【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成17年4月14日(2005.4.14)

【公開番号】特開2003-119264(P2003-119264A)
【公開日】平成15年4月23日(2003.4.23)
【出願番号】特願2001-312609(P2001-312609)
【国際特許分類第７版】
　ＣＰ８Ｇ　63/672
　Ｃ０８Ｇ　18/42
　Ｃ０８Ｇ　18/65
【ＦＩ】
　Ｃ０８Ｇ　63/672
　Ｃ０８Ｇ　18/42　　　　Ａ
　Ｃ０８Ｇ　18/65　　　　Ａ

【手続補正書】
【提出日】平成16年6月3日(2004.6.3)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】請求項５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【請求項５】
請求項１～３のいずれか１項に記載のポリエステル、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタン。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００４】
一方、分子末端がカルボキシル基であるポリエステルも２官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、耐熱性に優れるポリエステルポリアミドとすることができる。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
分子末端に水酸基あるいはカルボキシル基を有する上記従来のポリエステルは、一般にガラス転移温度が高いため、低温特性を必要とする用途には、ポリテトラメチレングリコール等の低いガラス転移温度を有するポリエーテル類が通常併用されている。
しかしながら、従来のポリエステルとポリエーテルとを併用する場合には、これらの相溶性が良くないために両者を加熱して混合したり、溶剤を用いて混合したりなどする必要があり、作業性に問題があると共に、これら両者を併用して得られる製品では、相溶性がよくないことに起因して力学特性などの性能が十分でないなどの問題があった。
【手続補正４】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
そして、本発明は、
Ｄ）　高分子ポリオール、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させてポリウレタンを製造する方法において、ポリオール成分として上記Ａ）～Ｃ）のいずれか１項に記載のポリエステルを用いることを特徴とするポリウレタンの製造方法である。また、本発明は、
Ｅ）　上記Ａ）～Ｃ）のいずれか１つに記載のポリエステル、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンである。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
で示される繰返し単位を５モル％以上含有し、数平均分子量が３００～３０，０００であることが必要である。上記の式（１）において、$Ｒ^1$および$Ｒ^2$は分岐を有していてもよい炭素数３～２０のアルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基をそれぞれ表すが、炭素数３～２０のアルキレン基としては、例えば、トリメチレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられ、シクロアルキレン基としては、例えば、１，４－シクロヘキシレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、例えば、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等が挙げられる。これらの基は分岐（置換基）を有していてもよい。これらの中でも、$Ｒ^1$および$Ｒ^2$が共に炭素数３～９のアルキレン基である場合が好ましく、共にブチレン基である場合が特に好ましい。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】
上記の式（１）において、$Ｒ^3$は分岐を有していてもよい炭素数１～２０のアルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基を表すが、炭素数１～２０のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられ、シクロアルキレン基としては、例えば、１，４－シクロヘキシレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、例えば、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等が挙げられる。これらの基は分岐（置換基）を有していてもよい。これらの中でも、炭素数４～８のアルキレン基が好ましい。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２０】
本発明のポリエステルは、上記式（１）で示される繰返し単位からなるが、これを構成する一方の成分である上記式（２）で表されるジオールの具体例としては、各種ジオール

の組み合わせからなるエーテルジオールが挙げられる。かかるエーテルジオールを構成するジオールとしては、例えば、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－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、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，９－ノナンジオール、２，８－ジメチル－１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール等の脂肪族ジオール；１，４－シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、３，８－ジヒドロキシトリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、４，９－ジヒドロキシトリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン等の脂環式ジオールが挙げられ、これらから選ばれる１種または２種のジオールから目的とするエーテルジオールを得ることができる。これらの中でも、脂肪族ジオール同士からなるエーテルジオールが好ましく、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールなどからなる二量体エーテルジオールがより好ましく、１，４－ブタンジオールの二量体エーテルジオールが特に好ましい。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２３】
本発明のポリエステルは、前記式（２）で表されるジオールから誘導される単位以外に他のポリオールから誘導される単位を含有することができる。かかる他のポリオールの単位としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、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、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，９－ノナンジオール、２，８－ジメチル－１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール等の脂肪族ジオールから誘導される単位；１，４－シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、３，８－ジヒドロキシトリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン、４，９－ジヒドロキシトリシクロ［５．２．１．０^{2,6}］デカン等の脂環式ジオールから誘導される単位；トリメチロールプロパン、１，４－ビス（β－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビス（β－ヒドロキシエトキシ）テレフタレート等の芳香環含有ジオールから誘導される単位；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール等の３官能性以上のポリオールから誘導される単位、ジメチロールプロピオン酸等のカルボキシル基含有ポリオールから誘導される単位等が挙げられる。これらの中でも、脂肪族ジオールから誘導される単位が好ましく、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，９－ノナンジオール，２－メチル－１，８－オクタンジオール、３－メチル－１，７－オクタンジオールなどから選ばれる少なくとも１種のジオールから誘導される単位がより好ましい。上記ジオールから誘導される単位はポリエステル中に５～９５モル％、好ましくは１０～９０モル％含有することが望ましい。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２５

