

(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  
2017年11月30日(30.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/204276 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 64/00* (2006.01)    *C09D 175/04* (2006.01)  
*C08G 18/44* (2006.01)    *C09J 175/04* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019455
- (22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)
- (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 2016-104822 2016年5月26日(26.05.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 紺野貴史(KONNO, Takashi); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBOXYL GROUP-CONTAINING POLYCARBONATE POLYOL

(54) 発明の名称: カルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polycarbonate polyol useful as a raw material for producing an aqueous polyurethane resin which enables a reduction in the usage amount of an organic solvent, and which can be used to form a cured product (e.g., a coating film) having an inhibited level of bleed-out or blooming. The present invention provides: a polycarbonate polyol containing a carboxyl group in the molecule; an aqueous polyurethane resin obtained by polymerization of a polyfunctional isocyanate and a polycarbonate polyol containing a carboxyl group in the molecule; and an aqueous polyurethane resin composition obtained by dispersing or dissolving the aqueous polyurethane resin in a water-containing medium.

(57) 要約: 本発明は、有機溶剤の使用量を低減することができ、ブリードアウトやブルーミングが抑制された硬化物(例えば、塗膜)を形成することができる水性ポリウレタン樹脂を製造するための原料として有用なポリカーボネートポリオールを提供することを目的とする。本発明は、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールと多官能性イソシアネートとを重合させてなる水性ポリウレタン樹脂、及び該水性ポリウレタン樹脂が水を含む媒体中に分散または溶解してなる水性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。



WO 2017/204276 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：カルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール  
**技術分野**

[0001] 本発明は、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール、及び該ポリカーボネートポリオールを原料として製造される水性ポリウレタン樹脂に関する。本願は、2016年5月26日に日本に出願した、特願2016-104822号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂が水中に溶解又は分散した水性ポリウレタン樹脂は、従来の有機溶剤系ポリウレタン樹脂と比較して、作業安全性、有機溶剤規制、環境負荷低減等の点で優れるため、例えば、水性塗料や水性接着剤等の材料として、近年、好適に使用されている。

[0003] 従来の水性ウレタン樹脂は、例えば、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等の高分子ポリオールと多官能性イソシアネート化合物に、水親和性を付与するために、ジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有低分子ポリオールを配合して、共重合させることにより製造されている（例えば、特許文献1、2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-12339号公報  
特許文献2：特開2005-146089号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前記特許文献1、2の方法では、ジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有低分子ポリオールは溶解性が低いため、多量の有機溶剤を必要とする場合があった。また、ポリカーボネートポリオールな

どの高分子ポリオールの一貫性が低く、低分子量成分の混入割合が高いため、水性ポリウレタン樹脂等の原料として使用した場合に、最終製品にブリードアウトやブルーミング（低分子量成分のしみだし）が発生するという問題もあった。さらに、カルボキシル基が水性ポリウレタン樹脂分子内のハードセグメントに偏在化するため、水性ポリウレタン樹脂の貯蔵安定性や水分散性が低下したり、ハードセグメントの凝集を阻害して硬化物（例えば、塗膜）の機械物性（例えば、柔軟性等）が低下するという問題があった。

また、高分子ポリオールとしてポリエステルポリオールを使用した水性ポリウレタン樹脂は加水分解が起こりやすく、ポリエーテルポリオールを使用した水性ポリウレタン樹脂は光や熱により分解しやすく、そのため、例えば、水性塗料の材料として使用した場合に、塗膜の耐久性、耐候性が低くなるという問題があった。

[0006] 従って、本発明の目的は、有機溶剤の使用量を低減することができ、ブリードアウトやブルーミングが抑制された硬化物（例えば、塗膜）を形成することができる水性ポリウレタン樹脂を製造するための原料として有用なポリカーボネートポリオールを提供することである。

また、本発明の他の目的は、前記のポリカーボネートポリオールを原料として製造される、有機溶剤の使用量を低減することができ、ブリードアウトやブルーミングが抑制された硬化物（例えば、塗膜）を形成することができる水性ポリウレタン樹脂を提供することである。

[0007] なお、水性ポリウレタン樹脂は、水分散性、貯蔵安定性が高く、また、硬化物（例えば、塗膜）としたときに、機械物性（例えば、柔軟性等）、耐久性、耐光性に優れることも要求され、そのような優れた水性ポリウレタン樹脂を製造できる原料ポリオールが望まれている。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、水性ポリウレタン樹脂の原料として使用するポリカーボネートポリオールの分子内にカルボキシル基を導入することにより、溶解度が低いカルボキシル基含有低分子ポ

リオールを配合しなくても、水分散性に優れる水性ポリウレタン樹脂を得ることができるため、有機溶剤の使用量を低減できることを見出した。また、カルボキシル基が導入されたポリカーボネートポリオールは化学的均一性が高く（分子量分布が低く）、低分子量成分の混入割合が低いため、水性ポリウレタン樹脂等の原料として使用した場合に、最終製品にブリードアウトやブルーミング（低分子量成分のしみだし）の発生を抑制することができることも見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0009] すなわち、本発明は、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールを提供する。

[0010] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールは、カルボキシル基含有低分子ポリオールの各水酸基にポリカーボネート鎖を伸長させたオリゴマー構造を有していてもよい。

前記カルボキシル基含有低分子ポリオールは、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール-C<sub>2-6</sub>アルカン酸を含んでいてもよい。

前記 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール-C<sub>2-6</sub>アルカン酸は、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0011] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールにおいて、分子量分布（Mw/Mn）は、1.5以下であってもよい。

[0012] また、本発明は、前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールと、多官能性イソシアネートとを重合させてなる水性ポリウレタン樹脂を提供する。

[0013] さらに、本発明は、前記水性ポリウレタン樹脂が、水を含む媒体中に分散または溶解してなる水性ポリウレタン樹脂組成物を提供する。

前記水性ポリウレタン樹脂組成物は、水性塗料又は水性接着剤であってもよい。

[0014] また、本発明は、カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として、環状カーボネートを開環重合することを特徴とする、分子内にカルボキシル

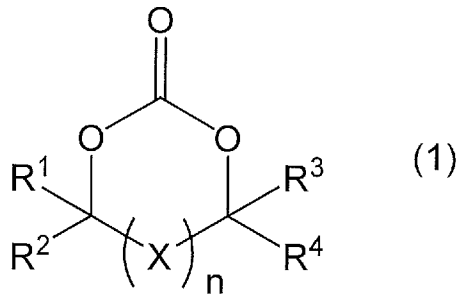
基を含有するポリカーボネートポリオールを製造する方法を提供する。

[0015] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法において、カルボキシル基含有低分子ポリオールは、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸を含んでいてもよい。

前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法において、前記 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸は、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0016] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法において、前記環状カーボネートは、下記式(1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

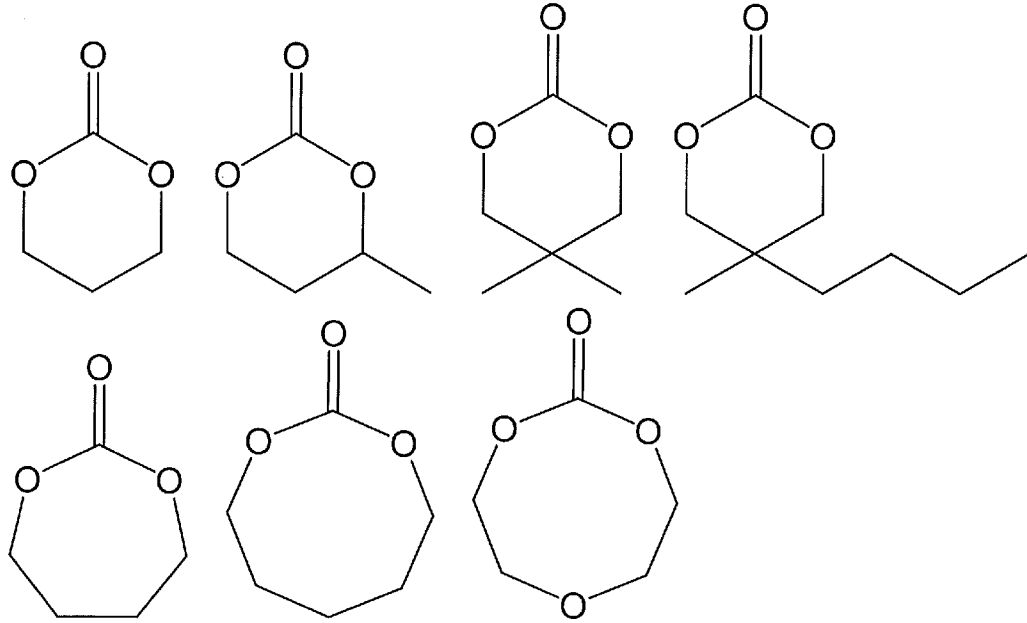
[0017] [化1]



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、水素原子、又はアルキル基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ 、又は $R^3$ 及び $R^4$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。 $X$ は $-C R^5 R^6-$ （前記 $R^5$ 、及び $R^6$ は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を示す）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-N R'$ （前記 $R'$ は水素原子、又はアルキル基を示す）を示す。 $n$ は、0~3の整数を示す。 $n$ が2以上の場合、2個以上の $X$ は、同一でも異なってもよい。]

[0018] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法において、前記環状カーボネートは、下記式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

[化2]



