



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114555670 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 25

(21) 申请号 202080072554.6

(22) 申请日 2020.10.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114555670 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(30) 优先权数据
2019-188929 2019.10.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/038939 2020.10.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/075503 JA 2021.04.22

(73) 专利权人 旭化成株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 星野惠理子 川合康文 增渊徹夫

(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 李茂家

(51) Int.Cl.
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
D06N 3/14 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101878248 A, 2010.11.03

审查员 牛骁猛

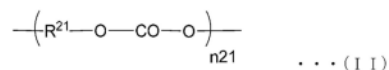
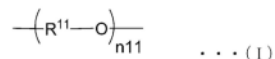
权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

聚碳酸酯二醇组合物

(57) 摘要

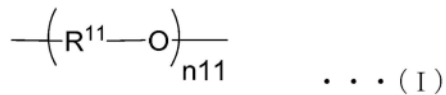
一种聚碳酸酯二醇组合物,其含有聚碳酸酯二醇,所述聚碳酸酯二醇具有下述通式(I)所示的结构和下述通式(II)所示的聚碳酸酯结构,所述聚碳酸酯二醇组合物在50°C时的熔融粘度为1000~10000mPa·s,下述通式(I)中的重复数n11的平均值为12以上。



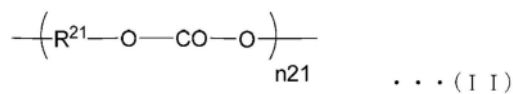
1. 一种聚碳酸酯二醇组合物,其含有聚碳酸酯二醇,所述聚碳酸酯二醇具有下述通式(I)所示的结构和下述通式(II)所示的聚碳酸酯结构,

相对于所述通式(I)所示的结构和所述通式(II)所示的聚碳酸酯结构的总质量,所述通式(I)所示的结构的含量为5质量%以上且40质量%以下,所述通式(II)所示的聚碳酸酯结构的含量为60质量%以上且95质量%以下,

所述聚碳酸酯二醇组合物在50℃时的熔融粘度为1000~10000mPa·s,下述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为12以上,



通式(I)中,R¹¹为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基或芳香族烷基,存在的多个R¹¹任选相同或不同;n₁₁为任意的整数,



通式(II)中,R²¹为碳原子数2以上且15以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基或芳香族烷基,存在的多个R²¹任选相同或不同;n₂₁为任意的整数。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,R¹¹为碳原子数2以上且6以下的2价的直链状脂肪族烷基、和/或、碳原子数3以上且6以下的2价的支链状脂肪族烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为70以下的范围。

4. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(I)所示的结构为聚氧亚烷基结构。

5. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(II)中的n₂₁的平均值为1以上且50以下的范围。

6. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量为300以上且10000以下。

7. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,聚碳酸酯二醇的数均分子量为500以上且5000以下。

8. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为15以上。

9. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为50以下。

10. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述聚碳酸酯二醇的至少一部分中,所述通式(II)中的R²¹为选自碳原子数2以上且15以下的2价的直链状和支链状的脂肪族烷基组成的组中的至少2种以上。

11. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,所述通式(I)中的R¹¹为直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烷基的结构在所述通式(I)所示的结构中的含量为60质量%以上且95质量%以下。

12. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯二醇组合物,所述通式(I)所示的结构的含量为10

质量%以上且35质量%以下。

13. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,通过差示扫描量热计而测得的玻璃化转变温度为-50℃以下。

14. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其在23℃时的性状为液态且透明。

15. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,通过凝胶渗透色谱而算出的所述聚碳酸酯二醇组合物的分子量计算结果之中,数均分子量(Mn)在1000以下的面积比(%)为7%以下。

16. 一种聚氨酯,其是使用权利要求1~15中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物而成的。

17. 一种合成皮革,其是依次层叠有基布、粘接层、中间层和表皮层的合成皮革,包含权利要求16所述的聚氨酯。

聚碳酸酯二醇组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯二醇组合物。

背景技术

[0002] 以往,聚氨酯树脂被用于合成皮革、人工皮革、粘接剂、家具用涂料、汽车用涂料等广泛领域。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、聚酯、聚碳酸酯。然而近年来,对耐热性、耐候性、耐水解性、耐溶剂性、耐防晒剂性、耐划伤性等聚氨酯树脂的耐受性的要求日益提高。

[0003] 根据非专利文献1,一般来说,作为多元醇成分,聚醚多元醇的粘度低。因此,使用了聚醚多元醇的聚氨酯虽然柔软性、耐水解性优异,但耐热性、耐候性差。另外,使用了聚酯多元醇的聚氨酯虽然耐热性、耐候性得以改善,但耐水解性差。与此相对,使用了聚碳酸酯多元醇的聚氨酯在耐热性、耐化学品性、耐水解性等耐久性方面呈现最佳的耐久级别。

[0004] 例如专利文献1公开了经济且简便地制造共聚聚碳酸酯二醇的方法。另外,例如专利文献2公开了聚碳酸酯二醇/聚醚嵌段共聚物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平3-252420号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2006-124486号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:“聚氨酯的材料选择、结构控制和改性事例集(日文:ポリウレタンの材料選定、構造制御と改質事例集)”第51项~第62项(株)技术信息协会出版、2014年12月第一版发行

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,聚碳酸酯多元醇的粘度高,在制造涂料、聚氨酯时需要大量的溶剂,使用专利文献1和专利文献2记载的聚碳酸酯二醇得到的聚氨酯树脂在对于低温柔软性、耐久性的要求物性而言严苛的用途中也存在改善的余地。

[0013] 因而,本发明是鉴于上述情况而进行的,其课题在于提供一种聚碳酸酯二醇组合物,其能够降低制造涂料、聚氨酯时的溶剂用量,能够得到低温柔软性优异、耐油酸性和耐湿热性优异的聚氨酯,另外,能够得到即便固体成分浓度高其成膜性也优异的涂料组合物。

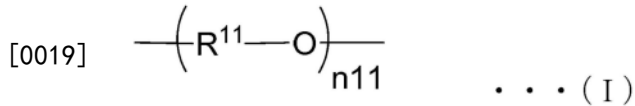
[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人反复深入研究的结果发现:聚碳酸酯二醇含有特定结构且将50℃时的熔融粘度设为特定范围的聚碳酸酯二醇组合物能够降低制造涂料、聚氨酯时的溶剂用量,能够得到低温柔软性优异、耐油酸性和耐湿热性优异的聚氨酯,另外,能够得到即便固体成分浓度高其成膜性也优异的涂料组合物,从而完成了本发明。

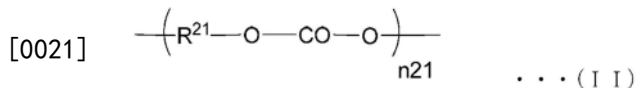
[0016] 即,本发明包括以下的方式。

[0017] [1]一种聚碳酸酯二醇组合物,其含有聚碳酸酯二醇,所述聚碳酸酯二醇具有下述通式(I)所示的结构和下述通式(II)所示的聚碳酸酯结构,

[0018] 所述聚碳酸酯二醇组合物在50℃时的熔融粘度为1000~10000mPa·s,下述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为12以上。



[0020] (通式(I)中,R¹¹为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个R¹¹任选相同或不同。n₁₁为任意的整数。)



[0022] (通式(II)中,R²¹为碳原子数2以上且15以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个R²¹任选相同或不同。n₂₁为任意的整数。)

[0023] [2]根据[1]所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,前述通式(I)中的重复数n₁₁的平均值为15以上。

[0024] [3]根据[1]或[2]所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,前述聚碳酸酯二醇的至少一部分中,前述通式(II)中的R²¹为选自自由碳原子数2以上且15以下的2价的直链状和支链状的脂肪族烃基组成的组中的至少2种以上。

[0025] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,前述通式(I)中的R¹¹为直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烃基的结构在前述通式(I)所示的结构中的含量为60质量%以上且95质量%以下。

[0026] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,相对于前述通式(I)所示的结构和前述通式(II)所示的聚碳酸酯结构的总质量,前述通式(I)所示的结构的含量为5质量%以上且40质量%以下,前述通式(II)所示的聚碳酸酯结构的含量为60质量%以上且95质量%以下。

[0027] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,通过差示扫描量热计而测得的玻璃化转变温度为-50℃以下。

[0028] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物,其在23℃时的性状为液态且透明。

[0029] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物,其中,通过凝胶渗透色谱而算出的前述聚碳酸酯二醇组合物的分子量计算结果之中,数均分子量(M_n)在1000以下的面积比(%)为7%以下。

[0030] [9]一种聚氨酯,其是使用[1]~[8]中任一项所述的聚碳酸酯二醇组合物而成的。

[0031] [10]一种合成皮革,其是依次层叠有基布、粘接层、中间层和表皮层的合成皮革,包含[9]所述的聚氨酯。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明的聚碳酸酯二醇组合物,能够削减在制造涂料、聚氨酯时使用的溶剂,能够得到低温柔软性优异、耐油酸性和耐湿热性优异的聚氨酯,另外,能够得到即便固体成

