

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 27 日 (27.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/043569 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019146

(22) 国際出願日: 2005 年 10 月 18 日 (18.10.2005)

(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 2004-306840
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004) JP
特願 2005-211499 2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津下 由紀男 (TSUGE, Yukio) [JP/JP]; 〒3140195 茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内 Ibaraki (JP). 大堀 留好 (OHORI, Tomeyoshi) [JP/JP]; 〒3140195 茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内 Ibaraki (JP). 和田 浩志 (WADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3140195 茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル 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, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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 RESIN AND PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE RESIN SOLUTION

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂およびポリウレタン樹脂溶液の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a solution of a polyurethane resin which has a low stretch modulus, a low modulus at low temperatures, and excellent elastic recovery. The process for polyurethane resin solution production is characterized by reacting a polyisocyanate compound with a polyether polyol (A) having a number-average molecular weight of 750-4,000 obtained by causing a polyoxytetramethylene diol or polycarbonate diol having a number-average molecular weight of 500-2,500 to add an alkylene oxide using a composite metal cyanide complex catalyst as an initiator to obtain an isocyanate-terminated prepolymer and reacting the prepolymer with a chain extender and/or hardener in an organic solvent.

(57) 要約: 伸長弾性率が低く、低温下での弾性率が低く、弾性回復性に優れたポリウレタン樹脂溶液の製造方法を提供する。数平均分子量 500~2500 のポリオキシテトラメチレンジオールまたはポリカーボネートジオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを付加して得られた数平均分子量 750~4000 のポリエーテルポリオール (A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーを、有機溶媒中で鎖伸長剤および／または硬化剤と反応させることを特徴とする、ポリウレタン樹脂溶液の製造方法。

WO 2006/043569 A1

明 細 書

ポリウレタン樹脂およびポリウレタン樹脂溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はポリウレタン樹脂およびその溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] テトラヒドロフラン(以下、THFともいう)の重合体であるポリオキシテトラメチレンジオール(以下、PTMGともいう)を用いて製造したポリウレタン樹脂は伸度特性、耐加水分解性などの点で優れているため弾性繊維、合成皮革、床材、印刷インキバインダー等に使用されている。

[0003] しかしポリウレタン樹脂に有用な分子量500～3000のPTMGは融点が20～40℃の範囲にあり、それらを原料にしたポリウレタン樹脂は、常温以下の温度ではPTMGに由来する部分が結晶化するため弾性率(モジュラス)が高くなり、弾性回復性が不良になる問題点がある。

[0004] PTMGの欠点を改良するために、THFと3-メチルーテトラヒドロフラン(以下、3Me-THFともいう)の共重合体やTHFとエチレンオキシド(以下、EOともいう)および／またはプロピレンオキシド(以下、POともいう)のランダム共重合体を用いることが提案されている。しかしTHF／3Me-THF共重合体は原料の3Me-THFが高価であるためポリオールが高価なものになり、また低温での弾性回復性も不十分である。またTHF／EOランダム共重合体やTHF／POランダム共重合体は、ポリオールの分子量分布も広くなり、これを原料としたウレタン樹脂は、伸度特性や引張強度が不十分であった。

[0005] またPTMGを開始剤としてKOH等の塩基性触媒を用いてPOを開環重合して得られたポリエーテルポリオールも提案されているが、分子量分布が広く、これを原料にしたポリウレタン樹脂は伸度特性や引張強度が不十分である。

[0006] 特許文献1:特開昭63-235320号公報

特許文献2:特開平2-19511号公報

特許文献3:特開2002-34827号公報

特許文献4:特開2002-34828号公報

特許文献5:特表平8-511297号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、破断伸度が大きく、伸長時の弾性率が低く、低温下でも弾性率が低く、弾性回復性に優れたポリウレタン樹脂やその溶液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らはPTMGにアルキレンオキシドを付加重合することによりPTMGを原料にしたポリウレタン樹脂の伸度特性を損なわずに、問題となっている伸長時の弾性率を低くでき、低温下での弾性回復性を大幅に改良できることを見出した。すなわち、複合金属シアン化物錯体(以下、DMCともいう)触媒を用いてPTMGにアルキレンオキシドを重合して得られるポリオールを用いた場合に伸度特性に優れたポリウレタン樹脂が得られることを見出し、本発明に到達した。本発明は以下の構成を有する。
- [0009] (1)ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [0010] (2)ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、ならびに鎖伸長剤および／または硬化剤を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [0011] (3)ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させてポリウ

レタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

[0012] (4) 分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーを、有機溶媒中で鎖伸長剤および／または硬化剤と反応させることを特徴とする、ポリウレタン樹脂溶液の製造方法。

[0013] (5) 分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が有機溶媒に溶解してなることを特徴とするポリウレタン樹脂溶液。

[0014] (6) 弾性フィルム、弾性繊維または合成皮革用途であることを特徴とする上記(5)に記載のポリウレタン樹脂溶液。

[0015] (7) 上記(5)に記載のポリウレタン樹脂溶液を所定の形状に成形後、有機溶媒を除去することを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

[0016] (8) 上記(5)に記載のポリウレタン樹脂溶液を基材に塗布または含浸後、有機溶媒を除去することを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明により、DMC触媒を用いてPTMGにアルキレンオキシドを重合して得られるポリオールを用いることで伸度特性に優れたポリウレタン樹脂が得られる。より詳細には、破断伸度が大きく伸長時の弾性率が低く、低温下でも弾性率が低く、弾性回復性に優れたポリウレタン樹脂やその溶液の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明において、開始剤およびポリエーテルジオール類の重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定した。具体的には、分子量測定用の標準試料として市販されている重合度の異なる数種の単分散ポリスチレン重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を市販のGPC測定装置を使用して測定し、ポリスチレンの分子量と保持時間(リテンションタイム)の関係をもとに検量線を作成する。前記検量線を用いて、試料化合物のGPCスペクトルをコンピュータ解析することにより、その化合物のMw／Mnの値を求めた。かかる測定法は公知である。また、ポリオールの分子量はその水酸基価から換算した分子量(以下、水酸基価換算分子量を M_{OH} ともいう)をいう。

[0019] 以下その詳細について説明する。

[0020] (ポリエーテルポリオール(A))

