



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977965 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200980110679. 7

(22) 申请日 2009. 03. 19

(30) 优先权数据

2008-079025 2008. 03. 25 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/055477 2009. 03. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/119454 JA 2009. 10. 01

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 笹尾康行 铃木千登志 大堀留好

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
311100

代理人 刘多益 胡烨

(51) Int. Cl.

C08G 64/34 (2006. 01)

C08G 18/65 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1961017 A, 2007. 05. 09,

US 4665136 A, 1987. 05. 12,

CN 1105042 A, 1995. 07. 12,

JP 2007126547 A, 2007. 05. 24,

WO 2006103213 A1, 2006. 10. 05,

刘保华, 张敏, 陈立班. 脂肪族聚碳酸酯聚氨酯的合成研究进展. 《聚氨酯工业》. 2002, 第 17 卷 (第 4 期),

陈同蕙, 孙仁慧. 脂肪族聚碳酸酯多元醇的研究进展. 《合成橡胶工业》. 1997, 第 20 卷 (第 2 期),

雷燕湘. 脂肪族聚碳酸酯生产技术和市场应用现状及发展前景. 《当代石油石化》. 2007, 第 15 卷 (第 2 期),

徐守萍, 崔奇, 张敏, 等. 聚碳酸亚乙酯聚氨酯弹性体的合成与性能. 《聚氨酯工业》. 2007, 第 22 卷 (第 1 期),

审查员 薛海蛟

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

羟基化合物、其制备方法、使用了该羟基化合物的预聚物及聚氨酯

(57) 摘要

本发明提供可制备拉伸物性良好的聚氨酯的羟基化合物。该羟基化合物以 B-A<sub>m</sub> 表示。其中, A 表示具备碳酸酯链和末端羟基的一价基团, 该碳酸酯链由单环氧化物开环而得的醚单元和羰氧单元 [-OC(O)-] 连结而获得, B 表示从末端具有 m 个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的 m 价残基, 所述聚碳酸酯的重复单元 [-OC(O)-O-R-] 的 -O-R- 是由除单环氧化物开环而得的醚单元以外的单元形成的基团, m 表示 1 ~ 8 的整数。

1. 下式 (I) 表示的羟基化合物,



式中, A 及 B 表示以下基团, m 表示 1 ~ 8 的整数,

A: 具备碳酸酯链和末端羟基的一价基团, 该碳酸酯链由单环氧化物开环而得的醚单元和羰氧单元 [-OC(O)-] 连结而获得,

B: 从末端具有 m 个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的 m 价残基, 所述聚碳酸酯的重复单元 [-OC(O)-O-R<sup>1</sup>-] 的 -O-R<sup>1</sup>- 是单环氧化物开环而得的醚单元以外的醚单元;

残基 B 中的 R<sup>1</sup> 为选自连续的亚甲基数为 3 ~ 20 的可带碳数 1 ~ 12 的侧链的亚烷基、亚烷基亚芳基及亚芳基的 1 种以上的 2 价基团;

残基 B 的数均分子量为 300 ~ 5000, 一价基团 A 的数均分子量为 100 ~ 5000, 总体的数均分子量为 500 ~ 15000, 残基 B 和 m 个一价基团 A 的质量比为  $B/A_m = 1/9 \sim 9/1$ 。

2. 如权利要求 1 所述的羟基化合物, 其特征在于, m 个一价基团 A 中还可存在未与羰氧单元连结的醚基 [-O-], 碳酸酯基 [-OC(O)-O-] 和未与羰氧单元连结的醚基 [-O-] 的摩尔比为碳酸酯基 / 醚基 = 7/3 ~ 10/0。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的羟基化合物, 其特征在于, 一价基团 A 中的单环氧化物开环而得的醚单元是碳数 2 ~ 20 的单环氧化物开环而得的氧化烯基。

4. 羟基化合物的制备方法, 其特征在于, 在聚合催化剂 (C) 的存在下, 使单环氧化物和二氧化碳的混合物与下式 (II) 表示的聚碳酸酯反应, 制备下式 (I) 表示的羟基化合物,



式中, A 及 B 表示以下基团, m 表示 1 ~ 8 的整数,

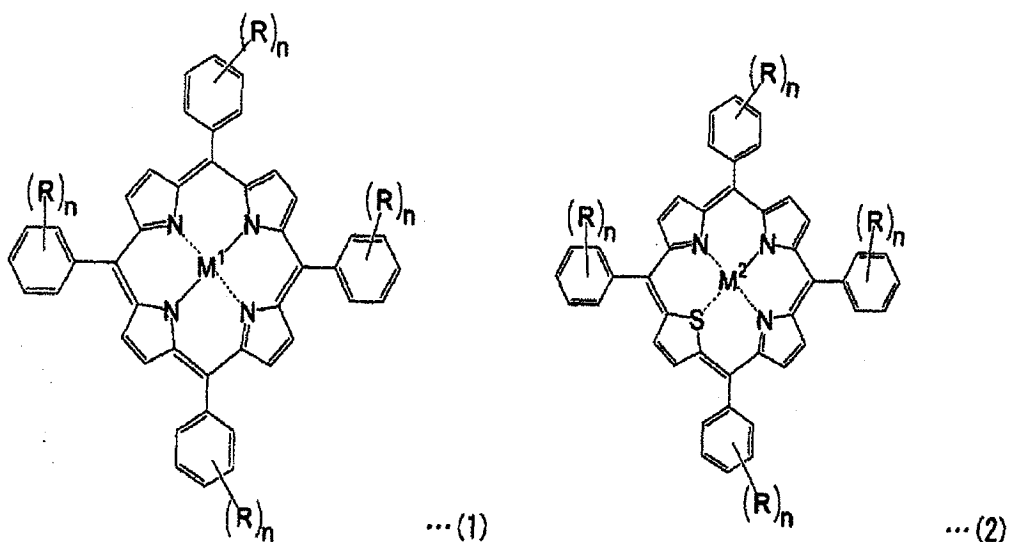
A: 具备碳酸酯链和末端羟基的一价基团, 该碳酸酯链由单环氧化物开环而得的醚单元和羰氧单元 [-OC(O)-] 连结而获得,

B: 从末端具有 m 个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的 m 价残基, 所述聚碳酸酯的重复单元 [-OC(O)-O-R<sup>1</sup>-] 的 -O-R<sup>1</sup>- 是单环氧化物开环而得的醚单元以外的醚单元;

所述聚合催化剂 (C) 为卟啉类金属络合物催化剂;

残基 B 中的 R<sup>1</sup> 为选自连续的亚甲基数为 3 ~ 20 的可带碳数 1 ~ 12 的侧链的亚烷基、亚烷基亚芳基及亚芳基的 1 种以上的 2 价基团; 残基 B 的数均分子量为 300 ~ 5000, 一价基团 A 的数均分子量为 100 ~ 5000, 总体的数均分子量为 500 ~ 15000, 残基 B 和 m 个一价基团 A 的质量比为  $B/A_m = 1/9 \sim 9/1$ 。

5. 如权利要求 4 所述的羟基化合物的制备方法, 其特征在于, 作为所述卟啉类金属络合物催化剂, 采用下式 (1) 或下式 (2) 表示的卟啉类金属络合物,



式中, R 分别独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、氟原子、氯原子或溴原子, n 表示 0 ~ 5 的整数, 式 (1) 中的  $M^1$  表示含 Co 或 Mn 的金属盐, 式 (2) 中的  $M^2$  表示含 Ni 的金属盐。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的羟基化合物的制备方法, 其特征在于, 并用胺类助催化剂, 该胺类催化剂的用量相对于 1 摩尔作为聚合催化剂 (C) 的金属络合物为 0.1 ~ 5 摩尔。

7. 一种预聚物, 其特征在于, 使权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的羟基化合物和多异氰酸酯化合物 (D) 反应而得, 该羟基化合物中的 m 在 2 以上。

8. 一种聚氨酯, 其特征在于, 使权利要求 7 所述的预聚物和链延长剂 (E) 反应而得。

## 羟基化合物、其制备方法、使用了该羟基化合物的预聚物及聚氨酯

### 技术领域

[0001] 本发明涉及羟基化合物、其制备方法、采用该羟基化合物而得的预聚物及聚氨酯。

### 背景技术

[0002] 作为用于聚氨酯的原料的多元醇,以往以聚醚二醇或聚酯二醇为主体,由于能够获得耐热性、耐水解性、耐候性等良好的树脂,因此聚碳酸酯二醇受到关注。

[0003] 但是,聚碳酸酯类树脂的刚性高、拉伸性小,与现有的树脂(特别是聚醚类)相比存在柔软性缺乏的问题。

[0004] 下述专利文献 1 揭示了通过在聚碳酸酯二醇的分子内插入醚基而改善断裂伸长率的方法。即,记载了使在聚碳酸酯二醇的分子内导入醚键而形成的聚醚碳酸酯二醇、多异氰酸酯和链延长剂反应而得的热塑性聚氨酯。该聚醚碳酸酯二醇通过以下方法制得:使环氧乙烷及/或环氧丙烷与二元醇进行加成反应而生成聚醚二醇,使该聚醚二醇和碳酸酯化合物进行醇交换反应,馏去副产的醇。

[0005] 下述专利文献 2 揭示了将聚碳酸酯二醇、有机二异氰酸酯及链延长剂聚合而得的聚氨酯弹性纤维。聚碳酸酯二醇通过使碳数 4~12 的二醇和碳酸酯化合物进行醇交换反应、馏去副产的醇的方法制备。

[0006] 专利文献 1:日本专利特开 2005-232447 号公报

[0007] 专利文献 2:日本专利特开平 5-339816 号公报

[0008] 发明的揭示

[0009] 但是,并不能够说以上专利文献 1、2 记载的聚氨酯的拉伸物性足够,要求进一步提高拉伸物性。

[0010] 本发明是鉴于以上情况完成的发明,其目的是提供可制造拉伸物性优良的聚氨酯的多(一)元醇、使用了该多(一)元醇的预聚物及聚氨酯。

[0011] 为解决以上问题,本发明提供以下发明。

[0012] <1> 下式 (I) 表示的羟基化合物,

[0013]  $B-A_m \cdot \cdot \cdot (I)$

[0014] 式中,A 及 B 表示以下基团,m 表示 1~8 的整数,

[0015] A:具备碳酸酯链和末端羟基的一价基团,该碳酸酯链由单环氧化物开环而得的醚单元和羰氧单元  $[-OC(O)-]$  连结而获得,

[0016] B:从末端具有 m 个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的 m 价残基,所述聚碳酸酯的重复单元  $[-OC(O)-O-R-]$  的  $-O-R-$  是单环氧化物开环而得的醚单元以外的醚单元。

[0017] <2> 以上 <1> 记载的羟基化合物,残基 B 的数均分子量为 300~5000,一价基团 A 的数均分子量为 100~5000,总体的数均分子量为 500~15000。

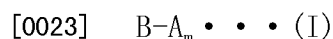
[0018] <3> 以上 <1> 或 <2> 记载的羟基化合物,残基 B 和 m 个一价基团 A 的质量比为  $B/A_m = 1/9 \sim 9/1$ 。

[0019] <4> 以上 <1> ~ <3> 中任一项记载的羟基化合物,  $m$  个一价基团 A 中还可存在未与羰氧单元连结的醚基  $[-O-]$ , 碳酸酯基  $[-OC(O)-O-]$  和未与羰氧单元连结的醚基  $[-O-]$  的摩尔比为碳酸酯基 / 醚基 =  $7/3 \sim 10/0$ 。

