

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6323205号
(P6323205)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 8 G 18/65 (2006. 01)

C O 8 G 18/65 O O 5

C O 8 G 64/02 (2006. 01)

C O 8 G 64/02

C O 8 G 18/44 (2006. 01)

C O 8 G 18/44

請求項の数 9 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2014-128415 (P2014-128415)
 (22) 出願日 平成26年6月23日 (2014. 6. 23)
 (65) 公開番号 特開2016-8234 (P2016-8234A)
 (43) 公開日 平成28年1月18日 (2016. 1. 18)
 審査請求日 平成28年12月12日 (2016. 12. 12)

(73) 特許権者 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 中川 陽子
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社内
 (72) 発明者 草野 一直
 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号
 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成皮革用ポリウレタン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも (a) 1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上含有する化合物、(b) 鎖延長剤及び (c) ポリカーボネートジオールを反応させて得られる合成皮革用ポリウレタンであって、

該 (c) ポリカーボネートジオールが、水酸基価が $20 \text{ mg} - \text{KOH} / \text{g}$ 以上 $42 \text{ mg} - \text{KOH} / \text{g}$ 以下であり、示差操作熱量計により測定したガラス転移温度が -30 以下であり、且つ該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数が 3 以上 5.5 以下であるポリカーボネートジオールであることを特徴とする合成皮革用ポリウレタン。

【請求項2】

前記 (c) ポリカーボネートジオール中のカーボネート結合に対するエーテル結合の割合が 0.01% 以上 5% 以下であることを特徴とする請求項1に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項3】

前記ジヒドロキシ化合物が、置換基を有さない直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物のみである請求項1又は2に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項4】

前記 (c) ポリカーボネートジオールのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) の、ポリスチレン換算の数平均

分子量 (M_n) に対する比 (M_w / M_n) が 1.5 ~ 3.0 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項 5】

前記ジヒドロキシ化合物が、1, 3 - プロパンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項 6】

前記ジヒドロキシ化合物が、植物由来の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項 7】

前記 (c) ポリカーボネートジオールの JIS K 0071 - 1 (1998) に準拠して測定したハーゼン色数が、60 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項 8】

前記 (c) ポリカーボネートジオールが、環状ラクトン、ジカルボン酸化合物及びジカルボン酸化合物のエステル化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物との反応によりエステル基が導入されたポリカーボネートジオールであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の合成皮革用ポリウレタンを用いて製造された合成皮革。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原料ポリカーボネートジオールとして特定のポリカーボネートジオールを用いることにより、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスが改善された人合成皮革用ポリウレタンに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、合成皮革は、天然皮革に劣らない、もしくはそれ以上の風合いや耐久性を有するため、ファッション素材やインテリア素材として多岐にわたり使用されている。人工皮革又は合成皮革は、不織布や織布・編布からなる基材や、そこに積層または充填される樹脂層、多孔質樹脂皮膜層、接着剤層、表皮層など多層構造で形成されるものであり、それら各層に使用される樹脂として、ポリウレタンが一般的に用いられる。

【0003】

従来、工業規模で生産されているポリウレタン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又は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)。

【0004】

このうちエーテルタイプを用いたポリウレタンは、耐加水分解性、柔軟性および伸縮性には優れるものの、耐熱性および耐候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を用いたポリウレタンは、耐熱性および耐候性は改善されるものの、エステル基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。

【0005】

一方、ポリラクトンタイプを用いたポリウレタンは、ポリエステルポリオールタイプを用いたポリウレタン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ポリウレ

10

20

30

40

50

タンの原料と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。

【 0 0 0 6 】

これらに対して、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を用いたポリウレタンは、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、品質の高い合成皮革用の樹脂として広く利用されている。

【 0 0 0 7 】

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、主に 1 , 6 - ヘキサジオールから合成されるポリカーボネートジオールであるが、このものは結晶性が高いため、ポリウレタンとしたときに、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、曲げ又は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。さらに、このポリウレタンを原料として製造した合成皮革は、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。

【 0 0 0 8 】

そこで上記問題を解決するために 1 , 3 - プロパジオールや 1 , 4 - ブタンジオールを原料としたポリカーボネートジオールが提案されている。

例えば、1 , 4 - ブタンジオールと 1 , 6 - ヘキサジオールを原料として共重合したポリカーボネートジオール（特許文献 1 ）、1 , 4 - ブタンジオールと 1 , 5 - ペンタンジオールを原料として共重合したポリカーボネートジオール（特許文献 2 ）、1 , 3 - プロパジオールと他のジヒドロキシ化合物を原料として共重合したポリカーボネートジオール（特許文献 3 ）が提案されている。

【 0 0 0 9 】

また 1 , 4 - ブタンジオールのみをジヒドロキシ化合物の原料として使用したポリカーボネートジオールや、該ポリカーボネートジオールを用いて作成したポリウレタンを使用した合成皮革等が提案されている。（特許文献 4 ~ 6 ）

【 0 0 1 0 】

更に、高分子量のポリカーボネートジオールとして、1 , 5 - ペンタンジオールと 1 , 6 - ヘキサジオールを原料として共重合したポリカーボネートジオール（特許文献 7 ）や、1 , 4 - ブタンジオールと 1 , 6 - ヘキサジオールを原料として共重合したポリカーボネートジオール（特許文献 8 ）が提案されている。

【 0 0 1 1 】

一方、ポリカーボネートジオールの製造方法として、高分子量のポリカーボネートジオールを合成する方法に関して提案されており、ジヒドロキシ化合物をアルキルカーボネートと反応させて分子量 5 0 0 ~ 2 0 0 0 のポリカーボネートジオールとした後、さらにアリールカーボネートを加えて分子量 2 0 0 0 を超えるポリカーボネートジオールを製造する方法（特許文献 9 ）、ジメチルカーボネートと脂肪族ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端が水酸基でかつ着色の少ない高品質のポリカーボネートジオールの製造方法（特許文献 1 0 ）が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開平 5 - 5 1 4 2 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 4 - 7 3 2 7 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 0 2 / 0 7 0 5 8 4 号パンフレット

【 特許文献 4 】 特開平 6 - 2 0 6 9 6 5 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 7 - 4 1 5 3 9 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 7 - 4 1 5 4 0 号公報

【 特許文献 7 】 特開平 2 - 2 8 9 6 1 6 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 9 - 0 5 1 8 8 8 号公報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 1 - 2 6 1 8 1 1 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献10】特開2001-270938号公報

【非特許文献】

【0013】

【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】

【0014】

しかしながら、これら従前知られた技術は、以下の通り、合成皮革用ポリウレタンの要求特性を満足し得ない。

特許文献1乃至3に記載のポリカーボネートジオールでは、ポリウレタンとした際の低温特性や耐薬品性が不十分であった。

特許文献4乃至6に記載のポリカーボネートジオールではポリウレタンとした際の耐薬品性には優れるものの、低温特性に関しては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を用いたポリウレタンよりも劣るものであった。特に、特許文献4では分子量が500～10000のポリテトラメチレンカーボネートジオールを製造する方法に関して記載されているが、実質的に製造されているポリカーボネートでは分子量が低いため、低温特性に関しては不十分であった。

また特許文献7に開示されているポリカーボネートジオールでは、ポリウレタンの耐溶剤性が十分ではなく、特許文献8に開示されているポリカーボネートジオールではポリウレタンの低温特性が十分ではなかったことに加え、特許文献7や特許文献8のポリカーボネートジオールに関しては、該ポリカーボネートジオールを用いたポリウレタンを人工皮革又は合成皮革として使用すると好適であるという記載はない。

さらに特許文献9又は10には高分子量のポリカーボネートジオールの製造方法に関して記載されているが、これらは1,6-ヘキサンジオールを原料として使用したポリカーボネートジオールに関するものであり、例えば1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールの少なくとも1つを原料として使用したポリカーボネートジオールに関しては実質的に高分子量のポリカーボネートジオールは合成できないものであった。

【0015】

本発明は前記従来技術では達成できなかった、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスに優れた合成皮革用ポリウレタンを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリウレタン原料のポリカーボネートジオールとして、水酸基価が20mg-KOH/g以上45mg-KOH/g以下であり、示差操作熱量計により測定したガラス転移温度が-30以下であり、且つ該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数が3以上5.5以下であるポリカーボネートジオールを用いることにより、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスの良好なポリウレタンを得ることが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。

【0017】

[1] 少なくとも(a)1分子中にイソシアネート基を2個以上含有する化合物、(b)鎖延長剤及び(c)ポリカーボネートジオールを反応させて得られる合成皮革用ポリウレタンであって、該(c)ポリカーボネートジオールが、水酸基価が20mg-KOH/g以上45mg-KOH/g以下であり、示差操作熱量計により測定したガラス転移温度が-30以下であり、且つ該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数が3以上5.5以下であるポリカーボネートジオールであることを特徴とする合成皮革用ポリウレタン。

【 0 0 1 8 】

[2] 前記 (c) ポリカーボネートジオール中のカーボネート結合に対するエーテル結合の割合が 0 . 0 1 % 以上 5 % 以下であることを特徴とする [1] に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【 0 0 1 9 】

[3] 前記ジヒドロキシ化合物が、置換基を有さない直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物のみである [1] 又は [2] に記載の合成皮革用ポリウレタン。

【 0 0 2 0 】

[4] 前記 (c) ポリカーボネートジオールのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) の、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) に対する比 (M_w / M_n) が 1 . 5 ~ 3 . 0 の範囲であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載の合成皮革用ポリウレタン。

10

【 0 0 2 1 】

[5] 前記ジヒドロキシ化合物が、1 , 3 - プロパンジオール及び 1 , 4 - ブタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載の合成皮革用ポリウレタン。

【 0 0 2 2 】

[6] 前記ジヒドロキシ化合物が、植物由来の化合物を含むことを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載の合成皮革用ポリウレタン。

【 0 0 2 3 】

[7] 前記 (c) ポリカーボネートジオールの J I S K 0 0 7 1 - 1 (1 9 9 8) に準拠して測定したハーゼン色数が、6 0 以下であることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載の合成皮革用ポリウレタン。

20

【 0 0 2 4 】

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載の合成皮革用ポリウレタンを用いて製造された合成皮革。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明の合成皮革用ポリウレタンを用いて製造された合成皮革は、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスに優れた特長を有し、産業上極めて有用である。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

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。

ここで、本明細書において“質量 %”と“重量 %”、“質量 p p m”と“重量 p p m”、及び“質量部”と“重量部”とは、それぞれ同義である。また、単に“p p m”と記載した場合は、“重量 p p m”のことを示す。

【 0 0 2 7 】

[1 . ポリカーボネートジオール]

まず、本発明の合成皮革用ポリウレタンの原料である特定の (c) ポリカーボネートジオール (以下「本発明のポリカーボネートジオール」と称す場合がある。) について説明する。

40

【 0 0 2 8 】

本発明のポリカーボネートジオールは、水酸基価が 2 0 m g - K O H / g 以上 4 5 m g - K O H / g 以下であり、示差操作熱量計により測定したガラス転移温度が - 3 0 以下であり、且つ該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数が 3 以上 5 . 5 以下であることを特徴とする。

【 0 0 2 9 】

即ち、本発明は、水酸基価が特定範囲であり、ガラス転移温度が特定値以下であり、さらに該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素

50

数が特定範囲であるという条件をすべて満たすポリカーボネートジオールが、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスに優れたポリウレタンの原料となるポリカーボネートジオールであることを見出したことに基づくものである。

【0030】

< 1 - 1 . 水酸基価 >

本発明のポリカーボネートジオールの水酸基価は $20 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以上 $45 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下である。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好ましくは $25 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 、より好ましくは $30 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $35 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ である。また、上限は好ましくは $42 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 、より好ましくは $40 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $38 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ である。水酸基価が上記下限未満では、ポリカーボネートジオールの粘度が高くなりすぎ、ポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンとする際のハンドリングが困難となる場合があり、上記上限超過ではポリカーボネートジオールを用いてポリウレタンとした時に柔軟性、低温特性、弾性回復性などの物性が不足する場合がある。上記範囲内においては、ポリウレタンとした時の柔軟性、低温特性、弾性回復性、触感に優れており、また耐薬品性や耐熱性に関しても良好な物性となる。

ポリカーボネートジオールの水酸基価は、具体的には、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【0031】

< 1 - 2 . 構造上の特徴 >

本発明のポリカーボネートジオールは、該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数（以下、単に「平均炭素数」と称す場合がある。）が3以上5.5以下であることにより、ポリウレタンにしたときに良好な耐薬品性、耐熱性を得ることができる。この平均炭素数の上限は5.5であり、好ましくは5.4、より好ましくは5.3、更に好ましくは5.0、特に好ましくは4.7、最も好ましくは4.5である。平均炭素数の下限は3であり、好ましくは3.2、より好ましくは3.4、特に好ましくは3.5である。平均炭素数が上記下限未満では、柔軟性、低温特性が不足する場合があり、また上記上限を超える場合は、耐薬品性、耐熱性が不足する場合がある。

【0032】

本発明におけるポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数とは、アルカリ存在下で加熱によりポリカーボネートジオールを加水分解して得られたジヒドロキシ化合物を、ガスクロマトグラフィーにより分析した結果から求めることができる。具体的には、ポリカーボネートジオールを加水分解して得られたジヒドロキシ化合物の炭素数と、該ジヒドロキシ化合物の全ジヒドロキシ化合物に対するモル比率から計算する。具体的な方法は、実施例の項に記載される通りである。

