ましい。R_2が炭素数４の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度が１０～５０質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがより好ましく、２０～３０質量％であることがさらに好ましい。また、R_2が炭素数５の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度が１０～５０質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがより好ましく、２０～３０質量％であることがさらに好ましい。また、R_2が炭素数６の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度が１０～５０質量％であることが好ましく、２０～５０質量％であることがより好ましい。また、R_2が炭素数７～１０の脂肪族炭化水素基である場合、カーボネート基含有ポリオールの芳香族濃度が１０～５０質量％であることが好ましく、２０～５０質量％であることがより好ましく、２０～４０質量％であることがさらに好ましい。

[0033] カーボネート基含有ポリオール中の芳香族濃度の定量方法としては、特に限定されないが、カーボネート基含有ポリオールを必要に応じてアルカリ分解して原料ジオール成分を取り出し、当該成分についてＧＣ－ＭＳ測定、ＬＣ－ＭＳ測定、ＮＭＲ測定及びゲル浸透クロマトグラフィー（以下「ＧＰＣ」とも記す）測定を行うことで構造を同定し、例えば、ＧＰＣによる分画・分取を行う方法や、ＮＭＲ測定、磁気勾配ＮＭＲ測定、ＧＣ測定及びＬＣ測定で定量する方法が挙げられる。また、例えば、式（Ｉ）を形成する芳香族エーテルポリオール原料は高沸点であり、ほとんど揮発しないため、製造仕込み時の芳香族性炭素及び／又は芳香族性ヘテロ原子の合計重量と製造後ポリオールの収量で計算することができる。

[0034] ［［一般式（Ｉ）のR_1］］

[化1-1]



式（Ｉ）

ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基

一般式（Ｉ）中、Ｒ$_1$の芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基は、例えば、Ｃ（炭素原子）、Ｎ（窒素原子）、Ｏ（酸素原子）、Ｓ（硫黄原子）、Ｓｉ（ケイ素原子）及び、Ｃｌ（塩素原子）、Ｂｒ（臭素原子）又はＩ（ヨウ素原子）のハロゲン原子からなる群より少なくとも１種以上から選ばれる原子が１０以上からなる芳香環と芳香族ヘテロ環との両方を指すものであり、炭素、窒素、酸素、硫黄原子からなることが好ましく、炭素、酸素原子からなることがより好ましい。前記原子の中で水素を除く２価以上の原子が１０～３００以下であることが好ましく、１４～２００であることがより好ましく、２０以上８０以下が極めて好ましい。「芳香族性環状構造を２つ以上含む」とは、芳香環のみを２つ以上含む場合、芳香族ヘテロ環のみを２つ以上含む場合、芳香環と芳香族ヘテロ環を合わせて２つ以上含む場合、ナフタレンのように芳香族環が連なった場合、芳香族環と芳香族ヘテロ環とが連なった場合、これらいずれの場合も含む。また、Ｒ$_1$の骨格中の２つの芳香族性環状構造の間に存在する２価以上の分岐を含めない直鎖の有機基の原子数は、０以上６以下が好ましく、０以上４以下がより好ましく、０以上１以下であることが極めて好ましい。この範囲にあることで、本カーボネート基含有ポリオールを用いて得られるポリウレタンの破断強度、破断伸度、接着性、耐擦り傷性等の力学物性に優れる傾向にある。前記Ｒ$_1$の有機基中、芳香族性環状構造が１つであると、十分な力学特性が得にくいため、芳香族性環状構造は

２つ以上含むことが好ましい。前記R_1の有機基中、芳香族性環状構造の数は、特に制限はないが、工業的な入手しやすさから２～６つ程度が現実的であり、好ましくは２～４つである。

[0035] ｂ）任意の脂肪族炭化水素基

一般式（Ｉ）中、R_1の脂肪族炭化水素基は、例えば、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数２以上２０以下の２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族炭化水素基である。複数あるR_1の脂肪族炭化水素基は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。R_1における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が２以上２０以下であることが好ましく、２以上１２以下であることがより好ましく、２以上６以下であることがさらに好ましく、２以上３以下であることがよりさらに好ましい。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて得られるポリウレタンの物性において柔軟性、及び耐摩耗性の観点から、R_1における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基が、炭素数２以上であると好ましい。また、耐薬品性、応力の機械特性の観点から炭素数が２０以下であると好ましく、１２以下であることがより好ましく、６以下であることがことさら好ましく、４以下であることがとりわけ好ましい。特に、R_1が２価の直鎖状脂肪族炭化水素基を含有すると、柔軟性、耐摩耗性及び耐薬品性により層優れたポリウレタンが得られる傾向にある。中でも、上記脂肪族炭化水素基とエーテル結合とからなる繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン構造が特に好ましい。

[0036] R_1における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられる。

[0037] R_1における２価の分岐鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が３以上２０以下であることが好ましく、３以上１２以下であることがより好ましく、３以上６以下であることがさらに好ましい。

[0038] R_1における２価の分岐鎖状肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定され

ないが、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、イソペンチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、イソヘキシレン基、イソヘプチレン基、イソオクチレン基等が挙げられる。

[0039] R_1における２価の環状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が６以上２０以下であることが好ましく、６以上１２以下であることがより好ましく、６以上８以下であることがさらに好ましい。

[0040] R_1における２価の環状脂肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

[0041] 中でも、R_1としては、炭素数２以上２０以下の２価の直鎖状、分岐鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基（すなわち、アルキレン基）が好ましく、炭素数２以上６以下の２価の直鎖状脂肪族炭化水素基、及び／又は、炭素数３以上６以下の２価の分岐鎖状肪族炭化水素基がより好ましい。

[0042] 一般式（Ｉ）中、R_1は、前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む。R_1として、エーテル結合の数は１以上７０以下であることが好ましく、エーテル結合の数が２以上６０以下の範囲がより好ましく、２以上３０以下の範囲がさらに好ましく、２以上２０以下の範囲が特に好ましい。

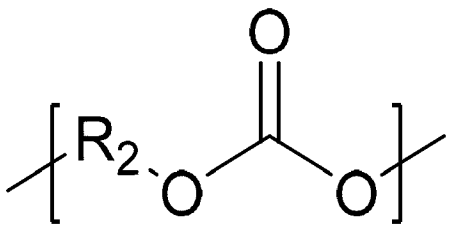
[0043] 一般式（Ｉ）で表される構成単位は、ビスフェノールＡ骨格、ビスフェノールＦ骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、チオエーテル基、スルホニル基及びリン酸エステル基からなる群より選択される１種以上を含むことが好ましく、ビスフェノールＡ骨格、ビスフェノールＦ骨格、ビフェニル骨格及びフルオレン骨格からなる群より選択される１種以上を含むことがより好まく、ビスフェノールＡ骨格及びフルオレン骨格からなる群より選択される１種以上を含むことが特に好ましい。式（Ｉ）で表される構成単位がこのような基を含むと、本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて得られるポリウレタンの破断強度、破断伸度、接着性、耐擦り傷性等の機械力学物性に優れる傾向にある。上述の構成単位の原料は、工業的に入手しやすい原

料から適宜選択することができる。

[0044] [[一般式（ＩＩ）のＲ$_2$]]

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールは、前記式（Ｉ）で表される構成単位に加え、下記式（ＩＩ）で表される構成単位をさらに含むことが好ましい。

[化6]



（式ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、Ｒ$_2$は任意の脂肪族炭化水素基である）

一般式（ＩＩ）中、Ｒ$_2$の脂肪族炭化水素基は、例えば、ヘテロ原子を含有してよい炭素数２以上２０以下、２価以上８価以下である、直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族炭化水素基である。複数ある場合のＲ$_2$は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｒ$_2$としては、２価以上６価以上とすることでカーボネート基含有ポリオールのゲル化を抑制して安定して製造することができるため好ましく、２価以上３価以下がより好ましく、２価がとりわけ好ましい。また、Ｒ$_2$は、炭素数が２以上５以下の脂肪族構造であることにより、得られるポリウレタンの耐薬品性、破断強度等の機械強度が高まる傾向にある。Ｒ$_2$の炭素数が３以上５以下の脂肪族炭化水素基である場合は、また、塗料や接着剤配合物とした際の取り扱い性や濡れ性に優れる傾向にあり、得られるポリウレタンの破断強度と破断伸度の観点から、カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上３０００以下であることが好ましく、３００以上２０００以下であることがより好ましく、３００以上１０００以下であることがさらに好ましく、３００以上８００以下であることがよりさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。

特に、R_2の炭素数が３の脂肪族炭化水素基である場合は、破断強度と接着力が高まる傾向にあることからカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上２０００以下であることが好ましく、３００以上１５００以下であることがより好ましく、３００以上１０００以下であることがさらに好ましく、３００以上８００以下であることがよりさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。また、R_2の炭素数が４の脂肪族炭化水素基である場合は、破断強度と破断伸度の観点からカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上２０００以下であることが好ましく、３００以上１０００以下であることがさらに好ましく、３００以上８００以下であることがよりさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。特に、R_2の炭素数が５の脂肪族炭化水素基である場合は、破断強度と耐擦り傷性が高まる傾向にあることからカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上２０００以下であることが好ましく、３００以上１５００以下であることがより好ましく、３００以上１０００以下であることがさらに好ましく、３００以上８００以下であることがよりさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。R_2の炭素数が６の脂肪族炭化水素基である場合は、破断強度が高まる傾向にあることから３００以上２０００以下であることが好ましく、３００以上１５００以下であることがより好ましく、３００以上１０００以下であることがさらに好ましく、３００以上８００以下であることがよりさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。一方、R_2は、炭素数が７以上２０以下の脂肪族構造であることにより、得られるポリウレタンの伸度が高まる傾向にあり、伸度と耐薬品性の観点から炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、７以上１０以下であることがことさら好ましい。この場合、得られるポリウレタンの破断強度が高くなる傾向があることから、カーボネート基含有ポリオールの数平均分子量が３００以上３０００以下であることが好ましく、５００以上３０００以下であることが好ましく、５００以上２０００以下であることがより好ましく、５００以上１０００以下であること

がさらに好ましく、５００以上８００以下であることがさらに好ましく、５００以上８００以下であることが特に好ましい。

[0045] また、R_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有することが好ましい。R_2が２種以上であると得られるカーボネート基含有ポリオールが低粘度になり、ポリウレタンの生産性が向上するだけでなく、得られるポリウレタンの伸度、柔軟性及び耐擦り傷性が向上する傾向にあることから好ましく、さらに接着剤組成物として使用した際に、耐湿熱試験実施後（耐湿熱試験の条件は限定されないが、例えば温度８５℃、湿度８５％条件下）の接着強度や保持率に優れる傾向にあり、２種目のR_2としては、炭素数２以上１０以下の脂肪族炭化水素基がより好ましく、炭素数２以上６以下の脂肪族炭化水素基がさらに好ましい。特に耐薬品性に優れる傾向にあることから、R_2の脂肪族炭化水素基としては炭素数３以上５以下の脂肪族炭化水素基から２種以上選択されることが好ましい。ポリウレタンの強度と伸度との両方が優れる傾向にあることから、R_2の脂肪族炭化水素基としては炭素数３以上７以下の脂肪族炭化水素基から２種以上選択されることが好ましく、炭素数３以上６以下の脂肪族炭化水素基から２種以上選択されることがさらに好ましい。ここで、具体的に選ばれる脂肪族炭化水素基の炭素数の組み合わせとしては、３と４との組み合わせ、３と５との組み合わせ、３と６との組み合わせ、４と５との組み合わせ、４と６との組み合わせ及び５と６との組み合わせであることが特に好ましい。柔軟性に優れることから、R_2の脂肪族炭化水素基としては炭素数６以上１０以下の脂肪族炭化水素基から２種以上選択されることが好ましく、炭素数８以上１０以下の脂肪族炭化水素基から２種以上選択されることがさらに好ましい。さらに、R_2の脂肪族炭化水素基を２種用いる場合、その割合がモル比で０．０１～０．９９とあると得られるカーボネート基含有ポリオールが低粘度になり好ましく、０．０５～０．０９５がより好ましく、０．１～０．９であることがさらに好ましく。０．２～０．８であることが特に好ましく、０．３～０．７であることが殊更に好ましい。

[0046] ［［［R_2が２価の場合］］］

R_2を形成するポリオール原料としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，１４－テトラデカンジオールなどの側鎖を持たないジオール、２－メチル－１、８－オクタンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１、５－ペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチルー１，３－プロパンジオールなどの側鎖を持ったジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）－プロパンなどの環状ジオールから、１種類又は２種類以上のジオールを使用することができ、２種類以上用いることが好ましい。

[0047] ［［［R_2が多官能化合物］］］

また、R_2として、１分子に３以上のヒドロキシル基を持ち３価以上の多官能化合物、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリトリトールなどを用いることもできる。多官能化合物を用いることで得られるポリウレタンの架橋密度が向上し、耐薬品性、塗膜硬度、耐擦り傷性及び応力等の機械特性が向上する。多官能化合物の価数は、好ましくは３価以上８価以下、より好ましくは３価以上６価以下、さらに好ましくは３価以上４価以下である。また、多官能化合物を多く用いるとカーボネート基含有ポリオールを製造中に架橋してゲル化が起きてしまうおそれがある。したがって、多官能化合物は、脂肪族及び／又は脂環族及び／又は芳香族等を含有する２価のジオールを併用することが好ましい。２価のジオールの含有量は、多官能化合物の合計量に対し、０．０１以上２０質量％以下にするのが

より好ましく、さらに好ましくは０．０１以上１０質量％以下であり、０．１以上５質量％以下であることがことさら好ましい。

[0048] 本実施形態に用いる式（ＩＩ）のR_2を形成するポリオール原料として好ましいのは、例えば、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールであり、中でも１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールが特に好ましい。

[0049] 本実施形態において、カーボネート基含有ポリオールの上記式（ＩＩ）で表される繰り返し単位におけるR_2の組成は以下の方法により決定することができる。まず、１００ｍｌのナスフラスコに、サンプルを１ｇ測り取り、エタノール３０ｇ、水酸化カリウム４ｇを入れて、混合物を得る。得られた混合物を１００℃のオイルバスで１時間加熱する。前記混合物を室温まで冷却後、指示薬としてフェノールフタレインを前記混合物に１～２滴添加し、塩酸で中和する。その後、前記混合物を冷蔵庫で３時間冷却し、沈殿した塩を濾過で除去した後、濾液をガスクロマトグラフィー（以下、ＧＣと表記する）分析する。各ジヒドロキシ化合物の濃度は予め標準物質として既知の各ジヒドロキシ化合物より検量線を作成し、ＧＣ分析により得られたジオール化合物の面積値を元に、カーボネート基含有ポリオール中の上記式（ＩＩ）で表される繰り返し単位におけるR_2の組成を決定することができる。

