(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-197772
(P2017-197772A)
(43)公開日　平成29年11月2日(2017.11.2)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 64/30	***(2006.01)***	C08G	64/30	４Ｊ０２９
C08G 18/10	***(2006.01)***	C08G	18/10	４Ｊ０３４
C08G 18/44	***(2006.01)***	C08G	18/44	
C08G 18/65	***(2006.01)***	C08G	18/65	

審査請求 有　請求項の数 13　ＯＬ　（全 48 頁）

(21)出願番号　特願2017-149115 (P2017-149115)
(22)出願日　平成29年8月1日 (2017.8.1)
(62)分割の表示　特願2015-90538 (P2015-90538)の分割
原出願日　平成22年12月16日 (2010.12.16)
(31)優先権主張番号　特願2009-286782 (P2009-286782)
(32)優先日　平成21年12月17日 (2009.12.17)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2010-199238 (P2010-199238)
(32)優先日　平成22年9月6日 (2010.9.6)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

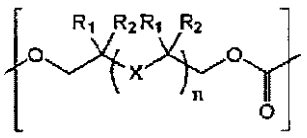
(71)出願人　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内１－１－１
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(74)代理人　100144967
弁理士　重野　隆之
(72)発明者　日下　晴彦
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱ケミカル株式会社内
(72)発明者　若林　一樹
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱ケミカル株式会社内

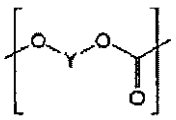
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法、並びにそれを用いたポリウレタンの製造方法

(57)【要約】
【課題】従来のポリカーボネートジオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱性、耐候性、耐水性を維持したまま、溶液粘度が低く、柔軟性や弾性回復性や低温での柔軟性や屈曲性に優れたポリウレタンを得るための新たなポリカーボネートジオール含有組成物などの提供。
【解決手段】ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物であって、前記組成物に含有される前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマーの合計濃度が１重量％以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物であって、前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマーの合計含有量が１重量％以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項２】
５，５－ジアルキル－１，３－ジオキサン－２－オンの含有量が３重量％以下であることを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項３】
含有するヒドロキシアリール量が１重量％以下であることを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項４】
金属化合物触媒の金属が周期表２族の金属であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項５】
金属化合物触媒の残存量が金属の含有量として１００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項６】
前記ポリカーボネートジオールが、下記式（Ａ）で表わされる繰り返し単位（以下、単に（Ａ）という）と、（Ａ）以外の構造を有する下記式（Ｂ）で表される繰り返し単位（以下、単に（Ｂ）という）を含み、ポリマー鎖両末端に水酸基を有し、（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～１／９９であり、数平均分子量が５００以上１００００以下であり、かつ下記式（Ｉ）を満たすことを特徴とする、請求項１乃至５のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【化１】


(A)


(B)

（上記式において、ｎは０または１、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～１５のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有していてよい。ＸおよびＹは、それぞれ独立にヘテロ原子を含有してもよい炭素数１～１５の２価の基を表す。）
｛（ポリマー末端の（Ａ）のモル数）／（ポリマー末端の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝／｛（ポリマー中の（Ａ）のモル数）／（ポリマー中の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝＞１．２・・・・　（Ｉ）
【請求項７】
（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０～２０／８０であることを特徴とする請求項６に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項８】
前記式（Ｉ）において、ｎ＝０であり、R_1およびR_2がそれぞれ独立に炭素数１～５のアルキル基である請求項６または７に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

【請求項９】
前記ポリカーボネートジオールのポリマー中に含まれるエーテル結合とカーボネート結合の比が、モル比で２／９８以下であることを特徴とする請求項１乃至８のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項１０】
４０℃での粘度が、０．１～５００Ｐａ・ｓである請求項１乃至９のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項１１】
ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）、および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて、ポリカーボネートジオールを含有する重合反応組成物を得る重合反応工程と、前記重合反応組成物を薄膜蒸留する精製工程とを有することを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項１２】
前記精製工程において前記重合反応組成物に含有される前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマー濃度が低減されることを特徴とする請求項１１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項１３】
ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物の製造方法であって、前記重合反応において、重合反応成分におけるヒドロキシアリールの含有量を４５重量％以下にすることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項１４】
前記重合反応において反応温度を１７０℃以下とすることを特徴とする請求項１１乃至１３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項１５】
請求項１１乃至１４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により得られることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項１６】
ハーゼン式数で表した値（ＡＰＨＡ値；ＪＩＳ－Ｋ００７１－１：１９９８に準拠）が５０以下であることを特徴とする請求項１５に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。
【請求項１７】
請求項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて得るポリウレタン。
【請求項１８】
幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０～１００μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した引張破断伸度が３００％以上である請求項１７に記載のポリウレタン。
【請求項１９】
幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０～１００μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した３００％モジュラスが２０ＭＰａ以下である請求項１７に記載のポリウレタン。
【請求項２０】
（ａ）有機ポリイソシアネート化合物と（ｂ）請求項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物に含まれる前記ポリカーボネートジオールを反応させてプレポリマーとし、前記プレポリマーと（ｃ）鎖延長剤とを反応することを特徴とするポリウレタンの製造方法。

【請求項２１】
（ａ）有機ポリイソシアネート化合物、（ｂ）請求項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物に含まれる前記ポリカーボネートジオールおよび（ｃ）鎖延長剤を一括に混合した後、反応させることを特徴とするポリウレタンの製造方法。
【請求項２２】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した人工皮革または合成皮革。
【請求項２３】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した塗料またはコーティング剤。
【請求項２４】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した弾性繊維。
【請求項２５】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した水系ポリウレタン塗料。
【請求項２６】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した医療用材料。
【請求項２７】
請求項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した接着剤。
【請求項２８】
請求項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は新規なポリカーボネートジオール含有組成物に関する。また本発明のポリカーボネートジオール含有組成物を原料として製造される物性バランスに優れた弾性繊維、合成または人工皮革、高機能エラストマー用途に有用であるポリカーボネート系ポリウレタンに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、工業規模で生産されているポリウレタン樹脂の主たるソフトセグメント部の原料は、ポリテトラメチレングリコールに代表されるエーテルタイプ、アジペート系エステルに代表されるポリエステルポリオールタイプ、ポリカプロラクトンに代表されるポリラクトンタイプおよびポリカーボネートジオールに代表されるポリカーボネートタイプに分けられる（非特許文献１）。
【０００３】
このうちエーテルタイプは、耐加水分解性、柔軟性および伸縮性には優れるものの、耐熱性および耐光性が劣るとされている。一方、ポリエステルポリオールタイプは、耐熱性および耐候性は改善されるものの、エステル部の耐加水分解性が低く、用途によっては使用することができない。
一方、ポリラクトンタイプは、ポリエステルポリオールタイプと比較すると耐加水分解性に優れるグレードとされているが、同様にエステル基があるために加水分解を完全に抑制することはできない。また、これらポリエステルポリオールタイプ、エーテルタイプおよびポリラクトンタイプを混合して使用することも提案されているが、それぞれの欠点を完全に補うことは出来ていない。
【０００４】
これらに対して、ポリカーボネートジオールを用いるポリカーボネートタイプは、耐熱

性および耐加水分解性において最良な耐久グレードとされており、耐久性フィルムや自動車用人工皮革、（水系）塗料、接着剤として広く利用されている。
しかしながら、現在広く市販されているポリカーボネートジオールは、１，６－ヘキサンジオールから合成されるポリカーボネートジオールが中心であり、このものが結晶性であるため常温ではワックス状で流動性がなく、取り扱いがしにくいという問題があった。
【０００５】
また、１，６－ヘキサンジオールから合成されるポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンは、ソフトセグメントの凝集性が高く、特に低温における柔軟性、伸びおよび曲げ並びに弾性回復性が悪いという問題があり用途が制限されていた。また、得られるポリウレタン溶液の溶液粘度も高く、成型またはコートする際の操作性が悪かった。さらには、このポリウレタンを原料として製造した人工皮革は、硬い質感があり、天然皮革に比べて“風合い”が悪いということも指摘されている。
【０００６】
そこでこれらの問題を解決するためにいろいろな構造のポリカーボネートジオールが提案されている。
例えば、１，６－ヘキサンジオールと別のジオールを混合して共重合ポリカーボネートとする方法があり、具体的には１，６－ヘキサンジオールと１，４－ブタンジオールを共重合する方法（特許文献１）、１，５－ペンタンジオールを共重合する方法（特許文献２）が提案されている。
【０００７】
また、１，６－ヘキサンジオール以外の他のジオールを組み合わせる方法も提案されており、例えば、１，３－プロパンジオールと１，４－ブタンジオールまたは１、５－ペンタンジオールを組み合わせる方法（特許文献３）、平均炭素数が６以上となる２種以上の直鎖ジオールの組み合わせる方法（特許文献４）などである。
さらには、ジオール由来部位の結晶性を阻害する有力な方法として主鎖に置換基を有するジオールを用いる方法が提案されており、例えば、２－メチル－１，３－プロパンジオールと他のアルキレングリコールの組み合わせ（特許文献５）、３－メチル－１，５－ペンタンジオールと他のアルキレンジオールの組み合わせ（特許文献６）などがある。
【０００８】
しかしながら、上記のいずれの方法によっても、得られるポリカーボネートジオールは、ポリカーボネートジオールそのものの物性のバランス、取り扱い性の良さ、さらにはポリウレタンとした時の物性のバランスを兼ね備えたものではないため、その開発が待ち望まれていた。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】特開平５－５１４２８号公報
【特許文献２】特開平２－２８９６１６号公報
【特許文献３】国際公開第２００２－０７０５８４号パンフレット
【特許文献４】特開２０００－９５８５２号公報
【特許文献５】国際公開第２００６－８８１５２号パンフレット
【特許文献６】特開昭６０－１９５１１７号公報
【非特許文献】
【００１０】
【非特許文献１】"ポリウレタンの基礎と応用"９６頁～１０６頁　松永勝治　監修、（株）シーエムシー出版、２００６年１１月発行
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明の目的は、常温で液体であり、取り扱い性に優れたポリカーボネートジオール含

有組成物を提供することである。本発明は、ポリウレタンとした際に求められる物性、すなわち従来のポリカーボネートジオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱性、耐候性および耐水性を維持したまま、柔軟性および弾性回復性並びに低温での柔軟性および屈曲性に優れた、新たなポリカーボネートジオール含有組成物を開発することを目的とする。

【００１２】

また、本発明は、該ポリカーボネートジオール含有組成物を使用して製造した人工皮革では風合いが良くなり、また該ポリカーボネートジオール含有組成物を原料として製造された塗料ではソフトタッチ性が高まる、などポリウレタン製品として有利な物性を有する、新たなポリカーボネートジオール含有組成物を開発することを目的とする。さらに、本発明は、ポリウレタン溶液の粘度を下げ、ポリウレタンの成型および塗布の操作性を高めるポリカーボネートジオール含有組成物を開発することを目的とする。

【００１３】

さらにまた、本発明は、ポリウレタン製造工程において、ポリウレタン化反応を過剰に促進させるＴｉ系触媒を含有しないポリカーボネートジオール含有組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、着色を軽減したポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法を提供することを目的とする。

従来より、これらの課題の解決を目的として、数多くの脂肪族共重合ポリカーボネートジオールが検討または提案されてはいたが、いずれの脂肪族共重合ポリカーボネートジオールにおいても、これら要求される物性を充分に満足できる水準には達していなかった。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、特定の組成を有するポリカーボネートジオール含有組成物が、上記物性を満足することを見出した。さらに、該ポリカーボネートジオール含有組成物を用いてポリウレタンを製造すると、上記の問題点を解決できることを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明の要旨は、以下である。

１．ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物であって、前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマーの合計含有量が１重量％以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物。

２．５，５－ジアルキル－１，３－ジオキサン－２－オンの含有量が３重量％以下であることを特徴とする前項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

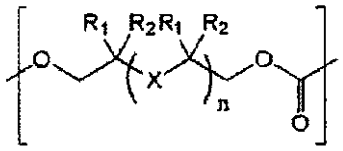
３．含有するヒドロキシアリール量が１重量％以下であることを特徴とする前項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

４．金属化合物触媒の金属が周期表２族の金属であることを特徴とする前項１乃至３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

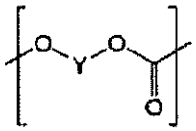
５．金属化合物触媒の残存量が金属の含有量として１００重量ｐｐｍ以下であることを特徴とする前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。６．前記ポリカーボネートジオールが、下記式（Ａ）で表わされる繰り返し単位（以下、単に（Ａ）という）と、（Ａ）以外の構造を有する下記式（Ｂ）で表される繰り返し単位（以下、単に（Ｂ）という）を含み、ポリマー鎖両末端に水酸基を有し、（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～１／９９であり、数平均分子量が５００以上１００００以下であり、かつ下記式（Ｉ）を満たすことを特徴とする、前項１乃至５のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

【００１５】

【化１】



(A)



(B)

【００１６】

（上記式において、ｎは０または１、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～１５のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有していてよい。ＸおよびＹは、それぞれ独立にヘテロ原子を含有してもよい炭素数１～１５の２価の基を表す。）

｛（ポリマー末端の（Ａ）のモル数）／（ポリマー末端の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝／｛（ポリマー中の（Ａ）のモル数）／（ポリマー中の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝＞１．２・・・・　（Ｉ）

７．（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝８０／２０～２０／８０であることを特徴とする前項６に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

８．前記式（Ｉ）において、ｎ＝０であり、R_1およびR_2がそれぞれ独立に炭素数１～５のアルキル基である前項６または７に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

９．前記ポリカーボネートジオールのポリマー中に含まれるエーテル結合とカーボネート結合の比が、モル比で２／９８以下であることを特徴とする前項１乃至８のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

１０．４０℃での粘度が、０．１～５００Ｐａ・ｓである前項１乃至９のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物。

１１．ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて、ポリカーボネートジオールを含有する重合反応組成物を得る重合反応工程と、前記重合反応組成物を薄膜蒸留する精製工程とを有することを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

１２．前記精製工程において前記重合反応組成物に含有される前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマー濃度が低減されることを特徴とする前項１１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

１３．ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物の製造方法であって、前記重合反応において、重合反応成分におけるヒドロキシアリールの含有量を４５重量％以下にすることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