【0033】

ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物は1種類であっても複数種であってもよい。複数種の場合、本発明のポリカーボネートジオールは、共重合体であっても、異種のポリカーボネートジオールの混合物であってもよいが、得られるポリウレタンの低温特性、柔軟性が良好となることより、共重合体が好ましい。また共重合体の場合はブロック共重合体でもランダム共重合体でもよいが、ランダム共重合体のポリカーボネートジオールが、得られるポリウレタンの低温特性、柔軟性が良好となることより好ましい。

【0034】

ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物は、脂肪族ジヒドロキシ化合物、特に炭素数3～20の脂肪族ジヒドロキシ化合物であることが好ましく、該脂肪族ジヒドロキシ化合物としては1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタン

10

20

30

40

50

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、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 16 - ヘキサデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等が挙げられる。中でも置換基を有さない直鎖脂肪族ジヒドロキシ化合物であることが、耐薬品性、耐熱性等のポリウレタンの物性が良好となるため好ましい。さらに耐薬品性、耐熱性の物性が良好となる炭素数の小さいジヒドロキシ化合物として、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び1, 5 - ペンタンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましく、中でも1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオールのいずれか1種を含むことがより好ましい。さらに、得られるポリウレタンの柔軟性、低温特性の物性が良好であることから、本発明のポリカーボネートジオールは結晶性が低いほうが好ましく、そのためポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物は炭素数が奇数のジヒドロキシ化合物であったり、2種以上のジヒドロキシ化合物であることが好ましい。

【0035】

また、本発明のポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物は植物由来の化合物であることが好ましい。植物由来として適用可能な化合物としては、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、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、1, 13 - トリデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等が挙げられる。

【0036】

本発明のポリカーボネートジオールにおいて、水酸基価や、該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数を上述のような好ましい範囲とすることで、得られるポリウレタンの柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性のバランスが良好となる機構は明らかではないが、下記のように推定される。

従来、ポリカーボネートジオールとして一般的に用いられる水酸基価は55 mg - KOH / g ~ 120 mg - KOH / gである一方、本発明のポリカーボネートジオールの水酸基価は20 mg - KOH / g ~ 45 mg - KOH / gで、分子量に換算すると一般的に用いられるポリカーボネートジオールの分子量よりも大きいいため、得られるポリウレタン中のソフトセグメント部位の鎖長が長くなり、柔軟性、低温特性、加工適性等が向上する。しかし、従来用いられてきたポリカーボネートジオールの構造単位を用いて分子量を増大させると、上記物性は向上するものの、ソフトセグメント鎖長の増大による凝集力の低下が原因で、得られるポリウレタンの耐薬品性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性が劣る傾向にあった。一方、本発明のポリカーボネートは、該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数を一定範囲内にすることにより、凝集力の比較的強いカーボネート結合間の距離を調整し、ポリカーボネートジオールの分子量の増大に伴う耐薬品性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性の低下を抑制しつつ、柔軟性、低温特性、加工適性等を両立することが可能となった。つまり、本発明のポリカーボネートジオールを用いることにより、柔軟性、低温特性、加工適性、耐薬品性、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性などの諸物性のバランスに優れたポリウレタンを得ることが出来ると推定される。

【0037】

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ヒドロキシ化合物が重合した構造が基本となっている。しかしながら、製造方法によっては、ジヒドロキシ化合物の脱水反応によりエーテル構造となったものが混入し、結果として、ポリカーボネートジオールにエーテル結合が含まれる。本発明の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中のカーボネート結合に対するエーテル結合の割合（以下、「エーテル／カーボネート結合割合」と称す場合がある。）が0.01%以上5%以下であることが好ましい。エーテル／カーボネート結合割合が0.01%以上であることにより、ポリカー

ボネートジオールの重合速度を上げるなど生産性を向上させることが可能となる。生産性の面から、エーテル/カーボネート結合割合は、0.03%以上がより好ましく、0.05%以上が更に好ましい。また、エーテル/カーボネート結合割合が5%以下であることにより、該ポリカーボネートジオールを用いた人工皮革又は合成皮革用ポリウレタンの耐薬品性や耐熱性を向上させることが可能となる。耐薬品性、耐熱性の面から、エーテル/カーボネート結合割合は、4%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2%以下が更に好ましく、1%以下が特に好ましく、0.8%以下が最も好ましい。

【0038】

本発明のポリカーボネートジオールにおけるカーボネート結合に対するエーテル結合の割合は、アルカリ存在下で加熱によりポリカーボネートジオールを加水分解して得られたジヒドロキシ化合物を、ガスクロマトグラフィー（以降、GCと表記することがある）により分析した結果から求めることができる。

10

【0039】

具体的には、ポリカーボネートジオールを加水分解して得られたジヒドロキシ化合物の構造をGC-MS分析により解析し、エーテル基を含むジヒドロキシ化合物と全ジヒドロキシ化合物のGC分析により算出される重量%と、該ジヒドロキシ化合物の分子量から計算する。

具体的な方法は、実施例の項に記載される通りである。

【0040】

<1-3. ガラス転移温度>

20

本発明のポリカーボネートジオールの示差走査熱量計（以下「DSC」と称する場合がある。）にて測定したガラス転移温度（ T_g ）は-30以下であり、好ましくは-35

以下である。 T_g が高すぎるとポリウレタンとした際の T_g も高くなり、低温特性が悪化する場合がある。ただし、 T_g の下限は低すぎると、ポリウレタンにした際に弾性率が低すぎたり、タック性が強くなったりする傾向にあるため、通常-100以上である。

【0041】

<1-4. 分子鎖末端>

本発明のポリカーボネートジオールの分子鎖末端は主に水酸基である。しかしながら、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物との反応で得られるポリカーボネートジオールの場合には、不純物として一部分子鎖末端が水酸基ではないものが存在する可能性がある。その具体例としては、分子鎖末端がアルキルオキシ基又はアリールオキシ基のものであり、多くはカーボネート化合物由来の構造である。

30

【0042】

例えば、カーボネート化合物としてジフェニルカーボネートを使用した場合はアリールオキシ基としてフェノキシ基（ $\text{PhO}-$ ）、ジメチルカーボネートを使用した場合はアルキルオキシ基としてメトキシ基（ $\text{MeO}-$ ）、ジエチルカーボネートを使用した場合はエトキシ基（ $\text{EtO}-$ ）、エチレンカーボネートを使用した場合はヒドロキシエトキシ基（ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が分子鎖末端として残存する場合がある（ここで、Phはフェニル基を表し、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す）。

【0043】

40

本発明のポリカーボネートジオールの水酸基以外の分子鎖末端は、全末端数に対して、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは3モル%以下、特に好ましくは1モル%以下である。

【0044】

<1-5. 分子量・分子量分布>

本発明のポリカーボネートジオールのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」と略記する場合がある。）により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）のポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）に対する比（ M_w/M_n ）は1.5~3.0が好ましい。 M_w/M_n の下限はより好ましくは1.7、さらに好ましくは1.8である。 M_w/M_n の上限はより好ましくは2.5、さらに好ましくは2.3である

50

。Mw / Mn比が上記範囲を超える場合、こ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の物性が、低温で硬くなる、伸びが低下する等の傾向があり、Mw / Mnが上記範囲未満のポリカーボネートジオールを製造しようとする、オリゴマーを除くなどの高度な精製操作が必要になる場合がある。

ポリカーボネートジオールの分子量分布における重量平均分子量と数平均分子量は、具体的には、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【 0 0 4 5 】

更に水酸基価からポリカーボネートジオールの数平均分子量 (Mn) を求めることができ、該数平均分子量 (Mn) の下限は好ましくは 2 , 5 0 0 であり、より好ましくは 2 , 7 0 0 、さらに好ましくは 2 , 8 0 0 、特に好ましくは 2 , 9 0 0 である。一方、上限は好ましくは 5 , 5 0 0 であり、より好ましくは 4 , 5 0 0 、さらに好ましくは 3 , 5 0 0 である。ポリカーボネートジオールの Mn が前記下限未満では、ポリウレタンとした際に柔軟性、低温特性、弾性回復性が十分に得られない場合がある。一方前記上限超過では粘度が上がり、ポリウレタン化の際のハンドリングを損なう可能性がある。特に上記好ましい範囲内においては、ポリウレタンとした時の柔軟性、低温特性、弾性回復性に特に優れており、また耐薬品性や耐熱性に関しても良好な物性となる。

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 (Mn) は、具体的には、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【 0 0 4 6 】

< 1 - 6 . A P H A 値 >

本発明のポリカーボネートジオールの色は、ハーゼン色数 (J I S K 0 0 7 1 - 1 : 1 9 9 8 に準拠) で表した場合の値 (以下「 A P H A 値」と表記する。) で 6 0 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 0 以下、さらに好ましくは 3 0 以下、特に好ましくは 2 0 以下である。 A P H A 値が 6 0 を超えると、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の色調が悪化し、商品価値を低下させたり、熱安定性が悪くなったりする。 A P H A 値を 6 0 以下にするためには、ポリカーボネートジオール製造時の触媒、添加剤の種類や量の選択、熱履歴、重合中および重合終了後のモノヒドロキシ化合物の濃度や未反応モノマーの濃度を総合的に制御する必要がある。また、重合中および重合終了後の遮光も効果的である。また、ポリカーボネートジオールの分子量の設定やモノマーであるジヒドロキシ化合物種の選定も重要である。特にアルコール性水酸基を有する脂肪族ジヒドロキシ化合物を原料とするポリカーボネートジオールは、ポリウレタンに加工した場合に、柔軟性や耐水性、耐光性等の種々の優れた性能を示すが、芳香族ジヒドロキシ化合物を原料とした場合より熱履歴や触媒による着色が著しくなる傾向にあるため、上記の制御が重要である。

A P H A は、具体的には、後述の実施例の項に記載される方法で測定される。

【 0 0 4 7 】

< 1 - 7 . 溶融粘度 >

本発明のポリカーボネートジオールは、後述の実施例の項に記載される方法で測定される溶融粘度が 1 0 0 m P a . s 以上、特に 3 0 0 m P a . s 以上、とりわけ 5 0 0 m P a . s 以上で、 1 0 0 0 0 0 m P a . s 以下、特に 1 5 0 0 0 m P a . s 以下、とりわけ 1 0 0 0 0 m P a . s 以下であることが好ましい。ポリカーボネートジオールの溶融粘度が上記下限以上であるとポリカーボネートジオールの重合度が十分であり、これを用いて製造したウレタンの柔軟性や弾性回復性が優れる傾向にあり、上記上限以下であるとポリカーボネートの取扱い性が向上し、製造の効率を落とさないため好ましい。

【 0 0 4 8 】

[2 . ポリカーボネートジオールの製造方法]

本発明のポリカーボネートジオールは、前記のポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とを、エステル交換反応により重縮合することにより製造することができる。

【 0 0 4 9 】

< 2 - 1 . ジヒドロキシ化合物 >

本発明のポリカーボネートジオールの製造において、原料となるジヒドロキシ化合物は、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 16 - ヘキサデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等が挙げられる。

10

【 0 0 5 0 】

本発明のポリカーボネートジオールは該ポリカーボネートジオールを加水分解して得られるジヒドロキシ化合物の平均炭素数が3以上5.5以下であることから、原料となるジヒドロキシ化合物は1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び1, 5 - プロパンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリウレタンとしたときの耐薬品性より、1, 3 - プロパンジオール及び/又は1, 4 - ブタンジオールを含むことがより好ましい。さらに、得られるポリウレタンの柔軟性、低温特性の物性が良好であることから、ポリカーボネートジオールは結晶性が低いほうが好ましく、そのため炭素数が奇数のジヒドロキシ化合物であったり、2種以上のジヒドロキシ化合物であることが好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法において原料となるジヒドロキシ化合物は、植物由来であることが、環境負荷低減の観点から好ましい。植物由来として適用可能な化合物としては、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、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、1, 13 - トリデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

< 2 - 2 . カーボネート化合物 >

本発明のポリカーボネートジオールの製造に使用可能なカーボネート化合物としては、反応性の観点からジアリールカーボネートが好ましい。特に前述の水酸基価から求めた数平均分子量 (M_n) が2,500以上の分子量のポリカーボネートジオールの合成においては、ジアリールカーボネートを用いることが好ましい。

30

【 0 0 5 3 】

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ができるカーボネート化合物の具体例としては、ジフェニルカーボネートが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

< 2 - 3 . 原料等の使用割合 >

本発明のポリカーボネートジオールの製造において、カーボネート化合物の使用量は、特に限定されないが、通常ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対するモル比率で、下限が好ましくは0.90、より好ましくは0.92、さらに好ましくは0.94であり、上限は好ましくは1.00、より好ましくは0.98、さらに好ましくは0.97である。カーボネート化合物の使用量が上記上限超過では得られるポリカーボネートジオールの末端基が水酸基でないものの割合が増加したり、分子量が所定の範囲とならない場合があり、前記下限未満では所定の分子量まで重合が進行しない場合がある。

40

【 0 0 5 5 】

< 2 - 4 . 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場合には、エステル交換反応を促進するためにエステル交換触媒(以下、「触媒」と称する場合がある)を用いることができる。

