

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 181**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/73** (2006.01)  
**C08G 18/44** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 64/02** (2006.01)  
**C08G 64/30** (2006.01)  
**C09D 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2008 PCT/JP2008/070026**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2009 WO09063767**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2008 E 08850010 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2213696**

54 Título: **Policarbonatodiol**

30 Prioridad:

**16.11.2007 JP 2007297408**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.02.2017**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)  
1-105, Kanda Jinbocho, Chiyoda-ku  
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**MASUBUCHI, TETSUO y  
UENO, EIZABURO**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 600 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Policarbonatodiol

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un policarbonatodiol adecuado como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos o como material constituyente para materiales de revestimiento y adhesivos. En particular, la presente invención se refiere a un policarbonatodiol que puede proporcionar un poliuretano termoplástico superior en cuanto a resistencia, elongación y resiliencia al impacto, y superior en cuanto a resistencias químicas, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro, con respecto a los casos de la utilización de policarbonatodios convencionales.

15 **TÉCNICA ANTERIOR**

Se sabe que los policarbonatodios son, por ejemplo, un material excelente en cuanto a resistencia a la hidrólisis, resistencia a la luz, resistencia a la degradación oxidativa y la resistencia térmica como un segmento blando para poliuretanos, elastómeros termoplásticos. Sin embargo, dado que un policarbonatodiol que utiliza 1,6-hexanodiol como materia prima es cristalino, un poliuretano que usa el policarbonatodiol tiene el inconveniente de mostrar flexibilidad y recuperación elástica bajas. Con el fin de resolver estos problemas se da a conocer un copolicarbonatodiol alifático utilizando dos o más tipos de dioles. Particularmente entre ellos, un copolicarbonatodiol alifático que utiliza 1,4-butanodiol atrae la atención como policarbonatodiol que puede proporcionar un elastómero termoplástico con resistencias químicas excelentes, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro (véanse los DOCUMENTOS DE PATENTE 1 y 2).

Por otro lado, en el caso en que se utiliza un policarbonatodiol como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos, fibras elásticas de uretano, o como material constituyente de materiales de revestimiento y adhesivos, el policarbonatodiol se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. En el presente documento, la reactividad de un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con un grupo hidroxilo con un policarbonatodiol es muy importante desde el punto de vista de la producción y de la calidad del producto. Particularmente en el caso de una velocidad de polimerización baja, en algunos casos el peso molecular no se puede elevar hasta un peso molecular objetivo. El poliuretano y el elastómero termoplástico obtenidos tienen una resistencia, elongación y resiliencia al impacto bajas, también en algunos casos.

Con el fin de controlar la velocidad de reacción en la reacción mencionada anteriormente, hasta ahora se han dado a conocer varios tipos de policarbonatodios y métodos de fabricación de los mismos. Como copolicarbonatodiol alifático que utiliza 1,4-butanodiol se da a conocer un policarbonatodiol que presenta una reactividad de uretano estable sin utilizar un regulador de la reacción (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 3). Por otro lado, el grupo hidroxilo terminal del polímero de un policarbonatodiol es importante con respecto a la reactividad entre un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con el grupo hidroxilo y el policarbonatodiol. Con respecto al grupo hidroxilo terminal del polímero de un policarbonatodiol, se dan a conocer métodos para la fabricación de un policarbonatodiol cuyos terminales consisten casi exclusivamente en grupos hidroxilo mediante la utilización de un carbonato de dialquilo o un carbonato de diarilo y un compuesto de polihidroxilo como materias primas (véanse los DOCUMENTOS DE PATENTE 4 y 5). Estos métodos tienen como objetivo la resolución de un problema que, en el caso en el que un policarbonatodiol se fabrica utilizando un carbonato de dialquilo o un carbonato de diarilo como materia prima carbonato, grupos alquilo o grupos arilo originados a partir del carbonato permanecen en los terminales del polímero, y, de este modo, se fabrica un policarbonatodiol casi la totalidad de cuyos terminales de polímero son grupos hidroxilo. Estos DOCUMENTOS DE PATENTE no describen el tipo del grupo hidroxilo en el terminal del polímero y el control del mismo.

Adicionalmente se da a conocer un policarbonatodiol que tiene una proporción elevada de OH terminal primario (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 6). No se puede decir que el policarbonatodiol, a pesar de proporcionar una velocidad de polimerización elevada, tenga una resistencia química suficiente, siempre que el policarbonatodiol tenga la composición descrita de las unidades de repetición. Adicionalmente, se da a conocer un policarbonatodiol en el que la proporción del grupo hidroxilo terminal del polímero tiene un valor especificado (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 7). Sin embargo, con la proporción que se da a conocer del grupo hidroxilo terminal del polímero, un poliuretano de alto peso molecular no se puede elaborar mediante polimerización en algunos casos; y solo se especifica la proporción del grupo hidroxilo terminal del polímero y no hay descripción respecto a los grupos hidroxilo primarios en los grupos hidroxilo.

Tal como se ha descrito anteriormente, las tecnologías hasta la fecha no pueden presentar un policarbonatodiol que pueda proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico excelente en cuanto a la resistencia, elongación y resistencia al impacto, y también con resistencias químicas excelentes, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro.

DOCUMENTO DE PATENTE 1: Patente japonesa NO. 2885872

DOCUMENTO DE PATENTE 2: JP 2007-2248 A  
 DOCUMENTO DE PATENTE 3: Patente japonesa NO.3128275  
 DOCUMENTO DE PATENTE 4: Patente japonesa NO.2570300  
 DOCUMENTO DE PATENTE 5: Patente japonesa NO.3724561  
 DOCUMENTO DE PATENTE 6: Patente japonesa NO.3874664  
 DOCUMENTO DE PATENTE 7: JP 2006-104253 A

El documento E1288241 A1 da a conocer un policarbonatodiol basado en 1,5-pentanodiol y/o 1,6-hexanodiol que tiene una alta proporción de los grupos OH terminales primarios.

Moore y otros, Poliuretanos Expo 2003, Octubre 1-3, 2003, Actas de la Conferencia, pág. 241-247 dan a conocer poli(1,6-hexanodiol/2-metilpropanodiol)carbonato como un ejemplo de policarbonato basado en una unidad de repetición de C4 y una unidad de repetición de C6.

El documento US 5.436.339 da a conocer un carbonato de politetrametilendiol como prepolímero para un poliuretano.

El documento JP 05-025264 A da a conocer un policarbonatodiol basado en 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol en el que se ha analizado el origen de los grupos OH terminales primarios pero no da a conocer la cantidad de grupos OH terminales primarios con respecto a todos los grupos terminales del policarbonatodiol.

#### DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

#### PROBLEMAS QUE HA DE RESOLVER LA INVENCION

La presente invención se refiere a un policarbonatodiol adecuado como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos o como material constituyente para materiales de revestimiento y adhesivos. En particular, la presente invención tiene como objetivo dar a conocer un policarbonatodiol que puede proporcionar un poliuretano termoplástico superior en lo que se refiere a resistencia, elongación y resiliencia al impacto, y superior en cuanto a resistencias químicas, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro, con respecto a los casos de la utilización de policarbonatodiol convencionales.

#### MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Como resultado de estudios exhaustivos para resolver los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores han descubierto que, en un policarbonatodiol que contiene unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula (A) y grupos hidroxilo terminales primarios y secundarios, lo que hace que la cantidad de unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula (B) basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) y la proporción del OH terminal primario en intervalos específicos puede proporcionar un poliuretano superior en cuanto a la resistencia, elongación y la resiliencia al impacto y superior en cuanto a resistencias químicas, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro para los casos de utilización de policarbonatodiol convencionales. Estos hallazgos han logrado la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes cuatro aspectos (1) a (4).

(1) Un policarbonatodiol que comprende unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula (A) y un grupo hidroxilo terminal, caracterizado porque del 60 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) son la suma de unidades de repetición representadas por las siguientes fórmulas (B) y (C); la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es del 60 al 100% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A); el policarbonatodiol tiene grupos OH terminales primarios y secundarios y tiene una proporción de OH primario del 95% o superior; y

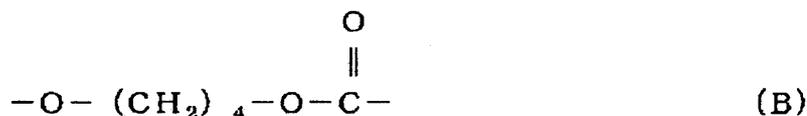
la suma de la proporción de OH terminal primario y la proporción OH terminal secundario es del 99,5% o superior,

[Fórmula 1]

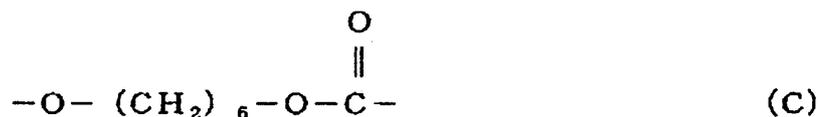


en la que en la fórmula, R representa un hidrocarburo divalente alifático o alicíclico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono,

[Fórmula 2]



5 [Fórmula 3]



10 (2) El policarbonatodiol según el aspecto (1), en el que del 65 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) son la suma de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (B) y (C); y la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es del 60 al 95% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A).

15 (3) El policarbonatodiol según los aspectos (1) o (2), en el que del 90 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) mostrada anteriormente son la suma de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (B) y (C) mostradas anteriormente; la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es del 70 al 95% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A); y el policarbonatodiol tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 20.000.

20 (4) Un poliuretano termoplástico, obtenido mediante copolimerización del policarbonatodiol, según cualquiera de los aspectos (1) a (3) y un poliisocianato.

#### EFFECTO DE LA INVENCION

25 La presente invención da a conocer un policarbonatodiol óptimo como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos y como material constituyente para materiales de revestimiento o adhesivos. En particular, la presente invención tiene una ventaja de dar a conocer un policarbonatodiol capaz de proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico excelente en lo que respecta a la resistencia, la elongación y la resistencia al impacto, y con resistencias químicas excelentes, entre las que se incluyen la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro.

#### MEJOR MODO PARA REALIZAR LA INVENCION

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con mayor detalle.

35 Cuando se utiliza un policarbonatodiol como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos o fibras elásticas de uretano, o como material constituyente de materiales de revestimiento o adhesivos, el policarbonatodiol se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. La reactividad del compuesto con un policarbonatodiol es muy importante. Especialmente en el caso en que la velocidad de polimerización es lenta, no se puede lograr la polimerización hasta el peso molecular objetivo. Además se presenta el problema de que la resistencia, la elongación y la resiliencia al impacto del poliuretano y el elastómero termoplástico obtenido son bajas. La presente invención ha descubierto un valor óptimo de la proporción de OH terminal primario en un policarbonatodiol, y ha permitido proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico casi libres de los problemas mencionados anteriormente.

45 La proporción de OH terminal primario en la presente invención significa un valor calculado mediante la siguiente fórmula (1) a partir de los valores de las áreas de los picos de un cromatograma obtenido sometiendo una solución recuperada a análisis mediante cromatografía de gases (CG), en el que la solución recuperada se obtiene calentando un policarbonatodiol (de 70 g a 100 g) a una presión de 0,4 kPa o inferior y a una temperatura desde 160°C hasta 200°C con agitación para obtener una fracción de una cantidad correspondiente a aproximadamente el 1 hasta el 2% en peso del policarbonatodiol, es decir, una fracción de aproximadamente 1 g (de 0,7 a 2 g), y recuperando la fracción utilizando aproximadamente 100 g (de 95 a 105 g) de etanol como disolvente.

$$\text{Proporción de OH terminal primario (\%)} = B/A \times 100 \quad (1)$$

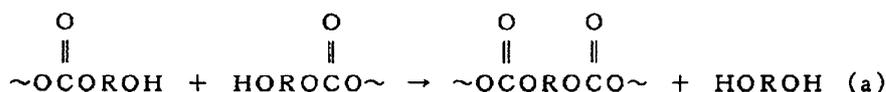
55

A: la suma de las áreas de los picos de los alcoholes (excluyendo el etanol) incluyendo dioles

B: la suma de las áreas de los picos de los dioles que tienen grupos OH primarios en ambos terminales de los mismos

La proporción de OH terminal primario es una proporción de grupos OH primarios con respecto a todos los grupos terminales del policarbonatodiol. Es decir, tal como se ha descrito anteriormente, el calentamiento de un policarbonatodiol a una presión de 0,4 kPa o inferior y a una temperatura de 160°C a 200°C hace que las partes terminales del policarbonatodiol salgan como alcoholes, que se evaporan y se obtienen como una fracción (véase la siguiente fórmula (a)).

[Fórmula 4]



(En la fórmula, R representa un hidrocarburo.)

La proporción de dioles cuyos terminales son grupos OH primarios ambos con respecto a todos los alcoholes en la fracción es la proporción de OH terminal primario.