[0020] <5> 以上 <1> ~ <4> 中任一项记载的羟基化合物, 残基 B 中的 R 为选自连续的亚甲基数为  $3 \sim 20$  的可带碳数  $1 \sim 12$  的侧链的亚烷基、亚烷基亚芳基及亚芳基的 1 种以上的 2 价基团。

[0021] <6> 以上 <1> ~ <5> 中任一项记载的羟基化合物, 一价基团 A 中的单环氧化物开环而得的醚单元是碳数  $2 \sim 20$  的单环氧化物开环而得的氧化烯基。

[0022] <7> 羟基化合物的制备方法, 其特征在于, 在聚合催化剂 (C) 的存在下, 使单环氧化物和二氧化碳的混合物与下式 (II) 表示的聚碳酸酯反应, 制备下式 (I) 表示的羟基化合物,



[0025] 式中, A 及 B 表示以下基团,  $m$  表示  $1 \sim 8$  的整数,

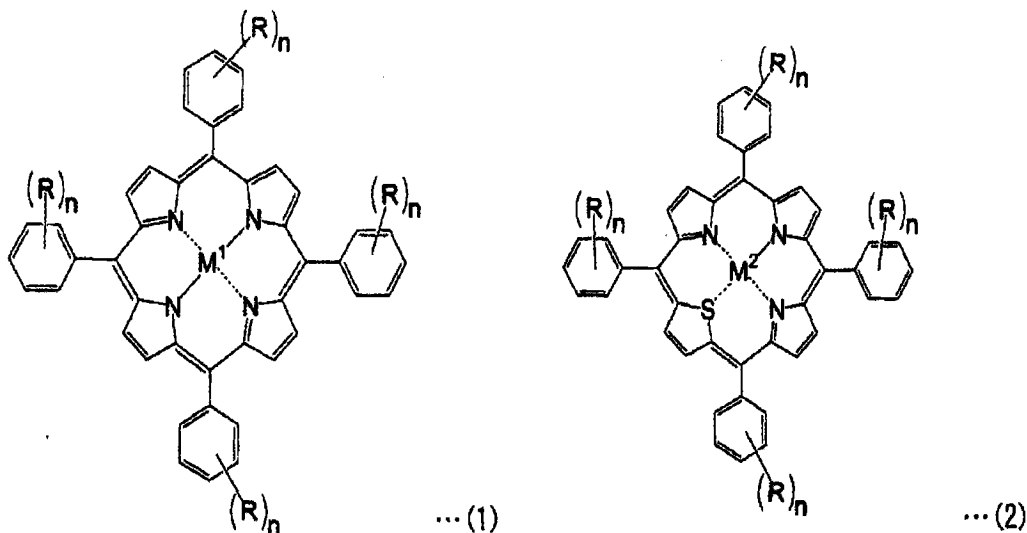
[0026] A: 具备碳酸酯链和末端羟基的一价基团, 该碳酸酯链由单环氧化物开环而得的醚单元和羰氧单元  $[-OC(O)-]$  连结而获得,

[0027] B: 从末端具有  $m$  个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的  $m$  价残基, 所述聚碳酸酯的重复单元  $[-OC(O)-O-R-]$  的  $-O-R-$  是单环氧化物开环而得的醚单元以外的醚单元。

[0028] <8> 以上 <7> 记载的羟基化合物的制备方法, 所述聚合催化剂 (C) 为卟啉类金属络合物催化剂。

[0029] <9> 以上 <8> 记载的羟基化合物的制备方法, 作为所述卟啉类金属络合物催化剂, 采用下式 (1) 或下式 (2) 表示的卟啉类金属络合物,

[0030]



[0031] 式中, R 分别独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、氟原子、氯原子或溴原子,  $n$  表示  $0 \sim 5$  的整数, 式 (1) 中的  $M^1$  表示含 Co 或 Mn 的金属盐, 式 (2) 中的  $M^2$  表示含 Ni 的金属盐。

[0032] <10> 以上 <8> 或 <9> 记载的羟基化合物的制备方法, 并用胺类助催化剂。

[0033] <11> 一种预聚物, 使 <1> ~ <6> 中任一项记载的羟基化合物和多异氰酸酯化合物

(D) 反应而得, 该羟基化合物中的  $m$  在 2 以上。

[0034] <12> 一种聚氨酯, 使 <11> 记载的预聚物和链延长剂 (E) 反应而得。

[0035] 通过使用本发明的羟基化合物, 能够制得拉伸物性良好的聚氨酯。

[0036] 通过使用本发明的聚合物, 能够制得拉伸物性良好的聚氨酯。

[0037] 本发明的聚氨酯的拉伸物性良好。

[0038] 实施发明的最佳方式

[0039] 本发明的羟基化合物以上式 (I) 表示。本说明书中, 式 (I) 表示的羟基化合物也记为羟基化合物 (I)。本发明的羟基化合物为聚碳酸酯多 (一) 元醇。本说明书中, 多 (一) 元醇是指多元醇或一元醇。另外, 也将羟基化合物 (I) 记为多 (一) 元醇 (I)。

[0040] 羟基化合物 (I) 通过使由含羟基的聚碳酸酯 (b) 形成的引发剂、单环氧化物 (a) 和二氧化碳在特定的聚合催化剂 (C) 的存在下共聚而得。聚合催化剂 (C) 是用于形成单环氧化物 (a) 和二氧化碳的交替共聚链的聚合催化剂。

[0041] [引发剂: 聚碳酸酯 (b)]

[0042] 聚碳酸酯 (b) (以下也称为 (b) 成分) 以上式 (II) 表示。  $m$  表示 1 ~ 8 的整数。另外, 式中的 B 是从末端具有  $m$  个羟基的聚碳酸酯除去了全部羟基后的  $m$  价基团, 所述聚碳酸酯的重复单元  $[-OC(O)-O-R-]$  的  $-O-R-$  由单环氧化物开环而得的醚单元以外的醚单元形成。作为该 2 价基团 R, 较好是选自连续的亚甲基数为 3 ~ 20 的亚烷基 (各亚甲基可具有碳数 1 ~ 12 的侧链)、亚烷基亚芳基及亚芳基的 1 种以上的 2 价基团。作为 2 价基团 R, 较好是连续的亚甲基数为 3 ~ 20 的亚烷基 (各亚甲基可具有碳数 1 ~ 12 的侧链)。这是因为所得聚氨酯的拉伸物性良好。

[0043] 所述连续的亚甲基数为 3 ~ 20 的亚烷基中, 各亚甲基可具有的侧链的碳数为 1 ~ 12, 更好为 1 ~ 3。连续的亚甲基的数更好为 3 ~ 10。这都是因为所得的聚氨酯的拉伸物性良好。具体可例示 1,3-亚丙基 (丙烷 -1,3-二基)、1,4-亚丁基 (丁烷 -1,4-二基)、1,5-亚戊基 (戊烷 -1,5-二基)、1,6-亚己基 (己烷 -1,6-二基)、1,7-亚庚基 (庚烷 -1,7-二基)、1,8-亚辛基 (辛烷 -1,8-二基)、1,9-亚壬基 (壬烷 -1,9-二基)、1,10-亚癸基 (癸烷 -1,10-二基)、2-甲基丁烷 -1,3-二基、2,2-二甲基丙烷 -1,3-二基、2-甲基戊烷 -1,5-二基、3-甲基戊烷 -1,5-二基、2,2,4-三甲基己烷 -1,6-二基、3,3,5-三甲基己烷 -1,6-二基、2,3,5-三甲基戊烷 -1,5-二基、2-甲基辛烷 -1,8-二基。

[0044] 亚烷基亚芳基是指由 1 个以上的亚烷基和 1 个以上的亚芳基组合而得的 2 价基团。亚烷基亚芳基的碳数较好为 7 ~ 30。作为亚烷基亚芳基的具体例, 可例举  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$  等。其中,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  表示亚苯基,  $-\text{C}_{10}\text{H}_6-$  表示亚萘基。

[0045] 亚芳基是指具有 1 个以上的芳香环且结合于芳香环的 2 价基团。亚芳基的碳数较好为 6 ~ 30。作为亚芳基的具体例, 可例举亚苯基、亚萘基、亚联苯基、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$  等。

[0046] 所述聚碳酸酯的重复单元  $[-OC(O)-O-R-]$  中的多个 R 可以相同也可互不相同。

[0047] 聚碳酸酯 (b) 是含羟基的聚碳酸酯。即, 可以是含 1 个羟基的聚碳酸酯一元醇, 也可以是含 2 ~ 8 个羟基的聚碳酸酯多元醇。从所得的聚氨酯的拉伸物性良好的角度考虑, 优选含 2 个羟基的聚碳酸酯二醇。(b) 成分不含醚键。

[0048] 对于 (b) 成分的制备方法无特别限定, 可适当采用公知的方法。也可采用市售品。

作为 (b) 成分的聚碳酸酯二醇优选通过二元醇化合物 (b1) 和选自碳酸二烷基酯及碳酸二芳基酯的碳酸酯化合物 (b2) 的醇交换反应而得的产物。该 (b1) 和 (b2) 的醇交换反应中, 二元醇化合物 (b1) 如果为  $\alpha, \beta$ -二元醇, 则与碳酸酯化合物 (b2) 形成环结构而无法实现高分子量化, 因此不理想。不理想的二元醇化合物 (b1) 例如有乙二醇和丙二醇。

[0049] 作为可获得所述连续的亚甲基的数为 3 ~ 20 的亚烷基的二元醇化合物 (b1), 可采用 1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、2-甲基戊二醇、3-甲基戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、3,3,5-三甲基-1,6-己二醇、2,3,5-三甲基戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等。其中, 从柔软性的角度来看, 较好是新戊二醇、1,5-戊二醇、2-甲基戊二醇、3-甲基戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、3,3,5-三甲基-1,6-己二醇、2,3,5-三甲基戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等较长链的二元醇。

[0050] 作为可获得所述亚烷基亚芳基的二元醇化合物 (b1), 可例举羟甲基苯酚、双羟甲基苯、双羟苯基甲烷、双酚 A、双羟甲基萘等。

[0051] 作为可获得所述亚芳基的二元醇化合物 (b1), 可例举二羟基苯、二羟基萘、双酚、二羟基甲苯、甲基间苯二酚等。

[0052] 二元醇化合物 (b1) 可使用 1 种也可 2 种以上并用。

[0053] 作为碳酸酯化合物 (b2) 的碳酸二烷基酯, 优选碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。作为碳酸二芳基酯, 优选碳酸二苯酯。碳酸酯化合物 (b2) 可使用 1 种也可 2 种以上并用。

