(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
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16203 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 18/83, 18/32, C09J 175/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05890

(22) 国際出願日: 2000年8月30日 (30.08.2000)

(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:
特願平11/242435 1999年8月30日 (30.08.1999) JP
特願平11/301919 1999年10月25日 (25.10.1999) JP
特願2000/237846 2000年8月7日 (07.08.2000) JP
特願2000/237857 2000年8月7日 (07.08.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村尚稔 (NAKAMURA, Naotoshi) [JP/JP]. 重森一範 (SHIGEMORI, Kazunori) [JP/JP]. 大槻 司 (OTSUKI, Tsukasa) [JP/JP]. 真下幸文 (MASHIMO, Yukifumi) [JP/JP]. 川島美紀 (KAWASHIMA, Miki) [JP/JP]. 池田 彰 (IKEDA, Akira) [JP/JP]. 佐藤敏昭 (SATO, Toshiaki) [JP/JP]. 斎藤 浩 (SAITO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

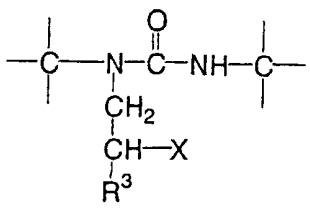
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

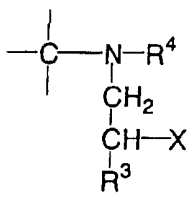
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MICHAEL ADDITION TYPE URETHANE-UREA RESIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, COATING MATERIAL FOR FORMING INK-RECEIVING LAYER, AND RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: マイケル付加型ウレタンウレア樹脂、その製造方法、粘着剤、その製造方法、インキ受理層形成用被覆剤、及び記録材



(1-1)



(1-2)

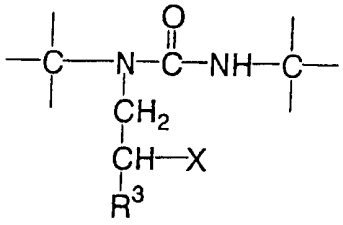
(57) Abstract: A Michael addition type urethane-urea resin formed from starting materials comprising a polyol (a), a polyisocyanate (b), a polyamine (c), and an unsaturated compound (d) and has a unit represented by formula (1-1) or (1-2). (In the formulae, R^3 represents a monovalent organic group; X represents hydrogen or C_{1-3} alkyl; and R^4 represents hydrogen or a monovalent organic group).

[続葉有]

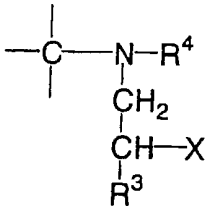
WO 01/16203 A1

(57) 要約:

本発明は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、ポリアミン（ｃ）、および不飽和化合物（ｄ）を含む原料からなり、下記式（１－１）または（１－２）で示される結合部位を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を提供する。



(1-1)



(1-2)

（式中、R^3は１価の有機基、Ｘは水素原子または炭素数１～３のアルキル基、R^4は水素原子または１価の有機基を示す。）

明細書

マイケル付加型ウレタンウレア樹脂、その製造方法、粘着剤、その製造方法、インキ受理層形成用被覆剤、及び記録材

技術分野

本発明は、ウレタンウレアの特徴を充分に備え、かつ種々の性能を有する新規なウレタンウレア樹脂、その製造方法、それを用いた粘着剤、その製造方法、インキ受理層形成用被覆剤、及び前記インキ樹脂層形成用被覆剤を用いた記録材に関する。

背景技術

ウレタン樹脂とアクリル樹脂は、相互に異なる特徴を有するために、複合化によりこれら単独ではなしえなかった特徴を発現できる可能性を有している。しかし、アクリル樹脂は、一部のアクリル樹脂を除き、ウレタン樹脂と相溶性が悪いことが周知である。そこで、共重合化の試みが種々検討されてきた。しかながら、これらは重合方法が異なるため、基本的には共重合化は難しく、水酸基含有のアクリルモノマーに架橋剤としてイソシアネート末端のウレタン樹脂を混合した2液系またはマイクロゲル系の樹脂、ウレタン結合を有する単官能アクリル系モノマーを使用してアクリル樹脂の側鎖にウレタン結合を導入した樹脂、及び二官能アクリル系モノマーを使用したウレタンアクリル系エマルジョン等のように、相互進入型の樹脂複合化が検討されてきた。しかしながら、これらの方法で得られる樹脂ではアクリルモノマーの連鎖が主たる骨格となっており、ウレタン主鎖特有の強靭性が十分に発揮されずにいた。

一方、ウレタン樹脂は、基本的にはポリオール成分とポリイソシアネート成分とからなり、各成分のバリエーションは主鎖の変化しかもたらさないため、従来のウレタン樹脂の場合、特定の物性のみを大幅に変動させることは、側鎖に所望の官能基を有するモノマーを使用することにより得られる樹脂、例えば、ビニル

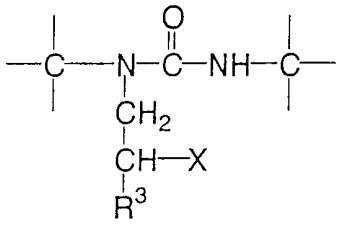
系樹脂に比べて困難であった。例えば、ポリウレタン樹脂の基材への密着性、凝集力または、機械的強度の向上を意図して極性を変化させるために、モノマーとしてポリオールやポリイソシアネートの他にアミン成分を使用してウレタンウレア樹脂を形成するが、その効果は、カルボン酸基含有単量体の共重合により得られるビニル系樹脂の効果には及ばないのが現状である。

発明の開示

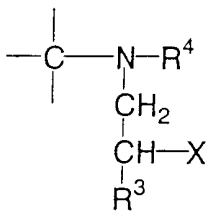
本発明は、ウレタンウレア樹脂の特徴を十分に備え、かつ所望の性能を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂、その簡便且つ効果的ににその物性を制御することが可能なその製造方法、これを利用した粘着剤、インキ受理層形成用被覆剤、記録材、及び前記粘着剤の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、ウレタンウレア樹脂が、その構成単位として、ポリアミンに不飽和化合物をマイケル付加した構造を含むことにより、ウレタンウレア樹脂の特徴を維持したまま所望の物性をこのウレタンウレア樹脂に付与することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、ポリアミン（ｃ）、および不飽和化合物（ｄ）を含む原料からなり、下記式（１－１）または（１－２）で示される結合部位を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を提供する。



(1-1)



(1-2)

（式中、R^3は１価の有機基、Ｘは水素原子または炭素数１～３のアルキル基、R^4は水素原子または１価の有機基を示す。）

また、本発明はこのようなマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の合成方法、すなわち、ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）をつくる工程（ａ）、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）（その一部又は全部が四級アンモニウム塩基を含有してもよい）とをマイケル付加反応させて少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）をつくる工程（ｂ）、およびウレタンプレポリマー（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる工程（ｃ）を含むマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、およびポリアミン（ｃ）を反応させて末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）をつくる工程（ｄ）、および前記ポリウレタンウレア（Ｃ）に不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加反応させる工程（ｅ）を含むマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法を提供する。

また、本発明はこのようなマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤を提供する。

さらに、本発明は、ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）に、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させて得られる少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）と、反応停止剤（ｆ）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる第１の工程、および前記マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に硬化剤（Ｄ）を配合する第２の工程を含む粘着剤の製造方法を提供する。前記反応停止剤（ｆ）としてはモノアミン化合物が好適に使用される。

また、本発明は、基材と、上記粘着剤とからなる積層体や、上記マイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤を提供する。

このインキ受理層形成用被覆剤はさらにカチオン性付与剤やフィラーを含むこ

とができ、フィラーを含む場合には、フィラーとマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をグラフトさせることができる。

さらに、本発明は、基材上に前記インキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材を提供する。

本発明者のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、その構成単位として、ポリアミンに不飽和化合物をマイケル付加した構造を含むので、ウレタンウレア樹脂の特徴を維持したまま所望の物性が得られる。その結果、例えば、粘着剤として本発明の樹脂を使用することにより従来のウレタン樹脂やアクリル樹脂においては困難であった中粘着の粘着特性の発現が可能となった。また、本発明の記録剤は、鮮明な画像の形成が可能で、耐水性にも優れる。

図面の簡単な説明

図１は合成例１で得られたアミン化合物の^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートである。

図２は合成例２で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図３は合成例３で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図４は合成例９で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図５は合成例１０で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図６は合成例１１で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図７は合成例１２で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図８は合成例１３で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図９は合成例１４で得られたアミン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図１０は実施例２で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャートである。

図１１は実施例３で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャートである。

図１２は実施例４で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャートである。

図１３は実施例９で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャー

トである。

図１４は実施例１０で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャートである。

図１５は実施例１１で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のＩＲチャートである。

図１６は実施例９で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

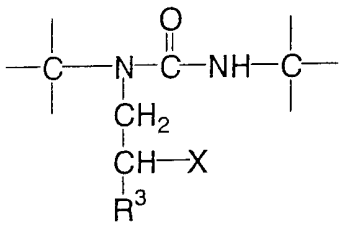
図１７は実施例１０で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

図１８は実施例１１で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

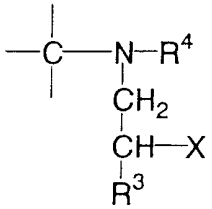
以下に、本発明を詳細に説明する。

＜マイケル付加型ウレタンウレア樹脂＞

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、構成単位として、ポリアミン化合物に不飽和化合物をマイケル付加させた構造を含むウレタンウレア樹脂である。すなわち、式（１－１）または（１－２）で示される結合部位を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂である。



(1-1)



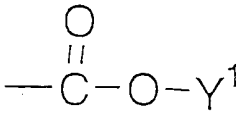
(1-2)

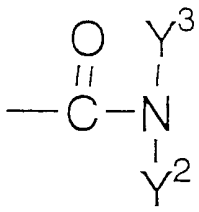
式（１－１）または（１－２）中、R^3を含む基と連結している窒素に結合しているカルボニル基でない炭素はポリアミン（ｃ）に由来し、種々の原子と結合できるが、水素と結合する結合手は２本以下である。

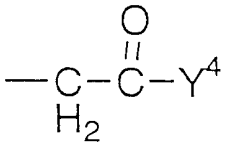
また、カルボニル基及び水素に結合した窒素に結合した炭素はポリイソシアネート（ｂ）に由来し、種々の原子と結合できるが、水素と結合する結合手は２本以下である。

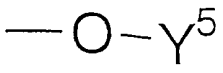
また、R^3は１価の有機基であり、このウレタンウレアのモノマーの一つである不飽和化合物（ｄ）由来の有機残基である。具体的には、直鎖、分岐、若しくは環状の脂肪族炭化水素基、芳香族基、及び主鎖中に炭素原子の他に窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子の少なくとも１つを含んだ有機基等が挙げられる。R^3はフッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子、水酸基、アミノ基、エポキシ基などの置換基を含んでいてもよい。R^3が芳香族基である場合、脂肪族基を置換基として有していてもよい。また、R^3の重量平均分子量は２０～２００００が好ましく、より好ましくは４０～１００００、さらに好ましくは４５～５０００である。

R^3としては、下記式（３）～（１２）が例示できる。

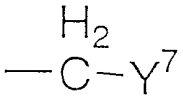

(3)

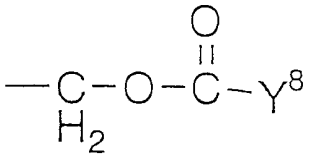

(4)

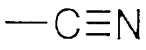

(5)

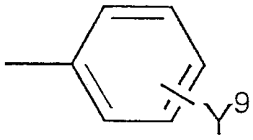

(6)

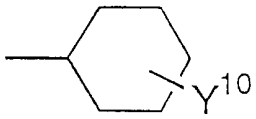

(7)


(8)


(9)


(10)


(11)


(12)

式（３）～（１２）中Y^1～Y^{10}は、それぞれ独立に、水素原子または重量平均分子量が１５～２００００、好ましくは２０～１００００の１価の有機基であり、有機基としてはR^3として例示のものが挙げられる。

また、R^4は水素原子又は１価の有機基であり、具体的にはポリアミン（ｃ）由来の水素原子又は１価の有機残基または不飽和化合物（ｄ）由来の１価の有機残基である。末端が二級アミノ基のポリウレタンウレア（Ｃ）を用いた場合には、R^4は末端部位を形成したポリアミン（ｃ）または後述する反応停止剤（ｆ）由来の有機残基である。１価の有機基の例はR^3で挙げたものを挙げることができる。また、その重量平均分子量は１５～１０００が好ましく、より好ましくは１５～５００である。また、末端に一級アミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）を用いた場合には、R^4は水素原子または$-CH_2-CH(X)-R^3$で示される有機基である。

また、Ｘは水素原子または炭素数１～３のアルキル基を示し、不飽和化合物（ｄ）に由来する。

式（１－１）は、使用したポリアミン（ｃ）が含む少なくとも１個の一級または二級アミノ基と不飽和化合物が含む不飽和基とウレタンプレポリマーが含むイソシアナト基とが結合した構造を示している。また式（１－２）は、主鎖または分岐末端の存在するポリアミン（ｃ）が含む一級または二級アミノ基と不飽和化合物（ｄ）が含む不飽和基とが結合した構造を示している。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の重量平均分子量（ＧＰＣによる標準ポリスチレン換算）は、用途にもよるが、１，０００～２０，０００が好ましく、更に好ましくは、５，０００～１５０，０００である。また、数平均分子量は、好ましくは１，０００～１５０，０００、更に好ましくは、４，０００～１００，０００である。分子量が大きすぎると粘度が高すぎ扱いにくくなる。逆に分子量が小さすぎるとポリマーとしての性能を発現できない。

また、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液粘度は特に制限はなく、樹脂の用途により選択されるが、好ましくは、固形分５０重量％で１００～１０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）である。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、下記の２通りの方法により得られるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む。

すなわち、少なくともポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）を反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）に、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させてなる少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）を少なくとも反応させる方法（製造方法１）である。この方法で得られるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、一般に式（１－１）で示される結合部位を含む。

また、少なくともポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、及びポリアミン（ｃ）を反応させて得られる末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）に、不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加反応させる方法である（合成方法２）。この方法で得られるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、式（１－２）で示される末端部位を有する。尚、本発明において末端とは主鎖および側鎖の末端を示す。

まず、これらの方法に使用される原料について説明する。

＜原料＞

（ポリオール（ａ）について）

ポリオール（ａ）としては、高分子量ポリオール類、ビスフェノールＡやビスフェノールＦ等のビスフェノール類、ビスフェノール類にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたグリコール類、その他のポリオール類等を用いることができる。さらに、これらと、オレフィン類又は芳香族炭化水素類等他の化合物との反応によって得られる２個以上の活性水素基を有する化合物も使用することができる。これらは単独で使用しても２種以上を使用してもよい。

高分子量ポリオール類は重合度２以上の繰り返し単位を有し且つ２個の水酸基を有する化合物であり、ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールとこれらと当モル当量未満の下記ポリイソシアネートとを反応させた末端が水酸基のウレタン

ポリオール等が挙げられる。

ポリエステルポリオール類としては、公知のポリエステルポリオール、例えば、ポリオール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールがある。ポリエステルポリオールのモノマーとなるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３’－ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ビスフェノールＡ等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の３個以上の水酸基を有するポリオールが挙げられる。また、二塩基酸成分としては、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族または芳香族二塩基酸が挙げられる。また、ε－カプロラクトンポリ（β－メチル－γ－バレロラクトン）、ポリバレロラクトン等のラクトン類等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコンポリオール等もポリエステルポリオールとして使用できる。

ポリエステルポリオール類の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～５，０００、更に好ましくは１，５００～３，５００である。その使用量はウレタンプレポリマー（Ａ）又はポリウレタンウレア（Ｃ）の原料となるポリオール中の０～５０モル％が好ましい。

ポリエーテルポリオール類としては、公知のポリエーテルポリオール、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの重合体、共重合体若しくはグラフト共重合体；ヘキサンジオール、メチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール若しくはこれらの混合物の縮合により得られるポリエーテルポリオー

ル類；プロポキシル化またはエトキシル化されたポリエーテルポリオール類等の水酸基が２個以上のものを用いることができる。

アルキレンオキサイドを重合する際の重合開始剤としては、例えば、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、トリメチロールエタン、１，２，６－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の３価以上のアルコールであるポリエーテルポリオールが好適に用いられる。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物も利用できる。この場合、ポリエーテル部分はブロックポリマーであってもランダムポリマーであってもよい。部分エステル化した多価アルコールとポリエーテルポリオールの付加物は、その末端は水酸基であるが、部分的にアルキルオキシ基や芳香族炭化水素オキシ基を有してもよい。

ポリエーテルポリオール類の重量平均分子量は、側鎖の効果を得やすくするためには、好ましくは１００～１００，０００、より好ましくは５００～２５，０００、さらに好ましくは１，０００～１０，０００である。ポリエーテルポリオールの使用量は、ウレタンプレポリマー（Ａ）又はポリウレタンウレア（Ｃ）の原料となるポリオール中５０～１００モル％が好ましい。

その他のポリオール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル２，２，８，１０－テトラオキソスピロ〔５．５〕ウンデカン等の２個の水酸基を有する化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグルコシド等の３個以上の水酸基を有する化合物等が挙げられる。

また、ポリオール（ａ）として、水酸基以外の少なくとも１個のイオン性官能基を含有するポリオールを使用することもできる。イオン性官能基とは、第４級アンモニウム基、カルボキシレート基、スルホネート基、スルホン酸基、ホスホ

ニウム基、ホスフィン酸基、硫酸エステル基等のイオン基、及びその前駆体基が挙げられる。その前駆体基とは、カルボキシル基、三級アミノ基等のように、イオン基ではないが、アンモニアや三級アミン、酢酸等による中和または四級化反応により、イオン基に容易に転化しうる基である。

水酸基以外の少なくとも１個のイオン性官能基を含有するポリオールは、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂を水性化したり、ウレタンプレポリマー（Ａ）やポリウレタンウレア（Ｃ）の合成時の反応速度を速め、成膜性を向上させる等の点で好適に使用される。また、四級アンモニウム塩基、または三級アミノ基を有するポリオールの使用は水性インキの定着性を高めることから好ましい。

水酸基以外の少なくとも１個のイオン性官能基を含有するポリオールの具体例としては、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）酪酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）吉草酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸などのカルボキシル基含有ポリオール、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシプロピル）アニリン、Ｎメチルジエタノールアミンなどの三級アミノ基含有のポリオールなどが挙げられる。

また、グリセリンモノ燐酸エステル２ナトリウム塩、ジメチロールホスフィン酸ナトリウム、５－スルホイソフタル酸ナトリウム単位を有するポリエステルポリオール、低分子グリコールと脂肪族あるいは芳香族多塩基酸無水物との付加・縮合反応によって得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオール、ジメチロールアルカン酸を開始剤としてラクトンを付加開環重合させた上記以外のカルボキシル基含有ポリオール等も水酸基以外の少なくとも１個のイオン性官能基を含有するポリオールの具体例として挙げられる。これらのうち、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）酪酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）吉草酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸や三級アミノ基を含有するポリオールが好適に使用される。

（ポリイソシアネート（ｂ）について）

本発明に用いられるポリイソシアネート（ｂ）としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、芳香族ポリイソシアネート、鎖式若しくは環状脂肪

族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、１，３－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，４－フェニ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、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’－トルイジンジイソシアネート、２，４，６－トリイソシアネートトルエン、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジ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、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

鎖式脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ペンタ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、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、ドデカメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

脂環族ポリイソシアネートとしては、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（ＩＰＤＩ）、１，３－シクロペンタ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、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、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、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ω，ω’－ジイソシアネート－１，３－ジメチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジメチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、１，３－テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

また、上記ポリイソシアネート（ｂ）と共に、上記ポリイソシアネートのトリ

メチロールプロパンアダクト体、イソシアヌレート環を有する３量体等も併用することができる。

さらに、ポリイソシアネート（ｂ）として、ポリフェニルメタンポリイソシアネート（ＰＡＰＩ）、ナフチレンジイソシアネート、及びこれらのポリイソシアネート変性物等を使用し得る。なおポリイソシアネート変性物としては、カルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、水と反応したビュレット基、及びイソシアヌレート基の１以上を有する変性物が挙げられる。ポリオールとジイソシアネートの反応物もポリイソシアネート（ｂ）として使用することができる。

本発明に用いられるポリイソシアネート（ｂ）として、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレ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）、キシリレンジイソシネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（水添ＭＤＩ）等の無黄変型または難黄変型のポリイシソアネート化合物を用いることが耐候性の点から好ましい。

（ポリアミン（ｃ）について）

本発明においてポリアミン（ｃ）とは、少なくとも２個の一級または二級アミノ基を有する化合物であり、少なくとも１個の不飽和基を有する不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加させることによりアミン化合物（Ｂ）を合成するために用いられる。また、ポリアミン（ｃ）は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）とともに、末端に少なくとも１個の一級または二級アミノ基を有するウレタンウレア（Ｃ）を合成するために用いられる。

本発明に用いるポリアミン（ｃ）は、公知のものを使用することができ、具体的には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン等の脂肪族ポリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジアミン等の脂環式ポリアミン、及びフェニレンジアミン、キシリレン

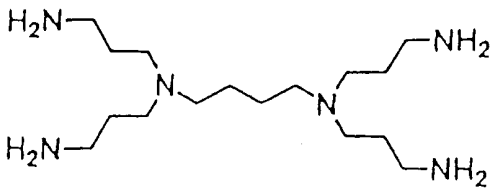
ジアミン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

さらに、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピレンジアミン、（２－ヒドロキシエチルプロピレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシエチルエチレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシエチルプロピレン）ジアミン、（２－ヒドロキシプロピルエチレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシプロピルエチレン）ジアミン等の分子内に水酸基を有するジアミン類、ダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン、及び両末端にプロポキシアミンを有し下記式（２）で示されるポリオキシアルキレングリコールジアミン等も使用することができる。

H_2-NCH_2-CH_2-CH_2-O(C_nH_{2n}-O)$_m$-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2　　（２）

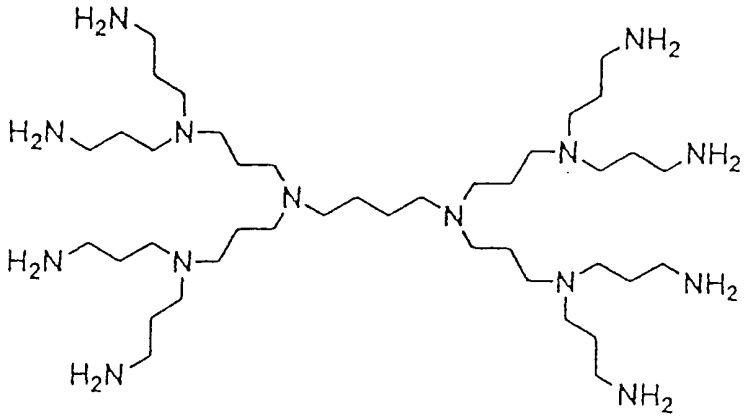
（式（２）中、ｎは２～４の任意の整数、ｍは２～５０の任意の整数を示す。）

さらに、ポリアミン（ｃ）として末端に一級または二級アミノ基を有するデンドリマーも使用することができる。このようなデンドリマーとしては、アンモニアやエチレンジアミンにメチルアクリレートをマイケル付加し、更にエステルアミド交換反応により末端に一級アミノ基を導入するステップにより、又は該ステップを必要に応じて繰り返すことにより得られる下記構造式（ｉｖ）で示した特公平６－７０１３２号公報、特公平７－２８４０号公報、特公平７－１０８８６０号公報記載されているスターバストコンジュゲート；ブチレンジアミンとアクリロニトリルを反応させ、末端のニトリル基をアミンに還元するステップを繰り返すことにより得られる下記構造式（ｉ）、（ｉｉ）、（ｖ）で示した、特表平８－５１２３４５号公報、特表平９－５０８１７０号公報に記載されているプロピレンイミン系デンドリマー；下記構造式（ｉｉｉ）で示した芳香族系アミドアミン系のデンドリマー；特開平７－０００８４号公報に示されている星型または櫛状枝分かれ脂肪族ポリアミノ化合物；特開平８－４８７７０号公報または特開平８－９２３６９号公報に示されている製造方法で得られるポリアミンを挙げることができる。



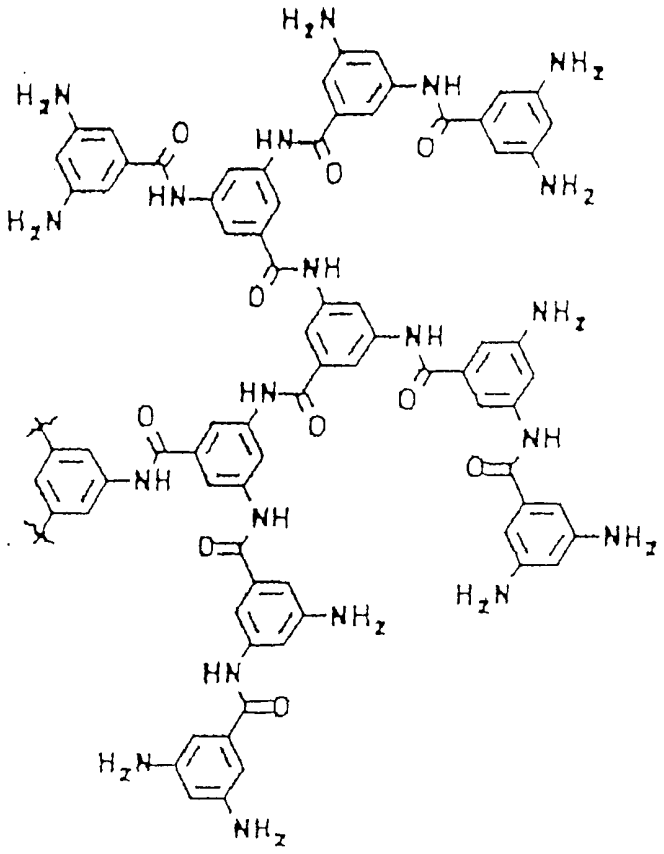
(i)

4-Cascade:1,4-Diaminobutane[4]:propylamine

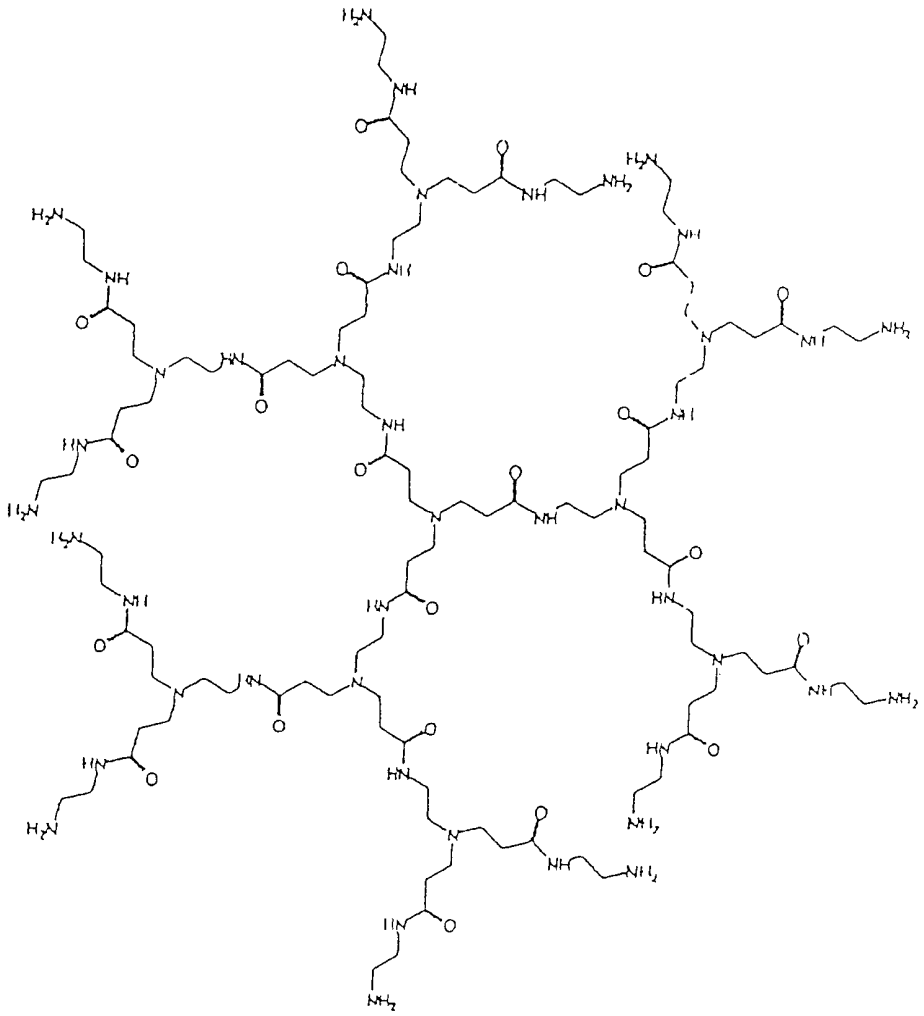


(ii)

8-Cascade:1,4-Diaminobutane[4]:(1-azabutylidene)^{4}propylamine

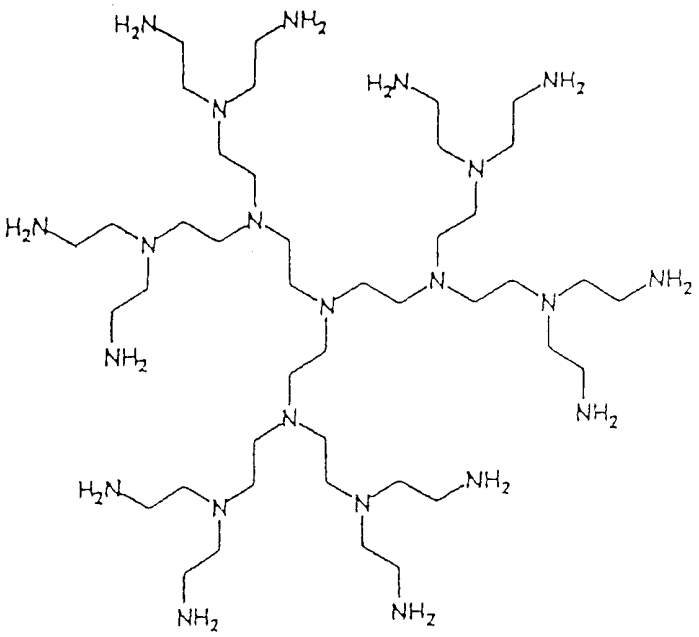


(iii)



