



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115151588 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 04

(21) 申请号 202180016760.X

(22) 申请日 2021.10.01

(30) 优先权数据

2020-171511 2020.10.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/036481 2021.10.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/075225 JA 2022.04.14

(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 李茂家

(51) Int.Cl.

C08G 18/44 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

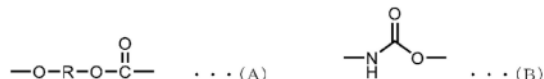
权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

聚碳酸酯多元醇组合物

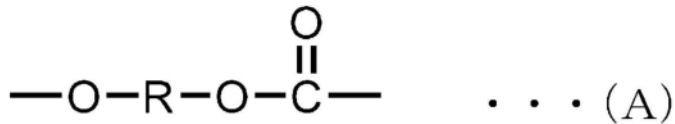
(57) 摘要

本发明的目的在于,提供能够形成与DPM的相容性优异且干燥性优异的涂料组合物、以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜的聚碳酸酯多元醇组合物。一种聚碳酸酯多元醇组合物,其包含未改性聚碳酸酯多元醇和改性聚碳酸酯多元醇,所述未改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构,所述改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构和下述式(B)所示的氨基甲酸酯结构,组合物中的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,由下述式(II)算出的官能团数量为2.00~10.00。官能团数量=Mn×OHV/56.11/1000... (II)。

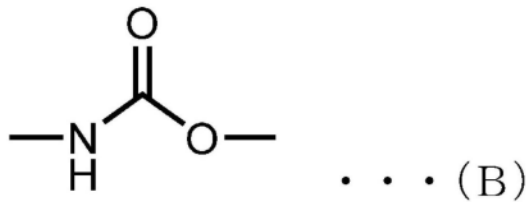


1. 一种聚碳酸酯多元醇组合物,其包含未改性聚碳酸酯多元醇和改性聚碳酸酯多元醇,所述未改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构,所述改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构和下述式(B)所示的氨基甲酸酯结构,

组合物中的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,  
由下述式(II)算出的官能团数量为2.00~10.00,



式(A)中,R表示任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烃基、支链状脂肪族烃基或环状脂肪族烃基,或者任选含有杂原子的二价的芳香族烃基;



官能团数量 =  $M_n \times \text{OHV} / 56.11 / 1000 \cdots$  (II),

式(II)中, $M_n$ 表示通过GPC测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量,OHV表示聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其羟值为5~700mgKOH/g。

3. 根据权利要求1或2所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其APHA为100以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,在通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自所述式(A)所示的碳酸酯结构的、波数 $1743\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PA,将主要源自所述式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB时,PB/PA的值为0.05~1.00。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,在通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自所述式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB,将主要源自羟基的、波数 $3000\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为POH时,PB/POH的值为1.00~5.00。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,所述改性聚碳酸酯多元醇具有环状结构。

7. 根据权利要求6所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,所述环状结构为异氰脲酸酯环。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,所述未改性聚碳酸酯多元醇和/或所述改性聚碳酸酯多元醇具有亲水性结构。

9. 根据权利要求8所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,所述亲水性结构为非离子系亲水基团。

10. 根据权利要求8所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,所述亲水性结构为阴离子系

亲水基团。

11. 根据权利要求8~10中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其能够分散在水中。

12. 一种涂料,其包含权利要求1~11中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物。

13. 根据权利要求12所述的涂料,其中,所述涂料为水系涂料。

14. 一种涂覆剂,其包含权利要求1~11中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物。

15. 根据权利要求14所述的涂覆剂,其中,所述涂覆剂为水系涂覆剂。

16. 一种聚氨酯,其是使用权利要求1~11中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。

17. 一种水系聚氨酯,其是使用权利要求1~11中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。

18. 一种人工皮革,其是使用权利要求16所述的聚氨酯或权利要求17所述的水系聚氨酯而得到的。

19. 一种合成皮革,其是使用权利要求16所述的聚氨酯或权利要求17所述的水系聚氨酯而得到的。

20. 一种涂料,其是使用权利要求16所述的聚氨酯或权利要求17所述的水系聚氨酯而得到的。

21. 一种涂覆剂,其是使用权利要求16所述的聚氨酯或权利要求17所述的水系聚氨酯而得到的。

22. 一种涂膜,其由权利要求12、13和20中任一项所述的涂料或者权利要求14、15和21中任一项所述的涂覆剂得到。

23. 一种薄膜,其由权利要求12、13和20中任一项所述的涂料或者权利要求14、15和21中任一项所述的涂覆剂得到。

## 聚碳酸酯多元醇组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯多元醇组合物。

### 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、聚酯、聚碳酸酯。然而近年来,对于耐热性、耐候性、耐水解性、耐溶剂性、耐防晒剂性、耐损伤性等聚氨酯树脂的耐受性的要求正在提高。

[0003] 一般来说,已知的是:与使用聚醚、聚酯得到的聚氨酯树脂相比,使用聚碳酸酯多元醇作为多元醇成分的聚氨酯树脂的耐湿热性、耐溶剂性、耐防晒剂性、耐损伤性等更优异。例如,专利文献1中公开了使用1,5-戊二醇和1,6-己二醇作为二醇成分的聚碳酸酯多元醇。另外,例如专利文献2中公开了使用1,4-丁二醇和1,6-己二醇的聚碳酸酯多元醇。另外,例如专利文献3中公开了一种耐紫外线吸收剂性聚氨酯组合物,其包含羟基末端预聚物和固化剂,所述羟基末端预聚物包含多异氰酸酯(A)、氨基醇(B)和多元醇(C)作为单体单元,且具有异氰脲酸酯环结构。另外,例如专利文献4中公开了一种皮革状片,其特征在于,具有使用氨基甲酸酯树脂组合物而形成的表皮层(C)、粘接层(D)和支承体层(E),所述氨基甲酸酯树脂组合物含有在至少一个末端具有两个以上羟基的氨基甲酸酯树脂(A)和水性介质(B)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2001/090213号

[0007] 专利文献2:国际公开第2009/063767号

[0008] 专利文献3:日本特开2017-048320号公报

[0009] 专利文献4:国际公开第2013/027489号

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,例如与使用聚醚、聚酯作为多元醇成分的涂料组合物相比,使用聚碳酸酯多元醇作为多元醇成分的涂料组合物在干燥中需要时间,存在干燥工序变长的倾向。另外,在使用聚碳酸酯多元醇作为多元醇成分的聚氨酯中,有时也无法应对近年来聚氨酯树脂所期待的耐久性要求。上述专利文献1和专利文献2中,均未针对制成涂料组合物时的干燥性进行说明,尚有改善的余地。

[0012] 另外,一般来说,具有氨基甲酸酯基的多元醇使用作为溶解力高的有机溶剂的二甲基甲酰胺、甲乙酮等。但是,从防止健康受损的观点出发,要避免使用具有致癌性的二甲基甲酰胺、作为有害物质的甲乙酮等溶剂,寻求替换成不属于致癌性、毒物和有害物质的二丙二醇单甲基醚(以下有时简称为“DPM”)等。上述专利文献3和专利文献4中均未提及具有

氨基甲酸酯基的聚碳酸酯多元醇在DPM等中的溶解性,尚有改善的余地。

[0013] 因而,本发明的目的在于,提供能够形成与DPM的相容性优异且干燥性优异的涂料组合物、以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜的聚碳酸酯多元醇组合物。

[0014] 用于解决问题的方案

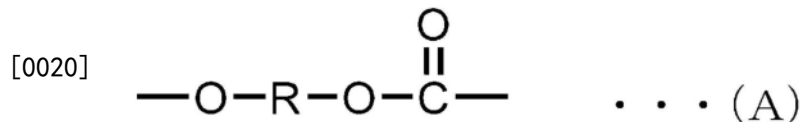
[0015] 本发明人为了解决上述课题而反复进行深入研究,结果发现:具有特定结构且具有特定物性的聚碳酸酯多元醇组合物能够形成与DPM的相容性优异且干燥性优异的涂料组合物、以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的构成如下所示。

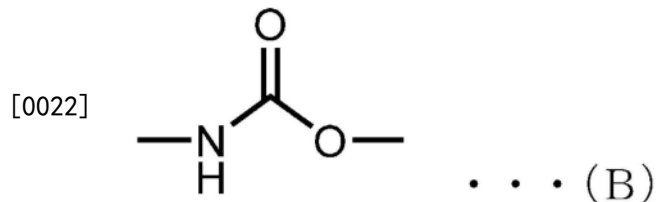
[0017] [1]一种聚碳酸酯多元醇组合物,其包含未改性聚碳酸酯多元醇和改性聚碳酸酯多元醇,所述未改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构,所述改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构和下述式(B)所示的氨基甲酸酯结构,

[0018] 组合物中的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,

[0019] 由下述式(II)算出的官能团数量为2.00~10.00。



[0021] (式(A)中,R表示任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烃基、支链状脂肪族烃基或环状脂肪族烃基,或者任选含有杂原子的二价芳香族烃基。)



[0023] 官能团数量 =  $M_n \times \text{OHV} / 56.11 / 1000 \quad \dots \quad (\text{II})$

[0024] (式(II)中, $M_n$ 表示通过GPC测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量,OHV表示聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。)

[0025] [2]根据[1]所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其羟值为5~700mgKOH/g。

[0026] [3]根据[1]或[2]所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其APHA为100以下。