分析条件の一例としては、下記の通りである。

装置：ＧＣ－１４Ｂ（島津製作所製）

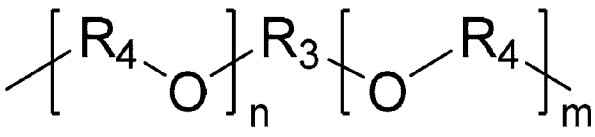
カラム：ＤＢ－ＷＡＸ（Ｊ＆Ｗ製）

検出器：水素炎イオン化型検出器（ＦＩＤ）

昇温プロファイル：６０℃で５分保持した後、１０℃／分で２５０℃まで昇温

[0050] 本実施形態において、前記式（Ｉ）中のＲ$_1$は、下記式（ＩＩＩ）で表される構造を含むことがより好ましい。

[化7]



式（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、Ｒ$_4$は任意の脂肪族炭化水素基であり、ｎ及びｍは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である）

[0051] ［［一般式（ＩＩＩ）のＲ$_3$］］

［［芳香族性炭素及び／又は芳香族性ヘテロ原子］］

式（ＩＩＩ）中のＲ$_3$は、芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、例えば、Ｈ（水素原子）、Ｃ（炭素原子）、Ｎ（窒素原子）、Ｏ（酸素原子）、Ｓ（硫黄原子）、Ｓｉ（ケイ素原子）及び、Ｃｌ（塩素原子）、Ｂｒ（臭素原子）又はＩ（ヨウ素原子）のハロゲン原子からなる群より選ばれる１種以上の原子を１０以上有する芳香環と芳香族ヘテロ環との両方を指すものであり、水素、炭素、窒素、酸素、硫黄原子からなることが好ましく、水素、炭素、酸素原子からなることがより好ましく、水素、炭素原子からなることが極めて好ましい。Ｒ$_3$における芳香族性炭素及び／又はヘテロ原子は、原子数が１０以上４０以下が好ましく、１０以上３８以下であることがより好ましく、１０以上３６以下であることがさらに好ましく、１２以上３６以下であることが極めて好ましい。Ｒ$_3$の芳香族性炭素及び／又はヘテロ原子の原子数が１０以上の場合、これを用いて得られるポリウレタンの応力、伸度、耐薬品性及び耐擦り傷性などの機械特性が高くなる傾向がある。また、Ｒ$_3$の芳香族性炭素及び／又はヘテロ原子の原子数が４０以下の場合、カーボネート

基含有ポリオールが液状もしくは低粘度になり、溶剤溶解も優れるためポリウレタン製造時の取り扱い性に優れる傾向がある。また、R_3の骨格中の２つの芳香族性環状構造の間に存在する２価以上の分岐を含めない直鎖の有機基の原子数は、０以上６以下が好ましく、０以上４以下がより好ましく、１であることが極めて好ましい。この範囲にあることで、本カーボネート基含有ポリオールを用いて得られるポリウレタンの破断強度、破断伸度、接着性、耐擦り傷性等の力学特性に優れる傾向にある。前記R_3の有機基中、芳香族性環状構造が１つであると、十分な力学特性が得にくいため、芳香族性環状構造は２つ以上含むことが好ましい。前記R_3の有機基中、芳香族性環状構造の数は、２つ以上であれば特に制限はないが、工業的な入手しやすさから２～６つ程度が現実的であり、好ましくは２～４つである。

[0052] 式（ＩＩＩ）のR_3の構造として具体的には、例えば、下記ヒドロキシ化合物のヒドロキシル基（ＯＨ基）を除いた構造であり、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＳ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＡＤ、テトラメチルビスフェノールＳ、テトラブロモビスフェノールＡ、テトラクロロビスフェノールＡ、テトラフルオロビスフェノールＡ等のビスフェノール類；ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、ビスオルトフェニルフェノキシエタノールフルオレン等のその他の２価のフェノール類；１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、４，４－（１－（４－（１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビスフェノール等のトリスフェノール類；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールＡノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールＡノボラック等のノボラック類が挙げられる。

[0053] 中でも、上記式（ＩＩＩ）のR_3としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラメチルビスフェノールＦ、ビ

フェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、ビスオルトフェニルフェノキシエタノールフルオレン、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタンが好ましく、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、ビスオルトフェニルフェノキシエタノールフルオレンがさらに好ましく、ビスフェノールＡ、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンが特に好ましい。

[0054] 一般式（ＩＩＩ）中、R_3は、２価以上８価以下であることが好ましく、２価以上６価以下であることがより好ましく、２価以上３価以下であることがことさら好ましく、２価であることが極めて好ましい。このような範囲とすることでカーボネート基含有ポリオール製造時のゲル化を抑制して安定して製造することができる傾向にある。一方、R_3は、炭素数が７以上２０以下の脂肪族構造を含むことにより、得られるポリウレタンの伸度が高まる傾向にある。伸度と耐薬品性との観点からR_3は、炭素数が７以上１５以下がより好ましく、７以上１０以下であることがより好ましい。

[0055] ［［一般式（ＩＩＩ）のR_4］］

上記式（ＩＩＩ）中、R_4は、例えば、炭素数２以上２０以下の２価の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の脂肪族炭化水素基である。複数あるR_4は互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。R_4における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が２以上２０以下であることが好ましく、２以上１２以下であることがより好ましく、２以上６以下であることがさらに好ましく、２以上３以下であることが特に好ましい。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて得られるポリウレタンの物性において柔軟性、及び耐摩耗性の観点から、R_4における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基が、炭素数２以上であると好ましい。また、耐薬品性、応力の機械特性の観点から、R_4における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基は、炭素数が２０以下であると好ましく、１２以下であることがより好ましく、６以下であることがことさら

好ましく、４以下であることがとりわけ好ましい。

[0056] R_4における２価の直鎖状脂肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等が挙げられる。

[0057] R_4における２価の分岐鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が３以上２０以下であることが好ましく、３以上１２以下であることがより好ましく、３以上６以下であることがさらに好ましい。

[0058] R_4における２価の分岐鎖状脂肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、イソペンチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基、イソヘキシレン基、イソヘプチレン基、イソオクチレン基等が挙げられる。

[0059] R_4における２価の環状脂肪族炭化水素基としては、炭素数が６以上２０以下であることが好ましく、６以上１２以下であることがより好ましく、６以上８以下であることがさらに好ましい。

[0060] R_4における２価の環状の脂肪族炭化水素基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

[0061] 中でも、R_4としては、炭素数２以上２０以下の２価の直鎖状、分岐鎖状又は環状の脂肪族炭化水素基（すなわち、アルキレン基）が好ましく、炭素数２以上６以下の２価の直鎖状脂肪族炭化水素基、及び／又は、炭素数３以上６以下の２価の分岐鎖状肪族炭化水素基がより好ましい。特に、R_4が２価の直鎖状脂肪族炭化水素基を含有すると、柔軟性、耐摩耗性及び耐薬品性により層優れたポリウレタンが得られる傾向にある。中でも、上記式（ＩＩＩ）のR_4で表される繰り返し単位は、ポリオキシアルキレン構造が好ましい。

[0062] ［［式（ＩＩＩ）の繰り返し数ｍ、ｎ］］

上記式（ＩＩＩ）中、ｍ、ｎは繰り返し数を表す。ｍ、ｎは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である。ただし、全体の平均値としてｍとｎと

の合計値を算出する場合、ｍ＋ｎは整数である必要はない。本実施形態のカーボネート基含有ポリオール全体におけるｍとｎとの合計値は、１以上７０以下の範囲が好ましく、２以上６０以下の範囲がより好ましく、２以上３０以下の範囲がさらに好ましく、２以上２０以下の範囲が特に好ましい。繰り返し数ｍとｎとの合計値が１以上であることにより得られるポリウレレタンの応力、引張伸度及び耐薬品性が高まる傾向にある。繰り返し数ｍとｎとの合計値が６０以下であることにより、ポリウレタン製造時における溶剤及びその他成分との相溶性が向上することができる。

さらにｍ及びｎがそれぞれ1以上であることがより好ましい。ｍ及びｎがそれぞれ1以上であることにより得られるポリウレタンの耐熱性が高まる傾向にある。

[0063] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールにおけるｍとｎとの合計値が上記下限値以上であることにより、柔軟性及び低温柔軟性により一層優れたポリウレタンが得られる傾向にある。また、本実施形態のカーボネート基含有ポリオールにおけるｍとｎとの合計値が上記上限値以下であることにより、カーボネート基含有ポリオール組成物の粘度がより低粘度になる傾向になる。

[0064] 上記式（ＩＩＩ）で表される構造の含有率は、カーボネート基含有ポリオールを必要に応じて前述のアルカリ分解して得られた原料ポリオール成分についてＧＣ－ＭＳ測定、ＬＣ－ＭＳ測定、ＮＭＲ測定を用いて同定し、前述と同じように市販の標準物質を用いＧＣで検量線を作成することで含有率を算出することができる。

[0065] 本実施形態において、カーボネート基含有ポリオールの構造は、ＮＭＲ測定測定、ＭＡＬＤＩ－ＭＳなどを用いて分析することができる。

[0066] ［ポリウレタンの製造］

本実施形態のポリウレタンは、上述のカーボネート基含有ポリオールとイソシアネート化合物との重合物である。

本実施形態のカーボネート基含有ポリオール（以下、「成分（ａ）」とも記

す）を用いて、ポリウレタンを製造する方法においては、通常、イソシアネート化合物（例えば、ポリイソシアネート）などの硬化剤（以下、「成分（ｂ）」とも記す）、及び必要に応じて鎖延長剤（以下、「成分（ｃ）」とも記す）が使用される。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを使用してポリウレタンを製造する方法において、構成する成分（ａ）、成分（ｂ）、成分（ｃ）を一度に配合した混合物を硬化性組成物としてもよく（ワンショット法）、また、成分（ａ）を予め成分（ｂ）と反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマー組成物を準備し、そのイソシアネート末端プレポリマー組成物と成分（ｃ）とを配合した混合物を硬化性組成物としてもよい（プレポリマー法）。また、成分（ａ）、成分（ｂ）及び必要に応じてその他のポリオールや有機溶剤を混合して得られた塗膜組成物を用いてポリウレタン塗膜を製造することができる。

[0067] ［［成分（Ｂ）ポリイソシアネート］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて、ポリウレタンを製造する場合に使用されるポリイソシアネートとしては、通常、１分子当たりの平均官能基数２～６のポリイソシアネート（成分（ｂ））を使用することができる。成分（ｂ）のポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、２，４－トリレジンジイソシアネート、２，６－トリレジンジイソシアネート及びその混合物、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート（ＮＤＩ）、３，３’－ジメチル－４，４’ビフェニレンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ＰＭＤＩ）等の芳香族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、フェニレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート；４，４’－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート（水素添加（水添ともいう）ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、シクロヘキサンジイソシアネート（水添ＸＤＩ）等の脂肪族ジイソシアネート；等を挙げることができる。

[0068] 成分（ｂ）のポリイソシアネートとしては１分子中に平均で２．１以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートを使用することもできる。１分子中に平均で２．１以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、粗製ＭＤＩ、粗製ＴＤＩ等の芳香族系ポリイソシアネート；ＨＤＩ、ＩＰＤＩ等の脂肪族イソシアネートの誘導体、具体的にはビウレット、アロファネート、ウレトジオン、イソシアヌレート等のジイソシアネート誘導体；及び多価アルコールアダクト型を用いることができる。１分子中に２．１以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、特に限定されないが、例えば、スミジュール４４Ｓ、４４Ｖ７０（いずれも住化バイエルウレタン製）、ＴＤＩとＨＤＩとのコポリマーであるディスモジュールＨＬ（住化バイエルウレタン製）、旭化成株式会社製の各種デュラネート、すなわちデュラネート２４Ａ－１００、デュラネート２２Ａ－７５ＰＸ、デュラネート１８Ｈ－７０Ｂ、デュラネート２１Ｓ－７５Ｅ、デュラネートＴＨＡ－１００、デュラネートＴＰＡ－１００、デュラネート－ＴＫＡ１００、デュラネートＭＦＡ－７５Ｘ、デュラネートＴＳＡ－１００、デュラネートＴＳＳ－１００、デュラネートＴＳＥ－１００、デュラネートＤ－１０１、デュラネートＤ－２０１、デュラネートＰ－３０１－７５Ｅ、デュラネートＥ－４０２－９０Ｔ、デュラネートＥ－４０２－９０Ｔ、デュラネートＥ－４０５－８０Ｔ、デュラネートＭＥ２０－１００、デュラネート１７Ｂ－６０ＰＸ、デュラネートＴＰＡ－Ｂ８０Ｘ、デュラネートＭＦ－Ｂ６０Ｘ、デュラネートＥ－４０２－Ｂ８０Ｔ、デュラネートＭＥ２０－Ｂ８０Ｓ、デュラネートＷＢ４０－１００、デュラネートＷＢ４０－８０Ｄ、デュラネートＷＴ２０－１００、デュラネートＷＴ３０－１００等として入手可能である。

[0069] 成分（ｂ）のポリイソシアネートとしてＭＤＩ等の芳香族ポリイソシアネートを用いることが好ましい。芳香族ポリイソシアネートを用いることにより、力学特性に優れるポリウレタンが得られる傾向にある。成分（ｂ）としてＭＤＩ等の芳香族ポリイソシアネートを硬化性組成物に用いるとき、当該硬

化性組成物は合成皮革の基布と表皮層との接着剤として好適に使用することができる。また、成分（ｂ）として水添ＭＤＩ等の脂肪族ポリイソシアネートを硬化性組成物に用いるとき、当該硬化性組成物により、耐候性に優れる合成皮革が得られるため、表皮層用の合成皮革用硬化性組成物などとして好適に使用される。

[0070] 成分（ｂ）として、ポリイソシアネートを、例えば、ブタノール、２－エチルヘキサノール等の低級アルコール、メチルエチルケトンオキシム、ラクタム類、フェノール類、イミダゾール類、活性メチレン化合物等の公知のブロック剤でブロックした、いわゆるブロックドイソシアネートを用いることもできる。

[0071] ［［鎖延長剤（成分（ｃ））］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて、ポリウレタンを製造する場合には、必要に応じて鎖延長剤（成分（ｃ））を使用することができる。鎖延長剤は、得られるポリウレタンの磨耗性や強度を高めるために使用されるが、一方で得られるポリウレタンの柔軟性が低下させる場合もあるため、適宜、必要に応じて使用される。鎖延長剤としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、１，４－ブタンジオール等の短鎖ジオール類；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコール；等が挙げられる。また、鎖延長剤としては、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、イソホロンジアミン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＭＯＣＡ）等のジアミン類、及び水が挙げられる。

[0072] 鎖延長剤の添加量は、成分（ａ）と成分（ｂ）との合計に対し、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは３質量％以上２０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以上１５質量％以下である。また、鎖延長剤として多価アル