[0019] 前記分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール製造方法において、前記環状カーボネートは、トリメチレンカーボネート、又は2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネートを含んでいてもよい。

### 発明の効果

[0020] 本発明のポリカーボネートポリオールは、分子内にカルボキシル基を有するため、溶解性が低いカルボキシル基含有低分子ポリオールを配合しなくとも、水分散性に優れた水性ポリウレタン樹脂を得ることができ、有機溶剤の使用量を低減することができる。

また、本発明のポリカーボネートポリオールは、化学的均一性が高く（分子量分布が低く）、低分子量成分の混入割合が低いため、水性ポリウレタン樹脂等の原料として使用した場合に、最終製品にブリードアウトやブルーミング（低分子量成分のしみだし）が発生することを抑制することができる。

また、本発明のポリカーボネートポリオールを用いて得られる水性ポリウレタン樹脂は、カルボキシル基がソフトセグメント（ポリカーボネート骨格）に存在するため、水分散性、貯蔵安定性が高くなり、機械物性（例えば、柔軟性）に優れた硬化物（例えば、塗膜）を形成できると考えられる。

また、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールと比較して耐加水分解性、耐熱性、耐候性に優れるポリカーボネート結合を有するため、本発明のポリカーボネートポリオールを使用した水性ポリウレタン樹脂を含む組成物（例えば、水性塗料）は、耐久性、耐候性に優れる硬化物（例えば、塗膜）を形成することができると考えられる。

また、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリカーボネート鎖の重合度を調整することにより、カルボキシル基とポリカーボネート鎖の割合を変化させることにより、得られる水性ポリウレタン樹脂の水分散性等の機能を調整することができる。

従って、本発明のポリカーボネートポリオールを原料として得られる水性ポリウレタン樹脂は、水性塗料や水性接着剤等の材料として好適に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

[0021] [分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール]

本発明の分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール（以下、「カルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール」と称す場合がある）は、分子内に少なくとも1つのカルボキシル基が共有結合でポリカーボネートポリオール構造に結合するものであれば、特に限定されない。

[0022] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールに含まれるカルボキシル基の数は、1個以上であれば特に限定されないが、1個以上3個以下が好ましく、1個以上2個以下がより好ましく、1個がさらに好ましい。カルボキシル基の数が、4個以上になると、耐加水分解性の低下を引き起こしやすくなる。

[0023] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールに含まれる水酸基の数は、2個以上であれば特に限定されないが、2個以上4個以下が好ましく、2個以上3個以下がより好ましく、2個がさらに好ましい。水酸基の数が、5個以上になると、架橋反応によるゲル化を引き起こしやすくなる。

[0024] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールにおける「ポリ

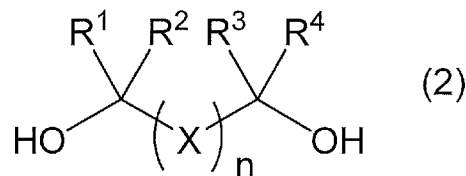
カーボネートポリオール」の部分の構造は、特に限定されないが、例えば、低分子ジオールと炭酸とのエステルを含むポリカーボネートポリオールが挙げられ、また、2種以上の低分子ジオールと炭酸とのエステルからなる共重合体、並びにこれらの2種以上のポリカーボネートポリオールの混合物であってもよい。

[0025] 上記低分子ジオールとしては、炭素数1～20のアルキレンジオール類〔例、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、トリメチレンジオール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、2,2-ジメチルトリメチレンジオール、2-ブチル-2-メチルトリメチレンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、2-エチル-1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,5-ペンタンジオール、3-エチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、3-エチル-1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,7-ヘプタンジオール、3-メチル-1,7-ヘプタンジオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオール、2-エチル-1,7-ヘプタンジオール、3-エチル-1,7-ヘプタンジオール、4-エチル-1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,8-オクタンジオール、4-メチル-1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,8-オクタンジオール、3-エチル-1,8-オクタンジオール、4-エチル-1,8-オクタンジオール、2-メチル-1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,9-ノナンジオール、4-メチル-1,9-ノナンジオール、5-メチル-1,9-ノナンジオール、2-エチル-1,9-ノナンジオール、3-エチル-1,9-ノナンジオール

、4-エチル-1,9-ノナンジオール、5-エチル-1,9-ノナンジオール等]；環状基を有する低分子ジオール類 [例えば、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールA等のビスフェノール類等]、分子量1,000以下のポリアルキレンエーテルジオール [ジエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール]等が挙げられる。

[0026] 低分子ジオールとしては、下記式(2)で表されるジオールも好ましい。

[化3]



[0027] 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は同一又は異なって、水素原子、又はアルキル基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、又はR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。Xは-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>- (前記R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を示す)、-O-、-S-、又は-NR<sup>7</sup>- (前記R<sup>7</sup>は水素原子、アルキル基を示す)を示す。nは、0~3の整数を示す。nが2以上の場合、2個以上のXは、同一でも異なってもよい。

[0028] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基等の炭素数1~18 (好ましくは、炭素数1~12)の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基等を挙げることができる。

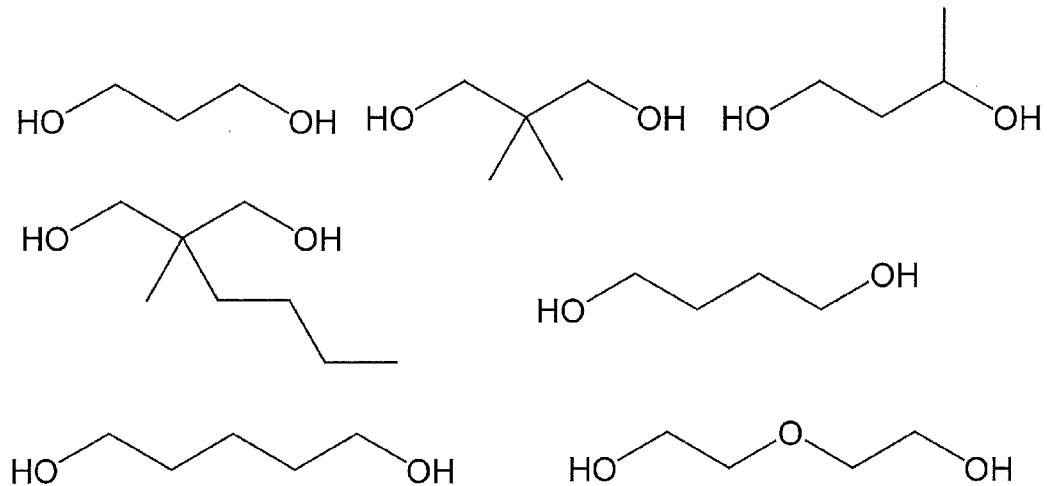
[0029] R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>におけるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基等の炭素数1~10程度 (好ましくは炭素数1~6、

特に好ましくは炭素数 1～4) のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0030]  $R^1$ 及び $R^2$ 、又は $R^3$ 及び $R^4$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成される環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数 3～10 (好ましくは炭素数 5～7) のシクロアルカンが挙げられる。

[0031] 上記低分子ジオールは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。本発明においては、なかでも、それぞれ置換基を有していてもよい、エチレングルコール、トリメチレンジオール、テトラメチレンジオール (1, 4-ブタンジオール)、ペンタメチレンジオール (1, 5-ペンタンジオール)、ジエチレングリコールの低分子ジオールを使用することが好ましく、特に、下記式で表される化合物等が好ましい。

[0032] [化4]



[0033] 上記ポリカーボネートポリオールの具体例としては、 $C_{2\sim 12}$ の、好ましくは $C_{3\sim 10}$ のアルキレンカーボネートポリオール {例えば、 $C_{3\sim 10}$ の直鎖状アルキレンカーボネートポリオール (例えば、ポリトリメチレンカーボネートポリオール、ポリテトラメチレンカーボネートポリオール、ポリペンタメチレンカーボネートポリオール、ポリヘキサメチレンカーボネートポリオール、ポリヘプタメチレンカーボネートポリオール、ポリオクタメチレンカーボネートポリオール、ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、デカンジオール

ルのポリカーボネートポリオール、ドデカンジオールのポリカーボネートポリオールなど)、 $C_{4\sim 10}$ の分岐状アルキレンカーボネートポリオール(例えば、1,3-ブタンジオールのポリカーボネートポリオール、2,2-ジメチルトリメチレンジオールのポリカーボネートポリオール、2-ブチル-2-メチルトリメチレンジオールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,4-ブタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,4-ブタンジオールのポリカーボネートポリオール、ネオペンチルグリコールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,5-ペンタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-エチル-1,5-ペンタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,6-ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール、3-メチル-1,6-ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール、3-エチル-1,6-ヘキサジオールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-メチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-エチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、4-エチル-1,7-ヘプタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,8-オクタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-メチル-1,8-オクタンジオールのポリカーボネートポリオール、4-メチル-1,8-オクタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,8-オクタンジオールのポリカーボネートポリオール、3-エチル-1,8-オクタンジオールのポリカーボネートポリオール、4-エチルオクタンジオールのポリカーボネートポリオール、2-メチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、3-メチル-1,9-ノ

ナンジオールのポリカーボネートポリオール、4-メチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、5-メチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、2-エチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、3-エチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、4-エチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオール、5-エチル-1,9-ノナンジオールのポリカーボネートポリオールなど) など}、分子量1,000以下のポリアルキレンエーテルジオール [ジエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール] のポリカーボネートポリオール、これらの共重合体、および混合物が挙げられる。

