

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-103002

(P2023-103002A)

(43)公開日 令和5年7月26日(2023.7.26)

| | | |
|-------------------------|---------------|------------|
| (51)国際特許分類 | F I | テーマコード(参考) |
| C 0 8 G 64/02 (2006.01) | C 0 8 G 64/02 | 4 J 0 2 9 |
| C 0 8 G 18/44 (2006.01) | C 0 8 G 18/44 | 4 J 0 3 4 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全31頁)

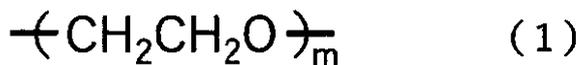
| | | | |
|----------|-------------------------|-----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2022-3804(P2022-3804) | (71)出願人 | 000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 |
| (22)出願日 | 令和4年1月13日(2022.1.13) | (74)代理人 | 100086911 弁理士 重野 剛 |
| | | (74)代理人 | 100144967 弁理士 重野 隆之 |
| | | (72)発明者 | 谷口 翔平 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 山中 貴之 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 |
| | | F ターム(参考) | 4J029 AA09 AB01 AB02 AD01 AD03 AE02 AE17 BA01 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 ポリエーテルポリカーボネートジオール及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】合成皮革等に好適に使用することができる、耐薬品性に優れた、重量平均分子量が15～20万程度のポリウレタンを製造できるポリエーテルポリカーボネートジオールを提供する。

【解決手段】下記式(1)に示される構造単位を0.1質量%以上3.5質量%以下含み、且つ水酸基価が11.0mg-KOH/g以上320mg-KOH/g以下であるポリエーテルポリカーボネートジオール。さらに下記式(2)に示される構造単位を含むことが好ましい。



(上記式(1)において、mは1以上の整数である。)



(上記式(2)において、R¹、R²はそれぞれ水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を表し、nは1以上の整数である。)

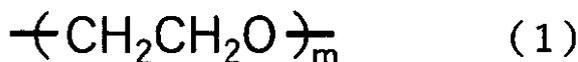
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)に示される構造単位を0.1質量%以上3.5質量%以下含み、且つ水酸基価が11.0mg-KOH/g以上320mg-KOH/g以下であるポリエーテルポリカーボネートジオール。

【化 1】



10

(上記式(1)において、mは1以上の整数である。)

【請求項 2】

下記式(2)に示される構造単位をさらに含む請求項1に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

【化 2】



20

(上記式(2)において、R¹、R²はそれぞれ水素原子又は炭素数1~2のアルキル基を表し、nは1以上の整数である。)

【請求項 3】

全末端基数に対する、アルコキシ末端基数とアリーロキシ末端基数の合計の割合が0.20%以上7.5%以下である請求項1又は2に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

【請求項 4】

前記アルコキシ末端基がブトキシ末端基を含む請求項3に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

【請求項 5】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールを製造する方法であって、

30

ポリアルキレンエーテルグリコールとカーボネート化合物とを反応させる工程を含み、該カーボネート化合物がエチレンカーボネートであるポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

【請求項 6】

前記ポリアルキレンエーテルグリコールがポリトラメチレンエーテルグリコールを含む請求項5に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

【請求項 7】

前記ポリアルキレンエーテルグリコールの水酸基価が50.0mg-KOH/g以上550mg-KOH/g以下である請求項5又は6に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

40

【請求項 8】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールを用いるポリウレタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタン、ポリウレタンウレア等の原料となるポリエーテルポリカーボネートジオール及びその製造方法に関する。本発明はまた、このポリエーテルポリカーボネートジオールを用いたポリウレタンの製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、ウレタンフォーム、塗料、接着剤、シーラント、エラストマー等、幅広い用途に使用されている。ポリウレタンは、イソシアネート、鎖延長剤から構成されるハードセグメントとポリオールを主成分とするソフトセグメントから構成されている。ポリウレタンの主原料の一つであるポリオールは、分子鎖構造の違いにより、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオールなどに分類され、ポリウレタンの要求性能に応じたポリオールが選択される。ポリエーテルポリオールの中でもポリテトラメチレンエーテルグリコール（以下、PTMGと略記することがある）は、結晶性が高いことから、イソシアネート類との反応で得られるポリウレタンは、優れた耐摩耗性、耐加水分解性、耐引裂性を発現する。このようなポリウレタンの主な用途は、スパンデックス、熱可塑性エラストマー、熱硬化性エラストマー、人工皮革、合成皮革などである。

10

【0003】

このように優れた特性から、ポリテトラメチレンエーテルグリコールから得られるポリウレタンは多様な用途に用いられているが、ポリテトラメチレンエーテルグリコールは、融点や粘度が高く、ハンドリング性に課題があり、一部用途では、得られるポリウレタンの耐薬品性などの耐久性にも改善余地が残されていた。

【0004】

特許文献1では、重合単位の一部の側鎖にメチル基を導入することで非晶性とし、常温液状性のポリエーテルポリオールを得ている。

20

また、分子量の小さいポリテトラメチレンエーテルグリコールから製造したポリエーテルポリカーボネートジオール（以下、PEPCDと略記することがある）は、常温液状性のポリオールとして知られている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭61-120830号公報

【特許文献2】特開2002-256069号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1のポリエーテルポリオールから得られたポリウレタンは耐久性が低いという欠点がある。

特許文献2のPEPCDによれば、耐久性が改善されるものの、ウレタン重合反応性の制御が難しく、合成皮革等に使用される重量平均分子量20万程度のポリウレタンを得ることができない。

また、合成皮革等に使用されるポリウレタンにおいては耐薬品性も重視されるが、特許文献1, 2では耐薬品性の検討はなされていない。

【0007】

40

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、合成皮革等に好適に使用することができる、耐薬品性に優れた、重量平均分子量が15~20万程度のポリウレタンを製造できるポリエーテルポリカーボネートジオール（以下、PEPCDと略記することがある）を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造単位を特定の割合で含み、水酸基価が特定の範囲内であるポリエーテルポリカーボネートジオールをウレタン製造原料として用いることにより、ウレタン重合反応の制御が容易となり、急速な重合反応を抑制して、所望の分子量を有すると共に、耐薬品性に優れたポリウレタンを得るこ

50

とができることを見出した。

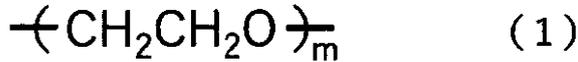
本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

【0009】

[1] 下記式(1)に示される構造単位を0.1質量%以上3.5質量%以下含み、且つ水酸基価が11.0mg-KOH/g以上320mg-KOH/g以下であるポリエーテルポリカーボネートジオール。

【0010】

【化1】



10

【0011】

(上記式(1)において、mは1以上の整数である。)

【0012】

[2] 下記式(2)に示される構造単位をさらに含む[1]に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

【0013】

【化2】



20

【0014】

(上記式(2)において、R¹、R²はそれぞれ水素原子又は炭素数1~2のアルキル基を表し、nは1以上の整数である。)

【0015】

[3] 全末端基数に対する、アルコキシ末端基数とアリーロキシ末端基数の合計の割合が0.20%以上7.5%以下である[1]又は[2]に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

30

【0016】

[4] 前記アルコキシ末端基がブトキシ末端基を含む[3]に記載のポリエーテルポリカーボネートジオール。

【0017】

[5] [1]乃至[4]のいずれかに記載のポリエーテルポリカーボネートジオールを製造する方法であって、ポリアルキレンエーテルグリコールとカーボネート化合物とを反応させる工程を含み、該カーボネート化合物がエチレンカーボネートであるポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

【0018】

[6] 前記ポリアルキレンエーテルグリコールがポリトラメチレンエーテルグリコールを含む[5]に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

40

【0019】

[7] 前記ポリアルキレンエーテルグリコールの水酸基価が50.0mg-KOH/g以上550mg-KOH/g以下である[5]又は[6]に記載のポリエーテルポリカーボネートジオールの製造方法。

【0020】

[8] [1]乃至[4]のいずれかに記載のポリエーテルポリカーボネートジオールを用いるポリウレタンの製造方法。

【発明の効果】

【0021】

50

本発明のポリエーテルポリカーボネートジオールによれば、合成皮革等に好適に使用することができる、耐薬品性に優れた、重量平均分子量が15～20万程度のポリウレタンを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施の形態をより詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下に記載の態様に限定されない。

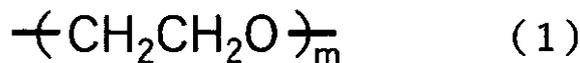
【0023】

〔ポリエーテルポリカーボネートジオール〕

本発明のポリエーテルポリカーボネートジオール（以下、「PEPCD」と略記することがある。）は、下記式（1）に示される構造単位（以下、「構造単位（1）」と称す場合がある。）を0.1質量%以上3.5質量%以下含み、且つ水酸基価が11.0mg-KOH/g以上320mg-KOH/g以下であるポリエーテルポリカーボネートジオールである。本発明のPEPCDは、更に、下記式（2）に示される構造単位（以下、「構造単位（2）」と称す場合がある。）を含むことが好ましい。

【0024】

【化3】



【0025】

（上記式（1）において、mは1以上の整数である。）

【0026】

【化4】



【0027】

（上記式（2）において、R¹、R²はそれぞれ水素原子又は炭素数1～2のアルキル基を表し、nは1以上の整数である。）

【0028】

PEPCD中の構造単位（1）の含有割合及び後述の構造単位（2）の含有割合は後掲の実施例の項に記載の方法で測定することができる。

【0029】

<構造単位（1）>

構造単位（1）を示す前記式（1）において、mは1以上の整数であるが、好ましくは1～5、より好ましくは1～3である。

【0030】

PEPCD中の構造単位（1）の含有割合が0.1質量%未満では該PEPCDを原料として用いて合成したポリウレタンの耐薬品性が低下する場合がある。一方、構造単位（1）の含有割合が3.5質量%を超えると該PEPCDを原料として用いて合成したポリウレタンの耐薬品性が低下し、かつ機械強度が低下する可能性がある。本発明のPEPCDの構造単位（1）の含有割合は好ましくは0.3～3.0質量%、より好ましくは0.5～2.5質量%、特に好ましくは0.6～2.0質量%である。

【0031】

構造単位（1）はPEPCDを製造する際に原料として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又はエチレンカーボネート等を用いることによりPEPCD中に導入することができる構造単位であり、PEPCD中に構造単位（1）を

10

20

30

40

50

上記含有割合で含有させるには、例えばPEPCD製造時に前記化合物の濃度、又は量を調整したりすればよい。

【0032】

<構造単位(2)>

本発明のPEPCDは、構造単位(1)と共に構造単位(2)を含むことが好ましい。

構造単位(2)を示す式(2)において、nは1以上の整数であるが、好ましくは2~45、より好ましくは3~30、更に好ましくは3~15、特に好ましくは3~10である。

また、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~2のアルキル基であるが、好ましくは水素原子又は炭素数1のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

10

【0033】

本発明のPEPCDの構造単位(2)の含有割合は、80質量%以上99質量%以下が好ましい。構造単位(2)の含有割合が上記下限以上であればPEPCDを用いて合成したポリウレタンの耐薬品性が向上する可能性がある。上記上限以下であればPEPCDを用いて合成したポリウレタンの柔軟性が向上する場合がある。構造単位(2)のより好ましい含有割合は85質量%以上98質量%以下であり、更に好ましくは86質量%以上97質量%以下である。