Si la proporción de OH terminal primario es del 95% o superior, se puede proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico excelente en cuanto a resistencia, elongación y resistencia al impacto. Si la proporción de OH terminal primario es inferior al 95%, a menudo surgen problemas tales como que la polimerización hasta el peso molecular objetivo no se puede alcanzar o tarda mucho tiempo, por lo que disminuye la productividad; y, además, la resistencia a la tracción y la resiliencia al impacto del poliuretano obtenido y el elastómero termoplástico disminuyen. Si la proporción de OH terminal primario es del 97% o mayor, los problemas mencionados anteriormente apenas se producen y, además, la reacción se estabiliza sin depender de la reactividad del isocianato utilizado, que es preferente. Si la proporción de OH terminal primario es del 98% o mayor, casi no se producen los problemas mencionados anteriormente, lo que es más preferente.

La composición de unidades de repetición en un policarbonatodiol tiene una gran influencia sobre la flexibilidad y la resistencia química de un poliuretano y un elastómero termoplástico obtenidos utilizando el policarbonatodiol. El policarbonatodiol, según la presente invención, tiene una proporción (en lo sucesivo, en el presente documento, denominado proporción de C46) de las unidades de repetición representadas por las fórmulas (B) o (C) mostradas a continuación del 60 al 100% molar basada en las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) mostrada a continuación. En el caso de una proporción de C46 de menos del 60% molar, la resistencia química es insuficiente o la flexibilidad se ve afectada en algunos casos, lo que no es preferente. En el caso de una proporción de C46 del 65 al 100% molar, se pueden obtener un poliuretano y un elastómero termoplástico excelentes en cuanto al equilibrio entre la resistencia química y la flexibilidad, lo que es preferente. En el caso de una proporción de C46 del 90 al 100% molar, el equilibrio entre la resistencia química y la flexibilidad es óptimo, lo que es más preferente.

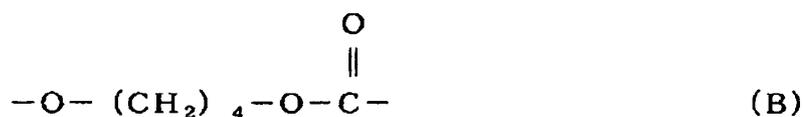
El policarbonatodiol según la presente invención tiene una proporción (en lo sucesivo, en el presente documento, denominado proporción de C4) de las unidades de repetición representados por la siguiente fórmula (B) del 60 al 100% molar basada en el total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) mostrada a continuación. En el caso de una proporción de C4 de menos del 60% molar, en función del tipo de sustancias químicas, en algunos casos no se puede obtener una resistencia química suficiente, lo que no es preferente. En el caso de una proporción de C4 de casi el 100% molar, se incrementa la resistencia química del poliuretano y el elastómero termoplástico obtenidos, pero dado que la cristalinidad del policarbonatodiol es notablemente alta, dependiendo de la composición del poliuretano o del elastómero termoplástico, la flexibilidad disminuye en algunos casos. En el caso de una proporción de C4 del 60 al 95% molar, se puede obtener una resistencia química alta sin que se vea afectada la flexibilidad, lo que es preferente. En el caso de una proporción de C4 del 70 al 95% molar, se puede obtener una resistencia química y flexibilidad altas, lo que es más preferente.

[Fórmula 5]

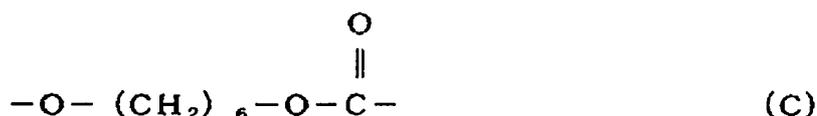


(En la fórmula, R representa un hidrocarburo divalente alifático o alicíclico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono).

[Fórmula 6]



5 [Fórmula 7]



10 Un método para la fabricación del policarbonatodiol, según la presente invención, no está especialmente limitado. El policarbonatodiol puede fabricarse mediante uno de varios métodos, por ejemplo, citados en Schnell, Polymer Reviews, vol. 9, págs. 9-20 (1994).

15 El policarbonatodiol, según la presente invención, se fabrica utilizando 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles. Uno o dos o más dioles seleccionados de dioles que no tienen cadena lateral, tal como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nanodiol, 1,10-dodecanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol; dioles que tienen una cadena lateral, tales como 2-metil-1,8-octanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,4 dimetil-1,5-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; y dioles cíclicos tales como 1,4-ciclohexano dimetanol y 2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano se pueden añadir además como materias primas. La cantidad de adición no está especialmente limitada siempre que se satisfagan las condiciones de la presente invención. También se puede utilizar un compuesto que tiene 3 o más grupos hidroxilo en una molécula del mismo, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, hexanotriol y pentaeritroles en una cantidad pequeña. La utilización de una cantidad excesiva del compuesto que tiene 3 o más grupos hidroxilo en una molécula del mismo da como resultado una reticulación que causa gelificación durante la reacción de polimerización de un policarbonato. Por lo tanto, el compuesto que tiene 3 o más grupos hidroxilo en una molécula del mismo se utiliza, preferentemente, en una cantidad del 0,01 al 5% en peso, y, más preferentemente, del 0,01 al 1% en peso, basado en la cantidad total de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

25 Los carbonatos para el policarbonatodiol, según la presente invención, incluyen carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo y carbonato de dibutilo; carbonatos de diarilo, tales como carbonato de difenilo; y carbonatos de alquileno, tales como carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 1,3-butileno y carbonato de 1,2-pentileno. Como materia o materias primas se pueden utilizar un carbonato o dos o más carbonatos entre estos. Desde el punto de vista de la facilidad de disponibilidad y facilidad de establecimiento de las condiciones para la reacción de polimerización, la utilización de carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de difenilo, carbonato de dibutilo o carbonato de etileno es preferente.

35 En la fabricación del policarbonatodiol según la presente invención se puede añadir o no un catalizador. En el caso de la adición de un catalizador, el catalizador se puede seleccionar de catalizadores de transesterificación comunes sin limitaciones específicas. Los catalizadores utilizados son, por ejemplo, metales, tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico y cerio, y sales, alcóxidos y compuestos orgánicos de los mismos. Especialmente preferente son los compuestos de titanio, estaño o plomo. La cantidad de utilización del catalizador es habitualmente del 0,00001 al 0,1% del peso del policarbonatodiol.

40 Como ejemplo del método de fabricación, se describirá un método que usa carbonato de dimetilo como carbonato. La fabricación del policarbonatodiol se lleva a cabo en dos etapas. Un diol y carbonato de dimetilo se mezclan en una proporción de 20:1 a 1:10 en relación molar y se hace reaccionar a presión ordinaria o a presión reducida de 100 a 300°C; y el metanol producido se retira como una mezcla con carbonato de dimetilo para obtener un policarbonatodiol de bajo peso molecular. A continuación, el policarbonatodiol de bajo peso molecular se hace autocondensar mientras que el diol sin reaccionar y el carbonato de dimetilo se retiran mediante calentamiento a 160-250°C a presión reducida, para obtener un policarbonatodiol de peso molecular predeterminado.