１４．前記重合反応において反応温度を１７０℃以下とすることを特徴とする前項１１乃至１３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

１５．前項１１乃至１４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により得られることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物。

１６．ハーゼン式数で表した値（ＡＰＨＡ値；ＪＩＳ　Ｋ００７１－１：１９９８に準拠）が５０以下であることを特徴とする前項１５に記載のポリカーボネートジオール含有組

成物。
１７．前項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて得るポリウレタン。
１８．幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０～１００μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した引張破断伸度が３００％以上である前項１７に記載のポリウレタン。
１９．幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０～１００μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した３００％モジュラスが２０ＭＰａ以下である前項１７に記載のポリウレタン。
２０．（ａ）有機ポリイソシアネート化合物と（ｂ）前項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物に含まれる前記ポリカーボネートジオールを反応させてプレポリマーとし、前記プレポリマーと（ｃ）鎖延長剤とを反応することを特徴とするポリウレタンの製造方法。
２１．（ａ）有機ポリイソシアネート化合物、（ｂ）前項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物に含まれる前記ポリカーボネートジオールおよび（ｃ）鎖延長剤を一括に混合した後、反応させることを特徴とするポリウレタンの製造方法。
２２．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した人工皮革または合成皮革。
２３．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した塗料またはコーティング剤。
２４．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した弾性繊維。
２５．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した水系ポリウレタン塗料。
２６．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した医療用材料。
２７．前項１７乃至１９のいずれか１項に記載のポリウレタンを用いて製造した接着剤。
２８．前項１乃至１０、１５および１６のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

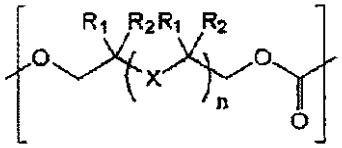
【発明の効果】
【００１７】
本発明のポリカーボネートジオール含有組成物は、常温で液体であるため、ポリウレタン等の製造原料として使用した際に、取り扱い性（以下、ハンドリング性ということがある）に優れる。
また、本発明のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて製造したポリウレタンは、従来のポリカーボネートジオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱性、耐候性および耐水性を維持したまま、柔軟性および弾性回復性並びに低温での柔軟性および屈曲性に優れるという特長を有する。さらに、本発明のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて得られるポリウレタンの溶液は、粘度が低く、成型または塗布の操作性が高まるという特徴も併せ持つ。
【００１８】
従って、例えば、本発明のポリカーボネートジオール含有組成物を用いて製造したポリウレタンを使用して製造した人工皮革は、高耐熱性でありながら風合いが良く柔軟であり、また塗料では操作性が改善されソフトタッチ性が高まるなど、産業上極めて有用なものである。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、詳細に本発明の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

＜１．ポリカーボネートジオール含有組成物＞

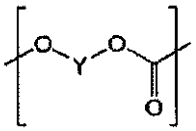
本発明のポリカーボネートジオール含有組成物（以下、これを単に「ポリカーボネートジオール」と略記することがある）は、ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を重合反応させて得られる、ポリカーボネートジオールを含有する組成物であって、下記一般式（Ａ）、（Ｂ）を繰り返し単位として有することが好ましい。

【００２０】

【化２】



(A)



(B)

【００２１】

上記式において、ｎは０または１、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～１５のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有していてもよい。ＸおよびＹは、それぞれ独立にヘテロ原子を含有してもよい炭素数１～１５の２価の基を表す。

【００２２】

R_1およびR_2はそれぞれ独立に異なる基であっても、同じ基であってもよい。これら置換基の炭素数は、本発明の効果がもたらされるために１以上である必要がある。多すぎると重合反応性が低下するなどの問題が生ずるので、１５以下であり、１０以下であることが好ましい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｉ－プロピル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基およびノニル基等が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基およびペンチル基等が好ましい。

【００２３】

上記アルケニル基としては、例えば、エチレン基、プロペニル基、ブテニル基およびペンテニル基等が挙げられ、特にエチレン基およびプロペニル基等が好ましい。

上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基およびペンチニル基等が挙げられる。中でも、エチニル基およびプロピニル基等が好ましい。

上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基およびｎ－ブトキシ基が挙げられる。中でもメトキシ基、エトキシ基およびｎ－プロポキシ基等が好ましい。

【００２４】

前記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基にさらに置換していてもよい置換基としては、例えば、ニトリル基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子等が挙げられる。中でも、ニトロ基およびハロゲン原子等が好ましい。

【００２５】

前記ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素の各原子が挙げられる。

ＸおよびＹは、特に本発明の効果を得る上では制限はなく、鎖状基および環状基いずれの構造であってもよい。これらの基を構成する元素としての炭素数は、１５以下であり、１０以下であることが好ましく、酸素原子、硫黄原子および窒素原子などのヘテロ原子が入っていてもよい。

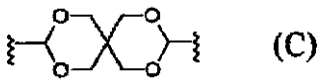
【００２６】

Ｙは、第４級炭素原子を含まない炭素数１～１５の２価の基、または、Ｙにおいて少なくとも酸素に結合する炭素原子および該炭素原子に結合する炭素原子が第４級炭素原子ではない炭素数５～１５の２価の基であることが好ましい。

Ｘの基の具体例としては、－CH_2－、-CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH(CH_3)CH_2$－、－$CH_2CH(CH_3)CH_2$－、下記式（Ｃ）で表される基等が挙げられる。中でも、－CH_2－、－CH_2CH_2－および下記式（Ｃ）で表される基等がより好ましい。

【００２７】

【化３】



(C)

【００２８】

Ｙの基の具体例としては、前記（Ｂ）の構造を与える下記例示した化合物から生成する基が好ましく、前記（Ｂ）の好ましい構造を与える下記例示した化合物から生成する基がより好ましい。

本発明のポリカーボネートジオールは両末端基が水酸基であり、ウレタン化反応の際は該水酸基がイソシアネートと反応できる構造となっている。

【００２９】

ポリカーボネートジオールを構成する、（Ａ）と（Ｂ）の割合は、通常、モル比で（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～１／９９であることが好ましく、８０／２０～２０／８０であることがより好ましく、７０／３０～３０／７０であることが更に好ましく、５０／５０～３０／７０であることが特に好ましい。

本発明の効果をもたらすのは（Ａ）の構造であり、ポリカーボネートジオールにおける（Ａ）の構造の割合を前記下限以上とすることによりその効果を十分得ることができる。また、前記上限以下とすることにより、重合時のハンドリング性が向上する。

【００３０】

本発明のポリカーボネートジオールの数平均分子量の下限は、５００であることが好ましく、７００であることがより好ましく、１０００であることが更に好ましい。一方、上限は、１００００であることが好ましく、５０００であることがより好ましく、３０００であることが更に好ましい。ポリカーボネートジオールの数平均分子量の上限を前記の値とすることにより、粘度を抑えウレタン化の際にハンドリングし易くなる。

【００３１】

ポリカーボネートジオールとした時に（Ａ）の構造、（Ｂ）の構造を与える原料化合物のジオールの具体的な例を以下に示す。

（Ａ）の構造を与える具体的な原料化合物の例としては、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（以下ネオペンチルグリコール、ＮＰＧと略記することがある）、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオールおよび２－ペンチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオールなどの２，２－ジアルキル置換１，３－プロパンジオール類（以下、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール類と記載することがある。ただし、アルキル基は炭素数１５以下のアルキル

基である）、２，２，４，４－テトラメチル－１，５－ペンタンジオールおよび２，２，９，９－テトラメチル－１，１０－デカンジオールなどのテトラアルキル置換アルキレンジオール類、３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ[５．５]ウンデカン等の環状基を含むジオール類、２，２－ジフェニル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジビニル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチニル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメトキシ－１，３－プロパンジオール、ビス（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）エーテル、ビス（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）チオエーテル並びに２，２，４，４－テトラメチル－３－シアノ－１，５－ペンタンジオールなどが挙げられる。

【００３２】

これらの中でも、構造（Ａ）で記載の構造のうち、ｎが０、R_1およびR_2が炭素数１～５のアルキル基であるものが好ましい。当該構造を与える具体的な原料化合物としては、例えば、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオールおよび２－ペンチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオールなどの２，２－ジアルキル置換１，３－プロパンジオール類が挙げられる。

【００３３】

（Ｂ）の構造を与える具体的な原料化合物としては、例えば、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－ドデカンジオールおよび１，２０－エイコサンジオール等の直鎖状の末端ジオール類、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およびポリテトラメチレングリコールなどのエーテル基を有するジオール類、ビスヒドロキシエチルチオエーテルなどのチオエーテルジオール類、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－ペンタンジオールおよび２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール等の分岐鎖を有するジオール類、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、４，４－ジシクロヘキシルジメチルメタンジオール、２，２'－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、１，４－ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、イソソルビド、２，５－ビス（ヒドロキシメチル）テトラヒドロフラン、４，４’－イソプロピリデンジシクロヘキサノールおよび４，４’－イソプロピリデンビス（２，２’－ヒドロキシエトキシシクロヘキサン）等の環状基が分子内にあるジオール類、ジエタノールアミンおよびＮ－メチルージエタノールアミン等の含窒素ジオール類並びにビス（ヒドロキシエチル）スルヒド等の含硫黄ジオール類等を挙げることができる。これらのジオールは単独で（Ｂ）成分として用いても、または複数組み合わせて用いてもよい。

【００３４】

上記（Ａ）の構造を与える原料化合物および（Ｂ）の構造を与える原料化合物の組み合わせの具体例としては、（Ａ）の構造を与える原料化合物としては、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオールが好ましく、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールがより好ましい。

前記（Ａ）の構造を与える原料化合物と組み合わせる（Ｂ）の構造を与える原料化合物の中では、特に炭素数２０以下のジオール、またはエーテルジオールが好ましい。さらには、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－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、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、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、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびイソソルビドが原料ジオールの入手性および物性が優れている点でより好ましい。

【００３５】

前記（Ａ）の構造を与える原料化合物および（Ｂ）の構造を与える原料化合物の組み合わせから得られるポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンを製造すると、その溶液粘度が低くハンドリング性に優れ、また得られるウレタン樹脂がより柔軟になるという特徴を発現する。

本発明のポリカーボネートジオールは、さらに下記式（Ｉ）を満たすものであることが好ましい。

【００３６】

｛（ポリマー末端の（Ａ）のモル数）／（ポリマー末端の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝／｛（ポリマー中の（Ａ）のモル数）／（ポリマー中の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝＞１．１　　・・・・　（Ｉ）

なお、式（Ｉ）の値の測定法は特にその存在比を求められれば制限はされないが、例えば生成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲのシグナルの積分値から容易に求めることができる。

【００３７】

式（Ｉ）の値の上限は、特に制限はないが、実際上製造可能な範囲としては２００であることが好ましく、１００であることがより好ましく、５０であることが更に好ましい。下限は、本発明の物性を得るために、１．１であることが好ましく、１．２であることがより好ましく、１．３であることが更に好ましく、１．４であることが特に好ましい。

すなわち、本発明のポリカーボネートジオールは、ポリマー鎖の末端を構成するモノマーの割合は、好ましくは（Ａ）の方が多い、という特徴をもつ。当該構造のポリカーボネートジオールは、液状となりやすくしかも粘性が低くハンドリングし易い、という特徴がある。

【００３８】

さらに前記構造のポリカーボネートジオールから製造されるポリウレタンは、従来のポリカーボネートジオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱性、耐候性および耐水性を維持したまま、柔軟性および弾性回復性、並びに低温での柔軟性および屈曲性に優れるという特徴を発現する。

なぜこのような特徴ある物性が得られるのかその詳細な理由はまだ明確にはなっていないが、ハードセグメントに近い部位に本発明のポリカーボネートジオールのジアルキル置換基があることで、ハードセグメントのスタッキングを効果的に抑制することができ、ポリウレタンの柔軟性を発現させ、所望の物性を達成させているものと思われる。

【００３９】

本発明のポリカーボネートジオールの水酸基価の下限は１０であることが好ましく、２０であることがより好ましく、３５であることが更に好ましい。また、上限は２３０であることが好ましく、１６０であることがより好ましく、１３０であることが更に好ましい。

水酸基価を前記下限以上とすることにより、粘度を抑えてウレタン化の際にハンドリングし易い。また、前記上限以下とすることにより、ウレタン樹脂としての強度が十分となる。

【００４０】

本発明のポリカーボネートジオールの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）の下限は１．５であることが好ましく、２．０であることがより好ましい。一方、上限は３．５であることが好ましく、３．０であることがより好ましい。ここで、Ｍｗは重量平均分子量、Ｍｎは数平均分子量であり、通常ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定で求めることができる。

【００４１】

分子量分布を前記上限以下とすることにより、前記ポリカーボネートジオールを用いて製造したウレタン樹脂の物性が、低温で硬くなりにくく、伸びが良くなる等、向上する傾向がある。また、分子量分布を前記下限以上とすることにより、ポリカーボネートジオールを製造する際にオリゴマーを除くなどの精製が不要となる。

本発明のポリカーボネートジオールは、カーボネート基によりジオールが重合した構造

となっていることが好ましい。しかしながら、製造方法によっては、一部エーテル構造となったものが混入する場合があり、その存在量が多くなるとエーテル構造が原因となって耐候性や耐熱性が低下することがあるので、過度に多くならないように製造することが好ましい。

【００４２】

従って、本発明のポリカーボネートジオールのポリマー中に含まれるエーテル結合とカーボネート結合の比は原料ジオールに含まれているものを除いて、モル比で、２／９８以下であることが好ましく、１／９９以下であることがより好ましく、０．５／９９．５以下であることが更に好ましい。

本発明のポリカーボネートジオールは、室温付近で通常、液状を呈しており、ハンドリング性に優れるという特徴を有している。これはポリウレタンを工業的なスケールで製造する上では極めて有利な特性であり、ポリカーボネートの一般的なグレードであるポリヘキサメチレンカーボネートジオールで見られるワックス状の白濁固体という室温での性状とは異なる点である。