(iv)

12-Cascade:ammonia[3]:
(1,4-diaza-5-oxoheptylidene)^2:3-aza-4-oxohexylamine



(V)

12-Cascade:ammonia[3]:(1-azapropylidene)^2:ethylamine

上記のポリアミン（ｃ）の中でもイソホロンジアミン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンは、反応の制御が容易で衛生的であることから好ましい。また、上記式（２）で示されるポリオキシアルキレングリコールジアミンは、ポリエチレングリコール鎖を効果的に導入できることから、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を水性インキ用受理層形成用被覆剤に使用する場合には好ましい。

（不飽和化合物（ｄ）について）

本発明に用いる不飽和化合物（ｄ）は、ウレタンウレア樹脂を変性する目的で使用される。従って使用する不飽和化合物（ｄ）の種類は変性の目的に応じて任意に選択することが出来る。

変性の目的に応じて使用する不飽和化合物（ｄ）の種類を選択する際には、不飽和化合物（ｄ）が有する官能基に着目することが好ましい。このような不飽和化合物（ｄ）が有する官能基としては、アルキル基、ポリアルキレングリコール基、アルコキシ基、フェノキシ基、水酸基、カルボキシル基、パーフルオロアルキル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、さらにはアミド基やジアルキルアミノ基、四級アンモニウム塩基等の窒素含有基等を例示することができる。

不飽和化合物としては、例えば、前述の式（３）の残基を与える（メタ）アクリル系不飽和化合物、式（４）の残基を与えるアミド系不飽和化合物、式（５）の残基を与える脂肪酸ビニル系不飽和化合物、式（６）の残基を与えるビニルエーテル系不飽和化合物、式（９）の残基を与える酢酸アリル系不飽和化合物、式（８）の残基を与える酢酸アリル系不飽和化合物以外のアリル系不飽和化合物、式（１０）の残基を与えるシアン化ビニル系不飽和化合物、式（１１）の残基を与えるスチレンまたはビニルベンゼン系不飽和化合物、式（１２）の残基を与える脂環式オレフィン系不飽和化合物、式（７）の残基を与えるαオレフィン系不飽和化合物等の上記以外の不飽和化合物等が挙げられる。

式（３）の残基を与える（メタ）アクリル系のアルキル基含有不飽和化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリ

レート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ヘンイコシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート等の炭素数１～２２のアルキル（メタ）アクリレートがあり、極性の調節を目的とする場合には、好ましくは炭素数２～１０、さらに好ましくは炭素数２～８のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレートまたは対応するメタクリレートが挙げられる。レベリング性の調節等を目的とする場合には炭素数６以上が好ましい。炭素数が２３以上になると目的にもよるが、マイケル付加反応が進みにくくなる。

式（４）の残基を与えるアミド系不飽和化合物としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロポキシメチル－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル－（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ペントキシメチル－（メタ）アクリルアミドなどのモノアルキロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（メチロール）アクリルアミド、Ｎ－メチロール－Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（メトキシメチル）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル－Ｎ－メトキシメチルメタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（エトキシメチル）アクリルアミド、Ｎ－エトキシメチル－Ｎ－プロポキシメチルメタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（プロポキシメチル）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル－Ｎ－（プロポキシメチル）メタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ブトキシメチル）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル－Ｎ－（メトキシメチル）メタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジ（ペントキシメチル）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル－Ｎ－（ペントキシメチル）メタアクリルアミ

ドなどのジアルキロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

式（５）の残基を与える脂肪酸ビニル系のアルキル基含有不飽和化合物としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が例示できる。

また、式（６）の残基を与えるビニルエーテル系のアルキル基含有不飽和化合物としては、ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等が挙げられる。

式（９）の残基を与える酢酸アリル系不飽和化合物としては酢酸アリル等が挙げられる。

式（８）の残基を与える、酢酸アリル系不飽和化合物以外のアリル系不飽和化合物としては、アリルベンゼン、シアン化アリル等が挙げられる。

式（１０）の残基を与えるシアン化ビニル系不飽和化合物としてはシアン化ビニル等が挙げられる。

式（１１）の残基を与えるスチレンまたはビニルベンゼン系不飽和化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、クロロスチレン等が挙げられる。

また、式（１２）の残基を与える脂環式オレフィン系不飽和化合物としてはビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

さらに、式（７）の残基を与えるその他の不飽和化合物としては、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン等のα－オレフィン系のアルキル基含有不飽和化合物、ビニルメチルケトン等が挙げられる。

また、エチニル化合物も不飽和化合物として使用でき、アセチレン、エチニルベンゼン、エチニルトルエン等が挙げられる。

さらに、ポリアルキレングリコール基含有不飽和化合物も使用でき、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メ

タ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）等が挙げられる。

また、ポリアルキレングリコール基含有不飽和化合物であり、末端にアルコキシ基を有する不飽和化合物も使用でき、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングチコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、プロポキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ｎ－ブトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、ｎ－ペンタキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、プロポキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ｎ－ブトキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ｎ－ペンタキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

さらに、ポリアルキレングリコール基含有不飽和化合物であり、末端にフェノキシ基を有する不飽和化合物も使用でき、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

他成分との親和性を向上させる目的としては、好ましくは２～２５、さらに好ましくは４～２２の繰り返し単位であるポリアルキレングリコール基を有する不飽和化合物（ｄ）を使用することが好ましい。

アルキル基含有不飽和化合物およびポリアルキレングリコール基含有不飽和化合物の併用はマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の他成分に対する親和性を向上させるためには好ましく、この場合の両者の重量比は、好ましくは１：９９～５０：５０、更に好ましくは５：９５～２０：８０である。

上記以外の水酸基含有不飽和化合物も不飽和化合物（ｄ）として使用でき、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシビニルベンゼン、１－エチニル－１－シクロヘキサノール、アリルアルコールなどが挙がられる。

また、カルボキシル基含有不飽和化合物も使用でき、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、これらのアルキルもしくはアルケニルモノエステル、フタル酸β－（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、イソフタル酸β－（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、テレフタル酸β－（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、コハク酸β－（メタ）アクリロキシエチルモノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸等を例示することが出来る。

ジアルキルアミノ基含有不飽和化合物も使用でき、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン等が挙げられる。

また、上記ジアルキルアミノ基含有不飽和化合物を四級アンモニウム化せしめることにより得られ、対イオンとしてＣｌ－、Ｂｒ－、Ｉ－等のハロゲンイオンまたはQSO_3^-（Ｑ：炭素数１～１２アルキル基）を有する四級アンモニウム塩基含有不飽和化合物も使用でき、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、トリメチル－３－（１－（メタ）アクリルアミド－１，１－ジメ

チルプロピル）アンモニウムクロライド、トリメチル－３－（１－（メタ）アクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド及びトリメチル－３－（１－（メタ）アクリルアミド－１，１－ジメチルエチル）アンモニウムクロライド等が挙げられる。四級アンモニウム塩基含有不飽和化合物は本発明のマイケル付加型ウレタンウレア自体にカチオン性を付与する場合に好ましく用いられ、その場合、不飽和化合物の一部または全てに四級アンモニウム塩基含有の不飽和化合物を使用することができる。

パーフルオロアルキル基含有不飽和化合物も使用でき、パーフルオロメチルメチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチルメチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロイソノニルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロノニルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロデシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルアミル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル（メタ）アクリレート等の炭素数１～２０のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル、アルキレン類等のパーフルオロアルキル基含有不飽和化合物が例示できる。

また、アルコキシシリル基を有する不飽和化合物も使用でき、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等及びその誘導体を例示できる。

さらに、グリシジルアクリレート、３、４－エポキシシクロヘキシルアクリレートなどのエポキシ基含有不飽和化合物なども使用することができる。

さらに、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に活性エネルギーによる硬化性を

付与せしめる場合には、不飽和基を２つ以上有する不飽和化合物（ｄ）を使用することができる。このようなものとしては、不飽和基として、二個以上の（メタ）アクリロイル基、または１つのアクリロイル基と１個以上のメタアクリロイル基を有する不飽和化合物（ｄ）が好適に用いられる。

さらに具体的に例示すると、１つのアクリロイル基と１個以上のメタアクリロイル基を有する不飽和化合物（ｄ）としては、２－ヒドロキシ－３－アクリロキシプロピルメタアクリレート、二個以上の（メタ）アクリロイル基を有する不飽和化合物（ｄ）としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタン（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールアルキレート（メタ）アクリレート、Ａｃｔｉｌａｎｅ４２１（ＡＫＣＲＯＳ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ）、Ａｃｔｉｌａｎｅ４２３（ＡＫＣＲＯＳ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ）等の官能基数が２以上のものが挙げられる。

上記の不飽和化合物（ｄ）は単独であるいは２種類以上を併用することができる。

＜合成方法１＞

合成方法１は前述のとおり、ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）をつくる工程（ａ）、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させて少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）をつくる工程（ｂ）、およびウレタンプレポリマー（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる工程（ｃ）を含む。

（工程ａについて）

この工程は、末端に少なくとも１個のイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）を合成する工程である。ウレタンプレポリマー（Ａ）の原料として、ポリオール（ａ）、及びポリイソシアネート（ｂ）の他に、必要に応じてポリアミン（ｃ）、水、イソシアナト基と反応しうる基と前述のイオン性基を有する化合物（ｅ’）等を使用してもよい。

イソシアナト基と反応しうる基と前述のイオン性基を有する化合物（ｅ’）としては、ジアミノカルボン酸、ジアミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルホスフォン酸ナトリウム、Ｎ－メチルエタノールアミンが挙げられる。

工程（ａ）としては種々の方法が可能であるが、以下の２つの方法に大別される。

１）ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、および必要に応じてイソシアナト基と反応しうる基とイオン性基を有する化合物（ｅ　）、溶剤、触媒を含む溶液を準備し、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、および、もしあればイソシアナト基と反応しうる基とイオン性基を有する化合物（ｅ　）を反応させる方法。

２）ポリオール（ａ）、および必要に応じてイソシアナト基と反応しうる基とイオン性基を有する化合物（ｅ　）、溶剤を混合し、混合物にポリイソシアネート（ｂ）を滴下した後、必要に応じて触媒を添加する方法。

反応を精密に制御する場合は２）が好ましい。工程（ａ）の反応温度は０～１２０℃が好ましく、更に好ましくは５０～１１０℃である。１２０℃より高くなると反応速度の制御が困難になり、所定の重量平均分子量と構造を有するウレタンプレポリマーが得られなくなる。工程（ａ）は、触媒の存在下、５０～１１０℃で１～２０時間行うのが好ましい。

ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）の配合比は、化合物の反応性、ポリオール（ａ）又はポリイソシアネート（ｂ）中の３価以上の化合物の存在比、得られた樹脂の用途等に応じて選択される。ウレタンプレポリマーが少なくとも１個のイソシアナト基を有するためには、ポリオール（ａ）および化合物（ｅ’）のイソシアナト基と反応可能な官能基の１モルに対して、ポリイソシアネート

（ｂ）のイソシアナト基が１モルより多くなることが必要であり、好ましくは１．０１～４．００モル、さらに好ましくは１．４０～３．００モルの範囲内である。

工程（ａ）に使用できる触媒としては、公知の触媒、例えば、三級アミン系化合物、有機金属系化合物等を使用できる。

３級アミン系化合物としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）等が挙げられ、これらは場合単独で、もしくは併用することができる。

有機金属系化合物としては、錫系化合物、非錫系化合物を挙げることができる。

錫系化合物としてはジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジブロマイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキサイド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキサイド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、２－エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

非錫系化合物としては、例えばジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライドなどのチタン系化合物、オレイン酸鉛、２－エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系化合物、２－エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系化合物、安息香酸コバルト、２－エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系化合物、ナフテン酸亜鉛、２－エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系化合物、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

上記触媒の中で、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ）、２－エチルヘキサン酸錫等が反応性が高く、衛生的な点で好ましい。

上記３級アミン系化合物、有機金属系化合物等の触媒は、単独でも使用できる

が、併用することもでき、特にポリオール成分としてポリエステルジオール類とポリエーテルジオール類を併用する場合においては、ジブチル錫ジラウレートと２－エチルヘキサン酸錫を併用することが、安定に均一なウレタンプレポリマー（Ａ）が得られるので好ましい。

ウレタンプレポリマー（Ａ）を合成するときに用いる有機金属化合物触媒は、アミン化合物（Ｂ）とさらに反応するとき、反応を著しく促進する。イソシアナト基とアミノ基の反応は、元来、非常に早いが、有機金属化合物触媒の存在下では、さらに反応が促進され、制御が困難になる場合がある。このとき、キレート化合物が存在していると、この有機金属化合物触媒とキレートを形成し、触媒能を調整することにより、アミン化合物（Ｂ）との反応を制御しやすくする。

このようなキレート化合物としては、アセチルアセトン、ジメチルグリオキシム、オキシン、ジチゾン、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）のようなポリアミノオキシ酸、クエン酸のようなオキシカルボン酸、縮合リン酸等が挙げられる。キレート化合物の中では、アセチルアセトンが有機溶媒に可溶であり、揮発性を有して必要で有れば除去することが容易であり好ましい。

また、キレート化合物は、反応後もポリウレタンウレア樹脂中に残留する。本発明のポリウレタン樹脂を粘着剤として使用する際は、さらに、硬化剤を添加することが好ましいが、このとき、キレート化合物は、ポリウレタンウレア樹脂と硬化剤との反応速度をも調整し、結果的に保存安定性の優れた粘着剤を与えることができる。

本発明のウレタンプレポリマー（Ａ）の合成時には公知の溶剤が好適に使用される。溶剤は反応制御を容易にする役割を果たす。斯かる目的で使用される溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン、ベンゼン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジグライム、ジメトルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルミアミド等が挙げられる。マイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶解性、溶剤の沸点等、及びアミン化合物（Ｂ）の溶解性の点から特に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトンまたはこれらの混合溶剤が好ましい。また、溶剤を使用する場合、反応

系内における樹脂固形分の濃度は、好ましくは５０～９５重量%、さらに好ましくは６０～９０重量%である。濃度が低すぎると反応性が低下しすぎることから好ましくない。

（工程ｂについて）

この工程は、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させて少なくとも２個の一級または二級のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）をつくる工程である。このアミン化合物（Ｂ）はウレタン樹脂の変性を目的としたウレア化反応の原料として使用される。

ポリアミン（ｃ）と、不飽和化合物（ｄ）とのマイケル付加反応では、ポリアミン（ｃ）のアミノ基の活性水素１モル当量と、不飽和化合物（ｄ）の不飽和基１モル当量とが反応する。ポリアミン（ｃ）は電子吸引性の基を持つ化合物のビニル基またはエチニル基に容易にマイケル付加をするため、(メタ)アクリル系化合物、特にアクリレート系化合物が化合物（ｄ）として好ましい。また、アクリレート系化合物と対応するメタアクリレート系化合物を比較するとアクリレート系化合物の方がマイケル付加反応の効率がよく好ましい。

また、アミン化合物（Ｂ）の合成方法としては、マイケル付加反応に関する公知方法をそのまま利用できる。不飽和化合物が、（メタ）アクリル系化合物、特にアクリレート系化合物等である場合、必要に応じてアルコール等を触媒として使用し、１０～１００℃で反応が進行する。使用する不飽和化合物の種類にも因るが好ましくは４０～８０℃の反応温度が好ましい。反応温度が高すぎるとエステルアミド交換反応が生じるため好ましくない。また、不飽和化合物が電子吸引性基を持たない場合には金属触媒の存在で反応が可能になり、この場合、金属触媒存在下で６０～１００℃の温度で反応させると適度な反応速度になり好ましい。また、溶剤は使用してもしなくてもよく、使用する場合にはその種類は特に限定しないが、メチルエチルケトン、トルエン、アセトン、ベンゼン等の公知の溶剤を使用できる。また、使用する不飽和化合物（ｄ）またはポリアミン（ｃ）中に水酸基が含まれない場合には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール等のアルコール系の溶剤、あ

るいはそれらの混合溶剤を使用することが好ましい。反応溶剤を使用する場合の溶液中のリアクタントの濃度は好ましくは２０％以上さらに好ましくは５０％以上である。これより希薄な場合には反応が進行しにくいため好ましくない。また、反応時間としては、使用する不飽和化合物の種類により異なるが、３０分～５時間である。

工程（ｂ）において、ポリアミン（ｃ）とこれに付加させる不飽和化合物（ｄ）との比率は、アミン化合物（Ｂ）を使用する目的によって異なる。

少なくとも２個の一級または二級のアミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）を得るには、ポリアミン（ｃ）が有する一級アミノ基１モルに対して、不飽和化合物を好ましくは０．１～１．０モル、さらに好ましくは０．２～０．９８モルの割合で反応させることが好ましい。不飽和化合物が０．１モルより少ないと側鎖の効果が発現しにくいこと、保存安定性が低いことから好ましくない。

（工程ｃについて）

この工程は前記ウレタンプレポリマー（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる工程であり、必要に応じてポリアミン（ｃ）や反応停止剤（ｆ）を添加してもよい。

本発明において、ウレタンプレポリマー（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）とのウレア化反応は、１）ウレタンプレポリマー（Ａ）からなる溶液に、アミン化合物（Ｂ）からなる溶液を滴下する方法、２）アミン化合物（Ｂ）からなる溶液をフラスコに仕込み、ウレタンプレポリマー（Ａ）の溶液を滴下する方法等により行われる。

個々の場合に応じて安定した反応を行える方を選択するが、一般には、操作が容易な１）の方法が好ましい。本発明のウレア反応の温度は、１００℃以下が好ましい。更に好ましくは７０℃以下である。７０℃でも反応速度は大きく、制御できない場合は、５０℃以下が更に好ましい。１００℃より高くなると反応速度の制御が困難であり、所定の分子量と構造を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を得ることは難しい。

この工程には溶剤を使用することができ、溶剤としては工程（ｂ）で例示した

溶剤を挙げることができる。

また、アミン化合物（Ｂ）を合成する際の溶剤としてアルコール系溶剤を用いた場合には、アミン化合物（Ｂ）を滴下する際に反応系内の温度を好ましくは５０℃以下、さらに好ましくは４０℃以下にする。

反応停止剤（ｆ）は、分子量を制御したり、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂末端に残るイソシアナト基と反応して樹脂の反応活性を安定化させる役割を果たす。

本発明に用いる反応停止剤（ｆ）としては、例えば、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソノニルアミン等のジアルキルアミン類の他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、トリ（ヒドロキシメチル）アミノメタン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール等の水酸基を有するモノアミン、モノメチルヒドラジン、１，１－ジメチルヒドラジン、ベンジルヒドラジン等のアルキルヒドラジン類、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド等のヒドラジド類、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎジエチル１，３－プロパンジアミン等の片側が３級アミノ基と１級アミノ基を有するモノアミン化合物、さらにγ－アミノプロピルトリエトキシシラン等アルコキシシリル基を有するモノアミン化合物も用いることができる。ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）により得られたアミン化合物が一級または二級アミノ基を１個だけ有する場合には、このアミン化合物は反応停止剤（ｆ）として用いられる。この場合、得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は上記式（１－２）に示される末端構造を有する。

１個の一級または二級のアミノ基を有するアミン化合物を得るには、不飽和化合物（ｄ）とポリアミン（ｃ）との比率は、（ポリアミン（ｃ）が有する一級または二級アミノ基が有する活性水素のモル数）－（不飽和化合物（ｄ）のモル数）が０．９～１．２、好ましくは０．９５～１．１となるように選択する。上記差が０．９より少ないと二個以上の一級または二級アミノ基が残存する可能性が高く、あるいはアミノ基が残存しない可能性が高い。

上記の反応停止剤（ｆ）の中でも２－アミノ－２－メチル－プロパノールなどのように水酸基を有するモノアミンは、末端が水酸基である保存安定性に優れたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を形成することができる。さらに末端が水酸基であるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、ポリイソシアネート系の硬化剤を添加して架橋させる際に末端の水酸基が架橋部位としての役割も果たすことから好ましい。尚、水酸基を有するモノアミンの場合、アミノ基と水酸基両方が、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂の末端イソシアナト基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアナト基と反応する。

また、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－プロパンジアミン等のように三級アミノ基と一級アミノ基を有するアミン化合物は、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂の末端にカチオン性基を導入するために好適に使用される。

この工程では前述のとおりアミン化合物（Ｂ）の他に、ポリアミン（ｃ）や、反応停止剤（ｆ）としての１個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物も使用でき、これらのアミノ基含有化合物とウレタンプレポリマー（Ａ）との配合比は、特に限定されず、用途と要求性能により任意に選択されるが、通常ウレタンプレポリマー（Ａ）中のイソシアナト基１モルに対するアミノ基含有化合物中のアミノ基のモル数が、アミノ基に対してイソシアナト基を過剰にする場合には、好ましくは０．７０～０．９７、さらに好ましくは０．８～０．９６、イソシアナト基に対してアミノ基を過剰にする場合には、好ましくは１．００１～１．４０、さらに好ましくは１．０１～１．２である。この範囲外では所定の分子量にならないことから好ましくない。

反応停止剤（ｆ）の使用量は、アミン化合物（Ｂ）またはポリアミン（ｃ）と混合して反応系に添加する場合と、単独で最後に添加する場合により異なるが、混合添加する場合には、ウレタンプレポリマー（Ａ）中のイソシアナト基１モルに対して、一般的には０～０．５モル、好ましくは、０．０１～０．３モルであり、単独で最後に添加する場合には最終的に存在するイソシアナト基１モルに対して０．５～３．０モルであり、特に樹脂の安定化を目的とした場合には１～３

．０モルが好ましい。この範囲外では成膜性が低下したり、変着色する等の悪影響が見られる。

反応の終点は、滴定に因るイソシアネート％測定、ＩＲ測定によるイソシアネートピークの消失により判断する。

＜合成方法２＞

合成方法２は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、およびポリアミン（ｃ）を反応させて末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）をつくる工程（ｄ）、および前記ポリウレタンウレア（Ｃ）に不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加反応させる工程（ｅ）を含む。

（工程ｄについて）

この工程は、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、およびポリアミン（ｃ）を反応させて末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）を合成する工程である。ポリウレタンウレア（Ｃ）の原料として、ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、及びポリアミン（ｃ）の他に、必要に応じて前記アミン化合物（Ｂ）やイソシアナト基と反応しうる基と前述のイオン性基を有する化合物（ｅ’）等を使用してもよい。また、反応停止剤（ｆ）も使用できるが、使用しない方が好ましい。

工程（ｄ）では、まず、工程（ａ）と同様に、ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）を合成し、次いで、このウレタンプレポリマー（Ａ）とポリアミン（ｃ）、及び必要に応じて反応停止剤（ｆ）を反応させる。

ウレタンプレポリマー（Ａ）を合成する際の条件は工程（ａ）と同様である。

このウレタンプレポリマー（Ａ）とポリアミン（ｃ）、及び必要に応じて反応停止剤（ｆ）を反応させる場合、（１）ウレタンプレポリマー（Ａ）とポリアミン（ｃ）と、必要に応じて反応停止剤（ｆ）とを混合し、これらを反応させる方法、（２）ウレタンプレポリマー（Ａ）とポリアミン（ｃ）とを反応させた後、反応物にさらにポリアミン（ｃ）及び必要に応じて反応停止剤（ｆ）を混合し、これらを反応させる方法等が使用できる。

ウレタンプレポリマー（Ａ）とポリアミン（ｃ）、及び必要に応じて反応停止剤（ｆ）を反応させる際の温度は工程（ｃ）の反応温度と同様である。

この工程では、アミノ基含有化合物、すなわち、ポリアミン（ｃ）及び反応停止剤（ｆ）としての１個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物とウレタンプレポリマー（Ａ）との配合比は、特に限定されず、用途と要求性能により任意に選択されるが、上記（１）の製造方法を使用する場合は、ウレタンプレポリマー（Ａ）中のイソシアナト基１モルに対するアミノ基含有化合物中のアミノ基のモル数が、好ましくは１．００１～１．４０、さらに好ましくは１．０１～１．２である。また（２）の製造方法を使用する場合は、ウレタンプレポリマー（Ａ）中のイソシアナト基１モルに対する、最初に添加されるポリアミン（ｃ）のアミノ基のモル数が、好ましくは０．７０から０．９７、さらに好ましくは０．８～０．９６であり、その後ポリアミン（ｃ）や反応停止剤（ｆ）を、ウレタンプレポリマー（Ａ）中のイソシアナト基１モルに対する、この工程で使用する全アミノ基含有化合物のアミノ基のモル数が、好ましくは１．００１～１．４０、さらに好ましくは１．０１～１．２になるように添加する。

反応の終点は、滴定に因るイソシアネート％測定、ＩＲ測定によるイソシアネートピークの消失により判断する。

（工程ｅについて）

この工程は、前記ポリウレタンウレア（Ｃ）に不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加反応させる工程である。

ポリウレタンウレア（Ｃ）が有する１級または２級のアミノ基と不飽和化合物（ｄ）との比率は特に限定はしないが、ポリウレタンウレア（Ｃ）が有する１級または２級のアミノ基の活性水素１モルに対して、不飽和化合物が好ましくは０．１～１．０モル、さらに好ましくは０．５～０．９８モルの割合であることが好ましい。不飽和化合物が０．１モルより少ないと変性の効果が発現しにくい。

＜用途＞

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、塗料、インキ用バインダー、オーバーコートニス、帯電防止剤、防曇処理剤、撥水撥油処理剤等の各種機能性

表面処理剤などの被覆材料、粘着剤、接着剤等の界面処理材料、有機・無機顔料等の微粒子分散剤、相溶化剤等に使用することができ、特に合成方法１で製造したマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、後述する粘着剤、これを用いた積層体、インキ樹脂層形成用被覆剤、及びこれを用いた記録材に好適に使用される。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を上記の用途に使用する場合、このマイケル付加型ウレタンウレア樹脂に、ブロッキング防止、カーリング防止、表面光沢の調整、耐候性の向上、インキ滴の濡れ性の改善等の目的で、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリイソブチレン、石油樹脂、ロジン、ニトロセルロース、しょ糖エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル系共重合体、エチレン／酢酸ビニル系共重合体、α－オレフィン／無水マレイン酸系共重合体、スチレン／無水マレイン酸系共重合体等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等の他、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ホスファゼン樹脂等の紫外線または電子線により硬化する樹脂の１種以上を本発明の目的を妨げない配合することができる。

また、必要に応じて、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、粘着付与剤、光分解剤、生分解促進剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等の蛍光染料、着色染料、着色剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、クレーター防止剤、沈降防止剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、ワックス、熱安定剤等の添加剤も、適宜１種または２種以上添加することができる。

光分解剤としては、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノンとその誘導体、アセトフェノンとその誘導体、キノン類、チオキサントン類、フタロシアニン、アナターゼ型酸化チタン、エチレン－一酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが挙げられる。

生分解促進剤としては、オキソ酸、飽和ジカルボン酸などの有機酸、これらの有機酸と炭素数１～４程度のアルコールとの低級アルキルエステルが挙げられる

。

オキソ酸については、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数２～６程度のオキソ酸が挙げられる。

飽和ジカルボン酸については、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸等の炭素数２～６程度の低級飽和ジカルボン酸が挙げられる。

本発明に用いる劣化防止剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種を用いる。

本発明に用いる酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤（１次酸化防止剤）、過酸化物分解剤（２次酸化防止剤）が挙げられる。

ラジカル連鎖禁止剤（１次酸化防止剤）としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。

過酸化物分解剤（２次酸化防止剤）としては、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系酸化防止剤、が挙げられる。

モノフェノール系酸化防止剤としては、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリン－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、等が挙げられる。

ビスフェノール系酸化防止剤としては、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－［β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］エチル］２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、等が挙げられる。

高分子型フェノール系酸化防止剤としては、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル

－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ビス［３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－Ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ、３Ｈ、５Ｈ）トリオン、トコフェノール、等を挙げられる。ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、は樹脂との相溶性から特に好ましい。

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチル３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリル３，３’－チオジプロピオネート等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、等が挙げられる。

本発明に用いる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、シュウ酸アニリド系、シアノアクリレート系、トリアジン系の紫外線吸収剤を挙げることができる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ドデシルオキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－ジメトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－５－スルホベンゾフェノン、ビス（２－メトキシ－４－ヒドロキシ－５－ベンゾイルフェニル）メタン等を挙げることができる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾト

リアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－４’－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－［２’－ヒドロキシ－３’－（３’’，４’’，５’’，６’’，－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５’－メチルフェニル］ベンゾトリアゾール、２，２’メチレンビス［４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］、［２（２’－ヒドロキシ－５’－メタアクリロキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。ＴＵＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、は樹脂との相溶性から特に好ましい。

サリチル酸系紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルサリシレート、ｐ－オクチルフェニルサリシレート等を挙げることができる。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート、エチル－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート等を挙げることができる。

本発明に用いる光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線安定剤等を挙げることができる。

ヒンダードアミン系光安定剤としては、［ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート］、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、メチル１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルセバケートを挙げることができる。商品名としては、ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、アデカスタブＬＡ－７７（旭電化）、Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ　９４４ＬＤ（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、ＴＩＮＵＶＩＮ　６２２ＬＤ（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、ＴＩＮＵＶＩＮ　１４４（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）、アデカスタブＬＡ－５７（旭電化）、アデカスタブＬＡ－６２（旭電化）、アデカスタブＬＡ－６７（旭電化）、アデカスタブＬＡ－６３（旭電化）、アデカス

タブＬＡ－６８（旭電化）、アデカスタブＬＡ－８２（旭電化）、アデカスタブＬＡ－８７（旭電化）、Ｇｏｏｄｒｉｔｅ　ＵＶ－３０３４（Ｇｏｏｄｒｉｃｈ）を挙げることができる。ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）は樹脂との相溶性から特に好ましい。

紫外線安定剤としては、ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、[２，２’－チオビス（４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノラート)]－ｎ－ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル－リン酸モノエチレート、ニッケル－ジブチルジチオカーバメート、ベンゾエートタイプのクエンチャー、ニッケル－ジブチルジチオカーバメート等を挙げることができる。