[0034] これらの内、 $C_{3\sim 9}$ の直鎖状アルキレンカーボネートポリオール、 $C_{4\sim 9}$ の分岐状アルキレンカーボネートポリオール、または分子量1,000以下のポリアルキレンエーテルジオールのポリカーボネートポリオール、これら2種以上の低分子ポリオールの共重合体ポリカーボネートポリオール、および2種以上の混合物が好ましく、ポリトリメチレンカーボネートポリオール、ポリテトラメチレンカーボネートポリオール、ポリペンタメチレンカーボネートポリオール、1,3-ブタンジオールのポリカーボネートポリオール、2,2-ジメチルトリメチレンジオールのポリカーボネートポリオール、2-ブチル-2-メチルトリメチレンジオールのポリカーボネートポリオール、ジエチレングリコールのポリカーボネートポリオール、これら2種以上の低分子ポリオールの共重合体ポリカーボネートポリオール、および2種以上の混合物がより好ましい。

[0035] ポリカーボネートポリオールにカルボキシル基を導入する方法は、特に限定されず、例えば、第4版実験化学講座28、高分子化学(社団法人日本化学会編集、丸善株式会社発行)の231~242頁に記載の方法に従い、(1)上記の低分子ジオールとホスゲン、クロロギ酸エステル、ジアルキルカーボネート又はジアリールカーボネートとの反応の際に、カルボキシル基含有低分子ポリオールを配合して共重合する方法、(2)カルボキシル基含有

低分子ポリオールを開始剤として上記の低分子ジオールの環状カーボネートを開環重合する方法等が挙げられる。このうち、(1)の方法は、カルボキシル基の分子内の偏在化による凝集や水分散性・溶解性の低下を招く恐れがあるため、(2)の方法が好ましい。

以下に、カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として上記の低分子ジオールの環状カーボネートを開環重合して、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールを製造する、上記(2)の方法について説明するが、本発明はこれに限定されず、カルボキシル基をポリカーボネートポリオールに導入できる限り限定されない。

[0036] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの1の態様は、触媒の存在下又は非存在下、カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として、環状カーボネートを開環重合することによって製造することができる。

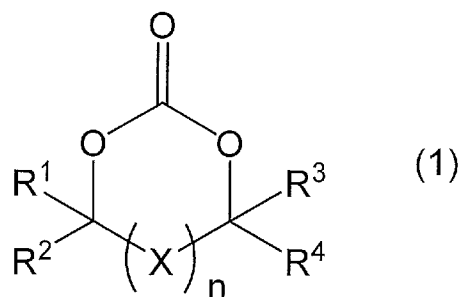
この方法により製造される本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールは、カルボキシル基含有低分子ポリオールの各水酸基にポリカーボネート鎖を伸長させたオリゴマー構造を有しており、カルボキシル基含有低分子量ポリオール(ジメチロールプロピオン酸等)ポリカーボネート構造により変性することで各種溶剤に対する溶解性が向上すると考えられ、さらには、ポリカーボネート鎖の重合度を調整することにより、水性ポリウレタン樹脂の水分散性などの機能を調整することができる。ポリカーボネート鎖の重合度は、環状カーボネートと、開始剤としてのカルボキシル基含有低分子ポリオールとの使用割合を調整することにより、容易に調整することができる。

[0037] (環状カーボネート)

本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの上記(2)の製造方法(以下、単に「本発明の製造方法」と称する場合がある。)における環状カーボネートとしては、上記の低分子ジオールの2つの水酸基が分子内でカーボネート結合した環状化合物である限り、特に限定されないが、例

例えば、下記一般式（１）で表される化合物が好ましい。

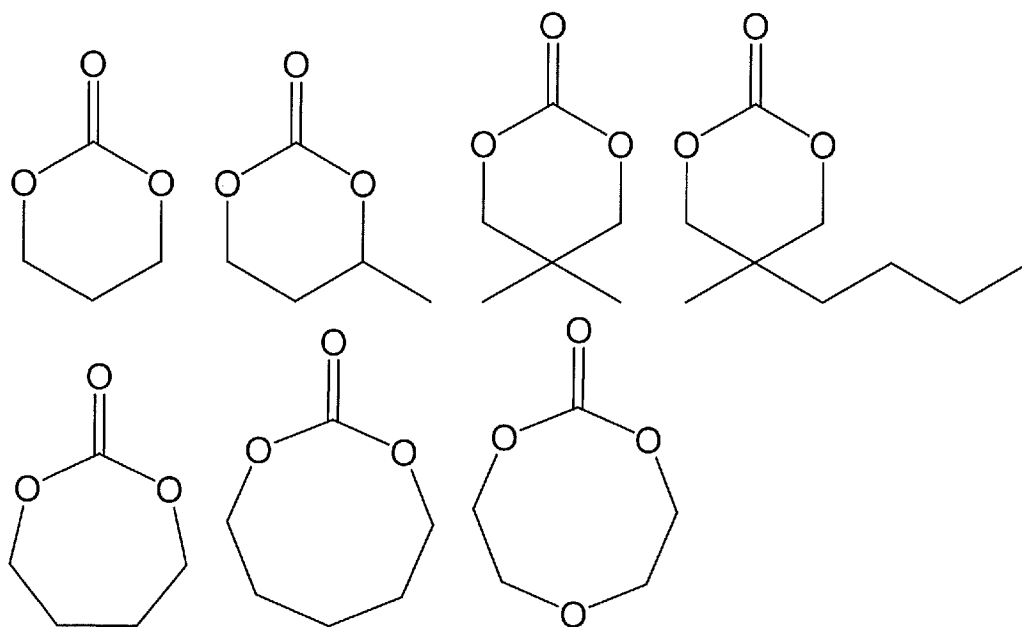
[0038] [化5]



[0039] 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 及び $n$ は、上記式（２）における各記号と同義である。

上記環状カーボネートは、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、なかでも、それぞれ置換基を有していてもよい、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート、ジエチレングリコールの環状カーボネートを使用することが好ましく、特に、下記式で表される化合物等が好ましい。

[0040] [化6]



[0041] 本発明の製造方法では、上記環状カーボネートと共に、環状カーボネートと共重合可能な他の重合性モノマー（例えば、ラクチド、グリコリド、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル等）を開環重合に付してもよい。その場合は、環状カーボネート由来の構成単位と他のモノマー由来の構成単位を有する共重合体を得られる。尚、開環重合に付す全重合性モノマーにおける環状カーボネートの割合は、例えば50重量%以上である。

[0042] 本発明の製造方法に使用される環状カーボネートが不斉炭素を有する場合、光学活性体であっても、ラセミ体であってもよく、また、光学活性体の任意の割合の混合物であってもよい。また、不斉炭素が2以上存在する場合は、光学活性体であっても、ジアステレオマーの混合物であってもよい。

[0043] (開始剤)

本発明の製造方法では、開始剤として、カルボキシル基含有低分子ポリオールが使用される。カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として使用することにより、ポリカーボネートポリオールのカルボキシル基を導入すると同時に、開環重合反応が緩和な条件で進行し、さらに重合反応が制御され、分子量分布の狭いカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールが得られる。

[0044] カルボキシル基含有低分子ポリオールとしては、グリセリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロール酢酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールブタン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールペンタン酸等の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロール-C<sub>2-6</sub>アルカン酸)、ジヒドロキシマレイン酸、ジヒドロキシフマル酸、酒石酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、4, 4-ビス(ヒドロキシフェニル)吉草酸、4, 4-ビス(ヒドロキシフェニル)酪酸等や、これらカルボキシル基含有ポリオールを開始剤として $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるもの等が挙げられる。上記カルボキシル基含有低分子ポリオールは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

これらのうち、反応性、水溶性の観点から好ましいものは、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸であり、特に好ましいものは $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸である。

[0045] 前記カルボキシル基含有低分子ポリオールの使用量としては、特に限定されないが、環状カーボネート100モルに対して、例えば0.1~100モル、好ましくは0.5~100モル、特に好ましくは1~100モルである。環状カーボネートとカルボキシル基含有低分子ポリオールのモル比をコントロールすることにより得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの分子量を調整することが可能である。

[0046] (触媒)

本発明の製造方法は、触媒の非存在下で行うこともできるが、環状カーボネートの開環重合を促進させるために触媒の存在下で行ってもよい。本発明の製造方法に使用される触媒は、環状カーボネートの開環重合を促進させることが可能である限り、特に限定されないが、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の強酸、メチルトリフラート、フルオロホウ酸トリエチルオキソニウム、ハロゲン化スズ、塩化ブチルスズ ( $BuSnCl_3$ 、 $Bu_2SnCl_2$ 、 $Bu_3SnCl$ 等)、ナトリウムエトキシド、2-エチルヘキサン酸スズ、酢酸亜鉛、リパーゼ、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン等の有機塩基などを使用可能である。上記触媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

特に、温和な条件下で効率よく開環重合が進行し、副反応が抑制され、低分子量成分の混入割合が低く、分子量分布が狭いカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールが得られやすいため、触媒の非存在下で重合を行うことができる。

[0047] 触媒としての有機塩基としては、分子内に活性水素を有しない第3級アミン化合物が好ましい。

[0048] 上記分子内に活性水素を有しない第3級アミン化合物としては、具体的には、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DB