【００４３】

本発明のポリカーボネートジオールの性状は、例えば粘度で表すことができ、４０℃における粘度の下限は０．１Ｐａ・ｓであることが好ましく、１Ｐａ・ｓであることがより好ましく、５Ｐａ・ｓであることが更に好ましい。また、上限は５００Ｐａ・ｓであることが好ましく、２００Ｐａ・ｓであることがより好ましく、１５０Ｐａ・ｓであることが更に好ましく、１２０Ｐａ・ｓであることが特に好ましく、１００Ｐａ・ｓであることが最も好ましい。ポリカーボネートジオールの粘度を当該範囲内とすることにより、ハンドリングがし易くなる。

【００４４】

本発明のポリカーボネートジオールの色は、得られるウレタンの色目に影響を与えない範囲が好ましく、着色の程度をＡＰＨＡ値で表した場合、１００以下が好ましく、５０以下がより好ましく、３０以下がさらに好ましい。

＜１－１．ポリカーボネートジオール含有組成物の製造＞

本発明のポリカーボネートジオールは、ジオールとジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートまたはアルキレンカーボネートとを反応させて合成される。ジアリールカーボネートを使用すると、速やかに反応が進行するという利点があるため、ジオールとジアリールカーボネートとを反応させて合成することが好ましい。

【００４５】

特に、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオールおよび３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンなどのジオールは反応性が低く、ジアルキルカーボネートまたはアルキレンカーボネートを用いてポリカーボネートジオールを製造するには、より厳しい反応条件、すなわち多量の触媒を用いる条件や目的物であるポリカーボネートジオールの品質を落としてしまう様な条件が必要となる。

【００４６】

一方、ジアリールカーボネートはアルキルカーボネートに比較して反応性に優れるため、カーボネート源として用いると、より反応性の低い前記ジオールでも温和な条件で反応が進行するようになるので好ましい。

＜１－２．副生するヒドロキシアリール＞

しかし、ジアリールカーボネートを用いると、ジアリールカーボネート由来のヒドロキシアリール（以下、フェノール類と略記することがある）が副生するので、ポリカーボネートジオール生成物中に多量に残留しない様に注意することが必要である。残留量が多いと、フェノール類は一官能性化合物なので、ポリウレタン化の際の重合阻害因子となり得る上、このフェノール類によって形成されたウレタン結合は、その結合力が弱いために、その後の工程等で熱によって解離してしまい、イソシアネートやフェノール類を再生して不具合を起こすことがあるため好ましくない。また、さらに腐食性および刺激性物質でも

あるので好ましくない。

【００４７】

ポリカーボネートジオール生成物中に含まれるフェノール類の含有量は、１重量％以下であることが好ましく、０．１重量％以下であることがより好ましく、０．０１重量％以下であることが更に好ましく、０．００５重量％以下であることが特に好ましい。

＜１－３．原料ジオールの残存量＞

ポリカーボネートジオール生成物中の製造時に使用した原料ジオールの残存量（以下、「ポリカーボネートジオール含有組成物における原料ジオールの残存モノマーの合計含有量」と言い換えることがある）は、２重量％以下であることが好ましく、１重量％以下であることがより好ましく、０．１重量％以下であることが更に好ましく、０．０５重量％以下であることが特に好ましい。

【００４８】

原料ジオールの残存量を前記上限値以下とすることにより、ウレタンとした際のソフトセグメント部位の分子長が十分となり、優れた柔軟性が得られる。

なお、前記原料ジオールの残存量は、ＮＭＲ測定、ＧＰＣ測定およびＬＣ測定などによって測定することができる。

＜１－４．ポリマー末端＞

本発明のポリカーボネートジオールは基本的にポリマー末端に水酸基を有する。しかしながら、上記ポリカーボネートジオール生成物中には、不純物として一部ポリマー末端に水酸基を有さないものが存在する場合がある。

【００４９】

その際のポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリマー末端に水酸基を有さない不純物の割合は、水酸基を有さない末端基の数として、全末端数の５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、１モル％以下であることが更に好ましい。

水酸基を有さない末端基の割合を前記上限値以下とすることにより、ウレタン化反応を行なう際に重合度が上がらないなどの問題が生じるのを防ぐことができる。

【００５０】

水酸基を有さない末端構造としては、その製造方法により異なるが、例えば、フェノキシカルボニル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルおよびオレフィンなどがある。

＜１－５．残存触媒量＞

本発明のポリカーボネートジオールを製造する場合には、重合を促進するためにエステル交換触媒を用いることが可能である。その場合、得られたポリカーボネートジオール生成物中に該触媒が残存することがあるが、あまり多くの触媒が残存するとウレタン化反応を想定以上に促進したりすることがあり、好ましくない。

【００５１】

ポリカーボネートジオール生成物中に残存する触媒量は、金属の含有量として１００重量ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０重量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１０重量ｐｐｍ以下であることが更に好ましい。残存する金属の種類としては、下記のエステル交換能を有する金属が挙げられる。

エステル交換触媒として利用できる金属は、一般にエステル交換能があるとされている金属であれば制限なく用いることができる。金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウム等の周期表２族の金属；チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモンおよびビスマスなどの遷移金属；ランタン、セリウム、ユーロピウムおよびイッテルビウムなどランタナイド系金属などが挙げられる。

【００５２】

これらの金属は、金属の単体として使用する場合と、塩として使用する場合とがある。塩として使用する場合、塩の例としては、水酸化物の他に、塩化物、臭化物およびヨウ化

物などのハロゲン化物塩；酢酸塩、蟻酸塩および安息香酸塩などのカルボン酸塩；メタンスルホン酸やトルエンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸塩；燐酸塩や燐酸水素塩および燐酸二水素塩などの燐含有の塩；アセチルアセトナート塩；さらにはメトキシドやエトキシドの様なアルコキシドを用いることができる。

【００５３】

これらの中でも、アルカリ金属、周期表２族の金属および遷移金属の酢酸塩、ハロゲン化物塩およびアルコキシドが好ましい。これらの金属および金属化合物は単独でも組み合わせて用いてもよい。

エステル交換触媒のアルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素２ナトリウム、リン酸水素２カリウム、リン酸水素２リチウム、フェニルリン酸２ナトリウム、ビスフェノールＡの２ナトリウム塩、２カリウム塩、２セシウム塩、２リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩およびリチウム塩等が挙げられる。

【００５４】

周期表２族の金属化合物としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウムおよびフェニルリン酸マグネシウム等が挙げられる。

【００５５】

遷移金属の塩としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネートおよびテトラ－ｎ－ブチルチタネートなどのチタンアルコキシド；四塩化チタンなどのチタンのハロゲン化物；酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛および２－エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛の塩；塩化スズ（ＩＩ）、塩化スズ（ＩＶ）、酢酸スズ（ＩＩ）、酢酸スズ（ＩＶ）、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイドおよびジブチルスズジメトキシドなどのスズ化合物；ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウムおよびジルコニウムテトラブトキシドなどのジルコニアの塩；酢酸鉛（ＩＩ）、酢酸鉛（ＩＶ）および塩化鉛（ＩＶ）等の鉛化合物等が挙げられる。

【００５６】

特に、カーボネート源としてジアリールカーボネートを用いる場合には、触媒として周期表２族の金属化合物を用いることが好ましい。触媒として周期表２族の金属化合物を用いると、触媒がウレタン化反応へ及ぼす影響を少なくすることができる。周期表２族の金属化合物の中でも、マグネシウム塩がより好ましく、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、水酸化マグネシウムおよび炭酸水素化マグネシウムが更に好ましい。

【００５７】

＜１－６．副生する環状カーボネート＞

ポリカーボネートジオール生成物中には、製造の際に副生した環状のカーボネートが含まれることがある。例えば、原料ジオールに、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオールを用いた場合、５，５－ジアルキル－１，３－ジオキサン－２－オンまたはさらにこれらが２分子ないしそれ以上で環状となったものなどが環状化合物として生成する場合がある。

【００５８】

特に、原料ジオールに、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールを用いた場合は

、５，５－ジメチル－１，３－ジオキサン－２－オン（以下、これをネオペンチルカーボネートと略記することがある）、またはさらにこれらが２分子ないしそれ以上で環状となったものなどが環状化合物として生成する場合がある。

前記環状化合物は、加熱時に副反応をもたらしたり、またウレタン反応時にイソシアネート基と反応しないので、樹脂中に可塑剤の如く残存して最終製品等に不具合をもたらす可能性のある好ましくない不純物であるので、製造の段階でなるべく除去しておくのが好ましい。ポリカーボネートジオール生成物中に含まれる前記環状化合物の含有量は、５重量％以下であることが好ましく、３重量％以下であることがより好ましく、１重量％以下であることが更に好ましく、０．５重量％以下であることが特に好ましい。

【００５９】

＜１－７．炭酸ジエステル＞

本発明のポリカーボネートジオールの製造は、上記した（Ａ）と（Ｂ）構造を与える原料ジオールと炭酸ジエステルとをエステル交換反応させることにより実施することが出来る。

本発明のポリカーボネートジオールの製造に用いることのできる炭酸ジエステル（ｉ）としては、例えば、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートおよびアルキレンカーボネートが挙げられる。

【００６０】

ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネートおよびｍ－クレジル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、例えば、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、ジシクロヘキシルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、エチル－ｎ－ブチルカーボネートおよびエチルイソブチルカーボネート等が挙げられる。

【００６１】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、１，２－プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート、１，３－ブチレンカーボネート、２，３－ブチレンカーボネート、１，２－ペンチレンカーボネート、１，３－ペンチレンカーボネート、１，４－ペンチレンカーボネート、１，５－ペンチレンカーボネート、２，３－ペンチレンカーボネートおよび２，４－ペンチレンカーボネートおよびネオペンチルカーボネート等が挙げられる。

【００６２】

これらの中でも、工業的に製造する上で反応性に富んでいて効率的であることからジアリールカーボネートが好ましく、中でも、工業原料として容易にかつ安価に入手可能であることからジフェニルカーボネートがより好ましい。

これら炭酸ジエステルの使用量は、ジオールの合計１モルに対するモル比の下限が０．６０であることが好ましく、０．７０であることがより好ましく、０．８０であることが更に好ましく、０．８５であることが特に好ましく、０．９０であることが最も好ましい。また、上限は１．１０であることが好ましく、１．０５であることがより好ましく、１．０３であることがさらに好ましい。

【００６３】

＜１－８．ジオール＞

ジオールとしては、前述の（Ａ）の構造および（Ｂ）の構造を与える原料のモノマーのジオールを用いることができる。

その中でも、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－エチル－２－ブチル－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－ペンチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオールおよび２－ペンチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオールなどの２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）を用いることが好ましく、前記（ｉｉ）と、前記（ｉｉ）以外のジオール（ｉｉｉ）を併

用して用いることがより好ましい。

【００６４】

前記（ｉｉ）を用いることで、ポリカーボネートジオールの結晶性を低減させることができる。結晶性を低減させたポリカーボネートジオールを用いてウレタンを製造する場合には、その溶液粘度が低くハンドリング性が優れるだけでなく、より柔軟なウレタンを得ることができる。特に、前記（ｉｉ）と前記（ｉｉｉ）を併用した場合には、ポリカーボネートジオールの融点を下げて、室温でも流動性を持たせることができるとともに、得られるウレタン樹脂がより柔軟になるという特徴を発現する。

【００６５】

前記（ｉｉｉ）として用いることができるジオールとしては、（Ｂ）の構造を与える原料化合物の例として列挙したものが挙げられる。その中でも、特に炭素数２０以下のジオールまたはエーテルジオールが好ましい。

さらには、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－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、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、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、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびイソソルビドが、原料ジオールの入手性および物性が優れている点でより好ましい。

【００６６】

これらから得られるポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンを製造すると、その溶液粘度が低く、ハンドリング性に優れ、また得られるウレタン樹脂がより柔軟になるという特徴を発現する。

＜１－９．エステル交換触媒＞

本発明のポリカーボネートジオールを製造するにあたっては、エステル交換触媒を用いてもよい。その場合の使用可能な化合物は前述した通りであるが、その使用量は、得られるポリカーボネートジオール中に残存しても性能に影響の生じない量であることが好ましい。

【００６７】

エステル交換触媒の使用量は、原料ジオールの重量に対する金属の重量比としての上限を、５００ｐｐｍとすることが好ましく、１００ｐｐｍとすることがより好ましく、５０ｐｐｍとすることがさらに好ましい。一方、下限は十分な重合活性が得られる量、すなわち、０．０１ｐｐｍとすることが好ましく、０．１ｐｐｍとすることがより好ましく、１ｐｐｍとすることが更に好ましい。

【００６８】

＜１－１０．反応温度＞

エステル交換反応の際の反応温度は、実用的な反応速度が得られる温度であれば任意に採用することが出来る。通常反応温度の下限は７０℃であることが好ましく、１００℃であることがより好ましく、１３０℃であることが更に好ましい。反応温度の上限は、通常は２５０℃であることが好ましく、２３０℃であることがより好ましく、２００℃であることが更に好ましい。反応温度の上限を前記の値とすることにより、得られるポリカーボネートジオールが着色したり、エーテル構造が生成するなどの品質上の問題が生じるのを防ぐことができる。

【００６９】

さらには、ポリカーボネートジオールを製造するエステル交換反応の全工程を通じて反応温度を１７０℃以下とすることが好ましく、１６５℃以下とすることがより好ましく、１６０℃以下とすることが更に好ましい。上記全工程を通じて反応温度を１７０℃以下とすることにより、条件によって着色し易くなるのを防ぐことができる。

＜１－１１．反応中のヒドロキシアリール量＞

ポリカーボネートジオールは通常反応中の溶液に含まれるフェノール類の含有量（以下、「重合反応成分に含有されるヒドロキシアリールの濃度」と言い換えることがある）を

４５ｗｔ％以下にすることが好ましく、３０ｗｔ％以下にすることがより好ましく、２０ｗｔ％以下にすることが更に好ましい。

【００７０】

特に、エステル交換反応の全工程を通じて反応中の溶液に含まれるフェノール類の含有量を前記上限以下に維持することが好ましい。前記上限以下にすることにより、エステル交換反応時の高温条件下においてフェノール類の量を制限することができ、着色しにくくなる。

なお、フェノール類の含有量を上限値以下とする方法としては、例えば、反応初期から減圧下で反応を行い、生成したフェノール類を留去することなどが挙げられる。

【００７１】

また、前記フェノール類の含有量は、例えば、反応器から反応溶液の一部を一定時間おきに抜き取り、それをＮＭＲ、ＧＰＣおよびＬＣで定量することにより測定することができる。