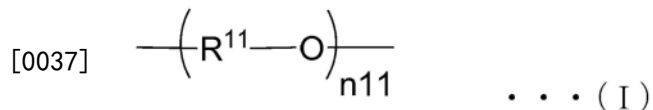
分浓度高其成膜性也优异的涂料组合物。

具体实施方式

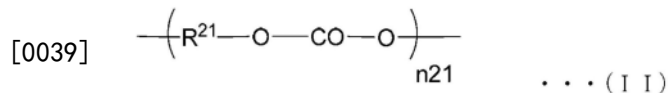
[0034] 以下,针对本具体实施方式(以下称为“本实施方式”),进行详细说明。需要说明的是,本发明不限于以下的记载,可以在其主旨范围内进行各种变形来实施。

[0035] [聚碳酸酯二醇组合物]

[0036] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物含有聚碳酸酯二醇,所述聚碳酸酯二醇在分子链内具有下述通式(I)所示的结构(以下有时称为“结构(I)”)和下述通式(II)所示的聚碳酸酯结构(以下有时称为“聚碳酸酯结构(II)”),下述通式(I)中的重复数 n_{11} 的平均值为12以上。



[0038] (通式(I)中, R^{11} 为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个 R^{11} 任选相同或不同。 n_{11} 为任意的整数。)



[0040] (通式(II)中, R^{21} 为碳原子数2以上且15以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个 R^{21} 任选相同或不同。 n_{21} 为任意的整数。)

[0041] [结构(I)]

[0042] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物中,相对于结构(I)和聚碳酸酯结构(II)的总质量,结构(I)的含量优选为5质量%以上且40质量%以下,更优选为10质量%以上且35质量%以下。

[0043] 通过使结构(I)的含量为上述下限值以上,从而存在聚碳酸酯二醇组合物的粘度变低的倾向。另外,通过使结构(I)的含量为上述上限值以下,从而能够得到耐化学品性、耐湿热性等耐久性更优异的聚氨酯,故而优选。

[0044] 本实施方式所使用的聚碳酸酯二醇中,结构(I)的末端结构是一个末端键合于碳酸酯基且另一个末端键合于羟基的末端结构、或者两个末端键合于碳酸酯基的末端结构、或者两个末端键合于羟基的末端结构。

[0045] 另外,本实施方式所使用的聚碳酸酯二醇中,结构(I)的末端结构可以是一个末端键合于碳酸酯基且另一个末端键合于羟基的末端结构与两个末端键合于碳酸酯基的末端结构的混合。

[0046] 接着,针对结构(I)的详情,以下进行说明。

[0047] (R^{11})

[0048] 通式(I)中, R^{11} 为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个 R^{11} 任选相同或不同。

[0049] 作为 R^{11} 中的2价的直链状脂肪族烃基,碳原子数为2以上且20以下,优选为2以上且12以下,更优选为2以上且6以下。

[0050] 作为 R^{11} 中的2价的直链状脂肪族烃基的具体例,没有特别限定,可列举出例如亚乙

基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、亚庚基、亚辛基等。

[0051] 作为 R^{11} 中的2价的支链状脂肪族烃基,碳原子数为3以上且20以下,优选为3以上且12以下,更优选为3以上且6以下。

[0052] 作为 R^{11} 中的2价的支链状脂肪族烃基的具体例,没有特别限定,可列举出例如亚异丙基、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、亚异辛基等。

[0053] 作为 R^{11} 中的2价的环状脂肪族烃基,碳原子数为6以上且20以下,优选为6以上且12以下,更优选为6以上且8以下。

[0054] 作为 R^{11} 中的2价的环状的脂肪族烃基的具体例,没有特别限定,可列举出例如亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基等。

[0055] 作为 R^{11} 中的2价的芳香族烃基,碳原子数为6以上且15以下,优选为6以上且12以下,更优选为6以上且10以下。

[0056] 作为 R^{11} 中的2价的芳香族烃基的具体例,没有特别限定,可列举出例如亚苯基、亚萘基等。

[0057] 其中,作为 R^{11} ,优选为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基(即亚烷基),更优选为碳原子数2以上且6以下的2价的直链状脂肪族烃基、和/或、碳原子数3以上且6以下的2价的支链状脂肪族烃基。尤其是,若 R^{11} 含有2价的支链状脂肪族烃基,则存在能够得到低温特性、以及耐化学品性和耐湿热性等耐久性更优异的聚氨酯的倾向。

[0058] 另外,通式(I)中的 R^{11} 为直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烃基的结构在通式(I)所示的结构中的含量优选为60质量%以上且95质量%以下,含量更优选为70~95质量%,若 R^{11} 为直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烃基的结构含有比例在前述范围内,则存在能够得到透明性优异、低温特性更优异的聚氨酯的倾向。

[0059] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯二醇中的通式(I)中的 R^{11} 为直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烃基的结构的比例可通过以下的方法来求出。

[0060] 将样品溶解于氘代氯仿(Aldrich公司制),得到3重量/vol%的溶液。向该溶液中添加作为化学位移基准的四甲基硅烷(TMS),针对所得溶液,使用日本电子公司制的JNM-ECA500来测定 $^1\text{H-NMR}$ 。在该测定中,将共振频率设为500MHz、累积次数设为128次、TMS信号设为0ppm,得到 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,可以由该谱图求出属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价的脂肪族烃基的结构的比例。

[0061] (n11)

[0062] 通式(I)中,n11表示结构(- R^{11} -O-)的重复数。通式(I)中,n11为任意的整数,但本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物整体中的n11的平均值为12以上,优选为12以上且70以下的范围,更优选为12以上且60以下的范围,特别优选为15以上且50以下的范围。

[0063] 通过使本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物整体中的n11的平均值为上述下限值以上,从而存在能够得到柔软性和低温柔软性更优异的聚氨酯的倾向。另外,通过使本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物整体中的n11的平均值为上述上限值以下,从而存在聚碳酸酯二醇组合物的粘度变为更低粘度的倾向。

[0064] 上述n11可如下求出:对聚碳酸酯二醇组合物进行碱分解而取出原料二醇成分,针

对该成分进行GC-MS测定、LC-MS测定和凝胶渗透色谱(GPC)测定。具体而言,可通过后述实施例记载的方法来求出。

[0065] 其中,作为结构(I),优选为聚氧亚烷基结构。

[0066] 作为结构(I)中包含的优选氧亚烷基的具体例,没有特别限定,可列举出例如氧亚乙基、氧基-1-甲基亚乙基、氧基四亚甲基、氧基-2,2-二甲基三亚甲基等。其中,优选为含有氧基-1-甲基亚乙基的结构,特别优选为氧基-1-甲基亚乙基和氧亚乙基。通过使结构(I)中包含的优选氧亚烷基为上述结构,从而存在下述倾向:聚碳酸酯二醇组合物因侧链甲基的导入而在常温下呈液态,作业性优异,另外,所得聚氨酯富有柔软性和低温特性。

[0067] 结构(I)包含氧基-1-甲基亚乙基和氧亚乙基时,相对于结构(I)的总质量,优选含有60质量%以上且95质量%以下的氧基-1-甲基亚乙基以及5质量%以上且40质量%以下的氧亚乙基。相对于结构(I)的总质量,通过使氧基-1-甲基亚乙基的比例为上述下限值以上,从而存在聚氨酯的低温特性优异的倾向,通过为上述上限值以下,从而存在制成聚氨酯薄膜时的断裂强度优异的倾向。

[0068] [聚碳酸酯结构(II)]

[0069] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物中,相对于结构(I)和聚碳酸酯结构(II)的总质量,聚碳酸酯结构(II)的含量优选为60质量%以上且95质量%以下,更优选为65质量%以上且90质量%以下。

[0070] 通过使聚碳酸酯结构(II)的含量为上述下限值以上,从而能够得到耐湿热性、耐化学品性等更优异的聚氨酯。另外,通过使聚碳酸酯结构(II)的含量为上述上限值以下,从而存在聚碳酸酯二醇组合物的粘度变为更低粘度的倾向。

[0071] 接着,针对聚碳酸酯结构(II)的详情,以下进行说明。

[0072] (R^{21})

[0073] 通式(II)中, R^{21} 为碳原子数2以上且15以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或芳香族烃基。存在的多个 R^{21} 任选相同或不同。

[0074] 作为 R^{21} 中的2价的直链状脂肪族烃基,碳原子数为2以上且15以下,优选为3以上且12以下,更优选为3以上且10以下。

[0075] 作为 R^{21} 中的碳原子数2以上且15以下的2价的直链状脂肪族烃基,具体而言,可列举出与上述 R^{11} 中例示的基团相同的基团。其中,从通用性的观点出发,优选为亚丁基、亚戊基或亚己基。

[0076] 作为 R^{21} 中的2价的支链状脂肪族烃基,碳原子数为3以上且15以下,优选为3以上且12以下,更优选为3以上且10以下。

[0077] 作为 R^{21} 中的碳原子数2以上且15以下的2价的支链状脂肪族烃基,具体而言,可列举出与上述 R^{11} 中例示的基团相同的基团。其中,从通用性的观点出发,优选为亚异戊基或亚异己基。

[0078] 作为 R^{21} 中的2价的环状脂肪族烃基,碳原子数为3以上且15以下,优选为6以上且15以下,更优选为6以上且10以下。

[0079] 作为 R^{21} 中的2价的环状的脂肪族烃基的具体例,可列举出与上述 R^{11} 中例示的基团相同的基团。其中,从通用性的观点出发,优选为亚环己基。