U)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、フォスファゼン塩基、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカー-5-エン(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカー-5-エン(MTBD)、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(TMG)、1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられ、これらのうち、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカー-5-エン(TBD)が好ましい。

[0049] 触媒の使用量としては、特に限定されないが、触媒として有機塩基を使用する場合は、環状カーボネートとカルボキシル基含有低分子ポリオールの場合、100モルに対して、例えば0.001~0.10モル、好ましくは0.002~0.050モル、特に好ましくは0.002~0.020モル、最も好ましくは0.005~0.015モルである。有機塩基を触媒として、上記範囲で使用すると、優れた触媒活性を発揮することができ、分子量分布の狭いカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールを効率よく製造することができる。有機塩基の使用量が上記範囲を上回ると、得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの色相が悪化する傾向がある。一方、有機塩基の使用量が上記範囲を下回ると、十分な触媒活性が得られ難くなる傾向がある。また、得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの色相が悪化したり、低分子量のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの混入割合が増加し、分子量分布が広がる傾向がある。

[0050] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの製造方法における反応温度は例えば30~220℃、好ましくは75~200℃、特に好ましくは80~180℃である。反応温度が低すぎると、反応速度が遅くなる傾向がある。一方、反応温度が高すぎると、カーボネート交換反応、脱炭酸による着色や生じた重合体の分解反応が進行するため、色相が良好であり、分子量分布の狭いカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールを得ることは困難となる傾向がある。

- [0051] また、反応時間は、例えば0.5～60時間、好ましくは1～50時間であり、前記範囲内において、反応温度が高い場合は短めに、反応温度が低い場合は長めに調整することが好ましい。更に反応圧力は例えば0.7～1.3気圧、好ましくは0.8～1.2気圧、特に好ましくは0.9～1.1気圧であり、常圧下（1気圧下）で行うことが最も好ましい。
- [0052] また、反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されないが、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。
- [0053] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール製造方法では、塊状重合、溶液重合、及び懸濁重合の何れの重合方法も採用することができる。
- [0054] 前記溶液重合の際に使用する溶剤としては、比較点沸点が高く且つ反応に不活性な溶媒を使用することが好ましく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を使用することが好ましい。溶媒は実質的に無水のものが望ましい。
- [0055] 本発明の製造方法では、開環重合反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方法で行うこともできる。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィー等の分離精製手段やこれらを組み合わせた手段により分離精製できる。
- [0056] 本発明の製造方法により得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールは、好ましくは開始剤としてのカルボキシル基含有低分子ポリオールに対し1分子以上の環状カーボネートが開環重合して得られる化合物であり、1分子の環状カーボネートが開環重合して得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール、1分子を超え10分子以下の環状カーボネートが開環重合して得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールのオリゴマー、及び10分子を超える環状カーボネートが開環重合して得られるカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールのポリマーが含まれる。カルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールは、環状カーボネート由

来の構成単位をカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール全量の50モル%以上含有することが好ましい。前記カルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールには、環状カーボネート由来の構成単位以外にも環状カーボネートと共重合可能な他のモノマー由来の構成単位を含有していてもよい。

[0057] 本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールは、低分子量成分の混入割合が低い。そのため、分子量分布〔重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)〕が狭く、例えば1.8以下、好ましくは1.7以下、特に好ましくは1.6以下、最も好ましくは1.5以下である。そのため、水性ポリウレタン樹脂や水性ウレタン(メタ)アクリレート等の原料として使用した場合に、最終製品にブリードアウトやブルーミング(低分子量成分のしみだし)が発生することを抑制することができる。

[0058] また、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの好ましい数平均分子量(Mn)は、用途により異なり、特に限定されない。数平均分子量は、環状カーボネートに対するカルボキシル基含有低分子ポリオールの割合を調整することにより、制御することができる。

[0059] [水性ポリウレタン樹脂]

本発明の水性ポリウレタン樹脂は、多官能イソシアネートと本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールとを重合させることにより得ることができる。「水性ポリウレタン樹脂」とは、水との親和性が高く、水を含む媒体中に溶解または分散し得るポリウレタン樹脂を意味する。

なお、本発明の水性ポリウレタン樹脂の原料である多官能イソシアネートと本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールは、それぞれ、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。

[0060] また、水性ポリウレタン樹脂が硬化する際には、カルボキシル基がハードセグメントに偏在化しているとハードセグメント同士の凝集がカルボキシル基の反応により阻害されて硬化物(例えば、塗膜)の機械物性(例えば、柔軟性等)の低下の原因になるが、本発明の水性ポリウレタン樹脂ではカルボ

キシル基がソフトセグメントに存在するため、硬化物の機械物性も優れると考えられる。

なお、本発明の水性ポリウレタン樹脂のソフトセグメントとは分子中のポリカーボネート骨格の部分を示し、ハードセグメントとは分子中のウレタン結合を含む部分を示す。

[0061] 上記多官能イソシアネートとしては、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限されない。多官能イソシアネートには、例えば、脂肪族多官能イソシアネート、脂環式多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、芳香脂肪族多官能イソシアネート等が含まれる。

[0062] 脂肪族多官能イソシアネートとしては、例えば、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の炭素数（NCO中の炭素を除く）2~12の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0063] 脂環式多官能イソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の炭素数（NCO中の炭素を除く）4~18の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。

- [0064] 芳香族多官能イソシアネートとしては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート等の炭素数（NCO中の炭素を除く）6~15の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。
- [0065] 芳香脂肪族多官能イソシアネートとしては、例えば、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン、1,4-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン、1,3-ビス（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼン等の炭素数（NCO中の炭素を除く）8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。
- [0066] 多官能イソシアネートとしては、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1,3-ビス（ $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルイソシアネートメチル）ベンゼンを好ましく用いることができる。
- [0067] なお、多官能イソシアネートとして、上記例示の脂肪族多官能イソシアネ

ート、脂環式多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、芳香脂肪族多官能イソシアネートによる二量体や三量体、反応生成物、変成物又は重合物（例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートの二量体や三量体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとの反応生成物、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリエーテル多官能イソシアネート、ポリエステル多官能イソシアネート等）等も用いることができる。

[0068] 本発明の水性ポリウレタン樹脂は、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールの外にその他のポリオールを、本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。その他のポリオールとしては、例えば、低分子ポリオール；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、カルボキシル基不含有ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール等の高分子ポリオール等の従来からポリウレタン製造に使用されているものを制限なく使用できる。低分子ポリオール、高分子ポリオールは、それぞれ1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0069] また、上記水性ポリウレタン樹脂は、鎖伸長剤としてポリアミンが用いられていてもよい。ポリアミンの分子量は、通常500未満であり、好ましくは300以下である。ポリアミンの代表的な例として、例えば、ヘキサメチレンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-メチレンビス-2-クロロアニリン等のポリアミン（特に、ジアミン）等が挙げられる。これら鎖伸長剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、上記水性ポリウレタン樹脂は、鎖停止剤が用いられていてもよい。鎖停止剤としては炭素数1～8のモノアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、セロソルブ類、カービトール類など）、炭素数1～10のモノアミン類（モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノオクチルアミン、モノエタノール

アミン、ジエタノールアミンなど)などが挙げられる。これら鎖停止剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0070] 本発明の水溶性ポリウレタン樹脂は、水を含む溶媒中に分散または溶解された組成物(以下、本発明の水溶性ポリウレタン樹脂組成物」という)として使用することができる。

本発明の水溶性ポリウレタン樹脂組成物における水溶性ポリウレタン樹脂の含有量(配合量)は、特に限定されないが、水溶性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分(100重量%)に対して、0.1~98重量%が好ましく、より好ましくは1~90重量%、さらに好ましくは10~85重量%、特に好ましくは20~80重量%である。

[0071] 本発明における水溶性ポリウレタン樹脂組成物において、水溶性ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基は、乳化安定性の観点から中和剤で中和することがより好ましい。中和剤としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウムなど)水酸化物、アルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウムなど)水酸化物、3級アミンが挙げられる。

3級アミンとしては、炭素数3~12またはそれ以上の3級モノアミン、例えば脂肪族3級モノアミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン等);複素環式3級モノアミン(N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン等);不飽和環式3級モノアミン(N-メチルピリジン、N-メチルキノリン等);芳香環含有脂肪族3級モノアミン(ベンジルジメチルアミン、 $\alpha$ -メチルベンジルジメチルアミン等);芳香族3級モノアミン(N-ジメチルアニリン等)およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

これらの内、耐加水分解性の観点から、好ましいものは脂肪族3級モノアミンであり、特に好ましいものはトリエチルアミンである。

[0072] 上記中和剤を使用する場合の添加量(モル比)は、ポリウレタン樹脂中に含まれるカルボキシル基の合計モル数(100モル%)に対して、好ましく

は20モル%以上、より好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上、特に好ましくは80モル%以上、最も好ましくは100モル%以上であり、好ましくは200モル%以下、より好ましくは180モル%以下、特に好ましくは150モル%以下、最も好ましくは120モル%以下である。