(開始剤)

本発明においては分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを使用する。ポリオキシテトラメチレンポリオールとしては、分子量500～2000のものが好ましい。分子量500未満であると得られるポリウレタン樹脂の伸度特性が不十分となる。分子量2500超であると開始剤部分の結晶性の影響によりポリウレタン樹脂の低温での弾性回復性が不十分となる。

[0021] ポリオキシテトラメチレンポリオールとしては、ポリオキシテトラメチレンジオール(PTMG)が好ましく、ゼオライト、メタロアルミノシリケート、フルオロスルホン酸などの超強酸、酸と無水酢酸の混合物、パーフルオロスルホン酸樹脂、漂白土、および結晶水の含有量が特定範囲に制御されたヘテロポリ酸などからなる群から選ばれる触媒を用いてTHFを開環重合させて得られるポリオキシテトラメチレンポリオールが例示できる。炭素数2～10のアルカンジオール、アルキレンオキド、オキセタン、環状アセタール、および2-メチルテトラヒドロフランなどからなる群から選ばれる一種以上の化合物をTHFとランダム共重合させて得られた共重合ポリオキシテトラメチレンポリオールを本発明の開始剤として用いることもできる。本発明には市販されているPTMGが使用できる。

[0022] ポリカーボネートポリオールとしては分子量500～2500であり、500～2000のものが好ましく、分子量500～1500のものがより好ましい。分子量500未満であると得られるポリウレタン樹脂の伸度特性が不十分となる。分子量2500超であると開始剤部分の結晶性の影響によりポリウレタン樹脂の低温での弾性回復性が不十分となる。ポリカーボネートポリオールとしてはポリカーボネートジオールが好ましく、ジオール化合物とクロロ蟻酸エステル、ジアルキルカーボネート、ジアリルカーボネートまたはアルキレンカーボネートとのエステル交換反応またはジオール化合物とホスゲンとの反応によって得られるものが挙げられる。前記ジオール化合物としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチルペンタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、3, 3, 5-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 3, 5-トリメチルペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオールおよび2-メチル-1, 8-オクタンジオールなどを用いることができる。本発明に用いる特に好ましいジオール化合物は、1, 6-ヘキサジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、およびネオペンチルグリコールである。また、1分子に3以上のヒドロキシル基を有する化合物、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等を上記ジオール化合物に少量併用することもできる。上記アルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートが挙げられる。上記ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートを挙げることができる。上記ジアリルカーボネートとしてはジフェニルカーボネートを挙げることができる。

[0023] 本発明において使用する開始剤としては、ポリオキシテトラメチレンジオールが好ましい。また、得られるポリエーテルポリオール(A)の水酸基数は使用する開始剤の1分子あたりの水酸基数に一致する。すなわち、ポリエーテルポリオール(A)はポリエーテルジオールであることが好ましい。

[0024] 本発明において開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合する際に、DMC触媒を用いる。水酸化カリウム等の汎用アルカリ触媒を用いた場合には、得られるポリ

エーテルポリオール分子量分布が広くなりウレタン弾性繊維等の伸度特性を重視する用途には好ましくない。

[0025] (DMC触媒)

本発明に用いるDMC触媒は、代表的には下記式(1)で表される。

[0026]
$$M^1_a [M^2_b (CN)_c]_d e(M^1_f X_g) h(H_2O)_2 i(R) \cdots (1)$$

(M^1 、 M^2 は金属原子を表し、Xはハロゲン原子を表し、Rは有機配位子を表し、a、b、c、d、e、f、g、h、iは金属原子の原子価や有機配位子の配位数などにより変わり得る数を表す。)

上記式(1)中、 M^1 としてはZn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、およびPb(II)から選ばれる金属が好ましく、Zn(II)またはFe(II)が特に好ましい。なお金属の原子記号の後のかっこ内のローマ数字は原子価を表し、以下同様である。

[0027] さらに上記式(1)中、 M^2 としては、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、およびV(V)から選ばれる金属が好ましく、Co(III)またはFe(III)が特に好ましい。本発明におけるDMC触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体を骨格とするものが好ましい。

[0028] さらに上記式(1)中、Rは有機配位子である。前記有機配位子としては水溶性のものが好ましく、具体例としては、tert-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、iso-ペンチルアルコール、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールジメチルエーテル(グライムともいう。)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライムともいう。)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライムともいう。)、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、iso-プロピルアルコール、およびジオキサンから選ばれる1種または2種以上の化合物が挙げられる。ジオキサンは、1,4-ジオキサンでも1,3-ジオキサンでもよいが、1,4-ジオキサンが好ましい。

[0029] 本発明において特に好ましい有機配位子は、グライム、ジグライム、tert-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、および、エチレングリコールモノ-tert-ブチル

チルエーテル(ETB)から選ばれる1種または2種以上の化合物であり、tert-ブチルアルコール(TBA)またはtert-ブチルアルコールとエチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルの組合せが、高い重合触媒活性が得られることから最も好ましい。

[0030] 本発明における有機配位子を有する複合金属シアン化物錯体触媒は、公知の製造方法を用いて製造できる。

[0031] 本発明の製造法において用いるアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタン、スチレンオキシド、およびテトラヒドロフランなどを挙げることができ、これらから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。また、少量のエピクロロヒドリン、オキセタン、テトラヒドロフラン、およびラクトンなどの環状エステルを用いて重合反応を行うこともできる。本発明ではエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたは両者の併用が好ましく、プロピレンオキシドを用いることが最も好ましい。

[0032] (アルキレンオキシドの重合方法)

本発明では、反応容器内でDMC触媒の存在下、開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合してポリエーテルポリオールを製造する。開始剤およびDMC触媒の存在下、反応容器内に上記アルキレンオキシドの1種または2種以上の混合物を添加して開環付加重合反応を行うことができる。本発明においては、一種類のアルキレンオキシドを開始剤に単独重合することも、二種以上のアルキレンオキシドをブロック共重合および／またはランダム共重合させることもできる。開環付加重合は公知の方法で行うことができる。

