



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116710502 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 05

(21) 申请号 202280008984.0

(22) 申请日 2022.01.25

(30) 优先权数据

2021-009381 2021.01.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/002615 2022.01.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/158606 JA 2022.07.28

(71) 申请人 UBE株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 T·塔纳哈特 藤本辽 J·多拉潘

K·阿萨波尔 N·纳塔帕

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 张志楠

(51) Int.Cl.

C08G 64/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

聚碳酸酯多元醇、其制造方法及其组合物

(57) 摘要

一种聚碳酸酯多元醇,其具有酯键和氨基甲酸酯键,酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g。另外,涉及上述聚碳酸酯多元醇的制造方法,其使用酯交换催化剂、至少1种式(3)所示的碳酸酯、至少1种式(4)所示的二醇、和式(5)所示的环状酰胺。由此,提供一种操作容易、可提高由聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

1. 一种聚碳酸酯多元醇, 其具有酯键和氨基甲酸酯键, 酸值为 $0.01\text{mgKOH/g} \sim 5.0\text{mgKOH/g}$ 。

2. 如权利要求1所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 所述氨基甲酸酯键与酯键的摩尔比即氨基甲酸酯/酯为 $0.8 \sim 1.2$ 。

3. 如权利要求1或2所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 碳酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量为3质量% \sim 35质量%。

4. 如权利要求1 \sim 3中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量为1.5质量% \sim 15质量%, 氨基甲酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量为2质量% \sim 20质量%。

5. 如权利要求1 \sim 4中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 下述式(I)所示的酯键和氨基甲酸酯键的含有率为10摩尔% \sim 90摩尔%,

$$(E+U)/(E+U+C) \times 100 \quad (\text{I})$$

式中, E为聚碳酸酯多元醇中的酯键的摩尔数,

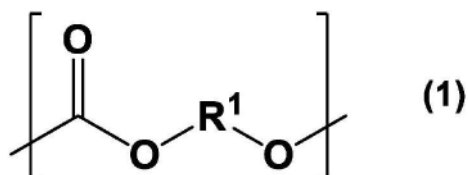
U为聚碳酸酯多元醇中的氨基甲酸酯键的摩尔数,

C为聚碳酸酯多元醇中的碳酸酯键的摩尔数。

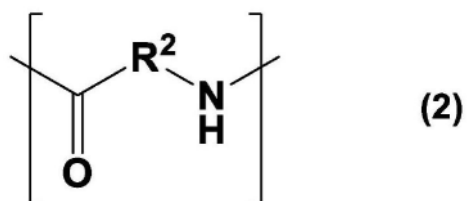
6. 如权利要求1 \sim 5中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 羟值为 $25\text{mgKOH/g} \sim 250\text{mgKOH/g}$ 。

7. 如权利要求1 \sim 6中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其具有下述式(1)所示的重复单元和下述式(2)所示的重复单元,

[化11]



[化12]



式中, R^1 和 R^2 表示碳原子数2 \sim 20的烃基。

8. 如权利要求7所述的聚碳酸酯多元醇, 其中, 上述式中, R^1 为碳原子数4 \sim 7的直链状或支链状的亚烷基。

9. 如权利要求1 \sim 8中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其数均分子量为 $400\text{g/mol} \sim 4500\text{g/mol}$ 。

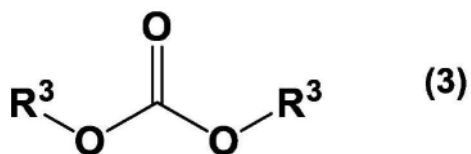
10. 如权利要求1 \sim 9中任一项所述的聚碳酸酯多元醇, 其在室温 25°C 下为液体。

11. 一种聚碳酸酯多元醇的制造方法, 其为具有酯键和氨基甲酸酯键且酸值为 $0.01\text{mgKOH/g} \sim 5.0\text{mgKOH/g}$ 的聚碳酸酯多元醇的制造方法, 其中,

使用酯交换催化剂、至少1种下述式(3)所示的碳酸酯、至少1种下述式(4)所示的二醇、

和下述式(5)所示的环状酰胺，

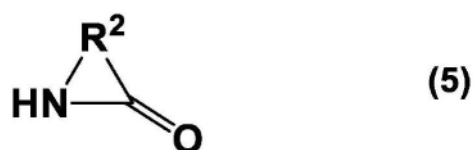
[化13]



[化14]



[化15]



式中， R^1 和 R^2 表示碳原子数2~20的烃基；式中， R^3 表示碳原子数1~4的烷基或碳原子数5~8的芳基，同一分子中的2个 R^3 可以相同也可以不同，或者2个 R^3 可以一起作为碳原子数1~4的亚烷基形成环。

12. 如权利要求11所述的聚碳酸酯多元醇的制造方法，其中，酯交换催化剂为钛化合物和/或碱金属化合物。

13. 一种聚氨酯树脂形成用组合物，其包含权利要求1~10中任一项所述的聚碳酸酯多元醇(A)和多异氰酸酯(C)。

14. 一种聚氨酯树脂，其具有来自权利要求1~10中任一项所述的聚碳酸酯多元醇(A)的结构和来自多异氰酸酯(C)的结构。

15. 一种水性聚氨酯树脂分散体，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

16. 一种涂料组合物，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

17. 一种涂布剂组合物，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

18. 一种粘接剂组合物，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

19. 一种聚氨酯树脂膜，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

20. 一种合成皮革，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

21. 一种热塑性聚氨酯，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

22. 一种热固化·铸塑聚氨酯，其包含权利要求14所述的聚氨酯树脂。

聚碳酸酯多元醇、其制造方法及其组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯多元醇、其制造方法及其组合物。

背景技术

[0002] 与聚酯多元醇、聚醚多元醇同样地,聚碳酸酯多元醇作为与多异氰酸酯化合物反应而制造聚氨酯树脂时的原料、工程塑料、粘接剂、涂料等原料是有用的,并且也可以作为聚酯树脂等的改性剂使用。

[0003] 对于聚碳酸酯二醇的修饰,已知聚碳酸酯二醇与内酯的反应(例如,专利文献1)。该产物与聚碳酸酯二醇相比碳酸酯键少,具有酯键。

[0004] 为了对聚碳酸酯的特性进行改性,已知下述例子:在使多元醇和碳酸二烷基酯反应而合成聚碳酸酯时,通过与环状酰胺化合物反应而导入氨基甲酸酯键(例如,参照专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2014/069563号