[0080] 作为 R^{21} 中的2价的芳香族烃基,碳原子数为6以上且15以下,优选为6以上且12以

下,更优选为6以上且10以下。

[0081] 作为 R^{21} 中的2价的芳香族羟基的具体例,可列举出与上述 R^{11} 中例示的基团相同的基团。

[0082] 其中,作为 R^{21} ,优选为碳原子数3以上且10以下的2价的直链状脂肪族羟基、或者、碳原子数3以上且10以下的2价的支链状脂肪族羟基,更优选为碳原子数4以上且6以下的2价的直链状脂肪族羟基,进一步优选为亚丁基和亚己基的2价的直链状脂肪族羟基。

[0083] 另外,本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物优选前述聚碳酸酯二醇的至少一部分中通式(II)中的 R^{21} 为选自由碳原子数2以上且15以下的2价的直链状和支链状的脂肪族羟基组成的组中的至少2种以上。该情况下,存在能够得到在常温下为液态的聚碳酸酯二醇组合物的倾向。

[0084] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯二醇中的通式(II)中的 R^{21} 的组成可通过以下的方法来确定。

[0085] 首先,向100ml茄型烧瓶中量取1g样品,投入乙醇30g、氢氧化钾4g,得到混合物。将所得混合物用100℃的油浴加热1小时。将前述混合物冷却至室温后,向前述混合物中添加1~2滴作为指示剂的酚酞,用盐酸进行中和。其后,将前述混合物用冰箱冷却3小时,通过过滤而去除已沉淀的盐后,利用下述分析条件对滤液进行气相色谱(以下表述为GC)分析。根据通过GC分析而得到的二醇化合物的面积值,能够确定聚碳酸酯二醇中的通式(II)中的 R^{21} 的组成。

[0086] (n21)

[0087] 通式(II)中,n21表示碳酸酯结构(- R^{21} -O-CO-O-)的重复数。n21为任意的整数,本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物整体中的n21的平均值优选为1以上且50以下的范围,更优选为2以上且50以下的范围,进一步优选为3以上且30以下的范围,特别优选为4以上且20以下的范围。

[0088] n21可如下求出:将聚碳酸酯二醇组合物进行碱分解并取出原料二醇成分,针对该成分,进行GC-MS测定、LC-MS测定和GPC测定。具体而言,可通过后述实施例记载的方法来求出。

[0089] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物中,通式(I)所示的结构的含量和聚碳酸酯结构(II)的含量可通过例如以下(1)~(4)所示的方法来测定。

[0090] (1) 将聚碳酸酯二醇组合物在醇性氢氧化钾溶液中进行碱水解,使二醇成分再生。

[0091] (2) 以酚酞作为指示剂,添加盐酸进行中和。

[0092] (3) 滤取所析出的盐,对滤液进行凝胶渗透色谱(以下有时简称为GPC)测定。

[0093] (4) 由另行制作的标准曲线求出滤液中的通式(I)所示结构的两个末端为羟基的二醇的浓度。由其浓度算出通式(I)所示结构的两个末端为羟基的二醇的质量,除以碱水解中使用的聚碳酸酯二醇组合物的质量,由此得到的值即为通式(I)所示结构的两个末端为羟基的二醇的含量。

[0094] 另外,聚碳酸酯二醇组合物中的通式(I)所示结构的末端结构是:一个末端键合于碳酸酯基(-O-CO-O-)且另一个末端键合于羟基(-OH)的末端结构、两个末端键合于碳酸酯基(-O-CO-O-)的末端结构、或者两个末端键合于羟基(-OH)的末端结构。

[0095] 另外,聚碳酸酯二醇组合物中的具有通式(I)所示结构的分子的两个末端为羟基。

[0096] 聚碳酸酯二醇组合物中包含的具有聚碳酸酯结构的分子的两个末端为羟基。即,聚碳酸酯二醇组合物中包含的具有聚碳酸酯结构的分子为聚碳酸酯二醇。也存在如下情况:由于在制造聚碳酸酯二醇组合物时使用的各种原料中的杂质、在制造聚碳酸酯二醇组合物时副产的末端结构等,或者,为了控制聚碳酸酯二醇组合物在使用用途中的氨基甲酸酯化反应速度、状态,而将末端羟基的一部分转换成不与异氰酸酯基反应的烷基、芳基等。本实施方式中还考虑到这种情况,还包括上述聚碳酸酯二醇的末端基团严格来说并非两个末端的100摩尔%均为羟基的情况。从该观点出发,羟基相对于末端基团总摩尔量的比例优选为90摩尔%以上、更优选为95摩尔%以上。

[0097] 聚碳酸酯二醇组合物中包含的聚碳酸酯二醇的两个末端结构可按照例如日本特许第3874664号公报(参考文献1)记载的测定末端伯OH比率的方法来确认。其中,作为回收馏分的溶剂,除了乙醇之外,可以使用四氢呋喃、丙酮、甲醇等溶剂。

[0098] [50℃时的熔融粘度]

[0099] 利用E型粘度计对本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物进行测定而得到的50℃时的熔融粘度(以下简称为“50℃时的熔融粘度”)为1000~10000mPa·s,优选为2000~9600mPa·s,进一步优选为2500~9600mPa·s。

[0100] 通过将50℃时的熔融粘度设为上述下限值以上,从而存在用使用了本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的涂料、聚氨酯形成涂膜时可抑制相斥、表面凹凸的倾向,成膜性优异。通过将50℃时的熔融粘度设为上述上限值以下,从而能够削减在制造涂料、聚氨酯时使用的溶剂量。此处,“相斥”是指例如涂料在基材表面被排斥的拒水之类的现象。

[0101] 将50℃时的熔融粘度控制至上述范围的方法没有特别限定,可通过例如调节通式(I)所示的结构和聚碳酸酯结构(II)的比例、聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量来实现。

[0102] 呈现如下倾向:通式(I)所示的结构的比例越多,则50℃时的熔融粘度变得越低,聚碳酸酯结构(II)的比例越多,则50℃时的熔融粘度变得越高。

[0103] 通过聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量来调整粘度时,聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量越小,则50℃时的熔融粘度变得越小,聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量越大,则50℃时的熔融粘度变得越大。

[0104] 本实施方式中使用的聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量优选为300以上且10000以下,更优选为400以上且10000以下,进一步优选为850以上且3000以下。

[0105] 若本实施方式中使用的聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量高,则存在虽然50℃时的熔融粘度变高但制成聚氨酯时的柔软性变得良好的倾向,另外,若本实施方式中使用的聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量低,则存在50℃时的熔融粘度变低、但因氨基甲酸酯键含量增加而导致柔软性差的倾向。

[0106] 本实施方式中,数均分子量可使用后述实施例记载的方法,由聚碳酸酯二醇组合物的羟值来计算。

[0107] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0108] 针对本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物,利用差示扫描量热计(以下有时简称为“DSC”)而测得的玻璃化转变温度(Tg)优选为-50℃以下、更优选为-55℃以下、更优选为-57℃以上。通过使本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的玻璃化转变温度(Tg)为上述上限值以下,从而存在制成聚氨酯时的低温条件下的柔软性提高的倾向。本实施方式的聚碳酸酯二

醇组合物的玻璃化转变温度(Tg)的下限值没有特别限定,可列举出例如-90℃。

[0109] 作为获得玻璃化转变温度(Tg)为前述范围的聚碳酸酯二醇组合物的方法,没有特别限定,可列举出例如综合考虑通式(I)所示的结构和聚碳酸酯结构(II)的比例、种类、数均分子量等条件并进行调整的方法。

[0110] [性状]

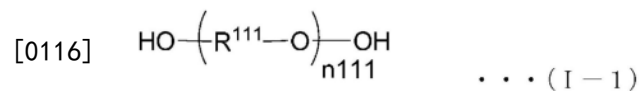
[0111] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物在23℃时的性状优选为液态且透明。通过使本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物在作为常温的23℃时为液态且透明,从而在用作涂料的构成成分时,即便用于透明涂料,其白浊也少,因此,用途受限的情况少。

[0112] 作为获得23℃时的性状为液态且透明的聚碳酸酯二醇组合物的方法,没有特别限定,可列举出例如适当选择聚碳酸酯二醇组合物的原料种类和量的方法。

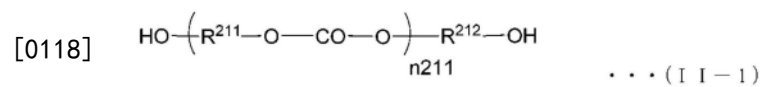
[0113] 透明性的评价没有特别限定,可利用例如基于积分球式光电光度法的浊度计进行测定。

[0114] <聚碳酸酯二醇组合物的制造方法>

[0115] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物可通过使用下述通式(I-1)所示的醚二醇(以下有时称为“醚二醇(I-1)”)和下述通式(II-1)所示的聚碳酸酯二醇(以下有时称为“聚碳酸酯二醇(II-1)”),并进行酯交换反应来获得。



[0117] (通式(I-1)中,R¹¹¹与上述R¹¹相同。n₁₁₁与上述n₁₁相同。)



[0119] (通式(I-1)中,R²¹¹和R²¹²分别与上述R²¹相同。n₂₁₁与上述n₂₁相同。)

[0120] [醚二醇(I-1)]

[0121] 作为用于制造本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的醚二醇(I-1),只要是具有上述通式(I-1)所示结构的醚二醇即可。其中,作为醚二醇(I-1),优选为具有两个末端伯羟基的聚氧亚烷基二醇。醚二醇(I-1)市售有各种分子量的制品,也可以使用这种市售品。作为醚二醇(I-1)的市售品,可列举出例如三洋化成工业公司制的“NEWPOL”系列、“PRIMEPOL”系列、“SANNIX”系列;日油公司制的“PRONON”系列;AGC公司制的“PREMINOL”、“EXCENOL”系列;三菱化学公司制的“PTMG”系列等聚氧亚烷基二醇等。

