



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201730236 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106106130

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08G64/04 (2006.01)

C08G64/30 (2006.01)

C08G18/44 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

D06N3/12 (2006.01)

C09D175/04 (2006.01)

D01F6/70 (2006.01)

D02G3/32 (2006.01)

C09D5/02 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/24 日本

2014-129547

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：草野一直 KUSANO, KAZUNAO (JP)；若林一樹 WAKABAYASHI, KAZUKI (JP)；中川陽子 NAKAGAWA, YOKO (JP)；井澤雄輔 IZAWA, YUSUKE (JP)；金森芳和 KANAMORI, YOSHIKAZU (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 70 頁

(54)名稱

聚碳酸酯二醇之製造方法及聚碳酸酯二醇暨使用其之聚胺基甲酸酯

(57)摘要

本發明係關於一種聚碳酸酯二醇之製造方法，其係使含有 0.01~1.0 重量%醛體的式(A)所示化合物、式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，在觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而獲得數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇。

HO-(CH₂)₁₀-OH . . . (A)

HO-R¹-OH . . . (B)

(式(B)中，R¹ 係表示取代或無取代的碳數 3~20 之二價伸烷基。但，式(B)並未包含式(A)的化合物。)

發明摘要

※ 申請案號：106106130 (由104120255分割)

※ 申請日：104/06/23

分類：

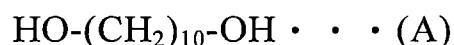
C08G 64/04 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
B06N 3/12 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
B01F 6/70 (2006.01)
B02G 3/32 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯二醇之製造方法及聚碳酸酯二醇暨使用其之聚胺基甲酸酯

【中文】

本發明係關於一種聚碳酸酯二醇之製造方法，其係使含有 0.01~1.0 重量%醛體的式(A)所示化合物、式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，在觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而獲得數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇。



(式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~20 之二價伸烷基。但，式(B)並未包含式(A)的化合物。)

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚碳酸酯二醇之製造方法及聚碳酸酯二醇暨使用其之聚胺基甲酸酯

【技術領域】

【0001】 本發明係關於有效使用作為聚碳酸酯系聚胺基甲酸酯之原料的聚碳酸酯二醇及其製造方法、暨使用其形成的聚胺基甲酸酯。

【先前技術】

【0002】 習知，依工業規模生產的聚胺基甲酸酯的主要軟鏈段部原料，可區分為：以聚伸丁二醇為代表的醚形式、以己二酸系酯為代表的聚酯多元醇形式、以聚己內酯為代表的聚內酯形式、或以聚碳酸酯二醇為代表的聚碳酸酯形式(非專利文獻 1)。

【0003】 針對該等，使用以聚碳酸酯二醇為代表之聚碳酸酯形式的聚胺基甲酸酯，耐熱性及耐水解性成為最佳的耐久等級，被廣泛利用作為耐久性薄膜或汽車用人工皮革、(水系)塗料、接著劑。

然而，目前廣泛市售的聚碳酸酯二醇，主要係由 1,6-己二醇合成的聚碳酸酯二醇，但由於該聚碳酸酯二醇的結晶性高，因而形成聚胺基甲酸酯時，會有軟鏈段的凝聚性高，特別係低溫下的柔軟性、延伸、彎曲或彈性恢復性差之問題，導致用途受限制。又，以該聚胺基甲酸酯作為原料而製造的人工皮革，具有硬質感，相較於天然皮革之下亦有「手感」差的批評。

【0004】 因此為解決上述問題而有提案各種構造的聚碳酸酯二醇。

例如為提升柔軟性，而使用 1,9-壬二醇或 1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等長鏈二羥基化合物的例子(專利文獻 1、2、3、4、5、6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利第 02802657 號公報

專利文獻 2：日本專利第 03240194 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2013-10950 公報

專利文獻 4：國際公開 WO09/063768

專利文獻 5：日本專利特開 2001-270938 公報

專利文獻 6：日本專利特開 2005-48141 公報

[非專利文獻]

【0006】

非專利文獻 1：「聚胺基甲酸酯之基礎與應用」96 頁~106 頁 松永勝治監修、CMC(股)出版、2006 年 11 月發行

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 然而，該等自以前便週知的技術，例如製造專利文獻 1~6 所記載的聚碳酸酯二醇時，屬於原料之二羥基化合物中所含的醛體或其含有量等會對聚碳酸酯二醇的製造效率等造成影響，或進而關於使用該等聚碳酸酯二醇獲得聚胺基甲酸酯時的反應性或物性，亦會受屬於原料之二羥基化合物中所含的醛體或其含有量等影響之事尚未被注意。所以，截至目前為止，當將 1,10-癸二醇使用作為原料二羥基化合物時聚碳酸酯二醇的製造效率，或工業性製造及使用使用了該聚碳酸

酯二醇的聚胺基甲酸酯等之時，從成本或品質的觀點而言並非屬有利者。

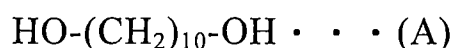
本發明係鑑於該等習知技術所無法達成的上述問題而完成，目的在於提供：當製造作為原料二羥基化合物之含 1,10-癸二醇的聚碳酸酯二醇時，縮聚合時的反應性良好、色調良好的聚碳酸酯二醇之製造方法，以及聚胺基甲酸酯原料的聚碳酸酯二醇中，當使用含有以 1,10-癸二醇作為結構單元的聚碳酸酯二醇時，胺基甲酸酯聚合時的反應性良好，且所獲得之聚胺基甲酸酯的柔軟性、低溫特性、耐藥性、及耐熱性的物性均衡優異之聚碳酸酯二醇。

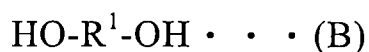
(解決問題之技術手段)

【0008】 本發明者等為解決上述問題經深入鑽研，結果發現在 1,10-癸二醇中，使含有 0.01~1.0 重量%醛體者、下式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，於觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而製造數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇，並可獲得聚碳酸酯二醇進行縮聚合時的反應性良好、色調良好的聚碳酸酯二醇；又，使用該聚碳酸酯二醇的聚胺基甲酸酯，在胺基甲酸酯聚合時的反應性良好，且柔軟性、低溫特性、耐藥性、耐熱性的均衡優異，遂完成本發明。

【0009】 即，本發明之主旨係如下。

(1)一種聚碳酸酯二醇之製造方法，係使含有 0.01~1.0 重量%醛體的下式(A)所示化合物、下式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，在觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而獲得數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇。



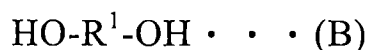
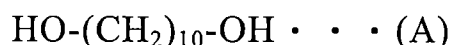


(上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基。但，上式(B)並未包含上式(A)的化合物。)

(2)如上述(1)所記載的聚碳酸酯二醇之製造方法，其中，上式(B)中 R^1 之主鏈的碳原子係一級、二級或三級碳原子。

(3)如上述(1)或(2)所記載的聚碳酸酯二醇之製造方法，其中，上式(B)係從包含 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇之群組中選擇之至少 1 種化合物。

(4)一種聚碳酸酯二醇，係含有源自下式(A)所示化合物的結構單元、及源自下式(B)所示化合物的結構單元之聚碳酸酯二醇；其中，數量平均分子量係 250~5000，含有醛體 0.001~0.10 重量%。



(上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基。但，上式(B)並未包含上式(A)的化合物。)

(5)如上述(4)所記載的聚碳酸酯二醇，其中，上式(B)中 R^1 之主鏈的碳原子係一級、二級或三級碳原子。

(6)如上述(4)或(5)所記載的聚碳酸酯二醇，其中，上式(B)係從包含 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇之群組中選擇之至少 1 種化合物。

(7)一種聚胺基甲酸酯，係使用上述(4)~(6)中任一項所記載的聚碳酸酯二醇獲得。

(8)一種人工皮革或合成皮革，係使用上述(7)所記載的聚胺基甲酸酯製造。

(9)一種塗料或塗佈劑，係使用上述(7)所記載的聚胺基甲酸酯製造。

(10)一種彈性纖維，係使用上述(7)所記載的聚胺基甲酸酯製造。

(11)一種水系聚胺基甲酸酯塗料，係使用上述(7)所記載的聚胺基甲酸酯製造。

(12)一種黏著劑或接著劑，係使用上述(7)所記載的聚胺基甲酸酯製造。

(13)一種活性能量線硬化性聚合體組成物，係使用上述(4)~(6)中任一項所記載的聚碳酸酯二醇獲得。

(對照先前技術之功效)

【0010】 利用本發明能獲得反應性良好、色調良好的聚碳酸酯二醇，使用該聚碳酸酯二醇製造的聚胺基甲酸酯，具有在胺基甲酸酯聚合時的反應性良好，且柔軟性、低溫特性、耐藥性、耐熱性的均衡優異之特長，適用於彈性纖維、合成或人工皮革、塗料、高機能彈性體用途，在產業上極為有用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

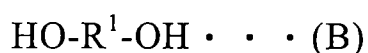
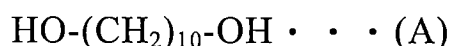
【0011】 以下針對本發明形態進行詳細說明，惟本發明並不侷限於以下的實施形態，在其主旨範圍內可進行各種變化而實施。

此處，本說明書中所謂「質量%」與「重量%」、「質量 ppm」與「重量 ppm」、及「質量份」與「重量份」，分別屬於同義。又，當僅記載「ppm」的情況，係表示「重量 ppm」。

【0012】

[1.聚碳酸酯二醇之製造方法]

本發明的聚碳酸酯二醇之製造方法，其特徵係使含有 0.01~1.0 重量%醛體的下式(A)所示化合物、下式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，在觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而獲得數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇。



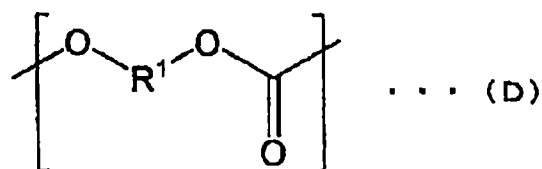
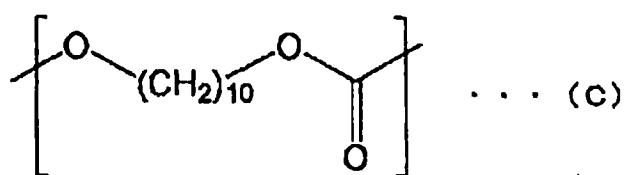
(上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基。但，上式(B)並未包含上式(A)的化合物。)

【0013】

<1-1. 構造上的特徵>

本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及聚碳酸酯二醇之源自上式(A)所示化合物的結構單元，係例如下式(C)所示。又，源自上式(B)所示化合物的結構單元，係例如下式(D)所示：

【0014】 [化 1]



【0015】 (上式(D)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基。但，上式(D)並未包含上式(C)。)

上式(D)中， R^1 係可為 1 種或複數種。上式(D)中， R^1 係取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基，就柔軟性、低溫特性、耐藥性、

耐熱性分別良好的觀點，構成 R^1 之伸烷基的主鏈碳原子較佳係一級、二級或三級碳原子，更佳係二級。

【0016】 上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20(碳數 10 除外)之二價伸烷基。作為具體的式(B)化合物係可列舉：1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-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、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,13-十三烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,18-十八烷二醇、1,12-十八烷二醇、1,20-廿烷二醇等。其中，就形成聚胺基甲酸酯時的柔軟性、低溫特性、及耐藥性之均衡優異的觀點，較佳係 1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、1,5-戊二醇，更佳係從包含 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇之群組中選擇至少 1 種的化合物，特佳係 1,4-丁二醇。又，上式(B)所示化合物係可為 1 種或複數種。但，式(A)所示 1,10-癸二醇除外。

【0017】 本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇，係含有：源自上式(A)所示化合物的結構單元、及源自上式(B)所示化合物的結構單元。藉由含有源自上式(A)所示化合物的結構單元、及源自上式(B)所示化合物的結構單元，當形成聚胺基甲酸酯時便可獲得良好的柔軟性、低溫特性、耐藥性、及耐熱性。又，源自上式(A)所示化合物的結構單元、與源自上式(B)所示化合物的結構單元的比例(以下有時亦稱「(A):(B)」)，依莫耳比率計，較佳係(A):(B)=40:60~1:99、更佳係 30:70~2:98、特佳係 25:75~5:95、最佳係 20:90~10:90。若源自上式(A)所示化合物的結構單元之含有比例過多，則形成聚胺基甲酸酯時會有耐藥性不足的情況。若源自上式

(A)所示化合物的結構單元之含有比例過少，則形成聚胺基甲酸酯時會有柔軟性、低溫特性不足的可能性。

【0018】 再者，本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇，藉由將水解該聚碳酸酯二醇而獲得之二羥基化合物的平均碳數設為 4 以上且 5.5 以下，當形成聚胺基甲酸酯時可獲得良好的耐藥性、耐熱性、耐磨損性。平均碳數的上限較佳係 5.3、更佳係 5.2、特佳係 5.1。平均碳數的下限較佳係 4.3、更佳係 4.5、特佳係 4.7。若未滿上述下限，便會有低溫特性不足的情況，且若超過上述上限時，便會有耐藥性、耐熱性、耐磨損性不足的情況。

【0019】 所謂本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇，水解該聚碳酸酯二醇而獲得二羥基化合物的平均碳數，係可從針對在鹼存在下利用加熱水解聚碳酸酯二醇所獲得的二羥基化合物，利用氣相色層分析儀進行分析的結果求得。具體而言，從水解聚碳酸酯二醇而獲得的二羥基化合物之碳數、與相對於該二羥基化合物的總二羥基化合物之莫耳比率計算。

【0020】 本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法，其特徵在於：使用作為原料的上式(A)所示化合物，係含有 0.01~1.0 重量%的醛體。醛體的構造係表示上式(A)所示化合物的羥基成為醛基者。醛體的量係依 1 個羥基成為醛基換算。又，醛基會有與羥基產生反應變化為縮醛基的情況，所謂本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇的醛體，亦包括變化為該縮醛基者，而醛體的量亦包括變化為縮醛基者。

【0021】 再者，醛體係利用屬於上式(A)所示化合物前驅物的癸二酸或癸二酸酯之氫化反應而獲得，但在氫化反應步驟中副產醛體。在

上式(A)所示化合物之製造階段降低醛體的方法，必需採取：增加氫化反應的觸媒量、延長滯留時間、增加氫化壓力等，且在製造階段的負荷較大、並不容易。又，由於縮醛需要與醛不同的氫化觸媒能，因而難以被氫化，而殘存於上式(A)所示化合物中。

