

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/164002

発行日 平成30年7月12日 (2018. 7. 12)

(43) 国際公開日 平成29年9月28日 (2017. 9. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 290/14 (2006.01)	CO8F 290/14	4J034
CO9D 175/14 (2006.01)	CO9D 175/14	4J038
CO9D 4/00 (2006.01)	CO9D 4/00	4J127
CO9D 7/40 (2018.01)	CO9D 7/12	
CO9D 151/08 (2006.01)	CO9D 151/08	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2018-504957 (P2018-504957)	(71) 出願人	000002886 DIC株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/010131	(74) 代理人	100177471 弁理士 小川 眞治
(22) 国際出願日	平成29年3月14日 (2017. 3. 14)	(74) 代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
(11) 特許番号	特許第6344632号 (P6344632)	(74) 代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
(45) 特許公報発行日	平成30年6月20日 (2018. 6. 20)	(74) 代理人	100159293 弁理士 根岸 真
(31) 優先権主張番号	特願2016-61854 (P2016-61854)	(72) 発明者	佐竹 直人 大阪府高石市高砂一丁目3番地 DIC株式会社 堺工場内
(32) 優先日	平成28年3月25日 (2016. 3. 25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン樹脂組成物、コーティング剤及び物品

(57) 【要約】

本発明は、一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物であるウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)、及び、溶媒(C)を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂組成物中に含まれる重合性不飽和結合の割合が3~9mmol/gの範囲であることを特徴とするウレタン樹脂組成物を用いる。このウレタン樹脂組成物は、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物であるウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)、及び、溶媒(C)を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)の合計中の重合性不飽和結合の割合が2.5~9.5mmol/gの範囲であることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【化1】



(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数1~9の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ以上有する構造を表す。)

【化2】



(一般式(2)中のR¹及びR³はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。R²は、炭素原子数1~5のアルキレン基を表す。)

【請求項 2】

前記ウレタン樹脂(A)と前記多官能アクリレート(B)の質量比「多官能アクリレート(B)/ウレタン樹脂(A)」が、0.5~4の範囲である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

前記多官能アクリレート(B)中の重合性不飽和結合の割合が、4~12mmol/gの範囲である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1~3のいずれか1項記載のウレタン樹脂組成物からなるコーティング剤。

【請求項 5】

請求項4記載のコーティング剤の塗膜を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、コーティング剤、接着剤等の様々な用途に使用可能なウレタン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ウレタン樹脂組成物は、一般に、基材に対して良好な密着性を有し、柔軟な塗膜を形成できることから、コーティング剤や接着剤をはじめとする様々な用途で使用されている。

【0003】

前記ウレタン樹脂組成物としては、例えば、水性ポリウレタン分散液であって、a)少なくとも1種の有機脂肪族、脂環式または芳香族ジ、トリまたはポリイソシアネート、b)少なくとも1種のイソシアネート反応性ポリカーボネートジオール、トリオールまたはポリオール、c)少なくとも1つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つのフリーラジカル的に重合可能な不飽和基を含む少なくとも1種の化合物、およびd)少なくとも1つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つの分散活性基を含む少なくとも1種の化合物、および任意選択的にe)少なくとも2つのイソシアネート反応性基を含み、1000g/モル未満、好ましくは500g/モル未満の分子量を有する少なくとも1種の化合物を含む混合物を反応に付し、得られた反応生成物を水に分散させることによって得られることを特徴とする水性ポリウレタン分散液が知られている(例えば、特許文献1

10

20

30

40

50

参照。)。

【 0 0 0 4 】

しかし、ウレタン樹脂組成物を、例えば、フレキシブルディスプレイ等の光学部材の表面コーティング等に使用することが検討されているなかで、前記水性ポリウレタン分散液を用いて形成された塗膜は、伸びや屈曲性等の柔軟性の点で十分でないため、その塗装物を屈曲した際に白化等を引き起こす場合があった。また、前記水性ポリウレタン分散液を用いて形成された塗膜は硬度の点で十分でないため、例えば、タッチパネル等の表面コーティング剤に使用した場合に傷つきやすく、外観不良等を引き起こす場合があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特表 2 0 0 8 - 5 3 4 7 1 0 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明が解決しようとする課題は、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタン樹脂の原料であるポリオールとして、2つ以上の重合性不飽和基を有する炭素原子数 1 ~ 9 のアルキレンジオール (a 1 - 1) または 2 つ以上の重合性不飽和基を有する炭素原子数 1 ~ 5 のオキシアルキレンジオール (a 1 - 2) を使用したウレタン樹脂 (A) と、多官能アクリレート (B) を含有したウレタン樹脂組成物を用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

20

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、下記一般式 (1) で示される 2 つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール (a 1 - 1) または下記一般式 (2) で示される 2 つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール (a 1 - 2) を含有するポリオール (a 1) と、ポリイソシアネート (a 2) との反応物であるウレタン樹脂 (A)、多官能アクリレート (B)、及び、溶媒 (C) を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂 (A) 及び前記多官能アクリレート (B) の合計中の重合性不飽和結合の割合が 2 . 5 ~ 9 . 5 m m o l / g の範囲であることを特徴とするウレタン樹脂組成物に関するものである。

30

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



【 0 0 1 0 】

(一般式 (1) 中の R^1 は、炭素原子数 1 ~ 9 の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を 2 つ以上有する構造を表す。)

40

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



【 0 0 1 2 】

(一般式 (2) 中の R^1 及び R^3 はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。 R^2 は、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキレン基を表す。)

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

50

本発明のウレタン樹脂組成物は、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成できることから、例えば、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂 (ABS樹脂)、ポリカーボネート樹脂 (PC樹脂)、ABS/PC樹脂、ポリスチレン樹脂 (PS樹脂)、ポリメタクリル酸樹脂 (PMMA樹脂)、ポリエステル樹脂 (PET樹脂)等のプラスチック基材のコーティング剤及び接着剤に好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のウレタン樹脂組成物は、下記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物であるウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)、及び、溶媒(C)を含有するものであることを特徴とする。

10

【0015】

前記ウレタン樹脂(A)としては、重合性不飽和基を有するウレタン樹脂のうち、下記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物を使用する。