55 El policarbonatodiol que tiene la proporción de OH terminal primario, según la presente invención, se puede obtener mediante la selección de una condición o mediante la combinación adecuada de las condiciones de las condiciones de polimerización, entre las que se incluyen la pureza de un diol de materia prima, la temperatura y el tiempo y,

además, en el caso de la utilización de un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo como carbonato, de condiciones tales como la relación de carga entre el diol y el carbonato. El 1,6-hexanodiol obtenido industrialmente contiene del 0,1 al 2% en peso de impurezas que tienen un grupo hidroxilo secundario, tal como 1,4-ciclohexanodiol. Dado que los dioles que tienen un grupo hidroxilo secundario tienen una reactividad de transesterificación baja en la fabricación de un policarbonatodiol, los dioles tienden a convertirse en un grupo terminal del policarbonatodiol, lo que resulta en un policarbonatodiol que tiene un grupo hidroxilo secundario en un terminal. En el caso de la utilización de un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo como carbonato, si la reacción se lleva a cabo poniendo un diol y un carbonato en una proporción estequiométrica o casi estequiométrica de acuerdo con el peso molecular del policarbonatodiol objetivo, los grupos alquilo o los grupos arilo originados a partir del carbonato tienden a permanecer en los terminales del policarbonatodiol. A continuación, al fijar la cantidad de los dioles basada en los carbonatos a 1,01 hasta 1,30 veces la cantidad estequiométrica se pueden disminuir los terminales del grupo alquilo o el grupo arilo que quedan en los terminales del policarbonatodiol. Además, las reacciones secundarias a veces forman terminales de los grupos vinilo del policarbonatodiol, y en el caso de utilizar, por ejemplo, carbonato de dimetilo como carbonato, ésteres de metilo o éteres de metilo. Generalmente, las reacciones secundarias se producen más fácilmente a una temperatura de reacción más elevada y durante un tiempo de reacción más largo.

La proporción de OH terminal primario está, preferentemente, tan controlada que el terminal de un policarbonatodiol se convierte en un grupo hidroxilo secundario. En el caso en que un terminal de un policarbonatodiol sea un grupo alquilo, un grupo arilo, o un grupo vinilo originados a partir de un carbonato, ya que estos funcionan como un terminador de cadena en la reacción de polimerización de un poliuretano o un elastómero termoplástico, en función de un peso molecular objetivo del mismo, en algunos casos la polimerización hasta el peso molecular objetivo es difícil. Además, la distribución del peso molecular del poliuretano o elastómero termoplástico obtenidos es amplia y la resistencia y la resiliencia al impacto se deterioran en algunos casos.

La proporción de OH terminal secundario en la presente invención significa un valor calculado mediante la siguiente fórmula (2) a partir de los valores del área del pico de un cromatógrafo obtenidos mediante el mismo análisis que el de la proporción de OH terminal primario.

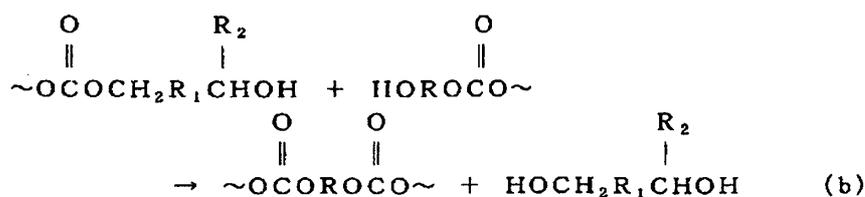
$$\text{Proporción de OH terminal secundario (\%)} = C/A \times 100 \quad (2)$$

A: la suma de las áreas de los picos de los alcoholes (excluyendo el etanol) incluyendo dioles

C: la suma de las áreas de los picos de los dioles que tienen, como mínimo, un grupo hidroxilo secundario

En el caso en que el terminal del polímero es un grupo hidroxilo secundario, un diol en el que un grupo hidroxilo de, como mínimo, un terminal es secundario deja el terminal del polímero (véase la siguiente fórmula (b)).

[Fórmula 8]



(En la fórmula, R, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> representan cada uno un hidrocarburo.)

La proporción de dioles, como mínimo, un grupo hidroxilo de los cuales es secundario con respecto a todos los alcoholes en la fracción es la proporción de OH terminal secundario.

En el policarbonatodiol, según la presente invención, la suma de la proporción de OH terminal primario y la proporción de OH terminal secundario es, preferentemente, del 99,5% o superior. Si la suma de la proporción de OH terminal primario y la proporción de OH terminal secundario es del 99,5% o superior, se pueden obtener un poliuretano y un elastómero termoplástico excelentes en lo que respecta a la resistencia y a la resistencia al impacto.

Con el fin de controlar la proporción de OH terminal primario y/o la proporción de OH terminal secundario, un diol que tiene un grupo hidroxilo secundario se puede añadir según las necesidades. El diol que tiene un grupo hidroxilo secundario se puede añadir en una materia prima, en el curso de la fabricación de policarbonatodiol, o después de lograr un peso molecular predeterminado. En un método en el que se añade un diol que tiene un grupo hidroxilo secundario a un policarbonatodiol obtenido y la mezcla se calienta, la temperatura del tratamiento térmico es de 120°C a 190°C y, preferentemente, de 130°C a 180°C. Si la temperatura de calentamiento es inferior a 120°C, la reacción es lenta y el tiempo de tratamiento es largo, lo que es económicamente problemático; y si supera los 190°C, hay una alta posibilidad de que se produzcan problemas, tal como coloración. Aunque el tiempo de tratamiento térmico varía dependiendo de la temperatura de reacción y el método de tratamiento, habitualmente es de 15

minutos a 10 horas. Los dioles que tienen un grupo hidroxilo secundario incluyen dioles que tienen un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario, tal como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-octanodiol y 1,2-decanodiol; dioles que tienen dos grupos hidroxilo secundarios, tales como 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol y 3,5-heptanodiol; y dioles que tiene un grupo hidroxilo secundario y un grupo hidroxilo terciario, tal como 2-metil-2,4-pentanodiol. Estos dioles se utilizan individualmente o como una mezcla de dos o más.

En el policarbonatodiol según la presente invención, el peso molecular promedio en número es, preferentemente, desde 300 a 20.000. Con el peso molecular promedio en número de 300 o superior, la flexibilidad y las características a temperaturas bajas del poliuretano termoplástico obtenido son suficientes; y con el de 20.000 o menor, la moldeabilidad del poliuretano termoplástico obtenido no disminuye, lo que es preferente. El peso molecular promedio en número está, más preferentemente, en el intervalo de 450 a 5.000, y aún más preferentemente, de 500 a 3.000.