[0054] (b) 成分的数均分子量的优选范围是可获得后述的残基 B 的数均分子量的优选范围的范围。

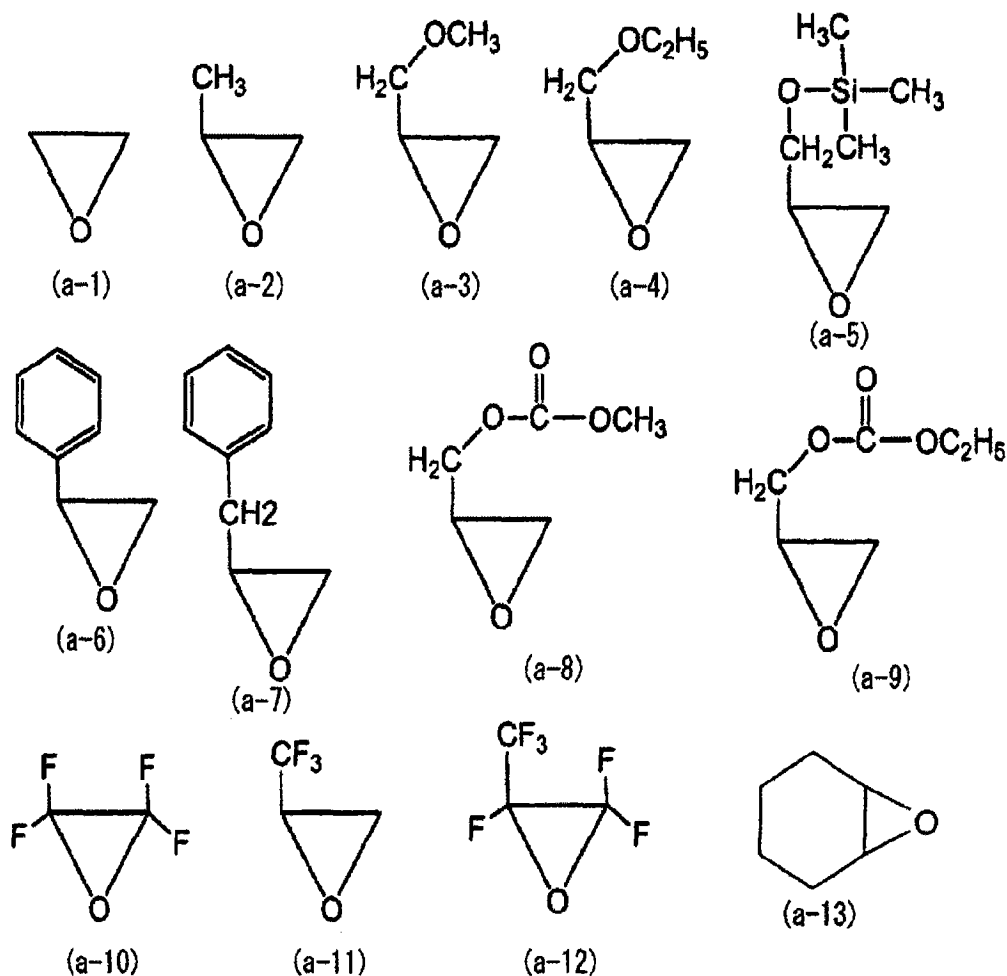
[0055] 本说明书中的重均分子量 (Mw) 及数均分子量 (Mn) 是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 以聚苯乙烯换算测得的值。

[0056] 用于多 (一) 元醇 (I) 的制备的 (b) 成分可以是 1 种也可 2 种以上并用。

[0057] [单环氧化物 (a)]

[0058] 单环氧化物 (a) 是具备 1 个环氧乙烷环 (环氧基) 的化合物。环氧乙烷环可被卤素原子取代也可具备取代基。作为该取代基, 较好为碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, 更好为碳数 1 ~ 10 的烷基或芳基, 特好为碳数 1 ~ 3 的烷基。作为具体的单环氧化物, 可例示环氧乙烷类、环己烯化氧类。环氧乙烷类是环氧乙烷和具备所述取代基的环氧乙烷的总称。环己烯化氧类是环己烯化氧及具备所述取代基的环己烯化氧的总称。作为具体的环氧乙烷类, 可例示下式 (a-1) ~ (a-12) 表示的化合物。作为具体的环己烯化氧类, 可例示下式 (a-13) 表示的化合物。

[0059]



[0060] 以上例举的例子中, 优选环氧乙烷、环氧丙烷、环己烯化氧或氧化苯乙烯, 化合物 (a-2) 表示的环氧丙烷在通用性和显现较低的玻璃化温度这点上特别理想。

[0061] 用于多(一)元醇(I)的制备的单环氧乙烷(a)可使用1种也可2种以上并用。

[0062] [聚合催化剂(C)]

[0063] 聚合催化剂(C)是用于形成化合物(a)和二氧化碳的交替共聚链的聚合催化剂。例如可使用上式(1)或(2)表示的卟啉类金属络合物(以下也简称为金属络合物)。除了该金属络合物以外, 作为形成二氧化碳和环氧化物的交替共聚物的聚合催化剂, 也可采用公知的催化剂。作为金属络合物以外的聚合催化剂(C), 可例举例如戊二酸氧化锌化合物、二乙基锌和水的混合物、二乙基锌稀土类金属络合物复合物、六氟基金属络合物和氯化锌和有机配体形成的复金属材料催化剂(DMC)、席夫碱的钴络合物催化剂和路易斯碱助催化剂组合而得的催化剂系等。

[0064] 聚合催化剂(C)可使用1种也可2种以上并用。

[0065] 特别是如果采用上式(1)或(2)表示的金属络合物, 则形成大量由二氧化碳和化合物(a)的共聚反应产生的碳酸酯基, 由化合物(a)之间的聚合反应产生的醚键被抑制至少量。即, 化合物(a)和二氧化碳的交替共聚部位能够以高比例形成。

[0066] 此外, 易于获得通过GPC测得的重均分子量 $M_w$ 和数均分子量 $M_n$ 的比值 $M_w/M_n$ (分子量分布)窄的多(一)元醇(I)。具体来讲, 可获得 $M_w/M_n$ 值小于作为引发剂使用的(b)

成分的多(一)元醇(I)。

[0067] 上式(1)或(2)中,R分别独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、氟原子、氯原子或溴原子。式(1)中的R特好为氢原子,式(2)中的R特好为甲基。

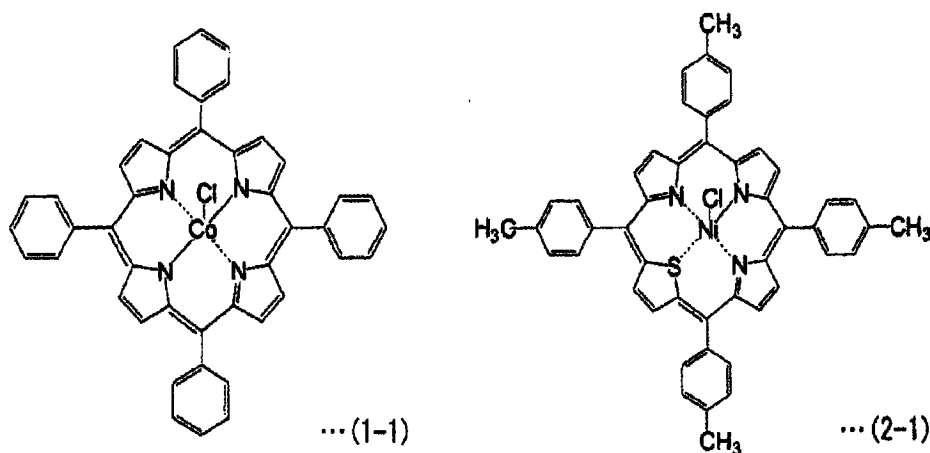
[0068] 式(1)中的 $M^1$ 表示含Co或Mn的金属盐,优选Co(III)-Cl或Mn(III)-OAc,更好为Co(III)-Cl(括号内的数字表示价数)。

[0069] 式(2)中的 $M^2$ 表示含Ni的金属盐,优选Ni(II)-Cl或Ni(II)-OAc,更好为Ni(II)-Cl(括号内的数字表示价数)。

[0070] 式(1)或(2)中的n表示0~5的任一整数,n为1时R的取代位置优选对位。

[0071] 作为式(1)或(2)表示的金属络合物,从获得共聚反应速度快、交替共聚比例高且具备较窄的分子量分布的共聚物的角度考虑,优选下式(1-1)或下式(2-1)表示的金属络合物,其中,更好为下式(1-1)表示的金属络合物。

[0072]

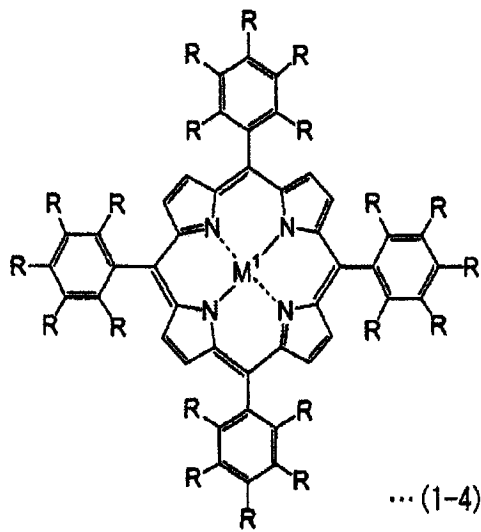
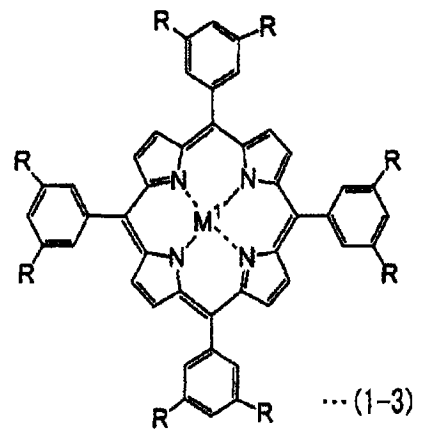
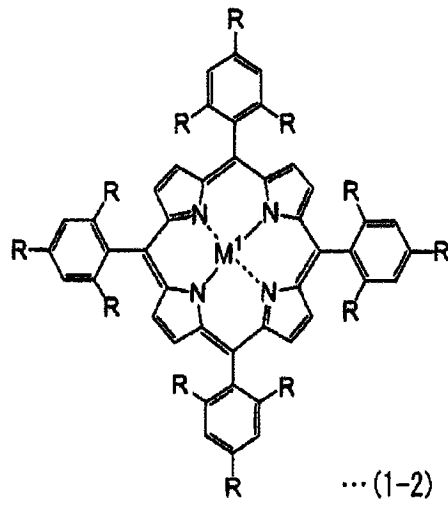


[0073] 另一方面,从作为催化剂的活性的高低或对于超临界二氧化碳的溶解性的角度考虑,优选式(1)或(2)中的n为2以上的多取代卟啉类化合物的金属络合物。n为2以上时,多个R可以是各不相同的取代基也可以是相同的取代基,从易于制备的角度考虑,优选相同的取代基。