[0033] 開環付加重合反応に用いるDMC触媒の量は、アルキレンオキシドの開環付加重合反応に必要な量であればいかなる量でもよいが、できるだけ少量であることが好ましい。開環付加重合反応に用いるDMC触媒の量が少ないほど、生成物であるポリエーテル類に含まれるDMC触媒の量を少なくできる。それにより、開環付加重合反応によって得られるポリエーテル類のポリイソシアネートとの反応性や、このポリエーテル類を原料に用いて製造されるポリウレタン製品などの物性に対するDMC触媒の影響を少なくできる。通常は、開始剤へのアルキレンオキシドの開環付加重合反応の後、得られたポリエーテル類からDMC触媒を除去する操作を行うが、上記のようにポリ

エーテル類に残存するDMC触媒の量が少なく、かつ、その後に悪影響を及ぼさない場合は、DMC触媒を除去する工程を行わずにポリエーテル類を用いる次の工程へ進むことができるため、ポリエーテル類の生産効率を高めることができる。DMC触媒の触媒成分(ポリオール化合物や過剰な配位子などを除いた成分)が重合直後の重合体中に10～80ppmとなる量のDMC触媒を用いて開始剤へのアルキレンオキシド重合反応を行うことが好ましい。

[0034] 本発明におけるアルキレンオキシドの開環付加重合温度は、30～180℃が好ましく、70～160℃が好ましく、90～140℃が特に好ましい。重合温度が30℃未満ではアルキレンオキシドの開環重合が開始しない場合があり、また180℃超ではDMC触媒の重合活性が低下する場合がある。

[0035] 本発明のアルキレンオキシド重合反応は、有機溶媒を用いて行うこともできる。好ましい有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、およびシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、およびキシレン等の芳香族炭化水素；ならびに、クロロホルムおよびジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素が例示できる。また、有機溶媒の使用量は特に制限されるものではなく、所望する量の有機溶媒を用いることができる。

[0036] (ポリエーテルポリオール(A)の性状)

本発明において、ポリエーテルポリオール(A)としてはポリエーテルジオールが好ましい。またポリエーテルポリオール(A)の分子量、すなわち水酸基価換算分子量(M_{OH})は750～4000であり、1500～2500が好ましい。

[0037] 分子量750以上であればポリウレタン樹脂が硬くなり過ぎず本発明方法における特徴である大きな破断伸度、低い伸長弾性率が得られる。分子量4000以下ではポリオールの粘度が高くなりすぎずポリウレタン樹脂の合成を阻害しない。また引張強度等の物性も良好である。また、ポリエーテルポリオール(A)中の開始剤に由来する構造の割合は20～80質量%が好ましく、30～80質量%が特に好ましい。20質量%未満ではポリウレタン樹脂の耐熱性が悪くなる。また80質量%を越えると低温での弾性回復性が悪くなる。

[0038] また本発明におけるポリエーテルポリオール(A)の末端エチレン性不飽和度は0。

0.1 meq/g未満であることが好ましい。末端エチレン性不飽和度は0.1 meq/g未満であればポリエーテルポリオール(A)中のモノオールの含有量が多くなりすぎず、良好な引張物性、および大きな破断伸度が得られる。

[0039] またポリエーテルポリオール(A)の分子量分布 M_w/M_n は、1.5以下が好ましく、1.2以下が特に好ましい。分子量分布が狭いものを用いることにより、十分な弾性回復性が得られる。

[0040] (ポリウレタン樹脂の製造方法)

本発明は、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、ならびに必要に応じて鎖伸長剤および／または硬化剤を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、前記ポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法、である。

[0041] ポリウレタン樹脂を製造する方法は、ワンショット法でもプレポリマー法でもよく、プレポリマー法が好ましい。すなわち、好ましくは、ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖延長剤および／または硬化剤とを反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオールの全部または一部として、前記ポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法、である。

[0042] 本発明においてポリエーテルポリオール(A)とポリイソシアネート化合物とをイソシアネート過剰の条件で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを製造できる。この反応は有機溶媒中で行ってもよい。

[0043] 本発明におけるポリエーテルポリオール(A)は単独で用いてもよく、他のジオールを併用してもよい。例えば開始剤としてPTMGやポリカーボネートジオール以外の化合物を用いて製造したポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシエチレンプロピレンジオールなどのポリエーテルポリオール、ポリオキシテトラメチレンジオール(PTMG)、低分子ジオールと低分子量ジカルボン酸からなるポリエステルジオール、カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられ、これらは分子量500～4000が好ましい。これらの使用割合は、(A)100質量部に対して50質量部以下が好ましく、20質量

部以下がさらに好ましく、実質的に使用しないことが好ましい。

[0044] (ポリイソシアネート化合物)

本発明に用いることができるポリイソシアネート化合物は特に限定されるものではないが、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、および2, 6-トリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート化合物; テトラメチルキシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどのアラルキルポリイソシアネート化合物; ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート化合物; イソホロンジイソシアネートおよび4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などの脂環族ポリイソシアネート化合物; ならびに、前記ポリイソシアネート化合物から得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体、カルボジイミド変性体、およびイソシアヌレート変性体などが挙げられる。ポリオール化合物との反応性に優れていること、および得られるイソシアネート基末端プレポリマーの粘度が一般に低いことから、本発明に用いるポリイソシアネート化合物としては芳香族ジイソシアネートが好ましく、なかでもジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。また経時的な黄変を嫌う用途では脂肪族ポリイソシアネート化合物または脂環族ポリイソシアネート化合物が好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。上記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0045] (鎖伸長剤および硬化剤)

本発明のポリウレタン樹脂の製造においては、鎖伸長剤および／または硬化剤を用いることができる。鎖伸長剤および硬化剤はポリウレタン技術分野では公知の原料であり、分子量500未満の化合物が好ましい。一般には、鎖伸長剤とはイソシアネート基と付加反応しうる官能基を1分子中に2個有する比較的低分子量の化合物をいい、硬化剤とはイソシアネート基と付加反応しうる官能基を1分子中に3個以上有する比較的低分子量の化合物をいう。