【0016】

【化3】

20



【0017】

(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数1~9の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ以上有する構造を表す。)

【0018】

【化4】



【0019】

(一般式(2)中のR¹及びR³はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。R²は、炭素原子数1~5のアルキレン基を表す。)

30

【0020】

前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用するポリオール(a1)としては、ウレタン結合が主として存在する、ウレタン樹脂(A)の主鎖に対し、その側鎖に2つ以上の重合性不飽和基を導入することを目的として、前記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または前記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するものを使用する。前記アルキレンジオール(a1-1)及び前記オキシアルキレンジオール(a1-2)由来の重合性不飽和基は、塗膜等を形成する際にラジカル重合する。これにより、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成することができる。

40

【0021】

前記アルキレンジオール(a1-1)としては、前記一般式(1)で示される構造を有するものを使用することができる。前記一般式(1)中のR¹は、炭素原子数1~9の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ以上有する構造を表す。例えば、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートは、一般式(1)中のR¹は、炭素原子数3のプロピレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ有する構造である。

【0022】

前記アルキレンジオール(a1-1)としては、2つ以上5つ以下の重合性不飽和基を有するものを使用することが好ましく、2つ以上3つ以下の重合性不飽和基を有するもの

50

を使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得られることから、より好ましい。

【0023】

前記アルキレンジオール(a1-1)としては、例えば、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート〔ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート〕、ジメチロールメタンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数3のもので、重合性不飽和基を有する原子団を2つ有するものである。)、ジエチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ジエチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数5のもので、重合性不飽和基を有する原子団を2つ有するものである。)、ジプロパノールメタンジ(メタ)アクリレート、ジプロパノールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数7のもので、重合性不飽和基を有する原子団を2つ有するものである。)、ジブタノールメタンジ(メタ)アクリレート、ジブタノールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数9のもので、重合性不飽和基を有する原子団を2つ有するものである。)等が挙げられる。なかでも、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールメタンジ(メタ)アクリレートをを使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得られることから、より好ましい。これらのアルキレンジオール(a1-1)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートのいずれか一方または両方をいう。

10

20

【0024】

また、前記オキシアルキレンジオール(a1-2)としては、前記一般式(2)で示される構造を有するものを使用することができる。前記一般式(2)中のR¹及びR³は、エチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造である。前記一般式(2)中に、前記エチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を合計2つ以上有し、好ましくは2つ以上5つ以下の範囲で有し、より好ましくは2つ以上3つ以下の範囲で有する。

【0025】

また、前記一般式(2)中のR²は、炭素原子数1~5のアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチル基が挙げられる。

30

【0026】

前記オキシアルキレンジオール(a1-2)としては、例えば、ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)メタン(一般式(2)中のR¹及びR³は炭素原子数2のもので、重合性不飽和基を有する原子団を1つ有するものであり、R²は炭素原子数1のものである。)、1,2-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン(一般式(2)中のR¹及びR³は炭素原子数2のもので、重合性不飽和基を有する原子団を1つ有するものであり、R²は炭素原子数2のものである。)、1,3-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)プロパン(一般式(2)中のR¹及びR³は炭素原子数2のもので、重合性不飽和基を有する原子団を1つ有するものであり、R²は炭素原子数3のものである。)、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹及びR³は炭素原子数2のもので、重合性不飽和基を有する原子団を1つ有するものであり、R²は炭素原子数4のものである。)、1,5-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ペンタン(一般式(2)中のR¹及びR³は炭素原子数2のもので、重合性不飽和基を有する原子団を1つ有するものであり、R²は炭素原子数5のものである。)等が挙げられる。なかでも、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタンを使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得られることから、より好ましい。また、これらのオキシアルキレンジオール(a1-2)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

40

【0027】

50

前記アルキレンジオール (a 1 - 1) 及び前記オキシアルキレンジオール (a 1 - 2) は、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用する原料の全量中に、合計 0 . 1 ~ 4 9 質量 % の範囲で使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得られることから好ましく、1 ~ 1 5 質量 % の範囲で使用することがより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用する原料の全量とは、ポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) と、鎖伸長剤を使用した場合にはそれを含む合計質量を指す。

【 0 0 2 8 】

前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用可能なポリオール (a 1) としては、前記アルキレンジオール (a 1 - 1) 及び前記オキシアルキレンジオール (a 1 - 2) とともに、必要に応じてその他のポリオールを組み合わせ使用することができる。

10

【 0 0 2 9 】

前記その他のポリオールとしては、本発明のウレタン樹脂組成物を用いて得られた塗膜に高屈折率性能を付与することを目的として、芳香環を有するポリオール及び/または硫黄原子を有するポリオールを用いることができる。

【 0 0 3 0 】

前記芳香環を有するポリオールとしては、例えば、芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリカーボネートポリオール、芳香族ポリエーテルポリオール、ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらの芳香環を有するポリオールは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【 0 0 3 1 】

前記ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物は、ビスフェノールが有するフェノール性水酸基にアルキレンオキサイドを付加したものである。前記ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール F のアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノール S のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピオンオキサイド等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

また、前記その他のポリオールとしては、前記芳香環を有するポリオールの他に硫黄原子を有するポリオールを用いることもできる。

30

【 0 0 3 3 】

前記硫黄原子を有するポリオールとしては、例えば、ビス (2 - ヒドロキシエチル) スルフィド、2 , 5 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ジチアン等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

また、前記その他のポリオールとしては、前記芳香環を有するポリオール、前記硫黄原子を有するポリオールの他に、例えば、ウレタン樹脂 (A) に優れた水分散安定性を付与することを目的として、親水性基を有するポリオールが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

前記親水性基を有するポリオールとしては、例えば、アニオン性基を有するポリオール、カチオン性基を有するポリオール、ノニオン性基を有するポリオールが挙げられる。なかでも、アニオン性基を有するポリオールが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

前記アニオン性基を有するポリオールとしては、例えば、カルボキシル基を有するポリオール、スルホン酸基を有するポリオールが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

前記カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸、2 , 2 - ジメチロールブタン酸、2 , 2 - ジメチロール吉草酸等が挙げられ、なかでも、2 , 2 - ジメチロールプロピオン酸が好ましい。また、前記カルボキシル基を有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールを用いることもできる。