[0027] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,在通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自前述式(A)所示的碳酸酯结构的、波数 $1743\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PA,将主要源自前述式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB时,PB/PA的值为0.05~1.00。

[0028] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,在通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自前述式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB,将主要源自羟基的、波数 $3000\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为POH时,PB/POH的值为1.00~5.00。

[0029] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,前述改性聚碳酸

酯多元醇具有环状结构。

[0030] [7]根据[6]所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,前述环状结构为异氰脲酸酯环。

[0031] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,前述未改性聚碳酸酯多元醇和/或前述改性聚碳酸酯多元醇具有亲水性结构。

[0032] [9]根据[8]所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,前述亲水性结构为非离子系亲水基团。

[0033] [10]根据[8]所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其中,前述亲水性结构为阴离子系亲水基团。

[0034] [11]根据[8]~[10]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物,其能够分散在水中。

[0035] [12]一种涂料,其包含[1]~[11]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物。

[0036] [13]根据[12]所述的涂料,其中,前述涂料为水系涂料。

[0037] [14]一种涂覆剂,其包含[1]~[11]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物。

[0038] [15]根据[14]所述的涂覆剂,其中,前述涂覆剂为水系涂覆剂。

[0039] [16]一种聚氨酯,其是使用[1]~[11]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。

[0040] [17]一种水系聚氨酯,其是使用[1]~[11]中任一项所述的聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。

[0041] [18]一种人工皮革,其是使用[16]所述的聚氨酯或[17]所述的水系聚氨酯而得到的。

[0042] [19]一种合成皮革,其是使用[16]所述的聚氨酯或[17]所述的水系聚氨酯而得到的。

[0043] [20]一种涂料,其是使用[16]所述的聚氨酯或[17]所述的水系聚氨酯而得到的。

[0044] [21]一种涂覆剂,其是使用[16]所述的聚氨酯或[17]所述的水系聚氨酯而得到的。

[0045] [22]一种涂膜,其由[12]、[13]和[20]中任一项所述的涂料或者[14]、[15]和[21]中任一项所述的涂覆剂得到。

[0046] [23]一种薄膜,其由[12]、[13]和[20]中任一项所述的涂料或者[14]、[15]和[21]中任一项所述的涂覆剂得到。

[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明,可提供能够形成与DPM的相容性优异且干燥性优异的涂料组合物、以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜的聚碳酸酯多元醇组合物。

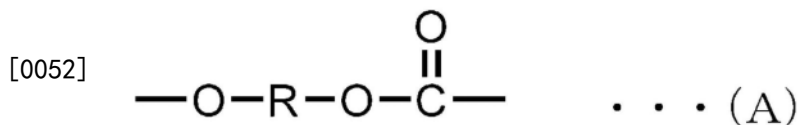
## 具体实施方式

[0049] 以下,针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。

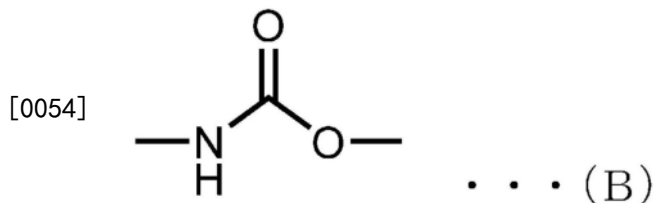
[0050] [聚碳酸酯多元醇组合物]

[0051] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物包含未改性聚碳酸酯多元醇和改性聚碳酸酯多元醇,所述未改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构,所述改性聚碳酸酯多元醇含有下述式(A)所示的碳酸酯结构和下述式(B)所示的氨基甲酸酯结构,组合物中

的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,由下述式(II)算出的官能团数量为2.00~10.00。



[0053] (式(A)中,R表示任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烃基、支链状脂肪族烃基或环状脂肪族烃基,或者任选含有杂原子的二价的芳香族烃基。)



[0055] 官能团数量 =  $M_n \times \text{OHV} / 56.11 / 1000 \dots$  (II)

[0056] (式(II)中, $M_n$ 表示通过GPC测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量,OHV表示聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。)

[0057] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物通过包含未改性聚碳酸酯多元醇和改性聚碳酸酯多元醇,所述未改性聚碳酸酯多元醇含有上述式(A)所示的碳酸酯结构,所述改性聚碳酸酯多元醇含有上述式(A)所示的碳酸酯结构和上述式(B)所示的氨基甲酸酯结构,且组合物中的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,由上述式(II)算出的官能团数量为2.00~10.00,从而能够形成与DPM的相容性优异、干燥性优异的涂料组合物,以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜。

[0058] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物含有未改性的聚碳酸酯多元醇。

[0059] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物通过含有未改性的聚碳酸酯多元醇,从而存在能够降低聚碳酸酯多元醇组合物的粘度、减少溶剂量、防止健康受损、保护环境的倾向,存在与DPM的相容性优异的倾向。

[0060] 作为聚碳酸酯多元醇组合物中的未改性聚碳酸酯多元醇的分析方法,没有特别限定,可列举出例如利用GPC(凝胶渗透色谱)进行分级/分取的方法;NMR测定、磁性梯度NMR测定和FT-IR测定。另外,根据源自碳酸酯基的结构有无、源自氨基甲酸酯基的结构有无及其比率等,能够确认未改性聚碳酸酯多元醇的存在。

[0061] 未改性聚碳酸酯多元醇与改性聚碳酸酯多元醇的含量比优选在后述PB/PA的值的范围内或PB/POH的值的范围内,更优选在PB/PA的值的范围内和PB/POH的值的范围内。

[0062] 作为用于使本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物中含有未改性聚碳酸酯多元醇的制造方法,没有特别限定,可列举出例如下述1)~2)。

[0063] 1) 在小于 $\text{NCO}/\text{OH}=0.5$ 的范围内制造作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法。

[0064] 2) 向改性聚碳酸酯多元醇中添加作为原料的聚碳酸酯多元醇的方法。

[0065] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物优选的是:组合物中的化合物整体的末端基团总量的90摩尔%以上为羟基,末端基团总量的92~100摩尔%为羟基,更优选的是:末端基团总量的95~100摩尔%为羟基。

[0066] 若本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的末端基团中的羟基的量在前述范围内,则能够形成与DPM的相容性优异、干燥性优异的涂料组合物,以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜。

[0067] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物中的化合物整体的末端基团中的羟基的量控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如在制造该聚碳酸酯二醇组合物时使用纯度高的原料的方法;将制造该聚碳酸酯二醇组合物时的反应温度设为200℃以下,抑制末端羟基的脱水的方法。

[0068] 本实施方式的聚碳酸酯二醇组合物中,作为除羟基之外的末端基团,没有特别限定,可列举出例如烷基、乙烯基、芳基等。

[0069] 需要说明的是,本实施方式中,末端基团中的羟基的量可使用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0070] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的羟值的下限优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为15mgKOH/g以上、更进一步优选为20mgKOH/g以上、特别优选为25mgKOH/g以上、极其优选为30mgKOH/g以上。另外,上限优选为700mgKOH/g以下、更优选为500mgKOH/g以下、进一步优选为400mgKOH/g以下、更进一步优选为350mgKOH/g以下、特别优选为300mgKOH/g以下、极其优选为250mgKOH/g以下。通过使聚碳酸酯多元醇组合物的羟值在前述范围内,从而存在形成与DPM的相容性优异的聚碳酸酯多元醇组合物的倾向,另外,存在由这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物的干燥性、以及涂膜和/或聚氨酯薄膜的耐久性更良好的倾向。

[0071] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的羟值控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,以羟值成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;通过在制造该聚碳酸酯二醇组合物时添加和/或取出多元醇化合物来进行控制的方法。

[0072] 需要说明的是,本实施方式中,羟值可使用后述实施例中记载的方法进行计算。

[0073] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的APHA优选为100以下、更优选为80以下、进一步优选为50以下、特别优选为30以下。通过使APHA为前述上限值以下,从而存在由聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物和聚氨酯的色度、耐候性优异的倾向。本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的APHA的下限值没有特别限定,例如为0。

[0074] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的APHA控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯多元醇组合物时,使用APHA为100以下的原料的方法;将制造该聚碳酸酯二醇组合物时的反应温度设为200℃以下而抑制着色的方法。

[0075] 需要说明的是,本实施方式中,APHA可使用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0076] (R)

[0077] 式(A)中,R为任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基、支链状脂肪族烷基或环状脂肪族烷基,或者任选含有杂原子的二价的芳香族烷基。

[0078] 作为R中的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基,R的分子量的下限优选为20以上、更优选为30以上、进一步优选为40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。

[0079] 例如,R为亚乙基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)时,R的分子量为(12+1×2)+(12+1×2)=28。

[0080] R中的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基的具体例没有特别限定,可列举出例如亚乙基、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,优选为亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、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。

[0081] 作为R中的任选含有杂原子的二价的支链状脂肪族烷基,R的分子量的下限优选为20以上、更优选为30以上、进一步优选为40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。

[0082] 作为R中的任选含有杂原子的二价的支链状脂肪族烷基,具体而言,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、氧基-1-甲基亚乙基、氧基-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,优选为亚异丙基、亚异丁基、亚异戊基、2,2-二甲基三亚甲基或亚异己基、氧基-1-甲基亚乙基、聚氧-1-甲基亚乙基。

[0083] 作为R中的任选含有杂原子的二价的环状脂肪族烷基,R的分子量的下限优选为20以上、更优选为30以上、进一步优选为40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。