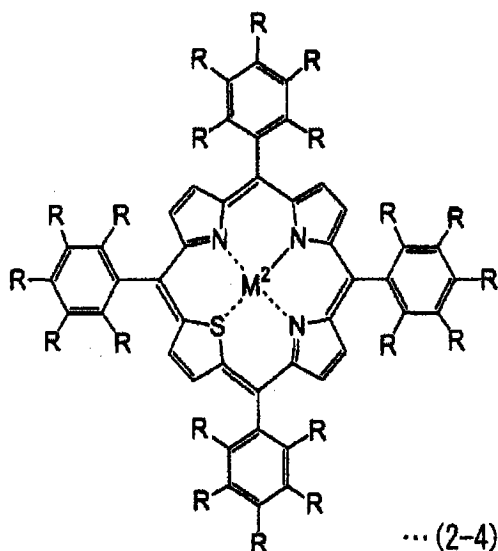
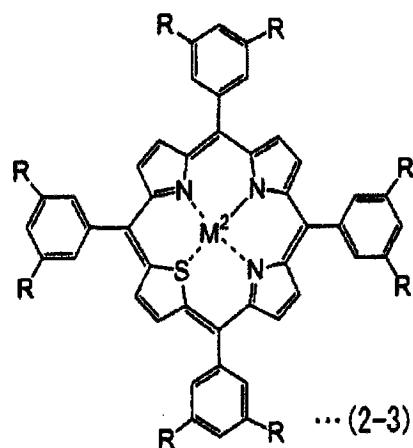
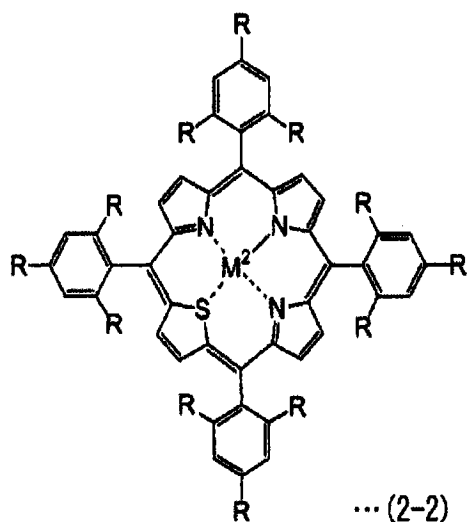
[0074] n为2时R的取代位置优选间位,n为3时R的取代位置优选邻位或对位,也可以是n为5的全取代。

[0075] 优选的多取代卟啉类化合物的金属络合物为下式(1-2)~(1-4)及(2-2)~(2-4)表示的金属络合物。

[0076]



[0077]

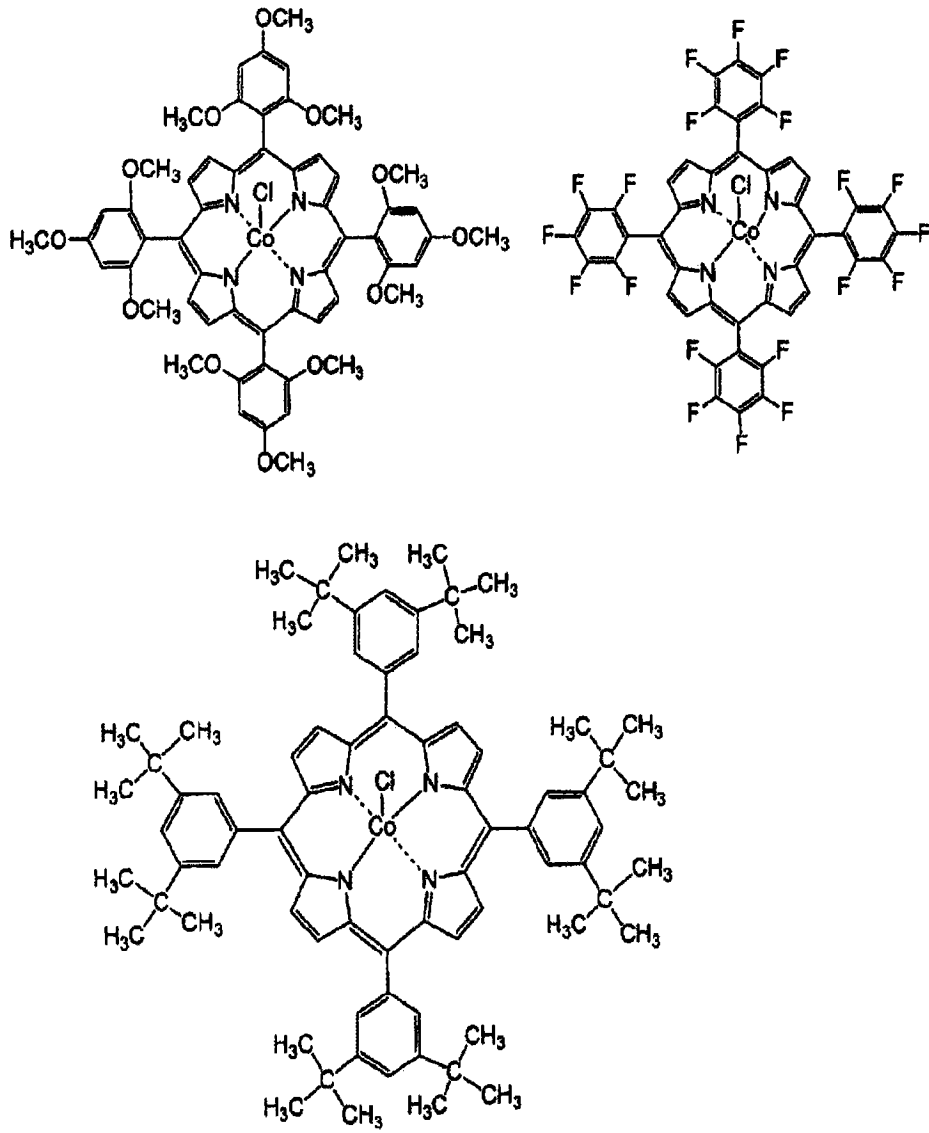


[0078] 式 (1-2) ~ (1-4)、(2-2) ~ (2-4) 中, R 的含义与上式 (1)、(2) 中的 R 相同。另外, 通式 (1-2)、(2-2) 的 R 更好为甲氧基、氟原子、氯原子或溴原子, 通式 (1-3)、(2-3) 的 R 更好为叔丁基, 通式 (1-4)、(2-4) 的 R 更好为氟原子、氯原子或溴原子。

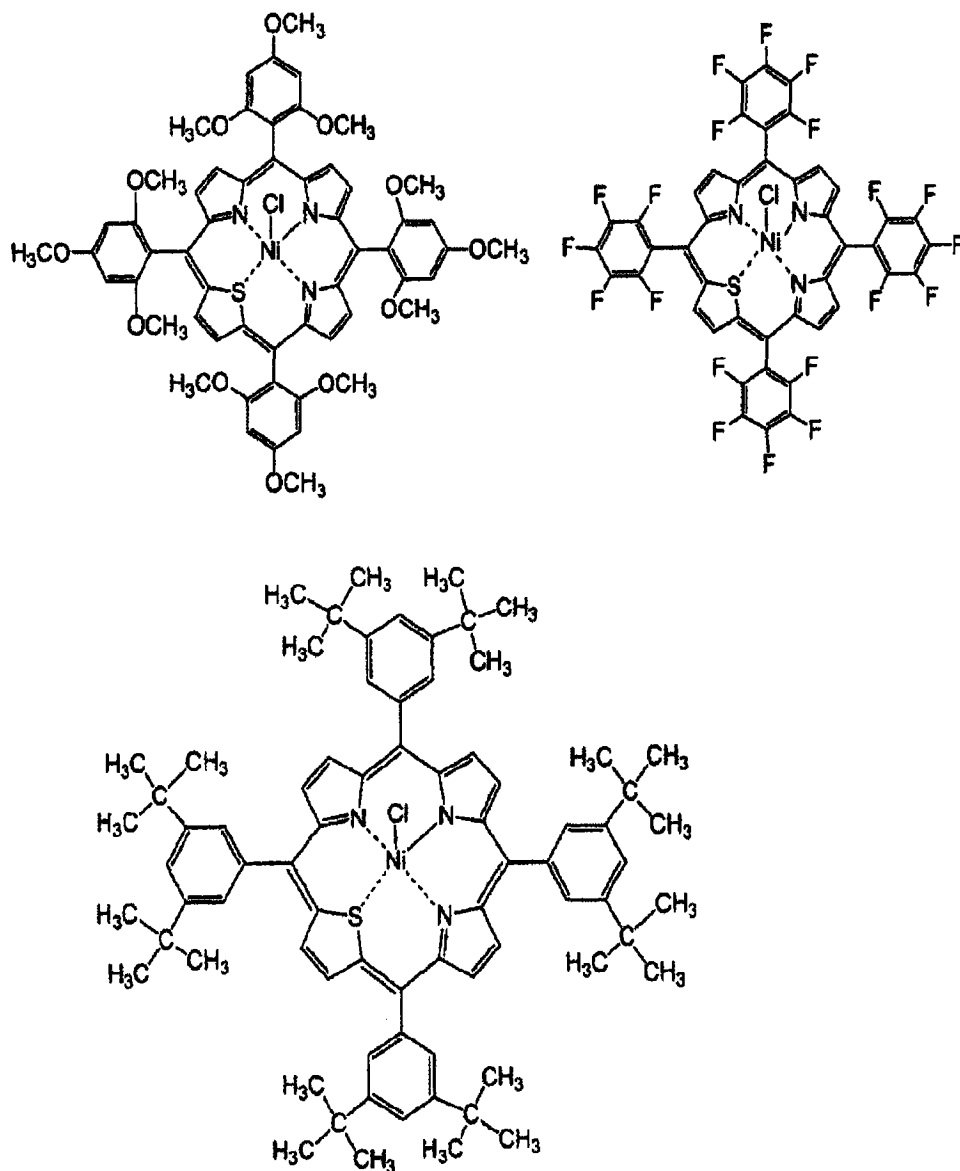
[0079] 式 (1-2) ~ (1-4)、(2-2) ~ (2-4) 中的  $M^1$  及  $M^2$  分别与上式 (1) ~ (2) 中的  $M^1$  及  $M^2$  相同含义。

[0080] 配位有含多取代的苯基的卟啉类化合物的金属络合物的具体例如下所示, 但并不限于这些金属络合物。

[0081]

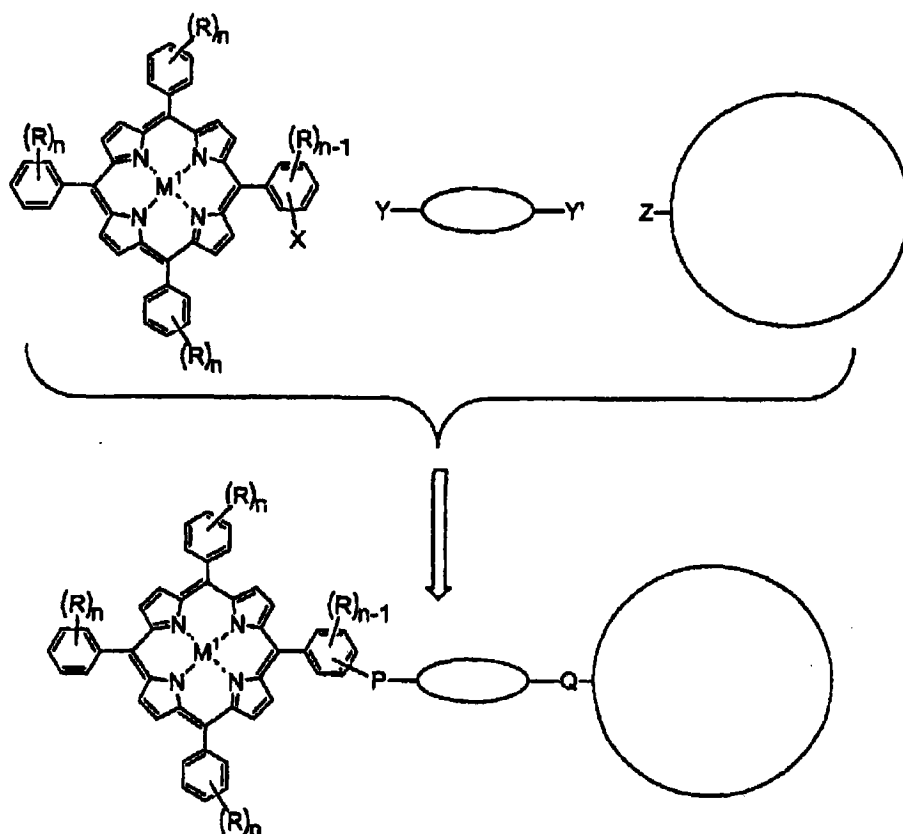


[0082]