【0034】

構造単位(2)はポリテトラメチレンエーテルグリコール等の後述のポリアルキレンエーテルグリコールによりPEPCDに導入される構造単位であり、PEPCD中の構造単位(2)の含有割合を上記範囲とするには、例えばPEPCD製造時にポリテトラメチレンエーテルグリコールの濃度、又はポリテトラメチレンエーテルグリコールの量を調整したりすればよい。

20

なお、本発明のPEPCDは構造単位(2)の1種のみを含むものであってもよく、式(2)中のmや R^1 、 R^2 の異なる構造単位(2)の2種以上を含むものであってもよい。

【0035】

<その他の構造単位>

本発明のPEPCDは、構造単位(1)及び構造単位(2)以外の構造単位を含有していてもよい。

30

その他の構造単位としては炭素数7~50のジオール化合物等に由来してPEPCDに導入される構造単位が挙げられる。本発明のPEPCDはこれらのその他の構造単位の1種のみを含むものであってもよく、2種以上を含むものであってもよい。

【0036】

ただし、本発明のPEPCDは、構造単位(1)と構造単位(2)とを含むことによる上述の効果を有効に得る観点から、本発明のPEPCD中のその他の構造単位の含有割合は10質量%以下が好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、その他の構造単位を含まないことが最も好ましい。

【0037】

<PEPCDの水酸基価・数平均分子量>

40

本発明のPEPCDの水酸基価の下限は通常11.0mg-KOH/g、好ましくは22.4mg-KOH/g、より好ましくは28.1mg-KOH/g、さらに好ましくは37.4mg-KOH/gで、上限は通常320mg-KOH/g、好ましくは187.0mg-KOH/g、より好ましくは140.3mg-KOH/g、さらに好ましくは112.2mg-KOH/gである。水酸基価が上記下限以上であれば、粘度が高くなりすぎず、該PEPCDを原料としてポリウレタンとする際のハンドリングが容易となる傾向があり、上記上限以下であれば、得られるポリウレタンの柔軟性が良好となる傾向がある。

【0038】

本発明のPEPCDの分子量は特に制限されるものではないが、好ましくは水酸基から

50

求めた数平均分子量 (Mn) で下限が通常 600、好ましくは 800、より好ましくは 1000、上限が通常 5000、好ましくは 4000、より好ましくは 3000 である。PEPCD の数平均分子量 (Mn) が 600 以上であれば、得られるポリウレタンの柔軟性が十分なものとなり、5000 以下であれば粘度が高くなりすぎず、ハンドリングに優れる。

【0039】

ここで、PEPCD の水酸基価及び数平均分子量 (Mn) は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0040】

< 末端アルコキシ / アリーロキシ割合 >

本発明の PEPCD は、全末端基数に対する、アルコキシ末端基数とアリーロキシ末端基数の合計の割合 (以下、「末端アルコキシ / アリーロキシ割合」と称す場合がある。) が 0.20% 以上 7.5% 以下であることが好ましい。

【0041】

PEPCD とは「ポリエーテルポリカーボネートの繰り返し単位を有する化合物」をさし、本発明の PEPCD は、通常、ポリエーテルポリカーボネートの繰り返し単位を有し、異なる末端基を有する複数種の化合物の混合物として構成される。

【0042】

PEPCD は、通常、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート等のカーボネート化合物とポリエーテルポリオール化合物と、必要に応じて用いられるポリエーテルポリオール化合物とは異なるジオール化合物とを反応させることで製造される。この反応において、目的生成物である両末端が水酸基の PEPCD と共に、副生成物としてジアルキルカーボネートとポリエーテルポリオール化合物との反応によるアルコキシ末端基や、ジアリールカーボネートとポリエーテルポリオール化合物との反応によるアリーロキシ末端基が生成する (以下、これらのアルコキシ末端基とアリーロキシ末端基をまとめて「アルコキシ / アリーロキシ末端」と称す場合がある。)。

また、これらのアルコキシ / アリーロキシ末端は、PEPCD の製造原料として用いられる PTMG 等のポリエーテルポリオール化合物中の不純物として反応系に持ち込まれ、得られる PEPCD 中に混入する場合がある。

また、アルコキシ / アリーロキシ末端は PEPCD の精製工程における加熱によっても PEPCD に混入することとなる。

この反応副生成物として生成するアルコキシ / アリーロキシ末端や、原料化合物中に混入して反応系に持ち込まれる結果、生成物中に混入するアルコキシ / アリーロキシ末端の量を、末端アルコキシ / アリーロキシ割合が 0.2% 以上 7.5% 以下となるように制御することにより、ウレタン重合反応の制御が容易となり、急速な重合反応を抑制して、ポリウレタンとしての各種用途に好適な所望の分子量のポリウレタンを製造することができる。

【0043】

末端アルコキシ / アリーロキシ割合が 7.5% 以下であればウレタン重合反応を十分に進行させることができ、一方、末端アルコキシ / アリーロキシ割合が 0.20% 以上であれば、ウレタン重合反応速度が速くなり過ぎず、反応制御が容易であり、いずれの場合も所望の分子量のポリウレタンを得やすい傾向がある。

本発明の PEPCD における、末端アルコキシ / アリーロキシ割合は 0.20% ~ 7.0% であることがより好ましく、0.30% ~ 6.5% であることが更に好ましく、0.30% ~ 6.0% であることが特に好ましく、0.40% ~ 5.5% であることがとりわけ好ましい。

【0044】

PEPCD の末端アルコキシ / アリーロキシ割合や後述のプトキシ末端割合は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0045】

10

20

30

40

50

< アルコキシ / アリーロキシ末端 >

本発明の P E P C D に含まれるアルコキシ / アリーロキシ末端は、前述の通り、主として P E P C D 製造原料のポリエーテルポリオール化合物やカーボネート化合物に由来するものである。

【 0 0 4 6 】

アルコキシ末端基としては、メトキシ末端、エトキシ末端、プロピオキシ末端、ブトキシ末端などが挙げられるが、P E P C D 品質の観点から、好ましくはメトキシ末端、或いはブトキシ末端であり、より好ましくはブトキシ末端である。

【 0 0 4 7 】

アリーロキシ末端基の具体例としては置換された又は無置換のフェノキシ末端基が挙げられる。 10

【 0 0 4 8 】

本発明の P E P C D には、これらのアルコキシ / アリーロキシ末端の 1 種のみが含まれていてもよく、2 種以上が含まれていてもよい。2 種以上のアルコキシ / アリーロキシ末端を含む場合、これらの合計の含有量が前述の範囲となるようにする。

【 0 0 4 9 】

本発明の P E P C D は、特にアルコキシ / アリーロキシ末端としてブトキシ末端を含むことがウレタン重合反応の制御の観点から好ましく、本発明の P E P C D がアルコキシ / アリーロキシ末端としてブトキシ末端を含む場合、その含有割合は、P E P C D の全末端に対して 0 . 0 1 % 以上 2 . 0 % 以下であることが好ましい。ブトキシ末端の含有割合が多すぎるとウレタン重合の進行が阻害される可能性がある。ブトキシ末端の含有割合が少なすぎるとウレタン重合反応速度が速くなりすぎ、重合制御が困難となる場合がある。ブトキシ末端のより好ましい含有割合は 0 . 0 2 ~ 1 . 5 % であり、特に好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 0 % である。 20

【 0 0 5 0 】

< 末端アルコキシ / アリーロキシ割合の制御方法 >

本発明の P E P C D の末端アルコキシ / アリーロキシ割合を制御する方法は特に限定されないが、

(1) アルコキシ / アリーロキシ末端を含む P E P C D とアルコキシ / アリーロキシ末端を含まない P E P C D とを混合する方法 30

(2) 蒸留、抽出などの操作によりアルコキシ / アリーロキシ末端を含む P E P C D 中のアルコキシ / アリーロキシ末端濃度を調整する方法

(3) P E P C D の原料となるポリエーテルポリオール化合物、カーボネート化合物、ジオール化合物中のアルコキシ / アリーロキシ末端の含有量を制御する方法

(4) P E P C D 製造時に反応により生成する副生成物としてのアルコキシ / アリーロキシ末端量を溶液の p H を調整するなどして制御する方法

などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

[P E P C D の製造方法]

本発明の P E P C D は、上記の構造単位 (1)、更には構造単位 (2) の含有割合、好ましくは更に上記の末端アルコキシ / アリーロキシ割合の制御を行うこと以外は、通常の P E P C D の製造方法に従って、エチレンカーボネートを必須成分とするカーボネート化合物と、ポリアルキレンエーテルグリコールを必須成分とするポリエーテルポリオール化合物とを反応させて製造される。反応時には、必要に応じて、ポリエーテルポリオール化合物とは異なるジオール化合物を共重合させてもよい。 40

【 0 0 5 2 】

(カーボネート化合物)

カーボネート化合物としては、アルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネートを用いることができるが、本発明においては、カーボネート化合物として P E P C D 製造の際の品質のために少なくともエチレンカーボネートを用いる。即 50

ち、エチレンカーボネートを用いることで着色の少ない高品質なPEPCDを得ることが可能である。

【0053】

エチレンカーボネート以外のアルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等の対称ジアルキルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の非対称ジアルキルカーボネートが挙げられる。

ジアリールカーボネートとしては、ジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート等の対称ジアリールカーボネートの他、フェニルナフチルカーボネート等の非対称ジアリールカーボネートが挙げられる。

また、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸フェニルなどのクロロ炭酸エステル、ホスゲンやその等価体、炭酸ガスもカーボネート源として使用することができる。

【0054】

エチレンカーボネート以外のカーボネート化合物の中でも好ましくは、アルキレンカーボネート又はジアルキルカーボネートであり、より好ましくはジメチルカーボネートである。

なお、上記のカーボネート化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよいが、前記構造単位(1)の含有割合を満たすPEPCDが得られるようにエチレンカーボネートの使用量を制御することが好ましい。

【0055】

(ポリアルキレンエーテルグリコール)

本発明のPEPCDの製造に用いるポリアルキレンエーテルグリコールとしては、下記式(3)で表されるポリアルキレンエーテルグリコールを用いることができる。

【0056】

【化5】



【0057】

(上記式(3)において、n、R¹、R²は、前記式(2)におけると同義であり、好ましいものも同様である。)

【0058】

ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、具体的には、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、テトラヒドロフラン-3-メチルテトラヒドロフラン共重合体等が挙げられる。

これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

これらのうち、PEPCDを用いたウレタンの耐薬品性の観点からPTMGを用いることが好ましい。

【0059】

PTMG等の原料ポリアルキレンエーテルグリコールの水酸基価は、50.0mg-KOH/g以上550mg-KOH/g以下、特に100mg-KOH/g以上540mg-KOH/g以下、とりわけ200mg-KOH/g以上530mg-KOH/g以下であることが、得られるポリウレタンの引張物性、耐久性の観点から好ましい。水酸基価が550mg-KOH/g以下のポリアルキレンエーテルグリコールであれば、得られるPEPCDの結晶性、融点の上昇を抑制することができる。また、ポリアルキレンエーテルグリコールの水酸基価が50.0mg-KOH/g以上であれば、得られるPEPCDの粘度が高くなりすぎず、取り扱い性に優れる。

