



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117642451 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202280021366.X

(22) 申请日 2022.11.01

(30) 优先权数据

2022-101847 2022.06.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/040887 2022.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/248494 JA 2023.12.28

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 川合康文

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

C08G 64/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇及其
应用

(57) 摘要

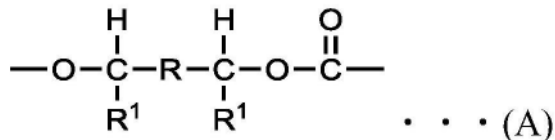
一种含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇，
其羟值为10~400mgKOH/g且以规定量包含规定的
结构单元。

1. 一种含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其羟值为10~400mgKOH/g,其含有下式(A)所示的结构单元、下式(B)所示的结构单元和下式(BB)所示的结构单元,

相对于所述式(A)所示的结构单元和所述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,所述式(A)所示的结构单元的摩尔量为30~90摩尔%,

相对于所述式(A)所示的结构单元和所述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,所述式(B)所示的结构单元的摩尔量为10~70摩尔%,

通过下式(i)得到的值为150.0~400.0,

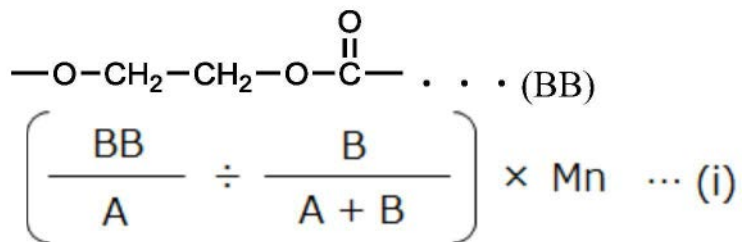


式(A)中,

R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烃基和/或任选含有杂原子的2价的芳香族烃基,

R¹分别独立地为氢或碳数1~5的脂肪族烃基,

-O-CH₂-CH₂-... (B)



式(i)中,

A为所述式(A)所示的结构单元的摩尔量,

B为所述式(B)所示的结构单元的摩尔量,

BB为所述式(BB)所示的结构单元的摩尔量,

Mn为含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量。

2. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烃基。

3. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其分子量分布(Mw/Mn)为1.50~5.00。

4. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,R¹为氢。

5. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将所述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物的平均碳数为2.0以上且15.0以下,所述多元羟基化合物不包括具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物。

6. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将所述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物包含选自由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇组成的组中的至少1种,所述多元羟基化合物不包括具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物。

7. 根据权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将所述含有氧亚

乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量为300~3000。

8. 根据权利要求7所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,所述具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物为聚乙二醇。

9. 一种氨基甲酸酯改性的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其使用权利要求1所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

10. 一种涂料,其包含权利要求1~9中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇。

11. 根据权利要求10所述的涂料,其中,所述涂料为水系涂料。

12. 一种聚氨酯,其使用权利要求1~9中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

13. 一种水系聚氨酯,其使用权利要求1~9中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

14. 一种人工皮革,其含有权利要求12所述的聚氨酯。

15. 一种人工皮革,其含有权利要求13所述的水系聚氨酯。

16. 一种合成皮革,其含有权利要求12所述的聚氨酯。

17. 一种合成皮革,其含有权利要求13所述的水系聚氨酯。

18. 一种涂料,其含有权利要求12所述的聚氨酯。

19. 一种涂料,其含有权利要求13所述的水系聚氨酯。

20. 一种涂膜,其由权利要求10所述的涂料得到。

21. 一种涂膜,其由权利要求11所述的涂料得到。

含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇及其应用。

背景技术

[0002] 以往,聚氨酯树脂在合成皮革、人工皮革、粘接剂、家具用涂料、汽车用涂料等广泛的领域中使用。在聚氨酯树脂的原料之中,作为与异氰酸酯发生反应的多元醇成分,使用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇。通常,已知使用聚碳酸酯多元醇作为多元醇成分的聚氨酯树脂与使用聚醚多元醇、聚酯多元醇的聚氨酯树脂相比,耐湿热性、耐溶剂性、耐防晒剂性、耐损伤性等耐久性优异。

[0003] 近年来,对作为可持续材料的可分散于水的聚碳酸酯多元醇的需求日渐提高。例如,专利文献1公开了一种水稀释性优异的聚碳酸酯二醇组合物。另外,例如专利文献2公开了水稀释性优异、可作为水系组合物使用的水系组合物用聚碳酸酯/聚氧乙烯嵌段聚合物。另外,例如专利文献3公开了可形成耐污染性及耐化学药品性优异的涂膜的聚碳酸酯二醇组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-80530号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2015/170374号

[0008] 专利文献3:日本特开2019-210314号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 通常,例如双组分型氨基甲酸酯涂料在涂装前对主剂和固化剂进行混合,在直至涂装为止的期间将主剂和固化剂分开保管。根据保管场所,也存在在室温以上的环境下长期保管的情况。

[0011] 但是,专利文献1、专利文献2及专利文献3中,对于可分散于水的聚碳酸酯多元醇的水分散液的、在室温以上保管时水分散液的稳定性并无描述,仍具有改善的余地。

[0012] 另外,进而也存在在例如双组分型氨基甲酸酯涂料、聚氨酯和/或水系聚氨酯中组合使用聚碳酸酯多元醇和醚多元醇的情况,由于相容性问题,有时聚碳酸酯多元醇的数均分子量被限定为500以下。

[0013] 但是,专利文献1、专利文献2及专利文献3中,对于可分散于水的聚碳酸酯多元醇与醚多元醇的相容性并无描述,仍具有改善的余地。

[0014] 因此,本发明的目的在于,提供水分散液的稳定性和/或与醚多元醇的相容性优异的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现具有特定结构的聚碳

酸酯多元醇可发挥优异的水分散液稳定性和/或与醚多元醇的相容性,从而形成了本发明。

[0017] 即,本发明的构成如下。

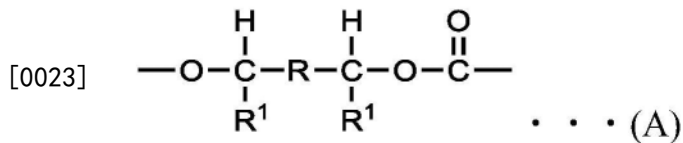
[0018] [1]一种含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其羟值为10~400mgKOH/g,

[0019] 其含有下式(A)所示的结构单元、下式(B)所示的结构单元和下式(BB)所示的结构单元,

[0020] 相对于上述式(A)所示的结构单元和上述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,上述式(A)所示的结构单元的摩尔量为30~90摩尔%,

[0021] 相对于上述式(A)所示的结构单元和上述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,上述式(B)所示的结构单元的摩尔量为10~70摩尔%,

[0022] 通过下式(i)得到的值为150.0~400.0,

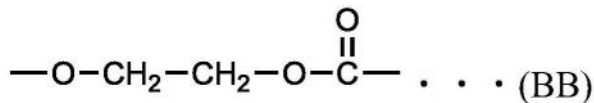


[0024] (式(A)中,

[0025] R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烃基和/或任选含有杂原子的2价的芳香族烃基,

[0026] R¹分别独立地为氢或碳数1~5的脂肪族烃基)

[0027] -O-CH₂-CH₂-... (B)



[0028]
$$\left(\frac{\text{BB}}{\text{A}} \div \frac{\text{B}}{\text{A} + \text{B}} \right) \times \text{Mn} \dots (\text{i})$$

[0029] (式(i)中,

[0030] A为上述式(A)所示的结构单元的摩尔量,

[0031] B为上述式(B)所示的结构单元的摩尔量,

[0032] BB为上述式(BB)所示的结构单元的摩尔量,

[0033] Mn为含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量)

[0034] [2]根据[1]所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烃基。

[0035] [3]根据[1]或[2]所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其分子量分布(Mw/Mn)为1.50~5.00。

[0036] [4]根据[1]~[3]所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,R¹为氢。

[0037] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将上述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物(其中,具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的平均碳数为2.0以上且15.0以下。

[0038] [6]根据[1]~[5]所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将上述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物(其中,具有氧亚乙基结构

的多元羟基化合物除外)包含选自由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇组成的组中的至少1种。

[0039] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,将上述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量为300~3000。

[0040] [8]根据[7]所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其中,上述具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物为聚乙二醇。

[0041] [9]一种氨基甲酸酯改性的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,其使用[1]~[8]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

[0042] [10]一种涂料,其包含[1]~[9]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇。

[0043] [11]根据[10]所述的涂料,其中,上述涂料为水系涂料。

[0044] [12]一种聚氨酯,其使用[1]~[9]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

[0045] [13]一种水系聚氨酯,其使用[1]~[9]中任一项所述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。

[0046] [14]一种人工皮革,其含有[12]所述的聚氨酯。

[0047] [15]一种人工皮革,其含有[13]所述的水系聚氨酯。

[0048] [16]一种合成皮革,其含有[12]所述的聚氨酯。

[0049] [17]一种合成皮革,其含有[13]所述的水系聚氨酯。

[0050] [18]一种涂料,其含有[12]所述的聚氨酯。

[0051] [19]一种涂料,其含有[13]所述的水系聚氨酯。

[0052] [20]一种涂膜,其由[10]所述的涂料得到。

[0053] [21]一种涂膜,其由[11]所述的涂料得到。

[0054] 发明的效果

[0055] 根据本发明,可以提供水分散液的稳定性和/或与醚多元醇的相容性优异的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇。

附图说明

[0056] 图1示出含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的NMR谱。

具体实施方式

[0057] 以下对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明不受以下记载限定,可以在其主旨的范围内进行各种变形而实施。

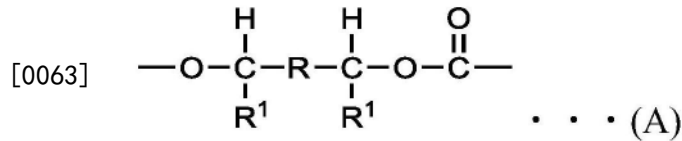
[0058] [含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇]

[0059] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的羟值为10~400mgKOH/g且包含下式(A)所示的结构单元、下式(B)所示的结构单元和下式(BB)所示的结构单元,

[0060] 相对于上述式(A)所示的结构单元和上述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,上述式(A)所示的结构单元的摩尔量为30~90摩尔%,

[0061] 相对于上述式(A)所示的结构单元和上述式(B)所示的结构单元的合计摩尔量,上述式(B)所示的结构单元的摩尔量为10~70摩尔%,

[0062] 通过下式(i)得到的值为150.0~400.0。

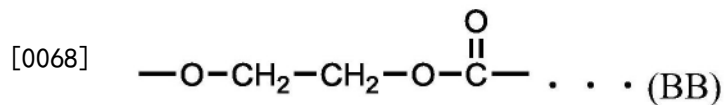


[0064] (式(A)中,

[0065] R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烷基和/或任选含有杂原子的2价的芳香族烷基,

[0066] R¹分别独立地为氢或碳数1~5的脂肪族烷基)

[0067] -O-CH₂-CH₂-... (B)