El peso molecular promedio en número en la presente invención se calculó utilizando la siguiente fórmula (3) cuyo índice de hidroxilo se determinó mediante "el método de valoración de neutralización (norma JIS K 0070 - 1992)", en el que se utilizan anhídrido acético y piridina, y la valoración se lleva a cabo con una solución etanólica de hidróxido de potasio.

$$\text{Peso molecular promedio en número} = 2 / (\text{índice de OH} \times 10^{-3} / 56,1) \quad (3)$$

El policarbonatodiol según la presente invención es un policarbonatodiol que utiliza 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles; y ajustando la composición de unidades de repetición de los mismos y la proporción de OH terminal primario en intervalos especificados se puede proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico que tenga al mismo tiempo características excelentes en cuanto a resistencias químicas, incluyendo la resistencia al ácido oleico y la resistencia al cloro, y resistencia, flexibilidad y capacidad de recuperación elástica, además de resistencia a la hidrólisis y resistencia térmica que los poliuretanos y elastómeros termoplásticos obtenidos utilizando policarbonatodiolos tienen convencionalmente. Se puede decir que es un policarbonatodiol adecuado como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos, y como material constituyente para materiales de revestimiento y adhesivos.

Haciendo reaccionar el policarbonatodiol, según la presente invención, con un poliisocianato, se puede obtener un poliuretano termoplástico.

Los poliisocianatos utilizados para la fabricación del poliuretano termoplástico según la presente invención incluyen, por ejemplo, diisocianatos aromáticos conocidos públicamente, tal como diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno y mezclas de los mismos (TDI), difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, TDI en bruto, isocianato de polimetilenoipolifenilo, y MDI en bruto; diisocianatos alicíclicos aromáticos conocidos públicamente, tales como diisocianato de xilileno (XDI) y diisocianato de fenileno; diisocianatos alifáticos conocidos públicamente, tales como diisocianato de 4,4'-metilendibis(ciclohexilo) (MDI hidrogenado), diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de ciclohexano (XDI hidrogenado); y productos modificados con isocianurato, productos modificados con carbodiimida y productos modificados con biuret de estos isocianatos.

En la fabricación del poliuretano termoplástico según la presente invención, se puede utilizar un extensor de cadena como componente de la copolimerización. Como extensor de cadena se pueden utilizar extensores de cadena de utilización habitual en las industrias del poliuretano. Entre los ejemplos de extensores de cadena se incluyen agua, polioles de bajo peso molecular y poliaminas como extensores de cadena conocidos públicamente, como se cita en Keiji Iwata (supervisor), "Newest Polyurethane Application Technology", (publicado por CMC Publishing Co., Ltd., Japón, en 1985), págs. 25-27 (en japonés). Además, de forma concurrente se pueden utilizar polioles poliméricos conocidos públicamente como extensores de cadena en el intervalo que no perjudique el efecto de la presente invención de acuerdo con las aplicaciones del poliuretano termoplástico. Entre los ejemplos de polioles poliméricos conocidos públicamente se incluyen polioles de poliéster y carbonatos de poliéter que tienen una cadena de polioxiálquileo (es decir, polioles de carbonato de poliéter) tal como se cita en Yoshio Imai "Polyurethane Foam", (Kobunshi Kankokai, Japón, 1987), pág. 12-23 (en japonés). Específicamente, como los polioles de bajo peso molecular mencionados anteriormente como un extensor de cadena, habitualmente se utilizan los dioles que tienen un peso molecular de 300 o menor. Entre los polioles de bajo peso molecular se incluyen, por ejemplo, dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y 1,10-decanodiol. Otros ejemplos de polioles de bajo peso molecular como extensor de cadena incluyen dioles alicíclicos, tales como 1,1-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol; y triclodecanodimetanol, xililenglicol, bis (p-hidroxil) difenilo, bis (p-hidroxifenil)propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, bis[4-(2-hidroxil)fenil]sulfona y 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano. Preferentemente, se utilizan etilenglicol y 1,4-butanodiol.

Como un método para la fabricación del poliuretano termoplástico según la presente invención se utiliza una tecnología de la reacción de poliuretano conocida públicamente en las industrias de poliuretano. El poliuretano

termoplástico se puede fabricar, por ejemplo, haciendo reaccionar el policarbonatodiol, según la presente invención, con un poliisocianato orgánico a presión atmosférica a una temperatura desde la temperatura habitual hasta 200°C. En el caso de la utilización de un extensor de cadena, el extensor de cadena puede añadirse al principio de la reacción, o en el curso de la reacción. Un método de fabricación del poliuretano termoplástico se puede consultar en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos no. 5.070.173.

En la reacción de poliuretano, se pueden utilizar catalizadores de la polimerización conocidos públicamente tipificados por aminas terciarias y sales metálicas orgánicas de estaño, titanio (por ejemplo, las citadas en Keiji Yoshida, "Polyurethane Resin" (publicado por The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd., en 1969), págs. 23-32 (en japonés)).

La reacción de poliuretanización puede llevarse a cabo utilizando un disolvente. Entre los ejemplos preferentes del disolvente se incluyen dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, metilisobutilcetona, dioxano, ciclohexanona, benceno, tolueno y etil cellosolve.

En la fabricación del poliuretano termoplástico según la presente invención, un compuesto que tiene solo un átomo de hidrógeno activo reactivo con un grupo isocianato, por ejemplo, alcoholes monohídricos, tales como alcohol etílico y alcohol propílico, y aminas secundarias, tales como dietilamina y di-n-propilamina, se puede utilizar como terminador.

Al poliuretano termoplástico, según la presente invención, de forma deseable se añade un estabilizante, tal como un estabilizante térmico (por ejemplo, un antioxidante) o un estabilizante de la luz. Los antioxidantes (estabilizantes térmicos) utilizables son compuestos de fósforo, tales como ésteres alifáticos, aromáticos o aromáticos sustituidos con alquilo de ácido fosfórico o ácido fosforoso, y derivados de ácido fosfínico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, ácido difenilfosfónico, polifosfonatos, difosfito de dialquiltetraeritritol y difosfito de dialquibisfenol A; derivados fenólicos, especialmente compuestos fenólicos con impedimento estérico; compuestos que contienen azufre, tales como tioéteres, ditioatos, mercaptobencimidazoles, tiocarbanilidas y tiodipropionato; y compuestos de estaño tales como malato de estaño y monóxido de dibutilestaño. Los antioxidantes generalmente se pueden clasificar en agentes antienviejimiento primarios, secundarios y terciarios. Como el compuesto de fenol con impedimento estérico como agente antienviejimiento primario, particularmente son preferentes Irganox1010 e Irganox1520 (nombres comerciales; fabricados por Ciba-Geigy Corp., Suiza) o similar. Como compuesto de fósforo como agente antienviejimiento secundario, son preferentes PEP-36, PEP-24G y HP-10 (cualquiera de los cuales es un nombre comercial; fabricados por Adeka Corp., Japón) e Irgafos168 (nombre comercial; fabricado por Ciba-Geigy Corp., Suiza). Como el compuesto de azufre como agente antienviejimiento terciario, se prefiere un compuesto de tioéter tal como tiopropionato de dilaurilo (DLTP) o tiopropionato de diestearilo (DSTP).

