イソソルビドを原料とする非イソシアネートポリウレタン合成

(神戸大院理 1 ・AGC 2) ○竹之下 実結 1 ・永尾 彰浩 1 ・岡田 稜海 1 ・鈴木 千登志 2 ・岡添 隆 2 ・津田 明彦 1

Synthesis of a Non-Isocyanate Polyurethane with Isosorbide (¹*Graduate School of Science, Kobe University*, ²*AGC Inc.*) OMiyu Takenoshita, Akihiro Nagao, Itsuumi Okada, Chitoshi Suzuki, Takashi Okazoe, Akihiko Tsuda

Isosorbide (ISB) is a heterocyclic diol, including secondary hydroxy groups, derived from plants, and has attracted attention as a raw material for sustainable polymers. Since ISB has a rigid fused ring structure, resins formed by the polymers including ISB in its main chain generally have high heat resistance and stiffness, but their homopolymer-aggregates are brittle and difficult to mold as the resins. Some examples have been reported for synthesizing the moldable polyurethanes (PUs) by polyaddition of ISB and commercially available diisocyanates. However, the isocyanates are highly toxic compounds that are regulated worldwide, making the isocyanate and ISB a contradictory combination. In this background, we attempted to develop a new method for synthesizing ISB-PUs by a non-isocyanate method. ISB biscarbonate was synthesized by the condensation reaction of ISB with a fluoroalkyl carbonate, which was synthesized by our original photo-on-demand organic synthesis method. We have successfully synthesized a novel isosorbide polyurethane resin through its subsequent polycondensation reaction with diamine.

Keywords: isosorbide, polyurethane, non-isocyanate, fluoroalkyl carbonate

イソソルビド(ISB)は、植物原料から誘導される2級の複素環式ジオールであり、サスティナブルポリマーの原料として注目されている。ISBは剛直な縮合環構造を有するため、それを主鎖に組み込んだポリマーが形成する樹脂は一般に、高い耐熱性や剛性を持つ。しかし、そのホモポリマーは脆く、成形が難しいという欠点を有する。市販のジイソシアネートと ISB の重付加による成形可能なポリウレタン (PU) 合成の例がいくつか報告されている。しかし、イソシアネートは高い毒性を持ち、世界で規制が強化され始めている化合物であり、それらは矛盾した組合せとなっている。そのような背景において本研究では、非イソシアネート法による ISB ポリウレタンの新たな合成法の開発を企てた。当グループで開発した光オン・デマンド合成法で合成したフッ素化アルキルカーボネートと ISB の縮合反応によって、ISB ビスカーボネートを合成した(1.2)。それをさらに種々のジアミンと重縮合させることによって、新規なISB ポリウレタン樹脂の合成に成功した。

(1) Y. Hashimoto, S. Hosokawa, F. Liang, Y. Suzuki, N. Dai, G. Tana, K. Eda, T. Kakiuchi, T. Okazoe, H. Harada, A. Tsuda, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9811. (2) T. Okazoe, M. Suzuki, WO 2022/244856 Al.