[0084] 作为R中的任选含有杂原子的二价的环状脂肪族烷基,具体而言,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。

[0085] 作为R中的任选含有杂原子的二价的芳香族烷基,R的分子量的下限优选为20以上、更优选为30以上、进一步优选为40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。

[0086] 作为R中的任选含有杂原子的二价的芳香族烷基,具体而言,没有特别限定,可列举出例如亚苯基、亚萘基等。

[0087] 其中,作为R,优选R的分子量的下限为20以上的任选含有杂原子的二价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基,更优选R的分子量的下限为30以上的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基、或者R的分子量的下限为30以上的任选含有杂原子的二价的支链状脂肪族烷基,进一步优选R的分子量为40以上的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基。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二价的直链状、支链状或环状的脂肪族烷基,更优选R的分子量的上限为2500以下的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基、或者R的分子量的上限为2500以下的任选含有杂原子的二价的支链状脂肪族烷基,进一步优选R的分子量的上限为2200以下的任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烷基。

[0088] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的由下述式(II)算出的官能团数量的下限为2.00以上,优选为2.20以上、更优选为2.30以上、进一步优选为2.40以上、更进一步优选为2.45以上、特别优选为2.50以上。另外,官能团数量的上限为10.00以下,优选为8.00以下、更优选为6.00以下、进一步优选为5.00以下、更进一步优选为4.50以下、特别优选为3.50以下、极其优选为3.40以下。

[0089] 官能团数量= $M_n \times OHV / 56.11 / 1000 \cdots$  (II)

[0090] (式(II)中,  $M_n$ 表示通过GPC测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量, OHV表示聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。)

[0091] 通过使官能团数量为前述范围,从而存在使用本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物的干燥性和使用本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物得到的聚氨酯的耐久性更优异的倾向。

[0092] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的官能团数量控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,以官能团数量成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;通过在制造该聚碳酸酯二醇组合物时添加和/或取出多元醇化合物来进行控制的方法。

[0093] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯多元醇组合物的官能团数量可使用后述实施例中记载的方法进行计算。

[0094] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )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800以上,特别优选为1000以上,更特别优选为1200以上,极其优选为1400以上。另外,本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )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,极其优选为3500以下,更极其优选为3200以下。

[0095] 通过使数均分子量( $M_n$ )为前述范围,从而存在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的DPM相容性和水分散性优异、使用这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物的干燥性更优异的倾向,另外,存在使用这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的聚氨酯的耐久性更优异的倾向。

[0096] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,以数均分子量( $M_n$ )成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;通过在制造该聚碳酸酯二醇组合物时添加和/或取出多元醇化合物来进行控制的方法。

[0097] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )可通过后述实施例中记载的GPC测定进行计算。

[0098] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )的下限优选为1.00以上,更优选为1.20以上,进一步优选为1.50以上,更进一步优选为1.80以上,特别优选为2.00以上,更特别优选为2.10以上,极其优选为2.20以上。另外,上限优选为7.00以下,更优选为6.00以下,进一步优选为5.00以下,更进一步优选为4.50以下,特别优选为4.00以下,更特别优选为3.70以下,极其优选为3.50以下,更极其优选为3.30以下。

[0099] 通过使分子量分布( $M_w/M_n$ )为前述范围,从而存在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的DPM相容性和水分散性优异、使用这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物的干燥性更优异的倾向,另外,存在使用这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的聚氨酯的耐久性更优异的倾向。

[0100] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的分子量分布( $M_w/M_n$ )控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,以

分子量分布 (Mw/Mn) 成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;通过在制造该聚碳酸酯二醇组合物时添加和/或取出多元醇化合物来进行控制的方法。

[0101] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量 (Mn) 与重均分子量 (Mw) 可通过后述实施例中记载的GPC测定进行计算,根据算出的数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw),能够利用下述式 (III) 来求出分子量分布 (Mw/Mn)。

[0102] 分子量分布 (Mw/Mn) = 重均分子量 (Mw) / 数均分子量 (Mn) … (III)

[0103] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自式 (A) 所示的碳酸酯结构的、波数 $1743\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度 (Abs) 峰的高度定义为PA,将主要源自式 (B) 所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度 (Abs) 峰的高度定义为PB时,PB/PA的值的下限优选为0.01以上、更优选为0.05以上、进一步优选为0.08以上、更进一步优选为0.10以上、特别优选为0.12以上、更特别优选为0.15以上。上限优选为1.00以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.70以下、更进一步优选为0.60以下、特别优选为0.50以下、更特别优选为0.40以下、极其优选为0.35以下。通过使PB/PA的值为前述范围,从而存在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的DPM相容性优异、由这种聚碳酸酯多元醇组合物得到的涂料组合物和聚氨酯的耐久性和柔软性优异的倾向。

[0104] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的PB/PA的值控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,边通过FT-IR进行测定,边以PB/PA的值成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;以由所得的聚碳酸酯多元醇组合物的氨基甲酸酯基摩尔数和碳酸酯基摩尔数算出的下述式 (IV) 的计算PB/PA的值成为PB/PA的前述范围的方式,投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法。

[0105] 计算 $PB/PA = 0.0282 \times X1 + 0.1595$  … (IV)

[0106]  $X1 = (\text{氨基甲酸酯基摩尔数} / \text{碳酸酯基摩尔数}) \times 100$

[0107] 具体而言,例如,使用六亚甲基二异氰酸酯,并以达到 $\text{NCO}/\text{OH} = 0.2$ 的方式投入仅包含1,6-己二醇作为二醇成分为数均分子量 (Mn) 为2000的聚碳酸酯二醇1mol时,由所得的聚碳酸酯多元醇组合物的氨基甲酸酯基摩尔数和碳酸酯基摩尔数算出的计算PB/PA的值如下所述。

[0108] 计算 $PB/PA = 0.0282 \times \{(0.40/13.07) \times 100\} + 0.1595 = 0.24$

[0109] 上述计算式中,“13.70”为仅包含1,6-己二醇的数均分子量 (Mn) 为2000的聚碳酸酯多元醇1mol中的碳酸酯基摩尔数,“0.40”为以达到 $\text{NCO}/\text{OH} = 0.2$ 的方式相对于聚碳酸酯二醇1mol投入六亚甲基二异氰酸酯时形成的氨基甲酸酯基的摩尔数。

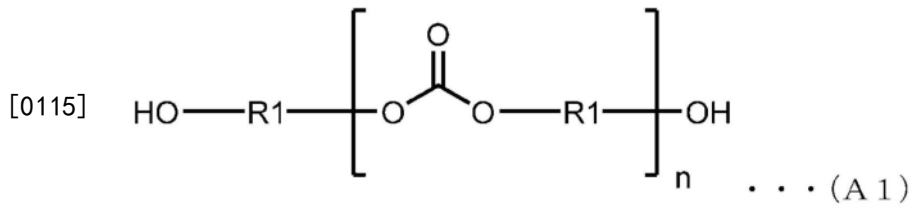
[0110] 1mol聚碳酸酯二醇的碳酸酯基摩尔数可根据下述式 (V) 来计算。

[0111] 碳酸酯基摩尔数 =  $(Mn - 34 - mR1) / (60 + mR1)$  … (V)

[0112] 上述式 (V) 中,Mn表示数均分子量 (Mn),可通过后述实施例中记载的GPC测定来计算。另外,上述式 (V) 中,mR1表示下述式 (A1) 所示的聚碳酸酯二醇的R1的分子量。

[0113] 具体而言,例如,仅包含1,6-己二醇的数均分子量 (Mn) 为2000的聚碳酸酯多元醇成为 $R1 = (12+2) \times 6 = 84$ ,由上述式 (V) 算出的碳酸酯摩尔数如下所述。

[0114] 碳酸酯基摩尔数 =  $(2000 - 34 - 84) / (60 + 84) = 13.07$



[0116] (式(A1)中,R1表示任选含有杂原子的二价的直链状脂肪族烃基、支链状脂肪族烃基或环状脂肪族烃基,或者任选含有杂原子的二价的芳香族烃基。存在的多个R1彼此任选相同或不同。n为1以上且50以下的数。)

[0117] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯多元醇组合物的PB/PA的值可使用后述实施例中记载的方法进行计算。

[0118] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的通过FT-IR而测得的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB,将主要源自羟基的、波数 $3000\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为POH时,PB/POH的值的下限优选为0.50以上、更优选为1.00以上、进一步优选为1.10以上、更进一步优选为1.20以上、特别优选为1.30以上、更特别优选为1.50以上。另外,PB/POH的值的上限优选为10.00以下、更优选为7.00以下、进一步优选为5.00以下、更进一步优选为4.50以下、特别优选为4.00以下、更特别优选为3.50以上。通过使PB/POH的值处于前述范围,从而存在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的DPM相容性优异、由这种聚碳酸酯多元醇组合得到的涂料组合物的贮存期优异的倾向。

[0119] 作为将本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的PB/POH的值控制至前述范围的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:在制造该聚碳酸酯二醇组合物时,以PB/POH的值成为前述范围的方式投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法;将制造该聚碳酸酯二醇组合物时的反应温度设为 $200^\circ\text{C}$ 以下而抑制脱水的方法;以由所得的聚碳酸酯多元醇组合物的氨基甲酸酯基摩尔数和羟基摩尔数算出的下述式(VI)的计算PB/POH的值成为PB/POH的前述范围的方式,投入作为原料的聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯化合物的方法。