[0073] 本発明の水分散型樹脂組成物は、好ましくは、本発明の水性ポリウレタン樹脂が分散したエマルジョン型ポリウレタン樹脂組成物である。エマルジョン型ポリウレタン樹脂組成物としては、界面活性剤を乳化剤として用いる強制乳化型ウレタン樹脂、樹脂中に親水性基を導入した自己乳化型ウレタン樹脂のいずれであってもよい。本発明の水性ポリウレタン樹脂は、親水性基としてカルボキシル基が導入されていることから、自己乳化型ウレタン樹脂として好ましく使用することができる。

[0074] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物が界面活性剤を含む場合、公知乃至慣用の界面活性剤を使用することができ、特に限定されないが、周知のアニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、高分子分散剤等が挙げられる。界面活性剤は、主に、本発明の水性ポリウレタン樹脂を水中に安定的に分散させる働きを有する。

[0075] アニオン系界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキレンジスルホン酸塩、ジアルキルサクシネートスルホン酸ナトリウム塩、モノアルキルサクシネートスルホン酸ジナトリウム塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩型；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアリアルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩型；ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル型；ポリアクリル酸ナトリウム塩等が挙げられる。中でも、アニオン系界面活性剤としては、硫酸エステル塩型界面活性剤が好ましく、具体的には、商品名「NEWCOL 707SF」、

「NEWCOL707SFC」、「NEWCOL707SN」、「NEWCOL780SF」（以上、日本乳化剤（株）製）等の市販品が使用できる。

[0076] 上記のほか、アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合可能な重合性官能基を有する反応性界面活性剤を使用することができ、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩の分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が導入された界面活性剤、スルホコハク酸アルキルエステル塩の分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が導入された界面活性剤等が挙げられる。具体的には、前者の例としては、商品名「アクアロンKH-10」、「アクアロンHS-10」（以上、第一工業製薬（株）製）；商品名「アデカリアソープSE-10N」（（株）ADEKA製）等が挙げられる。また、後者の例としては、商品名「エレミノールJS2」、「エレミノールRN-30」（以上、三洋化成工業（株）製）；商品名「ラテムルS-180」、「ラテムルS-180A」（以上、花王（株）製）等が挙げられる。

[0077] 非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシアルキレン2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシアルキレンノニルエーテル、ポリオキシアルキレントリデシルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル型；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル等のポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル型（多環フェニルエーテル型）；ソルビタンラウレート、ソルビタンステアレート、ソルビタンオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル等のソルビタン誘導体型；ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル、

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、2-ブチル-2-エチル-1,3-β-ヒドロキシプロパンのアルキレンオキサイド付加体、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等が挙げられる。中でも、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型の非イオン系界面活性剤が好ましく、具体的には、商品名「ノイゲンEA-197D」、「ノイゲンXL」、「ノイゲンET-B」、「ノイゲンTDS」（以上、第一工業製薬（株）製）等が使用できる。また、ポリオキシエチレンオレエート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステルも好ましく、具体的には、商品名「NEWCOL150」、「NEWCOL170」、「NEWCOL180」、「NEWCOL180T」（以上、日本乳化剤（株）製）等が使用できる。

[0078] 上記のほか、非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの分子中にラジカル重合性の不飽和二重結合が導入された界面活性剤等が挙げられ、具体的には、商品名「アクアロンRN-20」、「アクアロンRN-50」（以上、第一工業製薬（株）製）；商品名「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-40」（以上、（株）ADEKA製）等が挙げられる。

[0079] カチオン系界面活性剤としては、例えば、テトラメチルアンモニウム塩（例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等）、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の4級アンモニウム塩型；アルキルアミン塩（例えば、モノメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩等）、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型；塩化ブチルピリジニウム、塩化ドデシルピリジニウム等のピリジニウム塩型等が挙げられる。

[0080] 両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ（アミノエチル

) グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシン、N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン等が挙げられる。

[0081] また、高分子分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、マレイン酸共重合体(エチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等)及びその各種金属塩やアンモニウム塩、アクリル酸重合体(ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体等)及びその各種金属塩やアンモニウム塩、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、ポリエステル系、CMC(カルボキシメチルセルロース)、HEC(ヒドロキシエチルセルロース)、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸、ペクチン酸等が挙げられる。

[0082] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物において界面活性剤は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。中でも、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤が好ましく、特に、アニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤とを組み合わせ使用することが好ましい。

[0083] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物における界面活性剤の含有量(配合量)は、特に限定されないが、本発明の水性ポリウレタン樹脂100重量部に対して、0.01~500重量部が好ましく、より好ましくは0.1~200重量部、さらに好ましくは0.5~100重量部、特に好ましくは5~80重量部である。界面活性剤の含有量を0.01重量部以上とすることにより、本発明の水性ポリウレタン樹脂を組成物中により安定的に分散させることができる傾向がある。一方、界面活性剤の含有量を500重量部以下とすることにより、経済的に有利となったり、貯蔵安定性をより高いレベルに保持できる傾向がある。

[0084] 界面活性剤としてアニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤とを併用する場合、これら界面活性剤の使用量の比[アニオン系界面活性剤/非イオン系界面活性剤](重量比)は、特に限定されないが、95/5~10/9

0が好ましく、より好ましくは90/10~30/70、さらに好ましくは85/15~50/50である。

[0085] 本発明の水性ポリウレタン樹脂を分散させる水系媒体としては、水を必須成分として含む媒体（媒質）であればよく、特に限定されるものではない。即ち、水系媒体として水のみを含むものであってもよいし、水と有機溶媒とを含むものであってもよい。上記有機溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。なお、有機溶媒は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。中でも、アミド、アルコール、ジメチルスルホキシド等の水と混和可能な有機溶媒が好ましい。

[0086] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、作業安全性の確保や環境保護の観点では、有機溶媒の含有量が少ないことが好ましい。本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物における有機溶媒の含有量（配合量）は、特に限定されないが、水性ポリウレタン樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、10重量%以下（例えば、0~10重量%）が好ましく、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下である。

[0087] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物は、上述の成分以外の成分（「その他の成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他の成分として

は、例えば、脂肪酸、アミド、エステル等の潤滑剤；シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のカップリング剤等の各種添加剤が挙げられる。

[0088] 本発明の水溶性ポリウレタン樹脂を含む水性ポリウレタン組成物の製造法は通常の方法で良く、特に限定されないが、たとえば下記の方法が例示できる。

(1) 分子内に活性水素含有基を含まない有機溶剤（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、N，N-ジメチルホルムアミド等）の存在下または非存在下で、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール、前記多官能性イソシアネート、必要によりその他のポリオール、その他の成分等とを、(NCO/活性水素基)当量比（以下、R値と記載。）が、通常1.05以上、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.15以上であり、通常2.00以下、好ましくは1.75、より好ましくは1.50以下の範囲で、ワンショット法または多段法により反応させて、末端NCO基含有ウレタンプレポリマーとし、必要により該プレポリマーを前記中和剤で中和後、または中和しながら、前記界面活性剤を加えて乳化した後、必要により前記鎖伸長剤および/または前記鎖停止剤を含む水と混合して、NCO基がなくなるまで鎖伸長反応を行い、必要により有機溶剤を留去する方法。

(2) 上記有機溶剤の存在下または不存在下に、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオール、前記多官能イソシアネート、必要によりその他のポリオール、その他の成分等とを、R値が、0.5~0.99の範囲でワンショット法または多段法で反応させ、末端NCO基を含まないウレタンポリマーとし、これを必要により中和剤で中和後、または中和しながら前記界面活性剤を加えて乳化した後、必要により有機溶剤を留去する方法。

(3) 前記有機溶剤の存在下または非存在下に、本発明のカルボキシル基含有ポリカーボネートポリオールと前記多官能イソシアネート、必要によりその他のポリオール、その他の成分等とを、R値が2.0~1.3の範囲でワ

ンショット法または多段法で反応させ、末端NCO基を含むウレタンポリマーとし、これを必要により中和剤で中和後、または中和しながら前記界面活性剤を加えて乳化した後、必要により有機溶剤を留去する方法。

上記の方法の内、工業的な観点から、(1)の方法が好ましい。

[0089] 上記方法(1)～(3)の内、末端NCO基含有ウレタンプレポリマー製造時の温度は、通常20℃以上、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上、通常150℃以下、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下である。

また圧力(kPa、以下絶対圧力を示す。)は、特に限定無いが、通常101kPa以上、好ましくは108kPa以上、より好ましくは118kPa以上であり、通常490kPa以下、好ましくは294kPa以下、より好ましくは196kPa以下である。

[0090] 該ウレタンプレポリマー製造時の重合濃度、重合時間は、モノマー組成または必要により使用しても良い重合触媒、重合抑制剤の種類、使用量などによって適宜調製することができるが、重合濃度(重量%)は通常10～100重量%、好ましくは50～100重量%であり、重合時間(時間)は通常1～50時間、好ましくは5～30時間である。

[0091] 重合触媒としては、公知のウレタン化触媒が使用でき、例えば、アミン触媒、たとえばトリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンおよび米国特許第4524104号明細書に記載のシクロアミジン類[1, 8-ジアザペリシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 {サンアプロ(株)社製、DBU}など]; 錫系触媒、たとえばジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレートおよびオクチル酸錫; チタン系触媒、たとえばテトラブチルチタネートなどが挙げられる。また重合抑制剤としては、公知の抑制剤が使用でき、例えば、リン酸、リン酸水素ナトリウム、パラトルエンスルホン酸、アジピン酸、塩化ベンゾイルなどが挙げられる。