[0122] 醚二醇(I-1)的数均分子量没有特别限定,优选为400以上且3000以下,更优选为600以上且2000以下。通过使制造中使用的醚二醇(I-1)的数均分子量为上述下限值以上,从而能够进一步降低原料醚二醇(I-1)的用量。进而,存在由本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物得到的聚氨酯的耐湿热性和耐化学品性进一步提高的倾向。通过使制造中使用的醚二醇(I-1)的数均分子量为上述上限值以下,从而存在进一步抑制本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的结晶性的倾向。

[0123] [聚碳酸酯二醇(II-1)]

[0124] 作为用于制造本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的聚碳酸酯二醇(II-1),只要是具有上述通式(II-1)所示结构的聚碳酸酯二醇即可。作为聚碳酸酯二醇(II-1)的制造方法,没有特别限定,也可以采用公知方法。例如,使碳酸酯化合物与二醇化合物在酯交换催

化剂的存在下发生反应,能够得到聚碳酸酯二醇(II-1)。

[0125] (碳酸酯化合物)

[0126] 作为用于制造聚碳酸酯二醇(II-1)的碳酸酯化合物,不限于于以下的化合物,可列举出例如碳酸亚烷基酯、碳酸二烷基酯、碳酸二芳基酯等。

[0127] 作为碳酸亚烷基酯,没有特别限定,可列举出例如碳酸亚乙酯、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。

[0128] 作为碳酸二烷基酯,没有特别限定,可列举出例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等。

[0129] 作为碳酸二芳基酯,没有特别限定,可列举出例如碳酸二苯酯等。

[0130] 其中,作为用于制造聚碳酸酯二醇(II-1)的碳酸酯化合物,优选为碳酸亚烷基酯,更优选为碳酸亚乙酯。

[0131] (二醇化合物)

[0132] 作为用于制造聚碳酸酯二醇(II-1)的二醇化合物,不限于于以下的化合物,可列举出例如直链状二醇、支链状二醇、环状二醇、具有芳香环的二醇。

[0133] 作为直链状二醇,没有特别限定,可列举出例如乙二醇、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、1,12-十二烷二醇等。

[0134] 作为支链状二醇,没有特别限定,可列举出例如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-戊二醇等。

[0135] 作为环状二醇,没有特别限定,可列举出例如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)丙烷等。

[0136] 作为具有芳香环的二醇,没有特别限定,可列举出例如对苯二甲醇、四氯对苯二甲醇、1,4-双(羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基乙氧基)苯基)丙烷等。

[0137] 其中,优选为碳原子数3以上且10以下的直链状二醇或支链状二醇,更优选为1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或1,6-己二醇,进一步优选为1,4-丁二醇、1,6-己二醇。

[0138] [聚碳酸酯二醇组合体和聚碳酸酯二醇(II-1)的制造条件]

[0139] 制造作为原料的聚碳酸酯二醇(II-1)时,可以使用酯交换反应催化剂。作为催化剂,可以从通常的酯交换反应催化剂中选择。

[0140] 作为酯交换反应催化剂,没有特别限定,可列举出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。

[0141] 作为碱金属和碱土金属的盐,没有特别限定,可列举出例如碳酸盐、含氮硼酸盐、与有机酸形成的碱性盐等。

[0142] 作为碱金属,没有特别限定,可列举出例如锂、钠、钾等。

[0143] 作为碱土金属,没有特别限定,可列举出例如镁、钙、锶、钡等。

[0144] 另外,作为使用了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,可列举出例如除碱金属和碱土金属之外的金属、及其盐、其醇盐和包含该金属的有机化合物等。

[0145] 作为除碱金属和碱土金属之外的金属的具体例,没有特别限定,可列举出例如铝、

[0160] 然而,例如使用市场上广泛使用的1,6-己二醇而得到的均聚系聚碳酸酯二醇通常在常温下为固体。因此,存在通过该均聚系聚碳酸酯二醇与醚二醇(I-1)的酯交换反应而得到的聚碳酸酯二醇组合物在常温下也为固体的倾向。

[0161] 另一方面,例如使用1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇中的任意两种而得到的共聚系聚碳酸酯二醇在常温下为液体。因此,存在通过该共聚系聚碳酸酯二醇与醚二醇(I-1)的酯交换反应而得到的聚碳酸酯二醇组合物在常温下也为液体的倾向。

[0162] 用于制造本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的聚碳酸酯二醇(II-1)的数均分子量没有特别限定,优选为500以上且5000以下,更优选为1000以上且3000以下。

[0163] 通过使聚碳酸酯二醇(II-1)的数均分子量为上述下限值以上,从而存在对聚碳酸酯二醇组合物期待的性能进一步提高的倾向。另一方面,通过使聚碳酸酯二醇(II-1)的数均分子量为上述上限值以下,从而存在能够更有效地抑制聚碳酸酯二醇组合物的高粘度化、处理性进一步提高的倾向。

[0164] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的制造方法没有特别限定,优选通过使用醚二醇(I-1)与聚碳酸酯二醇(II-1)进行的酯交换反应来制造。

[0165] 具体而言,酯交换反应可通过将醚二醇(I-1)与聚碳酸酯二醇(II-1)混合,并边加热边搅拌来实施。

[0166] 酯交换反应的温度没有特别限定,优选为120°C以上且200°C以下,更优选为140°C以上且180°C以下。

[0167] 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二醇组合物的着色。

[0168] 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,考虑到它们的蒸气压力等,可通过某种程度的加压来更高效地促进酯交换反应。

[0169] [数均分子量1000以下的面积比(%)]

[0170] 针对本实施方式中使用的聚碳酸酯二醇组合物,利用GPC测定而算出的分子量计算结果之中,数均分子量为1000以下的面积比(%)优选为7%以下,更优选为6%以下。该数均分子量为1000以下的面积比(%)的下限值没有特别限定,例如为0.5%。若该数均分子量为1000以下的面积比(%)在前述范围内,则存在所得聚氨酯的柔软性进一步提高的倾向。作为控制聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量的方法,优选的是:例如,在少量的作为聚碳酸酯二醇(II-1)原料的二醇的存在下,使用聚碳酸酯二醇(II-1)和醚二醇(I-1),同时进行酯交换反应和解聚;在1种或2种以上醚二醇(I-1)的存在下,进行酯交换反应等。

[0171] 酯交换反应的进行和结束可通过GPC测定来确认。随着酯交换反应的进行,源自作为原料的醚二醇(I-1)的峰经时性地逐渐变小,该峰消失,由此可确认在作为原料的聚碳酸酯二醇(II-1)的末端、聚合物链的内部键合有源自醚二醇(I-1)的结构。

[0172] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的制造方法中,在上述酯交换反应之前,作为前处理,可以实施对所使用的原料进行脱水处理的工序等。

[0173] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的制造方法中,在上述酯交换反应之后,作为后处理,可以进行添加对于酯交换反应催化剂而言的前述催化剂毒物的工序等。

[0174] 作为本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物,也可以含有作为原料的醚二醇(I-1)和聚碳酸酯二醇(II-1)。本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物中,这些化合物的含量是任意的,优选为1质量%以上且99质量%以下,更优选为5质量%以上且95质量%以下,进一步优选为10质量%以上且80质量%以下。另外,可以在不损害效果的范围内进一步含有作为聚碳酸酯二醇(II-1)原料的二醇化合物。这些化合物的测定方法可通过LC-MS测定进行测定。

[0175] [用途]

[0176] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物可作用用于与多异氰酸酯发生反应的聚氨酯的原料,该聚氨酯的耐化学品性、耐热性、耐候性优异,因此,可广泛用于泡沫、弹性体、涂料、涂布剂、粘合剂、粘接剂、人工皮革、合成皮革、水系聚氨酯涂料等。进而,可用于聚酯、聚酰亚胺的改性剂等用途。

[0177] [聚氨酯]

[0178] 本实施方式的聚氨酯是使用上述聚碳酸酯二醇组合物而成的。

[0179] 制造本实施方式的聚氨酯的方法可以使用通常制造聚氨酯的公知的聚氨酯化反应条件。

[0180] 作为其例子,有如下方法:将上述聚碳酸酯二醇组合物、除此之外的多元醇、多异氰酸酯和扩链剂一并混合并使其反应的方法(以下有时称为“一步法”);首先使上述聚碳酸酯二醇组合物、除此之外的多元醇和多异氰酸酯发生反应而制备两个末端为异氰酸酯基的预聚物后,使该预聚物与扩链剂反应的方法(以下有时称为“预聚物法”)等。

[0181] 本实施方式的聚氨酯中包含的异氰酸酯化合物只要作为固化剂发挥作用,就没有特别限定,使用在末端具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

[0182] 作为这种异氰酸酯化合物,没有特别限定,可列举出例如链状脂肪族二异氰酸酯、环状脂肪族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯、具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物、以及这些异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯化改性品和缩二脲化改性品等。