また、このポリアルキレンエーテルグリコールは、水酸基から求めた数平均分子量(M

10

20

30

40

50

n) が 100 以上 3000 以下、特に 150 以上 2000 以下、とりわけ 200 以上 850 以下であることが、得られるポリウレタンの引張物性、耐久性の観点から好ましい。数平均分子量が 100 以上のポリアルキレンエーテルグリコールであれば、得られる PEPCD に結晶性、融点の上昇を抑制することができる。また、ポリアルキレンエーテルグリコールの数平均分子量が 3000 以下であれば、得られる PEPCD の粘度が高くなりすぎず、取り扱い性に優れる。

【0060】

ここでポリアルキレンエーテルグリコールの水酸基価及び数平均分子量 (Mn) は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

【0061】

(その他のポリエーテルポリオール化合物)

本発明の PEPCD の製造には、ポリアルキレンエーテルグリコール以外のポリエーテルポリオール化合物を用いてもよい。ポリエーテルポリオール化合物は、環状エーテルの開環重合で製造することができる。

【0062】

環状エーテルを構成する炭素原子数は通常 2 ~ 10 であり、好ましくは 3 ~ 7 である。

環状エーテルとしては、具体的には、テトラヒドロフラン (THF)、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロピラン、オキセパン、1,4-ジオキサランなどが挙げられる。また、環状の炭化水素鎖の一部がアルキル基、ハロゲン原子などで置換された環状エーテルも使用することができる。具体的には、3-メチル-テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。これらの環状エーテルは 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよいが、1 種類で使用するが好ましい。

【0063】

ポリアルキレンエーテルグリコール以外のポリエーテルポリオール化合物には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの低分子量ポリエーテルポリオールや水酸基から求めた数平均分子量 100 以上 3000 以下のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体、THF と 3-メチル-テトラヒドロフランの共重合体、ジプロピレングリコールポリエチレングリコールなどが挙げられる。

これらは 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0064】

(ジオール化合物)

PEPCD を製造する際には、必要に応じてポリエーテルポリオール化合物以外のジオール化合物を共重合させてもよい。このジオール化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-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、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどの鎖状アルキルジオール、シクロヘキサジメタノール、イソソルビドなどの環状アルキルジオールが挙げられる。

これらの他のジオール化合物は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0065】

(原料の使用割合)

PEPCD の製造において、カーボネート化合物の使用量は、特に限定されないが、通常ポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物 1 モルに対するモル比率で、下限が好ましくは 0.35、より好ましくは 0.50、さらに好ましくは 0.60 であり、上限は好ましくは 1.00、より好ましくは 0.98、さらに好ましくは 0.97 である。カーボネート化合物の使用量が上記上限以下であれば得られる PEPC

10

20

30

40

50

Dの末端基が水酸基でないものの割合を抑え、数平均分子量を所定の範囲とし易い。カーボネート化合物の使用量が前記下限以上であれば所定の数平均分子量まで重合を進行させ易い。

【0066】

上記のその他のジオール化合物を用いる場合、その他のジオール化合物の使用量は、ポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物1モルに対するモル比率で、下限が好ましくは0.05、より好ましくは0.10、さらに好ましくは0.20であり、上限は好ましくは2.0、より好ましくは1.0、さらに好ましくは0.60である。この場合、カーボネート化合物の使用量は、ポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物とその他のジオール化合物との合計1モルに対するモル比で上記範囲内であることが好ましい。

10

【0067】

(触媒)

PEPCDの製造時には、エステル交換反応で用いられる触媒を用いることが好ましい。この触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、セリウム等の金属、金属アルコキシド、金属塩、金属酸化物等が挙げられ、好ましくはアルカリ金属・アルカリ土類金属・亜鉛・チタン・鉛の、炭酸塩・カルボン酸塩・ホウ酸塩・ケイ酸塩・炭酸塩・酸化物・有機金属化合物であり、特に有機チタン化合物、有機マグネシウム化合物が好ましい。

20

【0068】

エステル交換触媒の使用量は、通常、出発原料のポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物と必要に応じて用いられるその他のジオール化合物の合計の1モルに対して、 $10\ \mu\text{mol}$ 以上 $1500\ \mu\text{mol}$ 以下が好ましく、下限は $20\ \mu\text{mol}$ がより好ましく、 $30\ \mu\text{mol}$ がさらに好ましく、 $50\ \mu\text{mol}$ が特に好ましい。上限は $1000\ \mu\text{mol}$ がより好ましく、 $500\ \mu\text{mol}$ がさらに好ましく、 $300\ \mu\text{mol}$ が特に好ましく、 $200\ \mu\text{mol}$ が最も好ましい。触媒量が上記下限以上であれば、反応時間を短縮して、生産効率を高め、得られるPEPCDの着色も抑制できる。また、触媒量が上記上限以下であれば、PEPCDの着色やポリウレタン製造時の着色を抑制し、更にウレタン重合反応速度が速くなりすぎず、反応制御が容易になる傾向にある。

30

【0069】

(反応条件)

PEPCD製造時の反応温度は、通常 $70\sim 250$ 、好ましくは $80\sim 220$ である。反応初期は、原料カーボネート化合物の沸点付近、具体的には $100\sim 150$ とし、反応の進行に伴い、徐々に温度を上げて更に反応を進行させることが好ましい。反応副生物のアルコール、フェノール等は蒸留により分離される。この時、留出されるアルコール等とともに、原料カーボネート化合物も蒸留されてロスが多い場合には、棚段塔や充填塔を具備した反応器を用いて、ロス量を抑制することが好ましい。また、ロスを低減するために、留出した原料カーボネート化合物を回収し、反応系にリサイクルして使用してもよい。原料カーボネート化合物のロスがある場合、PEPCD製造のための原料カーボネート化合物とポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物乃至その他のジオール化合物の理論モル比はカーボネート化合物nモルに対して、ポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物乃至その他のジオール化合物(n+1)モルであるが、ロスを勘案し、理論モル比に対して1.1~1.3倍とするのが好ましい。尚、ポリアルキレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール化合物乃至その他のジオール化合物は反応初期に仕込んでおいてもよいし、途中から加えてもよい。

40

【0070】

[添加剤]

本発明のPEPCDには、必要に応じて各種の添加剤を添加することができる。

50

例えば、本発明のPEPCDには、酸化による劣化を抑制するために、酸化防止剤を添加することができる。この場合、酸化防止剤は、酸化防止剤添加後のPEPCD中の酸化防止剤濃度が、通常10重量ppm以上、好ましくは50重量ppm以上、より好ましくは100重量ppm以上で、通常1000重量ppm以下、好ましくは500重量ppm以下、より好ましくは300重量ppm以下となるように添加される。

酸化防止剤濃度が上記上限以下であればプロセス内で固体析出による閉塞の問題を抑制できる。一方、酸化防止剤濃度が上記下限以上であれば酸化反応の防止効果が十分となる。

酸化防止剤としては、効果や安定性の観点から2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)が好ましい。

10

【0071】

[PEPCDの用途]

本発明のPEPCDは、その優れたウレタン重合反応制御性から、弾性繊維、熱可塑性ポリウレタン、コーティング材などの用途に好適なポリウレタンの原料として有用である。

このような用途において、本発明のPEPCDからポリウレタン溶液や水系ポリウレタンエマルジョンを製造して用いることができる。

本発明のPEPCDの用途については更に後述する。

本発明のPEPCDは、末端を変性させることによりUV硬化型塗料や電子線硬化型塗料、プラスチックコーティング、レンズ等の成形剤、封止剤、接着剤等の原料として用いることができる。

20

本発明のPEPCDは、ナノファイバーセルロースやカーボンナノファイバー、金属ナノ粒子等のナノ材料を分散するのに用いることができる。

【0072】

<水系ポリウレタンエマルジョン>

本発明のPEPCDを用いて、水系ポリウレタンエマルジョンを製造する場合、本発明のPEPCDを含むポリオールと過剰のポリイソシアネートを反応させてプレポリマーを製造する際に、少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基とを有する化合物を混合してプレポリマーを形成し、親水性官能基の中和塩化工程、水添加による乳化工程、鎖延長反応工程を経て水系ポリウレタンエマルジョンとすることができる。

30

【0073】

ここで使用する少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基とを有する化合物の親水性官能基とは、例えばカルボキシル基やスルホン酸基であって、アルカリ性基で中和可能な基である。また、イソシアネート反応性基とは、水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基等の一般的にイソシアネートと反応してウレタン結合、ウレア結合を形成する基であり、これらが同一分子内に混在していてもかまわない。

【0074】

少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基とを有する化合物としては、具体的には、2,2'-ジメチロールプロピオン酸、2,2'-メチロール酪酸、2,2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。また、ジアミノカルボン酸類、例えば、リジン、シスチン、3,5-ジアミノカルボン酸等も挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらを実際に用いる場合には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-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等のアミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ性化合物で中和して用いることができる。

40

【0075】

水系ポリウレタンエマルジョンを製造する場合、少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基とを有する化合物の使用量は、水に対する分散性を上げるために、その下限は、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとの総重量

50

に対して、好ましくは1重量%、より好ましくは5重量%、更に好ましくは10重量%である。一方、ポリカーボネートジオールの特性を維持するために、その上限は好ましくは50重量%、より好ましくは40重量%、更に好ましくは30重量%である。

【0076】

水系ポリウレタンエマルジョンを製造する場合、プレポリマー工程においてメチルエチルケトンやアセトン、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等の溶媒の共存下に反応させてもよいし、無溶媒で反応させてもよい。また、溶媒を使用する場合は、水性エマルジョンを製造した後に蒸留によって溶媒を留去させるのが好ましい。

【0077】

本発明のPEPCDを原料として、無溶媒で水系ポリウレタンエマルジョンを製造する際には、用いるPEPCDの水酸基価から求めた数平均分子量の上限は好ましくは5000、より好ましくは4500、更に好ましくは4000である。また、PEPCDの数平均分子量の下限は好ましくは300、より好ましくは500、更に好ましくは800である。水酸基価から求めた数平均分子量が上記範囲内であれば、エマルジョン化が容易となる傾向がある。

10

【0078】

また、水系ポリウレタンエマルジョンの合成、あるいは保存にあたり、高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪アルコール、硫酸エステル、スルホン酸高級アルキル、スルホン酸アルキルアリール、スルホン化ひまし油、スルホコハク酸エステルなどに代表されるアニオン性界面活性剤、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、第四級アミン塩、ピリジニウム塩等のカチオン系界面活性剤、あるいはエチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコール又はフェノール類との公知の反応生成物に代表される非イオン性界面活性剤等を併用して、乳化安定性を保持してもよい。

20

【0079】

また、水系ポリウレタンエマルジョンとする際に、プレポリマーの有機溶媒溶液に、必要に応じて中和塩化工程なしに、乳化剤の存在下、水を機械的に高せん断で混合して、エマルジョンを製造することもできる。

【0080】

このようにして製造された水系ポリウレタンエマルジョンは、様々な用途に使用することが可能である。特に、最近では環境負荷の小さな化学品原料が求められており、有機溶剤を使用しない目的としての従来品からの代替が可能である。