[0046] 本発明に用いる鎖伸長剤および／または硬化剤の化学構造は特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。鎖伸長剤としては、ジオール化合物、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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、1, 4-シクロヘキサジメタノール、および1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン等を挙げることができる。本発明においては、これらのうち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、および1, 6-ヘキサンジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオールが特に好ましい。鎖伸長剤としては、これらのジオール化合物のほか、アミン鎖伸長剤を用いることもできる。特に好ましいアミン鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の脂肪族アミンやイソホロレンジアミン等の脂肪族アミンやトルエンジアミン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)、ジエチルトルエンジアミン、およびメチレンジアニン等の芳香族アミンが挙げられる。

[0047] また、硬化剤としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミン等の多官能ポリオールおよびポリアミン等を挙げることができる。

[0048] 本発明においては、鎖伸長剤のみを使用することにより、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造できる。熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造する場合、鎖伸長剤のみを用い硬化剤を用いないことが好ましいが、熱可塑性を維持できる範囲で少量の硬化剤を併用してもよい。また、硬化剤または硬化剤と鎖伸長剤を併用することにより熱硬化性ポリウレタンエラストマーを製造できる。熱可塑性ポリウレタンエラストマーの製造に本発明を適用した場合、伸度特性に優れ、機械強度に優れたものが得られ、熱硬化性ポリウレタンエラストマーの製造に本発明を適用した場合、硬化性に優れ、機械強度に優れたものが得られる。本発明においては、熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造する技術に適用することが好ましい。特に伸度特性が重視される用途に適用することが好ましい。

[0049] (イソシアネート基末端プレポリマーの製造方法)

本発明のポリウレタン樹脂の製造に用いるイソシアネート基末端プレポリマーは、上記ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、イソシアネート基/水酸基(モ

ル比)が1.5～10、好ましくは1.5～6となる割合で反応させることにより製造することが好ましい。

[0050] イソシアネート基末端プレポリマーは、公知の方法で製造することができる。例えば、上記ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを乾燥窒素気流下、60～100℃で1～20時間加熱反応することによって製造できる。この反応は有機溶媒中で行ってもよい。

[0051] 次に、上述のようにして得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させることによってポリウレタン樹脂を製造できる。前記プレポリマーと、鎖伸長剤および／または硬化剤との反応は、イソシアネート指数((イソシアネート基数)/(鎖伸長剤と硬化剤中の水酸基とアミノ基の合計数)×100)を70～120、さらに好ましくは85～105、特に好ましくは95～105として、所望の鎖伸長剤および／または硬化剤と反応させる。

[0052] イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤との反応温度は、50～150℃が好ましい。反応温度を50℃以上にするによって反応速度が遅くなりすぎることを防止でき、150℃以下にするによって原料が充分均一に混合されないまま硬化してしまう等の不具合を防止できる。また、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤との反応は有機溶媒中で行うこともできる。後述の通り、溶媒中でイソシアネート基末端プレポリマーを製造することにより、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得、この溶液に鎖伸長剤および／または硬化剤を添加して、ポリウレタン樹脂を含む溶液を得ることもできる。

[0053] (ウレタン化反応触媒)

上述したポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物との反応、ならびにイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤との反応には、公知のウレタン化反応触媒を用いてもよい。ウレタン化反応触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、および2-エチルヘキサン酸錫などの有機錫化合物;鉄アセチルアセトナートおよび塩化第二鉄などの鉄化合物;ならびに、トリエチルアミンおよびトリエチレンジアミンなどの三級アミン系触媒などが挙げられ、なかでも有機錫化合物が好ましい。

[0054] 上記ウレタン化反応触媒を用いる場合、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤との合計100質量部に対して、0.0001～1.0質量部の触媒を用いることが好ましく、0.001～0.01質量部が特に好ましい。例えば、イソシアネート基末端プレポリマー、ならびに鎖伸長剤および／または硬化剤を型内で反応させ、硬化させて成形体を得る場合には、ウレタン化反応触媒を反応混合物に対して0.0001質量部以上用いることによって成形品の脱型可能時間を許容可能な時間まで早めることができ、また1.0質量部以下にすることによって反応混合物の硬化反応を適度に長くして好ましいポットライフを確保することができる。

[0055] (その他の配合剤)

本発明におけるポリウレタン樹脂には、下記の充填剤、補強剤、安定剤、難燃剤、離型剤、および防黴剤などからなる群から選ばれる添加剤を配合することができる。充填剤または補強剤としては、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、ガラス、骨粉、木粉、および繊維フレークなどが挙げられる。安定剤としては、老化防止剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤)、顔料、および光安定剤などが挙げられる。難燃剤としては、クロロアルキルホスフェート、ジメチルメチルホスホネート、アンモニウムポリホスフェート、および有機臭素化合物などが挙げられる。離型剤としては、ワックス、石鹼類、およびシリコンオイルなどが挙げられる。防黴剤としてはペンタクロロフェノール、ペンタクロロフェノールラウレート、およびビス(トリ-n-ブチル錫)オキシドなどが挙げられる。酸化防止剤、紫外線吸収剤等の老化防止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)等のヒンダードフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系などの化合物、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン;亜リン酸トリフェニルなどが挙げられる。顔料には、無機顔料と有機顔料とがあり、無機顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩などを用いることができる。有機顔料としては、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料などが挙げられる。本発明におけるポリウレタン樹脂は、原料を金型に注入したり、基材上に塗布して硬化させることによって製造してもよく、また、有機溶媒中で、反応させてポリウレタン樹脂溶液とした後、後述する方法で、有機溶媒を除去することにより

各種形状のポリウレタン樹脂としてもよい。また2官能の原料のみ用いて、熱可塑性のポリウレタン樹脂を製造した場合は公知の方法により加熱成形することにより、各種形状のポリウレタン樹脂とすることができる。

[0056] 本発明の特に好ましい態様は、ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、上記ポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法である。

[0057] さらに好ましくは、上記ポリエーテルポリオール(A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーを、有機溶媒中で鎖伸長剤および／または硬化剤と反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂溶液の製造方法である。

