

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006566 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/65 (2006.01) C09D 175/02 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069397
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 6 日(06.07.2015)
- (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 2014-139980 2014 年 7 月 7 日(07.07.2014) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 川口 忠之(KAWAGUCHI Tadayuki); 〒
2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番
地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内
Kanagawa (JP). 田中 高廣(TANAKA Takahiro); 〒
2450052 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番
地 東ソー株式会社 ウレタン研究所内
Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYURETHANE UREA RESIN COMPOSITION EXHIBITING UV-ABSORPTION-AGENT RESISTANCE, MOULDED BODY USING SAID COMPOSITION, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、該組成物を用いた成形体、及びコーティング材

(57) Abstract: A polyurethane urea resin composition exhibiting UV-absorption-agent resistance is provided, which achieves both durability and liquid resistance against UV absorption agents included in cosmetic products or the like, and which is capable of being used for a moulded body and a coating material which exhibit excellent properties such as abrasion resistance, mar resistance, oleic acid resistance, water resistance, stain resistance, and weather resistance. The polyurethane urea resin composition exhibiting UV-absorption-agent resistance is obtained by reacting a polyol (A), a polyisocyanate (B), a molecular weight modifier (C), and a diamine (D), and can be used as a moulded body and a member-coating material to impart durability and liquid resistance against UV absorption agents.

(57) 要約: 化粧品などに含まれる紫外線吸収剤に対する耐液性と耐久性を両立するとともに、耐摩耗性、耐擦傷性、耐オレイン酸性、耐水性、耐汚染性、耐候性などの諸特性に優れた成形体やコーティング材に用いることができる耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を提供する。ポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)と、分子量調整剤(C)と、ジアミン(D)とを反応させて得られる耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を成形体や部材のコーティング材として用いることで、紫外線吸収剤に対する耐液性や耐久性を付与することができる。



WO 2016/006566 A1

明 細 書

発明の名称：

耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、該組成物を用いた成形体、及びコーティング材

技術分野

[0001] 本発明は、通信タブレット等の電子機器部材、衣料、家具・家電部材、日用雑貨、及び自動車部材に有用な耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、該組成物を用いた成形体、及びコーティング材に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンウレア樹脂は、耐摩耗性、屈曲性、可撓性、柔軟性、加工性、接着性、耐薬品性などの諸物性に優れ、且つ各種加工法への適性にも優れるため、電子機器部材、衣料、家具・家電、日用雑貨、建築・土木、及び自動車部材へのコーティング材、インキ、接着剤、塗料などの樹脂成分として、又はフィルム、シートなどの各種成形体として広く使用されている。

[0003] これらポリウレタンウレア樹脂は、一般的にはポリオール成分、ポリイソシアネート成分、さらには鎖伸長剤成分を反応させて得られるものであり、各成分の種類、組み合わせにより種々の性能を有するポリウレタンウレア樹脂が提供されている。特に、このような樹脂を使用した成形体やコーティング材は、しっとりとした風合いなどの触感機能を付与できることから、電子機器部材用途、衣料用途、家具・家電用途、日用雑貨用途、及び自動車部材用途に多く使用されている。しかしながら、長期間人体と接触して使用された場合、汗に含まれる皮脂成分やスキン保護クリームに含まれるオレイン酸や紫外線吸収剤成分などで、成形体表面の劣化や粘着性を帯びる現象が発生し、長期間の使用に耐えられない場合があると考えられる。

[0004] このような背景の中で皮脂成分の主成分であるオレイン酸に対して耐油性を示すポリウレタン系樹脂の開発が進められている。

耐オレイン酸性に優れたポリウレタン系樹脂としては、ポリイソシアネート

化合物と、1，5－ペンタンジオールと1，6－ヘキサンジオールを任意の範囲の組成比で使用したポリカーボネートジオールと、ポリシロキサンを必須成分とした手触り感覚がソフトであり、耐オレイン酸性に優れた硬化性組成物が提案されている（例えば、特許文献1～特許文献4参照）。

[0005] また、2－メチル－1，3－プロパンジオール、又は3－メチル－1，5－ペンタンジオールからなるポリカーボネートジオールと、ジイソシアネート化合物からなる耐水性やオレイン酸や牛脂などに対する耐油性を有し、優れた弾性強度と部材に対する密着性に優れたコーティング剤組成物が提案されている（例えば、特許文献5、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2007－112986号公報
特許文献2：日本国特開2008－063395号公報
特許文献3：日本国特開2008－075048号公報
特許文献4：日本国特開2008－303284号公報
特許文献5：日本国特開2008－037993号公報
特許文献6：日本国特開2005－206674号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、これまでの成形体やコーティング材は、オレイン酸や牛脂などの油成分に対する耐油性には改善が見られていたが、化粧品などに含まれる紫外線吸収剤に対する耐液性や耐久性には不十分であることが多く、紫外線吸収剤が付着することによって、成形体表面の外観劣化や粘着性を帯びるといった現象が生じると推定される。

[0008] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、少なくともポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、分子量調整剤（C）と、ジアミン（D）とを反応させて得られる耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア

樹脂組成物を成形体や部材のコーティング材として使用することで、化粧品などに含まれる紫外線吸収剤に対する耐液性と耐久性を両立するとともに、耐摩耗性、耐擦傷性、耐オレイン酸性、耐水性、耐汚染性、耐候性などの諸特性に優れた耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、該組成物を用いた成形体、及びコーティング材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は以下の実施形態を含む。

(1) ポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、分子量調整剤 (C) と、ジアミン (D) とをモノマー単位として含むポリウレタンウレア樹脂組成物であって、

ポリウレタンウレア樹脂組成物中におけるウレア基濃度が、 $0.5 \sim 1 \text{ mmol/g}$ であり、

ウレタン基濃度が 1 mmol/g 以下であり、且つ下記数式1で求められるウレタン基濃度比率が $40 \sim 70\%$ である、

ことを特徴とする耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。

ウレタン基濃度比率 $= \text{ウレタン基濃度} \times 100 / (\text{ウレタン基濃度} + \text{ウレア基濃度}) \dots\dots (数式1)$

(2) ポリイソシアネート (B) が脂環族ジイソシアネートであり、分子量調整剤 (C) が炭素数 $1 \sim 20$ の末端封止アルコール及び／又は末端封止アミンから少なくとも1種類選択されたものであることを特徴とする前記(1)に記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。

(3) 前記(1)又は前記(2)に記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) に基づく数平均分子量で $60,000 \sim 100,000$ であり、分子量分布における $300,000$ 以上の分子量が面積比で 20% 以下であることを特徴とする耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。

(4) ポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、分子量調整剤 (C) と、ジアミン (D) とを有機溶剤の存在下もしくは非存在下で反応させ