[0120] 计算 $\text{PB/POH} = 0.0911 \times X2 + 0.8451 \dots$  (VI)

[0121]  $X2 = (\text{氨基甲酸酯基摩尔数} / \text{羟基摩尔数}) \times 100$

[0122] 具体而言,例如,使用六亚甲基二异氰酸酯,并以达到 $\text{NCO/OH} = 0.2$ 的方式投入仅包含1,6-己二醇作为二醇成分的数均分子量(Mn)为2000的聚碳酸酯二醇(1mol)时,由所得的聚碳酸酯多元醇组合物的氨基甲酸酯基摩尔数和碳酸酯基摩尔数算出的计算PB/POH的值如下所述。

[0123] 计算 $\text{PB/POH} = 0.0911 \times \{(0.40 / 1.60) \times 100\} + 0.8451 = 3.12$

[0124] 上述计算式中,“0.40”为以达到 $\text{NCO/OH} = 0.2$ 的方式相对于聚碳酸酯二醇1mol投入六亚甲基二异氰酸酯时形成的氨基甲酸酯基的摩尔数,“1.60”是以成为 $\text{NCO/OH} = 0.2$ 的方式相对于聚碳酸酯二醇1mol投入六亚甲基二异氰酸酯时残留的羟值的摩尔数。

[0125] 需要说明的是,本实施方式中,聚碳酸酯多元醇组合物的PB/POH的值可使用后述实施例中记载的方法进行计算。

[0126] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合中,改性聚碳酸酯多元醇可以具有环状结构。作为环状结构,没有特别限定,可列举出例如任选含有杂原子的脂肪族烃基、任选含有杂原子的芳香族烃基等。其中,从耐久性的观点出发,优选为任选含有杂原子的脂肪族烃基。作为任选含有杂原子的脂肪族烃基,没有特别限定,具体而言,可列举出例如亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、源自异山梨醇的环状基团、异氰脲酸酯基、脲二酮基、亚氨基噁二嗪二酮基等。其中,环状结构优选为异氰脲酸酯环。

[0127] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合中,未改性聚碳酸酯多元醇和/或改性聚碳酸酯多元醇可以具有亲水性结构。作为亲水性结构,没有特别限定,可列举出例如非离子系亲水基团、阴离子系亲水基团、阳离子系亲水基团等。其中,从通用性的观点出发,优选为非离子系亲水基团和阴离子系亲水基团。作为非离子系亲水基团,没有特别限定,具体而言,可列举出例如氧亚乙基、聚氧亚乙基等。另外,作为阴离子系亲水基团,没有特别限定,具体而言,可列举出例如磺酸基、羧基等。

[0128] 另外,作为聚碳酸酯多元醇组合中的具有亲水性结构的未改性聚碳酸酯多元醇和/或改性聚碳酸酯多元醇的含量,下限没有特别限定,优选以在后述实施例所记载的水分散性的评价中成为△或○的方式含有亲水性结构,更优选以在后述实施例所记载的水分散性的评价中成为○的方式含有亲水性结构。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,更特别优选为15mol%以下,极其优选为10mol%以下。

[0129] 通过使聚碳酸酯多元醇组合中的具有亲水性结构的未改性聚碳酸酯多元醇和/或改性聚碳酸酯多元醇的含量处于前述范围,从而存在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的水分散液稳定的倾向,存在由这种聚碳酸酯多元醇组合得到的涂料组合物和聚氨酯的耐久性和柔软性优异的倾向。

[0130] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合优选能够分散在水中。若本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合能够分散在水中,则存在使用该聚碳酸酯多元醇组合得到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。

[0131] 需要说明的是,关于聚碳酸酯多元醇组合能够分散在水中,可根据后述实施例所记载的水分散性进行判断。

[0132] 需要说明的是,本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合可以为单独的聚碳酸酯多元醇,也可以在不损害本发明效果的范围内包含其它成分。作为其它成分,没有特别限定,可列举出例如多元醇化合物、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。

[0133] [聚碳酸酯多元醇组合物的制造方法]

[0134] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合可通过例如使聚碳酸酯多元醇与异氰酸酯化合物在后述酯交换反应催化剂的存在下发生反应来获得。

[0135] 若过多的催化剂残留在聚碳酸酯多元醇组合中,则有时聚碳酸酯二醇组合物发生白浊或者容易因加热而着色。另外,在制造聚氨酯时,有时阻碍反应或者过度促进反应。若催化剂过少,则存在反应的进行变慢的倾向,故不优选。

[0136] 因此,残留在聚碳酸酯多元醇组合中的催化剂量没有特别限定,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,更特别优选为0.01质量%以下,极其优选为0.005质量%以下。

[0137] 作为制造本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物时使用的原料的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。若原料的APHA为前述值以下,则存在所得聚碳酸酯多元醇组合物的色度(APHA)优异的倾向。

[0138] (聚碳酸酯多元醇)

[0139] 作为制造本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物时使用的聚碳酸酯多元醇,没有特别限定,可通过例如后述聚碳酸酯多元醇的制造方法来获得。另外,也可以使用市售品,没有特别限定,可列举出例如旭化成公司制的T6002、T6001、T5652、T5651、T5650J、T5650E、G4672、T4672、T4671、G3452、G3450J、AK011的“DURANOL(商品名)”系列等。

[0140] (异氰酸酯化合物)

[0141] 作为制造本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物时使用的异氰酸酯化合物,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那样的脂肪族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯那样的脂环式二异氰酸酯;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那样的芳香族二异氰酸酯;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'-四异氰酸酯那样的具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物;以及这些异氰酸酯类的异氰脲酸酯化改性品、缩二脲化改性品。作为异氰酸酯化合物的市售品,没有特别限定,可列举出例如旭化成公司制的24A-100、22A-75P、TPA-100、TKA-100、P301-75E、D101、D201、21S-75E、MFA-75B、MHG-80B、TUL-100、TLA-100、TSA-100、TSS-100、TSE-100、E402-80B、E405-80B、AE700-100、A201H、17B-60P、TPA-B80E、MF-B60B、MF-K60B、SBB-70P、SBN-70D、E402-B80B、WB40-100、WT30-100、WT31-100、WB40-80D、WT20-100、WL70-100、WE50-100、WM44-L70G的“DURANATE(商品名)”系列等。

[0142] [聚碳酸酯多元醇组合物的制造条件]

[0143] 聚碳酸酯多元醇与异氰酸酯化合物的反应没有特别限定,具体而言,可通过例如将原料混合,边加热边搅拌来实施。

[0144] 反应温度没有特别限定,下限优选为50℃以上,更优选为60℃以上,进一步优选为70℃以上,更进一步优选为80℃以上。另外,上限优选为250℃以下,更优选为200℃以下,进一步优选为180℃以下,更进一步优选为160℃以下。

[0145] 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组合物的着色。

[0146] 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,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反应。

[0147] 反应的进行和结束可通过GPC(凝胶渗透色谱)测定和FT-IR(傅立叶变换红外光谱

光度计)来确认。随着反应的进行,根据GPC测定,源自原料的峰经时性地逐渐减小,可通过该峰消失来确认。另外,根据FT-IR,可通过源自异氰酸酯基(-NCO基)的、波数 $2273\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰消失来确认。

[0148] 本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物的制造方法中,在上述反应之前,作为前处理,可以实施对使用原料进行脱水处理的工序等。

[0149] [聚碳酸酯多元醇的制造方法]

[0150] 作为在本实施方式的聚碳酸酯多元醇组合物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,也可以采用公知方法。例如,可以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而得到聚碳酸酯多元醇。

[0151] (碳酸酯化合物)

[0152] 作为在聚碳酸酯多元醇的制造中使用的碳酸酯化合物,不限于以下的化合物,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。

[0153] 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、碳酸三亚甲基酯、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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 其中,作为在聚碳酸酯多元醇的制造中使用的碳酸酯化合物,优选为碳酸亚烷基酯,更优选为碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯。

[0157] (多元醇化合物)

[0158] 作为在聚碳酸酯多元醇的制造中使用的二醇化合物,不限于以下的化合物,可列举出例如直链状多元醇化合物、支链状多元醇化合物、环状多元醇化合物、具有芳香环的多元醇化合物。

[0159] 作为直链状多元醇化合物,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、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚四乙二醇等。

[0160] 作为支链状多元醇化合物,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、三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚丙二醇等。

[0161] 作为环状多元醇化合物,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)丙烷异山梨醇等。

[0162] [聚碳酸酯多元醇的制造条件]

[0163] 在制造聚碳酸酯多元醇时,可以使用酯交换反应催化剂。

[0164] 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、以及其醇盐、其氢化物、其氧化物、其酰胺、其氢氧化物及其盐等。

[0165] 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、含氮的硼酸盐、与有机酸形成的碱式盐等。

[0166] 作为碱金属,没有特别限定,可列举出例如锂、钠、钾等。

[0167] 作为碱土金属,没有特别限定,可列举出例如镁、钙、锶、钡等。

[0168] 另外,作为使用除碱金属和碱土金属之外的金属得到的酯交换催化剂,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、以及其盐、其醇盐和包含该金属的有机化合物等。

[0169] 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、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、铈、铉、钼、钽、铊、铋、银、铟、锡、锑、钨、铼、钨、铼、铈、铉、铂、金、铊、铅、铋、铈等。