50

【 0 0 3 8 】

前記スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、5 - スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4 - スルホフタル酸、5 - (4 - スルホフェノキシ) イソフタル酸等のジカルボン酸またそれらの塩；前記ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオール、さらに前記ポリエステルポリオールと、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

前記アニオン性基は、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、良好な水分散性を発現するうえで好ましい。

【 0 0 4 0 】

前記アニオン性基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が200 以上の有機アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物などが挙げられる。前記塩基性化合物は、得られるウレタン樹脂組成物の水分散安定性を向上させる観点から、〔塩基性化合物 / (カルボキシル基等の酸基の合計量)〕 = 0.5 ~ 3 (モル比)となる範囲で使用することが好ましく、0.7 ~ 1.5 (モル比)となる範囲で使用することがより好ましい。

【 0 0 4 1 】

また、前記カチオン性基を有するポリオールとしては、例えば、3級アミノ基を有するポリオールが挙げられる。具体的には、N - メチル - ジエタノールアミン、エポキシを2つ有する化合物と2級アミンとを反応させて得られるポリオール等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

前記カチオン性基は、その一部または全部が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸、リン酸等の酸性化合物で中和されていることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、前記カチオン性基としての3級アミノ基は、その一部または全部が4級化されていることが好ましい。前記4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、エチルクロライド等が挙げられ、ジメチル硫酸が好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、前記ノニオン性基を有するポリオールとしては、例えば、エチレンオキサイド由来の構造単位を有するポリアルキレングリコール等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

前記親水性基を有するポリオールは、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用する原料の全量中に、1 ~ 20 質量%の範囲で使用することが好ましく、さらに、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得られることから、1 ~ 15 質量%の範囲で使用することがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、前記その他のポリオールとしては、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールが好ましい。

【 0 0 4 7 】

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量のポリオールと、ポリカルボン酸とを反応して得られるポリエステルポリオール； ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルポリオール；これらを共重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。これらのポリエステルポリオールは、単独

10

20

30

40

50

で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0048】

前記低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール等の分子量が50~300程度である脂肪族ポリオール；シクロヘキサジメタノール等の脂肪族環式構造を有するポリオール；ビスフェノールA及びビスフェノールF等の芳香族構造を有するポリオールが挙げられる。なかでも、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールが好ましい。

【0049】

前記ポリエステルポリオールの製造に使用可能な前記ポリカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；それらの無水物またはエステル化物等が挙げられる。

10

【0050】

また、前記ポリカーボネートポリオールは、炭酸及び炭酸エステルと、多価アルコールとをエステル化反応させて得られるものである。前記多価アルコールとしては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。これらのポリカーボネートポリオールは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0051】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素原子を2つ以上有する化合物の1種又は2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものが挙げられる。前記活性水素原子を2つ以上有する化合物としては、例えば、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、水、ヘキサントリオール等が挙げられる。また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

30

【0052】

前記ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールは、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用する原料の全量中に、1~70質量%の範囲で使用することが好ましく、15~45質量%の範囲で使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから、より好ましい。

【0053】

また、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用するポリイソシアネート(a2)としては、例えば、シクロヘキサジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族環式構造を有するポリイソシアネート；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。なかでも、芳香族ポリイソシアネートを使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから好ましい。また、これらのポリイソシアネート(a2)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

40

【0054】

50

前記ポリオール (a 1) と前記ポリイソシアネート (a 2) とを反応させて得られるウレタン樹脂 (A) を製造する方法としては、例えば、無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール (a 1) と前記ポリイソシアネート (a 2) とを混合し、反応温度 5 0 ~ 1 5 0 程度の範囲で反応させる方法が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

前記ポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) との反応は、例えば、前記ポリオール (a 1) の水酸基に対する、前記ポリイソシアネート (a 2) のイソシアネート基の当量割合が、 0 . 8 ~ 2 . 5 の範囲で行うことが好ましく、 0 . 9 ~ 1 . 5 の範囲で行うことがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際には、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから、前記ポリオール (a 1) 及び前記ポリイソシアネート (a 2) の他に、必要に応じて鎖伸長剤を使用することができる。

【 0 0 5 7 】

前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際に使用できる鎖伸長剤としては、ポリアミン、ヒドラジン化合物、その他活性水素原子含有化合物等を使用することができる。

【 0 0 5 8 】

前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、 1 , 2 - プロパンジアミン、 1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、 2 , 5 - ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、 4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、 1 , 4 - シクロヘキサンジアミン等のジアミン； N - ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、 N - ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、 N - ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、 N - エチルアミノエチルアミン、 N - メチルアミノプロピルアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン等が挙げられる。また、これらのポリアミンは、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 5 9 】

前記ヒドラジン化合物としては、例えば、ヒドラジン、 N , N ' - ジメチルヒドラジン、 1 , 6 - ヘキサメチレンビスヒドラジン；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド； - セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等が挙げられる。また、これらのヒドラジン化合物は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 6 0 】

前記その他活性水素含有化合物としては、例えば、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、プロピレングリコール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール；ビスフェノール A、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノール A、ヒドロキノン等のフェノール、及び水等が挙げられ、本発明のウレタン樹脂組成物の保存安定性が低下しない範囲内で単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

【 0 0 6 1 】

前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、 N - メチルピロリドン等のアミド溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも 2 種以上併用することもできる。

【 0 0 6 2 】

また、前記有機溶剤は、安全性や環境に対する負荷低減を図るため、前記ウレタン樹脂 (A) の製造途中または製造後に、例えば、減圧留去することによって前記有機溶剤の一

10

20

30

40

50

部または全部を除去してもよい。

【0063】

前記方法で得たウレタン樹脂(A)は、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから、10,000~500,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、20,000~200,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましく、40,000~100,000の範囲の重量平均分子量を使用することがさらに好ましい。

【0064】

また、前記ウレタン樹脂(A)としては、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから、ウレア結合を有するものを使用することが好ましい。

10

【0065】

前記ウレタン樹脂(A)としては、500~50,000の範囲のウレア結合当量を有するものを使用することが、硬度、伸度及び屈曲性に優れた塗膜を形成できることから好ましい。