【0022】 再者，在氫化反應步驟後，利用蒸餾對上式(A)所示化合物進行純化，但在蒸餾階段，因氫化反應步驟副產的縮醛體亦會分解為醛體，而有混入於純化的上式(A)所示化合物中之情況。又，醛體會與羥基產生反應生成縮醛，並混入於上式(A)所示化合物中。

【0023】 一般而言，碳數較少的二羥基化合物中，醛體利用蒸餾純化便可較輕易地分離，但碳數較多的上式(A)所示化合物，由於上式(A)所示化合物的沸點接近醛體，且較難分離為縮醛體，因而容易依醛體或縮醛體的形式殘留於上式(A)所示化合物中。

【0024】 本發明的聚碳酸酯二醇之製造方法中，使用作為原料的上式(A)所示化合物中，醛體含有量係 0.01~1.0 重量%、較佳係 0.04~1.0 重量%、更佳係 0.04~0.8 重量%、特佳係 0.04~0.5 重量%、最佳係 0.10~0.5 重量%。當醛體含有量少於 0.01 重量%時，在上式(A)所示化合物的製造階段，由於負荷大、成本提高，故不佳。又，當醛體含有量超過 1.0 重量%時，在將上式(A)所示化合物使用作為聚碳酸酯二醇原料的情況下，會有反應性降低、或因縮聚合所獲得之聚碳酸酯二醇的色調惡化之傾向。上式(A)所示化合物的醛體含有量係當利用癸二酸或癸二酸酯的氫化反應獲得上式(A)所示化合物時，藉由排除氫化反應步驟便可降低。另一方面，由於上式(A)所示化合物的醛體含有量會因氧化而增加，因而例如若上式(A)所示化合物在氧存在下的原料槽等之中加熱，則於製造聚碳酸酯二醇之前，可將上式(A)所示化合物中的醛體增加至

所需含有量。

【0025】再者，在上式(A)所示化合物的醛體含有量超過 1.0 重量 % 的情況，使用聚碳酸酯二醇形成聚胺基甲酸酯時，會有聚胺基甲酸酯遭著色的傾向，不僅形成成形體時會有損及式樣性的可能性，且由於不會與異氰酸酯產生反應，因而不會組合於聚胺基甲酸酯骨架，會成為末端停止劑，而有聚胺基甲酸酯的分子量難以延伸、或反應性降低的情況。又，依照聚胺基甲酸酯的製造條件，亦有醛體會與羥基末端及異氰酸酯產生反應構建出交聯結構並膠化的情況。所以，依照本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法所獲得的聚碳酸酯、及本發明之聚碳酸酯中所含醛體的含有量，依醛體的重量換算計係 0.001~0.10 重量%、較佳係 0.003~0.10 重量%、更佳係 0.005~0.08 重量%、進而更佳係 0.01~0.06 重量%、特佳係 0.01~0.05 重量%、最佳係 0.02~0.05 重量%。

【0026】

<1-2. 碳酸酯化合物>

依照本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇中，可使用於聚碳酸酯二醇之製造的碳酸酯化合物(有時稱「碳酸二酯」)係在不致損及本發明效果之前提下並無限定，可列舉：碳酸二烷基酯、碳酸二芳酯、或碳酸伸烷基酯。其中，從反應性的觀點，較佳係碳酸二芳酯。

作為碳酸酯化合物的具體例係可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二苯酯、碳酸伸乙酯等，較佳係碳酸二苯酯。

【0027】

<1-3. 酯交換觸媒>

本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚

碳酸酯二醇，係將上式(A)所示化合物、上式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，利用酯交換反應進行縮聚合便可製造。

【0028】 本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法中，為促進聚合而使用酯交換觸媒(以下有時稱觸媒)。此情況，所獲得之聚碳酸酯二醇中，若殘存過多的觸媒，則當使用該聚碳酸酯二醇製造聚胺基甲酸酯時會有抑制反應、或過度促進反應的情況。

【0029】 所以，聚碳酸酯二醇中殘存的觸媒量並無特別的限定，依觸媒金屬換算的含有量計較佳係 100 重量 ppm 以下、更佳係 50 重量 ppm 以下、特佳係 10 重量 ppm 以下。

作為酯交換觸媒，一般而言，若為具有酯交換能力的化合物，則無限制、均可使用。

【0030】 若列舉酯交換觸媒之例，則係可列舉：鋰、鈉、鉀、銣、鉍等長週期型週期表(以下簡稱「週期表」)第 1 族金屬的化合物；鎂、鈣、鋇、鋇等週期表第 2 族金屬的化合物；鈦、鋯等週期表第 4 族金屬的化合物；鈦等週期表第 5 族金屬的化合物；鈷等週期表第 9 族金屬的化合物；鋅等週期表第 12 族金屬的化合物；鋁等週期表第 13 族金屬的化合物；銻、錫、鉛等週期表第 14 族金屬的化合物；銻、鉍等週期表第 15 族金屬的化合物；鐳、銻、銻、鐳等鐳系金屬的化合物等。該等之中，從提高酯交換反應速度的觀點，較佳係週期表第 1 族金屬的化合物、週期表第 2 族金屬的化合物、週期表第 4 族金屬的化合物、週期表第 5 族金屬的化合物、週期表第 9 族金屬的化合物、週期表第 12 族金屬的化合物、週期表第 13 族金屬的化合物、週期表第 14 族金屬的化合物，更佳係週期表第 1 族金屬的化合物、週期表第 2 族金屬的化合物，特佳係週期表第 2 族金屬的化合物。週期表第 1 族金屬的

化合物中，較佳係鋰、鉀、鈉的化合物，更佳係鋰、鈉的化合物，特佳係鈉的化合物。週期表第 2 族金屬的化合物中，較佳係鎂、鈣、鋇的化合物，更佳係鈣、鎂的化合物，特佳係鎂的化合物。該等金屬化合物主要係依氫氧化物或鹽之形式使用。當依鹽的形式使用時，作為鹽的例子係可列舉：氯化物、溴化物、碘化物等鹵化物鹽；醋酸鹽、甲酸鹽、安息香酸鹽等羧酸鹽；甲烷磺酸鹽或甲苯磺酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽等磺酸鹽；磷酸鹽或磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽等含磷的鹽；乙醯丙酮鹽等。觸媒金屬亦可更進一步依如甲醇鹽或乙醇鹽之類的烷氧化物形式使用。

【0031】 該等之中，較佳係使用從週期表第 2 族金屬中選擇至少 1 種金屬的醋酸鹽或硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、氫氧化物、鹵化物、烷氧化物，更佳係使用週期表第 2 族金屬的醋酸鹽或碳酸鹽、氫氧化物，進而更佳係使用鎂、鈣的醋酸鹽或碳酸鹽、氫氧化物，特佳係使用鎂、鈣的醋酸鹽，最佳係使用醋酸鎂。

【0032】

<1-4. 分子鏈末端>

本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇的分子鏈末端主要係羥基。然而，當由二羥基化合物與碳酸酯化合物間之反應而獲得的聚碳酸酯二醇時，亦可能存在部分分子鏈末端為非羥基之雜質。作為其具體，有分子鏈末端為烷氧基或芳氧基者，且大多係源自碳酸酯化合物的結構。

【0033】 例如，當碳酸酯化合物係使用碳酸二苯酯時，分子鏈末端的芳氧基會有依苯氧基(PhO-)形式殘存的情況；當使用碳酸二甲酯時，分子鏈末端的烷氧基會有依甲氧基(MeO-)形式殘存的情況；當使

用碳酸二乙酯時，分子鏈末端會有依乙氧基(EtO-)形式殘存的情況；當使用碳酸仲乙酯時，分子鏈末端會有依羥乙氧基(HOCH₂CH₂O-)形式殘存的情況(其中，Ph 係表示苯基，Me 係表示甲基，Et 係表示乙基)。

又，聚碳酸酯二醇的分子鏈末端源自碳酸酯化合物的末端基數之比例，相對於總末端數，較佳係 10 莫耳%以下、更佳係 5 莫耳%以下、特佳係 3 莫耳%以下、最佳係 1 莫耳%以下。

【0034】

<1-5. 羥值>

本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇的羥值，下限係 20mg-KOH/g、較佳係 25mg-KOH/g、更佳係 30mg-KOH/g、特佳係 35mg-KOH/g。且，聚碳酸酯二醇的羥值上限係 450mg-KOH/g、較佳係 230mg-KOH/g、更佳係 150mg-KOH/g、進而較佳係 120mg-KOH/g、進而更佳係 75mg-KOH/g、特佳係 60mg-KOH/g、最佳係 45mg-KOH/g。若羥值未滿上述下限，則黏度會變為過高，導致在聚胺基甲酸酯化時會有處置困難的情況；若超過上述上限，則當形成聚胺基甲酸酯時會有柔軟性或低溫特性等物性嫌不足的情況。

【0035】

<1-6. 分子量・分子量分佈>

從本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇的羥值，所求得之數量平均分子量(Mn)之下限係 250、較佳係 300、更佳係 400。另一方面，聚碳酸酯二醇的數量平均分子量(Mn)之上限係 5,000、較佳係 4,000、更佳係 3,000。若聚碳酸酯二醇的 Mn 未滿上述下限，則當形成胺基甲酸酯時會有無法獲得充分柔軟性的情

況；另一方面，若超過上述上限，則會有黏度提高、在聚胺基甲酸酯化時損及處置性的可能性。

【0036】 本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法、及由該製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇之分子量分佈的重量平均分子量/數量平均分子量(Mw/Mn)，並無特別的限定，下限較佳係 1.5、更佳係 1.8。重量平均分子量/數量平均分子量(Mw/Mn)的上限較佳係 3.5、更佳係 3.0。若分子量分佈超過上述範圍，則使用該聚碳酸酯二醇所製造之聚胺基甲酸酯的物性會有在低溫下變硬、延伸降低等傾向；若欲製造分子量分佈未滿上述範圍的聚碳酸酯二醇，則有必需去除寡聚物等高度純化操作的情況。

上述重量平均分子量係聚苯乙烯換算的重量平均分子量，上述數量平均分子量係聚苯乙烯換算的數量平均分子量，通常利用凝膠滲透色層分析儀(有時簡稱 GPC)的測定便可求得。

【0037】

<1-7. 原料等之使用比例>

製造本發明之聚碳酸酯二醇時，碳酸酯化合物的使用量並無特別的限定，通常依相對於二羥基化合物合計 1 莫耳之莫耳比率計，下限較佳係 0.35、更佳係 0.50、特佳係 0.60，且上限較佳係 1.00、更佳係 0.98、特佳係 0.97。若碳酸酯化合物的使用量超過上述上限，則會有所獲得之聚碳酸酯二醇的末端基為非羥基之比例增加的情況、或者分子量無法在既定範圍內的情況；若未滿上述下限，則會有至既定分子量為止聚合不進行的情況。

【0038】

<1-8. 觸媒去活化劑>

如前述，當聚合反應時有使用觸媒的情況，通常所獲得之聚碳酸酯二醇中會殘存觸媒，而因殘存的觸媒，在加熱聚碳酸酯二醇時，會有分子量上升或組成變化、色調惡化等發生、或者導致聚胺基甲酸酯化反應無法控制的情況。為抑制該殘存觸媒的影響，較佳係添加與所使用之酯交換觸媒大致等莫耳的例如磷系化合物等，俾將酯交換觸媒予以去活性化。又，在添加後，如後述藉由施行加熱處理等，便可有效率地將酯交換觸媒施行去活性化。從少量便可顯現出較大效果的觀點，磷系化合物較佳係磷酸、亞磷酸，更佳係磷酸。

【0039】 作為酯交換觸媒去活性化所使用的磷系化合物，係可列舉例如：磷酸、亞磷酸等無機磷酸；或磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、亞磷酸三苯酯等有機磷酸酯等。該等係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

上述磷系化合物的使用量並無特別的限定，如前述，只要與所使用之酯交換觸媒大致等莫耳便可，具體而言，相對於所使用之酯交換觸媒 1 莫耳，上限較佳係 5 莫耳、更佳係 2 莫耳，且下限較佳係 0.6 莫耳、更佳係 0.8 莫耳、特佳係 1.0 莫耳。當使用較少於此量的磷系化合物時，若加熱聚碳酸酯二醇，便會有聚碳酸酯二醇的分子量上升、組成變化、色調惡化等發生，或者酯交換觸媒的去活性化不足，當將所獲得之聚碳酸酯二醇使用作為例如聚胺基甲酸酯製造用原料時，便無法使該聚碳酸酯二醇對異氰酸酯基的反應性充分降低之情況。又，若使用超過此範圍的磷系化合物，便會有所獲得之聚碳酸酯二醇遭著色，或者當以該聚碳酸酯二醇作為原料形成聚胺基甲酸酯時，聚胺基甲酸酯容易水解，甚至有造成磷系化合物滲出的可能性。

【0040】 利用添加磷系化合物而造成的酯交換觸媒去活性化，亦

可在室溫中實施，但若施行加熱處理則更有效率。該加熱處理的溫度並無特別的限定，上限較佳係 180℃、更佳係 150℃、特佳係 120℃、最佳係 100℃，且下限較佳係 50℃、更佳係 60℃、特佳係 70℃。當加熱處理的溫度較低於上述下限的溫度時，酯交換觸媒的去活性化較耗時間，無具效率，且亦會有去活性化程度不足的情況。另一方面，若加熱處理溫度超過 180℃ 的溫度，則所獲得之聚碳酸酯二醇會遭著色。

與磷系化合物進行反應的時間並無特別的限定，通常係 0.1~5 小時。

【0041】

<1-9. 殘存單體類等>

當原料係使用例如碳酸二苯酯等芳香族碳酸二酯的情況，在聚碳酸酯二醇製造中會副產酚類。由於酚類係屬於單官能基性化合物，因而會有成為製造聚胺基甲酸酯時的抑制因子之可能性，且因酚類所形成的胺基甲酸酯鍵，由於其鍵結力較弱，因而在其後續步驟等之中會因熱而解離，並再生成異氰酸酯或酚類，會有發生不良情況的可能性。又，由於酚類亦屬於刺激性物質，因而聚碳酸酯二醇中的酚類殘存量係越少越好。具體而言，依相對於聚碳酸酯二醇的重量比計，較佳係 1000 重量 ppm 以下、更佳係 500 重量 ppm 以下、特佳係 300 重量 ppm 以下、最佳係 100 重量 ppm 以下。為降低聚碳酸酯二醇中的酚類，將聚碳酸酯二醇之聚合反應壓力，依絕對壓力計，設為 1kPa 以下的高真空，或者在聚碳酸酯二醇之聚合後施行薄膜蒸餾等均屬有效。