30

【0081】

水系ポリウレタンエマルジョンの具体的な用途としては、例えば、コーティング剤、水系塗料、接着剤、合成皮革、人工皮革への利用が好適である。特に本発明のPEPCDを用いて製造される水系ポリウレタンエマルジョンは、PEPCDが所定の末端アルコキシ/アリーロキシ割合となるようにアルコキシ/アリーロキシ末端を含むことから、柔軟性がありコーティング剤等として従来のポリカーボネートジオールやPTMGを使用した水系ポリウレタンエマルジョンに比べて有効に利用することが可能である。特に、従来のPTMGを用いた水系ポリウレタンエマルジョンに比べて、親水基を持つため、水への親和性が高く、より高分子量の当該発明のPEPCDを使用することができるため、コーティング塗膜や合成皮革、人工皮革等によりソフト感と透明性を付与できる。また、水への分散性に優れることから水系ポリウレタンエマルジョンの分子設計の自由度が増すため、組成を調整することにより、マット性も出すことが可能である。

40

【0082】

有機溶剤および/又は水を使用し、本発明のPEPCDを用いて製造したポリウレタン溶液および水系ポリウレタンエマルジョンの保存安定性は、該溶液もしくは該エマルジョン中のポリウレタンの濃度(以下、「固形分濃度」と称する場合がある)を1~80重量%に調整し、特定の温度条件で保管した上で、該溶液もしくは該エマルジョンの変化の有無を目視などで測ることができる。例えば、前述の二段法により、本発明のPEPCD、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソホロンジアミンを用いて

50

製造されるポリウレタン溶液（N，N - ジメチルホルムアミド/トルエン混合液、固形分濃度 30 重量%）の場合、10 で保管した際に、目視でポリウレタン溶液に変化が見られない期間が好ましくは1か月、よりに好ましくは3か月以上、さらに好ましくは6か月以上である。

【0083】

[ポリウレタンの製造方法]

本発明のポリウレタンの製造方法は、本発明のPEPCDを用いてポリウレタンを製造する方法であって、通常本発明のPEPCDと、複数のイソシアネート基を有する化合物（以下、「ポリイソシアネート化合物」又は「ポリイソシアネート」と称す場合がある。）とを含む原料を付加重合反応させてポリウレタン（以下、「本発明のポリウレタン」と称す場合がある。）を製造する。

10

本発明のポリウレタンの製造方法は、本発明のPEPCDを用いることを特徴とするものであり、通常、本発明のPEPCDと、ポリイソシアネート化合物と鎖延長剤とを用いること以外は、通常のポリウレタン化反応により本発明のポリウレタンを製造することができる。

【0084】

例えば、本発明のPEPCDとポリイソシアネート化合物及び鎖延長剤を常温から200の範囲で反応させることにより、本発明のポリウレタンを製造することができる。

また、本発明のPEPCDと過剰のポリイソシアネート化合物とをまず反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、さらに鎖延長剤を用いて重合度を挙げて、本発明のポリウレタンを製造することができる。

20

【0085】

< ポリイソシアネート化合物 >

本発明のポリウレタンの製造原料として使用されるポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を2以上有するものであればよく、脂肪族、脂環族又は芳香族の各種公知のポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0086】

例えば、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、2，2，4 - トリメチルヘキサ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、リジンイソシアネート及びダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；1，4 - シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 - メチル - 2，4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1 - メチル - 2，6 - シクロヘキサンジイソシアネート、4，4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び1，3 - ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの脂環族ジイソシアネート化合物；キシリ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、トルエンジイソシアネート（2，4 - トルエンジイソシアネート、2，6 - トルエ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、4，4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4，4' - ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4，4' - ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1，5 - ナフチレンジイソシアネート、3，3' - ジメチル - 4，4' - ビフェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、フェニレンジイソシアネート及びm - テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0087】

これらの中でも、PEPCDとの反応性や得られるポリウレタンの硬化性の高さから芳香族ポリイソシアネート化合物が好ましく、特に工業的に安価に多量に入手が可能な点で、4，4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、「MDI」と称する場合がある）、トルエンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネートが好ましい。

50

【 0 0 8 8 】

< 鎖延長剤 >

本発明のポリウレタンの製造原料として使用される鎖延長剤は、イソシアネート基と反応する活性水素を少なくとも2個有する低分子量化合物であり、ポリオール及びポリアミンから選ばれる。

【 0 0 8 9 】

その具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖ジオール類；2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,4-ヘプタンジオール、1,4-ジメチロールヘキサン、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ダイマージオール等の分岐鎖を有するジオール類；ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のエーテル基を有するジオール類；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂環構造を有するジオール類、キシリレングリコール、1,4-ジヒドロキシエチルベンゼン、4,4'-メチレンビス(ヒドロキシエチルベンゼン)等の芳香族基を有するジオール類；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ポリオール類；N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等のヒドロキシアミン類；エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエレントリアミン、イソホロンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、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、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N,N'-ジアミノピペラジン等のポリアミン類；等を挙げるができる。

【 0 0 9 0 】

これらの鎖延長剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 1 】

これらの中でも得られるポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントの相分離性に優れることによる柔軟性と弾性回復性に優れる点、工業的に安価に多量に入手が可能な点で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールが好ましい。

【 0 0 9 2 】

< 鎖停止剤 >

本発明のポリウレタンを製造する際には、得られるポリウレタンの分子量を制御する目的で、必要に応じて1個の活性水素基を持つ鎖停止剤を使用することができる。

これらの鎖停止剤としては、一個の水酸基を有するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族モノオール類、一個のアミノ基を有するジエチルアミン、ジブチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モルフォホリン等の脂肪族モノアミン類が例示される。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 3 】

< 触媒 >

本発明のポリウレタンを製造する際のポリウレタン形成反応において、トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなどのアミン系触媒又は酢酸、リン酸、硫酸、塩酸、スルホン酸等の酸系触媒、トリメチルチンラウレート、ジブチルチンジラ

ウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジオクチルチンジネオデカネートなどのスズ系の化合物、さらにはチタン系化合物などの有機金属塩などに代表される公知のウレタン重合触媒を用いることもできる。ウレタン重合触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0094】

<本発明のPEPCD以外のポリオール>

本発明のポリウレタンを製造する際のポリウレタン形成反応においては、必要に応じて本発明のPEPCD以外のポリオールを併用してもよい。ここで、本発明のPEPCD以外のポリオールとは、通常のポリウレタン製造の際に用いるものであれば特に限定されず、例えばポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールが挙げられる。これらの中でもポリエーテルポリオールが好ましく、特にPEPCDと近いウレタン物性を得ることができるポリテトラメチレンエーテルグリコールが好ましい。ここで、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールを合わせた重量に対する、本発明のPEPCDの重量割合は30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。本発明のPEPCDの重量割合が上記下限以上であれば、ウレタン重合反応の制御性や得られるポリウレタンの柔軟性が良好となる。

10

【0095】

<ポリウレタンの製造方法>

上述の反応試剤を用いて本発明のポリウレタンを製造する方法としては、一般的に実験しないし工業的に用いられる製造方法が使用できる。

20

その例としては、本発明のPEPCD、必要に応じて用いられるそれ以外のポリオール、ポリイソシアネート化合物及び鎖延長剤を一括に混合して反応させる方法（以下、「一段法」と称する場合がある）や、まず本発明のPEPCD、必要に応じて用いられるそれ以外のポリオール及びポリイソシアネート化合物を反応させて両末端がイソシアネート基のプレポリマーを調製した後に、そのプレポリマーと鎖延長剤を反応させる方法（以下、「二段法」と称する場合がある）等がある。

【0096】

二段法は、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとを予め1当量以上のポリイソシアネート化合物と反応させることにより、ポリウレタンのソフトセグメントに相当する部分の両末端イソシアネート中間体を調製する工程を経るものである。このように、プレポリマーを一旦調製した後に鎖延長剤と反応させると、ソフトセグメント部分の分子量の調整が行いやすい場合があり、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離を確実に行う必要がある場合には有用である。

30

【0097】

（一段法）

一段法とは、ワンショット法とも呼ばれ、本発明のPEPCD、それ以外のポリオール、ポリイソシアネート化合物及び鎖延長剤を一括に仕込むことで反応を行う方法である。

一段法におけるポリイソシアネート化合物の使用量は、特に限定はされないが、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとの総水酸基数と、鎖延長剤の水酸基数とアミノ基数との総計を1当量とした場合、下限は、好ましくは0.7当量、より好ましくは0.8当量、さらに好ましくは0.9当量、特に好ましくは0.95当量であり、上限は、好ましくは3.0当量、より好ましくは2.0当量、さらに好ましくは1.5当量、特に好ましくは1.1当量である。

40

【0098】

ポリイソシアネート化合物の使用量が上記上限以下であれば、未反応のイソシアネート基が副反応を起こし、得られるポリウレタンの粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となったり、柔軟性が損なわれたりするおそれがなく、上記下限以上であれば、ポリウレタンの分子量が十分に大きくなり、十分な強度が得られる傾向がある。

【0099】

50

また、鎖延長剤の使用量は、特に限定されないが、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとの総水酸基数をポリイソシアネート化合物のイソシアネート基数から引いた数を1当量とした場合、下限は、好ましくは0.7当量、より好ましくは0.8当量、さらに好ましくは0.9当量、特に好ましくは0.95当量であり、上限は好ましくは3.0当量、より好ましくは2.0当量、さらに好ましくは1.5当量、特に好ましくは1.1当量である。鎖延長剤の使用量が上記上限以下であれば、得られるポリウレタンが溶媒に溶け易く加工が容易になる傾向があり、上記下限以上であれば、得られるポリウレタンが軟らかすぎず、十分な強度や硬度、弾性回復性能や弾性保持性能が得られ、また、耐熱性も良好となる。

【0100】

10

(二段法)

二段法は、プレポリマー法ともよばれ、主に以下の方法がある。

(a) 予め本発明のPEPCD、それ以外のポリオールと、過剰のポリイソシアネート化合物とを、ポリイソシアネート化合物/(本発明のPEPCDとそれ以外のポリオール)の反応当量比が1を超える量から10.0以下で反応させて、分子鎖末端がイソシアネート基であるプレポリマーを製造し、次いでこれに鎖延長剤を加えることによりポリウレタンを製造する方法。

(b) 予めポリイソシアネート化合物と、過剰の本発明のPEPCD及びそれ以外のポリオールとを、ポリイソシアネート化合物/(本発明のPEPCDとそれ以外のポリオール)の反応当量比が0.1以上から1.0未満で反応させて分子鎖末端が水酸基であるプレポリマーを製造し、次いでこれに鎖延長剤として末端がイソシアネート基のポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタンを製造する方法。

20

【0101】

二段法は無溶媒でも溶媒共存下でも実施することができる。

二段法によるポリウレタン製造は以下に記載の(1)~(3)のいずれかの方法によって行うことができる。

(1) 溶媒を使用せず、まず直接ポリイソシアネート化合物と本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとを反応させてプレポリマーを合成し、そのまま鎖延長反応に使用する。

