

(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
2022年7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158606 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/00 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01) C08G 63/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002615

(22) 国際出願日: 2022年1月25日(25.01.2022)

(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 2021-009381 2021年1月25日(25.01.2021) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: タナチャート テチャジャルーンジット (THANACHART Techajaronjit); 21000 ラヨン プロビンス、アンフルム アンラヨン、タムボン タボン、ムー 4、140/10 ウベ テクニカル センター (アジア) リミテッド内 Rayong (TH). 藤本 遼(FUJIMOTO Ryo); 〒5928543 大阪府堺市西区築港新町3-1 宇部興産株式会社内 Osaka (JP). ドンラパン ジッタブンルアン(DOLLAPUN Jittaboonruang); 21000 ラヨン プロビンス、アンフルム アンラヨン、タムボン タボン、ムー 4、140/10 ウベ テクニカル センター (アジア) リミテッド内 Rayong (TH). アタポン キティヤナン(ATHAPOL Kitiyanan); 21000 ラヨン プロビンス、アンフルム アンラヨン、タムボン タボン、ムー 4、140

/10 ウベ テクニカル センター (アジア) リミテッド内 Rayong (TH). ナッタパット ナワカンピスット(NATTAPAT Nawakarnpisut); 21000 ラヨン プロビンス、アンフルム アンラヨン、タムボン タボン、ムー 4、140/10 ウベ テクニカル センター (アジア) リミテッド内 Rayong (TH).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: POLYCARBONATE POLYOL, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリカーボネートポリオール、その製造方法及びその組成物

(57) Abstract: This polycarbonate polyol has an ester bond and an urethane bond, and has an acid value of 0.01-5.0 mgKOH/g. The present invention also pertains to a production method for said polycarbonate polyol, using a transesterification catalyst, at least one carbonate represented by formula (3), at least one diol represented by formula (4), and a cyclic amide represented by formula (5). As a result, provided is a polycarbonate polyol that can be handled with ease, and that improves solvent resistance and mechanical performances of a polyurethane resin obtained from said polycarbonate polyol.

(57) 要約: エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01~5.0 mg KOH/gである、ポリカーボネートポリオールである。また、エステル交換触媒、少なくとも1種の式(3)で示されるカーボネート、少なくとも1種の式(4)で示されるジオール、及び式(5)で示される環状アミドを使用する、前記ポリカーボネートポリオールの製造方法に関する。これにより、取り扱いが容易で、ポリカーボネートポリオールより得られるポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上する、ポリカーボネートポリオールを提供される。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネートポリオール、その製造方法及びその組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネートポリオール、その製造方法及びその組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネートポリオールは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールと同様に、ポリイソシアネート化合物と反応させて、ポリウレタン樹脂を製造する際の原料や、エンジニアリングプラスチック、接着剤、塗料等の原料として有用であり、またポリエステル樹脂等の改質剤としても使用される。

[0003] ポリカーボネートジオールの修飾には、ポリカーボネートジオールとラクトンとの反応が知られている(例えば、特許文献1)。この生成物はポリカーボネートジオールよりもカーボネート結合が少なく、エステル結合を有する。

[0004] ポリカーボネートの特性を改質するために、ポリオール及びジアルキルカーボネートを反応させてポリカーボネートを合成する際に、環状アミド化合物と反応させることで、ウレタン結合を導入する例が知られている(例えば、特許文献2を参照)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014/069563号

特許文献2：米国特許出願公開第2018/0251597号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1のポリカーボネートジオールは、ウレタン化した際の耐溶剤性

に欠けるため、耐溶剤性の更なる向上が求められる。

また、特許文献2のポリカーボネートは、分子量が20,000g/mol以上と高いため粘度が高く、取扱が困難である。さらに、特許文献2のポリカーボネートは、水酸基等のイソシアネートと反応できる分子末端構造の有無が明確にされておらず、ポリカーボネートジオールとしてポリウレタンに誘導することについても言及されていない。

[0007] 本発明の課題は、取り扱いが容易で、ポリカーボネートジオールより得られるポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上する、ポリカーボネートポリオールを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、具体的には以下のとおりである。

- [0009] 1. エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01～5.0mg KOH/gである、ポリカーボネートポリオール。
2. 前記ウレタン結合とエステル結合のモル比（ウレタン／エステル）が0.8～1.2である、前記1に記載のポリカーボネートポリオール。
3. カーボネート結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して3～35質量％である、前記1又は2に記載のポリカーボネートポリオール。
4. エステル結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して1.5～15質量％であり、ウレタン結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して2～20質量％である、前記1～3のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。
5. 下記式（1）で示される、エステル結合とウレタン結合の含有率が、10～90モル％である、前記1～4のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。

$$(E + U) / (E + U + C) \times 100 \quad (1)$$

E：ポリカーボネートポリオール中のエステル結合のモル数

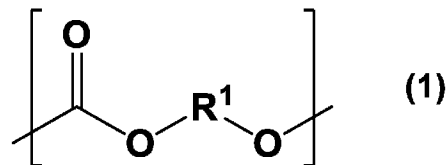
U：ポリカーボネートポリオール中のウレタン結合のモル数

C：ポリカーボネートポリオール中のカーボネート結合のモル数

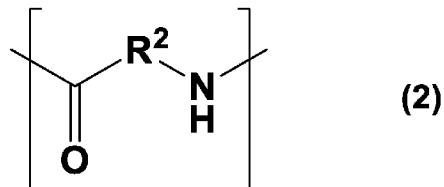
6. 水酸基価が25～250mg KOH/gである、前記1～5のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。

7. 下記式(1)で表される繰り返し単位、及び下記式(2)で表される繰り返し単位を有する、前記1～6のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。

[0010] [化1]



[0011] [化2]



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～20の炭化水素基を示す。)

[0012] 8. 前記式(1)において、 R^1 が炭素数4～7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である、前記7に記載のポリカーボネートポリオール。

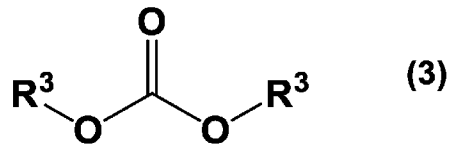
9. 数平均分子量が400～4500g/molである、前記1～8のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。

10. 室温(25℃)で液体である、前記1～9のいずれか一つに記載のポリカーボネートポリオール。

11. エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01～5.0mg KOH/gである、ポリカーボネートポリオールの製造方法であって、

エステル交換触媒、少なくとも1種の下記式(3)で示されるカーボネート、少なくとも1種の下記式(4)で示されるジオール、及び下記式(5)で示される環状アミドを使用する、ポリカーボネートポリオールの製造方法。

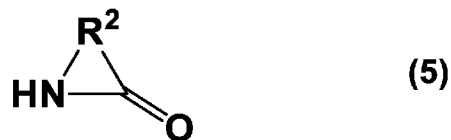
[0013] [化3]