【0042】 再者，聚碳酸酯二醇中會有殘存製造時作為原料使用的碳酸二酯之情況。聚碳酸酯二醇中的碳酸二酯殘存量並無有限定，但越少越好，依相對於聚碳酸酯二醇的重量比計，上限較佳係 5 重量%、

更佳係 3 重量%、特佳係 1 重量%。若聚碳酸酯二醇的碳酸二酯含有量過多，則在聚胺基甲酸酯化時會有抑制反應的情況。另一方面，其下限並無特別的限制，較佳係 0.1 重量%、更佳係 0.01 重量%、特佳係 0 重量%。

【0043】再者，在聚碳酸酯二醇中會有殘存製造時所使用之二羥基化合物的情況。聚碳酸酯二醇中的二羥基化合物殘存量並沒有限定，但越少越好，依相對於聚碳酸酯二醇的重量比計，較佳係 1 重量%以下、更佳係 0.1 重量%以下、特佳係 0.05 重量%以下。若聚碳酸酯二醇中的二羥基化合物殘存量偏多，則在形成聚胺基甲酸酯時會有軟鏈段部位的分子長度不足，而無法獲得所需物性的情況。

【0044】再者，在聚碳酸酯二醇中會有含製造時所副產之環狀碳酸酯(環狀寡聚物)的情況。例如使用 1,3-丙二醇時，會有生成 1,3-二噁烷-2-酮、或者由該等更進一步依 2 分子或 2 分子以上生成形成環狀碳酸酯者等，並含於聚碳酸酯二醇中的情況。該等化合物會有在聚胺基甲酸酯化反應中誘發副反應的可能性，且會成為渾濁的原因，因而較佳係將聚碳酸酯二醇之聚合反應壓力，依絕對壓力計，設定成 1kPa 以下的高真空，或者在聚碳酸酯二醇合成後施行薄膜蒸餾等，俾儘可能地除去。聚碳酸酯二醇中所含的該等環狀碳酸酯含有量並無限定，依相對於聚碳酸酯二醇的重量比計，較佳係 3 重量%以下、更佳係 1 重量%以下、特佳係 0.5 重量%以下。

【0045】

[2. 聚胺基甲酸酯]

使用依照上述本發明之聚碳酸酯二醇之製造方法所獲得之聚碳酸酯二醇，便可製造聚胺基甲酸酯。

使用本發明之聚碳酸酯二醇製造本發明之聚胺基甲酸酯的方法，通常係採用製造聚胺基甲酸酯的公知之聚胺基甲酸酯化反應條件。

【0046】 例如，藉由使本發明之聚碳酸酯二醇、與聚異氰酸酯及鏈延長劑，依常溫起至 200℃ 範圍內進行反應，便可製造本發明的聚胺基甲酸酯。

再者，先使本發明之聚碳酸酯二醇、與過剩的聚異氰酸酯進行反應，而製造末端具有異氰酸酯基的預聚物，再使用鏈延長劑提高聚合度便可製造本發明的聚胺基甲酸酯。

【0047】

<2-1. 聚異氰酸酯>

作為使用本發明之聚碳酸酯二醇製造聚胺基甲酸酯時所使用的聚異氰酸酯，係可列舉脂肪族、脂環族或芳香族的各種公知之聚異氰酸酯化合物。

可列舉例如：四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、及將二聚酸的羧基轉化為異氰酸酯基的二異氰酸酯二聚體等脂肪族二異氰酸酯；1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1-甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、及 1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷等脂環族二異氰酸酯；伸萘基二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、2,4-二異氰酸甲苯酯、2,6-二異氰酸甲苯酯、間伸苯二異氰酸酯、對伸苯二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸二苄酯、二烷基二苯甲烷二異氰酸酯、四烷基二苯甲烷二異氰酸酯、1,5-二異氰酸伸萘酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯伸苯基二異氰酸酯、聚

亞甲基聚苯基異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯及間四甲基伸萘基二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯等。該等係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0048】 該等之中，就所獲得之聚胺基甲酸酯的物性均衡佳之觀點、工業上可廉價大量取得的觀點，較佳係 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、及異佛爾酮二異氰酸酯。

【0049】

<2-2. 鏈延長劑>

再者，製造本發明之聚胺基甲酸酯時所使用的鏈延長劑，係當製造後述具有異氰酸酯基之預聚物的情況，為至少具有 2 個會與異氰酸酯基產生反應之活性氫的低分子量化合物，通常可列舉多元醇及多胺等。

【0050】 作為其具體例係可列舉：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等直鏈二醇類；2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,4-庚二醇、1,4-二羥甲基己烷、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、二聚體二醇等具分支鏈之二醇類；二乙二醇、丙二醇等具醚基之二醇類；1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇、1,4-二羥乙基環己烷等具脂環構造之二醇類、伸萘二醇、1,4-二羥乙基苯、4,4'-亞甲基雙(羥乙基苯)等具芳香族基之二醇類；甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇等多元醇類；N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等羥基胺類；伸乙二胺、1,3-二胺基丙烷、六亞甲基二胺、三伸乙

四胺、二伸乙三胺、異佛爾酮二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、2-羥乙基伸丙二胺、二-2-羥乙基伸乙二胺、二-2-羥乙基伸丙二胺、2-羥丙基伸乙二胺、二-2-羥丙基伸乙二胺、4,4'-二苯甲烷二胺、亞甲基雙(鄰氯苯胺)、伸萇基二胺、二苯基二胺、甲苯二胺、胼、哌咭、N,N'-二胺基哌咭等多胺類；及水等。

【0051】 該等鏈延長劑係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。該等之中，就所獲得之聚胺基甲酸酯的物性均衡佳之觀點、工業上可廉價大量取得的觀點，較佳係 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-環己二甲醇、1,4-二羥乙基環己烷、伸乙二胺、1,3-二胺基丙烷、異佛爾酮二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷。

再者，當製造後述具有羥基的預聚物時，鏈延長劑係至少具有 2 個異氰酸酯基的低分子量化合物，具體而言，可列舉如<2-1.聚異氰酸酯>所記載般的化合物。

【0052】

<2-3. 鏈終止劑>

製造本發明之聚胺基甲酸酯時，在控制所獲得之聚胺基甲酸酯分子量之目的下，視需要可使用具有 1 個活性氫基的鏈終止劑。

作為該等鏈終止劑係可例示：具有 1 個羥基的甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇等脂肪族單醇類；具有 1 個胺基的二乙胺、二丁胺、正丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、咪啉等脂肪族單胺類。

該等係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0053】

<2-4. 觸媒>

製造本發明之聚胺基甲酸酯時，在聚胺基甲酸酯形成反應中亦可使用以：三乙胺、N-乙基咪啉、三仲乙二胺等胺系觸媒；或醋酸、磷酸、硫酸、鹽酸、磺酸等酸系觸媒；月桂酸三甲錫、二月桂酸二丁錫、二月桂酸二辛錫、二新癸酸二辛錫等錫系化合物；以及鈦系化合物等有機金屬鹽等，所代表的公知之胺基甲酸酯聚合觸媒。胺基甲酸酯聚合觸媒係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0054】

<2-5. 本發明之聚碳酸酯二醇以外的多元醇>

製造本發明之聚胺基甲酸酯時，在聚胺基甲酸酯形成反應中亦可併用本發明之聚碳酸酯二醇、與視需要除此以外的多元醇。此處所謂本發明之聚碳酸酯二醇以外的多元醇，只要係在通常聚胺基甲酸酯製造時所使用者，則無特別的限定，可列舉例如：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、本發明以外的聚碳酸酯多元醇。例如，與聚醚多元醇併用時，可成為能更加提升屬於本發明之聚碳酸酯二醇特徵之柔軟性的聚胺基甲酸酯。此處，相對於本發明之聚碳酸酯二醇、與除此以外之多元醇的合計重量，本發明之聚碳酸酯二醇的重量比例較佳係 70%以上、更佳係 90%以上。若本發明之聚碳酸酯二醇的重量比例偏少，則屬於本發明特徵之耐藥性、柔軟性、耐熱性、耐候性的均衡會有喪失之可能性。

【0055】 本發明中，當聚胺基甲酸酯製造時，亦可將上述本發明之聚碳酸酯二醇改質之後才使用。聚碳酸酯二醇的改質方法係有：於聚碳酸酯二醇中加成環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等環氧化合物，而導入醚基的方法；或使聚碳酸酯二醇與 ϵ -己內酯等環狀內酯、或己二酸、琥珀酸、癸二酸、對酞酸等二羧酸化合物、以及該等的酯化合

物進行反應，而導入酯基的方法。當醚改質時，就聚碳酸酯二醇的黏度降低、處置性等理由，較佳係利用環氧乙烷、環氧丙烷等進行改質。特別係在本發明的聚碳酸酯二醇利用環氧乙烷或環氧丙烷施行改質，而降低聚碳酸酯二醇的結晶性、改善低溫下的柔軟性，且環氧乙烷改質的情況，由於使用環氧乙烷改質聚碳酸酯二醇所製造之聚胺基甲酸酯的吸水性或透濕性增加，因而提升作為人工皮革・合成皮革的性能。但是，若環氧乙烷或環氧丙烷的加成量變多，則使用改質聚碳酸酯二醇所製造之聚胺基甲酸酯的機械強度、耐熱性、耐藥性等諸項物性會降低，因而依相對於聚碳酸酯二醇的加成量計較佳係 5~50 重量%、更佳係 5~40 重量%、特佳係 5~30 重量%。又，導入酯基的方法，就聚碳酸酯二醇的黏度降低、處置性等理由，較佳係利用 ϵ -己內酯施行改質。 ϵ -己內酯依相對於聚碳酸酯二醇的加成量計較佳係 5~50 重量%、更佳係 5~40 重量%、特佳係 5~30 重量%。若 ϵ -己內酯的加成量超過 50 重量%，則使用改質聚碳酸酯二醇所製造之聚胺基甲酸酯的耐水解性、耐藥性等會降低。

【0056】

<2-6. 溶劑>

製造本發明之聚胺基甲酸酯時，聚胺基甲酸酯形成反應亦可使用溶劑。

作為較佳溶劑係可列舉：二甲基甲醯胺、二乙基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺系溶劑；二甲亞砷等亞砷系溶劑、甲乙酮、環己酮、甲基異丁酮等酮系溶劑；四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯系溶劑；及甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑等。該等溶劑係可單獨使用，亦可使用 2 種以上的混

合溶劑。

【0057】 該等之中，較佳的有機溶劑係甲乙酮、醋酸乙酯、甲苯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮及二甲亞砜等。

再者，從本發明之聚碳酸酯二醇、聚二異氰酸酯、及上述鏈延長劑所混合的聚胺基甲酸酯組成物，亦可製造水分散液的聚胺基甲酸酯。

【0058】

<2-7. 聚胺基甲酸酯製造方法>

使用上述反應試劑製造本發明之聚胺基甲酸酯的方法，係可使用一般實驗或工業上採用的製造方法。

作為其例子係有：統括地混合本發明之聚碳酸酯二醇、除此以外的多元醇、聚異氰酸酯及鏈延長劑，並使進行反應的方法(以下有時稱「一段法」)；或首先使本發明之聚碳酸酯二醇、除此以外的多元醇、及聚異氰酸酯進行反應，而製備二末端為異氰酸酯基的預聚物後，再使該預聚物與鏈延長劑進行反應的方法(以下有時稱「二段法」)等。

【0059】 二段法係經由使本發明之聚碳酸酯二醇、與除此以外的多元醇，預先和 1 當量以上的聚異氰酸酯進行反應，而製備相當於聚胺基甲酸酯軟鏈段的部分二末端異氰酸酯中間體之步驟。依此先製備預聚物後，若再使與鏈延長劑產生反應，便會有容易進行軟鏈段部分之分子量調整的情況，針對有必要施行軟鏈段與硬鏈段之相分離的情況係屬有用。

【0060】

<2-8. 一段法>

所謂一段法亦稱單觸發法，藉由統括地裝填入本發明之聚碳酸酯二醇、除此以外的多元醇、聚異氰酸酯及鏈延長劑，而進行反應的方

法。

一段法的聚異氰酸酯使用量並無特別的限定，當將本發明之聚碳酸酯二醇與除此以外的多元醇之總羥基數、以及鏈延長劑之羥基數與胺基數的總計設為 1 當量時，下限較佳係 0.7 當量、更佳係 0.8 當量、特佳係 0.9 當量、最佳係 0.95 當量，且上限較佳係 3.0 當量、更佳係 2.0 當量、特佳係 1.5 當量、最佳係 1.1 當量。

【0061】 若聚異氰酸酯的使用量過多，則未反應的異氰酸酯基會發生副反應，所獲得之聚胺基甲酸酯的黏度變為過高，會有處置趨於困難、或損及柔軟性的傾向；若過少，則聚胺基甲酸酯的分子量不會充分變大，而有無法獲得充分聚胺基甲酸酯強度的傾向。

再者，鏈延長劑的使用量並無特別的限定，但當將從本發明之聚碳酸酯二醇、與除此以外的多元醇之總羥基數中，扣除聚異氰酸酯之異氰酸酯基數後的數值設為 1 當量時，下限較佳係 0.7 當量、更佳係 0.8 當量、特佳係 0.9 當量、最佳係 0.95 當量，且上限較佳係 3.0 當量、更佳係 2.0 當量、特佳係 1.5 當量、最佳係 1.1 當量。若鏈延長劑的使用量過多，則所獲得之聚胺基甲酸酯難以溶解於溶劑中，會有加工趨於困難的傾向；若過少，則所獲得之聚胺基甲酸酯會變為過軟，而有無法獲得充分強度或硬度、彈性恢復性能或彈性保持性能的情況，或耐熱性變差的情況。