[0183] 作为链状脂肪族二异氰酸酯,没有特别限定,可列举出例如六亚甲基二异氰酸酯和三甲基六亚甲基二异氰酸酯等。

[0184] 作为环状脂肪族二异氰酸酯,没有特别限定,可列举出例如异佛尔酮二异氰酸酯等。

[0185] 作为芳香族二异氰酸酯,没有特别限定,可列举出例如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下有时简称为“MDI”)、苯二亚甲基二异氰酸酯和萘二异氰酸酯等。

[0186] 作为具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,没有特别限定,可列举出例如三苯基甲烷-4,4'-4"-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酰基苯、2,4,6-三异氰酰基甲苯和4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等。

[0187] 异氰酸酯化合物可以使用市售品,也可以使用公知方法来合成。

[0188] 异氰酸酯化合物的含量只要根据作为主剂的多元醇的羟基的摩尔量来适当调整即可。具体而言,异氰酸酯化合物的异氰酸酯基相对于聚碳酸酯二醇的羟基的摩尔比(NCO/OH)例如可以设为0.2以上且5.0以下,例如可以设为0.4以上且3.0以下,例如可以设为0.5以上且2.0以下。若NCO/OH为上述下限值以上,则存在能够得到更强韧的涂膜的倾向。另一方面,若NCO/OH为上述上限值以下,则存在涂膜的平滑性进一步提高的倾向。

[0189] 另外,制造本实施方式的聚氨酯时使用的扩链剂没有特别限定,可列举出例如通

常的多元醇和多胺等。

[0190] 作为多元醇,没有特别限定,可列举出例如直链状二醇、支链状二醇、环状二醇、具有芳香环的二醇等。

[0191] 作为直链状二醇,没有特别限定,可列举出例如乙二醇、1,3-丙二醇、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、1,12-十二烷二醇等。

[0192] 作为支链状二醇,没有特别限定,可列举出例如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-戊二醇等。

[0193] 作为环状二醇,没有特别限定,可列举出例如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)-丙烷等。

[0194] 作为具有芳香环的二醇,没有特别限定,可列举出例如对苯二甲醇、四氯对苯二甲醇、1,4-双(羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基乙氧基)苯基)丙烷等。

[0195] 作为多胺,没有特别限定,可列举出例如羟胺类、多胺类等。

[0196] 作为羟胺类,没有特别限定,可列举出例如N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等。

[0197] 作为多胺类,没有特别限定,可列举出例如乙二胺、1,3-二氨基丙烷、六亚甲基二胺、三乙烯四胺、二乙烯三胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2-羟基乙基丙二胺、二-2-羟基乙基乙二胺、二-2-羟基乙基丙二胺、2-羟基丙基乙二胺、二-2-羟基丙基乙二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺、亚甲基双(邻氯苯胺)、苯二甲胺、二苯基二胺、甲苯二胺、胼、哌嗪、N,N'-二氨基哌嗪等。

[0198] 这些扩链剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0199] 本实施方式的合成皮革是依次层叠有基布、粘接层、中间层和表皮层的合成皮革,其包含上述聚氨酯。本实施方式的合成皮革中,上述聚氨酯优选包含在粘接层和/或中间层中,本实施方式的合成皮革通过包含上述聚氨酯,从而能够削减制造时使用的有机溶剂量,故而优选。

[0200] [涂料或涂布剂组合物]

[0201] 本实施方式的涂料或涂布剂组合物(涂料)是使用上述聚碳酸酯二醇组合物而成的。

[0202] 作为使用上述聚碳酸酯二醇组合物来制造涂料或涂布剂组合物(涂料)的方法,可以使用业界公知的制造方法。可以制造例如下述组合物:将由上述聚碳酸酯二醇组合物得到的涂料主剂与包含多异氰酸酯的固化剂在即将涂布之前进行混合的双组分型溶剂系涂布组合物;包含使上述聚碳酸酯二醇与多异氰酸酯反应而得到的具有异氰酸酯末端基团的氨基甲酸酯预聚物的单组分型溶剂系涂布组合物;包含使上述聚碳酸酯二醇、有机多异氰酸酯和扩链剂反应而得到的聚氨酯树脂的单组分型溶剂系涂布组合物。

[0203] 本实施方式的涂料或涂布剂组合物(涂料)中,例如,可以根据各种用途而添加固化促进剂(催化剂)、流平剂、填充剂、分散剂、阻燃剂、染料、有机或无机颜料、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。

[0204] 作为固化促进剂(催化剂),没有特别限定,可列举出例如单胺、二胺、以及三胺、环状胺、醇胺、醚胺、金属催化剂等通常使用的物质。

[0205] 作为单胺,没有特别限定,可列举出例如三乙基胺、N,N-二甲基环己基胺等。作为二胺,没有特别限定,可列举出例如四甲基乙二胺等。

[0206] 作为醇胺,没有特别限定,可列举出例如二甲基乙醇胺等。

[0207] 作为金属催化剂,没有特别限定,可列举出例如乙酸钾、2-乙基己酸钾、乙酸钙、辛酸铅、二月桂酸二丁基锡、辛酸锡、新癸酸铋、碳酸氧铋、2-乙基己酸铋、辛酸锌、新癸酸锌、磷、磷杂苯(phosphorine)等。

[0208] 作为有机溶剂的具体例,没有特别限定,可列举出例如酰胺系溶剂、亚砷系溶剂、酮系溶剂、醚系溶剂、酯系溶剂、碳酸酯溶剂、芳香族烃系溶剂等。

[0209] 这些有机溶剂可以单独使用,也可以以2种以上的混合溶剂的形式使用。

[0210] 实施例

[0211] 以下,列举出具体的实施例和比较例,更具体地说明本实施方式,但本实施方式只要不超过其主旨,就完全不限于这些实施例和比较例。本实施例中,只要没有特别记载,“份”和“%”就基于质量基准。

[0212] 后述实施例和比较例中的物性和评价通过以下示出的方法进行测定和评价。

[0213] [物性1]羟值

[0214] 聚碳酸酯二醇(组合物)的羟值通过以下的方法来测定。

[0215] 首先,使用容量瓶,向乙酰酐12.5g中添加吡啶而成为50mL,制备乙酰化试剂。接着,向100mL的茄型烧瓶中精密称量样品2.5g。接着,用全容吸移管向前述茄型烧瓶中添加乙酰基化试剂5mL和甲苯10mL后,安装冷却管,以100°C将前述茄型烧瓶中的溶液搅拌加热1小时。接着,用全容吸移管向前述茄型烧瓶中添加蒸馏水2.5mL后,进一步将前述茄型烧瓶中的溶液加热搅拌10分钟。将前述茄型烧瓶中的溶液冷却2~3分钟后,向前述茄型烧瓶中添加乙醇12.5mL。接着,向前述茄型烧瓶中投入2~3滴酚酞作为指示剂,用0.5mol/L的醇性氢氧化钾进行滴定。接着,将乙酰基化试剂5mL、甲苯10mL和蒸馏水2.5mL投入至100mL茄型烧瓶中,将前述茄型烧瓶中的溶液加热搅拌10分钟后,同样进行滴定(空白试验)。根据该结果,通过下述式(i)来计算聚碳酸酯二醇(组合物)的羟值。

[0216] 羟值(mg-KOH/g) = $\{(F-E) \times 28.05 \times f\} / G \dots (i)$

[0217] 需要说明的是,式(i)中,E表示样品的滴定量(mL),F表示空白试验的滴定量(mL),G表示样品质量(g),f表示滴定液的因子。

[0218] [物性2]数均分子量(A)

[0219] 聚碳酸酯二醇(组合物)的数均分子量(A)使用下述式(ii)并通过[物性1]中求出的羟值来计算。

[0220] 数均分子量(A) = $2 / (H \times 10^{-3} / 56.11) \dots (ii)$

[0221] 需要说明的是,式(ii)中,H表示聚碳酸酯二醇(组合物)的羟值(mg-KOH/g)。

[0222] [物性3]数均分子量(B)(凝胶渗透色谱(GPC)测定)

[0223] 以聚碳酸酯二醇组合物的浓度达到0.2质量%的方式用四氢呋喃(以下记作THF)进行调整,得到样品。针对所得样品,使用下述GPC装置,测定按照标准聚苯乙烯换算计的聚碳酸酯二醇组合物的数均分子量(B)。其后,由聚碳酸酯二醇组合物的分子量计算结果求出

数均分子量(Mn)为1000以下的面积比(%)。

[0224] GPC装置:东曹公司制HLC-8320

[0225] 柱:TSKgel G4000H 1根

[0226] G3000H 1根

[0227] G2000H 2根

[0228] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0229] 流速:1.0mL/min

[0230] 柱温度:40℃

[0231] RI检测器:RI(装置内置HLC-8320)

[0232] [物性4]熔融粘度的测定

[0233] 将聚碳酸酯二醇组合物预先加热至50℃后,使用E型粘度计(东机产业公司制、TVE-22HT、锥体:No.6),以50℃测定聚碳酸酯二醇组合物的熔融粘度。

[0234] [物性5]玻璃化转变温度(Tg)的测定

[0235] 将聚碳酸酯二醇组合物约10g封入至铝制锅中,使用差示扫描量热计(DSC7000X、日立高新科技公司制),在氮气气氛下,进行以每分钟20℃的速度从30℃升温至100℃、以每分钟5℃的速度从100℃降温至-100℃、以每分钟5℃的速度从-100℃升温至100℃的升降温操作,求出第二次升温时的拐点作为玻璃化转变温度(Tg)。