[0008] 专利文献2:美国专利申请公开第2018/0251597号说明书

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 专利文献1的聚碳酸酯二醇在氨基甲酸酯化时缺乏耐溶剂性,因此要求进一步提高耐溶剂性。

[0011] 另外,专利文献2的聚碳酸酯的分子量高达20,000g/mol以上,因此粘度高,操作困难。进而,专利文献2的聚碳酸酯没有明确羟基等能够与异氰酸酯反应的分子末端结构的有无,也没有提及作为聚碳酸酯二醇衍生到聚氨酯。

[0012] 本发明的课题在于提供一种操作容易、可提高由聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 具体而言,本发明如下所述。

[0015] 1. 一种聚碳酸酯多元醇,其具有酯键和氨基甲酸酯键,酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g。

[0016] 2. 如上述1所述的聚碳酸酯多元醇,其中,上述氨基甲酸酯键与酯键的摩尔比(氨基甲酸酯/酯)为0.8~1.2。

[0017] 3. 如上述1或2所述的聚碳酸酯多元醇,其中,碳酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量为3质量%~35质量%。

[0018] 4. 如上述1~3中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其中,酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量为1.5质量%~15质量%,氨基甲酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量

为2质量%~20质量%。

[0019] 5.如上述1~4中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其中,下述式(I)所示的酯键和氨基甲酸酯键的含有率为10摩尔%~90摩尔%。

[0020] $(E+U)/(E+U+C) \times 100$ (I)

[0021] E:聚碳酸酯多元醇中的酯键的摩尔数

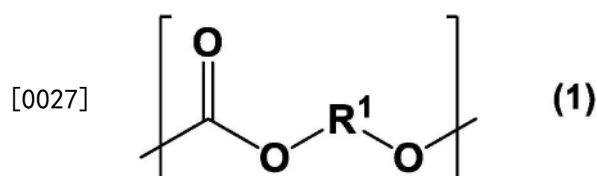
[0022] U:聚碳酸酯多元醇中的氨基甲酸酯键的摩尔数

[0023] C:聚碳酸酯多元醇中的碳酸酯键的摩尔数

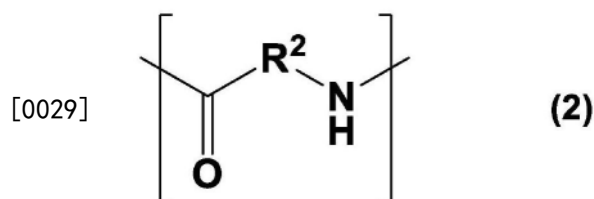
[0024] 6.如上述1~5中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其羟值为25mgKOH/g~250mgKOH/g。

[0025] 7.如上述1~6中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其具有下述式(1)所示的重复单元和下述式(2)所示的重复单元。

[0026] [化1]



[0028] [化2]



[0030] (式中, R^1 和 R^2 表示碳原子数2~20的烃基。)

[0031] 8.如上述7所述的聚碳酸酯多元醇,其中,上述式(1)中, R^1 为碳原子数4~7的直链状或支链状的亚烷基。

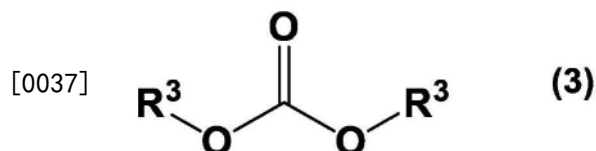
[0032] 9.如上述1~8中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其中,数均分子量为400g/mol~4500g/mol。

[0033] 10.如上述1~9中任一项所述的聚碳酸酯多元醇,其在室温(25℃)下为液体。

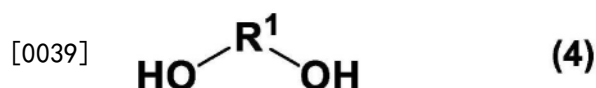
[0034] 11.一种聚碳酸酯多元醇的制造方法,其为具有酯键和氨基甲酸酯键且酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇的制造方法,其中,

[0035] 使用酯交换催化剂、至少1种下述式(3)所示的碳酸酯、至少1种下述式(4)所示的二醇、和下述式(5)所示的环状酰胺。

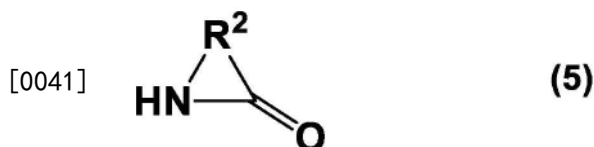
[0036] [化3]



[0038] [化4]



[0040] [化5]



[0042] (式中, R^1 和 R^2 表示碳原子数2~20的烃基。式中, R^3 表示碳原子数1~4的烷基或碳原子数5~8的芳基,同一分子中的2个 R^3 可以相同也可以不同,或者2个 R^3 可以一起作为碳原子数1~4的亚烷基形成环。)

[0043] 12.如上述11所述的聚碳酸酯多元醇的制造方法,其中,酯交换催化剂为钛化合物和/或碱金属化合物。

[0044] 13.一种聚氨酯树脂形成用组合物,其包含上述1~10中任一项所述的聚碳酸酯多元醇(A)和多异氰酸酯(C)。

[0045] 14.一种聚氨酯树脂,其具有来自上述1~10中任一项所述的聚碳酸酯多元醇(A)的结构和来自多异氰酸酯(C)的结构。

[0046] 15.一种水性聚氨酯树脂分散体,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0047] 16.一种涂料组合物,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0048] 17.一种涂布剂组合物,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0049] 18.一种粘接剂组合物,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0050] 19.一种聚氨酯树脂膜,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0051] 20.一种合成皮革,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0052] 21.一种热塑性聚氨酯,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0053] 22.一种热固化·铸塑聚氨酯,其包含上述14所述的聚氨酯树脂。

[0054] 发明的效果

[0055] 根据本发明,能够提供一种操作容易、可提高由聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

具体实施方式

[0056] [聚碳酸酯多元醇]

[0057] 本发明的聚碳酸酯多元醇具有酯键和氨基甲酸酯键,酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g。由此,能够提供一种操作容易、可提高由聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。本发明的聚碳酸酯多元醇优选为在两分子末端分别具有羟基的聚碳酸酯二醇。