【0066】

本発明で用いる多官能アクリレート(B)としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールエチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジグリセリンエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性テトラアクリレート等が挙げられる。これらを使用することによって、より一層高硬度な塗膜を形成可能なウレタン樹脂組成物を得ることができる。なかでも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが、好ましい。また、これらの多官能アクリレートは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

20

【0067】

前記多官能アクリレート(B)中の重合性不飽和結合の割合が、4~12mmol/gの範囲であることが、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成できることから好ましく、4.3~11.8mmol/gの範囲がより好ましい。

30

【0068】

また、前記ウレタン樹脂(A)と前記多官能アクリレート(B)の質量比[多官能アクリレート(B)/ウレタン樹脂(A)]が、0.5~4の範囲であることが、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成できることから好ましく、1.4~3.5の範囲がより好ましい。

【0069】

さらに、前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)の合計中の重合性不飽和結合の割合が2.5~9.5mmol/gの範囲であることが、優れた硬度、耐擦傷性及び屈曲性を有する塗膜を形成できることから好ましく、3.5~9mmol/gの範囲で有することがより好ましく、4~8.5mmol/gの範囲で有することが更に好ましい。

40

【0070】

前記方法で得たウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)を溶媒(C)に溶解または分散させることによって本発明のウレタン樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、前記ウレタン樹脂(A)が親水性基を有する場合であれば、前記親水性基の一部または全部を中和し、次いで、その中和物と溶媒(C)とを混合することによって製造する方法が挙げられる。

【0071】

50

本発明で用いる前記溶媒(C)としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

【0072】

前記方法で得られた本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂組成物の全量に対して、前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)を5質量%~85質量%の範囲で含有するものであることが好ましく、15質量%~50質量%の範囲で含有するものであることが好ましい。また、前記方法で得られた本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂組成物の全量に対して、前記溶媒(C)を10質量%~90質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましく、45質量%~80質量%の範囲で含有するものであることが好ましい。

【0073】

前記ウレタン樹脂組成物は、必要に応じて添加剤を含有してもよく、前記添加剤としては、例えば、成膜助剤、充填材、チキソトロピー付与剤、粘着性付与剤、顔料や抗菌剤等を、本発明の目的を阻害しない範囲で使用することができる。

【0074】

前記成膜助剤としては、例えば、アニオン界面活性剤(ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩等)、疎水性ノニオン界面活性剤(ソルビタンモノオレエート等)、シリコンオイル等が挙げられる。

【0075】

前記チキソトロピー付与剤としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィン、樹脂酸、界面活性剤、ポリアクリル酸等で表面処理された前記充填材、ポリ塩化ビニルパウダー、水添ヒマシ油、微粉末シリカ、有機ベントナイト、セピオライト等が挙げられる。

【0076】

前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

【0077】

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、アンチモンレッド、ベンガラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる

【0078】

前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン顔料、キナクリドンキノ顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノ顔料、チオインジゴ顔料、ベンツイミダゾロン顔料、アゾ顔料等が挙げられる。これらの顔料は2種類以上のものを併用することができる。また、これらの顔料が表面処理されており、水性媒体に対して自己分散能を有しているものであっても良い。

【0079】

前記抗菌剤としては、例えば、塩化銀、トリフルアニド、ジクロルフルアニド、フルオロフォルベット、ジンクピリチオン、2-ベンゾイミダゾールカルボン酸メチル、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール等が挙げられる。

【0080】

その他の添加剤としては、例えば、反応促進剤(金属系反応促進剤、金属塩系反応促進

10

20

30

40

50

剤、アミン系反応促進剤等)、光重合開始剤、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤等)、水分除去剤(4-パラトルエンスルフォニルイソシアネート等)、吸着剤(生石灰、消石灰、ゼオライト、モレキュラーシーブ等)、接着性付与剤、消泡剤、レベリング剤等の種々の添加剤が挙げられる。

【0081】

前記光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モリフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、オキシ-フェニル-アセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ-エトキシ]-エチルエステル、オキシ-フェニル-アセチックアシッド2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステル、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

10

20

【0082】

本発明のウレタン樹脂組成物は、例えば、各種基材の表面保護や意匠性を付与しうるコーティング剤に好適に使用することができる。

【0083】

前記コーティング剤を塗布し塗膜を形成可能な基材としては、例えば、ガラス基材、金属基材、プラスチック基材、紙、木材基材、繊維質基材等が挙げられる。また、ウレタンフォーム等の多孔体構造の基材も使用することもできる。

【0084】

プラスチック基材としては、例えば、ポリカーボネート基材、ポリエステル基材、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン基材、ポリアクリル基材、ポリスチレン基材、ポリウレタン基材、エポキシ樹脂基材、ポリ塩化ビニル基材、ポリアミド基材等が挙げられる。

30

【0085】

前記金属基材としては、例えば、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板や、鉄板、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板等を使用することができる。

【0086】

前記基材は前記材質からなる平面状のものであっても曲部を有するものであってもよく、また、不織布のような繊維からなる基材であってもよい。

【0087】

本発明のコーティング剤は、例えば、それを前記基材表面に直接、または、予めプライマー層等が設けられた基材の表面に、塗布し、次いで乾燥した後、前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)が有する重合性不飽和二重基のラジカル重合を進行させることによって、塗膜を形成することができる。

40

【0088】

また、離型紙上に前記コーティング剤を塗布し、次いで乾燥、硬化させることによって離型紙の表面に塗膜を形成し、さらに前記塗膜上に接着剤もしくは粘着剤を塗布したものを、不織布のような繊維からなる基材に貼り合わせ、離型紙を剥離することによって、所望の基材の表面に、前記コーティング剤を用いて形成される塗膜を積層することができる。

50

【0089】

前記コーティング剤を前記基材上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

【0090】

また、前記コーティング剤を硬化する方法としては、加熱する方法、紫外線等の活性エネルギー線を照射する方法が挙げられる。

【0091】

前記加熱する方法としては、使用するラジカル重合開始剤の種類によって異なるが、例えば、100 ~ 150 程度の温度で10分 ~ 30分程度行うことで、前記ラジカル重合を進行させ硬化させることができる。

10

【0092】

また、前記活性エネルギー線を照射する方法としては、例えば、紫外線であればキセノンランプ、キセノン-水銀ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、LEDランプ等の公知のランプを使用する方法が挙げられる。