[0083] 上式 (1) 或 (2) 表示的金属络合物可被固定于载体等。该被固定化的金属络合物的模式图如下所示。以下反应的模式图中,将上式 (1) 表示的金属络合物作为金属络合物的例子进行了说明,但也可以上式 (2) 表示的金属络合物为例进行说明。

[0084]



[0085] 以上反应的模式图中,  $M^1$ 、 $R$ 、 $n$  与上式 (1) 中的  $M^1$ 、 $R$ 、 $n$  的含义相同。

[0086] 此外, 以上反应的模式图中以圆形表示的部分表示固定化基板 (载体), 可例举不溶性聚苯乙烯珠或者由硅胶等有机或无机高分子、玻璃、云母、金属等形成的粒子等。以上反应的模式图中, 固定化基板 (载体) 以圆形表示, 但对其形状无特别限定, 可以是球状、平板状等。

[0087] 以上反应的模式图中, 椭圆表示连接物 (linker) 部分, 可例举烃链、聚醚链、聚酯链、聚酰胺链、聚甲硅烷基醚链等。

[0088] 以上反应的模式图中的  $P$  及  $Q$  表示结合基团 (结合点),  $P$  为  $X$  和  $Y$  结合而形成的结合基团 (结合点),  $Q$  为  $Z$  和  $Y'$  结合而形成的结合基团 (结合点)。作为  $P$  及  $Q$ , 可分别独立地例举烷基、醚基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、甲硅烷基醚基等。

[0089] 固定化基板上的  $Z$ 、连接物部分的  $Y$  及  $Y'$ 、金属络合物上的  $X$  只要是可形成所述  $P$  及  $Q$  的结合基团 (结合点) 的官能团即可, 可例举卤素原子、羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基、三烷氧基甲硅烷基、三卤代甲硅烷基等。

[0090] 对金属络合物中的  $X$  的个数和取代位置无特别限定, 较好是 4 个苯基分别至少有 1 个  $X$  取代的情况, 更好的是 4 个苯基的 1 个或 2 个有  $X$  取代的情况。

[0091] 对于固定化基板上的  $Z$  的总数、密度无特别限定。另外, 固定化基板上的  $Z$  无规或有规律地存在。  $Z$  的个数按照需固定化的金属络合物的个数来定。

[0092] 作为聚合催化剂 (C) 使用上式 (1) 或 (2) 表示的金属络合物时, 可仅使用任意 1 种也可 2 种以上并用。使用单一种类时, 易于调节适合反应的溶剂、催化剂浓度、路易斯碱、温度和压力, 因此优选。此外, 作为聚合催化剂 (C) 也可组合使用 (1) 或 (2) 表示的金属络合物和该金属络合物以外的聚合催化剂 (C), 但作为聚合催化剂 (C), 优选仅使用 (1) 或 (2) 表示的金属络合物。

[0093] [路易斯碱]

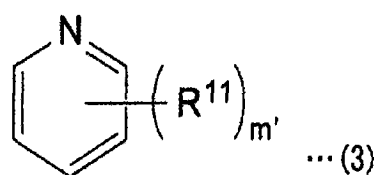
[0094] 作为聚合催化剂 (C) 使用上式 (1) 或 (2) 表示的金属络合物时, 优选使路易斯碱和该金属络合物共存。推测路易斯碱与金属络合物的金属部分配位, 可进一步提高作为催化剂的功能。

[0095] 作为路易斯碱, 优选具有电子共价性高的结构且具有不成对电子而易于与金属络合物的金属部分配位的化合物。

[0096] 作为聚合催化剂 (C) 使用上式 (1) 表示的金属络合物时, 优选使用为路易斯碱的吡啶类化合物或咪唑类化合物等胺类化合物作为助催化剂 (以下称为胺类助催化剂)。另一方面, 作为聚合催化剂 (C) 使用上式 (2) 表示的金属络合物时, 作为路易斯碱优选使用三苯膦。

[0097] 对作为路易斯碱的吡啶类化合物无特别限定, 优选下式 (3) 表示的化合物。

[0098]



[0099] 通式 (3) 中,  $R^{11}$  表示取代或无取代的甲基、甲酰基或取代氨基, 较好为二甲基氨基、甲基或甲酰基, 更好为二甲基氨基。

[0100]  $R^{11}$  的取代位置较好为 4- 位或 3- 位, 更好为 4- 位。

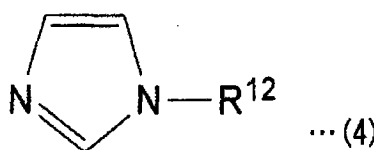
[0101]  $m'$  表示 0 ~ 5 的整数, 较好为 0 ~ 1 的整数。

[0102] 作为吡啶类化合物的优选具体例, 可例举吡啶、4- 甲基吡啶、4- 甲酰基吡啶或 4- (N, N- 二甲基氨基) 吡啶。更好为吡啶、4- 甲基吡啶或 4- (N, N- 二甲基氨基) 吡啶, 特好为 4- (N, N- 二甲基氨基) 吡啶 (DMAP)。

[0103] 作为路易斯碱使用上式 (3) 表示的化合物时, 可形成为固定化的路易斯碱。固定化处理可与以上的金属络合物的固定化同样地进行。可并用经固定化的金属络合物和经固定化的路易斯碱。

[0104] 对作为路易斯碱的咪唑类化合物无特别限定, 优选下式 (4) 表示的化合物。

[0105]



[0106] 式 (4) 中,  $R^{12}$  表示取代或无取代的烷基, 例如表示甲基、乙基、丙基。更好为甲基。即, 式 (4) 中特好的化合物为 N- 甲基咪唑。

[0107] 路易斯碱的用量相对于 1 摩尔作为聚合催化剂 (C) 的金属络合物较好为 0.1 ~ 5 摩尔。如果用量在该范围内, 则不会使收率下降, 不易生成环状碳酸酯 (环氧乙烷和二氧化碳各 1 摩尔反应而得的化合物), 易于生成交替共聚链。另外, 易于吸收二氧化碳, 所以从不易生成仅环氧化物反应而得的醚键和反应速度的角度考虑也是优选。

[0108] < 羟基化合物的制备方法 >

[0109] 本发明的羟基化合物 (I) 通过在聚合催化剂 (C) 的存在下使由聚碳酸酯 (b) 形成

的引发剂、单环氧化物 (a) 和二氧化碳共聚的方法制得。

[0110] 作为聚合催化剂 (C), 特好的是使用上式 (1) 表示的金属络合物。金属络合物的添加量相对于作为引发剂使用的聚碳酸酯 (b) 为 0.01 ~ 10 摩尔%就足够了。更好的是 0.1 ~ 5 摩尔%。

[0111] 反应时的压力较好为 2 ~ 26MPa, 即使为 0.1 ~ 2MPa 反应也可进行。

[0112] 二氧化碳分压较好为 0.1 ~ 25MPa, 更好为 2 ~ 25MPa, 即使为 0.1 ~ 2MPa 反应也可进行。二氧化碳分压可以仅填充二氧化碳来调整, 也可在与氮的共存下将二氧化碳分压调整至以上范围内。后者更佳。使二氧化碳和氮共存时, 最好调整至氮为 1 个大气压, 剩余的为二氧化碳压。

[0113] 在 7.38MPa 以上的压力下二氧化碳达到超临界状态, 即使在这样的超临界状态下也可进行反应。采用超临界二氧化碳的情况下, 即使不使用后述的反应溶剂也可进行共聚反应。

[0114] 反应温度为 60°C 以下, 较好为 20 ~ 60°C, 更好为 25 ~ 50°C。

[0115] 共聚反应可在溶剂中进行, 也可在无溶剂条件下进行。作为溶剂, 可例举苯、甲苯等芳香烃, 二氯甲烷、氯仿等卤代烃, 四氢呋喃等醚类。可使用其中的 1 种也可 2 种以上并用。优选溶剂的具体例为二氯甲烷、甲苯、二甲基甲酰胺或四氢呋喃, 更好为二氯甲烷、二甲基甲酰胺或四氢呋喃, 进一步更好为二氯甲烷或四氢呋喃。

[0116] 共聚反应优选使用二氯甲烷作为溶剂, 或在无溶剂条件下进行。如果在无溶剂条件下进行反应, 则可省略除去反应溶剂这样的后处理工序, 且共聚物中不会残存不需要的溶剂, 因此更为理想。

[0117] 对于聚碳酸酯 (b)、单环氧化物 (a)、二氧化碳、聚合催化剂 (C)、路易斯碱及溶剂的添加顺序无特别限定, 采用溶剂时, 最好预先调制将金属络合物溶于该溶剂的溶液。

[0118] 使反应停止时, 最好添加布朗斯台德酸化合物。藉此将末端转换为羟基。作为布朗斯台德酸化合物, 优选硝酸、硫酸或盐酸。如果考虑其与聚合物的溶解性, 则最好以这些布朗斯台德酸化合物溶于甲醇、乙醇等醇溶剂的状态来添加。如果考虑到后处理, 则更好的是盐酸的甲醇溶液。

[0119] 共聚反应结束后, 进入共聚物中的金属络合物可通过从溶解了金属络合物和共聚物的溶液仅使一方析出的方法、从金属络合物和共聚物的固体状混合物仅提取一方的方法中的任一种方法来除去。

[0120] 这种情况下, 可使用能够溶解金属络合物的共聚物的弱溶剂、能够溶解共聚物的金属络合物的弱溶剂或与金属络合物的碱性部位反应形成盐的酸性物质中的任一种。例如作为该弱溶剂可使用甲醇、己烷等。

[0121] [羟基化合物 (I)]

[0122] 如上所述, 以聚碳酸酯 (b) 的分子末端的羟基为起始点, 使烯化氧和二氧化碳的共聚链 (Ap) 成长而获得上式 (I) 表示的多 (一) 元醇。

[0123] 上式 (I) 中, B 为从聚碳酸酯 (b) 除去了全部羟基后的 m 价残基。作为 (b) 成分使用了聚碳酸酯一元醇时  $m = 1$ 。作为 (b) 成分使用了聚碳酸酯二元醇时  $m = 2$ , 作为上式 (I) 表示的多元醇, 可获得具有以 A-B-A 表示的嵌段共聚结构的二元醇。与 B 结合的多个 A 可以相同也可互不相同。

[0124] A 表示由包含单环氧化物开环而得的醚单元（第 1 构成单元）和羰氧单元  $[-OC(O)-]$ （第 2 构成单元）连结获得的碳酸酯链的共聚链（Ap）以及末端羟基形成的一价基团。共聚链（Ap）还可具备不与羰氧单元连结的、由单环氧化物开环而得的醚单元。第 1 构成单元是来自单环氧化物（a）的构成单元，第 2 构成单元是来自二氧化碳的构成单元。

[0125] 通过使（b）成分和单环氧化物（a）和二氧化碳在聚合催化剂（C）的存在下共聚，可形成单环氧化物（a）和二氧化碳的交替共聚链。即，共聚链（Ap）包含第 1 构成单元和所述第 2 构成单元的交替共聚链。