[0069]
$$\left(\frac{\text{BB}}{\text{A}} \div \frac{\text{B}}{\text{A} + \text{B}} \right) \times \text{Mn} \dots \text{(i)}$$

[0070] (式(i)中,

[0071] A为上述式(A)所示的结构单元的摩尔量,

[0072] B为上述式(B)所示的结构单元的摩尔量,

[0073] BB为上述式(BB)所示的结构单元的摩尔量,

[0074] Mn为含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量)

[0075] 需要说明的是,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇可以为多种多元醇的混合物。此时,多种多元醇的一部分具有氧亚乙基结构即可。

[0076] 式(B)具有与式(BB)中的一部分相同的结构,但是式(B)和式(BB)并不是重复,而是彼此不同的。即,在含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇中,存在式(B)的结构的末端碳借助氧与羰基键合的结构时,将其判断为式(BB)而不是式(B)。

[0077] 另外,式(A)的R具有规定的结构时,式(B)可具有与式(A)的一部分相同的结构,式(B)与式(A)并不是重复,而是彼此不同的。

[0078] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇通过具有上述构成,水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异。

[0079] 以构成上述含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的全部结构单元为基准,式(A)、式(B)及式(BB)所示的结构单元的合计量优选为35~100摩尔%,更优选为45~100摩尔%,进一步优选为50~100摩尔%,更进一步优选为55~100摩尔%,更特别优选为60~100摩尔%,更特别优选为70~100摩尔%,进而极优选为80~100摩尔%,最优选为90~100摩尔%。

[0080] 通过使式(A)、式(B)及式(BB)所示的结构单元的合计量在上述范围内,有水分散液的稳定性及耐久性优异的倾向,另外,有由这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇得到的涂膜、聚氨酯薄膜和/或水系聚氨酯的耐久性更良好的倾向。

[0081] (羟值)

[0082] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的羟值的下限为10mgKOH/g以上,优选为15mgKOH/g以上,更优选为20mgKOH/g以上,进一步优选为25mgKOH/g以上,更进一步优选为30mgKOH/g以上,特别优选为35mgKOH/g以上,极优选为40mgKOH/g以上。另外,上限为400mgKOH/g以下,优选为350mgKOH/g以下,更优选为300mgKOH/g以下,进一步优选为275mgKOH/g以下,更进一步优选为250mgKOH/g以下,特别优选为200mgKOH/g以下,极优选为150mgKOH/g以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,羟值的范围可以设为10~400mgKOH/g、15~350mgKOH/g、20~300mgKOH/g、25~275mgKOH/g、30~250mgKOH/g、35~200mgKOH/g或40~150mgKOH/g。通过使含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的羟值在上述范围内,有水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异的倾向,另外,有由这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇得到的涂料组合物的干燥性以及涂膜、聚氨酯薄膜和/或水系聚氨酯的耐久性更良好的倾向。

[0083] 将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的羟值控制在上述范围内的方法没有特别限定,可列举例如下述方法:在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,以羟值成为上述范围的方式来加入原料的聚碳酸酯多元醇和具有式(B)所示的结构多元羟基化合物的方法;在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,通过添加和/或抽出多元羟基化合物而加以控制的方法。

[0084] 需要说明的是,本实施方式中,羟值可以使用后述的实施例中记载的方法进行计算。

[0085] (R)

[0086] 在式(A)所示的结构中,R为任选含有杂原子的2价的脂肪族烃基和/或任选含有杂原子的2价的芳香族烃基。上述脂肪族烃基可以为直链状、支链状及环状中的任意形状,多个存在的R任选彼此相同或不同。

[0087] R为任选含有杂原子的2价的直链状脂肪族烃基时,R的分子量的下限优选为10以上,更优选为20以上。另外,R的分子量的上限优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2200以下。R的分子量的范围例如可以为10~3000、20~2500或20~2200。

[0088] 例如,R为亚乙基(-CH₂-CH₂-)时,R的分子量则为(12+1×2)+(12+1×2)=28。

[0089] R为任选含有杂原子的2价的直链状脂肪族烃基时,其具体例没有特别限定,可列举例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、氧亚乙基、氧四亚甲基、聚氧亚乙基、聚氧四亚甲基、氟烷基、全氟烷基等。其中,从通用性的观点出发,优选亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基,更优选亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基。

[0090] R为任选含有杂原子的2价的支链状脂肪族烃基时,R的分子量的下限优选为10以上,更优选为20以上。另外,R的分子量的上限优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2200以下。R的分子量的范围例如可以为10~3000、20~2500或20~2200。

[0091] R为任选含有杂原子的2价的支链状脂肪族烃基时,其具体例没有特别限定,可列举例如亚异丙基、亚异丁基、亚叔丁基、亚异戊基、2,2-二甲基三亚甲基、亚异己基、亚异庚基、亚异辛基、氧1-甲基亚乙基、氧2,2-二甲基三亚甲基、聚氧1-甲基亚乙基等。其中,从通用性的观点出发,优选亚异丙基、亚异丁基、亚异戊基、2,2-二甲基三亚甲基或亚异己基、氧1-甲

基亚乙基。

[0092] R为任选含有杂原子的2价的环状脂肪族烃基时,R的分子量的下限优选为10以上,更优选为20以上,进一步优选为30以上。另外,R的分子量的上限优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2200以下。R的分子量的范围例如可以为10~3000、20~2500或30~2200。

[0093] R为任选含有杂原子的2价的环状脂肪族烃基时,其具体例没有特别限定,可列举例如亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基等。

[0094] R可以为任选含有杂原子的2价的芳香族烃基。R为任选含有杂原子的2价的芳香族烃基时,R的分子量的下限优选为50以上,更优选为60以上,进一步优选为70以上。另外,R的分子量的上限优选为3000以下,更优选为2500以下,进一步优选为2200以下。R的分子量的范围例如可以为50~3000、60~2500或70~2200。

[0095] 其中,作为R,优选R的分子量的下限为10以上的任选含有杂原子的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基,更优选R的分子量的下限为20以上的任选含有杂原子的2价的直链状脂肪族烃基或R的分子量的下限为20以上的任选含有杂原子的2价的支链状脂肪族烃基,进一步优选R的分子量为10以上的2价的直链状脂肪族烃基,更进一步优选R的分子量为20以上的2价的直链状脂肪族烃基。另外,作为R,优选R的分子量的上限为3000以下的任选含有杂原子的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基,更优选R的分子量的上限为2500以下的任选含有杂原子的2价的直链状脂肪族烃基或R的分子量的上限为2500以下的任选含有杂原子的2价的支链状脂肪族烃基,进一步优选R的分子量的上限为2000以下的2价的直链状脂肪族烃基,更进一步优选R的分子量的上限为1500以下的2价的直链状脂肪族烃基,特别优选R的分子量的上限为1000以下的2价的直链状脂肪族烃基。

[0096] (R^1)

[0097] 在式(A)所示的结构中, R^1 为氢或碳数1~5的脂肪族烃基。上述脂肪族烃基可以为直链状、支链状及环状中的任意形状。多个存在的 R^1 任选彼此相同或不同。

[0098] R^1 中的脂肪族烃基的具体例没有特别限定,可列举例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基等。

[0099] 其中, R^1 优选氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丙基、异丁基,更优选氢、甲基、乙基、丙基、丁基,进一步优选氢、甲基、乙基、丙基,更进一步优选氢、甲基、乙基,特别优选氢、甲基,更特别优选氢。

[0100] (式(i))

[0101] 式(A)所示的结构单元具有耐久性,式(B)所示的结构单元具有亲水性,式(BB)所示的结构具有亲水性及与醚多元醇的相容性。另一方面,式(A)所示的结构单元有使疏水性及与醚多元醇的相容性下降的倾向,式(B)所示的结构单元有由于加热所致的立体结构变化而使亲水性下降的倾向,式(BB)所示的结构与式(B)相比有亲水性低的倾向。

[0102] 因此,对于含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而言,为了水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异,式(A)所示的结构单元、式(B)所示的结构单元及式(BB)所示的结构单元是必需的,另外,这些结构单元在一定范围内、即通过式(i)得到的值的范围在上述范围内是必需的。

[0103] 例如作为通过式(i)而得到的值低于上述范围的下限的情况,可列举式(BB)所示

的结构单元少的情况,此时的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇有水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性下降的倾向。另外,例如作为通过式(i)而得到的值超过上述范围的上限的情况,可列举式(B)所示的结构单元少的情况,此时的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇有亲水性低、在水中的分散性下降的倾向。另外,例如作为通过式(i)而得到的值超过上述范围的上限的情况,可列举式(A)所示的结构单元少的情况,此时的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇有耐久性下降的倾向。

$$[0104] \quad \left(\frac{BB}{A} \div \frac{B}{A+B} \right) \times Mn \quad \dots (i)$$

[0105] 式(i)中,A为式(A)所示的结构单元的摩尔量,B为式(B)所示的结构单元的摩尔量,BB为式(BB)所示的结构单元的摩尔量。式(i)中的[BB/A]的摩尔比及[B/(A+B)]的摩尔比可以通过后述的实施例中记载的核磁共振(NMR)测定来进行测定。

[0106] 在式(i)中,Mn表示含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量,可以通过后述的实施例中记载的GPC测定来进行测定。

[0107] 通过式(i)而得到的值的范围为150.0~400.0。通过式(i)而得到的值的下限优选为155.0以上,更优选为160.0以上,进一步优选为165.0以上。另外,上限优选为350.0以下,更优选为300.0以下,进一步优选为275.0以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,通过式(i)而得到的值的范围可以设为155.0~350.0、160.0~300.0或165.0~275.0。通过使通过式(i)而得到的值在上述范围内,有水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异的倾向。

[0108] (数均分子量(Mn))

[0109] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)的下限优选为300以上,更优选为400以上,进一步优选为500以上,更进一步优选为700以上,特别优选为900以上,更特别优选为1000以上。另外,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)的上限优选为10000以下,更优选为8000以下,进一步优选为5000以下,更进一步优选为4500以下,特别优选为4000以下,更特别优选为3800以下,极优选为3500以下,进而极优选为3200以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量的范围可以设为300~10000、400~8000、500~5000、700~4500、900~4000、1000~3800、1000~3500或1000~3200。

[0110] 通过使数均分子量(Mn)为上述范围,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇与醚多元醇的相容性优异,另外,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的涂料、聚氨酯和/或水系聚氨酯的耐久性更加优异的倾向。

[0111] 作为将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)控制在上述范围的方法,没有特别限定,可列举例如下述方法:在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,以数均分子量(Mn)成为上述范围的方式加入原料的聚碳酸酯多元醇和具有式(B)所示的结构的多羟基化合物的方法;在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,通过添加和/或抽出多羟基化合物而加以控制的方法。

[0112] 需要说明的是,本实施方式中,含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)可以通过后述的实施例中记载的GPC测定来进行计算。

[0113] (分子量分布 (Mw/Mn))