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２５】
本発明のポリエステルは、例えば、ポリウレタンの製造等の用途に使用される場合には、分子末端に水酸基を有しているものを使用することが必要である。またポリアミドエラストマーの製造等の用途に使用される場合には分子末端にカルボキシル基を有していることが必要である。ポリエステルの末端構造は、原料となるポリオール成分とポリカルボン酸成分の仕込みモル比を変化させることにより適宜調整することができる。また、ポリエステル中に存在する水酸基あるいはカルボキシル基の数は用途により最適となる数が異なるが、水酸基あるいはカルボキシル基が一般に１分子あたり２個以上、中でも２～３個の範囲内にあれば、ポリエステルは多くの用途に使用可能であり、汎用性を有するものとなる。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２６】
本発明のポリエステルを製造する方法は、特に制限されず、ポリエステルを製造する従来から知られている方法が適用できる。例えば、１，４－ブタンジオールの二量体エーテルジオールである４，４’－ジヒドロキシジブチルエーテルとジカルボン酸とを所定の割合で仕込み、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、得られる反応生成物を重縮合触媒の存在下に高温、真空下でさらに重縮合反応させることにより所望とする分子量のポリエステルを製造することができる。重縮合触媒としては広範囲のものを用いることができ、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物；ジ－ｎ－ブチルスズオキサイド、ジ－ｎ－ブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物と組み合わせたものなどが挙げられる。これらの重縮合触媒は生成する全ポリカーボネートに対し通常５～５００ｐｐｍとなるような範囲で用いられる。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３１】
で示される繰返し単位を５モル％以上含有し、数平均分子量が３００～３０，０００であることを特徴とする本発明の分子末端に水酸基を有するポリエステルが使用されるが、該ポリエステルに加え、他のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等の他のポリオールを添加して使用することもできる。これらの他のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールは、通常全ポリオール成分に対して４０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下の範囲で使用される。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】
また、本発明の方法においては、鎖伸長剤として例えば炭素数２～２０の脂肪族ジオー

ルを主体とする活性水素原子を少なくとも２個有する低分子化合物（以下、単に「活性水素原子を有する低分子化合物」ということがある）を用いる。かかる活性水素原子を有する低分子化合物の具体例としては、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシベンゼン、ネオペンチルグリコール、３，３－ジクロロ－４，４’－ジアミノフェニルメタン、イソホロンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ヒドラジン、ジヒドラジド、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。これらの低分子化合物は単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

鎖伸長剤の使用量は、特に制限はなく、目的とするポリウレタンに付与すべき硬度等に応じて適宜選択されるが、本発明の、分子末端に水酸基を有するポリエステル１モル当たり、通常１０モル以下の範囲であり、０．２～６モルの範囲とするのが望ましい。

【手続補正１３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３４

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３４】

また、本発明の方法においては、ポリウレタンの製造において通常使用されている触媒、反応促進剤、発泡剤、内部離型剤、充填剤、補強剤、染・顔料、安定剤等の任意の成分を必要に応じて使用することができる。