[0126] 多（一）元醇（I）中，残基 B 的数均分子量（Mn）较好为 300 ~ 5000。如果低于 300，则无法显现足够的拉伸性，如果超过 5000，则在强度下降的同时粘度提高，操作性降低。该 Mn 的更好的范围为 500 ~ 3000。

[0127] 将与 B 结合的 1 个一价基团 A 计为 1 分子时的一价基团 A 的数均分子量（Mn）较好为 100 ~ 5000，如果在 100 以上，则拉伸性提高，如果超过 5000，则粘度提高，操作性下降。该 Mn 的更好范围为 200 ~ 3000。该一价基团 A 的 Mn 是通过（最终分子量 Mn - 原料分子量 MnB）/ 官能团数（每 1 分子的 OH 末端数）求得。该一价基团 A 的 Mn 可通过起始原料 B 的质量和单体原料的质量的比例及反应率控制来调整。

[0128] 多（一）元醇（I）的整体的数均分子量（Mn）较好为 500 ~ 15000。如果为 500 以上，则可确认拉伸物性的提高，如果在 15000 以下，则聚氨酯树脂合成时的操作性提高的同时通过导入大量氨基甲酸酯键，可期待强度提高及与粘接基材等的粘接性提高。作为该 Mn 的范围，更好为 700 ~ 12000，特好为 1000 ~ 5000。

[0129] 多（一）元醇（I）中，残基 B 的质量和 m 个一价基团  $A_m$  的质量（各一价基团 A 的质量的合计）之比（ $B/A_m$ ）较好为 1/9 ~ 9/1。本发明中，残基 B 的质量可通过由（b）成分的添加质量减去基于添加摩尔数的羟基部分的质量的方法来算出。m 个一价基团  $A_m$  的质量可通过测定反应工序中使化合物（a）和二氧化碳共聚前后的质量增加量来求出。

[0130] 该质量比（ $B/A_m$ ）中，将残基 B 的质量和一价基团  $A_m$  的质量之和设为 10 时，残基 B 的质量所占的比例如果为 1 以上，则柔软性提高，如果为 9 以下，则强度提高。作为该质量比（ $B/A_m$ ）的范围，更好为 2/8 ~ 8/2，特好为 3/7 ~ 7/3。

[0131] 一价基团 A 的共聚链（Ap）中，基于化合物（a）的第 1 构成单元（A1）和基于二氧化碳的第 2 构成单元（A2）完全交替结合时，多（一）元醇（I）如 A-B-A 所示，形成残基 B 和一价基团 A 的完全的嵌段共聚结构。该嵌段共聚结构中，通过由（b）成分衍生的残基 B 与由化合物（a）和二氧化碳的共聚反应形成的一价基团 A 的玻璃化温度（Tg）不同。推测这样由 Tg 不同的共聚部位（A、B）形成嵌段构型有利于获得多（一）元醇（I）的良好的拉伸物性。

[0132] 因此，一价基团 A 最好是第 1 构成单元（A1）和第 2 构成单元（A2）完全交替配列而得的交替共聚链，但如果是不使一价基团 A 的 Tg 大幅变化的程度，则也可允许包含不交替的部位。不交替的部位具体是指单环氧化物开环而得的、不与羰氧单元连结的醚单元（A3）。

[0133] 存在于 m 个一价基团  $A_m$ （全部一价基团  $A_m$ ）中的碳酸酯基  $[-OC(O)-O-]$  和与羰氧单元连结的醚基的摩尔比较好为 7/3 ~ 10/0。

[0134] 所述碳酸酯基  $[-OC(O)-O-]$  是通过二氧化碳和单环氧化物（a）的交替共聚而形成的结合部位。所述单元（A3）的不与羰氧单元连结的醚基是通过单环氧化物（a）之间的聚

合反应形成的结合部位。

[0135] 如果作为聚合催化剂 (C) 使用上式 (1) 或上式 (2) 表示的金属络合物,则将所述碳酸酯基和与羰氧单元连结的醚基的合计设为 10 时,可获得该醚基的比例为 3 以下、较好为 2 以下的多(一)元醇 (I)。

[0136] 此外,(b) 成分的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 较好为  $-20^{\circ}\text{C}$  以下。该  $T_g$  超过  $-20^{\circ}\text{C}$  的材料很难从市场上购得,柔软性欠佳,因此不理想。

[0137] 此外,在除了用等摩尔的水替代 (b) 成分以外其它条件与多(一)元醇 (I) 的制备条件相同的条件下,在聚合催化剂 (C) 的存在下使化合物 (a) 和二氧化碳共聚而得的共聚物的  $T_g$  (以下称为一价基团 A 单独的  $T_g$ ) 较好为  $10^{\circ}\text{C}$  以上。该  $T_g$  低于  $10^{\circ}\text{C}$  的材料很难制备。

[0138] 多(一)元醇 (I) 的  $T_g$  如后述的实施例所示存在多个。存在多个  $T_g$  表示  $T_g$  互不相同的残基 B 和一价基团 A 形成了嵌段共聚结构。多(一)元醇 (I) 的多个  $T_g$  都高于 (b) 成分的  $T_g$  且低于所述一价基团 A 单独的  $T_g$ 。

[0139] 多(一)元醇 (I) 可与具备异氰酸酯基的化合物发生氨基甲酸酯化反应,因此利用这些材料可制造树脂。另外,通过进一步导入能量射线激发型固化部位,也可构成可见光线、紫外线、电子射线等能量射线固化型涂料或成形材料。

[0140] < 预聚物 (P) >

[0141] 本发明的预聚物 (P) 通过使多(一)元醇 (I) 和多异氰酸酯化合物 (D) 反应而获得。

[0142] 被用于预聚物 (P) 的制备的多(一)元醇 (I) 可以是单独的多元醇,也可以是多元醇和一元醇的混合物。从所得树脂的物性的角度考虑,该混合物中的一元醇的含量较好为 10 质量%以下,更好为 3 质量%以下。

[0143] [ 多异氰酸酯化合物 (D) ]

[0144] 作为多异氰酸酯化合物 (D),可例举芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯等。

[0145] 从拉伸物性的角度考虑,优选含 2 个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物。具体可例示 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯等。优选 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0146] 多异氰酸酯化合物 (D) 可使用 1 种也可 2 种以上并用。

[0147] 预聚物形成反应在相对于羟基存在过剩的异氰酸酯基的状态下进行,获得末端具备异氰酸酯基的预聚物 (P)。具体来讲,用于反应的多(一)元醇 (I) 和多异氰酸酯化合物 (D) 的比例较好是异氰酸酯基 / 羟基 (摩尔比) 为 1.1/1 ~ 8/1、更好是 1.2/1 ~ 5/1 的比例。如果相对于 1 摩尔羟基的异氰酸酯基为 1.1 摩尔以上,则不易凝胶化,粘度不会提高,易于获得合适作为用于聚氨酯的制备的预聚物的分子量。另一方面,如果相对于 1 摩尔羟基的异氰酸酯基为 8 摩尔以下,则所得预聚物中的多异氰酸酯化合物 (D) 不会过多,粘度也不会过低,易于处理。

[0148] 多(一)元醇 (I) 和多异氰酸酯化合物 (D) 的反应采用公知的异氰酸酯基末端预聚物的制法来实施。可适当使用二月桂酸二丁基锡等公知的氨基甲酸酯化反应催化剂。

[0149] 此外,可使用 N, N- 二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、甲基乙基酮、环己酮、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯等溶剂。溶剂可单独使用也可 2 种以上并用。

[0150] < 聚氨酯 >

[0151] 本发明的聚氨酯可通过所述预聚物 (P) 和链延长剂 (E) 反应而得。

[0152] [ 链延长剂 (E) ]

[0153] 作为链延长剂 (E),可使用含有 2 个以上的可与异氰酸酯基反应的氢原子的各种公知的试剂。可例举例如乙二醇、1,4- 丁二醇、丙二醇、1,6- 己二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、1,4- 双 (2- 羟基乙氧基) 苯、1,4- 环己二醇、双 - (β - 羟基乙基) 对苯二甲酸酯、亚二甲苯基二甲醇等二元醇类。这些链延长剂可单独使用也可 2 种以上并用。其中,优选 1,4- 丁二醇及 / 或 1,4- 双 (2- 羟基乙氧基) 苯。

[0154] 链延长剂 (E) 的用量因预聚物 (P) 中的异氰酸酯基的含量而异,存在于链延长剂 (E) 中的可与异氰酸酯基反应的氢原子和异氰酸酯基的摩尔比 [ 异氰酸酯基 / 氢原子 (摩尔比) ] 的值较好为 0.8/1 ~ 1.2/1,更好为 0.9/1 ~ 1.1/1。该异氰酸酯基 / 氢原子 (摩尔比) 如果在以上范围的下限值以上,则易于防止链延长剂反应时急剧增稠而凝胶化。另一方面,所述摩尔比如果在以上范围的上限值以下,则链延长反应充分进行,易于获得所要的分子量。

[0155] 预聚物 (P) 和链延长剂 (E) 的反应可采用公知的链延长反应的方法进行。

[0156] 从获得良好的拉伸物性的角度考虑,由此获得的聚氨酯的质均分子量 (Mw) 较好为 20000 以上,更好为 40000 以上。从聚氨酯的成形加工性的角度考虑,上限较好为 300000,更好为 200000。

[0157] 采用本发明的多 (一) 元醇 (I) 而得的聚氨酯例如溶于溶剂形成为树脂溶液,将其涂布于基材上后使其干燥,藉此可获得拉伸物性良好的涂膜或薄膜。因此,适用于例如涂布于合成皮革的弹性涂料、弹性膜等对于弹性、柔软性、形状追随性有所要求的用途。另外,还适合用作为合成皮革的材料。

## 实施例

[0158] 以下用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0159] 下文中,各物性的测定按照以下方法进行。

[0160] • 羟值 (OH 值,单位 :mgKOH/g) :按照 JIS-K1557 进行分析,按照下式算出。式中,S 表示试样采集量 (g),A 表示试样的滴定所需要的 0.5N 氢氧化钾溶液的量 (mL),B 表示空白试验所需要的 0.5N 氢氧化钾溶液的量 (mL),f 表示 0.5N 氢氧化钾溶液的系数 (factor)。

[0161]  $OH \text{ 值 (mgKOH/g)} = 28.05 (B-A) f / S$

[0162] • 羟值换算分子量 (Mn\*) :由羟值通过下式算出。式中,F 为羟基数 (为二元醇时该数为 2)。

[0163]  $Mn^* = 56100 \times F / OH \text{ 值}$

[0164] • 玻璃化温度 (Tg,单位 : °C) :采用差示扫描量热计 (SII 纳米技术 (NanoTechnology) 公司制,商品名 :DSC),在氮气气氛中于以升温速度 10 °C / 分钟从 -100 °C 升温至 120 °C 的条件下测定。

[0165] ( 调制例 1 :二元醇 (I-1) 的调制 )

[0166] 作为引发剂 (b) 成分), 采用市售的聚碳酸酯二醇 (商品名: クラレポリオール (可乐丽多元醇) C2090, 可乐丽株式会社制, 羟值 56.1mgKOH/g,  $M_w$ :5373,  $M_n$ :1974,  $M_w/M_n$ :2.72)。该聚碳酸酯二醇是由无规共聚物和末端羟基形成的高分子量二元醇, 该无规共聚物是碳酸酯基和从 3-甲基戊二醇除去 2 个羟基而成的构成单元约 90 摩尔%与同样的碳酸酯基和从 1,6-己二醇除去 2 个羟基而成的构成单元约 10 摩尔%的无规共聚物。