重合触媒および重合抑制剤を使用する際の使用量(重量%)は、特に限定無く、重合触媒の場合、ウレタンプレポリマー製造時におけるモノマーの全

重量（100重量%）に対して通常0重量%以上、好ましくは0.001重量%以上、より好ましくは0.01重量%以上、通常5重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下であり、重合抑制剤の場合、通常0重量%以上、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下である。

[0092] 前述の中和剤を使用して、カルボキシル基を中和する場合は、プレポリマー重合前、重合後、乳化前、乳化後のいずれであっても良い。

また該プレポリマーを前記中和剤で中和する際の温度（℃）は、特に限定無く、通常10～40℃である。

[0093] 本発明の水性ポリウレタン樹脂組成物を乳化する際の乳化装置としては、特に限定無く、例えば下記の方式の乳化機が挙げられる。（a）錨型攪拌方式、（b）回転子-固定子式方式〔例えば、「エバラマイルダー」（荏原製作所製）〕、（c）ラインミル方式〔例えば、ラインフローミキサー〕、（d）静止管混合式〔例えば、スタティックミキサー〕、（e）振動式〔例えば「VIBRO MIXER」（冷化工業社製）〕、（f）超音波衝撃式〔例えば、超音波ホモジナイザー〕、（g）高圧衝撃式〔例えば、ガウリンホモジナイザー（ガウリン社）〕、（h）膜乳化式〔例えば、膜乳化モジュール〕、および（i）遠心薄膜接触式〔例えば、フィルミックス〕など。これらの内、工業的に容易に安定なエマルションを得られやすい点から、好ましいのは、（b）、（e）、（h）および（i）である。

乳化時の温度（℃）は、特に限定無いが、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上であり、通常50℃以下、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下である。

[0094] 本発明の水性ポリウレタン組成物の固形分濃度（重量%）は、特に限定無いが、エマルションの安定性、工業的な生産性の観点から、通常10%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上であり、通常70%以下、好ましくは65%以下、より好ましくは50%以下である。なお、上記

固形分とは、水性分散体に基づいて、該水性分散体中の水性ポリウレタン樹脂および必要により加えられたその他の添加剤（揮発性物質は除く）の合計含有率を示す。

[0095] 本発明の水性ポリウレタン組成物中の水性ポリウレタン樹脂の平均分散粒子径（ $\mu\text{m}$ ）は、特に限定されないが、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.10\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以上であり、樹脂自体の乳化安定性の観点から $2.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.35\mu\text{m}$ 以下である。

なお本発明の平均分散粒子径（ $\mu\text{m}$ ）は、以下の様に測定することができる。

大塚電子株式会社製、ELS-800型電気泳動光散乱光度計を用い、分散媒を水として平均粒子径を測定する。

[0096] 本発明の水性ポリウレタン組成物には、必要により酸化チタンなどの着色剤、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系など）や酸化防止剤〔4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-1-ブチルフェノール)などのヒンダートフェノール；トリフェニルホスファイト、トリクロルエチルホスファイトなどの有機ホスファイトなど〕などの各種安定剤、架橋剤（ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物など）、無機充填剤（炭酸カルシウムなど）および公知の凝固調整剤〔高級アルコール（特公昭42-22719号公報）、結晶性有機化合物（特公昭56-41652号公報）、疎水性ニオン系界面活性剤（特公昭45-39634号および特公昭45-39635号公報）〕などを添加させることができる。これら各添加剤の合計量（重量%）は、水性ポリウレタン樹脂の100重量部に対して、5重量部以下が好ましい。さらに好ましくは0.1重量部以上3重量部以下である。

[0097] 本発明の水性ポリウレタン樹脂は、水分散性及び貯蔵安定性に優れ、耐久性、耐候性に優れた硬化物（例えば、塗膜）を形成することができるので、

これを含む水性ポリウレタン組成物は、例えば、塗料、磁性塗料、印刷インキなど水性塗料、人工皮革、プラスチック、ガラス、金属、木、紙、床、コンクリート、ゴム、織物、不織布等の各種基材の水性コーティング剤、または人工皮革、プラスチック、ガラス、金属、木、紙、床、コンクリート、ゴム、織物、不織布等の各種材料の水性接着剤等に好適に使用することができる。

## 実施例

[0098] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、生成物の分子量の測定は、Alliance HPLCシステム 2695 (Waters製)、Refractive Index Detector 2414 (Waters製)、カラム：Tskgel GMH<sub>HR</sub>-M×2 (東ソー(株)製)、ガードカラム：Tskgel guard column H<sub>HR</sub>L (東ソー(株)製)、カラムオーブン：COLUMN HEATER U-620 (Sugai製)、溶媒：THF、測定条件：40℃により行った。

[0099] 実施例 1

温調機、攪拌装置、窒素導入管を装えた500mLフラスコに、ジメチロールブタン酸 (DMBA) 89.5g、ジメチルトリメチレンカーボネート (DMTMC) 210.5gを仕込み、100℃に昇温後、3時間反応を行うことでカルボキシル基を含有するポリカーボネートジオールを転化率93%で得た。得られたカルボキシル基含有ポリカーボネートジオールの分子量分布 (Mw/Mn) は1.42であった。

[0100] 実施例 2

温調機、攪拌装置、窒素導入管を装えた50mLフラスコに、ジメチロールブタン酸 (DMBA) 1.12g、トリメチレンカーボネート (TMC) 13.9gを仕込み、90℃に昇温後、40時間反応を行うことでカルボキシル基を含有するポリカーボネートジオールを転化率99%で得た。得られ

たカルボキシル基含有ポリカーボネートジオールの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.4 であった。

[0101] 実施例 1 及び 2 で得られたカルボキシル基含有ポリカーボネートジオールと市販のポリウレタン用ポリカーボネートジオールの構成、設計分子量、及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を下記表 1 に示す。実施例 1 及び 2 で得られたカルボキシル基含有ポリカーボネートジオールは市販のポリウレタン用ポリカーボネートジオールよりも分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が小さく、化学的均一性が高いことが分る。

[0102] [表1]

(表 1)

	ポリカーボネートジオールの構成	設計分子量	$M_w/M_n$
実施例1	カルボキシル基含有ポリカーボネートジオール 組成:DMBA(ジメチロールブタン酸) +DMTMC(ジメチルトリメチレンカーボネート)	500	1.4
実施例2	カルボキシル基含有ポリカーボネートジオール 組成:DMBA(ジメチロールブタン酸) +TMC(トリメチレンカーボネート)	2000	1.4
UH-200	ポリカーボネートジオール 主鎖構成:ヘキサメチレン(C6)	2000	2.6
T-5652	ポリカーボネートジオール(液状) 主鎖構成:ヘキサメチレン(C6):ペンタメチレン(C5)=1:1	2000	2.6
C-2090	ポリカーボネートジオール(液状) 主鎖構成:3-メチルペンタン:ヘキサメチレン(C6)=1:1	2000	2.4
UHC50-200	ポリカーボネート/ポリカプロラク톤ジオール(液状) 主鎖構成:ヘキサメチレン(C6)ベースPCD:PCL=1:1	2000	2.5

[0103] 表 1 中の市販のポリウレタン用ポリカーボネートジオールは、以下の通りである。

UH-200: 商品名「ETERNACOLL (登録商標) UH-200」、宇部興産(株)製

T-5652: 商品名「T-5652」、旭化成ケミカルズ(株)製

C-2090: 商品名「クラレポリオール(登録商標) C-2090」、(株)クラレ製

UHC50-200: 商品名「ETERNACOLL (登録商標) UHC50-200」、宇部興産(株)製

[0104] 上記で説明した本発明のバリエーションを以下に付記する。

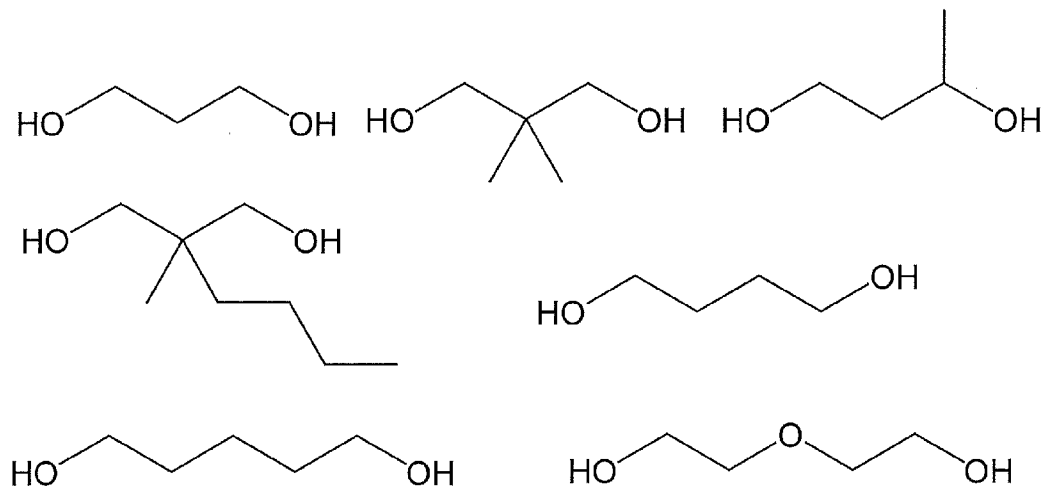
[1] 分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール。