【００７２】

＜１－１２．反応圧力＞

反応は常圧で行なうこともできるが、エステル交換反応は平衡反応であり、生成する軽沸成分を系外に留去することで反応を生成系に偏らせることができる。従って、通常、反応後半には、減圧条件を採用して軽沸成分を留去しながら反応することが好ましい。

【００７３】

または、反応の途中から徐々に圧力を下げて生成する軽沸成分を留去しながら反応させていくことも可能である。特に反応の終期において減圧度を高めて反応を行うと、副生したモノアルコール、フェノール類および環状カーボネートなどを留去することができるので好ましい。

この際の反応終了時の反応圧力は、上限が、１０ｋＰａであることが好ましく、５ｋＰａであることがより好ましく、１ｋＰａであることが更に好ましい。これら軽沸成分の留出を効果的に行うために、反応系へ、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガスを流通しながら該反応を行うこともできる。

【００７４】

エステル交換反応の際に低沸の炭酸エステルやジオールを使用する場合は、反応初期は炭酸エステルやジオールの沸点近辺で反応を行い、反応が進行するにつれて、徐々に温度を上げて、更に反応を進行させる、という方法も採用可能である。この場合、反応初期に未反応の炭酸エステルの留去を防ぐことができるので好ましい。

さらにこれら原料の留去を防ぐ意味で、反応器に還流管をつけて、炭酸エステルとジオールを還流させながら反応を行うことも可能であり、この場合、仕込んだ原料が失われず試剤の量比を正確に合わせることが出来るので好ましい。

【００７５】

＜１－１３．反応方式＞

重合反応は、バッチ式または連続式に行うことができるが、本発明では製品の安定性等から連続式で行うことが好ましい。使用する装置は、槽型、管型および塔型のいずれの形式であってもよく、各種の攪拌翼を具備した公知の重合槽等を使用することができる。装置昇温中の雰囲気は特に制限はないが、製品の品質の観点から、窒素ガス等の不活性ガス中、常圧または減圧下で行われるのが好ましい。

【００７６】

＜１－１４．反応時間＞

重合反応は、生成するポリカーボネートジオールの分子量を測定しながら、目的の分子量となったところで終了する。重合に必要な反応時間は、使用するジオール、炭酸エステルおよび触媒の使用の有無および種類により大きく異なるので、一概に規定することは出来ないが、通常、５０時間以下であることが好ましく、２０時間以下であることがより好ましく、１０時間以下であることが更に好ましい。

【００７７】

＜１－１５．触媒の失活＞

重合反応の際にエステル交換触媒を用いた場合、通常得られたポリカーボネートジオールにはエステル交換触媒が残存する。これらエステル交換触媒が残存すると、ウレタン化反応を行う際に反応の制御が出来なくなる場合がある。

この残存触媒の影響を抑制するために、使用したエステル交換触媒とほぼ等モルの公知の失活剤、例えばリン系化合物を添加してもよい。さらには添加後、好ましくは６０～１５０℃、より好ましくは９０～１２０℃の温度で処理すると、エステル交換触媒を効率的に不活性化することができる。

【００７８】

エステル交換触媒の不活性化に使用されるリン系化合物としては、例えば、リン酸、亜リン酸などの無機リン酸、並びにリン酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニルおよび亜リン酸トリフェニルなどの有機リン酸エステル等が挙げられる。

前記リン系化合物の使用量は、前述したように、使用したエステル交換触媒とほぼ等モルであることが好ましく、具体的には、使用したエステル交換触媒１モルに対して上限が５モルであることが好ましく、２モルであることがより好ましい。また、下限が０．８モルであることが好ましく、１．０モルであることがより好ましい。

【００７９】

リン系化合物の量を前記下限以上とすることにより、前記反応生成物中のエステル交換触媒の失活が十分となり、得られるポリカーボネートジオールを、例えば、ポリウレタン製造用原料として使用する時、該ポリカーボネートジオールのイソシアネート基に対する反応性を十分に低下させることができる。また、リン系化合物の量を前記上限以下とすることにより、得られるポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。

【００８０】

リン系化合物を添加することによるエステル交換触媒の不活性化は、室温でも行うことができるが、加温処理するとより効率的である。この加熱処理の温度は、上限が１５０℃であることが好ましく、１２０℃であることがより好ましく、１００℃であることが更に好ましい。下限が、５０℃であることが好ましく、６０℃であることがより好ましく、７０℃であることが更に好ましい。

【００８１】

加熱処理の温度を前記下限以上とすることにより、エステル交換触媒の失活に時間がかかることがなく効率的であり、また失活の程度も十分となる。一方、前記上限以下とすることにより、得られたポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。

リン系化合物と反応させる時間は特に限定するものではないが、通常１～５時間であることが好ましい。

【００８２】

＜１－１６．精製＞

前記のポリカーボネートジオール生成物は、該生成物中のポリマー末端に水酸基を有さない不純物、フェノール類、原料ジオール、炭酸エステル、副生する軽沸の環状カーボネートおよび添加した触媒などを除去する目的で精製することができる。

その際の精製は、軽沸化合物については、蒸留で留去する方法が採用できる。蒸留の具体的な方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留および薄膜蒸留など特にその形態に制限はなく、任意の方法を採用することが可能であるが、中でも薄膜蒸留が効果的である。

【００８３】

薄膜蒸留条件としては特に制限はないが、薄膜蒸留時の温度は、上限が２５０℃であることが好ましく、２００℃であることが好ましい。また、下限が１２０℃であることが好ましく、１５０℃であることがより好ましい。

薄膜蒸留時の温度の下限を前記の値とすることにより、軽沸成分の除去効果が十分となる。また、上限を２５０℃とすることにより、薄膜蒸留後に得られるポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。

【００８４】
薄膜蒸留時の圧力は、上限が５００Ｐａであることが好ましく、１５０Ｐａであることがより好ましく、５０Ｐａであることが更に好ましい。薄膜蒸留時の圧力を前記上限値以下とすることにより、軽沸成分の除去効果が十分に得られる。
また、薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの保温の温度は、上限が２５０℃であることが好ましく、１５０℃であることがより好ましい。また、下限が８０℃であることが好ましく、１２０℃であることがより好ましい。
【００８５】
薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの保温の温度を前記下限以上とすることにより、薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの流動性が低下するのを防ぐことができる。一方、上限以下とすることにより、薄膜蒸留後に得られるポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。
また、水溶性の不純物を除くために、水、アルカリ性水、酸性水およびキレート剤溶解溶液などで洗浄してもよい。その場合水に溶解させる化合物は任意に選択できる。
【００８６】
＜２．ポリウレタン＞
＜２－１．ポリウレタンの製造＞
本発明のポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンを製造する方法は、通常ポリウレタンを製造する公知のウレタン化反応条件が用いられる。例えば、本発明のポリカーボネートジオールと有機ポリイソシアネートを常温から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できる。
【００８７】
また、本発明のポリカーボネートジオールと過剰の有機ポリイソシアネートとをまず反応させ末端イソシアネートのポリマーを製造し、さらに鎖延長剤を用いて重合度を上げてポリウレタンを製造することが出来る。
＜２－１－１．イソシアネート＞
本発明のポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンを製造するのに使用される有機ジイソシアネートとしては、脂肪族、脂環族または芳香族の各種公知のジイソシアネート化合物が挙げられる。
【００８８】
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、リジンジイソシアネートおよ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；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および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；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、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、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および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等の単独または２種以上の混合物がその代表例として挙げられる。
【００８９】
これらの中でも好ましい有機ジイソシアネートは、得られるポリウレタンの物性のバランスが好ましい点、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、４，４－ジシクロヘキシ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およびイソホロンジイソシアネートである。

＜２－１－２．鎖延長剤＞

また、本発明のポリウレタンを製造する際に用いられる鎖延長剤は、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、通常ポリオールおよびポリアミンを挙げることができる。

【００９０】

具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロピレングリコール、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、２，４－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，４－ジメチロールヘキサン、１，９－ノナンジオール、１，１２－ドデカンジオールおよびダイマー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－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオールおよび２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール等の分岐鎖を有するジオール類；１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールおよび１，４－ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の環状基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および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および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、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、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、ピペラジンおよびＮ，Ｎ'－ジアミノピペラジン等のポリアミン類並びに水等を挙げることができる。

【００９１】

これらの中でも好ましい鎖延長剤は、得られるポリウレタンの物性のバランスが好ましい点、工業的に安価に多量に入手が可能な点で、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，４－ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、エチレンジアミンおよび１，３－ジマイノプロパン等を挙げることができる。これらの鎖延長剤は単独で用いることも、または２種以上を組み合わせ用いることも可能である。

【００９２】

＜２－１－３．鎖停止剤＞

又、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。該鎖停止剤としては、例えば、水酸基を有するエタノール、プロパノール、ブタノールおよびヘキサノール等の脂肪族モノオール；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およびジエタノールアミン等の脂肪族モノアミンが挙げられる。これらは単独使用でも２種以上の併用でもよい。

【００９３】

＜２－１－４．触媒＞

これらのポリウレタン形成反応において、トリエチルアミン、Ｎ－エチルモルホリンおよびトリエチレンジアミンなどのアミン系触媒またはトリメチルチンラウレートおよびジ

ブチルチンジラウレートなどのスズ系触媒などのスズ系の化合物、並びに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。

【００９４】

＜２－１－５．ポリオール＞

本発明のポリカーボネートジオールに加えて必要に応じて公知のポリオールを併用することも可能である。その際に使用可能な公知のポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）などのポリオキシアルキレングリコール類；ビスフェノールＡまたはグリセリンのエチレンオキシド付加物およびプロピレン付加物などのポリアルコールのアルキレンオキシド付加物類；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およびポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

【００９５】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、コハク酸およびフマル酸などの二塩基酸、並びにエチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールおよびトリメチロールプロパン等のグリコール類から得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

【００９６】

また、ポリカーボネートジオールとしては、例えば、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、シクロヘキサンジメタノールおよび２－メチルプロパンジオールから製造される、ホモポリカーボネートジオールおよび共重合ポリカーボネートジオール等が使用可能なポリカーボネートジオールとして挙げられる。

＜２－１－６．溶剤＞

ポリウレタン形成反応には、溶剤を用いてもよい。好ましい溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤；テトラヒドロフランおよびジオキサン等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル系溶剤；並びにトルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤等が挙げられる。

【００９７】

これら溶剤は、単独で用いることもまたは２種以上の混合溶媒として用いることも可能である。これらの中でも、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびジメチルスルホキシド等が好ましい。

また、本発明のポリカーボネートジオール、有機ジイソシアネートおよび前記のイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも２個有する低分子量化合物が配合されたポリウレタン樹脂組成物から、水分散液のポリウレタン樹脂を製造することもできる。

【００９８】

＜２－１－７．製造方法＞

前記反応試剤を用いてポリウレタンを製造するには、一般的に実験／工業的に用いられる全ての製造方法が使用できる。

その例としては、本発明のポリカーボネートジオール、有機ポリイソシアネートおよび鎖延長剤を一緒に反応させる方法（以下、一段法という）、並びに、まずポリカーボネートジオールおよび有機ポリイソシアネートを反応させて、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、該プレポリマーと鎖延長剤を反応させる方法（以下、二段法という）等がある。

【００９９】

この中でも二段法は、ポリカーボネートジオールをあらかじめ１当量以上の有機ポリイソシアネート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。

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という利点があり、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離をしっかり行うことができ、ポリウレタンとしての性能を出しやすい特徴がある。

【０１００】

＜２－１－７－１．一段法＞

一段法とは、ワンショット法とも呼ばれ、ポリカーボネートジオール、有機ポリイソシアネートおよ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。

一段法における有機ポリイソシアネート化合物の使用量は、ポリカーボネートジオールの水酸基数と鎖延長剤の水酸基数およびアミノ基数の合計を１当量とした場合、下限は、通常０．７当量であることが好ましく、０．８等量であることがより好ましく、０．９等量であることが更に好ましく、０．９５等量であることが特に好ましい。また、上限は、通常３．０当量であることが好ましく、２．０当量であることがより好ましく、１．５当量であることが更に好ましく、１．１当量であることが特に好ましい。

【０１０１】

前記ポリイソシアネートの使用量を前記上限以下とすることにより、未反応のイソシアネート基が好ましくない反応を起こすのを防ぎ、所望の物性を得やすくなる。また、前記下限以上とすることにより、ポリウレタンおよびポリウレタンウレアの分子量を十分に大きくすることができ、所望の性能を発現することができる。

また、鎖延長剤の使用量は、特に限定されないが、ポリカーボネートジオールの水酸基数からイソシアネート数を引いた数を１当量とした場合、下限は、通常０．７当量であることが好ましく、０．８当量であることがより好ましく、０．９当量であることが更に好ましく、０．９５当量であることが特に好ましい。また、上限は３．０当量であることが好ましく、２．０当量であることがより好ましく、１．５当量であることが更に好ましく、１．１当量であることが特に好ましい。

【０１０２】

前記鎖延長剤の使用量を前記上限以下とすることにより、得られたポリウレタンおよびポリウレタンウレアが硬くなりすぎるのを防ぎ、所望の特性が得られるとともに、溶媒に溶け易く加工し易くなる。また、前記下限以上とすることにより、軟らかくなりすぎるのを防ぎ、十分な強度、弾性回復性能および弾性保持性能を得ることができ、高温特性を向上することができる。

【０１０３】

＜２－１－７－２．二段法＞

二段法は、プレポリマー法とも呼ばれる方法である。二段法では、あらかじめ有機ポリイソシアネート化合物とポリカーボネートジオールとを反応当量比＝１．０～１０．００で反応させた末端がイソシアネート基となったプレポリマーを製造する。次いでこれに多価アルコールおよびアミン化合物等の活性水素を有する鎖延長剤を加えることにより、ポリウレタンを製造する。

【０１０４】

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）溶媒を用いないで、まず直接ポリイソシアネート化合物とポリカーボネートジオールとを反応させてプレポリマーを合成し、該プレポリマーをそのまま以降の鎖延長反応に使用する。

【０１０５】

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

（３）初めから溶媒を用いてポリイソシアネートとポリカーボネートジオールとを反応させ、その後溶媒中で鎖延長反応を行う。

（１）の場合には、鎖延長剤と作用させるにあたり、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および鎖延長剤を導入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。