劣化防止剤として、酸化防止剤と、紫外線吸収剤および／または光安定剤との組み合わせが挙げられる。ＴＩＮＵＶＩＮ　Ｂ　７５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）は、ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）とＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）とＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）とを含み、お互いの効果が干渉することなく使用できて好ましい。その使用量は固形分の０～１０重量％が好ましい。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、不飽和化合物（ｄ）として不飽和基を２つ以上有する化合物を用いた場合に、前記不飽和基の一部がマイケル付加反応せずに残留することがある。この残留した不飽和基は、活エネルギー線照射装置を用いて硬化させることができる。光重合開始剤などを使用すると、光硬化性はさらに向上する。

本発明に用いる光重合開始剤としては、光励起によってビニル重合を開始できる機能を有する物質であれば、特に制限されるものではない。紫外線を照射してラジカルを発生する機構には、光開裂型と水素引き抜き型の２種類が挙げられる。

光開裂型としては、ベンゾイン系、アセトフェノン系等のアセトフェノン構造を持つ物が挙げられる。

水素引き抜き型としては、チオキサンソン系、パーオキサイド系等のチオキサンソン構造を持つ物が挙げられる。

アセトフェノン構造を持つ物としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン、４，４－ビスジメチルアミノベンゾフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインエーテル、エトキシアセトフェノン、アシロキシムエステル、塩素化アセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アシルホスフィンオキサイド等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンは樹脂との相溶性から特に好ましい。

チオキサンソン構造を持つ物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、ジベンゾスベロン、２－エチルアンスラキノン、チオキサントン、イソブチルチオキサンソン、ベンジル等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

本発明で用いる活エネルギー線照射装置としては、市販の照射装置が使える。活エネルギー線照射装置としては、紫外光、可視光、電子線等を照射するものが挙げられる。好ましくは紫外線照射型の照射装置である。

紫外線照射装置としては、市販の照射装置が使える。紫外線を放射する光源の原理としては、放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。

以下、本発明の用途を詳細に説明する。

（粘着剤）

粘着剤は、構成原料で分類すると、アクリル樹脂系、ゴム系に大別されるが、以下のような欠点がある。アクリル樹脂系粘着剤は粘着特性に優れているが、一般産業用途では再剥離性が十分ではなく、医療用途では臭気や皮膚刺激性が強く、いずれも更なる改良が望まれている。ゴム系粘着剤には、性能を確保するために、可塑剤等の低分子量物の添加が不可欠であるが、長期間経過すると、この低

分子量物がブリードし、著しい性能低下を起こした。

近年、性能制御が比較的容易なアクリル樹脂系粘着剤が主流になっているが、再剥離性、臭気、皮膚刺激性等の課題は依然として解決されてはいない。再剥離性に関しては、アクリル樹脂系粘着剤を被着体に貼付した後、数日間経過後、再度、被着体から剥がした時、粘着力が上昇し、また被着体へ樹脂が移行する「糊残り」を避けることができないのが実状である。

これに対し様々な改良がされており、有力な手だての一つが、粘着剤を粘着力３９．４ｇ／センチ幅（１００ｇ／インチ幅）以下の微粘着性にして、再剥離性を発現させることであるが、アクリル樹脂系粘着剤で粘着力の極めて小さい微粘着性を発現することは非常に難しく、保持力が不足したり、硬化剤の添加量により粘着力のバラツキが多かった。窓ガラス等に粘着剤をコーティングしたシートを貼る場合、気泡がなくきれいに貼るためには、微粘着性能が不可欠であり、アクリル樹脂系粘着剤では困難であった。さらに、粘着力３１５～５９１ｇ／センチ幅（８００～１５００ｇ／インチ幅）の中粘着領域で再剥離性を有する粘着剤の開発が市場からは最も期待されているが、アクリル樹脂粘着剤では、糊残りが解消できず、再剥離性を有する中粘着領域の粘着剤は存在しなかった。また、アクリル樹脂系粘着剤では、臭気、皮膚刺激性等も根本的な問題であり、アクリル樹脂を主成分にする限り、これらの性能を改善することは困難であった。

この解決手段として、ウレタン樹脂に粘着性を付与して、アクリル樹脂では得られない性能を引き出す研究が進められている。ウレタン樹脂の高凝集力を利用して粘着剤を作る試みは従来からあったが、ポリオールとジイソシアネートによるウレタン化反応だけで作成したウレタン樹脂系粘着剤の粘着力は微粘着性であった。ポリウレタン系粘着剤の粘着力を上げるためには、硬化剤量を減らすことも考えられるが、架橋構造の減少、凝集力不足のため、良好な再剥離性が発現せず、ポリウレタン系粘着剤で中粘着以上に粘着力を向上させることは難しかった。

また、耐候性に関しては、従来、ウレタン樹脂粘着剤を利用した製品はその特徴である高い凝集力、密着性を重視することが多く、比較的穏やかな条件下では

良好であるが、直射日光、紫外線等の厳しい条件下では、粘着力が上昇したり、被着体へ粘着剤が移行する「糊残り」等の問題が起こり、耐候性が不良であった。

さらに、ウレタン粘着剤は２液硬化型が一般的であり、その硬化機構としては、イソシアナト基と活性水素をもつ化合物の反応を利用したものが多かった。しかし、２液硬化型は１液硬化型と比較すると作業性が悪く、大気中の湿気や温度によって、硬化条件が変化するなどの欠点があった。とくに湿度の高いところでの作業では物性に影響が出てくることも少なくなかった。

以下、粘着剤の用途別に説明すると、医療用粘着剤に関しては粘着層の構成成分で分類すると、アクリル樹脂系、ゴム系に大別されるが、何れも前述の欠点がある。さらに、アクリル樹脂系粘着剤は粘着特性に優れているが、架橋が強固で室温における弾性損失率が高く、粘着剤が皮膚の動きに追従できない。また、粘着剤中に混入する雑多な化学成分に関して、より高い安全性が要求されている。さらに、アクリル特有の臭気も問題となる。

また、医療用粘着剤として使用するときには、粘着剤が適度の透湿性を持っていないと、粘着剤貼付部位が適度な温度と湿度をもった一つの良好な培養基となり、細菌群の繁殖をきたし、かつｐＨの変化による酸度の上昇などが原因となって皮膚を刺激することがある。医療用粘着テープとして適した透湿性に関しては、各種の文献により証明されるところによると可視的な汗を除く皮膚からの体内水の平均損失は２５０（ｇ／ｍ^2・２４ｈ）付近にある。ただし手のひらおよび足の裏のような部分は、５００（ｇ／ｍ^2・２４ｈ）付近の高い水分損失を示す。本明細書において透湿性は、防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）（ＪＩＳ　Ｚ０２０８）によって決定される。特公平７－８３７６０に示されているように、透湿度４００～３０００（ｇ／ｍ^2・２４ｈ）を示すような粘着部材も見られるが、粘着剤層にはアクリル樹脂（クリスボン７３６７－ＳＬ、大日本インキ社製）、合成ゴム（Ｋｒａｔｏｎサーモプラスチックバー、シエル社製）、天然ロジン（ＫＥ７０７，安原油脂社製）の混合物を用いているため、上記のような各粘着剤特有の問題点を程度の差はあれど、完全に解決するには至らない。

これらの解決手段として、透湿性が良く、皮膚刺激性もないウレタン樹脂を使う研究が進められているが、その場合の欠点は前述のとおりであり、ウレタン系粘着剤を医療用粘着剤の粘着層として用いることは難しかった。

一方、地球環境の保護の点から生分解性の粘着剤が望まれているが、粘着剤自体が生分解性の機能を持ち、かつ高機能を示すものは、ほとんど知られていない。

例えば、特開平４－２２０４７８号公報では、生分解性フィルム基材を用いた粘着テープが提案されているが、粘着剤自体には生分解性がない。

粘着剤自体が生分解性を示すものとしては天然ゴムを主体とするもの（特開平７－２６２１９号公報，特開平７－２８６１４７号公報）や脂肪族ポリエステルを主鎖骨格に持つもの（特開平６－２２８５０８号公報，特表平１０－５０４０５７号公報，特開平１１－２１３４０号公報，特開平１１－２１５３３号公報）が知られているが、何れも性能上の欠点がある。天然ゴム系粘着剤は前述のとおり長期使用による可塑剤等の低分子量のブリードによる著しい性能低下を起こす。脂肪族ポリエステルを主鎖にもつ粘着剤では、それ自体では十分な粘着力が得られず、用途が限定されてしまう。粘着力を上げる方法としてはロジンに代表される粘着付与剤を混ぜる方法があるが、ロジンは熱、光、酸素に対して不安定であり耐老化性が劣る。

最後にブリスター抑制用の粘着剤に関してであるが、従来、プラスチックを被着体とする粘着シートには、耐光性、価格、透明性、粘着物性のコントロールの容易性などの点から、アクリル重合体を主成分とした感圧性接着剤が使用されている。しかし、ガスバリア性の高いポリエステルなどを基材に用いた場合、被着体プラスチックからのアウトガスによる発泡（ブリスター）が、外観を悪化させる。この現象は、基材のプラスチックフィルムが被着体からのアウトガスのバリアとなるため、逃げ場のなくなったガスの圧力によりブリスターが発生するものと思われる。

特開平２－５１５７７号公報は、粘着層に充填剤を添加し、アウトガスの逃げ道形成と、吸着を行わせることでこの問題を解決している。しかし、このような

充填剤によるガスの逃げ道形成法は、フィルムの透明性を犠牲にするため、透明ラベルとして使用できない。

特公平７－９８９２３号公報では、アクリル系単量体と、片末端に共重合可能な不飽和二重結合を有するマクロモノマーを共重合せしめた重量平均分子量（Ｍｗ）１５万～２００万のグラフトポリマーを粘着成分とすることで、このブリスターが減少できると記載されている。しかし、この方法では、マクロモノマーの共重合性が悪いため、一部未反応のマクロモノマーが残り、物性に悪影響を与えることや、アクリル系単量体とマクロモノマーの相溶性の点で、そのアクリル系単量体種やマクロモノマー種、及びその共重合部数に限界があり、粘着層に濁りを生ずる場合があった。また、マクロモノマーはコストが高いという問題もあった。

特開平１１－１２５５３号公報では、特定のスチレン系もしくはα－メチルスチレン系の粘着付与剤を、Ｍｗが８０万以上のアクリル系共重合体に添加することで、透明性を損なわず、上記ブリスターの問題を解決した透明粘着フィルムを記載している。しかし、この粘着付与剤は、耐光性、耐熱性が悪く、紫外線下や高温の環境下で長期間放置すると、褐色に着色し、非常に外観が悪くなるという問題があった。

特開平６－４９４２５号公報や特開平８－３５２１号公報では、特定のモノマー組成を有するアクリル重合体に、それぞれ金属キレート系、アジリジン系架橋剤を配合することにより、耐ブリスター性が発現できると記載されている。しかし、これら特定の架橋剤を用いると、一般に用いられるイソシアネート系架橋剤を用いた場合と比べ、比較的架橋速度が高くなるため、基材に対する投錨性が低くなり、また形成された粘着層が応力緩和能に乏しく、長期間の使用に際しては、浮きやはがれが生ずる問題があり、適用範囲が限定された。

また、液晶素子は、電極の配置された２枚の基板、及びこの２枚の基板の外側の偏光板又は偏光板と位相差板との積層板からなっており、偏光板を接着させるためには、高いブリスター抑制能力が要求され、その製造工程から再剥離性も要求され、このような要求を満たすブリスター抑制用の粘着剤が望まれていた。

また、合成方法１によるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を使用した粘着剤は、前述のゴム系粘着剤やアクリル樹脂系粘着剤や脂肪族ポリエステルを主鎖骨格に持つ粘着剤の欠点を有さず、皮膚刺激性がなく、透明で、安定して長時間使用可能で、透湿性、耐老化性に優れており、中粘着力、生分解性を持つ。

また、この粘着剤が、ウレタンの構成成分の一つであるポリオールの分解を防ぐなどのために、劣化防止剤を含む場合には、良好な耐候性を示すことができる。

さらに、この粘着剤を光重合開始剤等を用いて硬化させた場合には、良好な再剥離性を示すことができる。

また、この粘着剤中に使用される本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂が特定の範囲のウレタン・ウレア結合含有率を有する場合には、この粘着剤は良好なブリスター抑制性を示すことができる。

さらに、この粘着剤が、光重合開始剤を含む場合には、紫外線による硬化が可能となって、前述の２液硬化型のウレタン樹脂粘着剤の欠点を解消できる。

また、合成方法１によるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂が特定のウレタンウレア結合比を有する場合には、耐ブリスター性を有する接着剤として使用できる。

合成方法１によるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、具体的には、医療用粘着剤、生分解性粘着剤、ブリスター抑制用の粘着剤等として使用できる。

なお、本発明でいう生分解性とは、酵素や微生物の関与により、高分子材料が低分子量化することを指す。例えば、接着剤がコンポスト中で７日間経過したときに、重量減少率が１０％以上である場合を生分解性ありと判定する。また、本発明の生分解性粘着剤は、地中で分解されやすいことが目的の一つであるので、コンポスト中で生分解と並行して雰囲気中の水分などにより化学的に分解されても差し支えない。

粘着剤として使用する場合には、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の合成に溶剤を使用する。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液中の濃度は５～９５重量％程度が好ましく、１０～９０重量％がより好ましい。こ

の溶液の粘度は、溶液に対する固形分の濃度が５０重量％のときに、１０００～５０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）であることが好ましい。粘度が５０００ｍＰａ・ｓより高いと塗工加工が困難になる可能性があり、また１０００ｍＰａ・ｓより低いと十分な分子量の樹脂が合成できていない場合がある。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、そのまま粘着剤として使用してもよいが、このマイケル付加型ウレタンウレア樹脂に硬化剤（Ｄ）を配合してもよい。

本発明に用いられる硬化剤（Ｄ）としては、前述のポリイソシアネート（ｂ）を使用することができる。

硬化剤（Ｄ）の配合量は、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂１００重量部に対して一般に０．５～１０重量部である。硬化剤（Ｄ）が０．５重量部より少ない場合は凝集力が低下し、１０重量部より多い場合は粘着力が低下する。好ましくは１～５重量部である。

マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に硬化剤を配合するには、公知の配合方法を用いることができる。

医療用粘着剤は１，５００（ｇ／m^2・２４ｈ）以上の透湿度を有する必要があるが、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂は、元来この透湿度の条件を満たしており、医療用接着剤として好ましく使用できる。

また、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を生分解性用粘着剤として使用する場合には、脂肪族を主体とした原料からなることが好ましい。具体的には、不飽和化合物（ｄ）としては、脂肪族不飽和化合物、ポリアミン（ｃ）としては、脂肪族ポリアミン、ポリイソシアネート（ｂ）としては、脂肪族ポリイソシアネート、ポリオール（ａ）としては、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステルポリオール、脂肪族ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールと脂肪族ポリイソシアネート（ｂ）の反応物であるポリウレタンポリオールが挙げられる。当該ポリウレタンポリオールには、脂肪族ポリエステルポリオールと脂肪族ポリイソシアネート（ｂ）のウレタン化反応物、脂肪族ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールと脂肪族ポリイソシアネート（ｂ）のウレ

タン化反応物が含まれる。これらのポリウレタンポリオールの両末端成分は脂肪族ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールからなり、両末端は水酸基である。ポリウレタンポリオールは、低分子量でも高分子量でもよいが、好ましくは分子量が１，０００～５，０００で２官能以上のポリウレタンポリオール、更に好ましくは分子量が２，０００～４，０００の２官能以上のポリウレタンポリオールを用いる。

ポリエーテルポリオールは低分子量でも高分子量でもよいが、好ましくは分子量が１，０００～５，０００で２官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が１，０００～４，０００の２官能以上のポリエーテルポリオールを用いる。その使用量はウレタンプレポリマー（Ａ）を構成するポリオール中０～５０モル％が好ましい。

生分解性用粘着剤は、その生分解性を損なわない程度で、その他のポリオールを含有することができる。用いるポリエーテルポリオールとしては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール、具体的にはポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の官能基数が２以上のものを用いることができる。

生分解性用粘着剤としては、必要に応じて、生分解性を損なわない範囲で、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、芳香族系ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を併用することもできる。また、用途に応じて、粘着付与剤、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤、光分解剤、生分解促進剤等の添加剤を配合しても良い。

ブリスター抑制用粘着剤では、ウレタン・ウレア結合含有率がウレタン樹脂全体の１０～４０重量％であることが好ましい。ウレタン・ウレア結合含有率が１

０重量％より下であると、樹脂の凝集力が不足し、ブリスター抑制能力が悪く、４０重量％を超えるとウレタン樹脂が感圧性接着剤としての物性を示さなくなる。なお、本発明においてウレタン・ウレア結合含有率は以下の様にして算出した。

ポリオール（ａ）の末端の水酸基は全てウレタン結合に、ポリアミン（ｃ）の末端のアミノ基はすべてウレア結合に、反応停止剤（ｆ）を含む場合イソシアナト基との反応部位がアミノ基であるときはウレア結合に、水酸基であるときはウレタン結合に、それぞれ変換するものとして、これらの合計のウレタン樹脂全体に対する重量％をウレタン・ウレア結合含有率とする。ウレタン結合の重量を５９（－ＮＨＣＯＯ－）、ウレア結合の重量を５８（－ＮＨＣＯＮＨ－）とすると、ウレタン・ウレア結合含有率は以下の式において算出できる。なお、ここで前記アミノ基や水酸基と反応するイソシアナト基は全てポリイソシアナート（ｂ）に由来する。また、活性水素を有する化合物とは、アミノ基および／または水酸基を含む反応停止剤（ｆ）をいう。

ウレタン・ウレア結合含有率（％）＝｛(加えたポリオール（ａ）のモル数×水酸基末端の数×５９）＋（加えたポリアミン（ｃ）のモル数×アミノ基末端の数×５８）＋（加えた活性水素を有する化合物のモル数×５８または５９)｝／固形分の重量×１００

ブリスター抑制用粘着剤に使用する本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の合成に用いるポリオール（ａ）としては、好ましくは分子量が５００～５，０００で２官能以上のポリエーテルポリオール、更に好ましくは分子量が５００～２，０００の２官能以上のポリエーテルポリオールを用いる。

（積層体）

本発明の積層体は、基材と前記粘着剤の層から構成され、必要に応じて仕上げ層を備えてもよい。また、積層体は、同種または異種の基材の間に粘着剤層が形成されたものでもよい。このような積層体としては、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等が挙げられる。

基材としては、プラスチックフィルム、金属箔、布、木材、ガラス板、紙、発

泡体、剥離紙などの剥離シート等が挙げられる。

剥離シートを基材として用いた場合は、剥離シート上に粘着剤層を形成した後に、この粘着剤層をプラスチックフィルムなどのシートに転写したり、あるいはプラスチックシートなどと張り合わせることもできる。

プラスチックフィルムのプラスチックとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリウレタン、ナイロン、処理ポリオレフィン、未処理ポリオレフィン、ポリメタアクリルアクリレート、ポリカーボネート、テフロン等が挙げられる。特に基材への密着性、塗工の容易性からＰＥＴフィルムが好ましい。

また、金属箔の金属としては、鉄、アルミニウム、ブリキ、トタンなどが挙げられる。

本発明における紙基材としては、普通紙、コート紙、アート紙等が挙げられる。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂粘着剤を医療用粘着テープに使用する場合には、基材の透湿度は１，５００（ｇ／ｍ^2・２４ｈ）以上であることが好ましい。

医療用粘着テープの基材としては、上記条件を満たす限り、特に制限されるものではなく、布、紙、不織布及び高分子フィルム等が使用できる。

布の材料繊維としては、綿、レーヨン、ポリエステル、アセテートが挙げられる。

紙については、パルプを主体にマニラ麻、化繊等を混ぜ、支持体強度を改良したもの等が挙げられる。

不織布についてはレーヨン、ポリエステル、ナイロン等の繊維が挙げられる。

高分子フィルムについては軟質ＰＶＣ、ポリエチレン及びポリエチレンと酢酸ビニルの共重合体、ポリプロピレン、ウレタン等が挙げられる。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂粘着剤を生分解性粘着テープに使用する場合には、基材は生分解性を有することが必要である。

生分解性粘着テープの基材としては、土壌や海水中などの地球環境において微

生物等により分解されるものであれば、特に制限されるものではない。このようなシート基材としては、紙、布、及び高分子フィルム等が挙げられる。

紙としては、パルプ、またはパルプにマニラ麻等を混ぜ支持体強度を改良したものが挙げられる。

布としては、綿、レーヨン、アセテートなどが挙げられる。

高分子フィルムとしては、公知の天然高分子系または合成高分子系のフィルムが挙げられる。天然高分子系としては、植物産生、動物産生、微生物産生が挙げられる。また、合成高分子系としては、脂肪族ポリエステル、ポリオール、ポリカーボネート系などが挙げられる。

植物産生の生分解性高分子については、セルロース、デンプン、アルギン酸等が挙げられる。

動物産生の生分解性高分子については、キチン（キトサン）、ヒアルロン酸等の多糖、コラーゲン（ゼラチン）、アルブミン等のタンパク質の合成高分子が挙げられる。

微生物産生の生分解生高分子については、ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート）、ヒアルロン酸等が挙げられる。

脂肪族ポリエステルについては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等のグリコール・ジカルボン酸重縮合系、ポリグリコール酸、ポリ乳酸等のポリラクチド類、ポリ（ε－カプロラクトン）等のポリラクトン類、その他ポリブチレンテレフタレート・アジペート等が挙げられる。

ポリオールについては、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

ポリカーボネートについては、ポリエステルカーボネート等が挙げられる。

その他の生分解性合成高分子として、ポリ酸無水物、ポリシアノアクリレート、ポリオルソエステル、ポリフォスファゼン等が挙げられる。

本発明のポリウレタン樹脂粘着剤を基材上に塗布するには、公知の塗工法を使用することができる。

基材がプラスチックフィルム、金属箔、ガラス板である場合、基材の厚みは１５～１００μｍであることが好ましい。基材が紙である場合、基材の厚みは１５

～５，０００μｍであることが好ましい。

また、粘着剤層の厚みは５～１００μｍが好ましい。

（インキ受理層形成用被覆剤）

近年、印刷業界では、インキ中の有機溶剤が印刷現場の作業環境の改善、大気汚染等の問題から注目を浴びつつあり、有機溶剤を含むインキに代わり、水性インキが注目されている。

水性インキは有機溶剤含有インキに比較して、（１）石油資源が節約できる、（２）環境に対する悪影響が少なく、安全性が高い、（３）非引火性で火災の危険が少なく、防爆設備、危険物倉庫等の設備の必要性が軽減される、（４）残留溶剤による印刷物の臭気が少ない等の特徴を有する。

しかしながら、水性インキは、印刷後の乾燥が遅く、インキのレベリング、滲み、乾燥不良によるブロッキング等が問題となるだけでなく、乾燥時のエネルギー消費が大きい等の問題を有している。

水性インキを用いる印刷方法としては、インキジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷などがあるが、記録材としては浸透性を有する紙を使用することが多く、プラスチックフィルムを基材とした記録材への印刷は乾燥性の悪さから余り普及していないのが現状である。

インキジェット印刷では、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印刷が可能であり、近年、解像度の向上が図られ画質の向上も著しい。また、低価格のパーソナル用インキジェットプリンターが発売されたことにともない、家庭あるいはオフィスに急速に普及している。

インキジェット印刷に用いられるインキは臭気等の問題から水性のものがほとんどであるが、これら水性インキを受理する記録材としては、従来プレーンペーパーなどの紙や合成紙、ＯＨＰシート等プラスチック基材表面にインキ受理層を設けたもの等が使用されている。これら記録材にはインキの吸収性が速やかであることだけでなく、インキの定着性、発色性、鮮明性、画像階調性が優れていることが要求される。更に、インキジェット記録による画像に対しては、画像の保存性、耐久性、特に耐水性及び耐光性（耐候性）に優れることが要求される。

記録材の表面には一般に水溶性の樹脂あるいはシリカなどの無機フィラーを親水性の樹脂とともに混合したコーティング剤がコーティングされており、前述の如き種々の特性を満足させるべく、コーティング剤には様々な工夫がなされている。

これまで、水性インキ用のインキ受理層に用いられている樹脂としては、ポリビニルアルコール（特開昭６０－５６５８７号公報）、イソシアネート化合物とポリエーテルポリオールの反応生成物（特開昭６０－２４８３８７号公報、特開昭６１－３２７８７号公報）、ポリビニルピロリドン（特開平２－２４３３８０号公報）、アクリル樹脂、またこれらのカチオン変性樹脂などが一般的に使用されている。しかし、これらは単独では、インキ吸収性、画像鮮明性には優れていても、耐水性に劣るなどのように性能のバランスが取りにくく、また２種以上の樹脂を使用する場合には樹脂同士の相溶性が十分でないため、塗液が不安定であった。また、フィラーをインキ受理層中に充填して多孔質膜を形成し、毛管現象を利用してインキの吸収性を向上させたインキ受理層（特開昭６２－７９２３７号公報）等も提案されているが、塗膜が硬く、伸張性が必要とされる用途には不適当であった。

合成方法１によるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の使用により、塗液特性、印刷適性、および塗膜特性のバランスがとれたインキ受理層形成用被覆剤が提供される。

合成方法１によるマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をインキ受理層形成用被覆剤として使用する場合には、表面のタック、耐水性及び溶解性のバランスから、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の重量平均分子量が１０，０００～５０，０００、数平均分子量が８，０００～３０，０００の範囲にあることがより望ましい。

マイケル付加型ウレタンウレア樹脂がカルボキシル基や三級アミノ基を有する場合には、この樹脂の水に対する分散性や溶解性を向上するため、インキ定着性を高めるために、このマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をイオン化することもできる。

カルボキシルを有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂のアニオン化は主に水に対する分散性や溶解性を向上するために実施される。アニオン化の手段としてのカルボキシル基の中和反応は、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂を水に添加する前に、または添加と同時に、または添加した後に行っても良い。カルボキシル基の中和に使用する塩基性化合物としては、アンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－アミノ－２－エチル－１－プロパノール等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられ、単独でまたは２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、水溶性であり、かつ熱により容易に解離する揮発性の高いものが望ましく、特にアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。

また、３級アミノ基をイオン性官能基として含有するポリオールや、３級アミノ基を有する不飽和化合物（ｄ）や反応停止剤（ｆ）の使用により本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂が三級アミノ基を有する場合のウレタンウレアのカチオン化は、樹脂の水に対する分散性や溶解性を向上させるため、水性インキの定着性を高めるために実施される。

カチオン化の手段としての三級アミノ基の中和や四級化に使用する酸性化合物としては、燐酸、塩酸等の無機酸化合物、酢酸、コハク酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸などのアルキル硫酸、ベンジルクロライド、メチルクロライド、エチルクロライド、ブチルクロライド、プロピルクロライド、エチルブロマイド、ブチルブロマイド、ブチルアイオダイド、α－クロロパラキシレンなどの有機酸化合物を挙げることができる。

四級化に使用される公知の四級化剤としては、上記有機酸化合物が挙げられ、これらの四級化剤は通常単独で、または二種類以上を混合して用いられる。四級化反応には従来公知の方法が利用できる。通常、四級化反応は窒素雰囲気下で６０～１００℃の温度で行われ、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に四級化剤添

加後、１～６時間で終了する。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤は、塗膜に発生する静電気を防止するため、水性インキの定着性を高めるために、カチオン性付与剤を含むことができる。このようなカチオン性付与剤としては、日本特許第２９２５７２３号，特公平６－７４４０６号公報に記されている製造法で得られる帯電防止剤、日本特許第２８６７０１３号に記されているカチオン変性アクリル共重合体、またカチオン変成ポリビニルアルコール、カチオン変成天然ゴム、などの親水性樹脂のカチオン変性物が好適に使用される。

また、前述のポリアミン（ｃ）に四級アンモニウム塩基を含む不飽和化合物をマイケル付加反応させたアミン化合物も、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂との相溶性が良好なカチオン性付与剤として使用できる。

このようなアミン化合物を得るには、ポリアミン（ｃ）として、イソホロンジアミン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンを使用すると共に、デンドリマー末端に一級または二級アミノ基を有するデンドリマーを使用することが分子中に多くのカチオン成分を導入できることから好ましい。

カチオン性付与剤としてアミン化合物を合成する場合の不飽和化合物（ｄ）の使用量は、特に限定しないが、ポリアミン（ｃ）が有する一級または二級アミノ基が有する活性水素１モルに対して、好ましくは０．５～１．２モル、さらに好ましくは０．８～１モルである。不飽和化合物（ｄ）の使用量が０．５モルより少ないとアミン成分が残留し、長期の保存には適さない。また、不飽和化合物（ｄ）の使用量が１．２モルより多いと遊離の不飽和化合物が多く残存するため好ましくない。

なお、このカチオン性付与剤としてのアミン化合物を合成する場合は、不飽和化合物（ｄ）の１０～１００モル％、好ましくは４０～１００モル％が上述した四級アンモニウム塩基含有の不飽和化合物（ｄ）であることが好ましく、不飽和化合物全体に対する四級アンモニウム塩基含有の不飽和化合物の量が１０モル％より少ないと、カチオン性付与剤として十分機能できない。

カチオン性付与剤の配合量はインキ受理層形成用被覆剤中の全固形分の３０％以下が好ましく、さらに好ましくは２０重量％以下である。カチオン性付与剤の配合量が３０％より多いと、耐水性などの塗膜特性が低下するため好ましくない。

本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤は、印刷適性や塗膜特性を向上させる目的で、有機・無機のフィラーを含んでもよい。

本発明において有機フィラーとしては、デンプン等の天然物、ポリメチルメタアクリレートなどのアクリル系、ポリスチレン系、スチレンーアクリル系、ナイロン６、ナイロン１２、ナイロン６－１２等のナイロン系、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、４フッ化エチレン等のオレフィン系、ポリエステル系、フェノール系、ベンゾグアナミン系の樹脂微粒子が挙げられる。

本発明において無機フィラーとしては、クレー、ケイソウ土、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、タルク、カオリン、焼成カオリン、硫酸バリウム、二酸化チタン、硫酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナゾル、擬ベーマタイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、モンモリナイト等の無機フィラーを挙げることができる。

これらの無機フィラーのなかでも、インキ受理層を透明にする場合には、硫酸バリウム、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナゾルが好ましい。また、フィラー成分としてアルミナゾルやコロイダルシリカを使用する場合、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を前述の方法により水性化した後、フィラーと混合すると安定な混合液が得られる。

本発明のインキ受理層形成用被覆剤がフィラーを含む場合、本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂にフィラーを単に混合させるだけでなく、マイケル付

加型ウレタンウレア樹脂にフィラーをグラフトさせることにより塗膜性能をさらに向上することができる。特にフィラーの配合率が高い場合、フィラーと樹脂をグラフトさせると、塗膜の機械特性が飛躍的に向上するため好ましい。

