

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101640 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 18/44, C08L 75/04**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006976
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 17 日 (17.05.2004)
- (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2003-138572 2003 年 5 月 16 日 (16.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府 堺市 鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊吉 就三 (IYOSHI, Shuso) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 6 丁目 8-2-3 02 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 4 番地 クロスサイド麹町 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYURETHANE AND SURFACE COATING FILM OF SYNTHETIC LEATHER USING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタンおよびそれを用いた合成皮革表面皮膜

(57) Abstract: A polyurethane which comprises a polyester polycarbonate polyol (C) prepared by the transesterification of an aliphatic diol carbonate oligomer (A) formed by the transesterification of an aliphatic diol and a dialkylcarbonate, and a polyester polyol (B) formed by subjecting a cyclic ester compound to a ring opening addition polymerization using a compound containing a group having an active hydrogen as an initiator, a polyisocyanate (D), and a chain extender (E). A surface coating film of a synthetic leather which uses the polyurethane is excellent in the resistance to hydrolysis, the resistance to weather, appearance and softness.

(57) 要約: 本発明は、脂肪族ジオールとジアルキルカーボネートのエステル交換反応により得られる脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー(A)と活性水素基を有する化合物を開始剤として環状エステル化合物を開環付加重合することにより得られるポリエステルポリオール(B)とのエステル交換反応により得られるポリエステルポリカーボネートポリオール(C)、ポリイソシアネート(D)、及び鎖延長剤(E)とからなるポリウレタンに関し、それを用いた合成皮革の表面皮膜は、耐加水分解性、耐候性、外観および柔軟性に優れている。



WO 2004/101640 A1

明 細 書

ポリウレタンおよびそれを用いた合成皮革表面皮膜

技術分野

本発明は、特定のポリエステルポリカーボネートポリオール（C）、ポリイソシアネート（D）および鎖延長剤（E）からなるポリウレタン、及びそれを用いた、合成皮革の表面皮膜に関する。該皮膜は、耐加水分解性、柔軟性、耐候性に優れ、該皮膜を持つ合成皮革は、自動車のシート材、家具用シート材、鞆、雑貨類、衣服、および靴等に使用される。

背景技術

一般に、合成皮革は基材、接着剤および皮膜で構成され、接着剤および皮膜には風合いおよび外観に優れることからポリウレタン系樹脂が広く利用されている。ここで、皮膜には、風合いおよび外観の他、耐摩耗性、耐加水分解性、耐候性、耐熱性等の物性が要求されるが、全てに満足出来る物性を兼ね備えたポリウレタン系樹脂は無かった。

特開平2-251683号公報には、合成皮革の皮膜に使用されるポリウレタン樹脂としては、主にポリオールとポリイソシアネート及び短鎖ジオールまたはジアミン等の鎖延長剤から成るものが使用されている。例えば、ポリテトラメチレングリコール系ポリウレタン、ポリカーボネートポリエステルポリオール系ポリウレタン、炭素数6以上のヒドロキシ化合物と2塩基酸からなるポリエステルポリオール系ポリウレタン、又は ϵ -カプロラクトンもしくはポリメチルバレロラクトンからなるポリエステルポリオール系ポリウレタンを皮膜に使用した合成皮革が開示されている。

又、特開昭57-113065号公報には、伸縮性を有する繊維基材層にポリウ

レタン樹脂層を積層してなる皮膜材において、該ポリウレタン樹脂層が、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネート系ポリエステルポリオール、または炭素数5以上のヒドロキシ化合物と二塩基酸からなるポリエステルポリオール、及び、ポリε-カプロラクトン等のポリエステルポリオールからなる群から選ばれる少なくとも1種をポリオール成分とするポリウレタンからなり、その100%モジュラスが20~200 kg/cm²で、かつ、その100℃における残留歪率が10%以上であることが開示されている。

しかし、ポリカーボネートポリエステルポリオール系ポリウレタンは耐摩耗性に最も優れ、さらに耐熱性、耐加水分解性にも優れている一方で仕上がりが硬くなり、風合いが悪くなるという問題がある。また、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール系ポリウレタンでは耐加水分解性、風合い等は問題ないものの耐熱性や耐候性に劣るという問題がある。更に、炭素数6以上のヒドロキシ化合物と2塩基酸との縮合反応により得られるポリエステルポリオール、或いは、ε-カプロラクトン系ポリエステルポリオールを使用したポリウレタンは風合い、耐候性、耐熱性には優れているが耐加水分解性が悪いという問題がある。