【０１０６】
二段法における有機ポリイソシアネートの使用量は、ポリカーボネートジ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、下限が通常１．０であることが好ましく、１．０５であることがより好ましく、上限が通常１０．０であることが好ましく、５．０であることがより好ましく、３．０の範囲であることが更に好ましい。
この有機ポリイソシアネートの使用量を前記上限以下とすることにより、過剰のイソシアネート基が副反応を起こしてポリウレタンの物性に好ましくない影響を与えるのを防ぐことができる。また、前記下限以上とすることにより、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がり、十分な強度および熱安定性が得られる。
【０１０７】
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の当量に対して、下限が通常０．１であることが好ましく、０．５であることがより好ましく、０．８であることが更に好ましい。また、上限が通常５．０であることが好ましく、３．０であることがより好ましく、２．０であることが更に好ましい。
又、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またはアルコールを共存させてもよい。
【０１０８】
鎖延長反応は通常、各成分を０～２５０℃で反応させることが好ましい。鎖延長反応の温度は、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。鎖延長反応の温度を０℃以上とすることにより、反応の進行が十分となり、原料および重合物の溶解性が十分であり、生産性が向上する。また２５０℃以下とすることにより、副反応およびポリウレタン樹脂の分解を抑制することができる。鎖延長反応は、減圧下脱泡しながら行ってもよい。
【０１０９】
又、鎖延長反応は必要に応じて、触媒および安定剤等を添加することもできる。
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、塩酸およびスルホン酸等が挙げられる。
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、ジ・ベータナフチルフェニレンジアミンおよびトリ（ジノニルフェニル）ホスファイト等が挙げられる。
しかしながら、鎖延長剤が短鎖脂肪族アミン等の反応性の高いものの場合は、触媒を添加せずに実施することが好ましい。
【０１１０】
＜２－１－８．水系のポリウレタンエマルション＞
本発明のポリカーボネートジオールを用いて、水系のポリウレタンエマルションを製造することも可能である。
その場合、ポリカーボネートジオールと有機ポリイソシアネートを反応させ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を有する化合物を混合してプレポリマーを形成し、これを鎖延長剤と反応させてポリウレタンエマルションとする。
前記少なくとも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を有する化合物の親水性官能基とは、アルカリ性基で中和可能な基であり、例えば、カルボン酸基およびスルホン酸基等が挙げられる。
【０１１１】
また、前記イソシアネート反応性の基とは、水酸基、１級アミノ基および２級アミノ基等の一般的にイソシアネートと反応して、ウレタン結合または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。
具体的には、２，２'－ジメチロールプロピオン酸、２，２－メチロール酪酸および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、シスチンおよび３，５－ジアミノカルボン酸等が挙げられる。

【０１１２】
前記少なくとも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を有する化合物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、トリブチルアミンおよびトリエタノールアミン等のアミン、並びに水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび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。
【０１１３】
水系ポリウレタンエマルシ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を有する化合物の使用量は、水に対する分散性能を上げるために、その下限は、本発明のポリカーボネートジオールの重量に対して通常１％であることが好ましく、５％であることがより好ましく、１０％であることが更に好ましい。
【０１１４】
一方、本発明のポリカーボネートジオールの特性を維持するために、その上限は通常５０％であることが好ましく、４０％であることがより好ましく、３０％であるであることが更に好ましい。
また、水系ポリウレタンエマルションの合成または保存にあたり、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およびスルホこはく酸エステルなどに代表されるアニオン性界面活性剤、第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩、第四級アミン塩およびピリジニウム塩などのカチオン系界面活性剤、またはエチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコールまた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。
【０１１５】
プレポリマーを鎖延長剤と反応させてポリウレタンエマルションとする際、プレポリマーを必要に応じて中和した後、水中に分散させてもよい。
このようにして製造された水系ポリウレタンエマルションは、いろいろな用途に使用することが可能である。特に、最近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も従来品からの代替が可能である。
【０１１６】
具体的な用途としては、例えば、水系塗料、接着剤、合成皮革および人工皮革への利用が好適である。特に、本発明のポリカーボネートジオールを用いて製造される合成皮革および人工皮革は、ポリカーボネートジオールの末端が$HOCH_2C(CH_3)_2-$という構造を有しており、柔軟性、弾性および低温伸縮性に優れ、皮革としたときの風合いが良くなることから、従来のポリカーボネートジオールを使用する場合より優位に利用することが可能である。
【０１１７】
＜２－１－９．その他の添加剤＞
本発明のポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンには、熱安定剤および光安定剤、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、老化防止剤並びに無機フィラー等の添加剤を、本発明のポリウレタンの特性を損なわない範囲で、添加または混合することができる。
【０１１８】
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、芳香族またはアルキル基置換芳香族エステルおよび次亜燐酸誘導体、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並びに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およびチオジプロピオン酸エステル系等のイオウを含む化合物；スズマレートおよび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。
【０１１９】
ヒンダードフェノール化合物の具体例としては、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０(商品名:チバガイギー社製)およびＩｒｇａｎｏｘ１５２０(商品名:チバガイギー社製)等が挙げられる。燐系化合物としては、ＰＥＰ－３６、ＰＥＰ－２４Ｇ、ＨＰ－１０［いずれも商品名:旭電化(株)製］およびＩｒｇａｆｏｓ　１６８(商品名:チバガイギー社製)等が挙げられる。
【０１２０】
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）および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。
光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系およびベンゾフェノン系化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、「ＴＩＮＵＶＩＮ６２２ＬＤ」、「ＴＩＮＵＶＩＮ７６５」（以上、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）、「ＳＡＮＯＬ　ＬＳ－２６２６」および「ＳＡＮＯＬ　ＬＳ－７６５」（以上、三共社製）等が使用可能である。
【０１２１】
紫外線吸収剤としては、例えば、「ＴＩＮＵＶＩＮ３２８」および「ＴＩＮＵＶＩＮ２３４」（以上、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）等が挙げられる。
着色剤としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料および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、酸化鉄およびマイカなどの無機顔料；並びに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、ジオキサゾン系およびフタロシアニン系等の有機顔料等が挙げられる。
【０１２２】
無機フィラーとしては、例えば、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、メラミンおよび白土等が挙げられる。
難燃剤としては、例えば、燐およびハロゲン含有有機化合物、臭素また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並びに酸化アンチモン等の添加および反応型難燃剤が挙げられる。
【０１２３】
これらの添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。
これらの添加剤の添加量は、ポリウレタンに対し重量％で、下限が、０．０１％であることが好ましく、０．０５％であることがより好ましく、０．１％であることが更に好ましい。また、上限は、１０％であることが好ましく、５％であることがより好ましく、１％であるであることが更に好ましい。
【０１２４】
＜２－２．ポリウレタンフィルムおよび板＞
本発明のポリウレタンを使用してポリウレタンフィルムを製造する場合、該フィルムの厚さは、通常下限が１０μｍであることが好ましく、２０μｍであることがより好ましく、３０μｍであることが更に好ましい。また、上限は通常１０００μｍであることが好ましく、５００μｍであることがより好ましく、１００μｍであることが更に好ましい。
【０１２５】
ポリウレタンフィルムの厚さを前記上限以下とすることにより、十分な透湿性が得られる。また、下限以上とすることにより、ピンホールの発生を抑え、フィルムがブロッキングするのを防ぎ、取り扱い易い。
又、前記ポリウレタンフィルムは、医療用粘着フィルム、衛生材料、包装材および装飾用フィルム並びにその他透湿性素材等に好ましく用いることができる。又、フィルムは布および不織布等の支持体に塗布したものでもよい。この場合、ポリウレタンフィルム自体の厚さは、１０μｍよりもさらに薄くてもよい場合がある。
【０１２６】
また、本発明のポリウレタンを使用してポリウレタン板を製造することも可能である。

その場合の板の厚みは、上限は特に制限はなく、下限は通常０．５ｍｍであることが好ましく、１ｍｍであることがより好ましく、３ｍｍであることが更に好ましい。

本発明のポリウレタンの引張破断伸度は、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した場合、下限が通常３００％であることが好ましく、４００％であることがより好ましく、５００％であることが更に好ましい。また、上限は通常１２００％であることが好ましく、１０００％であることがより好ましく、８００％であることが更に好ましい。

【０１２７】

前記ポリウレタンの引張破断伸度を前記下限値以上とすることにより、得られるウレタンがより柔軟なものになり、合成皮革などにした場合風合いを向上することができる。

本発明のポリウレタンの引張強度に関しては、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定して３００％モジュラスで評価した場合、下限が通常０．１ＭＰａ以上であることが好ましく、０．５ＭＰａ以上であることがより好ましく、１ＭＰａ以上であることが更に好ましい。

【０１２８】

また、上限は通常２０ＭＰａ以下であることが好ましく、１５ＭＰａ以下であることがより好ましく、１０ＭＰａ以下であることが更に好ましく、９ＭＰａ以下である特に好ましい。前記ポリウレタンの引張強度を前記上限値以下とすることにより、十分な柔軟性が得られる。特に、９ＭＰａ以下とすることにより、得られるウレタンが硬くなるのを防ぎ、触感を向上することができる。

【０１２９】

また、本発明のポリウレタンの引張破断応力に関しては、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０μｍの短冊状のサンプルで、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃、相対湿度５５％で測定した場合で、下限が通常４０ＭＰａであることが好ましく、４５ＭＰａであることがより好ましく、５０ＭＰａであることが更に好ましい。また、上限は通常８０ＭＰａであることが好ましく、７５ＭＰａであることがより好ましく、７０ＭＰａであることが更に好ましい。

【０１３０】

弾性保持率に関しては、２３℃における３００％伸長－収縮繰り返し試験において、１回目の伸長時の１５０％伸長における応力に対する１回目の収縮時の１５０％伸長における応力の比で定義される弾性保持率（Ｈｒ１／Ｈ１）が、通常１０％以上であることが好ましく、２０％以上であることがより好ましく、３０％以上であることが更に好ましく、４０％以上であることが特に好ましい。

【０１３１】

同じく５回目の伸長時の１５０％伸長における応力に対する５回目の収縮時の１５０％伸長における応力の比で定義される弾性保持率（Ｈｒ５／Ｈ５）が、通常３０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることが更に好ましく、８５％以上であることが特に好ましい。

又、２３℃における３００％伸長－収縮繰り返し試験において、１回目の伸長時の１５０％伸長における応力に対する２回目の伸長時の１５０％伸長における応力の比で定義される弾性保持率（Ｈ２／Ｈ１）は、通常２０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがより好ましく、５０％以上であることが更に好ましく、６０％以上であることが特に好ましい。

【０１３２】

＜２－３．ポリウレタン成形物および用途＞

本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、多様な特性を発現させることができ、フォーム、エラストマー、塗料、繊維、接着剤、床材、シーラント、医療用材料、人工皮革、コーティング剤および水系ポリウレタン塗料等に広く用いることがで

きる。
【０１３３】
特に、人工皮革、合成皮革、水系ポリウレタン、接着剤、医療用材料、床材およびコーティング材等の用途に、本発明のポリカーボネートジオールを使用して製造した柔軟なポリウレタンを用いると、風合および機能等が向上する。
＜２－３－１．注型ポリウレタンエラストマー＞
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、注型ポリウレタンエラストマーに使用できる。例えば、圧延ロール、製紙ロール、事務機器および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、台車および運搬車等のソリッドタイヤ並びにキャスター等が挙げられる。また、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、鉱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、サイクロンコーンおよびサイクロンライナー等が挙げられる。さらに又、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、スノープラウ、歯付ベルトおよびサーフローラー等にも使用できる。
【０１３４】
＜２－３－２．熱可塑性エラストマー＞
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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、水処理機器および産業用ロボット等におけるチューブおよびホース類、スパイラルチューブ並びに消防ホース等に使用できる。
【０１３５】
又、丸ベルト、Ｖベルトおよび平ベルト等のベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器および印刷機械等に用いられる。又、履物のヒールトップおよび靴底、カップリング、パッキング、ボールジョイント、ブッシュ、歯車およびロール等の機器部品、スポーツ用品、レジャー用品並びに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、例えば、オイルストッパー、ギアボックス、スペーサー、シャーシー部品、内装品およびタイヤチェーン代替品等が挙げられる。又、キーボードフィルム、自動車用フィルム等のフィルム、カールコード、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ー、バインダー、合成皮革、ディピンイング製品および接着剤等に使用できる。
【０１３６】
＜２－３－３．溶剤系二液型塗料＞
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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、化粧合板およびスポーツ用品等の木材製品に適用できる。又、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。
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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、紫外線硬化型塗料および水系ウレタン塗料等の成分として使用可能である。
【０１３７】
例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリッパブルペイント、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および食品缶用ホワイトコート等に適用できる。
【０１３８】
＜２－３－４．接着剤＞
本発明で製造されるポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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、木材および構造部材等に適用でき、又、低温用接着剤および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を接着剤として使用する場合の形態としては、得られたポリウレタンを溶剤に溶解して溶剤型接着剤として使用することも、溶剤を用いずにホットメルト型接着剤として使用することも可能である。

【０１３９】

溶剤を使用する場合の使用可能な溶剤としては、得られるウレタンの特性に合った溶剤であれば特にその制限はなく、水系溶剤、有機系溶剤ともに使用することが可能である。特に、最近は、環境への負荷の軽減から水性ポリウレタンエマルションを水系溶剤に溶解または分散させた水性接着剤の要望が高まっており、本発明のポリウレタンはその目的にも好適に用いることができる。

【０１４０】

さらに本発明のポリウレタンを用いて製造した接着剤には、必要に応じて通常の接着剤で使用される添加剤および助剤は制限なく混合することが可能である。

添加剤としては、例えば、顔料、溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機および有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材並びに触媒等が挙げられる。

【０１４１】

添加剤の配合方法は、攪拌および分散等公知の方法が採用可能である。このようにして得られる本発明の接着剤は、鉄、銅、アルミニウム、フェライトおよびメッキ鋼板などの金属材料、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂および塩化ビニル樹脂等の樹脂材料、並びにガラスおよびセラミック等の無機材料を効率良く接着することができる。

【０１４２】

＜２－３－５．バインダー＞

本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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、レジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォームおよびガラス繊維サイジング等に使用可能である。