[0167] 首先, 在 500mL 聚合反应器中加入 50mmol 引发剂、0.5mmol 氯化四苯基吡啶合钴 [(TPP)CoCl] (上式 (1-1) 表示的金属络合物) 和 0.375mmol 的 4-(N, N-二甲基氨基) 吡啶 (DMAP), 密闭后称量反应器的质量 (G1) 精确到 0.1g 单位。然后, 于室温以每分钟 100 转进行搅拌的同时按照以下操作进行氮置换。将 0.5MPa 下的加压和 0.01MPa 下的除压重复进行 3 次。

[0168] 然后, 以 0.01MPa 加入 2000mmol 环氧丙烷。在此状态下称量反应器的质量 (G2) 精确到 0.1g 单位。

[0169] 将该容器投入油浴加温至 40°C 后, 用液化二氧化碳储气瓶导入二氧化碳气体 (CO<sub>2</sub>) 将聚合反应器的内压调整为 3MPa, 在温度保持为 40°C 的状态下进行 24 小时的反应。

[0170] 接着, 通过减压除去二氧化碳气体和环氧丙烷。测定此时的反应器的质量 (G3)。反应器内的反应生成物为液状。

[0171] 然后, 将反应器内的压力调节为 0.2MPa, 加压添加 50g 盐酸的甲醇溶液 (盐酸浓度 8 质量%) 和 100mL 四氢呋喃 (THF), 于 40°C 搅拌 10 分钟使反应停止后打开反应器。

[0172] 用蒸发器干燥由此获得的反应生成物的 THF 溶液, 获得二元醇 (I-1) 的干燥品 181.17g。

[0173] 用 GPC 对所得二元醇 (I-1) 进行了分析, 结果为  $M_w$ :6175、 $M_n$ :4257、 $M_w/M_n$ :1.451。另外, 一价基团 A 的数均分子量为 1151。一价基团 A 的数均分子量是引发剂的数均分子量和所得的二元醇的数均分子量之差除以官能团数 (为二元醇 (I-1) 时该官能团数为 2) 而得的值。

[0174] 另外, 通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了分析, 结果来自引发剂的部位 (残基 B) 以外为二氧化碳和环氧丙烷的共聚链以及末端的羟基 (一价基团 A)。

[0175] 通过 <sup>1</sup>H-NMR 进一步详细地进行了测定, 结果存在于全部的一价基团 A<sub>n</sub> 中的碳酸酯基和与羰氧单元连结的醚基的摩尔比为 99/1。

[0176] 另外, 根据引发剂的添加质量及制备工序中进行的反应器的质量测定结果, 算出了来自引发剂的部位 (B) 的质量和以上 G3 的值减去 G1 的值而得的全部共聚链 (A<sub>n</sub>) 的质量的质量比 (B/A<sub>n</sub>), 结果为 55/45。

[0177] 此外, 对二元醇 (I-1) 进行 8 次使用了 THF 和甲醇的洗涤来除去催化剂, 获得经精制的二元醇 (I-1) (称为洗涤品 (I-1), 下同)。对获得的洗涤品 (I-1) 的 T<sub>g</sub> 进行了测定, 结果为 4.9°C 和 -28.1°C。由此可知, 二元醇 (I-1) 是具备 A-B-A 结构的嵌段共聚物。另外, 洗涤品 (I-1) 的羟值为 29.8mgKOH/g。

[0178] (调制例 2: 二元醇 (I-2) 的调制)

[0179] 作为引发剂 (b) 成分), 采用市售的聚碳酸酯二醇 (商品名: ニツポラン 981, 日本聚氨酯 (ポリウレタン) 工业株式会社制, 羟值 86.5mgKOH/g,  $M_w$ :3118,  $M_n$ :1467,  $M_w/M_n$ :2.13)。该聚碳酸酯二醇是由碳酸酯基和从 1,6-己二醇除去 2 个羟基而成的构成单元

约 100 摩尔%的聚合物与末端羟基形成的高分子量二元醇。

[0180] 首先,在 500mL 聚合反应器中加入 100mmol 引发剂、1.0mmol 氯化四苯基卟啉合钴 [(TPP)CoCl] (上式 (1-1) 表示的金属络合物) 和 0.75mmol 的 4-(N,N-二甲基氨基)吡啶 (DMAP),密闭后称量反应器的质量 (G1) 精确到 0.1g 单位。然后,于室温以每分钟 100 转进行搅拌的同时按照以下操作进行氮置换。将 0.5MPa 下的加压和 0.01MPa 下的除压重复进行 3 次。

[0181] 然后,以 0.01MPa 加入 2000mmol 环氧丙烷。在此状态下称量反应器的质量 (G2) 精确到 0.1g 单位。

[0182] 将该容器投入油浴加温至 40℃后,用液化二氧化碳储气瓶导入二氧化碳气体 (CO<sub>2</sub>) 将聚合反应器的内压调整为 3MPa,在温度保持为 40℃的状态下进行 24 小时的反应。

[0183] 接着,通过减压除去二氧化碳气体和环氧丙烷。测定此时的反应器的质量 (G3)。反应器内的反应生成物为液状。

[0184] 然后,将反应器内的压力调节为 0.2MPa,加压添加 50g 盐酸的甲醇溶液 (盐酸浓度 8 质量%) 和 100mL 四氢呋喃 (THF),于 40℃搅拌 10 分钟使反应停止后打开反应器。

[0185] 用蒸发器干燥由此获得的反应生成物的 THF 溶液,获得二元醇 (I-2) 的干燥品 185.25g。

[0186] 用 GPC 对所得二元醇 (I-2) 进行了分析,结果为 Mw :4163、Mn :2036、Mw/Mn :2.045。另外,一价基团 A 的数均分子量为 285。

[0187] 另外,通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了分析,结果来自引发剂的部位 (残基 B) 以外为二氧化碳和环氧丙烷的共聚链以及末端羟基 (一价基团 A)。

[0188] 通过 <sup>1</sup>H-NMR 进一步详细地进行了测定,结果存在于全部的一价基团 A<sub>n</sub> 中的碳酸酯基和与羰氧单元连结的醚基的摩尔比为 97/3。

[0189] 另外,根据引发剂的添加质量及制备工序中进行的反应器的质量测定结果,算出了来自引发剂的部位 (B) 的质量和以上 G3 的值减去 G1 的值而得的全部共聚链 (A<sub>n</sub>) 的质量的质量比 (B/A<sub>n</sub>),结果为 54/46。

[0190] 此外,与实施例 1 同样对二元醇 (I-2) 进行催化剂的除去洗涤,获得洗涤品 (I-2)。洗涤品 (I-2) 的羟值为 61.5mgKOH/g,羟值换算分子量为 1824。

[0191] (调制例 3 :二元醇 (I-3) 的调制)

[0192] 作为引发剂 ((b) 成分),采用市售的聚碳酸酯二醇 (商品名 :ニツポラン 980N,日本聚氨酯工业株式会社制,羟值 55.8mgKOH/g, Mw :6647, Mn :2544, Mw/Mn :2.612)。该聚碳酸酯二醇是由碳酸酯基和从 1,6-己二醇除去 2 个羟基而成的构成单元约 100 摩尔%的聚合物与末端羟基形成的高分子量二元醇。

[0193] 首先,在 500mL 聚合反应器中加入 50mmol 引发剂、0.5mmol 氯化四苯基卟啉合钴 [(TPP)CoCl] (上式 (1-1) 表示的金属络合物) 和 0.375mmol 的 4-(N,N-二甲基氨基)吡啶 (DMAP),密闭后称量反应器的质量 (G1) 精确到 0.1g 单位。然后,于室温以每分钟 100 转进行搅拌的同时按照以下操作进行氮置换。将 0.5MPa 下的加压和 0.01MPa 下的除压重复进行 3 次。

[0194] 然后,以 0.01MPa 加入 2000mmol 环氧丙烷。在此状态下称量反应器的质量 (G2) 精确到 0.1g 单位。

[0195] 将该容器投入油浴加温至 40℃后,用液化二氧化碳储气瓶导入二氧化碳气体(CO<sub>2</sub>)将聚合反应器的内压调整为 3MPa,在温度保持为 40℃的状态下进行 24 小时的反应。

[0196] 接着,通过减压除去二氧化碳气体和环氧丙烷。测定此时的反应器的质量(G3)。反应器内的反应生成物为液状。

[0197] 然后,将反应器内的压力调节为 0.2MPa,加压添加 50g 盐酸的甲醇溶液(盐酸浓度 8 质量%) 和 100mL 四氢呋喃(THF),于 40℃搅拌 10 分钟使反应停止后打开反应器。

[0198] 用蒸发器干燥由此获得的反应生成物的 THF 溶液,获得二元醇(I-3)的干燥品 179.42g。

[0199] 用 GPC 对所得二元醇(I-3)进行了分析,结果为 Mw :7764、Mn :4193、Mw/Mn :1.852。另外,一价基团 A 的数均分子量为 825。

[0200] 另外,通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了分析,结果来自引发剂的部位(残基 B)以外为二氧化碳和环氧丙烷的共聚链以及末端羟基(一价基团 A)。

[0201] 通过 <sup>1</sup>H-NMR 进一步详细地进行了测定,结果存在于全部的一价基团 A<sub>n</sub> 中的碳酸酯基和与羰氧单元连结的醚基的摩尔比为 97/3。

[0202] 另外,根据引发剂的添加质量及制备工序中进行的反应器的质量测定结果,算出了来自引发剂的部位(B)的质量和以上 G3 的值减去 G1 的值而得的全部共聚链(A<sub>n</sub>)的质量的质量比(B/A<sub>n</sub>),结果为 56/44。

[0203] 此外,与实施例 1 同样对二元醇(I-3)进行催化剂的除去洗涤,获得洗涤品(I-3)。洗涤品(I-3)的羟值为 31.2mgKOH/g,羟值换算分子量为 3597。

[0204] (比较调制例 1:将引发剂改为水的比较二元醇(1)的调制)

[0205] 首先,在 500mL 聚合反应器中加入 20mmol 水、1mmol 的 [(TPP)CoCl] 和 0.75mmol 的 DMAP,密闭后于室温以每分钟 100 转进行搅拌的同时实施氮置换。

[0206] 然后,将环氧丙烷的投入量改为 1000mmol,反应时间改为 24 小时,除此以外与调制例 1 同样,使水和环氧丙烷和二氧化碳反应后,通过减压除去二氧化碳气体和环氧丙烷。与调制例 1 同样地测定反应器的质量(G1、G2、G3)。反应器内的反应生成物为糊状。

[0207] 然后,与调制例 1 同样使反应停止后,打开反应器,用蒸发器干燥获得的反应生成物的 THF 溶液,获得比较二元醇(1)的干燥品 94.91g。

[0208] 与调制例 1 同样进行了分析,结果是比较二元醇(1)的 Mw 为 4625, Mn 为 4317, Mw/Mn 为 1.071,一价基团 A 的数均分子量为 2150(以水(18)为引发剂进行计算),摩尔比(A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>)为 99/1,质量比(B/A<sub>n</sub>)为 0/100。

[0209] 此外,与实施例 1 同样对比较二元醇(1)进行催化剂的除去洗涤,获得洗涤品比较二元醇(1)。对洗涤品比较二元醇(1)的 T<sub>g</sub> 进行了测定,结果为 15.0℃。另外,洗涤品比较二元醇(1)的羟值为 28.7mgKOH/g。