[0014] [化4]



[0015] [化5]



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～20の炭化水素基を示す。式中、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～8のアリール基を示し、同一分子中の2つの R^3 は同一であっても異なってもよく、あるいは2つの R^3 は一緒になって炭素数1～4のアルキレン基として環を形成していてもよい。)

[0016] 12. エステル交換触媒がチタン化合物及び／又はアルカリ金属化合物である、前記11に記載のポリカーボネートポリオール製造方法。

13. 請求項1～10のいずれか一項記載のポリカーボネートポリオール(A)及びポリイソシアネート(C)を含む、ポリウレタン樹脂形成用組成物。

14. 前記1～10のいずれか一項記載のポリカーボネートポリオール(A)由来の構造及びポリイソシアネート(C)由来の構造を有する、ポリウレタン樹脂。

15. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、水性ポリウレタン樹脂分散体。

16. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、塗料組成物。

17. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、コーティング剤組成物。

18. 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、接着剤組成物。

19. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、ポリウレタン樹脂フィルム。

20. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、合成皮革。

21. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、熱可塑性ポリウレタン。

22. 前記14に記載のポリウレタン樹脂を含む、熱硬化・注型ポリウレタン。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、取り扱いが容易で、ポリカーボネートポリオールより得られるポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上する、ポリカーボネートポリオールを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] [ポリカーボネートポリオール]

本発明のポリカーボネートポリオールは、エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01～5.0mg KOH/gである。これにより、取り扱いが容易で、ポリカーボネートポリオールより得られるポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上する、ポリカーボネートポリオールを提供することができる。本発明のポリカーボネートポリオールは、好ましくは、両分子末端にそれぞれ水酸基を有するポリカーボネートジオールである。

なお、本発明で「取り扱いが容易」とは、少なくとも下記1)、2)のいずれかを満たすことである。

1) 75℃における粘度が3000cP以下である。2) 室温(25℃)で液体である。

取り扱いが容易であることにより、ポリカーボネートポリオールを、ポリウレタン樹脂等の原料として使用しやすくすることができる。

[0019] <エステル結合>

エステル結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して1.5質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましく、8質量%以上であることが

さらにより好ましい。また、エステル結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して、15質量%以下であることが好ましく、14質量%以下であることがより好ましく、12質量%以下であることがさらに好ましい。エステル結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して、1.5～15質量%であることが好ましく、3～14質量%であることがより好ましく、5～12質量%であることがさらに好ましい。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐薬品性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

[0020] <ウレタン結合>

ウレタン結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して2質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、9質量%以上であることがさらに好ましく、13質量%以上であることがさらにより好ましい。また、ウレタン結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して、20質量%以下であることが好ましく、19質量%以下であることがより好ましく、16質量%以下であることがさらに好ましい。ウレタン結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して、2～20質量%であることが好ましく、4～19質量%であることがより好ましく、9～16質量%であることがさらに好ましい。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐薬品性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

[0021] <カーボネート結合>

カーボネート結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して3質量%以上であることが好ましく、6質量%以上であることがより好ましく、11質量%以上であることがさらに好ましく、14質量%以上であることがさらにより好ましい。また、カーボネート結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して、35質量%以下であることが好ましく、32質量%以下であることがより好ましく、23質量%以下であることがさらに好ましい。カーボネート結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全

量に対して、3～35質量%であることが好ましく、6～32質量%であることがより好ましく、11～23質量%であることがさらに好ましい。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐薬品性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。本発明のポリカーボネートポリオールは、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を有し、かつ、各結合の含有量がいずれも上記範囲内であると、ポリカーボネートの一般的な特性を充分に発揮しつつ、更に耐薬品性、取り扱い性に優れたポリカーボネートポリオールを得ることができるので、特に好ましい。

[0022] <各結合の比率>

前記ウレタン結合とエステル結合のモル比（ウレタン／エステル）が0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1であることがより好ましく、0.95～1.05であることがさらに好ましい。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

また、下記式（1）で示される、エステル結合とウレタン結合の含有率が、10～90モル%であることが好ましい。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

[0023]
$$(E + U) / (E + U + C) \times 100 \quad (1)$$

E：ポリカーボネートポリオール中のエステル結合のモル数

U：ポリカーボネートポリオール中のウレタン結合のモル数

C：ポリカーボネートポリオール中のカーボネート結合のモル数

[0024] <エステル結合、ウレタン結合及びカーボネート結合の含有量の測定>

ポリカーボネートポリオールの¹H NMRを測定し、積分値より、ポリカーボネートポリオールに含まれるエステル結合、ウレタン結合及びカーボネート結合の含有量をそれぞれ定量することもできる。

また、ポリカーボネートポリオールに含まれるエステル結合、ウレタン結

合及びカーボネート結合の含有量は、ポリカーボネートポリオール为原料の仕込み量から算出することもできる。

[0025] <酸価>

本発明のポリカーボネートポリオールにおいて、酸価は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ mg KOH/g}$ である。この範囲であれば、これを原料として、特に良好な物性のポリウレタン樹脂が得られる。酸価は、好ましくは、 $0.01 \sim 1.0 \text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.5 \text{ mg KOH/g}$ である。この範囲とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

本明細書において、酸価は、JIS K 1557の指示薬滴定法に準拠して測定した値とする。

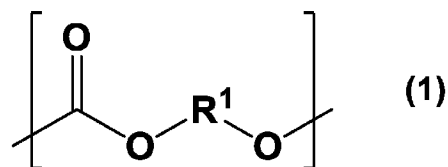
[0026] <水酸基価>

本発明のポリカーボネートポリオールにおいて、水酸基価は、 $25 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ であることができる。この範囲であれば、これを原料として、特に良好な物性のポリウレタン樹脂が得られる。

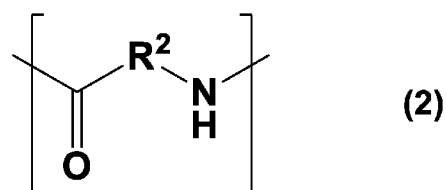
[0027] <繰り返し単位>

ポリカーボネートポリオールは、下記式(1)で表される繰り返し単位、及び下記式(2)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0028] [化6]



[0029] [化7]



[0030] 式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～20の二価の炭化水素基を示す。

R^1 は炭素数4～8の直鎖状、分岐状若しくは環状の脂肪族炭化水素基又は炭素数8～12の芳香族の炭化水素基であることが好ましく、炭素数4～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数4～7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素数5又は6の直鎖状のアルキレン基であることがさらに好ましい。

R^2 は炭素数5～12の脂肪族又は芳香族の炭化水素基であることが好ましく、炭素数6～12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数6の直鎖状のアルキレン基であることがさらに好ましい。

