

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 840**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01) **C09J 175/04** (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2011 PCT/JP2011/059206**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129377**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2011 E 11768898 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2559718**

54 Título: **Policarbonato diol, procedimiento para producir el mismo, y poliuretano y composición polimérica curable por radiación actínica ambos formados utilizando el mismo**

30 Prioridad:

30.08.2010 JP 2010191858
14.04.2010 JP 2010093155

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.02.2019

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

KUSAKA, HARUHIKO;
WAKABAYASHI, KAZUKI;
YAMAMOTO, MASANORI;
KUSANO, KAZUNAO;
ITO, HIROTO;
KOMAYA, TAKASHI;
OHARA, TERUHIKO;
UCHINO, KENTARO y
IIDUKA, HARUO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 698 840 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

Policarbonato diol, procedimiento para producir el mismo, y poliuretano y composición polimérica curable por radiación actínica ambos formados utilizando el mismo

La presente invención se refiere a un nuevo policarbonato diol. Esta invención se refiere además a un poliuretano de tipo policarbonato, que se produce a partir de este policarbonato diol y que es útil para diversas aplicaciones tales como pinturas, agentes de revestimiento, pieles sintéticas/artificiales, y elastómero altamente funcional, etc., con un excelente equilibrio de propiedades físicas.

Esta invención se refiere además a una composición polimérica curable por radiación de energía activa que contiene un oligómero de uretano(met)acrilato, una película curada obtenida al irradiar la composición con radiación de energía activa, y un producto laminado que utiliza la misma.

Las materias primas convencionales de una parte de segmento blando de una resina de poliuretano producida a escala industrial se clasifican principalmente en un tipo éter tipificado por politetrametilenglicol, un tipo éster tipificado por éster a base de adipato, un tipo polilactona tipificado por policaprolactona y un tipo policarbonato tipificado por policarbonato diol (Bibliografía no de patente 1).

Entre ellos, el de tipo éter es excelente en resistencia a la hidrólisis, flexibilidad y propiedades de estiramiento, mientras que se dice que es inferior en resistencia al calor y resistencia a la luz. Por otro lado, el de tipo éster tiene una mejor resistencia al calor y resistencia a la intemperie, mientras que su parte de éster es inferior en resistencia a la hidrólisis y no se puede utilizar en algunas aplicaciones. Por otro lado, el de tipo polilactona se considera como un grado más excelente en resistencia a la hidrólisis cuando se refiere al de tipo éster, mientras que también contiene un grupo éster, por lo tanto, el control total de supresión de la hidrólisis es imposible. Se propone una aplicación de combinar el de tipo éster, el de tipo éter y el de tipo polilactona, sin embargo, cualquier método convencional no puede complementar en su totalidad esas debilidades.

Por otro lado, el poliuretano de tipo policarbonato que utiliza un policarbonato diol es reconocido como el mejor grado de calidad duradera, en términos de resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis, que se utiliza ampliamente como película duradera, una piel artificial para automóviles y muebles, un material de revestimiento (especialmente un material de revestimiento a base de agua), un agente de revestimiento y un agente adhesivo.

Sin embargo, un policarbonato diol disponible en el comercio y de manera generalizada es principalmente un policarbonato diol que se sintetiza a partir de 1,6-hexanodiol, y el poliuretano producido con dicho policarbonato diol tiene un defecto ya que es flexible debido a una parte de segmento blando encadenado y su superficie se daña físicamente con facilidad. Por lo tanto, cuando el poliuretano obtenido se utiliza como un material de pintura o como un agente de revestimiento, se puede dañar fácilmente debido a factores físicos y dar como resultado una apariencia inferior.

Para resolver estos problemas, como policarbonato diol que puede proporcionar un poliuretano con mayor rigidez, se proponen un policarbonato diol obtenido a partir de 1,4-ciclohexanodimetanol (Documento de patente 1), así como un policarbonato diol obtenido a partir de un 1,4-ciclohexanodimetanol y un 1,6-hexanodiol (Documento de patente 2).