[0058] 需要说明的是,本发明中“操作容易”是指至少满足下述1)、2)中的任一者。

[0059] 1) 75℃下的粘度为3000cP以下。2) 室温(25℃)下为液体。

[0060] 由于操作容易,因此可以容易地将聚碳酸酯多元醇用作聚氨酯树脂等的原料。

[0061] <酯键>

[0062] 酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为1.5质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上、更进一步优选为8质量%以上。另外,酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为15质量%以下、更优选为14质量%以下、进一步优选为12质量%以下。酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为1.5质量%~15质量%、更优选为

3质量%~14质量%、进一步优选为5质量%~12质量%。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐化学药品性的聚碳酸酯多元醇。

[0063] <氨基甲酸酯键>

[0064] 氨基甲酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为2质量%以上、更优选为4质量%以上、进一步优选为9质量%以上、更进一步优选为13质量%以上。另外,氨基甲酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为20质量%以下、更优选为19质量%以下、进一步优选为16质量%以下。氨基甲酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为2质量%~20质量%、更优选为4质量%~19质量%、进一步优选为9质量%~16质量%。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐化学药品性的聚碳酸酯多元醇。

[0065] <碳酸酯键>

[0066] 碳酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为3质量%以上、更优选为6质量%以上、进一步优选为11质量%以上、更进一步优选为14质量%以上。另外,碳酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为35质量%以下、更优选为32质量%以下、进一步优选为23质量%以下。碳酸酯键的含量相对于聚碳酸酯多元醇总量优选为3质量%~35质量%、更优选为6质量%~32质量%、进一步优选为11质量%~23质量%。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐化学药品性的聚碳酸酯多元醇。本发明的聚碳酸酯多元醇具有酯键、氨基甲酸酯键、碳酸酯键,并且各键的含量均在上述范围内时,能够充分地发挥聚碳酸酯的一般特性,并且能够得到耐化学药品性、操作性更优异的聚碳酸酯多元醇,因此特别优选。

[0067] <各键的比例>

[0068] 上述氨基甲酸酯键与酯键的摩尔比(氨基甲酸酯/酯)优选为0.8~1.2、更优选为0.9~1.1、进一步优选为0.95~1.05。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

[0069] 另外,下述式(I)所示的酯键和氨基甲酸酯键的含有率优选为10摩尔%~90摩尔%。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

[0070]
$$(E+U)/(E+U+C) \times 100 \text{ (I)}$$

[0071] E:聚碳酸酯多元醇中的酯键的摩尔数

[0072] U:聚碳酸酯多元醇中的氨基甲酸酯键的摩尔数

[0073] C:聚碳酸酯多元醇中的碳酸酯键的摩尔数

[0074] <酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量的测定>

[0075] 也可以测定聚碳酸酯多元醇的¹HNMR,由积分值分别定量聚碳酸酯多元醇中包含的酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量。

[0076] 另外,聚碳酸酯多元醇中包含的酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量也可以由聚碳酸酯多元醇的原料的投入量算出。

[0077] <酸值>

[0078] 本发明的聚碳酸酯多元醇中,酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g。若为该范围,则将其作为原料,可得到特别良好的物性的聚氨酯树脂。酸值优选为0.01KOH/g~1.0mgKOH/g、更优选为0.01KOH/g~0.5mgKOH/g。通过为该范围,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树

脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

[0079] 本说明书中,酸值为根据JIS K 1557的指示剂滴定法测定的值。

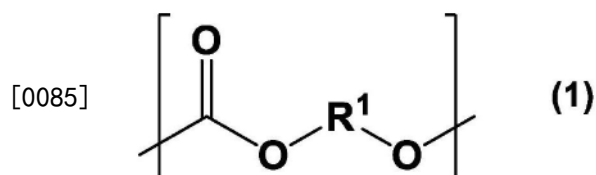
[0080] <羟值>

[0081] 本发明的聚碳酸酯多元醇中,羟值可以为25mgKOH/g~250mgKOH/g。若为该范围,则将其作为原料,可得到特别良好的物性的聚氨酯树脂。

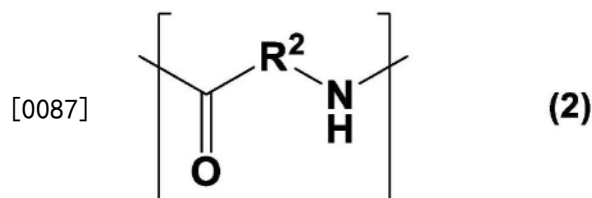
[0082] <重复单元>

[0083] 聚碳酸酯多元醇优选具有下述式(1)所示的重复单元和下述式(2)所示的重复单元。

[0084] [化6]



[0086] [化7]



[0088] 式中, R^1 和 R^2 表示碳原子数2~20的二价烃基。

[0089] R^1 优选为碳原子数4~8的直链状、支链状或环状的脂肪族烃基或碳原子数8~12的芳香族烃基,更优选为碳原子数4~8的直链状、支链状或环状的亚烷基,进一步优选为碳原子数4~7的直链状或支链状的亚烷基,更进一步优选为碳原子数5或6的直链状的亚烷基。

[0090] R^2 优选为碳原子数5~12的脂肪族或芳香族的烃基,更优选为碳原子数6~12的直链状或支链状的亚烷基,进一步优选为碳原子数6的直链状的亚烷基。

[0091] R^1 和 R^2 可以为多种上述烃基。例如,上述聚碳酸酯多元醇可以具有 R^1 为碳原子数5的亚烷基的重复单元、和 R^1 为碳原子数6的亚烷基的重复单元。

[0092] 通过使 R^1 和 R^2 为上述二价烃基,能够得到操作容易、可提高聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。

[0093] 作为上述烃基,可以举出碳原子数2~20的直链状或支链状的亚烷基、例如亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、亚丙基、异亚丁基、2-甲基四亚甲基、2-甲基五亚甲基、3-甲基五亚甲基、异九亚甲基、2-甲基九亚甲基等;碳原子数3~20的取代或未取代的亚环烷基、例如亚环戊基、亚环己基、1,2-二亚甲基环戊烷基、1,3-二亚甲基环戊烷基、1,2-二亚甲基环己烷基、1,3-二亚甲基环己烷基、1,4-二亚甲基环己烷基、4,4'-亚甲基二亚环己基、2,2-二亚环己基丙烷基等;碳原子数6~20的取代或未取代的亚芳基、例如亚苯基、1,2-二亚甲基苯基、1,3-二亚甲基苯基、1,4-二亚甲基苯基、亚萘基、4,4'-亚甲基二亚苯基、2,2-二亚苯基丙烷基等重复单元。