R^1 及び R^2 は複数種の前記炭化水素基であってもよい。例えば、前記ポリカーボネートポリオールは、 R^1 が炭素数5のアルキレン基である繰り返し単位、及び R^1 が炭素数6のアルキレン基である繰り返し単位を有していてもよい。

R^1 及び R^2 を前記の二価の炭化水素基とすることで、取り扱いが容易で、ポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上するポリカーボネートポリオールを得ることができる。

[0031] 前記炭化水素基としては、炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、イソノナメチレン基、2-メチルノナメチレン基等；炭素数3～20の置換又は非置換のシクロアルキレン基、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、1,2-ジメチレンシクロペンタン基、1,3-ジメチレンシクロペンタン基、1,2-ジメチレンシクロヘキサン基、1,3-ジメチレンシクロヘキサン基、1,4-ジメチレンシクロヘキサン基、4,4'-メチレンジシクロヘキシレン基、2,2-ジシクロヘキシレンプロパン基等；炭素数6～20の置換又は非置換のアリーレン基、例えば、フェニレン基、1,2-ジ

メチレンベンゼン基、1,3-ジメチレンベンゼン基、1,4-ジメチレンベンゼン基、ナフチレン基、4,4'-メチレンジフェニレン基、2,2-ジフェニレンプロパン基等の繰り返し単位が挙げられる。

[0032] <平均分子量>

本発明のポリカーボネートポリオールにおいて、数平均分子量 M_n は、400～4500 g/molであることが好ましい。この範囲であれば、加温下（例えば、75℃）で流動性（例えば、粘度500～10000 cP）を容易に得ることができ、取扱い性に優れる。数平均分子量 M_n は、より好ましくは、500～3500 g/molであり、さらに好ましくは、500～3000である。本明細書において、数平均分子量 M_n は、JIS K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量とする。具体的には、水酸基価を測定し、末端基定量法により、 $(56.1 \times 1000 \times \text{価数}) / \text{水酸基価}$ を用いて算出する（この式において、水酸基価の単位は[mg KOH/g]である）。前記式中において、価数は1分子中の水酸基の数である。

[0033] 本発明のポリカーボネートポリオールにおいて、重量平均分子量 M_w は、500～30000 g/molであることが好ましい。重量平均分子量 M_w は、より好ましくは、1000～13000 g/molである。本明細書において、重量平均分子量 M_w は、GPCにより測定した値とする。

[0034] 本発明のポリカーボネートポリオールにおいて、分散度 M_w/M_n は、1.0～3.0であることが好ましい。分散度 M_w/M_n は、好ましくは、2.0～2.3である。分散度が3.0より大きいと、得られるポリウレタン中のハードセグメント及びソフトセグメントの大きさのばらつきが大きくなり、ポリウレタンの機械特性が低下することがある。

[0035] <物性>

本発明のポリカーボネートポリオールは、水分量が1～10000 ppmであることが好ましい。水分量が10000 ppmより大きいと、ポリウレタンの合成時に水とイソシアネートの反応により副生するウレア基が多くな

り、ポリウレタンの柔軟性が損なわれることがある。

本発明のポリカーボネートポリオールガラス転移点は、 $-80^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ガラス転移点が -80°C より低いと得られるポリウレタンの強度が不足し、 50°C より高いと室温付近で脆くなることがある。

本発明のポリカーボネートポリオールの粘度は、 $10 \sim 90,000 \text{ cP}$ (75°C)であることが好ましく、 $50 \sim 10,000 \text{ cP}$ (75°C)であることがより好ましく、 $100 \sim 3,000 \text{ cP}$ (75°C)であることがさらに好ましい。粘度が $3,000 \text{ cP}$ (75°C)より高いと、ポリウレタンを合成する際のハンドリング性が悪化することがある。

[0036] ポリカーボネートポリオールの特性を改質するために、原料ジオールの変更や合成ポリカーボネートポリオールの修飾が知られている。ポリカーボネートポリオールの原料として炭素数の少ないジオール化合物を用いると、ポリカーボネートポリオール中のカーボネート結合の濃度が上がり、カーボネート結合の高い凝集力によってポリウレタンの耐溶剤性等が向上する。その一方で炭素数の少ないジオール由来の構造とカーボネート結合からなるポリカーボネートポリオールは、高粘度になることが知られている。本発明では、エステル結合及びウレタン結合を有し、一定の酸価を有するポリカーボネートポリオールによって、このような課題も解決することができる。

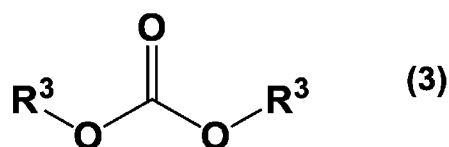
[0037] [製造方法]

本発明の製造方法は、エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が $0.01 \sim 5.0 \text{ mg KOH/g}$ である、ポリカーボネートポリオールの製造方法であって、エステル交換触媒、少なくとも1種の下記式(3)で示されるカーボネート、少なくとも1種の下記式(4)で示されるジオール、及び下記式(5)で示される環状アミドを使用する、ポリカーボネートポリオールの製造方法である。

エステル交換触媒の存在下、少なくとも1種の下記式(3)で示されるカーボネートと、少なくとも1種の下記式(4)で示されるジオールとを反応

させ、得られた生成物と、下記式（５）で示される環状アミドとを反応させる、ポリカーボネートポリオール製造方法であることが好ましい。または、（３）で示されるカーボネートと、少なくとも１種の下記式（４）で示されるジオールと、下記式（５）で示される環状アミドとを同時に反応させる、ポリカーボネートポリオール製造方法であることが好ましい。

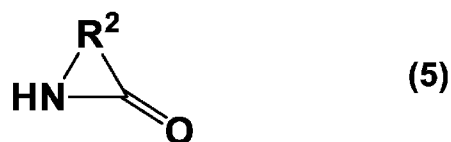
[0038] [化8]



[0039] [化9]



[0040] [化10]



[0041] 式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同義である。

式中、 R^3 は炭素数１～４のアルキル基、又は炭素数５～８のアリール基を示し、同一分子中の２つの R^3 は同一であっても異なってもよく、あるいは２つの R^3 は一緒になって炭素数１～４のアルキレン基として環を形成していてもよい。 R^3 は炭素数１～４のアルキル基であることが好ましく、炭素数１又は２のアルキル基であることがより好ましい。

[0042] <ジオール>

ジオールの例としては、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－ヘキサンジオール、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、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール等の直鎖状の炭素数２～２０のアルカンのジオールが挙げられ

る。

また別の例として、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール等の分岐状の炭素数2~20のアルカンのジオール類；1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-ビス（ヒドロキシエチル）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2, 7-ノルボルナンジオール等の炭素数6~20の脂環式構造を有するジオール等；1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 2-ベンゼンジメタノール、2, 7-ナフタレンジメタノール等の炭素数6~20の芳香族環式構造を有するジオール等が挙げられる。