【0062】

<2-9. 二段法>

二段法亦稱預聚物法，主要係有以下方法。

(a)預先使本發明之聚碳酸酯二醇及除此以外的多元醇、與過剩的聚異氰酸酯，從聚異氰酸酯/(本發明之聚碳酸酯二醇及除此以外的多元

醇)的反應當量比超過 1 之量反應至 10.0 以下，而製造分子鏈末端為異氰酸酯基的預聚物，接著藉由在其中添加鏈延長劑，而製造聚胺基甲酸酯的方法。

(b)預先使聚異氰酸酯、與過剩聚碳酸酯二醇及除此以外的多元醇，從聚異氰酸酯/(本發明之聚碳酸酯二醇及除此以外的多元醇)的反應當量比達 0.1 以上反應至未滿 1.0，而製造分子鏈末端為羥基的預聚物，接著使其與作為鏈延長劑的末端為異氰酸酯基之聚異氰酸酯進行反應，而製造聚胺基甲酸酯的方法。

【0063】 二段法係可在無溶劑或溶劑共存下實施。

利用二段法進行的聚胺基甲酸酯製造，係可依照以下記載之(1)~(3)中之任一方法實施。

(1)在未使用溶劑情況下，首先直接使聚異氰酸酯、聚碳酸酯二醇、及除此以外的多元醇進行反應而合成預聚物，然後直接使用於鏈延長反應。

(2)依照(1)的方法合成預聚物，其後經溶解於溶劑中，才使用於後續的鏈延長反應。

(3)從最初起便使用溶劑，使聚異氰酸酯、聚碳酸酯二醇、及除此以外的多元醇進行反應，其後才施行鏈延長反應。

【0064】 (1)之方法的情況，當鏈延長反應時，藉由使鏈延長劑溶解於溶劑、或使預聚物與鏈延長劑同時溶解於溶劑等方法，而依與溶劑共存的形式獲得聚胺基甲酸酯之事，係屬重要。

二段法(a)的方法中，聚異氰酸酯使用量並無特別的限定，當將聚碳酸酯二醇與除此以外的多元醇之總羥基數設為 1 當量時，異氰酸酯基數的下限較佳係超過 1.0 當量的量、更佳係 1.2 當量、特佳係 1.5 當

量，且上限較佳係 10.0 當量、更佳係 5.0 當量、特佳係 3.0 當量的範圍。

【0065】 若該異氰酸酯的使用量過多，則過剩的異氰酸酯基會發生副反應，而有難以達成所需聚胺基甲酸酯物性的傾向；若過少，則無法充分提高所獲得之聚胺基甲酸酯的分子量，且會有強度或熱安定性降低的情況。

關於鏈延長劑的使用量並無特別的限定，相對於預聚物中所含有的異氰酸酯基數 1 當量，下限較佳係 0.1 當量、更佳係 0.5 當量、特佳係 0.8 當量，且上限較佳係 5.0 當量、更佳係 3.0 當量、特佳係 2.0 當量的範圍。

【0066】 當施行上述鏈延長化反應時，在調整分子量之目的下，亦可使單官能基性的有機胺類或醇類共存。

再者，二段法(b)的方法中，當製成末端為羥基之預聚物時，聚異氰酸酯的使用量並無特別的限定，當將聚碳酸酯二醇與除此以外的多元醇之總羥基數設為 1 當量時，異氰酸酯基數的下限較佳係 0.1 當量、更佳係 0.5 當量、特佳係 0.7 當量，又上限較佳係 0.99 當量、更佳係 0.98 當量、特佳係 0.97 當量。

【0067】 若該異氰酸酯使用量過少，則會有接著利用鏈延長反應直到獲得所需分子量為止的步驟拉長，生產效率降低的傾向；若過多，則黏度變為過高而所獲得之聚胺基甲酸酯的柔軟性降低、或處置性差且生產性差的情況。

關於鏈延長劑的使用量並無特別的限定，當將預聚物所使用的聚碳酸酯二醇、與除此以外的多元醇之總羥基數設為 1 當量時，依加上預聚物所使用之異氰酸酯基當量的總當量計，下限較佳係 0.7 當量、更佳係 0.8 當量、特佳係 0.9 當量，且上限較佳係未滿 1.0 當量、更佳係

0.99 當量、特佳係 0.98 當量的範圍。

【0068】 當施行上述鏈延長反應時，在調整分子量之目的下，亦可使單官能基性的有機胺類或醇類共存。

鏈延長反應通常係依 0℃~250℃ 進行反應，但該溫度係依照溶劑量、使用原料的反應性、反應設備等而有所差異，並無特別的限制。若溫度過低，則會有反應進行緩慢、或者因原料或聚合物的溶解性偏低而導致製造時間拉長的情況；又若過高，則會有發生副反應、或所獲得之聚胺基甲酸酯分解的情況。鏈延長反應亦可在減壓下一邊施行脫泡一邊實施。

【0069】 再者，於鏈延長反應中，視需要亦可添加觸媒或安定劑等。

作為觸媒係可列舉例如：三乙胺、三丁胺、二月桂酸二丁錫、辛酸亞錫、醋酸、磷酸、硫酸、鹽酸、磺酸等化合物，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。作為安定劑係可列舉例如：2,6-二丁基-4-甲酚、硫代二丙酸二硬脂醯酯、N,N'-二-2-萘基-1,4-伸苯二胺、叁(二壬基苯基)亞磷酸酯等化合物，可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，當鏈延長劑係短鏈脂肪族胺等高反應性者的情況，亦可在未添加觸媒情況下實施。

【0070】

<2-10. 水系聚胺基甲酸酯乳膠>

使用本發明之聚碳酸酯二醇，亦可製造水系聚胺基甲酸酯乳膠。

此情況，當使含聚碳酸酯二醇的多元醇、與過剩的聚異氰酸酯進行反應而製造預聚物時，將具有至少 1 個親水性官能基與至少 2 個異氰酸酯反應性基的化合物予以混合，而形成預聚物，再經由親水性官

能基的中和鹽化步驟、利用氫化進行的乳化步驟、及鏈延長反應步驟，便製成水系聚胺基甲酸酯乳膠。

【0071】 此處所使用具有至少 1 個親水性官能基與至少 2 個異氰酸酯反應性基的化合物之親水性官能基，係例如羧基或磺酸基，屬於利用鹼性基便可中和的基。又，所謂異氰酸酯反應性基，係例如羥基、一級胺基、二級胺基等一般會與異氰酸酯產生反應而形成胺基甲酸酯鍵、脲鍵的基，該等亦可混雜於同一分子內。

【0072】 作為具有至少 1 個親水性官能基與至少 2 個異氰酸酯反應性基的化合物，具體而言，係可列舉：2,2'-二羥甲基丙酸、2,2'-羥甲基丁酸、2,2'-二羥甲基纈草酸等。又，二胺基羧酸類亦可列舉：離胺酸、脲胺酸、3,5-二胺基羧酸等。該等係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。實際使用該等時，可利用：三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三丁胺、三乙醇胺等胺、或氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨等鹼性化合物施行中和而使用。

【0073】 製造水系聚胺基甲酸酯乳膠時，具有至少 1 個親水性官能基與至少 2 個異氰酸酯反應性基的化合物使用量，為能提升對水的分散性能，相對於本發明之聚碳酸酯二醇、與除此以外的多元醇總重量，其下限較佳係 1 重量%、更佳係 5 重量%、特佳係 10 重量%。另一方面，若添加過多，便不會維持本發明之聚碳酸酯二醇的特性，因而其上限較佳係 50 重量%、更佳係 40 重量%、特佳係 30 重量%。

【0074】 製造水系聚胺基甲酸酯乳膠時，於預聚物步驟中，亦可在甲乙酮或丙酮、或者 N-甲基-2-吡咯啉酮等溶劑共存下進行反應，亦可依無溶劑進行反應。又，使用溶劑的情況，較佳係在製造水性乳膠後，再利用蒸餾使溶劑餾除。

當以本發明之聚碳酸酯二醇作為原料，並依無溶劑製造水系聚胺基甲酸酯乳膠時，從聚碳酸酯二醇的羥值所求得之數量平均分子量的上限，較佳係 5000、更佳係 4500、特佳係 4000。且，數量平均分子量的下限較佳係 300、更佳係 500、特佳係 800。若從羥值所求得之數量平均分子量超過 5000、或小於 300，便會有乳化困難的情況。

【0075】 再者，在水系聚胺基甲酸酯乳膠之合成或保存時，亦可併用以高級脂肪酸、樹脂酸、酸性脂肪醇、硫酸酯、高級烷基磺酸鹽、烷芳基磺酸鹽、磺化蓖麻油、磺基琥珀酸酯等所代表的陰離子性界面活性劑；一級胺鹽、二級胺鹽、三級胺鹽、四級胺鹽、吡啶鎘鹽等陽離子系界面活性劑；或以環氧乙烷與長鏈脂肪族醇或酚類的公知之反應生成物為代表之非離子性界面活性劑等，俾保持乳化安定性。

【0076】 再者，當形成水系聚胺基甲酸酯乳膠時，視需要於未施行中和鹽化步驟的情況下，在乳化劑存在下且機械式高剪切下，於預聚物的有機溶劑溶液中混合水，亦可製造乳膠。

依此所製造的水系聚胺基甲酸酯乳膠係可使用於各種用途。特別係最近要求環境負荷較小的化學原料，在不要使用有機溶劑之目的下可替代習知物。

【0077】 水系聚胺基甲酸酯乳膠的具體用途，較佳係利用於例如：塗佈劑、水系塗料、接著劑、合成皮革、人工皮革。特別係使用本發明之聚碳酸酯二醇所製造的水系聚胺基甲酸酯乳膠，由於聚碳酸酯二醇中具有源自上式(B)所示化合物的結構單元，因而具有柔軟性，且相較於使用習知之聚碳酸酯二醇的水系聚胺基甲酸酯乳膠之下，能有效地利用作為塗佈劑等。

【0078】

<2-11. 添加劑>

使用本發明之聚碳酸酯二醇所製造的本發明之聚胺基甲酸酯中，在不致損及本發明之聚胺基甲酸酯特性之範圍內，亦可添加、混合：熱安定劑、光安定劑、著色劑、填充劑、安定劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、抗黏劑、難燃劑、抗老化劑、無機填料等各種添加劑。

【0079】 可使用作為熱安定劑的化合物，係可使用：磷酸、亞磷酸的脂肪族、芳香族或烷基取代之芳香族酯；或次亞磷酸衍生物、苯基膦酸、苯基次膦酸、二苯基膦酸、聚磷酸酯、二烷基季戊四醇二亞磷酸酯、二烷基雙酚 A-二亞磷酸酯等磷化合物；酚系衍生物，特別係受阻酚化合物；硫醚系、二硫代酸鹽系、硫醇基苯并咪唑系、二苯硫脲(thiocarbanilide)系、硫二丙酸酯系等含硫的化合物；蘋果酸錫、一氧化二丁錫(dibutyltin monoxide)等錫系化合物等。

【0080】 作為受阻酚化合物的具體例係可列舉：「Irganox 1010」(商品名：BASF 日本股份有限公司製)、「Irganox 1520」(商品名：BASF 日本股份有限公司製)、「Irganox 245」(商品名：BASF 日本股份有限公司製)等。

作為磷化合物係可列舉：「PEP-36」、「PEP-24G」、「HP-10」(均係商品名：ADEKA 公司製)、「Irgafos 168」(商品名：BASF 日本股份有限公司製)等。

作為含硫化合物的具體例係可列舉：硫代丙酸二月桂酯(DLTP)、硫代丙酸二硬脂醯酯(DSTP)等硫醚化合物。

【0081】 作為光安定劑之例係可列舉：苯并三唑系、二苯基酮系化合物等，具體而言，可使用：「TINUVIN 622LD」、「TINUVIN 765」(以上係汽巴精化股份有限公司製)、「SANOL LS-2626」、「SANOL

LS-765」(以上係三共股份有限公司製)等。

【0082】 作為紫外線吸收劑之例係可列舉：「TINUVIN 328」、「TINUVIN 234」(以上係汽巴精化股份有限公司製)等。

【0083】 作為著色劑係可列舉：直接染料、酸性染料、鹼性染料、金屬錯鹽染料等染料；碳黑、氧化鈦、氧化鋅、氧化鐵、雲母等無機顏料；及偶合偶氮系、縮合偶氮系、蔥醌系、硫靛藍系、二噁酮系、酞菁系等有機顏料等。

【0084】 作為無機填料之例係可列舉：玻璃短纖維、碳纖維、氧化鋁、滑石、石墨、三聚氰胺、白土等。

【0085】 作為難燃劑之例係可列舉：磷及含鹵之有機化合物、含溴或氯之有機化合物、聚磷酸銨、氫氧化鋁、氧化銻等添加及反應型難燃劑。

【0086】 該等添加劑係可單獨使用，亦可依任意組合及比率組合2種以上使用。

該等添加劑的添加量，依相對於聚胺基甲酸酯的重量比計，下限較佳係0.01重量%、更佳係0.05重量%、特佳係0.1重量%，且上限較佳係10重量%、更佳係5重量%、特佳係1重量%。若添加劑的添加量過少，便無法充分獲得其添加效果；若過多，便會有在聚胺基甲酸酯中析出、或發生渾濁的情況。

【0087】

<2-12. 聚胺基甲酸酯薄膜・聚胺基甲酸酯板>

當使用本發明之聚胺基甲酸酯製造薄膜時，其薄膜厚度的下限較佳係10 μ m、更佳係20 μ m、特佳係30 μ m，且上限較佳係1000 μ m、更佳係500 μ m、特佳係100 μ m。

若薄膜的厚度過厚，便會有無法獲得充分透濕性的傾向，又，若過薄，便會有發生針孔、或薄膜容易黏連且難以處置的傾向。

【0088】

<2-13. 分子量>

本發明之聚胺基甲酸酯的分子量係配合其用途再行適當調整，並無特別的限制，依利用 GPC 所測定的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)計，較佳係 5 萬~50 萬、更佳係 10 萬~30 萬。若 Mw 小於上述下限，便會有無法獲得充分強度或硬度的情況；若大於上述上限，便會有損及加工性等處置性的傾向。

【0089】

<2-14. 耐油酸性>

本發明的聚胺基甲酸酯例如在依後述實施例項所記載之方法的評價中，相對於浸漬油酸前的聚胺基甲酸酯試驗片之重量，浸漬油酸後的聚胺基甲酸酯試驗片之重量變化率(%），較佳係 80%以下、更佳係 60%以下、進而更佳係 50%以下、特佳係 45%以下、最佳係 40%以下。