【0093】

前記活性エネルギー線の照射量は、 $50 \text{ mJ/cm}^2 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることがより好ましく、 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることが特に好ましい。なお、上記の紫外線照射量は、UVチェッカーUVR-N1（日本電池株式会社製）を用いて300 ~ 390 nmの波長域において測定した値に基づく。

20

【0094】

本発明のコーティング剤を用いて形成可能な塗膜の厚さは、基材の使用される用途等に応じて適宜調整可能であるが、通常 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0095】

以上のように、前記基材上に前記コーティング剤を用いて形成された塗膜を設けた物品は、液晶ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ等の光学部材、携帯電話、家電製品をはじめとする各種プラスチック製品、自動車外装、建材等の金属製品として使用することが可能である。

30

【実施例】

【0096】

以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

【0097】

(実施例1：ウレタン樹脂組成物(1)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン23.7質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R^1 は炭素原子数2個、 R^2 は炭素原子数4個、 R^3 は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)38.6質量部、1,6-ヘキサジオール3.9質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50 で調整した。

40

【0098】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート40.3質量部を供給し、80 で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸5.0質量部、メチルエチルケトン15.1質量部を供給し、80 で約5時間反応させた。

【0099】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン27.8質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50質量部、トリエチルアミン3.

50

8 質量部を供給し、イオン水交換水 410 質量部を滴下した。

【0100】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 11.9 質量部を供給し反応させて後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 35 質量%のウレタン樹脂組成物(1)を得た。

【0101】

(実施例 2 : ウレタン樹脂組成物(2)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた 2 リットル 4 つ口フラスコに、メチルエチルケトン 23.7 質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R¹は炭素原子数 2 個、R²は炭素原子数 4 個、R³は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 12.1 質量部、ポリエステルポリオール(1,6-ヘキサンジオールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール、数平均分子量 2000) 38.6 質量部、1,6-ヘキサンジオール 3.9 質量部、メチルヒドロキノン 0.0024 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.0242 質量部を仕込み、攪拌しながら 50 で調整した。

10

【0102】

次に、前記 4 つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 40.3 質量部を供給し、80 で約 2 時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸 5.0 質量部、メチルエチルケトン 13.9 質量部を供給し、80 で約 5 時間反応させた。

20

【0103】

次に、前記 4 つ口フラスコにメチルエチルケトン 27.8 質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 50 質量部、トリエチルアミン 3.8 質量部を供給し、イオン水交換水 410 質量部を滴下した。

【0104】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 11.9 質量部を供給し反応させて後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 35 質量%のウレタン樹脂組成物(2)を得た。

【0105】

(実施例 3 : ウレタン樹脂組成物(3)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた 2 リットル 4 つ口フラスコに、メチルエチルケトン 23.7 質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R¹は炭素原子数 2 個、R²は炭素原子数 4 個、R³は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 12.1 質量部、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(数平均分子量 2000) 38.6 質量部、1,6-ヘキサンジオール 3.9 質量部、メチルヒドロキノン 0.0024 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.0242 質量部を仕込み、攪拌しながら 50 で調整した。

30

【0106】

次に、前記 4 つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 40.3 質量部を供給し、80 で約 2 時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸 5.0 質量部、メチルエチルケトン 15.1 質量部を供給し、80 で約 5 時間反応させた。

40

【0107】

次に、前記 4 つ口フラスコにメチルエチルケトン 27.8 質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 50 質量部、トリエチルアミン 3.8 質量部を供給し、イオン水交換水 410 質量部を滴下した。

【0108】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 11.9 質量部を供給し反応させて後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 35 質量%のウレタン樹脂組成物(3)を得た。

50

【0109】

(実施例4：ウレタン樹脂組成物(4)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン61.5質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)43.4質量部、1,6-ヘキサンジオール0.04質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

10

【0110】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0111】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン800質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート185.7質量部、トリエチルアミン5.8質量部を供給した。

【0112】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のイソホロンジアミン水溶液21.5質量部を供給し反応させることによって、不揮発分25質量%のウレタン樹脂組成物(4)を得た。

20

【0113】

(実施例5：ウレタン樹脂組成物(5)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン61.5質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)43.4質量部、1,6-ヘキサンジオール0.04質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

30

【0114】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0115】

次に、前記4つ口フラスコを攪拌しながら冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート233.3質量部、トリエチルアミン5.8質量部を供給し、イオン水交換水524質量部を滴下した。

40

【0116】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液10.9質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(5)を得た。

【0117】

(実施例6：ウレタン樹脂組成物(6)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン23.7質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシ

50

プロキシ)ブタン(一般式(2)中の R^1 は炭素原子数2個、 R^2 は炭素原子数4個、 R^3 は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)38.6質量部、1,6-ヘキサンジオール3.9質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

【0118】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート40.3質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸5.0質量部、メチルエチルケトン15.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

10

【0119】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン27.8質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジトリメチロールプロパンテトラアクリエート50質量部、トリエチルアミン3.8質量部を供給し、イオン水交換水410質量部を滴下した。

【0120】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液11.9質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(6)を得た。

【0121】

(実施例7:ウレタン樹脂組成物(7)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン61.5質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R^1 は炭素原子数2個、 R^2 は炭素原子数4個、 R^3 は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)43.4質量部、1,6-ヘキサンジオール0.04質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

20

30

【0122】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0123】

次に、前記4つ口フラスコを攪拌しながら冷却した。冷却後、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート60質量部、トリエチルアミン8.7質量部を供給し、イオン水交換水524質量部を滴下した。

【0124】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液10.9質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(7)を得た。

40

【0125】

(実施例8:ウレタン樹脂組成物(8)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン23.7質量部、ペンタエリスリトールジアクリレート(一般式(1)中の R^1 は、炭素原子数3のもので、重合性不飽和基を有する原子団を2つ有するものである。)8.2質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)47.8質量部、1,6-ヘキサンジオール2.2質

50

量部、メチルヒドロキノン 0.0024 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.0242 質量部を仕込み、攪拌しながら 50 で調整した。

【0126】

次に、前記 4 つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 36.8 質量部を供給し、80 で約 2 時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸 5.0 質量部、メチルエチルケトン 15.1 質量部を供給し、80 で約 5 時間反応させた。