【０１４３】

＜２－３－６．繊維加工剤＞

本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、繊維加工剤の成分として、防縮加工、防皺加工および撥水加工等に使用できる。

＜２－３－７．弾性繊維＞

本発明のポリウレタンを弾性繊維として使用する場合、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のち溶融させ、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。

【０１４４】

本発明のポリウレタン弾性繊維を溶融紡糸により得る場合、紡糸温度は２５０℃以下であることが好ましく、２３５℃以下であることがより好ましい。また、２００℃以上であることが好ましい。

本発明のポリウレタン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することもできる。他繊維としては、例えば、ポリアミド繊維、ウール、綿およびポリエステル繊維など従来公知の繊維が挙げられる。中でも、本発明ではポリエステル繊維が好ましく用いられる。

【０１４５】

また、本発明のポリウレタン弾性繊維は、染着タイプの分散染料を含有していてもよい。

本発明のポリウレタン弾性繊維の具体的な利用分野としては、例えば、水着、スキーウェアー、サイクリングウェアー、レオタード、ランジェリー、ファンデーション、肌着、帽子、手袋、パンティストッキングおよび靴下等の衣料（用）品、包帯およびサポーター等の医療品、並びにテニスラケットのガット、一体成形加工用カーシート地糸およびロボ

ットアーム用金属被覆糸などの非衣料品等が挙げられる。
【０１４６】
＜２－３－７．シーラント・コーキング＞
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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目地、ＡＬＣ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および自動車用シーラント等に使用できる。
【０１４７】
＜２－３－８．医療用材料＞
本発明のポリウレタンおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、医療用材料としての使用が可能である。例えば、チューブ、カテーテル、人工心臓、人工血管および人工弁等の血液適合材料、並びにカテーテル、チューブ、バッグ、手術用手袋および人工腎臓ポッティング材料等の使い捨て素材として使用することができる。
【０１４８】
＜２－３－９．活性エネルギー線硬化性樹脂組成物など＞
本発明のポリウレタン、ポリウレタンウレアおよびそのウレタンプレポリマー溶液は、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および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。
【０１４９】
特に、本発明のウレタン化合物の末端をラジカル重合基により変成させて得られる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型成型品用途に広く用いることができる。中でも、ラジカル重合基が（メタ）アクリレートであるウレタン（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は、硬化させて硬化膜とした場合に、耐汚染性およびハンドリング性に優れるという特徴を有する。
【０１５０】
ウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーは、本発明のポリカーボネートジオールの他に、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に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、上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）イソシアヌレート等のポリイソシアネートも挙げられる。
【０１５１】
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。
さらに本発明のポリカーボネートジオールに加えて、必要に応じて、例えば、〈２－１－５〉に記載のポリオール、または〈２－１－２〉に記載の低分子量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。
【０１５２】
本発明のポリカーボネートジオールを用いたウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーを製造する方法は任意の方法を採用でき、特に限定されるものではないが、例えば、下記（１）～（３）の方法等が挙げられる。
（１）ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート成分以外の成分を、イソシアナト基が過剰となるような条件下で反応させたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを得て、次いで該イソシアネート末端ウレタンプレポリマーとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート成分とを反応させるプレポリマー法。
（２）全成分を同時に一括添加して反応させるワンショット法。
（３）ポリイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとを先に反応させ、分子中に（メタ）アクリロイル基とイソシアナト基とを同時に有するウレタン（メタ）

アクリレートプレポリマーを合成した後、該ウレタン（メタ）アクリレートプレポリマーに、本発明のポリカーボネートジオールと必要に応じて添加成分を反応させる方法。

【０１５３】

前記（１）～（３）の方法のうち、分子量が制御可能で両末端にアクリロイル基が導入可能であることから、（１）の方法が好ましい。この付加反応の際に有効な公知の触媒は、任意に使用可能である。

本発明のポリカーボネートジオールを原料として製造されるウレタン（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、本発明のポリカーボネートジオールを原料として製造されるウレタン（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加剤並びに他の添加剤などを混合してもよい。

【０１５４】

本発明のポリカーボネートジオールを原料として製造されるウレタン（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等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る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装材並びに自動車および家電等の各種部材等に有効に適用することが可能である。

【０１５５】

本発明のポリカーボネートジオールは、ポリエステル系エラストマー、つまり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または脂肪族カーボネートからなるソフトセグメントとを主な構成成分とする、ポリエーテル、ポリエステルまたはポリカーボネート・エステルブロック共重合体のカーボネート成分として使用することが出来る。

【０１５６】

本発明のポリカーボネートジオールを原料として使用すると、ソフトセグメントが、脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルを用いた場合に比べて、耐熱性および耐水性等の物性に優れる。また、公知のポリカーボネートジオールと比較しても、溶融時の流動性、つまりブロー成形および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カーボネートエステルエラストマーとなる。したがって、繊維、フィルムおよびシートをはじめとする各種成形材料、例えば、弾性糸並びにブーツ、ギヤ、チューブおよびパッキンなどの成形材料に好適に用いることができる。

【０１５７】

具体的には、例えば、耐熱性および耐久性を要求される、自動車および家電部品等などのジョイントブーツ、並びに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。

【実施例】

【０１５８】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を更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。

［評価方法］

次に本発明の評価方法について説明する。

ポリカーボネートジオールの各物性は下記の方法で測定した。

○数平均分子量

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。

○共重合組成比の分析

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。

○末端フェニル基の分析

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。検出限界は、サンプル全体の重量に対するフェノキシ基（ＰｈＯ－）の重量として５００ｐｐｍである。

○エーテル結合の分析

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定した。検出限界は、サンプル全体の重量に対するエーテル基（－ＣＨ２ＯＣＨ２－）の重量として５００ｐｐｍである。

○式（Ｉ）の値

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。

○副生した環状カーボネート

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。

○残留原料ジオール、副生フェノール（実施例１、２－１（副生フェノールのみ）、６、７、比較例３－１（副生フェノールのみ）、比較例４）

生成物を$CDCl_3$に溶解して４００ＭＨｚ ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＢＲＵＫＥＲ製ＡＶＡＮＣＥ４００）を測定、その積分値より算出した。その際の検出限界は、サンプル全体の重量に対する原料ジオールまたはフェノールの重量として、フェノールは５００ｐｐｍ、１，４－ブタンジオールは０．１ｗｔ％、ネオペンチルグリコールは５００ｐｐｍである。

○残留原料ジオール、副生フェノール（実施例２－１（残留原料ジオールのみ）、３－１、４－１、比較例３－１（残留原料ジオールのみ））

生成物をＴＨＦに溶解してＧＰＣ測定（カラム（東ソー株式会社製）：ＴＳＫｇｅｌＧ２０００ＨＸＬ＊４連、溶離液；ＴＨＦ、カラム温度；４０℃、流速；１ｍＬ／分）を実施、その定量値より含有量を算出した。その際の検出限界は、サンプル全体の重量に対する原料ジオールまたはフェノールの重量として、フェノールは５０ｐｐｍ、１，６－ヘキサンジオールは２００ｐｐｍ、ネオペンチルグリコールは２００ｐｐｍである。

○残留原料ジオール（実施例５－１）； 生成物を水/アセトニトリルの混合溶媒に溶解してＬＣ測定（カラム（株式会社資生堂製）： CAPCELLPAK ３μｍ １５０ｍｍＬ×４．６ｍｍＩ．Ｄ．、溶離液； 水/アセトニトリルの混合溶媒、 カラム温度； ２５℃、 流速； ０．８ｍＬ／分、注入量； ５０μＬ）を実施、その定量値より含有量を算出した。その際の検出下限は、サンプル全体の重量に対する原料ジオールの重量として、１，６－ヘキサンジオールは０．１ｗｔ％、ネオペンチルグリコールは０．１ｗｔ％である。

○副生フェノール（実施例５－１）； 生成物をアセトニトリルに溶解してＬＣ測定（カラム（株式会社資生堂製）： CAPCELLPAK ３μｍ ７５ｍｍＬ×４．６ｍｍＩ．Ｄ．、溶離液； 水/アセトニトリルの混合溶媒、 カラム温度； ４０℃、 流速； １．０ｍＬ／分、注入量； １０μＬ）を実施、その定量値より含有量を算出した。その際の検出下限は、サンプル全体の重量に対するフェノールの重量として１０ｐｐｍである。

○粘度

米国ブルックフィールド社製のデジタル粘度計 ＤＶ－ＩＩ（コーンプレートタイプ）を用い、４０℃で測定した。

○色度（ＡＰＨＡ値）

キシダ化学社製 色度標準液（１０００度）を希釈して作成した液とポリカーボネートジオールを内径２０ｍｍの比色管に入れて比較することにより求めた。

○水酸基価の測定

下記の手法により測定、算出した。

○無水フタル酸法（実施例２－１、比較例３－１）：無水フタル酸１４ｇをピリジン１００ｍＬに溶解させフタル化剤を調製した。このフタル化剤５ｍＬにポリカーボネートジオールを１．５０－１．６０ｇを溶かし１００℃で１時間反応させた。この反応液を室温に冷却した後にＴＨＦ／Ｈ２Ｏ（７５／２５）混合溶媒２５ｍＬで希釈した。この液を１Ｎ

水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定、変曲点を検出するまでに用いた水酸化ナトリウム水溶液の量を求めた。またフタル化剤５ｍＬをＴＨＦ／Ｈ２Ｏ（７５／２５）混合溶媒２５ｍＬで希釈した溶液についても同様の滴定（ブランク試験）を行った。
○無水酢酸法（実施例３－１、４－１、５－１）：ＪＩＳ　Ｋ１５５７－１：２００７に準じて測定、算出した。無水酢酸６４ｍＬ、乾燥ピリジン５００ｍＬを混合し、更にイミダゾール８．０ｇを加え、アセチル化試薬を調製した。試料の使用量（ｍ）を下記式にしたがって決め、試料を測り取った。

【０１５９】

ｍ(g)＝５６１×０．９８／予想水酸基価(mgKOH/g)×０．６

ｍ(g)＝０．００９８×予想数平均分子量／分子中の水酸基数×０．６

試料にアセチル化試薬１５.０ｍＬを加え、１３０℃で１時間還流加熱を行った。この反応液を室温に冷却した後にＴＨＦ／Ｈ２Ｏ（５０／５０）混合溶媒８０ｍＬで希釈した。この液を０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定、変曲点を検出するまでに用いた水酸化ナトリウム水溶液の量を求めた。またアセチル化試薬１５．０ｍＬをＴＨＦ／Ｈ２Ｏ（５０／５０）混合溶媒８０ｍＬで希釈した溶液についても同様の滴定（ブランク試験）を行った。

【０１６０】

得られた水酸化ナトリウム水溶液の容量から下記の式で水酸基価を求めた。また、この水酸基価から数平均分子量を算出した。

【０１６１】

【数１】

○無水フタル酸法：

$$\text{OH価 (mgKOH/g)} = \frac{56.1\times(B-A)\times f}{S}$$

Ａ　：　本試験の滴定に要した　１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量（ｍＬ）
Ｂ　：　空試験の滴定に要した　１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量（ｍＬ）
ｆ　：　１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の力価
Ｓ　：　試料（ｇ）

【０１６２】

【数２】

○無水酢酸法：

$$\text{OH価 (mgKOH/g)} = \frac{56.1\times(B-A)\times 0.5\times f}{S}$$

Ａ　：　本試験の滴定に要した　０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量（ｍＬ）
Ｂ　：　空試験の滴定に要した　０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量（ｍＬ）
ｆ　：　０．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の力価
Ｓ　：　試料（ｇ）

【０１６３】

ポリウレタン物性は下記の方法で測定した。
○重量平均分子量
得られたポリウレタン溶液の分子量測定は、（株）島津製作所製ＧＰＣ装置(カラム（東ソー株式会社製）ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｎ、溶媒は臭化リチウム添加ジメチルアセトアミド）を使用し、標準ポリスチレン換算重量平均分子量を分子量とした。
○溶液粘度

得られたポリウレタン溶液の粘度は、東機産業（株）製ＴＶ－２２形粘度計（コーンプレートタイプ）を用い、２５℃にて測定した。

○フィルム物性

ポリウレタン樹脂試験片は幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、厚み５０～１００μｍの短冊状とし、引張試験機[（株）オリエンテック製テンシロンＲＴＣ－１２１０Ａ]を用いて測定した。チャック間距離５０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／分にて、温度２３℃（相対湿度５５％）の条件下で実施した。

［実施例１］

撹拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた５０mL反応管に、１，４－ブタンジオール：４．５ｇ、ネオペンチルグリコール：６．２ｇ、ジフェニルカーボネート：２１．４ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：５ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。２００℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解し、３０分間反応させた。

【０１６４】

その後、５時間３０分かけて圧力を３ｔｏｒｒまで下げつつ、留出してきたフェノールおよび未反応のジオールを除いていった。次に２００℃、３ｔｏｒｒに保持したまま３０分間反応させ、ポリカーボネートジオールの分子量を上げながら副生したネオペンチルグリコールカーボネートを留出させた。

得られたポリカーボネートジオール生成物の収量は９．６ｇであった。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールの^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定から求めた数平均分子量は２２００、１，４－ブタンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は４９／５１、ポリカーボネートジオール末端の１，４－ブタンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は２８／７２であり、下記式（Ｉ）の左辺の値は１．４１であった。

｛（ポリマー末端の（Ａ）のモル数）／（ポリマー末端の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝／｛（ポリマー中の（Ａ）のモル数）／（ポリマー中の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝＞１．２　　・・・・（Ｉ）

得られたポリカーボネートジオール生成物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。Ｅ型粘度計で測定した粘度は４０℃で１００Ｐａ・ｓであった。

【０１６５】

さらにポリカーボネートジオール混合物中に含まれる不純物を^{1}Ｈ－ＮＭＲで定量したところ、原料ジオールである１，４－ブタンジオールとネオペンチルグリコールが合わせて０．５ｗｔ％、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが３．０ｗｔ％含有されていたが、フェノキシ末端となったポリマーや、エーテル結合を含むポリマー、フェノールは検出されなかった。また、ＩＣＰにより測定した金属量は、Ｍｇが６０重量ｐｐｍであった。