[0043] <カーボネート>

カーボネート（以下、炭酸エステルともいう）としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の脂肪族炭酸エステル；ジフェニルカーボネート等の芳香族炭酸エステル、エチレンカーボネート等の環状炭酸エステル等が挙げられ、不要な副生成物を除去しやすい点から、好ましくは脂肪族炭酸エステル又は環状炭酸エステルであり、ジメチルカーボネート又はエチレンカーボネートが特に好ましい。

[0044] <環状アミド>

環状アミドとしては、炭素数5~12の脂肪族環状アミド；2-ピロリドン、ピペリドン、N-メチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、ラウロラクタム等の環状アミド等が挙げられ、好ましくは ϵ -カプロラクタムである。

[0045] なお、前記環状アミドに代えて、同一分子中に、5~12の脂肪族又は芳香族の炭化水素基、アミノ基、及びカルボキシル基を含む化合物を使用する

こともできる。

[0046] <触媒>

本発明のポリカーボネートポリオールを製造する場合には、触媒を用いることができる。前記触媒は、エステル交換触媒として一般的に使われているものを使用することができる。前記エステル交換触媒としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましく、チタン化合物、及び／又はアルカリ金属化合物がより好ましい。これらの触媒は混合して使用してもよい。

[0047] アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、アルカリ金属のカルボン酸塩（酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等）、アルカリ金属アルコキシド（リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウム *t*-ブトキシド等）等が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物（水酸化マグネシウム等）、アルカリ土類金属アルコキシド（マグネシウムメトキシド等）等が挙げられる。

[0048] アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド（アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド等）、アルミニウムアセチルアセトナート等のアルミニウム化合物等が挙げられる。

亜鉛化合物としては、亜鉛のカルボン酸塩（酢酸亜鉛等）、亜鉛アセチルアセトナート等が挙げられる。

マンガン化合物としては、マンガンのカルボン酸塩（酢酸マンガン等）、マンガンアセチルアセトナート等が挙げられる。

ニッケル化合物としては、ニッケルのカルボン酸塩（酢酸ニッケル等）、ニッケルアセチルアセトナート等が挙げられる。

アンチモン化合物としては、アンチモンのカルボン酸塩（酢酸アンチモン等）、アンチモンアルコキシド等が挙げられる。

ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムアルコキシド（ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムブトキシド等）、ジルコニウムアセチルアセトナート等が挙げられる。

[0049] チタン化合物としては、チタンアルコキシド（チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート等）、チタンアシレート（トリブトキシチタンステアレート、イソプロポキシステアレート等）、チタンキレート（ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネート、ジヒドロキシ・ビスラクトチタン等）等が挙げられる。

有機スズ化合物としては、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等が挙げられる。

なお、各カルボン酸塩は、炭素数2～30のものが好ましく、炭素数2～18のものがより好ましく、各アルコキシドは、アルコキシ基の炭素数1～30のものが好ましく、炭素数2～18のものがより好ましい。

上記の触媒の中では、チタン化合物、有機スズ化合物、アルカリ金属化合物が好ましく、チタン化合物及び／又はアルカリ金属化合物がより好ましく、チタンアルコキシド、アルカリ金属の水酸化物及び／又はアルカリ金属の炭酸塩がさらに好ましい。これらの触媒は混合して使用してもよい。

チタンアルコキシドの中では、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタンテトラアルコキシドがより好ましく、チタンテトラブトキシドがさらに好ましい。

なお、上記のジオール、カーボネート、環状アミド、及び触媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0050] <方法>

本発明のポリカーボネートポリオール製造方法としては、以下のような方法を採用することができる。

1. 式(4)で表されるジオール化合物と、式(5)で表される環状アミドと、式(3)で表されるカーボネートとを全て混ぜ合わせて、アルコール等を抜き出しながらエステル交換反応により製造する方法がある。

2. 式(4)で表されるジオール化合物と式(3)で表されるカーボネートとをエステル交換反応させた後、式(5)で表される環状アミド、更に必要に応じて式(4)で表されるジオール化合物を加えて反応させる方法がある。

3. 式(5)で表される環状アミド及び式(4)で表されるジオール化合物を重合させた後、式(4)で表されるジオール化合物と式(3)で表されるカーボネートを加えて反応させる方法がある。

中でも前記2で示される方法が式(4)で表されるジオール化合物と式(3)で表されるカーボネートとをエステル交換反応させた1種のポリカーボネートポリオールを共通の原料として、式(5)で表される環状アミドの添加量の変更により多種の生成物を合成できる観点から好ましい。

[0051] 上記2のポリカーボネートポリオールの製造方法について説明する。本製造方法は二段階の反応からなる。

1 段目：式(4)で表されるジオール化合物と式(3)で表されるカーボネートとをエステル交換反応させる。

2 段目：得られた反応液に式(5)で表される環状アミド、更に必要に応じて式(4)で表されるジオール化合物を加えて反応させる。

[0052] (1 段目の反応)

式(4)で表されるジオール化合物と式(3)で表されるカーボネートとを好ましくは触媒存在下で、カーボネート由来のアルコール等を留出させながらエステル交換反応させる。

この反応温度は、用いるジオール化合物や炭酸エステルの種類によって異なるが、90～230℃であることが好ましい。

この反応系内の圧力は、特に制限されないが、30～500 mmHgの減圧とすることが好ましい。なお反応は、空気、炭酸ガス、又は不活性ガス（

窒素、アルゴン、ヘリウム等)の雰囲気下又は気流中に行なうことができるが、不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流中に行なうことが好ましい。

また、触媒を添加する場合は、全仕込み量に対する触媒の添加量が、1～20000ppmであることが好ましい。

[0053] (2段目の反応)

本発明のポリカーボネートポリオールは、上記で得られた生成物(ポリカーボネートポリオール)に、式(5)で表される環状アミド、更に必要に応じて式(4)で表されるジオール化合物を加えて、必要に応じて副生成するアルコール等を留出させながら反応させることによって得られる。

この反応温度は、式(5)で表される環状アミドが実質的に留出しない条件であることが好ましく、90～230℃であることがより好ましい。

この反応の反応系内の圧力は、特に制限されないが、30～500mmHgの減圧とすることが好ましい。なお反応は、空気、炭酸ガス、又は不活性ガス(窒素、アルゴン、ヘリウム等)の雰囲気下又は気流中に行なうことができるが、不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流中に行なうことが好ましい。

[0054] また、触媒は、新たに上記の触媒を添加してもよいし、一段目の反応の際に用いたものをそのまま使用することもできる。また、前記環状アミドに代えて、同一分子中に、5～12の脂肪族又は芳香族の炭化水素基、アミノ基、及びカルボキシ基を含む化合物を使用することもできる。