て得るポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法であって、
 ポリウレタンウレア樹脂組成物中におけるウレア基濃度が、 $0.5 \sim 1 \text{ mmol/g}$ であり、
 ウレタン基濃度が 1 mmol/g 以下であり、且つ下記数式 1 で求められる
 ウレタン基濃度比率が $40 \sim 70\%$ となるように反応させることを特徴とする
 耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法。

$$\text{ウレタン基濃度比率} = \text{ウレタン基濃度} \times 100 / (\text{ウレタン基濃度} + \text{ウレア基濃度}) \quad \dots \dots \text{(数式 1)}$$

(5) ポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) と、分子量調整剤 (C) と、ジアミン (D) とを以下の第 1 工程乃至第 3 工程を含む工程で反応させることを特徴とする前記 (4) に記載のポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法。

第 1 工程：ポリオール (A) と、ポリイソシアネート (B) とをイソシアネート基が過剰量になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下でウレタン化反応させてイソシアネート基末端プレポリマー I を製造する工程。

第 2 工程：イソシアネート基末端プレポリマー I と、分子量調整剤 (C) とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマー II を製造する工程。

第 3 工程：イソシアネート基末端プレポリマー II と、ジアミン (D) と、必要に応じ分子量調整剤 (C) とをウレア化反応させる工程。

(6) 前記 (1) 乃至前記 (3) のいずれかに記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を用いることを特徴とする成形体。

(7) 前記 (1) 乃至前記 (3) のいずれかに記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を用いることを特徴とするコーティング材。

発明の効果

[0010] 本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を成形体や部材のコーティング材に用いることで、従来では成し得なかった化粧品などに含まれる紫外線吸収剤に対する耐液性と耐久性を両立するとともに、耐摩耗性、耐擦傷性、耐オレイン酸性、耐水性、耐汚染性、耐候性などの諸特性を付与

することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物は、少なくともポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、分子量調整剤（C）と、ジアミン（D）とを反応させて得られ、この樹脂組成物中におけるウレア基濃度が $0.5 \sim 1 \text{ mmol/g}$ であり、ウレタン基濃度が 1 mmol/g 以下であり、且つウレタン基濃度比率が $40 \sim 70\%$ であることを特徴とする。

この範囲に調整することによって、紫外線吸収剤に対する耐液性や耐久性（以下耐紫外線吸収剤性ということがある）を付与することができる。

[0012] ここで、本発明の効果で挙げられている耐紫外線吸収剤性の指標に用いられる紫外線吸収剤について詳細に説明する。紫外線吸収剤としては、主に化粧品などに含まれるパラアミノ安息香酸系、けい皮酸系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、ベンゾイルトリアゾール系、その他の芳香族系紫外線吸収剤、及びこれら一種以上からなる混合物が挙げられる。成形体やコーティング材に耐紫外線吸収剤性がない場合、前記紫外線吸収剤が成形体やコーティング材に移行することで、成形体表面の外観が劣化したり、粘着性を帯びるといった現象が起こると推定される。

[0013] <パラアミノ安息香酸系>

パラアミノ安息香酸系の具体例としては、パラアミノ安息香酸、パラアミノ安息香酸エチル、グリセリルー p-アミノベンゾアート、イソアミルー p-ジメチルアミノベンゾアート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾアートなどが挙げられる。

[0014] <けい皮酸系>

けい皮酸系の具体例としては、2-エトキシエチルー p-メトキシシンナマート、エチルヘキシル- p-メトキシシンナマート、ジイソプロピルメチルシンナマート、ジイソプロピルエチルシンナマート、イソプロピルメトキシシンナマート、2-エチルヘキシル-4-メトキシシンナマートなどが挙げ

られる。

[0015] <ベンゾフェノン系>

ベンゾフェノン系の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、5-スルホン酸-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、トリヒドラド-5-スルホン酸-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5,5'-ベンゾフェノンジスルホン酸ナトリウム、2,2'-4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0016] <サリチル酸系>

サリチル酸系の具体例としては、サリチル酸ジプロピレングリコール、サリチル酸-2-エチルヘキシル、サリチル酸-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、サリチル酸オクチル、サリチル酸ホモメンチルなどが挙げられる。

[0017] <ベンゾイルトリアゾール系>

ベンゾイルトリアゾール系の具体例としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メトキシプロピル)-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0018] <その他の芳香族系紫外線吸収剤>

その他の芳香族系紫外線吸収剤の具体例としては、4-tert-ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン、4-tert-ブチルベンゾイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、3,3-ジフェニル-2-シアノアクリル酸-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

[0019] これらの紫外線吸収剤の中でも、特に、パラアミノ安息香酸エチル、2-エチルヘキシル-4-メトキシシンナマート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、サリチル酸-2-エチルヘキシル、サリチル酸-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルベンゾイル（4-メトキシベンゾイル）メタン、3, 3-ジフェニル-2-シアノアクリル酸-2-エチルヘキシルが成形体やコーティング材の耐紫外線吸収剤性の大きな阻害要因となり得る。

[0020] また、本発明で使用されるポリオール（A）としては、前記の性能を有していれば特に限定されるものではなく、例えばポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、及びフッ素系ポリオールを挙げることができ、これらの中から単独もしくは2種類以上を併用することができる。

ポリオール（A）の分子量としては、数平均分子量が500～50,000が好ましく、1,000～4,000であることがさらに好ましい。数平均分子量が500未満の場合には、耐紫外線吸収剤性が低下する起これがあり、上限値を超える場合には、耐熱性が低下する恐れがある。

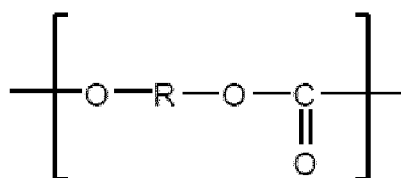
また、ポリオール（A）は、1分子中の活性水素基数、即ち、ポリオールが有する活性水素基である水酸基の平均官能基数が、1.9～4.0であることが好ましい。活性水素基数が下限値未満の場合には、耐摩耗性や機械物性が低下する恐れがある。また、上限値を超える場合には、柔軟性や耐紫外線吸収剤性が低下する恐れがある。

[0021] <ポリカーボネートポリオール>

ポリカーボネートポリオールの具体例としては、一般式（1）のRが二価の炭素数2～20の脂肪族、又は脂環族炭化水素であるエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1

、9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールの1種類以上と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジアントリルカーボネート、ジフェナントリルカーボネート、ジインダニルカーボネート、テトラヒドロナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート類との脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるものを挙げることができる。また、耐摩耗性、耐擦傷性、及び耐オレイン酸性を付与する観点から、1, 6-ヘキサジオールと、ジエチルカーボネートからなるポリカーボネートポリオールを好適に用いることができる。