[0114] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的分子量分布 (Mw/Mn) 的下限优选为1.50以上,更优选为1.60以上,进一步优选为1.70以上,更进一步优选为1.80以上,特别优选为1.90以上。另外,上限优选为5.00以下,更优选为4.00以下,进一步优选为3.50以下,更进一步优选为2.75以下,特别优选为2.50以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的分子量分布的范围可以设为1.50~5.00、1.60~4.00、1.70~3.50、1.80~2.75或1.90~2.50。

[0115] 通过使分子量分布 (Mw/Mn) 为上述范围,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的涂料组合物的柔软性和耐化学药品性更加优异的倾向,另外,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的聚氨酯和/或水系聚氨酯的柔软性和耐化学药品性更加优异的倾向。

[0116] 作为将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的分子量分布 (Mw/Mn) 控制在上述范围的方法,没有特别限定,可列举例如下述方法:在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,以分子量分布 (Mw/Mn) 成为上述范围的方式加入原料的聚碳酸酯多元醇和具有式 (B) 所示的结构的多羟基化合物的方法;在制造该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,通过添加和/或抽出多羟基化合物而加以控制的方法。

[0117] 需要说明的是,本实施方式中,含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw) 可以通过后述的实施例中记载的GPC测定来进行计算,利用计算出的数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw) 由下式 (II) 可以求出分子量分布 (Mw/Mn)。

[0118] 分子量分布 (Mw/Mn) = 重均分子量 (Mw) / 数均分子量 (Mn) · · · (II)

[0119] 将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多羟基化合物中的、除具有氧亚乙基结构的多羟基化合物外的多羟基化合物的平均碳数的下限优选为2.0以上,更优选为2.5以上,进一步优选为3.0以上,更进一步优选为3.2以上,特别优选为3.5以上,更特别优选为3.8以上,极优选为4.0以上。另外,上限优选为15.0以下,更优选为12.0以下,进一步优选为10.0以下,更进一步优选为8.0以下,特别优选为6.5以下,更特别优选为6.0以下,极优选为5.5以下,进而极优选为5.2以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,多羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多羟基化合物除外)的平均碳数的范围可以设为2.0~15.0、2.5~12.0、3.0~10.0、3.2~8.0、3.5~6.5、3.8~6.0、4.0~5.5或4.0~5.2。

[0120] 通过使多羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多羟基化合物除外)的平均碳数为上述范围,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的柔软性和耐久性优异,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的涂料组合物的柔软性和耐久性的平衡更加优异的倾向,另外,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的聚氨酯和/或水系聚氨酯的柔软性和耐久性更加优异的倾向。

[0121] 从提高耐化学药品性的观点出发,将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多羟基化合物(其中,具有氧亚乙基结构的多羟基化合物除外)优选包含选自1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇组成的组中的至少1种,更优选包含选自1,3-丙二醇、2-甲

基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇组成的组中的至少1种,进一步优选包含选自1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇组成的组中的至少1种,更进一步优选包含选自1,3-丙二醇、1,4-丁二醇组成的组中的至少1种。

[0122] 将本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物中的、具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量的下限优选为300以上,更优选为400以上,进一步优选为500以上,更进一步优选为600以上,特别优选为700以上,更特别优选为800以上,极优选为900以上。另外,上限优选为3000以下,更优选为2800以下,进一步优选为2500以下,更进一步优选为2200以下,特别优选为2000以下,更特别优选为1800以下,极优选为1500以下,进而极优选为1300以下。也可以将上述下限和上限适当组合而规定数值范围。例如,具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量的范围可以设为300~3000、400~2800、500~2500、600~2200、700~2000、800~1800、900~1500或900~1300。

[0123] 通过使具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量为上述范围,本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的涂料组合物的柔软性和耐化学药品性的平衡更加优异的倾向,另外,有使用这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的聚氨酯和/或水系聚氨酯的柔软性和耐化学药品性更加优异的倾向。

[0124] 需要说明的是,上述具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物优选为聚乙二醇。

[0125] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇可以具有除氧亚乙基结构以外的亲水性结构。作为亲水性结构,没有特别限定,可列举例如非离子系亲水基、阴离子系亲水基、阳离子系亲水基等。其中,从通用性的观点出发,优选非离子系亲水基及阴离子系亲水基。非离子系亲水基没有特别限定,具体而言,可列举例如糖苷基等。另外,阴离子系亲水基没有特别限定,具体而言,可列举例如磺酸基、羧基等。

[0126] 另外,作为含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇中的亲水性结构的含量,下限没有特别限定,优选以在后述的实施例记载的水分散液的稳定性评价中成为△或○的方式来含有亲水性结构,更优选以在后述的实施例记载的水分散性的评价中成为○的方式来含有亲水性结构。上限优选为50mol%以下,更优选为35mol%以下,进一步优选为30mol%以下,更进一步优选为25mol%以下,特别优选为20mol%以下,进而特别优选为15mol%以下,极优选为10mol%以下。

[0127] 通过使含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇中的亲水性结构的含量处于上述范围,有本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇变得可分散于水的倾向,有由这样的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇得到的涂料组合物及聚氨酯的耐久性优异的倾向。

[0128] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇优选能够分散在水中。若本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇能够分散在水中,则有使用该含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的水系涂料组合物的稳定性和/或水系聚氨酯的稳定性变得良好的倾向。

[0129] 需要说明的是,关于含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇能够分散在水中这一点,可以通过后述的实施例记载的水分散性来判断。

[0130] [含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的制造方法]

[0131] 本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇例如可以通过使聚碳酸酯多元醇和具有式 (B) 所示的结构的多羟基化合物在后述的酯交换反应催化剂存在下进行反应而得到。

[0132] 若含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇中残存过多的催化剂,则存在含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇容易发生白浊或容易由于加热而着色的情况。另外,在制造聚氨酯时,存在抑制反应或过度促进反应的情况。催化剂过少时,有反应进行变慢的倾向,因此不优选。

[0133] 因此,虽然含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇中残存的催化剂量没有特别限定,但是以催化剂金属换算的含量计,下限优选为0.00001质量%以上,更优选为0.00005质量%以上,进一步优选为0.0001质量%以上,更进一步优选为0.0005质量%以上。另外,上限优选为0.1质量%以下,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0.03质量%以下,更进一步优选为0.02质量%以下,特别优选为0.015质量%以下,进而特别优选为0.01质量%以下,极优选为0.005质量%以下。

[0134] 作为制造本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时使用的原料的色度(APHA),优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为50以下,更进一步优选为30以下,特别优选为20以下。原料的APHA为上述值以下时,有得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的APHA优异的倾向。

[0135] (具有式 (B) 所示的结构的多羟基化合物)

[0136] 作为制造本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时使用的具有式 (B) 所示的结构的多羟基化合物,没有特别限定,可列举二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、七乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、富士胶片和光纯药株式会社制造的“聚乙二醇”系列等。

[0137] [含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的制造条件]

[0138] 在制造本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时,可以使用酯交换反应催化剂。

[0139] 作为酯交换反应催化剂,没有特别限定,可列举例如碱金属及碱土金属及其醇盐、其氢化物、其氧化物、其酰胺、其氢氧化物及其盐等。

[0140] 作为碱金属及碱土金属的盐,没有特别限定,可列举例如碳酸盐、含氮的硼酸盐、与有机酸的碱式盐等。

[0141] 作为碱金属,没有特别限定,可列举例如锂、钠、钾等。

[0142] 作为碱土金属,没有特别限定,可列举例如镁、钙、锶、钡等。

[0143] 另外,作为使用除碱金属和碱土金属之外的金属的酯交换催化剂,没有特别限定,可列举例如除碱金属和碱土金属之外的金属、以及其盐、其醇盐和包含该金属的有机化合物等。

[0144] 除碱金属和碱土金属之外的金属的具体例没有特别限定,可列举例如铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、铈、铟、钼、钽、铪、银、铟、锡、锑、钨、铼、钕、铯、铂、金、铊、铅、铋、铌等。

[0145] 这些酯交换催化剂可以单独使用1种,或者组合使用2种以上。

[0146] 其中,作为酯交换反应催化剂,从更良好地进行得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的酯交换反应、在使用所得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的情况下对

氨基甲酸酯反应造成的影响也更少的方面出发,优选为选自由锂、钠、钾、镁、钙、钛、锰、锆、锡、铅和镱组成的组中的1种以上金属;或者它们的盐、它们的醇盐或包含这些金属的有机化合物,更优选选自由锂、镁、钙、钛、锰、镱、锡、锌及锆组成的组中的1种以上金属,进一步优选选自由锂、镁、钙、钛、锰及镱组成的组中的1种以上金属,更进一步优选选自由锂、镁、钙、钛及锰组成的组中的1种以上金属,特别优选选自由锂、钙、钛及锰组成的组中的1种以上金属,更特别优选选自由锂、钛及锰组成的组中的1种以上金属,更特别优选选自由钛及锰组成的组中的1种以上金属。

[0147] 优选的酯交换催化剂的具体例可列举例如钛的有机化合物、镁的有机化合物、锌的有机化合物、镱的有机化合物、锆的有机化合物、锰的有机化合物。

[0148] 作为钛的有机化合物,没有特别限定,可列举例如四正丁醇钛、四正丙醇钛、四异丙醇钛等。

[0149] 作为镁的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸镁、乙酰丙酮镁(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合镁(II)二水合物等。

[0150] 作为锌的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸锌、乙酰丙酮锌(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合锌(II)等。

[0151] 作为镱的有机化合物,没有特别限定,可列举例如异丙醇镱(III)、三氟甲烷磺酸镱(III)、三(环戊二烯)镱(III)、乙酰丙酮镱(III)水合物等。

[0152] 作为锆的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酰丙酮锆(IV)、四丙醇锆(IV)、四丁醇锆(IV)、乙酰丙酮锆(IV)等。

[0153] 作为锰的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸锰(II)、乙酰丙酮锰(II)等。

[0154] 关于酯交换反应催化剂的用量,相对于原料的总质量,下限优选为0.00001质量%以上,更优选为0.0001质量%以上。另外,上限优选为0.1质量%以下,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0.025质量%以下,更进一步优选为0.015质量%以下,特别优选为0.01质量%以下。

[0155] 酯交换反应具体而言可以通过将原料混合并边加热边进行搅拌来实施。

[0156] 酯交换反应的温度没有特别限定,下限优选为120℃以上,更优选为140℃以上,上限优选为250℃以下,更优选为200℃以下。

[0157] 通过将反应温度设为上述下限值以上,可以使酯交换反应以更短的时间进行,经济性优异。通过将反应温度设为上述上限值以下,可以更有效地防止所得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的着色。

[0158] 酯交换反应的反应压力没有特别限定,优选为常压以上且1MPa以下。通过将反应压力设为上述范围,可以更简便地实施反应。另外,使用副原料时,可以考虑它们的蒸气压等,通过某种程度的加压而更高效地促进酯交换反应。

[0159] 酯交换反应的进行及完成可以通过后述的实施例中记载的NMR测定来确认。随着原料的聚碳酸酯多元醇与具有式(B)所示的结构的多羟基化合物的酯交换反应的进行而形成式(BB)所示的结构,因此式(i)的值经时而逐渐变大,可以确认式(i)的值是否达到了既定范围内。