[0094] <平均分子量>

[0095] 本发明的聚碳酸酯多元醇中,数均分子量 M_n 优选为400g/mol~4500g/mol。若为该范围,则能够在加热下(例如75℃)容易地获得流动性(例如粘度500cP~10000cP),操作性优异。数均分子量 M_n 更优选为500g/mol~3500g/mol、进一步优选为500~3000。本说明书中,数均分子量 M_n 为基于根据JIS K 1577测定的羟值计算出的数均分子量。具体而言,测定羟值,通过末端基团定量法,使用 $(56.1 \times 1000 \times \text{价数}) / \text{羟值}$ 算出(该式中,羟值的单位为[mgKOH/g])。上述式中,价数为1分子中的羟基数。

[0096] 本发明的聚碳酸酯多元醇中,重均分子量 M_w 优选为500g/mol~30000g/mol。重均分子量 M_w 更优选为1000g/mol~13000g/mol。本说明书中,重均分子量 M_w 为通过GPC测定的值。

[0097] 本发明的聚碳酸酯多元醇中,分散度 M_w/M_n 优选为1.0~3.0。分散度 M_w/M_n 优选为2.0~2.3。若分散度大于3.0,则所得到的聚氨酯中的硬链段和软链段的大小的偏差变大,并且聚氨酯的机械特性有时会降低。

[0098] <物性>

[0099] 本发明的聚碳酸酯多元醇的水分量优选为1ppm~10000ppm。若水分量大于10000ppm,在聚氨酯的合成时,因水与异氰酸酯的反应而副生成的脲基增多,有时会损害聚氨酯的柔软性。

[0100] 本发明的聚碳酸酯多元醇的玻璃化转变温度优选为-80℃~+50℃。若玻璃化转变温度低于-80℃,则所得到的聚氨酯的强度不足,若高于50℃,则有时在室温附近变脆。

[0101] 本发明的聚碳酸酯多元醇的粘度优选为10cP~90,000cP(75℃)、更优选为50cP~10,000cP(75℃)、进一步优选为100cP~3,000cP(75℃)。若粘度高于3,000cP(75℃),则合成聚氨酯时的处理性有时变差。

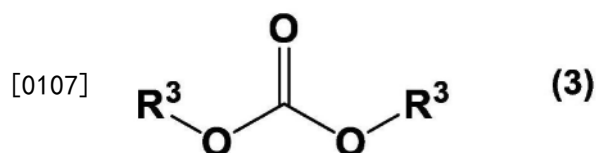
[0102] 为了对聚碳酸酯多元醇的特性进行改性,已知有原料二醇的变更、合成聚碳酸酯多元醇的修饰。若使用碳原子数少的二醇化合物作为聚碳酸酯多元醇的原料,则聚碳酸酯多元醇中的碳酸酯键的浓度提高,通过碳酸酯键的高内聚力,聚氨酯的耐溶剂性等提高。另一方面,已知由来自碳原子数少的二醇的结构和碳酸酯键构成的聚碳酸酯多元醇具有高粘度。本发明中,通过具有酯键和氨基甲酸酯键且具有一定酸值的聚碳酸酯多元醇,也能够解决这样的课题。

[0103] [制造方法]

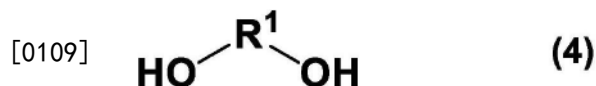
[0104] 本发明的制造方法为聚碳酸酯多元醇的制造方法,其为具有酯键和氨基甲酸酯键、酸值为0.01mgKOH/g~5.0mgKOH/g的聚碳酸酯多元醇的制造方法,其中,使用酯交换催化剂、至少1种下述式(3)所示的碳酸酯、至少1种下述式(4)所示的二醇、和下述式(5)所示的环状酰胺。

[0105] 优选为下述聚碳酸酯多元醇的制造方法:在酯交换催化剂的存在下,使至少1种下述式(3)所示的碳酸酯与至少1种下述式(4)所示的二醇反应,使所得到的产物与下述式(5)所示的环状酰胺反应。或者,优选为使(3)所示的碳酸酯、至少1种下述式(4)所示的二醇和下述式(5)所示的环状酰胺同时反应。

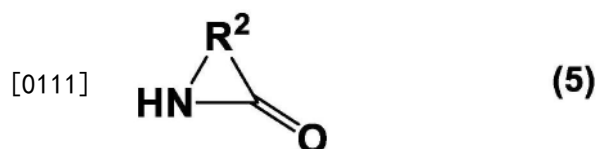
[0106] [化8]



[0108] [化9]



[0110] [化10]



[0112] 式中, R^1 和 R^2 与上述含义相同。

[0113] 式中, R^3 表示碳原子数1~4的烷基、或碳原子数5~8的芳基, 同一分子中的2个 R^3 可以相同也可以不同, 或者2个 R^3 可以一起作为碳原子数1~4的亚烷基形成环。 R^3 优选为碳原子数1~4的烷基、更优选为碳原子数1或2的烷基。

[0114] <二醇>

[0115] 作为二醇的例子, 可以举出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、1,12-十二烷二醇等直链状的碳原子数2~20的烷烃的二醇。

[0116] 另外, 作为其他例子, 可以举出2-甲基-1,8-辛二醇、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、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇等支链状的碳原子数2~20的烷烃的二醇类; 1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己二醇、1,4-双(羟乙基)环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,7-降冰片烷二醇等碳原子数6~20的具有脂环式结构的二醇等; 1,4-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,2-苯二甲醇、2,7-萘二甲醇等碳原子数6~20的具有芳香族环式结构的二醇等。

[0117] <碳酸酯>

[0118] 作为碳酸酯(以下也称为碳酸酯), 可以举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等脂肪族碳酸酯; 碳酸二苯酯等芳香族碳酸酯、碳酸亚乙酯等环状碳酸酯等, 从容易除去不需要的副产物的方面出发, 优选为脂肪族碳酸酯或环状碳酸酯, 特别优选碳酸二甲酯或碳酸亚乙酯。

[0119] <环状酰胺>

[0120] 作为环状酰胺, 可以举出碳原子数为5~12的脂肪族环状酰胺; 2-吡咯烷酮、哌啶酮、N-甲基吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺、N-甲基己内酰胺、十二内酰胺等环状酰胺等, 优选为 ϵ -己内酰胺。