コールを用いることにより、得られるポリウレタンの架橋密度を上げることができ、強度や磨耗性、耐薬品性を高めることができる。

[0073] 成分（ａ）のカーボネート基含有ポリオール、成分（ｂ）のポリイソシアネート及び成分（ｃ）の鎖延長剤の使用量は、［成分（ｂ）のイソシアネート当量］／［成分（ａ）及び成分（ｃ）両方の水酸基当量の合計］で表されたとき、好ましくは０．７～１．３、より好ましくは０．８～１．２、さらに好ましくは０．９～１．１となるよう調整される。［成分（ｂ）のイソシアネート当量］／［成分（ａ）及び成分（ｃ）両方の水酸基当量の合計］が０．７以上１．３以下であることにより、得られるポリウレタンの分子量が適度に制御でき、強度、伸び、耐摩耗性等の力学特性に優れる傾向にある。

[0074] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて、ポリウレタンを製造する場合には、ウレタン製造時の作業性を調整するために、必要に応じて不活性有機溶剤を含んでいてもよい。不活性有機溶剤の含有量は、ポリウレタンに対し、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、さらに好ましくは６０質量％以下である。硬化性組成物の粘度を下げ、その作業性を向上すること、また、得られるポリウレタンの外観をより向上するためには不活性有機溶剤の添加が有効である。

[0075] ［［不活性有機溶剤］］

不活性有機溶剤は、実質的にポリイソシアネートに対して不活性な有機溶媒であれば特に限定されず、活性水素を有しないものであることが好ましい。不活性有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、石油スピリット、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素類；トリクロロフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、パーフルオロエーテル等の弗素化油等の弗素系不活性液体；パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ－ｎ－ブチルアミン、パーフルオロポリエーテル、ジメチルポリシロキサン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく混合物として用い

てもよい。不活性有機溶剤としては、さらには、メチルエチルケトン（ＭＥＫとも記載する）、アセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等の単独又は混合溶媒が挙げられる。

[0076] なお、本明細書中において、「活性水素」とは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子等と結合している水素原子、及び、末端メチン基の水素原子を指す。「活性水素」は、例えば、－ＯＨ基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｈ基、－ＳＨ基、－SO_3Ｈ基、－SO_2Ｈ基、－ＳＯＨ基、－NH_2基、－ＮＨ－基、－ＳｉＨ基、－Ｃ≡ＣＨ基等の原子団に含まれている水素である。

[0077] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いて、ポリウレタンを製造する場合には、必要に応じてカーボネート基含有ポリオール以外のポリオールを併用してもよい。カーボネート基含有ポリオール以外のポリオールとしては、特に限定されず、例えば、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリアクリル系ポリオール、油脂変性ポリオール等が挙げられる。ポリエステルポリカーボネートポリオール以外のポリオールの添加量は、ポリエステルポリカーボネートポリオールとポリエステルポリカーボネートポリオール以外のポリオールを合わせた質量に対し、５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下がさらに好ましい。

[0078] ［［その他添加剤］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを使用してポリウレタンを製造する場合には、各種用途に応じて硬化促進剤（触媒）、充填剤、難燃剤、染料、有機又は無機顔料、離型剤、流動性調整剤、可塑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤、発泡剤等を添加することができる。

[0079] 艶消し剤としては、特に限定されないが、例えば、有機微粉末、無機微粉末

等が挙げられる。これらの艶消し剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用して用いることもできる。

[0080] 有機微粉末としては、特に限定されないが、例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体と架橋剤とを用いて重合された架橋アクリル樹脂、不飽和ニトリル単量体と芳香族ビニル単量体と架橋剤とを用いて重合された架橋樹脂が挙げられる。

[0081] 不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、例えば、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等が挙げられる。

[0082] 不飽和ニトリル単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等が挙げられる。

[0083] 芳香族ビニル単量体としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、α－メチルスチレン等が挙げられる。

[0084] これらの有機微粉末は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用して用いることもできる。

[0085] 無機微粉末としては、特に限定されないが、例えば、金属酸化物微粉末、ケイ酸化合物微粉末、炭酸金属塩微粉末、窒化物微粉末、石膏微粉末、クレー微粉末、タルク微粉末、天然雲母微粉末等が挙げられる。

[0086] 金属酸化物微粉末としては、特に限定されないが、例えば、酸化ケイ素微粉末、酸化チタン微粉末、酸化アルミニウム微粉末、酸化ジルコニウム微粉末等が挙げられる。

[0087] ケイ酸化合物微粉末としては、特に限定されないが、例えば、ケイ酸アルミニウム微粉末、ケイ酸マグネシウム微粉末等が挙げられる。

[0088] 炭酸金属塩微粉末としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム微粉末、炭酸バリウム微粉末等が挙げられる。

[0089] 窒化物微粉末としては、特に限定されないが、例えば、窒化チタン微粉末、窒化ケイ素微粉末等が挙げられる。

[0090] これらの無機微粉末は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用して用い

ることもできる。

[0091] 中でも、無機微粉末としては、酸化ケイ素微粉末が好ましい。酸化ケイ素微粉末としては、含水又は無水のシリカ微粉末が例示される。

[0092] このようなシリカ微粉末として具体的には、特に限定されないが、例えば、Ｅｖｏｎｉｋ社製「ＡＣＥＭＡＴＴ　ＯＫ　４１２（商品名）」、「ＡＣＥＭＡＴＴ　ＯＫ　６０７商品名）」、「ＡＣＥＭＡＴＴ　ＯＫ　９００（商品名）」、「ＡＣＥＭＡＴＴ　ＴＳ　１００（商品名）」、「ＡＣＥＭＡＴＴ　ＯＫ　５２０（商品名）」、「ACEMATT　３６００（商品名）」、「ＡＣＥＭＡＴＴ　３３００（商品名）」等が挙げられる。

[0093] レベリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン、エアロジル、ワックス、ステアリン酸塩、ＢＹＫ－３３１（ＢＹＫケミカル社製）のようなポリシロキサン等が用いられる。

[0094] チクソ剤としては、従来からクリームはんだの熱硬化性樹脂組成物に使用されているチクソ剤を使用することができる。チクソ剤として具体的には、特に限定されないが、例えば、ヒマシ油、水添ヒマシ油、ソルビトール系のチクソ剤等が挙げられる。

[0095] その他添加剤の含有量は、各添加剤の種類に応じて適宜調整することができる

[0096] 充填剤や顔料としては、特に限定されないが、例えば、織布、ガラス繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、雲母、カオリン、ベントナイト、金属粉、アゾ顔料、カーボンブラック、クレー、シリカ、タルク、石膏、アルミナ白、炭酸バリウム等が挙げられる。

[0097] 離型剤や流動性調整剤、レベリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン、エアロジル、ワックス、ステアリン酸塩、ＢＹＫ－３３１（ＢＹＫケミカル社製）のようなポリシロキサン等が挙げられる

[0098] ［［硬化促進剤］］

硬化促進剤としては、特に限定されないが、アミン類及び金属触媒が挙げられる。アミン類の効果促進剤としては、特に限定されないが、例えば、モノ

アミンであるトリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアミンであるテトラメチルエチレンジアミン、その他トリアミン、環状アミン、ジメチルエタノールアミンのようなアルコールアミン、エーテルアミン等が挙げられる。金属触媒としては、特に限定されないが、例えば、酢酸カリウム、２－エチルヘキサン酸カリウム、酢酸カルシウム、オクチル酸鉛、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、ビスマスネオデカノエート、ビスマスオキシカーボネート、ビスマス２－エチルヘキサノエート、オクチル酸亜鉛、亜鉛ネオデカノエート、ホスフィン、ホスホリン等が挙げられる。

[0099] 本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを使用してポリウレタンを製造する場合、添加剤として酸化防止剤、光安定剤及び熱安定剤を用いることが好ましい。酸化防止剤としては特に限定されないが、例えば、燐酸又は亜燐酸の、脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜燐酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールＡジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体特にヒンダードフェノール化合物、チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物を用いることができる。これらは単独で用いても２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0100] ［［ポリウレタン塗膜の製造］］

本実施形態のカーボネート基含有ポリオールである成分（ａ）と前述のイソシアネート化合物などの硬化剤である成分（ｂ）とを混合して塗料組成物を作成し（混合工程）、得られた塗料組成物を塗布し（塗布工程）、さらに塗布された塗料組成物を乾燥することでポリウレタン塗膜を得ることができる（乾燥工程）。本実施形態のカーボネート基含有ポリオールを用いることで得られるポリウレタン塗膜は、耐薬品性、耐擦り傷性及び機械強度に優れた塗膜を得ることができる。

[0101] ［混合工程］

混合工程は、前記成分（ａ）、及び、前記成分（ｂ）、並びに、必要に応じて、前記有機溶剤、硬化促進剤、その他のポリオール、及び／又はその他添加剤を混合して塗料組成物を得る工程である。

[0102] 塗料組成物中の溶剤の含有量は、塗料組成物の総質量に対して、例えば１０質量％以上９０質量％以下とすることができ、例えば１５質量％以上７０質量％以下とすることができ、例えば２０質量％以上５０質量％以下とすることができる。

[0103] 混合方法としては、具体的には、特に限定されないが、例えば、撹拌機等を用いて、回転数５０ｒｐｍ以上１０００ｒｐｍ以下で、５分間以上６０分間以下撹拌後、真空脱泡器を用いて脱泡操作を行う方法が挙げられる。

[0104] ［塗布工程］

本実施形態のポリウレタン塗膜の製造方法において、塗布工程は、前記塗料組成物を塗布する工程である。

[0105] 塗料組成物の塗装方法としては、特に限定されないが、例えば、各々の成分を塗装直前に混合した後、スプレー、ロール、はけ等で基材に塗布する方法が用いられる。予め、硬化剤である成分（ｂ）以外を混合しておき、塗布直前に前記成分（ｂ）を添加し均一に混合した後、塗布する方法も可能である。

[0106] ［乾燥工程］

本実施形態のポリウレタン塗膜の製造方法において、乾燥工程は、塗布された塗料組成物を乾燥して塗膜を得る工程である。

[0107] 乾燥工程における乾燥時間は、塗布後５分～５５分であることが好ましく、塗布後１０分～５０分であることがより好ましく、塗布後１５分～４５分であることがさらに好ましく、塗布後２０分～３０分であることがよりさらに好ましい。乾燥時間が前記範囲内であると、物性に一層優れる塗膜を得ることができる。

[0108] 乾燥工程における乾燥温度は、４０℃～２００℃であることが好ましく、５

０℃～１７５℃であることがより好ましく、６０℃～１５０℃であることがさらに好ましく、６０℃～１２０℃であることがよりさらに好ましく、６０℃～１００℃であることが特に好ましい。

[0109] 乾燥工程における乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、自然乾燥、強制乾燥、加熱乾燥等が挙げられる。

[0110] 本実施形態のポリウレタン塗膜の製造方法において、乾燥後、得られる塗膜の厚さは、１μｍ～１００μｍであることが好ましく、２μｍ～９０μｍであることがより好ましく、３μｍ～８０μｍであることがさらに好ましく、５μｍ～５０μｍであることがよりさらに好ましく、１０μｍ～５０μｍが特に好ましい。

[0111] 塗料組成物の成分（ｂ）としては、硬化剤として働くものであれば特に制限されず、例えば、ＯＨ基と反応するイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を用いる。イソシアネート化合物（成分（ｂ））の平均ＮＣＯ官能基数は２．０以上が好ましく、２．２以上がより好ましく２．５以上がさらに好ましく、３．０以上がよりさらに好ましく、３．２以上が特に好ましく、３．５以上がより特に好ましい。イソシアネート化合物（成分（ｂ））の平均ＮＣＯ官能基数の上限は、特に限定されないが、例えば、７．０以下である。

[0112] 塗料組成物として用いられるイソシアネート化合物（成分（ｂ））の平均ＮＣＯ官能基数が前記範囲であると、物性に一層優れる塗膜が得られる傾向にある。具体的には、例えば、塗料組成物が透明のクリア塗料組成物の場合は、耐薬品性、耐擦り傷性及び耐湿熱性に一層優れる塗膜を得ることができ、また、例えば、塗料組成物が艶消し剤を含むソフトフィール塗料組成物の場合は、耐日焼止め性及び耐候性に一層優れる塗膜を得ることができる。平均ＮＣＯ官能基数は、特許第６５３８３６３号に記載の平均イソシアネート官能基数の方法に準拠して確認することができる。

[0113] 塗料組成物において、イソシアネート化合物（成分（ｂ））の含有量は、主剤である成分（ａ）に含まれる水酸基のモル量に応じて、適宜に調整すれば

よい。

[0114] 具体的には、成分（ａ）に含まれる水酸基のモル数に対する、イソシアネート化合物（成分（ｂ））に含まれるイソシアネート基のモル数の比（以下「ＮＣＯ基のモル数／ＯＨ基のモル数」とも記す。）は、例えば０．３以上７．０以下とすることができ、例えば０．５以上５．０とすることができ、例えば０．８以上３．０以下とすることができ、０．８以上２．５以下とすることができ、０．８以上２．０以下とすることができる。

[0115] ＮＣＯ基のモル数／ＯＨ基のモル数が上記下限値以上であると、より強靭な塗膜が得られる傾向にある。一方、ＮＣＯ基のモル数／ＯＨ基のモル数が上記上限値以下であると、塗膜の耐薬品性がより向上する傾向にある。

[0116] このような成分（ｂ）としては、特に限定されないが、例えば、鎖状脂肪族ジイソシアネート、環状脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、及び、３個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、並びに、これらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート化変性品、及び、ビウレット化変性品等が挙げられる。

[0117] 塗料組成物において、前述の成分（ｂ）中でも脂肪族ポリイソシアネートを用いることが好ましい。脂肪族ポリイソシアネートを用いることにより、機械物性及び耐候性に優れるポリウレタンが得られる傾向にある。

[0118] ＜用途＞

本実施形態の塗料組成物は、上述のカーボネート基含有ポリオールとイソシアネート化合物と含む。このような塗料組成物は、自動車、バス、鉄道車両、建築機械、農業機械、建築物の床や壁や屋根、金属製品、モルタルやコンクリート製品、木工製品、プラスチック製品、ケイ酸カルシウム板や石膏ボード等の窯業系建材等への塗装といった幅広い分野で好適に利用できる。