(2) (1)の方法でプレポリマーを合成し、その後溶媒に溶解し、以降の鎖延長反応に使用する。

30

(3) 初めから溶媒を使用し、ポリイソシアネート化合物と本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールとを反応させ、その後鎖延長反応を行う。

【0102】

(1)の方法の場合には、鎖延長反応にあたり、鎖延長剤を溶媒に溶かしたり、溶媒に同時にプレポリマー及び鎖延長剤を溶解したりするなどの方法により、ポリウレタンを溶媒と共存する形で得ることが重要である。

二段法(a)の方法におけるポリイソシアネート化合物の使用量は、特に限定はされないが、本発明のPEPCDとそれ以外のポリオールの総水酸基数の数を1当量とした場合のイソシアネート基数の数として、下限が好ましくは1.0当量を超える量、より好ましくは1.2当量、さらに好ましくは1.5当量であり、上限が好ましくは10.0当量、より好ましくは5.0当量、さらに好ましくは3.0当量の範囲である。

40

【0103】

このポリイソシアネート化合物使用量が上記上限以下であれば、過剰のイソシアネート基による副反応を抑制して所望のポリウレタンの物性まで到達し易い傾向があり、上記下限以上であれば、得られるポリウレタンの分子量を十分に上げて強度や熱安定性を高めることができる。

鎖延長剤の使用量については特に限定されないが、プレポリマーに含まれるイソシアネート基数の数1当量に対して、下限が、好ましくは0.1当量、より好ましくは0.5当量、さらに好ましくは0.8当量であり、上限が好ましくは5.0当量、より好ましくは3

50

． 0 当量、さらに好ましくは 2 ． 0 当量の範囲である。

【 0 1 0 4 】

上記鎖延長化反応を行う際に、分子量を調整する目的で、一官能性の有機アミン類やアルコール類を共存させてもよい。

また、二段法 (b) の方法における末端が水酸基であるプレポリマーを作成する際のポリイソシアネート化合物の使用量は、特に限定はされないが、本発明の P E P C D とそれ以外のポリオールの水酸基の数を 1 当量とした場合のイソシアネート基の数として、下限が好ましくは 0 ． 1 当量、より好ましくは 0 ． 5 当量、さらに好ましくは 0 ． 7 当量であり、上限が好ましくは 0 ． 9 9 当量、より好ましくは 0 ． 9 8 当量、さらに好ましくは 0 ． 9 7 当量である。

10

【 0 1 0 5 】

このポリイソシアネート化合物使用量が上記下限以上であれば、続く鎖延長反応で所望の分子量を得るまでの工程が長すぎず生産効率が良好となる傾向にあり、上記上限以下であれば、粘度が高くなりすぎて得られるポリウレタンの柔軟性が低下したり、取扱いが悪く生産性が劣ったりすることが抑制される。

鎖延長剤の使用量については特に限定されないが、プレポリマーに使用した本発明の P E P C D とそれ以外のポリオールの水酸基の数を 1 当量とした場合、プレポリマーに使用したイソシアネート基の当量を加えた総当量として、下限が好ましくは 0 ． 7 当量、より好ましくは 0 ． 8 当量、さらに好ましくは 0 ． 9 当量であり、上限が好ましくは 1 ． 0 当量未満、より好ましくは 0 ． 9 9 当量、さらに好ましくは 0 ． 9 8 当量の範囲である。

20

【 0 1 0 6 】

上記鎖延長化反応を行う際に、分子量を調整する目的で、一官能性の有機アミン類やアルコール類を共存させてもよい。

鎖延長反応は通常、 0 ~ 2 5 0 で反応させるが、この温度は溶剤の量、使用原料の反応性、反応設備等により異なり、特に制限はない。上記下限以上の温度であれば反応の進行が速く、原料や重合物の溶解性も高いために製造時間が短縮される。上記上限以下の温度であれば副反応や得られるポリウレタンの分解を抑制できる。鎖延長反応は、減圧下で脱泡しながら行ってもよい。

【 0 1 0 7 】

また、鎖延長反応には必要に応じて、触媒や安定剤等を添加することもできる。

30

触媒としては例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸第一錫、酢酸、燐酸、硫酸、塩酸、スルホン酸等の化合物が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。安定剤としては例えば 2 , 6 - ジブチル - 4 - メチルフェノール、ジステアリルチオジプロピオネート、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - 1 , 4 - フェニレンジアミン、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト等の化合物が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。尚、鎖延長剤が短鎖脂肪族アミン等の反応性の高いもの場合は、触媒を添加せずに実施してもよい。

また、亜リン酸トリス (2 - エチルヘキシル) 等の反応抑制剤を用いることもできる。

【 0 1 0 8 】

< 添加剤 >

40

本発明のポリウレタンには、熱安定剤、光安定剤、着色剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘着防止剤、難燃剤、老化防止剤、無機フィラー等の各種の添加剤を、本発明のポリウレタンの特性を損なわない範囲で、添加、混合することができる。

【 0 1 0 9 】

熱安定剤として使用可能な化合物としては、燐酸、亜燐酸の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜燐酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノール A ジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体、特にヒンダードフェノール化合物；チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル系等のイオウを含

50

む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物等を使用することができる。

【0110】

ヒンダードフェノール化合物の具体例としては、「Irganox 1010」（商品名：BASFジャパン株式会社製）、「Irganox 1520」（商品名：BASFジャパン株式会社製）、「Irganox 245」（商品名：BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。

リン化合物としては、「PEP-36」、「PEP-24G」、「HP-10」（いずれも商品名：株式会社ADEKA社製）、「Irgafos 168」（商品名：BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。

10

【0111】

イオウを含む化合物の具体例としては、ジラウリルチオプロピオネート（DLTP）、ジステアリルチオプロピオネート（DSTP）などのチオエーテル化合物が挙げられる。

光安定剤の例としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系化合物等が挙げられ、具体的には「TINUVIN 622LD」、「TINUVIN 765」（以上、チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製）、「SANOL LS-2626」、「SANOL LS-765」（以上、三共株式会社製）等が使用可能である。

【0112】

紫外線吸収剤の例としては、「TINUVIN 328」、「TINUVIN 234」（以上、チバ・スペシャリティール・ケミカルズ株式会社製）等が挙げられる。

20

【0113】

着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、金属錯塩染料などの染料；カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、マイカなどの無機顔料；及びカップリングアゾ系、縮合アゾ系、アンスラキノン系、チオインジゴ系、ジオキサゾン系、フタロシアン系等の有機顔料等が挙げられる。

【0114】

無機フィラーの例としては、ガラス短繊維、カーボンファイバー、アルミナ、タルク、グラファイト、メラミン、白土等が挙げられる。

【0115】

難燃剤の例としては、燐及びハロゲン含有有機化合物、臭素あるいは塩素含有有機化合物、ポリ燐酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン等の添加及び反応型難燃剤が挙げられる。

30

【0116】

これらの添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で組み合わせ用いてもよい。

【0117】

これらの添加剤の添加量は、ポリウレタンに対する重量比として、下限が、好ましくは0.01重量%、より好ましくは0.05重量%、さらに好ましくは0.1重量%、上限は、好ましくは10重量%、より好ましくは5重量%、さらに好ましくは1重量%である。添加剤の添加量が上記下限以上であればその添加効果を十分に得ることができ、上記上限以下であればポリウレタン中で析出したり、濁りを発生したりするおそれがない。

40

【0118】

<ポリウレタンの分子量>

本発明のポリウレタンの分子量は、その用途に応じて適宜調整され、特に制限はないが、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）として5万～40万であることが好ましく、10万～30万であることがより好ましく、15万～20万であることが更に好ましい。Mwが上記下限以上であれば、十分な強度や硬度が得られ、上記上限以下であれば加工性などハンドリング性に優れる傾向がある。

【0119】

<ポリウレタンの用途>

50

本発明のポリウレタンは、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、良好な柔軟性、機械強度を有することから、フォーム、エラストマー、弾性繊維、塗料、繊維、粘着剤、接着剤、床材、シーラント、医療用材料、人工皮革、合成皮革、コーティング剤、水系ポリウレタン塗料、活性エネルギー線硬化性重合体組成物等に広く用いることができる。

【0120】

特に、人工皮革、合成皮革、透湿防水布、防水布、水系ポリウレタン、接着剤、弾性繊維、医療用材料、床材、塗料、コーティング剤等の用途に、本発明のポリウレタンを用いると、耐薬品性、耐溶剤性、柔軟性、機械強度の良好なバランスを有するため、人の皮膚に触れたり、コスメティック用薬剤や消毒用のアルコールが使われたりする部分において耐久性が高く、また柔軟性も十分で、かつ物理的な衝撃などにも強いという良好な特性を付与することができる。また、耐熱性が必要とされる自動車用途や、耐候性が必要とされる屋外用途に好適に使用できる。

10

【0121】

本発明のポリウレタンは、ポリウレタンエラストマー、例えば注型ポリウレタンエラストマーに使用できる。その具体的用途として、圧延ロール、製紙ロール、事務機器、プレテンションロール等のロール類、フォークリフト、自動車車両ニュートラム、台車、運搬車等のソリッドタイヤ、キャスター等、工業製品として、コンベアベルトアイドラー、ガイドロール、プーリー、鋼管ライニング、鉍石用ラバースクリーン、ギア類、コネクションリング、ライナー、ポンプのインペラー、サイクロンコーン、サイクロンライナー等がある。また、OA機器のベルト、紙送りロール、複写用クリーニングブレード、スノーブラウ、歯付ベルト、サーフローラー等にも使用できる。

20

【0122】

本発明のポリウレタンは、また、熱可塑性エラストマーとしての用途にも適用される。例えば、食品、医療分野で用いる空圧機器、塗装装置、分析機器、理化学機器、定量ポンプ、水処理機器、産業用ロボット等におけるチューブやホース類、スパイラルチューブ、消防ホース等に使用できる。また、丸ベルト、Vベルト、平ベルト等のベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器、印刷機械等に用いられる。また、履物のヒールトップや靴底、カップリング、パッキング、ポールジョイント、ブッシュ、歯車、ロール等の機器部品、スポーツ用品、レジャー用品、時計のベルト等に使用できる。さらに自動車部品としては、オイルストッパー、ギアボックス、スパーサー、シャーシー部品、内装品、タイヤチェーン代替品等が挙げられる。また、キーボードフィルム、自動車用フィルム等のフィルム、カーコード、ケーブルシース、ベロー、搬送ベルト、フレキシブルコンテナ、バインダー、合成皮革、ディピンング製品、接着剤等に使用できる。

30

【0123】

本発明のポリウレタンよりなるポリウレタンエラストマーは、更に、発泡ポリウレタンエラストマー、又はポリウレタンフォームとすることができる。ポリウレタンエラストマーを発泡又はフォームとする方法としては、例えば、水などを用いた化学発泡やメカニカルフロスの機械発泡のいずれでもよく、その他スプレー発泡やスラブ、注入、モールド成型で得られる硬質フォームや、同じくスラブ、モールド成型で得られる軟質フォーム等が挙げられる。

40

具体的な発泡ポリウレタンエラストマー又はポリウレタンフォームの用途としては電子機器、鉄道レールおよび建築の断熱材や防振材、自動車シート、自動車の天井クッション、マットレスなどの寝具、インソール、ミッドソールや靴底等が挙げられる。