[0121] 需要说明的是, 也可以使用在同一分子中包含5~12的脂肪族或芳香族的烃基、氨基和羧基的化合物来代替上述环状酰胺。

[0122] <催化剂>

[0123] 在制造本发明的聚碳酸酯多元醇的情况下, 可以使用催化剂。上述催化剂可以使用通常用作酯交换催化剂的催化剂。作为上述酯交换催化剂, 优选例如碱金属化合物、碱土

金属化合物、铝化合物、锌化合物、锰化合物、镍化合物、铈化合物、钆化合物、钛化合物、有机锡化合物,更优选钛化合物和/或碱金属化合物。这些催化剂可以混合使用。

[0124] 作为碱金属化合物,可以举出碱金属的氢氧化物(氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等)、碱金属的碳酸盐(碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等)、碱金属的羧酸盐(乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾等)、碱金属醇盐(甲醇锂、甲醇钠、叔丁醇钾等)等,作为碱土金属化合物,可以举出碱土金属的氢氧化物(氢氧化镁等)、碱土金属醇盐(甲醇镁等)等。

[0125] 作为铝化合物,可以举出铝醇盐(乙醇铝、异丙醇铝、仲丁醇铝等)、乙酰丙酮铝等铝化合物等。

[0126] 作为锌化合物,可以举出锌的羧酸盐(乙酸锌等)、乙酰丙酮锌等。

[0127] 作为锰化合物,可以举出锰的羧酸盐(乙酸锰等)、乙酰丙酮锰等。

[0128] 作为镍化合物,可以举出镍的羧酸盐(乙酸镍等)、乙酰丙酮镍等。

[0129] 作为铈化合物,可以举出铈的羧酸盐(乙酸铈等)、铈醇盐等。

[0130] 作为钆化合物,可以举出钆醇盐(丙醇钆、丁醇钆等)、乙酰丙酮钆等。

[0131] 作为钛化合物,可以举出钛醇盐(四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛、四环己基钛酸盐、四苄基钛酸盐等)、钛酰化物(三丁氧基钛硬脂酸酯、异丙氧基硬脂酸酯等)、钛螯合物(二异丙氧基双乙酰丙酮钛、二羟基·双乳酸钛等)等。

[0132] 作为有机锡化合物,可以举出二丁基氧化锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等。

[0133] 需要说明的是,各羧酸盐优选碳原子数为2~30的羧酸盐,更优选碳原子数为2~18的羧酸盐,各醇盐优选烷氧基的碳原子数为1~30的醇盐,更优选碳原子数为2~18的醇盐。

[0134] 上述催化剂中,优选钛化合物、有机锡化合物、碱金属化合物,更优选钛化合物和/或碱金属化合物,进一步优选钛醇盐、碱金属的氢氧化物和/或碱金属的碳酸盐。这些催化剂可以混合使用。

[0135] 在钛醇盐中,更优选四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛等四烷氧基钛,进一步优选四丁氧基钛。

[0136] 需要说明的是,上述二醇、碳酸酯、环状酰胺和催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0137] <方法>

[0138] 作为本发明的聚碳酸酯多元醇的制造方法,可以采用以下的方法。

[0139] 1. 存在将式(4)所示的二醇化合物、式(5)所示的环状酰胺和式(3)所示的碳酸酯全部混合,一边抽出醇等一边通过酯交换反应来制造的方法。

[0140] 2. 存在使式(4)所示的二醇化合物与式(3)所示的碳酸酯进行酯交换反应后,加入式(5)所示的环状酰胺、进而根据需要加入式(4)所示的二醇化合物进行反应的方法。

[0141] 3. 存在使式(5)所示的环状酰胺和式(4)所示的二醇化合物聚合后,加入式(4)所示的二醇化合物和式(3)所示的碳酸酯使其反应的方法。

[0142] 其中,从将式(4)所示的二醇化合物与式(3)所示的碳酸酯进行酯交换反应而得到的1种聚碳酸酯多元醇作为共通的原料,通过式(5)所示的环状酰胺的添加量的变更能够合成多种产物的方面出发,优选上述2所示的方法。

- [0143] 对上述2的聚碳酸酯多元醇的制造方法进行说明。本制造方法由两阶段反应构成。
- [0144] 第一阶段：使式(4)所示的二醇化合物与式(3)所示的碳酸酯进行酯交换反应。
- [0145] 第二阶段：向所得到的反应液中加入式(5)所示的环状酰胺，进而根据需要加入式(4)所示的二醇化合物，使其反应。
- [0146] (第一阶段的反应)
- [0147] 对于式(4)所示的二醇化合物和式(3)所示的碳酸酯，优选在催化剂存在下，一边馏出碳酸酯的醇等一边进行酯交换反应。
- [0148] 该反应温度根据所使用的二醇化合物、碳酸酯的种类而不同，优选为90℃～230℃。
- [0149] 该反应体系内的压力没有特别限制，优选为30mmHg～500mmHg的减压。需要说明的是，反应可以在空气、二氧化碳气体或非活性气体(氮、氩、氦等)的气氛下或气流中进行，优选在非活性气体气氛下或非活性气体气流中进行。
- [0150] 另外，在添加催化剂的情况下，相对于总投入量，催化剂的添加量优选为1ppm～20000ppm。
- [0151] (第二阶段的反应)
- [0152] 本发明的聚碳酸酯多元醇通过在上述得到的产物(聚碳酸酯多元醇)中加入式(5)所示的环状酰胺、进而根据需要加入式(4)所示的二醇化合物，根据需要一边馏出副生成的醇等一边使其反应而得到。
- [0153] 该反应温度优选为式(5)所示的环状酰胺实质上不留出的条件，更优选为90℃～230℃。
- [0154] 该反应的反应体系内的压力没有特别限制，优选为30mmHg～500mmHg的减压。需要说明的是，反应可以在空气、二氧化碳气体或非活性气体(氮、氩、氦等)的气氛下或气流中进行，优选在非活性气体气氛下或非活性气体气流中进行。
- [0155] 另外，催化剂可以新添加上述催化剂，也可以直接使用在第一阶段的反应时使用的催化剂。另外，也可以使用在同一分子中含有5～12的脂肪族或芳香族的烃基、氨基和羧基的化合物来代替上述环状酰胺。
- [0156] [聚氨酯树脂形成用组合物]
- [0157] 上述聚碳酸酯多元醇(A)作为聚氨酯树脂的形成中的原料使用，因此可以混配到聚氨酯树脂形成用组合物中。本发明的聚氨酯树脂形成用组合物包含聚碳酸酯多元醇(A)和多异氰酸酯(C)，优选包含聚碳酸酯多元醇(A)、多元醇(B)(其中，不包括上述聚碳酸酯多元醇(A))和多异氰酸酯(C)。
- [0158] 上述聚氨酯树脂形成用组合物有单液型和双液型。
- [0159] 单液型包含本发明的聚碳酸酯多元醇(A)、多元醇(B)和多异氰酸酯(C)。
- [0160] 在聚氨酯树脂形成用组合物中，从氨基甲酸酯化时的机械性能的方面出发，聚碳酸酯多元醇(A)相对于聚碳酸酯多元醇(A)和多元醇(B)的总量的比例优选超过0且为95质量%以下、更优选为1质量%～90质量%、进一步优选为2质量%～85质量%。
- [0161] 双液型由包含上述聚碳酸酯多元醇(A)和上述多元醇(B)的第一液和包含多异氰酸酯(C)的第二液构成，它们例如作为由第一液和第二液构成的试剂盒销售。
- [0162] 此处，多元醇(B)为上述聚碳酸酯多元醇(A)以外的多元醇。作为多元醇(B)，可以