[0055] [ポリウレタン樹脂形成用組成物]

前記ポリカーボネートポリオール(A)は、ポリウレタン樹脂の形成における原料として用いられるため、ポリウレタン樹脂形成用組成物に配合することができる。本発明のポリウレタン樹脂形成用組成物は、ポリカーボネートポリオール(A)及びポリイソシアネート(C)を含み、ポリカーボネートポリオール(A)、ポリオール(B)(ただし、前記ポリカーボネートポリオール(A)を除く)及びポリイソシアネート(C)を含むことが好ましい。

前記ポリウレタン樹脂形成用組成物には、1液型と2液型がある。

1液型は、本発明のポリカーボネートポリオール（A）、ポリオール（B）及びポリイソシアネート（C）を含む。

ポリウレタン樹脂形成用組成物中、ポリカーボネートポリオール（A）及びポリオール（B）の合計量に対するポリカーボネートポリオール（A）の割合は、ウレタン化した際の機械的性能の観点から、0を越え95質量%であることが好ましく、1～90質量%であることがより好ましく、2～85質量%であることがさらに好ましい。

2液型は、前記ポリカーボネートポリオール（A）及び前記ポリオール（B）を含む第1液と、ポリイソシアネート（C）を含む第2液とからなり、これらは例えば第1液と第2液とからなるキットとして販売される。

[0056] ここで、ポリオール（B）は、前記ポリカーボネートポリオール（A）以外のポリオールである。ポリオール（B）としては、例えば、高分子量ポリオールや低分子量ポリオールを用いることができる。製造の容易さから、高分子量ジオールや低分子量ジオールを用いることが好ましい。

[0057] 高分子量ジオールは、特に制限はないが、数平均分子量が400～8000 g/molであることが好ましい。数平均分子量がこの範囲であれば、適切な粘度及び良好な取り扱い性が容易に得られる。ソフトセグメントとしての性能の確保が容易であり、得られたポリウレタン樹脂を含む組成物を用いて塗膜を形成した場合に、割れの発生を抑制し易く、更にポリイソシアネート（C）との反応性が充分で、ポリウレタン樹脂の製造を効率的に行なうこともできる。ポリオール（B）は、数平均分子量が400～4000 g/molであることがより好ましい。なお、数平均分子量は、実施例記載の方法で測定した値である。

[0058] 高分子量ジオールとしては、例えば、前記ポリカーボネートポリオール（A）以外のポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。得られたポリウレタン樹脂を含む組成物、及びそれから得られる塗膜の耐光性、耐候性、耐熱性、耐加水分解性、耐

油性の点から、前記ポリカーボネートポリオール（A）以外のポリカーボネートポリオールが好ましい。

低分子量ジオールとしては、例えば、前記式（4）で示されるジオールと同じジオールが挙げられ、1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオールが好ましい。

[0059] ポリイソシアネート（C）としては、特に制限されないが、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0060] 芳香族ポリイソシアネートとしては、具体的には、1，3-フェニレンジイソシアネート、1，4-フェニレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート（TDI）、2，6-トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2，4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4，4'-ジイソシアナトビフェニル、3，3'-ジメチル-4，4'-ジイソシアナトビフェニル、3，3'-ジメチル-4，4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1，5-ナフチレンジイソシアネート、4，4'，4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

[0061] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、具体的には、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1，6，11-ウンデカントリイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2，6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2，6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

[0062] 脂環式ポリイソシアネートとしては、具体的には、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

(水素添加MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水素添加TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-ジクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-ノルボルナンジイソシアネート、2,6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0063] ポリイソシアネートの1分子当たりのイソシアナト基は通常2個であるが、本発明におけるポリウレタン樹脂がゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートやイソシアヌレート誘導体のようなイソシアナト基を3個以上有するポリイソシアネートも使用することができる。

[0064] ポリイソシアネートは、1種単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。上記ポリウレタン樹脂形成用組成物は、目的に応じて、ブロック化剤、濡れ剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、無機充填剤、滑剤、着色剤、シリコンオイル、発泡剤、難燃剤などを存在させることができる。

[0065] <ポリウレタン樹脂>

本発明のポリウレタン樹脂形成用組成物は、ポリカーボネートポリオール(A)及びポリイソシアネート(C)を含み、ポリカーボネートポリオール(A)、ポリオール(B)(ただし、前記ポリカーボネートポリオール(A)を除く)及びポリイソシアネート(C)を含むことが好ましい。

少なくとも前記ポリカーボネートポリオール(A)及びポリイソシアネート(C)を反応させることにより、ポリウレタン樹脂が得られる。したがって、本発明のポリウレタン樹脂は、ポリカーボネートポリオール(A)由来の構造及びポリイソシアネート(C)由来の構造を有し、ポリカーボネートポリオール(A)由来の構造、ポリオール(B)(ただし、前記ポリカーボネートポリオール(A)を除く)由来の構造及びポリイソシアネート(C)由来の構造を有することが好ましい。

反応させる際には、触媒を用いることもできる。触媒は、特に制限されないが、例えば、スズ(錫)系触媒(トリメチル錫ラウレート、ジブチル錫ジラウレート等)や鉛系触媒(オクチル酸鉛等)等の金属と有機及び無機酸の

塩、並びに有機金属誘導体、アミン系触媒（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等）、ジアザビシクロウンデセン系触媒等が挙げられる。中でも、反応性の観点から、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートが好ましい。

[0066] 反応させる際の反応温度は、特に制限されないが、40～120℃が好ましく、60～100℃がより好ましい。

[0067] [用途]

ポリウレタン樹脂形成用組成物を用いることで、公知の方法により、水性ポリウレタン樹脂分散体、塗料組成物、コーティング剤組成物、ポリウレタン樹脂フィルム、接着剤組成物、合成皮革、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、熱硬化・注型ポリウレタン（TSU）を得ることができる。すなわち、水性ポリウレタン樹脂分散体、塗料組成物、コーティング剤組成物、インク組成物、ポリウレタン樹脂フィルム、接着剤組成物、合成皮革、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、熱硬化・注型ポリウレタン（TSU）は、前記ポリウレタン樹脂を含む。

実施例

[0068] 以下、実施例及び比較例を参照して本発明の内容をより詳細に説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。なお、室温とは25℃である。

[0069] <測定方法>

[酸価]

10gの試料をトルエン／エタノールの50／50（質量比）溶液に溶解させたものを調製し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定した。酸価は、次の式： $5.61 \times (C - B') \times f / s$ によって求められる。ここで、B'は、ブランクを中和するのに要する0.1NのKOHエタノール標準溶液の量（mL）であり、Cは、試料を中和するのに要する0.1NのKOHエタノール標準溶液の量（mL）であり、fは、0.1NのKOHエタノール標準溶液のファクターであり、sは、試料の質量（g）である。