具体的には、１）不飽和化合物（ｄ）や反応停止剤（ｆ）として水酸基、カルボキシル基を有する化合物、および不飽和化合物（ｄ）としてエポキシ基含有アクリレートを使用した場合、

２）不飽和化合物（ｄ）として、既述のモノアルキロール（メタ）アクリルアミドやジアルキロール（メタ）アクリルアミドなどメチロール基またはＮ－アルコキシメチル基を有する窒素含有不飽和化合物を使用した場合、

３）不飽和化合物（ｄ）や反応停止剤（ｆ）としてアルコキシシリル基を有する化合物を使用した場合には、

得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂にフィラーをグラフトさせることができる。

マイケル付加型ウレタンウレア樹脂が水酸基、カルボキシル基、及びエポキシ基を有する場合、樹脂とフィラーの混合液中にシランカップリング剤を添加し、４０～１００℃、１０分～３時間加熱撹拌することにより樹脂とフィラーのグラフト化が可能である。

また、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂がメチロール基またはＮ－アルコキシメチル基を有する場合、樹脂とフィラーの混合液を必要に応じて酸触媒の存在下に加熱撹拌することにより樹脂とフィラーのグラフト化が可能である。

マイケル付加型ウレタンウレア樹脂がアルコキシシリル基を有する場合、樹脂とフィラーの混合液を４０～１００℃、１０分～３時間加熱撹拌することにより樹脂とフィラーのグラフト化が可能である。

アルミナゾルやコロイダルシリカにマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をグラフトさせる場合、前述の方法により樹脂を水性化してからフィラーを混合するか、グラフト反応時に樹脂を水性化することが安定なグラフト体が得られることから好ましい。

フィラーの配合量は、フィラー配合の目的により異なるが、例えば、ブロッキ

ング防止や塗膜の機械的特性の向上を目的とする場合には、被覆剤の全量を基準とし、好ましくは５～５０重量％、さらに好ましくは１０～４０重量％であり、５０重量％より多いと塗膜の機械特性、特に折り曲げ性、伸張性が低下する。また、インキの乾燥性の向上を目的とする場合には、フィラーの配合量は好ましくは５０～９５重量％、さらに好ましくは６０～９０重量％であり、５０～９５重量％より少ない場合には十分な効果が得られない。

（記録材について）

本発明の記録材は、基材上に上記インキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を備え、良好な水性インキの定着性を有する。

本発明のインキ受理層形成用被覆剤を用いて水性インキ用の受理層を設ける場合、インキ受理層形成用被覆剤に使用される本発明のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を合成するのに用いられるポリオール（ａ）は、エチレンオキサイド及びエチレングリコールによって形成されるポリアルキレングリコール鎖を含有することが、吸水性が樹脂に付与されるため好ましい。特に、マイケル付加型ウレタンウレア樹脂中のポリアルキレングリコール鎖の含有率が４０～７０重量％の範囲であることが水性インキの吸収の点から望ましい。ポリアルキレングリコール鎖の含有率が４０重量％未満であると、インキの吸収性が遅く、ドットゲイン（ドットの膨れ）を生じたり、滲みを生じたりするため鮮明な画像が得られない。また、ポリアルキレングリコール鎖の含有率が７０重量％を超えると、タックが強くブロッキングの原因となり、耐水性も低下する。さらに、ポリアルキレングリコール鎖の含有率が４５～６０重量％であることが、吸水性、耐水性及びインキ受理層の成膜性のバランスの点から望ましい。

受理層は基材の少なくとも一方の面に形成され、その形成方法には、インキ受理層の構成成分を塗料化した後に、従来公知のコーティング方式を使用することができる。コーティング方式としては、例えば、スプレー、スピンコーター、ダイコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、ディップコーター、コンマコーター等を用いることができる。

受理層の厚さは一般に５～１００μであり、インキ吸収性、密着性、コスト等

のバランスからは１０～５０μであることが好ましい。

受理層を設ける基材としては、例えば、紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、硬質ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリイミド、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリブテン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル等のプラスチックフィルムを挙げることができる。その他に各種の不織布、合成紙、金属箔、あるいはこれらを組み合わせた複合シート、金属、木材、ガラス等も使用することができる。但し、基材表面の表面自由エネルギーは２０～６０ＭＮ／ｍの範囲であることが望ましく、基材と受理層の密着性を改善するために、基材の表面にコロナ処理、プラズマ処理したり、あるいは基材との密着性に優れた樹脂を基材にコーティングしてもよい。

実施例

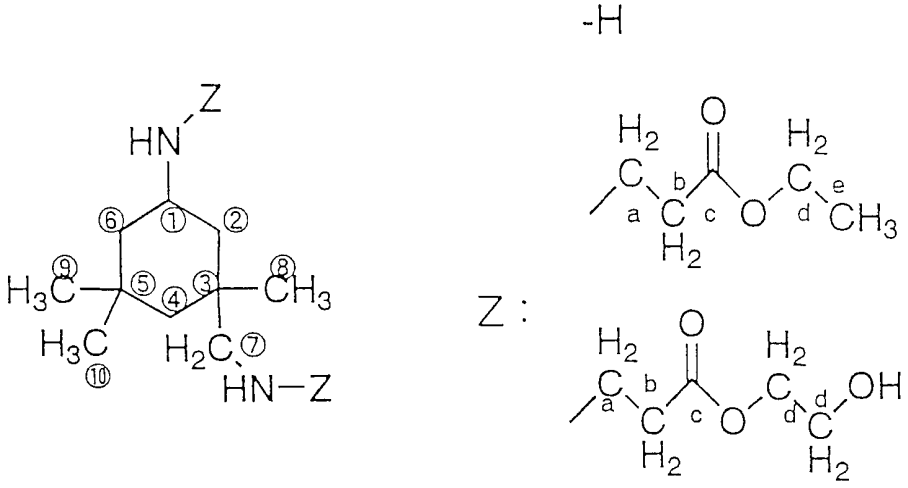
次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下に合成例を示す。

合成例１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）３００ｇ、トルエン３００ｇを仕込み、エチルアクリレート（ＥＡ）１７６ｇおよび２－ヒドロキシエチルアクリレート１８４ｇを室温で滴下した。滴下終了後、８０℃で１時間反応させた後、トルエン３６０ｇを加えたものを化合物（１）とする。得られた化合物（１）の^{13}Ｃ－ＮＭＲチャートを図１に、その帰属を下記に示す。

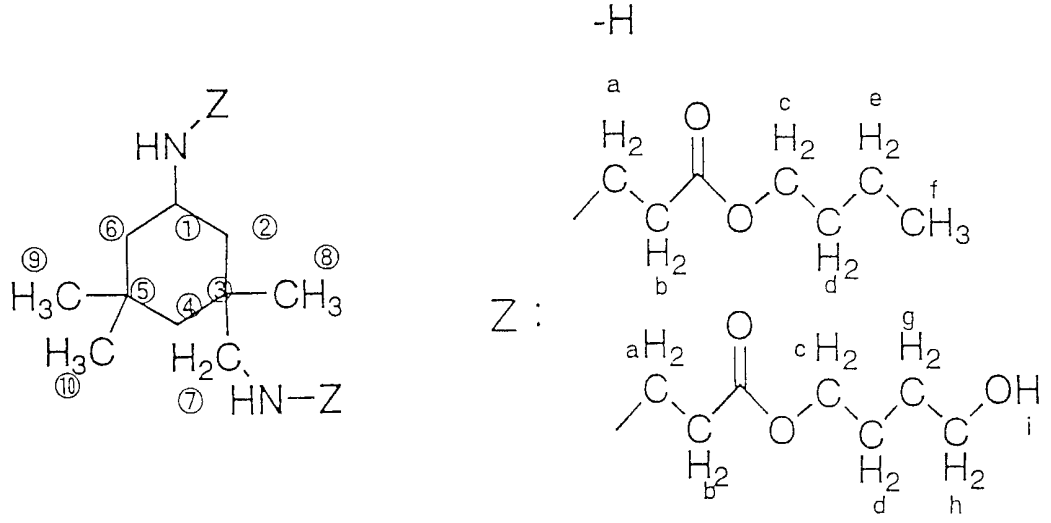
帰属の構造式



合成例２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）３００ｇ、トルエン３００ｇを仕込み、ｎ－ブチルアクリレート２２６ｇ、および４－ヒドロキシブチルアクリレート２２９ｇを室温で滴下した。滴下終了後、８０℃で１時間反応させた後、トルエン４５５ｇを加えたものを化合物（２）とする。得られた化合物（２）のＮＭＲチャートを図２に、その帰属を下記に示す。

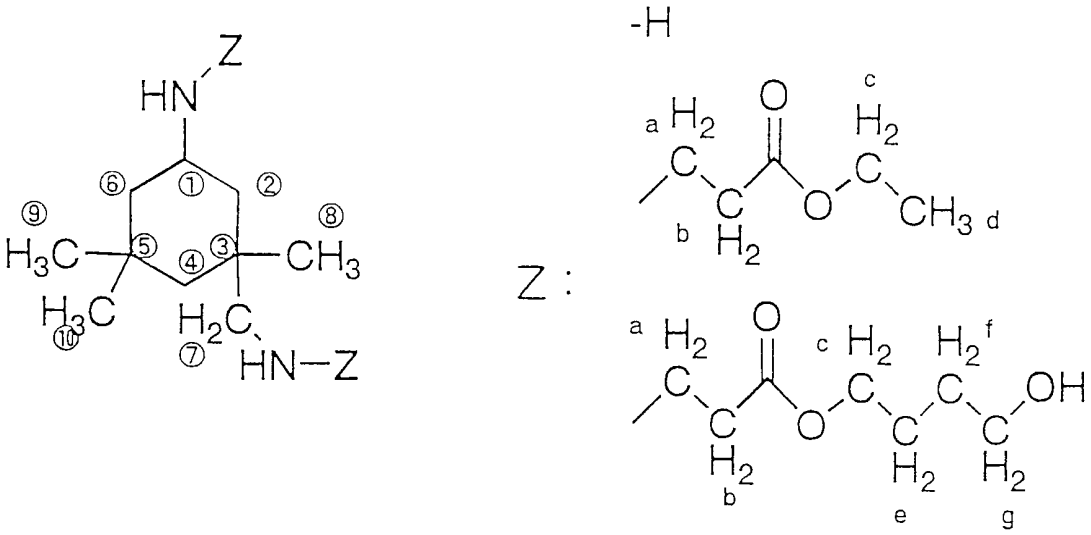
帰属の構造式



合成例３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）３００ｇ、トルエン３００ｇを仕込み、エチルアクリレート１７６ｇ、および４－ヒドロキシブチルアクリレート２２９ｇを室温で滴下した。滴下終了後、８０℃で１時間反応させた後、トルエン４０５ｇを加えたものを化合物（３）とする。得られた化合物（３）のＮＭＲチャートを図３に、その帰属を下記に示す。

帰属の構造式



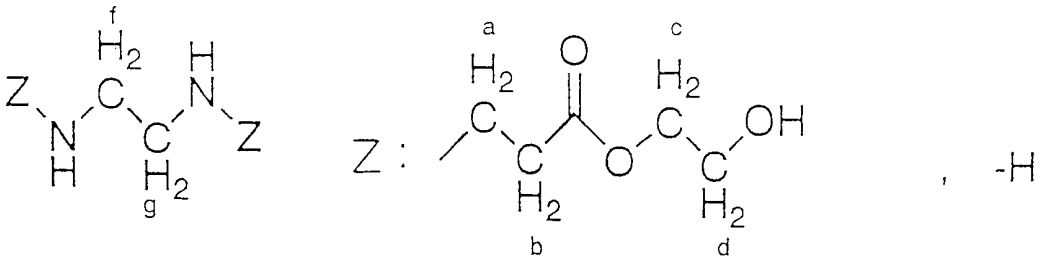
合成例４～８

表１に示した組成で、合成例１と同様の方法で化合物（４）～（８）を合成した。

合成例９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにエチレンジアミン（ＥＤ）６０ｇ、メタノール（ＭｅＯＨ）６０ｇを仕込み、２－ヒドロキシエチルアクリレート２３２ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、ＭｅＯＨ２３２ｇを加えたものを化合物（９）とする。得られた化合物（９）のＮＭＲチャートを図４に、その帰属を下記に示す。

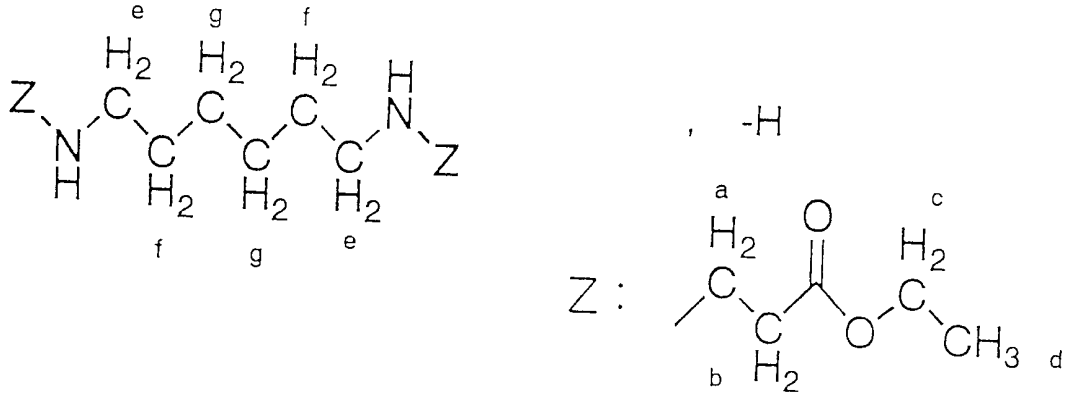
帰属の構造式



合成例１０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにヘキサメチレンジアミン（ＨＭＤＡ）１１６ｇ、ＭｅＯＨ１１６ｇを仕込み、ＥＡ１９０ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、ＭｅＯＨ１９０ｇを加えたものを化合物（１０）とする。得られた化合物（１０）のＮＭＲチャートを図５に、その帰属を下記に示す。

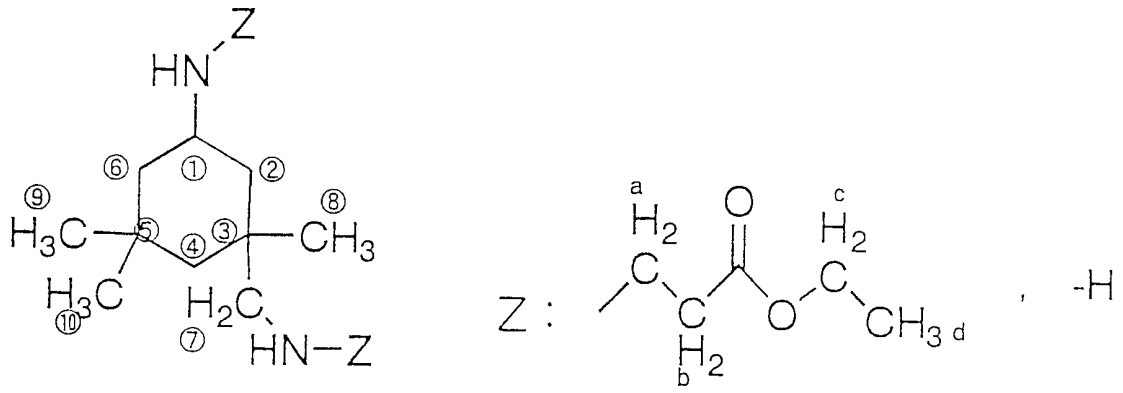
帰属の構造式



合成例１１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ１７０ｇ、ＭｅＯＨ１７０ｇを仕込み、ＥＡ１９０ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、ＭｅＯＨ１９０ｇを加えたものを化合物（１１）とする。得られた化合物（１１）のＮＭＲチャートを図６に、その帰属を下記に示す。

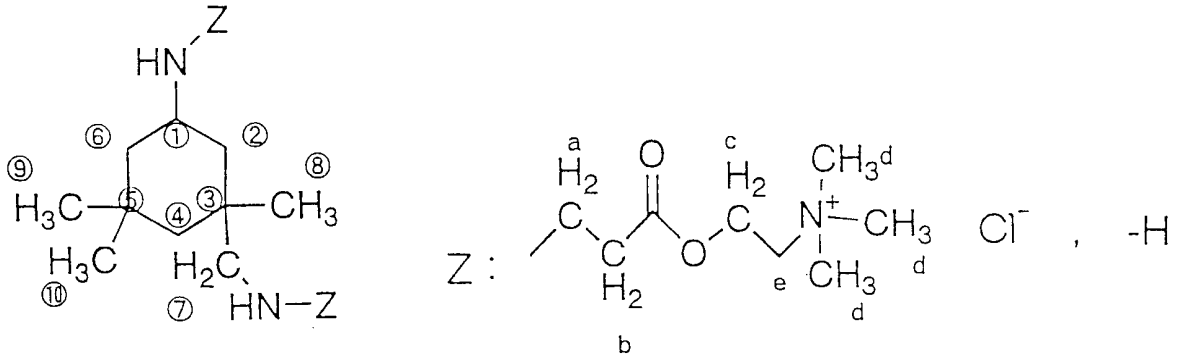
帰属の構造式



合成例１２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ８５ｇ、ＭｅＯＨ８５ｇを仕込み、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（７９％水溶液）２２７ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で３時間反応させた後、ＭｅＯＨでＮＶ（不揮発分）を５０％に調整したものを化合物（１２）とする。得られた化合物（１２）のＮＭＲチャートを図７に、その帰属を下記に示す。

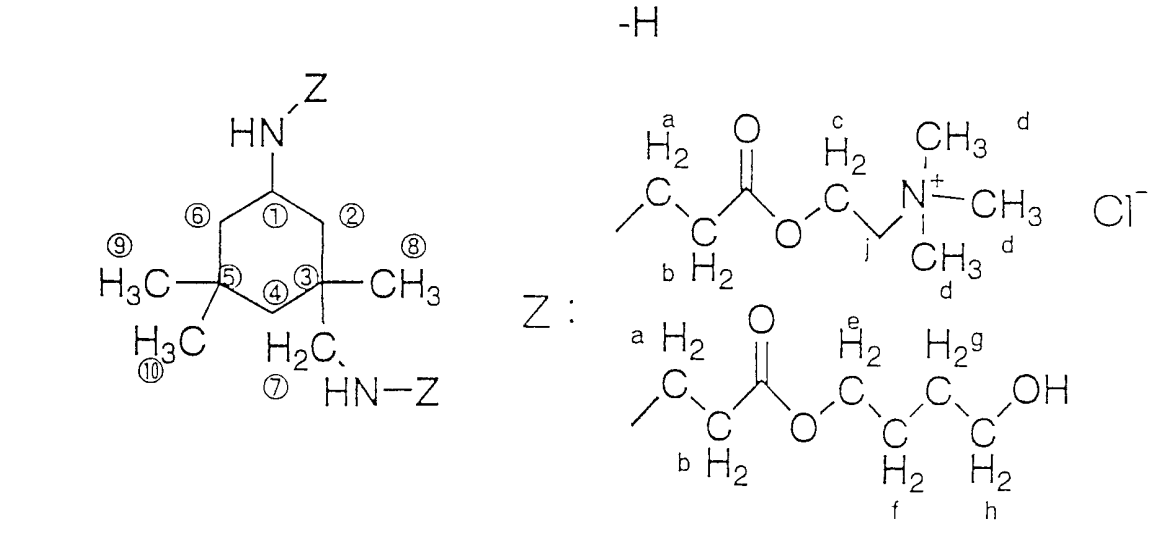
帰属の構造式



合成例１３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ１７０ｇ、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）１７０ｇを仕込み、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（７９％水溶液）３１９ｇ、および４－ヒドロキシブチルアクリレート７２ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、ＩＰＡでＮＶを５０％に調整したものを化合物（１３）とする。得られた化合物（１３）のＮＭＲチャートを図８に、その帰属を下記に示す。

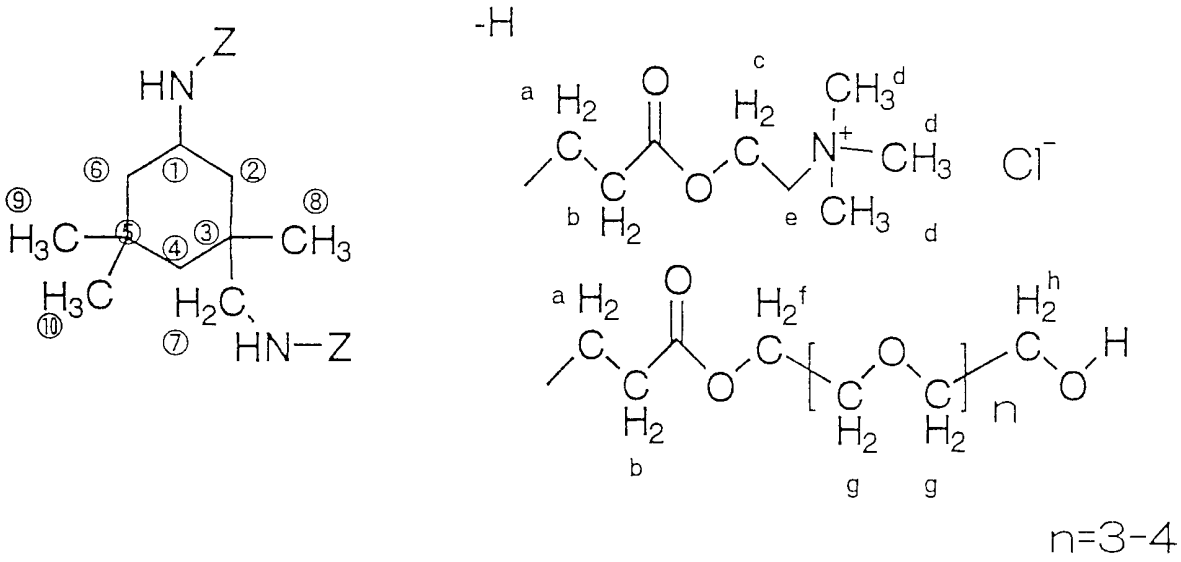
帰属の構造式



合成例１４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ１７０ｇ、ＩＰＡ１７０ｇを仕込み、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（７９％水溶液）２９４ｇ、およびポリエチレングリコール（平均重合度＝４．５）アクリレート（ブレンマーＡＥ２００、日本油脂（株）社製）１７０ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で３時間反応させた後、ＩＰＡでＮＶを５０％に調整したものを化合物（１４）とする。得られた化合物（１４）のＮＭＲチャートを図９に、その帰属を下記に示す。

帰属の構造式



合成例１５～２１

表１に示した組成で、合成例１と同様の方法で化合物（１５）～（２１）を合成した。

合成例２２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに、Ａｃｔｉｌａｎｅ４２３（ＡＫＣＲＯＳ　ｃｈｅｍｉｃａｌ）１０６ｇ、エチルアクリレート３６ｇ、トルエン１４１ｇを仕込みイソホロンジアミン６０ｇ

を室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、トルエン６０ｇを加えたものを化合物（２２）とした。

合成例２３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに、Ａｃｔｉｌａｎｅ４２１（ＡＫＣＲＯＳ　ｃｈｅｍｉｃａｌ）１０６ｇ、エチルアクリレート３６ｇ、トルエン１４１ｇを仕込みイソホロンジアミン６０ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、トルエン６０ｇを加えたものを化合物（２３）とした。

合成例２４

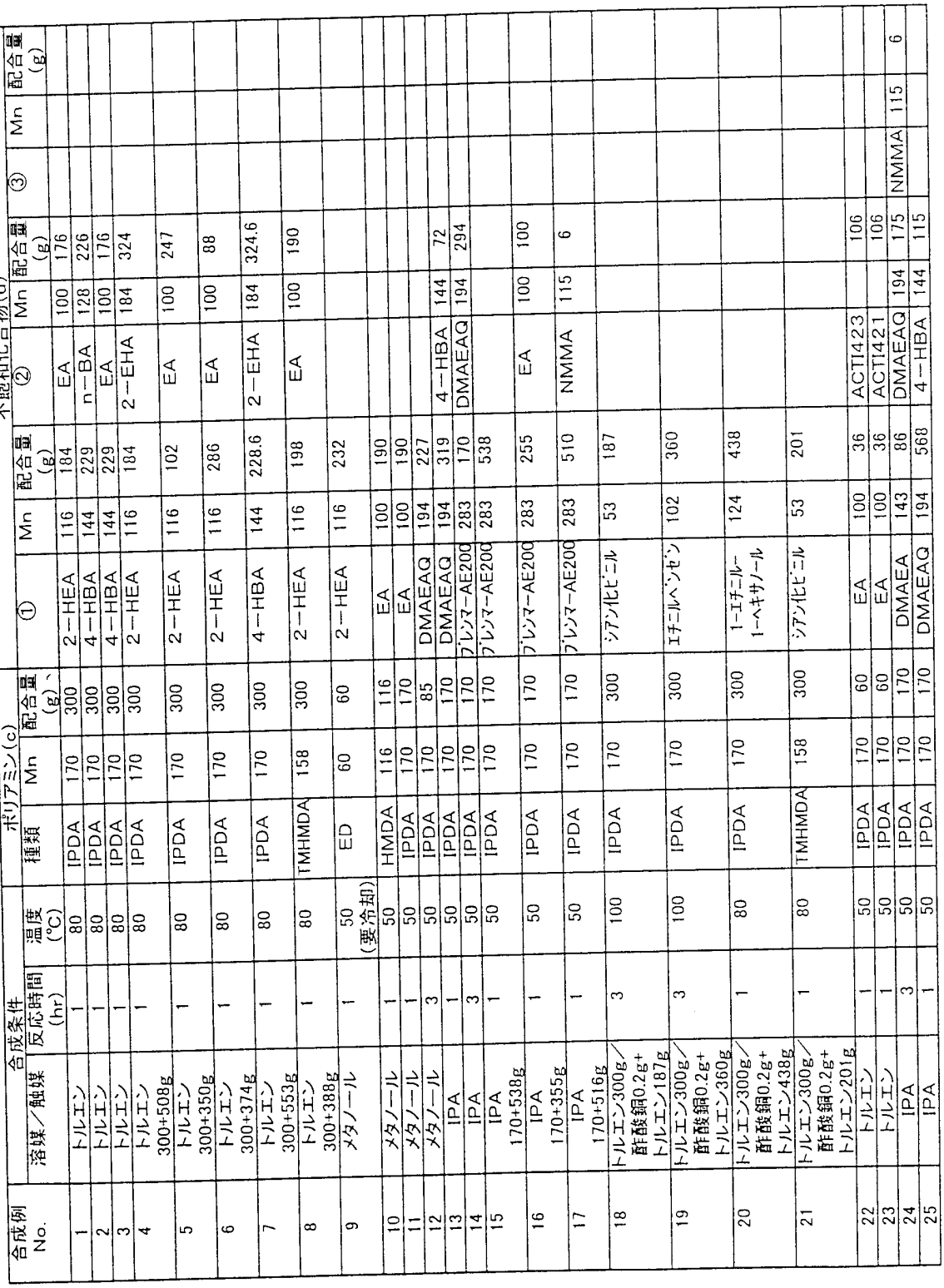
撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ１７０ｇ、ＩＰＡ１７０ｇを仕込み、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（７９％水溶液）１７５ｇ、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチル８６ｇ、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド（ＮＭＭＡ）６ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で３時間反応させた後、ＩＰＡでＮＶを５０％に調整したものを化合物（２４）とする。

合成例２５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＩＰＤＡ１７０ｇ、ＩＰＡ１７０ｇを仕込み、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩（７９％水溶液）５６８ｇ、および４－ヒドロキシブチルアクリレート１１５ｇを室温で滴下した。滴下終了後、５０℃で１時間反応させた後、ＩＰＡでＮＶを５０％に調整したものを化合物（２５）とする。

表１に合成例１～２５で使用した原料および得られたアミン化合物（Ｂ）の分子量を記載する。

表 1



合成例 No.	合成条件			ポリアミン(c)			不飽和化合物(d)								
	溶媒／触媒	反応時間 (hr)	温度 (℃)	種類	Mn	配合量 (g)、	①	Mn	配合量 (g)	②	Mn	配合量 (g)	③	Mn	配合量 (g)
1	トルエン	1	80	IPDA	170	300	2−HEA	116	184	EA	100	176			
2	トルエン	1	80	IPDA	170	300	4−HBA	144	229	n−BA	128	226			
3	トルエン	1	80	IPDA	170	300	4−HBA	144	229	EA	100	176			
4	トルエン 300+508g	1	80	IPDA	170	300	2−HEA	116	184	2−EHA	184	324			
5	トルエン 300+350g	1	80	IPDA	170	300	2−HEA	116	102	EA	100	247			
6	トルエン 300+374g	1	80	IPDA	170	300	2−HEA	116	286	EA	100	88			
7	トルエン 300+553g	1	80	IPDA	170	300	4−HBA	144	228.6	2−EHA	184	324.6			
8	トルエン 300+388g	1	80	TMHMDA	158	300	2−HEA	116	198	EA	100	190			
9	メタノール	1	50 (要冷却)	ED	60	60	2−HEA	116	232						
10	メタノール	1	50	HMDA	116	116	EA	100	190						
11	メタノール	1	50	IPDA	170	170	EA	100	190						
12	メタノール	3	50	IPDA	170	85	DMAEAQ	194	227						
13	IPA	1	50	IPDA	170	170	DMAEAQ	194	319	4−HBA	144	72			
14	IPA	3	50	IPDA	170	170	ﾌﾟﾚﾝﾏｰAE200	283	170	DMAEAQ	194	294			
15	IPA 170+538g	1	50	IPDA	170	170	ﾌﾟﾚﾝﾏｰAE200	283	538						
16	IPA 170+355g	1	50	IPDA	170	170	ﾌﾟﾚﾝﾏｰAE200	283	255	EA	100	100			
17	IPA 170+516g	1	50	IPDA	170	170	ﾌﾟﾚﾝﾏｰAE200	283	510	NMMA	115	6			
18	トルエン300g／酢酸銅0.2g+トルエン187g	3	100	IPDA	170	300	ｼｱﾝ化ﾋﾞﾆﾙ	53	187						
19	トルエン300g／酢酸銅0.2g+トルエン360g	3	100	IPDA	170	300	ｴﾁﾆﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ	102	360						
20	トルエン300g／酢酸銅0.2g+トルエン438g	1	80	IPDA	170	300	1−ｴﾁﾆﾙ−1−ﾍｷｻﾉｰﾙ	124	438						
21	トルエン300g／酢酸銅0.2g+トルエン201g	1	80	TMHMDA	158	300	ｼｱﾝ化ﾋﾞﾆﾙ	53	201						
22	トルエン	1	50	IPDA	170	60	EA	100	36	ACTI423		106			
23	トルエン	1	50	IPDA	170	60	EA	100	36	ACTI421		106			
24	IPA	3	50	IPDA	170	170	DMAEA	143	86	DMAEAQ	194	175	NMMA	115	6
25	IPA	1	50	IPDA	170	170	DMAEAQ	194	568	4−HBA	144	115			