【手続補正１４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３５】

本発明の方法においては、ポリオール成分、ポリイソシアネート成分および鎖伸長剤成分を反応させてポリウレタンを製造するに際し、例えば、ポリイソシアネート成分であるジイソシアネート化合物、ポリオール成分である本発明のポリエステル、鎖伸長剤成分である活性水素原子を有する低分子化合物およびその他の成分を原料として用いるが、ポリイソシアネート成分であるジイソシアネート化合物は、ジイソシアネート化合物を除く前記原料が有している活性水素原子の全量に対し、該活性水素原子１モル当たりのイソシアネート基のモル数が０．９～１．５モルとなるような割合で使用するのが好ましく、１モル程度となるような割合で使用することがより好ましい。

【手続補正１５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００３６】

本発明におけるポリウレタンの製造法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれもが使用でき、例えば、プレポリマー法、ワンショット法などが挙げられる。ポリウレタンの製造法の具体例としては、

（ａ）本発明のポリエステルと活性水素原子を有する低分子化合物とを混合して４０～１００℃に加熱し、得られた混合物に、該混合物における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が１：１～１：１．５になる量のジイソシアネート化合物を添加して短時間攪拌した後に、例えば５０～１６０℃に加熱してポリウレタンを製造する方法；

（ｂ）本発明のポリエステル、活性水素原子を有する低分子化合物およびジイソシアネート化合物の混合物を例えば１８０～２６０℃の高温で混練してポリウレタンを製造する方

法；
（ｃ）多軸スクリュー型押出し機等の押出し機に本発明のポリエステル、活性水素原子を有する低分子化合物およびジイソシアネート化合物等を連続的に供給し、例えば１８０～２６０℃の高温で連続溶融重合してポリウレタンを製造する方法；
（ｄ）本発明のポリエステル、活性水素原子を有する低分子化合物およびジイソシアネート化合物からなるポリウレタン形成反応を有機溶媒中で行う方法；
などが挙げられる。
【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３７】
これら方法の中でも上記（ｄ）の方法によりポリウレタンの製造を行う際に、本発明のポリエステル、活性水素原子を有する低分子化合物およびジイソシアネート化合物の濃度を制御すると、高分子量のポリウレタンを容易に製造することができる。この際、ポリエステル、活性水素原子を有する低分子化合物およびジイソシアネート化合物の濃度は、これらと有機溶媒の総量に対して１０～４０質量％の範囲とすることが好ましい。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、テトラヒドロフラン、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、イソプロパノール、エチルセルソルブ等を使用することができる。これらの有機溶媒は単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３８】
本発明の上記方法により得られるポリウレタンは、低温特性に優れると共に、機械的強度や柔軟性等の力学的性能のバランスに優れており、シート、フィルム、フォーム、ロール、ギア、ソリッドタイヤ、ベルト、ホース、チューブ、パッキング材、防振材、靴底、スポーツ靴、機械部品、建築用資材、自動車部品、家具、ライニング材、シーリング材、防水材、スポーツ用品、弾性繊維、人工皮革、繊維処理剤、接着剤、コーティング剤、各種バインダー、塗料など広範囲な用途で使用することができる。
【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４０】
実施例１
アジピン酸２９６ｇおよび４，４’－ジヒドロキシジブチルエーテル４５３ｇを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で２００℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロポキシチタン１２ｍｇを添加し、真空ポンプで減圧しながら反応を続け、数平均分子量２１００のポリエステル（以下これをポリエステルＡと略称する）を得た。ポリエステルＡのガラス転移温度は－７２℃であった。
【手続補正１９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４５

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４５】
　実施例３および比較例４～５
　実施例１および比較例１～２で得られたポリエステルＡ、ＣおよびＤを用いて下記の方法でそれぞれのポリウレタン溶液を製造した。得られたポリウレタンのＤＭＦ溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ１００ミクロンの乾式皮膜を得た。このフィルムを用いて上記の方法によりガラス転移温度を測定し、低温特性の指標とした。得られた結果を表２に示す。
（ポリウレタンの製造方法）
　ポリエステルＡ０．０５モル（約１００ｇ；分子量より計算）、１，４－ブタンジオール０．１０モル（９ｇ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート０．１５モル（３７．５ｇ）およびＮ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦと略す）を３４０ｇ加え、８０℃で６～８時間反応させ、ポリウレタンのＤＭＦ溶液（不揮発分３０％）を得た。ポリエステルＡの代わりにポリエステルＣあるいはＤをそれぞれ用いる他は上記と同様に反応させて、ポリウレタンのＤＭＦ溶液をそれぞれ得た。