[0070] [エステル結合、ウレタン結合及びカーボネート結合の含有量]

ポリカーボネートポリオールに含まれるエステル結合、ウレタン結合及びカーボネート結合の含有量は、ポリカーボネートポリオールの原料の仕込み量から算出した。

[0071] [ポリカーボネートポリオールの粘度]

粘度は、LVDV III + Pro cone及びBrookfield製プレート粘度計をspindle cone model CPE-41と併用して、75℃で溶融させた条件にて測定した。

(室温での性状)

ポリカーボネートポリオールの室温での性状は、80℃で3時間加熱したサンプルを25℃で24時間放置したあとの状態を目視により確認する。固体が目視できず、白濁していない状態を透明であると判断する。

液状であるかどうかの判断は、ポリカーボネートポリオールを80℃で3時間加熱した後、25℃で24時間放置した際に、透明で流動性があるかどうかを確認することによって行う。

[0072] [ポリウレタン分子量]

ポリスチレン換算の分子量（数平均分子量及び重量平均分子量）を以下の条件のGPCで測定した。

カラム：TSK gel HZ1000 + HZ3000（東ソー製）（40℃）

移動相：THF、流速0.6 ml/min

検出器：RI（40℃）

[0073] [水酸基価]

JIS K 1557に準拠して、滴定で求めた。ここで、水酸基価の単位は、mg KOH/gである。

[0074] [弾性率、破断点応力及び破断点伸度]

ISO 527に従って、温度23℃、湿度50%の環境下で実施した。具体的には、厚さ0.05～0.10 mmのポリウレタン樹脂フィルムの試

験片を、幅 5 mm、試験長 20 mm、試験速度 100 mm/分で弾性率、引張強度並びに破断点伸度を測定した。

[0075] [耐薬品性試験]

薬品をしみこませた綿を各実施例・比較例で得られたポリウレタン樹脂フィルムに置き、蓋をかぶせて室温で静置した。24 時間後、ポリウレタン樹脂フィルムに変化があるかを目視で確認し、以下の基準で評価した。

Excellent : 変化がない

Good : ポリウレタン樹脂フィルムが僅かに白くなる

Fair : ポリウレタン樹脂フィルムに明らかに白くなる

Poor : ポリウレタン樹脂フィルムの色が白く、且つ、ポリウレタン樹脂フィルムが剥離する

[0076] [膨潤試験、耐溶解性試験]

初期質量を測定したポリウレタン樹脂フィルムを溶剤に 25℃で 10 分間浸漬させ、取り出したのち速やかに溶剤をふき取り浸漬後質量を測定した。下記式により、膨潤率を評価した。

膨潤率 = $100 \times (\text{浸漬後質量} - \text{初期質量}) / \text{初期質量}$ (%)

膨潤率が 0% に近いほど耐溶剤性が優れることを示す。

[0077] [振り子式硬度 (Pendulum hardness)]

ISO 1522 ペルゾー振り子方式にて測定した。

[0078] 本実施例において、略称は以下の化合物等であることを示す。

TBT : テトラブトキシチタン

KOH : 水酸化カリウム

NaOH : 水酸化ナトリウム

K₂CO₃ : 炭酸カリウム

LiOH : 水酸化リチウム

[0079] (実施例 1 ; ポリカーボネートポリオール (1) の合成)

ポリカーボネートジオール (宇部興産株式会社製、ETERNACOLL (登録商標) UH-200N) 170 g (水酸基価 : 57.6 mg KOH/

g)、1,6-ヘキサンジオール(宇部興産株式会社製)6.07g、 ϵ -カプロラクタム(宇部興産株式会社製)94.02g、触媒としてテトラブトキシチタン(TCI製)0.4991gを混合し、常圧下、190℃で8時間反応を行い、室温で固体のポリカーボネートポリオール(1)を得た。

なお、目的の化合物が得られたことは、NMRにより、原料の ϵ -カプロラクタムのピークが消失し、新たにエステル結合及びウレタン結合に由来するピークが生じたことにより確認した。

得られたポリカーボネートポリオール(1)の水酸基価は64.5mg KOH/g、酸価は0.17mg KOH/gであった。

[0080] (実施例2～11；ポリカーボネートポリオールの合成)

原料の質量、触媒の種類及び量、並びに反応の温度及び時間を表1に記載の通り変更した以外は実施例1と同じ方法で反応を行い、室温で固体のポリカーボネートポリオールを得た。実施例11で得られたポリカーボネートポリオールは室温で液体であった。

また、実施例11で得られたポリカーボネートポリオールについて、 ^1H NMRを測定し、積分値より、ポリカーボネートポリオールに含まれるエステル結合、ウレタン結合及びカーボネート結合の含有量をそれぞれ定量したところ、エステル結合が9.5wt%、ウレタン結合が12.9wt%、カーボネート結合が17.5wt%であり、ウレタン結合とエステル結合のモル比(ウレタン/エステル)は1.0であった。

[0081]

[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
●反応条件											
PCD	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	PH-200N
PCDの質量(g)	170	200	200	200	200	250	250	250	200	200	215
触媒種	TBT	TBT	KOH	NaOH	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	LiOH	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	TBT
触媒量(g)	0.4991	0.5074	0.0933	0.0793	0.2004	0.2545	0.0520	0.0255	0.2745	0.2745	0.5534
カプロラクタムの質量(g)	94.02	70.03	70.02	70.02	70.02	22.25	22.25	22.25	70.02	70.02	79.49
ジオール	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	PDL+HDL (モル比1:1)
ジオールの質量(g)	6.07	4.52	4.50	4.50	4.50	1.43	1.43	1.43	4.50	4.50	4.69
反応温度(°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
反応時間(h)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
●成分											
ジオールの割合 (モル比)	60	70	70	70	70	90	90	90	70	70	70
カプロラクタムの割合 (モル比)	40	30	30	30	30	10	10	10	30	30	30
エステル結合の含有量 (wt%)	13.5	9.9	9.9	9.9	9.9	3.2	3.2	3.2	9.9	9.9	10.3
ウレタン結合の含有量 (wt%)	18.2	13.3	13.3	13.3	13.3	4.2	4.2	4.2	13.3	13.3	13.9
カーボネート結合の含 有量	6.2	15.0	15.0	15.0	15.0	31.4	31.4	31.4	15.0	15.0	15.7
ウレタン結合とのエステル 結合のモル比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
●物性											
粘度(cP(75°C))	2429	2380	1910	2200	1700	2090	1630	未分析	2233	2233	2808
水酸基価(mgKOH/g)	64.5	64.4	70.5	64.1	74.4	62.1	63.0	未分析	65.2	65.2	61.4
酸価(mgKOH/g)	0.17	0.17	0.37	0.16	0.83	0.18	0.25	0.16	0.22	0.25	0.12

[0082] (実施例12; 1液型ポリウレタン樹脂及びそのフィルムの合成)