Sin embargo, el 1,4-ciclohexanodimetanol es una mezcla de un isómero cis y un isómero trans debido a su limitación de producción, y cuando se modifica su relación de mezcla, cambian las propiedades físicas del propio policarbonato diol que está siendo sintetizado y el poliuretano a inducir, por lo tanto, su control de calidad se vuelve difícil. Además, un policarbonato diol, que se obtiene combinando el 1,4-ciclohexano dimetanol y el 1,6-hexanodiol, presenta una mayor propiedad hidrófoba debido a su estructura, por lo que cuando se produce el poliuretano a base de agua, conocido recientemente en términos de reducción de la carga ambiental, la estructura hidrófila debe ser introducida en la producción de un poliuretano con el fin de que el poliuretano sea soluble en agua. Como resultado, esto ha sido una limitación en el diseño de poliuretano. El 1,4-ciclohexano dimetanol también tiene un anillo de ciclohexano en una molécula como estructura de anillo, mientras que el ciclohexano dimetanol es una estructura de anillo flexible y su hidroxilo está unido al ciclohexano dimetanol a través de un grupo metileno, por lo que su estructura molecular no es muy rígida y no es suficiente en términos de la dureza del poliuretano a obtener. Además, el 1,4-ciclohexano dimetanol se deriva de una fuente fósil, y la combustión de una sustancia polimérica producida a partir de éste puede cautilizar un problema que podría provocar calentamiento global.

En consecuencia, se espera el desarrollo de un policarbonato diol, que se pueda producir fácilmente sin esas limitaciones, cuya carga ambiental sea pequeña, y que presente características de rigidez y resistencia a los arañazos cuando se produce un poliuretano a partir del mismo.

Por otro lado, la isosorbida es un diol derivado de plantas que se obtiene mediante la ciclodeshidratación de un sorbitol que es un azúcar natural, y sigue siendo un compuesto con una pequeña carga ambiental incluso después de ser quemado. Por lo tanto, su aplicación se ha considerado en gran medida en estos días como una fuente de monómero para obtener un policarbonato con un efecto menor sobre el calentamiento global (por ejemplo, Documento de patente 3). De acuerdo con este documento de patente 3, se puede producir un policarbonato copolimerizado a partir de una mezcla de diol que contiene la isosorbida, que podría producir un policarbonato que tenga tanto la propiedad de manipulación como la propiedad física de rigidez.

Sin embargo, como es habitual, una gran cantidad de documentos conocidos que se refieren a la producción de un policarbonato a partir de la isosorbida, apuntan todos a obtener un policarbonato de alto peso molecular. Además, estos documentos no describen ningún enfoque de aislamiento con alta pureza de policarbonato que tenga un peso molecular menor y una estructura de hidroxilo en ambos extremos, y tampoco describen el uso de isosorbida como un material de polioliol para producir un poliuretano.

Por otro lado, el revestimiento con pintura es una práctica común con el objeto de proteger la superficie del material base y mantener su apariencia. Para estas pinturas, se desarrolla un material de pintura curado mediante radiación por rayos de energía y se ha utilizado en la práctica, en términos de mayor productividad y mejores entornos de trabajo, etc. Como material de pintura como éste, se conoce una composición polimérica curable por rayos de energía que contiene un acrilato de uretano que se obtiene por reacción de un poliisocianato orgánico, un policarbonato polioliol que tiene una estructura alicíclica, un (met)acrilato que tiene uno o más hidroxilos en una molécula (por ejemplo, Documento de patente 4). Un material de pintura como éste requiere varios tipos de características de acuerdo con las aplicaciones.

[Bibliografía no de patente 1] Katsuji Matsunaga (editor) "POLYURETHANE NO KISO TO OUYOU" CMC Publishing CO., LTD., noviembre de 2006, pp. 96-106.

[Documento de patente 1] JP Sho-55-56124 A

[Documento de patente 2] JP 2002-69166 A

[Documento de patente 3] WO 08/029746

[Documento de patente 4] JP 2009-227915 A

El primer problema de la presente invención es desarrollar un poliuretano que sea rígido, no se dañe físicamente con facilidad, y no tenga una limitación de diseño para introducir una estructura hidrosoluble en la producción de un poliuretano y, en consecuencia, diseñar y producir una materia prima de policarbonato diol que pueda presentar esas características para este fin. En particular, el segundo problema es diseñar y producir una materia prima de policarbonato diol para obtener un poliuretano homogéneo. Además, el tercer problema es diseñar y producir una materia prima de policarbonato diol para obtener un poliuretano que tenga las características diseñadas.

El cuarto problema de la presente invención es establecer un método para producir el policarbonato diol y el poliuretano a escala industrial.

Además, el quinto problema de la presente invención es proporcionar una composición polimérica curable por radiación de energía activa que proporcione una película curada que tenga una excelente resistencia a la contaminación y un alto grado de dureza. En particular, el sexto problema es proporcionar una composición polimérica curable por radiación de energía activa, excelente en propiedades de revestimiento.

Los autores de la presente invención que se dedicaron a realizar trabajos de investigación para resolver los problemas primero, segundo y cuarto anteriores, descubrieron que los problemas primero, segundo y cuarto anteriores, se pueden resolver mediante un policarbonato diol que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto específico bajo la presencia de un catalizador, y que tiene una cierta cantidad del catalizador anteriormente mencionado, y un poliuretano que se produce utilizando este policarbonato diol, alcanzándose así el objeto de la presente invención.