[0170] 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。

[0171] 其中,作为酯交换反应催化剂,从更良好地进行获得聚碳酸酯多元醇的酯交换反应、在使用所得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,优选为选自由钠、钾、镁、铯、钛、锆、锡、铅和铋组成的组中的1种以上的金属;或者它们的盐、它们的醇盐或包含这些金属的有机化合物。

[0172] 另外,作为酯交换反应催化剂,更优选为选自由镁、钛、铈、锡、锌和锆组成的组中的1种以上的金属。另外,作为酯交换反应催化剂,进一步优选为选自由镁、钛、铈、锡和锆组成的组中的1种以上的金属。

[0173] 优选的酯交换催化剂的具体例可列举出例如钛的有机化合物、镁的有机化合物、锌的有机化合物、铈的有机化合物、锆的有机化合物。

[0174] 作为钛的有机化合物,没有特别限定,可列举出例如四正丁醇钛、四正丙醇钛、四异丙醇钛等。

[0175] 作为镁的有机化合物,没有特别限定,可列举出例如乙酸镁、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。

[0176] 作为锌的有机化合物,没有特别限定,可列举出例如乙酸锌、乙酰丙酮锌(II)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮合锌(II)等。

[0177] 作为铈的有机化合物,没有特别限定,可列举出例如异丙醇铈(III)、三氟甲烷磺酸铈(III)、三(环戊二烯)铈(III)、乙酰丙酮铈(III)水合物等。

[0178] 作为锆的有机化合物,没有特别限定,可列举出例如乙酰丙酮锆(IV)、四丙醇锆(IV)、四丁醇锆(IV)、乙酰丙酮锆(IV)等。

[0179] 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。

[0180] 在制造聚碳酸酯多元醇后接着进行加热处理的情况下,酯交换反应中使用的酯交换催化剂未被酯交换反应消耗,因此,可根据酯交换反应催化剂的用量来计算。使用市售的聚碳酸酯多元醇时等,通过ICP(发光分光分析法、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。

[0181] 若过多的催化剂残留在聚碳酸酯多元醇中,则有时聚碳酸酯二醇发生白浊或者容易因加热而着色。另外,在制造聚氨酯时,有时阻碍反应或者过度促进反应。若催化剂过少,则存在反应的进行变慢的倾向,故不优选。

[0182] 因此,残留在聚碳酸酯多元醇中的催化剂量没有特别限定,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,更特别优选为0.01质量%以下,极其优选为0.005质量%以下。

[0183] 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、或者两种以上的聚碳酸酯多元醇的酯交换反应来制造。

[0184] 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。

[0185] 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,通常存在容易进行本实施方式中的酯交换反应的倾向。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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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,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。

[0190] 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,源自原料的峰经时性地逐渐减小,可通过该峰消失来确认。

[0191] 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,可以实施对使用原料进行脱水处理的工序等。

[0192] 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,可以进行添加对于酯交换反应催化剂而言的前述催化剂毒物的工序等。

[0193] [涂料]

[0194] 本实施方式的涂料包含上述聚碳酸酯多元醇组合物。本实施方式的涂料通过包含上述聚碳酸酯多元醇组合物而干燥性优异。

[0195] 本实施方式的涂料优选为水系涂料。若本实施方式的涂料为水系涂料,则存在削减挥发性有机化合物(VOC)的倾向。

[0196] 本实施方式的涂料中,除了包含上述聚碳酸酯多元醇组合物之外,也可以包含其它成分。作为其它成分,没有特别限定,可列举出例如固化性组合物、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。

[0197] 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。

[0198] 另外,本实施方式的涂料也可以使用后续聚氨酯或水系聚氨酯来获得。

[0199] [涂覆剂]

[0200] 本实施方式的涂覆剂包含上述聚碳酸酯多元醇组合物。本实施方式的涂覆剂通过包含上述聚碳酸酯多元醇组合物而干燥性优异。

[0201] 本实施方式的涂覆剂优选为水系涂覆剂。若本实施方式的涂覆剂为水系涂覆剂,则存在削减挥发性有机化合物(VOC)的倾向。

[0202] 本实施方式的涂覆剂中,除了包含上述聚碳酸酯多元醇组合物之外,也可以包含其它成分。作为其它成分,没有特别限定,可列举出例如固化性组合物、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。

[0203] 本实施方式的涂覆剂(涂覆组合物)中,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覆组合物。

[0204] 另外,本实施方式的涂覆剂也可以使用后续聚氨酯或水系聚氨酯来获得。

[0205] [聚氨酯]

[0206] 本实施方式的聚氨酯是使用上述聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。本实施方式的聚氨酯是使用上述聚碳酸酯多元醇组合物而得到的,由此,耐久性优异。

[0207] 另外,本实施方式的水系聚氨酯是使用上述聚碳酸酯多元醇组合物而得到的。本实施方式的水系聚氨酯是使用上述聚碳酸酯多元醇组合物而得到的,由此,耐久性优异。

[0208] 作为获得本实施方式的聚氨酯的方法,没有特别限定,可列举出例如以下的方法:使用上述聚碳酸酯多元醇组合物和异氰酸酯化合物,在合成NCO基末端预聚物后,添加多元醇和/或多胺来进行扩链化的预聚物法(两阶段法);使上述聚碳酸酯多元醇组合物与异氰酸酯化合物和多元醇和/或多胺同时进行聚合的一步法(一阶段法)。

[0209] 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,可列举出例如日本特开2017-71685的实施例所记载的方法。

[0210] [皮革]

[0211] 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,耐久性优异。

[0212] 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,耐久性优异。

[0213] [涂膜]

[0214] 本实施方式的涂膜由上述涂料或涂覆剂得到。本实施方式的涂膜是由上述涂料或涂覆剂得到的,由此,耐久性优异。

[0215] [薄膜]

[0216] 本实施方式的薄膜由上述涂料或涂覆剂得到。本实施方式的薄膜是由上述涂料或涂覆剂得到的,由此,耐久性优异。

[0217] 实施例

[0218] 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,就完全不受这些实施例和比较例的限定。后述实施例和比较例中的评价和物性利用以下的方法进行评价和测定。本实施例中,只要没有特别记载,“份”和“%”就基于质量基准。

[0219] [APHA]

[0220] 按照JIS K 0071-1,测定聚碳酸酯多元醇组合物的APHA(哈森单位色数)。具体而言,将后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,将该试样与装在比色管中的标准液进行对比,测定APHA。标准液使用色度标准液1000度(富士胶片和光纯药公司制)。

[0221] [羟值(OHV)的测定]

[0222] 聚碳酸酯多元醇组合物的羟值利用以下的方法进行测定。

[0223] 使用容量瓶,向乙酸酐12.5g中添加吡啶而成为50mL,制备乙酰基化试剂。将后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为样品,精密称量该样品1.0~10.0g并投入至100mL的茄型烧瓶中。利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,得到溶液。其后,对前述茄型烧瓶安装冷凝管,将前述溶液以100℃搅拌加热1小时。利用全容吸移管向前述茄型烧瓶中添加蒸馏水2.5mL,将所得溶液进一步加热搅拌10分钟。将前述溶液冷却2~3分钟后,向前述茄型烧瓶中添加乙醇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。将乙酰基化试剂5mL、甲苯10mL和蒸馏水2.5mL投入至100mL茄型烧瓶中,在加热搅拌10分钟后,针对所得溶液,同样进行滴定(空白试验)。根据该结果,利用下述式(I)来计算聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。

[0224] 羟值(mg-KOH/g) =  $\{(b-a) \times 28.05 \times f\} / e \cdots (I)$

[0225] 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。

[0226] [官能团数量]

[0227] 聚碳酸酯多元醇组合物的官能团数量根据前述羟值(OHV)的值和通过后述GPC(凝胶渗透色谱)测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ ),使用下述式(II)来计算。

[0228] 官能团数量 =  $M_n \times OHV / 56.11 / 1000 \cdots (II)$

[0229] 式(II)中, $M_n$ 表示通过GPC测定而求出的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量,OHV表示聚碳酸酯多元醇组合物的羟值。

[0230] [GPC测定]

[0231] 通过GPC,利用以下的方法来测定聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )。

[0232] 将后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样。以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

按照标准聚苯乙烯换算的聚碳酸酯多元醇组合物的数均分子量 ( $M_n$ ) 和重均分子量 ( $M_w$ )。

[0233] GPC装置:东曹公司制HLC-8320

[0234] 柱:TSKgel G4000H 1根

[0235] G3000H 1根

[0236] G2000H 2根

[0237] 洗脱液:四氢呋喃 (THF)

[0238] 流速:1.0mL/min

[0239] 柱温度:40°C

[0240] RI检测器:RI (内置HLC-8320装置)

[0241] 标准曲线:标准聚苯乙烯 (东曹公司制)

[0242] • F-20 (分子量: $1.90 \times 10^5$ )

[0243] • F-10 (分子量: $9.64 \times 10^4$ )

[0244] • F-4 (分子量: $3.79 \times 10^4$ )

[0245] • F-2 (分子量: $1.81 \times 10^4$ )

[0246] • F-1 (分子量: $1.02 \times 10^4$ )

[0247] • A-5000 (分子量: $5.97 \times 10^3$ )

[0248] • A-2500 (分子量: $2.63 \times 10^3$ )

[0249] • A-500

[0250] • A-1000

[0251] 另外,根据A-500和A-1000来计算二聚物~十聚物的分子量。

[0252] 二聚物 (分子量:266)

[0253] 三聚物 (分子量:370)

[0254] 四聚物 (分子量:474)