【0127】

次に、前記 4 つ口フラスコにメチルエチルケトン 27.8 質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 50 質量部、トリエチルアミン 3.8 質量部を供給し、イオン水交換水 410 質量部を滴下した。

10

【0128】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 11.9 質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 35 質量%のウレタン樹脂組成物(8)を得た。

【0129】

(実施例 9：ウレタン樹脂組成物(9)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた 2 リットル 4 つ口フラスコに、メチルエチルケトン 23.7 質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R¹は炭素原子数 2 個、R²は炭素原子数 4 個、R³は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 12.1 質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサジオールと 1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量 2000) 38.6 質量部、1,6-ヘキサジオール 3.9 質量部、メチルヒドロキノン 0.0024 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.0242 質量部を仕込み、攪拌しながら 50 で調整した。

20

【0130】

次に、前記 4 つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 40.3 質量部を供給し、80 で約 2 時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸 5.0 質量部、メチルエチルケトン 15.1 質量部を供給し、80 で約 5 時間反応させた。

【0131】

次に、前記 4 つ口フラスコにメチルエチルケトン 27.8 質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 30 質量部、トリエチルアミン 3.8 質量部を供給し、イオン水交換水 410 質量部を滴下した。

30

【0132】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 11.9 質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 35 質量%のウレタン樹脂組成物(9)を得た。

【0133】

(実施例 10：ウレタン樹脂組成物(10)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた 2 リットル 4 つ口フラスコに、メチルエチルケトン 61.5 質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R¹は炭素原子数 2 個、R²は炭素原子数 4 個、R³は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 12.1 質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサジオールと 1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量 2000) 21.7 質量部、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(数平均分子量 2000) 21.7 質量部、1,6-ヘキサジオール 0.04 質量部、メチルヒドロキノン 0.0024 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.0242 質量部を仕込み、攪拌しながら 50 で調整した。

40

【0134】

50

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0135】

次に、前記4つ口フラスコを攪拌しながら冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート185.7質量部、トリエチルアミン8.7質量部を供給し、イオン水交換水524質量部を滴下した。

【0136】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液10.9質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(10)を得た。

10

【0137】

(実施例11:ウレタン樹脂組成物(11)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン61.5質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)43.4質量部、1,6-ヘキサジオール0.04質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

20

【0138】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0139】

次に、前記4つ口フラスコを攪拌しながら冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート100.0質量部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート85.7質量部、トリエチルアミン8.7質量部を供給し、イオン水交換水524質量部を滴下した。

30

【0140】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液10.9質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(11)を得た。

【0141】

(比較例1:ウレタン樹脂組成物(C1)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン23.7質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)38.6質量部、1,6-ヘキサジオール3.9質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

40

【0142】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート40.3質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸5.0質量部、メチルエチルケトン15.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

50

【0143】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン27.8質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10質量部、トリエチルアミン3.8質量部を供給し、イオン水交換水410質量部を滴下した。

【0144】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のピペラジン水溶液11.9質量部を供給し反応させて後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分35質量%のウレタン樹脂組成物(C1)を得た。

【0145】

(比較例2：ウレタン樹脂組成物(C2)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン61.5質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)43.4質量部、1,6-ヘキサンジオール0.04質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

【0146】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート36.8質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸7.7質量部、メチルエチルケトン5.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0147】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン800質量部を供給し、冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート900.0質量部、トリエチルアミン8.7質量部を供給した。

【0148】

次に、前記4つ口フラスコに、鎖伸長剤として10質量%のイソホロンジアミン水溶液21.5質量部を供給し反応させることによって、不揮発分25質量%のウレタン樹脂組成物(C2)を得た。

【0149】

(比較例3：ウレタン樹脂組成物(C3)の調製)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン23.7質量部、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中のR¹は炭素原子数2個、R²は炭素原子数4個、R³は炭素原子数2個、重合性不飽和基を有する原子団2個)12.1質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)38.6質量部、1,6-ヘキサンジオール3.9質量部、メチルヒドロキノン0.0024質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.0242質量部を仕込み、攪拌しながら50で調整した。

【0150】

次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート40.3質量部を供給し、80で約2時間反応させた後、2,2-ジメチロールプロピオン酸5.0質量部、メチルエチルケトン15.1質量部を供給し、80で約5時間反応させた。

【0151】

次に、前記4つ口フラスコにメチルエチルケトン27.8質量部を供給し、冷却した。冷却後、トリエチルアミン3.8質量部を供給し、イオン水交換水410質量部を滴下した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 1 0 質量 % のピペラジン水溶液 1 1 . 9 質量部を供給し反応させて後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 3 5 質量 % のウレタン樹脂組成物 (C 3) を得た。

【 0 1 5 3 】

上記の実施例及び比較例で得られたウレタン樹脂組成物を用いて、下記の評価を行った。

【 0 1 5 4 】

[塗膜硬度の評価方法]

光重合開始剤 (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトンとベンゾフェノンの混合物) を、実施例及び比較例で得た各ウレタン樹脂組成物に含まれるウレタン樹脂 1 0 0 質量部あたり 4 質量部混合し、それを、塗膜の膜厚が 1 0 μm となるように、それぞれガラス基材の表面に塗布した。前記塗布物を 1 4 0 で 5 分間乾燥した後、高圧水銀灯 (株式会社 G S ユアサ製) を用いて、 4 0 0 mJ / cm^2 の紫外線を 2 パス照射し、前記ガラス基材の表面に塗膜が積層した物品を得た。

10

【 0 1 5 5 】

前記物品を構成する塗膜の硬度は、J I S 試験方法 (J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9) 引っかき硬度 (鉛筆法) に準拠した方法にて測定した。

【 0 1 5 6 】

[耐擦傷性の評価方法]

光重合開始剤 (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトンとベンゾフェノンの混合物) を、実施例及び比較例で得た各ウレタン樹脂組成物に含まれるウレタン樹脂 1 0 0 質量部あたり 4 質量部混合し、それを、塗膜の膜厚が 1 0 μm となるように、それぞれガラス基材の表面に塗布した。前記塗布物を 1 4 0 で 5 分間乾燥した後、高圧水銀灯 (株式会社 G S ユアサ製) を用いて、 5 0 0 mJ / cm^2 の紫外線を 1 パス照射することによって、前記ガラス基材の表面に塗膜が積層した物品を得た。