実施例1で合成したポリカーボネートポリオール(1) 30.0g、1,4-ブタンジオール(Merck製) 2.89g、ジメチルホルムアミド(Merck製) 108.45g、ジブチル錫ジラウレート(Merck製) 0.023g(固形分に対し500ppm)及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(Merck製) 13.59g(イソシアネート基/水酸基=0.99(モル比))を混合し、80°Cで4時間反応しポリウレタン樹脂の溶液を得た。

得られたポリウレタン樹脂の溶液(固形分30質量%)をガラス板上に塗布し、60°Cで1時間、120°Cで4時間乾燥させ、ガラス板上から剥離させることで、ポリウレタン樹脂フィルムを得た。

[0083] (実施例13-15、比較例1-3: 1液型ポリウレタン樹脂及びそのフィルムの合成)

ポリカーボネートポリオールの種類、及び原料の質量を表2の通り変更した以外は実施例12と同様の方法で反応しポリウレタン樹脂の溶液を得た。

得られたポリウレタン樹脂の溶液(固形分30質量%)をガラス板上に塗布し、60°Cで1時間、120°Cで4時間乾燥させ、ガラス板上から剥離さ

せることで、ポリウレタン樹脂フィルムを得た。

[0084] 各実施例及び比較例で得られたポリウレタン樹脂フィルムの評価結果を表2に示す。また、各実施例で得られたポリウレタン樹脂フィルムのその他の評価結果を表3に示す。

[0085] [表2]

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2	比較例3
●ポリカーボネートポリオール	実施例1	実施例2	実施例7	実施例11	UH-200	UHC50-200	PCLO-2000
ジオールの割合(モル比)	60	70	90	70	100	50	0
カプロラクタムの割合	40	30	10	30	0	0	0
カプロラク톤の割合	0	0	0	0	0	50	100
エステル結合の含有量(wt%)	13.5	9.9	3.2	10.3	0.0	17.2	36.3
ウレタン結合の含有量(wt%)	18.2	13.3	4.2	13.9	0.0	0.0	0.0
カーボネート結合の含有量(wt%)	6.2	15.0	31.4	15.7	39.1	23.1	0.0
ウレタン結合とのエステル結合のモル比(ウレタン/エステル)	1.0	1.0	1.0	1.0	-	0	0
●ウレタンの製造							
ポリカーボネートポリオール(g)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
1, 4-ブタンジオール(g)	2.89	2.98	2.82	2.96	2.77	2.70	2.70
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(g)	13.59	13.97	13.29	13.48	13.09	12.79	12.79
ジメチルホルムアミド(g)	108.45	109.55	107.59	108.36	107.01	106.14	106.14
●ウレタンの物性							
重量平均分子量(g/mol)	66000	71000	81000	65000	75000	55000	44000
数平均分子量Mn(g/mol)	34000	42000	46000	16000	41000	31000	30000
●ウレタンの物性							
弾性率(MPa)	44	31	31	23	24	22	18
振子式硬度(秒)	52	53	59	-	67	85	79
膨潤試験(ヘキサン, 室温, 10分)(%)	0.8	0.6	0.4	3.0	1.2	3.1	3.1
膨潤試験(トルエン, 室温, 10分)(%)	28.1	35.3	51.5	32.2	61.6	60.4	71.8

[0086] 前記表において、略称は以下の化合物等であることを示す。

HDL : 1, 6-ヘキサジオール

PDL : 1, 5-ペンタンジオール

UH-200 : (宇部興産株式会社製、ETERNACOLL (登録商標))

UH-200、HDLと炭酸ジメチルとから製造されたポリカーボネートジオール) 数平均分子量2000g/mol 粘度2300cP (75℃)

UH-200N : (宇部興産株式会社製、ETERNACOLL (登録商標)) UH-200N、HDLと炭酸ジメチルとから製造されたポリカーボネートジオール) 数平均分子量2000g/mol 粘度2300cP (75℃)

PH-200N : (宇部興産株式会社製、ETERNACOLL (登録商標)) PH-200N、HDLとPDL (HDL : PDL = 1 : 1 (モル比)) と炭酸ジメチルとから製造されたポリカーボネートジオール) 数平均分子量

2000 g/mol 粘度 2800 cP (75℃)

UHC50-200: (宇部興産株式会社製、ETERNACOLL (登録商標) UHC50-200、1, 6-ヘキサンジオールと炭酸ジメチルとカプロラクトンから製造されたポリカーボネートジオール) 数平均分子量 2000 g/mol

PCL0-2000: (シグマアルドリッチ製、ポリカプロラクトンジオール) 数平均分子量 2000 g/mol

[0087] [表3]

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
●ウレタンの物性				
破断強度 (MPa)	70	83	83	85
破断点伸度 (%)	624	703	648	563
耐薬品性試験 (アセトン 50%水溶液)	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
耐薬品性試験 (NaOH 10%水溶液)	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
耐薬品性試験 (硫酸 40%)	Good	Good	Excellent	Excellent
耐薬品性試験 (エタノール 50%水溶液)	Excellent	Fair	Excellent	Excellent
耐薬品性試験 (トルエン)	Fair	Fair	Poor	Excellent
膨潤試験 (アセトン, 室温, 10分) (%)	45.0	60.5	74.0	44.8

[0088] 実施例12-15及び比較例1-3との比較より、エステル結合及びウレタン結合を有するポリカーボネートポリオールを使用することにより、弾性率が高く、ヘキサン及びトルエンの膨潤率の低い、即ち耐溶剤性が高いポリウレタンを得られることが分かる。

実施例12-15の比較より、エステル結合及びウレタン結合の含有率を高くすることにより、トルエンの膨潤率の低いポリウレタンが得られることが分かる。

表3の結果より、破断強度や破断点伸度、耐薬品性試験においても、本発明のポリカーボネートポリオールにより得られるポリウレタンは、実用的な効果を示すことがわかった。

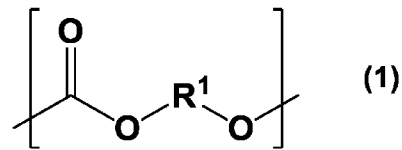
産業上の利用可能性

[0089] 本発明によれば、取り扱いが容易で、ポリカーボネートポリオールより得られるポリウレタン樹脂の機械的性能、耐溶剤性を向上する、ポリカーボネートポリオールを提供することができる。