Los estabilizantes de la luz incluyen estabilizantes de la luz de tipo absorción de ultravioleta y estabilizantes de luz de tipo secuestrante de radicales.

Entre los ejemplos de los estabilizantes de luz de tipo absorción de ultravioleta se incluyen, por ejemplo, compuestos de benzotriazol y benzofenona. Entre los estabilizantes de la luz de tipo secuestrante de radicales se incluyen, por ejemplo, compuestos de amina impedida. Estos estabilizantes se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más.

La cantidad de adición del estabilizante es, preferentemente, de 0,01 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, y aún más preferentemente de 0,2 a 2 partes en peso, basada en 100 partes en peso del poliuretano termoplástico.

Se puede añadir un plastificante al poliuretano termoplástico según la presente invención. Entre los ejemplos de los plastificantes se incluyen ftalatos, tales como ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de diundecilo y ftalato de diisononilo; fosfatos tales como fosfato de tricresilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trimetilhexilo, fosfato de tris-cloroetilo y fosfato de tris-dicloropropilo; trimelitados, tales como trimelitato de octilo y trimelitato de isodecilo; ésteres de ácidos grasos tales como ésteres de dipentaeritritol, adipato de dioctilo, adipato de dimetilo, azelato de di-2-etilhexilo, azelato de dioctilo, sebacato de dioctilo, sebacato de di-2-etilhexilo y ricinolato de metilacetilo; piromelitados, tales como piromelitato de octilo; plastificantes epoxi tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado y ésteres de alquilo de ácidos grasos epoxidados; plastificantes polietéricos, tales como ésteres de éter de ácido adípico y poliéteres; cauchos líquidos tales como NBR líquido, cauchos acrílicos líquidos y polibutadieno líquido; y aceites de parafina no aromáticos. Estos plastificantes se pueden utilizar individualmente o en combinación de dos o más. La cantidad de adición de un plastificante se selecciona adecuadamente de acuerdo con la dureza y las propiedades físicas requeridas, pero es, preferentemente, de 0,1 a 50 partes en peso basado en 100 partes en peso del poliuretano termoplástico.

Una carga inorgánica, un lubricante, un colorante, un aceite de silicona, un agente espumante, un retardante de llama y similares pueden añadirse adicionalmente al poliuretano termoplástico según la presente invención. Entre las cargas inorgánicas se incluyen, por ejemplo, carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, mica, sulfato de

bario, ácido silícico (carbono blanco), óxido de titanio y negro de carbono. Estos diversos tipos de aditivos se pueden utilizar en cantidades generalmente utilizadas para los poliuretanos termoplásticos convencionales.

5 La dureza Shore D del poliuretano termoplástico según la presente invención está, preferentemente, en el intervalo de 20 a 70, y, más preferentemente, de 25 a 50. La dureza Shore D de 20 o mayor da una resistencia térmica y resistencia al rayado suficientemente altas; y la dureza Shore D de 70 o menor no da rendimientos a baja temperatura insuficientes y un tacto suave insuficiente.

10 Con respecto al peso molecular del poliuretano termoplástico según la presente invención, el peso molecular promedio en número (Mn) en términos de poliestireno medido mediante análisis por GPC y el peso molecular promedio en peso (Mw) en términos de poliestireno medido mediante análisis por GPC están, cada uno preferentemente, en el intervalo de 10.000 a 200.000.

15 Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos y ejemplos comparativos.

#### 1. Determinación de la proporción de OH terminal primario

20 Un policarbonatodiol de 70 g a 100 g se pesó y se colocó en un matraz de fondo redondo de 300 ml, y se calentó y se agitó a una presión de 0,4 kPa o inferior en un baño de calentamiento de aproximadamente 180°C utilizando un evaporador rotatorio conectado con una trampa de bulbo para la recuperación de la fracción, para obtener una fracción que corresponde a aproximadamente del 1 al 2% en peso del policarbonatodiol, es decir, aproximadamente 1 g (de 0,7 a 2 g) de la fracción en la trampa de bulbo. La fracción se recuperó con aproximadamente 100 g (de 95 a 25 105 g) de etanol como disolvente; y la solución recuperada se sometió a un análisis de cromatografía de gases (en lo sucesivo, denominado análisis CG); y la proporción de OH terminal primario se calculó mediante la siguiente fórmula (1) a partir de los valores de las áreas de los picos del cromatógrafo obtenidos. El análisis CG se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases 6890 (fabricado por Hewlett-Packard Development Corp., EE.UU.) equipado con DB-WAX (fabricada por J & W Scientific Inc., EE.UU.) que tiene una longitud de 30 m y un espesor de película de 0,25 µm como columna y utilizando un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID) como detector. 30 El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la temperatura se elevó a razón de 10°C/min desde 60°C hasta 250°C, y se mantuvo a la temperatura durante 15 minutos. La identificación de cada pico en el análisis CG se llevó a cabo utilizando el siguiente aparato de CG-EM. Se utilizó el aparato de CG 6890 (fabricado por Hewlett-Packard Development Corp., EE.UU.) equipado con DB-WAX (fabricado por J & W Scientific Inc., EE.UU.) como columna; y la temperatura se elevó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min a partir de una temperatura inicial de 40°C hasta 220°C. El aparato de MS utilizado fue un Auto-massSUN (fabricado por JEOL Ltd., Japón); y el análisis se realizó a un voltaje de ionización de 70 eV en un intervalo de barrido de m/z = de 10 a 500 y a una ganancia del fotomultiplicador de 450 V.

$$40 \quad \text{Proporción de OH terminal primario (\%)} = B/A \times 100 \quad (1)$$

A: la suma de las áreas de los picos de los alcoholes (excluyendo el etanol) incluyendo dioles

45 B: la suma de las áreas de los picos de los dioles que tienen grupos OH primarios en ambos terminales de los mismos

#### 2. Determinación de la proporción de OH terminal secundario

50 El análisis CG se llevó a cabo mediante el mismo método que en la proporción de OH terminal primario; y la proporción de OH terminal secundario se calculó mediante la siguiente fórmula (2) a partir de los valores de las áreas de los picos del cromatógrafo obtenidos.