【0124】

本発明のポリウレタンは、溶剤系二液型塗料としての用途にも適用可能であり、楽器、仏壇、家具、化粧合板、スポーツ用品等の木材製品に適用できる。また、タールエポキシウレタンとして自動車補修用にも使用できる。

【0125】

本発明のポリウレタンは、湿気硬化型の一液型塗料、ブロックイソシアネート系溶媒塗料、アルキド樹脂塗料、ウレタン変性合成樹脂塗料、紫外線硬化型塗料、水系ウレタン塗

50

料等の成分として使用可能であり、例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリップパブルペイント、磁気テープ用コーティング剤、床タイル、床材、紙、木目印刷フィルム等のオーバープリントワニス、木材用ワニス、高加工用コイルコート、光ファイバー保護コーティング、ソルダーレジスト、金属印刷用トップコート、蒸着用ベースコート、食品缶用ホワイトコート等に適用できる。

【0126】

本発明のポリウレタンは、また、粘着剤や接着剤として、食品包装、靴、履物、磁気テープバインダー、化粧紙、木材、構造部材等に適用でき、また、低温用接着剤、ホットメルトの成分としても用いることができる。

本発明のポリウレタンは、バインダーとして、磁気記録媒体、インキ、鋳物、焼成煉瓦、グラフト材、マイクロカプセル、粒状肥料、粒状農薬、ポリマーセメントモルタル、レジジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォーム、ガラス繊維サイジング等に使用可能である。

10

【0127】

本発明のポリウレタンは、繊維加工剤の成分として、防縮加工、防皺加工、撥水加工等に使用できる。

【0128】

本発明のポリウレタンを弾性繊維として使用する場合のその繊維化の方法は、紡糸できる方法であれば特に制限なく実施できる。例えば、一旦ペレット化した後、溶融させ、直接紡糸口金を通して紡糸する溶融紡糸方法が採用できる。本発明のポリウレタンから弾性繊維を溶融紡糸により得る場合、紡糸温度は好ましくは250以下、より好ましくは200以上235以下である。

20

【0129】

本発明のポリウレタンよりなる弾性繊維はそのまま裸糸として使用したり、また、他繊維で被覆して被覆糸として使用したりすることができる。他繊維としては、ポリアミド繊維、ウール、綿、ポリエステル繊維など従来公知の繊維を挙げることができるが、なかでもポリエステル繊維が好ましく用いられる。また、本発明のポリウレタンよりなる弾性繊維は、染着タイプの分散染料を含有していてもよい。

【0130】

本発明のポリウレタンは、シーラント・コーキングとして、コンクリート打ち壁、誘発目地、サッシ周り、壁式PC (Precast Concrete) 目地、ALC (Autoclaved Light-weight Concrete) 目地、ボード類目地、複合ガラス用シーラント、断熱サッシシーラント、自動車用シーラント、屋上防水シート等に使用できる。

30

【0131】

本発明のポリウレタンは、医療用材料としての使用が可能であり、血液適合材料として、チューブ、カテーテル、人工心臓、人工血管、人工弁等、また、使い捨て素材としてカテーテル、チューブ、バッグ、手術用手袋、人工腎臓ポッティング材料等に使用できる。

【0132】

本発明のポリウレタンは、末端を変性させることによりUV硬化型塗料、電子線硬化型塗料、フレキソ印刷版用の感光性樹脂組成物、光硬化型の光ファイバー被覆材組成物等の原料として用いることができる。

40

【0133】

[ポリウレタンの用途]

以下に、本発明のポリウレタンの用途について用途別に詳述する。

【0134】

<透湿防水フィルム、透湿防水膜、透湿防水布>

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは、透湿防水フィルムとしての性能に優れている。透湿防水向けポリウレタン原料には主にポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールが使用されているが、ポリエステルポリオールの場合、耐加水分解性が悪いという致命的な欠点がある。一方でポリエーテルポリオールを使用したウレタンの場合は耐

50

性や耐熱性に劣るという欠点がある。さらに最近では、ポリカーボネートジオール（PCD）あるいはエステル変性ポリカーボネートジオールを使用して耐加水分解性などの耐久性を向上させた透湿防水布用ポリウレタンが出ている。しかしながら、ポリカーボネートジオールを用いた透湿防水布は湿式製法によりマイクロポアを形成させることで透湿性を出すことができるが、フィルムにした場合には透湿性能を十分に持たせることができない。そのためポリエチレングリコール（PEG）とポリカーボネートジオールをブレンドして使用する場合があるが、混合性が悪い、十分な強度がでない、接着性や風合いが悪い、等の問題点がある。

【0135】

PEPCDはエーテル結合とカーボネート結合からなることから、酸素含有量が多く、無孔質タイプでも十分な透湿性を発現できる。すなわちひとつのポリオールで、PEGの透湿性能とPCDの耐久性を兼ね備えたポリオールである。そのため耐水圧としては10,000mm以上、さらに20,000mm以上を達成可能である。その上透湿性については、10,000g/m²-24hrs以上、さらには15,000g/m²-24hrs以上の性能を発現させることができる。

10

【0136】

また、PEPCDはカーボネート結合を有し、十分な強度、耐水圧を出すことが可能であるので、多孔質タイプでの設計も可能である。多孔質タイプにした場合には、さらに透湿性に優れ、厚みが増しても耐水圧としては10,000mm以上、さらに20,000mm以上を達成可能である。その上透湿性については10,000g/m²-24hrs以上、さらには15,000g/m²-24hrs以上の性能を発現させることができる。

20

【0137】

透湿防水の塗膜の形成方法としては、方法は選ばない。無孔質のタイプの製造方法としては、たとえば、離型紙上に、フィルム同士のくっつきを防止するためにブロッキング防止剤や顔料を添加した表皮層用ポリウレタン溶液をコーティングし、乾燥してフィルム化する。その上に、ポリウレタン、架橋剤、溶剤、触媒などからなる接着層用ポリウレタン溶液をコーティングし、基材に圧着して貼り合わせる。乾燥機で接着層の溶剤を揮発させ、エージングで硬化反応を完結させる。離型紙をはく離すると、無孔膜タイプの透湿防水布が得られる。

30

【0138】

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは、多孔質タイプの透湿防水布のコーティングにも適用できる。多孔質タイプの製造方法としては、たとえば、溶液が必要以上に入り込まないように前処理を施した基材に表皮層用ポリウレタン溶液をコーティングして、凝固浴中に浸漬する。浸漬中にポリウレタン溶液中の溶剤が抽出され、樹脂が析出、凝固し、空隙を多数有する多孔構造のポリウレタン層が形成される。その後乾燥すると、微多孔膜タイプの透湿防水布が得られる。PEPCDは、カーボネート結合とエーテル結合のバランスから適度な親水性と柔軟性を持ち、透湿防水性能のみならず、着衣時の快適さという点で優れた透湿防水布を与える。

【0139】

本発明のPEPCDを用いて製造した透湿防水布は、アウトドア用レインウェア、ウィンドブレーカー、防寒ウェア、シューズ、テント、リュックサック、鞆、及び靴等に好適に用いられる。

40

【0140】

<セルロースナノファイバー処理剤>

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはセルロースナノファイバー処理剤として用いることができる。セルロースナノファイバー（CNF）は、直径が3~50nmでアスペクト比（繊維長/繊維幅）が100以上の極細の繊維状物質で、木材や竹などに由来する植物繊維をさまざまな方法で解繊処理することによって得られる。CNFの特長は軽い（比重1.3~1.5g/cm³、鋼の1/5程度）、強い（強度3GPa、鋼の約5倍

50

)、比表面積が大きい(250 m²/g以上)、吸着特性が高い、硬い(引張弾性率140 GPa程度、アラミド繊維相当)、熱による伸び縮みが小さい(線膨張係数0.1~0.2 ppm/K、ガラスの1/50程度)、ガラス並みに熱を伝えやすい、生体適合性に優れている、などが挙げられ各種プラスチックの補強用フィラーとして極めて有望な材料である。しかしながら、強い親水性のCNFを通常疎水性のプラスチックに混練するのは困難であり、普及に向けた大きな課題であった。

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはポリオール中のエーテル結合濃度を制御することにより適度な親水性を有するポリマーとなり、ポリウレタンエマルジョンとしてCNFの表面に吸着させることができる。その結果、CNF表面の極性を疎水性に変換することができ、疎水性の汎用樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、PET、PBT、ポリカーボネート、ポリアミド等に混練することが可能になる。樹脂中に微細にかつ均一に分散したCNFは強固なネットワークを形成し、効率よく補強効果を発揮し強度、弾性率を高め、線膨張係数を大幅に低減することができる。

10

【0141】

<自動車内装用塗料>

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは自動車用内装塗料に用いることができる。自動車内装に用いる大型プラスチック部品はその成形欠陥を隠蔽し同時に保護しながら意匠性を付与する目的で通常塗装される。その使用環境は人の手が触れたり、強い直射日光にさらされることから高い耐光性、耐熱性と耐薬品性、耐擦傷性が要求され、かつ、良好な触感や高度な意匠性が必要とされる。また、生産性を向上し省エネルギー化するために、低温短時間での乾燥硬化性が要求されている。

20

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはカーボネート結合及びエーテル結合の濃度と分子量、官能基数を制御することにより高い耐久性と優れた触感を有し、粘着性が低いことからタックフリータイムが短く低温硬化が可能である。また、圧縮永久歪みが小さいことから、爪などによる擦り傷は自然に修復される自己治癒型の塗膜となる。したがって、インストルメンタルパネル、センターコンソール等の自動車内装部品用塗料の主剤として用いることができる。

【0142】

<家電筐体用塗料>

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは家電筐体用塗料に用いることができる。家電製品のプラスチック製筐体は防眩、防汚、保護、触感、意匠性付与を目的として塗装することがある。塗膜にはポリスチレン、ABS、ポリカーボネート等の基材に対する接着性の他、酸、アルカリ、油脂等に対する耐薬品性、スプレー塗装性、低温乾燥性、包材による輸送中の耐傷付性が必要とされる。

30

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはカーボネート結合/エーテル結合濃度を制御し、分子量、官能基数を調整し、ジイソシアネート、鎖延長剤の選択、ハードセグメント含有量、分子量の調節をすることにより優れた耐薬品性、接着性、耐傷付性を可能とし家電筐体用塗料の主剤として用いることができる。

【0143】

<グラビアインキ>

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはグラビアインキに用いることができる。グラビアインキは長尺のフィルムや紙を高速で印刷でき多色高精細の印刷物が得られるので、食品の包装材料フィルム、建材の壁紙、化粧シート等に広く用いられている。包装用グラビアインキは高度な印刷適性が要求され、とりわけインキの再溶解性、印刷後の耐酸性、耐アルカリ性、耐油性の要求が厳しい。

40

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはポリカーボネートに由来する耐久性とエーテル結合濃度を調整することによって得られる溶解性によって包装用グラビアインキのバインダー樹脂として用いることができる。