[0255] 五聚物 (分子量:578)

[0256] 六聚物 (分子量:682)

[0257] 七聚物 (分子量:786)

[0258] 八聚物 (分子量:890)

[0259] 九聚物 (分子量:994)

[0260] 十聚物 (分子量:1098)

[0261] 标准曲线式:三次多项式

[0262] [PB/PA值]

[0263] 以后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,如下那样地求出PB/PA值。PB/PA值是如下的值:通过后述FT-IR (傅立叶变换红外光谱仪) 而测得的试样的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自式 (A) 所示的碳酸酯结构的、波数 $1743\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度 (Abs) 峰的高度定义为PA,将主要源自式 (B) 所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度 (Abs) 峰的高度定义为PB时,通过PB除以PA而得到的值。

[0264] 需要说明的是,在聚碳酸酯多元醇组合物中,未改性和改性聚碳酸酯多元醇的有无根据此处测得的PA与PB的比率和/或各原料的投料量来判定。

[0265] [PB/POH值]

[0266] 以后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,如下那样地求出PB/POH值。PB/POH值是如下的值:通过后述FT-IR而测得的试样的红外吸收光谱吸光度之中,将主要源自式(B)所示的氨基甲酸酯结构的、波数 $1691\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为PB,将主要源自羟基的、波数 $3000\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰的高度定义为POH时,通过PB除以POH而得到的值。

[0267] [FT-IR测定]

[0268] 以后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,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。

[0269] 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。

[0270] FI-IR装置:FT/IR-4600type A(日本分光公司)

[0271] 光源:标准光源

[0272] 检测器:TGS

[0273] 累积次数:16

[0274] 分解: $4\text{cm}^{-1}$

[0275] 零填充(zero filling):开启

[0276] 切趾法:余弦

[0277] 增益(gain):自动(2)

[0278] 孔径(aperture):自动(7.1mm)

[0279] 扫描速度:自动(2mm/sec)

[0280] 过滤器:自动(30000Hz)

[0281] 数据类型:等间隔数据

[0282] 横轴:波数( $\text{cm}^{-1}$ )

[0283] 纵轴:Abs

[0284] 起点: $400\text{cm}^{-1}$

[0285] 终点: $40000\text{cm}^{-1}$

[0286] [末端基团总量中的羟基的量]

[0287] 后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物中的化合物整体的末端基团总量中的羟基的量通过按照日本特许第3874664号公报所记载的测定末端伯OH比率的方法来测定。具体而言,如下那样地进行测定。

[0288] 向300cc的茄型烧瓶中量取聚碳酸酯多元醇组合物70g~100g,使用与馏分回收用捕集器球(trap bulb)连接的旋转蒸发器,在0.1kPa以下的压力下,在搅拌下用约 $180^\circ\text{C}$ 的加热浴将聚碳酸酯多元醇组合物加热,在捕集器球中得到与该聚碳酸酯多元醇组合物的1~2质量%相当的量的馏分、即约1g(0.7~2g)的馏分,将约100g(95~105g)乙醇(除此之外,也可以使用四氢呋喃、丙酮、甲醇等溶剂)用作溶剂,对其进行回收,对回收的溶液实施GC分析,根据由此得到的色谱图的峰面积值,利用下式来进行计算。

[0289] 末端羟基比率(摩尔%) = (末端为羟基的多元醇的峰面积的总和)  $\div$  (包括多元醇在内的醇类(使用乙醇作为溶剂时,不包括乙醇)的峰面积的总和)  $\times 100$ 。

[0290] 需要说明的是,GC分析的条件如下所示。

[0291] 气相色谱法的分析条件:柱:DB-WAX(美国J&W公司制)、30m、膜厚:0.25 $\mu$ m、升温条件:60 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C、检测器:FID(火焰离子化检测器,flame ionization detector)。

[0292] [结构]

[0293] 将后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,利用以下的方法来确认各结构(环状结构、亲水性结构)。

[0294] <环状结构>

[0295] 环状结构利用以下的方法1)和/或2)进行确认。

[0296] 1) 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,对环状结构进行鉴定,由此进行确认。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)。

[0297] 2) 关于异氰脲酸酯基、脲二酮基、亚氨基噁二嗪二酮基,利用日本特开2016-53127号公报中记载的方法来确认环状结构。

[0298] <亲水性结构>

[0299] 实施后述<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。

[0300] 1) 根据使用原料的结构来确定。

[0301] 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。

[0302] 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)。

[0303] 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,可列举出例如下述<热分解GC/MS>和<衍生化GC/MS>。

[0304] <热分解GC/MS>

[0305] 装置:Agilent Technology 6890GC/5973MSD

[0306] 柱:HP-5MS(L:30m、I.D.:0.25mm、膜厚:0.25 $\mu$ m)

[0307] 载气:氦气

[0308] 电离法:EI

[0309] 质量范围:m/z 10-800

[0310] 烘箱温度:40 $^{\circ}$ C(保持5min) $\rightarrow$ (10 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C(保持16min)

[0311] 注入口温度:320 $^{\circ}$ C

[0312] 输送温度:320 $^{\circ}$ C

[0313] 分流比:分流1/50

[0314] 试样量:0.1mg

[0315] 热分解温度:600 $^{\circ}$ C

[0316] 界面温度:320 $^{\circ}$ C

[0317] <衍生化GC/MS>

[0318] 装置:Agilent Technology 7890GC/5977MSD

- [0319] 柱:HP-5MS (L:30m、I.D.:0.25mm、膜厚:0.25 $\mu$ m)
- [0320] 载气:氦气
- [0321] 电离法:EI
- [0322] 质量范围:m/z 10-800
- [0323] 烘箱温度:40 $^{\circ}$ C (保持5min)  $\rightarrow$  (20 $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  320 $^{\circ}$ C (保持21min)
- [0324] 注入口温度:320 $^{\circ}$ C
- [0325] 传送温度(transfer temperature):320 $^{\circ}$ C
- [0326] 分流比:分流1/10
- [0327] 注入量:2 $\mu$ L
- [0328] 衍生化剂:BSA (N.0-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺)
- [0329] [水分散性]
- [0330] 实施后述<聚氨酯涂膜的制作方法>的(制备方法)中记载的工序1~2,将所得水分散液在23 $^{\circ}$ C下静置,按照以下的基准进行评价。
- [0331] [评价基准]
- [0332] ○:分散在水中7天以上,无沉降物
- [0333] △:分散在水中1天以上且小于7天,无沉降物
- [0334] ×:不分散在水中(有沉降物)或者在水中的分散小于1天
- [0335] [二丙二醇单甲基醚相容性]
- [0336] 将后述实施例和比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物作为试样,按照下述的工序1~3的步骤进行判断。
- [0337] 工序1:向塑料容器中量取主剂,且以主剂的固体成分成为80%的方式量取DPM,使用搅拌机对所得溶液进行搅拌。
- [0338] 工序2:将内容物从前述塑料容器转移至无色透明的玻璃瓶中,以23 $^{\circ}$ C静置24小时以上。
- [0339] 工序3:确认无色透明的玻璃瓶内的内容物,按照以下的基准进行评价。
- [0340] [评价基准]
- [0341] ○:均匀溶解
- [0342] △:发生溶解,但存在模糊
- [0343] ×:白浊或分离成两层
- [0344] <聚氨酯涂膜的制作方法>
- [0345] [涂料组合物]
- [0346] 如下述涂料配混条件那样,向塑料容器中量取使用原料(主剂、固化剂、催化剂、溶剂、亲水性溶剂、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。其中,关于亲水性溶剂,在主剂不与二丙二醇单甲基醚相容的情况下,也可以使用其它亲水性溶剂。
- [0347] (使用原料)
- [0348] • 主剂:实施例和/或比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物
- [0349] • 固化剂:WT36-72PB(旭化成公司制、NCO%=14.3、固体成分为72%)
- [0350] • 催化剂:Borchers LH10(OMG Borchers公司制、1%水系催化剂)

- [0351] • 溶剂:纯水
- [0352] • 亲水性溶剂:DPM
- [0353] • 流平剂:BYK-331 (BYK公司制)
- [0354] • 消光剂:ACEMATT TS 100 (Evonik公司制)
- [0355] • 防沉降剂:DISPARLON AQ-002 (楠本化成公司制)
- [0356] (配混条件)
- [0357] • NCO/OH:1.25
- [0358] • 涂料固体成分:40%
- [0359] • 催化剂:相对于主剂与固化剂的合计量为30%
- [0360] • 流平剂:相对于主剂与固化剂的合计量为0.3%
- [0361] • 消光剂:相对于主剂与固化剂的合计量为10%
- [0362] • 防沉降剂:相对于主剂与固化剂的合计量为0.6%
- [0363] (制备方法)
- [0364] 按照下述工序1~工序4的步骤,制备涂料组合物。
- [0365] 工序1:向塑料容器中量取主剂,并以主剂的固体成分成为80%的方式量取亲水性溶剂,使用搅拌机将所得溶液搅拌至均匀相容为止。
- [0366] 工序2:以涂料组合物的固体成分成为40%的方式,向前述塑料容器中量取溶剂,使用搅拌机将所得溶液搅拌至均匀分散为止,得到水分散液。
- [0367] 工序3:以成为前述配混条件的方式,向前述塑料容器中量取催化剂、流平剂、消光剂和防沉降剂,使用搅拌机将所得溶液搅拌至均匀分散为止。
- [0368] 工序4:以成为NCO/OH=1.25的方式,向前述塑料容器中量取固化剂,使用搅拌机将所得溶液搅拌至均匀分散为止,得到涂料组合物。
- [0369] [涂覆工序]
- [0370] 使用所得的各涂料组合物,以干燥膜厚成为40 $\mu$ m厚的方式涂覆在聚碳酸酯板(“TAKIRON PC-1600”(商品名)、2mm $\times$ 70mm $\times$ 150mm)上。
- [0371] [干燥工序]
- [0372] 通过将涂覆在聚碳酸酯板上的涂料组合物以60 $^{\circ}$ C进行烧结,从而干燥至指触痕迹不会附着于表面为止,得到聚氨酯涂膜。针对所得的聚氨酯涂膜,利用下述方法来实施各种物性的评价。将评价结果示于表2。
- [0373] [干燥性评价]
- [0374] 在上述聚氨酯涂膜的制造方法中,在涂覆工序后,测定直至指触痕迹不会附着于表面为止的烧结时间(干燥时间)。
- [0375] [涂膜外观]
- [0376] 通过上述干燥性评价,在烧结至指触痕迹不会附着后,通过目视来观察所得涂膜的外观。涂膜外观的判定方法如下所示。
- [0377] [判定方法]
- [0378] ○:平滑而无裂纹、颗粒
- [0379] △:没有裂纹,但略有颗粒
- [0380] ×:有裂纹