[化1]



一般式(1)

[0022] <ポリカプロラクトンポリオール>

また、ポリカプロラクトンポリオールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3,

3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールの1種類以上を開始剤として、 ϵ -カプロラクトンやアルキル置換 ϵ -カプロラクトンの何れか一方、又は両方を開環付加させて得られるものを用いることができる。

[0023] <ポリエステルポリオール>

ポリエステルポリオールの具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸またはこれらの無水物等の1種類以上と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の分子量500以下の低分子ポリオール類の1種類以上との縮重合反応から得られるものを挙げることができる。また、低分子ポリオールの一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノー

ルアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールに代えて得られるポリエステルーアミドポリオールを使用することもできる。

[0024] <ポリエーテルポリオール>

また、ポリエーテルポリオールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールA、ビス(β -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類、またはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2~3個有する化合物を開始剤として、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ようなアルキレンオキサイド類を付加重合させることによって得られるポリエーテルポリオール、或いはメチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーを開環重合することで得られるポリエーテルポリオールを挙げることができる。

[0025] <ポリオレフィンポリオール>

また、ポリオレフィンポリオールの具体例としては、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレン等を挙げることができる。

[0026] <アクリルポリオール>

アクリルポリオールとしては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル〔以下（メタ）アクリル酸エステルという〕と、反応点となりうる少なくとも分子内に1個以上の水酸基を有するアクリル酸ヒドロキシ化合物及び／又はメタクリル酸ヒドロキシ化合物〔以下（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物という〕と、重合開始剤とを熱エネルギーや紫外線または電子線などの光エネルギー等を使用し、アクリルモノマーを共重合したものを挙げることができる。

[0027] <（メタ）アクリル酸エステル>

（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、炭素数1～20のアルキルエステルを挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシルのような（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレートのような（メタ）アクリル酸の脂環属アルコールとのエステル；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジルのような（メタ）アクリル酸アリールエステルを挙げることができる。このような（メタ）アクリル酸エステルは、単独又は2種類以上組み合わせたものを挙げることができる。

[0028] <（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物>

（メタ）アクリル酸ヒドロキシ化合物の具体例としては、ポリイソシアネート（B）との反応点となり得る少なくとも分子内に1個以上の水酸基を有しており、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのアクリル酸ヒドロキシ化合物が挙げられる。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、

4-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシ化合物が挙げられる。これらアクリル酸ヒドロキシ化合物やメタクリル酸ヒドロキシ化合物は、単独、又は2種以上を組み合わせたものを挙げることができる。

[0029] <シリコーンポリオール>

シリコーンポリオールの具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを重合したビニル基含有シリコーン化合物、及び分子中に少なくとも1個の末端水酸基を有する、 α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、 α , ω -ジヒドロキシポリジフェニルシロキサン等のポリシロキサンを挙げるができる。

[0030] <ヒマシ油系ポリオール>

ヒマシ油系ポリオールの具体例としては、ヒマシ油脂肪酸とポリオールとの反応により得られる線状または分岐状ポリエステルポリオールが挙げられる。また、脱水ヒマシ油、一部分を脱水した部分脱水ヒマシ油、水素を付加させた水添ヒマシ油も使用することができる。

[0031] <フッ素系ポリオール>

フッ素系ポリオールの具体例としては、含フッ素モノマーとヒドロキシ基を有するモノマーとを必須成分として共重合反応により得られる線状または分岐状のポリオールである。ここで、含フッ素モノマーとしては、フルオロオレフィンであることが好ましく、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロメチルトリフルオロエチレンが挙げられる。また、ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル等のヒドロキシアールキルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等のヒドロキシアールキルアリルエーテル、ヒドロキシアールキルクロトン酸ビニル等のヒドロ

キシル基含有カルボン酸ビニル又はアリルエステル等のヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

[0032] また、ポリオール（A）に耐久性、耐候性、柔軟性等の観点から、前記のポリカーボネートポリオールと、前記のポリカプロラクトンポリオールと、脂肪族グリコールとをエステル交換反応することにより得られるコポリマーポリオールも好適に用いることができる。ポリカプロラクトンポリオールに対するポリカーボネートポリオールと脂肪族グリコールの最適な比率〔（ポリカーボネートポリオール＋脂肪族グリコール）／ポリカプロラクトンポリオール〕としては、質量比で99／1～60／40であることが好ましい。このようにして得られたコポリマーポリオールは、それぞれ単独、若しくは混合物で使用する場合よりも耐久性、耐候性、柔軟性等の性能を高めることができる。

[0033] ＜脂肪族グリコール＞

脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1，2－プロパンジオール、1，3－プロパンジオール、1，2－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、1，6－ヘキサジオール、1，8－オクタジオール、1，9－ノナンジオール、ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

[0034] ＜コポリマーポリオールの製造方法＞

コポリマーポリオールの製造方法としては、公知の技術を用いることができる。一般的には、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、及び脂肪族グリコールを配合し、窒素ガスをバブリングしながら、60℃で均一になるまで溶解させる。その後、190℃で、目的の分子量になるまでエステル交換反応を行うことで得られる。

[0035] 次に、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物に使用されるポリイソシアネート（B）について、詳細に説明する。

本発明のポリイソシアネート（Ｂ）としては、耐紫外線吸収剤性の観点から、脂環族ジイソシアネートであることが好ましい。

[0036] ＜脂環族ジイソシアネート＞

このような脂環族ジイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等を挙げることができる。この脂環族ジイソシアネートの中で耐紫外線吸収剤性や生産性の観点から、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

また、性能が低下しない範囲で、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのポリイソシアネートを原料として得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、ビュレット基含有ポリイソシアネート、ウレトイミン基含有ポリイソシアネート等を併用することもできる。

[0037] ＜芳香族ジイソシアネート＞

芳香族ジイソシアネートの具体例としては、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、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混合物、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタ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混合物、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、２－ニトロジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、２，２’－ジフェニルプロパン－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルプロパンジ

イソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0038] <脂肪族ジイソシアネート>

脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、ヘキサ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、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、リンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0039] <芳香脂肪族ジイソシアネート>

芳香脂肪族ジイソシアネートの具体例としては、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン若しくはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン等を挙げることができる。

[0040] 次に、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物に使用される分子量調整剤(C)について、詳細に説明する。

本発明の分子量調整剤(C)としては、炭素数1~20の末端封止アルコール及び/又は末端封止アミンから少なくとも1種類選択されたものであることが好ましく、分子量調整剤で樹脂組成物の分子量を調整することで耐紫外線吸収剤性を高めることができる。

[0041] <末端封止アルコール>

末端封止アルコールの具体例としては、炭素数1~20のモノアルコールであり、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール

、3, 3, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-トリデカノール、2-トリデカノール、2-オクチルドデカノール、1-ペンタデカノール、2-ペンタデカノール、シクロペンタデカノール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール等が挙げることができ、単独、又は2種以上を併用することができる。これらの中で、相溶性の観点から、側鎖を有する2-プロパノール、2-ブタノール、イソブタノール、2-ペンタノール、イソアミルアルコール、2-ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3, 3, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2-トリデカノール、2-オクチルドデカノール、2-ペンタデカノール等のモノアルコールが耐紫外線吸収剤性に優れており好ましく、最も好ましくは2-エチル-1-ヘキサノールである。

[0042] <末端封止アミン>

末端封止アミンの具体例としては、第一級アミン、及び第二級アミンの官能基を一つ有する化合物であり、エチルアミン、モルホリン、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、アニリン、o-フルオロアニリン、m-フルオロアニリン、p-フルオロアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2-ナフチルアミン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ホモピペラジン、N-メチルホモピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、N-メチルピペラジン、N-エチルピペラジン、N-エ

トキシカルボニルピペラジン、N-ベンジルピペラジン、2, 6-ジメチルモルホリン、ピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、3, 3-ジメチルピペリジン、3, 5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリドン エチレンケタール、ピロリジン、2, 5-ジメチルピロリジン N-(3-アミノプロピル) ジエタノールアミン、N-シクロヘキシルエタノールアミン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、3-ピロリジノール、インドリン、イミノベンジル、チアゾリン、N-メチルシクロヘキシルアミン、ピロール、2-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、ニトロピロール、2-アセチルピロール、塩素化ピロール、臭素化ピロール、ヨウ素化ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、イミダゾール、2-ピラゾリン、プリン、インドール、カルバゾール、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-メチルベンジルアミン、N-メチルフェネチルアミン、ジフェニルアミン等が挙げることができ、単独、又は2種以上を併用することができる。これらの中で、エチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンが耐紫外線吸収剤性に優れており好ましい。

[0043] 次に、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物のウレア基の形成に使用するジアミン(D)について、詳細に説明する。

本発明のジアミン(D)としては、耐紫外線吸収剤性の観点から、脂環族ジアミンを用いることが好ましい。

[0044] <脂環族ジアミン>

このような脂環族ジアミンとしては、イソホロンジアミン、シクロヘキサジアミン、ノルボルナンジアミン、水素添加トリレンジアミン、水素添加キシレンジアミン、水素添加テトラメチルキシレンジアミン等を挙げることができる。このジアミンの中で、優れた耐紫外線吸収剤性を付与する観点から、イソホロンジアミンが特に好ましい。

また、性能が低下しない範囲で、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘ

キサメチレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、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、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジアミン等を併用することもできる。

[0045] 次に、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の一般的な製造方法について説明する。また、耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法はこれに限るものではない。

＜耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法＞

第1工程：ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）とをイソシアネート基が過剰量になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下、好ましくは20～100℃でウレタン化反応させてイソシアネート基末端プレポリマーⅠを製造する。

第2工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅠと、分子量調整剤（C）とを、好ましくは20～100℃で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーⅡを製造する。

第3工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅡと、ジアミン（D）と、必要に応じ分子量調整剤（C）とを、好ましくは20～60℃でウレア化反応させる。

また、一連の製造工程においては、イソシアネート基と水分との反応を抑制するために、窒素ガス、若しくは、乾燥空気気流下で反応を進行させることが好ましい。

[0046] ＜第1工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅠを製造する工程＞

第1工程における「イソシアネート基が過剰量になる量」としては、例えば、原料仕込みの際、有機ジイソシアネート（B）のイソシアネート基とポリオール（A）の水酸基とのモル比が、 $R = \text{イソシアネート基} / \text{水酸基}$ で1.5～3.0になるように仕込むことが好ましく、 $R = 1.8 \sim 2.7$ になる

ように仕込むことがさらに好ましい。イソシアネート基が下限未満の場合には、樹脂骨格中にウレタン基が多く導入されるため、耐紫外線吸収剤性の低下を招く恐れがある。イソシアネート基が上限を超える場合には、ウレア化合物が生成するため、濁りや凝集物の生成を招く恐れがあるため好ましくない。

- [0047] また、ウレタン化反応の反応温度は、20～120℃であり、好ましくは50～100℃である。尚、このウレタン化反応は、無触媒でも反応が進行するが、公知のウレタン化反応触媒を使用し、反応を促進することもできる。

＜ウレタン化反応触媒＞

ウレタン化反応に使用できる触媒の具体例としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩を選択して用いることができる。

- [0048] ウレタン化反応の反応時間は、触媒の有無、種類、及び温度により異なるが、一般には10時間以内、好ましくは1～5時間で十分である。尚、反応時間が長くなるに従い着色等の不具合を生じる場合がある。

- [0049] また、耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の製造に使用する有機溶剤としては、有機溶剤の存在下で反応に影響を与えない溶剤が適宜選ばれる。

＜製造に使用する有機溶剤＞

有機溶剤の具体例としては、オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル類、ジオキサン等のエーテル類、ヨウ化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類

、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミド等の極性非プロトン溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、単独、又は2種以上を組み合わせで用いることができる。

[0050] <第2工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅠⅠを製造する工程>

第2工程では、第1工程で得られたイソシアネート基末端プレポリマーⅠⅠに分子量調整剤(C)を反応させてイソシアネート基末端プレポリマーⅠⅠを製造することが好ましい。

また、前記の性能が低下しない限り、分子量調整剤(C)を第3工程で使用することもできる。ここで、分子量調整剤(C)の変性量としては、ポリイソシアネート(B)のイソシアネート基に対して1～3モル%変性することが好ましい。変性量が下限値未満の場合には、耐紫外線吸収剤性の低下を招く恐れがある。また、上限値を超える場合には、耐熱性の低下を招く恐れがある。

[0051] <第3工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅠⅠをウレア化反応する工程>

第3工程では、第2工程で製造したイソシアネート基末端プレポリマーⅠⅠとジアミン(D)、若しくはジアミン(D)と分子量調整剤(C)との混合物によりウレア化反応し、数平均分子量が60,000～100,000の本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を得ることができる。また、第2工程、又は第3工程で使用したジアミン(D)と分子量調整剤(C)とのモル比は、 $\text{ジアミン(D)} / \text{分子量調整剤(C)} = 10 \sim 20$ になるように仕込むことが好ましい。このモル比が、10未満である場合には、機械物性の低下を招く恐れがある。また、20を超える場合には、耐熱性耐紫外線吸収剤性の低下を招く恐れがある。

[0052] このようにして得られた耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の数平均分子量は、60,000～100,000の範囲が好ましく、70,000～90,000の範囲がさらに好ましい。数平均分子量が60,000