[0236] [物性6]聚碳酸酯二醇组合物的性状确认

[0237] 将加热至80℃的聚碳酸酯二醇组合物投入至透明样品瓶中,通过目视来观察冷却至23℃为止的状态。将样品瓶倾斜时即便轻微但只要有流动性的情况就判断为液态。

[0238] [物性7]聚碳酸酯二醇中的结构(I)的重复数(n11)的平均值和聚碳酸酯结构(II)的重复数(n21)的平均值

[0239] n11和n21的平均值如下求出:对聚碳酸酯二醇组合物进行碱分解并取出原料二醇成分,针对该成分进行GC-MS测定、LC-MS测定和凝胶渗透色谱(GPC)测定来求出。

[0240] [评价1]聚氨酯的玻璃化转变温度(Tg)

[0241] 从聚氨酯薄膜中切出宽度10mm、长度40mm、厚度0.4mm的试验片。使用粘弹性测定装置(日立高新科技公司制、[TA7000系列、DMA7100]),将试验片设置成夹具间距离为20mm,边以5℃/分钟从-100℃升温至100℃边进行粘弹性的测定。由该测定结果读取tanδ的峰,求出聚氨酯的玻璃化转变温度(Tg)。

[0242] [评价2]常温拉伸试验

[0243] 按照JIS K6301(2010),由聚氨酯薄膜制作宽度10mm、长度100mm、厚度约0.1mm的短条状试验片。针对所制作的试验片,使用拉伸试验机(ORIENTEC公司制、制品名“TENSILON、RTE-1210型”),在夹具间距离为20mm、拉伸速度为100mm/分钟条件下,以23℃的温度(相对湿度55%)实施拉伸试验,测定试验片伸长100%时的应力(100%模量)。100%模量越低则评价为柔软性越优异。

[0244] [评价3]低温拉伸试验

[0245] 按照JIS K6301(2010),由聚氨酯薄膜制作宽度10mm、长度100mm、厚度约0.1mm的短条状试验片。在带有恒温槽(ORIENTEC公司制、“TLF-R3T-E-W型”)的拉伸试验机(ORIENTEC公司制、制品名“TENSILON、RTE-1210型”)中,以夹具间距离为20mm的条件设置所

制作的试验片。接着,将试验片以-20℃静置5分钟后,在拉伸速度为100mm/分钟的条件下实施试验片的拉伸试验,测定试验片伸长100%时的应力(100%模量)。100%模量越低则评价为柔软性越优异。

[0246] [评价4]耐化学品性试验(耐油酸性试验)

[0247] 作为耐化学品性,使用油精进行耐油酸性评价。

[0248] 由聚氨酯薄膜切出1cm×10cm的试验片。利用精密天平测定试验片的质量后,投入至装有油酸50mL作为试验溶剂的容量250mL的玻璃瓶中,在80℃且氮气气氛下的恒温槽中静置24小时。在试验后,取出试验片,将表背用纸制擦拭纸轻轻擦拭后,利用精密天平进行质量测定,算出与试验前相比的质量变化率(增加率(溶胀率(%)))。质量变化率接近0%则表示耐油酸性良好。

[0249] [评价5]耐湿热性的评价

[0250] 由聚氨酯薄膜制作宽度10mm、长度100mm、厚度约100μm的短条状样品。针对所制作的样品,利用ESPEC公司制的恒温恒湿器、制品名“PR-1J”,在温度85℃、湿度85%的条件下进行10天的加热。针对加热后的样品,与上述<常温拉伸试验>同样地测定断裂强度,求出其保持率(%)。

[0251] 保持率=加热后的断裂强度/加热前的断裂强度×100

[0252] [评价6]耐热性的评价

[0253] 由聚氨酯薄膜制作宽度10mm、长度100mm、厚度约100μm的短条状样品。针对所制作的样品,利用二叶科学公司制的多重安全式干燥器、制品名“MS0-45TP”,以120℃的温度进行7天的加热。针对加热后的样品,与上述<常温拉伸试验>同样地测定断裂强度,求出其保持率(%)。

[0254] 保持率=加热后的断裂强度/加热前的断裂强度×100

[0255] [评价7]涂膜成膜性的评价

[0256] 在玻璃板(JIS R3202、2mm×100mm×150mm)的两端粘贴必要张数的再剥离性纸制粘合带作为间隔物。接着,将根据后述应用例而制造的各种涂料组合物滴加至前述玻璃板的上部,以干燥膜厚达到30~40μm的方式,使用玻璃棒(直径8mm)进行涂布。接着,在23℃且50%RH的气氛下养护15分钟。接着,以140℃烧粘20分钟进行干燥,得到涂膜。

[0257] <评价基准>

[0258] ○:表示涂膜表面平滑

[0259] △:表示在涂膜表面略微观察到条纹、凹凸、相斥

[0260] ×:表示在涂膜表面观察到少许条纹、凹凸、相斥

[0261] 需要说明的是,表中和本文中的简写如下所示。

[0262] E-1:聚氧丙二醇(三洋化成工业公司制、“NEWPOL PE-61”(商品名)、数均分子量:约2000、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族烷基的结构的比例:88%)

[0263] E-2:聚氧四亚甲基二醇(三菱化学公司制、“PTMG2000”(商品名)、数均分子量:约2000、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族烷基的结构的比例:0%)

[0264] E-3:聚氧丙二醇(富士胶片和光纯药公司制、聚丙二醇、二醇型、2,000(商品名)、数均分子量:约2000、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族烷基的结构的比例:100%)

[0265] E-4:聚氧四亚甲基二醇(BASF公司制、PolyTHF250(商品名)、数均分子量:250、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族羟基的结构的比例:0%)

[0266] E-5:聚氧四亚甲基二醇(三菱化学公司制、“PTMG850”(商品名)、数均分子量:850、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族羟基的结构的比例:0%)

[0267] E-6:聚氧丙二醇(日油公司制、“PRONON#102”(商品名)、数均分子量:约1250、属于直链状和/或支链状的碳原子数3的2价脂肪族羟基的结构的比例:90%)

[0268] [合成例1]聚碳酸酯二醇P-1的制造

[0269] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的1L玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,5-戊二醇230g、1,6-己二醇250g和碳酸亚乙酯400g后,投入四正丁醇钛0.0468g作为催化剂。将反应器浸渍于180℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以165℃的反应温度反应12小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至180℃后,将压力缓缓降低,进而进行3小时的反应,得到常温下为液体的聚碳酸酯二醇P-1(466g)。所得聚碳酸酯二醇P-1的羟值为55.2mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-1的数均分子量为2033。

[0270] [合成例2]聚碳酸酯二醇P-2的制造

[0271] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的1L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,6-己二醇270g、1,4-丁二醇250g和碳酸亚乙酯445g后,投入四正丁醇钛0.0960g作为催化剂。将反应器浸渍于140~160℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以90~160℃的反应温度反应20小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至180℃后,将压力缓缓降低,进而进行8小时的反应,得到在常温下为液体的聚碳酸酯二醇P-2(462g)。所得聚碳酸酯二醇P-2的羟值为55.8mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-2的数均分子量为2010。

[0272] [合成例3]聚碳酸酯二醇P-3的制造

[0273] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的3L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入2-甲基-1,3-丙二醇550g、1,4-丁二醇423g和碳酸亚乙酯952g后,投入四正丁醇钛0.1925g作为催化剂。将反应器浸渍于170℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以155℃的反应温度反应25小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至170℃后,将压力缓缓降低,进而进行5小时的反应,得到在常温下为液体的聚碳酸酯二醇P-3(577g)。

[0274] 所得聚碳酸酯二醇P-3的羟值为53.0mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-3的数均分子量为2117。

[0275] [合成例4]聚碳酸酯二醇P-4的制造

[0276] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的3L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,3-丙二醇383g和碳酸亚乙酯444g后,投入四正丁醇钛0.040g作为催化剂。将反应器浸渍至油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以160~175℃的反应温度反应18小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至185℃后,将压力缓缓降低,进而进行6小时的反应,得到在常温下为液体的聚碳酸酯二醇P-4(290g)。

[0277] 所得聚碳酸酯二醇P-4的羟值为56.2mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-4的数均分子量为1996。

[0278] [合成例5]聚碳酸酯二醇P-5的制造

[0279] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的1L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入3-甲基-1,5-戊二醇255g、1,6-己二醇254g和碳酸亚乙酯380g后,投入四正丁醇钛0.0468g作为催化剂。将反应器浸渍于180℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以165℃的反应温度反应12小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至180℃后,将压力缓缓降低,进而进行3小时的反应,得到在常温下为液体的聚碳酸酯二醇P-5(466g)。所得聚碳酸酯二醇P-5的羟值为56.4mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-5的数均分子量为1989。

[0280] [合成例6]聚碳酸酯二醇P-6的制造

[0281] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的1L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,4-丁二醇335g、1,10-癸二醇195g和碳酸二甲酯405g后,投入四正丁醇钛0.0936g作为催化剂。将反应器浸渍于170℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以160℃的反应温度反应10小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至185℃后,将压力缓缓降低,进而进行2小时的反应,得到在常温下为蜡状(固体)的聚碳酸酯二醇P-6(399g)。所得聚碳酸酯二醇P-6的羟值为56.3mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-6的数均分子量为1992。