また、建材用グラビアインキにおいては耐候性、耐汚染性と印刷時の巻取りによるブロッキングを防止する耐ブロッキング性が要求される。本発明のPEPCDを用いたポリウ

50

レタンはポリカーボネートに由来する高い耐候性を有し官能基数を制御しエーテル結合濃度を最適化することで再溶解性を高めウレタン結合及びジアミン系鎖延長剤により導入されるウレア結合の濃度を制御することでフィルム裏面へのブロッキングを抑制でき、建材用各種フィルム印刷用グラビアインキのバインダー樹脂として用いることができる。

【0144】

< 建築外装用塗料 >

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは建築外装用塗料に用いることができる。建築外装用塗料は高光沢の外観、耐汚染性、長期の風雨、日射に耐える高い耐候性が必要とされる。一方で、従来の溶剤系から刺激の少ない弱溶剤系にシフトし、さらに環境にやさしい水性化が進行している。水系化によって要求性能の維持は困難になりつつある。

10

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはカーボネート結合/エーテル結合濃度を制御し親水性を最適化することでエマルション粒子径の微細化が可能であり、水系塗料としたときに塗膜表面の凹凸が少ない高光沢の外観が得られる。また、ポリカーボネート由来の高い耐候性があるため建築外装用塗料の樹脂として最適である。さらに塗膜表面の親水性を最大限に高めることで親油性の汚染物の付着力を弱め洗浄を容易にする低汚染塗膜を形成する。

【0145】

< 屋上防水 >

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは屋上防水に用いることができる。屋上防水処理にはシート防水と塗膜防水がある。塗膜防水には従来ポリプロピレングリコールとジイソシアネートとから得られるプレポリマーの芳香族ジアミン架橋による硬化塗膜が広く用いられてきた。これらはシート防水と比較して施工が容易である反面、耐候性が低く耐用年数が短く改修時期がシート防水の半分約10年程度であった。

20

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはポリカーボネートに由来する高い耐候性を有しエーテル結合濃度を適度に制御し官能基数を調整することで高い防水性能を発揮することが可能であり耐用年数の長い屋上塗膜防水材の主剤として用いることができる。

【0146】

< 情報電子材料用封止剤 >

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは情報電子材料用封止剤に用いることができる。情報電子材料の各分野において、各種の機能素子を環境から保護するために、種々の封止剤が用いられている。これらの封止剤にはバリアー性、耐熱性、耐加水分解性、透明性、耐光性、接着性、柔軟性、機械的強度等が求められる。

30

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンはポリカーボネートに由来する高い耐候性を有し、ポリエーテル結合濃度と官能基数を制御することで酸素、水蒸気バリアー性を高め、ジイソシアネート、鎖延長剤の種類、ハードセグメント含有量を調整することでその他の要求性能をバランスよく調節することができ、フラットパネルディスプレイの発光素子、太陽電池パネル等の封止剤用樹脂として用いることができる。

【0147】

< 超低硬度低圧縮永久歪み非フォーム樹脂 >

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは超低硬度低圧縮永久歪み非フォーム樹脂に用いることができる。低硬度にするためには架橋間分子量を大きくし分子鎖のフレキシビリティを高めるため柔軟なエーテル構造を導入する必要がある。また、低圧縮歪みにするためには官能基数を高め、架橋構造の欠損をできるだけ少なくする必要がある。PEGは機械的物性が不足、PTMGは多官能化が困難、PPGは末端OH基が2級炭素に結合するため反応性が低くかつ一定の比率で脱水によりオレフィン化してしまうため、いずれもこの目的のためには使用に耐えない。

40

本発明のPEPCDは一級炭素に結合するOH基を有する多官能アルコールを原料として用いる限り必ず末端に反応性の高い一級炭素に結合したOH基が残るので、架橋間分子量を高くしつつ完全な架橋構造のポリウレタンが得られ、ポリカーボネートに由来する高い耐候性を有することから高耐久性でフォーム並みの柔軟性と圧縮永久歪みの非フォーム

50

成形物として印刷機や複写機に用いられる各種特殊ロールの素材として有効である。

【0148】

< ポリウレタン軟質フォーム >

本発明のPEPCDを用いたポリウレタンは軟質ポリウレタンフォームに用いることができる。低硬度にするためには架橋間分子量を大きくし分子鎖のフレキシビリティを高めるため柔軟なエーテル構造を導入する必要がある。また、低圧縮歪みにするためには官能基数を高め、架橋構造の欠損をできるだけ少なくする必要がある。PEGは機械的物性が不足、PTMGは多官能化が困難、PPGは末端OH基が2級炭素に結合するため反応性が低くかつ一定の比率で脱水によりオレフィン化してしまうため、いずれもこの目的のためには使用に耐えない。

10

本発明のPEPCDは一級炭素に結合するOH基を有する多官能アルコールを原料として用いる限り必ず末端に反応性の高い一級炭素に結合したOH基が残るので、架橋間分子量を高くしつつ完全な架橋構造のポリウレタンが得られ、ポリカーボネートに由来する高い耐候性を有することから高耐久性で柔軟性と低圧縮永久歪みで高反発弾性のフォーム成形物として印刷機や複写機に用いられる各種特殊ロール、靴のソール、ウレタンバット、鉄道レール用の枕木や防振材の素材として有効である。特に発泡密度が0.1g/cc以上の高密度のフォームにおいてこの特性が顕著である。

【0149】

[ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂]

本発明のPEPCDを、ポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加反応させることによりウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー(以下、「本発明のウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー」と称す場合がある。)を製造することができる。その他の原料化合物であるポリオール、及び鎖延長剤等を併用する場合は、ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、ポリイソシアネートに、更にこれらのその他の原料化合物も付加反応させることにより製造することができる。本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、他の原料とブレンドすることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を与える。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種表面加工分野および注成型品用途に広く用いることができる。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化させて硬化膜とした場合に、硬度と伸度のバランス、耐溶剤性、ハンドリング性に優れるという特徴を有し、UV硬化型塗料、電子線硬化型塗料、フレキソ印刷版用の感光性樹脂組成物および光硬化型の光ファイバー被覆材組成物などの原料として用いることができる。

20

30

【0150】

本発明のウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、本発明のPEPCDの他に、ポリイソシアネートおよびヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート並びに必要な応じて他化合物を添加して製造することができる。ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーを製造する際に使用可能なポリイソシアネートとしては、前記有機ジイソシアネートの他、トリス(イソシアナトヘキシル)イソシアヌレートなどのポリイソシアネートも挙げられる。

また、使用可能なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートに代表される様に、1個以上のヒドロキシル基と1個以上の(メタ)アクリロイル基とを併せ持つ化合物であれば特に限定されない。さらに本発明のPEPCDに加えて、必要な応じて他のポリオール及び/又はポリアミンなど活性水素を少なくとも2個有する化合物を添加してもよく、また、これらを任意に組み合わせ用いてもよい。

40

【0151】

本発明のウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーを含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、本発明のウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー以外の活性エネルギー線反応性モノマー、活性エネルギー線硬化性オリゴマー、重合開始剤および光増強剤並びに他の添加剤などを混合してもよい。

50

【 0 1 5 2 】

本発明のウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーを含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化膜は、インキおよびエタノールなどの一般家庭汚染物に対する耐汚染性および保護性に優れた膜とすることが可能である。

前記硬化膜を各種基材への皮膜として用いた積層体は、意匠性および表面保護性に優れており、塗装代替用フィルムとして用いることができ、例えば、内装または外装用の建築材並びに自動車および家電などの各種部材などに有効に適用することが可能である。

【 0 1 5 3 】

〔 ポリエステル系エラストマーの用途 〕

本発明のPEPCDは、ポリエステル系エラストマーとして使用することができる。10
 ポリエステル系エラストマーとは、主として芳香族ポリエステルからなるハードセグメントと、主として脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル又は脂肪族ポリカーボネートからなるソフトセグメントから構成される共重合体である。本発明のPEPCDをポリエステル系エラストマーのソフトセグメントの構成成分として使用すると、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステルを用いた場合に比べて、耐熱性、耐水性等の物性が優れる。また、公知のポリカーボネートポリオールと比較しても、熔融時の流動性、つまりブロー成形、押出成形に適したメルトフローレートを有し、且つ機械強度その他の物性とのバランスに優れたポリエーテルカーボネートエステルエラストマーとなり、繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料、例えば弾性系及びブーツ、ギヤ、チューブ、パッキンなどの成形材料に好適に用いることができる。具体的には耐熱性、耐久性を要求される自動車20
 、家電部品等などのジョイントブーツや、電線被覆材等の用途に有効に適用することが可能である。

【 0 1 5 4 】

〔 (メタ)アクリル樹脂の用途 〕

本発明のPEPCDは末端水酸基の一方あるいは両方を(メタ)アクリレート化することにより新規な(メタ)アクリレートに誘導することができる。(メタ)アクリレートの製造方法は、該当する(メタアクリレート)の無水物、ハロゲン化物、エステル体のいずれを用いても構わない。

この(メタ)アクリレートは他の原料とブレンドすることにより、活性エネルギー線重合性組成物((メタ)アクリル樹脂)を与える。30

【 0 1 5 5 】

この活性エネルギー線重合性組成物は、紫外線などの活性エネルギー線により短時間で重合により硬化する特性を持ち、一般的に透明性に優れ、硬化物に強靱性、柔軟性、耐擦傷性、耐薬品性等の優れた特性を持たせることが可能になる。この点から、プラスチックへのコーティング剤や、レンズの成型剤、封止剤、接着剤等の様々な分野に用いることができる。

【 実施例 】

【 0 1 5 6 】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。40

【 0 1 5 7 】

〔 評価方法 〕

以下の実施例及び比較例で得られたPEPCD及びポリウレタンの評価方法は下記の通りである。

〔 PEPCD及びPTMGの水酸基価・数平均分子量 〕

ASTM E 1 8 9 9 - 1 6の方法に準拠して、イソシアネート化試薬を用いた方法にてPEPCD及びPTMGの水酸基価を測定した。

さらに、測定された水酸基価から、下記式(I)により数平均分子量(Mn)を求めた。

$$\text{数平均分子量} = 2 \times 56.1 / (\text{水酸基価} \times 10^{-3}) \quad \dots (I)$$

【 0 1 5 8 】

[P E P C D の組成分析]

P E P C D を構成する構造単位及びその質量割合は、P E P C D の ^1H -NMR による分析により算出した。具体的には P E P C D を CDCl_3 に溶解して 400MHz ^1H -NMR (日本電子株式会社製 E C Z - 400) を測定し、各成分のシグナル位置より、構造単位のモル比率をそれぞれ求め、このモル比率から構造単位の分子量を用いて、質量割合に変換した。

^1H -NMR による分析およびシグナル位置の解析が困難である場合には、アルカリで加水分解して得られる各ジヒドロキシ化合物の質量をガスクロマトグラフィー (以下「GC」) により分析して求めることもできる。具体的には下記に示すような手法が用いられる。

100 mL フラスコへ 0.5 g の P E P C D を精秤し、T H F 5 mL に溶解させ、メタノール 45 mL を添加する。その後 2.5 質量% NaOH 水溶液を 5 mL 添加した後、100 mL フラスコにコンデンサーをセットし、70~75 で 30 分間メタノールを還流させて加水分解を行う。得られた反応液に 6 N - HCl を中性になるまで添加する。最終的に T H F で 100 mL にメスアップした後の溶液を、GC 分析により各ジヒドロキシ化合物濃度を求める。内部標準に対する各ジヒドロキシ化合物の検量線を作成しておき、その濃度から P E P C D 中の各ジヒドロキシ化合物の質量比率を算出する。ここで得られる各構造単位の加水分解物の質量比率を、各構造単位の質量割合とする。