20

【 0 1 5 7 】

前記ハードコート層の表面を、 # 0 0 0 0 番のスチールウールで、 5 0 0 $\text{g} / 3 \text{cm}^2$ の荷重をかけながら、速度 2 0 0 mm / sec で 1 0 0 往復摩擦させる耐スチールウール試験を行い、耐スチールウール試験前後のヘーズの差 (H) を測定し、下記評価基準にしたがって評価した。

30

【 0 1 5 8 】

: 耐スチールウール試験前後のヘーズの差 (H) が 3 未満であった。

【 0 1 5 9 】

: 耐スチールウール試験前後のヘーズの差 (H) が 3 以上 8 未満であった。

【 0 1 6 0 】

: 耐スチールウール試験前後のヘーズの差 (H) が 8 以上 1 0 未満であった。

【 0 1 6 1 】

x : 耐スチールウール試験前後のヘーズの差 (H) が 1 0 以上であった。

40

【 0 1 6 2 】

[塗膜の屈曲性の評価方法]

光重合開始剤 (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトンとベンゾフェノンの混合物) を、実施例及び比較例で得た各ウレタン樹脂組成物に含まれるウレタン樹脂 1 0 0 質量部あたり 4 質量部混合し、それを、塗膜の膜厚が 1 0 μm となるように、それぞれ P E T フィルム (1 5 0 μm) の表面に塗布した。前記塗布物を 1 0 0 で 3 0 秒間乾燥した後、高圧水銀灯 (株式会社 G S ユアサ製) を用いて、 4 0 0 mJ / cm^2 の紫外線を 2 パス照射し、前記 P E T フィルムの表面に塗膜が積層した物品を得た。

【 0 1 6 3 】

前記物品を構成する塗膜の屈曲性は、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 耐屈曲性試験法 (マンドレル直径 2 mm) による測定結果をもとに、下記評価基準にしたがって評価した。

50

【0164】

：塗膜の屈曲部位で、塗膜のクラック、シワ、白化が見られなかった。

【0165】

：塗膜の屈曲部位で、塗膜の若干のクラック、または、白いスジ状のシワが見られた。

【0166】

×：塗膜の屈曲部位の全体で、塗膜の著しいクラックが見られた。

【0167】

実施例1～11で作製したウレタン樹脂組成物(1)～(11)の組成及び評価結果を表1に示す。

【0168】

【表1】

表1		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	実施例11
ウレタン樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
ウレタン樹脂	ポリカーボネートポリオール	38.6			43.4	43.4	38.6	43.4	47.8	38.6	21.7	43.4
	ポリエステルポリオール		38.6									
	ポリテトラメチレンエーテルグリコール			38.6							21.7	
	ペンタエリスリトールジアクリレート								8.2			
	1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタン	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1		12.1	12.1	12.1
	1,6-ヘキサジオール	3.9	3.9	3.9	0.04	0.04	3.9	0.04	2.2	3.9	0.04	0.04
	2,2-ジメチロールプロピオン酸	5	5	5	7.7	7.7	5	7.7	5	5	7.7	7.7
	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	40.3	40.3	40.3	36.8	36.8	40.3	36.8	36.8	40.3	36.8	36.8
多官能アクリレート	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	50	50	50	185.7	233.3			50	30	185.7	100
	ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート						50					85.7
	トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート							60				
溶媒		水	水	水	MEK	水	水	水	水	水	水	水
ウレタン樹脂及び多官能アクリレートの合計中の重合性不飽和結合基量[mmol/g]		3.9	3.9	3.9	6.4	7.4	3.3	3.1	3.9	3.0	6.4	6.6
[多官能アクリレート/ウレタン樹脂]		0.5	0.5	0.5	1.9	2.3	0.5	0.6	0.5	0.3	1.9	1.9
塗膜硬度		2H	2H	2H	3H-4H	4H	2H	H-2H	2H	H-2H	3H-4H	4H
耐擦傷性		○	○	○	◎	◎	○	○	○	△	◎	◎
屈曲性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0169】

比較例1～3で作製したウレタン樹脂組成物(C1)～(C3)の組成及び評価結果を表2に示す。

【0170】

10

20

30

40

【表 2】

表2		比較例 1	比較例 2	比較例 3
ウレタン樹脂組成物		(C1)	(C2)	(C3)
ウレタン樹脂	ポリカーボネートポリオール	38.6	43.4	38.6
	1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ブタン	12.1	12.1	12.1
	1,6-ヘキサジオール	3.9	0.04	3.9
	2,2-ジメチロールプロピオン酸	5	7.7	5
	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	40.3	36.8	40.3
多官能アクリレート	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10	900	
溶媒		水	MEK	水
ウレタン樹脂及び多官能アクリレートの合計中の重合性不飽和結合基量[mmol/g]		1.6	9.8	0.7
[多官能アクリレート/ウレタン樹脂]		0.1	9.0	0
塗膜硬度		H	4H	F
耐擦傷性		×	◎	×
屈曲性		○	×	○

10

20

【0171】

表1及び表2中の「MEK」は、メチルエチルケトンを指す。

【0172】

表1に示した実施例1～11は、本発明のウレタン樹脂組成物を用いた例である。実施例1～11の評価結果から、本発明のウレタン樹脂組成物を用いて得られた塗膜は、優れた硬度を有するとともに、耐擦傷性及び屈曲性にも優れることが確認できた。

【0173】

一方、表2に示した比較例1は、ウレタン樹脂及び多官能アクリレートの合計中の重合性不飽和結合基量が1.6mmol/gであり、本発明の範囲外のウレタン樹脂組成物を用いた例である。比較例1のウレタン樹脂組成物を用いて得られた塗膜は、屈曲性には優れるものの、耐擦過性が著しく不十分であることが確認できた。

30

【0174】

比較例2は、ウレタン樹脂及び多官能アクリレートの合計中の重合性不飽和結合基量が9.8mmol/gであり、本発明の範囲外のウレタン樹脂組成物を用いた例である。比較例2のウレタン樹脂組成物を用いて得られた塗膜は、硬度及び耐擦過性には優れるものの、屈曲性が著しく不十分であることが確認できた。