Los autores de la presente invención que se dedicaron a realizar trabajos de investigación para resolver los problemas primero, tercero y cuarto anteriores, descubrieron que los problemas primero, tercero y cuarto anteriores se pueden resolver mediante un policarbonato diol, que tiene una unidad repetitiva específica en una cadena molecular y que tiene la relación específica de la relación de la unidad repetitiva específica antes mencionada con respecto a los terminales de cadena molecular, y un poliuretano que se produce utilizando este policarbonato diol, alcanzándose así el objeto de la presente invención.

Los autores de la presente invención que se dedicaron a la consideración de resolver los problemas quinto y sexto anteriormente mencionados, descubrieron que una composición polimérica curable por radiación de energía activa que contiene un oligómero de uretano (met)acrilato que se obtiene de una materia prima que contiene un policarbonato diol, en que el número medio de grupos hidroxilo del policarbonato diol antes mencionado por una molécula se especifica en una cantidad predeterminada, podría dar como resultado

mejores propiedades de revestimiento. Además, los autores de la presente invención descubrieron que cuando se obtiene una película curada mediante el curado de ésta, su resistencia a la contaminación y grado de dureza son más particularmente excelentes que los convencionales, alcanzándose así el objeto de la presente invención.

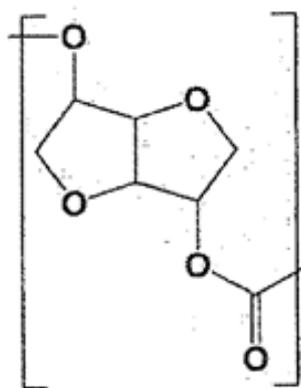
5

Por lo tanto, el primer aspecto de la presente invención consiste en lo siguiente [1] a [24].

10

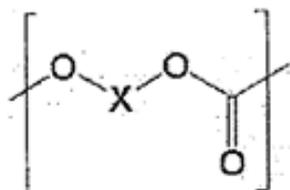
[1] Un policarbonato diol, en el que al menos parte de una cadena molecular incluye una unidad repetitiva representada por la Fórmula (A) y una unidad repetitiva representada por la Fórmula (B), mientras que el peso molecular medio numérico es de 250 o más y de 5.000 o menos, y la relación de terminales (A) representada por la Fórmula (I) es de 1,2 o más y de 1,8 o menos, y la relación de (A)/(B) es de 80/20 a 10/90;

[Fórmula química 1]



(A)

[Fórmula química 2]



(B)

[Fórmula matemática 1]

Relación de terminales (A) (I) = {(El número de estructuras (A) en el terminal de cadena molecular)/(El número total de las estructuras (A) y (B) en el terminal de cadena molecular)}/{(El número de estructuras (A) en la cadena molecular)/(El número total de estructuras (A) y (B) en la cadena molecular)}

15

En la fórmula (B), X representa un grupo divalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, que incluye una cadena lineal o ramificada, que puede contener heteroátomo.

20

[2] El policarbonato diol de acuerdo con [1], en el que el peso molecular medio en número es de 500 o más y de 5.000 o menos.

[3] El policarbonato diol de acuerdo con [1] o [2], que se obtiene haciendo reaccionar (i) al menos uno de los dioles seleccionados de isosorbida, isomanida e isoidida, (ii) un diol terminal de hidrocarburo de cadena lineal o un diol que tiene una cadena ramificada que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo, y (iii) un diéster carbónico, mediante el uso de un catalizador de transesterificación.