【 0 0 5 6 】

50

エステル交換触媒としては、一般にエステル交換能があるとされている化合物であれば制限なく用いることができる。

【0057】

エステル交換触媒の例を挙げると、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の長周期型周期表（以下、単に「周期表」と記載する。）第1族金属（水素を除く）の化合物；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の周期表第2族金属の化合物；チタン、ジルコニウム等の周期表第4族金属の化合物；ハフニウム等の周期表第5族金属の化合物；コバルト等の周期表第9族金属の化合物；亜鉛等の周期表第12族金属の化合物；アルミニウム等の周期表第13族金属の化合物；ゲルマニウム、スズ、鉛等の周期表第14族金属の化合物；アンチモン、ビスマス等の周期表第15族金属の化合物；ランタン、セリウム、ユーロピウム、イッテルビウム等ランタナイド系金属の化合物等が挙げられる。これらのうち、エステル交換反応速度を高めるという観点から、周期表第1族金属（水素を除く）の化合物、周期表第2族金属の化合物、周期表第4族金属の化合物、周期表第5族金属の化合物、周期表第9族金属の化合物、周期表第12族金属の化合物、周期表第13族金属の化合物、周期表第14族金属の化合物が好ましく、周期表第1族金属（水素を除く）の化合物、周期表第2族金属の化合物がより好ましく、周期表第2族金属の化合物がさらに好ましい。周期表第1族金属（水素を除く）の化合物の中でも、リチウム、カリウム、ナトリウムの化合物が好ましく、リチウム、ナトリウムの化合物がより好ましく、ナトリウムの化合物がさらに好ましい。周期表第2族金属の化合物の中でも、マグネシウム、カルシウム、バリウムの化合物が好ましく、カルシウム、マグネシウムの化合物がより好ましく、マグネシウムの化合物がさらに好ましい。これらの金属化合物は主に、水酸化物や塩等として使用される。塩として使用される場合の塩の例としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物塩；酢酸塩、ギ酸塩、安息香酸塩等のカルボン酸塩；炭酸塩、硝酸塩等の無機酸塩；メタンスルホン酸やトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸塩；リン酸塩やリン酸水素塩、リン酸二水素塩等のリン含有の塩；アセチルアセトナート塩；等が挙げられる。触媒金属は、さらにメトキシドやエトキシドの様なアルコキシドとして用いることもできる。

【0058】

これらのうち、好ましくは、周期表第2族金属から選ばれた少なくとも1種の金属の酢酸塩や硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、アルコキシドが用いられ、より好ましくは周期表第2族金属の酢酸塩や炭酸塩、水酸化物が用いられ、さらに好ましくはマグネシウム、カルシウムの酢酸塩や炭酸塩、水酸化物が用いられ、特に好ましくはマグネシウム、カルシウムの酢酸塩が用いられ、最も好ましくは酢酸マグネシウムが用いられる。

【0059】

本発明のポリカーボネートジオールの製造に、前述のエステル交換触媒を用いる場合、触媒の使用量は、通常、用いた全ジヒドロキシ化合物1モル当たり、通常1 μ モル倍以上200 μ モル倍以下であり、下限は好ましくは5 μ モル倍、より好ましくは10 μ モル倍、さらにこのましくは15 μ モル倍である。上限は好ましくは100 μ モル倍、より好ましくは70 μ モル倍、さらに好ましくは50 μ モル倍である。触媒の使用量が少なすぎると、十分な重合活性が得られず重合反応の進行が遅くなるため、所望の分子量のポリカーボネートジオールが得られにくく、生産効率が低下するだけでなく、原料モノマーが重合反応の間、未反応のまま系中に存在する時間が長くなるため、色調の悪化を招く場合がある。また、副生するモノヒドロキシ化合物とともに留出するモノマー量が増加し、結果的に原料原単位の悪化や、その回収のため余分なエネルギーが必要となる可能性があり、更には、複数のジヒドロキシ化合物を用いた共重合の場合には、原料として用いたモノマーの組成比と製品ポリカーボネートジオール中の構成モノマー単位の組成比が変わってしまう原因となることがある。反対に触媒の使用量が多すぎると、エステル交換反応後に過度に多くの触媒が残存し、ポリカーボネートジオールが白濁したり、加熱により着色しやすくなったりする場合がある。また得られたポリカーボネートジオールを用いてポリウレ

タンを製造する際には反応を阻害したり、反応を過度に促進したりする場合がある。

【 0 0 6 0 】

< 2 - 5 . 触媒失活剤 >

エステル交換反応の際に触媒を用いた場合、通常得られたポリカーボネートジオールには触媒が残存し、残存する触媒により、ポリカーボネートジオールの加熱により、分子量上昇や組成変化、色調悪化等が起こったり、ポリウレタン化反応の制御が出来なくなったりする場合がある。この残存する触媒の影響を抑制するために、使用されたエステル交換触媒とほぼ等モルの例えばリン系化合物等を添加し、エステル交換触媒を不活性化することが好ましい。さらには添加後、後述のように加熱処理等により、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。

10

【 0 0 6 1 】

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や、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、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が、少量で効果が大きいことからリン酸、亜リン酸が好ましく、リン酸がより好ましい。

【 0 0 6 2 】

これらは1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 6 3 】

前記リン系化合物の使用量は、特に限定はされないが、前述したように、使用されたエステル交換触媒とほぼ等モルであればよく、具体的には、使用されたエステル交換触媒1モルに対して上限が好ましくは5モル、より好ましくは2モルであり、下限が好ましくは0.8モル、より好ましくは1.0モルである。これより少ない量のリン系化合物を使用した場合は、ポリカーボネートジオールを加熱すると、ポリカーボネートジオールの分子量上昇、組成変化、色調悪化等が起こったり、エステル交換触媒の不活性化が十分でなく、得られた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なかつたりする場合がある。また、この範囲を超えるリン系化合物を使用すると得られたポリカーボネートジオールが着色したり、該ポリカーボネートジオールを原料としてポリウレタンとしたときに、ポリウレタンが加水分解しやすく、更に、リン系化合物がブリードアウトしたりする可能性がある。

20

30

【 0 0 6 4 】

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、室温でも行う事ができるが、加熱処理するとより効率的である。この加熱処理の温度は、特に限定はされないが、上限が好ましくは150℃、より好ましくは120℃、さらに好ましくは100℃であり、下限は、好ましくは50℃、より好ましくは60℃、さらに好ましくは70℃である。これより低い温度の場合は、エステル交換触媒の不活性化に時間がかかり効率的でなく、また不活性化の程度も不十分な場合がある。一方、150℃を超える温度では、得られたポリカーボネートジオールが着色することがある。

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。

40

【 0 0 6 5 】

< 2 - 6 . ポリカーボネートジオールの製造 >

本発明のポリカーボネートジオールは、前記のジヒドロキシ化合物と、前記のカーボネート化合物とを、好ましくは前述の触媒を用いてエステル交換反応により重合させることにより製造することができる。

反応原料の仕込み方法は、特に制限はなく、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物と触媒の全量を同時に仕込み反応に供する方法や、カーボネート化合物が固体の場合まずカーボネート化合物を仕込んで加温、溶融させておき後からジヒドロキシ化合物と触媒を添加する方法、逆にジヒドロキシ化合物を先に仕込んでおいて溶融させ、ここへカーボネート化合物と触媒を投入する方法、など自由にその方法は選択できる。

50

【 0 0 6 6 】

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できる。その温度は特に限定されないが、下限は通常 70 、好ましくは 100 、より好ましくは 130 である。また反応温度の上限は、通常 250 、好ましくは 200 、より好ましくは 190 、さらに好ましくは 180 、特に好ましくは 170 である。反応温度が上記下限を下回るとエステル交換反応が実用的な速度では進行しない場合がある。また、反応温度が上記上限超過では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したり、濁度が悪化するなどの品質上の問題が生じる場合がある。

【 0 0 6 7 】

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、副生するモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物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、反応過程の後半には減圧条件を採用して副生するモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物を留去しながら反応することが好ましい。あるいは反応の途中から徐々に圧力を下げて副生するモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物を留去しながら反応させていくことも可能である。反応初期に圧力を下げすぎると、低沸点未反応モノマーの揮発を助長して、所定の分子量のポリカーボネートジオールが得られなかったり、共重合の場合には所定の共重合組成比のポリカーボネートジオールが得られなかったりすることがある。

【 0 0 6 8 】

一方、反応の終期において減圧度を高めて反応を行うと、副生したフェノール類等のモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物、カーボネート化合物等の残存モノマー、さらには濁りの原因となる可能性のある環状カーボネート（環状オリゴマー）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、特に限定はされないが、通常上限が絶対圧力として 10 kPa、好ましくは 5 kPa、より好ましくは 1 kPa である。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、ヘリウムなどの不活性ガスを少量通じながら該反応を行うこともできる。

【 0 0 6 9 】

エステル交換反応の際に沸点が低いカーボネート化合物やジヒドロキシ化合物を使用する場合は、反応初期はカーボネート化合物やジヒドロキシ化合物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カーボネート化合物やジヒドロキシ化合物の留去を防ぐことができるので好ましい。さらにこれら反応初期における原料の留去を防ぐ意味で反応器に還流管をつけて、原料のカーボネート化合物とジヒドロキシ化合物を還流させながら、カーボネート化合物より副生するモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物を留去させエステル交換反応を行うことも可能である。この場合、仕込んだ原料モノマーが失われず試剤の量比を正確に合わせることができるので好ましい。

【 0 0 7 0 】

重縮合反応は、バッチ式でも連続式でも行うことができるが、製品の分子量等の品質の安定性からは連続式が優れている。使用する装置は、槽型、管型及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。

【 0 0 7 1 】

本発明のポリカーボネートジオールを得るためのエステル交換反応に必要な時間は、使用するジヒドロキシ化合物、カーボネート化合物、触媒の使用の有無、用いる触媒の種類により大きく異なるので一概に規定することはできないが、通常所定の分子量に達するのに必要な反応時間は 50 時間以下、好ましくは 20 時間以下、さらに好ましくは 10 時間以下である。

【 0 0 7 2 】

< 2 - 7 . 精製 >

重合反応後は、ポリカーボネートジオール中の末端構造がアルキルオキシ基である不純物、アリールオキシ基である不純物、未反応ジヒドロキシ化合物やカーボネート化合物、副生するモノヒドロキシ化合物やジヒドロキシ化合物および軽沸の環状カーボネート、さらには添加した触媒などを除去する目的で精製を行うことができる。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、薄膜蒸留など特にその形態に制限はないが、中でも薄膜蒸留が効果的である。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、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。

10

【 0 0 7 3 】

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 2 5 0 であることが好ましく、2 1 0 であることが好ましい。また、下限が 1 2 0 であることが好ましく、1 5 0 であることがより好ましい。薄膜蒸留時の温度の下限を上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、上限を上記の値とすることにより、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。

【 0 0 7 4 】

薄膜蒸留時の圧力は、上限が 5 0 0 P a であることが好ましく、1 5 0 P a であることがより好ましく、7 0 P a 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。

20

【 0 0 7 5 】

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 2 5 0 であることが好ましく、1 5 0 であることがより好ましい。また、下限が 8 0 であることが好ましく、1 2 0 であることがより好ましい。

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上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、上記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。

【 0 0 7 6 】

< 2 - 8 . 残存モノマー類等 >

30

原料として例えばジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートを使用した場合、ポリカーボネートジオール製造中にフェノール類が副生する。フェノール類は一官能性化合物なので、ポリウレタンを製造する際の阻害因子となる可能性がある上、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が再生し、不具合を起こす可能性がある。また、フェノール類は刺激性物質でもあるため、ポリカーボネートジオール中のフェノール類の残存量は、より少ない方が好ましい。具体的にはポリカーボネートジオールに対する重量比として好ましくは 1 0 0 0 p p m 以下、より好ましくは 5 0 0 p p m 以下、さらに好ましくは 3 0 0 p p m 以下、中でも 1 0 0 p p m 以下であることが好ましい。ポリカーボネートジオール中のフェノール類を低減するためには、前述のようにポリカーボネートジオールの重合反応の圧力を絶対圧力として 1 k P a 以下の高真空としたり、ポリカーボネートジオールの重合後に薄膜蒸留等を行ったりすることが有効である。

40

【 0 0 7 7 】

ポリカーボネートジオール中には、製造時の原料として使用したカーボネート化合物が残存することがある。ポリカーボネートジオール中のカーボネート化合物の残存量は限定されるものではないが、少ないほうが好ましく、ポリカーボネートジオールに対する重量比として上限が好ましくは 5 重量%、より好ましくは 3 重量%、さらに好ましくは 1 重量%である。ポリカーボネートジオールの炭酸ジエステル含有量が多すぎるとポリウレタン化の際の反応を阻害する場合がある。一方、その下限は特に制限はないが、好ましくは 0 . 1 重量%、より好ましくは 0 . 0 1 重量%、さらに好ましくは 0 重量%である。

50

【 0 0 7 8 】

ポリカーボネートジオールには、製造時に使用したジヒドロキシ化合物が残存する場合がある。ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物の残存量は、限定されるものではないが、少ないほうが好ましく、ポリカーボネートジオールに対する重量比として1重量%以下が好ましく、より好ましくは0.1重量%以下であり、さらに好ましくは0.05重量%以下である。ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物の残存量が多いと、ポリウレタンとした際のソフトセグメント部位の分子長が不足し、所望の物性が得られない場合がある。

【 0 0 7 9 】

ポリカーボネートジオール中には、製造の際に副生した環状のカーボネート（環状オリゴマー）を含有する場合がある。例えば1,3-プロパンジオールを用いた場合、1,3-ジオキサン-2-オンもしくはさらにこれらが2分子ないしそれ以上で環状カーボネートとなったものなどが生成してポリカーボネートジオール中に含まれる場合がある。これらの化合物は、ポリウレタン化反応においては副反応をもたらし可能性があり、また濁りの原因となるため、ポリカーボネートジオールの重合反応の圧力を絶対圧力として1kPa以下の高真空にしたり、ポリカーボネートジオールの合成後に薄膜蒸留等を行ったりしてできる限り除去しておくことが好ましい。ポリカーボネートジオール中に含まれるこれら環状カーボネートの含有量は、限定されないが、ポリカーボネートジオールに対する重量比として好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下である。