実施例１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（４）６１ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，８００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２）５３ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，８００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量はＭｎ２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは１１０，０００であった。なお、得られた樹脂のＩＲ吸収スペクトルを図１０に示す。

実施例３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコ

にポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（３）５２ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，８００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは１１０，０００であった。なお、得られた樹脂のＩＲ吸収スペクトルを図１１に示す。

実施例４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）５０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは３０，０００、重量平均分子量Ｍｗは１００，０００であった。なお、得られた樹脂のＩＲ吸収スペクトルを図１２に示す。

実施例５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、Ｏ

H価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（８）４８ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２８，０００、重量平均分子量Ｍｗは１１０，０００であった。

実施例６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）１２９ｇ、ポリエステルポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、クラレ株式会社製）１２８ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０３ｇ、２－エチルヘキサン酸錫０．０２ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行う。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）５０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は５，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、ヘキサメチレンジイソシアネート３２ｇ、トルエン６４ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕

込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）５０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は４，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは３０，０００、重量平均分子量Ｍｗは１１０，０００であった。

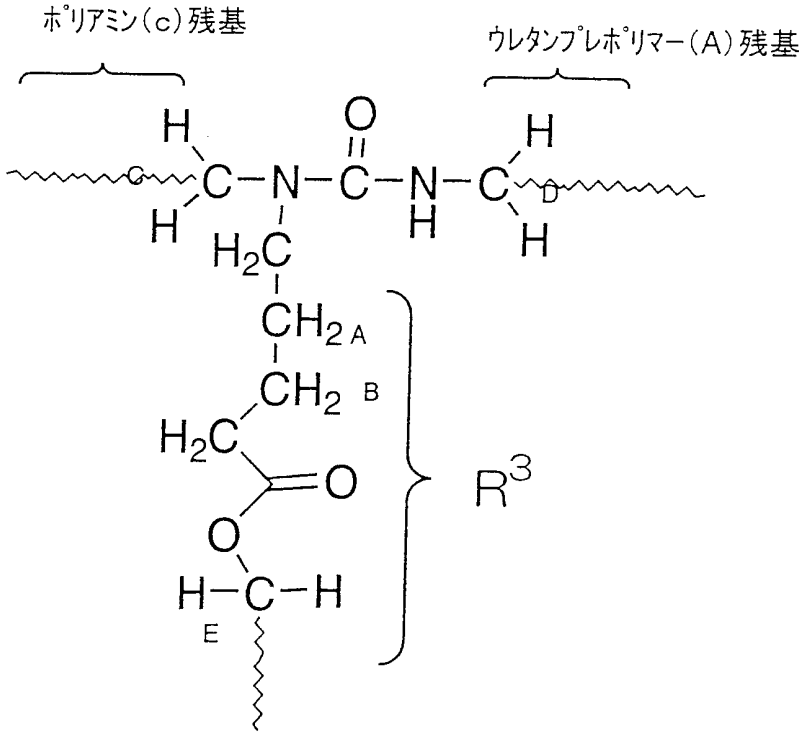
実施例８

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、４，４　－ジフェニルメタンジイソシアネート４４ｇ、トルエン７６ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）５０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は４，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２６，０００、重量平均分子量Ｍｗは８５，０００であった。

実施例９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））２２３．５ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）５．５ｇ，ジメチロールブタン酸３０ｇイソホロンジイソシアネート１２６．２ｇ、メチルエチルケトン３２５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０９３ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ３６０ｇを加えた後、化合物（１２）２５８ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ４．０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ

特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。この反応溶液はやや白濁していたが水１８０ｇを加えると透明な溶液になった。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液の固形分は３３％、粘度は２，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１０，０００、重量平均分子量Ｍｗは１８，０００であった。得られたウレタンウレアのＩＲチャートを図１３に、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１６に、その帰属を下記に示す。



実施例１０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））４７．５ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．１ｇ，ジメチロールブタン酸６．３ｇイソホロンジイソシアネート２６．７ｇ、メチルエチルケトン５５ｇ、触媒としてジブ

チル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ１１０ｇを加えた後、化合物（１３）２４．５ｇとＩＰＤＡ４．４ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ１．０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ－１）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３５％、粘度は２，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１２，０００、重量平均分子量Ｍｗは２０，０００であった。得られたウレタンウレアのＩＲチャートを図１４に、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１７に示す。その帰属は実施例９で示したものと同じである。

実施例１１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））４６．５ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．１ｇ，ジメチロールブタン酸６．２ｇイソホロンジイソシアネート２６．３ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ１０５ｇを加えた後、化合物（１４）２９ｇとＩＰＤＡ４．４ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ１．０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ－１）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３７％、粘度は２，２００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１２，８００、重量平均分子量Ｍｗは２２，５００であった。得られたウレタンウレアのＩＲチャートを図１５に、^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを図１８に示す。その帰属は実施例９で示したものと同じである。

実施例１２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、Ｏ

H価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１８）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは９５，０００であった。

実施例１３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１９）５０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは９４，０００であった。

実施例１４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２

２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２０）５６ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは９６，０００であった。

実施例１５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２１）３５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２９，０００、重量平均分子量Ｍｗは１００，０００であった。

実施例１６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）１２９ｇ、ポリエステルポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、クラレ株式会社製）１２８ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０３ｇ、２－エチルヘキサン酸錫０．０２ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１８）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬

産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２４，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例１７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、ヘキサメチレンジイソシアネート３２ｇ、トルエン６４ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１８）３５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは９８，０００であった。

実施例１８

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、４，４　－ジフェニルメタンジイソシアネート４４ｇ、トルエン７６ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１８）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２３，０００、重量平均分子量Ｍｗは８３，０００であった。

実施例１９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）５０．９ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．２５ｇ，ジメチロールブタン酸６．８ｇ、イソホロンジイソシアネート２８．８ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、ＩＰＤＡ１２．３ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ－１）が消失していることを確認した後さらに、ポリエチレングリコール（平均重合度＝４．５）アクリレート４．１ｇを加えて５０℃で２時間反応させた。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３５％、粘度は２，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１２，０００、重量平均分子量Ｍｗは２５，０００であった。

実施例２０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）４０ｇを１時間で滴下し、反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３．５，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２２，０００、重量平均分子量Ｍｗは７５，０００であった。

実施例２１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（

ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２２）２０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２０，０００、重量平均分子量Ｍｗあは０，０００であった。

実施例２２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２３）２５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２２，０００、重量平均分子量Ｍｗは７０，０００であった。

実施例２３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、ヘキサメチレンジイソシアネート３２ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２２）２５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成

した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２２，０００、重量平均分子量Ｍｗは６８，０００であった。

実施例２４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、クラレ株式会社製）２５４ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２２）２０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２０ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１８，０００、重量平均分子量Ｍｗは６０，０００であった。

実施例２５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１６０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２２）２０ｇを１時間で滴下し反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，４００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１９，０００、重量平均分子量Ｍｗは５８，０００であった。

実施例２６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２５９ｇ、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート４１ｇ、トルエン７６ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）３６ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は２，８００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２７，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例２７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（４）４４ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は４，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２０，０００、重量平均分子量Ｍｗは８０，０００であった。

実施例２８

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０

．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は4，２００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２３，０００、重量平均分子量Ｍｗは９２，０００であった。

実施例２９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２５８ｇ、リシンジイソシアネート（協和発酵工業株式会社製）４２ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は１８，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２６，０００、重量平均分子量Ｍｗは８９，０００であった。

実施例３０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２５８ｇ、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート４１ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）３９ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社

製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は１５，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２４，０００、重量平均分子量Ｍｗは８２，０００であった。

実施例３１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２５７ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２０）４０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は６，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは８４，０００であった。

実施例３２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）１２６ｇ、ポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）１３１ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）４０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は４，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２１，０００、重量平均分子量Ｍｗは８０，

０００であった。

実施例３３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにプラクセル　２２０（ポリカプロラクトンジオール、ダイセル化学工業株式会社製）２５６ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）４３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル１５０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）３７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．２ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は７，２００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２２，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例３４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価１１２、三洋化成工業株式会社製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル４００ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（４）８５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は４，２００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２３，０００、重量平均分子量Ｍｗは９６，０００であった。

実施例３５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、Ｏ

H価１１２、三洋化成工業株式会社製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル３９６ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）６９ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は４，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは１０５，０００であった。

実施例３６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価１１２、三洋化成工業株式会社製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル３９８ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２）７９ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は４，４００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２４，０００、重量平均分子量Ｍｗは１００，０００であった。

実施例３７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価１１２、三洋化成工業株式会社製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エ

チル３９５ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（８）６７ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は４，６００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２６，０００、重量平均分子量Ｍｗは１０８，０００であった。

実施例３８

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価１１２、三洋化成工業株式会社製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル３９７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（２０）７５ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は４，４００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２４，０００、重量平均分子量Ｍｗは１０２，０００であった。

実施例３９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにＰＬＡＣＣＥＬ２１０（２官能カプロラクトンポリオール、ＯＨ価１１４、ダイセル化学工業株式会社製）２２４ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７６ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル３９６ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）７０ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は５，４００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２４

，０００、重量平均分子量Ｍｗは１０２，０００であった。

実施例４０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－１０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価１１２、株式会社クラレ製）２２５ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）７５ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル３８６ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）６９ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は５，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２１，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

実施例４１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）２４６ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）５３ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２７ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）７４ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は３，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２３，０００、重量平均分子量Ｍｗは９５，０００であった。

実施例４２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－１０００（２官能ポリエーテルポリオール、Ｏ

H価１１２、三洋化成工業株式会社製）２０８ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）９２ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル４１０ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、化合物（１）１２８ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）２．１ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は３，０００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは２０，０００、重量平均分子量Ｍｗは６０，０００であった。

実施例４３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）４５．２ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．１ｇ，ジメチロールブタン酸６．０ｇ、イソホロンジイソシアネート２５．５ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（１－１）４２．５ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．９ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液の固形分は３７％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓ、固形分の数平均分子量Ｍｎは１１，０００、重量平均分子量Ｍｗは２０，０００の透明な溶液であった。

実施例４４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））４８．３ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．２ｇ，ジメチロールブタン酸６．４５ｇ、イソホロンジイソシアネート２７．３ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時

間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（１２）２５．２ｇ、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）４．５ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．８５ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液は、固形分３８％、粘度２，１００ｍＰＡ・ｓの透明な溶液であり、固形分の数平均分子量Ｍｎは９，０００、重量平均分子量Ｍｗは１６，０００であった。

実施例４５

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）７１．３ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．７５ｇ、イソホロンジイソシアネート１４．５ｇ、メチルエチルケトン８０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し４．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ７０ｇを加えた後、化合物（１２）２６．８ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．４５ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。この反応溶液はやや白濁していたが水５０ｇを加えると透明な溶液になった。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液の固形分は３７．５％、粘度は１，４００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１１０００、重量平均分子量Ｍｗは１８，７００であった。

実施例４６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）７３．９ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．８０ｇ、イソホロンジイソシアネート１５．０ｇ、メチルエチルケトン８０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し４．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物

（１２）１３．９ｇ、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）２．５ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．４６ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。この反応溶液はやや白濁していたが水５０ｇを加えると透明な溶液になった。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液は無色透明であり、固形分は３７．５％、粘度は１，６５０ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１１，０００、重量平均分子量Ｍｗは１８，９００であった。

実施例４７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに実施例１０で得られた樹脂溶液（ＮＶ３５％）１４３ｇにアンモニア水（２８％）２．６ｇを添加し、５０℃で１時間撹拌した後、水１２０ｇを加えマントルヒータの設定を１００℃にし、窒素ガスを５０ｃｍ^3／ｍｉｎ入れ、４００ｒｐｍで撹拌して溶媒を置換した。ＮＶ３５％になったことを確認した後、ＰＨ＝９～１０になるまでアンモニアを追加し、コロイダルシリカ（触媒化学製：カタロイドＳＩ－３０　ＮＶ３０％）　６６７ｇを滴下ロートに仕込み２０分で滴下混合した。得られた溶液のＮＶは３１％であった。

実施例４８

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに実施例４７で得られた樹脂溶液１００ｇを仕込み、さらにγ－アミノプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ９０３）０．０６５ｇを添加し、７０℃、２時間加熱撹拌し、グラフト化処理を行った。得られた溶液のＮＶは３３％であった。

実施例４９

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））４５．０ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．１ｇ，ジメチロールプロピオン酸５．９ｇイソホロンジイソシアネート２５．４ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、

ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（１５）３５ｇとＩＰＤＡ４．２ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．８ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３７．５％、粘度は２，０００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１２，７００、重量平均分子量ＭｗはＷ２３，０００であった。

実施例５０

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）７１．５ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．２ｇ、イソホロンジイソシアネート１４．５ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し４．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（１７）１９．３ｇとＩＰＤＡ２．４ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．４５ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３７％、粘度は２，１００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１０，７００、重量平均分子量Ｍｗは１９，５００であった

実施例５１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）６８．２ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．６７ｇ、Ｎ－メチルジエタノールアミン（ＭＤＡ）０．７１、イソホロンジイソシアネート１６．３ｇ、メチルエチルケトン８０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０１ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（２４）２６．３ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、Ｎ，Ｎ－ジエチル－１，３－プ

ロパンジアミン０．４０ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３６．６％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１１，０００、重量平均分子量Ｍｗは１９，０００であった。

ここで得られた樹脂溶液１５０ｇを撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに仕込み、酢酸とイオン交換水を滴下しながら、７０℃でメチルエチルケトンとＩＰＡをストリッピングにより除去し水性エマルジョンを得た。

実施例５２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００）７４．２ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．８３ｇ、イソホロンジイソシアネート１５．１ｇ、メチルエチルケトン８０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し４．０時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、化合物（２４）１２・２ｇとＩＰＤＡ２．５ｇとを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＤＢＡ０．４７ｇを加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し反応を終了した。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３７％、粘度は２，３００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１０，６００、重量平均分子量Ｍｗは１８，０００であった。

ここで得られた樹脂溶液１５０ｇを撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに仕込み、酢酸とイオン交換水を滴下しながら、７０℃でメチルエチルケトンとＩＰＡをストリッピングにより除去し水性エマルジョンを得た。

実施例５３

実施例５２で得られた樹脂溶液１３５ｇを撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、

温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに仕込み、酢酸とイオン交換水を滴下しながら、８０℃でメチルエチルケトンとＩＰＡをストリッピングにより除去し水性エマルジョンを得た。固形分は３５％であった。さらに、アルミナゾル（触媒化学社製、カタロイドＡＳ－２　ＮＶ１０％）２０００ｇを滴下ロートに仕込み、１０分間で滴下した。さらに温度設定を１００℃に上げ、ＮＶを２０％まであげ、アルミナゾルのグラフト化を完了した。得られた分散液はやや黄色がかったチキソ性を有する液体であった。

実施例５４

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））５０．９ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．２５ｇ，ジメチロールブタン酸６．８ｇ、イソホロンジイソシアネート２８．８ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ８０ｇを加えた後、ＩＰＤＡ１２．３ｇを３０分で滴下し、さらに５０℃で１時間反応した後、ＩＲチャートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認した後さらに、アクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩３．５ｇを加えて５０℃で２時間反応させた。得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３５％、粘度は１，９００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１１，０００、重量平均分子量Ｍｗは２２，０００であった。

比較例１

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエーテルポリオールＰＰ－２０００（２官能ポリエーテルポリオール、ＯＨ価５６、三洋化成工業株式会社製）１８２ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）１８．５ｇ、トルエン２００ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し３時間反応を行った。ＩＲで残存イソシアナト基を確認し消えていた時、反応を終了し冷却

した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は３，５００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは２５，０００、重量平均分子量Ｍｗは９５，０００であった。

比較例２

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエステルポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、クラレ株式会社製）１８５．５ｇ、ヘキサメチレンジイソシアネート１４．５ｇ、トルエン２００ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し３時間反応を行った。ＩＲで残存イソシアナト基を確認し消えていた時、反応を終了し冷却した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は４，５００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは３０，０００、重量平均分子量Ｍｗは９０，０００であった。

比較例３

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコに１，６－ヘキサンジオール３５．４ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）８８．８ｇ、トルエン１２４ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温し２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、４０℃まで冷却し、イソホロンジアミンの４４％（重量／重量）トルエン溶液１５４ｇを１時間で滴下し、さらに１時間熟成した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（長瀬産業株式会社製）１７．８ｇを加えて反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は１，５００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは２，０００、重量平均分子量Ｍｗは７，０００であった。

比較例４

撹拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにブチルアクリレート７５ｇ、２－エチルヘキシルアクリレート２０ｇ、２－ヒドロキシエチルアクリレート５ｇ、酢酸エチル１３５ｇ、トルエン１５ｇ、過酸化ベンゾイル０．２ｇからなる溶液を還流冷却器を備えた反応器に入れ、窒素ガス気流下８０

～８５℃にて８時間反応を行った。この溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は５，２００ｍＰＡ・ｓであった。

比較例５

撹拌機、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにブチルアクリレート７５ｇ、２－エチルヘキシルアクリレート５ｇ、酢酸エチル１３５ｇ、トルエン１５ｇ、過酸化ベンゾイル０．２ｇからなる溶液を還流冷却器を備えた反応器に入れ、窒素ガス気流下８０～８５℃にて８時間反応を行った。この溶液は無色透明で固形分は４０％、粘度は５，２００ｍＰＡ・ｓであった。

比較例６

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにクラレポリオールＰ－２０１０（２官能ポリエステルポリオール、ＯＨ価５６、株式会社クラレ製）２７１ｇ、イソホロンジイソシアネート（ヒュルスジャパン株式会社製）２９ｇ、トルエン７５ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを仕込み、１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。滴定でイソシアナト基消失を確認した後、４０℃まで冷却し、酢酸エチル２２５ｇ、アセチルアセトン０．９ｇを加えた後、さらに１時間熟成し反応を終了した。この反応溶液は無色透明で固形分は５０％、粘度は１７，０００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは４６，０００、重量平均分子量Ｍｗは１１０，０００であった。

比較例７

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリエチレングリコール（Ｍｗ＝２０００））５２．０ｇ、ポリテトラエチレングリコール（Ｍｗ＝３０００）１．２７ｇ，ジメチロールブタン酸６．９ｇ、イソホロンジイソシアネート２９．４ｇ、メチルエチルケトン７０ｇ、触媒としてジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを仕込み、８５℃まで徐々に昇温し３．５時間反応を行った。滴定でイソシアナト基残量を確認した後、３０℃まで冷却し、ＩＰＡ９０ｇを加えた後、ＩＰＤＡ９．７ｇを３０分で滴下し５０℃で１時間反応させた後、さらにＤＢＡ０．７６ｇを加えて５０℃で１時間反応させ、ＩＲチ

ヤートのＮＣＯ特性吸収（２２７０ｃｍ－１）が消失していることを確認した。得られたウレタンウレア樹脂の溶液は無色透明であり、固形分は３８．６％、粘度は２，５００ｍＰＡ・ｓであり、固形分の数平均分子量Ｍｎは１３，０００、重量平均分子量Ｍｗは２２，０００であった。

実施例５５～７０、比較例８～１２

実施例１～８、１２～１８で合成したマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液、および比較例１～４で合成したウレタンウレア樹脂１００ｇの各々に対して硬化剤（Ｄ）としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体の７５％酢酸エチル溶液２ｇを配合し、粘着剤を製造した。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜２５μｍになるように塗工し、１００℃、２分乾燥し、剥離紙上の粘着剤層を基材と貼り合わせて粘着テープを作成し、室温で１週間放置した後、粘着力、保持力、ボールタック、再剥離性の試験をした。

試験方法及び使用した基材は次の通りである。

＜粘着力＞

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）を使用し、放置後、粘着テープから剥離紙を剥離したものを厚さ０．４ｍｍのステンレス板（ＳＵＳ３０４）に２３℃、６５％ＲＨにて貼着し、ＪＩＳに準じてロール圧着し２０分後、ショッパー型剥離試験器にて剥離強度（１８０度ピール、引っ張り速度３００ｍｍ／分；単位ｇ／２５ｍｍ幅）を測定した。

＜保持力＞

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）を使用し、放置後、粘着テープから剥離紙を剥離したものを厚さ０．４ｍｍのステンレス板（ＳＵＳ３０４）に、貼合わせ面積が２５ｍｍ×２５ｍｍになるように貼合わせ、ＪＩＳに準じてロール圧着し、４０℃に２０分間放置後に１ｋｇの荷重をフィルムにかけ、下記のように評価した。

ＮＣ：荷重をかけてから６０分経過時のフィルムの位置と元の位置とのズレが１ｍｍ以下

ＳＤ：１０００秒以内にフィルムが落下

＜ボールタック＞

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）または紙（膜厚３０μｍ）を使用し、Ｊ．Ｄｏｗ式ローリングボール法にて２３℃、６５％ＲＨの条件下でボールタックを測定した。

＜再剥離性＞

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）または、紙（膜厚３０μｍ）を使用し、放置後、粘着テープから剥離紙を剥離したものをステンレス板（ＳＵＳ３０４）、又はガラス板に貼着した後、４０℃、８０％ＲＨの条件下に放置し、次いで２３℃、６５％ＲＨに冷却した後、板からフィルム又は紙を剥離し、粘着剤の残り性を以下の基準で目視で評価した。

◎：被着体である板への粘着剤の移行の全くないもの

○：粘着剤がごくわずかに移行しているが、実用上問題ないもの

△：粘着剤が部分的に移行しているもの

×：粘着剤が完全に移行しているもの

表２に結果、並びにボールタック及び再剥離性の評価に用いた基材を表２に示す。

表２

実施例No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	基材	粘着力（g／25mm幅）	保持力（mm）	ボールタックNo.	再剥離性 SUS	再剥離性 ガラス
55	1	PET	1000	NC	7	◎	◎
56	2	PET	1100	NC	7	◎	◎
57	3	PET	1200	NC	7	◎	◎
58	4	PET	1200	NC	7	◎	◎
59	4	PET	1200	NC	8	◎	◎
60	5	紙	1100	NC	7	○	◎
61	6	PET	900	NC	7	○	◎
62	7	PET	1000	NC	7	◎	◎
63	8	PET	1200	NC	7	◎	◎
64	12	PET	950	NC	6	◎	◎
65	13	PET	930	NC	6	◎	◎
66	14	PET	910	NC	5	◎	◎
67	15	PET	900	NC	5	○	◎
68	16	PET	900	NC	6	○	◎
69	17	PET	940	NC	6	◎	◎
70	18	PET	980	NC	6	◎	◎
比較例8	比較例1	PET	1200	SD	9	×	△
比較例9	比較例2	PET	200	NC	<5	△	△
比較例10	比較例3	PET	800	SD	10	×	△
比較例11	比較例4	PET	900	NC	7	×	△
比較例12	比較例4	紙	900	NC	8	×	△

実施例７１～８１

実施例４、５、２０で合成したウレタン樹脂溶液１００ｇに対して硬化剤（Ｄ）としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体の７５％酢酸エチル溶液２ｇを配合し、さらに必要に応じて酸化防止剤ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、紫外線吸収剤ＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、光安定剤ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）０．５ｇを配合し、粘着剤を製造した。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜２５μｍになるように塗工し、１００℃、２分乾燥し、乾燥し、剥離紙上の粘着剤層を基材と貼り合わせて粘着テープを作成し、室温で１週間放置した後、粘着力、耐候性の試験をした。粘着力の試験方法は前述のとおりであり、耐候性の試験方法は次の通りである。

＜耐候性＞

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）を使用し、放置後、粘着テープから剥離紙を剥離したものを、ステンレス板（ＳＵＳ３０４）、またはガラス板に貼着した後、サンシャインウエザオメーター（スガ試験機株式会社）にて３００時間照射後、テープを板から剥離し、粘着剤の残り性を以下の基準で目視で評価した。

◎：被着体である板への粘着剤の移行の全くないもの

○：粘着剤がごくわずかに移行しているが、実用上問題ないもの

△：粘着剤が部分的に移行しているもの

×：粘着剤が完全に移行しているもの

表３にその結果を示す。

表 3

実施例 No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	硬化剤 (g)	酸化防止剤 (g)	紫外線吸収剤 (g)	光安定剤 (g)	基材	粘着力 (g／25mm幅)	耐候性 SUS	耐候性 ガラス
71	5	2	0.5	0.5	0.5	PET	1100	◎	◎
72	5	2	0.5	0	0	PET	1100	○	○
73	5	2	0.5	0.5	0	PET	1100	◎	○
74	5	2	0.5	0	0.5	PET	1100	○	○
75	4	2	0.5	0.5	0.5	PET	1200	◎	◎
76	4	2	0.5	0	0	PET	1200	○	○
77	4	2	0.5	0.5	0	PET	1200	◎	○
78	4	2	0.5	0	0.5	PET	1200	○	○
79	20	2	0.5	0.5	0.5	PET	1000	◎	○
80	5	2	0	0	0	PET	1100	×	×
81	4	2	0	0	0	PET	1200	△	×

表３から、本発明の粘着剤が劣化防止剤を含む場合には、良好な粘着力のみでなく、良好な耐候性も示すことができることがわかる。

実施例８２～８６

実施例２１～２５で合成したウレタン樹脂溶液１００ｇに対して光重合開始剤として１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｃｉｂａ　Ｇｅｉｇｙ）１ｇを配合し、さらに酸化防止剤ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、紫外線吸収剤ＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、光安定剤ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ配合し、粘着剤を製造した。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜２５μｍになるように塗工し、次いで剥離紙上の粘着剤層を、１００℃、２分乾燥した。ベルトコンベアー式の紫外線照射装置（ＵＳＨＩＯ）を使用して１２０Ｗ／ｃｍの紫外線を照射して粘着剤層を硬化させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）に転写し、粘着力、保持力、ボールタック、再剥離性及び造膜性の試験をした。粘着力、保持力、ボールタック、再剥離性の試験方法は前述のとおりであり、造膜性の試験方法は次の通りである。

＜造膜性＞

前述のベルトコンベアー式の紫外線照射装置（ＵＳＨＩＯ）を使用して１２０Ｗ／ｃｍの紫外線を照射した後の粘着剤層を手で触って評価した。

○：完全に膜を形成しているもの。

△：完全ではないが膜を形成しているもの。

×：膜を形成していないもの。

実施例８７～９０

光重合開始剤を用いなかった以外は実施例８１～８５と同様に粘着テープを作成し、同様の試験をした。

表４に結果を示す。

表４

実施例No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	基材	粘着力（g／25mm幅）	保持力（mm）	ボールタック No.	再剥離性 SUS	再剥離性 ガラス	造膜性
82	21	PET	900	NC	7	◎	◎	○
83	22	PET	800	NC	7	◎	○	○
84	23	PET	700	NC	7	○	○	○
85	24	PET	1400	NC	8	○	○	○
86	25	PET	700	NC	8	○	○	○
87	21	PET	1000	NC	7	×	×	×
88	22	PET	1400	NC	8	×	×	×
89	23	PET	1000	NC	7	×	×	×
90	24	PET	1400	NC	8	×	×	×

表４から本発明の粘着剤を硬化させた場合には、良好な粘着力のみでなく、良好な再剥離性及び造膜性が確実に得られることがわかる。

実施例９１～９９、比較例１３

実施例１、４～８、１４、２６、および比較例５で合成したウレタン樹脂溶液１００ｇに対して硬化剤（Ｄ）としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体７５％酢酸エチル溶液２ｇを配合し、さらに酸化防止剤ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、紫外線吸収剤ＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、光安定剤ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）０．５ｇを配合し、粘着剤を得た。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜３０μｍになるように塗工し、１００℃で２分乾燥し、剥離紙上の粘着剤層を基材と貼り合わせて粘着テープを作成し、室温で１週間放置した後、粘着力、再剥離性、透湿性及び皮膚刺激性の試験をした。粘着力、再剥離性の試験方法は前述のとおりであり、透湿性及び皮膚刺激性の試験方法は次の通りである。

＜透湿性＞

基材として透湿度が３，０００～４，０００である透湿性ウレタンフィルムを用いて、得られた医療用粘着テープの透湿度は防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）（ＪＩＳ　Ｚ０２０８）に従い測定した。

＜皮膚刺激性＞

各々の試験動物の体幹背部被毛を試験の約２４時間前に剪毛した。体重測定後、試験動物１匹につき、約６ｃｍ^{2}の面積で４つの試験箇所を設定し、そのうち２箇所には１８ゲージの注射針を用いて、真皮までは達しないように角化層に井げた状のすり傷を付け（有傷皮膚）、他の２箇所を無処置（無傷皮膚）とした。

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚２５μｍ）を用い、得られたテープを約２ｃｍ×３ｃｍに裁断した検体を無傷及び有傷皮膚の各１箇所ずつに、粘着面が皮膚に接するように貼付した後、絆創膏（日局）で固定した。また、検体全体が皮膚と接触するように、更にブレンダームサージカルテープ［

スリーエムヘルスケア株式会社］で検体を保持した。残りの無傷及び有傷皮膚はそのままにした。

暴露時間は４時間とし、その後検体を取り除き、試験動物の暴露箇所を精製水で清拭した。

検体除去後１，２４，４８及び７２時間に観察を行い、以下の基準に従って２つの項目を採点した。検体除去後７２時間経過時に皮膚反応が認められた場合は、１４日を限度として、反応が消失するまで、観察を続けた。

皮膚反応の評価

１）紅斑及び痂皮の形成［最高点４］

紅斑なし・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・０

非常に軽度な紅斑（かろうじて識別できる）・・・・・・・・・・・・・・・１

はっきりした紅斑・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２

中等度ないし高等度紅斑・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３

高度紅斑からわずかな痂皮の形成（深部損傷まで）・・・・・・・・・・・４

２）浮腫の形成［最高点４］

浮腫なし・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・０

非常に軽度な浮腫（かろうじて識別できる）・・・・・・・・・・・・・・・１

軽度浮腫（はっきりした膨隆による明確な縁が識別できる）・・・・・・・・２

中等度浮腫（約１ｍｍの膨隆）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３

高度浮腫（１ｍｍ以上の膨隆と暴露範囲を超えた広がり）・・・・・・・・・４

Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｇｉｓｔｅｒ（１９７２）に準拠して、検体除去後１，２４及び４８時間経過時の前記採点値の合計を６で除した平均値を、一次刺激性インデックス（Ｐ．Ｉ．Ｉ．）とし、Ｐ．Ｉ．Ｉ．値が０．４以下のものを○、Ｐ．Ｉ．Ｉ．値が０．５以上のものを×として検体の刺激性を評価した。