[0381] [耐化学品性试验(耐防晒剂性试验)]

[0382] 作为耐化学品性,使用市售的防晒霜来进行耐防晒剂性评价。

[0383] 在烧结至通过上述指触评价而指触痕迹不会附着之后,将所得涂膜在23℃、50%RH的气氛下养护1天,在该养护后的涂膜上,将防晒剂(Neutrogena Ultra Sheer DRY-TOUCHSUNSCREEN Broad Spectrum SPF 45)以成为2g/4cm<sup>2</sup>的方式涂覆于涂膜表面,以55℃进行4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℃、50%RH的气氛下使其干燥后,通过目视来观察是否发生防晒剂的痕迹残留、涂膜的溶胀、剥离等异常,按照以下的基准来评价耐化学品性(耐防晒剂性)。需要说明的是,耐化学品性是耐久性的指标之一。

[0384] [评价基准]

[0385] ○:涂膜外观没有变化

[0386] △:涂膜外观略有变化

[0387] ×:涂膜外观存在溶胀、痕迹残留变化

[0388] [耐候性]

[0389] 在烧结至通过上述指触评价而指触痕迹不会附着后,将所得涂膜在23℃、50%RH的气氛下养护1天,使用Suga Test Instruments公司制的DPWL-5R(黑色面板温度:60℃、放射照度:30w/m<sup>2</sup>、循环条件:以60℃照射4小时、以40℃湿润4小时、紫外线荧光灯:SUGA-FS-40),对该养护后的涂膜进行500小时的耐候性试验。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,按照以下的基准来评价耐候性。需要说明的是,耐候性是耐久性的指标之一。

[0390] (评价基准)

[0391] ◎:未观察到划痕。

[0392] ○:带有轻微的划痕,但用手指擦抹时,痕迹会消失。

[0393] △:观察到轻微的划痕,即使用手指擦抹,痕迹也无法消失。

[0394] ×:明显观察到划痕或者观察到涂膜剥离。

[0395] [泰伯磨耗试验]

[0396] 使用前述涂料组合物,以干燥膜厚成为10μm厚的方式涂覆在作为车辆用内饰材料而使用的PVC片上,进行60℃×60分钟的烧结后,在23℃、50%RH的气氛下养护1天,如下述试验条件那样地实施,测定减重(mg)。减重接近0mg时,表示泰伯磨耗试验结果良好。需要说明的是,泰伯磨耗试验结果是耐久性的指标之一。

[0397] (试验条件)

[0398] • 按照JIS K7204

[0399] • 磨耗轮:H22

[0400] • 载荷:500g

[0401] • 转速:200次

[0402] <聚氨酯薄膜的制作方法>

[0403] 在设有热电偶和冷凝管的500ml可分离烧瓶中,以最终量成为300g的方式,如下所述地实施。

[0404] 将实施例和/或比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物以最终固体成分成为20%

的方式添加至二甲基甲酰胺(以下有时简称为DMF)中,进而,以相对于MDI与聚碳酸酯多元醇组合物的总质量成为50ppm的方式投入1%的二月桂酸二丁基锡甲苯溶液,用40℃的油浴进行加热。在烧瓶内且在氮气气氛下,边以100rpm搅拌烧瓶内的溶液,边以相对于聚碳酸酯多元醇组合物的OH(mol)成为3.09倍(mol)的方式滴加MDI,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,确认已消耗了理论量,得到预聚物。接着,向烧瓶内分次添加根据残留异氰酸酯而算出的必要量的1,4-丁二醇。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,得到聚氨酯溶液。

[0405] 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,以干燥膜厚成为50~150μm的方式进行涂覆,在表面温度为60℃的加热板上使其干燥2小时,接着,在80℃的烘箱中使其干燥12小时。进而,在23℃、55%RH的恒温恒湿下静置12小时以上,得到聚氨酯薄膜。针对所得的聚氨酯薄膜,利用后述方法来实施各种物性的评价。将评价结果示于表3。

[0406] <水系聚氨酯薄膜(聚氨酯分散体薄膜)的制作方法>

[0407] (使用原料)

[0408] • 实施例和/或比较例中得到的聚碳酸酯多元醇组合物(以下有时也简称为“Polyol”)

[0409] • DMPA(2,2-二羟甲基丙酸)

[0410] • 甲乙酮(MEK)

[0411] • 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)

[0412] • IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)

[0413] • 三乙基胺(TEA)

[0414] • 纯水

[0415] • 乙二胺(EDA)

[0416] (投料量)

[0417] • 关于Polyol、IPDI、DMPA、TEA和EDA,以摩尔比成为Polyol/IPDI/DMPA/TEA/EDA=1.00/2.63/0.63/0.63的方式进行投料。

[0418] • DBTDL以相对于Polyol、IPDI和DMPA的总量成为100ppm的方式进行投料。根据需要,DBTDL可以用甲苯进行稀释后投料(例如:5%DBTDL-甲苯溶液)。

[0419] • MEK以预聚物工序的固体成分成为65%的方式进行投料。

[0420] • 纯水以MEK去除工序后的最终固体成分成为30%的方式进行投料。其中,在扩链工序中粘性变高的情况下,可以适当添加纯水来调整固体成分。

[0421] (预聚物工序)

[0422] 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可分离烧瓶内制成氮气气氛,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 $3.5 \pm 0.3$ 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。

[0423] (中和工序和乳化工序)

[0424] 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)。

[0425] (扩链工序)

[0426] 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。

[0427] (MEK馏去工序)

[0428] 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。

[0429] (薄膜制作工序)

[0430] 将所得水系聚氨酯溶液以干燥膜厚成为300μm的方式涂覆于安装有模框的聚丙烯板(JIS K 6921),在23℃×50%RH下静置1天后,以80℃进行3小时的烧结,在23℃×50%RH下养护1星期,得到水系聚氨酯薄膜。针对所得的水系聚氨酯薄膜,利用后述方法来实施各种物性的评价。将评价结果示于表4。

[0431] [耐化学品性试验(耐油性试验)]

[0432] 作为耐化学品性,使用油精进行耐油性评价。

[0433] 从聚氨酯薄膜中切出1cm×10cm的短条状试验片。利用精密天平测定试验片的质量后,投入装有油酸50mL作为试验溶剂的容量250mL的玻璃桶中,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,用纸制擦拭物轻轻擦拭表背后,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%时,表示耐油性良好。需要说明的是,耐化学品性是耐久性的指标之一。

[0434] [耐化学品性试验(耐溶剂性试验)]

[0435] 作为耐化学品性,使用乙醇(EtOH)和二甲苯(Xylene)进行耐溶剂性试验。

[0436] 切出水系聚氨酯薄膜,粘贴在玻璃板(JIS R3202、2mm×100mm×150mm)上,在水平台上且在23℃、50%RH的气氛下,将浸渗有溶剂(乙醇、二甲苯)的棉球静置在涂膜表面,通过目视来评价直至产生损伤、白化等异常为止的时间。其中,从评价的重现性出发,将小于10秒记作“<10秒”。

[0437] [耐湿热性的评价]

[0438] 由聚氨酯薄膜或水系聚氨酯薄膜制作1cm×10cm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“PL-1J”,在温度85℃、湿度85%的条件下进行10天的加热。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、温度为23℃(相对湿度为55%)的条件下,对加热后的样品实施拉伸试验,测定断裂强度,求出其保持率(%)。保持率越高,评价为耐湿热性越优异。需要说明的是,耐湿热性是耐久性的指标之一。

[0439] 保持率(%) = (加热后的断裂强度/加热前的断裂强度) × 100

[0440] [比较例1]

[0441] 向具备填充有规则填充物的精馏塔和搅拌装置的2L玻璃制烧瓶(以下也记作“反应器”)中投入1,5-戊二醇458g、1,6-己二醇500g和碳酸亚乙酯760g后,投入四正丁醇钛0.086g作为催化剂。边取出一部分馏出液,边以160~175℃的反应温度反应12小时。接着,将反应器直接连接于冷凝器,将反应温度提升至175~190℃后,缓缓地降低压力并适当取样,边测定所生成的聚碳酸酯多元醇的羟值,边馏去反应器内的二醇成分,由此得到羟值为