【 0 0 8 0 】

本発明のポリカーボネートジオールを製造する際に、エステル交換触媒を用いた場合、得られたポリカーボネートジオール中に、過度に多くの触媒が残存すると、該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際に反応を阻害したり、反応を過度に促進したりする場合がある。

このため、ポリカーボネートジオール中に残存する触媒量は、特に限定されないが、触媒金属換算の含有量として100ppm以下が好ましく、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

【 0 0 8 1 】

〔 3 . ポリウレタン 〕

本発明の人工皮革又は合成皮革用ポリウレタン（以下、「本発明のポリウレタン」と称する場合がある。）は、少なくとも（a）1分子中にイソシアネート基を2個以上含有する化合物（以下「ポリイソシアネート」と称する場合がある。）と、（b）鎖延長剤と、（c）上述の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。

本発明のポリカーボネートジオールを用いて本発明の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ポリウレタン化反応条件が用いられる。

【 0 0 8 2 】

例えば、（c）本発明のポリカーボネートジオールと（a）ポリイソシアネート及び（b）鎖延長剤を常温から200℃の範囲で反応させることにより、本発明のポリウレタンを製造することができる。

また、（c）本発明のポリカーボネートジオールと過剰の（a）ポリイソシアネートとをまず反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、さらに（b）鎖延長剤を用いて重合度を上げて本発明のポリウレタンを製造する事が出来る。

【 0 0 8 3 】

< 3 - 1 . ポリイソシアネート >

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（a）ポリイソシアネートとしては、脂肪族、脂環族又は芳香族の各種公知のポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

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

10

20

30

40

50

、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及びダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1 - メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの脂環族ジイソシアネート；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及びm - テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0085】

これらの中でも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(以下、「MDI」と称する場合がある)、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0086】

< 3 - 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(b)鎖延長剤は、後述するイソシアネート基を有するプレポリマーを製造する場合において、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、通常ポリオール及びポリアミン等を挙げることができる。

【0087】

その具体例としては、エチレングリコール、1, 3 - プロパングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサングリコール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール等の直鎖ジオール類；2 - メチル - 1, 3 - プロパングリコール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパングリコール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパングリコール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパングリコール、2, 4 - ヘプタンジオール、1, 4 - ジメチロールヘキサン、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペタンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパングリコール、ダイマージオール等の分岐鎖を有するジオール類；ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のエーテル基を有するジオール類；1, 4 - シクロヘキサングリコール、1, 4 - シクロヘキサングリメタノール、1, 4 - ジヒドロキシエチルシクロヘキサン等の脂環構造を有するジオール類、キシリレングリコール、1, 4 - ジヒドロキシエチルベンゼン、4, 4' - メチレンビス(ヒドロキシエチルベンゼン)等の芳香族基を有するジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール類；N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン等のヒドロキシアミン類；エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、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、N, N' - ジアミノピペラジン等のポリアミン類；及び水等を挙げることができる。

【0088】

これらの鎖延長剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0089】

これらの中でも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（以下、「1, 4 BD」と称する場合がある）、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, 10 - デカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、イソホロンジアミン（以下、「IPDA」と称する場合がある）、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタンが好ましい。

【0090】

また、後述する水酸基を有するプレポリマーを製造する場合の鎖延長剤とは、イソシアネート基を少なくとも2個有する低分子量化合物であり、具体的には<3-1. ポリイソシアネート>で記載したような化合物が挙げられる。

【0091】

<3-3. 硬度調整剤>

ポリウレタンを製造する際、硬度調整剤を使用しても良い。硬度調整剤としては、ポリカーボネートジオールの原料であるジヒドロキシ化合物などを使用すると良い。硬度調整剤を使用する理由を以下に説明する。例えば分子量の大きい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場合、ポリイソシアネートや鎖延長剤の原料モル組成を分子量の低いポリカーボネートジオールと同一にすると、ポリウレタン分子全体に占めるポリカーボネートジオールの重量割合が大きくなることに起因し、弾性率や硬度が低下する。そのため、ポリカーボネートジオールの原料であるジヒドロキシ化合物などを硬度調整剤として加えることで、ポリウレタン全体に占めるポリカーボネートジオールの重量割合を同等に調整することが可能となり、分子量の異なるポリカーボネートジオールを用いた場合であっても、得られるポリウレタンの弾性率や硬度が低下することを防ぐことができる。この方法は一般的に広く用いられているものである。

【0092】

硬度調整剤としてはポリカーボネートジオールの原料であるジヒドロキシ化合物を用いることが好ましく、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、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、1, 13 - トリデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 16 - ヘキサデカンジオール、1, 18 - オクタデカンジオール、1, 20 - エイコサンジオール等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0093】

<3-4. 鎖停止剤>

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

【0094】

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

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0095】

< 3 - 5 . 触媒 >

本発明のポリウレタンを製造する際のポリウレタン形成反応において、トリエチルアミン、N - エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなどのアミン系触媒又は酢酸、リン酸、硫酸、塩酸、スルホン酸等の酸系触媒、トリメチルチンラウレート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジオクチルチンジネオデカネートなどのスズ系の化合物、さらにはチタン系化合物などの有機金属塩などに代表される公知のウレタン重合触媒を用いる事もできる。ウレタン重合触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 6 】

< 3 - 6 . 本発明のポリカーボネートジオール以外のポリオール >

本発明のポリウレタンを製造する際のポリウレタン形成反応においては、本発明のポリカーボネートジオールと必要に応じてそれ以外のポリオールを併用しても良い。ここで、本発明のポリカーボネートジオール以外のポリオールとは、通常のポリウレタン製造の際に用いるものであれば特に限定されず、例えばポリエーテルポリオール、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、本発明のポリカーボネートジオール以外のポリカーボネートポリオールが挙げられる。例えば、ポリエーテル系ポリオールとの併用では、本発明のポリカーボネートジオールの特徴である低温特性を更に向上させたポリウレタンとすることができる。ここで、本発明のポリカーボネートジオールとそれ以外のポリオールを合わせた重量に対する本発明のポリカーボネートジオールの重量割合は70%以上が好ましく、90%以上がさらに好ましい。本発明のポリカーボネートジオールの重量割合が少ないと、本発明の特徴である柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性バランスが失われる可能性がある。

【 0 0 9 7 】

本発明において、ポリウレタンの製造には、上述の本発明のポリカーボネートジオールを変性して使用することも出来る。ポリカーボネートジオールの変性方法としては、ポリカーボネートジオールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のエポキシ化合物を付加させてエーテル基を導入する方法や、ポリカーボネートジオールを ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトンやアジピン酸、コハク酸、セバシン酸、テレフタル酸等のジカルボン酸化合物並びにそれらのエステル化合物と反応させてエステル基を導入する方法がある。エーテル変性ではエチレンオキシド、プロピレンオキシド等による変性でポリカーボネートジオールの粘度が低下し、取扱い性等の理由で好ましい。特に、本発明のポリカーボネートジオールではエチレンオキシドやプロピレンオキシド変性することによって、ポリカーボネートジオールの結晶性が低下し、低温での柔軟性が改善されると共に、エチレンオキシド変性の場合、エチレンオキシド変性ポリカーボネートジオールを用いて製造されたポリウレタンの吸水性や透湿性が増加する為に人工皮革・合成皮革等としての性能が向上することがある。しかし、エチレンオキシドやプロピレンオキシドの付加量が多くなると、変性ポリカーボネートジオールを用いて製造されたポリウレタンの機械強度、耐熱性、耐薬品性、触感等の諸物性が低下するので、ポリカーボネートジオールに対する付加量としては5～50重量%が好適であり、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。また、エステル基を導入する方法では、 ϵ -カプロラクトンによる変性でポリカーボネートジオールの粘度が低下し、取扱い性等の理由で好ましい。ポリカーボネートジオールに対する ϵ -カプロラクトンの付加量としては5～50重量%が好適であり、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。 ϵ -カプロラクトンの付加量が50重量%を超えると、変性ポリカーボネートジオールを用いて製造されたポリウレタンの耐加水分解性、耐薬品性等が低下する。

【 0 0 9 8 】

< 3 - 7 . 溶媒 >

本発明のポリウレタンを製造する際のポリウレタン形成反応には溶媒を用いても良い。

好ましい溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；ジメチルスルホキシドなどのスル

ホキシド系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

【0099】

これらの中で好ましい有機溶媒は、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、N-メチルピロリドン及びジメチルスルホキシド等である。

また、本発明のポリカーボネートジオール、ポリイソシアネート、及び前記の鎖延長剤が配合されたポリウレタン組成物から、水分散液のポリウレタンを製造することもできる。

【0100】

<3-8. ポリウレタン製造方法>

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

【0101】

その例としては、(c)本発明のポリカーボネートジオール、必要に応じて用いられるそれ以外のポリオール、(a)ポリイソシアネート及び(b)鎖延長剤を一括に混合して反応させる方法(以下、「一段法」と称する場合がある)や、まず(c)本発明のポリカーボネートジオール、必要に応じて用いられるそれ以外のポリオール及び(a)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、そのプレポリマーと(b)鎖延長剤を反応させる方法(以下、「二段法」と称する場合がある)等がある。

【0102】

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

【0103】

<3-9. 一段法>

一段法とは、ワンショット法とも呼ばれ、(c)本発明のポリカーボネートジオール、必要に応じて用いられる(以下、この記載は省略する。)それ以外のポリオール、(a)ポリイソシアネート及び(b)鎖延長剤を一括に仕込むことで反応を行う方法である。

【0104】

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

【0105】

ポリイソシアネートの使用量が多すぎると、未反応のイソシアネート基が副反応を起こし、得られるポリウレタンの粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難となったり、柔軟性が損なわれたりする傾向があり、少なすぎると、ポリウレタンの分子量が十分に大きくなり、十分なポリウレタン強度が得られなくなる傾向がある。

【0106】

また、鎖延長剤の使用量は、特に限定されないが、本発明のポリカーボネートジオール

10

20

30

40

50

とそれ以外のポリオールは総水酸基数からポリイソシアネートのイソシアネート基数を引いた数を1当量とした場合、下限は、好ましくは0.7当量、より好ましくは0.8当量、さらに好ましくは0.9当量、特に好ましくは0.95当量であり、上限は好ましくは3.0当量、より好ましくは2.0当量、さらに好ましくは1.5当量、特に好ましくは1.1当量である。鎖延長剤の使用量が多すぎると、得られるポリウレタンが溶媒に溶けにくく加工が困難になる傾向があり、少なすぎると、得られるポリウレタンが軟らかすぎて十分な強度や硬度、弾性回復性能や弾性保持性能が得られなかったり、耐熱性が悪くなる場合がある。

【0107】

<3-10.二段法>

二段法は、プレポリマー法ともよばれ、主に以下の方法がある。

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

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

【0108】

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。

【0109】

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

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

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

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

【0110】

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

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

【0111】

このイソシアネート使用量が多すぎると、過剰のイソシアネート基が副反応を起こして所望のポリウレタンの物性まで到達しにくい傾向があり、少なすぎると、得られるポリウレタンの分子量が十分に上がらず強度や熱安定性が低くなる場合がある。

【0112】

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

0 当量、さらに好ましくは 2 . 0 当量の範囲である。

【 0 1 1 3 】

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

【 0 1 1 4 】

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

10

【 0 1 1 5 】

このイソシアネート使用量が少なすぎると、続く鎖延長反応で所望の分子量を得るまでの工程が長くなり生産効率が落ちる傾向にあり、多すぎると、粘度が高くなりすぎて得られるポリウレタンの柔軟性が低下したり、取扱いが悪く生産性が劣ったりする場合がある。

【 0 1 1 6 】

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

20

【 0 1 1 7 】

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

【 0 1 1 8 】

鎖延長反応は通常、0 ~ 250 で反応させるが、この温度は溶媒の量、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。温度が低すぎると反応の進行が遅すぎたり、原料や重合物の溶解性が低い為に製造時間が長くなることがあり、また高すぎると副反応や得られるポリウレタンの分解が起こることがある。鎖延長反応は、減圧下で脱泡しながら行ってもよい。

30

【 0 1 1 9 】

また、鎖延長反応には必要に応じて、触媒や安定剤等を添加することもできる。

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、N - エチルモルフォリン、トリエチレンジアミンなどのアミン系触媒又は酢酸、燐酸、硫酸、塩酸、スルホン酸等の酸系触媒、トリメチルチンラウレート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジオクチルチンジネオデカネートなどのスズ系の化合物、さらにはチタン系化合物などの有機金属塩などに代表される公知のウレタン重合触媒を用いる事ができる。ウレタン重合触媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

40

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рилチオジプロピオネ - ト、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - 1 , 4 - フェニレンジアミン、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト等の化合物が挙げられ、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。尚、鎖延長剤が短鎖脂肪族アミン等の反応性の高いものの場合には、触媒を添加せずに実施してもよい。

【 0 1 2 0 】

< 3 - 1 1 . 水系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、水系ポリウレタンエマルションを製造する事も可能である。

その場合、本発明のポリカーボネートジオールを含むポリオールと過剰のポリイソシア

50

ネートを反応させてプレポリマーを製造する際に、少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基を有する化合物を混合してプレポリマーを形成し、親水性官能基の中和塩化工程、水添加による乳化工程、鎖延長反応工程を経て水系ポリウレタンエマルジョンとする。

【0121】

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

10

【0122】

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としては、具体的には、2,2'-ジメチロールプロピオン酸、2,2'-メチロール酪酸、2,2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。また、ジアミノカルボン酸類、例えば、リジン、シスチン、3,5-ジアミノカルボン酸等も挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらを実際に用いる場合には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ性化合物で中和して用いることができる。