該重量變化率若超過上述上限，便會有無法獲得充分耐油酸性的情況。

【0090】

<2-15. 耐乙醇性>

本發明的聚胺基甲酸酯例如在依後述實施例項所記載之方法的評價中，相對於浸漬乙醇前的聚胺基甲酸酯試驗片之重量，浸漬乙醇後的聚胺基甲酸酯試驗片之重量變化率(%），較佳係 25%以下、更佳係 23%以下、進而更佳係 21%以下、特佳係 20%以下、最佳係 19%以下。

該重量變化率若超過上述上限，便會有無法獲得充分耐乙醇性的

情況。

【0091】

<2-16. 耐醋酸乙酯性>

本發明的聚胺基甲酸酯例如在依後述實施例項所記載之方法的評價中，相對於浸漬醋酸乙酯前的聚胺基甲酸酯試驗片之重量，浸漬藥品後的聚胺基甲酸酯試驗片之重量變化率(%), 較佳係 250%以下、更佳係 230%以下、特佳係 200%以下。

該重量變化率若超過上述上限，便會有無法獲得所需之耐藥性的情況。

【0092】

<2-17. 拉伸斷裂伸度>

本發明的聚胺基甲酸酯，係針對寬 10mm、長 100mm、厚約 50~100 μ m 的細長條狀樣品，依夾具間距離 50mm、拉伸速度 500mm/分，於溫度 23℃、相對濕度 50%下施行測定的拉伸斷裂伸度，下限較佳係 50%、更佳係 100%、特佳係 150%，且上限較佳係 900%、更佳係 850%、特佳係 800%。若拉伸斷裂伸度未滿上述下限，便會有損及加工性等處置性的傾向；若超過上述上限，便會有無法獲得充分耐藥性的情況。

【0093】

<2-18. 100%模數>

本發明的聚胺基甲酸酯係當對本發明的聚碳酸酯二醇，使 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯 2 當量進行反應，再利用異佛爾酮二胺施行鏈延長反應，而依二段法獲得聚胺基甲酸酯時，針對寬 10mm、長度 100mm、厚度約 50~100 μ m 的細長條狀樣品，依夾具間距離 50mm、

拉伸速度 500mm/分，在溫度 23℃、相對濕度 50%下施行測定的 100%模數，下限較佳係 0.1MPa、更佳係 0.5MPa、特佳係 1MPa，且上限較佳係 20MPa、更佳係 10MPa、特佳係 6MPa。若 100%模數未滿上述下限，便會有耐藥性不足的情況；若超過上述上限，便會有柔軟性不足、或損及加工性等處置性的傾向。又，特定聚胺基甲酸酯在-10℃下的 100%模數，下限較佳係 0.5MPa、更佳係 1.0MPa、特佳係 1.5MPa、最佳係 2.0MPa。且，上限較佳係 13.0MPa、更佳係 12.5MPa、進而更佳係 12.0MPa、特佳係 11.5MPa、最佳係 10.0MPa。若在-10℃下的 100%模數未滿上述下限，便會有耐藥性不足的情況。若在-10℃下的 100%模數超過上述上限，便會有低溫下的柔軟性不足、或損及加工性等處置性的情況。

【0094】

<2-19. 低溫特性>

本發明的聚胺基甲酸酯係低溫特性良好，但本專利中所謂低溫特性係可利用在-10℃等低溫下的拉伸試驗之拉伸斷裂伸度、楊氏模數、100%模數進行評價。又，具體而言，係指低溫下的柔軟性、耐衝擊性、耐彎曲性、耐久性。

【0095】

<2-20. 玻璃轉移溫度>

當針對本發明之聚碳酸酯二醇，使 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯 2 當量進行反應，再利用異佛爾酮二胺(isophorone diamine)施行鏈延長反應，依二段法獲得聚胺基甲酸酯時，利用 GPC 所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)為 13 萬~21 萬的特定聚胺基甲酸酯，其玻璃轉移溫度(Tg)的下限較佳係-50℃、更佳係-45℃、特佳係-40℃，且上限

較佳係-20℃、更佳係-25℃、特佳係-30℃。若 Tg 未滿上述下限，則會有耐藥性不足的情況；若超過上述上限，便會有低溫特性不足的可能性。

【0096】

<2-21. 用途>

本發明的聚胺基甲酸酯由於耐藥性優異、且具有良好的柔軟性、耐熱性、及耐候性，因而可廣泛使用於：發泡體、彈性體、彈性纖維、塗料、纖維、黏著劑、接著劑、地板材料、密封膠、醫療用材料、人工皮革、合成皮革、塗佈劑、水系聚胺基甲酸酯塗料、活性能量線硬化性聚合體組成物等。

【0097】 特別係若將本發明之聚胺基甲酸酯使用於：人工皮革、合成皮革、水系聚胺基甲酸酯、接著劑、彈性纖維、醫療用材料、地板材料、塗料、塗佈劑等用途，由於具有耐藥性、柔軟性、耐熱性、或耐候性之良好均衡，因而接觸到人體皮膚、或使用化妝品用藥劑或消毒用醇的部分，能賦予耐久性高、柔軟性亦足夠、且物理性衝擊等亦強的良好特性。又，可適用於需要耐熱性的汽車用途、或需要耐候性的室外用途。

【0098】 本發明的聚胺基甲酸酯係可使用於鑄模聚胺基甲酸酯彈性體。其具體用途係有：軋延輥、造紙輥、事務機器、預拉輥等輥類；堆高機、汽車車輛載運車、台車、運搬車等的實心輪胎、小腳輪等；作為工業製品係有：輸送帶惰輪、導輥、滑輪、鋼管內襯、礦石用橡膠篩網、齒輪類、連接環、襯墊、泵葉輪、氣旋錐(cyclone cone)、氣旋內襯(cyclone liner)等。又，尚可使用於：OA 機器的皮帶、饋紙輥、影印機用清潔刮板、雪犁(snow plow)、齒形皮帶、衝浪滾輪(surf roller)

等。

【0099】 本發明的聚胺基甲酸酯尚亦適用作為熱可塑性彈性體的用途。可使用於例如：食品、醫療領域所使用的空壓機器、塗裝裝置、分析機器、理化學機器、定量泵、水處理機器、工業用機器人等之管材或軟管類、螺管、消防軟管等。又，作為圓皮帶(round belt)、V形皮帶、平皮帶等皮帶，可使用於各種傳動機構、紡紗機、封箱機、印刷機械等。又，亦可使用於：鞋類的鞋跟天皮(heel top)或鞋底、聯軸器、迫緊、球關節(ball joint)、襯套、齒輪、輥等機器零件；運動用品、休閒用品、手錶皮帶等。又，作為汽車零件係可列舉：阻油器、齒輪箱、間隔件、底盤零件、內裝品、輪胎防滑鏈條替代品(tire chain)等。又，尚可使用於：鍵盤保護膜、汽車用薄膜(keyboard film)等薄膜；螺旋捲線(curl cord)、電纜包皮、風箱、搬送皮帶、軟容器、黏結劑、合成皮革、浸漬製品、接著劑等。

【0100】 本發明之聚胺基甲酸酯亦可應用作為溶劑系二液型塗料的用途，亦可適用於樂器、佛壇、傢俱、裝飾合板、運動用品等木材製品。又，亦可作為胺基甲酸酯焦油環氧漆而使用於汽車補修用。

本發明的聚胺基甲酸酯係可使用作為：濕氣硬化型單液體式塗料、嵌段異氰酸酯系溶劑塗料、醇酸樹脂塗料、胺基甲酸酯改質合成樹脂塗料、紫外線硬化型塗料、水系胺基甲酸酯塗料等的成分，可應用於例如：塑膠保險桿用塗料、可剝漆、磁帶用塗佈劑、地磚、地板材料、紙、木紋印刷薄膜等的罩光漆、木材用清漆、高加工用線圈塗料、光纖保護性塗層、防焊劑、金屬印刷用面塗料、蒸鍍用底塗層、食品罐用白色塗料等。

【0101】 本發明的聚胺基甲酸酯尚亦可作為黏著劑或接著劑，並

應用於例如：食品包裝、皮鞋、鞋類、磁帶黏結劑、裝飾紙、木材、構造構件等，又，亦可使用作為低溫用接著劑、熱熔膠的成分。

本發明的聚胺基甲酸酯係可作為黏結劑，並使用於：磁性記錄媒體、油墨、鑄物、燒成磚、移植材料(graft material)、微膠囊、粒狀肥料、粒狀農藥、聚合物水泥砂漿(polymer cement mortar)、樹脂砂漿(resin mortar)、膠片黏結劑、再生泡綿(rebonded foam)、玻璃纖維上漿等。

【0102】 本發明的聚胺基甲酸酯可作為纖維加工劑成分，而使用於防縮加工、防皺加工、撥水加工等。

當將本發明的聚胺基甲酸酯使用作為彈性纖維時，其纖維化的方法係只要為能紡紗的方法均可實施，並無特別的限制。例如，可採用先施行顆粒化後，使熔融，再直接通過噴絲嘴進行紡紗的熔融紡紗方法。當從本發明之聚胺基甲酸酯利用熔融紡紗獲得彈性纖維的情況，紡紗溫度較佳係 250℃ 以下、更佳係 200℃ 以上且 235℃ 以下。

【0103】 本發明之聚胺基甲酸酯彈性纖維係可直接使用作為裸紗，或者亦可利用其他纖維被覆而使用作為被覆紗。作為其他纖維係可列舉：聚醯胺纖維、羊毛、綿、聚酯纖維等習知公知之纖維，其中本發明可較佳地使用聚酯纖維。又，本發明的聚胺基甲酸酯彈性纖維亦可含有染色形式的分散染料。

【0104】 本發明的聚胺基甲酸酯係可作為密封膠、堵縫劑，並使用於：混凝土鑄模牆(cast wall)、誘導縫、窗框周圍、壁式 PC(Precast Concrete，預鑄混凝土)接縫、ALC(Autoclaved Light-weight Concrete，經熱壓處理之輕混凝土)接縫、板類接縫、複合玻璃用密封膠、絕熱窗框密封膠、汽車用密封膠等。

本發明的聚胺基甲酸酯係可使用作為醫療用材料，作為血液適用

材料係可使用於：管材、導管、人工心臟、人工血管、人工閥等；又，作為拋棄式素材係可使用於：導管、管材、濾袋、手術用手套、人工腎臟灌封材料等。

【0105】 本發明的聚胺基甲酸酯係藉由使末端進行改質，便可使用作為：UV 硬化型塗料、電子束硬化型塗料、快乾印刷版用感光性樹脂組成物、光硬化型光纖被覆材組成物等的原料。

【0106】

<2-22. 胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物>

又，藉由使用本發明之聚碳酸酯二醇，使聚異氰酸酯與(甲基)丙烯酸羥烷基酯進行加成反應，便可製造胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物。當併用屬於其他原料化合物的多元醇、及鏈延長劑等之情況，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物係藉由在聚異氰酸酯中更進一步使該等其他原料化合物亦進行加成反應便可製造。

另外，本發明中，當如(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸般表示為「(甲基)丙烯基」的情況，便指丙烯基及/或甲基丙烯基。

【0107】 再者，此時各原料化合物的裝填比，係設定為與目標胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的組成實質上同等、或相同。

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物中，總異氰酸酯基量、與羥基及胺基等會與異氰酸酯基產生反應的總官能基量，通常係理論上等莫耳。

【0108】 製造胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物時，(甲基)丙烯酸羥烷基酯的使用量，相對於(甲基)丙烯酸羥烷基酯、聚碳酸酯二醇、及視需要所使用之其他原料化合物的多元醇、及鏈延長劑等含有會與異氰酸酯產生反應之官能基的化合物之總使用量，通常係 10 莫耳%以

上、較佳係 15 莫耳%以上、更佳係 25 莫耳%以上，且通常係 70 莫耳%以下、較佳係 50 莫耳%以下。配合該比例，便可控制所獲得之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的分子量。若(甲基)丙烯酸經烷基酯的比例偏多，則會有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的分子量變小之傾向；若比例偏少，則會有分子量變大的傾向。

【0109】 相對於聚碳酸酯二醇與多元醇的總使用量，聚碳酸酯二醇的使用量較佳係設為 25 莫耳%以上、更佳係 50 莫耳%以上、特佳係 70 莫耳%以上。若聚碳酸酯二醇的使用量在上述下限值以上，則會有所獲得之硬化物的硬度及耐污染性均呈良好的傾向，故較佳。

【0110】 再者，相對於聚碳酸酯二醇與多元醇的總使用量，聚碳酸酯二醇的使用量較佳係設為 10 質量%以上、更佳係 30 質量%以上、特佳係 50 質量%以上、最佳係 70 質量%以上。若聚碳酸酯二醇的使用量在上述下限值以上，則會有所獲得之組成物的黏度降低、作業性提升、且所獲得硬化物之機械強度、硬度及耐磨損性提升的傾向，故較佳。

【0111】 再者，相對於聚碳酸酯二醇與多元醇的總使用量，聚碳酸酯二醇的使用量較佳係設為 25 莫耳%以上、更佳係 50 莫耳%以上、特佳係 70 莫耳%以上。若聚碳酸酯二醇的使用量達上述下限值以上，則會有所獲得之硬化物的伸度、耐候性提升之傾向，故較佳。

【0112】 再者，當使用鏈延長劑的情況，相對於聚碳酸酯二醇、多元醇、及鏈延長劑所混合的化合物之總使用量，多元醇的使用量較佳係設為 70 莫耳%以上、更佳係 80 莫耳%以上、特佳係 90 莫耳%以上、最佳係 95 莫耳%以上。若多元醇量達上述下限值以上，便會有提升液安定性的傾向，故較佳。

【0113】 胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物之製造時，在黏度調整之目的下可使用溶劑。溶劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。溶劑係可使用公知之任一溶劑。作為較佳溶劑係可列舉：甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、環己酮、甲乙酮、及甲基異丁酮等。溶劑通常相對於反應系統內的固形份 100 質量份可使用未滿 300 質量份。

【0114】 胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物之製造時，所生成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物及其原料化合物的總含有量，相對於反應系統的總量較佳係 20 質量%以上、更佳係 40 質量%以上。另外，該總含有量的上限係 100 質量%。若胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物及其原料化合物的總含有量達 20 質量%以上，便會有反應速度提高、製造效率獲提升的傾向，故較佳。

【0115】 胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物之製造時，可使用加成反應觸媒。作為該加成反應觸媒係可列舉例如：月桂酸二丁錫、二辛酸二丁錫、二月桂酸二辛錫、及二辛酸二辛錫等。加成反應觸媒係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。加成反應觸媒係從環境適應性、觸媒活性、及保存安定性的觀點，在該等之中較佳為二月桂酸二辛錫。