【0175】

比較例3は、多官能アクリレートを含有しないウレタン樹脂組成物を用いた例である。比較例3のウレタン樹脂組成物を用いて得られた塗膜は、屈曲性には優れるものの、硬度及び耐擦過性が著しく不十分であることが確認できた。

40

【手続補正書】

【提出日】平成30年1月30日(2018.1.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物であるウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)、及び、溶媒(C)を含有するウレタン樹脂組成物であって、

前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)の合計中の重合性不飽和結合の割合が2.5~9.5 mmol/gの範囲であり、

前記ウレタン樹脂(A)と前記多官能アクリレート(B)の質量比「多官能アクリレート(B)/ウレタン樹脂(A)」が、0.5~4の範囲であることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【化1】



(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数1~9の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ以上有する構造を表す。)

【化2】



(一般式(2)中のR¹及びR³はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。R²は、炭素原子数1~5のアルキレン基を表す。)

【請求項 2】

前記多官能アクリレート(B)中の重合性不飽和結合の割合が、4~12 mmol/gの範囲である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2記載のウレタン樹脂組成物からなるコーティング剤。

【請求項 4】

請求項3記載のコーティング剤の塗膜を有する物品。

【手続補正書】

【提出日】平成30年3月27日(2018.3.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2つ以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)との反応物であるウレタン樹脂(A)、多官能アクリレート(B)、及び、溶媒(C)を含有するウレタン樹脂組成物であって、

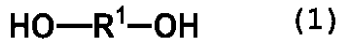
前記ウレタン樹脂(A)及び前記多官能アクリレート(B)の合計中の重合性不飽和結合の割合が2.5~9.5 mmol/gの範囲であり、

前記ウレタン樹脂(A)と前記多官能アクリレート(B)の質量比「多官能アクリレート(B)/ウレタン樹脂(A)」が、0.5~4の範囲であり、

前記ポリオール(a1)が、さらにポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール又はポリエーテルポリオールを含むものであることを特徴とするウレタン樹脂組成物

。

【化 1】



(一般式(1)中の R^1 は、炭素原子数1~9の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2つ以上有する構造を表す。)

【化 2】



(一般式(2)中の R^1 及び R^3 はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。 R^2 は、炭素原子数1~5のアルキレン基を表す。)

【請求項 2】

前記多官能アクリレート(B)中の重合性不飽和結合の割合が、4~12mmol/gの範囲である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2記載のウレタン樹脂組成物からなるコーティング剤。

【請求項 4】

請求項3記載のコーティング剤の塗膜を有する物品。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/010131
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F290/14(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/14, C08G18/67, C09D175/04-175/16 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-157962 A (DIC Corp.), 03 September 2015 (03.09.2015), claims; paragraphs [0015], [0054]; examples & WO 2015/111501 A1 & TW 201546203 A & KR 10-2016-0110353 A & CN 106414531 A	1, 3-5 2
A	WO 2014/156423 A1 (DIC Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; paragraphs [0066] to [0067]; examples & US 2016/0053146 A1 claims; paragraphs [0058] to [0059]; examples & EP 2980160 A1	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 30 May 2017 (30.05.17)		Date of mailing of the international search report 06 June 2017 (06.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/002615 A1 (DIC Corp.), 07 January 2016 (07.01.2016), claims; paragraphs [0071] to [0072]; examples & EP 3162826 A1 claims; paragraphs [0067] to [0068]; examples & CN 106471027 A	1-5
A	JP 59-51908 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March 1984 (26.03.1984), claims; page 2, upper right column, lines 4 to 11; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2011-144309 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraph [0006]; examples (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 1 0 1 3 1													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/14(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/14, C08G18/67, C09D175/04-175/16															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X A	JP 2015-157962 A (D I C株式会社) 2015.09.03, 特許請求の範囲, [0015], [0054], 実施例 & WO 2015/111501 A1 & TW 201546203 A & KR 10-2016-0110353 A & CN 106414531 A	1, 3-5 2													
A	WO 2014/156423 A1 (D I C株式会社) 2014.10.02, 請求の範囲, [0066]-[0067], 実施例 & US 2016/0053146 A1, 特許請求の範囲, [0058]-[0059], 実施例 & EP 2980160 A1	1-5													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 30.05.2017		国際調査報告の発送日 06.06.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保	4 J 9 5 5 2												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 1 0 1 3 1
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	WO 2016/002615 A1 (D I C株式会社) 2016.01.07, 請求の範囲, [0071]-[0072], 実施例 & EP 3162826 A1, 特許請求の範囲, [0067]-[0068], 実施例 & CN 106471027 A	1-5
A	JP 59-51908 A (旭化成工業株式会社) 1984.03.26, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄4-11行, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-144309 A (三菱レイヨン株式会社) 2011.07.28, 特許請求 の範囲, [0006], 実施例 (ファミリーなし)	1-5

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/67 (2006.01) C 0 8 G 18/67 0 9 5

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 宮宅 潤一

大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内

(72) 発明者 永浜 定

大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内

F ターム (参考) 4J034 BA06 BA07 BA08 CA04 CA22 CB03 CB04 CB07 CB08 CC03
 DA01 DB04 DB07 DF01 DF02 DF16 DF20 DG06 DG08 FA04
 FB01 FC03 FD01 FE04 HA01 HA07 HC17 HC22 HC46 HC52
 HC64 HC67 HC71 JA01 LA13 LA23 LA33 QB11 RA07
 4J038 CP111 DG051 DG121 DG211 FA122 JA33 KA03 KA04 MA09 NA11
 NA12 PA17 PC08
 4J127 AA03 AA04 BB041 BB081 BB221 BC031 BD441 BD461 BD471 BD481
 BE281 BE28Y BF141 BF14Y BF151 BF15Y BF201 BF20Y BF461 BF46Z
 BF621 BF62Y BG091 BG09Y BG121 BG12Y BG141 BG14Y BG161 BG16Z
 BG171 BG17Y BG181 BG18Y BG271 BG27Z BG281 BG28Y BG28Z CB341
 CB371 CB37Z CC121 CC131 FA08 FA10

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。