0未満の場合には、耐熱性が低下する恐れがあり、100,000を超える場合には、耐紫外線吸収剤性が低下する恐れがあるため好ましくない。また、GPCに基づく分子量分布は、300,000以上の分子量が面積比で20%以下であることが好ましく、上限値を超えると耐紫外線吸収剤性の低下を招く恐れがある。

[0053] 耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の粘度は、特に限定されるものではないが、25℃で5,000～25,000mPa・sであることが好ましく、更に好ましくは8,000～20,000mPa・sである。上限値を超える粘度の場合は加工性の低下などを生じる恐れがある。また、粘度の調整に当たっては、有機溶剤の希釈や架橋剤などを用いた二液システムを適宜選択することもできる。

[0054] <架橋剤>

架橋剤の具体例としては、性能が低下しない範囲で、前記の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのポリイソシアネートを原料として得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基含有ポリイソシアネート、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート、ウレタン基含有ポリイソシアネート、アロファネート基含有ポリイソシアネート、ビュレット基含有ポリイソシアネート、ウレトイミン基含有ポリイソシアネート等を使用することもできる。

[0055] 本発明によって得られた耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物には、必要に応じて、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、溶剤、難燃剤、加水分解抑制剤、潤滑剤、可塑剤、充填材、帯電防止剤、分散剤、触媒、貯蔵安定剤、界面活性剤、レベリング剤等の添加剤を適宜配合することができる。

[0056] 次に、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を使用した成形体、及びコーティング材の加工方法について説明する。

本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物は、通信タブレット

トなどの電子機器部材、衣料、家具・家電部材、日用雑貨、及び自動車部材の成形物及びコーティング材として使用される。

成形物としては、部材、構造物、フィルム、及びシートが含まれ、注型や塗布などの公知技術により成形された部材である。

また、コーティング材としては、本発明の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物に、必要に応じて前記の架橋剤や添加剤などを混合、均一攪拌後、スプレー塗装、ナイフ塗工、ワイヤーバー塗工、ドクターブレード塗工、リバースロール塗工、カレンダー塗工等の公知技術により、基材上に形成したコーティング膜である。

[0057] <基材>

前記の基材としては、ステンレス、リン酸処理鋼、亜鉛鋼、鉄、銅、アルミニウム、真鍮、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート-ABS樹脂、6-ナイロン樹脂、6,6-ナイロン樹脂、MXD6ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、NBR樹脂、クロロプレン樹脂、SBR樹脂、SEBS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂などの素材で成型された基材やポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、6-ナイロン樹脂、6,6-ナイロン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース、ポリ乳酸、綿、ウールから選ばれる少なくとも1種類を主成分とする有機繊維やガラスウールなどの無機繊維、炭素繊維を挙げることができる。

[0058] これらの基材は、接着性を上げるために、基材表面を予めコロナ放電処理、

フレイム処理、紫外線照射処理、及びオゾン処理等の処理をすることもできる。

- [0059] また、コーティング材の塗布量としては、樹脂固形分換算で少なくとも 40 g/m^2 以上になるように塗布することが好ましい。下限値未満である場合には、耐紫外線吸収剤性、耐摩耗性、及び耐擦傷性の低下を招く恐れがある。

実施例

- [0060] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0061] <耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の合成>

<実施例 1>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量 2 リットルの四つ口フラスコに、ポリオール 1 を 252 g と、N, N-ジメチルホルムアミド（以下、DMF と言う。）を 350 g と、メチルエチルケトン（以下、MEK と言う。）を 350 g 仕込み、これらを 45℃ で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、ヘキサメチレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業社製、NCO 含有量：49.9 質量%、以下、HDI と言う。）を 13.5 g と、イソホロンジイソシアネート（エポニックジャパン社製、NCO 含有量：37.8 質量%、以下、IPDI と言う。）を 17.5 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.8 質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液に、2-トリデカノールを 1.6 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.8 質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液にイソホロンジアミン（以下、IPDA と言う。）を 15.0 g と、モノエタノールアミン（以下、ME

Aと言う。)を0.4gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-1を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-1の数平均分子量は85,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で10%、25℃における粘度が13,000mPa・sであった。

[0062] <GPC：分子量の測定>

(1) 測定器：HLC-8220 (東ソー社製)

(2) カラム：TSKgel (東ソー社製)

・G3000H-XL

・G2500H-XL

・G2000H-XL、G1000H-XL

(3) キャリア：LiBr 0.1%含有DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)

(4) 検出器：RI (屈折率) 検出器

(5) 温度：40℃

(6) 流速：1.000ml/min

(7) 検量線：標準ポリスチレン (東ソー社製)

・F-80 (分子量：7.06×10⁵、分子量分布：1.05)

・F-20 (分子量：1.90×10⁵、分子量分布：1.05)

・F-10 (分子量：9.64×10⁴、分子量分布：1.01)

・F-2 (分子量：1.81×10⁴、分子量分布：1.01)

・F-1 (分子量：1.02×10⁴、分子量分布：1.02)

・A-5000 (分子量：5.97×10³、分子量分布：1.02)

・A-2500 (分子量：2.63×10³、分子量分布：1.05)

・A-500 (分子量：5.0×10²、分子量分布：1.14)

(8) サンプル溶液濃度：0.5%LiBr/DMF溶液

[0063] <実施例2>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール2を250gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、HDIを5gと、IPDIを30g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、n-ブタノールを0.5g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液にIPDAを14gと、MEAを0.5gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-2を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-2の数平均分子量は90,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で13%、25℃における粘度が14,000mPa・sであった。

[0064] <実施例3>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール3を250gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、HDIを5gと、IPDIを30g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、n-ブタノールを0.5g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させること

により、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液にIPDAを14gと、MEAを0.5gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-3を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-3の数平均分子量は95,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で15%、25℃における粘度が18,000mPa・sであった。

[0065] <実施例4>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール4を236gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、IPDIを47g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.8質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液に、2-エチル-1-ヘキサノールを1g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.8質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液にIPDAを15.5gと、モルホリンを0.5gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-4を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-4の数平均分子量は85,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で10%、25℃における粘度が13,000mPa・sであった。

[0066] <実施例 5>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量 2 リットルの四つ口フラスコに、ポリオール 5 を 233 g と、DMF を 350 g と、MEK を 350 g 仕込み、これらを 45℃ で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、IPDI を 50 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.9 質量% であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液に、2-エチル-1-ヘキサノールを 1 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.9 質量% であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液に IPDA を 16 g と、モルホリンを 0.5 g とを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃ で 4 時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物 PU-5 を得た。耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物 PU-5 の数平均分子量は 80,000、分子量分布における 300,000 以上の分子量が面積比で 9%、25℃ における粘度が 11,000 mPa・s であった。