本発明の目的は、耐加水分解性、耐候性に優れたポリウレタン、及び、それを用いた優れた外観および柔軟性を有する合成皮革の皮膜を提供することである。

発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す特定のポリオールを使用したポリウレタンを用いてなる合成皮革の表面皮膜は、優れた外観および柔軟性を有し、且つ耐加水分解性、耐候性に優れていることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は第1に、脂肪族ジオール (a) とジアルキルカーボネート (b) のエステル交換反応により得られる脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー (A) と、活性水素基を有する化合物を開始剤 (c) として環状エステル化合物

(d)を開環付加重合することにより得られるポリエステルポリオール(B)とのエステル交換反応により得られるポリエステルポリカーボネートポリオール(C)、ポリイソシアネート(D)、及び鎖延長剤(E)とからなるポリウレタンを提供する。

本発明は第2に、さらに、ポリエステルポリカーボネートポリオール(C)以外の他のポリオール(F)を含み、ポリエステルポリカーボネートポリオール(C)の量が重量で他のポリオール(F)より多い本発明の第1に記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第3に、脂肪族ジオール(a)が炭素数2～12の直鎖状、分岐状又は環状脂肪族ジオールであり、ジアルキルカーボネート(b)がジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートである本発明の第1又は2に記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第4に、脂肪族ジオール(a)が1,6-ヘキサンジオールであり、ジアルキルカーボネート(b)がジメチルカーボネートである本発明の第3に記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第5に、開始剤(c)が脂肪族ジオールである本発明の第1～4のいずれかに記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第6に、環状エステル化合物(d)が ϵ -カプロラクトンであり、開始剤(c)がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールの群より選ばれる1種または2種以上の混合物である本発明の第1～5のいずれかに記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第7に、ポリエステルポリカーボネートポリオール(C)が、ポリエステルポリオール(B)由来成分を20～80重量%含み、水酸基価が30～375 mg-KOH/gである本発明の第1～6のいずれかに記載のポリウレタンを提供する。

本発明は第 8 に、本発明の第 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリウレタンを用いてなる合成皮革表面皮膜を提供する。

発明を実施するための最良の形態

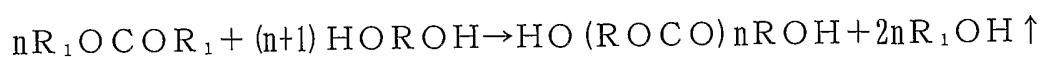
以下に本発明の実施の形態を説明する。

脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー (A)

本発明における脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー (A) は、脂肪族ジオール (a) とジアルキルカーボネート (b) とのエステル交換反応により得られる。

上記脂肪族ジオール (a) としては、炭素数 2 ～ 12 の直鎖状、分岐状または環状脂肪族ジオールが挙げられる。より具体的には、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール (1, 4-BD)、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール (1, 6-HD)、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール (NPG)、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール (BEPD)、2-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどを挙げることができる。これらの中でも機械的強度、耐及性の点から 1, 6-HD、1, 4-BD、および 1, 5-ペンタンジオールが好ましい。以上の脂肪族ジオールは、単独で利用できるほか 2 種以上を組合わせて使用することもできる。

上記ジアルキルカーボネート (b) としては、ジアルキル (同一もしくは異なる炭素数 12 以下のアルキル基である。) カーボネートを使用することが出来る。



脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー (A) は、ジアルキルカーボネート (b) と脂肪族ジオール (a) とをエステル交換反応して、生成するアルコールを蒸留等の手段により除去することによって得られる。従って、ジアルキルカーボネ

ート（b）としては低沸点のアルコールを生成するジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートが好ましい。

ジアルキルカーボネート（b）と脂肪族ジオール（a）とのエステル交換反応に用いる触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、ナトリウムメチレート、カリウムメチレート、チタントetraisoプロピレートおよびジルコニウムテトラisoプロピレート等の金属アルコールが挙げられ、中でもチタントetraisoプロピレートおよびジルコニウムテトラisoプロピレートが好ましい。