【０１６６】

［比較例１］

撹拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた５０mL反応管に、１，４－ブタンジオール：４．５ｇ、ネオペンチルグリコール：６．２ｇ、エチレンカーボネート：１３．２ｇ、テトラブチルチタネートの１，４－ブタンジオール溶液（３．５％Ｔｉ）：３５ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。１００℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解した後、３０分間かけて１５０℃、１５０ｔｏｒｒとした。

【０１６７】

その後、４時間３０分かけて温度および圧力を１６０℃、５０ｔｏｒｒとし、留出してきたエチレングリコールおよび未反応のジオール・カーボネートを除いていった。次に１時間かけて２１０℃、３ｔｏｒｒとした後、２時間反応させたところで反応溶液のサンプリングを行い、ＮＭＲを測定した。

しかし、得られたポリカーボネートジオールには１，４－ブタンジオールしか導入されておらず、ネオペンチルグリコールは重合鎖には導入されなかった。

【０１６８】

得られたポリカーボネートジオール生成物の性状は常温で固体あった。

［比較例２］

攪拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた５０mL反応管に１，４－ブタンジオール：４．５ｇ、ネオペンチルグリコール：６．２ｇ、ジメチルカーボネート：１３．５ｇ、テトラブチルチタネートの１，４－ブタンジオール溶液（３．５％Ｔｉ）：３５ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。１００℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解した後、１時間反応させた。

【０１６９】

その後、３時間かけて温度を２００℃まで変えながら、留出してきたメタノールおよび未反応のジオールを除いていった。次に圧力を１００ｔｏｒｒまで３０分間かけて変更した後、１時間３０分間反応させながら未反応のジオールを留出した。最後に３ｔｏｒｒまで１時間かけて変更した後にサンプリングを行い、ＮＭＲを測定した。

しかし、得られたポリカーボネートジオールには１，４－ブタンジオールしか導入されておらず、ネオペンチルグリコールは含まれていなかった。得られたポリカーボネートジオール生成物の性状は常温で固体あった。

【０１７０】

以上のとおり、実施例１で製造されたポリカーボネートジオールは、常温で粘性液体であり、流動性が認められた。一方、比較例１および２で製造されたポリカーボネートジオールは、常温で固体であり、取り扱い性が極めて悪いものであった。

［実施例２－１］

攪拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた１Ｌガラス製セパラブルフラスコに１，６－ヘキサンジオール：１９５．０ｇ、ネオペンチルグリコール：２０７．４ｇ、ジフェニルカーボネート：７１５．０ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：４．６ｍｇを入れ、窒素で置換した。内温１６０℃まで昇温して内容物を加熱溶解し、６０分間反応させた。

【０１７１】

その後、２時間かけて圧力を２ｔｏｒｒまで下げつつ、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。次に１６０℃、２ｔｏｒｒで６０分間保持し、ポリカーボネートジオールの重合度を上げる反応を行った。更に１３０℃で圧力を１０～２０ｔｏｒｒに保持したまま窒素にて１２時間バブリングしフェノールを除きながら反応を継続した。

【０１７２】

得られたポリカーボネートジオール生成物の収量は４５２．６ｇであった。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールの水酸基価から求めた数平均分子量は２０１２、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は４９／５１、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は３３／６７であり、下記式（Ｉ）の左辺の値は１．３１であった。

【０１７３】

｛（ポリマー末端の（Ａ）のモル数）／（ポリマー末端の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝／｛（ポリマー中の（Ａ）のモル数）／（ポリマー中の（Ａ）のモル数と（Ｂ）のモル数の和）｝＞１．２　・・・・（Ｉ）

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。Ｅ型粘度計で測定した粘度は４０℃で５９Ｐａ・ｓであった。

【０１７４】

さらにＧＰＣで定量したポリカーボネートジオール混合物中に含まれる不純物量は原料ジオールである１，６－ヘキサンジオールとネオペンチルグリコールが合わせて０．９ｗｔ％であった。

一方、^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが２．５ｗｔ％含有されていることが分かったが、フェノキシ末端となったポリマーや、

エーテル結合を含むポリマー、フェノールは検出されなかった。

【０１７５】

［実施例２－２］

あらかじめ融点以上（例えば７０℃）に加温した実施例２－２で製造したポリカーボネートジオール［１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールから製造。水酸基価より算出した数平均分子量２０１２、上記（１）式の左辺の値１．３１］８０．５ｇを１Ｌセパラブルフラスコに入れ、５５℃設定のオイルバスにフラスコを浸して加温しつつジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を加えて溶解させた。

【０１７６】

約１００ｒｐｍで攪拌を開始し、１，４－ブタンジオール３．６ｇおよび、ネオスタンＵ－８３０（日東化成株式会社製）を０．０１４ｇ滴下した。次いでジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を液温が７０℃を超えないような速度で２０．１ｇ滴下した。その後、ＧＰＣで測定する重量平均分子量で１５万を超える程度までＭＤＩを徐々に０．７ｇまで滴下し、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。

【０１７７】

このポリウレタン溶液の粘度は、重量平均分子量が１５万換算で３万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが８．０ＭＰａ、引張破断応力が７４ＭＰａ、引張破断伸度は５５０％であった。

【０１７８】

［実施例３－１］

攪拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた１Ｌガラス製セパラブルフラスコに１，６－ヘキサンジオール：２１３．１ｇ、ネオペンチルグリコール：１８５．９ｇ、ジフェニルカーボネート：７１３．１ｇ、酢酸マグネシウム４水和物（２１０ｍｇ）を水（２５ｍＬ）に溶解した水溶液：４．２ｍＬを入れ、窒素で置換した。内温１５０℃まで昇温して内容物を加熱溶解した後、３０分間かけて内温を１６０℃まで昇温しながら反応させた。

【０１７９】

その後１６０ｔｏｒｒまで圧力を下げてから、２時間かけて圧力を３ｔｏｒｒまで下げつつ、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。次に１５０℃、１０ｔｏｒｒに保持したまま窒素にて１０時間バブリングし、フェノールを除きながら反応を継続した。

得られたポリカーボネートジオール生成物の収量は４５４．３ｇであった。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールの水酸基価から求めた数平均分子量は１９１５、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は５２／４８、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は３３／６７であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．４０であった。

【０１８０】

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。ＧＰＣによる定量測定により、ポリカーボネートジオール混合物中に含まれる不純物量は、原料ジオールである１，６－ヘキサンジオールが０．０６ｗｔ％、ネオペンチルグリコールが１．４ｗｔ％、フェノールが０．０５ｗｔ％含有されていた。

さらに^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが２．５ｗｔ％含有していたが、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。

【０１８１】

［実施例４－１］

実施例３－１で製造したポリカーボネートジオール［水酸基価より算出した数平均分子

量１９１５、上記（Ｉ）式の左辺の値１．４０］を１２０℃で保温し、流動性をもたせた。その後、７．５ｇ／ｍｉｎの流量で薄膜蒸留（温度：１８０℃、圧力：４０Ｐａ、回転速度：５００ｒｐｍ）を行った。

【０１８２】

薄膜蒸留後のポリカーボネートジオールの水酸基価から求めた数平均分子量は２００８、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は５２／４８、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は３３／６７であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．４０であった。

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性は認められた。ＧＰＣによる定量測定により、ポリカーボネートジオール混合物中に含まれる不純物量は、原料ジオールである１，６－ヘキサンジオールは検出限界以下、ネオペンチルグリコールが０．１ｗｔ％、フェノールが０．００５ｗｔ％含有されていた。

【０１８３】

さらに^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが０．５ｗｔ％含有していたが、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。

［実施例４－２］

あらかじめ融点以上（例えば７０℃）に加温した実施例４－１で製造した薄膜蒸留後のポリカーボネートジオール（水酸基価より算出した数平均分子量２００８、上記（Ｉ）式の左辺の値１．４０）６４．３ｇを１Ｌセパラブルフラスコに入れ、５５℃設定のオイルバスにフラスコを浸して加温しつつジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を加えて溶解させた。

【０１８４】

約１００ｒｐｍで攪拌を開始し、１，４－ブタンジオール２．９ｇおよび、ネオスタンＵ－８３０を０．０１４ｇ滴下した。次いでジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を液温が７０℃を超えないような速度で１５．５ｇ滴下した。その後、ＧＰＣで測定する重量平均分子量で１５万を超える程度までＭＤＩを徐々に１．５ｇまで滴下し、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。

【０１８５】

このポリウレタン溶液の粘度は、重量平均分子量が１５万換算で３万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが７ＭＰａ、引張破断応力が５９ＭＰａ、引張破断伸度は５３０％であった。

【０１８６】

［実施例３－２］

実施例３－１で製造した、薄膜蒸留を行う前のポリカーボネートジオール［水酸基価より算出した数平均分子量１９１５、上記（Ｉ）式の左辺の値１．４０］（７６．６ｇ）を用いる以外は実施例４－２と同様にウレタン化反応を実施し、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。

【０１８７】

このポリウレタン溶液の粘度は、重量平均分子量が１５万換算で３万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが１０ＭＰａ、引張破断応力が６１ＭＰａ、引張破断伸度は４８０％であった。

【０１８８】

［実施例５－１］

実施例３－１と同様の装置に同じ原料を同じ量入れ、窒素で置換した。内温１３０℃まで昇温して内容物を加熱溶解した後、４５分間かけて４０ｍｍＨｇまで圧力を下げ、そし

て１時間４０分かけて３０ｔｏｒｒまで圧力を下げた。その後、２時間かけて圧力を３ｔｏｒｒまで下げつつ内温を１６０℃まで昇温し、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。

【０１８９】

得られたポリカーボネートジオール［水酸基価より算出した数平均分子量１９５７、上記（Ｉ）式の左辺の値１．２７、ＡＰＨＡ値２０、不純物量（ＬＣによる定量測定）は１，６－ヘキサンジオールが０．１ｗｔ％、ネオペンチルグリコールが０．１５ｗｔ％、フェノールが０．０２６ｗｔ％含有、さらに^{1}Ｈ－ＮＭＲによる定量からネオペンチルカーボネートが２．３ｗｔ％含有、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは未検出］を１２０℃で保温し、流動性をもたせた。

【０１９０】

その後、８．０ｇ／ｍｉｎの流量で薄膜蒸留（温度：１８０℃、圧力：４０Ｐａ、回転速度：５００ｒｐｍ）を行った。薄膜蒸留後のポリカーボネートジオールの水酸基価から求めた数平均分子量は２０１３、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は５５／４５、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は３９／６１であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．３６であった。

【０１９１】

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性は認められた。ＬＣによる定量測定により、ポリカーボネートジオール混合物中に含まれる不純物量は、原料ジオールである１，６－ヘキサンジオールとネオペンチルグリコールは検出されず、フェノールが０．００１ｗｔ％含有されていた。

さらに^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが０．７ｗｔ％含有していたが、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。また、このもののＡＰＨＡ値は３０であった。

【０１９２】

［実施例５－２］

実施例５－１で製造した、薄膜蒸留を行ったポリカーボネートジオール（水酸基価より算出した数平均分子量２０１３、上記（Ｉ）の左辺の値１．３６）（１０２ｇ）を用い、溶媒としてジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）に代えてジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）を用いる以外は実施例４－２と同様にウレタン化反応を実施し、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。

【０１９３】

このポリウレタン溶液の粘度は、重量平均分子量が１５万換算で２万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが６ＭＰａ、引張破断応力が６０ＭＰａ、引張破断伸度は６２０％であった。

【０１９４】

［比較例３－１］

攪拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた１Ｌガラス製セパラブルフラスコに１，６－ヘキサンジオール３８０．０ｇ、ジフェニルカーボネート６３０．５ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：４．２ｍｇを入れ、窒素置換した。内温１８０℃まで昇温して内容物を加熱溶解し６０分間反応させた。

【０１９５】

その後、２時間かけて圧力を２ｔｏｒｒまで下げつつフェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応を行なった。次に１８０℃、２ｔｏｒｒで６０分間、更にこの圧力を保って１６０℃で２時間、次いで１３０℃で５時間窒素にてバブリングしフェノールを留去しながら反応を継続した。

得られたポリカーボネートジオール生成物の収量は４１５．９ｇであった。このポリカ

ーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールの水酸基価から求めた数平均分子量は１９７６であった。

【０１９６】

得られたポリカーボネートジオール生成物の性状は常温で白色固体であった。４０℃では融解せず、粘度は測定できなかった。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれる不純物をＧＰＣで定量したところ、原料ジオールである１，６－ヘキサンジオールが０．５４ｗｔ％含有されていた。

一方、^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、エーテル結合を含むポリマーが０．０６ｗｔ％含有されていたが、フェノキシ末端となったポリマーやフェノールは検出されなかった。

【０１９７】

［比較例３－２］

比較例３－１で製造した、１，６－ヘキサンジオールから製造したポリカーボネートジオールを１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールから製造したポリカーボネートジオールに変えて用いた以外は、実施例４－２と同様にして、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。

【０１９８】

このポリウレタン溶液の粘度は重量平均分子量１５万換算で１５万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが１４ＭＰａ、引張破断応力が８３ＭＰａ、引張破断伸度は５７０％であった。

【０１９９】

［比較例３－３］

比較例３－１で製造した、１，６－ヘキサンジオールから製造したポリカーボネートジオールを１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールから製造したポリカーボネートジオールに変えて用い、溶媒としてＤＭＦに代えてＤＭＡｃを用いる以外は、実施例４－２と同様にして、固形分３０％のポリウレタン溶液を得た。このポリウレタン溶液の粘度は重量平均分子量１５万換算で８万ｍＰａ・ｓ（２５℃）であった。このポリウレタン溶液をドクターブレードにてポリエチレンフィルム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。このフィルム物性を測定したところ、３００％モジュラスが１３ＭＰａ、引張破断応力が７４ＭＰａ、引張破断伸度は５４７％であった。

【０２００】

［実施例６］

攪拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた２５０mL反応管に１，６－ヘキサンジオール：３８．０ｇ、ネオペンチルグリコール：３３．５ｇ、ジフェニルカーボネート：１２８．５ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：６．３ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。１３０℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解し、１０分間反応させた。