[0058] さらに本発明においては、上記ポリウレタン樹脂溶液の製造方法において、鎖伸長剤のみを使用することが好ましい。

[0059] 以下に鎖伸長剤のみを使用する該ポリウレタン樹脂溶液の製造方法について具体的に記載する。

[0060] 本発明におけるポリウレタン樹脂溶液は次の方法で製造することができる。すなわち、上記の方法で上記ポリエーテルポリオール(A)と有機ポリイソシアネート化合物とを反応させて、イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーを得る。この反応は有機溶媒中で行ってもよく、その場合は続いて、有機溶媒を使用しなかった場合は得られたプレポリマーを上記有機溶媒に溶解してプレポリマー溶液を得、その後、このプレポリマー溶液に上記鎖伸長剤を加えて重合反応を行うことができる。ポリウレタン樹脂溶液の濃度は15～40質量%が好ましい。

[0061] 本発明で使用される上記鎖伸長剤の使用割合は、プレポリマー溶液中の(イソシアネート基数)／(鎖伸長剤中のアミノ基と水酸基の合計数)×100で表される値が80～105となる割合が好ましい。上記範囲内では、高強度の樹脂を得ることができる。また、この際、分子量調節剤として上記ジエチルアミン、ジブチルアミン等の末端基停止剤を使用してもよい。

- [0062] 有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、イソプロピルアルコールおよびこれらの混合物が使用できる。
- [0063] 本発明に係るポリウレタン樹脂溶液は、所望により上記した添加剤、例えば、顔料、染料、酸化防止剤、老化防止剤、黄変防止剤等を配合してもよい。
- [0064] 前記本発明における上記ポリウレタン樹脂溶液は、所定の形状に成形後、有機溶媒を除去することによってポリウレタン樹脂とできる。
- [0065] また本発明における上記ウレタン樹脂溶液を基材に塗布、または含浸させた後、有機溶媒を除去することによってポリウレタン樹脂とできる。
- [0066] また、印刷インキバインダーとしても使用でき、この場合、上記ポリウレタン樹脂溶液に、着色剤、その他の添加剤および追加の有機溶媒を配合して混合分散させることにより印刷インキ組成物を製造できる。
- [0067] 本発明におけるポリウレタン樹脂溶液は、基板上に均一に塗布して乾燥させ、該基板から剥離してフィルム状に成形したり、該樹脂溶液に必要な応じて酸化防止剤、黄変防止剤、着色剤等を加え、脱泡、濾過を経た後ノズルから紡糸筒内に押し出し、紡糸塔内に加熱ガスを導入して有機溶媒を蒸発させて弾性繊維を巻き取ることにより弾性繊維を製造することができる。さらに、繊維基材または不織布の表面に本発明のポリウレタン樹脂溶液を塗布または含浸させて水槽内を通過させる湿式凝固法、加熱オーブン内を通過させる乾式凝固法等により合成皮革とすることができる。
- [0068] その他、本発明のポリウレタン樹脂溶液は必要に応じて充填剤、補強剤、安定剤、難燃剤、離型剤などの添加剤や、発泡剤、顔料など、所望に応じて選択した材料を含む反応混合物を強力に攪拌した後、所望の形状の型へ注入し、押出しまたは移動ベルト上に付着させ硬化させることによりポリウレタン樹脂を製造し、これを粉碎またはペレット化したものを原料として、押出機、またはその他の装置を用いる射出成形または吹き込み成形などの方法で多種多様な製品をつくることができる。
- [0069] また、印刷インキバインダーとして使用する場合、得られた印刷インキ組成物はグラビアコート法、ロールコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スピンコート法等の方法により被印刷基材に塗布して、必要により加熱や減圧乾燥することにより塗膜とで

きる。被印刷基材としてはポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリスチレン、塩化ビニル、アクリル、セロファン等のプラスチックフィルム、アルミ箔などの金属フィルム、ゴム、エラストマー等が挙げられる。

実施例

[0070] 以下に本発明を実施例および比較例により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。

[0071] ただし、表中の略語は下記の通りである。

PTMG:ポリオキシテトラメチレングリコール、

PO :プロピレンオキシド、

EO :エチレンオキシド、

THF :テトラヒドロフラン。

[0072] また、ポリオール分子量 M_{OH} は、ポリオールの水酸基数とJIS K-1557記載の方法に準拠して測定した水酸基価から下記式を用いて換算した分子量である。ポリエーテルポリオールの水酸基数はその製造に使用した開始剤の官能基数とした。

[0073] $M_{OH} = (56100 \times \text{ポリオールの水酸基数}) / \text{水酸基価}$

M_w / M_n はGPC法を用いて測定した(M_w は重量平均分子量、 M_n は数平均分子量)。不飽和度はJIS K-1557記載の方法で測定した。粘度はJIS K-1557で25℃で測定した。

[0074] [製造例1～7] (ポリエーテルジオールの合成)

実施例で使用したポリエーテルジオール(P-1～P-5)および比較例で使用したポリエーテルジオール(R-5)の合成方法

反応器内に開始剤として1000gのポリオキシテトラメチレンジオール(保土谷化学工業社製 PTG-1000、 $M_{OH} = 1000$)と亜鉛ヘキサシアノコバルテート-ETB/TBA錯体触媒を固体触媒成分として100mg投入した。反応器を窒素置換した後、120℃に加熱昇温し、プロピレンオキシド1000gを約5時間かけて定量的に供給した。供給終了後更に120℃で1時間反応させてポリエーテルジオールP-1を得た。得られたポリエーテルジオールP-1の M_{OH} は2000であった。

[0075] また、表1に示す開始剤を用いる以外は製造例1と同様に行い、ポリエーテルジオリ

ールP-2～P-5、R-2を得た。また、複合金属シアン化物錯体の代わりに水酸化カリウム水溶液を用いた以外は同様にしてポリエーテルジオールR-5を得た。得られたジオールの組成および性状を表2に示す。

[0076] 比較のために使用したR-1、R-3、R-4の組成性状を表3に示す。

[0077] [表1]