[0119] ［皮革］

上述のポリウレタンを用いて得られる人工皮革は、耐久性に優れる。

[0120] 上述のポリウレタン用いて得られる合成皮革は、耐久性に優れる。

[0121] ［塗膜］

上述の塗料組成物から得られる塗膜は、耐久性に優れる。

[0122] ［フィルム］

上述の塗料組成物から得られるフィルムは、耐久性に優れる。

[0123] ［接着剤］

本実施形態の接着剤は、上述のポリウレタンを含む。本実施形態の接着剤は、上述のポリウレタンを含むことにより、寸法安定性、密着力及び耐久性に優れる傾向にある。

[0124] ［塗料］

本実施形態の塗料は、上述のポリウレタンを含む。本実施形態の塗料は、上述のポリウレタンを含むことにより、密着性や耐擦り傷性に優れる傾向にある。

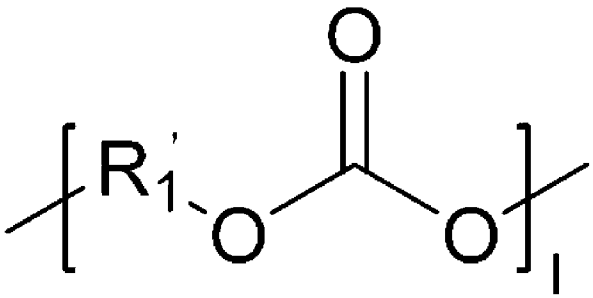
[0125] ［封止材］

本実施形態の封止材は、上述のポリウレタンを含む。本実施形態の封止材は、上述のポリウレタンを含むことにより、寸法安定性、耐久性に優れる傾向にある。

[0126] ［ポリウレタン組成物］

本実施形態のポリウレタン組成物は、下記式（Ｉ）’で表される構成単位を含む。

[化8]



（Ｉ）’

（式（Ｉ）’中、Ｒ$_1$’は、

ａ’）芳香族性環状構造を２つ以上含む炭化水素基と、

ｂ’）エーテル結合と、を含む有機基であり、

Ｉは、任意の整数である）

[0127] ［接着剤用組成物］

本実施形態の接着剤用組成物は、上述のポリウレタン組成物を含む。

[0128] ［第２の塗料用組成物］

本実施形態の第２の塗料用組成物は、上述のポリウレタン組成物を含む。

[0129] ［封止剤用組成物］

本実施形態の封止剤用組成物は、上述のポリウレタン組成物を含む。

実施例

[0130] 以下に実施例及び比較例を挙げて本実施形態を詳しく説明するが、本実施形態はこれに限定されるものではない。以下、「％」は「質量％」を意味し、「ｐｐｍ」は「質量ｐｐｍ」を意味する。

[0131] ＜ＮＭＲ分析方法＞

後述の実施例及び比較例で得られたカーボネート基含有ポリオールをサンプルとした。サンプル溶液を０．３ｇ秤量し、重ジメチルスルホキシドを０．７ｇと内部標準物質としてアセトニトリルを０．０５ｇ加えて均一に混合した溶液をＮＭＲ分析サンプルとした。日本電子（株）社製ＪＮＭ－Ａ４００　ＦＴ－ＮＭＲシステムを用いて^{1}Ｈ－ＮＭＲの分析を実施した。内部標準準物質であるアセトニトリルの２．０７ｐｐｍのピーク（３Ｈ分）に対してＮＭＲの６～８ｐｐｍを芳香族のＨピークとしてカーボネート基含有ポリオール中の芳香族濃度を算出した。

[0132] ＜数平均分子量＞

ＧＰＣによりカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）を、以下の方法で測定した。後述の実施例及び比較例で得られたカーボネート基含有ポリオールを試料とした。測定試料の濃度が０．５質量％になるようにテトラヒドロフラン（以下、「ＴＨＦ」とも記す）で調整し、下記ＧＰＣ装置を用い、標準ポリスチレン換算でのカーボネート基含有ポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）を測定した。

[0133] ＧＰＣ装置：東ソー社製　ＨＬＣ－８３２０

カラム　　：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００Ｈ　１本

Ｇ３０００Ｈ　１本

Ｇ２０００Ｈ　２本

溶離液　　：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速　　：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

ＲＩ検出器：ＲＩ（装置　ＨＬＣ－８３２０内蔵）

検量線：標準ポリスチレン（東ソー社製）

・Ｆ－２０（分子量：１．９０×１０　５　）

・Ｆ－１０（分子量：９．６４×１０　４　）

・Ｆ－４（分子量：３．７９×１０　４　）

・Ｆ－２（分子量：１．８１×１０　４　）

・Ｆ－１（分子量：１．０２×１０　４　）

・Ａ－５０００（分子量：５．９７×１０　３　）

・Ａ－２５００（分子量：２．６３×１０　３　）

・Ａ－５００

・Ａ－１０００

検量線式：３次多項式

[0134] ＜溶融粘度＞

後述の実施例及び比較例で得られたカーボネート基含有ポリオールを予め５０℃に加熱した後、Ｅ型粘度計（東機産業株式会社製、ＴＶＥ－２２ＨＴ、コーン：Ｎｏ．６）を用い、５０℃でカーボネート基含有ポリオールの溶融粘度を測定した。なお、ここで、２３℃でのカーボネート基含有ポリオールの性状も確認した。上記ポリオールを容器に入れて傾けた際に流動性がある場合を液状と判定した。

[0135] ＜水酸基価＞

後述の実施例及び比較例で得られたカーボネート基含有ポリオールの水酸基価は、以下の方法で測定した。まず、メスフラスコを用い、無水酢酸１２．

５ｇにピリジンを加えて５０ｍＬとし、アセチル化試薬を調製した。次いで、１００ｍＬのナスフラスコに、サンプルを２．５ｇ精秤した。次いで、前記ナスフラスコに、アセチル化試薬５ｍＬとトルエン１０ｍＬとをホールピペットで添加後、冷却管を取り付けて、１００℃で１時間、前記ナスフラスコ中の溶液を撹拌加熱した。次いで、前記ナスフラスコに、蒸留水２．５ｍＬをホールピペットで添加後、さらに１０分、前記ナスフラスコ中の溶液を加熱撹拌した。前記ナスフラスコ中の溶液を２～３分冷却後、前記ナスフラスコに、エタノールを１２．５ｍＬ添加した。次いで、前記ナスフラスコに、指示薬としてフェノールフタレインを２～３滴入れ、０．５ｍｏｌ／Ｌのエタノール性水酸化カリウムで滴定した。次いで、アセチル化試薬５ｍＬ、トルエン１０ｍＬ、及び蒸留水２．５ｍＬを１００ｍＬのナスフラスコに入れ、１０分間、前記ナスフラスコ中の溶液を加熱撹拌した後、同様に滴定を行った（空試験）。この結果をもとに、下記式（ｉ）でカーボネート基含有ポリオールの水酸基価を計算した。

水酸基価（ｍｇ－ＫＯＨ／ｇ）＝｛（Ｆ－Ｅ）×２８．０５×ｆ｝／Ｇ・・・（ｉ）

なお、式（ｉ）中、Ｅはサンプルの滴定量（ｍＬ）を表し、Ｆは空試験の滴定量（ｍＬ）を表し、Ｇはサンプル質量（ｇ）を表し、ｆは滴定液のファクターを表す。

[0136] ＜カーボネート基含有ポリオールの構成単位の割合＞

後述の実施例及び比較例で得られたカーボネート基含有ポリオールの構成単位の割合を以下のとおり測定した。

１００ｍＬのナスフラスコにカーボネート基含有ポリオールを１ｇ取り入れ、さらにエタノール３０ｇ及び水酸化カリウム４ｇを入れて、１００℃で１時間反応した。室温まで冷却後、前記ナスフラスコに、指示薬としてフェノールフタレインを２～３滴添加し、塩酸で中和した。前記ナスを冷蔵庫で１時間冷却後、沈殿した塩を濾過で除去することで、組成分析液を得た。得られた組成分析液をガスクロマトグラフィーにより分析を行った。各ジヒドロ

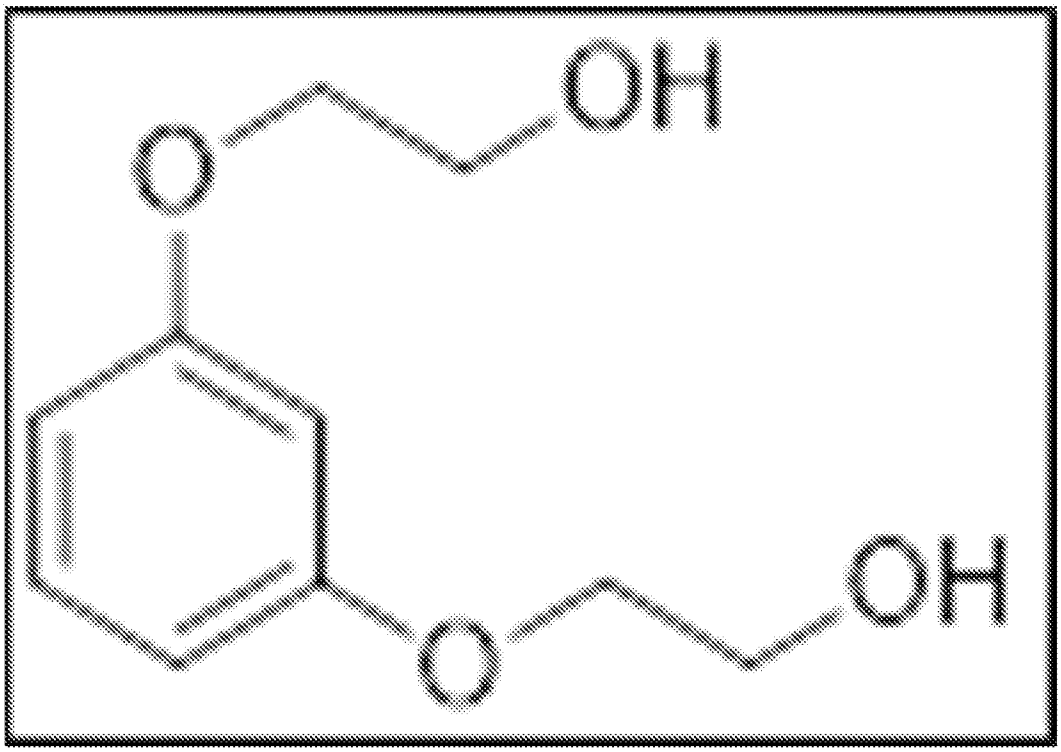
キシ化合物の濃度は予め標準物質として既知の各ジヒドロキシ化合物より検量線を作成し、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）にて得られた面積比から質量％を算出した。分析は、カラムとしてＤＢ－ＷＡＸ（Ｊ＆W製）をつけたガスクロマトグラフィーＧＣ－１４Ｂ（島津製作所製）を用い、検出器として水素炎イオン化型検出器（ＦＩＤ）を用いて行った。なお、カラムの昇温プロファイルは、６０℃で５分保持した後、１０℃／分で２５０℃まで昇温するプロファイルとした。

また、上記組成分析液を高速液体クロマトグラフィー（ＬＣ）にて分析を行い、芳香族エーテルジヒドロキシ化合物の分析を行った。各芳香族エーテルジヒドロキシ化合物の濃度は予め既知の物質や原料を用いて検量線を作成した。複数分布を有して分離困難な場合はまとめてファクターを算出した。ＬＣ分析にて得られた面積値比から質量％を算出した。分析は、カラムとしてＩｎｅｒｔｓｉｌ　ＯＤＳ（粒子径５μｍ、内径２．１ｍｍ、長さ２５０ｍｍ）を付けた高速液体クロマトグラフィーＬＣ－１０ＡＴを用い、検出器としてフォトダイオードアレイ（ＰＤＡ）を用いて行った。得られたヒドロキシ化合物のモル比を後述の表に記載した。

[0137] 合成例１（１，４－ビス（ヒドロキシエトキシ）ベンゼンの合成）

精留塔、撹拌機、温度計、窒素導入管を備えた５００ｍｌのガラス製丸底フラスコに、ハイドロキノン（２２．０ｇ、０．２ｍｏｌ）、エチレングリコール（４２．２ｇ、０．６８ｍｏｌ）、炭酸ナトリウム（０．４ｇ、３．７６ｍｏｌ）、尿素（３０．０ｇ、０．５ｍｏｌ）、酸化亜鉛（０．４ｇ、４．９２ｍｍｏｌ）を仕込み、常圧、攪拌下、窒素気流中で、１８０℃で３時間反応させた。反応収量後、室温に冷却した。生成物を酢酸エチルで抽出し、酢酸エチルを留去して、下記式で表される１，４－ビス（ヒドロキシエトキシ）ベンゼン（３８．８ｇ、収率９８％）を得た。

[化9]



[0138] ［実施例１　カーボネート基含有ポリオールＰ－１の合成］

規則充填物を充填した精留塔と攪拌装置とを備えた１Ｌのガラス製フラスコ（以下「反応器」とも記す）に１，５－ペンタンジオール７４．８ｇ（０．６３ｍｍｏｌ）、１，６－ヘキサンジオール６５．９ｇ（０．６３ｍｍｏｌ）、ＢＰＥ－２０（三洋化成工業株式会社、ビスフェノールＡ・エチレンオキサイド付加物　平均付加モル数ｍ＋ｎ＝２．３）２８０．２ｇ（０．８５ｍｏｌ）及びエチレンカーボネート（ＥＣ）１９４．４ｇ（２．０ｍｍｏｌ）を仕込んだ後、触媒としてチタンテトラ－ｎ－ブトキシドを０．０１７８ｇ入れた。反応器を１７０℃のオイルバスに浸漬し、留出液の一部を抜き出しながら、反応温度１５５℃で２５時間反応した。次いで、反応器を直接コンデンサーに接続し、オイルバスの温度を１７０℃に上げた後、圧力を徐々に下げでさらに５時間反応を行い、常温（２３℃）で液状であるカーボネート基含有ポリオール（ポリカーボネートジオール）Ｐ－１　５８５ｇを得た。得られたカーボネート基含有ポリオールＰ－１の水酸基価は、２２８．９

ｍｇＫＯＨ／ｇであった。また、得られたカーボネート基含有ポリオールＰ－１の数平均分子量は、４９０であった。得られたカーボネート基含有ポリオールＰ－１の芳香族濃度は２６質量％であった。

[0139] ［実施例２～７０、比較例１～７］

実施例１で使用した原料ポリオールを表１～７に記載の原料ポリオール種及び仕込み量に変更したこと以外は、実施例１と同じ方法でポリカーボネート基含有ポリオールＰ－２～Ｐ－７０及びＢ－１～Ｂ－７を得た。得られたポリカーボネート基含有ポリオールＰ－２～Ｐ－７０及びＢ－１～Ｂ－７の物性を上記方法により測定した。測定結果は表１～７に記載のとおりであった。