[0160] 含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的制造方法中,在上述酯交换反应之前,作

为预处理,可以进行对所使用的原料进行脱水处理的工序等。

[0161] 含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的制造方法中,在上述酯交换反应之后,作为后处理,可以进行添加针对酯交换反应催化剂的上述催化剂毒物的工序等。

[0162] [聚碳酸酯多元醇]

[0163] 作为制造本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇时使用的聚碳酸酯多元醇,没有特别限定,例如可以通过后述的聚碳酸酯多元醇的制造方法得到。另外,也可以使用市售品,没有特别限定,可列举例如旭化成株式会社制造的T6002、T6001、T5652、T5651、T5650J、T5650E、G4672、T4672、T4671、G3452、G3450J、GE502、GE501的“DURANOL(商品名)”系列等。

[0164] [聚碳酸酯多元醇的制造方法]

[0165] 作为在本实施方式的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的制造中使用的聚碳酸酯多元醇的制造方法,没有特别限定,可以采用公知的方法。例如,可以使碳酸酯化合物与多元羟基化合物在酯交换催化剂存在下发生反应而得到聚碳酸酯多元醇。

[0166] (碳酸酯化合物)

[0167] 作为在制造聚碳酸酯多元醇时使用的碳酸酯化合物,不限于以下的化合物,可列举例如碳酸亚烷基酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯等。

[0168] 作为碳酸亚烷基酯,没有特别限定,可列举例如碳酸亚乙酯、碳酸三亚甲酯、碳酸1,2-亚丙酯、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸1,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯等。

[0169] 作为碳酸二烷基酯,没有特别限定,可列举例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等。

[0170] 作为碳酸二芳基酯,没有特别限定,可列举例如碳酸二苯酯等。

[0171] 其中,作为在制造聚碳酸酯多元醇时使用的碳酸酯化合物,优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二苯酯,更优选碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯、碳酸二苯酯,进一步优选碳酸亚乙酯、碳酸二苯酯,更进一步优选碳酸亚乙酯。

[0172] (多元羟基化合物)

[0173] 作为制造聚碳酸酯多元醇时使用的多元羟基化合物,不限于以下物质,可列举例如直链状多元羟基化合物、支链状多元羟基化合物、环状多元羟基化合物、具有芳香环的多元羟基化合物。

[0174] 作为直链状多元羟基化合物,没有特别限定,可列举例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚四乙二醇等。

[0175] 作为支链状多元羟基化合物,没有特别限定,可列举例如2-甲基-1,8-辛二醇、新戊二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚丙二醇等。

[0176] 作为环状多元羟基化合物,没有特别限定,可列举例如1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、2-双(4-羟基环己基)丙烷异山梨醇等。

[0177] (聚碳酸酯多元醇的制造条件)

[0178] 在制造聚碳酸酯多元醇时,可以使用酯交换反应催化剂。

[0179] 作为酯交换反应催化剂,没有特别限定,可列举例如碱金属和碱土金属、及其醇

盐、其氢化物、其氧化物、其酰胺、其氢氧化物及其盐等。

[0180] 作为碱金属和碱土金属的盐,没有特别限定,可列举例如碳酸盐、含氮的硼酸盐、与有机酸的碱式盐等。

[0181] 作为碱金属,没有特别限定,可列举例如锂、钠、钾等。

[0182] 作为碱土金属,没有特别限定,可列举例如镁、钙、锶、钡等。

[0183] 另外,作为使用除碱金属和碱土金属之外的金属的酯交换催化剂,没有特别限定,可列举例如除碱金属和碱土金属之外的金属、以及其盐、其醇盐和包含该金属的有机化合物等。

[0184] 除碱金属和碱土金属之外的金属的具体例没有特别限定,可列举例如铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、铈、铉、钼、钨、铪、铌、钽、银、铟、锡、锑、钨、铼、钇、铈、铂、金、铊、铅、铋、铊等。

[0185] 这些酯交换催化剂可以单独使用1种,或者组合使用2种以上。

[0186] 其中,作为酯交换反应催化剂,从更良好地进行得到聚碳酸酯多元醇的酯交换反应、在使用所得到聚碳酸酯多元醇的情况下对氨基甲酸酯反应造成的影响也更少的方面出发,优选为选自由锂、钠、钾、镁、钙、钛、锰、锆、锡、铅和铋组成的组中的1种以上金属;或者它们的盐、它们的醇盐或包含这些金属的有机化合物,更优选选自由锂、镁、钙、钛、锰、铋、锡、锌及锆组成的组中的1种以上金属,进一步优选选自由锂、镁、钙、钛、锰及铋组成的组中的1种以上金属,更进一步优选选自由锂、镁、钙、钛及锰组成的组中的1种以上金属,特别优选选自由锂、钙、钛及锰组成的组中的1种以上金属,更特别优选选自由锂、钛及锰组成的组中的1种以上金属,更特别优选选自由钛及锰组成的组中的1种以上金属。

[0187] 优选的酯交换催化剂的具体例可列举例如钛的有机化合物、镁的有机化合物、锌的有机化合物、铋的有机化合物、锆的有机化合物、锰的有机化合物。

[0188] 作为钛的有机化合物,没有特别限定,可列举例如四正丁醇钛、四正丙醇钛、四异丙醇钛等。

[0189] 作为镁的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸镁、乙酰丙酮镁(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合镁(II)二水合物等。

[0190] 作为锌的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸锌、乙酰丙酮锌(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合锌(II)等。

[0191] 作为铋的有机化合物,没有特别限定,可列举例如异丙醇铋(III)、三氟甲烷磺酸铋(III)、三(环戊二烯)铋(III)、乙酰丙酮铋(III)水合物等。

[0192] 作为锆的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酰丙酮锆(IV)、四丙醇锆(IV)、四丁醇锆(IV)、乙酰丙酮锆(IV)等。

[0193] 作为锰的有机化合物,没有特别限定,可列举例如乙酸锰(II)、乙酰丙酮锰(II)等。

[0194] 关于酯交换反应催化剂的用量,相对于原料的总质量,下限优选为0.00001质量%以上,更优选为0.0001质量%以上。另外,上限优选为0.1质量%以下,更优选为0.05质量%以下,进一步优选为0.025质量%以下,更进一步优选为0.015质量%以下,特别优选为0.01质量%以下。

[0195] 在制造聚碳酸酯多元醇后接着进行加热处理的情况下,由于酯交换反应中使用的

酯交换催化剂在酯交换反应不会被消耗,因此可以基于酯交换反应催化剂的用量来进行计算。使用市售的聚碳酸酯多元醇时等,通过ICP(发光光谱分析法、Inductively Coupled Plasma)测定聚碳酸酯多元醇中包含的酯交换反应催化剂的金属量来求出。

[0196] 另外,本实施方式中使用的聚碳酸酯多元醇可通过聚碳酸酯多元醇与二醇化合物、或者2种以上的聚碳酸酯多元醇的酯交换反应来制造。

[0197] 在作为原料的聚碳酸酯多元醇中包含制造其时使用的酯交换反应催化剂的催化剂毒物等的情况下,通常存在难以进行酯交换反应的倾向。因此,在制造聚碳酸酯多元醇时,可以重新添加必要量的上述酯交换反应催化剂。

[0198] 另一方面,在作为原料的聚碳酸酯多元醇中不含酯交换反应催化剂的催化剂毒物的情况下,通常存在本实施方式中的酯交换反应容易进行的倾向。然而,在想要进一步降低聚碳酸酯多元醇的制造工序中的反应温度的情况、想要进一步缩短反应时间的情况下等,可以重新添加必要量的酯交换反应催化剂。该情况下,可以采用与在作为原料的聚碳酸酯多元醇的制造中使用的酯交换反应催化剂相同的催化剂。

[0199] 具体而言,酯交换反应可通过将原料混合,边加热边搅拌来实施。

[0200] 酯交换反应的温度没有特别限定,下限优选为120℃以上,更优选为140℃以上,上限优选为250℃以下,更优选为200℃以下。

[0201] 通过将反应温度设为上述下限值以上,从而能够在更短时间内进行酯交换反应,经济性优异。通过将反应温度设为上述上限值以下,从而能够更有效地防止所得聚碳酸酯多元醇的着色。

[0202] 酯交换反应的反应压力没有特别限定,优选为常压以上且1MPa以下。通过将反应压力设为上述范围,从而能够更简便地实施反应。另外,使用副原料时,考虑它们的蒸气压等,可以通过某种程度的加压而更高效地促进酯交换反应。

[0203] 酯交换反应的进行和完成可通过GPC测定来确认。随着酯交换反应的进行,源自原料的峰经时性地逐渐减小,可通过该峰消失来确认。

[0204] 在聚碳酸酯多元醇的制造方法中,在上述酯交换反应之前,作为前处理,可以对所使用的原料进行脱水处理的工序等。

[0205] 在聚碳酸酯多元醇的制造方法中,在上述酯交换反应之后,作为后处理,可以进行添加针对酯交换反应催化剂的上述催化剂毒物的工序等。

[0206] [涂料]

[0207] 本实施方式的涂料包含上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇。本实施方式的涂料通过包含上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇,与醚多元醇的相容性、柔软性、耐久性优异。

[0208] 本实施方式的涂料优选为水系涂料。水系涂料是指:包含作为溶剂或分散介质的水作为主要成分的涂料。本实施方式的涂料为水系涂料时,有可削减挥发性有机化合物(VOC)的倾向。

[0209] 本实施方式的涂料除了包含上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇以外,还可以包含其它成分。作为其它成分,没有特别限定,可列举例如固化性组合物、多元醇化合物、日本特开2018-012769号公报中记载的聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、氟多元醇等多元醇。

[0210] 另外,本实施方式的涂料(涂料组合物)中,除了上述之外,例如可根据各种用途而添加固化促进剂(催化剂)、消光剂、防沉降剂、流平剂、填充剂、分散剂、阻燃剂、染料、有机颜料或无机颜料、脱模剂、流动性调节剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、着色剂、溶剂等其它添加剂。通过适当含有这些其它添加剂,从而能够得到柔感涂料和透明涂料等性质不同的涂料组合物。

[0211] 另外,本实施方式的涂料也可以使用后述的聚氨酯或水系聚氨酯而得到。

[0212] [聚氨酯]

[0213] 本实施方式的聚氨酯使用上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。本实施方式的聚氨酯通过使用上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到,由此柔软性、耐久性优异。

[0214] 另外,本实施方式的水系聚氨酯使用上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到。本实施方式的水系聚氨酯使用上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇而得到,由此乳液颗粒的稳定性、柔软性、耐久性优异。需要说明的是,水系聚氨酯是指:包含水作为分散介质的聚氨酯分散体。

[0215] 作为得到本实施方式的聚氨酯的方法,没有特别限定,可列举例如下述方法:预聚物法(2阶段法),使用上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物合成NCO基末端预聚物后,添加多元醇和/或多胺而进行扩链;一步法(1阶段法),使上述的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇与异氰酸酯化合物以及多元醇和/或多胺同时聚合。