【0123】

水系ポリウレタンエマルジョンを製造する場合、少なくとも1個の親水性官能基と少なくとも2個のイソシアネート反応性の基を有する化合物の使用量は、水に対する分散性を上げるために、その下限は、本発明のポリカーボネートジオールとそれ以外のポリオールとの総重量に対して好ましくは1重量%、より好ましくは5重量%、さらに好ましくは10重量%である。一方、これを多く添加しすぎると本発明のポリカーボネートジオールの特性が維持されなくなってしまうことがあるために、その上限は好ましくは50重量%、より好ましくは40重量%、さらに好ましくは30重量%である。

20

【0124】

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

30

【0125】

本発明のポリカーボネートジオールを原料として、無溶媒で水系ポリウレタンエマルジョンを製造する際、用い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の上限は好ましくは5000、より好ましくは4500、さらに好ましくは4000である。また、下限は好ましくは300、より好ましくは500、さらに好ましくは800である。水酸基価から求めた数平均分子量が5000を超えたり、300より小さくなると、エマルジョン化が困難となる場合がある。

【0126】

また、水系ポリウレタンエマルジョンの合成、あるいは保存にあたり、高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪アルコール、硫酸エステル、スルホン酸高級アルキル、スルホン酸アルキルアリール、スルホン化ひまし油、スルホコハク酸エステルなどに代表されるアニオン性界面活性剤、第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩、第四級アミン塩、ピリジニウム塩等のカチオン系界面活性剤、あるいはエチレンオキサイドと長鎖脂肪族アルコール又はフェノール類との公知の反応生成物に代表される非イオン性界面活性剤等を併用して、乳化安定性を保持してもよい。

40

【0127】

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

50

エマルションを製造することも出来る。

【0128】

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、様々な用途に使用する事が可能である。特に、最近では環境負荷の小さな化学品原料が求められており、有機溶媒を使用しない目的としての従来品からの代替が可能である。

【0129】

<3-12. 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本発明のポリウレタンには、熱安定剤、光安定剤、着色剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘着防止剤、難燃剤、老化防止剤、無機フィラー等の各種の添加剤を、本発明のポリウレタンの特性を損なわない範囲で、添加、混合することができる。

10

【0130】

熱安定剤として使用可能な化合物としては、リン酸、亜リン酸の脂肪族、芳香族又はアルキル基置換芳香族エステルや次亜リン酸誘導体、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスホン酸、ポリホスホネート、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイト、ジアルキルビスフェノールAジホスファイト等のリン化合物；フェノール系誘導体、特にヒンダードフェノール化合物；チオエーテル系、ジチオ酸塩系、メルカプトベンズイミダゾール系、チオカルバニリド系、チオジプロピオン酸エステル系等のイオウを含む化合物；スズマレート、ジブチルスズモノオキシド等のスズ系化合物等を使用することができる。

20

【0131】

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

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

【0132】

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

30

【0133】

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

【0134】

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

【0135】

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

40

【0136】

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

【0137】

難燃剤の例としては、リン含有有機化合物、臭素あるいは塩素等のハロゲン含有有機化合物、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン等の添加及び反

50

応型難燃剤が挙げられる。

【0138】

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

【0139】

これらの添加剤の添加量は、ポリウレタンに対する重量割合として、下限が好ましくは0.01重量%、より好ましくは0.05重量%、さらに好ましくは0.1重量%、上限は、好ましくは10重量%、より好ましくは5重量%、さらに好ましくは1重量%である。添加剤の添加量が少な過ぎるとその添加効果を十分に得ることができず、多過ぎるとポリウレタン中で析出したり、濁りを発生したりする場合がある。

10

【0140】

<3-13. 分子量>

本発明のポリウレタンの分子量は、その用途に応じて適宜調整され、特に制限はないが、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)として5万~50万であることが好ましく、10万~30万であることがより好ましい。Mwが上記下限よりも小さいと十分な強度や硬度が得られない場合があり、上記上限よりも大きいと加工性などハンドリング性を損なう傾向がある。

【0141】

<3-14. 耐オレイン酸性>

本発明のポリウレタンは、例えば後述の実施例の項に記載される方法での評価において、オレイン酸に浸漬前のポリウレタン試験片の重量に対する、オレイン酸に浸漬後のポリウレタン試験片の重量の変化率(増加率)(%)が、50%以下が好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、25%以下が特に好ましい。

20

この重量変化率が上記上限超過では十分な耐オレイン酸性が得られない場合がある。

【0142】

<3-15. 耐エタノール性>

本発明のポリウレタンは、例えば後述の実施例の項に記載される方法での評価において、エタノールに浸漬前のポリウレタン試験片の重量に対する、エタノールに浸漬後のポリウレタン試験片の重量の変化率(増加率)(%)が、25%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、17%以下がさらに好ましく、16%以下が特に好ましく、15%以下が最も好ましい。

30

この重量変化率が上記上限超過では十分な耐エタノール性が得られない場合がある。

【0143】

<3-16. 耐酢酸エチル性>

本発明のポリウレタンは、例えば後述の実施例の項に記載される方法での評価において、酢酸エチルに浸漬前のポリウレタン試験片の重量に対する、酢酸エチルに浸漬後のポリウレタン試験片の重量の変化率(増加率)(%)が、150%以下が好ましく、130%以下がより好ましく、110%以下がさらに好ましく、100%以下が特に好ましい。

この重量変化率が上記上限超過では十分な耐酢酸エチル性が得られない場合がある。

【0144】

<3-17. 引張破断伸度>

本発明のポリウレタンは、幅10mm、長さ100mm、厚み約50~100 μ mの短冊状のサンプルに対して、チャック間距離50mm、引張速度500mm/分にて、温度23℃、相対湿度50%で測定した引張破断伸度の下限が好ましくは50%、より好ましくは100%、さらに好ましくは150%であり、上限は好ましくは900%、より好ましくは850%、さらに好ましくは800%である。引張破断伸度が上記下限未満では加工性などハンドリング性を損なう傾向があり、上記上限を超えると十分な耐薬品性が得られない場合がある。

40

【0145】

<3-18. 100%モジュラス>

50

本発明のポリウレタンは、幅10mm、長さ100mm、厚み約50～100μmの短冊状のサンプルに対して、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100%モジュラスの下限が好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは0.5MPa以上、さらに好ましくは1MPa以上であり、上限は好ましくは20MPa以下、より好ましくは15MPa以下、さらに好ましくは10MPa以下、特に好ましくは5MPa以下である。100%モジュラスが上記下限未満では耐薬品性が十分でない場合があり、上記上限を超えると柔軟性が不十分であったり、加工性などハンドリング性を損なったりする傾向がある。

【0146】

更に、本発明のポリウレタンの-10℃での100%モジュラスは好ましくは0.5MPa以上、より好ましくは1.0MPa以上、さらに好ましくは1.5MPa以上、特に好ましくは2.0MPa以上である。又好ましくは20MPa以下、より好ましくは15MPa以下、さらに好ましくは13MPa以下、特に好ましくは10MPa以下、最も好ましくは8MPa以下である。-10℃での100%モジュラスが上記下限未満では耐薬品性が不足する場合がある。-10℃での100%モジュラスが上記上限を超えると低温での柔軟性が不十分であったり、加工性などのハンドリング性を損なったりする場合がある。

【0147】

<3-19. 低温特性>

本発明のポリウレタンは、低温特性が良好であるが、本発明における低温特性とは、-10℃等の低温での引張試験における引張破断伸度、ヤング率、100%モジュラスにより評価できる。また-10℃等の低温でのサイクル試験における応力比や永久歪みにより評価ができる。具体的には低温での柔軟性、弾性回復性、耐衝撃性、耐屈曲性、耐久性のことである。

【0148】

<3-20. 耐熱性>

本発明のポリウレタンは、幅100mm、長さ100mm、厚み約50～100μmのウレタンフィルムを、ギヤオープンにて温度120℃、400時間加熱を行ったときに、下記式で算出される加熱前のサンプルの重量平均分子量(Mw(加熱前))に対する加熱後のサンプルの重量平均分子量(Mw(加熱後))の変化率(増加率)の下限が、好ましくは-40%以上、より好ましくは-30%以上、さらに好ましくは-20%以上、特に好ましくは-15%以上であり、上限は好ましくは120%以下、より好ましくは110%以下、さらに好ましくは100%以下である。ポリウレタンの耐熱性が低いと、加熱により熱分解や酸分解による分子量の低減や、架橋反応による分子量の増加が生じる。この分子量の増減の程度は小さい方が好ましい。

$$Mw \text{ 変化率}(\%) = Mw(\text{加熱後}) \div Mw(\text{加熱前}) \times 100 - 100$$

ここで、重量平均分子量(Mw)は、GPCにより測定されるポリスチレン換算値である。

【0149】

<3-21. ガラス転移温度>

本発明のポリカーボネートジオールとH12MDIとIPDAとを用いて、二段法で製造された、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が14万～21万の特定ポリウレタンのガラス転移温度(Tg)の下限は好ましくは-80℃、より好ましくは-70℃、さらに好ましくは-60℃であり、上限は好ましくは-10℃、より好ましくは-20℃、さらに好ましくは-30℃である。Tgが上記下限未満では耐薬品性が十分でない場合があり、上記上限超過では低温特性が十分でない可能性がある。

【0150】

<3-22. ポリウレタン溶液>

本発明のポリウレタンを非プロトン性溶媒に溶解させた溶液(以下、「ポリウレタン溶液」ともいう。)は、ゲル化が進行しにくく、粘度の経時変化が小さいなど保存安定性が

10

20

30

40

50

良く、また、チクソトロピー性も小さいため、フィルム等に加工するためにも都合がよい。

【0151】

本発明のポリウレタン溶液に好適に用いられる非プロトン性溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン及びジメチルスルホキシドが挙げられ、より好ましくはN, N - ジメチルホルムアミド及びN, N - ジメチルアセトアミドが挙げられる。

【0152】

ポリウレタン溶液中のポリウレタンの含有量は、ポリウレタン溶液の全重量に対して、通常1～99重量%であることが好ましく、より好ましくは5～90重量%、更に好ましくは10～70重量%、特に好ましくは15～50重量%である。ポリウレタン溶液中のポリウレタンの含有量を1重量%以上とすることにより、大量の溶媒を除去することが必要になることがなく、生産性を向上することができる。また、99重量%以下とすることにより、溶液の粘度を抑え、操作性又は加工性を向上することができる。

【0153】

本発明のポリウレタン溶液の粘度は、後述の実施例の項に記載される方法で測定される溶液粘度として、10 Pa・s以上であることが好ましく、30 Pa・s以上であることがより好ましく、50 Pa・s以上であることが特に好ましい。一方、400 Pa・s以下であることが好ましく、300 Pa・s以下であることがより好ましく、200 Pa・s以下であることが特に好ましい。ポリウレタン溶液の粘度が上記下限以上であると製造時にポリウレタン溶液の加工性が容易になり、また十分な機械物性を発現する傾向であり、上記上限以下であるとポリウレタン溶液の取扱い性が向上し、生産性が向上するため好ましい。

【0154】

ポリウレタン溶液は、特に指定はされないが、長期にわたり保存する場合は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で保存することが好ましい。

【0155】

[4. 合成皮革]

本発明の合成皮革用ポリウレタンを用いた合成皮革の製造方法は、公知の方法を使用することが出来、例えば、「人工皮革・合成皮革 日本繊維製品消費科学会(2010)」に示されるような方法で製造される。一般的に、合成皮革とは基材として織布や編布を示し、基材として不織布を用いる人工皮革とは別の構成体として区別されることもある。しかし、近年は不織布に強度を付与するため織布・編布を貼付するなど、その区別は厳密なものではなくなっている。本発明における合成皮革とは、人工皮革として区別される組成物も含むものとし、本発明の効果はいずれに対しても発現する。

本発明の合成皮革用ポリウレタンを用いた合成皮革は、具体的には例えば、基材となる基布に対してポリウレタン樹脂を含有したマイクロポラス層を形成し、接着剤層を介して表皮層用ポリウレタン樹脂を積層する方法や、基材にポリウレタン等の樹脂を充填したものの上にポリウレタン樹脂を含有させたり、更にその上にマイクロポラス層を積層させたりして製造される。本発明のポリウレタンは、上記の基材に塗布または含浸させても、接着剤層に含有させても、表皮層として使用しても良く、その他の層に用いても良い。

【0156】

<4-1. 基材>

基材としては、基布を用いることができ、具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維、綿、麻等の天然繊維、レーヨン、スフ、アセテート等の再生繊維等の単独又はこれらの混紡繊維、あるいは、少なくとも一成分を溶解したり、二成分繊維を分割したりすることにより極細繊維に変性された多成分繊維からなる、編布、織布、不織布などを用いることができる。

この基布は、起毛されていても良い。起毛は、片面起毛であっても両面起毛であっても

よい。また、基布は単層のみならず、複数の繊維からなる多層構造であってもよい。また、基布として、表面に起毛を有するメリヤスを用いてもよい。

【0157】

< 4 - 2 . ミクロポーラス層 >

上記基材はミクロポーラス層を有していてもよい。湿式ミクロポーラス層は、一般的な基布含浸法により作製される。例えば、本発明のポリウレタンを含有するジメチルホルムアミド溶液に基布を浸漬するか、或いは、基布に該溶液を塗布し、水中で凝固、脱溶媒させ、脱水後、120 程度の熱風下で乾燥して表面平滑性に優れる湿式ミクロポーラス層を形成することができる。