脂肪族ジオール（a）に対するジアルキルカーボネート（b）の反応モル比率は、0.56～0.97、好ましくは0.73～0.95である。得られた脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー（A）は、水酸基価が22～370 mg-KOH/g、好ましくは35～230 mg-KOH/gである。

ポリエステルポリオール（B）

本発明におけるポリエステルポリオール（B）は活性水素基を有する化合物を開始剤（c）として、環状エステル化合物（d）を開環付加重合したものである。

上記開始剤（c）としては、例えば、ポリヒドロキシ化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボン酸等が挙げられ、中でもポリヒドロキシ化合物、特に脂肪族ジオールが合成時の反応性およびウレタン化の反応性が安定であることから好適である。脂肪族ジオールの具体例としては、前記脂肪族ジオール（a）で挙げられたものや、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられ、それらの1種または2種以上を混合して使用できる。

上記環状エステル化合物（d）で好ましいものとしては、ラクトン類を挙げることが出来る。ラクトン類としては、 α -カプロラクトン、 β -カプロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン等

が挙げられ、これらの中から選ばれる1種または2種以上を混合して使用できる。中でも ϵ -カプロラクトンが重合時の安定性、および経済性の点から好ましい。

ポリエステルポリオール(B)は、上記開始剤(c)と環状エステル化合物(d)を混合し、好ましくは触媒を使用して、120～230℃、好ましくは150～220℃で、数時間攪拌して製造される。また、反応は、連続でも、バッチでも実施することが出来る。

開環付加重合触媒としては種々の有機または無機の金属化合物等が使用でき、具体的にはテトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン系化合物；ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、オクチル酸第一スズ、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物；塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズを挙げることができる。

開始剤(c)に対する環状エステル化合物(d)の開環付加重合比率は、開始剤(c)の活性水素1個当たり環状エステル化合物(d)1.3～2.2分子、好ましくは2.2～1.3分子である。得られたポリエステルポリオール(B)は、水酸基価が22～370 mg-KOH/g、好ましくは35～230 mg-KOH/gである。

ポリエステルポリカーボネートポリオール(C)

本発明のポリエステルポリカーボネートポリオール(C)は脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー(A)とポリエステルポリオール(B)とのエステル交換反応によって得られる。

上記エステル交換反応は、ランダム共重合体が行われるまで行われる。エステル交換反応が不十分であると、脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー(A)とポリエステルポリオール(B)とが相分離しやすい。即ち、通常、脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー(A)とポリエステルポリオール(B)は相互に溶解しにくいので、後記本発明で採用する原料の使用割合では100℃の液状原料同士を混

合しても（１００℃ではエステル交換反応は実質的に進行しない）、１時間放置すれば相分離を起こし、二層になる。反応が進行すると、反応液の１００℃、１時間の放置により相分離はするが、一方の液相が段々多くなり、更に反応が進むと１００℃、１時間の放置しても相分離はしなくなる。従って、相分離の解消により、エステル交換反応によりランダム共重合体を得られていることが分かる。

脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー（Ａ）／ポリエステルポリオール（Ｂ）の原料重量％比は、８０／２０～２０／８０（両者の合計は１００重量％）である。ポリエステルポリオール（Ｂ）の比率が２０重量％未満では、得られるポリウレタンが硬く、風合いがゴワゴワになり好ましくなく、また、８０重量％超では耐加水分解性に劣るため好ましくない。

ポリエステルポリカーボネートポリオール（Ｃ）の水酸基価は３０～３７５mg-KOH/gである。ポリエステルポリカーボネートポリオール（Ｃ）の水酸基価が３０mg-KOH/g未満では得られるポリウレタンが柔らかくなりすぎて、皮革表面の傷つき防止の役割を果たせないため好ましくなく、３７５mg-KOH/gより大きくては、ポリウレタン皮膜が硬くなりすぎて風合いを損ねるため好ましくない。