[0216] 另外,作为得到本实施方式的水系聚氨酯的方法,没有特别限定,可列举例如日本特开2017-71685的实施例中记载的方法。

[0217] [皮革]

[0218] 本实施方式的人工皮革是使用上述聚氨酯或水系聚氨酯而得到的。本实施方式的人工皮革是使用上述聚氨酯或水系聚氨酯而得到的,由此,柔软性、耐久性优异。

[0219] 本实施方式的合成皮革是使用上述聚氨酯或水系聚氨酯而得到的。本实施方式的合成皮革是使用上述聚氨酯或水系聚氨酯而得到的,由此,柔软性、耐久性优异。

[0220] [涂膜]

[0221] 本实施方式的涂膜是由上述涂料得到的。本实施方式的涂膜由上述涂料得到,由此柔软性、耐久性、与醚多元醇组合使用时的涂膜外观优异。

[0222] 实施例

[0223] 以下说明后述的实施例、比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的各种物性值、分析方法、测定条件。需要说明的是,¹H-NMR的化学位移值等根据测定对象而变化的数值理想的是对每个测定对象使用合适的值。

[0224] [羟值(OHV)的测定]

[0225] 羟值通过以下方法来测定。

[0226] 使用容量瓶,向乙酸酐12.5g中添加吡啶而成为50mL,制备乙酰化试剂。精密称量试样1.0~10.0g并投入至100mL的茄形烧瓶中。利用全容吸移管向上述茄形烧瓶中添加乙酰化试剂5mL和甲苯10mL,得到溶液。其后,对上述茄形烧瓶安装冷凝管,将上述溶液以100℃搅拌加热1小时。利用全容吸移管向上述茄形烧瓶中添加蒸馏水2.5mL,将所得溶液进一步加热搅拌10分钟。将上述溶液冷却2~3分钟后,向上述茄形烧瓶中添加乙醇12.5mL,滴加

2~3滴酚酞作为指示剂后,用0.5摩尔/L的醇性氢氧化钾进行滴定。将乙酰化试剂5mL、甲苯10mL和蒸馏水2.5mL投入至100mL茄形烧瓶中,在加热搅拌10分钟后,对所得溶液同样进行滴定(空白试验)。根据该结果,利用下式(III)来计算羟值。

$$[0227] \quad \text{羟值 (mg-KOH/g)} = \{(b-a) \times 28.05 \times f\} / e \cdot \cdot \cdot \text{ (III)}$$

[0228] a表示样品的滴定量(mL),b表示空白试验的滴定量(mL),e表示样品量(g),f表示滴定液的因子。

[0229] [GPC测定]

[0230] 利用GPC,通过以下方法测定含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)。

[0231] 将后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇作为试样。以使测定试样的浓度成为0.5质量%的方式用四氢呋喃(以下记作THF)进行调整,使用下述GPC装置测定以标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)及重均分子量(Mw)。

[0232] GPC装置 :东曹公司制 HLC-8320

[0233] 分析柱 :TSKgel G4000H 1根

[0234] G3000H 1根

[0235] G2000H 2根

[0236] 保护柱 :TSKgel guardcolumn H_{XL}-L

[0237] 参比柱 :TSKgel SuperH-RC

[0238] 洗脱液 :四氢呋喃(THF)

[0239] 流速 :1.0mL/min

[0240] 柱温度 :40℃

[0241] RI检测器:RI(装置HLC-8320内置)

[0242] 标准曲线:标准聚苯乙烯(东曹公司制)

[0243] • F-40(分子量:4.27×10⁵)

[0244] • F-20(分子量:1.90×10⁵)

[0245] • F-10(分子量:9.64×10⁴)

[0246] • F-4(分子量:3.79×10⁴)

[0247] • F-2(分子量:1.81×10⁴)

[0248] • F-1(分子量:1.02×10⁴)

[0249] • A-5000(分子量:5.97×10³)

[0250] • A-2500(分子量:2.63×10³)

[0251] • A-500

[0252] • A-1000

[0253] 需要说明的是,由A-500及A-1000计算二聚体~十聚体的分子量。

[0254] 二聚体(分子量:266)

[0255] 三聚体(分子量:370)

[0256] 四聚体(分子量:474)

[0257] 五聚体(分子量:578)

[0258] 六聚体(分子量:682)

- [0259] 七聚体(分子量:786)
- [0260] 八聚体(分子量:890)
- [0261] 九聚体(分子量:994)
- [0262] 十聚体(分子量:1098)
- [0263] 标准曲线式:三次多项式
- [0264] [水解]
- [0265] 通过以下方法实施后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的水解。
- [0266] 取1g样品至100mL的茄形烧瓶中,进而加入乙醇30g及氢氧化钾4g,在100℃下反应1小时。冷却到室温后,向上述茄形烧瓶中滴加2~3滴酚酞作为指示剂,用盐酸进行中和。将上述茄形烧瓶在冰箱中冷却1小时以上后,通过过滤将沉淀下来的盐除去,得到滤液。
- [0267] [水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率]
- [0268] 通过以下方法测定水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率。
- [0269] 利用气相色谱对通过水解而得到的滤液进行分析。关于各多元羟基化合物的浓度,预先由作为标准物质的已知的各多元羟基化合物制作标准曲线,由利用气相色谱(GC)得到的面积比计算重量%。分析中,使用安装有DB-WAX(J&W制)作为柱的气相色谱GC-2014(岛津制作所制),使用氢火焰离子化型检测器(FID)作为检测器来进行。需要说明的是,柱的升温曲线为:在60℃下保持5分钟后,以10℃/分钟升温到250℃。由通过上述气相色谱得到的重量%和各多元羟基化合物的分子量计算多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率。
- [0270] [水解后的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量]
- [0271] 关于水解后的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量,利用液相色谱-质谱分析(LC-MS)按照下述1~4的步骤来进行分析。
- [0272] 1.从通过水解而得到的滤液中馏去乙醇。
- [0273] 2.称量4.5mg上述1,用乙腈定容到10mL,过滤后,利用下述的装置及条件进行LC-MS测定。
- [0274] 3.根据上述2的结果,使用分子量接近的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物进行与上述2同样的测定。
- [0275] 4.比较上述2和3,分析结果一致的情况下,用GPC对上述3中使用的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物进行测定而求出水解后的具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物的数均分子量。
- [0276] 装置:Thermo Fisher Ultimate3000/LTQ orbitrap XL
- [0277] 柱:WatersXbridge C18 5um直径4.6mm×长度150mm
- [0278] 流速:0.2mL/min
- [0279] 电离法:ESI-positive
- [0280] 注入量:1.0uL
- [0281] 洗脱液条件:

[0282] 【表1】

时间 (min)	流速 (mL/min)	A (水)	B (乙腈)
0	0.2	20	80
14	0.2	20	80

[0284] [平均碳数]

[0285] 由水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率使用下式(IV)计算平均碳数。

[0286] Σ [多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的碳数 \times 该多元羟基化合物的摩尔百分率]... (IV)

[0287] 例如,水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率的结果是:作为多元羟基化合物为2-甲基-1,3-丙二醇(92mol%)、1,6-己二醇(8mol%)时,平均碳数为 $4 \times 0.92 + 6 \times 0.08$,为4.16。

[0288] [NMR测定]

[0289] 式(i)中的、式(BB)所示的结构单元相对于式(A)所示的结构单元的摩尔比[BB/A]、以及式(B)所示的结构单元相对于式(A)与式(B)所示的结构单元的摩尔比[B/(A+B)]如下所述地利用核磁共振(NMR)来测定。

[0290] NMR装置:JEOL-ECZ500

[0291] 观测核: ^1H

[0292] 等待时间:5秒

[0293] 累积:128次

[0294] 溶剂: CDCl_3

[0295] 测定温度:室温

[0296] 化学位移基准:TMS 0.00ppm

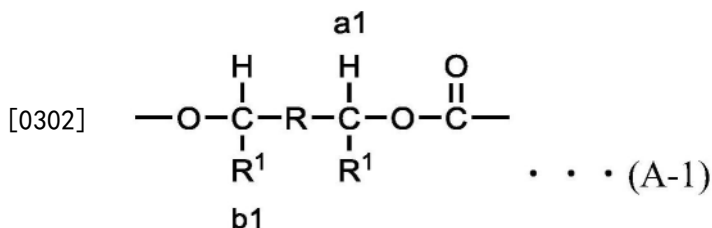
[0297] 需要说明的是,上述测定中,将以下的信号的积分值除以氢数,由其值求出摩尔比[BB/A]及[B/(A+B)]。

[0298] 具体的计算方法如下。

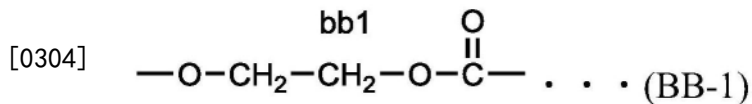
[0299] 式(A)所示的结构量:4.00~4.20ppm附近(下式A-1的a1的峰)的积分值 \div (a1的氢数)

[0300] 式(B)所示的结构量:3.60~3.70ppm附近(下式B-1的b1的峰)的积分值 \div (b1的氢数)

[0301] 式(BB)所示的结构量:4.25~4.30ppm附近(下式BB-1的bb1的峰)的积分值 \div (bb1的氢数)



[0303] $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \dots \text{(B-1)}$



[0305] a1的氢数通过对水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)进行鉴定而求出。

[0306] 例如,水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率的结果是:作为多元羟基化合物为1,6-己二醇(100mol%)的情况下,a1的氢数为2。另外,例如水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率的结果是:作为多元羟基化合物为1,2-丙二醇(100mol%)的情况下,a1的氢数为1.5。另外,例如水解后的多元羟基化合物(具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)的摩尔比率的结果是:作为多元羟基化合物为1,6-己二醇(60mol%)、1,2-丙二醇(40mol%)的情况下,a1的氢数为 $2 \times 0.6 + 1.5 \times 0.4$,为1.8。

[0307] 需要说明的是,在峰重叠的情况,对各峰进行鉴定而进行计算。例如,可以如下所述地对各峰进行鉴定并计算摩尔比[BB/A]及[B/(A+B)]。

[0308] 例如,对于用NMR对聚碳酸酯多元醇进行测定并得到了图1的光谱的情况进行说明。通过GPC测定,该聚碳酸酯多元醇的数均分子量为1283。另外,对将该聚碳酸酯多元醇水解而得到的多元羟基化合物进行鉴定时,为1,6-己二醇、1,5-戊二醇和聚乙二醇(分子量约1000),平均碳数为5.5。

[0309] 式(A)所示的结构量由(a1积分值)/(a1的氢数)求出,b1与a5的峰重叠,由[(b1+a5)积分值-a6积分值]/(b1的氢数)求出式(B)所示的结构量,由(bb1积分值)/(bb1的氢数)求出式(BB)所示的结构量。