名称	内 容	分子量 M _{OH}	M _w /M _n	不飽和度	粘 度 mPa·s/25℃
PTG- 1000	保土谷化学工業社製 PTMG	1000	1.92	—	固体
PTG- 650SN	保土谷化学工業社製 PTMG	650	1.70	—	固体
PTG- 2000	保土谷化学工業社製 PTMG	2000	2.01	—	固体
PTMG- 1800	三菱化学社製PTMG	1800	2.01	—	固体
PTMG- 1500	三菱化学社製PTMG	1500	1.95	—	固体
PTMG- 2000	三菱化学社製PTMG	2000	2.10	—	固体
U-1	KOHを用いてプロピ レングリコールにPO を開環重合したポリオ キシプロピレンジオー ル	700	1.05	0.007	100
U-2	保土谷化学社製 THFとEOの共重 合体（商品名PPTG -2000）	2000	2.05	—	840

[0078] [表2]

製造例	1	2	3	4	5	6	7
ポリオール番号	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	R-2	R-5
開始剤	PTG-1000	PTG-1000	PTMG-1500	PTG-650	PTG-2000	U-1	PTG-1000
開始剤分子量 (M_{OH})	1000	1000	1500	650	2000	700	1000
開始剤の分子量分布 (M_w/M_n)	1.92	1.92	1.95	1.70	2.01	1.05	1.98
AOの種類	P0	P0とE0の25/75 (質量比)の混合物	P0とE0の25/75 (質量比)の混合物	P0	P0	P0	P0
得られたジオールの 分子量 (M_{OH})	2000	2000	2000	2000	3000	2000	2000
得られたジオールの分子 量分布 (M_w/M_n)	1.05	1.08	1.05	1.04	1.21	1.07	1.84
得られたジオールの 不飽和度 (meq/g)	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003	0.005	0.025
粘度 ($mPa \cdot s / 25^\circ C$)	740	890	2800	620	3100	350	670

[0079] [表3]

ジオール番号	R-1	R-3	R-4
ジオールの種類	PTG-2000	U-2	PTG-2000とR-2の50/50(質量比)の混合物
得られたジオールの分子量分布(Mw/Mn)	2.01	2.05	—
得られたジオールの不飽和度(meq/g)	—	—	0.003
粘度(mPa・s/25℃)	固体	840	3200

[0080] [実施例1～5および比較例1～5]

(ポリウレタン樹脂溶液の合成)

攪拌機および窒素導入管を備えた反応器内に所定のポリエーテルジオールとジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とをイソシアネート基/水酸基(モル比)1.75で仕込み、窒素雰囲気下80℃で約4時間反応させ、イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーのイソシアネート基含有量(表中、NCO含有量)を表4～6に示す。このプレポリマーをジメチルアセトアミドに溶解してプレポリマー溶液を得、その後、このプレポリマー溶液にエチレンジアミンとジエチルアミンの混合物(アミノ基の割合が95/5(モル比)となるような割合で混合したもの)をプレポリマーに含有されるイソシアネート基/アミノ基の合計数(モル比)が1.01となるように加えて重合反応を行い、次いでジメチルアセトアミドを添加して濃度約30質量%のポリウレタン樹脂溶液を得た。使用したジオールの種類、仕込み割合、得られたポリウレタン樹脂溶液の特性を表4～5に示す。

[0081] (ポリウレタン樹脂フィルムの作成)

得られたポリウレタン樹脂溶液を2軸延伸したポリプロピレンフィルムの上に500 μ mのアプリータで塗布した。塗布したフィルムを乾燥機内で80℃、30分間保持し、引き続き真空乾燥機内に80℃、60分間保持し溶剤のジメチルアセトアミドを完全に除去して、ポリウレタン樹脂フィルムを得た。

20℃、相対湿度60%の条件で1日間養生後、ダンベルカッターで切断して所定形状の試験片を作成した。

[0082] (ポリウレタン樹脂フィルムの評価)

得られたポリウレタン樹脂フィルムについて下記の各試験項目について試験した。

[0083] (1) 初期物性

(引張試験)

得られたフィルムを以下の条件で引張試験を行い、100%モジュラス(M100)、300%モジュラス(M300)、破断強度、破断伸度を測定した。

物性測定条件:

測定機器: 引張試験機(東洋ボードウィン社製、テンシロンVTM(商品名))、

試験片: ダンベル3号、

引張速度: 300mm/分、

測定温度 23℃、

相対湿度 65%。

[0084] (弾性回復率)

標線距離 20mm(L1)の試料を500mm/minの引張速度で300%伸長を5回繰り返した。応力を0とした時の試料の長さ(L2)を測定した。弾性回復率は下記式で算出した。

$$\text{弾性回復率} = 100 - (L2 - L1) / L1 \times 100$$

[0085] (2) 耐熱性試験

得られたフィルムを180℃で5分間保持した後、室温に12時間以上保持した後、上記の方法でフィルムの引張試験を行った。また、(耐熱性試験後の破断強度/耐熱性試験前の破断強度) × 100を強度保持率とした。

[0086] (3) 低温特性

(低温弾性率)

低温での弾性率を以下の装置で測定した。

[0087] 装置 : 動的粘弾性測定装置(SIIナノテクノロジー株式会社製)

試験試料の大きさ: 10mm × 30mm (厚さ約150 μm)

試験温度: -100℃ ~ 100℃

-15℃の貯蔵弾性率(E')の値をグラフから読み取った。

[0088] (低温弾性回復率)

−15℃の条件で上記と同様に弾性回復率を測定した。

[0089] [表4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ジオール	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
NCO含有量 (%)	2.28	2.53	2.40	2.38	1.77
ポリウレタン樹脂溶液粘度 (Pa・s/25℃)	62	179	369	55	100
初期物性					
M100 (MPa)	3.8	3.8	4.5	3.4	2.1
M300 (MPa)	6.0	6.2	7.7	5.5	4.1
破断強度 (MPa)	27	29	37	23	20
破断伸度 (%)	1020	860	750	1010	1100
弾性回復率 (%)	61	58	70	60	60
耐熱性 (2次物性)					
M100 (MPa)	3.6	3.5	5.0	3.2	1.9
破断強度 (MPa)	16	9.9	19	9.2	8.0
強度保持率 (%)	57	35	52	40	40
破断伸度 (%)	680	433	488	620	580
低温特性 (−15℃)					
低温弾性回復率 (%)	90	80	50	70	70
低温弾性率 (MPa)	10	20	30	10	12