【0116】 加成反應觸媒相對於所生成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物及其原料化合物的總含有量，可使用上限通常係 1000 重量 ppm、較佳係 500 重量 ppm，且下限通常係 10 重量 ppm、較佳係 30 重量 ppm。

再者，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物之製造時，當反應系統含有(甲基)丙烯醯基的情況，便可併用聚合抑制劑。作為此種聚合抑制

劑係可列舉例如：氫醌、甲氫醌、氫醌單乙醚、二丁基羥基甲苯等酚類；酚噻吡、二苯胺等胺類；二丁基二硫胺甲酸銅等銅鹽；醋酸錳等錳鹽；硝基化合物、亞硝基化合物等。聚合抑制劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。聚合抑制劑係就該等之中較佳為酚類。

【0117】 聚合抑制劑的使用，相對於所生成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物及其原料化合物的總含有量，上限通常係 3000 重量 ppm、較佳係 1000 重量 ppm、特佳係 500 重量 ppm，且下限通常係 50 重量 ppm、較佳係 100 重量 ppm。

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物之製造時，反應溫度通常係 20℃ 以上、較佳係 40℃ 以上、更佳係 60℃ 以上。若反應溫度達 20℃ 以上，則會有反應速度提高、且製造效率提升的傾向，故較佳。又，反應溫度通常係 120℃ 以下、較佳係 100℃ 以下。若反應溫度在 120℃ 以下，便難以發生脲甲酸酯化反應等副反應，故較佳。又，當反應系統含有溶劑的情況，反應溫度較佳係在該溶劑的沸點以下，當有摻入(甲基)丙烯酸酯的情況，從防止(甲基)丙烯酸酯基反應的觀點，較佳係在 70℃ 以下。反應時間通常係 5~20 小時左右。

【0118】 依此所獲得之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的數量平均分子量，較佳係 500 以上、更佳係 1000 以上，且較佳係 10000 以下、更佳係 5000 以下、特佳係 3000 以下。若胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的數量平均分子量在上述下限以上，則會有所獲得之硬化膜的三次元加工適性良好、且三次元加工適性與耐污染性的均衡優異之傾向，故較佳。若胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的數量平均分子量在上述上限以下，則會有從該組成物所獲得之硬化膜的耐污染性良好、且三次元加工適性與耐污染性的均衡優異之傾向，故較佳。

此現象推定係因為三次元加工適性與耐污染性依存於網目構造之交聯點間之距離，若該距離變長，便成為柔軟且容易延伸的構造，俾使三次元加工適性優異；若該距離變短，則網目構造成為牢固的構造，俾使耐污染性優異。

【0119】

<2-23. 聚酯系彈性體>

再者，本發明的聚碳酸酯二醇係可使用作為聚酯系彈性體。所謂聚酯系彈性體係指由：主要包含芳香族聚酯的硬鏈段、與主要包含脂肪族聚醚、脂肪族聚酯或脂肪族聚碳酸酯的軟鏈段所構成之共聚合體。若將本發明的聚碳酸酯二醇使用作為軟鏈段的構成成分，相較於使用脂肪族聚醚、脂肪族聚酯的情況，呈現較優異的耐熱性、耐水性等物性。又，相較於公知之聚碳酸酯二醇之下，亦成為較具熔融時之流動性，即具有適於吹塑成形、擠出成形的熔體流動速率，且機械強度與其他物性間之均衡優異的聚碳酸酯系彈性體，可適用於纖維、薄膜、薄片等各種成形材料，例如彈性紗及引出罩、齒輪、管材、襯墊等的成形材料。具體而言，係可有效地應用於要求耐熱性、耐久性的汽車、家電零件等之接合罩、以及電線被覆材等用途。

【0120】

<2-24. 活性能量線硬化性聚合體組成物>

以下，針對含有上述胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物進行說明。

本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物較佳係該組成物的計算網目交聯點間分子量為 500~10,000。

【0121】 本說明書中，組成物的計算網目交聯點間分子量，係表

示總組成物中形成網目構造的活性能量線反應基(以下有時稱「交聯點」)間之分子量平均值。該計算網目交聯點間分子量係與網目構造形成時的網目面積間具有關聯性，計算網目交聯點間分子量越大，則交聯密度越小。利用活性能量線硬化進行的反應中，當僅具有 1 個活性能量線反應基的化合物(以下有時稱「單官能基化合物」)進行反應時，便成為線狀高分子；另一方面，當具有 2 個以上活性能量線反應基的化合物(以下有時稱「多官能基化合物」)進行反應時，便形成網目構造。

【0122】 所以，此處多官能基化合物所具有的活性能量線反應基便係交聯點，而計算網目交聯點間分子量的計算係具有交聯點的多官能基化合物成為中心，在單官能基化合物視同具有伸長多官能基化合物所具有之交聯點間之分子量的效果之情況下，施行計算網目交聯點間分子量的計算。又，計算網目交聯點間分子量的計算係在假設所有活性能量線反應基均具有相同反應性，且利用活性能量線照射使所有活性能量線反應基均產生反應的前提下進行。

【0123】 在僅 1 種多官能基化合物進行反應的多官能基化合物單一系統組成物中，多官能基化合物所具有之活性能量線反應基每 1 個的平均分子量的 2 倍，便成為計算網目交聯點間分子量。例如，在分子量 1,000 的雙官能基性化合物中，便成為 $(1000/2) \times 2 = 1000$ ；在分子量 300 的三官能基性化合物中，便成為 $(300/3) \times 2 = 200$ 。

在複數種多官能基化合物進行反應的多官能基化合物混合系組成物中，相對於組成物中所含之總活性能量線反應基數，上述單一系統各自計算網目交聯點間分子量的平均值，便成為組成物的計算網目交聯點間分子量。例如，在包含分子量 1,000 的雙官能基性化合物 4 莫耳、與分子量 300 的三官能基性化合物 4 莫耳的混合物之組成物中，組成

物中的總活性能量線反應基數便成為 $2 \times 4 + 3 \times 4 = 20$ 個，組成物的計算網目交聯點間分子量成為 $\{(1000/2) \times 8 + (300/3) \times 12\} \times 2/20 = 520$ 。

【0124】 當組成物中含有單官能基化合物的情況，在計算上，若假設多官能基化合物的活性能量線反應基(即交聯點)分別每次等莫耳，且依位於交聯點連結單官能基化合物而形成的分子鏈中央處之方式進行反應，則 1 個交聯點由單官能基化合物進行的分子鏈伸長份，便成為單官能基化合物的總分子量除以組成物中之多官能基化合物之總活性能量線反應基數的商值之一半。此處，由於認為計算網目交聯點間分子量係每 1 個交聯點的平均分子量的 2 倍，因而相對於多官能基化合物所計算出的計算網目交聯點間分子量，利用單官能基化合物進行伸長的份量，便成為單官能基化合物的總分子量，除以組成物中之多官能基化合物之總活性能量線反應基數的商值。

【0125】 例如，在包含分子量 100 的單官能基化合物 40 莫耳、與分子量 1,000 的雙官能基性化合物 4 莫耳之混合物的組成物中，由於多官能基化合物的活性能量線反應基數成為 $2 \times 4 = 8$ 個，因而計算網目交聯點間分子量中利用單官能基化合物進行的伸長份便成為 $100 \times 40/8 = 500$ 。即，組成物的計算網目交聯點間分子量成為 $1000 + 500 = 1500$ 。

由上述，在分子量 W_A 的單官能基性化合物 M_A 莫耳、與分子量 W_B 的 f_B 官能性化合物 M_B 莫耳、及分子量 W_C 的 f_C 官能性化合物 M_C 莫耳之混合物中，組成物的計算網目交聯點間分子量係依下式表示：

【0126】 [數 1]

$$\frac{\left(\frac{W_A M_A}{f_B M_B + f_C M_C} + \frac{2W_B}{f_B}\right) \times f_B M_B + \left(\frac{W_A M_A}{f_B M_B + f_C M_C} + \frac{2W_C}{f_C}\right) \times f_C M_C}{f_B M_B + f_C M_C} = \frac{W_A M_A + 2W_B M_B + 2W_C M_C}{f_B M_B + f_C M_C}$$

【0127】 依此所計算出之本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物的計算網目交聯點間分子量，較佳係 500 以上、更佳係 800 以上、特佳係 1,000 以上，且較佳係 10,000 以下、更佳係 8,000 以下、進而更佳係 6,000 以下、特佳係 4,000 以下、最佳係 3,000 以下。

【0128】 若計算網目交聯點間分子量在 10,000 以下，則會有由該組成物所獲得之硬化膜的耐污染性良好、且三次元加工適性與耐污染性間之均衡優異之傾向，故較佳。又，若計算網目交聯點間分子量達 500 以上，則會有所獲得之硬化膜的三次元加工適性良好、且三次元加工適性與耐污染性間之均衡優異的傾向，故較佳。此現象推定係因為三次元加工適性與耐污染性係依存於網目構造的交聯點間之距離，若該距離拉長，則成為柔軟且容易延伸的構造，且三次元加工適性優異；若該距離縮短，則網目構造成為牢固構造，且耐污染性優異。

【0129】 本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物，亦可更進一步含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物以外的其他成分。作為此種其他成分係可列舉例如：活性能量線反應性單體、活性能量線硬化性寡聚物、聚合起始劑、光增感劑、添加劑、及溶劑。

本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量，相對於含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的活性能量線反應性成分的總量，較佳係 40 質量%以上、更佳係 60 質量%以上。另外，該含有量的上限係 100 質量%。若胺基甲酸

酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量達 40 質量%以上，則會有硬化性良好、形成硬化物時的機械強度不會過度提高、並有提升三次元加工適性的傾向，故較佳。

【0130】再者，本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量，就伸度及造膜性的觀點係越多越好，又另一方面，就低黏度化的觀點則越少越好。從此種觀點，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量，相對於含有上述活性能量線反應性成分以及其他成分的總成分總量，較佳係 50 質量%以上、更佳係 70 質量%以上。另外，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量上限值係 100 質量%，該含有量較佳係在此以下。

【0131】再者，本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，含有胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的上述活性能量線反應性成分之總量的含有量，從作為組成物的硬化速度及表面硬化性優異、不會殘留黏性等觀點，相對於該組成物總量，較佳係 60 質量%以上、更佳係 80 質量%以上、特佳係 90 質量%以上、最佳係 95 質量%以上。另外，該含有量的上限係 100 質量%。

【0132】上述活性能量線反應性單體亦可使用公知之任一活性能量線反應性單體。該等活性能量線反應性單體係在調整胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的親疎水性、或所獲得之組成物作為硬化物時的硬化物硬度、伸度等物性之目的等下使用。活性能量線反應性單體係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。

【0133】作為此種活性能量線反應性單體係可列舉例如：乙烯醚類、(甲基)丙烯酸醯胺類、及(甲基)丙烯酸酯類，具體而言，係可列舉例如：苯乙烯、 α -甲苯乙烯、 α -氯苯乙烯、乙基基甲苯、二乙烯苯等芳

香族乙烯系單體類；醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-2-吡咯啉酮、N-乙烯基己內醯胺、己二酸二乙烯酯等乙烯酯單體類；乙基乙烯醚、苯基乙烯醚等乙烯醚類；酞酸二烯丙酯、三羥甲基丙烷二烯丙醚、烯丙基環氧丙基醚等烯丙基化合物類；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯基咪啉、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺類；(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂醯酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸咪啉酯、(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸苯酯等單官能基(甲基)丙烯酸酯；及二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯($n=5\sim 14$)、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯($n=5\sim 14$)、二(甲基)丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丁

二醇酯($n=3\sim16$)、二(甲基)丙烯酸聚(1-甲基丁二醇酯)($n=5\sim20$)、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、羥基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二環戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸三環癸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷三氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷三氧基丙酯、三羥甲基丙烷聚氧乙基(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚氧丙基(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥乙基)異三聚氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、叁(2-羥乙基)異三聚氰酸酯二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚 A-二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚 F-二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成雙酚 A-二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成雙酚 F-二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A-環氧二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F-環氧二(甲基)丙烯酸酯等多官能基(甲基)丙烯酸酯。

【0134】 該等之中，特別就要求塗佈性的用途，較佳係：(甲基)丙烯酸鹽基咪啉、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸異苄酯、(甲基)丙烯酸鹽胺等分子內具有環構造的單官能基(甲基)丙烯酸酯；又另一方面，就要求所獲得之硬化物之機械強度的用途，較佳係：二(甲基)丙烯酸-1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸-1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸三環癸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季

戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能基(甲基)丙烯酸酯。

【0135】 本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，上述活性能量線反應性單體的含有量，從組成物的黏度調整、及所獲得之硬化物的硬度、伸度等物性調整之觀點，相對於該組成物總量，較佳係 50 質量%以下、更佳係 30 質量%以下、特佳係 20 質量%以下、最佳係 10 質量%以下。

【0136】 上述活性能量線硬化性寡聚物係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。作為上述活性能量線硬化性寡聚物係可列舉：環氧(甲基)丙烯酸酯系寡聚物、及(甲基)丙烯酸丙烯酯系寡聚物。

本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，上述活性能量線反應性寡聚物的含有量，從所獲得之硬化物的硬度、伸度等物性調整之觀點，相對於該組成物總量，較佳係 50 質量%以下、更佳係 30 質量%以下、特佳係 20 質量%以下、最佳係 10 質量%以下。

【0137】 上述聚合起始劑主要係在提升利用紫外線、電子束等活性能量線照射所進行之聚合反應起始效率等目的下使用。一般聚合起始劑係屬於具有利用光便會產生自由基性質之化合物的光自由基聚合起始劑，亦可使用公知之任何光自由基聚合起始劑。聚合起始劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。又，亦可併用光自由基聚合起始劑與光增感劑。

【0138】 作為光自由基聚合起始劑係可列舉例如：二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、4,4-雙(二乙胺基)二苯基酮、4-苯基二苯基酮、甲基鄰苯甲醯基苯甲酸酯、9-氧硫吡啶、二乙基 9-氧硫吡啶、異丙基

9-氧硫吡啶、氯 9-氧硫吡啶、2-乙基蒽醌、第三丁基蒽醌、二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、1-羥基環己基苯酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻異丁醚、甲基苯甲醯基甲酸酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮、2,6-二甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、及 2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮等。