[0310] 式(A)所示的结构量 $= 151.142 / 2.0 = 75.571$

[0311] 式(B)所示的结构量 $= [(83.706) - 30.306] / 2 = 26.7$

[0312] 式(BB)所示的结构量 $: 4.00 / 2 = 2.0$

[0313] 摩尔比[BB/A] $= 2.0 / 75.571 = 0.0265$

[0314] 摩尔比[B/(A+B)] $= 26.7 / (75.571 + 26.7) = 0.261$

[0315] 式(i) $= 0.0265 / 0.261 \times 1283 = 130.3$

[0316] [亲水性结构]

[0317] 实施后述的[水分散性],确认试样是否能够分散在水中。在评价结果为○或△的情况下,判断为具有亲水性结构。另外,针对亲水性结构,利用以下的方法1)、2)和/或3)来确定。

[0318] 1) 根据使用原料的结构来确定。

[0319] 2) 根据通过对试样进行质谱分析、FT-IR测定、 $^1\text{H-NMR}$ 测定和/或 $^{13}\text{C-NMR}$ 而得到的各种谱图,对亲水性结构进行鉴定,由此进行确认。

[0320] 需要说明的是,分析方法和鉴定参照公知的方法和/或有机化合物的谱图鉴定法(第7版)(东京化学同人公司)。

[0321] 3) 通过热分解GC/MS和/或衍生化GC/MS来确定。需要说明的是,作为具体的分析方法,没有特别限定,可列举例如下述<热分解GC/MS>和<衍生化GC/MS>。

[0322] <热分解GC/MS>

- [0323] 装置:Agilent Technology 6890GC/5973MSD
- [0324] 柱:HP-5MS(L:30m、I.D.:0.25mm、膜厚:0.25 μ m)
- [0325] 载气:氦气
- [0326] 电离法:EI
- [0327] 质量范围:m/z 10-800
- [0328] 烘箱温度:40 $^{\circ}$ C (保持5min) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 320 $^{\circ}$ C (保持16min)
- [0329] 注入口温度:320 $^{\circ}$ C
- [0330] 传输温度:320 $^{\circ}$ C
- [0331] 分流比:分流1/50
- [0332] 试样量:0.1mg
- [0333] 热分解温度:600 $^{\circ}$ C
- [0334] 界面温度:320 $^{\circ}$ C
- [0335] <衍生化GC/MS>
- [0336] 装置:Agilent Technology 7890GC/5977MSD
- [0337] 柱:HP-5MS(L:30m、I.D.:0.25mm、膜厚:0.25 μ m)
- [0338] 载气:氦气
- [0339] 电离法:EI
- [0340] 质量范围:m/z 10-800
- [0341] 烘箱温度:40 $^{\circ}$ C (保持5min) \rightarrow (20 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 320 $^{\circ}$ C (保持21min)
- [0342] 注入口温度:320 $^{\circ}$ C
- [0343] 传输温度:320 $^{\circ}$ C
- [0344] 分流比:分流1/10
- [0345] 注入量:2 μ L
- [0346] 衍生化剂:BSA(N.O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺)
- [0347] [水分散液的稳定性(23 $^{\circ}$ C)]
- [0348] 将后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇、及应用实施例及应用比较例中得到的含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇作为试样,实施下述的工序1~2,将得到的水分散液在23 $^{\circ}$ C下静置,通过以下基准进行评价。
- [0349] 工序1:向塑料容器中量取试样和使试样的固体成分为80%的DPM,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀相容。
- [0350] 工序2:向上述塑料容器中量取使固体成分为20%的纯水,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀分散,得到水分散液。
- [0351] [评价基准]
- [0352] ○:在水中分散7天以上,无沉降物
- [0353] △:在水中分散1天以上且小于7天,无沉降物
- [0354] ×:在水中不分散(有沉降物)或在水中分散不满一天
- [0355] [水分散液的稳定性(40 $^{\circ}$ C)]
- [0356] 将后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇、及应用实施例及应用比较例中得到的含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇作为试样,实施下述的

工序1~2,将得到的水分散液在40℃下静置,通过以下的基准进行评价。

[0357] 工序1:向塑料容器中量取试样和使试样的固体成分为80%的DPM,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀相容。

[0358] 工序2:向上述塑料容器中量取使固体成分为20%的纯水,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀分散,得到水分散液。

[0359] [评价基准]

[0360] ○:在水中分散7天以上,无沉降物

[0361] △:在水中分散1天以上且小于7天,无沉降物

[0362] ×:在水中不分散(有沉降物)或在水中分散不满一天

[0363] [与醚多元醇的相容性]

[0364] 将后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇作为试样,实施下述的工序1~3并进行判断。

[0365] 工序1:向玻璃容器中以质量%90/10的方式量取试样和聚四亚甲基二醇(数均分子量2000),使用搅拌机在60℃下搅拌。

[0366] 工序2:将内容物从上述玻璃容器中转移至无色透明的玻璃瓶中,在60℃下静置24小时以上。

[0367] 工序3:对无色透明的玻璃瓶内的内容物进行确认,通过以下的基准进行评价。

[0368] [评价基准]

[0369] ○:均匀溶解

[0370] △:发生溶解,但存在模糊

[0371] ×:白浊或分离成两层

[0372] [聚氨酯涂膜的制作方法(涂膜外观评价)]

[0373] (涂料组合物)

[0374] 如下述涂料配混条件那样,向塑料容器中量取所使用的原料(主剂、固化剂、催化剂、溶剂、流平剂、消光剂和防沉降剂),使用搅拌机搅拌至均匀分散为止,得到涂料组合物。

[0375] (所使用的原料)

[0376] • 主剂:在上述水分散液的稳定性(23℃)或上述水分散液的稳定性(40℃)中静置7天后的水分散液

[0377] • 固化剂:WT31-100(旭化成株式会社制、NCO%=17.4、固体成分100%)

[0378] • 催化剂:Borchers LH10(OMG Borchers公司制、1%水系催化剂)

[0379] • 溶剂:纯水

[0380] • 流平剂:BYK-331(BYK公司制)

[0381] • 消光剂:ACEMATT TS100(Evonik公司制)

[0382] • 防沉降剂:DISPARLON AQ-002(楠本化成公司制)

[0383] (配混条件)

[0384] • NCO/OH:1.25

[0385] • 涂料固体成分:20%

[0386] • 催化剂:相对于主剂和固化剂的树脂合计量为0.3%

[0387] • 流平剂:相对于主剂和固化剂的树脂合计量为0.3%

- [0388] • 消光剂:相对于主剂和固化剂的树脂合计量为10%
- [0389] • 防沉降剂:相对于主剂和固化剂的树脂合计量为0.6%
- [0390] (制备方法)
- [0391] 按照下述的工序1~工序3的步骤制备涂料组合物。
- [0392] 工序1:向塑料容器中量取主剂和使涂料组合物的固体成分为20%的溶剂,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀分散。
- [0393] 工序2:向上述塑料容器中以成为上述配混条件的方式量取催化剂、流平剂、消光剂及防沉降剂,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀分散。
- [0394] 工序3:向上述塑料容器中以 $\text{NCO}/\text{OH}=1.25$ 的方式量取固化剂,将得到的溶液用搅拌机搅拌至均匀分散,得到涂料组合物。
- [0395] (涂布工序)
- [0396] 使用所得的各涂料组合物,以干燥膜厚成为 $40\mu\text{m}$ 厚的方式涂覆在聚碳酸酯板(“TAKIRON PC-1600”(商品名)、 $2\text{mm}\times 70\text{mm}\times 150\text{mm}$)上。
- [0397] (干燥工序)
- [0398] 通过将涂覆在聚碳酸酯板上的涂料组合物以 $60^\circ\text{C}\times 2$ 小时进行烘烤,得到聚氨酯涂膜。针对所得的聚氨酯涂膜,利用后述方法来实施各种物性的评价。
- [0399] (涂膜外观)
- [0400] 目视观察上述干燥工序中得到的涂膜的外观。涂膜外观的判定方法如下。
- [0401] [判定方法]
- [0402] ○:平滑而无裂纹、颗粒
- [0403] △:没有裂纹,但略有颗粒
- [0404] ×:有裂纹、颗粒
- [0405] [耐化学药品性试验(耐防晒剂性试验)]
- [0406] 作为耐化学药品性,使用市售的防晒霜来进行耐防晒剂性评价。
- [0407] 将通过上述聚氨酯涂膜的制作方法而得到的涂膜在 23°C 、50%RH的气氛下熟化1天,在该熟化后的涂膜上,将防晒剂(Neutrogena Ultra Sheer DRY-TOUCHSUNSCREEN Broad Spectrum SPF 45)以成为 $0.5\text{g}/9\text{cm}^2$ 的方式涂覆于涂膜表面,以 55°C 进行1小时的加热。其后,使用少量的中性洗涤剂,充分清洗涂膜的表面而洗掉防晒剂,在水平台上,在 23°C 、50%RH的气氛下使其干燥。对于得到的涂膜,进行下述的外观评价及铅笔硬度法评价,由此通过以下的基准评价耐化学药品性。耐化学药品性为耐久性的指标之一。需要说明的是,由于难以进行有重现性的评价,因此在聚氨酯涂膜的制作方法中得到的涂膜外观为“×”时设为无法评价。
- [0408] (外观评价)
- [0409] 对于试验后的涂膜,目视观察是否产生了防晒剂的痕迹残留、涂膜的溶胀/剥离等异常,通过以下的基准进行评价。
- [0410] ○:涂膜外观没有变化
- [0411] △:涂膜外观略有变化
- [0412] ×:涂膜外观存在溶胀、痕迹残留变化
- [0413] (铅笔硬度法评价)

[0414] 针对试验后的涂膜,按照JIS K5600-5-6:1999的铅笔硬度法,观察涂膜上是否因6B铅笔而残留铅笔的划痕,通过以下的基准来评价。

[0415] ○:未观察到划痕。

[0416] △:观察到有轻微的划痕。

[0417] ×:明显观察到划痕或者观察到涂膜剥离

[0418] (耐化学药品性的评价基准)

[0419] ◎:外观“○”及铅笔硬度法“○”

[0420] ○:外观“○”及铅笔硬度法“△”或外观“△”及铅笔硬度法“○”

[0421] △:外观“△”及铅笔硬度法“△”

[0422] ×:外观及铅笔硬度法中有一个“×”判定

[0423] [水系聚氨酯(聚氨酯分散(PUD)薄膜)的稳定性]

[0424] (使用的原料)

[0425] • 后述的实施例及比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇(以下有时也简称为“Polyol”)

[0426] • DMPA(2,2-二羟甲基丙酸)

[0427] • 甲乙酮(MEK)

[0428] • 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)

[0429] • IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)

[0430] • 三乙胺(TEA)

[0431] • 纯水

[0432] • 乙二胺(EDA)

[0433] (加料量)

[0434] • 对于Polyol、IPDI、DMPA、TEA及EDA,以成为应用实施例及应用比较例中记载的摩尔比的方式加入。

[0435] • DBTDL以相对于Polyol、IPDI及DMPA的总量为100ppm的方式加入。根据需要, DBTDL可以用甲苯稀释后加入(例:5%DBTDL-甲苯溶液)。