使用例如高分子量多元醇、低分子量多元醇。从制造的容易性出发,优选使用高分子量二醇、低分子量二醇。

[0163] 高分子量二醇没有特别限制,优选数均分子量为400g/mol~8000g/mol。若数均分子量为该范围,则容易得到适当的粘度和良好的操作性。容易确保作为软链段的性能,在使用所得到的包含聚氨酯树脂的组合物形成涂膜的情况下,容易抑制裂纹的产生,进而与多异氰酸酯(C)的反应性充分,也能够有效地进行聚氨酯树脂的制造。多元醇(B)的数均分子量更优选为400g/mol~4000g/mol。需要说明的是,数均分子量是利用实施例记载的方法测定的值。

[0164] 作为高分子量二醇,可以举出例如上述聚碳酸酯多元醇(A)以外的聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇等。从所得到的包含聚氨酯树脂的组合物、以及由其得到的涂膜的耐光性、耐候性、耐热性、耐水解性、耐油性的方面出发,优选上述聚碳酸酯多元醇(A)以外的聚碳酸酯多元醇。

[0165] 作为低分子量二醇,可以举出例如与上述式(4)所示的二醇同样的二醇,优选1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇。

[0166] 作为多异氰酸酯(C),没有特别限制,可以举出例如芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环式多异氰酸酯等。

[0167] 作为芳香族多异氰酸酯,具体而言,可以举出1,3-苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、1,5-萘二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、间异氰酸根合苯磺酰基异氰酸酯、对异氰酸根合苯磺酰基异氰酸酯等。

[0168] 作为脂肪族多异氰酸酯,具体而言,可以举出亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2,6-二异氰酸根合甲基己酸酯、双(2-异氰酸根合乙基)富马酸酯、双(2-异氰酸根合乙基)碳酸酯、2-异氰酸根合乙基-2,6-二异氰酸根合己酸酯等。

[0169] 作为脂环式多异氰酸酯,具体而言,可以举出异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(氢化MDI)、亚环己基二异氰酸酯、甲基亚环己基二异氰酸酯(氢化TDI)、双(2-异氰酸根合乙基)-4-二氯己烯-1,2-二羧酸酯、2,5-降冰片烷二异氰酸酯、2,6-降冰片烷二异氰酸酯等。

[0170] 多异氰酸酯的每1分子的异氰酸酯基通常为2个,但在本发明中的聚氨酯树脂不发生凝胶化的范围内,也可以使用三苯基甲烷三异氰酸酯、异氰脲酸酯衍生物之类的具有3个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯。

[0171] 多异氰酸酯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。上述聚氨酯树脂形成用组合物可以根据目的存在封端剂、润湿剂、热稳定剂、光稳定剂、增塑剂、无机填充剂、润滑剂、着色剂、硅油、发泡剂、阻燃剂等。

[0172] <聚氨酯树脂>

[0173] 本发明的聚氨酯树脂形成用组合物包含聚碳酸酯多元醇(A)和多异氰酸酯(C),优选包含聚碳酸酯多元醇(A)、多元醇(B)(其中,不包括上述聚碳酸酯多元醇(A))和多异氰酸

酯(C)。

[0174] 通过至少使上述聚碳酸酯多元醇(A)和多异氰酸酯(C)反应,得到聚氨酯树脂。因此,本发明的聚氨酯树脂具有来自聚碳酸酯多元醇(A)的结构和来自多异氰酸酯(C)的结构,优选具有来自聚碳酸酯多元醇(A)的结构、来自多元醇(B)(其中,不包括上述聚碳酸酯多元醇(A))的结构和来自多异氰酸酯(C)的结构。

[0175] 在反应时,也可以使用催化剂。催化剂没有特别限制,可以举出例如锡(锡)系催化剂(月桂酸三甲基锡、二月桂酸二丁基锡等)、铅系催化剂(辛酸铅等)等金属与有机和无机酸的盐、以及有机金属衍生物、胺系催化剂(三乙胺、N-乙基吗啉、三亚乙基二胺等)、二氮杂双环十一碳烯系催化剂等。其中,从反应性的方面出发,优选二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡。

[0176] 反应时的反应温度没有特别限制,优选为40℃~120℃、更优选为60℃~100℃。

[0177] [用途]

[0178] 通过使用聚氨酯树脂形成用组合物,可以利用公知的方法得到水性聚氨酯树脂分散体、涂料组合物、涂布剂组合物、聚氨酯树脂膜、粘接剂组合物、合成皮革、热塑性聚氨酯(TPU)、热固化·铸塑聚氨酯(TSU)。即,水性聚氨酯树脂分散体、涂料组合物、涂布剂组合物、油墨组合物、聚氨酯树脂膜、粘接剂组合物、合成皮革、热塑性聚氨酯(TPU)、热固化·铸塑聚氨酯(TSU)包含上述聚氨酯树脂。

[0179] 实施例

[0180] 以下,参照实施例和比较例对本发明的内容进行更详细的说明。但是,本发明并不限于下述的实施例。需要说明的是,室温为25℃。

[0181] <测定方法>

[0182] [酸值]

[0183] 制备将10g的试样溶解于甲苯/乙醇的50/50(质量比)溶液中而成的物质,利用0.1N的KOH乙醇溶液进行滴定。酸值通过下式: $5.61 \times (C - B^1) \times f / s$ 求出。此处, B^1 为中和空白对照所需的0.1N的KOH乙醇标准溶液的量(mL),C为中和试样所需的0.1N的KOH乙醇标准溶液的量(mL),f为0.1N的KOH乙醇标准溶液的因子,s为试样的质量(g)。