【０２０１】

その後５分で１００ｔｏｒｒまで圧力を下げてから、５分かけて圧力を２５ｔｏｒｒまで下げた。次に１時間かけてオイルバスの温度を１３０℃から１６０℃まで上げながら、圧力を２５ｔｏｒｒから２０ｔｏｒｒまで下げていった。次にフェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら、圧力を１０分かけて２０ｔｏｒｒから５ｔｏｒｒまで下げた。最後に１６０℃、５ｔｏｒｒに保持したまま１５分間反応させ、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。

【０２０２】

反応中の溶液に含まれるフェノールを^{1}Ｈ－ＮＭＲで定量したところ、反応開始から１５分後が最もフェノール量が多く、反応溶液の１０ｗｔ％を占めていた。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールのＡＰＨＡ値は２０であった。また、数平均分子量は１８５０、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は５５／４５、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオ

ール／ネオペンチルグリコール組成比は４３／５７であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．２７であった。

【０２０３】

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、フェノールが０．２ｗｔ％、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが２．４ｗｔ％含有していたが、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。

［実施例７］

撹拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた２５０mL反応管に１，６－ヘキサンジオール：３８．０ｇ、ネオペンチルグリコール：３３．５ｇ、ジフェニルカーボネート：１２８．５ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：６．３ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。１６０℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解し、３０分間反応させた。その後５分かけて１００ｔｏｒｒまで圧力を下げてから、１時間５５分かけて圧力を５ｔｏｒｒまで下げつつ、留出してきたフェノールおよび未反応のジオールを除いていった。次に１６０℃、５ｔｏｒｒに保持したまま2時間３０分間反応させ、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。

【０２０４】

反応中の溶液に含まれるフェノールを^{1}Ｈ－ＮＭＲで定量したところ、反応開始から３０分後が最もフェノール量が多く、反応溶液の３４ｗｔ％を占めていた。このポリカーボネートジオール生成物中に含まれるポリカーボネートジオールのＡＰＨＡ値は５０であった。また、数平均分子量は２５００、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は５３／４７、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール組成比は３５／６５であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．３８であった。

【０２０５】

得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、フェノールが０．１ｗｔ％、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが１．８ｗｔ％含有していたが、フェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。

比較例４は特許第４１９８９４０号の実施例１を参考に検討を行った。

【０２０６】

［比較例４］

撹拌機、留出液トラップおよび圧力調整装置を備えた２５０mL反応管に１，６－ヘキサンジオール：３８．０ｇ、ネオペンチルグリコール：３３．５ｇ、ジフェニルカーボネート：１２８．５ｇ、酢酸マグネシウム４水和物：６．３ｍｇを入れ、反応管中を窒素置換した。１００℃に設定したオイルバスで反応基質を加熱溶解した。

【０２０７】

その後１５分かけてオイルバスの温度を１００℃から１８０℃まで上げてから、１時間１８０℃、常圧で反応した。次にオイルバスの温度を１２０℃まで下げ、５分かけて圧力を１０ｔｏｒｒまで下げた後、４時間かけてオイルバスの温度を１２０℃から１８０℃まで上げながら、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除いていった。最後に圧力を２ｔｏｒｒまで下げた後、１５分かけてオイルバスの温度を１８０℃から２００℃まで上げ、２００℃、２ｔｏｒｒに保持したまま1時間４５分間反応させ、フェノールおよび未反応のジオールを留出させ除きながら反応した。

【０２０８】

反応中の溶液に含まれるフェノールを^{1}Ｈ－ＮＭＲで定量したところ、反応開始から１時間１５分後が最もフェノール量が多く、反応溶液の４９ｗｔ％を占めていた。このポリカーボネートジオール生成物中のＡＰＨＡ値は１５０であった。また、数平均分子量は３９００、１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコールの共重合組成比は６８／３２、ポリカーボネートジオール末端の１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコー

ル組成比は５４／４６であり、前記式（Ｉ）の左辺の値は１．４３であった。
【０２０９】
得られたポリカーボネートジオール生成物混合物の性状は常温で粘性液体であり、流動性が認められた。^{1}Ｈ－ＮＭＲでの定量により、環状カーボネートであるネオペンチルカーボネートが２．１ｗｔ％含有していたが、フェノールまたはフェノキシ末端となったポリマー、エーテル結合を含むポリマーは検出されなかった。
上記ポリカーボネートジオールの評価結果を表１に、ポリウレタンの評価結果を表２に示す。
【０２１０】

【表１】

表1

	原料					製造方法		ポリカーボネートジオールの特性				
	ジオール			カーボネート								
	1,6-ヘキサンジオール	1,4-ブタンジオール	ネオペンチルグリコール	エチレンカーボネート	ジメチルカーボネート	ジフェニルカーボネート	薄膜蒸留	最大PhOH濃度[wt%]	性状（常温）	粘度（40℃）[Pa・s]	APHA	(I)式左辺	原料ジオール含有量[wt%]
実施例1	-	○	○	-	-	○	×	-	粘性液体	100	-	1.41	0.5
比較例1	-	○	○	○	-	-	×	-	固体	-	-	-	-
比較例2	-	○	○	-	○	-	×	-	固体	-	-	-	-
実施例2-1	○	-	○	-	-	○	×	-	粘性液体	59	-	1.31	0.9
実施例3-1	○	-	○	-	-	○	×	-	粘性液体	-	-	1.40	1.46
実施例4-1	○	-	○	-	-	○	○	-	粘性液体	-	-	1.40	0.1
実施例5-1	○	-	○	-	-	○	○	-	粘性液体	-	30	1.36	<0.1
比較例3-1	○	-	-	-	-	○	×	-	固体	-	-	-	0.54
実施例6	○	-	○	-	-	○	-	10	粘性液体	-	20	1.27	-
実施例7	○	-	○	-	-	○	-	34	粘性液体	-	50	1.38	-
比較例4	○	-	○	-	-	○	-	49	粘性液体	-	150	1.43	-

【０２１１】

【表２】

表2

	原料ポリカーボネートジオール	溶媒	ポリウレタンの特性			
			溶液粘度(25℃) [mPa・s]	300%モジュラス [MPa]	引張破断応力 [MPa]	引張破断伸度
実施例2-2	実施例2-1	DMF	3万	8	74	550%
実施例3-2	実施例3-1	DMF	3万	10	61	480%
実施例4-2	実施例4-1	DMF	3万	7	59	530%
実施例5-2	実施例5-1	DMAc	2万	6	60	620%
比較例3-2	比較例3-1	DMF	15万	14	83	570%
比較例3-3	比較例3-1	DMAc	8万	13	74	547%

【０２１２】

本実施例、比較例で得られたポリウレタンの評価結果を比較した結果、本発明のネオペンチルグリコールを原料の１つとして製造したポリカーボネートジオールを原料として得られるポリウレタンは、その溶液粘度が低く操作性が良好で、また引っ張り試験から３００％モジュラス、引張破断応力および引張破断伸度のいずれもから柔軟性に富む性質を持つことが分かった。

【０２１３】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

【産業上の利用可能性】

【０２１４】

本発明のポリカーボネートジオールは、常温で液体であり、取り扱い性に優れる。また

本発明のポリウレタンは、その溶液粘度が低いことから、操作性が良く、加工や塗布が行いやすい。

さらに、従来のポリカーボネートジオール由来のポリウレタンとしての特性である耐熱性、耐候性、耐水性を維持したまま、柔軟性や弾性回復性や低温での柔軟性や屈曲性に優れることが期待される。

【０２１５】

例えば、本発明のポリウレタンを使用して製造した人工皮革では風合いが良くなり柔軟で高耐熱性を有し、また本発明のポリウレタンおよびポリウレタンを使用して製造した塗料はソフトタッチ性が高まり操作性が良くなる、など産業上極めて有用なものであることが期待される。

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月1日(2017.8.1)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

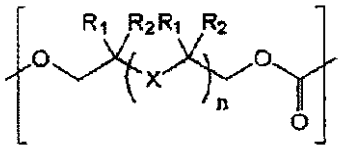
【特許請求の範囲】

【請求項１】

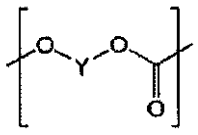
ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）、および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて、前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマーの合計含有量が１重量％以下であるポリカーボネートジオールを含有する重合反応組成物を得るポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法であって、

前記ポリカーボネートジオールが、下記式（Ａ）で表わされる繰り返し単位（以下、単に（Ａ）という）と、（Ａ）以外の構造を有する下記式（Ｂ）で表される繰り返し単位（以下、単に（Ｂ）という）を含み、ポリマー鎖両末端に水酸基を有し、（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～１／９９であり、数平均分子量が５００以上５０００以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

【化１】



(A)



(B)

（上記式において、ｎは０であり、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～５のアルキル基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有していてよい。Ｙはヘテロ原子を含有してもよい炭素数１～１５の２価の基を表す。）

【請求項２】

前記重合反応において、重合反応成分におけるヒドロキシアリールの含有量を４５重量％以下にすることを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

【請求項３】

前記重合反応において反応温度を１７０℃以下とすることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項４】
生成したポリカーボネートジオール含有組成物のハーゼン式数で表した値（ＡＰＨＡ値；ＪＩＳ－Ｋ００７１－１：１９９８に準拠）が５０以下であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。
【請求項５】
（ａ）有機ポリイソシアネート化合物と（ｂ）請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを反応させてプレポリマーとし、前記プレポリマーと（ｃ）鎖延長剤とを反応することを特徴とするポリウレタンの製造方法。
【請求項６】
（ａ）有機ポリイソシアネート化合物、（ｂ）請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールおよび（ｃ）鎖延長剤を一括に混合した後、反応させることを特徴とするポリウレタンの製造方法。
【請求項７】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる人工皮革または合成皮革の製造方法。
【請求項８】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる塗料またはコーティング剤の製造方法。
【請求項９】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる弾性繊維の製造方法。
【請求項１０】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる水系ポリウレタン塗料の製造方法。
【請求項１１】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる医療用材料の製造方法。
【請求項１２】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる接着剤の製造方法。
【請求項１３】
請求項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１４】

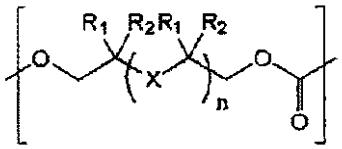
本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、特定の組成を有するポリカーボネートジオール含有組成物が、上記物性を満足することを見出した。さらに、該ポリカーボネートジオール含有組成物を用いてポリウレタンを製造すると、上記の問題点を解決できることを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明の要旨は、以下である。

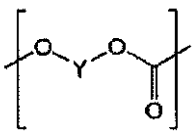
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】

１．ジアリールカーボネート（ｉ）、２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール（ｉｉ）、および２，２－ジアルキル－１，３－プロパンジオール以外のジオール（ｉｉｉ）を金属化合物触媒存在下に重合反応させて、前記（ｉｉ）および前記（ｉｉｉ）の残存モノマーの合計含有量が１重量％以下であるポリカーボネートジオールを含有する重合反応組成物を得るポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法であって、前記ポリカーボネートジオールが、下記式（Ａ）で表わされる繰り返し単位（以下、単に（Ａ）という）と、（Ａ）以外の構造を有する下記式（Ｂ）で表される繰り返し単位（以下、単に（Ｂ）という）を含み、ポリマー鎖両末端に水酸基を有し、（Ａ）と（Ｂ）の割合がモル比で（Ａ）／（Ｂ）＝９９／１～１／９９であり、数平均分子量が５００以上５０００以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

【化１】



(A)



(B)

（上記式において、ｎは０であり、R_1およびR_2はそれぞれ独立に炭素数１～５のアルキル基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有していてよい。Ｙはヘテロ原子を含有してもよい炭素数１～１５の２価の基を表す。）

２．前記重合反応において、重合反応成分におけるヒドロキシアリールの含有量を４５重量％以下にすることを特徴とする前項１に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

３．前記重合反応において反応温度を１７０℃以下とすることを特徴とする前項１又は２に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

４．生成したポリカーボネートジオール含有組成物のハーゼン式数で表した値（ＡＰＨＡ値；ＪＩＳ　Ｋ００７１－１：１９９８に準拠）が５０以下であることを特徴とする前項１乃至３のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法。

５．（ａ）有機ポリイソシアネート化合物と（ｂ）前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを反応させてプレポリマーとし、前記プレポリマーと（ｃ）鎖延長剤とを反応することを特徴とするポリウレタンの製造方法。
６．（ａ）有機ポリイソシアネート化合物、（ｂ）前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールおよび（ｃ）鎖延長剤を一括に混合した後、反応させることを特徴とするポリウレタンの製造方法。
７．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる人工皮革または合成皮革の製造方法。
８．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる塗料またはコーティング剤の製造方法。
９．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる弾性繊維の製造方法。
１０．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる水系ポリウレタン塗料の製造方法。
１１．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる医療用材料の製造方法。
１２．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いて製造したポリウレタンを用いる接着剤の製造方法。
１３．前項１乃至４のいずれか１項に記載のポリカーボネートジオール含有組成物の製造方法により生成したポリカーボネートジオールを用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者　大原　輝彦
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　伊藤　宏透
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　草野　一直
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 AB05 AB07 AC02 AD01 AD10 AE17 BA02 BA03 BA04
BA05 BA07 BA10 BB01 BD03A BD04A BD05A BD07A BD10 BF02
BF05 BF09 BF17 BF18 BF25 BF30 BH01 BH02 DA04 DA07
DB01 DB06 GA02 HA01 HC05A JA061 JA091 JA261 JB131 JB151
JB171 JC371 JE182 JF021 JF031 JF041 JF051 JF131 JF141 JF151
JF161 JF181 JF221 JF271 JF281 JF291 JF321 JF331 JF341 JF361
JF371 JF381 JF471 JF481 JF571 KB02 KD01 KD02
4J034 BA08 CA02 CA03 CA04 CA05 CA13 CA14 CA15 CA17 CB03
CB04 CB05 CB07 CB08 CC03 CC08 CC12 CC23 CC26 CC34
CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 CC67 CD04 CD13 DA01 DB04
DB07 DC50 DF02 FA01 FB01 FC03 FD01 HA01 HA07 HA18
HB12 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64
HC67 HC71 HC73 JA42 KB01 KB02 KC07 KC16 KC17 KD02
KD03 KD12 KE02 QA05 QB15 QB17 QC01 QC07 QD03 RA02
RA03 RA07 RA08 RA09 RA10 RA11 RA12