【 0 1 5 9 】

[P E P C D の末端アルコキシ/アリーロキシ割合・ブトキシ末端割合]

P E P C D を CDCl_3 に溶解して 400MHz ^1H -NMR (日本電子株式会社製 E C Z - 400) を測定し、各成分のシグナルの積分値より算出した。

- OCH₃ 末端基: 3.33 (s, 3H)

- OCH₂CH₂CH₂CH₃ 末端基: 0.91 (t, 3H)

なお前記したシグナル値は P E P C D の構造の違いに起因して、その値がずれる可能性がある。この ^1H -NMR での測定法の末端アルコキシ/アリーロキシ割合の検出限界は 0.01% である。

【 0 1 6 0 】

[ポリウレタンの分子量]

ポリウレタンをジメチルアセトアミドに溶解し、濃度が 0.14 質量% になるようにジメチルアセトアミド溶液とした。GPC 装置 [東ソー社製、製品名「HLC-8220」 (カラム: Tskgel GMH-XL・2本)] を用いて、該ジメチルアセトアミド溶液を注入し、標準ポリスチレン換算で、ポリウレタンの重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) を測定した。

【 0 1 6 1 】

[ポリウレタンの室温引張試験]

ポリウレタンフィルム (厚み 50~100 μm) から 1 cm x 15 cm の試験片を切り出し、この試験片について、JIS K6301 (2010) に準じ、引張試験機 (オリエンテック社製、製品名「テンシロン UTM-III-100」) を用いて、チャック間距離 50 mm、引張速度 500 mm/分にて、温度 23 の温度条件、相対湿度 55% で引張試験を実施した。

【 0 1 6 2 】

[ポリウレタンの耐薬品試験]

ポリウレタンフィルム (厚み 50~100 μm) から 3 cm x 3 cm の試験片を切り出した。該試験片を試験溶剤であるオレイン酸 50 mL またはエタノール 50 mL を入れた容量 250 mL のガラス瓶に投入して、80 で 16 時間静置した。試験後、該試験片を取り出して紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で質量測定を行い、試験前からの質量変化率 (増加率、以下、「湿潤率」と称す。) を算出した。湿潤率が 0% に近いほうが耐薬品性が良好であることを示す。

10

20

30

40

50

【0163】

〔化合物略号〕

実施例および比較例における化合物の略号は以下の通りである。

PTMG：水酸基価521.9 mg - KOH / g、数平均分子量215のポリテトラメチレンエーテルグリコール 三菱ケミカル株式会社製

EC：エチレンカーボネート 三菱ケミカル株式会社製

Mg(acac)₂：マグネシウム(II)アセチルアセトナート 東京化成工業株式会社製

1,4BD：1,4-ブタンジオール 三菱ケミカル株式会社製

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 東京化成工業株式会社製

10

【0164】

〔PEPCDの製造と評価〕

〔実施例1〕

磁気攪拌子、留出液トラップ、圧力調整装置、30mm 規則充填物入り蒸留塔を備えた1Lガラス製4口フラスコにPTMGを515g、ECを285g、Mg(acac)₂を250mg入れ、窒素ガス置換した。攪拌下、圧力を80~40kPaまで下げたのち、内温を150℃まで昇温して、エチレングリコールとECを系外へ除去しながら12時間反応させた(反応第1段階)。

その後、生成物に8.5%リン酸水溶液：1.1mLを加えて触媒を失活させた。その後、充填物入り蒸留塔を取り外し、1kPa以下、168~178℃で残存モノマーを除去することで、粗PEPCDを得た。

20

得られた粗PEPCDを20g/分の流量で薄膜蒸留装置に送液し、薄膜蒸留(温度：210℃、圧力：53Pa)を行ってPEPCD-1を得た。薄膜蒸留装置としては、直径50mm、高さ200mm、面積0.0314m²の内部コンデンサー、ジャケット付きの柴田科学株式会社製、分子蒸留装置MS-300特型を使用した。得られたPEPCD-1の分析結果等を表1に示した。

【0165】

〔実施例2〕

前記反応第1段階の圧力を50~30kPaとし、反応時間を7時間とした以外は実施例1と同様の方法でPEPCD-2を製造した。得られたPEPCD-2の分析結果等を表1に示した。

30

【0166】

〔実施例3〕

前記反応第1段階終了後、次いでECを37g加え、圧力を40~20kPaまで下げて、150℃で8時間反応した(反応第2段階)以外は実施例1と同様の方法でPEPCD-3を製造した。得られたPEPCD-3の分析結果等を表1に示した。

【0167】

〔比較例1〕

実施例1において、ECの代わりにジメチルカーボネートを292g使用した以外は実施例1と同様の方法でPEPCD-4を製造した。得られたPEPCD-4の分析結果等を表1に示した。

40

【0168】

〔比較例2〕

実施例1において、窒素ガス置換後、攪拌下、内温を150℃まで昇温して、内容物を加熱溶解した。その後、2時間常圧で反応した後、圧力を80~40kPaまで下げて、エチレングリコールとECを系外へ除去しながら12時間反応させた。次いでECを37g加え、圧力を40~20kPaまで下げて、150℃で8時間反応した。それ以外の方法は実施例1と同様の方法でPEPCD-5を製造した。得られたPEPCD-5の分析結果等を表1に示した。

【0169】

50

【表 1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------------|-------------------------|-------|-------|------|------|------|
| PEPCD 物性 | 構造単位(1)の質量割合 (質量%) | 1.8 | 0.7 | 1.7 | 0 | 3.7 |
| | 末端アルコキシ/ アリーロキシ割合(%) | 0.46 | 0.40 | 0.65 | 0.81 | 1.40 |
| | ブトキシ末端割合(%) | 0.20 | 0.20 | 0.40 | 0.00 | 0.30 |
| | 水酸基価 (mg-KOH/g) | 124.9 | 112.1 | 57.9 | 53.9 | 59.9 |
| | 数平均分子量 | 898 | 1001 | 1938 | 2080 | 1873 |

10

【0170】

〔ポリウレタンの製造と評価〕

〔実施例4〕

PEPCD-1を原料として用いて、以下の操作でポリウレタンを製造した。

60のオイルバス上に、熱電対、冷却管及び攪拌装置を具備したセパラブルフラスコを設置し、あらかじめ80に加熱したPEPCD-1を54.86g、1,4BGを5.5g、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(和光純薬工業株式会社製)を211.9g入れ、次いで、MDIを30.9g添加し、セパラブルフラスコ内を窒素雰囲気下、60rpmで攪拌しながら1時間程度で80に昇温した。80となった後、ウレタン化触媒としてネオスタンU-830(日東化成株式会社製)0.0133gを添加し、80で、さらに2時間程度攪拌した。その後、MDIをOHに対するNCOの等量として1.0付近になるように分割添加し、さらに1時間攪拌してポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液をアプリケーションにてフッ素樹脂シート上に均一膜厚に塗布し、乾燥機で乾燥しポリウレタンフィルムを得た。このポリウレタンの性状及び物性の評価結果を表2に示した。

20

【0171】

〔実施例5〕

PEPCD-2を49.8g、1,4BGを4.5g、脱水N,N-ジメチルホルムアミドを184.7g、MDIを25.5g、ネオスタンU-830を0.0138g用いた以外は実施例4と同様の操作でポリウレタン及びポリウレタンフィルムを製造し、性状及び物性の評価結果を表2に示した。

30

【0172】

〔実施例6〕

PEPCD-3を69.5g、1,4BGを6.5g、脱水N,N-ジメチルホルムアミドを243.8g、MDIを27.3g、ネオスタンU-830を0.0209g用いた以外は実施例4と同様の操作でポリウレタン及びポリウレタンフィルムを製造し、性状及び物性の評価結果を表2に示した。

40

【0173】

〔比較例3〕

PEPCD-4を74.1g、1,4BGを6.4g、脱水N,N-ジメチルホルムアミドを250.3g、MDIを28.2g、ネオスタンU-830を0.0201g用いた以外は実施例4と同様の操作でポリウレタン及びポリウレタンフィルムを製造し、性状及び物性の評価結果を表2に示した。

【0174】

〔比較例4〕

PEPCD-5を52.0g、1,4BGを2.6g、脱水N,N-ジメチルホルムアミドを159.8g、MDIを14.6g、ネオスタンU-830を0.0105g用い

50

た以外は実施例 4 と同様の操作でポリウレタン及びポリウレタンフィルムを製造し、性状及び物性の評価結果を表 2 に示した。

【 0 1 7 5 】

【表 2】

| | | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例3 | 比較例4 |
|--------|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ポリウレタン | 原料PEPCD | PEPCD-1 | PEPCD-2 | PEPCD-3 | PEPCD-4 | PEPCD-5 |
| | 数平均分子量 (Mn) | 74,000 | 93,000 | 80,000 | 70,000 | 88,000 |
| | 重量平均分子量 (Mw) | 149,000 | 187,000 | 160,000 | 134,000 | 167,000 |
| | Mw/Mn | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 1.9 |
| | 破断伸度 (%) | 528 | 472 | 598 | 661 | 783 |
| | 破断強度 (MPa) | 58.8 | 44.3 | 40.4 | 43.3 | 35.8 |
| | 耐薬品性 質量変化率 (%) | オレイン酸 | 12.4 | 16.8 | 16.7 | 17.3 |
| エタノール | | 13.5 | 12.8 | 14.8 | 15.1 | 18.4 |

10

20

【 0 1 7 6 】

実施例 4 ~ 6 の結果から明らかなように、実施例 1 ~ 3 で製造された本発明の P E P C D に該当する P E P C D - 1 ~ 3 を用いて製造されたポリウレタンは、オレイン酸及びエタノール付着時の膨潤が低く、耐薬品性に優れていた。

一方、比較例 1 , 2 で製造された P E P C D - 4 , 5 を用いて製造された比較例 3 , 4 のポリウレタンは、オレイン酸及びエタノール膨潤量が大きく、耐薬品性に劣っていた。

この結果から、本発明の P E P C D によれば、合成皮革等に好適に使用することができる、耐薬品性に優れた、重量平均分子量が 1 5 ~ 2 0 万程度のポリウレタンを製造することができることが分かる。

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) BA02 BA03 BA07 BD06A BF09 BF25 BF30 HC04A HC04C HC05A
 HC05B HC06 JA09 JA121 JB131 JB171 JC711 JC731 JE182 JF021 JF031
 JF041 JF051 JF131 JF141 JF151 JF161 JF181 JF221 JF291 JF321 JF361
 JF371 JF381 JF471 JF571 KD02 KD07 KE02 KE05
4J034 BA08 CA04 CA15 CB03 CC03 CC12 CC22 CC33 DA01 DB04
 DF02 DF04 DF16 HA01 HA07 HC03 HC12 HC61 HC64 HC67 HC71
 HC73 KA01 KB02 KC17 KD02 KE02 QC01 QC08 RA07 RA08 RA12
 RA14