湿式ミクロポーラス層の厚みは50 ~ 400 μm であることが好ましく、100 ~ 300 μm であることがより好ましい。この厚みの範囲で合成皮革として最適な柔軟性とボリューム感が達成される。

【0158】

< 4 - 3 . ポリウレタン接着層 >

本発明のポリウレタンは接着層に使用することも出来る。この接着層に用いられる接着剤には、架橋剤、及び、必要に応じて架橋促進剤が添加されていてもよい。

【0159】

< 4 - 4 . 表皮層 >

本発明のポリウレタンは表皮層に使用することも出来る。

この場合、表皮層は本発明のポリウレタンをそのまま用いても良いし、本発明のポリウレタンにその他の樹脂、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を混合してポリウレタン溶液を作成し、これに着色剤及び有機溶媒等を混合して得られる表皮層配合液を用いて形成してもよい。ポリウレタン溶液には、その他必要に応じて、加水分解防止剤、顔料、染料、難燃剤、充填材及び架橋剤などを添加することができる。

【0160】

その他の樹脂としては、例えば、本発明のポリウレタン以外のポリウレタン、ポリ(メタ)アクリル樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニル - プロピオン酸ビニル系共重合体、ポリビニルブチラル系樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂及びフェノキシ樹脂、並びにポリアミド樹脂等などが挙げられる。

【0161】

架橋剤としては、例えば、有機ポリイソシアネート、クルードMDI、トリメチロールプロパンのTDIアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0162】

表皮層は、本発明のポリウレタンを含む表皮層配合液を離型材の上に塗工し、加熱乾燥して所望の厚みに形成させることができる。その後、更に接着剤を塗布して接着剤層を形成させ、その上に起毛布等の基布を張り合わせ乾燥させてから、室温で数日熟成後、離型材を剥離することにより合成皮革が得られる。

【0163】

< 4 - 5 . 特性 >

本発明のポリウレタンを用いた合成皮革において、実施例に示したような方法によるKES試験の動摩擦係数(MIU)および動摩擦係数の標準偏差(MMD)を検出し、MIUの値およびMIUからMMDの値を除したMIU/MMDの値から、ウェット感やぬめり感を数値化し評価を行った。MIUの値が大きく、かつMIU/MMDの値が大きいと、動摩擦係数が大きくウェット感があり、かつざらつきが少なく滑らかな感触を与えることを意味し、ウェット感やぬめり感が良好であることを示す。MIUの値は、好ましくは1.7以上、より好ましくは1.9以上、さらに好ましくは2.0以上、特に好ましくは2.1以上である。また、MIU/MMDの値は、好ましくは67以上、より好ましくは69以上、さらに好ましくは70以上、特に好ましくは73以上、最も好ましくは75以上である。

【0164】

本発明のポリウレタンを用いた合成皮革において、実施例に示した方法による触感試験は、好ましくは2点以上、より好ましくは3点以上、さらに好ましくは4点以上である。

【0165】

本発明のポリウレタンを用いることにより、得られる合成皮革のウェット感やぬめり感といった触感が良好になる機構は明らかではないが、以下のように推定している。本発明のポリウレタンは柔軟性が高く、接触する対象の凹凸等の形状に追従しやすくなり、かつ接触した部分の沈みこみが発生するため、接触する対象をウレタン表面上で滑らせた際の動摩擦係数、つまり抵抗が大きくなる。また、本発明のポリウレタンに用いられるポリカーボネートジオールは比較的分子量が大きく、ポリウレタン中のハードセグメントとソフトセグメントの相分離が進みやすい。ポリウレタン成形体の最表面は、比較的疎水性の強いソフトセグメント部位が偏在するが、相分離の進んだポリウレタンはそのソフトセグメント部位の偏在が顕著となり、最表面の疎水性が強くなる。そのため、人間の指など比較的極性の高い接触物に対して分子間力が小さく親和性が低いため、ざらつきや引っかかりのすくない滑らかな感触となる。よって、人間の指等が触れた際、抵抗は大きい滑らかであり、その触感がウェット感やぬめり感が良好であると感じるものであると推定している。

10

【0166】

本発明のポリウレタンを用いた合成皮革において、実施例に示した方法による耐オレイン酸試験は、好ましくは3点以上、より好ましくは4点以上、最も好ましくは5点である。

20

【0167】

本発明のポリウレタンを用いた合成皮革において、実施例に示した方法による耐揉性は、好ましくは2点以上、より好ましくは3点以上、さらに好ましくは4点以上である。

【0168】

<4-6.用途>

本発明の合成皮革用ポリウレタンを用いて得られる合成皮革は自動車内装材用、家具用、衣料用、靴用、鞆用などに使用できる。

【実施例】

【0169】

30

以下、実施例及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。

【0170】

以下の実施例及び比較例において、各成分の物性等の分析、評価方法は以下の通りである。

【0171】

[ポリカーボネートジオールの分析、評価]

<フェノキシ基末端量の定量>

ポリカーボネートジオールを $CDCl_3$ に溶解し、 $400MHz$ ^1H-NMR (日本電子株式会社製AL-400)を測定し、各成分のシグナル位置より、フェノキシ基を同定し、積分値より各々の含有量を算出した。フェノキシ基の割合は、フェノキシ基の1プロトン分の積分値と末端全体の1プロトン分の積分値の比から求めており、フェノキシ基の検出限界は末端全体に対して0.05%である。

40

【0172】

<水酸基価、水酸基価換算数平均分子量($M_n(OHV)$)の測定>

JIS K1557-1に準拠して、アセチル化試薬を用いた方法にてポリカーボネートジオールの水酸基価を測定し、その値から下式により $M_n(OHV)$ を算出した。

$$M_n(OHV) = 56.1 \times 2 \times 1000 \div \text{水酸基価}$$

【0173】

<APHA値の測定>

50

J I S K 0 0 7 1 - 1 (1 9 9 8) に準拠して、溶融させたポリカーボネートジオールを比色管に入れた標準液と比較してA P H A 値を測定した。試薬は色度標準液 1 0 0 0 度 (1 m g P t / m L) (キシダ化学) を使用した。

【 0 1 7 4 】

< 溶融粘度の測定 >

ポリカーボネートジオールを 8 0 に加熱して溶融させた後、E 型粘度計 (B R O O K F I E L D 製 D V - I I + P r o 、コーン : C P E - 5 2) を用いて 8 0 で溶融粘度を測定した。

【 0 1 7 5 】

< ガラス転移温度 (T g) 、融解ピーク温度、融解熱量の測定 >

ポリカーボネートジオール約 1 0 m g をアルミニウム製パン中に封入し、E X S T A R D S C 6 2 0 0 (セイコーインスツル株式会社製) を用い、窒素雰囲気下、毎分 2 0 の速度で 3 0 から 1 5 0 、毎分 4 0 の速度で 1 5 0 から - 1 2 0 、毎分 2 0 の速度で - 1 2 0 から 1 2 0 と昇降温操作を行い、2 回目昇温時の変曲点をガラス転移温度 (T g) 、融解ピークから融解ピーク温度と融解熱量を求めた。

【 0 1 7 6 】

< 加水分解後のジヒドロキシ化合物のモル比率及び平均炭素数の分析 >

ポリカーボネートジオール約 0 . 5 g を精秤し、1 0 0 m L 三角フラスコへ入れ、テトラヒドロフラン 5 m L を添加して溶解した。次にメタノール 4 5 m L 、2 5 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液 5 m L を添加した。1 0 0 m L 三角フラスコにコンデンサーをセットし、7 5 ~ 8 0 の水浴で 3 0 分間加熱し、加水分解を行った。室温にて放冷した後、6 N 塩酸 5 m L を添加して水酸化ナトリウムを中和し、p H を 2 ~ 4 にした。1 0 0 m L メスフラスコに全量に移し、三角フラスコ内を適量のメタノールで 2 回洗浄し、洗浄液も 1 0 0 m L メスフラスコに移した。適量のメタノールを添加して 1 0 0 m L とした後、メスフラスコ内で液を混合した。上澄み液を採取してフィルターにてろ過後、G C にて分析を行った。各ジヒドロキシ化合物の濃度は予め標準物質として既知の各ジヒドロキシ化合物より検量線を作成し、G C にて得られた面積比から重量 % を算出した。上記、G C にて得られた重量 % と各ジヒドロキシ化合物の分子量から、各ジヒドロキシ化合物のモル比率を算出した。また各ジヒドロキシ化合物の炭素数とモル比率から平均炭素数を計算した。

【 0 1 7 7 】

(分析条件)

装置 : A g i l e n t 6 8 5 0 (アジレントテクノロジー製)

カラム : A g i l e n t J & W G C カラム D B - W A X

内径 0 . 2 5 m m , 長さ 6 0 m , 膜厚 0 . 2 5 μ m

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (F I D)

昇温プログラム : 1 5 0 (2 分間) 、 1 5 0 → 2 4 5 (5 / 分 、 1 9 分間) 、
2 4 5 (2 分間)

【 0 1 7 8 】

< エーテル / カーボネート結合割合の測定 >

加水分解後のジヒドロキシ化合物のモル比率と同様にポリカーボネートジオールの加水分解を行い、G C にて分析を行った。構造不明物に関しては G C - M S にて化合物を同定した。加水分解後のエーテル基を含むジヒドロキシ化合物の濃度は、予めジエチレングリコールにて検量線を作成し、G C にて得られた面積比から重量 % を算出した。上記、G C にて得られた重量 % とジヒドロキシ化合物の分子量から、各ジヒドロキシ化合物のモル比率を算出した。各ジヒドロキシ化合物のモル比率、エーテル基を含むジヒドロキシ化合物のモル比率、前記水酸基価から算出されるポリカーボネートジオールの分子量から、カーボネート基に対するエーテル基含有割合を計算し算出した。

【 0 1 7 9 】

(分析条件)

装置 : A g i l e n t 7 8 9 0 B (アジレントテクノロジー製)

カラム：A g i l e n t J & W G Cカラム D B - W A X E T R
 内径 0.25 mm，長さ 30 m，膜厚 0.25 μm
 検出器：水素炎イオン化検出器（F I D）
 昇温プログラム：100 → 250 （5 / 分）

【0180】

< ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）の測定 >

ポリカーボネートジオールを下記条件によるGPC測定によりポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）、ポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）をそれぞれ求めた。

装置：東ソー社製 HLC-8020

カラム：TSK gel GMHXL-L（7.8 mm I.D. × 30 cm L
 × 4 本）

溶離液：THF（テトラヒドロフラン）

流速：1.0 mL / min

カラム温度：40

RI検出器：RI（装置 HLC-8020 内蔵）

次いで、分子量分布（Mw / Mn）を算出した。

【0181】

[ポリウレタンの分析・評価]

< イソシアネート基濃度の測定 >

ジ-n-ブチルアミン/トルエン（重量比：2 / 25）混合溶液20 mLをアセトン90 mLで希釈した後に0.5規定の塩酸水溶液で滴定を行い、中和に要する塩酸水溶液量を測定し、ブランク値とした。その後、反応溶液を1～2 g 抽出し、ジ-n-ブチルアミン/トルエンの混合溶液20 mLを加えて室温で30分間攪拌した後、ブランク測定と同様にアセトン90 mLで希釈し、0.5規定の塩酸水溶液で滴定して中和に要する塩酸水溶液量を測定し、残存するアミンの量を定量した。中和に要する塩酸水溶液の容量から下記の式でイソシアネート基の濃度を求めた。

イソシアネート基濃度（重量％）= $A \times 42.02 / D$

A：本測定に用いた試料に含有するイソシアネート基（mol）

$A = (B - C) \times 0.5 / 1000 \times f$

B：ブランク測定に要した0.5規定の塩酸水溶液の量（mL）

C：本測定に要した0.5規定の塩酸水溶液の量（mL）

D：本測定に用いた試料（g）

f：塩酸水溶液の力価

【0182】

< 溶液粘度の測定 >

ポリウレタンをジメチルホルムアミドに溶解した溶液（濃度：30重量％）にVISCOMETER TV-22（東機産業株式会社製）に3° × R14のローターを設置し、25 でポリウレタン溶液の溶液粘度を測定した。

【0183】

< 分子量の測定 >

ポリウレタンの分子量は、ポリウレタンの濃度が0.14重量％になるようにN,N-ジメチルアセトアミド溶液を調製し、GPC装置〔東ソー社製、製品名「HLC-8220」（カラム：TSK gel GMH-XL・2本）、溶離液にはリチウムプロマイド2.6 gをジメチルアセトアミド1 Lに溶解させた溶液を使用〕を用い、標準ポリスチレン換算での数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）を測定した。

【0184】

< 耐オレイン酸性の評価 >

ポリウレタン溶液を9.5 mLのアプリーターでフッ素樹脂シート（フッ素テープ ニトフロン900、厚さ0.1 mm、日東電工株式会社製）上に塗布し、60 で1時間、続いて100 で0.5時間乾燥させた。さらに100 の真空条件下で0.5時間

10

20

30

40

50

、80 で15時間乾燥させた後、23、55%RHの恒温恒湿下で12時間以上静置し、得られたフィルムから3cm×3cmの試験片を切り出した。精密天秤で試験片の重量を測定した後、試験溶媒としてオレイン酸を50mlを入れた容量250mlのガラス瓶に投入して、80の窒素雰囲気下の恒温槽にて16時間静置した。試験後、試験片を取り出して、表裏を紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で重量測定を行い、試験前からの重量変化率(増加率)を算出した。重量変化率が0%に近いほうが耐オレイン酸性が良好であることを示す。