なお、表１～７中の各略称は以下のとおりである。

・式（１）の脂肪族ヒドロキシ化合物（脂肪族ジオール）

ＤＤＬ：１，１０－デカンジオール

ＮＤＬ：１，９－ノナンジオール

ＯＤＬ：１，８－オクタンジオール

ＨｅＤＬ：１，７－ヘプタンジオール

ＨＤＬ：１，６－ヘキサンジオール

ＰＤＬ：１，５－ペンタンジオール

ＢＤＬ：１，４－ブタンジオール

ＰｎＤＬ：１，３－プロパンジオール

・式（２）の芳香族ヒドロキシ化合物（芳香族ジオール）

ＢＰＥＦ：大阪ガスケミカル：ビスフェノキシエタノールフルオレン

ＢＯＰＰＥＦ：大阪ガスケミカル：ビスオルトフェニルフェノキシエタノールフルオレン

ＢＰ－２３Ｐ：三洋化成：ビスフェノールＡ・プロピレンオキサイド付加物（平均付加モル数＝約２．２）

ＢＰ－５Ｐ：三洋化成：ビスフェノールＡ・プロピレンオキサイド付加物（平均付加モル数＝約５．３）

ＢＰＥ－２０：三洋化成：ビスフェノールＡ・エチレンオキサイド付加物（平均付加モル数＝約２．３）

ＢＰＥ－１００：三洋化成：ビスフェノールＡ・エチレンオキサイド付加物（平均付加モル数＝約９．９）

ｎ＋ｍ：芳香族ジオールの平均付加モル数

[0140]

[表1]

実施例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
合成ポリオール			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
合成ポリオール仕込み	式（2）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-100	BP-23P	BP-23P	BP-23P
		n+m	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	9.9	2.2	2.2	2.2
		g	280.2	280.2	431.1	334.1	431.1	194.0	905.3	646.7	474.2	479.8	211.3	211.3	211.3
	式（1）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	PDL	PDL	BDL	HDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	NDL	HDL
		g	74.8	137.6	21.0	143.7	203.5	302.1	389.0	496.6	568.4	191.3	295.5	622.0	568
		脂肪族ジオール②	HDL	なし	なし	なし	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	なし	なし
		g	65.9	なし	なし	なし	179.3	266.3	342.8	437.7	501.0	168.6	260.5	なし	なし
	EC	g	194.4	157.9	84.1	148.6	367.3	479.6	714.3	836.7	918.4	320.5	469.7	370.4	452
	触媒	g	0.018	0.016	0.006	0.012	0.040	0.056	0.077	0.094	0.106	0.036	0.055	0.053	0.054
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	49%	49%	80%	60%	36%	16%	39%	27%	19%	41%	17%	18%	17%
		脂肪族ジオール①	12%	24%	4%	18%	17%	24%	16%	20%	23%	16%	23%	52%	46%
		脂肪族ジオール②	11%	なし	なし	なし	15%	21%	15%	18%	20%	15%	21%	なし	なし
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	26%	26%	40%	26%	20%	9%	21%	15%	11%	11%	9%	9%	9%
	分子量	Mn	490	492	494	491	998	1020	1951	1962	1968	1019	1031	1013	1019
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa･s	1791	2040	34000	2830	12495	3214	164100	57155	31900	1094	3300.5	3720	3670
	水酸基価	mg-KOH/g	228.9	227.9	227.3	228.5	112.4	110.0	57.5	57.2	57.0	110.1	108.8	110.8	110.1
	加水分解後の組成比mol比	芳香族ジオール	0.43	0.42	0.86	0.44	0.30	0.11	0.32	0.20	0.14	0.20	0.11	0.14	0.12
		脂肪族ジオール①	0.29	0.58	0.14	0.56	0.35	0.44	0.34	0.40	0.43	0.40	0.44	0.86	0.88
		脂肪族ジオール②	0.29	なし	なし	なし	0.35	0.44	0.34	0.40	0.43	0.40	0.44	なし	なし

[0141]

[表2]

実施例			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
合成ポリオール			P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	P-25
合成ポリオール仕込み	式（２）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BP-23P	BP-23P	BP-23P	BP-23P	BP-5P	BPEF	BPEF	BPEF	BOPPEF	BOPPEF	BPE-20	BPE-20
		n+m	2.2	2.2	2.2	2.2	5.3	2	2	2	2	2	2.3	2.3
		g	211.3	211.3	211.3	469.5	351.0	273.7	144.1	72.0	452.8	323.4	819.1	646.7
	式（１）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	PDL	BDL	PnDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PnDL	HDL	HDL
		g	543.3	514.8	480.0	166.4	212.7	239.1	285.7	311.6	177.3	100.1	816.1	586.2
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	なし	なし	なし
		g	なし	なし	なし	241.3	271.3	324.1	353.5	201.1	50.0	なし	なし	なし
	EC	g	488.7	531.7	584.1	345.4	392.0	435.1	499.7	535.6	337.3	142.4	729.9	532.9
	触媒	g	0.055	0.056	0.057	0.037	0.045	0.050	0.059	0.064	0.038	0.013	0.082	0.060
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	17%	17%	17%	40%	29%	22%	11%	6%	39%	57%	35%	37%
		脂肪族ジオール①	44%	41%	38%	14%	17%	19%	23%	24%	15%	18%	35%	33%
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	16%	20%	22%	26%	28%	17%	なし	なし	なし
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	9%	9%	9%	20%	10%	19%	10%	5%	35%	50%	19%	20%
	分子量	Mn	1022	1025	1047	1019	1098	960	978	988	1066	494	1979	1537
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa･s	3750	3890	4300	12165	2319.5	11465	3477	2173	146000	158000	182000	50800
	水酸基価	mg-KOH/g	109.8	109.5	107.2	110.1	102.2	116.9	114.7	113.6	105.3	227.2	56.7	73.0
	加水分解後の組成比mol比	芳香族ジオール	0.11	0.10	0.09	0.31	0.15	0.13	0.06	0.03	0.20	0.31	0.28	0.30
		脂肪族ジオール①	0.89	0.90	0.91	0.34	0.42	0.44	0.47	0.49	0.40	0.69	0.72	0.70
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	0.34	0.42	0.44	0.47	0.49	0.40	なし	なし	なし

[0142]

[表3]

実施例			26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
合成ポリオール			P-26	P-27	P-28	P-29	P-30	P-31	P-32	P-33	P-34	P-35	P-36	P-37
合成ポリオール仕込み	式（２）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BOPPEF	BP-23	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20
		n+m	2.3	2.3	2.3	2.3	2	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
		g	280.2	280.2	431.1	431.1	323.4	211.3	155.2	344.9	431.1	215.6	689.8	323.3
	式（１）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	HDL	HDL	BDL	BDL	PnDL	PnDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	PnDL
		g	14.1	118.5	9.1	8.7	43.2	197.7	382.8	257.8	322.2	161.1	30.5	84.0
		脂肪族ジオール②	PDL	PDL	PDL	HDL	BDL	PDL	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		g	111.6	11.6	10.5	11.4	51.2	270.2	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	EC	g	142.6	135.9	75.7	74.9	124.2	483.6	394.9	298.2	372.7	186.4	122.4	140.6
	触媒	g	0.016	0.016	0.006	0.006	0.013	0.056	0.045	0.033	0.041	0.020	0.009	0.013
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	49%	49%	80%	80%	57%	17%	15%	36%	36%	36%	80%	57%
		脂肪族ジオール①	3%	23%	2%	2%	8%	17%	42%	30%	30%	30%	4%	16%
		脂肪族ジオール②	21%	2%	2%	2%	10%	24%	なし	なし	なし	なし	なし	なし
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	26%	26%	40%	40%	50%	9%	9%	20%	20%	20%	40%	30%
	分子量	Mn	500	500	500	500	500	994	805	812	1014	509	803	503
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa･s	1840	2392	24500	27810	126400	3330	3090	11350	16300	2012	83200	117000
	水酸基価	mg-KOH/g	224.4	224.4	224.4	224.4	224.4	112.9	139.4	138.2	110.7	220.4	139.7	223.1
	加水分解後の組成比mol比	芳香族ジオール	0.42	0.43	0.87	0.87	0.33	0.10	0.10	0.27	0.27	0.27	0.86	0.47
		脂肪族ジオール①	0.06	0.51	0.07	0.06	0.34	0.45	0.90	0.73	0.73	0.73	0.14	0.53
		脂肪族ジオール②	0.52	0.06	0.07	0.06	0.34	0.45	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0143]

[表4]

実施例			38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
合成ポリオール			P-38	P-39	P-40	P-41	P-42	P-43	P-44	P-45	P-46	P-47	P-48	P-49	P-50
合成ポリオール仕込み	式（2）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20
		n+m	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
		g	431.1	388.0	204.8	107.8	107.8	323.3	194.0	431.1	431.1	819.1	107.8	323.3	194.0
	式（1）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	PnDL	HDL	HDL	HDL	HeDL	HeDL	HeDL	HeDL	HeDL	HeDL	ODL	ODL	ODL
		g	300.4	386.6	185.5	255.9	265.4	103.0	547.0	368.4	1061.6	769.3	273.4	106.1	563.6
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		g	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	EC	g	405.5	340.6	165.9	205.5	191.2	112.0	390.4	303.2	765.0	622.3	179.1	107.3	365.5
	触媒	g	0.041	0.043	0.021	0.027	0.027	0.013	0.055	0.039	0.107	0.081	0.026	0.012	0.054
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	36%	33%	35%	18%	18%	58%	16%	37%	18%	35%	18%	58%	16%
		脂肪族ジオール①	27%	36%	35%	46%	48%	20%	49%	35%	48%	36%	50%	21%	51%
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	20%	18%	19%	10%	10%	30%	9%	20%	10%	19%	10%	30%	9%
	分子量	Mn	1003	1006	503	499	496	498	1000	1001	2008	2003	502	498	1021
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa･s	18600	13200	2200	1001	978	3120	3250	13700	33300	158000	952	2980	3110
	水酸基価	mg-KOH/g	111.9	111.5	223.1	224.8	226.2	225.3	112.2	112.1	55.9	56.0	223.5	225.3	109.9
	加水分解後の組成比 mol比	芳香族ジオール	0.25	0.27	0.28	0.13	0.14	0.56	0.13	0.32	0.14	0.30	0.15	0.58	0.13
		脂肪族ジオール①	0.75	0.73	0.72	0.87	0.86	0.44	0.87	0.68	0.86	0.70	0.85	0.42	0.87
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0144]

[表5]

実施例			51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
合成ポリオール			P-51	P-52	P-53	P-54	P-55	P-56	P-57	P-58	P-59	P-60	P-61	P-62
合成ポリオール仕込み	式（２）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20
		n+m	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
		g	431.1	431.1	819.1	107.8	323.3	194.0	431.1	431.1	819.1	107.8	323.3	431.1
	式（１）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	ODL	ODL	ODL	DDL	DDL	DDL	DDL	DDL	DDL	NDL	NDL	NDL
		g	379.6	1093.8	792.6	286.6	111.2	590.8	397.9	1146.5	830.8	280.5	108.8	389.3
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		g	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	EC	g	286.4	716.5	587.2	159.3	99.6	324.6	258.9	637.2	529.7	168.6	103.2	271.8
	触媒	g	0.039	0.106	0.081	0.026	0.012	0.054	0.038	0.104	0.080	0.026	0.012	0.039
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	37%	18%	35%	18%	58%	16%	37%	18%	35%	18%	58%	37%
		脂肪族ジオール①	36%	50%	37%	53%	22%	54%	38%	53%	39%	51%	22%	37%
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	20%	10%	19%	10%	30%	9%	20%	10%	19%	10%	30%	20%
	分子量	Mn	1010	2031	2042	511	490	993	985	2027	2013	513	506	997
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa・s	12900	32500	153000	937	3020	3650	11900	31000	148300	942	3090	12600
	水酸基価	mg-KOH/g	111.1	55.2	54.9	219.6	229.0	113.0	113.9	55.4	55.7	218.7	221.7	112.5
	加水分解後の組成比mol比	芳香族ジオール	0.34	0.15	0.32	0.17	0.61	0.15	0.37	0.17	0.34	0.16	0.59	0.35
		脂肪族ジオール①	0.66	0.85	0.68	0.83	0.39	0.85	0.63	0.83	0.66	0.84	0.41	0.65
		脂肪族ジオール②	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

[0145]

[表6]

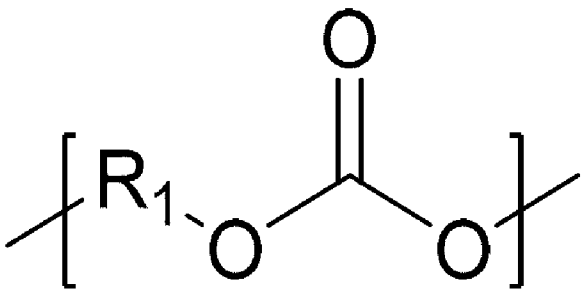
実施例			63	64	65	66	67	68	69	70
合成ポリオール			P-63	P-64	P-65	P-66	P-67	P-68	P-69	P-70
合成ポリオール仕込み	式（２）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20	BPE-20
		n+m	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
		g	431.1	819.1	646.7	970.0	970.0	970.0	862.2	862.2
	式（１）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	NDL	NDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL
		g	1121.9	812.9	277.5	677.2	154.1	1298.0	84.2	709.1
		脂肪族ジオール②	なし	なし	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL
		g	なし	なし	244.5	596.9	1222.2	127.1	667.6	69.4
	EC	g	674.3	556.6	500.9	1141.0	1293.1	1219.5	755.4	715.2
	触媒	g	0.105	0.080	0.060	0.141	0.142	0.141	0.080	0.079
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	18%	35%	36%	27%	27%	27%	36%	37%
		脂肪族ジオール①	51%	38%	17%	21%	4%	36%	4%	30%
		脂肪族ジオール②	なし	なし	15%	18%	34%	4%	28%	3%
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	10%	19%	20%	15%	15%	15%	20%	20%
	分子量	Mn	2013	1987	1530	2930	3006	3024	2014	2011
	23℃での性状	-	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa･s	31900	149000	38000	195000	198000	191000	168200	173000
	水酸基価	mg-KOH/g	55.7	56.5	73.3	38.3	37.3	37.1	55.7	55.8
	加水分解後の組成比mol比	芳香族ジオール	0.16	0.33	0.30	0.20	0.20	0.21	0.29	0.30
		脂肪族ジオール①	0.84	0.67	0.35	0.40	0.08	0.71	0.07	0.63
		脂肪族ジオール②	なし	なし	0.35	0.40	0.72	0.08	0.64	0.07

[0146] [表7]