[0184] [酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量]

[0185] 聚碳酸酯多元醇中包含的酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量由聚碳酸酯多元醇的原料的投入量算出。

[0186] [聚碳酸酯多元醇的粘度]

[0187] 粘度是将LV DV II+Pro cone和Brookfield制平板粘度计与spindle cone model CPE-41合用,在75℃下熔融的条件下进行测定。

[0188] (室温下的性状)

[0189] 关于聚碳酸酯多元醇在室温下的性状,通过目视确认将在80℃加热3小时的样品在25℃放置24小时后的状态。将无法目视到固体而未白浊的状态判断为透明。

[0190] 是否为液态的判断通过如下方式进行:将聚碳酸酯多元醇在80℃加热3小时后,在25℃放置24小时,确认此时是否透明且具有流动性。

[0191] [聚氨酯分子量]

[0192] 利用以下条件的GPC测定聚苯乙烯换算的分子量(数均分子量和重均分子量)。

- [0193] 柱:TSKge1 HZ1000+Hz 3000(东曹制造)(40℃)
- [0194] 流动相:THF、流速0.6ml/分钟
- [0195] 检测器:RI(40℃)
- [0196] [羟值]
- [0197] 根据JIS K 1557,通过滴定求出。此处,羟值的单位为mgKOH/g。
- [0198] [弹性模量、断裂点应力和断裂点伸长率]
- [0199] 根据ISO 527,在温度23℃、湿度50%的环境下实施。具体而言,对于厚度0.05mm~0.10mm的聚氨酯树脂膜的试验片,以宽度5mm、试验长度20mm、试验速度100mm/分钟测定弹性模量、拉伸强度以及断裂点伸长率。
- [0200] [耐化学药品性试验]
- [0201] 将渗入有化学药品的棉放置在各实施例、比较例中得到的聚氨酯树脂膜上,盖上盖子在室温下静置。24小时后,目视确认聚氨酯树脂膜是否有变化,按照以下的基准进行评价。
- [0202] 优:无变化
- [0203] 良:聚氨酯树脂膜稍微变白
- [0204] 尚可:聚氨酯树脂膜明显变白
- [0205] 差:聚氨酯树脂膜的颜色白且聚氨酯树脂膜剥离
- [0206] [溶胀试验、耐溶解性试验]
- [0207] 将测定了初始质量的聚氨酯树脂膜在溶剂中于25℃浸渍10分钟,取出后迅速地擦去溶剂,测定浸渍后质量。通过下式评价溶胀率。
- [0208] $\text{溶胀率} = 100 \times (\text{浸渍后质量} - \text{初始质量}) / \text{初始质量} (\%)$
- [0209] 溶胀率越接近0%,表示耐溶剂性越优异。
- [0210] [摆测硬度(Pendulum hardness)]
- [0211] 利用ISO 1522Persoz摆方式进行测定。
- [0212] 本实施例中,简称表示以下的化合物等。
- [0213] TBT:四丁氧基钛
- [0214] KOH:氢氧化钾
- [0215] NaOH:氢氧化钠
- [0216] K_2CO_3 :碳酸钾
- [0217] LiOH:氢氧化锂
- [0218] (实施例1:聚碳酸酯多元醇(1)的合成)
- [0219] 将聚碳酸酯二醇(宇部兴产株式会社制造、ETERNACOLL(注册商标)UH-200N)170g(羟值:57.6mgKOH/g)、1,6-己二醇(宇部兴产株式会社制造)6.07g、 ϵ -己内酰胺(宇部兴产株式会社制造)94.02g、作为催化剂的四丁氧基钛(TCI制造)0.4991g混合,在常压于190℃进行8小时反应,得到室温下为固体的聚碳酸酯多元醇(1)。
- [0220] 需要说明的是,通过NMR,原料的 ϵ -己内酰胺的峰消失,新产生来自酯键和氨基甲酸酯键的峰,由此确认得到了目标化合物。
- [0221] 所得到的聚碳酸酯多元醇(1)的羟值为64.5mgKOH/g,酸值为0.17mgKOH/g。
- [0222] (实施例2~11:聚碳酸酯多元醇的合成)

[0223] 除了将原料的质量、催化剂的种类和量、以及反应的温度和时间如表1中记载的那样进行变更以外,利用与实施例1相同的方法进行反应,得到室温下为固体的聚碳酸酯多元醇。实施例11中得到的聚碳酸酯多元醇在室温下为液体。

[0224] 另外,对于实施例11中得到的聚碳酸酯多元醇,测定¹H NMR,由积分值分别定量聚碳酸酯多元醇中包含的酯键、氨基甲酸酯键和碳酸酯键的含量,结果酯键为9.5wt%、氨基甲酸酯键为12.9wt%、碳酸酯键为17.5wt%,氨基甲酸酯键与酯键的摩尔比(氨基甲酸酯/酯)为1.0。

[0225] [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	实施例 9	实施例 10	实施例 11
● 反应条件											
PCD	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	UH-200N	PH-200N
PCD 的质量 (g)	170	200	200	200	200	250	250	250	200	200	215
催化剂种类	TBT	TBT	KOH	NaOH	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	LiOH	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	TBT
催化剂量 (g)	0.4991	0.5074	0.0933	0.0793	0.2004	0.2545	0.0520	0.0255	0.2745	0.2745	0.5534
己内酰胺的质量 (g)	94.02	70.03	70.02	70.02	70.02	22.25	22.25	22.25	70.02	70.02	79.49
二醇	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	HDL	PDL+HDL (摩尔比1:1)
二醇的质量 (g)	6.07	4.52	4.50	4.50	4.50	1.43	1.43	1.43	4.50	4.50	4.69
反应温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
反应时间 (小时)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
● 成分											
二醇的比例 (摩尔比)	60	70	70	70	70	90	90	90	70	70	70
己内酰胺的比例 (摩尔比)	40	30	30	30	30	10	10	10	30	30	30
酯键的含量 (wt%)	13.5	9.9	9.9	9.9	9.9	3.2	3.2	3.2	9.9	9.9	10.3
氨基甲酸酯键的含量 (wt%)	18.2	13.3	13.3	13.3	13.3	4.2	4.2	4.2	13.3	13.3	13.9
碳酸酯键的含量	6.2	15.0	15.0	15.0	15.0	31.4	31.4	31.4	15.0	15.0	15.7
氨基甲酸酯键与酯键 的摩尔比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
● 物性											
粘度 (cP(75°C))	2429	2380	1910	2200	1700	2090	1630	未分析	2233	2233	2808
羟值 (mgKOH/g)	64.5	64.4	70.5	64.1	74.4	62.1	63.0	未分析	65.2	65.2	61.4
酸值 (mgKOH/g)	0.17	0.17	0.37	0.16	0.83	0.18	0.25	0.16	0.22	0.25	0.12