[0067] <実施例 6>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量 2 リットルの四つ口フラスコに、ポリオール 5 を 236 g と、DMF を 350 g と、MEK を 350 g 仕込み、これらを 45℃ で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、2,4'-ジフェニルメタ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混合物（日本ポリウレタン工業社製、商品名：ミリオネート NM、NCO 含有量：33.6 質量%、以下、MDI と言う。）を 49 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネ

ート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液に、2-エチル-1-ヘキサノールを1g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.6質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠⅠ溶液にIPDAを13.5gと、MEAを0.5gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-6を得た。耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-6の数平均分子量は89,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で13%、25℃における粘度が25,000mPa・sであった。

[0068] <実施例7>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール4を231.5gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオール溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート（バイエル社製、NCO含有量：32.0質量%、以下、水添MDIと言う。）を53g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液に、2-エチル-1-ヘキサノールを1g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.7質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠⅠ溶液にIPDAを14gと

、モルホリンを0.5 gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-7を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-7の数平均分子量は84,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で11%、25℃における粘度が20,000 mPa・sであった。

[0069] <実施例8>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール6を216 gと、DMFを350 gと、MEKを350 g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、HDIを15 gと、IPDIを50 g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は1.5質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、メタノールを0.3 g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は1.4質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液にIPDAを15 gと、モルホリンを0.9 gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-8を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-8の数平均分子量は80,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で8%、25℃における粘度が20,000 mPa・sであった。

[0070] <実施例9>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール2を153 gと、ポリオール7を85 gと、DMFを35

0 g と、MEK を 350 g 仕込み、これらを 45℃ で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオール溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、IPDI を 48.5 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.7 質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液に、n-ブタノールを 0.5 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 0.7 質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー II 溶液に IPDA を 12.5 g と、モルホリンを 0.5 g とを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃ で 4 時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物 PU-9 を得た。耐紫外線吸剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物 PU-9 の数平均分子量は 78,000、分子量分布における 300,000 以上の分子量が面積比で 8%、25℃ における粘度が 10,000 mPa・s であった。

[0071] <実施例 10>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量 2 リットルの四つ口フラスコに、ポリオール 4 を 226 g と、DMF を 350 g と、MEK を 350 g 仕込み、これらを 45℃ で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオール溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、IPDI を 52.2 g 仕込み、窒素気流下、75℃ で 3 時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液を得た。このプレポリマーの NCO 含有量は 1.1 質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー I 溶液に IPDA を 21.3 g と、モルホリンを 0.5 g とを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃ で 4 時間にわたり鎖延長反応させることにより耐紫外線吸剤性ポリウ

レタンウレア樹脂組成物PU-10を得た。耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-10の数平均分子量は130,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で25%、25℃における粘度が35,000 mPa・sであった。

[0072] <比較例1>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール6を148gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、MDIを62gと、IPDIを55g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は3.5質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、1,4-ブタンジオールを35g仕込み、窒素気流下、75℃で鎖延長反応させることによりポリウレタン樹脂組成物PU-11を得た。ポリウレタン樹脂組成物PU-11の数平均分子量は85,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で11%、25℃における粘度が10,000 mPa・sであった。

[0073] <比較例2>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール1を260g、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、MDIを13gと、IPDIを17g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.5質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、n-ブタノールを0.5g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させること

により、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.5質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液にIPDAを9gと、MEAを0.5gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることによりポリウレタンウレア樹脂組成物PU-12を得た。ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-12の数平均分子量は75,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で8%、25℃における粘度が15,000mPa・sであった。

[0074] <比較例3>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール2を196.5gと、DMFを350g、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、IPDIを65g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は2.0質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液に、2-エチルー1-ヘキサノールを1.5g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は1.9質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠ溶液にIPDAを36gと、MEAを1gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることによりポリウレタンウレア樹脂組成物PU-13を得た。ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-13の数平均分子量は90,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で12%、25℃における粘度が30,000mPa・sであった。

[0075] <比較例4>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラス

コに、ポリオール6を239gと、DMFを350gと、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、MDIを22gと、IPDIを29g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.5質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、n-ブタノールを0.9g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は0.5質量%であった。得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液にIPDAを8.4gと、MEAを0.7gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることによりポリウレタンウレア樹脂組成物PU-14を得た。ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-14の数平均分子量は60,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で6%、25℃における粘度が4,000mPa・sであった。

[0076] <比較例5>

攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、ポリオール7を194gと、DMFを350g、MEKを350g仕込み、これらを45℃で均一に攪拌しながら窒素ガスバブリングして高分子ポリオールの溶液を調製した。この高分子ポリオール溶液に、HDIを31.5gと、IPDIを43g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は1.6質量%であった。

このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーI溶液に、2-エチル-1-ヘキサノールを1g仕込み、窒素気流下、75℃で3時間ウレタン化反応させることにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーII溶液を得た。このプレポリマーのNCO含有量は1.6質量%であった。得られた

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーⅠⅠ溶液にⅠPDAを30.0 gと、MEAを0.5 gとを予め混合してなるアミン溶液を添加し、40℃で4時間にわたり鎖延長反応させることによりポリウレタンウレア樹脂組成物PU-15を得た。ポリウレタンウレア樹脂組成物PU-15の数平均分子量は95,000、分子量分布における300,000以上の分子量が面積比で15%、25℃における粘度が34,000 mPa・sであった。

[0077] PU-1～PU-10の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、PU-11のポリウレタン樹脂組成物、及びPU-12～PU-15のポリウレタンウレア樹脂組成物に使用した原料の配合量と性状を表1、及び表2に示す。

[0078]

[表1]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
名称	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6	PU-7	PU-8	PU-9	PU-10
ポリオール(A)	252	250							153	
			250							
				236			231.5			226
					233	236				
								216		
									85	
						49				
ポリイソシアネート(B)	MDI									
	HDI	13.5	5					15		
	IPDI	17.5	30	47	50			50	48.5	52.2
分子量調整剤 (C)	水添MDI						53			
	メノール							0.3		
	n-ブタノール		0.5						0.5	
	2-エチル-1-ヘキサンール			1	1	1	1			
	2-トリタノール	1.6								
	MEA	0.4				0.5				
	モルホリン		0.5							
ジアミド(D)	IPDA	15	14		0.5	0.5	0.5	0.9	0.5	0.5
	1,4-ブタンジオール				15.5	16	14	15	12.5	21.3
溶媒	DMF	350	350	350	350	350	350	350	350	350
	MEK	350	350	350	350	350	350	350	350	350
合計										
カルタン基濃度(mmol/g)										
カルア基濃度(mmol/g)										
カルア基濃度比率(%)										
性状	固形分(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	粘度(mPa・s at 25℃)	13,000	14,000	18,000	13,000	25,000	20,000	20,000	10,000	35,000
	数平均分子量	85,000	90,000	95,000	85,000	89,000	84,000	80,000	78,000	130,000
	分子量30万以上の面積(%)	10	13	15	10	9	11	8	8	25