[0436] • MEK以预聚物工序的固体成分成为65%的方式加入。其中,在预聚物工序中粘性变高的情况下,可以适当加入MEK来调整固体成分。

[0437] • 纯水以MEK去除工序后的最终固体成分成为30%的方式加入。其中,在扩链工序中粘性变高的情况下,可以适当加入纯水来调整固体成分。

[0438] (预聚物工序)

[0439] 将安装有搅拌机、温度计、回流冷凝管、氮气吹入管和滴液漏斗的1L可分离烧瓶内设为氮气气氛,投入Polyol、DMPA、DBTDL和MEK,边以80℃进行回流,边以200rpm搅拌15分钟。接着,用注射器投入IPDI,边以80℃回流至NCO%达到 3.5 ± 0.3 质量%边搅拌,得到含有末端异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物的MEK溶液。需要说明的是,前述NCO%是预聚物工序中使用的多异氰酸酯所具有的异氰酸酯基的质量相对于预聚物工序中使用的原料总质量的比例。

[0440] (中和工序和乳化工序)

[0441] 使所得氨基甲酸酯预聚物溶液冷却至35℃,边以500rpm进行搅拌,边添加TEA。接

着,将溶液保持至35℃,边继续500rpm的搅拌,边以10mL/min的速度滴加纯水,得到乳液(乳化液)。

[0442] (扩链工序)

[0443] 将所得乳液保持至35℃,边继续500rpm的搅拌,边添加EDA,进行扩链反应。

[0444] (MEK馏去工序)

[0445] 针对扩链反应后的溶液,在加热减压下馏去甲乙酮,得到水系聚氨酯溶液。

[0446] (稳定性)

[0447] 将得到的水系聚氨酯溶液在23℃下静置,通过以下的基准进行评价。

[0448] [评价基准]

[0449] ○:在水中分散7天以上,无沉降物

[0450] △:在水中分散1天以上且小于7天,无沉降物

[0451] ×:未能制备水系聚氨酯溶液或不满一天时产生沉降物

[0452] [水系聚氨酯(聚氨酯分散体(PUD)薄膜)的分子量]

[0453] 通过以下的方法测定后述的应用实施例及应用比较例中得到的水系聚氨酯的数均分子量(Mn)。

[0454] 以测定试样的浓度成为0.5质量%的方式用N,N-二甲基甲酰胺(以下记作DMF)进行调整,使用下述GPC装置以标准聚苯乙烯换算测定数均分子量(Mn)。

[0455] GPC装置:东曹公司制 HLC-8320

[0456] 分析柱:TSKgel SuperHM-H 4根

[0457] 保护柱:TSKgel guardcolumn H-H

[0458] 参比柱:TSKgel SuperH-RC 2根

[0459] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(以下记作DMF)

[0460] 流速:1.0mL/min

[0461] 柱温度:40℃

[0462] RI检测器:RI(装置HLC-8320内置)

[0463] 标准曲线:标准聚苯乙烯(东曹公司制)

[0464] • F-40(分子量: 4.27×10^5)

[0465] • F-20(分子量: 1.90×10^5)

[0466] • F-10(分子量: 9.64×10^4)

[0467] • F-4(分子量: 3.79×10^4)

[0468] • F-2(分子量: 1.81×10^4)

[0469] • F-1(分子量: 1.02×10^4)

[0470] • A-5000(分子量: 5.97×10^3)

[0471] • A-2500(分子量: 2.63×10^3)

[0472] • A-1000(分子量: 1.05×10^3)

[0473] 标准曲线式:三次多项式

[0474] [FT-IR测定]

[0475] 将后述的实施例和比较例中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇作为试样,通过FT-IR(傅立叶变换红外光谱仪),利用以下的方法来测定试样的红外吸收光谱吸光

度。

[0476] 将测定试样薄薄地涂布扩展在岩盐板(NaCl板、 $35 \times 35 \times 5\text{mm}$)上,利用下述装置和条件,通过FT-IR来测定试样的红外吸收光谱吸光度。

[0477] FI-IR装置:FT/IR-4600type A(日本分光株式会社)

[0478] 光源:标准光源

[0479] 检测器:TGS

[0480] 累积次数:16

[0481] 分解: 4cm^{-1}

[0482] 零填充(zero filling):开启

[0483] 切趾:余弦

[0484] 增益(gain):自动(2)

[0485] 孔径(aperture):自动(7.1mm)

[0486] 扫描速度:自动(2mm/sec)

[0487] 过滤器:自动(30000Hz)

[0488] 数据类型:等间隔数据

[0489] 横轴:波数(cm^{-1})

[0490] 纵轴:Abs

[0491] 起点: 400cm^{-1}

[0492] 终点: 40000cm^{-1}

[0493] [聚合例1]

[0494] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的20L反应器中加入1,5-戊二醇4580g、1,6-己二醇5000g及碳酸亚乙酯7600g后,加入作为催化剂的四正丁醇钛0.860g。在反应器内温度 $165 \sim 175^\circ\text{C}$ 下,一边将馏出液的一部分抽出一边反应12小时。然后将反应器直接连接到冷凝器,使反应器内温度升至 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ 后,将压力逐渐降低而进行反应,结果得到聚碳酸酯多元醇P-1(8608g)。

[0495] 得到的聚碳酸酯多元醇P-1的平均碳数为5.5,羟值为 110.0mgKOH/g 。

[0496] [聚合例2]

[0497] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的2L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入1,4-丁二醇497g、1,6-己二醇468g及碳酸亚乙酯840g后,加入作为催化剂的四正丁醇钛0.180g。在反应温度 $145 \sim 165^\circ\text{C}$ 下,一边将馏出液的一部分抽出一边反应24小时。接着将反应器直接连接到冷凝器,将反应温度设为 $165 \sim 185^\circ\text{C}$ 后,将压力逐渐降低而进一步进行反应,得到聚碳酸酯多元醇P-2(740g)。

[0498] 得到的聚碳酸酯多元醇P-2的平均碳数为5.0,羟值为 56.1mgKOH/g 。

[0499] [聚合例3]

[0500] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的2L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入1,3-丙二醇832g、1,6-己二醇5g及碳酸亚乙酯967g后,加入作为催化剂的四正丁醇钛0.100g。在反应温度 $160 \sim 165^\circ\text{C}$ 下,一边将馏出液的一部分抽出一边反应24小时。接着将反应器直接连接到冷凝器,将反应温度设为 $165 \sim 175^\circ\text{C}$ 后,将压力逐渐降低而进一步进行反应,得到聚碳酸酯多元醇P-3(559g)。

[0501] 得到的聚碳酸酯多元醇P-3的平均碳数为3.03,羟值为56.2mgKOH/g。

[0502] [聚合例4]

[0503] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的2L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入2-甲基-1,3-丙二醇470g、1,10-癸二醇578g及碳酸亚乙酯751g后,加入作为催化剂的四正丁醇钛0.200g。在反应温度145~165℃下,一边将馏出液的一部分抽出一边反应24小时。接着将反应器直接连接到冷凝器,将反应温度设为165~185℃后,将压力逐渐降低而进一步进行反应,得到聚碳酸酯多元醇P-4(866g)。

[0504] 得到的聚碳酸酯多元醇P-4的平均碳数为7.0,羟值为56.5mgKOH/g。

[0505] [聚合例5]

[0506] 向具备搅拌装置的1L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 800g、1,5-戊二醇55g及1,6-己二醇62g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约165℃下维持6小时。对于反应,对反应溶液经时地进行GPC测定而经时确认来自原料的峰消失及来自产物的峰的出现,由此确认该反应的进行等。得到的聚碳酸酯多元醇P-5的平均碳数为5.5,羟值为224.0mgKOH/g。

[0507] [比较例1]

[0508] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰消失及来自产物的峰的出现,由此判断酯交换反应的进行及完成。

[0509] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入85%磷酸,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-1。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0510] [比较例2]

[0511] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例2中得到的聚碳酸酯多元醇P-2 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰消失及来自产物的峰的出现,由此判断酯交换反应的进行及完成。

[0512] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-2。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0513] [比较例3]

[0514] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例3中得到的聚碳酸酯多元醇P-3 270g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)30g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰消失及来自产物的峰的出现,由此判断酯交换反应的进行及完成。

[0515] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器

内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-3。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0516] [比较例4]

[0517] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例4中得到的聚碳酸酯多元醇P-4 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇2000”(商品名)、数均分子量:约2000)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰的消失及来自产物的峰的出现,由此判断酯交换反应的进行及完成。

[0518] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-4。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0519] [比较例5]

[0520] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 300g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)100g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰的消失及来自产物的峰的出现,由此判断酯交换反应的进行及完成。

[0521] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-5。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0522] [比较例6]

[0523] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 392g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)8g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时地进行NMR测定,形成式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,但式(i)的值在达到150.0~400.0的范围内之前达到固定值,因此判断反应的进行和完成。

[0524] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-6。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0525] [比较例7]

[0526] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 160g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)240g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定而确认来自原料的峰的消失及来自产物的峰的出现,判断酯交换反应的进行及完成。

[0527] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-7。将得到的

含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表1。

[0528] 【表2】

[0529] 表1

[0530]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
羟值(OHV)	108.7	61.1	62.3	56.7	110.2	112.2	110.8
数均分子量	1238	2395	2340	2198	1135	1129	1180
Mw/Mn	2.11	2.25	2.31	2.33	2.16	2.21	2.15
式(A)相对于式(A)与式(B)的合计摩尔量的摩尔%	73.9%	74.6%	78.5%	55.9%	46.6%	93.4%	16.2%
式(B)相对于式(A)与式(B)的合计摩尔量的摩尔%	26.1%	25.4%	21.5%	44.1%	53.4%	6.6%	83.8%
式(BB)/式(A)	0.0265	0.0155	0.0131	0.0201	0.0560	0.0060	0.3011
式(i)的值	125.7	146.2	142.6	100.2	119.0	102.6	424.0
多元羟基化合物的平均碳数 (具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)	5.5	5.0	3.0	7.0	5.5	5.5	5.5
具有氧亚乙基结构的多元羟基的 分子量	1213	1220	1216	2331	1219	1214	1210
水分散液的稳定性(23℃)	○	○	○	○	○	○	○
水分散液的稳定性(40℃)	×	×	×	×	×	×	○
与醚多元醇的相容性	△	△	△	△	△	△	○
使用了水分散液(23℃)×7天后的 主剂的涂料的涂膜外观	○	○	○	○	○	○	○
由使用了水分散液(23℃)×7天 后的主剂的涂料得到的涂膜的耐防 晒剂性	○	□	□	△	○	○	×
使用了水分散液(40℃)×7天后的 主剂的涂料的涂膜外观	×	×	×	×	×	×	○
由使用了水分散液(40℃)×7天 后的主剂的涂料得到的涂膜的耐防 晒剂性	不能评价	不能评价	不能评价	不能评价	不能评价	不能评价	×

[0531] [实施例1]

[0532] 向具备搅拌装置的1.0L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯二醇P-1 90质量份(360g)及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)10质量份(40g)。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时地进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0533] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入85%磷酸,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-1。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0534] [实施例2]

[0535] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例2中得到的聚碳酸酯多元醇P-2 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时地进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完