【0185】

<耐エタノール性の評価>

上述の<耐オレイン酸性の評価>と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、3cm×3cmにウレタンフィルムの試験片を切り出した。精密天秤で試験片の重量を測定した後、試験溶媒としてエタノール50mlを入れた内径10cmφのガラス製シャーレに投入して約23の室温にて1時間浸漬した。試験後、試験片を取り出して紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で重量測定を行い、試験前からの重量変化率(増加率)を算出した。重量変化率が0%に近いほうが耐エタノール性が良好であることを示す。

【0186】

<耐酢酸エチル性の評価>

上述の<耐オレイン酸性の評価>と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、3cm×3cmにウレタンフィルムの試験片を切り出した。精密天秤で試験片の重量を測定した後、試験溶媒として酢酸エチル50mlを入れた内径10cmφのガラス製シャーレに投入して約23の室温にて20分間浸漬した。試験後、試験片を取り出して紙製ワイパーで軽く拭いた後、精密天秤で重量測定を行い、試験前からの重量変化率(増加率)を算出した。重量変化率が0%に近いほうが耐酢酸エチル性が良好であることを示す。

【0187】

<ガラス転移温度(Tg)の測定>

上述の<耐オレイン酸性の評価>と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、該フィルム片約5mgをアルミニウム製パン中に封入し、EXSTAR DSC6200(セイコーインスツル株式会社製)を用い、窒素雰囲気下、毎分10の速度で-100から250、250から-100、-100から250と昇降温操作を行い、2回目昇温時の変曲点をガラス転移温度(Tg)とした。

【0188】

<室温引張試験>

上述の<耐オレイン酸性の評価>と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、JISK6301(2010)に準じ、幅10mm、長さ100mm、厚み約50μmの短冊状としたポリウレタン試験片を、引張試験機〔オリエンテック社製、製品名「テンシロンUTM-II-100」〕を用いて、チャック間距離50mm、引張速度500mm/分にて、温度23(相対湿度55%)で引張試験を実施し、試験片が100%伸長した時点での応力を測定した。

【0189】

<低温引張試験>

上述の<耐オレイン酸性の評価>と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、JISK6301(2010)に準じ、幅10mm、長さ100mm、厚み約50μmの短冊状としたポリウレタン試験片を、引張試験機〔(株)島津製作所社製、製品名「オートグラフAG-X 5kN」〕を用いて、-10に設定した恒温槽〔(株)島津製作所社製、製品名「THERMOSTATIC CHAMBER TCR2W-200T」〕にチャック間距離50mmでフィルムを設置した。続いて、-10で3分間静置した後に引張速度500mm/分にて引張試験を実施し、試験片が100%伸長した時点での応力を測定した。

【0190】

<耐熱性の評価>

上述の＜耐オレイン酸性の評価＞と同様の方法でウレタンフィルムを作成した後、このフィルムを幅100mm、長さ100mm、厚さ約50μmの短冊状とし、ギヤオープンにて温度120℃で400時間加熱を行った。加熱後のサンプルの重量平均分子量(Mw)を＜分子量の測定＞に記載の方法により測定し、下記式に従い、加熱前の重量平均分子量(Mw)に対する変化率(増加率)を算出した。

$$Mw \text{ 変化率 } (\%) = Mw \text{ (加熱後)} \div Mw \text{ (加熱前)} \times 100 - 100$$

【0191】

[合成皮革の評価]

＜KES試験＞

合成皮革サンプルを8cm×20cmに裁断し、温度20℃、湿度50%の環境下、シリコンゴムセンサー(5mm角)を設置したKES表面試験機(カトーテック(株)製KES-FB4)に取り付けた。センサーをサンプル上に載せ、50gfの荷重により、サンプル上を1mm/秒の速度で移動させて動摩擦係数(MID)および動摩擦係数の標準偏差(MMD)を検出した。また、MIDの値をMMDの値で除したMID/MMDの値を算出した。MIDが大きく、かつMID/MMDの値が大きいと、ウェット感やぬめり感が良好であることを示す。

10

【0192】

＜触感試験＞

合成皮革上を指で滑らせた際の感触について、以下の通り評価した。

4点：濡れたような重い感触

20

3点：やや濡れたような感触

2点：やや乾いた感触

1点：乾いて滑りやすい感触

【0193】

＜耐オレイン酸試験＞

合成皮革サンプルを2cm×2cmに裁断した試験片を、オレイン酸50mlを入れた250mlのガラス瓶に入れ、蓋をした状態で80℃で72時間静置した。ガラス瓶から試験片を取り出し、試験片表面に付着したオレイン酸を紙製タオル(王子ネピア(株)製、ネピア激吸収キッチンタオル)で軽く押さえて吸い取り、その時点での試験片表面を観察し、塗膜表面が浮きあがっているものを1点とした。

30

塗膜表面に目視で変化がなかったものについては、上記紙製タオルにて一定の力で擦り、塗膜表面に浮きや剥離が生じた回数によって下記の点数で評価した。

(塗膜表面に剥離が認められた摩擦回数)

5点：50回以上(剥離なし)

4点：40回以上50回未満

3点：30回以上40回未満

2点：30回未満

1点：0回

【0194】

＜耐揉性＞

40

JIS L1096-1972に準じ、合成皮革の縦方向および横方向に、3cm×12cmの試験片をそれぞれ2枚ずつ切断した。得られた試験片を、合成皮革表面同士が合わさる状態でスコット形試験機(スコット形耐もみ摩耗試験機、(株)東洋精機製作所製)のあらかじめ20mmに開いた2つのつかみ間に固定し、荷重9.81Nで1000回、40mm間の距離で往復摩擦を実施した。その結果得られた試験片表面の外観変化を、以下の通り評価した。

5点：変化なし

4点：皮革表面にわずかな表皮の浮きを確認される

3点：皮革表面から明らかな表皮の浮きを確認される

2点：皮革表面から表皮の浮きおよび亀裂が生じている

50

1点：皮革表面から表皮が破れ、剥離が生じている

【0195】

[使用原料]

以下の実施例におけるポリカーボネートジオールの製造に使用した原料は以下の通りである。

1, 4 - ブタンジオール（以下「1, 4BD」と略記することがある）：三菱化学株式会社製

1, 10 - デカンジオール（以下「1, 10DD」と略記することがある）：豊国製油株式会社製

ジフェニルカーボネート（以下「DPC」と略記することがある）：三菱化学株式会社製

エチレンカーボネート（以下「EC」と略記することがある）：三菱化学株式会社製

酢酸マグネシウム四水和物：和光純薬工業株式会社製

【0196】

[実施例1]

<ポリカーボネートジオールの製造と評価>

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた5 L ガラス製セパラブルフラスコに、原料として、1, 4 - ブタンジオール（1, 4BD）：1311.2 g、ジフェニルカーボネート（DPC）：2988.8 g、酢酸マグネシウム四水和物水溶液（濃度：8.4 g/L、酢酸マグネシウム四水和物：55 mg）（以下「触媒水溶液」と称す。）：7.4 mLを入れ、窒素ガス置換した。攪拌下、内温を160℃まで昇温して、内容物を加熱溶解した。その後、2分間かけて圧力を24 kPaまで下げた後、フェノールを系外へ除去しながら90分間反応させた。次いで、圧力を9.3 kPaまで90分間かけて下げ、さらに0.7 kPaまで30分間かけて下げて反応を続けた後に、170℃まで温度を上げてフェノール及び未反応のジヒドロキシ化合物を系外へ除きながら60分間反応させて、ポリカーボネートジオール含有組成物を得た。

【0197】

得られたポリカーボネートジオール含有組成物を20 g/分の流量で薄膜蒸留装置に送液し、薄膜蒸留（温度：180～190℃、圧力：40～67 Pa）を行った。薄膜蒸留装置としては、直径50 mm、高さ200 mm、面積0.0314 m²の内部コンデンサー、ジャケット付きの柴田科学株式会社製、分子蒸留装置MS-300特型を使用した。以下の実施例及び比較例においても同様である。

薄膜蒸留で得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表1に示す。

【0198】

<ポリウレタンの製造と評価>

上述の方法で得られたポリカーボネートジオールを用いて、以下の操作で特定ポリウレタンを製造した。

【0199】

（プレポリマー（PP）化反応）

熱電対と冷却管を設置したセパラブルフラスコに、あらかじめ80℃に加温した上記のポリカーボネートジオール（以下「PCD」と略記することがある）114.06 gを入れ、60℃のオイルバスにそのフラスコを浸した後、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下「H12MDI」と略記することがある。東京化成工業株式会社製）20.21 gおよび、反応抑制剤としてトリイソオクチルフォスファイト（以下「TiOP」と略記することがある。東京化成工業株式会社製）0.402 gを添加し、フラスコ内を窒素雰囲気下で60 rpmで攪拌しながら1時間程度で80℃に昇温した。80℃

まで昇温した後、ウレタン化触媒としてネオスタンU-830（以下「U-830」と記載する。日東化成株式会社製）13.7 mg（ポリカーボネートジオールとイソシアネートの合計重量に対し102重量ppm）を添加し、発熱がおさまってからオイルバスを1

10

20

30

40

50

00 まで昇温し、さらに2時間程度攪拌した。イソシアネート基の濃度を分析し、イソシアネート基が理論量消費されたことを確認した。

【0200】

(鎖延長反応)

得られたプレポリマー(以下「PP」と略記することがある)117.22gを脱水トルエン(和光純薬工業株式会社製)12.17gで希釈した。続いて脱水N,N-ジメチルホルムアミド(以下「DMF」と略記することがある。和光純薬工業株式会社製)261.84gを加え、55のオイルバスにフラスコを浸漬して約200rpmで攪拌しながらプレポリマーを溶解した。プレポリマー溶液のイソシアネート基の濃度を分析後、フラスコを35に設定したオイルバスに浸漬し、150rpmで攪拌しながら、残存イソシアネートより算出した必要量のイソホロンジアミン(以下「IPDA」と略記することがある。東京化成工業株式会社製)5.04gを分割添加した。約1時間攪拌後、鎖停止剤としてモルフォリン(東京化成工業株式会社製)0.343gを添加し、さらに1時間攪拌して粘度204Pa・s、重量平均分子量18.4万のポリウレタン溶液を得た。このポリウレタンの性状及び物性の評価結果を表3に示す。

【0201】

<合成皮革の製造と評価>

上述の方法で得られたポリウレタン溶液を用いて、以下の操作で合成皮革を製造した。

【0202】

上述の方法で得られたポリウレタン溶液100重量部に対しメチルエチルケトン20重量部を添加して均一溶液とした後、6milのアプリーターを用いて離型紙(大日本印刷(株)製DNTPTAPTDE-3)上に塗布した。これを100の乾燥機で2分間乾燥させた後、乾燥塗膜上に6milのアプリーターを用いて接着剤用ウレタン樹脂溶液<下記の接着剤用ウレタン樹脂100重量部、黒色顔料(DIC(株)製カーボンブラック)20重量部、メチルエチルケトン(MEK)30重量部、DMF10重量部の混合液>を塗布し、100の乾燥機で1分間乾燥させた。接着剤上に下記に示す湿式ベースのウレタン層側を空気が入らないように載せ、伸ばし棒で圧着させた後、100の乾燥機で2分間乾燥し、更に80の乾燥機で15時間乾燥した。この後、室温で放冷して離型紙を剥離し、合成皮革を得た。得られた合成皮革の評価結果を表4に示す。

【0203】

なお、合成皮革作成用に用いた原材料は以下の通りである。

(接着剤用ウレタン樹脂)

固形分30重量%のウレタン溶液

溶媒組成:MEK/DMF=40/60重量比

ウレタン組成:

PC-2000/1,4BDG/MDI=0.9/1.1/2.0mol比

PC-2000:ポリカーボネートジオール分子量2000

14BG:1,4-ブタンジオール

MDI:4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(湿式ベース)

ポリカーボネートジオール、ポリテトラメチレングリコールとMDIからなるポリウレタン樹脂を織編布上に湿式凝固させて作成したもの

【0204】

[実施例2、比較例1~3]

<ポリカーボネートジオールの製造と評価>

実施例1のポリカーボネートジオール(PCD)の製造において、PCD重合原料の種類と仕込み量を、表1,2に記載の原料の種類と仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリカーボネート含有組成物を得た。

得られたポリカーボネートジオール含有組成物に対して実施例1と同様な方法で薄膜蒸留を行った。薄膜蒸留で得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を

表 1 , 2 に示す。

【 0 2 0 5 】

< ポリウレタンの製造と評価 >

実施例 1 のポリウレタンの製造において、使用するポリカーボネートジオール (P C D) をそれぞれの実施例で製造した P C D に変え、各原料の仕込み量をそれぞれ表 3 の記載の仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリウレタンを得た。このポリウレタンの性状及び物性を表 3 に示す。

【 0 2 0 6 】

< 合成皮革の製造と評価 >

実施例 1 の合成皮革の製造において、使用するポリウレタンをそれぞれの実施例で製造したポリウレタンを変えた以外は、すべて同様の条件と方法で合成皮革を製造した。この合成皮革の評価結果を表 4 に示す。

【 0 2 0 7 】

[製造例 1 ~ 2]

< ポリカーボネートジオールの製造と評価 >

実施例 1 のポリカーボネートジオール (P C D) の製造において、P C D 重合原料の種類と仕込み量を、表 1 に記載の原料の種類と仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリカーボネート含有組成物を得た。

得られたポリカーボネートジオール含有組成物に対して実施例 1 と同様な方法で薄膜蒸留を行った。薄膜蒸留で得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 8 】

[実施例 3]

< ポリカーボネートジオールの製造と評価 >

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに製造例 1 で得られたポリカーボネートジオール：360 g と、製造例 2 で得られたポリカーボネートジオール：640 g を入れ、窒素ガス置換した。内温を 120 まで昇温した上で、30 分間窒素気流下で攪拌し、ポリカーボネートジオールを混合した。