[0282] [合成例7]聚碳酸酯二醇P-7的制造

[0283] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的1L的玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,6-己二醇536g和碳酸亚乙酯400g后,投入四正丁醇钛0.0475g作为催化剂。将反应器浸渍于180℃的油浴中,边抽取馏出液的一部分,边以165℃的反应温度反应12小时。接着,将反应器直接连接于凝缩器,将油浴的温度提升至180℃后,将压力缓缓降低,进而进行3小时的反应,得到在常温下为固体的聚碳酸酯二醇P-7(468g)。所得聚碳酸酯二醇P-7的羟值为55.2mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇P-7的数均分子量为2033。

[0284] [实施例1]聚碳酸酯二醇组合物A-1的制造

[0285] 向具备搅拌装置的1L玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入合成例1中得到的聚碳酸酯二醇P-1 90质量份(360g)和聚氧丙二醇E-1(三洋化成工业公司制、“NEWPOL PE-61”(商品名)、数均分子量:约2000)10质量份(40g)。接着,将它们边搅拌边加热,作为反应器内温度,以约145℃维持13小时。接着,按照相对于四正丁醇钛以质量比计达到1.3倍量的方式添加二丁基磷酸,作为反应器内温度,以115℃加热处理3小时,由此得到聚碳酸酯二醇组合物A-1。需要说明的是,关于酯交换反应,针对反应溶液经时性地进行凝胶渗透色谱(以下有时简称为“GPC”)测定,经时性地确认源自原料的峰的出现和源自产物的峰的出现,由此确认该反应的进行等。并且,针对最终得到的聚碳酸酯二醇组合物,根据原料的投料量,几乎定量性地发生反应,通过GPC的经时测定也确认到具有与其对应的结构。

[0286] 通过上述方法来测定所得聚碳酸酯二醇组合物A-1的各物性。将结果示于表1。所得聚碳酸酯二醇组合物A-1的羟值为55.5mgKOH/g。另外,所得聚碳酸酯二醇组合物A-1的数均分子量为2021。

[0287] [实施例2~19]

[0288] 除了分别如表1和2记载那样地变更各原料的种类、投料量之外,全部利用与实施例1相同的条件和方法来进行反应,得到实施例2~19的聚碳酸酯二醇组合物A-2~A-19。通

过上述方法来测定所得聚碳酸酯二醇组合物A-2~A-19的各物性。将结果示于表1和2。

[0289] [比较例1~4]

[0290] 除了分别如表3记载那样地变更各原料的种类、投料量之外,全部利用与实施例1相同的条件和方法来进行反应,得到比较例1~4的聚碳酸酯二醇组合物等B-1~B-4。通过上述方法来测定所得聚碳酸酯二醇组合物等B-1~B-4的各物性。将结果示于表3。

[0291] [表1]

	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	实施例8
聚碳酸酯二醇组合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
醚二醇(I-1)	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2
聚碳酸酯二醇(II-1)	P-1	P-1	P-1	P-2	P-2	P-2	P-2	P-1
结构(I)的重复数(n11)的平均	35.4	35.4	35.4	35.4	35.4	35.4	35.4	27.7
聚碳酸酯结构(II)的重复数(n21)的平均	14.9	14.9	14.9	15.3	15.3	15.3	15.3	14.9
投料量(I-1)[g]	40	80	120	40	80	120	140	40
投料量(II-1)[g]	360	320	280	360	320	280	260	360
(I-1)/(II-1)的质量比	10/90	20/80	30/70	10/90	20/80	30/70	35/65	10/90
23°C下的性状	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	微油液体
50°C熔融粘度[mPa.s]	9100	5650	3320	9380	6000	3600	2800	9820
玻璃化转变温度[°C]	-56.1	-59	-61.2	-55.9	-58.9	-60.9	-61.8	-58.7
GPC面积比(Mn1000以下)[%]	5.7	5.3	5.6	5.5	5.6	5.3	5.4	6
羟值[mgKOH/g]	55.5	55.8	55.8	56.1	56	55.8	55.9	54.6

[0293] [表2]

	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19
聚碳酸酯二醇组合物	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
醚二醇(I-1)	E-2	E-3	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-6	E-6	E-6
聚碳酸酯二醇(II-1)	P-2	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-1	P-7	P-7	P-1	P-1
结构(I)的重复数(n11)的平均	27.7	34.4	35.4	35.4	35.4	35.4	35.4	27.7	22.2	22.2	22.2
聚碳酸酯结构(II)的重复数(n21)的平均	15.3	15.3	17.2	19.6	13.9	15.1	14.9	13.1	13.1	14.9	14.9
投料量(I-1)[g]	120	102	120	120	120	120	182	80	80	40	80
投料量(II-1)[g]	280	298	280	280	280	280	221	320	320	360	320
(I-1)/(II-1)的质量比	30/70	25/75	30/70	30/70	30/70	30/70	45/55	20/80	20/80	10/90	20/80
23°C下的性状	白油液体	透明液体	透明液体	透明液体	透明液体	白色固体	透明液体	白色固体	白色固体	透明液体	透明液体
50°C熔融粘度[mPa.s]	10000	6830	7160	7820	4630	5490	1650	9800	4800	5280	4750
玻璃化转变温度[°C]	-63.3	-59.2	-46.8	-50	-53.4	-53	-62.2	-60.1	-60.1	-59	-60.2
GPC面积比(Mn1000以下)[%]	6.1	7.1	5.8	5.5	5.9	5.8	5.3	6.0	6.3	6.1	6.2
羟值[mgKOH/g]	54.8	55.6	52.2	54.6	55.2	55.5	55.8	55.8	61.9	58.4	61.8

[0295] [表3]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
聚碳酸酯二醇组合物等	B-1	B-2	B-3	B-4
醚二醇 (I-1)	E-4	-	E-2	E-5
聚碳酸酯二醇 (II-1)	P-2	P-2	-	P-7
结构 (I) 的重复数 (n11) 的平均	3.5	-	27.7	11.8
聚碳酸酯结构 (II) 的 重复数 (n21) 的平均	15.3	15.3	-	13.1
[0296] 投料量 (I-1) [g]	198	-	300	329
投料量 (II-1) [g]	53	300	-	470
(I-1)/(II-1) 的质量比	32/68	0/100	100/0	41/59
23°C 下的性状	透明液体	透明液体	白色固体	蜡状
50°C 熔融粘度 [mPa.s]	890	13000	835	1200
玻璃化转变温度 [°C]	-61.9	-53.3	-80.9	-65.5
GPC 面积比 (Mn1000 以下) [%]	7.8	5	4.9	5.5
羟值 [mgKOH/g]	134	55.8	58	86.7

[0297] [应用例1-1]聚氨酯薄膜PA-1的合成

[0298] 向设置有热电偶和冷却管的500ml可分离烧瓶中投入聚碳酸酯二醇组合物A-1 38g、二甲基甲酰胺(以下有时简称为DMF) 224g、1%二月桂酸二丁基锡甲苯溶液0.26g(相对于MDI与聚碳酸酯二醇组合物的总质量为50ppm),用40°C的油浴进行加热。在氮气气氛下边以100rpm搅拌烧瓶内的溶液,边向烧瓶内滴加MDI 14.8g(相对于聚碳酸酯二醇组合物的OH [mol]为3.09倍[mol]),进而,将烧瓶内的溶液搅拌1.5小时左右。对异氰酸酯基浓度进行分析,确认消耗了理论量,得到预聚物。接着,向烧瓶内分次添加由残留异氰酸酯算出的必要量的1,4-丁二醇(1,4-BD) 3.2g。将烧瓶内的溶液搅拌约1小时后,添加乙醇约1g,进而,将烧瓶内的溶液搅拌30分钟,得到数均分子量为71600的聚氨酯溶液。

[0299] 使用0.8mm厚的涂抹器,在玻璃板(JIS R3202、2mm×100mm×150mm)上,将所得聚氨酯溶液滴加至板上部,以干燥膜厚达到50~150μm的方式进行涂布,在表面温度为60°C的加热板上使其干燥2小时,接着在80°C的烘箱中使其干燥12小时。进而,在23°C、55%RH的恒温恒湿下静置12小时以上,得到聚氨酯薄膜PA-1。针对所得聚氨酯薄膜PA-1,利用上述方法供于各种物性的评价。将评价结果示于表4。

[0300] [应用例2-1~19-1]

[0301] 在应用例1-1的聚氨酯薄膜的制造中,将使用的聚碳酸酯二醇组合物变更为实施例2~19中制造的聚碳酸酯二醇组合物A-2~A-19,除此之外,利用与应用例1-1相同的条件进行反应,得到聚氨酯薄膜PA-2~PA-19。针对所得聚氨酯薄膜PA-2~PA-19,利用上述方法供于各种物性的评价。将评价结果示于表4和5。

[0302] [应用比较例1-1~4-1]

[0303] 在应用例1-1的聚氨酯薄膜的制造中,将使用的聚碳酸酯二醇组合物等变更为比

较例1~4中制造的聚碳酸酯二醇组合物等B-1~B-4,除此之外,利用与应用例1-1相同的条件进行反应,得到聚氨酯薄膜PB-1~PB-4。针对所得聚氨酯薄膜PB-1~PB-3,利用上述方法供于各种物性的评价。将评价结果示于表4和5。

[0304] [表4]

[0305]