なお、参考までにＩＳＯ　１０９９３－１０の基準を下記に示す。

ウサギにおける一次刺激反応のカテゴリー	Ｐ．Ｉ．Ｉ
無刺激性	０～０．４
弱い刺激性	０．５～１．９

中等度の刺激性　　２～４．９

強い刺激性　　５～８

表５に結果を示す。

表５

実施例No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	粘着力（g／25mm幅）	再剥離性SUS	透湿性（g／m^2・24h）	皮膚刺激性
91	1	1000	◎	2500	○
92	4	1200	◎	2400	○
93	5	1100	○	2500	○
94	14	600	◎	2500	○
95	6	900	○	2300	○
96	7	1000	◎	2400	○
97	8	1200	◎	2500	○
98	4	1700	○	2600	○
99	26	1800	○	2100	○
比較例13	比較例5	800	×	750	×

実施例１００～１０６、比較例１４、１５

実施例２７～３３、比較合成例５、６で合成したウレタン樹脂溶液１００ｇに対して硬化剤（Ｄ）としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体の７５％酢酸エチル溶液２ｇを配合し、さらに酸化防止剤ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、紫外線吸収剤ＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、光安定剤ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇを配合し、粘着剤を得た。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜２５μｍになるように塗工し、１００℃で２分乾燥し、剥離紙上の粘着剤層を基材と貼り合わせて粘着テープを作成し、室温で１週間放置した後、粘着力、再剥離性、生分解性の試験をした。粘着力、再剥離性の試

験方法は前述のとおりであり、生分解性の試験方法は次の通りである。

＜生分解性試験＞

基材として生分解性基材（ポリ乳酸樹脂　レイシア、膜厚２５μｍ、三井化学株式会社製）を用い、５ｃｍ×５ｃｍのサンプルを作成した。前記放置後、上記サンプルをコンポスター（生ゴミ処理機、三井ホーム社製「ＭＡＭ」）中に入れ、７日後にサンプルの形態を目視で確認し、以下の基準で生分解性を評価した。

○：サンプルが消失したもの

△：サンプルが部分的に残っているもの

×：サンプルが殆ど残っているもの

表６に結果を示す。

表６

実施例No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	粘着力（g／25mm幅）	再剥離性 SUS	生分解性 SUS
100	27	1200	◎	○
101	28	1300	◎	○
102	29	1400	○	○
103	30	1600	◎	○
104	31	800	○	○
105	32	1100	◎	○
106	33	800	◎	○
比較例14	比較例6	500	×	○
比較例15	比較例5	800	×	×

実施例１０７～１１６

実施例３４～４２および、実施例４で合成したウレタン樹脂溶液１００ｇに対して硬化剤（Ｄ）としてヘキサメチレンジイソシアネートトリメチロールプロパンアダクト体の７５％酢酸エチル溶液２ｇを配合し、さらに酸化防止剤ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｌ　１３５（チバ・スペシャル・ケミカルズ株式会社）を０．５ｇ、紫外線吸収剤ＴＩＮＵＶＩＮ　５７１（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会

社）を０．５ｇ、光安定剤ＴＩＮＵＶＩＮ　７６５（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）０．５ｇを配合し、粘着剤を得た。この粘着剤を剥離紙にアプリケータで乾燥塗膜２５μｍになるように塗工し、１００℃で２分乾燥し、剥離紙上に粘着剤層を形成し、粘着力、偏光板とガラス基板との粘着性、ブリスタ抑制性の試験をした。粘着力の試験方法は前述のとおりであり、偏光板とガラス基板との粘着性、ブリスタ抑制性の試験方法は次の通りである。

＜偏光板とガラス基板との粘着性＞

上記粘着剤層を、厚さ０．２０ｍｍの偏光板に転写し、温度２３℃、湿度６５％の条件下で７日間熟成させた後、この偏光板とガラス基板とを温度５０℃、圧力５ｋｇ／ｃｍ^{2}の条件下で２０分間保持して接着させ、ＪＩＳに準じてショッパー型剥離試験器にて剥離強度（１８０度ピール、引っ張り速度３００ｍｍ／分；単位ｇ／２５ｍｍ幅）を測定した。

＜ブリスター抑制性＞

上記粘着剤層をリップロールで厚さ２ｍｍの透明ポリカーボネート板（日本テストパネル社製）に張り付け、積層体を作製した。この積層体形成時にポリカーボネート板と粘着テープとの間に混入した気泡に対向する、ポリカーボネートの位置にはマジックインキで目印を付けた。張り付け１日後、積層体を１００℃のオーブンに入れ、１時間後および３０日後の気泡の様子を以下の基準により目視で評価した。

◎：張り付け時に観察された以上の気泡が観察されない。

○：部分的に新たな気泡、フクレがある。

×：全体に新たな気泡、フクレがある。

表７に試験結果及びウレタン・ウレア結合の含有率を示す。

表７

実施例No.	使用した樹脂溶液の合成開示実施例	粘着力（g／25mm幅）	偏光板とガラス基板との粘着性（g／25mm幅）	ウレタン・ウレア結合含有量（%）	ブリスター抑制性	
					1時間後	30日後
107	34	900	700	15.1	◎	◎
108	35	800	620	15.4	◎	◎
109	36	800	620	15.2	◎	◎
110	37	700	500	15.5	◎	◎
111	38	800	600	15.2	◎	◎
112	39	1000	850	15.6	◎	◎
113	40	1400	1250	15.4	◎	◎
114	41	600	400	12.1	○	○
115	42	700	500	19.1	○	○
116	4	800	620	9.4	×	×

実施例１１７～１２３

実施例９、１０、４４～４６、４９、５４で得られたウレタンウレアの樹脂溶液をポリ塩化ビニルフィルム上に、バーコーターを用いて乾燥膜厚が約３０μとなるように塗工してインキ受理層を形成し、１００℃で２分間乾燥させて記録材を得た。この記録材のインキジェット印刷性、グラビアインキセット性、耐水性、表面タック性、基材追随性、密着性を試験した。また、上記樹脂溶液を用いて透明性を評価した。各試験方法は次の通りである。

＜インキジェット印刷性＞

得られた記録材に、水系の顔料インキ（レーベル製「エクセレント」）を装填した市販のインキジェットプリンター（シャープ製ＩＯ－７３５Ｘ）を用いてインキジェット記録を行い、インキの吸水性及び印字品位を以下の基準で総合的に評価した。

◎：極めて良好

○：良好

△：乾燥、滲み、発色性においてやや不良

×：乾燥、滲み、発色において不良

＜グラビアインキセット性＞

得られた記録材に、水性グラビアインキ「アクアキング３赤」（東洋インキ製）を装填した電動式グラビア印刷試験機ＧＰ－２（倉敷紡績製）を用いてグラビア印刷を行い、インキセット性を以下の基準で評価した。

◎：極めて良好

○：良好

△：乾燥、滲み、発色性においてやや不良

×：乾燥、滲み、発色において不良

＜耐水性＞

記録材を蒸留水中に２４時間浸漬し、インキ受理層の剥離の程度を以下の基準で評価した。

◎：全く受理層が剥離していない

○：受理層は膨潤しているが、剥離しない

△：受理層の一部が完全に剥離

×：受理層の全てが剥離

＜表面タック性＞

タッキング試験機（レスカ社製）で受理層のタックの強さを測定し、以下の基準で評価した。

◎：タックが全くない

○：タックが殆どない

△：タックがややある

×：タックがかなりある

＜透明性＞

前記ウレタンウレアの樹脂溶液を、ブレードコーターを用いて、ＰＥＴフィルム上に乾燥膜厚が３０μｍになるように塗工し、１００℃で２分間で乾燥させた記録材の透明性を以下の基準で評価した。

◎：完全透明

○：ほぼ透明

△：半透明

×：不透明

＜基材追随性＞

得られた記録材を２００％まで引き延ばし、インキ受理層の剥離、破壊の程度から以下の基準で基材追随性試験を評価した。

◎：インキ受理層の剥離、破壊等が全くない。

○：インキ受理層の剥離、破壊はないが、一部グロスが変化する。

△：インキ受理層の一部に剥離や破壊がある。

×：インキ受理層が完全に剥離するか破壊する。

＜密着性＞

記録材表面にセロテープを均一に貼り、このセロテープを勢いよく引き剥がしたときの、インキ受理層の基材に対する密着性を以下の基準で評価した。

◎：５回を越える引き剥がし試験をしても受理層が全く剥がれない

○：１～５回の引き剥がし試験をしても受理層が全く剥がれない

△　：１回の引き剥がし試験で受理層の一部が剥離した

×：１回の引き剥がし試験で受理層の全部が剥離した

実施例１２４～１２９、比較例１６

合成例１１、１９、４３、５０で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液および、比較例７で得られた親水性ウレタンウレア樹脂溶液８０ｇにカチオン性付与剤として、合成例２５で得られた化合物または総研化学社製エレコンドＰＱ－５０Ｂ２０ｇを配合したインキ受理層形成用被覆剤を実施例９、１０、４４～４６、４９、５４で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７～１２３と同様に記録材を得、評価した。

実施例１３０～１３５、比較例１７

実施例９、１０、４４、４９で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液および、比較例７で得られた親水性ウレタンウレア樹脂溶液にフィラー成分として、シリカ粉末（日本アエロジル社㈱製：アエロジル２００）、硫酸バリウム粉末（堺化学社㈱製：ＢＦ－１０）、また、実施例１３４においてはシランカップリ

ング剤（信越シリコーン㈱社製：ＫＢＭ９０３）を表８に記載した組成で配合したインキ受理層形成用被覆剤を実施例９、１０、４４～４６、４９、５４で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７～１２３と同様に記録材を得、評価した。

実施例１３６

実施例４７で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液中の樹脂の重量がコロイダルシリカ（カタロイドＳＩ－３０）の重量にして２０％となるようにコロイダルシリカを添加したインキ受理層形成用被覆剤を実施例９で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７と同様に記録材を得、評価した。

実施例１３７

実施例４８で得られたコロイダルシリカをグラフトしたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液を実施例９で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７と同様に記録材を得、評価した。

実施例１３８、１３９

実施例５１、５２で得られたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液中の樹脂の重量がアルミナゾル（カタロイドＡＳ－２）の重量にして２０％となるように樹脂溶液にアルミナゾルを添加したインキ受理層形成用被覆剤を実施例９で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７と同様に記録材を得、評価した。

実施例１４０

実施例５３で得られたアルミナゾルをグラフトしたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂溶液を実施例９で得られたウレタンウレアの樹脂溶液の代わりに使用した以外は実施例１１７と同様に記録材を得、評価した。

インキ受理層形成用被覆剤の溶液特性、および評価結果を表８に示す。

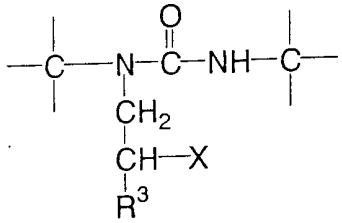
表8

実施例No.	使用した樹脂溶液 合成開示実施例	使用した樹脂溶液 配合量(g)	その他の成分 種類	その他の成分 配合量(g)	フィラー 種類	フィラー 配合量(g)	溶液特性	インキジェット印刷性	グラビアインキセット性	耐水性	表面タック性	透明性	基材追随性	密着性
117	9	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	△	△	◎	◎	◎
118	44	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	◎	○	◎	○	◎
119	45	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	○	△	◎	○	○
120	46	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	○	△	◎	○	○
121	10	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	○	○	◎	○	○
122	49	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
123	54	100	なし	なし	なし	なし		◎	◎	◎	○	◎	◎	○
124	43	80	合成例25	20	なし	なし		○	○	◎	◎	◎	○	○
125	43	80	ｴﾚｺﾝﾄPQ-50E	20	なし	なし	均一	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
126	11	80	合成例25	20	なし	なし	白濁	◎	○	◎	◎	△	△	○
127	11	80	ｴﾚｺﾝﾄPQ-50E	20	なし	なし	均一	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
128	50	80	ｴﾚｺﾝﾄPQ-50E	20	なし	なし	やや白濁	◎	◎	◎	◎	○	○	△
129	19	80	ｴﾚｺﾝﾄPQ-50E	20	なし	なし	均一	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
比較例16	比較例7	80	ｴﾚｺﾝﾄPQ-50E	20	なし	なし	やや白濁	◎	◎	◎	◎	○	○	△
130	9	50	なし	なし	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	白濁	◎	◎	◎	◎	△	○	△
131	9	80	なし	なし	BF-10	20	チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	△	△
132	44	50	なし	なし	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	半透明分散液	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
133	10	50	なし	なし	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	△	△
134	10	50	KBM903	0.02	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	△	△
135	49	50	なし	なし	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	○	○
比較例17	比較例7	50	なし	なし	ｱｴﾛｼﾞﾙ200	50	半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	△	△	△
136	47	20	なし	なし	ｶﾀﾛｲﾄSI-30	80	半透明チキソ性分散液	成膜性なし				×		
137	48	100	ｶﾀﾛｲﾄSI-30(80%)ｸﾞﾗﾌﾄ樹脂				半透明分散液	◎	◎	○	◎	◎	△	×
138	51	20	なし	なし	ｶﾀﾛｲﾄAS-2	80	半透明分散液	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
139	52	20	なし	なし	ｶﾀﾛｲﾄAS-2	80	半透明チキソ性分散液	◎	◎	○	◎	○	△	△
140	53	100	ｶﾀﾛｲﾄSI-30(80%)ｸﾞﾗﾌﾄ樹脂				半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	△	×
							半透明チキソ性分散液	◎	◎	◎	◎	○	○	○

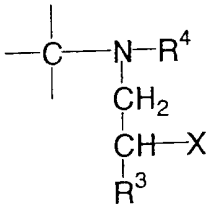
請求の範囲

1． ポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）、ポリアミン（c）、および不飽和化合物（d）を含む原料からなり、

下記式（1－1）または（1－2）で示される結合部位を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。



(1-1)



(1-2)

（式中、R^3は1価の有機基、Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基、R^4は水素原子または1価の有機基を示す。）

2． ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）とを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（A）に、ポリアミン（c）と不飽和化合物（d）とをマイケル付加反応させて得られる少なくとも2個の1級又は2級アミノ基を有するアミン化合物（B）を反応させた請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。

3． ポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）、およびポリアミン（c）を反応させて得られた、末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（C）に、不飽和化合物（d）をマイケル付加反応させて得られる請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。

4． ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）とを反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（A）をつくる工程（a）、ポリアミン（c）と不飽和化合物（d）とをマイケル付加反応させて少なくとも2個の1級又は2級アミノ基を有するアミン化合物（B）をつくる工程（b）、およびウレタンプレポリマー（A）とアミン化合物（B）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる工程（c）を含むマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

5． 不飽和化合物（d）の一部又は全部が四級アンモニウム塩基を含有する請求項4のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

6． ポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）、およびポリアミン（c）を反応させて末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（C）をつくる工程（d）、および前記ポリウレタンウレア（C）に不飽和化合物（d）をマイケル付加反応させる工程（e）を含むマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

7． 請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

8． 請求項2のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

9． 請求項3のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

１０．　ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）に、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させて得られる少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）と、反応停止剤（ｆ）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる第１の工程、および前記マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に硬化剤（Ｄ）を配合する第２の工程を含む粘着剤の製造方法。

１１．　前記反応停止剤（ｆ）がモノアミン化合物である請求項１０の粘着剤の製造方法。

１２．　基材と、請求項７の粘着剤とからなる積層体。

１３．　基材と、請求項８の粘着剤とからなる積層体。

１４．　請求項１のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１５．　請求項２のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１６．　請求項３のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１７．　請求項５のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法により形成されたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１８．　さらにカチオン性付与剤を含む請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤。

１９．　さらにフィラーを含む請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤。

２０．　フィラーとマイケル付加型ウレタンウレア樹脂がグラフトしている請求項１９のインキ受理層形成用被覆剤。

２１．　基材上に請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

２２．　基材上に請求項１８のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

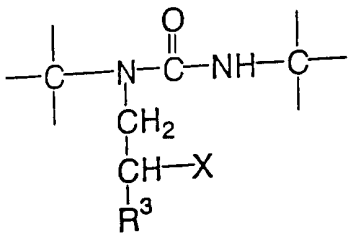
２３．　基材上に請求項１９のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

補正書の請求の範囲

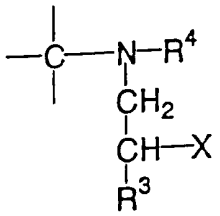
[２００１年１月２９日（２９．０１．０１）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲１，４及び６は補正された；他の請求の範囲は変更なし。（５頁）]

１．（補正後）　ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、ポリアミン（ｃ）、および不飽和化合物（ｄ）を含む原料からなり、

下記式（１－１）または（１－２）で示される結合部位を有するマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。

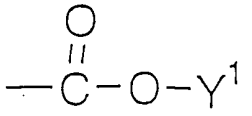


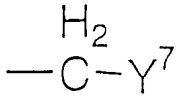
(1-1)

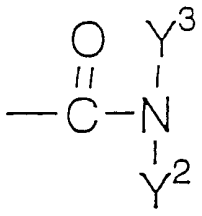


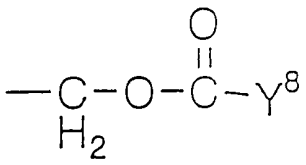
(1-2)

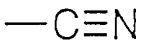
（式中、R^3は式（３）～（１２）に示す１価の有機基、Ｘは水素原子または炭素数１～３のアルキル基、R^4は水素原子または１価の有機基を示す。）

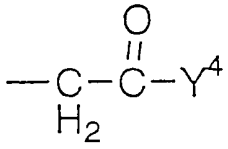

(3)

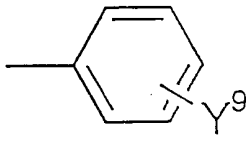

(8)

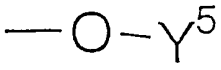

(4)

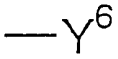

(9)


(10)


(5)


(11)


(6)


(7)


(12)

（式中、Y^1は重量平均分子量が１５～２００００の１価の有機基であり、Y^2からY^{10}は、それぞれ独立に、水素原子又は重量平均分子量が１５～２００００の１価の有機基である）

２．　ポリオール（ａ）とポリイソシアネート（ｂ）とを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（Ａ）に、ポリアミン（ｃ）と不飽和化合物（ｄ）とをマイケル付加反応させて得られる少なくとも２個の１級又は２級アミノ基を有するアミン化合物（Ｂ）を反応させた請求項１のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。

３．　ポリオール（ａ）、ポリイソシアネート（ｂ）、およびポリアミン（ｃ）を反応させて得られた、末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（Ｃ）に、不飽和化合物（ｄ）をマイケル付加反応させて得られる請求項１のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂。

4．(補正後)　ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）とを反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（A）をつくる工程（a）、ポリアミン（c）と不飽和化合物（d）とをマイケル付加反応させて少なくとも2個の1級又は2級アミノ基を有するアミン化合物（B）をつくる工程（b）、およびウレタンプレポリマー（A）とアミン化合物（B）とを反応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる工程（c）を含む請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

5．　不飽和化合物（d）の一部又は全部が四級アンモニウム塩基を含有する請求項4のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

6．(補正後)　ポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）、およびポリアミン（c）を反応させて末端に一級または二級のアミノ基を有するポリウレタンウレア（C）をつくる工程（d）、および前記ポリウレタンウレア（C）に不飽和化合物（d）をマイケル付加反応させる工程（e）を含む請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法。

7．　請求項1のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

8．　請求項2のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

9．　請求項3のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含む粘着剤。

10．　ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）とを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマー（A）に、ポリアミン（c）と不飽和化合物（d）とをマイケル付加反応させて得られる少なくとも2個の1級又は2級アミノ基を有するアミン化合物（B）と、反応停止剤（f）とを反

応させてマイケル付加型ウレタンウレア樹脂をつくる第１の工程、および前記マイケル付加型ウレタンウレア樹脂に硬化剤（Ｄ）を配合する第２の工程を含む粘着剤の製造方法。

１１．　前記反応停止剤（ｆ）がモノアミン化合物である請求項１０の粘着剤の製造方法。

１２．　基材と、請求項７の粘着剤とからなる積層体。

１３．　基材と、請求項８の粘着剤とからなる積層体。

１４．　請求項１のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１５．　請求項２のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１６．　請求項３のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１７．　請求項５のマイケル付加型ウレタンウレア樹脂の製造方法により形成されたマイケル付加型ウレタンウレア樹脂を含むインキ受理層形成用被覆剤。