成。

[0536] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-2。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0537] [实施例3]

[0538] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例3中得到的聚碳酸酯多元醇P-3 270g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)30g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0539] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-3。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0540] [实施例4]

[0541] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例4中得到的聚碳酸酯多元醇P-4 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇2000”(商品名)、数均分子量:约2000)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0542] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-4。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0543] [实施例5]

[0544] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例1中得到的聚碳酸酯多元醇P-1 300g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)100g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0545] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-5。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0546] [实施例6]

[0547] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例5中得到的聚碳酸酯

多元醇P-5 360g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇600”(商品名)、数均分子量:约600)40g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时地进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0548] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-6。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0549] [实施例7]

[0550] 向具备搅拌装置的0.5L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入聚合例5中得到的聚碳酸酯多元醇P-5 252g及聚乙二醇(和光纯药工业株式会社制、“聚乙二醇1000”(商品名)、数均分子量:约1000)148g。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约145℃下进行酯交换反应。需要说明的是,通过对反应溶液经时地进行GPC测定,在来自原料的峰消失后也继续进行反应,通过对反应溶液经时地进行NMR测定,形成了式(BB)所示的结构,因此式(i)的值逐渐经时变大,确认式(i)的值达到150.0~400.0的范围内,判断酯交换反应的进行和完成。

[0551] 接着,相对于四正丁醇钛,以摩尔比为2.0倍量的方式加入磷酸二丁酯,在反应器内温度115℃下加热处理3小时而得到含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-7。将得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的评价结果示于表2。

[0552] 【表3】

[0553] 表2

[0554]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
羟值(OH)	108.3	59.8	61.2	56.2	111.1	221.1	110.5
数均分子量	1317	2430	2315	2222	1111	683	1185
Mw/Mn	2.08	2.22	2.33	2.25	2.14	2.06	2.10
式(A)相对于式(A)与式(B)的合计摩尔量的摩尔%	75.4%	76.2%	78.8%	54.2%	46.0%	69.9%	33.1%
式(B)相对于式(A)与式(B)的合计摩尔量的摩尔%	24.6%	23.8%	21.2%	45.8%	54.0%	30.1%	66.9%
式(BB)/式(A)	0.0319	0.0248	0.0240	0.0386	0.1121	0.0695	0.2205
式(i)的值	170.8	253.2	262.1	187.3	230.6	157.7	390.6
多元羟基化合物的平均碳数 (具有氧亚乙基结构的多元羟基化合物除外)	5.5	5.0	3.0	7.0	5.5	5.5	5.5
具有氧亚乙基结构的多元羟基的分子量	1215	1218	1215	2322	1227	654	1218
水分散液的稳定性(23℃)	○	○	○	○	○	○	○
水分散液的稳定性(40℃)	○	○	○	○	○	○	○
与醚多元醇的相容性	○	○	○	○	○	○	○
使用了水分散液(23℃)×7天后的主剂的涂膜的涂膜外观	○	○	○	○	○	○	○
由使用了水分散液(23℃)×7天后的主剂的涂膜得到的涂膜的耐日晒性	○	○	○	△	○	○	△
使用了水分散液(40℃)×7天后的主剂的涂膜的涂膜外观	○	○	○	○	○	○	○
由使用了水分散液(40℃)×7天后的主剂的涂膜得到的涂膜的耐日晒性	○	○	○	△	○	○	△

[0555] [应用实施例1、应用比较例1]

[0556] 使用实施例1中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-1及比较例1中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-1,以Polyol/IPDI/DMPA/TEA/EDA=1.00/2.48/0.48/0.48/0.60的摩尔比的方式加入Polyol、IPDI、DMPA、TEA及EDA,通过上述的方法合成水系聚氨酯(PUD),对得到的水系聚氨酯的稳定性实施评价。将评价结果示于表3。

[0557] [应用实施例2、应用比较例2]

[0558] 使用实施例2中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-2及比较例2中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-2,以Polyol/IPDI/DMPA/TEA/EDA=1.00/2.75/0.75/0.75/0.50的摩尔比的方式加入Polyol、IPDI、DMPA、TEA及EDA,通过上述的方法合成水系聚氨酯(PUD),对得到的水系聚氨酯的稳定性实施评价。将评价结果示于表3。

[0559] 【表4】

[0560] 表3

[0561]

	应用实施例1	应用比较例1	应用实施例2	应用比较例2
PUD的数均分子量	30869	31524	63898	65261
PUD的稳定性	○	×	○	×

[0562] [应用实施例3]

[0563] 以NCO/OH=0.20且加料量为100g的方式,向具备搅拌装置的0.3L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入实施例1中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-1和作为异氰酸酯化合物的TLA-100(旭化成株式会社制、NCO%=23.3、固体成分100%、作为形成环状结构的原料的具有异氰酸酯环的非水溶性异氰酸酯聚合物)。接着,一边对这些进行搅拌一边

加热,在反应器内温度约120℃下进行反应,直至NCO基消失为止,得到含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇。将评价结果示于表4。需要说明的是,对于反应的进行,对反应液进行上述的FT-IR测定,通过来自NCO基的波数2271cm⁻¹附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰消失来确认。

[0564] [应用比较例3]

[0565] 将含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇设为比较例1中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-1,除此以外使用与应用实施例3同样的方法得到含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇。将评价结果示于表4。需要说明的是,对于反应的进行,对反应液进行上述的FT-IR测定,通过来自NCO基的波数2271cm⁻¹附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰消失来确认。

[0566] [应用实施例4]

[0567] 以NCO/OH=0.10且加料量为100g的方式,向具备搅拌装置的0.3L的玻璃制烧瓶(反应器)中加入实施例2中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇JP-2和作为异氰酸酯化合物的TLA-100(旭化成株式会社制、NCO%=23.3、固体成分100%、作为形成环状结构的原料的具有异氰脲酸酯环的非水溶性异氰酸酯聚合物)。接着,一边对这些进行搅拌一边加热,在反应器内温度约120℃下进行反应,直至NCO基消失为止,得到含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇。将评价结果示于表4。需要说明的是,对于反应的进行,对反应液进行上述的FT-IR测定,通过来自NCO基的波数2271cm⁻¹附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰消失来确认。

[0568] [应用比较例4]

[0569] 将含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇设为比较例2中得到的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇HP-2,除此以外使用与应用实施例4同样的方法,得到含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇。将评价结果示于表4。需要说明的是,对于反应的进行,对反应液进行上述的FT-IR测定,通过来自NCO基的波数2271cm⁻¹附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰消失来确认。

[0570] 【表5】

[0571] 表4

	应用实施例3	应用比较例3	应用实施例4	应用比较例4
[0572] 含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇的水分散液的稳定性(40℃)	○	×	○	×

[0573] 由以上可确认,本实施例的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇的水分散液的稳定性及与醚多元醇的相容性优异,另外,使用本申请实施例得到的水系聚氨酯的稳定性和/或含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇的水分散液的稳定性也优异。

[0574] 本发明的含有氧亚乙基结构的聚碳酸酯多元醇可以在汽车、公交车、火车、建筑机械、农业机械、建筑物的地板、墙壁、屋顶、金属制品、灰浆、混凝土制品、木工制品、塑料制品、硅酸钙板、石膏板等窑业系建材等中的涂料和/或聚氨酯之类的广泛领域中适当地利用。

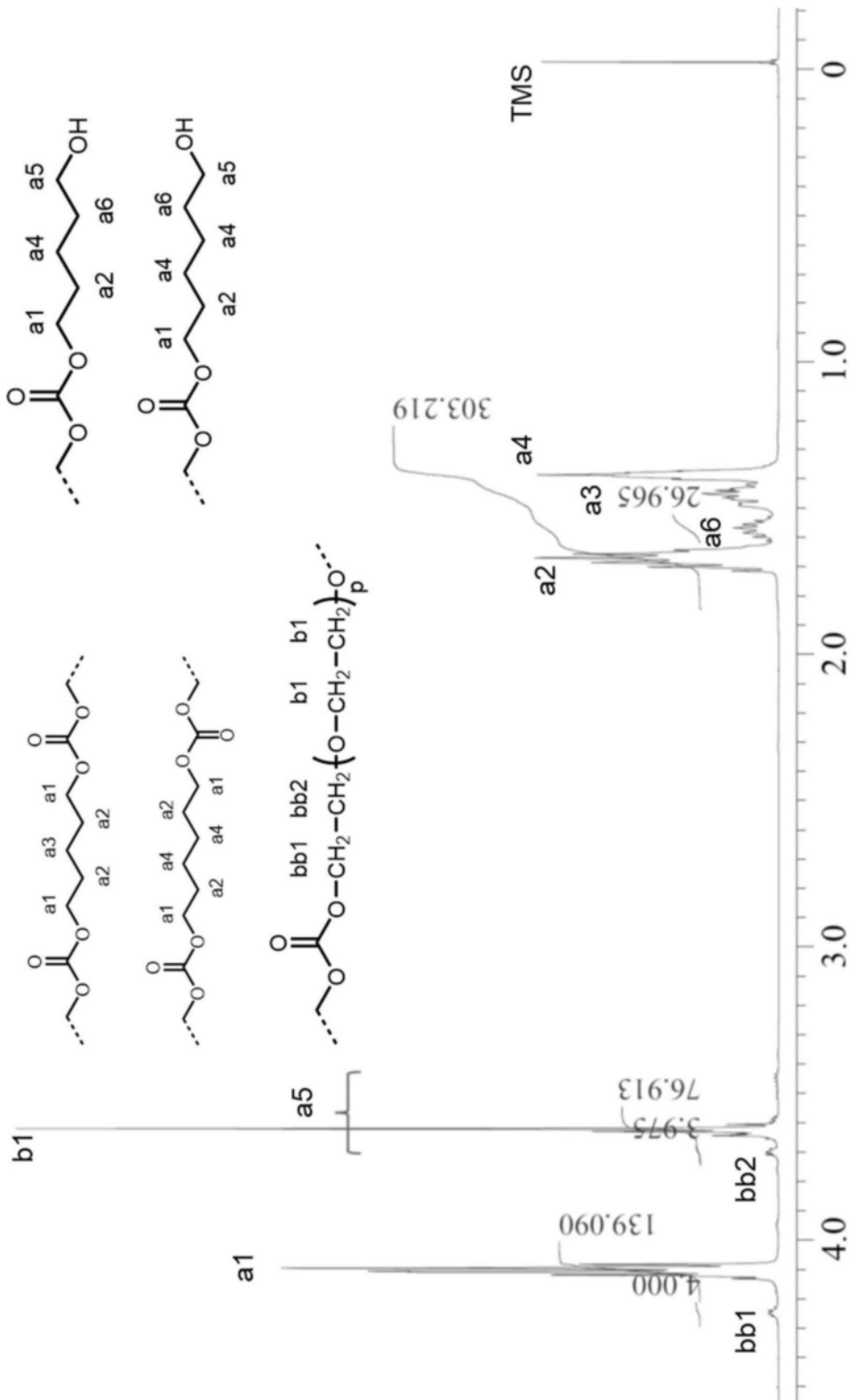


图1