[0210] (比较调制例 2:以聚醚为引发剂的比较二元醇(2)的调制)

[0211] 作为引发剂,采用市售的二官能聚丙二醇(商品名:エクセノール EL-2020,旭硝子株式会社制,羟值 61.3mgKOH/g, Mw :2267, Mn :2068, Mw/Mn :1.096)。

[0212] 首先,在 500mL 聚合反应器中加入 50mmol 引发剂、0.5mmol 氯化四苯基卟啉合钴 [(TPP)CoCl](上式(1-1)表示的金属络合物)和 0.375mmol 的 4-(N,N-二甲基氨基)吡啶(DMAP),密闭后称量反应器的质量(G1)精确到 0.1g 单位。然后,于室温以每分钟 100 转

进行搅拌的同时按照以下操作进行氮置换。将 0.5MPa 下的加压和 0.01MPa 下的除压重复进行 3 次。

[0213] 然后,以 0.01MPa 加入 2000mmol 环氧丙烷。在此状态下称量反应器的质量 (G2) 精确到 0.1g 单位。

[0214] 将该容器投入油浴加温至 40℃后,用液化二氧化碳储气瓶导入二氧化碳气体 (CO<sub>2</sub>) 将聚合反应器的内压调整为 3MPa,在温度保持为 40℃的状态下进行 24 小时的反应。

[0215] 接着,通过减压除去二氧化碳气体和环氧丙烷。测定此时的反应器的质量 (G3)。反应器内的反应生成物为液状。

[0216] 然后,将反应器内的压力调节为 0.2MPa,加压添加 50g 盐酸的甲醇溶液 (盐酸浓度 8 质量%) 和 100mL 四氢呋喃 (THF),于 40℃搅拌 10 分钟使反应停止后打开反应器。

[0217] 用蒸发器干燥由此获得的反应生成物的 THF 溶液,获得比较二元醇 (2) 的干燥品 181.21g。

[0218] 用 GPC 对所得比较二元醇 (2) 进行了分析,结果为 Mw :6121、Mn :4277、Mw/Mn : 1.43。另外,一价基团 A 的数均分子量为 1105。

[0219] 另外,通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了分析,结果由于来自引发剂的醚骨架的影响,无法算出 A 成分中的准确的碳酸酯骨架和醚骨架的比例。

[0220] 此外,根据引发剂的添加质量及制备工序中进行的反应器的质量测定结果,算出了来自引发剂的部位 (B) 的质量和以上 G3 的值减去 G1 的值而得的全部共聚链 (A<sub>m</sub>) 的质量的质量比 (B/A<sub>m</sub>),结果为 55/45。

[0221] 此外,与实施例 1 同样对比较二元醇 (2) 进行催化剂的除去洗涤,获得洗涤品比较二元醇 (2)。洗涤品比较二元醇 (2) 的羟值为 31.2mgKOH/g,羟值换算分子量为 3591。

[0222] (实施例 1 ~ 3、比较例 1 ~ 7:预聚物及聚氨酯的制备)

[0223] 采用以下的多元醇,在氨基甲酸酯化催化剂的存在下使多元醇和多异氰酸酯化合物反应而获得预聚物,再使该预聚物和链延长剂反应而获得聚氨酯。表 1 所示为在各例中使用的多元醇的物性。

[0224] [所用的多元醇]

[0225] • 实施例 1:调制例 1 获得的二元醇 (I-1) 的脱水乙酸乙酯溶液 (固体成分浓度 50.3 质量%)

[0226] • 实施例 2:调制例 2 获得的二元醇 (I-2)

[0227] • 实施例 3:调制例 3 获得的二元醇 (I-3)

[0228] • 比较例 1:比较调制例 1 获得的比较二元醇 (1) 的乙酸乙酯溶液 (固体成分浓度 50 质量%),固体成分中的 5 质量%为一元醇

[0229] • 比较例 2:市售二元醇 (1),市售的聚碳酸酯二醇,商品名:クラレポリオール C4090,可乐丽株式会社制,固体成分 100%,由与下述市售二元醇 (2) 相同的构成单元形成,分子量与市售二元醇 (2) 不同

[0230] • 比较例 3:市售二元醇 (2),调制例 1 中作为引发剂使用的市售的聚碳酸酯二醇,商品名:クラレポリオール C2090,可乐丽株式会社制,固体成分 100%

[0231] • 比较例 4:二元醇混合物,比较二元醇 (1) 和市售二元醇 (2) 以固体成分质量达到 1 : 1 混合而得的二元醇混合物

[0232] •比较例 5:市售二元醇 (3), 调制例 2 中作为引发剂使用的市售的聚碳酸酯二醇, 商品名:ニツポラン 981, 日本聚氨酯工业株式会社制, 由与下述市售二元醇 (4) 相同的构成单元形成, 分子量与市售二元醇 (4) 不同

[0233] •比较例 6:市售二元醇 (4), 调制例 3 中作为引发剂使用的市售的聚碳酸酯二醇, 商品名:ニツポラン 980N, 日本聚氨酯工业株式会社制

[0234] •比较例 7:比较调制例 2 获得的比较二元醇 (2)

[0235] 配比为多异氰酸酯化合物:多元醇:链延长剂的摩尔比为 3:1:2.1。即, 链延长剂过量 1.05 摩尔倍。

[0236] 首先, 在具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、温度计的四口烧瓶 (300mL) 中加入作为多异氰酸酯化合物的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (以下称为 MDI, 日本聚氨酯株式会社制, 商品名:ミリオネート MT) 并搅拌。搅拌下添加多元醇后在温度保持为 60°C 的同时反应。反应进行到异氰酸酯基含有率 (根据 JIS K7301) 达到规定值为止, 获得异氰酸酯基末端预聚物。

[0237] 然后, 添加作为链延长剂的 1,4-丁二醇、作为氨基甲酸酯化催化剂的二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、作为有机溶剂的 N,N-二甲基乙酰胺的混合液。氨基甲酸酯化催化剂的添加量相对于全部固体成分添加质量 100 质量份为 0.01 质量份。有机溶剂的添加量以固体成分浓度达到 40 质量%的条件进行调整。添加混合液后在 80°C 的温度下反应。进行反应直至通过 IR 确认异氰酸酯基的峰消失为止, 获得含聚氨酯的树脂溶液。

[0238] 各例获得的聚氨酯的 Mw 及 Mn 示于表 1。

[0239] [评价]

[0240] 将实施例及比较例中获得的各含聚氨酯的树脂溶液直接作为涂液使用。在双轴拉伸聚丙烯膜 (OPP 膜) 上设置高 600  $\mu\text{m}$  的框架, 在该框架内倒入涂液, 用玻璃棒进行平整使得膜厚均一。在 90°C 的温度下将其干燥 3 小时, 获得树脂膜。

[0241] 用哑铃切断机将所得树脂膜切割成 3 号哑铃的形状后将其从 OPP 膜剥离制得评价试样, 进行拉伸试验。

[0242] 试验按照以下方法进行:采用东洋鲍德温 (ボールドウイン) 株式会社制坦锡伦 (Tensilon) UTM-III-200 (商品名), 在温度 23°C、相对湿度 65%、夹头 (chuck) 间距离 50mm、拉伸速度 300mm/分钟的条件测定标线间 20mm 的拉伸变化。断裂伸长率 (单位:%)、伸长率 100% 时的拉伸弹性模量 (M100, 单位:MPa) 及抗拉强度 (单位:MPa) 的测定结果示于表 1、2。

[0243] 此外, 还进行了复原性和耐热性的评价。评价复原性是在以上拉伸试验中进行拉伸至伸长率 100% 后将试样从夹头剥离, 测定放置 5 分钟后的试样的夹头间距离。50% 以下的记为 O, 表示复原性良好, 伸长超过 50% 的记为 X, 表示复原性不佳。评价耐热性是将以上试样 (膜) 置于设定为 120°C 的烘箱中保管 7 天, 通过目视评价取出后的试样外观。外观良好的记为 O, 未能保持膜形状的记为 X。

[0244] 比较例 1 中数据存在偏差, 有的未 100% 拉伸, 未测定拉伸弹性模量 (M100)。<n = 3>

[0245] [表 1]

[0246]

		实施例 1	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
多元醇	种类	二元醇 (I-1) C2090-PC	比较二 元醇(1) H2O-PC	市售二 元醇(1) C4090	市售二 元醇(2) C2090	二元醇 混合物 H2O-PC+ C2090
	Mw	6175	4625	10369	5373	—
	Mn	4257	4317	2734	1974	—
	羟值 (mgKOH/g)	29.8	28.7	28.1	56.1	42.4
	Tg(°C)	4.9,-28.1	15.0	-47.6	-50.5	—
聚氨酯	Mw	73100	21000	61800	70200	45300
	Mn	7500	8100	14800	10500	8800
	伸长率(%)	855	138	543	553	422
	M100(MPa)	2.6	—	2.3	5.8	11.6
	抗拉强度 (MPa)	9.4	3.7	4.6	36.4	29.1
	复原性: 拉伸 100%后	○	—	○	○	○
	120°C 7 天 后的膜状态	○	○	○	○	○

[0247] 从表 1 的结果可确认, 实施例 1 的聚氨酯与比较例 1 ~ 4 相比其拉伸物性特别好。另外, 实施例 1、比较例 2 ~ 4 的任一种试样的复原性都很好。比较例 1 的复原性因拉伸物性不佳而无法测定。实施例 1、比较例 1 ~ 4 的任一种试样的耐热性都很好。

[0248] [表 2]

[0249]

		实施例 2	实施例 3	比较例 5	比较例 6	比较例 7
多元醇	种类	二元醇 (I-2) 981-PC	二元醇 (I-3) 980N-PC	市售二 元醇(3) 981	市售二 元醇(4) 980N	比较二 元醇(2) PE-PC
	Mw	4163	7764	3118	6644	6121
	Mn	2036	4193	1467	2544	4277
	羟值 (mgKOH/g)	61.5	31.2	113.5	55.8	31.2
	Tg(°C)	—	—	—	—	—
聚氨酯	Mw	43600	72000	40700	53100	68900
	Mn	5900	7400	7800	9100	7700
	伸长率(%)	632	842	403	513	922
	M100(MPa)	4.9	2.7	8.2	6.0	2.1
	抗拉强度 (MPa)	11.4	15.4	55.1	60.3	5.6
	复原性: 拉伸 100%后	○	—	○	○	×
	120°C 7 天 后的膜状态	○	○	○	○	× *1

[0250] \*1: 流动, 膜无法剥离

[0251] 实施例 2 ~ 3 与比较例 5 ~ 6 相比, 其拉伸物性也同样特别好。确认与以聚丙二醇为引发剂成分的比较例 7 相比虽然拉伸物性略差, 但复原性良好。另外, 确认比较例 7 的膜在 120°C 加温 7 天后膜的形状稳定性也差。

[0252] 产业上利用的可能性

[0253] 本发明的羟基化合物可用于制造拉伸物性良好的聚氨酯。本发明的聚氨酯适用于例如涂布于合成皮革的弹性涂料、弹性膜等对于弹性、柔软性、形状追随性有所要求的用途。另外,还适合用作为合成皮革的材料。

[0254] 这里引用 2008 年 3 月 25 日提出申请的日本专利申请 2008-079025 号的说明书、权利要求书和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。