[0079] [表2]

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
名称	PU-11	PU-12	PU-13	PU-14	PU-15
ポリオール(A)	ポリオール1	260	196.5		
	ポリオール2				
	ポリオール3				
	ポリオール4				
	ポリオール5				
	ポリオール6	148		239	194
	ポリオール7				
ポリイソシアネート(B)	MDI	62	13	22	31.5
	HDI				43
	IPDI	55	17	29	
	水添MDI				
分子量調整剤 (C)	タノール				
	n-ブタノール	0.5		0.9	1
	2-エチル-1-ヘキシル		1.5		
	2-トリデカノール			0.7	
	MEA				
	モルホリン	0.5	1		0.5
	IPDA	9	36	8.4	30
ジアミン(D)					
その他	35				
溶媒	DMF	350	350	350	350
	MEK	350	350	350	350
合計	1000	1000	1000	1000	1000
ウレタン基濃度(mmol/g)	3.300	0.456	0.480	1.104	1.319
ウレア基濃度(mmol/g)	0.000	0.401	1.470	0.353	1.221
ウレタン基濃度比率(%)	100	53	25	76	52
性状	固形分(%)	30	30	30	30
	粘度(mPa·s at 25°C)	10,000	15,000	4,000	34,000
	数平均分子量	85,000	75,000	60,000	95,000
	分子量 30 万以上の面積(%)	11	8	6	15

[0080] 実施例、比較例、表 1、及び表 2 に用いられている略記号は以下の通り。

(1) MDI : 2, 4'-ジフェニルメタ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混合物 (日本ポリウレタン工業社製、商品名 : ミリオネート NM、NCO 含有量 : 33.6 質量%)

(2) HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート (日本ポリウレタン工業社製、NCO 含有量 : 49.9 質量%)

(3) IPDI : イソホロンジイソシアネート (エボニックジャパン社製、NCO 含有量 : 37.8 質量%)

(4) 水添 MDI : 水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート (バイエル社製、NCO 含有量 : 32.0 質量%)

(5) ポリオール 1 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 4,000、平均官能基数 2

(6) ポリオール 2 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 3,000、平均官能基数 2

(7) ポリオール 3 : 1, 4-ブタンジオール / アジピン酸系ポリエステルポリオール、数平均分子量 3,000、平均官能基数 2

(8) ポリオール 4 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 2,000、平均官能基数 2

(9) ポリオール 5 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール (数平均分子量 2,000) / ポリカプロラクトンポリオール (数平均分子量 2,000) = 質量比 7 / 3 のコポリマーポリオール、数平均分子量 2,000、平均官能基数 2

(10) ポリオール 6 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 1,500、平均官能基数 2

(11) ポリオール 7 : 1, 6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 1,000、平均官能基数 2

(12) MEA : モノエタノールアミン

(13) IPDA : イソホロンジアミン

(14) DMF : N, N-ジメチルホルムアミド

(15) MEK : メチルエチルケトン

(16) ウレタン基濃度比率 : $\text{ウレタン基濃度} \times 100 / (\text{ウレタン基濃度} + \text{ウレア基濃度})$

[0081] <コーティング材の作製>

得られたPU-1~PU-10の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物、PU-11のポリウレタン樹脂組成物、及びPU-12~PU-15のポリウレタンウレア樹脂組成物を、厚さ25 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製、エステルフィルムE5100）の片面に乾燥後のコーティング膜の厚さが50 μm になるようにバーコーターで塗布し、120℃で10分間乾燥させることによってコーティング材を作製した。

[0082] 得られたコーティング材の諸物性を表3~表4に示す。

[0083]

[表3]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
耐摩耗性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐オレイン酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐紫外線吸収剤性	化合物a	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	化合物b	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
	化合物c	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	化合物d	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	化合物e	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張特性	破断時強度 (MPa)	43	50	51	55	71	75	65	55	70
	破断時伸び (%)	600	550	600	500	490	450	540	500	450
耐熱性	破断時強度 (MPa)	41	48	35	54	65	71	64	52	70
	破断時伸び (%)	620	570	650	490	520	440	550	520	460
耐加水分解性	破断時強度 (MPa)	38	42	10	53	60	64	63	53	69
	破断時伸び (%)	630	610	720	520	520	470	540	540	450
耐候性	破断時強度 (MPa)	36	43	15	45	50	53	58	46	60
	破断時伸び (%)	700	650	690	540	540	480	560	530	520

[0084] [表4]

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
耐摩耗性	○	×	○	×	○
耐オレイン酸性	○	△	○	△	○
耐紫外線吸収剤性	化合物a	×	△	×	△
	化合物b	×	△	×	△
	化合物c	×	△	×	△
	化合物d	×	△	×	△
	化合物e	×	△	×	△
引張特性	破断時強度 (MPa)	65	20	68	25
	破断時伸び (%)	550	750	450	650
耐熱性	破断時強度 (MPa)	66	12	64	10
	破断時伸び (%)	570	850	430	720
耐加水分解性	破断時強度 (MPa)	63	8	67	15
	破断時伸び (%)	570	880	440	750
耐候性	破断時強度 (MPa)	59	5	63	5
	破断時伸び (%)	600	1,000	480	1,200
					380

[0085] 表3、及び表4に用いられている略記号は以下の通り。

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

[0086] 表3、表4に示すように、実施例1～実施例10に係るコーティング材は、耐紫外線吸収剤性、耐オレイン酸性、耐水性、耐汚染性、耐候性などの諸特性に優れていることが分かった。一方、比較例1～比較例5のコーティング材は、耐紫外線吸収剤性や耐熱性に劣るものであった。

[0087] (1) 評価試験1：

＜耐摩耗性＞

J I S L 1 0 9 6 に 準 じ、 テーバー摩耗試験機（安田精機製作所社製）により、荷重1kg、円板回転速度60rpm×500回転、摩耗輪H-22を使用し、摩耗性を測定した。

[0088] ＜評価基準＞

- ・コーティング膜が剥離、又は大部分が摩耗したもの（評価：×）
- ・コーティング膜の一部が摩耗したもの（評価：△）
- ・外観の変化が認められないもの（評価：○）