[7] 前記低分子ジオールが、置換基を有していてもよいエチレングリコール、置換基を有していてもよいトリメチレンジオール、置換基を有していてもよいテトラメチレンジオール、置換基を有していてもよいペンタメチレンジオール、及び置換基を有していてもよいジエチレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[4]に記載のポリカーボネートポリオール。

[8] 前記低分子ジオールが、下記式で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[4]に記載のポリカーボネートポリオール。

[化8]



[0105] [9] カルボキシル基含有低分子ポリオールの各水酸基にポリカーボネート鎖を伸長させたオリゴマー構造を有する、上記[1]～[8]のいずれか1つに記載のポリカーボネートポリオール。

[10] 前記カルボキシル基含有低分子ポリオールが、グリセリン酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸、ジヒドロキシマレイン酸、ジヒドロキシフマル酸、酒石酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)吉草酸、及び4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)酪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[9]に記載のポリカーボネートポリオール。

[11] 前記カルボキシル基含有低分子ポリオールが、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロー

ルーC<sub>2-6</sub>アルカン酸を含む、上記〔9〕に記載のポリカーボネートポリオール。

〔12〕前記 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール-C<sub>2-6</sub>アルカン酸が、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記〔11〕に記載のポリカーボネートポリオール。

〔13〕分子量分布(Mw/Mn)が、1.8以下(好ましくは1.7以下、特に好ましくは1.6以下、最も好ましくは1.5以下)である、上記〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載のポリカーボネートポリオール。

〔14〕分子量分布(Mw/Mn)が、1.5以下である、上記〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載のポリカーボネートポリオール。

[0106] 〔15〕上記〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載のポリカーボネートポリオールと、多官能性イソシアネートとを重合させてなる水性ポリウレタン樹脂。

〔16〕前記多官能イソシアネートが、脂肪族多官能イソシアネート(好ましくは、炭素数(NCO中の炭素を除く)2～12の脂肪族ジイソシアネート)、脂環式多官能イソシアネート(好ましくは、炭素数(NCO中の炭素を除く)4～18の脂環式ジイソシアネート)、芳香族多官能イソシアネート(好ましくは、炭素数(NCO中の炭素を除く)6～15の芳香族ジイソシアネート)、及び芳香脂肪族多官能イソシアネート(好ましくは、炭素数(NCO中の炭素を除く)8～15の芳香脂肪族ジイソシアネート)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記〔15〕に記載の水性ポリウレタン樹脂。

〔17〕さらに、鎖伸長剤を含む、上記〔15〕又は〔16〕に記載の水性ポリウレタン樹脂。

〔18〕さらに、鎖停止剤を含む、上記〔15〕～〔17〕のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン樹脂。

[0107] 〔19〕上記〔15〕～〔18〕のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン

樹脂が、水を含む媒体中に分散または溶解してなる水性ポリウレタン樹脂組成物。

[20] 前記水性ポリウレタン樹脂の含有量（配合量）が、水性ポリウレタン樹脂組成物の不揮発分（100重量%）に対して、0.1～98重量%（好ましくは1～90重量%、さらに好ましくは10～85重量%、特に好ましくは20～80重量%）である、上記[19]に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[21] さらに、中和剤（好ましくは脂肪族3級モノアミン、特に好ましくはトリエチルアミン）を含む、上記[19]又は[20]に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[22] 前記中和剤の添加量（モル比）は、ポリウレタン樹脂中に含まれるカルボキシル基の合計モル数（100モル%）に対して、20モル%以上（好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上、最も好ましくは100モル%以上）であり、200モル%以下（好ましくは180モル%以下、特に好ましくは150モル%以下、最も好ましくは120モル%以下）である、上記[21]に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[23] エマルション型ポリウレタン樹脂組成物である、上記[19]～[22]のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[24] 自己乳化型ウレタン樹脂である、上記[19]～[23]のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[25] さらに、界面活性剤を含む、上記[19]～[24]のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[26] 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、及び高分子分散剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[25]に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[27] 前記界面活性剤が、アニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤

とを組み合わせる含む、上記 [25] 又は [26] に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[28] 前記界面活性剤の含有量（配合量）が、前記水性ポリウレタン樹脂 100 重量部に対して、0.01～500 重量部（好ましくは 0.1～200 重量部、さらに好ましくは 0.5～100 重量部、特に好ましくは 5～80 重量部）である、上記 [25]～[27] のいずれか 1 つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[29] アニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤の使用量の比 [アニオン系界面活性剤/非イオン系界面活性剤]（重量比）が、95/5～10/90（好ましくは 90/10～30/70、さらに好ましくは 85/15～50/50）である、上記 [27] に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[30] さらに、有機溶媒を含む、上記 [19]～[29] のいずれか 1 つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[31] 前記有機溶媒の含有量（配合量）が、水性ポリウレタン樹脂組成物の全量（100 重量%）に対して、10 重量%以下（例えば、0～10 重量%）（好ましくは 5 重量%以下、さらに好ましくは 1 重量%以下、特に好ましくは 0.1 重量%以下）である、上記 [30] に記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[32] 固形分濃度（重量%）が、10%以上（好ましくは 20%以上、より好ましくは 30%以上）であり、70%以下（好ましくは 65%以下、より好ましくは 50%以下）である、上記 [19]～[31] のいずれか 1 つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[33] 水性ポリウレタン樹脂の平均分散粒子径（ $\mu\text{m}$ ）が、0.01  $\mu\text{m}$  以上（好ましくは 0.05  $\mu\text{m}$  以上、特に好ましくは 0.10  $\mu\text{m}$  以上、最も好ましくは 0.15  $\mu\text{m}$  以上）であり、2.0  $\mu\text{m}$  以下（好ましくは 1.0  $\mu\text{m}$  以下、特に好ましくは 0.50  $\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは 0.35  $\mu\text{m}$  以下）である、上記 [19]～[32] のいずれか 1 つに記載の水性ポリ

ウレタン樹脂組成物。

[34] 水性塗料又は水性接着剤である、上記[19]～[33]のいずれか1つに記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。

[0108] [35] カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として、環状カーボネートを開環重合することを特徴とする、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法。

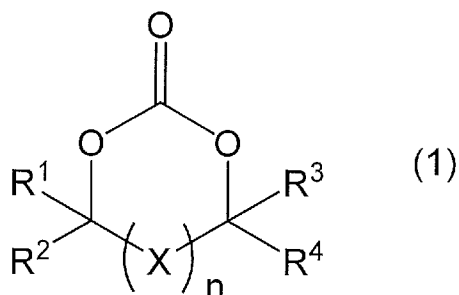
[36] 前記カルボキシル基含有低分子ポリオールが、グリセリン酸、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールアルカン酸、ジヒドロキシマレイン酸、ジヒドロキシフマル酸、酒石酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)吉草酸、及び4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)酪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[35]に記載の製造方法。

[37] カルボキシル基含有低分子ポリオールが、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸を含む、上記[35]又は[36]に記載の製造方法。

[38]  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸が、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[37]に記載の製造方法。

[39] 前記環状カーボネートが、下記式(1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、上記[35]～[38]のいずれか1つに記載の製造方法。

[化9]



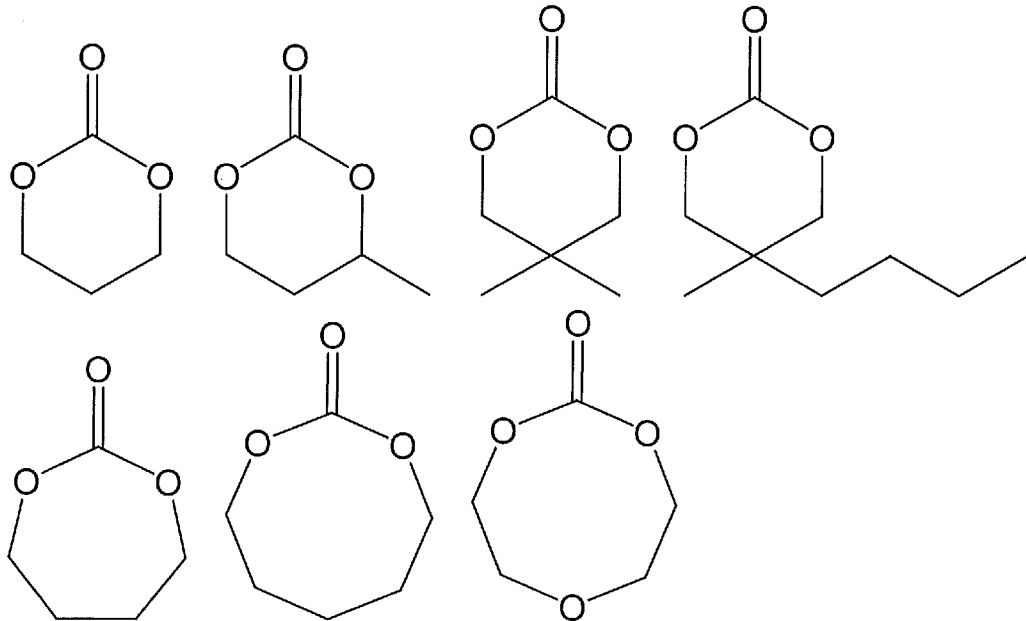
[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、水素原子、又はアルキル基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ 、又は $R^3$ 及び $R^4$ は互いに結合して、隣接する炭素原