$$\text{Proporción de OH terminal secundario (\%)} = C/A \times 100 \quad (2)$$

55 A: la suma de las áreas de los picos de los alcoholes (excluyendo el etanol) incluyendo dioles

C: la suma de las áreas de los picos de los dioles que tienen, como mínimo, un grupo hidroxilo secundario

#### 3. Determinación de la proporción de C4 y la proporción de C46

60 Una muestra en una cantidad de 1 g se pesó y se colocó en un matraz de fondo redondo de 100 ml; 30 g de etanol y 4 g de hidróxido de potasio se introdujeron en el mismo; y la mezcla se calentó en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora. La solución se enfrió hasta la temperatura ambiente y, después, se añadieron a la misma una o dos gotas de fenolftaleína como indicador, y la solución se neutralizó con ácido clorhídrico. La solución se enfrió en un refrigerador durante 3 horas y, a continuación, la sal precipitada se separó por filtración y el filtrado se sometió a análisis CG. La proporción de C4 y la proporción de C46 se calcularon mediante la fórmula siguiente (4) y la fórmula siguiente (5), respectivamente. El análisis CG se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases CG14B (fabricado 65

por Shimadzu Corp.) equipado con DB-WAX (fabricado por J & W Scientific Inc., EE.UU.) que tiene una longitud de 30 m y un espesor de película de 0,25 µm como una columna, éster dietílico de dietilenglicol como patrón interno y un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID) como detector. El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la temperatura se mantuvo a 60°C durante 5 minutos y después se elevó a razón de 10°C/min a 250°C.

5 
$$\text{Proporción de C4 (\% molar)} = D/F \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Proporción de C46 (\% molar)} = (D + E) / F \times 100 \quad (5)$$

10 D: el número de moles de 1,4-butanodiol obtenidos en el análisis CG  
 E: el número de moles de 1,6-hexanodiol obtenidos en el análisis CG  
 F: el total del número de moles de dioles obtenidos en el análisis CG

15 4. Análisis de la pureza de las materias primas del diol

El 1,4-butanodiol y el 1,6-hexanodiol utilizados como materias primas del diol se sometieron al análisis de cromatografía de gases llevado a cabo en condiciones tales que se utilizaron un cromatógrafo de gases CG-14B (fabricado por Shimadzu Corp.) equipado con DB-WAX (fabricado por J & W Scientific Inc.) como columna, éster dietílico de dietilenglicol como patrón interno, y FID como detector. El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la temperatura se mantuvo a 60°C durante 5 minutos y después se elevó a razón de 10°C/min a 250°C.

20 La pureza del 1,4-butanodiol fue del 99,6% en peso, y el 0,4% en peso restante dio una pluralidad de picos desconocidos. El 1,6-hexanodiol tenía una pureza de 99,0% en peso y contenía el 0,7% en peso de 1,4-ciclohexanodiol. El 0,3% en peso restante era una pluralidad de sustancias desconocidas.

25 5. Evaluaciones del peso molecular y las propiedades físicas del poliuretano termoplástico

(1) El peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso

30 Se evaluaron mediante GPC utilizando una curva de calibración obtenida para poliestirenos estándar.

(2) Dureza Shore D (sin unidad)

35 La dureza Shore D se midió de acuerdo con la norma ASTM D2240 tipo D a 23°C.

(3) Resistencia a la tracción (kgf/cm<sup>2</sup>)

40 La resistencia a la tracción se midió de acuerdo con la norma JIS K6251 utilizando una pesa no. 3. Como pieza de ensayo se utilizó una lámina de prensa de 2 mm de espesor.

(4) Elongación (%)

45 La elongación se midió de acuerdo con la norma JIS K6251 utilizando una pesa no. 3. Como pieza de ensayo se utilizó una lámina de prensa de 2 mm de espesor.

(5) Resiliencia al impacto (%)

La resiliencia al impacto se midió de acuerdo con la norma JIS K6255 utilizando un péndulo Lupke.

50 (6) Resistencia química

Se formó una película de poliuretano de 0,07 a 0,10 mm de espesor y la película se sumergió en ácido oleico (calidad de reactivo 1) a 45°C durante una semana y se midió para determinar un grado de hinchamiento como un índice de la resistencia química. La proporción de hinchamiento se calculó mediante la fórmula siguiente (6):

55 
$$\text{Proporción de hinchamiento (\%)} = (\text{peso después del ensayo} - \text{peso antes del ensayo}) / \text{peso antes del ensayo} \times 100 \quad (6)$$

(Ejemplo 1, para referencia)

60 En un matraz de vidrio de 1 l equipado con un tubo de rectificación lleno de rellenos estructurados y un agitador se introdujeron 280 g (3,1 mol) de carbonato de dimetilo, 200 g (2,2 mol) de 1,4-butanodiol y 120 g (1,0 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron al mismo 0,10 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión habitual. La reacción se realizó durante 10 horas mientras que la temperatura de reacción se elevó gradualmente desde 150°C a 180°C y mientras se eliminaba mediante destilación una mezcla del metanol y el carbonato de dimetilo producidos. A continuación, se redujo la presión a 17 kPa y la reacción se realizó a 180°C

durante 7 horas más, mientras se eliminaba por destilación la mezcla de metanol y carbonato de dimetilo. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo comparativo 1)

5 La reacción se realizó mediante el método indicado en el ejemplo 1, excepto que las cantidades de carga de las materias primas fueron 220 g (1,9 mol) de carbonato de dimetilo, 160 g (1,8 mol) de 1,4-butanodiol y 320 g (3,6 mol) de 1,6-hexanodiol. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

10 (Ejemplo comparativo 2)

La reacción se realizó mediante el método indicado en el ejemplo 1, excepto que la cantidad de carga de carbonato de dimetilo era de 330 g (3,7 mol) y 4,0 g (0,03 mol) de 1,4-ciclohexanodiol se añadió a la materias primas. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

15 (Ejemplo 2, para referencia)

La polimerización se llevó a cabo utilizando el aparato indicado en el ejemplo 1. En el aparato se introdujeron 420 g (3,6 mol) de carbonato de dietilo, 200 g (2,2 mol) de 1,4-butanodiol y 120 g (1,0 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron al mismo 0,09 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión habitual. La reacción se realizó durante 10 horas mientras que la temperatura de reacción se elevó gradualmente desde 150°C a 180°C y mientras se eliminaba mediante destilación una mezcla del etanol y el carbonato de dietilo producidos. A continuación, se redujo la presión a 18 kPa y la reacción se realizó a 180°C durante 7 horas más, mientras se eliminaba por destilación la mezcla de etanol y carbonato de dietilo. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 3)