[0090] [表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ジオール	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
NCO含有量 (%)	2.55	2.50	2.45	2.52	2.45
ポリウレタン樹脂溶液粘度 (Pa・s/25℃)	850	67	800	200	450
初期物性					
M100 (MPa)	4.6	3.1	4.6	4.0	2.8
M300 (MPa)	10	5.1	6.4	6.8	4.5
破断強度 (MPa)	46	13	18	32	20
破断伸度 (%)	630	1040	1050	880	680
弾性回復率 (%)	80	50	65	61	50
耐熱性 (2次物性)					
M100 (MPa)	5.1	2.1	3.7	3.6	2.0
破断強度 (MPa)	32	2.5	14	9	7
強度保持率 (%)	70	20	76	29	35
破断伸度 (%)	510	170	1000	440	410
低温特性 (−15℃)					
低温弾性回復率 (%)	0	90	75	20	60
低温弾性率 (MPa)	70	7	20	45	7
評価まとめ	低温特性 不良	強度不良 耐熱性 不良	強度不良	低温特性 不良 強度不良	強度不良

[0091] 本発明に係る実施例1～実施例4のポリウレタン樹脂は -15°C の低温弾性回復率が50～90%と高く、低温弾性率が30MPa以下と低く、室温での破断伸びが750%以上ある。また 180°C 、5分間試験後の強度保持率も35%以上確保し耐熱性もそれほど低下していない。一方、比較例1、比較例4のポリウレタン樹脂は低温での弾性回復率は低く、比較例2、比較例3、比較例5は低温での弾性特性は良好であるが耐熱性、引張強度が不良である。

[0092] 以上の結果、本発明に係るポリウレタン樹脂は弾性繊維等の破断伸びが高く、低温での弾性回復性優れることを要求される用途に適していることが明らかである。

[0093] (製造例8) (ポリカーボネートジオールにプロピレンオキシドをブロック付加重合して得られるジオール(P-6)の合成)

攪拌機および窒素導入管を備えた耐圧反応器内に、水酸基価 112mgKOH/g ($M_{\text{OH}} = 1000$) のポリカーボネートジオール 1905g を開始剤として投入し、この開始剤に 200mg の亜鉛ヘキサシアノコバルテート-TBA錯体を触媒として加え、さらにプロピレンオキシド 2000g をゆっくり加えながら、窒素雰囲気下、 130°C で7時間反応させた。反応容器内圧の低下が止まってから未反応の原料を減圧下で脱気回収したがプロピレンオキシドは回収されず、原料が反応していることが確認できた。その後、反応容器から生成物を抜き出し、ポリオキシプロピレンジオールの末端にさらにプロピレンオキシドが重合したジオールP-6(水酸基価 58.1mgKOH/g)を得た。 M_w/M_n は1.44、不飽和度は0.0099であった。

[0094] (実施例6) (ポリウレタン樹脂の製造)

ポリウレタン樹脂の製造は以下のように行った。反応容器内で、 750g のポリオール化合物(P-6)および 210g のp-MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート)を混合し、 80°C に加熱して4時間反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た。

[0095] 次に、得られたイソシアネート基末端プレポリマーに、鎖伸長剤として 40g の1,4-ブタンジオールを加え、混合物をステンレス製パレットに移してさらに 130°C にて6時間反応させ、ハード含有量が25%のポリウレタン樹脂を得た。ここでハード含有量は、 $(\text{p-MDIの質量} + 1,4\text{-ブタンジオールの質量}) / (\text{p-MDIの質量} + 1,4\text{-ブタンジオールの質量} + \text{ポリオール化合物の質量}) \times 100(\%)$ の式を使用して計算

した値(%)である。

[0096] 得られた上記ポリウレタン樹脂を、粉碎機を用いてフレーク状に砕いた。次いで押出成形機を使用し、ダイス温度が180～210℃の条件で前記フレーク状のポリウレタン樹脂を熔融させた後、ペレタイザーにてペレット化した。押出成形機を使用し、ダイス温度が180～210℃の条件で、前記ペレット状の樹脂組成物を厚さ100 μ mのフィルム状に成形した。

[0097] (ポリウレタン樹脂の評価)

上記フィルム状のポリウレタン樹脂を用いて成形性、耐熱性、耐熱水性、ショアA硬度、および機械物性を測定した。それぞれの測定法および評価基準は下記のとおりである。

[0098] (1)成形性:ポリウレタン樹脂ペレットのタック感が少なく、押出し成形機への投入が容易なものを○;ポリウレタン樹脂ペレットのタック感がややあり、一部のペレットがブロッキングし、押出し成形機への投入が困難なものを△とした。

[0099] (2)機械物性:JIS K7311に準じて、100%モジュラス(M100、MPa・s)、300%モジュラス(M300、MPa・s)、引張強度(Ts、MPa・s)および破断時伸度(%)を測定した。

[0100] (3)耐熱性:ポリウレタン樹脂フィルムを空気存在下、120℃のオーブン中で1週間放置した後の引張強度(Ts)を測定した。この加熱試験を行う前のポリウレタン樹脂フィルムの引張強度(Ts)に対して、空気存在下、120℃で1週間静置した後の引張強度(Ts)の保持率が70%以上のものを○;60%以上70%未満のものを△;50%未満であるかまたは熱による劣化が大きく機械物性の測定ができなかったものを×とした。

[0101] (4)耐熱水性:ポリウレタン樹脂フィルムを80℃の熱水中に1週間浸漬後の引張強度(Ts)を測定した。この加水分解試験を行う前のポリウレタン樹脂フィルムの引張強度(Ts)に対して、80℃の熱水中に1週間浸漬後の引張強度(Ts)の保持率が70%以上のものを○、70%未満のものを△とした。

[0102] (5)ショアA硬度:JIS K6301に準拠して測定したポリウレタン樹脂のショアA硬度を示した。

[0103] 以上の測定によって得られた結果を表6に示した。

[0104] [表6]

実施例	実施例 6
ジオール	P-6
成形性	△
耐熱性	○
耐熱水性	○
ショア A 硬度	62
(機械物性)	
M100 (MPa)	1.8
M300 (MPa)	3.8
破断強度 (MPa)	29
破断伸度 (%)	700
引裂き強度 (kN/m)	32

[0105] (実施例7および比較例6) (印刷インキ用ポリウレタン樹脂の製造例)