【0139】 該等之中，從硬化速度快、能充分提升交聯密度的觀點，較佳係二苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、及 2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮，更佳係 1-羥基環己基苯酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、及 2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮。

【0140】 再者，當活性能量線硬化性聚合體組成物中，含有具自由基聚合性基、與環氧基等陽離子聚合性基的化合物時，聚合起始劑亦可含有上述光自由基聚合起始劑與光陽離子聚合起始劑。光陽離子聚合起始劑亦可使用公知之任一者。

本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物中，該等聚合起始劑的含有量，相對於上述活性能量線反應性成分之合計 100 質量份，較佳係 10 質量份以下、更佳係 5 質量份以下。若光聚合起始劑的含有量在 10 質量份以下，便難以因起始劑分解物而發生機械強度降低，故較佳。

【0141】 上述光增感劑係可在與聚合起始劑相同目的下使用。光增感劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。光增感劑係在能

獲得本發明效果之範圍內，可使用公知之任一光增感劑。作為此種光增感劑係可列舉例如：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、4-二甲胺基安息香酸甲酯、4-二甲胺基安息香酸乙酯、4-二甲胺基安息香酸戊酯、及 4-二甲胺基苯乙酮等。

【0142】 本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，上述光增感劑的含有量相對於上述活性能量線反應性成分之合計 100 質量份，較佳係 10 質量份以下、更佳係 5 質量份以下。若光增感劑的含有量在 10 質量份以下，便難以因交聯密度降低而發生機械強度降低，故較佳。

上述添加劑係任意，可將在同樣用途所使用之組成物中添加的各種材料使用作為添加劑。添加劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。作為此種添加劑係可列舉例如：玻璃纖維、玻璃珠、二氧化矽、氧化鋁、碳酸鈣、雲母、氧化鋅、氧化鈦、雲母、滑石、高嶺土、金屬氧化物、金屬纖維、鐵、鉛、金屬粉等填料類；碳纖維、碳黑、石墨、碳奈米管、C60 等富勒烯類等碳材料類(將填料類、碳材料類統稱為「無機成分」)；抗氧化劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、HALS(受阻胺光安定劑)、抗指紋劑、表面親水化劑、抗靜電劑、滑動性賦予劑、可塑劑、離型劑、消泡劑、均染劑、抗沉澱劑、界面活性劑、觸變賦予劑、滑劑、難燃劑、難燃助劑、聚合抑制劑、填充劑、矽烷偶合劑等改質劑類；顏料、染料、色相調整劑等著色劑類；及單體或/及其寡聚物、或無機成分之合成中所必要的硬化劑、觸媒、硬化促進劑類等。

【0143】 本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物中，上述添加劑的含有量，相對於上述活性能量線反應性成分之合計 100 質量份，較佳係 10 質量份以下、更佳係 5 質量份以下。若添加劑的含有量在 10 質量份以下，便難以因交聯密度降低而發生機械強度降低，故較佳。

上述溶劑係例如可配合用於形成本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物塗膜的塗佈方式，在調整本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物之黏度目的下使用。溶劑係可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。溶劑係在能獲得本發明效果之範圍內，可使用公知之任一溶劑。作為較佳溶劑係可列舉：甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、異丙醇、異丁醇、環己酮、甲乙酮、及甲基異丁酮等。溶劑通常相對於活性能量線硬化性聚合體組成物的固形份 100 質量份，可使用未滿 200 質量份。

【0144】 使本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物中，含有前述添加劑等任意成分的方法並無特別的限定，可列舉習知公知的混合、分散方法等。又，為能使上述任意成分更確實分散，較佳係使用分散機施行分散處理。具體而言，係可列舉例如利用：雙輥機、三輥機、珠磨機、球磨機、砂磨機、卵石研磨機、轉筒篩、砂輪機、Szegevari 磨碎機、行星式攪拌機、高速葉輪分散機、高速石磨機、高速度碰撞研磨機、捏合機、均質機、超音波分散機等施行處理的方法。

【0145】 本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物的黏度，係可配合該組成物的用途或使用態樣等再行適當調節，從操作性、塗佈性、成形性、立體造形性等觀點，E 型黏度計(轉子 1° 34'×R24)的 25℃ 黏度較佳係 10mPa·s 以上、更佳係 100mPa·s 以上，且另一方面，較佳係 100,000mPa·s 以下、更佳係 50,000mPa·s 以下。活性能量線硬化性聚合體組成物的黏度係例如利用本發明之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系寡聚物的含有量、或上述任意成分的種類、或其混合比例等便可調整。

【0146】 本發明之活性能量線硬化性聚合體組成物的塗佈方法

係可應用：棒塗法、滴流器法、淋幕流塗佈法、輥塗法、噴塗法、凹版塗佈法、缺角輪塗佈機法、反向輥式塗佈法、唇式塗佈法、模具塗佈法、狹縫式塗佈法、氣刀塗佈法、浸塗法等公知之方法，其中較佳係棒塗法及凹版塗佈法。

【0147】

<2-25. 硬化膜及積層體>

本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物係藉由對其照射活性能量線便可形成硬化膜。

使上述組成物硬化時所使用的活性能量線係可使用：紅外線、可見光線、紫外線、X射線、電子束、 α 線、 β 線、 γ 線等。從裝置成本或生產性的觀點，較佳係利用電子束或紫外線；作為光源較適當係：電子束照射裝置、超高壓水銀燈、高壓水銀燈、中壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵素燈、Ar雷射、He-Cd雷射、固態雷射、氙燈、高頻感應水銀燈、太陽光等。

【0148】活性能量線的照射量係可配合活性能量線的種類再行適當選擇，例如，當利用電子束照射施行硬化時，其照射量較佳係1~10Mrad。又，紫外線照射的情況，較佳係50~1,000mJ/cm²。硬化時的環境亦可為空氣、氮或者、氬等惰性氣體。又，亦可在薄膜或玻璃、與金屬模具間之密閉空間施行照射。

【0149】硬化膜的膜厚係配合目的用途再行適當決定，下限較佳係1 μ m、更佳係3 μ m、特佳係5 μ m。且，同樣地上限較佳係200 μ m、更佳係100 μ m、特佳係50 μ m。若膜厚達1 μ m以上，則三次元加工後的式樣性或機能性顯現均良好；又另一方面，若在200 μ m以下，則內部硬化性、三次元加工適性均良好，故較佳。又，工業上使用時，硬

化膜的膜厚下限較佳係 $1\mu\text{m}$ ，且上限較佳係 $100\mu\text{m}$ 、更佳係 $50\mu\text{m}$ 、特佳係 $20\mu\text{m}$ 、最佳係 $10\mu\text{m}$ 。

【0150】 在基材上可獲得具有包含上述硬化膜之層的積層體。

積層體係在具有包含硬化膜之層的前提下，並無特別的限定，可於基材與硬化膜之間具有、亦可於其外側具有基材及硬化膜以外的層。又，上述積層體亦可具有複數層的基材或硬化膜。

獲得具有複數層硬化膜的積層體之方法，係可應用：所有層在未硬化狀態下進行積層後，再利用活性能量線進行硬化的方法；利用活性能量線使下層硬化或半硬化後，再塗佈上層，然後再度利用活性能量線進行硬化的方法；將各層塗佈於離型膜或底膜之後，再於未硬化或半硬化狀態下使層彼此間貼合的方法等公知之方法，從提高層間密接性的觀點，較佳係在未硬化狀態下進行積層後，再利用活性能量線進行硬化的方法。在未硬化狀態下進行積層的方法係可應用：在塗佈下層後，再重疊塗佈上層的逐次塗佈，或者從多狹縫(multi-slit)同時重疊塗佈 2 層以上之層的同時多層塗佈等公知之方法，惟並不侷限於此。

【0151】 作為基材係可列舉例如由：聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯；聚丙烯或聚乙烯等聚烯烴；尼龍、聚碳酸酯、(甲基)丙烯酸樹脂等各種塑膠、或金屬所形成的板等各種形狀之物品。

硬化膜係可設為對油墨、乙醇等一般家庭污染物之耐污染性及硬度優異的膜，將硬化膜使用作為各種基材之被膜的積層體係可形成式樣性及表面保護性均優異者。

【0152】 再者，本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物若考慮計算網目交聯點間分子量，便可提供同時兼具能追蹤三次元加工時之變形的柔軟性、斷裂伸度、機械強度、耐污染性、及硬度的硬化膜。

再者，本發明的活性能量線硬化性聚合體組成物係可期待利用單層塗佈便能簡便地製造薄膜狀樹脂片。

【0153】 硬化膜的斷裂伸度係將硬化膜切斷為 10mm 寬，使用 TENSILON 拉伸試驗機 (ORIENTEC 公司製、TENSILON UTM-III-100)，依溫度 23℃、拉伸速度 50mm/分、夾具間距離 50mm 的條件施行拉伸試驗所測定的值，較佳係 50%以上、更佳係 75%以上、特佳係 100%以上、最佳係 120%以上。

硬化膜及積層體係可使用作為塗裝替代用薄膜，能有效地應用於例如內裝・外裝用建築材料或汽車、家電等的各種構件等。

[實施例]

【0154】 以下列舉實施例及比較例，針對本發明進行更具體說明，惟本發明在不逾越其主旨之前提下，並不侷限於該等實施例。

以下，各物性值的評價方法係如下述。

【0155】

[評價方法：二羥基化合物]

<醛體含有量之定量>

將聚碳酸酯二醇溶解於 CDCl_3 中，測定 400MHz $^1\text{H-NMR}$ (日本電子股份有限公司製 AL-400)，從各成分的信號位置鑑定醛基，並從積分值計算出醛體含有量。醛體含有量係依醛體重量計算。醛體含有量相對於樣品全體重量的下限值係 0.005 重量%。

【0156】

[評價方法：聚碳酸酯二醇]

<數量平均分子量、苯氧基末端量、酚含有量、醛體含有量之定量>

將聚碳酸酯二醇溶解於 CDCl_3 中，測定 400MHz $^1\text{H-NMR}$ (日本電

子股份有限公司製 AL-400)，從各成分的信號位置鑑定苯氧基、酚、醛基，並從積分值計算出各自的含有量與數量平均分子量。此時的檢測極限，依相對於樣品全體重量之酚含有量計係 100 重量 ppm。又，苯氧基的比例係從苯氧基 1 質子份的積分值與末端全體 1 質子份的積分值之比求得，苯氧基的檢測極限相對於末端全體係 0.05%。又，醛體含有量係依醛體重量計算。相對於樣品全體重量之醛體含有量的下限值係 0.005 重量%。

【0157】

<APHA 值之測定>

根據 JIS K0071-1(1998)，將聚碳酸酯二醇與裝入比色管中的標準液進行比較而測得 APHA 值。試劑係使用色度標準液 1000 度 (1mgPt/mL)(岸田化學股份有限公司製)。

【0158】

[評價方法：聚胺基甲酸酯]

<異氰酸酯基濃度測定>

將二正丁胺/甲苯(重量比：2/25)混合溶液 20mL 利用丙酮 90mL 稀釋後，再利用 0.5 當量鹽酸水溶液施行滴定，測定中和所需要的鹽酸水溶液量，並設為空白值。其後，抽取出反應溶液 1~2g，添加二正丁胺/甲苯的混合溶液 20mL，並於室溫下攪拌 30 分鐘後，再與空白測定同樣地利用丙酮 90mL 稀釋，並利用 0.5 當量鹽酸水溶液施行滴定，測定中和所需要的鹽酸水溶液量，定量殘存的胺量。從中和所需要的鹽酸水溶液容量，依下式求取異氰酸酯基的濃度。

異氰酸酯基濃度(重量%)=A×42.02/D

A：本測定所使用之試料中含有的異氰酸酯基(mol)

$$A=(B-C) \times 0.5 / 1000 \times f$$

B：空白測定所需要的 0.5 當量鹽酸水溶液量(mL)

C：本測定所需要的 0.5 當量鹽酸水溶液量(mL)

f：鹽酸水溶液的滴定量

D：本測定所使用的試料(g)

【0159】

<溶液黏度測定>

在 VISCOMETER TV-22(東機產業股份有限公司製)中設置 3°×R14 轉子，使用在二甲基甲醯胺中溶解聚胺基甲酸酯的溶液(濃度：30 重量 %)，於 25℃ 下測定聚胺基甲酸酯溶液的溶液黏度。

【0160】

<室溫拉伸試驗方法>

根據 JIS K6301(2010)，針對寬 10mm、長度 100mm、厚度約 50μm 的細長條狀聚胺基甲酸酯試驗片，使用拉伸試驗機[ORIENTEC 公司製、製品名「TENSILON UTM-III-100」]，依夾具間距離 50mm、拉伸速度 500mm/分，於溫度 23℃(相對濕度 55%)下施行拉伸試驗，測定試驗片伸長 100%及 300%時的應力。

【0161】

<分子量測定>

聚胺基甲酸酯的分子量係依聚胺基甲酸酯濃度成為 0.14 重量%的方式製備二甲基乙醯胺溶液，使用 GPC 裝置[Tosoh 公司製、製品名「HLC-8220」(管柱：TskgelGMH-XL・2 支)]，測定依標準聚苯乙烯換算計的數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)。

【0162】

<聚胺基甲酸酯之耐油酸性評價方法>

將聚胺基甲酸酯溶液利用 9.5ml 滴流器塗佈於氟樹脂片(氟膠帶 NITOFLOX 900、厚度 0.1mm、日東電工股份有限公司製)上，依 60℃ 施行 1 小時乾燥、接著再依 100℃ 施行 0.5 小時乾燥。更進一步在 100℃ 真空狀態下施行 0.5 小時乾燥、依 80℃ 施行 15 小時乾燥後，於 23℃、55%RH 恆溫恆濕下靜置 12 小時以上，從所獲得之薄膜切取 3cm×3cm 試驗片，投入已裝有試驗溶劑 50ml 的容量 250ml 玻璃瓶中，於 80℃ 氮環境下的恆溫槽中靜置 16 小時。試驗後，利用紙製刮刷輕輕擦拭試驗片的表背面後，施行重量測定，計算出從試驗前的重量增加比率。重量變化率越接近 0%，則表示耐油酸性越良好。

【0163】

<聚胺基甲酸酯之耐乙醇性評價方法>

依照與上述<聚胺基甲酸酯之耐油酸性評價方法>所示的同樣方法製成胺基甲酸酯薄膜後，切取 3cm×3cm 的胺基甲酸酯薄膜試驗片。利用精密天秤測定試驗片重量後，投入已裝入試驗溶劑 50ml 的內徑 10cm ϕ 玻璃製培養皿中，於約 23℃ 室溫中浸漬 1 小時。試驗後，取出試驗片，利用紙製刮刷輕輕擦拭後，施行重量測定，計算出從試驗前的重量增加比率。重量變化率越接近 0%，則表示耐乙醇性越良好。