１８．　さらにカチオン性付与剤を含む請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤。

１９．　さらにフィラーを含む請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤。

２０．　フィラーとマイケル付加型ウレタンウレア樹脂がグラフトしている請求項１９のインキ受理層形成用被覆剤。

２１．　基材上に請求項１４のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

２２．　基材上に請求項１８のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

２３．　基材上に請求項１９のインキ受理層形成用被覆剤からなる受理層を有する記録材。

図 1

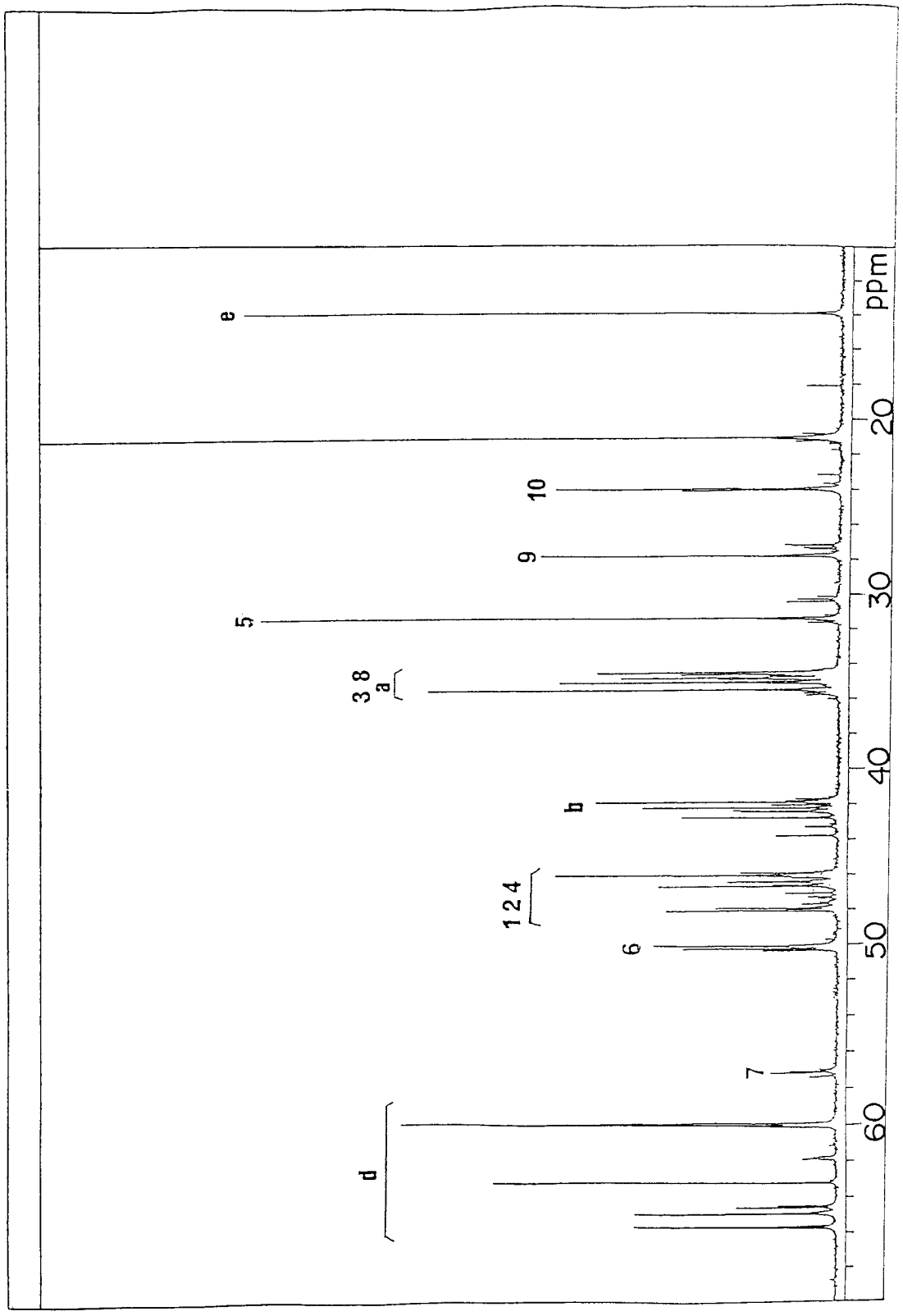


図2

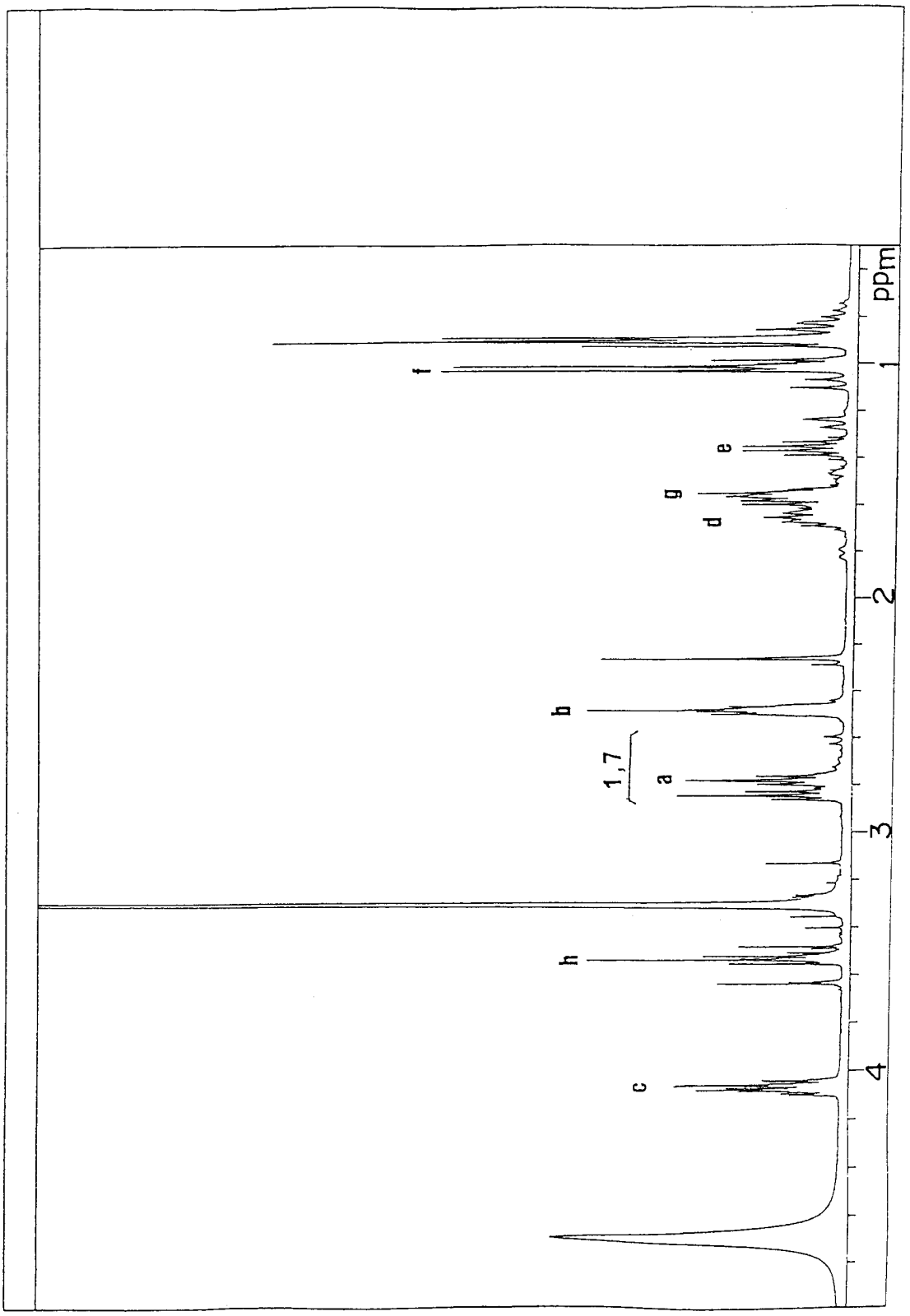


図3

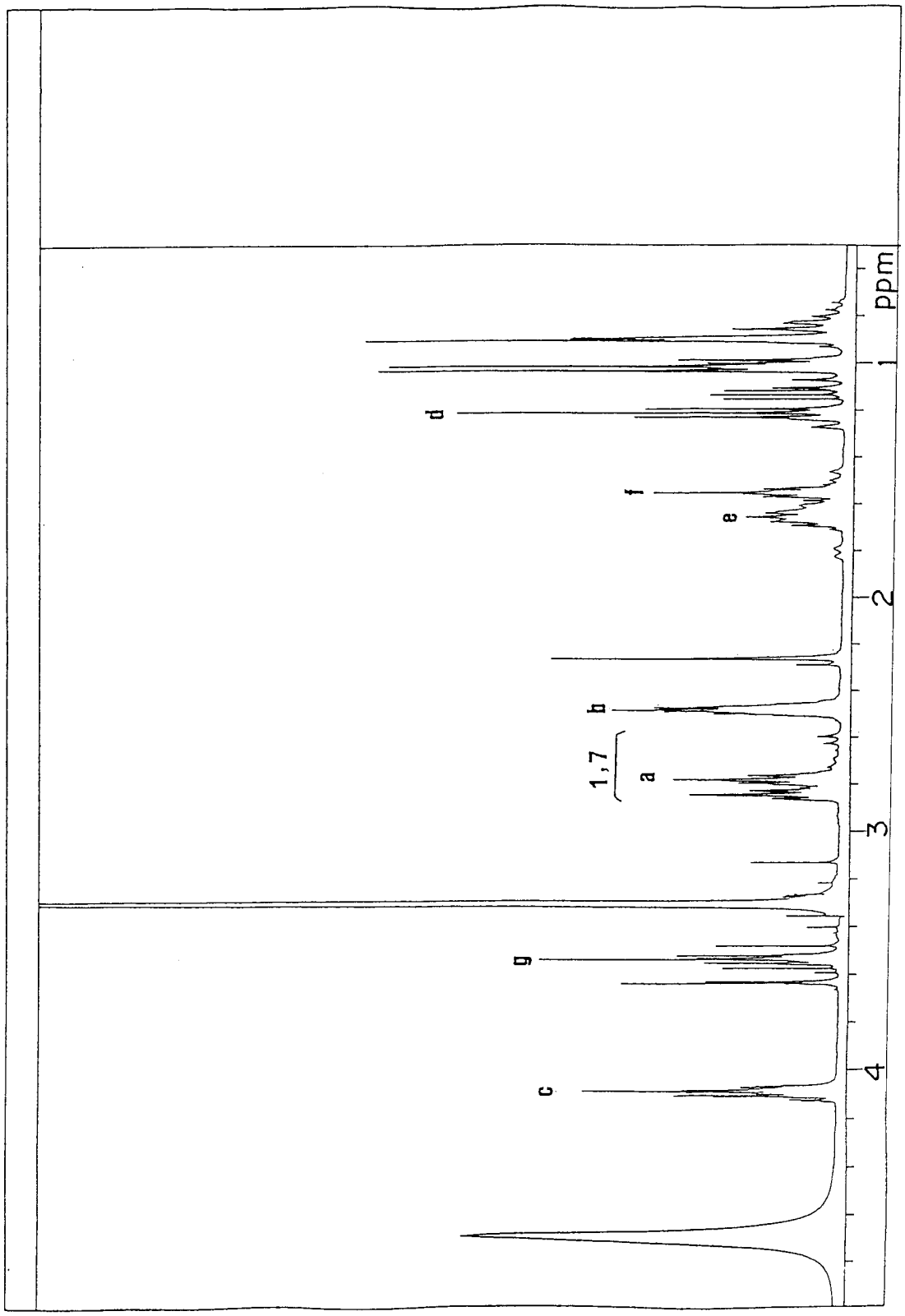


図4

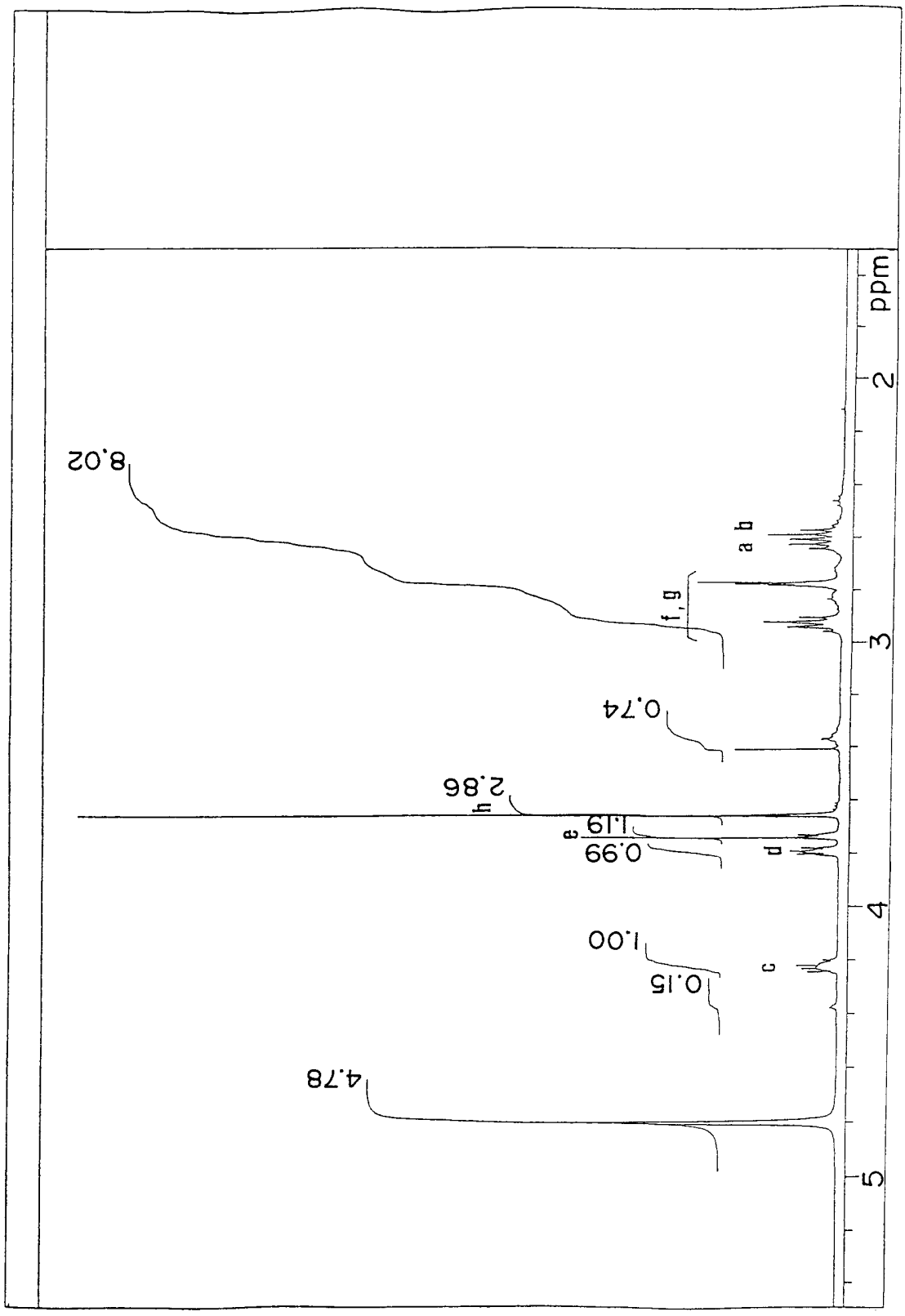


図5

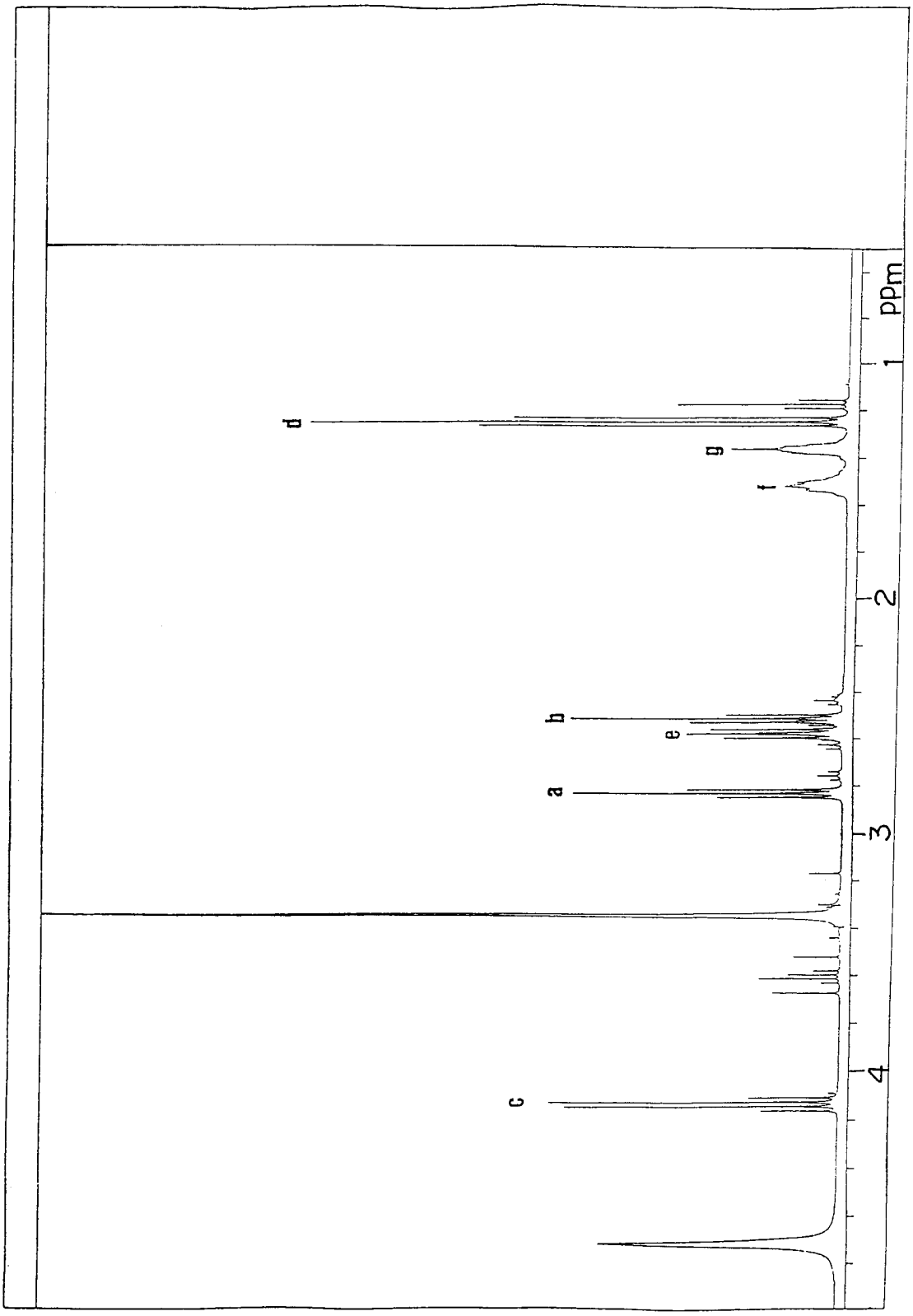


図6

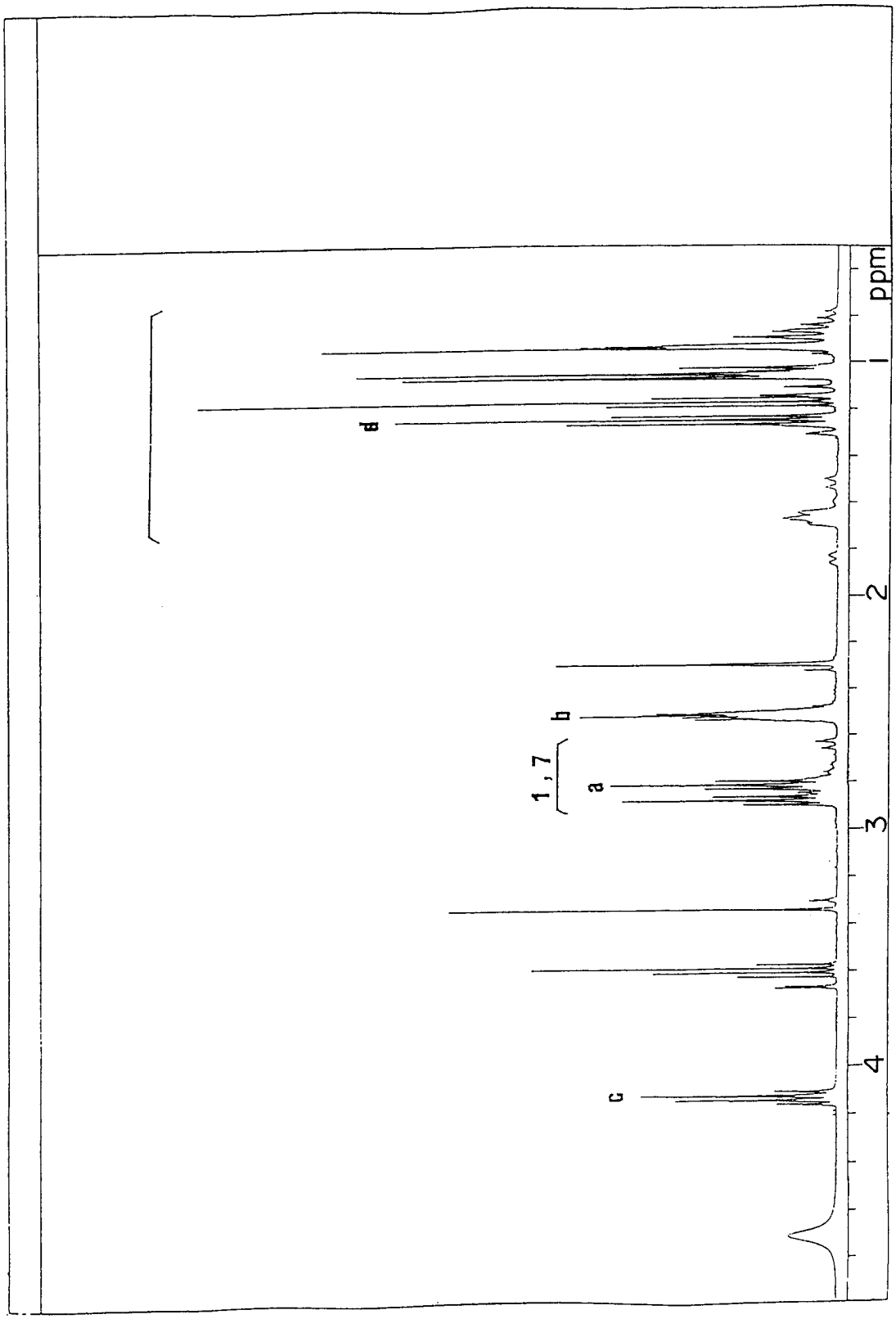


図 7

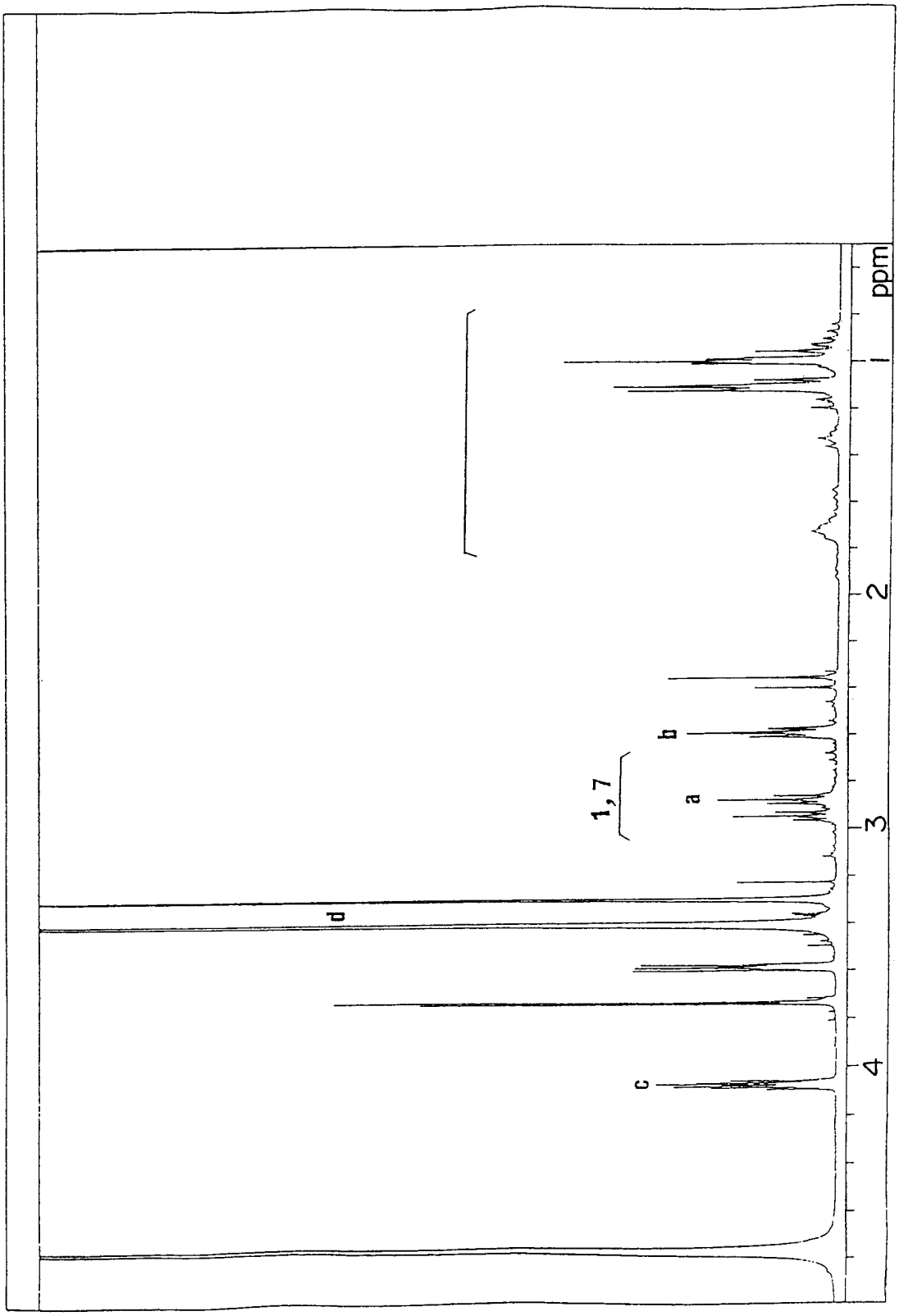


図8

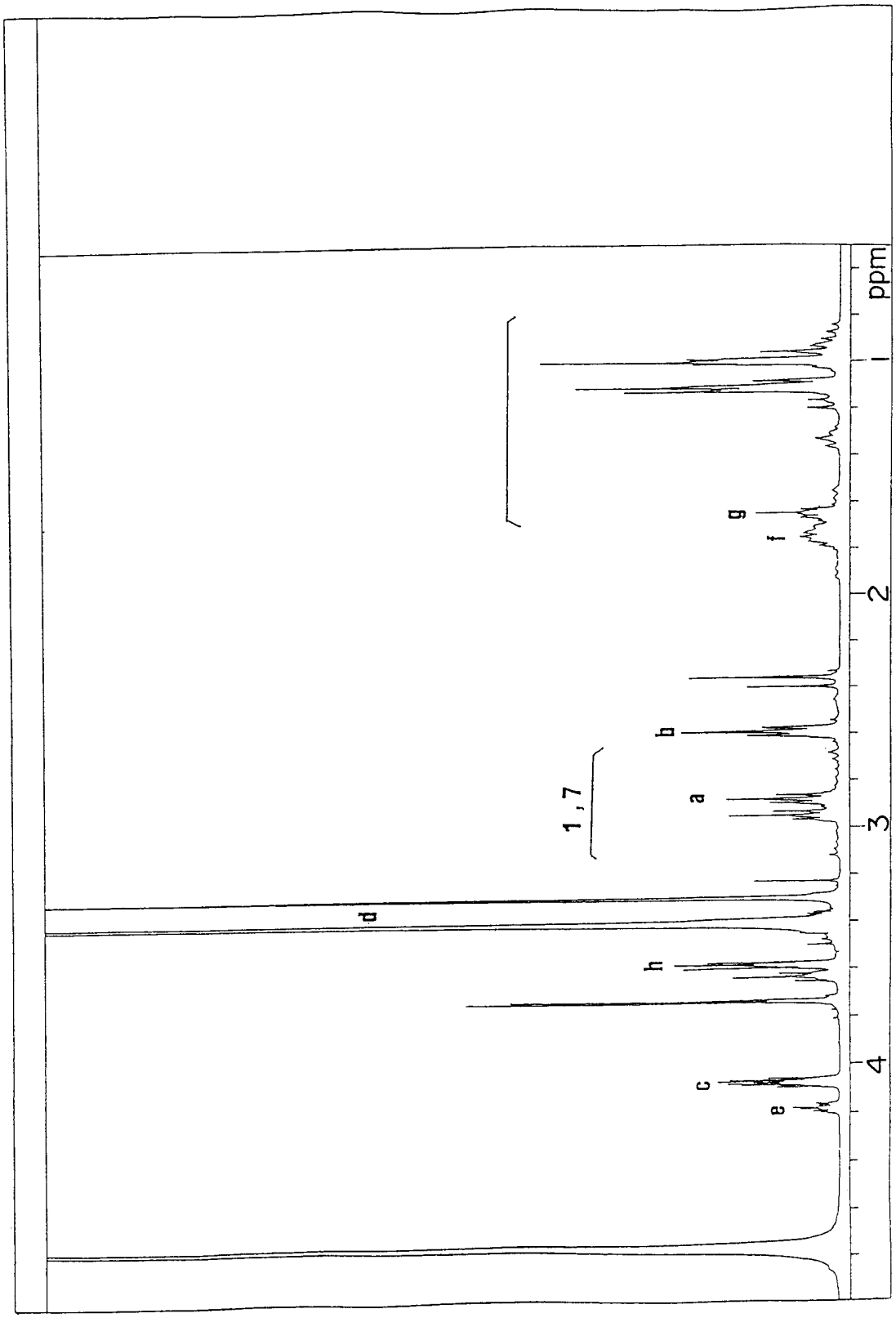


図 9

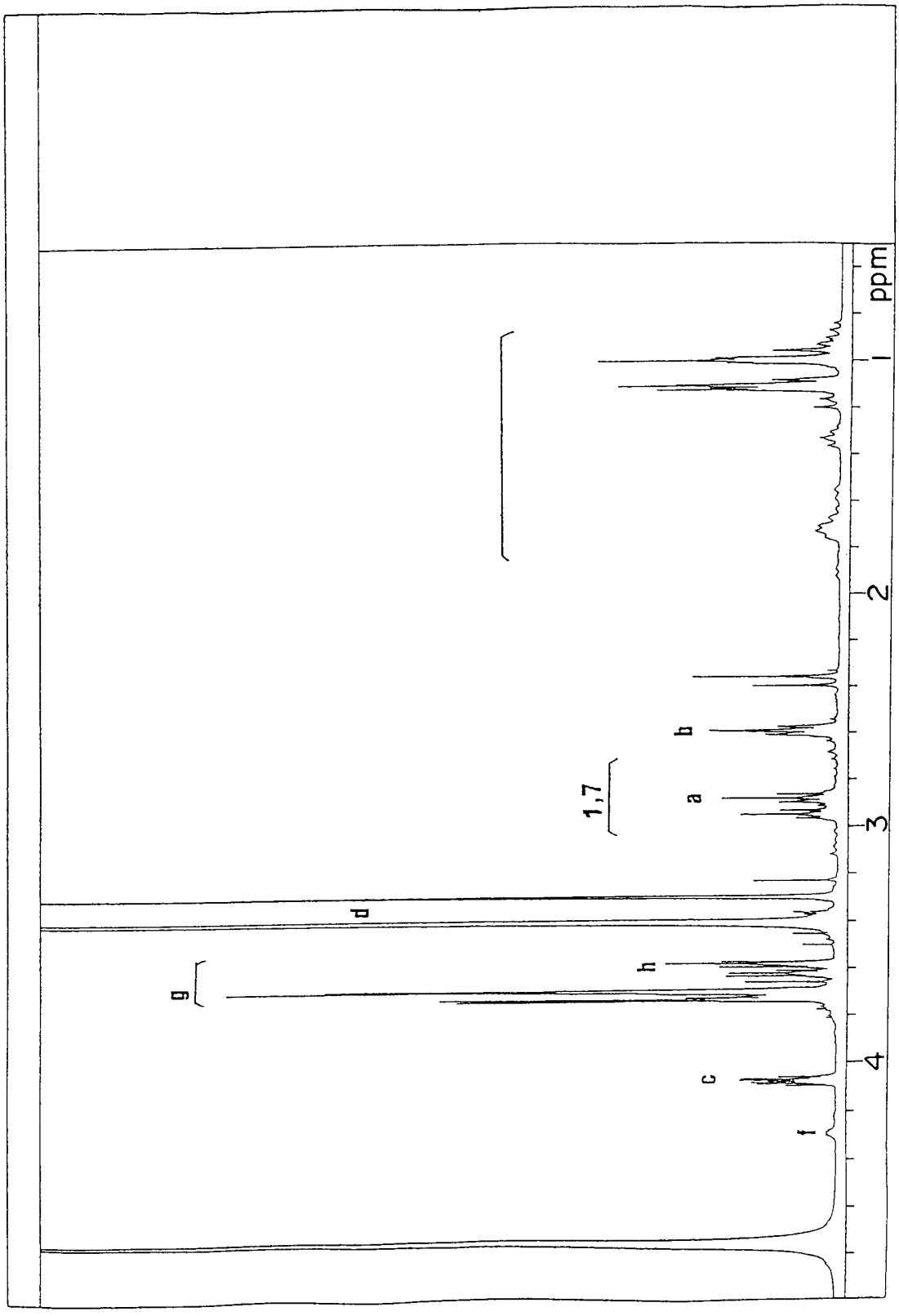
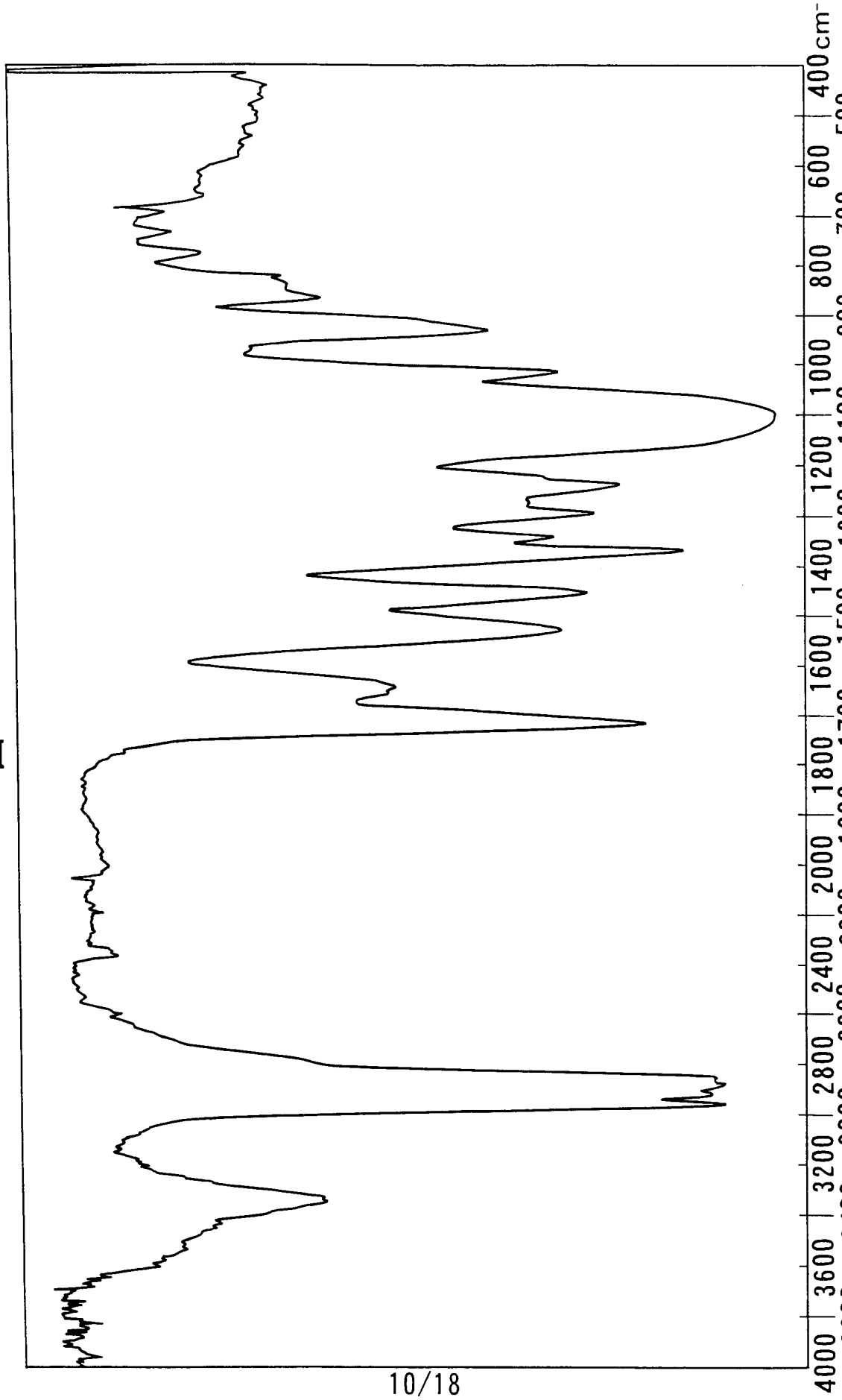
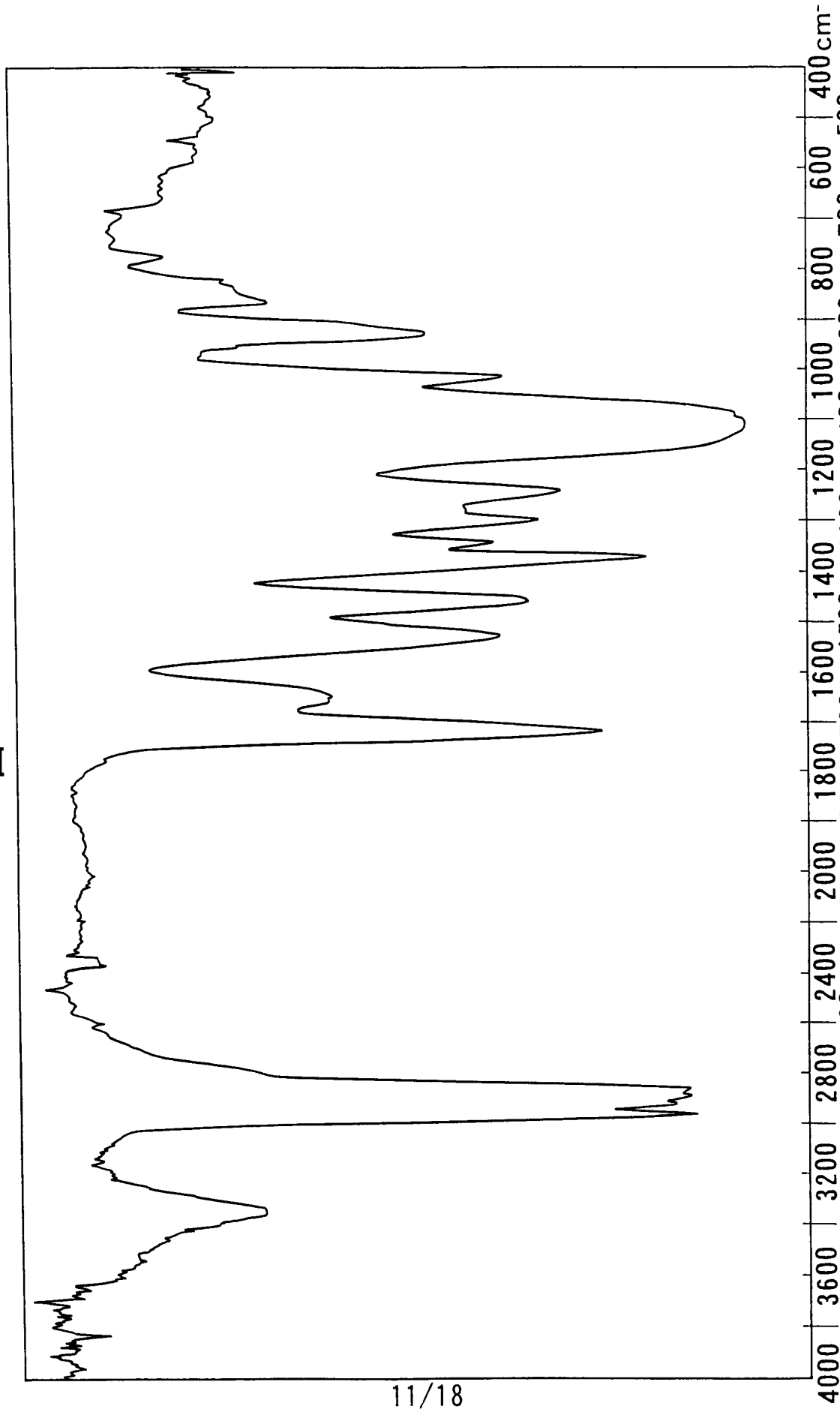