30 La polimerización se llevó a cabo utilizando el aparato indicado en el ejemplo 1. En el aparato se introdujeron 320 g (3,6 mol) de carbonato de etileno, 250 g (2,8 mol) de 1,4-butanodiol y 100 g (0,9 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron al mismo 0,12 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión habitual. La reacción se realizó durante 10 horas mientras que la temperatura de reacción se elevó gradualmente desde 150°C a 180°C y mientras se eliminaba mediante destilación una mezcla del etilenglicol y el carbonato de etileno producidos. A continuación, se redujo la presión a 15 kPa y la reacción se realizó a 180°C durante 7 horas más, mientras se eliminaba por destilación la mezcla de diol y carbonato de etileno. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 4)

40 La reacción se realizó en las condiciones indicadas en el ejemplo 3, a excepción de la adición de 5 g (0,04 mol) de 1,4-ciclohexanodiol a la materia prima. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

(Ejemplo 5)

45 La reacción se realizó en las condiciones indicadas en el ejemplo 3, a excepción de la adición de 12 g (0,1 mol) de 1,4-ciclohexanodiol a la materia prima. Los resultados del análisis del policarbonatodiol obtenido se resumen en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Peso molecular promedio en número	2005	2010	1995	2005	1995	1995	2005
Proporción de OH terminal primario (%)	98,5	96,6	99,5	98,4	96,4	98,1	94,8
Proporción de OH terminal secundario (%)	0,6	0,7	0,4	1,5	3,5	1,0	1,4
Proporción de C4 (% molar)	64	63	73	72	73	42	62
Proporción de C46 (% molar)	100	100	100	99	97	100	99
Abreviatura de policarbonatodiol	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7

5 \* para referencia, no perteneciente a la presente invención

(Ejemplo 6, para referencia)

10 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un tubo de enfriamiento, se colocaron 200 g del policarbonatodiol (PC-1) obtenido en el ejemplo 1 y 64,2 g de diisocianato de hexametileno, y la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 4 horas para obtener un prepolímero terminado en NCO. Al prepolímero se añadieron 27,0 g de 1,4-butanodiol como extensor de cadena y 0,01 g de dilaurato de dibutilestano como catalizador y se hizo reaccionar la mezcla a 140°C durante 60 minutos utilizando una extrusora universal a escala de laboratorio con una amasadora incorporada (extrusora universal a escala de laboratorio KR-35; fabricada por Kasamatsu Plastic Engineering and Research Co., Ltd., Japón), y, después, se granuló mediante la extrusora. Los resultados de la evaluación del peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno mediante GPC y las propiedades físicas del poliuretano termoplástico obtenido se muestran en la tabla 2.

20 (Ejemplos 7 a 10, ejemplo 7 para la referencia)

25 Se obtuvieron poliuretanos termoplásticos mediante el método indicado en el ejemplo 6, excepto por la utilización de PC-2 a PC-5 como policarbonatodiolos, respectivamente. Los resultados de la evaluación del peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno mediante GPC y las propiedades físicas de cada poliuretano termoplástico obtenido se muestran en la tabla 2.

(Ejemplos Comparativos 3 y 4)

30 Se obtuvieron poliuretanos termoplásticos mediante el método indicado en el ejemplo 6, excepto por la utilización de PC-6 y PC-7 como policarbonatodiolos, respectivamente. Los resultados de la evaluación del peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno mediante GPC y las propiedades físicas de cada poliuretano termoplástico obtenido se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo 6*	Ejemplo 7*	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Policarbonatodiol	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7
Peso molecular promedio en número ( $10^4$ Mn)	6,8	6,0	7,1	7,0	6,6	6,7	5,2
Peso molecular promedio en peso ( $10^4$ Mw)	14,6	13,2	15,1	14,9	14,2	14,4	12,7
Dureza (Shore D)	48	46	46	47	45	47	43
Resistencia a la tensión (MPa)	31	28	33	32	30	31	19
Elongación (%)	700	680	720	710	670	700	540
Resiliencia al impacto (%)	48	44	51	49	47	47	38
Proporción de hinchamiento (%)	3,7	3,8	3,1	3,2	3,4	8,4	4,0

5 \* para referencia, no perteneciente a la presente invención

#### 10 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La presente invención se puede utilizar como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos que tienen un excelente equilibrio entre propiedades físicas, tales como resistencia a la hidrólisis, resistencia térmica y flexibilidad, y que tienen también resistencias químicas elevadas, tales como resistencia a ácido oleico y resistencia al cloro, o como una material constituyente de materiales de revestimiento y adhesivos.

15

## REIVINDICACIONES

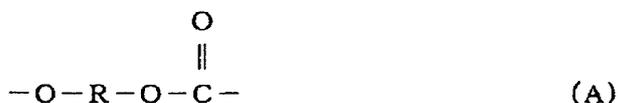
1. Policarbonatodiol que comprende unidades de repetición representadas por la fórmula siguiente (A) y un grupo hidroxilo terminal, caracterizado porque: del 60 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) son la suma de las unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula (B) y las unidades de repetición representadas por la siguiente fórmula (C);

la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es del 60 al 100% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A);

el policarbonatodiol tiene grupos OH terminales primarios y secundarios y tiene una proporción de OH terminal primario del 95% o superior; y

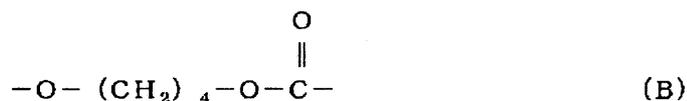
la suma de la proporción de OH terminal primario y la proporción OH terminal secundario del policarbonatodiol es del 99,5% o superior.

[Fórmula 1]

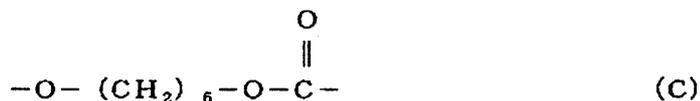


(en la fórmula, R representa un hidrocarburo divalente alifático o alicíclico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono,

[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



2. Policarbonatodiol, según la reivindicación 1, en el que del 65 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) son la suma de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) y las unidades de repetición representadas por la fórmula (C) mostrada anteriormente; y la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es de 60 a 95% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A).

3. Policarbonatodiol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que del 90 al 100% molar de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A) son la suma de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) y las unidades de repetición representadas por la fórmula (C);

la cantidad de las unidades de repetición representadas por la fórmula (B) es de 70 a 95% molar basada en la cantidad total de las unidades de repetición representadas por la fórmula (A); y el policarbonatodiol tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 20.000.

4. Poliuretano termoplástico, obtenido mediante copolimerización del policarbonatodiol, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y un poliisocianato.