109.8mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇(860g)。向所得聚碳酸酯多元醇(860g)中添加作为形成非离子系亲水基团的原料的聚氧乙二醇(和光纯药工业公司制、“聚乙二醇1000”(商品名))96g,以150℃搅拌6小时后,将反应温度下降至115℃,添加85%磷酸0.056g,以115℃搅拌3小时,由此得到羟值为110.8mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇组合物HP-1。将评价结果示于表1。

[0442] [比较例2]

[0443] 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1,4-丁二醇330g、1,6-己二醇130g和碳酸亚乙酯415g后,投入四正丁醇钛0.093g作为催化剂。边取出一部分馏出液,边以155~165℃的反应温度反应18小时。接着,将反应器直接连接于冷凝器,将反应温度提升至165~180℃后,缓缓地降低压力并适当取样,边测定所生成的聚碳酸酯多元醇的羟值,边馏去反应器内的二醇成分,由此得到羟值为109.5mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇(326g)。向所得聚碳酸酯多元醇(326g)中添加作为形成非离子系亲水基团的原料的聚氧乙二醇(和光纯药工业公司制、“聚乙二醇1000”(商品名))36g,以150℃搅拌6小时后,将反应温度下降至115℃,添加磷酸二丁酯0.115g,以115℃搅拌3小时,由此得到羟值为110.0mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇组合物HP-2。将评价结果示于表1。

[0444] [比较例3]

[0445] 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1,4-丁二醇234g、1,6-己二醇236g和碳酸亚乙酯396g后,投入四正丁醇钛0.086g作为催化剂。边取出一部分馏出液,边以150~165℃的反应温度反应20小时。接着,将反应器直接连接于冷凝器,将反应温度提升至170~180℃后,缓缓地降低压力并适当取样,边测定所生成的聚碳酸酯多元醇的羟值,边馏去反应器内的二醇成分,由此得到羟值为56.0mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇(362g)。向所得聚碳酸酯多元醇(362g)中添加作为形成非离子系亲水基团的原料的聚氧乙二醇(和光纯药工业公司制、“聚乙二醇1000”(商品名))40g,以150℃搅拌6小时后,将反应温度下降至115℃,添加磷酸二丁酯0.080g,以115℃搅拌3小时,由此得到羟值为61.1mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇组合物HP-3。将评价结果示于表1。

[0446] [实施例1]

[0447] 以 $\text{NCO}/\text{OH}=0.10$ 且投料量成为100g的方式,向具备搅拌装置的0.3L玻璃制烧瓶(反应器)中投入比较例1中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-1、作为异氰酸酯化合物的TLA-100(旭化成公司制、 $\text{NCO}\%=23.3$ 、固体成分为100%、具有作为形成环状结构的原料的异氰脲酸酯环非水溶性异氰酸酯聚合物)。接着,边搅拌它们边加热,在约120℃的反应器内温度下进行反应,直至NCO基消失为止,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-1。将评价结果示于表1。此外,关于反应的进行,通过针对反应液进行前述FT-IR测定,确认源自NCO基的波数 $2271\text{cm}^{-1}$ 附近的红外吸收光谱吸光度(Abs)峰已消失,由此确认。

[0448] [实施例2]

[0449] 设为 $\text{NCO}/\text{OH}=0.15$ ,除此之外,使用与实施例1相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-2。将评价结果示于表1。

[0450] [实施例3]

[0451] 设为 $\text{NCO}/\text{OH}=0.20$ ,除此之外,使用与实施例1相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-3。将评价结果示于表1。

[0452] [实施例4]

[0453] 作为聚碳酸酯多元醇组合物,使用HP-2来代替HP-1,除此之外,使用与实施例3相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-4。将评价结果示于表1。

[0454] [实施例5]

[0455] 作为聚碳酸酯多元醇组合物,使用比较例3中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-3来代替HP-1,除此之外,使用与实施例1相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-5。将评价结果示于表1。

[0456] [实施例6]

[0457] 作为聚碳酸酯多元醇组合物,使用比较例3中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-3来代替HP-1,除此之外,使用与实施例3相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-6。将评价结果示于表1。

[0458] [实施例7]

[0459] 作为异氰酸酯化合物,使用Bayhydur XP2655 (Sumika Covestro Urethane公司制、NCO%=20.8、固体成分为100%、具有作为形成环状结构的原料的异氰脲酸酯环和作为形成亲水基团的原料的磺基的阴离子型水溶性异氰酸酯聚合物)来代替TLA-100,除此之外,使用与实施例3相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物JP-7。将评价结果示于表1。

[0460] [比较例4]

[0461] 设为NCO/OH=0.55,除此之外,使用与实施例1相同的方法,得到聚碳酸酯多元醇组合物HP-4。将评价结果示于表1。

[0462] [表1]

[0463]

	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	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
主剂	HP-1 TLA-100	HP-1 TLA-100	HP-1 TLA-100	HP-2 TLA-100	HP-3 TLA-100	HP-3 TLA-100	HP-1 XP2655	HP-1	HP-2	HP-3	HP-1 HP-100
未改性聚碳酸酯多元醇的有无	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	无
改性聚碳酸酯多元醇的有无	有	有	有	有	有	有	有	无	无	无	有
OHV	94.5	90.4	83.4	83.0	52.0	46.3	83.9	110.8	110.0	61.1	54.4
APHA	15	10	20	15	10	10	10	10	10	10	30
Mn	1603	1756	1925	1927	3073	3779	1939	1084	1112	1901	3847
Mw/Mn	2.55	2.87	3.07	3.28	3.26	3.78	3.22	2.08	2.23	2.49	7.12
官能团数量	2.70	2.83	2.86	2.85	2.85	3.12	2.90	2.14	2.18	2.07	3.73
PB/PA	0.26	0.27	0.29	0.31	0.17	0.21	0.48	0.00	0.00	0.00	0.36
PB/POH	1.96	2.44	2.97	2.95	1.76	3.45	2.79	0.00	0.00	0.00	6.82
末端基团总量中的羟基的量(摩尔%)	98.20	97.30	97.80	97.50	98.80	98.50	96.30	98.50	98.80	99.00	98.22
环状结构	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	异氰 脲酸酯	—	—	—	异氰 脲酸酯
亲水性结构	非离子	非离子	非离子	非离子	非离子	非离子	非离子 和 阴离子	非离子	非离子	非离子	非离子
DPM相容性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×
水分散性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×

[0464] [应用实施例1~7、应用比较例1~3]

[0465] 使用实施例1~7中得到的聚碳酸酯多元醇组合物JP-1~JP-7和比较例1~3中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-1~HP-3,利用上述方法,制作聚氨酯涂膜,实施所得涂膜的评价。将评价结果示于表2。

[0466] [表2]

	应用 实施例 1	应用 实施例 2	应用 实施例 3	应用 实施例 4	应用 实施例 5	应用 实施例 6	应用 实施例 7	应用 比较例 1	应用 比较例 2	应用 比较例 3
主剂	JP-1	JP-2	JP-3	JP-4	JP-5	JP-6	JP-7	HP-1	HP-2	HP-3
干燥性	45分钟	40分钟	30分钟	30分钟	45分钟	30分钟	30分钟	60分钟	60分钟	70分钟
涂膜外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐防晒剂性	○	◎	◎	◎	○	○	◎	×	△	×
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
泰伯磨耗试验 (减重[mg])	75.3	70.7	65.5	60.6	78.1	68.3	62.1	94.2	90.1	91.1

[0468] [应用实施例8~10、应用比较例4]

[0469] 使用实施例3~5中得到的聚碳酸酯多元醇组合物JP-3~JP-5和比较例1中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-1,利用上述方法,制作聚氨酯薄膜,实施所得薄膜的评价。将评价结果示于表3。

[0470] [表3]

	应用实施例 8	应用实施例 9	应用实施例 10	应用比较例 4
主剂	JP-3	JP-4	JP-5	HP-1
耐油酸性 (溶胀率)	6.4%	5.0%	7.1%	15.1%
耐湿热性 (保持率)	95.5%	96.1%	96.2%	87.6%

[0472] [应用实施例11~12、应用比较例4]

[0473] 使用实施例3~4中得到的聚碳酸酯多元醇组合物JP-3~JP-4和比较例1~2中得到的聚碳酸酯多元醇组合物HP-1~HP-2,利用上述方法,制作水系聚氨酯薄膜,实施所得薄膜的评价。将评价结果示于表4。

[0474] [表4]

		应用实施例 11	应用实施例 12	应用比较例 5	应用比较例 6
主剂		JP-3	JP-4	HP-1	HP-2
耐化学品性 斑点试验	EtOH	30秒	30秒	10秒	15秒
	二甲苯	60秒	60秒	30秒	45秒
耐湿热性(保持率)		66.4%	63.5%	6.3%	5.2%

[0476] 综上所述,可确认:本实施例的聚碳酸酯多元醇组合物能够形成与DPM的相容性优异、干燥性优异的涂料组合物,以及耐久性优异的涂膜和/或聚氨酯薄膜。

[0477] 本申请基于2020年10月9日申请的日本专利申请(日本特愿2020-171511号),将其内容作为参考而援引至此。

[0478] 产业上的可利用性

[0479] 本发明的聚碳酸酯多元醇组合物可以在汽车、公交汽车、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。