比較例			1	2	3	4	5	6	7
合成ポリオール			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
合成ポリオール仕込み	式（２）の芳香族ジオール	商品名（構造）	BOPPEF	無し	無し			無し	無し
		n+m	2	0	0	0	2	0	0
		g	452.8	0.0	0.0	0.0	520.9	0.0	0.0
	式（１）の脂肪族骨格	脂肪族ジオール①	PnDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL	PDL
		g	16	675	337	172	136	506	1012
		脂肪族ジオール②	なし	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL
		g	なし	766	383	196	155	574	1149
	EC	g	55	1143	571	292	358	857	1714
	触媒	g	0.004	0.137	0.069	0.035	0.035	0.103	0.206
	仕込み割合（質量%）	芳香族ジオール	86%	0%	0%	0%	45%	0%	0%
		脂肪族ジオール①	3%	26%	26%	26%	11%	26%	26%
		脂肪族ジオール②	なし	30%	30%	30%	13%	30%	30%
合成ポリオール物性	芳香族濃度	wt%	70%	0%	0%	0%	20%	0%	0%
	分子量	Mn	489	1982	997	511	995	1500	3000
	23℃での性状	-	固体	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	50℃溶融粘度	mPa・s	測定不可	10340	1476	333	8600	5891	30112
	水酸基価	mg-KOH/g	229.5	56.6	112.5	219.4	112.8	74.8	37.4
	加水分解後の組成比 mol比	芳香族ジオール	0.80	なし	なし	なし	0.52	なし	なし
		脂肪族ジオール①	0.20	0.50	0.50	0.50	0.24	0.50	0.50
		脂肪族ジオール②	なし	0.50	0.50	0.50	0.24	0.50	0.50

[0147] なお、得られたポリカーボネート基含有ポリオールＰ－１～Ｐ－７０において、表１～６に示す組成比とおり、各原料の式（１）の脂肪族ヒドロキシ化合物（脂肪族ジオール）及び式（２）の芳香族ヒドロキシ化合物（芳香族ジオール）に応じて下記式（Ｉ）～（ＩＩＩ）で表される構成単位を含んでいた。

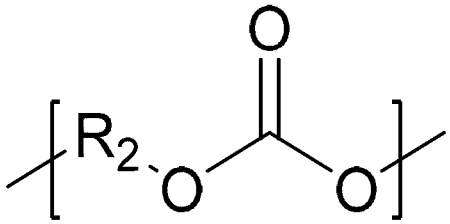
[化10]



式（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R_1は、ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、ｂ）任意の脂肪族炭化水素基とを含む有機基であり、前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む）

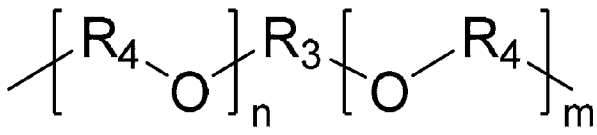
[化11]



（式ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R_2は任意の脂肪族炭化水素基である）

[化12]



式（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、R_3は芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、R_4は任意の脂肪族炭化水素基であり、ｎ及びｍは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である）

[0148] ［応用例１　塗膜評価］

主剤として実施例１で合成したポリカーボネート基含有ポリオールＰ－１と、硬化剤としてデュラネートＴＰＡ－１００（旭化成株式会社製）とを使用し、ポリカーボネート基含有ポリオールＰ－１に含まれる水酸基（ＯＨ基）のモル数と、硬化剤に含まれるイソシアネート基（ＮＣＯ基）のモル数との比（以下、「ＮＣＯ／ＯＨ比」とも記す。）が１．１になるように主剤と硬化剤とをポリ容器に量り取り、主剤と硬化剤との合計質量に対して、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを１００ｐｐｍ添加した。最後に得られる塗料組成物の固形分が４２％になるように溶剤として酢酸ブチルを加え、撹拌機を用いて均一になるまで撹拌し塗料組成物１を得た。得られた各塗料組成物１を用いて、ポリカーボネート板（「タキロン　ＰＣ－１６００」（商品名）、２ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍ）上に、乾燥膜厚が厚さ４０μｍになるように塗布した。ポリカーボネート板上に塗布された塗料組成物１を、６０℃で３０分焼付を行うことにより乾燥し、室温にて２４時間養生することでポリウレタン塗膜を得た。得られたポリウレタン塗膜について後述する方法により各種物性の評価を実施した。評価結果を表８に示す。

[0149] ［応用例２～８５、応用比較例１～１４］

応用例１で使用した原料ポリオールを表８～１５に記載の原料ポリオール種及び仕込み量に変更したこと以外は、応用例１と同じ方法でポリウレタン塗膜を作成し、各種物性を評価した。その結果は表８～１５に記載のとおりで

あった。

なお、応用比較例６～９のポリオールは、合成原料をそのまま使用した。

[0150]

[表8]

応用例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
塗膜組成 g	ポリオール		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		TPA	8.2	8.2	8.1	8.2	4.0	3.9	2.1	2.0	2.0	3.9	3.9	4.0	3.9
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
	破断伸度	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	39	40	55	40	21	1	15	2	-6	-16	-2	-6	-4
	耐オレイン酸膨潤率	%	11.8	12.3	11.5	11.6	12.5	13.9	8.7	10.9	11.8	19.3	14.1	16.2	15.5
	耐擦傷性	-	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○

[0151]

[表9]

応用例			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
塗膜組成 g	ポリオール		P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	P-25
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA		3.9	3.9	3.8	3.9	3.7	4.2	4.1	4.1	3.8	8.1	2.0	2.6
塗膜物性	破断強度	-	○	○	○	○	○	○	○	○	◎◎	◎◎	○	◎
	破断伸度	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎◎	◎◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	-1	1	2	18	-7	19	1	-3	43	63	17	18
	耐オレイン酸膨潤率	%	13.8	13.3	12.9	19.3	17.3	13.3	15.3	16.4	12.2	9.7	11.6	10.8
	耐擦傷性	-	○	○	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	◎

[0152]

[表10]

応用例			26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
塗膜組成 g	ポリオール		P-26	P-27	P-28	P-29	P-30	P-31	P-32	P-33	P-34	P-35	P-36	P-37
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	4.0	5.0	4.9	4.0	7.9	5.0	8.0
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	○	○	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎
	破断伸度	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	39	39	53	50	59	-3	5	21	12	31	36	40
	耐オレイン酸膨潤率	%	11.2	11.6	11.8	12.1	10.0	12.7	12.5	11.2	12.7	12.5	12.7	11.2
	耐擦り傷性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎

[0153]

[表11]

応用例			38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
塗膜組成 g	ポリオール		P-38	P-39	P-40	P-41	P-42	P-43	P-44	P-45	P-46	P-47	P-48	P-49	P-50
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA		4.0	4.0	8.0	8.1	8.1	8.1	4.0	4.0	2.0	2.0	8.0	8.1	3.9
塗膜物性	破断強度	-	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○
	破断伸度	-	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	○	◎	◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	26	22	32	24	21	38	-4	18	-8	12	16	34	-7
	耐オレイン酸膨潤率	%	11.9	15.5	13.1	13.8	14.2	12.5	14.4	13.1	10.8	9.5	14.8	13.1	14.7
	耐擦傷性	-	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○

[0154]

[表12]

応用例			51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
塗膜組成 g	ポリオール		P-51	P-52	P-53	P-54	P-55	P-56	P-57	P-58	P-59	P-60	P-61	P-62
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA		4.0	2.0	2.0	7.9	8.2	4.0	4.1	2.0	2.0	7.8	7.9	4.0
塗膜物性	破断強度	-	◎	○	○	○	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎
	破断伸度	-	◎◎	◎	◎◎	○	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	○	◎	◎◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	15	-11	8	6	25	-11	9	-20	-2	12	30	13
	耐オレイン酸膨潤率	%	13.5	11.3	10.4	16.4	14.3	16.5	14.6	13.6	12.4	15.6	13.8	14.1
	耐擦傷性	-	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	◎

[0155]

[表13]

応用例			63	64	65	66	67	68	69	70
塗膜組成 g	ポリオール		P-63 10	P-64 10	P-65 10	P-66 10	P-67 10	P-68 10	P-69 10	P-70 10
		TPA	2.0	2.0	2.6	1.4	1.3	1.3	2.0	2.0
塗膜物性	破断強度	-	○	○	◎	○	○	○	○	○
	破断伸度	-	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	-15	4	18	-5	12	5	18	13
	耐オレイン酸膨潤率	%	12.0	11.2	10.1	9.5	9.1	9.7	8.4	8.9
	耐擦り傷性	-	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎

[0156]

[表14]

応用例			71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
接着組成g		ポリオール	P-1	P-1	P-1	P-5	P-5	P-5	P-7	P-7	P-7	P-65	P-65	P-65	P-66	P-66	P-66
			9	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5	9	8	5
		B2							1.0	2.0	5.0						
		B3				1.0	2.0	5.0									
		B4	1.0	2.0	5.0												
		B6										1.0	2.0	5.0			
		B7													1.0	2.0	5.0
		TPA	8.2	8.2	8.1	4.0	4.0	4.0	2.1	2.0	2.0	2.6	2.6	2.7	1.4	1.4	1.4
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	○
	破断伸度	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎◎	◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	36	34	22	15	12	2	17	14	6	16	13	4	-8	-12	-17
	耐オレイン酸膨潤率	%	11.8	12.1	12.7	8.7	9.1	10.0	12.8	13.2	14.1	10.1	10.5	11.9	9.9	10.5	11.4
	耐擦り傷性	-	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○

[0157]

[表15]

応用比較例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
塗膜組成 g		ポリオール	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	BPE-20	BPE-100	BPEF	BOPPEF	B-2/BPE-100	B-3/BPEF	B-4/BPE-20	B-6	B-7
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	5/5	5/5	5/5	10	10
		TPA	8.2	2.0	4.0	7.9	4.0	12.2	6.1	9.2	6.8	4.0	6.6	10.1	2.7	1.3
塗膜物性	破断強度	-	○	×	×	△	○	○	△	○	○	×	○	○	×	×
	破断伸度	-	×	◎	○	△	△	×	△	×	×	△	×	×	○	◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	○	△	○	○	◎	◎
	Tg_DMA	℃	86	-23	-12	20	-4	45	38	80	93	-12	35	28	-18	-30
	耐オレイン酸膨潤率	%	7.6	14.3	16.4	19.0	14.9	10.7	18.5	7.2	7.0	16.9	13.1	16.5	15.5	12.3
	耐擦り傷性	-	◎	×	×	×	△	○	○	○	○	×	△	△	×	×

[0158] ＜引張試験＞

ＪＩＳ　Ｋ６３０１（２０１０）に準じ、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み約０．５ｍｍの短冊状としたポリウレタン塗膜の試験片を、引張試験機（株式会社オリエンテック社製、製品名「テンシロン、モデルＲＴＥ－１２１０」）を用いて、チャック間距離２０ｍｍ、引張速度１００ｍｍ／分にて、温度２３℃（相対湿度５５％）で引張試験を実施し、破断点強度、破断点伸度を測定した。

（評価基準）

・破断強度

◎◎：破断点強度が５０ＭＰａ以上であるもの

◎：破断点強度が４０ＭＰａ以上５０ＭＰａ未満であるもの

○：破断点強度が１０ＭＰａ以上４０ＭＰａ未満であるもの

△：破断点強度が５ＭＰａ以上１０ＭＰａ未満であるもの

×：破断点強度が５ＭＰａ未満であるもの、又は、評価不可であるもの

・破断伸度

◎◎：破断点伸度が２００％以上であるもの

◎：破断点伸度が１５０％以上２００％未満であるもの

○：破断点伸度が１００％以上１５０％未満であるもの

△：破断点伸度が５０％以上１００％未満であるもの

×：破断点伸度が５０％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0159] ＜耐熱性の評価＞

ポリウレタン塗膜を幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚さ約５０μｍの短冊状としたサンプルを、ギヤオーブンにて温度１２０℃で１０００時間加熱を行った。加熱後のサンプルを、上記＜室温引張試験＞と同様に、破断強度を測定し、その保持率（％）を求めた。得られた保持率から以下の評価基準に基づいて、耐熱性を評価した。

（評価基準）

◎：保持率が９８％以上であるもの

○：保持率が９３％以上９８％未満であるもの

△：保持率が８０％以上９３％未満であるもの

×：保持率が８０％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0160] ＜塗膜のガラス転移温度（Ｔｇ）の測定＞

ポリウレタン塗膜から幅１０ｍｍ、長さ４０ｍｍ、厚さ０．４ｍｍの試験片を切り出した。粘弾性測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、［ＴＡ７０００シリーズ、ＤＭＡ７１００］）を用い、チャック間距離２０ｍｍに試験片をセッティングし、－１００℃から１００℃に５℃／分で昇温しながら粘弾性の測定を行った。ｔａｎδのピークを読み取り、ガラス転移温度（Ｔｇ＿ＤＭＡ）を求めた。

[0161] ＜耐オレイン酸性の評価＞

ポリウレタン塗膜から３ｃｍ×３ｃｍの試験片を切り出した。精密天秤で試験片の重量を測定した後、試験溶媒としてオレイン酸５０ｍＬを入れた容量２５０ｍＬのガラス瓶に投入して、８０℃の窒素雰囲気下の恒温槽にて１６時間静置した。試験後、試験片を取り出して、表裏を紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で重量測定を行い、試験前からの重量変化率（増加率：耐オレイン酸性膨潤率）を算出した。重量変化率が０％に近いほうが、耐オレイン酸性が良好であることを示す。

[0162] ＜耐擦り傷性＞

得られた塗膜を用いて、ＲＵＢＢＩＮＧ　ＴＥＳＴＥＲ（太平理化工業株式会社製）に、真鍮ブラシ（スタンダード型、３行、アズワン製）を設置し、塗膜に７４５ｇ荷重で２０往復させて擦り傷を付けた。擦り傷を付けた直後の塗膜の光沢（Ｘ１）を、変角光沢計（ＵＧＶ－６Ｐ、スガ試験機株式会社製）を受光角６０度、入射角６０度に設定して測定した。耐擦り傷性試験前の同じ箇所の初期光沢をＸ０とし、光沢保持率を下記式（ｉｉ）で計算した。

光沢保持率（％）＝（Ｘ１／Ｘ０）×１００　　・・・（ｉｉ）

次いで、得られた光沢保持率から、以下の評価基準に基づいて、耐擦り傷性

を評価した。なお、ヘーズの値が１．０以上の塗膜は、再現性のある評価が困難であることから評価不可とした。ヘーズの値は、ヘーズメーター（スガ試験機社製、ＨＭＧ－２ＤＰ）により測定した。

（評価基準）

◎：光沢保持率が９５％以上であるもの

○：光沢保持率が８５％以上９５％未満であるもの

△：光沢保持率が７５％以上８５％未満であるもの

×：光沢保持率が７５％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0163] ［応用例８６　接着組成物の作成］