なお、ポリエステルカーボネートポリオール（Ｃ）は、上記のように脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー（Ａ）とポリエステルポリオール（Ｂ）のエステル交換反応に依るが、原料（Ａ）と（Ｂ）を個別に製造して用いる場合の他、例えば開環付加反応によりポリエステルポリオール（Ｂ）を製造しながら、同時に脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマーとエステル交換反応させることもできる。

ポリウレタン

本発明のポリウレタンは、上記で得られたポリエステルポリカーボネートポリオール（Ｃ）、ポリイソシアネート（Ｄ）、及び鎖延長剤（Ｅ）を反応させて、製造される。

その製法としては、溶剤中でまたは無溶剤でポリエステルポリカーボネートポリ

オール（C）と過剰のポリイソシアネート（D）を反応させてプレポリマーを合成し、このプレポリマーを鎖延長剤（E）と反応させてポリウレタンを合成してもよく、また、ポリエステルポリカーボネートポリオール（C）、ポリイソシアネート（D）、および鎖延長剤（E）を、一括して反応させてポリウレタンを合成してもよい。また、攪拌槽型反応器を用いてバッチ的に製造しても、押出機等を用いて連続的に製造してもよい。

また本発明のポリウレタンは、ポリエステルポリカーボネートポリオール（C）、他のポリオール（F）、ポリイソシアネート（D）、及び鎖延長剤（E）とを反応させて製造してもよい。

他のポリオール（F）

ポリエステルポリカーボネートポリオール（C）以外の他のポリオール（F）としては、ポリカーボネートポリオール（F1）、ポリエステルポリオール（F2）、ポリエーテルポリオール（F3）を挙げることが出来、これらの単独、あるいは混合物、または共重合物が使用出来る。他のポリオール（F）の水酸基価は30～375 mg-KOH/g、35～250 mg-KOH/gが好ましい。水酸基価が30 mg-KOH/gを下回ると得られるポリウレタンが柔らかくなりすぎて皮膜の表面がベトつく傾向が出て好ましくなく、375 mg-KOH/gを超えると得られるポリウレタン皮膜が硬くなり風合いを損ねるため好ましくない。

他のポリオール（F）の使用量は、重量でポリエステルポリカーボネートポリオール（C）よりも少ない量が好ましい。

上記ポリカーボネートポリオール（F1）としては、例えば、グリコール類とジメチル、ジエチル等のジアルキルカーボネートの脱アルコール縮合反応、あるいはグリコール類とジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、あるいはグリコール類とエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応などで得られるものが挙げられる。このグリコール類としては、例えば、1,6-HD、ジエチレング

リコール、プロピレングリコール、1, 4-BD、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、NPG等の脂肪族ジオール、あるいは、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等の脂環族ジオールが挙げられる。例えば、1, 6-HDとジエチルカーボネートとの縮合反応によって得られるポリ（ヘキサメチレンカーボネート）ポリオールが挙げられる。

上記ポリエステルポリオール（F2）としては、例えば、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸等の鎖状又は環状の脂肪族ジカルボン酸、多官能成分としてトリメリット酸、ピロメリット酸シクロヘキサントリカルボン酸等のポリカルボン酸およびそれらの無水物或いはエステル形成性誘導体、また、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの酸無水物もしくはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体等のカルボン酸類と、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、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、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、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、また多官能成分としてグリセリン、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との縮重合反応により得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

また、上記ジオール類を開始剤として、開環重合可能なラクトン類を開環付加したポリエステルポリオールが挙げられる。ラクトン類としては、例えば、前記環状エステル化合物（d）におけるラクトン類を挙げることが出来る。

上記ポリエーテルポリオール（F3）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、1，6－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、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、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖；トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン；ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸；1，2，3－プロパントリチオール等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、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、シクロヘキセンオキサイド等のモノマーの1種または2種以上を付加重合したもの、または上記モノマーをカチオン触媒、プロトン酸、ルイス酸等を触媒として開環重合したものが挙げられる。

ポリイソシアネート（D）

本発明に使用するポリイソシアネート（D）として好ましいものとしては、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、クルードないしポリメリックMDI、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、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン環及びイソシアヌレート環含有変性体が挙げられ、これらを単独、あるいは組合わせて使用することができる。これらのうち、耐候性の点では、HDIまたはIPDIがより好ましく、機械特性の点からはMDI、またはTDIがより好ましい。