[0227] (实施例12;单液型聚氨酯树脂及其膜的合成)

[0228] 将实施例1中合成的聚碳酸酯多元醇(1)30.0g、1,4-丁二醇(Merck制造)2.89g、二甲基甲酰胺(Merck制造)108.45g、二月桂酸二丁基锡(Merck制造)0.023g(相对于固体成分为500ppm)和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(Merck制造)13.59g(异氰酸酯基/羟基=0.99(摩尔比))混合,在80°C反应4小时,得到聚氨酯树脂的溶液。

[0229] 将所得到的聚氨酯树脂的溶液(固体成分30质量%)涂布在玻璃板上,在60°C干燥1小时,在120°C干燥4小时,从玻璃板上剥离,由此得到聚氨酯树脂膜。

[0230] (实施例13~15、比较例1~3:单液型聚氨酯树脂及其膜的合成)

[0231] 如表2所示变更聚碳酸酯多元醇的种类和原料的质量,除此以外,利用与实施例12同样的方法进行反应,得到聚氨酯树脂的溶液。

[0232] 将所得到的聚氨酯树脂的溶液(固体成分30质量%)涂布在玻璃板上,在60°C干燥1小时,在120°C干燥4小时,从玻璃板上剥离,由此得到聚氨酯树脂膜。

[0233] 将各实施例和比较例中得到的聚氨酯树脂膜的评价结果示于表2。另外,将各实施例得到的聚氨酯树脂膜的其他评价结果示于表3。

[0234] [表2]

[0235]

	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 1	比较例 2	比较例 3
● 聚碳酸酯多元醇	实施例 1	实施例 2	实施例 7	实施例 11	UH-200	UHC50-200	PCL0-2000
二醇的比例(摩尔比)	60	70	90	70	100	50	0
己内酰胺的比例	40	30	10	30	0	0	0
己内酯的比例	0	0	0	0	0	50	100
酯键的含量(wt%)	13.5	9.9	3.2	10.3	0.0	17.2	36.3
氨基甲酸酯键的含量(wt%)	18.2	13.3	4.2	13.9	0.0	0.0	0.0
碳酸酯键的含量(wt%)	6.2	15.0	31.4	15.7	39.1	23.1	0.0
氨基甲酸酯键与酯键的比例(氨基甲酸酯/酯)	1.0	1.0	1.0	1.0	-	0	0
● 氨基甲酸酯的制造							
聚碳酸酯多元醇(g)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
1,4-丁二醇(g)	2.89	2.98	2.82	2.96	2.77	2.70	2.70
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(g)	13.59	13.97	13.29	13.48	13.09	12.79	12.79
二甲基甲酰胺(g)	108.45	109.55	107.59	108.36	107.01	106.14	106.14
● 氨基甲酸酯							
重均分子量(g/mol)	66000	71000	81000	65000	75000	55000	44000
数均分子量 Mn(g/mol)	34000	42000	46000	16000	41000	31000	30000
● 氨基甲酸酯的物性							
弹性模量(MPa)	44	31	31	23	24	22	18
摆测硬度(秒)	52	53	59	-	67	85	79
溶胀试验(己烷, 室温, 10分钟)(%)	0.8	0.6	0.4	3.0	1.2	3.1	3.1
溶胀试验(甲苯, 室温, 10分钟)(%)	28.1	35.3	51.5	32.2	61.6	60.4	71.8

[0236] 上述表中,简称表示以下的化合物等。

[0237] HDL:1,6-己二醇

[0238] PDL:1,5-戊二醇

[0239] UH-200:(宇部兴产株式会社制造、ETERNACOLL(注册商标)UH-200、由HDL和碳酸二甲酯制造的聚碳酸酯二醇)数均分子量2000g/mol粘度2300cP(75℃)

[0240] UH-200N:(宇部兴产株式会社制造、ETERNACOLL(注册商标)UH-200N、由HDL和碳酸二甲酯制造的聚碳酸酯二醇)数均分子量2000g/mol粘度2300cP(75℃)

[0241] PH-200N:(宇部兴产株式会社制造、ETERNACOLL(注册商标)PH-200N、由HDL、PDL(HDL:PDL=1:1(摩尔比))和碳酸二甲酯制造的聚碳酸酯二醇)数均分子量2000g/mol粘度2800cP(75℃)

[0242] UHC50-200:(宇部兴产株式会社制造、ETERNACOLL(注册商标)UHC50-200、由1,6-己二醇、碳酸二甲酯和己内酯制造的聚碳酸酯二醇)数均分子量2000g/mol

[0243] PCL0-2000:(Sigma-Aldrich制造、聚己内酯二醇)数均分子量2000g/mol

[0244] [表3]

[0245]

	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
● 氨基甲酸酯的物性				
断裂强度(MPa)	70	83	83	85
断裂点伸长率(%)	624	703	648	563
耐化学药品性试验(丙酮 50%水溶液)	优	优	优	优
耐化学药品性试验(NaOH 10%水溶液)	优	优	优	优
耐化学药品性试验(硫酸 40%)	良	良	优	优
耐化学药品性试验(乙醇 50%水溶液)	优	尚可	优	优
耐化学药品性试验(甲苯)	尚可	尚可	差	优
膨润试验(丙酮, 室温, 10分钟)(%)	45.0	60.5	74.0	44.8

[0246] 由实施例12~15和比较例1~3的比较可知,通过使用具有酯键和氨基甲酸酯键的聚碳酸酯多元醇,可得到弹性模量高、己烷和甲苯的溶胀率低、即耐溶剂性高的聚氨酯。

[0247] 由实施例12~15的比较可知,通过提高酯键和氨基甲酸酯键的含有率,可得到甲苯的溶胀率低的聚氨酯。

[0248] 由表3的结果可知,在断裂强度、断裂点伸长率、耐化学药品性试验中,由本发明的聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯也显示出实用的效果。

[0249] 工业实用性

[0250] 根据本发明,能够提供一种操作容易、可提高由聚碳酸酯多元醇得到的聚氨酯树脂的机械性能、耐溶剂性的聚碳酸酯多元醇。