	应用例 1-1	应用例 2-1	应用例 3-1	应用例 4-1	应用例 5-1	应用例 6-1	应用例 7-1	应用例 8-1
聚氨酯薄膜	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8
聚碳酸酯二醇组合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
数均分子量Mn	71600	68000	79200	64600	68500	67200	70200	69900
Mw/Mn	4	3.6	3.8	4.5	4.1	3.3	3.4	4.2
玻璃化转变温度[°C]	-12.1	-14	-15.9	-11.5	-13.8	-15.7	-16.1	-10.1
100%模量 /23°C[MPa]	4	3.5	2.6	4.1	3.3	2.5	2.3	4.2
100%模量 /-20°C[MPa]	24.1	20.9	13.4	23.4	19.1	13.4	11.1	25.5
耐油性试验 -溶胀率[%]	11	13.3	19.4	11.1	14.4	16.2	19.4	25.1
耐湿热性试验 -保持率[%]	77.2	66.4	55.3	78.1	68.6	60.5	55.2	78.5
耐热性试验 -保持率[%]	80.8	76.2	70.2	81.1	77.2	73.8	71.9	77.5

[0306] ※Mw/Mn:重均分子量/数均分子量

[0307] [表5]

[0308]

	应用例 9-1	应用例 10-1	应用例 11-1	应用例 12-1	应用例 13-1	应用例 14-1	应用例 15-1	应用例 16-1	应用例 17-1	应用例 18-1	应用例 19-1
聚氨酯薄膜	PA-9	PA-10	PA-11	PA-12	PA-13	PA-14	PA-15	PA-16	PA-17	PA-18	PA-19
聚碳酸酯二醇组合物	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
数均分子量Mn	72400	69000	73500	69800	76100	79200	73200	71200	73000	77500	78000
Mw/Mn	3.2	3.9	4.2	4.1	4.1	4.2	3.6	4.2	4.2	3.8	3.6
玻璃化转变温度[°C]	-10.9	-8.8	-12.9	-12.8	-13.1	-13.1	-17.5	-10.5	-13.6	-12.2	-13.5
100%模量 /23°C[MPa]	3.6	4.1	3.6	3.6	3.5	3.2	2.1	4.2	4.7	4.3	4.5
100%模量 /-20°C[MPa]	15.4	25.1	24	24.3	21.3	20.6	12.1	24.8	21.1	25.3	19.2
耐油性试验 -溶胀率[%]	28.5	20.5	14.2	14	20.2	25.4	36.8	29.8	22.2	14.1	18.2
耐湿热性试验 -保持率[%]	55.3	63.5	60.1	62.1	50.3	49.6	41.1	55	56	68.1	59.8
耐热性试验 -保持率[%]	61.8	72.8	73.2	72.8	69.8	68.6	55	70.2	71.2	76.2	71.1

[0309] ※Mw/Mn:重均分子量/数均分子量

[0310] [表6]

[0311]

	应用比较例 1-1	应用比较例 2-1	应用比较例 3-1	应用比较例 4-1
聚氨酯薄膜	PB-1	PB-2	PB-3	PB-4
聚碳酸酯二醇组合物等	B-1	B-2	B-3	B-4
数均分子量Mn	74600	86000	94000	75000
Mw/Mn	3.8	3.5	2.5	4.1
玻璃化转变温度[°C]	-11.3	-6.3	-44.5	-11.8
100%模量 /23°C[MPa]	4.9	5.8	4	5.2
100%模量 /-20°C[MPa]	26.5	28.1	4.2	26.4
耐油性试验 -溶胀率[%]	35.8	5.1	119	33.6
耐湿热性试验 -保持率[%]	62.1	91.3	28.3	42.2
耐热性试验 -保持率[%]	58.2	88.5	31.1	56.2

[0312] ※Mw/Mn:重均分子量/数均分子量

[0313] [应用例1-2]涂料组合物的制造

[0314] 分别量取实施例1中得到的聚碳酸酯二醇组合物A-116.8g、以NCO/OH的摩尔比达到1.0的方式量取作为固化剂的多异氰酸酯(旭化成公司制、“TKA-100”(商品名)、NCO含有率为21.7%)3.2g、以及以固体成分达到70%的方式量取作为溶剂的乙酸丁酯8.6g,进行混合而得到涂料组合物。针对所得涂料组合物,利用上述方法制作涂膜,并进行成膜性的评价。将评价结果示于表7。

[0315] [应用例2-2~19-2]

[0316] 在应用例1-2的涂料组合物的制造中,将所使用的聚碳酸酯二醇组合物变更为实施例2~19中制造的聚碳酸酯二醇组合物A-2~A-19,除此之外,利用与应用例1-2相同的条件,得到各涂料组合物。针对所得各涂料组合物,利用上述方法制作涂膜,进行成膜性的评价。将评价结果示于表7和8。

[0317] [应用比较例1-2~4-2]

[0318] 在应用例1-2的涂料组合物的制造中,将所使用的聚碳酸酯二醇组合物等变更为比较例1~4中制造的聚碳酸酯二醇组合物等B-1~B-4,除此之外,利用与应用例1-2相同的条件,得到各涂料组合物。针对所得各涂料组合物,利用上述方法制作涂膜,进行成膜性的评价。将评价结果示于表9。

[0319] [表7]

[0320]

	应用例 1-2	应用例 2-2	应用例 3-2	应用例 4-2	应用例 5-2	应用例 6-2	应用例 7-2	应用例 8-2
聚碳酸酯二醇组合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
成膜性(固体成分70%)	○	○	○	○	○	○	○	○

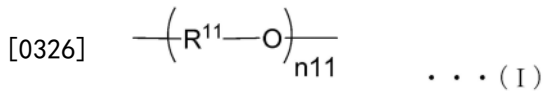
[0321] [表8]

	应用例 9-2	应用例 10-2	应用例 11-2	应用例 12-2	应用例 13-2	应用例 14-2	应用例 15-2	应用例 16-2	应用例 17-2	应用例 18-2	应用例 19-2	
[0322]	聚碳酸酯二醇组合物	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
	成膜性 (固体成分70%)	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○

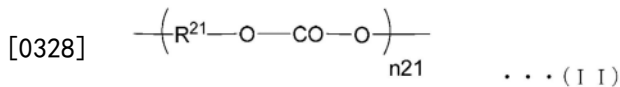
[0323] [表9]

	应用比较例 1-2	应用比较例 2-2	应用比较例 3-2	应用比较例 4-2	
[0324]	聚碳酸酯二醇组合物等	B-1	B-2	B-3	B-4
	成膜性 (固体成分70%)	△	×	×	△

[0325] 由表1~9所示的结果可知:含有具有下述通式(I)所示的结构(结构(I))和下述通式(II)所示的聚碳酸酯结构(聚碳酸酯结构(II))的聚碳酸酯二醇,且50°C时的熔融粘度为1000~10000mPa·s、下述通式(I)中的重复数n11的平均值为12以上的实施例1~19的聚碳酸酯二醇组合物能够降低在制造涂料、聚氨酯时的溶剂用量,能够得到低温柔软性优异、耐油酸性和耐湿热性优异的聚氨酯,另外,能够得到即便固体成分浓度高其成膜性也优异的涂料组合物。



[0327] (通式(I)中,R¹¹为碳原子数2以上且20以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基或芳香族烷基。存在的多个R¹¹任选相同或不同。n11为任意的整数。)



[0329] (通式(II)中,R²¹为碳原子数2以上且15以下的2价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基或芳香族烷基。存在的多个R²¹任选相同或不同。n21为任意的整数。)

[0330] 尤其是可知:在通式(I)中的R¹¹为2价的支链状脂肪族烷基(例如亚异丙基)的情况下,能够得到低温柔软性更优异、耐油酸性和耐湿热性更优异的聚氨酯,另外,能够得到即便固体成分浓度高其成膜性也更优异的涂料组合物。

[0331] 根据表1~9所示的结果,结构(I)的重复数n11的平均值为12以上且70以下的数、聚碳酸酯结构(II)的重复数n21的平均值为1以上且50以下的数的聚碳酸酯二醇组合物(实施例1~19)与不具有上述构成的聚碳酸酯二醇组合物(比较例2)相比,在制成聚氨酯时的低温柔软性良好。

[0332] 另外,根据实施例1~3的比较和实施例4~7的比较,可观察到如下倾向:关于聚碳酸酯二醇组合物,随着结构(I)的含量上升,50°C的熔融粘度降低,适合于涂料、聚氨酯的高固体化。

[0333] 另外,根据实施例1~3、15的比较,可观察到如下倾向:随着聚碳酸酯二醇组合物中的结构(I)的含量上升,所得聚氨酯的柔软性、低温特性提高。

[0334] 另外,根据实施例1~3、15的比较,可观察到如下倾向:随着聚碳酸酯二醇组合物中的结构(I)的含量减少,聚氨酯的耐油酸性、耐湿热性等耐久性提高。

[0335] 综上可确认:本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物的粘度低,因此,能够得到耐油酸性和耐湿热性的耐久性优异的聚氨酯。

[0336] 本申请基于2019年10月15日申请的日本专利申请(日本特愿2019-188929号),将

其内容作为参照而援引至此。

[0337] 产业上的可利用性

[0338] 本发明的聚碳酸酯二醇组合物在例如制造涂料、聚氨酯时能够高固体化,作为涂料、聚碳酸酯系聚氨酯的原料是有用的。另外,使用本发明的聚碳酸酯二醇组合物而制造的聚氨酯具有低温柔软性、耐久性优异的优点,可以在弹性纤维、合成或人工皮革、涂料、高性能弹性体等广泛领域中适合地利用。