ポリウレタン樹脂の製造は以下のように行った。攪拌機および窒素導入管を備えた反応器内に400gのポリエーテルジオール(P-1)、66.7gのイソホロンジイソシアネート(イソシアネート基/水酸基(モル比)が1.5)および触媒として0.05gのジブチル錫ジラウレートを混合し、80℃に加熱して4時間反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た(イソシアネート基含有量1.8質量%であった)。

[0106] 得られたプレポリマーを700gのメチルエチルケトンに溶解した。17gのイソホロンジアミンと0.7gのジブチルアミンを、300gのイソプロピルアルコールと148gのメチルエチルケトンに溶解した鎖延長剤溶液を調整し(イソホロンジアミンとジブチルアミンのアミノ基の割合(モル比)が95/5)、これをプレポリマー溶液に加えて80℃で反応して樹脂分30質量%のポリウレタンウレア溶液を得た(イソシアネート基/(アミノ基の合計数(モル比))は1/1.05であった)(実施例7)。

[0107] 比較としてポリエーテルジオール(P-1)の代わりにPTMG-2000を用いた他は全く同様にして比較のポリウレタンウレア溶液を得た(比較例6)。

[0108] (白インキ組成物の作成)

得られたポリウレタンウレア溶液をバインダーとして用いて、次の処方にて印刷インキを作成した。

ポリウレタン樹脂溶液

100質量部

顔料(ルチル型酸化チタン) 90質量部

イソプロピルアルコール 30質量部

メチルエチルケトン 40質量部

ジルコーンビーズ(分散メディア) 150質量部

上記原料を内容量500cm³のスチール缶に入れて、ペイントコンディショナーにて1時間混練し印刷用白インキ組成物を得た。得られた白インキ組成物について、下記性能試験を行った。

[0109] (再溶解性)

ガラス板に白インキ組成物を固形分が2～3μmの厚みになるようにバーコーターで塗布した。室温で10秒間放置しインキ表面を半乾燥にした後、溶剤(メチルエチルケトン/酢酸エチル/イソプロピルアルコールの混合溶剤)に浸漬してインキ膜の再溶解性を観察した。評価基準は、塗膜が再溶解したものを○、塗膜が溶解せずガラス板に残ったものを×とした。

[0110] (セロテープ(登録商標)剥離試験)

表面処理ポリプロピレン(OPP)、表面処理ポリエステルフィルム(PET)および表面処理ナイロンに白インキ組成物を固形分が2～3μmの厚さになるようにバーコーターで塗布した。60℃で1分間乾燥後、塗布面にセロテープ(登録商標)(ニチバン製、12mm幅)を貼り、このセロテープ(登録商標)の一端を塗面に対して、直角方向に急速に剥がした時の塗布面状態を観察した。評価基準は、インキが80%以上残ったものを○、インキが50～80%以上残ったものを△、インキの残りが50%未満だったものを×、とした。

[0111] 結果を表7に示す。

[0112] [表7]

実施例	実施例 7	比較例 6
ポリウレタンウレア溶液粘度 (mPa・s/25℃)	800	1200
再溶解性	○	×
セロテープ剥離試験		
OPP	○	×
PET	○	△
ナイロン	○	△

- [0113] 表より本発明のポリエーテルポリオールを使用したポリウレタンウレア樹脂系印刷インキ組成物は汎用のPTMGを使用した場合と比較して再溶解性、接着性が優れていることが明らかである。

産業上の利用可能性

- [0114] 本発明により得られるポリウレタン樹脂は、破断伸度が大きく、伸長時の弾性率が低く、低温下でも弾性率が低く、弾性回復性に優れるために、弾性繊維、合成皮革、床材、印刷インキバインダー等の広範な分野に好適に使用可能である。

なお、2004年10月21日に出願された日本特許出願2004-306840号及び2005年7月21日に出願された日本特許出願2005-211499号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [2] ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、ならびに鎖伸長剤および／または硬化剤を反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [3] ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させてポリウレタン樹脂を製造する方法であって、前記ポリオール化合物の全部または一部として、分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [4] 分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシドを開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーを、有機溶媒中で鎖伸長剤および／または硬化剤と反応させることを特徴とする、ポリウレタン樹脂溶液の製造方法。
- [5] 分子量500～2500のポリオキシテトラメチレンポリオールまたはポリカーボネートポリオールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いてアルキレンオキシド

を開環付加重合して得られた分子量750～4000のポリエーテルポリオール(A)、および、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤および／または硬化剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂が有機溶媒に溶解してなることを特徴とするポリウレタン樹脂溶液。

- [6] 弾性フィルム、弾性繊維または合成皮革用途であることを特徴とする、請求項5に記載のポリウレタン樹脂溶液。
- [7] 請求項5に記載のポリウレタン樹脂溶液を所定の形状に成形後、有機溶媒を除去することを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。
- [8] 請求項5に記載のポリウレタン樹脂溶液を基材に塗布または含浸後、有機溶媒を除去することを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G18/48(2006.01), C08G18/66(2006.01)				
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) C08G18/00-18/87				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006				
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.		
Y	JP 60-135421 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 July, 1985 (18.07.85), Claims 1, 2; page 4, lower right column, lines 4 to 17 (Family: none)	1-8		
Y	JP 2000-72840 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claim 4; Par. Nos. [0005], [0013] to [0015] (Family: none)	1-8		
Y	JP 2000-86740 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0026] (Family: none)	1-8		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 11 January, 2006 (11.01.06)		Date of mailing of the international search report 24 January, 2006 (24.01.06)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G18/48 (2006.01), C08G18/66 (2006.01)			
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. C08G18/00-18/87			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
Y	JP 60-135421 A (旭硝子株式会社) 1985.07.18, 特許請求の範囲 1, 2, 第4頁右下欄第4-17行 (ファミリーなし)	1-8	
Y	JP 2000-72840 A (旭硝子株式会社) 2000.03.07, 請求項 4, [0005], [0013]-[0015] (ファミリーなし)	1-8	
Y	JP 2000-86740 A (旭硝子株式会社) 2000.03.28, [0026] (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 11.01.2006		国際調査報告の発送日 24.01.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉宗 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3130