図１０



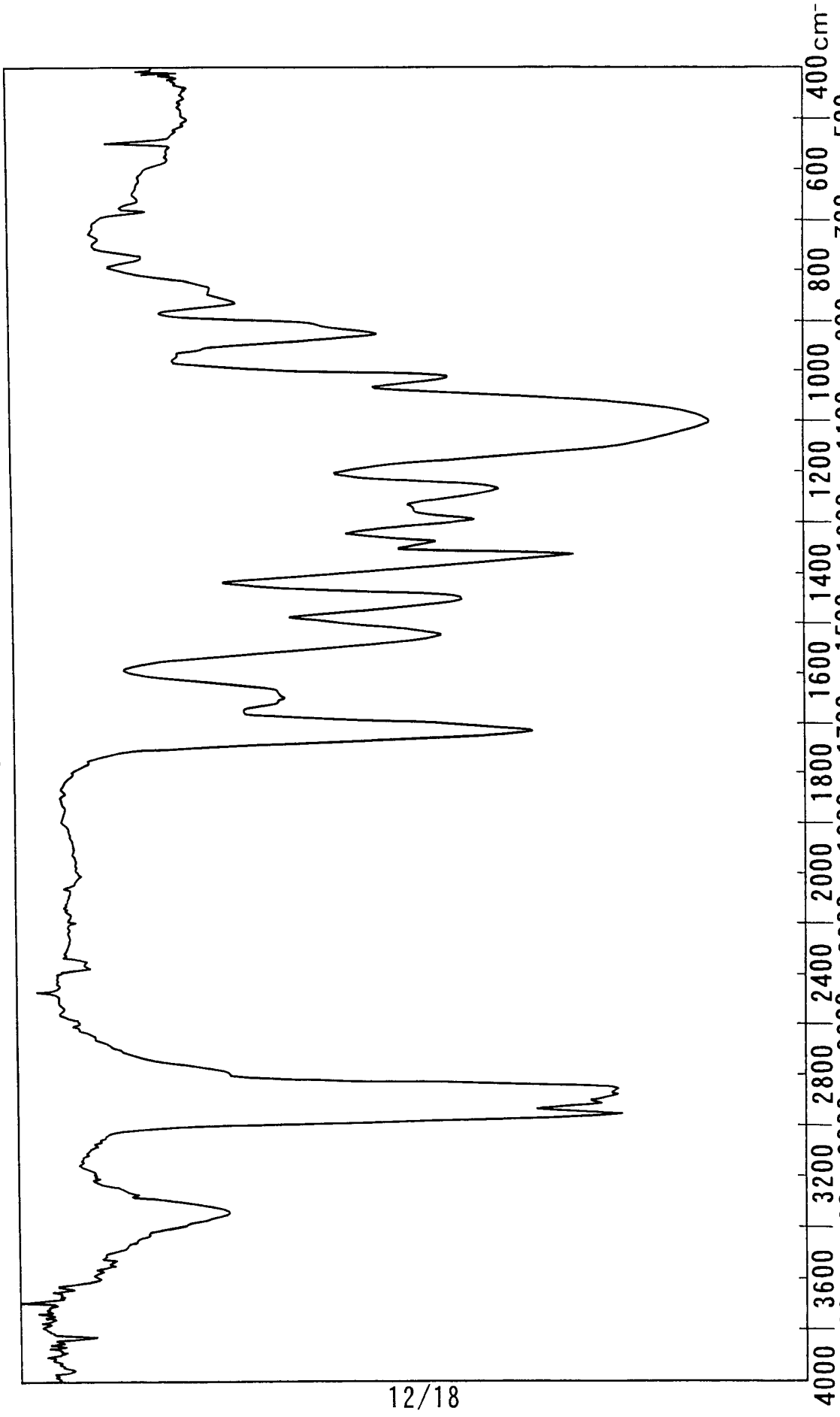
差替え用紙（規則26）

図１１



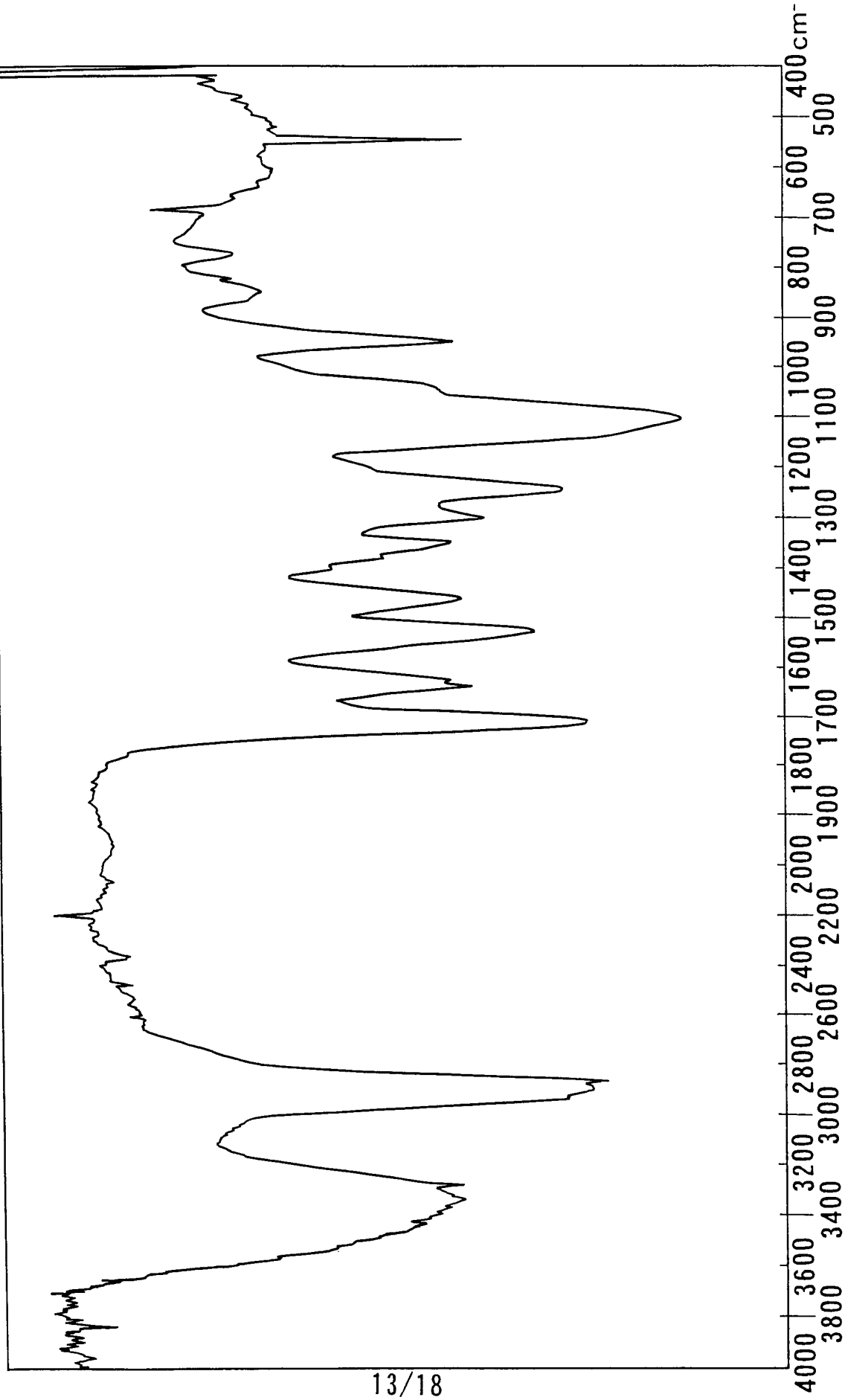
差替え用紙（規則26）

図１２



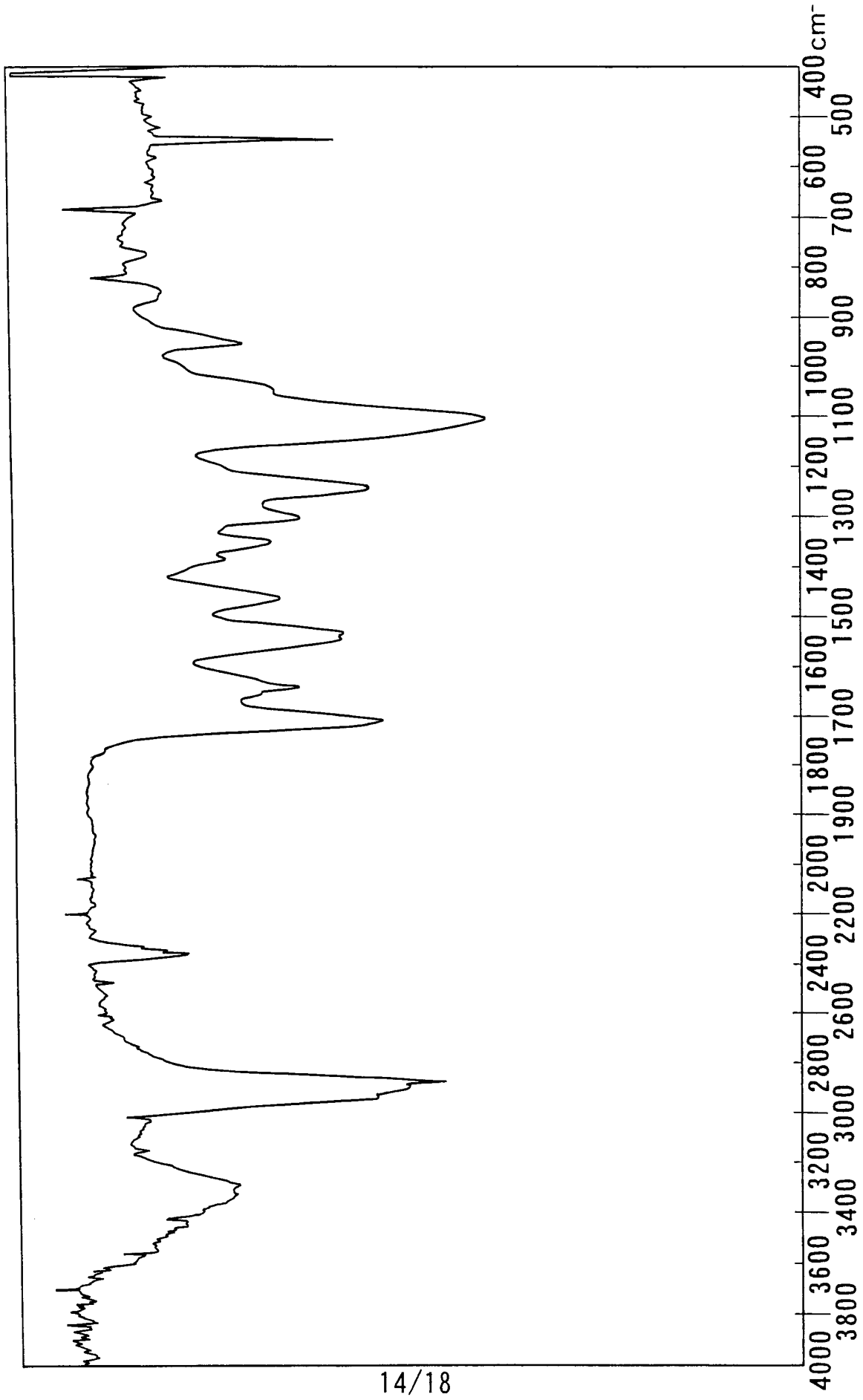
差替え用紙（規則26）

図１３



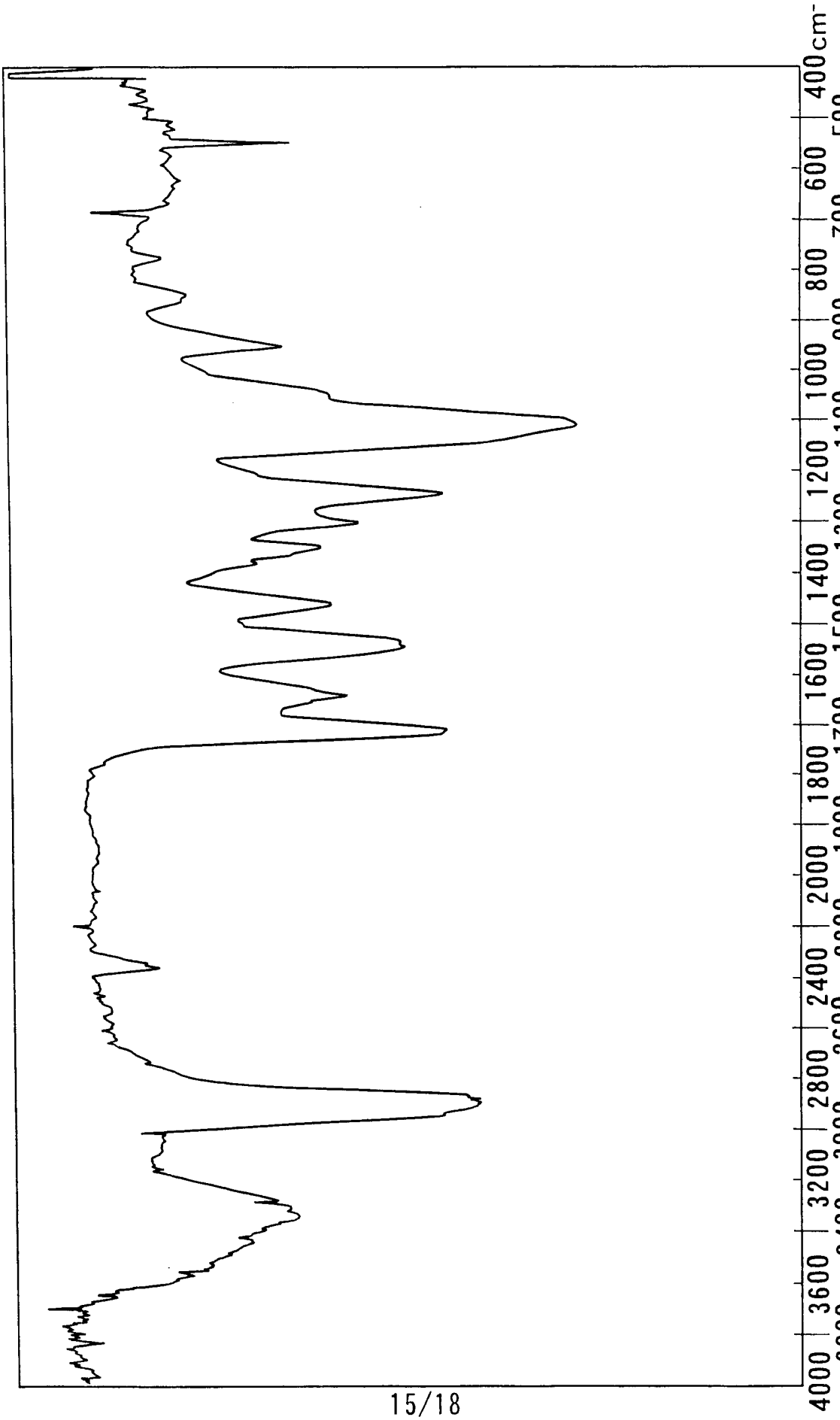
差替え用紙（規則26）

図１４



差替え用紙（規則26）

図１５



差替え用紙（規則26）

図16

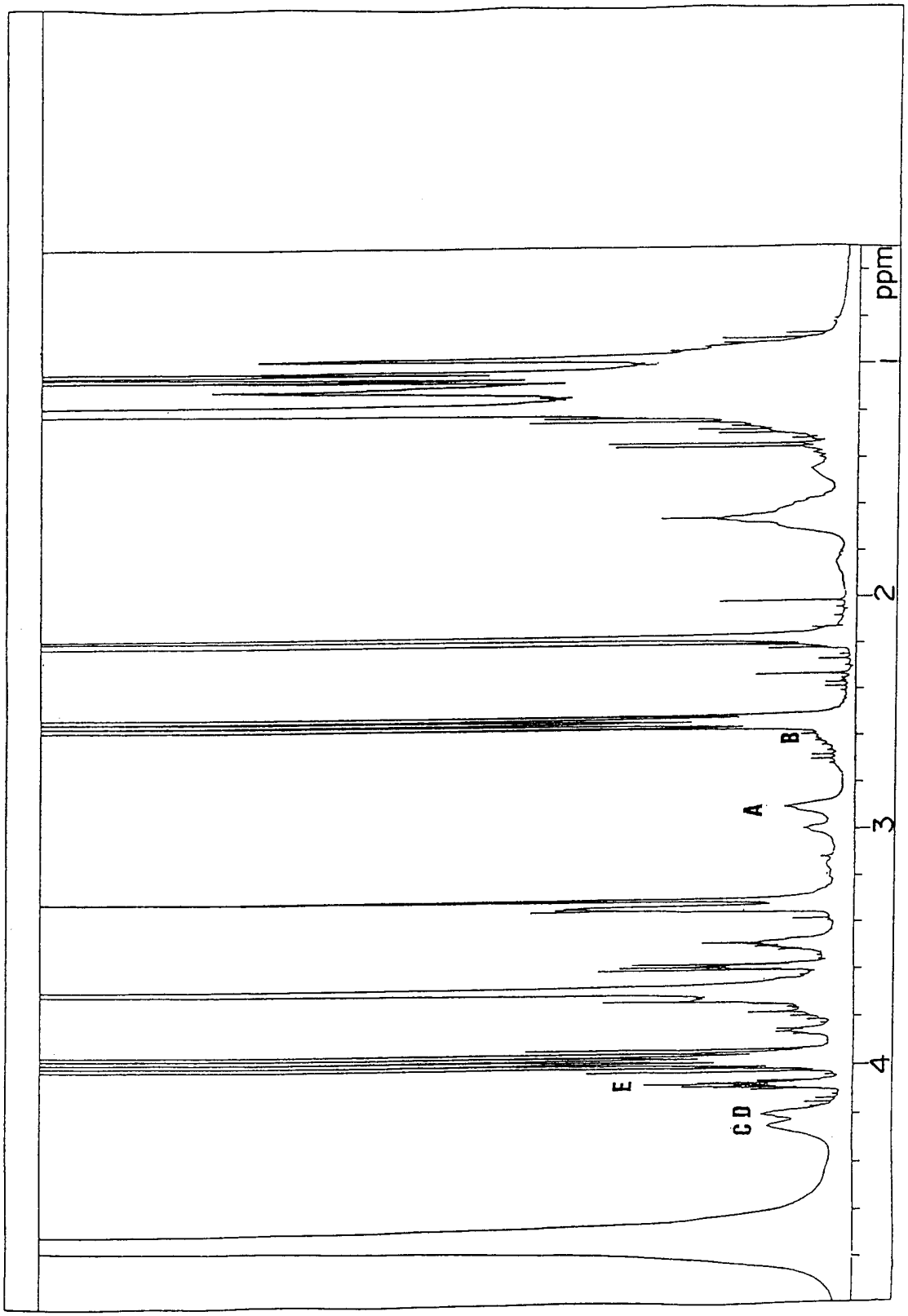


図17

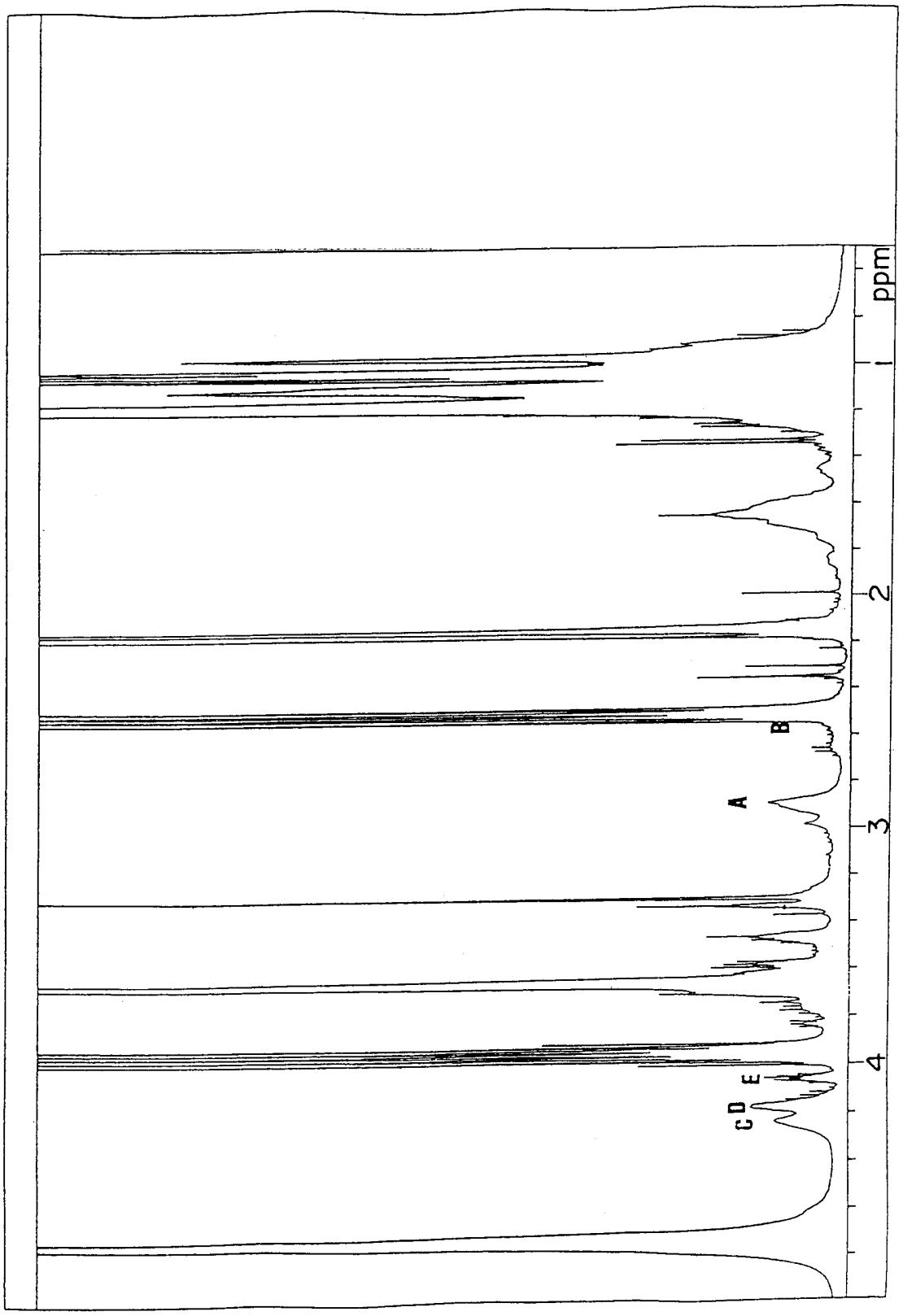
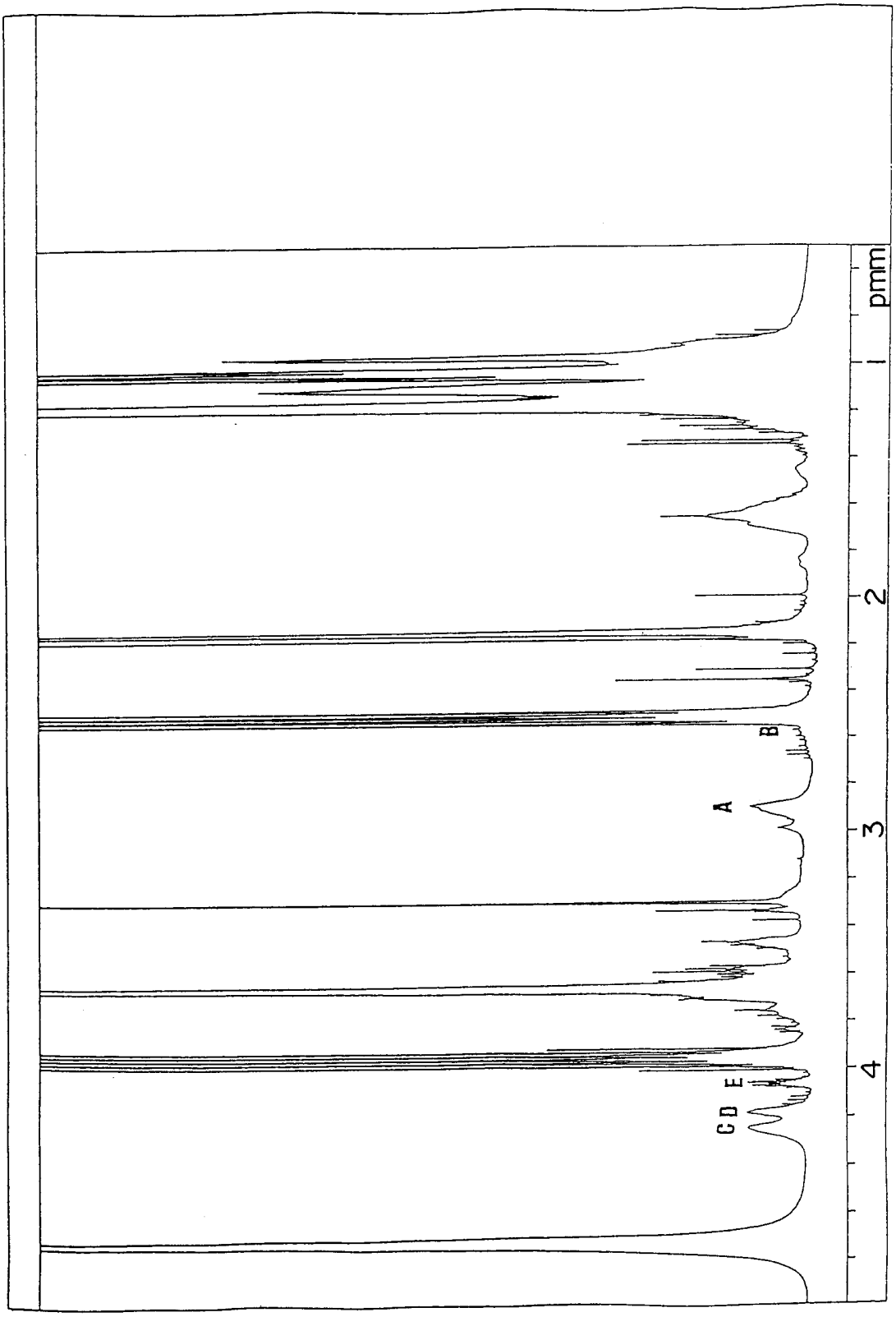


図18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/05890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08G18/83, 18/32, C09J175/00

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)
Int.Cl[7] C08G18/83, 18/32, C09J175/00

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 5470907, A (BASF Aktiengesellschaft), 28 November, 1995 (28.11.95), Claims, Column 11, line 53 to Column 12, line 2 & EP, 629664, A1 & JP, 7-18046, A	1-3,6 4,5,7-23
X A	JP, 6-313161, A (BSAF A.G.), 08 November, 1994 (08.11.94), Claims; Par. Nos. 76 to 81 & EP, 622436, A1	1-3,6 4,5,7-23
A	JP, 64-33170, A (PPG Industries, Inc.), 03 February, 1989 (03.02.89), Claims & US, 4786682, A & EP, 297344, A1	1-23
A	JP, 9-31150, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-23
A	DE, 19805136, A1 (BASF AG), 12 August, 1999 (12.08.99),	1-23

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document 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
27 November, 2000 (27.11.00)	05 December, 2000 (05.12.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/05890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Patentanspruche (Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０５８９０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ７　Ｃ０８Ｇ１８／８３、１８／３２、Ｃ０９Ｊ１７５／００

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．Ｃｌ７　Ｃ０８Ｇ１８／８３、１８／３２、Ｃ０９Ｊ１７５／００

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

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）

ＷＰＩＬ

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	関連する請求の範囲の番号
X A	US，５４７０９０７，Ａ（ＢＡＳＦ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ）Ｎｏｖ．２８，１９９５（２８．１１．９５） ＣＬＡＩＭＳ、第１１欄第５３行－第１２欄２行 ＆　ＥＰ，６２９６６４，Ａ１　＆　ＪＰ，７－１８０４６，Ａ	1-3,6 4,5,7-23
X A	ＪＰ，６－３１３１６１，Ａ（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）８．１１月．１９９４（０８．１１．９４） 特許請求の範囲、段落７６－段落８１ ＆　ＥＰ，６２２４３６，Ａ１	1-3,6 4,5,7-23

☒ 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
「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
「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
２７．１１．００	０５.１２.００

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	８９３３
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	佐藤　健史　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９５		

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０５８９０

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	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ，６４－３３１７０，Ａ（ピーピージー・インダストリーズ・インコーポレイテッド） ３．２月．１９８９（０３．０２．８９） 特許請求の範囲 ＆　ＵＳ，４７８６６８２，Ａ　＆　ＥＰ，２９７３４４，Ａ１	1-23
Ａ	ＪＰ，９－３１１５０，Ａ（大日本インキ化学工業） ４．２月．１９９７（０４．０２．９７） 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-23
Ａ	ＤＥ，１９８０５１３６，Ａ１（ＢＡＳＦ　ＡＧ） （１２．０８．９９） Ｐａｔｅｎｔａｎｓｐｒｕｃｈｅ （ファミリーなし）	1-23