子と共に環を形成していてもよい。Xは $-CR^5R^6-$ （前記 $R^5$ 、及び $R^6$ は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を示す）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR'$ （前記 $R'$ は水素原子、又はアルキル基を示す）を示す。nは、0～3の整数を示す。nが2以上の場合、2個以上のXは、同一でも異なってもよい。]

[40] 前記環状カーボネートが、置換基を有していてもよいエチレンカーボネート、置換基を有していてもよいトリメチレンカーボネート、置換基を有していてもよいテトラメチレンカーボネート、置換基を有していてもよいペンタメチレンカーボネート、及び置換基を有していてもよいジエチレングリコールの環状カーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[35]～[39]のいずれか1つに記載の製造方法。

[41] 前記環状カーボネートが、下記式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、上記[35]～[40]のいずれか1つに記載の製造方法。

[化10]



[42] 前記環状カーボネートが、トリメチレンカーボネート、又は2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネートである、上記[41]に記載の製造方

法。

[43] 前記カルボキシル基含有低分子ポリオールの使用量が、環状カーボネート100モルに対して、0.1~100モル（好ましくは0.5~100モル、特に好ましくは1~100モル）である、上記[35]~[42]のいずれか1つに記載の製造方法。

[44] 開環重合が、触媒の存在下で行われる、上記[35]~[43]のいずれか1つに記載の製造方法。

[45] 前記触媒が、強酸（好ましくは硫酸、p-トルエンスルホン酸）、メチルトリフラート、フルオロホウ酸トリエチルオキソニウム、ハロゲン化スズ、塩化ブチルスズ（ $BuSnCl_3$ 、 $Bu_2SnCl_2$ 、 $Bu_3SnCl$ ）、ナトリウムエトキシド、2-エチルヘキサン酸スズ、酢酸亜鉛、リパーゼ、及び有機塩基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[44]に記載の製造方法。

[46] 前記触媒が、有機塩基として分子内に活性水素を有しない第3級アミン化合物を含む、上記[44]又は[45]に記載の製造方法。

[47] 前記分子内に活性水素を有しない第3級アミン化合物が、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、フォスファゼン塩基、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン（TBD）、7-メチルー1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン（MTBD）、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン（TMG）、及び1-アザビシクロ[2.2.2]オクタンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[46]に記載の製造方法。

[48] 触媒として有機塩基を使用する場合の触媒の使用量が、環状カーボネートとカルボキシル基含有低分子ポリオールの合計量100モルに対して、0.001~0.10モル（好ましくは0.002~0.050モル、特に好ましくは0.002~0.020モル、最も好ましくは0.005~0

、0.15モル)である、上記[45]～[47]のいずれか1つに記載の製造方法。

[49]塊状重合、溶液重合、及び懸濁重合からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合方法で行われる、上記[35]～[48]のいずれか1つに記載の製造方法。

### 産業上の利用可能性

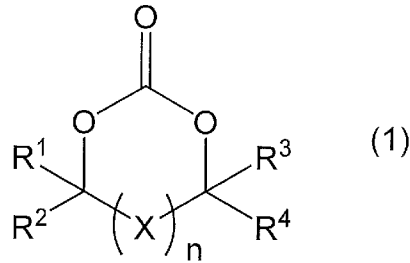
[0109] 本発明のポリカーボネートポリオールは、水性ポリウレタン樹脂の原料として有用であり、得られる水性ポリウレタン樹脂は、水性塗料や水性接着剤等の材料として好適に使用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオール。
- [請求項2] カルボキシル基含有低分子ポリオールの各水酸基にポリカーボネート鎖を伸長させたオリゴマー構造を有する請求項1に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項3] カルボキシル基含有低分子ポリオールが、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸を含む請求項2記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項4]  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸が、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項3記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項5] 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、1.5以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリカーボネートポリオールと、多官能性イソシアネートとを重合させてなる水性ポリウレタン樹脂。
- [請求項7] 請求項6記載の水性ポリウレタン樹脂が、水を含む媒体中に分散または溶解してなる水性ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項8] 水性塗料又は水性接着剤である請求項7記載の水性ポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項9] カルボキシル基含有低分子ポリオールを開始剤として、環状カーボネートを開環重合することを特徴とする、分子内にカルボキシル基を含有するポリカーボネートポリオールの製造方法。
- [請求項10] カルボキシル基含有低分子ポリオールが、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸を含む請求項9記載の製造方法。
- [請求項11]  $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール- $C_{2-6}$ アルカン酸が、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、及び $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項10記載の製造方法。

[請求項12] 前記環状カーボネートが、下記式(1)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項9～11のいずれか1項に記載の製造方法。

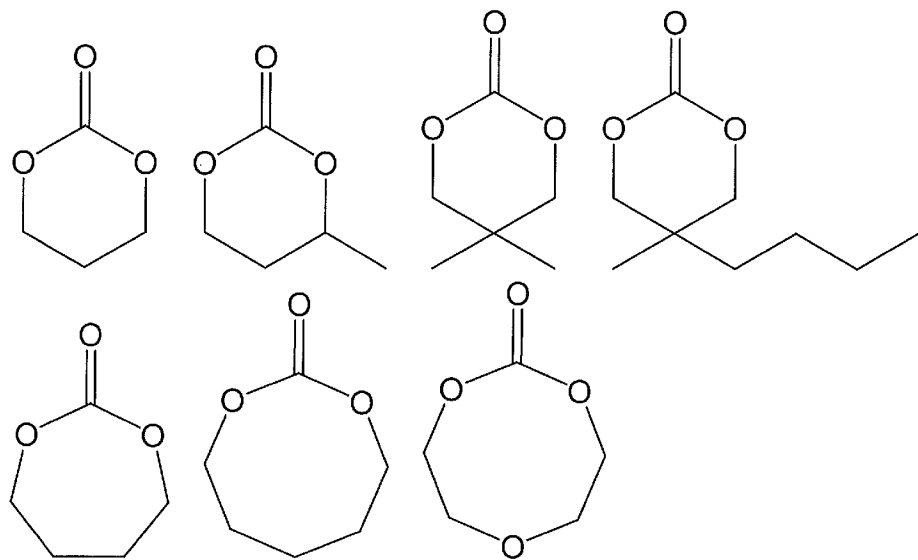
[化1]



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一又は異なって、水素原子、又はアルキル基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ 、又は $R^3$ 及び $R^4$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。 $X$ は $-CR^5R^6-$ （前記 $R^5$ 、及び $R^6$ は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を示す）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-NR'$ （前記 $R'$ は水素原子、又はアルキル基を示す）を示す。 $n$ は、0～3の整数を示す。 $n$ が2以上の場合、2個以上の $X$ は、同一でも異なってもよい。]

[請求項13] 前記環状カーボネートが、下記式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項9～12のいずれか1項に記載の製造方法。

[化2]



[請求項14] 前記環状カーボネートが、トリメチレンカーボネート、又は2, 2-ジメチルトリメチレンカーボネートを含む請求項13に記載の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2017/019455
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08G64/00(2006.01)i, C08G18/44(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09J175/04(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)  
 C08G64/00, C08G18/44, C09D5/00, C09D175/04, C09J175/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	WO 2014/149801 A1 (ETHICON, INC.), 25 September 2014 (25.09.2014), claims; examples & JP 2016-519169 A                      & US 2014/0275467 A1 & EP 2967542 A1                          & CN 105073025 A & KR 10-2015-0132318 A	1, 2, 5, 9, 12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.                       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 August 2017 (10.08.17)	Date of mailing of the international search report 22 August 2017 (22.08.17)
--	---

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-515816 A (International Business Machines Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; particularly, claims 3, 17, 18; paragraphs [0083], [0084], [0093], [0139]; examples & US 2011/0151566 A1 claims; paragraphs [0068], [0077], [0114]; examples & WO 2011/078805 A1 & EP 2516504 A1 & CN 102753602 A	1, 5
A	JP 2007-262240 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text & US 2007/0232773 A1 whole document	1-14
A	JP 2007-63449 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2004-91740 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 March 2004 (25.03.2004), entire text & US 2006/0167203 A1 whole document & WO 2004/022627 A1 & EP 1553120 A1 & KR 10-2006-0073889 A & CN 1678656 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G64/00(2006.01)i, C08G18/44(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09J175/04(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. C08G64/00, C08G18/44, C09D5/00, C09D175/04, C09J175/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	WO 2014/149801 A1 (ETHICON, INC.) 2014.09.25, 請求の範囲、実施例 & JP 2016-519169 A & US 2014/0275467 A1 & EP 2967542 A1 & CN 105073025 A & KR 10-2015-0132318 A	1, 2, 5, 9, 12-14
X	JP 2013-515816 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2013.05.09, 特許請求の範囲、特に請求項3, 17, 18、【0083】、【0084】、【0093】、【0139】、実施例 & US 2011/0151566 A1 Claims, [0068], [0077], [0114], Examples & WO 2011/078805 A1 & EP 2516504 A1 & CN 102753602 A	1, 5

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	の日の後に公表された文献
「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 10.08.2017	国際調査報告の発送日 22.08.2017
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） 大久保 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2007-262240 A (ダイセル化学工業株式会社) 2007.10.11, 全文 & US 2007/0232773 A1, whole document	1-14
A	JP 2007-63449 A (ダイセル化学工業株式会社) 2007.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-91740 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004.03.25, 全文 & US 2006/0167203 A1, whole document & WO 2004/022627 A1 & EP 1553120 A1 & KR 10-2006-0073889 A & CN 1678656 A	1-14