[0089] (2) 評価試験2：

＜耐オレイン酸性＞

コーティング膜にオレイン酸を10g/m²塗布し、80℃で24時間放置後、拭き取り外観を目視で評価した。

[0090] ＜評価基準＞

- ・コーティング膜の一部～大部分に溶解を生じたもの（評価：×）
- ・コーティング膜の大部分に皺を生じたもの（評価：△）

- ・コーティング膜の僅かに皺を生じたもの（評価：○）
- ・コーティング膜に変化が見られないもの（評価：◎）

[0091] （４）評価試験４：

＜耐紫外線吸収剤性＞

コーティング膜に下記化合物をグリセリンで３％となるように調整し、調整液を 10 g/m^2 塗布し、 80°C で２４時間放置後、拭き取り外観を目視で評価した。

[0092] ＜化合物＞

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

[0093] ＜評価基準＞

- ・コーティング膜に一部～大部分に溶解を生じたもの（評価：×）
- ・コーティング膜の大部分に皺を生じたもの（評価：△）
- ・コーティング膜の僅かに皺を生じたもの（評価：○）
- ・コーティング膜に変化が見られないもの（評価：◎）

[0094] （５）評価試験５：

＜引張特性＞

剥離紙上にPU－１～PU－１５の樹脂組成物を $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚になるようにキャスト（cast）し、常温で３０分間静置後、温度 60°C の乾燥機中で２時間、 120°C で２時間加熱処理を行い、続いて温度 23°C 、相対湿度５０％の環境下で７日間養生を行うことで試験片を作製した。得られた試験片は、JIS K 6251に準拠して引張特性を測定した。

- ・試験装置：テンシロンUT A－５００（エー・アンド・デー社製）
- ・測定条件： $25^\circ\text{C}\times 50\%\text{RH}$
- ・ヘッドスピード： 200 mm/分

- ・ダンベル：４号

[0095] （６）評価試験６：

<耐熱性>

引張測定用に作製した試験片を下記条件で処理し、評価試験５の引張特性を評価した。

- ・処理装置：送風定温乾燥機DRK 633DA（アドバンテック社製）
- ・処理条件：120℃、空気循環系
- ・処理時間：500時間

[0096] （７）評価試験７

<耐加水分解性>

引張測定用に作製した試験片を下記条件で処理し、評価試験５の引張特性を評価した。

- ・処理装置：恒温恒湿器SH-220（エスペック社製）
- ・処理条件：80℃×95%RH
- ・試験時間：500時間

[0097] （８）評価試験８

<耐候性>

引張測定用に作製した試験片を下記条件で処理し、評価試験５の引張特性を評価した。

- ・処理装置：QUV（Q-LAB社製）
- ・ランプ：EL-313
- ・照度：0.59w/m²
- ・λmax：313nm
- ・１サイクル：12時間〔UV照射：8時間（温度70℃）、結露：4時間（温度50℃）〕
- ・処理時間：720時間

[0098] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当

業者にとって明らかである。

[0099] なお、2014年7月7日出願された日本国特許出願2014-139980号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、分子量調整剤（C）と、ジアミン（D）とをモノマー単位として含むポリウレタンウレア樹脂組成物であって、
ポリウレタンウレア樹脂組成物中におけるウレア基濃度が、 $0.5 \sim 1 \text{ mmol/g}$ であり、
ウレタン基濃度が 1 mmol/g 以下であり、且つ下記数式1で求められるウレタン基濃度比率が $40 \sim 70\%$ である、
ことを特徴とする耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。
ウレタン基濃度比率＝ウレタン基濃度 $\times 100 /$ （ウレタン基濃度＋ウレア基濃度） $\dots\dots\dots$ （数式1）
- [請求項2] ポリイソシアネート（B）が脂環族ジイソシアネートであり、分子量調整剤（C）が炭素数 $1 \sim 20$ の末端封止アルコール及び／又は末端封止アミンから少なくとも1種類選択されたものであることを特徴とする請求項1に記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）に基づく数平均分子量で $60,000 \sim 100,000$ であり、分子量分布における $300,000$ 以上の分子量が面積比で 20% 以下であることを特徴とする耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物。
- [請求項4] ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、分子量調整剤（C）と、ジアミン（D）とを有機溶剤の存在下もしくは非存在下で反応させて得るポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法であって、
ポリウレタンウレア樹脂組成物中におけるウレア基濃度が、 $0.5 \sim 1 \text{ mmol/g}$ であり、
ウレタン基濃度が 1 mmol/g 以下であり、且つ下記数式1で求め

られるウレタン基濃度比率が40～70%となるように反応させることを特徴とする耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法。

ウレタン基濃度比率＝ウレタン基濃度×100／（ウレタン基濃度＋ウレア基濃度）
・・・・・・・・（数式1）

[請求項5] ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）と、分子量調整剤（C）と、ジアミン（D）とを以下の第1工程乃至第3工程を含む工程で反応させることを特徴とする請求項4に記載のポリウレタンウレア樹脂組成物の製造方法。

第1工程：ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）とをイソシアネート基が過剰量になる量を仕込んで、有機溶剤の存在下または非存在下でウレタン化反応させてイソシアネート基末端プレポリマーⅠを製造する工程。

第2工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅠと、分子量調整剤（C）とを反応させてイソシアネート基末端プレポリマーⅡを製造する工程。

第3工程：イソシアネート基末端プレポリマーⅡと、ジアミン（D）と、必要に応じ分子量調整剤（C）とをウレア化反応させる工程。

[請求項6] 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を用いることを特徴とする成形体。

[請求項7] 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の耐紫外線吸収剤性ポリウレタンウレア樹脂組成物を用いることを特徴とするコーティング材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/65(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C09D175/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/65, C08G18/10, C09D175/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/165569 A1 (Ube Industries, Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims 1 to 11; paragraphs [0054], [0077] & US 2014/0088246 A1 & EP 2716675 A1 & CN 103562255 A & KR 10-2014-0039237 A & TW 201302914 A	1-7
A	JP 2011-140644 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1, 3; paragraphs [0057], [0087] & US 2015/0086770 A1 & WO 2011/070784 A1 & EP 2511313 A1 & CN 102656202 A & KR 10-2012-0103597 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July 2015 (17.07.15)

Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069397

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-43554 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), claim 1; paragraphs [0065], [0072] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/65(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C09D175/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/65, C08G18/10, C09D175/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/165569 A1（宇部興産株式会社）2012.12.06, [請求項1]-[請求項11], 段落[0054], [0077] & US 2014/0088246 A1 & EP 2716675 A1 & CN 103562255 A & KR 10-2014-0039237 A & TW 201302914 A	1-7
A	JP 2011-140644 A（三洋化成工業株式会社）2011.07.21, [請求項1], [請求項3], 段落[0057], [0087] & US 2015/0086770 A1 & WO 2011/070784 A1 & EP 2511313 A1 & CN 102656202 A & KR 10-2012-0103597 A	1-7

☒ 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

1 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-43554 A (三洋化成工業株式会社) 2014. 03. 13, [請求項 1], 段落[0065], [0072] (ファミリーなし)	1-7