鎖延長剤 (E)

本発明に使用する鎖延長剤 (E) としては、低分子ポリオール、低分子ポリアミンが挙げられる。

低分子ジオールとしては、前記脂肪族ジオール (a) が挙げられる。

低分子ジアミンとしてはエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ジフェニルジアミノメタン、パラフェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

3官能以上の低分子ポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ジグリセリン、トリメチロールエタン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

3官能以上の低分子ポリアミンとしては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタメチレンヘキサミン等が挙げられる。

以上の鎖延長剤は単独または2種以上を組合わせて使用することが出来る。

鎖延長剤 (E) は、本発明のポリウレタン中に、0.5～12重量%、好ましくは1～10重量%用いられる。

合成皮革の表面皮膜

本発明のポリウレタンは、合成皮革の表面皮膜として適している。合成皮革の表面皮膜の形成方法としては、ポリウレタンのジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を基材に塗布後、DMF/水混合液に含浸し、多孔質の膜を形成する湿式法、ポリウレタンをメチルエチルケトン (MEK)/水の混合溶液スラリーとして、基材に塗布後乾燥させる乾式法、さらに、離型紙にポリウレタン溶液を塗布し、その上に接着剤層を介して基材を張り合わせたのち離型紙を除去するトランスファーコーティング法、ポリウレタン溶液を直接基材にコーティングして乾燥させるダイレクトコーティング、および押出機によりペレット化したポリウレタンを基材へラミネートとする溶融コーティング等が挙げられる。

表面皮膜の厚みとしては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

基材としては、セルロース繊維、再生セルロース繊維等の天然繊維、ポリエステル、ナイロン、ビニロン、アクリル等の合成繊維単独、あるいは2種以上の混紡繊維の織布または不織布等が挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、「%」及び「ppm」は、特に示す場合を除くほか「重量%」及び「重量ppm」を示す。

イソシアネート基濃度の測定：1～5gの試料（例えばプレポリマー）を三角フラスコにとり、正確に重量を測定する。n-ジブチルアミンの0.5規定テトラヒドロフラン溶液20mlを試料に加え、よく振って試料を溶解する。約50mlのテトラヒドロフランを加え希釈して、フェノールフタレイン溶液を数滴加える。これを0.5規定の塩酸で滴定する。

（合成例1）脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー（A）の合成

温度計、窒素シール管、攪拌器を取り付けた500mlのセパラブルフラスコに、ジエチルカーボネート385.1g（3.261mol）および1,6-HDを414.9g（3.510mol）入れ、触媒としてテトラ-n-ブトキシチタンを濃度100ppmになるように加え、窒素流入下に、200℃で約15時間エステル交換反応を行った。発生したエタノールを減圧下で除去して脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマーを得た。得られた脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマーをA-1とする。A-1の水酸基価は56.5mg-KOH/gで、酸価は0.025mg-KOH/gであり、常温でワックス状であった。

（合成例2）ポリエステルポリオール（B）の合成

温度計、窒素シール管、攪拌器を取り付けた500mlのセパラブルフラスコに、ε-カプロラクトン944g、1,6-HDを57g入れて、触媒としてオクチル

酸スズを濃度100ppmになるように添加し、200℃で約6時間反応した。得られたポリエステルポリオールの水酸基価は56.8mg-KOH/gであった。このポリエステルポリオールをB-1とする。

(合成例3) ポリエステルポリカーボネートポリオール(C)の合成

温度計、窒素シール管、攪拌器、還流装置を取り付けた500mlのセパラブルフラスコに、合成例1で得た脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマーA-1および合成例2で得たポリエステルポリオールB-1をそれぞれ250g入れ、触媒として塩化スズを濃度200ppmになるように添加し、200℃で7時間エステル交換反応した。なお、反応開始時の原料混合物を100℃、1時間静置させると二層に分離したが、7時間エステル交換反応させた時点の反応液を100℃で1時間静置しても相分離はしなかった。

得られたポリエステルポリカーボネートポリオールの水酸基価は56.3mg-KOH/gであった。このポリエステルポリカーボネートポリオールをC-1とする。C-1中に含まれるB-1に由来する成分はC-1の50重量%を占めた。更にA-1およびB-1の仕込み比率を変える他は同様にして、ポリエステルポリカーボネートポリオールC-2～C-6を得た。その詳細を表1に示す。