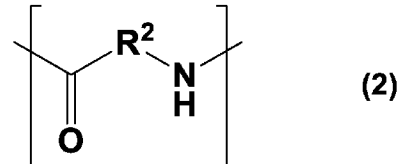
請求の範囲

- [請求項1] エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01～5.0 mg KOH/gである、ポリカーボネートポリオール。
- [請求項2] 前記ウレタン結合とエステル結合のモル比（ウレタン／エステル）が0.8～1.2である、請求項1に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項3] カーボネート結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して3～35質量％である、請求項1又は2に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項4] エステル結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して1.5～15質量％であり、ウレタン結合の含有量が、ポリカーボネートポリオール全量に対して2～20質量％である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項5] 下記式（1）で示される、エステル結合とウレタン結合の含有率が、10～90モル％である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。
- $$(E + U) / (E + U + C) \times 100 \quad (1)$$
- （式中、Eは、ポリカーボネートポリオール中のエステル結合のモル数、
Uは、ポリカーボネートポリオール中のウレタン結合のモル数、
Cは、ポリカーボネートポリオール中のカーボネート結合のモル数である。）
- [請求項6] 水酸基価が25～250 mg KOH/gである、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。
- [請求項7] 下記式（1）で表される繰り返し単位、及び下記式（2）で表される繰り返し単位を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。

[化11]



[化12]



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～20の炭化水素基を示す。)

[請求項8] 前記式において、 R^1 が炭素数4～7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である、請求項7に記載のポリカーボネートポリオール。

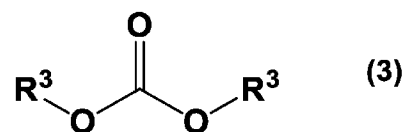
[請求項9] 数平均分子量が400～4500 g/molである、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。

[請求項10] 室温(25℃)で液体である、請求項1～9のいずれか一項に記載のポリカーボネートポリオール。

[請求項11] エステル結合及びウレタン結合を有し、酸価が0.01～5.0 mg KOH/gである、ポリカーボネートポリオールの製造方法であって、

エステル交換触媒、少なくとも1種の下記式(3)で示されるカーボネート、少なくとも1種の下記式(4)で示されるジオール、及び下記式(5)で示される環状アミドを使用する、ポリカーボネートポリオールの製造方法。

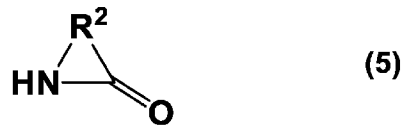
[化13]



[化14]



[化15]



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～20の炭化水素基を示す。式中、 R^3 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～8のアリール基を示し、同一分子中の2つの R^3 は同一であっても異なってもよく、あるいは2つの R^3 は一緒になって炭素数1～4のアルキレン基として環を形成していてもよい。)

- [請求項12] エステル交換触媒がチタン化合物及び／又はアルカリ金属化合物である、請求項11に記載のポリカーボネートポリオール製造方法。
- [請求項13] 請求項1～10のいずれか一項記載のポリカーボネートポリオール(A)及びポリイソシアネート(C)を含む、ポリウレタン樹脂形成用組成物。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれか一項記載のポリカーボネートポリオール(A)由来の構造及びポリイソシアネート(C)由来の構造を有する、ポリウレタン樹脂。
- [請求項15] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、水性ポリウレタン樹脂分散体。
- [請求項16] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、塗料組成物。
- [請求項17] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、コーティング剤組成物。
- [請求項18] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、接着剤組成物。
- [請求項19] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、ポリウレタン樹脂フィルム。
- [請求項20] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、合成皮革。
- [請求項21] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、熱可塑性ポリウレタン。

[請求項22] 請求項14に記載のポリウレタン樹脂を含む、熱硬化・注型ポリウレタン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 64/00*(2006.01)i; *C08G 71/04*(2006.01)i; *C08G 18/44*(2006.01)i; *C08G 63/64*(2006.01)i

FI: C08G63/64; C08G64/00; C08G18/44; C08G71/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G64/00; C08G71/04; C08G18/44; C08G63/64

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/150202 A1 (TOPPAN PRINTING COMPANY, LIMITED) 08 September 2017 (2017-09-08) claims, paragraphs [0042]-[0044], [0071]-[0075]	1-14, 16-17, 21
A	JP 6-32883 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text	1-22
A	JP 2-187477 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 23 July 1990 (1990-07-23) entire text	1-22
A	JP 57-100130 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 22 June 1982 (1982-06-22) entire text	1-22
A	JP 61-163931 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 24 July 1986 (1986-07-24) entire text	1-22
A	US 2018/0251597 A1 (NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY) 06 September 2018 (2018-09-06) entire text	1-22

☒ 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

05 April 2022

Date of mailing of the international search report

19 April 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002615

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-115925 A (NIPPON POLYURETHAN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 03 June 1986 (1986-06-03) entire text	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002615

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/150202	A1	08 September 2017	US 2018/0326772 A1 claims, paragraphs [0096]-[0101], [0174]-[0183] EP 3424744 A1 CN 108698423 A	
JP	6-32883	A	08 February 1994	US 5349041 A entire text EP 578940 A1	
JP	2-187477	A	23 July 1990	US 5177141 A entire text EP 365902 A2	
JP	57-100130	A	22 June 1982	US 4377670 A entire text EP 50810 A1	
JP	61-163931	A	24 July 1986	US 4694065 A entire text EP 188204 A2	
US	2018/0251597	A1	06 September 2018	(Family: none)	
JP	61-115925	A	03 June 1986	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 64/00(2006.01)i; C08G 71/04(2006.01)i; C08G 18/44(2006.01)i; C08G 63/64(2006.01)i FI: C08G63/64; C08G64/00; C08G18/44; C08G71/04		
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）） C08G64/00; C08G71/04; C08G18/44; C08G63/64		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2017/150202 A1（凸版印刷株式会社）08.09.2017（2017-09-08） 請求の範囲，[0042]-[0044]，[0071]-[0075]	1-14, 16-17, 21
A	JP 6-32883 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）08.02.1994（1994-02-08） 全文	1-22
A	JP 2-187477 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）23.07.1990（1990-07-23） 全文	1-22
A	JP 57-100130 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）22.06.1982（1982-06-22） 全文	1-22
A	JP 61-163931 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）24.07.1986（1986-07-24） 全文	1-22
A	US 2018/0251597 A1（NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY）06.09.2018（2018-09-06） 全文	1-22
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 05.04.2022		国際調査報告の発送日 19.04.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 61-115925 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 03.06.1986 (1986 - 06 - 03) 全文	1-22

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/002615

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/150202	A1	08.09.2017	US 2018/0326772 A1 Claims, [0096]-[0101], [0174]-[0183] EP 3424744 A1 CN 108698423 A	
JP	6-32883	A	08.02.1994	US 5349041 A 全文 EP 578940 A1	
JP	2-187477	A	23.07.1990	US 5177141 A 全文 EP 365902 A2	
JP	57-100130	A	22.06.1982	US 4377670 A 全文 EP 50810 A1	
JP	61-163931	A	24.07.1986	US 4694065 A 全文 EP 188204 A2	
US	2018/0251597	A1	06.09.2018	(ファミリーなし)	
JP	61-115925	A	03.06.1986	(ファミリーなし)	