【0164】

<聚胺基甲酸酯之耐醋酸乙酯性評價方法>

依照與上述<聚胺基甲酸酯之耐油酸性評價方法>同樣的方法製成胺基甲酸酯薄膜後，切取 3cm×3cm 的胺基甲酸酯薄膜試驗片。利用精密天秤測定試驗片重量後，投入已裝入試驗溶劑之醋酸乙酯 50ml 的內徑 10cm ϕ 玻璃製培養皿中，於約 23℃ 室溫中浸漬 20 分鐘。試驗後，

取出試驗片，利用紙製刮刷輕輕擦拭後，利用精密天秤施行重量測定，計算出從試驗前的重量變化率(增加率)。重量變化率越接近 0%，則表示耐醋酸乙酯性越良好。

【0165】

<使用原料>

本實施例的聚碳酸酯二醇及聚胺基甲酸酯之製造中所使用的原料，係如下述：

1,4-丁二醇(以下有時簡稱 1,4BD)：三菱化學股份有限公司製

1,10-癸二醇(以下有時簡稱 1,10DD)：豐國製油股份有限公司製

碳酸二苯酯(以下有時簡稱 DPC)：三菱化學股份有限公司製

醋酸鎂四水合物：和光純藥工業股份有限公司製

4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯(以下有時簡稱「H12MDI」)：東京化成工業股份有限公司製

磷酸三異辛酯(以下有時簡稱「TiOP」)：東京化成工業股份有限公司製

NEOSTANN U-830：日東化成股份有限公司製

脫水甲苯：和光純藥工業股份有限公司製

脫水 N,N-二甲基甲醯胺(以下有時簡稱「脫水 DMF」)：和光純藥工業股份有限公司製

異佛爾酮二胺(以下有時簡稱「IPDA」)：東京化成工業股份有限公司製

味啉：東京化成工業股份有限公司製

【0166】

[實施例 1]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在具備有攪拌機、餾出液阱、及壓力調整裝置的 5L 玻璃製可分離式燒瓶中，裝入表 1 記載的量之 1,4BD、醛體含有量 0.05 重量%的 1,10DD、DPC、醋酸鎂四水合物水溶液(濃度：8.4g/L)作為原料，利用氫氣取代。攪拌下，將內溫升溫至 160℃，而使內容物加熱溶解。其後，歷時 2 分鐘將壓力下降至 24kPa 後，一邊將酚排除於系統外，一邊進行 90 分鐘酯交換反應，而製造聚碳酸酯二醇(PCD)。接著，歷時 90 分鐘將壓力下降至 9.3kPa，再歷時 30 分鐘下降至 0.7kPa 並持續反應。其後，將內溫上升至 170℃，一邊將酚及未反應之二羥基化合物排除於系統外，一邊進行 120 分鐘酯交換反應，便獲得聚碳酸酯二醇。將所獲得之聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0167】

[實施例 2]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中依 160℃加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得之聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0168】

[實施例 3]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒

瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中一邊發泡一邊依 120℃ 加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0169】

[實施例 4]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中一邊發泡一邊依 140℃ 加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0170】

[實施例 5]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中一邊發泡一邊依 140℃ 加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0171】

[比較例 1]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中一邊發泡一邊依 160℃ 加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0172】

[比較例 2]

<聚碳酸酯二醇之製造與評價>

在實施例 1 中，將作為原料的 1,10DD 裝入 5L 玻璃製可分離式燒瓶之前，便將 1,10DD 在空氣中一邊發泡一邊依 160℃ 加熱，而使部分 1,10DD 氧化為 1-羥基-10-癸醛後，再作為聚碳酸酯二醇的原料並裝入可分離式燒瓶中，除此之外，均依照與實施例 1 同樣的方法合成聚碳酸酯二醇。

將 1,10DD 中的醛體(包含 1-羥基-10-癸醛)含有量、及所獲得聚碳酸酯二醇的性狀及物性評價結果示於表 1。

【0173】 [表 1]

表 1

			實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2
PCD原料	裝填入量	1,48D[g]	1002.7	1002.7	716.2	716.2	716.2	716.2	716.2
		1,10DD[g]	425.7	425.7	305.1	306.0	306.8	304.0	306.8
		DPC[g]	2771.7	2771.7	1979.8	1979.8	1979.8	1979.8	1979.8
		觸媒水溶液[mL]	6.9	6.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		1,10DD中的醛體含有量[wt%]	0.05	0.15	0.30	0.50	0.90	2.35	1.10
PCD物性	外觀		白色固體	白色固體	白色固體	白色固體	白色固體	淡黃色固體	淡黃色固體
	APHA		25	30	35	45	70	90	100
	數量平均分子量		2740	3030	2960	2820	2850	3680	2760
	酚含有量[wt%]		0.03	0.06	0.09	0.07	0.11	0.17	0.08
	苯氧基末端[%]		未檢出	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
	醛體含有量[wt%]		0.01	0.02	0.04	0.06	0.09	0.19	0.11

【0174】 根據表 1，由表 1 的 APHA 值得知，相對於製造聚碳酸酯二醇時的原料 1,10-癸二醇中，醛體含有量為 0.01~1.0 重量%的實施例 1~5 之下，利用醛體含有量超過 1.0 重量%之 1,10-癸二醇進行製造的比較例 1、2，所獲得 PCD 的色調較差。又，得知相較於實施例 1、2 之下，由於比較例 1 的聚碳酸酯二醇殘留較多的酚含有量，因而相對於比較例 1 之下，實施例 1、2 在製造聚碳酸酯二醇時的聚合反應性較高。

【0175】

<聚胺基甲酸酯之製造與評價>

為除去實施例 1、3、4、5 及比較例 2 所獲得之聚碳酸酯二醇中所含的酚，首先依 20g/分的流量送液至薄膜蒸餾裝置中，施行薄膜蒸餾(溫度：180~190℃、壓力：40~67Pa)。薄膜蒸餾裝置係使用直徑 50mm、高 200mm、面積 0.0314m²之附有內部冷凝器、夾套的柴田科學股份有限公司製、分子蒸餾裝置 MS-300 特型。

【0176】 使用經依照上述方法施行薄膜蒸餾過的實施例 1、3、4、5 的聚碳酸酯二醇，依照以下的操作製造特定聚胺基甲酸酯。

【0177】

(預聚化反應)

在設置有熱電偶與冷卻管的可分離式燒瓶中，裝入預先加溫至 80℃ 的實施例 1 記載之聚碳酸酯二醇(經薄膜蒸餾過)96.5g，將該燒瓶浸漬於 60℃ 油浴中後，添加 H12MDI: 17.1g、及作為反應抑制劑之 TiOP: 0.3g，將燒瓶內在氮環境下一邊依 60rpm 攪拌，一邊歷時 1 小時左右升溫至 80℃。升溫至 80℃ 後，添加作為胺基甲酸酯化觸媒之 NEOSTANN U-830: 7.4mg(相對於聚碳酸酯二醇與異氰酸酯的合計重量為 46.6 重量 ppm)，在發熱安定後便將油浴升溫至 100℃，再攪拌 2 小時左右。分析異氰酸酯基的濃度，確認到異氰酸酯基被消耗掉理論量。

【0178】

(鏈延長反應)

所獲得之預聚物 107.6g 利用脫水甲苯 11.5g 稀釋。接著添加脫水 DMF: 248.4g，將燒瓶浸漬於 55℃ 油浴中，一邊依約 200rpm 攪拌，一邊溶解預聚物。分析預聚物溶液的異氰酸酯基濃度後，將燒瓶浸漬於設定 35℃ 的油浴中，一邊依 150rpm 攪拌，一邊分次添加從殘存異氰酸酯所計算出必要量的 IPDA: 4.3g。攪拌約 1 小時後，添加作為鏈終止劑的味啉 0.4g，再攪拌 1 小時，便獲得黏度 156Pa·s、重量平均分子量 18 萬的聚胺基甲酸酯溶液。將該聚胺基甲酸酯的性狀及物性評價結果示於表 2。

【0179】 在使用經薄膜蒸餾過的實施例 3、4、5 之聚碳酸酯二醇，進行聚胺基甲酸酯製造時，改變所使用的聚碳酸酯二醇，並將各原料的裝填量分別改變為表 2 記載之裝填量，除此之外，均全部依照與上述聚胺基甲酸酯製造方法同樣的條件與方法進行反應，獲得聚胺基甲

酸酯。將該聚胺基甲酸酯的性狀及物性示於表 2。

【0180】

(比較例 2 之預聚化反應)

在設置有熱電偶與冷卻管的可分離式燒瓶中，裝入預先加溫至 80℃的比較例 2 記載之聚碳酸酯二醇(經薄膜蒸餾過)90.3g，將該燒瓶浸漬於 60℃油浴中後，添加 H12MDI：16.0g、及作為反應抑制劑之 TiOP：0.3g，將燒瓶內在氮環境下一邊依 60rpm 攪拌，一邊歷時 1 小時左右升溫至 80℃。升溫至 80℃後，添加作為胺基甲酸酯化觸媒之 NEOSTANN U-830：8.0mg(相對於聚碳酸酯二醇與異氰酸酯的合計重量為 46.6 重量 ppm)。添加觸媒後，依數分鐘進行膠化，由於無法依 60rpm 進行攪拌，因而中止反應。

【0181】 [表 2]

表 2

	使用PCD	實施例1	實施例3	實施例4	實施例5
	薄膜蒸餾後的PCD分子量	2990	3210	3070	3010
預聚化反應	PCD(g)	96.5	93.3	93.8	94.3
	H12MDI(g)	17.1	15.5	16.4	16.7
	TiOP(g)	0.33	0.33	0.34	0.33
	U-830(g)	0.0074	0.0084	0.0087	0.0068
	預聚物(g)	107.6	102.4	99.8	98.0
鏈延長反應	IPDA(g)	4.3	4.0	4.4	4.2
	甲苯(g)	11.5	10.6	11.6	10.2
	DMF(g)	248.4	236.8	234.1	226.9
	咪啉(g)	0.43	0.42	0.47	0.46
	溶液黏度[Pa・s/25℃]	156	164	175	156
聚胺基甲酸酯溶液	聚苯乙烯換算重量平均分子量	18.0萬	17.8萬	18.3萬	18.0萬
聚胺基甲酸酯之物性等	100%M(23℃) [MPa]	3.3	3.2	3.4	3.4
	300%M(23℃) [MPa]	14.7	13.2	14.2	14.0
	耐油性 重量變化率[%]	34	34	34	34
	耐乙醇性 重量變化率[%]	18	17	18	18
	耐醋酸乙酯性 重量變化率[%]	182	198	186	191

【0182】 根據表 2 得知，使用醛體含有量為 0.01~1.0 重量%之 1,10-癸二醇所製造的 PCD，毫無問題地進行胺基甲酸酯化，所獲得之聚胺基甲酸酯的物性亦無關於醛體含有量，呈現大致同等。相對於此，使用醛體含有量超過 1.0 重量%之 1,10-癸二醇所製造的 PCD，於胺基甲酸酯化時會引發膠化，無法使用作為胺基甲酸酯原料。

【0183】 針對本發明參照詳細且特定實施形態進行說明，惟在不脫逸本發明精神與範圍之前提下，均可追加各種變更或修正，此係熟習此技術者可顯而易知。本申請案係根據 2014 年 6 月 24 日申請的日本專利申請案(特願 2014-129547)，參照其內容並爰引於本案中。

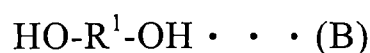
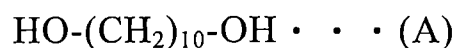
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種聚碳酸酯二醇之製造方法，係使含有 0.01~1.0 重量%醛體的下式(A)所示化合物、下式(B)所示化合物、及碳酸酯化合物，在觸媒存在下，利用酯交換反應進行縮聚合，而獲得數量平均分子量為 250~5000 的聚碳酸酯二醇；

上述聚碳酸酯二醇中殘存之觸媒量為 100 重量 ppm 以下；

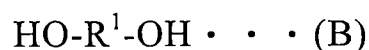
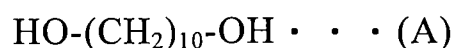


(上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基；但，上式(B)並未包含上式(A)的化合物)。

2. 如請求項 1 之聚碳酸酯二醇之製造方法，其中，上式(B)中 R^1 之主鏈的碳原子係一級、二級或三級碳原子。

3. 如請求項 1 或 2 之聚碳酸酯二醇之製造方法，其中，上式(B)係從包含 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇之群組中選擇之至少 1 種化合物。

4. 一種聚碳酸酯二醇，係含有源自下式(A)所示化合物的結構單元、及源自下式(B)所示化合物的結構單元之聚碳酸酯二醇；其中，數量平均分子量係 250~5000，含有醛體 0.001~0.10 重量%，上述聚碳酸酯二醇中殘存之觸媒量為 100 重量 ppm 以下；



(上式(B)中， R^1 係表示取代或無取代的碳數 3~碳數 20 之二價伸烷基；但，上式(B)並未包含上式(A)的化合物)。

5. 如請求項 4 之聚碳酸酯二醇，其中，上式(B)中 R^1 之主鏈的碳原

子係一級、二級或三級碳原子。

6. 如請求項 4 或 5 之聚碳酸酯二醇，其中，上式(B)係從包含 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇之群組中選擇之至少 1 種化合物。

7. 一種聚胺基甲酸酯，係使用請求項 4 至 6 中任一項之聚碳酸酯二醇而獲得。

8. 一種人工皮革或合成皮革，係使用請求項 7 之聚胺基甲酸酯而製造。

9. 一種塗料或塗佈劑，係使用請求項 7 之聚胺基甲酸酯而製造。

10. 一種彈性纖維，係使用請求項 7 之聚胺基甲酸酯而製造。

11. 一種水系聚胺基甲酸酯塗料，係使用請求項 7 之聚胺基甲酸酯而製造。

12. 一種黏著劑或接著劑，係使用請求項 7 之聚胺基甲酸酯而製造。

13. 一種活性能量線硬化性聚合體組成物，係使用請求項 4 至 6 中任一項之聚碳酸酯二醇而獲得。