表1

	A-1 使用量	B-1 使用量	B-1 由来成分量	水酸基価 (mg-KOH/g)
C-1	500g	500g	50%	56.3
C-2	400g	600g	60%	55.5
C-3	200g	800g	80%	56.2
C-4	800g	200g	20%	56.5
C-5	150g	850g	85%	54.3
C-6	850g	150g	15%	56.8

(実施例1) ポリウレタンの合成

温度計、窒素シール管、攪拌器、還流装置を取り付けた500mlのセパラブルフラスコに、合成例3で得たポリエステルポリカーボネートポリオールC-1を98g、イソホロンジイソシアネートを35g加え、120℃で約2時間反応後、80℃まで冷却し、MEKを345g加え、さらに、5時間反応した。反応後、反応液中のイソシアネート基の濃度を測定し、イソシアネート基がポリオールと反応し反応から求められる理論値まで減少したことを確認した後、鎖延長剤としてイソホロンジアミンを15gおよび末端封止剤としてモノエタノールアミンを1.8g加え、さらに1時間反応した。得られたポリウレタン溶液は、固形分30重量%、粘度は25℃で3450mPAS、GPCにより測定した数平均分子量は72000であった。

(実施例2)

実施例1で得たポリウレタン溶液を、シリコン離型紙上に乾燥厚みが20μmになる様にナイフコーターにて塗布し、100℃で2分間熱風乾燥し、ポリウレタン表面皮膜とした。この表面皮膜の上にポリウレタン製2液硬化の接着剤を乾燥厚みが40μmになる様にナイフコーターにて塗布し、これに基材層として面スエード調の起毛布を張り合わせ、100℃で5分間熱風乾燥し、さらに、70℃で48時間熟成した後、離型紙を剥離して合成皮革とした。得られた合成皮革は耐加水分解性、耐候性、風合い、外観共に優れていた。

(実施例3～5)

ポリエステルポリカーボネートポリオールC-1の代わりに、合成例3で得たポリエステルポリカーボネートポリオールC-2～C-4を使用する他は実施例1と同一にして、ポリウレタン溶液を得た。そのポリウレタン溶液を使用して、実施例2と同様に合成皮革を作製し、耐加水分解性、耐候性、風合い、外観を評価した。結果を表2に示す。

(比較例1～2)

ポリエステルポリカーボネートポリオールC-1の代わりに、合成例3で得たポ

エステルポリカーボネートポリオールC-5～C-6を使用する他は実施例1と同一にして、ポリウレタン溶液を得た。そのポリウレタン溶液を使用して、実施例2と同様に合成皮革を作製し、耐加水分解性、耐候性、風合い、外観を評価した。結果を表2に示す。

実施例、比較例で用いた試験・評価方法を以下に示す。

(1) 耐加水分解性試験

合成皮革の試験片を相対湿度95%、温度70℃の条件下に5週間放置し、その後、試料の皮膜を大栄科学精器製作所製の表面摩耗試験機を使い、荷重1kg、6号綿布摩耗布にて2000回の表面摩耗試験を行い、試料の表面状態を観察した。

(2) 耐候性試験

合成皮革の試験片をスガ試験機社製のウエザオメーター（QUV）を使い、試験温度50～70℃、紫外線照射エネルギー26W/m²、照射8時間／湿潤4時間のサイクルで300時間試験した後、耐加水分解性試験と同様にして表面摩耗試験を行い、試料の表面状態を観察した。

(3) 風合いの評価

合成皮革試料を手で揉んで感触により判定した。評価は問題ない場合○で表し、問題がある場合は具体的に状態を表記した。

(4) 外観の評価

表面の状態を観察し、透明性、ひび割れの有無を確認した。評価は問題ない場合○で表し、問題がある場合は具体的に状態を表記した。

表2

	使用原料	耐加水分解性	耐候性	風合い	外観
実施例2	C-1	異常なし	異常なし	○	○
実施例3	C-2	異常なし	異常なし	○	○
実施例4	C-3	異常なし	異常なし	○	○
実施例5	C-4	異常なし	異常なし	○	○
比較例1	C-5	キズ発生	薄いキズ	○	若干白濁
比較例2	C-6	異常なし	異常なし	硬い	○