得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 9 】

< ポリウレタンの製造と評価 >

実施例 1 のポリウレタンの製造において、使用するポリカーボネートジオール (P C D) を上記で製造した P C D に変え、各原料の仕込み量をそれぞれ表 3 の記載の仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリウレタンを得た。このポリウレタンの性状及び物性を表 3 に示す。

【 0 2 1 0 】

[比較例 4 ~ 6]

< ポリカーボネートジオールの評価 >

以下に示すポリカーボネートジオールをそれぞれ使用した。各ポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表 2 に示す。

比較例 4 : 1 , 6 - ヘキサンジオール (以下「 1 , 6 H D 」と略記することがある) を原料として製造されたポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製 『デュラノール (登録商標) 』 グレード : T - 6 0 0 2)

比較例 5 : 1 , 5 - ペンタンジオール (以下「 1 , 5 P D 」と略記することがある) と 1 , 6 H D を原料として製造されたポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製 『デュラノール (登録商標) 』 グレード : T - 5 6 5 2)

比較例 6 : 1 , 4 B D と 1 , 6 H D を原料として製造されたポリカーボネートジオール (旭化成ケミカルズ株式会社製 『デュラノール (登録商標) 』 グレード : T - 4 6 7 2)

【 0 2 1 1 】

< ポリウレタンの製造と評価 >

上記のポリカーボネートジオールをポリウレタンの製造原料である P C D として使用してポリウレタンの製造を行った。

実施例 1 のポリウレタンの製造において、原料として使用するポリカーボネートジオールと、原料の仕込み量を表 3 に記載の原料の種類とそれぞれの仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリウレタンを得た。このポリウレタンの性状及び物性の評価結果を表 3 に示す。

【 0 2 1 2 】

< 合成皮革の製造と評価 >

実施例 1 の合成皮革の製造において、使用するポリウレタンをそれぞれの比較例で製造したポリウレタンに変えた以外は、すべて同様の条件と方法で合成皮革を製造した。この合成皮革の評価結果を表 4 に示す。

【 0 2 1 3 】

[製造例 3]

< ポリカーボネートジオールの製造と評価 >

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに、原料として 1 , 4 B D : 1 3 7 8 . 5 g、1 , 1 0 D D : 5 8 5 . 2 g、E C : 1 5 8 4 . 0 g、オルトチタン酸テトラブチル（以下「T B T」と略記することがある）: 1 5 9 m g を入れ、窒素ガス置換した。攪拌下、内温を 1 3 0 まで昇温して、内容物を加熱溶解した。その後、2 分間かけて圧力を 4 . 7 k P a まで下げた後、圧力を 3 . 3 k P a まで 9 0 0 分間かけて下げながら反応させた。次いで E C : 3 7 9 . 7 g を追加した後、温度を 1 8 0 、圧力を 1 6 . 7 k P a に変更したうえで 4 8 0 分間反応させた。さらに温度を 1 9 0 、圧力を 2 4 . 0 k P a に変更したうえで、圧力を 0 . 7 k P a まで 2 4 0 分間かけて下げ、さらに 0 . 7 k P a で 1 5 0 分間反応させて、ポリカーボネートジオールを得た。

【 0 2 1 4 】

[製造例 4]

< ポリカーボネートジオールの製造と評価 >

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに、原料として 1 , 4 B D : 1 8 2 1 . 8 g、E C : 1 5 8 4 . 0 g、オルトチタン酸テトラブチル（T B T）: 3 4 5 m g を入れ、窒素ガス置換した。攪拌下、内温を 1 6 0 まで昇温して、内容物を加熱溶解した。その後、2 分間かけて圧力を 1 2 . 0 k P a まで下げたうえで 7 6 0 分間反応させた。次いで E C : 3 9 6 . 0 g を追加した後、温度を 1 8 0 、圧力を 1 2 . 0 k P a に変更したうえで、圧力を 3 . 3 k P a まで 3 8 0 分間かけて下げ、さらに 0 . 7 k P a で 2 7 0 分間反応させて、ポリカーボネートジオールを得た。

【 0 2 1 5 】

[比較例 7]

< ポリカーボネートジオールの製造と評価 >

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに製造例 3 で得られたポリカーボネートジオール: 1 2 7 g と、製造例 4 で得られたポリカーボネートジオール: 4 5 1 g を入れ、窒素ガス置換した。内温を 1 2 0 まで昇温した上で、3 0 分間窒素気流下で攪拌し、ポリカーボネートジオールを混合した。

得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表 2 に示す。

【 0 2 1 6 】

< ポリウレタンの製造と評価 >

上記のポリカーボネートジオールをポリウレタンの製造原料である P C D として使用してポリウレタンの製造を行った。

実施例 1 のポリウレタンの製造において、原料の仕込み量を表 3 に記載の原料の種類とそれぞれの仕込み量に変更したこと以外は、すべて同様の条件と方法で反応を行い、ポリ

10

20

30

40

50

ウレタンを得た。このポリウレタンの性状及び物性の評価結果を表 3 に示す。

【 0 2 1 7 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	製造例 1	製造例 2	実施例 3
PCD原料 仕込み量	1, 4BD[g]	1311.2	975.8	1121.7	1159.9	—
	1, 10DD[g]	—	414.2	277.7	195	—
	DPC[g]	2988.8	2709.9	2802.5	2845.1	—
	EC[g]	—	—	—	—	—
	触媒水溶液[mL]	7.4	6.7	7.2	7.1	—
外観		白色固体	白色固体	白色固体	白色固体	白色固体
構造単位 (種類)	ジヒドロキシ化合物(1)	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD
	ジヒドロキシ化合物(2)	—	1, 10DD	1, 10DD	1, 10DD	1, 10DD
ジヒドロキシ化合物(1):(2)※		—	80:20	88:12	92:8	90:10
平均炭素数		4.0	5.1	4.7	4.5	4.6
水酸基価[mg-KOH/g]		37.1	37.4	—	—	43.1
水酸基価換算数平均分子量(Mn(OHV))		3025	3001	—	—	2604
フェノキシ基末端		未検出	未検出	未検出	未検出	未検出
APHA		30	30	—	—	40
熔融粘度[mPa・s]		13200	7670	—	—	5960
エーテル/カーボネート結合割合[%]		—	—	—	—	0.06
DSC	ガラス転移温度[°C]	-42	-46	—	—	-47
	融解ピーク温度[°C]	62	39	—	—	49
	融解熱量[J/g]	77	2.08	—	—	8.24
分子量及び 分子量分布 (GPC)	Mn	4015	4863	—	—	4163
	Mw	8841	9780	—	—	9470
	Mw/Mn	2.20	2.01	—	—	2.28

※ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位と
ジヒドロキシ化合物(2)に由来する構造単位の比(モル%)

【 0 2 1 8 】

【 表 2 】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	製造例3	製造例4	比較例7
PCD原料 仕込み量	1, 4BD[g]	1234.3	993.8	1120.2				1378.5	1821.8	—
	1, 10DD[g]	—	421.9	277.4				585.2	—	
	DPC[g]	2765.7	2684.4	2802.5				—	—	
	EC[g]	—	—	—				1963.7	1980.0	—
	触媒水溶液[mL]	7.0	6.9	7.2				159mg(TBT)	345mg(TBT)	—
外 観		白色個体	白色固体	白色固体	白色固体	透明粘性液体	透明粘性液体	白色固体	白色固体	白色固体
構造単位 (種類)	ジヒドロキシ化合物(1)	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD	1, 6HD	1, 5PD	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD	1, 4BD
	ジヒドロキシ化合物(2)	—	1, 10DD	1, 10DD	—	1, 6HD	1, 6HD	1, 10DD	—	1, 10DD
ジヒドロキシ化合物(1):(2)※		—	80:20	88:12	—	50:50	70:30	66:34	—	89:11
平均炭素数		4.0	5.2	4.7	6	5.5	4.6	6.0	4	4.7
水酸基価[mg-KOH/g]		52.1	52.1	51.5	56.1	56.4	55	—	—	43.1
水酸基価換算数平均分子量(Mn(OHV))		2154	2154	2179	2000	1990	2040	—	—	2604
フェノキシ基末端		未検出	未検出	未検出	未検出	未検出	未検出	—	—	—
APHA		50	30	40	—	—	—	—	—	70
溶融粘度[mPa・s]		4160	2590	2920	1800	2050	3760	—	—	6800
エーテル/カーボネート結合割合[%]		—	—	—	—	—	—	—	—	6.8
DSC	ガラス転移温度[°C]	-44	-47	-47	-57	-54	-50.0	—	—	-48
	融解ピーク温度[°C]	62	37	46	47	未検出	未検出	—	—	46
	融解熱量[J/g]	39.2	7.32	4.13	45	未検出	未検出	—	—	41.4
分子量及び 分子量分布 (GPC)	Mn	3195	3341	3303	3310	3339	3521	—	—	4587
	Mw	6319	6539	7226	7185	7416	7108	—	—	9822
	Mw/Mn	1.98	1.96	2.19	2.17	2.22	2.02	—	—	2.14

※ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物(1)に由来する構造単位とジヒドロキシ化合物(2)に由来する構造単位の比(モル%)

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
PP化 反応	PCDI[g]	114.06	90.00	90.94	94.02	82.11	90.30	94.07	90.47	90.01
	H12MDI[g]	20.21	16.50	18.59	23.28	20.4	22.06	25.77	24.39	23.30
	TiOP[g]	0.402	0.320	0.324	0.380	0.392	0.338	0.363	0.352	0.318
	U-830[mg]	13.7	5.0	5.1	12.4	9.1	9.3	5.5	5.6	4.7
	PP[g]	117.22	103.59	102.61	109.14	94.53	103.59	109.60	109.10	100.78
鎖延長 反応	IPDA[g]	5.04	4.77	4.82	6.28	5.53	5.80	6.91	6.65	6.09
	トルエン[g]	12.17	9.62	10.72	12.04	10.35	10.78	12.38	12.07	10.24
	DMF[g]	261.84	231.86	221.10	242.75	213.00	230.93	243.01	242.49	224.58
	モルフォリン[g]	0.343	0.597	0.398	0.402	0.466	0.561	0.757	0.889	0.785
	溶液粘度[Pa・s/25℃]	204	181	167	189	125	122	203	130	162
ポリウレタン 溶液	ホリスチレン換算重量平均分子量	184000	134000	164000	168000	151000	153000	142000	144000	138000
	ガラス転移温度[℃]	-31	-40	-34	-28	-36	-34	-41	-40	-34
	23℃・100%モジュラス[MPa]	3.9	3.1	4.2	6.2	5.3	6.0	6.1	6.5	7.1
	-10℃・100%モジュラス[MPa]	6.4	4.6	7.9	13.4	9.5	8.7	14.4	12.6	13
	80℃ 耐オレイン酸 重量変化率 [%]	21	35	26	26	34	36	61	63	32
ポリウレタン の物性等	室温 耐エタノール 重量変化率 [%]	14	16	17	18	20	18	26	24	20
	室温 耐酢酸エチル 重量変化率 [%]	78	-	100	67	58	-	82	-	-
	耐熱試験後のホリスチレン換算 重量平均分子量の変化率 [%]	-	-	93	30	45	-	55	-	129

【表 4】

		実施例 1	実施例 2	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
KES試験	MIU	2.12	2.15	2.02	2.43	1.56	2.07	2.16
	MMD	0.028	0.026	0.030	0.035	0.018	0.031	0.030
	MIU/MMD	74.9	84.1	67.8	69.7	89.0	67.0	71.9
触感	4点満点	3	4	2	2	1	2	2
耐オレイン酸性	5点満点	5	4	5	5	1	3	1
耐揉性	5点満点	4	4	4	4	3~4	4	3~4

10

【0221】

以上の結果から次のことがわかる。

表3の「-10・100%モジュラス」において、実施例では比較例に比べてその値が小さいことから、低温における柔軟性が良好であることがわかる。また、実施例では比較例に比べて「80 耐オレイン酸 重量変化率」及び「室温 耐エタノール 重量変化率」の値が小さいことから、耐薬品性が良好であることがわかる。さらに、「耐熱試験後のポリスチレン換算重量平均分子量の変化率」の値が小さいことから、耐熱性が良好であることがわかり、実施例はそれらの物性が良好であることを示している。従って、本発明のポリカーボネートジオールは従来のポリカーボネートジオールに比べて、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性の物性のバランスに優れたポリウレタンの原料としてのポリカーボネートジオールであることがわかる。

20

【0222】

また、実施例3と比較例7の比較により、ポリカーボネートジオール中のエーテル結合含有量が多いと、得られるポリウレタンの耐薬品性や耐熱性が劣り好ましくないことがわかる。

【0223】

表4の「KES試験」より、実施例では比較例に比べてMIUの値が大きく、かつMIU/MMD大きいこと、ウェット感やぬめり感が良好であることが分かる。さらに、「触感」が実施例は比較例に比べて良く、「耐オレイン性」より、実施例は比較例に比べて良好な傾向にあることが分かる。よって、表3の結果とあわせ、本発明のポリカーボネートジオールを合成・人工皮革用のポリウレタン原料として用いると、従来のポリカーボネートジオールに比べて、柔軟性、耐薬品性、低温特性、耐熱性、触感の物性のバランスに優れた合成・人工皮革を得ることが可能であることがわかる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 金森 芳和

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 山中 貴之

三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 7 0 5 8 4 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 6 5

C 0 8 G 1 8 / 4 4

C 0 8 G 6 4 / 0 2