主剤として実施例１で合成したポリカーボネート基含有ポリオールＰ－１と、硬化剤としてデュラネートＴＰＡ－１００（旭化成株式会社製）とを使用し、ポリカーボネート基含有ポリオールＰ－１に含まれる水酸基（ＯＨ基）のモル数と、硬化剤に含まれるイソシアネート基（ＮＣＯ基）のモル数との比（以下、「ＮＣＯ／ＯＨ比」とも記す。）が１．１になるように主剤と硬化剤とをノンバブリングニーダー用プラスチック容器に量り取り、主剤と硬化剤との合計質量に対して、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを１００ｐｐｍ添加した。ノンバブリングニーダーを用いて均一になるまで撹拌し、接着組成物１を得た。得られた接着組成物１について後述する方法によりせん断接着力の評価を実施した。評価結果を表１６に示す。

[0164] ［応用例８７～１５５、応用比較例１５～２８］

応用例８６で使用した原料ポリオールを表１６～２２に記載の原料ポリオール種及び仕込み量に変更したこと以外は、応用例８６と同じ方法で接着組成物を作成し、各種物性を評価した。その結果は表１６～２２に記載のとおりであった。

[0165] ［せん断接着力（接着性）］

各接着剤組成物を、ステンレス基材（長さ１００ｍｍ、幅２５ｍｍ、厚み２ｍｍ）上に幅２５ｍｍ、長さ１０ｍｍ、厚み０．１ｍｍとなるよう塗布し、炭素繊維強化プラスチック基板（長さ１００ｍｍ、幅２５ｍｍ、厚み２ｍｍ

）と貼りあわせ、厚み０．１ｍｍを保持するよう圧着した状態で８０℃１日養生させて、試験片を得た。得られた試験片を温度２３℃、相対湿度５５％の条件下、引張り速度１ｍｍ／分で引張り試験機を用いてせん断接着強度（せん断接着力）を測定し、以下の評価基準で判定した。

[0166]（評価基準）

◎：せん断接着力が、１０ＭＰａ以上（非常に良好）

〇：せん断接着力が、７ＭＰａ以上、１０ＭＰａ未満（良好）

△：せん断接着力が、５ＭＰａ以上、７ＭＰａ未満（使用可能）

×：せん断接着力が、５ＭＰａ未満（使用不可）

[0167]［耐湿熱試験後の接着力保持率（接着性）］

上記せん断接着強度（せん断接着力）測定と同様の方法で得られた試験片をエスペック社製、恒温恒湿器、製品名「ＰＬ－１Ｊ」にて温度８５℃、湿度８５％条件下で１０日間加熱を行った。加熱前後の得られた試験片を温度２３℃、相対湿度５５％の条件下、引張り速度１ｍｍ／分で引張り試験機を用いてせん断接着強度（せん断接着力）を測定し、下記式（ａ）によりせん断接着強度保持率（接着力保持率）（％）を求め、以下の評価基準で判定した。

せん断接着強度保持率（％）＝加熱後のせん断接着強度／加熱前のせん断接着強度×１００　（ａ）

[0168]（評価基準）

◎◎：せん断接着強度保持率が９５％以上であるもの

◎：せん断接着強度保持率が９０％以上９５％未満であるもの

〇：せん断接着強度保持率が８０％以上９０％未満であるもの

△：せん断接着強度保持率が５０％以上８０％未満であるもの

×：せん断接着強度保持率が５０％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0169]

[表16]

応用例		86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
塗膜組成g	ポリオール	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	8.2	8.2	8.1	8.2	4.0	3.9	2.1	2.0	2.0	3.9	3.9	4.0	3.9
せん断接着力	-	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	◎	○	◎	◎
耐湿熱試験後の接着力保持率	–	◎◎	○	○	○	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎	△	△

[0170]

[表17]

応用例		99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
塗膜組成物	ポリオール	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	P-25
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	3.9	3.9	3.8	3.9	3.7	4.2	4.1	4.1	3.8	8.1	2.0	2.6
せん断接着力		-	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐湿熱試験後の接着力保持率		–	△	△	◎◎	◎	◎◎	◎	○	◎◎	◎	△	○

[0171]

[表18]

応用例		111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122
塗膜組成g	ポリオール	P-26	P-27	P-28	P-29	P-30	P-31	P-32	P-33	P-34	P-35	P-36	P-37
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	4.0	5.0	4.9	4.0	7.9	5.0	8.0
せん断接着力		-	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐湿熱試験後の接着力保持率		—	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎	△	○	△	○	○	○

[0172]

[表19]

応用例		123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135
塗膜組成g	ポリオール	P-38	P-39	P-40	P-41	P-42	P-43	P-44	P-45	P-46	P-47	P-48	P-49	P-50
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	4.0	4.0	8.0	8.1	8.1	8.1	4.0	4.0	2.0	2.0	8.0	8.1	3.9
せん断接着力		−	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱試験後の接着力保持率		−	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0173]

[表20]

応用例		136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147
塗膜組成g	ポリオール	P-51	P-52	P-53	P-54	P-55	P-56	P-57	P-58	P-59	P-60	P-61	P-62
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	4.0	2.0	2.0	7.9	8.2	4.0	4.1	2.0	2.0	7.8	7.9	4.0
せん断接着力	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱試験後の接着力保持率	–	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0174]

[表21]

応用例		148	149	150	151	152	153	154	155
塗膜組成 g	ポリオール	P-63	P-64	P-65	P-66	P-67	P-68	P-69	P-70
		10	10	10	10	10	10	10	10
	TPA	2.0	2.0	2.6	1.4	1.3	1.3	2.0	2.0
せん断接着力	-	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱試験後の接着力保持率	―	○	○	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎

[0175]

[表22]

応用比較例		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
塗膜組成 g	ポリオール	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	BPE-20	BPE-100	BPEF	BOPPEF	B-2/BPE-100	B-3/BPEF	B-4/BPE-20	B-6	B-7
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	5/5	5/5	5/5	10	10
	TPA	8.2	2.0	4.0	7.9	4.0	12.2	6.1	9.2	6.8	4.0	6.6	10.1	2.7	1.3
せん断接着力		-	×	×	△	△	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱試験後の接着力保持率		–	△	○	○	△	×	△	×	×	△	×	△	○	○

[0176] ［応用例１５６］熱可塑性ウレタン樹脂の合成

熱電対と冷却管とを設置した５００ｍｌセパラブルフラスコに、実施例１で合成したカーボネート基含有ポリオールＰ－１　３００ｇ、１％ジブチル錫ジラウレートのトルエン溶液（以下「１％ＤＢＴＬ溶液」とも記す）　２．３３ｇ（４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下「ＭＤＩ」とも記す）とカーボネート基含有ポリオール組成物との合計質量に対して５０ｐｐｍ）を入れ、１２０℃のオイルバスで加温した。フラスコ内窒素雰囲気下１００ｒｐｍでフラスコ内の溶液を攪拌しながら、ＭＤＩを１６５．２ｇ（カーボネート基含有ポリオール組成物のＯＨ［ｍｏｌ］に対し１．１倍［ｍｏｌ］））を滴下し、約８時間反応させることで目的とする熱可塑性ウレタン樹脂を得た。

[0177] （熱可塑性ウレタン樹脂シートの作成）

離型処理されたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）シートを２枚用意した。次に、上記で得られた熱可塑性ウレタン樹脂を、オーブン内で１１０℃で加熱溶融させ、一方の離型処理されたＰＥＴシート上に塗工した後、塗工した熱可塑性ウレタン樹脂上に他方の離型処理されたＰＥＴシートを積層することにより積層体を得た。熱プレス機のプレス板間に得られた積層体を配設すると共に積層体の外側に厚み１ｍｍを有するスペーサーを配設し、積層体を１００℃、圧力３ＭＰａで１２０秒間、熱プレスすることにより、熱可塑性ウレタン樹脂をシート状に成形した後、その温度が３０℃となるまで放冷した。その後、積層体から２枚の離型処理されたＰＥＴシートを除去して、シート状に成形した熱可塑性ウレタン樹脂を得た。このシート状に成形した熱可塑性ウレタン樹脂を、温度２０℃、相対湿度５０％の雰囲気下で１週間養生させることにより、厚み１ｍｍの熱可塑性ウレタン樹脂シートを得た。

[0178] （剥離強度測定サンプルの作成）

ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）シートを２枚用い、上記で得られた熱可塑性ウレタン樹脂を、オーブン内で１１０℃で加熱溶融させ、ＰＥＴ

シート上に塗工した。塗工した熱可塑性ウレタン樹脂上に他方のＰＥＴシートを積層することにより積層体を得た。熱プレス機のプレス板間に得られた積層体を配設すると共に積層体の外側に厚み１ｍｍを有するスペーサーを配設し、積層体を１００℃、圧力３ＭＰａで１２０秒間、熱プレスすることにより、ＰＥＴフィルムで熱可塑性ウレタン樹脂積層体に成形した後、その温度が３０℃となるまで放冷して積層体サンプルを得た。得られた積層体サンプルを２００ｍｍ×２５ｍｍの大きさに裁断し、温度２０℃、相対湿度５０％の雰囲気下で１週間養生させ剥離強度測定サンプルを得た。

[0179] 得られた熱可塑性ウレタン樹脂シート及び剥離強度測定サンプルについて後述する方法により各種物性の評価を実施した。評価結果を表２３に示す。

[0180] ［応用例１５７～２３２］

各原料の種類をそれぞれ表２３～２６に記載のとおりに変更したこと以外はすべて応用例１５６と同様の条件と方法で反応を行い、熱可塑性ウレタン樹脂を得た。得られた熱可塑性ウレタン樹脂を用いて応用実施例１５６と同様の方法得られた熱可塑性ウレタン樹脂シート及び接着力測定サンプルを各種物性の評価に供した。評価結果を表２３～２６に示す。

[0181] ［応用比較例２９～４２］

各原料の種類をそれぞれ表２６に記載のとおりに変更したこと以外はすべて応用例１５６と同様の条件と方法で反応を行い、熱可塑性ウレタン樹脂を得た。得られた熱可塑性ウレタン樹脂を用いて応用実施例１５６と同様の方法得られた熱可塑性ウレタン樹脂シート及び接着力測定サンプルを各種物性の評価に供した。評価結果を表２６に示す。

[0182] 略語は下記の通りである。

ＭＤＩ：４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート

水添ＭＤＩ：４，４’－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート

ＴＤＩ：トルエンジイソシアネート

ＩＰＤＩ：イソホロンジイソシアネート

ＨＤＩ：ヘキサメチレンジイソシアネート

ＤＢＴＬ：ジブチル錫ジラウレート

[0183]

[表23]

応用例			156	157	158	159	160	162	163	164	165	166	167	168	169	171	172	173	174	175
塗膜組成 g	ポリオール		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-4	P-5	P-6	P-7	P-7	P-7	P-7	P-7	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
			300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300		
		MDI	165.2					165.2	82.6	82.6	41.3					41.3	82.6	82.6		
		水添MDI		173.2								43.3								
		TDI			115.0								28.7							
		IPDI				146.7								36.7						
		HDI					111								27.8					
		1%DBTL溶液	2.33	2.37	2.07	2.23	2.06	2.33	1.91	1.91	1.71	1.72	1.64	1.68	1.64	1.71	1.91	1.91		
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○
	破断伸度	-	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	○	◎	◎	◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	75	70	80	69	45	72	40	20	19	15	23	13	-2	-12	12	16		
	耐オレイン酸膨潤率	%	1.5	1.8	1.3	2.0	2.3	1.9	2.2	2.6	2.4	2.9	2.1	3.1	3.5	3.6	3.2	3.0		
	耐擦傷性	-	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
剥離強度		-	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐温熱試験後の剥離強度保持率		—	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	○	◎◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎	◎	○	○

[0184]

[表24]

応用例			176	177	178	181	182	183	184	185	186	187
塗膜組成 g		ポリオール	P-14	P-15	P-16	P-19	P-20	P-21	P-22	P-23	P-24	P-25
			300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
		MDI	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	165.2	41.3	55.1
		水添MDI										
		TDI										
		IPDI										
		HDI										
		1%DBTL溶液	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	2.33	1.71	1.78
塗膜物性	破断強度	-	○	○	○	◎	○	○	◎	◎◎	○	◎
	破断伸度	-	○	○	○	◎	○	○	◎	○	◎◎	◎◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	19	22	24	36	17	8	48	82	20	26
	耐オレイン酸膨潤率	%	3.1	2.9	2.8	2.4	3.3	3.9	2.0	1.0	2.5	1.7
	耐擦り傷性	-	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	◎
剥離強度		-	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	◎	○	△	○
耐湿熱試験後の剥離強度保持率		–	○	○	○	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	○	○	○

[0185]

[表25]

応用例			188	189	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	205	209	217	221	227	228	229	230	231	232
塗膜組成 g	ポリオール		P-14	P-15	P-20	P-21	P-21	P-21	P-24	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25	P-25
			300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	MDI		165.2	165.2	103.2	103.2	82.6	165.2	103.2	165.2	82.6	82.6	165.2	165.2	165.2	41.3	165.2	41.3	55.1	27.5	27.5	27.5	41.3	41.3
	水添MDI																							
	TDI																							
	IPDI																							
	HDI																							
	1%DBTL溶液		2.33	2.33	2.02	2.02	1.91	2.33	2.02	2.33	1.91	1.91	2.33	2.33	2.33	1.71	2.33	1.71	1.78	1.64	1.64	1.64	1.71	1.71
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	◎◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	○	◎◎	○	◎	○	○	○	○	○
	破断伸度	-	○	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	◎◎	○	◎◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	Tg_DMA	℃	78	71	18	40	32	78	62	84	38	37	73	45	75	18	68	10	25	1	4	-2	22	17
	耐オイン酸膨	%	1.3	1.8	2.6	2.2	2.5	1.5	1.8	1.1	2.1	2.6	2.0	2.3	1.9	2.7	2.4	3.5	1.5	4.1	3.9	4.4	2.1	2.7
	耐擦り傷性	-	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
剥離強度		-	◎◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎	◎◎	◎	◎◎	◎	◎	◎	◎◎	○	○	○	◎	◎
耐温熱試験後の剥離強度保持率		-	◎◎	◎◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎	◎◎

[0186]

[表26]

応用比較例			29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
塗膜組成 g		ポリオール	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	BPE-20	BPE-100	BPEF	BOPPEF	B-2/BPE-100	B-3/BPEF	B-4/BPE-20
			300	300	300	300	300	300	300	200	300	200	300	150/150	150/150	150/150
		MDI	165	41.3	82.6	165	82.6	55.1	27.5	168	124	126	140	83	135	208
		水添MDI														
		TDI														
		IPDI														
		HDI														
		1%DBTL溶液	2.33	1.71	1.91	2.33	1.91	1.78	1.64	1.84	2.12	1.63	2.08	1.91	2.18	2.54
塗膜物性	破断強度	-	◎◎	×	△	◎	○	×	×	○	△	○	○	△	○	○
	破断伸度	-	×	◎◎	◎	×	△	◎◎	◎◎	×	△	×	×	◎	△	×
	耐熱性	-	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	○	○	△	○	○
	Tg_DMA	℃	92	-9	-4	25	34	-7	-14	89	40	92	95	14	42	53
	耐オレイン酸膨潤	%	0.9	5.2	4.9	4.5	3.1	5.0	5.5	3.2	8.7	2.9	2.5	4.5	3.8	3.9
	耐擦り傷性	-	×	×	×	×	△	×	△	○	○	×	×	△	△	△
剥離強度		-	×	○	△	△	○	△	○	×	○	×	×	○	△	△
耐湿熱試験後の剥離強度保持率		–	△	○	○	◎	○	○	○	×	△	×	×	△	×	△