産業上の利用可能性

本発明の特定のポリオールを使用したポリウレタンは、耐加水分解性、耐候性、風合い、外観等に優れ、合成皮革の表面皮膜として最適である。

請 求 の 範 囲

1. 脂肪族ジオール (a) とジアルキルカーボネート (b) のエステル交換反応により得られる脂肪族ジオールカーボネート・オリゴマー (A) と活性水素基を有する化合物を開始剤 (c) として環状エステル化合物 (d) を開環付加重合することにより得られるポリエステルポリオール (B) とのエステル交換反応により得られるポリエステルポリカーボネートポリオール (C)、ポリイソシアネート (D)、及び鎖延長剤 (E)

とからなるポリウレタン。

2. さらに、ポリエステルポリカーボネートポリオール (C) 以外の他のポリオール (F) を含み、ポリエステルポリカーボネートポリオール (C) の量が重量で他のポリオール (F) より多い請求項 1 に記載のポリウレタン。

3. 脂肪族ジオール (a) が炭素数 2 ～ 12 の直鎖状、分岐状又は環状脂肪族ジオールであり、ジアルキルカーボネート (b) がジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートである請求項 1 又は 2 に記載のポリウレタン。

4. 脂肪族ジオール (a) が 1, 6-ヘキサンジオールであり、ジアルキルカーボネート (b) がジメチルカーボネートである請求項 3 に記載のポリウレタン。

5. 開始剤 (c) が脂肪族ジオールである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリウレタン。

6. 環状エステル化合物 (d) が ϵ -カプロラクトンであり、開始剤 (c) がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールの群より選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリウレタン。

7. ポリエステルポリカーボネートポリオール (C) が、ポリエステルポリオー

ル（Ｂ）由来成分を２０～８０重量％含み、水酸基価が３０～３７５mg-KOH/gである請求項１～６のいずれかに記載のポリウレタン。

８．請求項１～７のいずれかに記載のポリウレタンを用いてなる合成皮革表面皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/44, C08L75/04

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)

Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-290342 A (Toray Industries, Inc.), 17 October, 2000 (17.10.00), (Family: none)	1-8
A	JP 2000-290341 A (Toray Industries, Inc.), 17 October, 2000 (17.10.00), (Family: none)	1-8
A	JP 4-93316 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 March, 1992 (26.03.92), (Family: none)	1-8
A	JP 62-280214 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 05 December, 1987 (05.12.87), (Family: none)	1-8

☒ 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
10 August, 2004 (10.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-1549 A (Enichem S.p.A.), 06 January, 1999 (06.01.99), & IT 96502662 A & EP 849303 A & US 5929193 A	1-7
A	JP 8-67732 A (Bayer AG.), 12 March, 1996 (12.03.96), & DE 4429076 A & CA 2156011 A & EP 702039 A & US 5574124 A	1-7
A	JP 7-126221 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁷ C08G 18/44, C08L 75/04		
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))		
Int.Cl. ⁷ C08G 18/00~18/87		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2000-290342, A (東レ株式会社) 2000. 10. 17 (ファミリーなし)	1~8
A	JP, 2000-290341, A (東レ株式会社) 2000. 10. 17 (ファミリーなし)	1~8
A	JP, 4-93316, A (株式会社クラレ) 1992. 03. 26 (ファミリーなし)	1~8
A	JP, 62-280214, A (大日本インキ化学工業株式会社) 1987. 12. 05 (ファミリーなし)	1~8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 08. 2004	24. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松浦新司	4 J 8314
	電話番号 03-3581-1101	内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-1549, A (エニケム ソシエタ ペル アチオニ) 1999. 01. 06 & IT, 96502662, A & EP, 849303, A & US, 5929193, A	1~7
A	JP, 8-67732, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ ト) 1996. 03. 12 & DE, 4429076, A & CA, 2156011, A & EP, 702039, A & US, 5574124, A	1~7
A	JP, 7-126221, A (日本ペイント株式会社) 1995. 05. 16 (ファミリーなし)	1~7