[0187] ＜引張試験＞

幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み約１．０ｍｍの短冊状とした熱可塑性ウレタン樹脂シートの試験片を、引張試験機（株式会社オリエンテック社製、製品名「テンシロン、モデルＲＴＥ－１２１０」）を用いて、チャック間距離２０ｍｍ、引張速度１００ｍｍ／分にて、温度２３℃（相対湿度５５％）で引張試験を実施し、破断点強度、破断点伸度を測定した。

（評価基準）

・破断強度

◎◎：破断点強度が７５ＭＰａ以上であるもの

◎：破断点強度が６０ＭＰａ以上７５ＭＰａ未満であるもの

○：破断点強度が４０ＭＰａ以上６０ＭＰａ未満であるもの

△：破断点強度が２０ＭＰａ以上４０ＭＰａ未満であるもの

×：破断点強度が２０ＭＰａ未満であるもの、又は、評価不可であるもの

・破断伸度

◎◎：破断点伸度が１３００％以上であるもの

◎：破断点伸度が８００％以上１３００％未満であるもの

○：破断点伸度が５００％以上８００％未満であるもの

△：破断点伸度が２００％以上５００％未満であるもの

×：破断点伸度が２００％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0188] ＜耐熱性の評価＞

熱可塑性ウレタン樹脂シートを幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚さ約１．０ｍｍの短冊状としたサンプルを、ギヤオーブンにて温度１２０℃で１０００時間加熱を行った。加熱後のサンプルを、上記＜室温引張試験＞と同様に、破断強度を測定し、その保持率（％）を求めた。得られた保持率から以下の評価基準に基づいて、耐熱性を評価した。

（評価基準）

◎：保持率が９８％以上であるもの

○：保持率が９３％以上９８％未満であるもの

△：保持率が８０％以上９３％未満であるもの

×：保持率が８０％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0189] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定＞

熱可塑性ウレタン樹脂シートから幅１０ｍｍ、長さ４０ｍｍ、厚さ約１．０ｍｍの試験片を切り出した。粘弾性測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、［ＴＡ７０００シリーズ、ＤＭＡ７１００］）を用い、チャック間距離２０ｍｍに試験片をセッティングし、－１００℃から１００℃に５℃／分で昇温しながら粘弾性の測定を行った。ｔａｎδのピークを読み取り、ガラス転移温度（Ｔｇ＿ＤＭＡ）を求めた。

[0190] ＜耐オレイン酸性の評価＞

熱可塑性ウレタン樹脂シートから３ｃｍ×３ｃｍ（厚み約１．０ｍｍ）の試験片を切り出した。精密天秤で試験片の重量を測定した後、試験溶媒としてオレイン酸５０ｍＬを入れた容量２５０ｍＬのガラス瓶に投入して、８０℃の窒素雰囲気下の恒温槽にて１６時間静置した。試験後、試験片を取り出して、表裏を紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で重量測定を行い、試験前からの重量変化率（増加率：耐オレイン酸性膨潤率）を算出した。重量変化率が０％に近いほうが、耐オレイン酸性が良好であることを示す。

[0191] ＜耐擦り傷性＞

熱可塑性ウレタン樹脂シートを用いて、ＲＵＢＢＩＮＧ　ＴＥＳＴＥＲ（太平理化工業株式会社製）に、真鍮ブラシ（スタンダード型、３行、アズワン製）を設置し、塗膜に７４５ｇ荷重で２０往復させて擦り傷を付けた。擦り傷を付けた直後の塗膜の光沢（Ｘ１）を、変角光沢計（ＵＧＶ－６Ｐ、スガ試験機株式会社製）を受光角６０度、入射角６０度に設定して測定した。耐擦り傷性試験前の同じ箇所の初期光沢をＸ０とし、光沢保持率を下記式（ｉｉ）で計算した。

光沢保持率（％）＝（Ｘ１／Ｘ０）×１００　　・・・（ｉｉ）

次いで、得られた光沢保持率から、以下の評価基準に基づいて、耐擦り傷性を評価した。なお、ヘーズの値が１．０以上の塗膜は、再現性のある評価が

困難であることから評価不可とした。ヘーズの値は、ヘーズメーター（スガ試験機社製、ＨＭＧ－２ＤＰ）により測定した。

（評価基準）

◎：光沢保持率が９５％以上であるもの

○：光沢保持率が８５％以上９５％未満であるもの

△：光沢保持率が７５％以上８５％未満であるもの

×：光沢保持率が７５％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

[0192]（剥離強度測定）

前述の剥離強度測定サンプルについて引張試験機を用い、測定温度（８０℃）で引っ張り速度１００ｍｍ／分の条件でＴ型剥離強度（単位：Ｎ／２５ｍｍ）を測定し、以下の評価基準で判定した。

◎◎：剥離強度が、５０Ｎ／２５ｍｍ以上

◎：剥離強度が、３０Ｎ／２５ｍｍ以上、５０Ｎ／２５ｍｍ未満

○：剥離強度が、１０Ｎ／２５ｍｍ以上、３０Ｎ／２５ｍｍ未満

△：剥離強度が、５Ｎ／２５ｍｍ以上、１０Ｎ／２５ｍｍ未満

×：剥離強度が、５Ｎ／２５ｍｍ未満

[0193]［耐湿熱試験後の剥離強度保持率（接着性）］

上記Ｔ型剥離強度（接着力）測定と同様の方法で得られた試験片をエスペック社製、恒温恒湿器、製品名「ＰＬ－１Ｊ」にて温度８５℃、湿度８５％条件下で１０日間加熱を行った。加熱前後の試験片のＴ型剥離強度を同様の方法で測定し、下記式（ｂ）により剥離強度保持率（％）を求め、以下の評価基準で判定した。

剥離強度保持率（％）＝加熱後の剥離強度／加熱前の剥離強度×１００　（ｂ）

[0194]（評価基準）

◎◎：剥離強度保持率が９５％以上であるもの

◎：剥離強度保持率が９０％以上９５％未満であるもの

○：剥離強度保持率が８０％以上９０％未満であるもの

△：剥離強度保持率が５０％以上８０％未満であるもの

×：剥離強度保持率が５０％未満であるもの、又は、評価不可であるもの

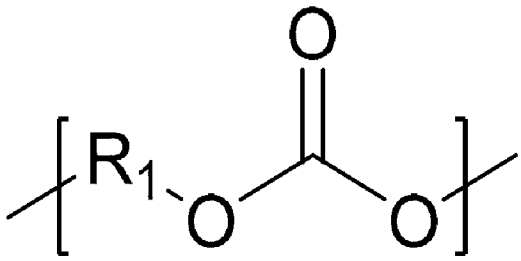
[0195] 本出願は、２０２３年３月２日出願の日本特許出願（特願２０２３－０３１９４９号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ｉ）で表される構成単位を含み、

５０℃における溶融粘度が５００～２０万ｍＰａ・ｓである、カーボネート基含有ポリオール。

[化1]



式（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R_1は、

ａ）芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基と、

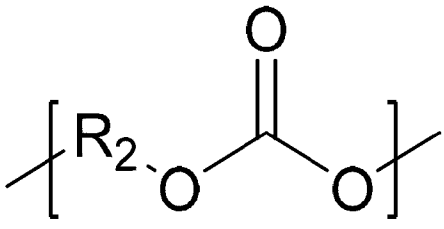
ｂ）任意の脂肪族炭化水素基と

を含む有機基であり、

前記芳香族性環状構造と前記脂肪族炭化水素基とが、エーテル結合でつながった構造を少なくとも１つ含む）

[請求項2] 前記式（Ｉ）で表される構成単位に加え、下記式（ＩＩ）で表される構成単位をさらに含む、請求項１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[化2]

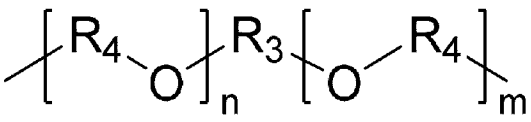


（式ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、Ｒ$_2$は任意の脂肪族炭化水素基である）

[請求項3] 前記式（Ｉ）中のＲ$_1$が下記式（ＩＩＩ）で表される構造を含む、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[化3]



式（ＩＩＩ）

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は芳香族性環状構造を２つ以上含む有機基であり、Ｒ$_4$は任意の脂肪族炭化水素基であり、ｎ及びｍは０を含む任意の整数であり、ｍ＋ｎは１以上である）

[請求項4] 数平均分子量が３００以上５０００以下である、請求項１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項5] 水酸基価（ＯＨ価）が２０～７００ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項6] 芳香族濃度が１～６５質量％である、請求項１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項7] 前記式（Ｉ）で表される構成単位が、ビスフェノールＡ骨格、ビスフェノールＦ骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、チオエーテル基、スルホニル基及びリン酸エステル基からなる群より選択される１種以上を含む、請求項１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項8] 前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数２～５の脂肪族炭化水素基である、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項9] 数平均分子量が３００以上３０００以下であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項８に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項10] 前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数２～５の脂肪族炭化水素基を含む、請

求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項11] 前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数３の脂肪族炭化水素基であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項12] 数平均分子量が３００以上２０００以下である、請求項１１に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項13] 芳香族濃度が１０～３０質量％である、請求項１２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項14] 数平均分子量が３００以上１５００以下である、請求項１３に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項15] 数平均分子量が３００以上１０００以下であり、芳香族濃度が２０～３０質量％である請求項１４に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項16] 前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数４の脂肪族炭化水素基であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項17] 数平均分子量が３００以上２０００以下である、請求項１６に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項18] 芳香族濃度が１０～３０質量％である、請求項１７に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項19] 数平均分子量が３００以上１０００以下である、請求項１８に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項20] 数平均分子量が３００以上８００以下である、請求項１９に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項21] 芳香族濃度が２０～３０質量％である、請求項２０に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項22] 前記式（ＩＩ）中のＲ$_2$が炭素数５の脂肪族炭化水素基であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項２に記載のカーボネート

基含有ポリオール。

[請求項23] 数平均分子量が３００以上２０００以下である、請求項２２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項24] 芳香族濃度が１０～３０質量％である、請求項２３に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項25] 数平均分子量が３００以上１５００以下である、請求項２４に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項26] 数平均分子量が３００以上１０００以下である、請求項２５に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項27] 芳香族濃度が２０～３０質量％である、請求項２６に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項28] 前記式（ＩＩ）中のR_2が炭素数６の脂肪族炭化水素基であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項29] 数平均分子量が３００以上２０００以下である、請求項２８に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項30] 芳香族濃度が２０～５０質量％である、請求項２９に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項31] 数平均分子量が３００以上１５００以下である、請求項３０に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項32] 前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数６の脂肪族炭化水素基を含む、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項33] 前記式（ＩＩ）中のR_2が炭素数７～１０の脂肪族炭化水素基である、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項34] 前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有し、該脂肪族構造が炭素数７～１０の脂肪族炭化水素基を含む、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項35] 数平均分子量が３００以上３０００以下であり、芳香族濃度が１０～５０質量％である、請求項３３に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項36] 前記式（ＩＩ）中のR_2が２種以上の炭素数２～２０の脂肪族構造を有する、請求項２に記載のカーボネート基含有ポリオール。

[請求項37] 請求項１～３６のいずれか一項に記載のカーボネート基含有ポリオールとイソシアネート化合物との重合物であるポリウレタン。

[請求項38] 請求項３７に記載のポリウレタンを含む、接着剤。

[請求項39] 請求項３７に記載のポリウレタンを含む、塗料。

[請求項40] 請求項３７に記載のポリウレタンを含む、封止材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/007833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/04(2006.01)i; ***C08G 18/44***(2006.01)i; ***C09D 175/04***(2006.01)i; ***C09J 175/04***(2006.01)i; ***C09K 3/10***(2006.01)i
FI: C08G64/04; C08G18/44; C09J175/04; C09D175/04; C09K3/10 D

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/04; C08G18/44; C09D175/04; C09J175/04; C09K3/10

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	US 2019/0382522 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 19 December 2019 (2019-12-19) claims, paragraphs [0003]-[0009], [0012]-[0035], table 1, example 5, table 2	1-40
Y		8-27, 32-36
X	JP 3-199230 A (DAICEL CHEM. IND. LTD.) 30 August 1991 (1991-08-30) claims, pp. 1-6, examples	1-7, 28-31, 37-40
Y		8-27, 32-36
A	WO 2021/230085 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 November 2021 (2021-11-18)	1-40
A	JP 2021-116337 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 10 August 2021 (2021-08-10)	1-40

☐ 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
01 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007833

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2019/0382522 A1	19 December 2019	TW 202000727 A	
		CN 110615890 A	
JP 3-199230 A	30 August 1991	(Family: none)	
WO 2021/230085 A1	18 November 2021	US 2023/0192951 A1	
		EP 4151668 A1	
		CN 115516005 A	
		KR 10-2023-0009871 A	
		TW 202200670 A	
JP 2021-116337 A	10 August 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/007833

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 64/04(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i
FI: C08G64/04; C08G18/44; C09J175/04; C09D175/04; C09K3/10 D

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））

C08G64/04; C08G18/44; C09D175/04; C09J175/04; C09K3/10

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	US 2019/0382522 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 19.12.2019 (2019-12-19) Claims, 0003-0009, 0012-0035, TABLE 1, Example 5, TABLE 2	1-40
Y		8-27,32-36
X	JP 3-199230 A (ダイセル化学工業株式会社) 30.08.1991 (1991-08-30) 請求の範囲、1～6頁、実施例	1-7,28-31,37-40
Y		8-27,32-36
A	WO 2021/230085 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 18.11.2021 (2021-11-18)	1-40
A	JP 2021-116337 A (三井化学株式会社) 10.08.2021 (2021-08-10)	1-40

☐ 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
01.05.2024	21.05.2024

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）

岡部　佐知子 4J 4149

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

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/JP2024/007833

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2019/0382522 A1	19.12.2019	TW 202000727 A	
		CN 110615890 A	
JP 3-199230 A	30.08.1991	（ファミリーなし）	
WO 2021/230085 A1	18.11.2021	US 2023/0192951 A1	
		EP 4151668 A1	
		CN 115516005 A	
		KR 10-2023-0009871 A	
		TW 202200670 A	
JP 2021-116337 A	10.08.2021	（ファミリーなし）	