- [4] El policarbonato diol de acuerdo con [3], en el que el catalizador de transesterificación es un compuesto que utiliza un metal del Grupo 1 o metal del Grupo 2 de la tabla periódica.
- [5] El policarbonato diol de acuerdo con [4], en el que el catalizador de transesterificación es un compuesto que utiliza un metal del Grupo 2 de la tabla periódica.
- 5 [6] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [3] a [5], en el que la temperatura más alta de la reacción es inferior a 180° C.
- [7] Un método de producción de policarbonato diol, que comprende;
- 10 hacer reaccionar (i) al menos uno de los dioles seleccionados de isosorbida, isomanida e isoidida, (ii) un diol terminal de hidrocarburo de cadena lineal o un diol que tiene una cadena ramificada que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo, y (iii) un diéster carbónico, mediante el uso de un catalizador de transesterificación, en el que el catalizador de transesterificación es un compuesto que utiliza un metal del Grupo 2 de la tabla periódica,
- 15 la cantidad de catalizador de transesterificación presente en el policarbonato diol es de 0,01 ppm o más y de 100 ppm o menos como la relación en peso del metal, y en el que la temperatura más alta durante la reacción es inferior a 180° C.
- [8] El método de producción de policarbonato diol de acuerdo con [7], en el que el diéster carbónico es un carbonato de difenilo.
- 20 [9] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], en el que el contenido de carbonato de difenilo es de 1% en peso o menos.
- [10] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6] y [9], en el que el diol del apartado (i) antes mencionado contiene 20 ppm o menos de ácido fórmico.
- [11] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], [9] y [10], en el que el 5% o menos de los terminales la cadena molecular son un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi entre todos los terminales de las cadenas moleculares.
- 25 [12] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], y de [9] a [11], en el que el valor del índice de color Hazen (valor APHA: de acuerdo con JIS K0071-1) es de 100 o menos.
- [13] El policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6], y de [9] a [12], en el que la distribución del peso molecular es de 1,5 a 3,5.
- 30 [14] Un poliuretano obtenido mediante el uso del policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6] y de [9] a [13].
- [15] El poliuretano de acuerdo con [14], en el que mediante el uso de una tira como muestra del poliuretano que tiene 10 mm de ancho, 100 mm de longitud, y aproximadamente de 50 a 100 µm de espesor, un alargamiento de tracción a la rotura del mismo de 400% o menos, medido en condiciones de distancia entre las sujeciones de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min, una temperatura de 23° C y una humedad relativa de 55%.
- 35 [16] El poliuretano de acuerdo con [14] o [15], en el que mediante el uso de una tira como muestra del que tiene 10 mm de ancho, 100 mm de longitud, y aproximadamente de 50 a 100 µm de espesor, un módulo 100% de 10 MPa o más, medido en condiciones de distancia entre las sujeciones de 50 mm, la velocidad de tracción de 500 mm/min, una temperatura de 23° C y una humedad relativa del 55%.
- 40 [17] El poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [16], en el que se utiliza una muestra del poliuretano similar a una película que tiene aproximadamente 50-100 µm de espesor, una relación de reducción de peso de 2% o menos en el ensayo de fricción con 4,9 N (500 reciprocaciones) de acuerdo con JIS L0849.

[18] Un método de producción de poliuretano, que comprende; hacer reaccionar el policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6] y de [9] a [13] y un poliisocianato obteniendo así un prepolímero, y haciendo reaccionar el prepolímero con un extensor de cadena.

5 [19] Un método de producción de poliuretano, que comprende; mezclar el policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6] y de [9] a [13], un poliisocianato y un extensor de cadena a la vez, seguido de la reacción de los mismos.

[20] Un material de pintura o un agente de revestimiento producido mediante el uso del poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [17].

10 [21] Una piel artificial o piel sintética producida mediante el uso del poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [17].

[22] Un material de pintura de poliuretano a base de agua producido mediante el uso del poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [17].

[23] Un material médico producido mediante el uso del poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [17].

15 [24] Un adhesivo producido al utilizar el poliuretano de acuerdo con uno cualquiera de [14] a [17].

El segundo aspecto de la invención consiste en el siguiente [25].

[25] Una composición polimérica curable por radiación de energía activa que contiene un oligómero de uretano(met)acrilato obtenido a partir de una materia prima que contiene el policarbonato diol de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [6] y de [9] a [13], poliisocianato, e hidroxialquil(met)acrilato.

20 [Efecto ventajoso de la invención]

De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, un poliuretano producido utilizando un policarbonato diol es más excelente en el grado de dureza y resistencia a la fricción, en comparación con un poliuretano producido a partir de policarbonato diol derivado de un 1,6-hexanodiol convencionalmente utilizado. Por lo tanto, el poliuretano es adecuado para una aplicación de este tipo, en la que se requiere resistencia a factores externos físicos tales como pinturas, agentes de revestimiento, un adhesivo, etc., y esto es bastante útil industrialmente.

30 Además, una composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención contiene un oligómero de uretano(met)acrilato que tiene un policarbonato diol específico como se menciona anteriormente y, por lo tanto, puede formar una película curada que tenga una excelente resistencia a la contaminación y un alto grado de dureza.

35 [Realización de la invención]

En la presente descripción, (met)acrilato se refiere a un término colectivo para acrilato y metacrilato, y el término significa ambos/o bien acrilato y/o metacrilato. Esto es cierto para el grupo (met)acrililo y el ácido (met)acrílico.

40 En la presente descripción, "-" significa incluir los valores anteriores y posteriores al símbolo como su valor más bajo y el valor más alto.

[Policarbonato diol]

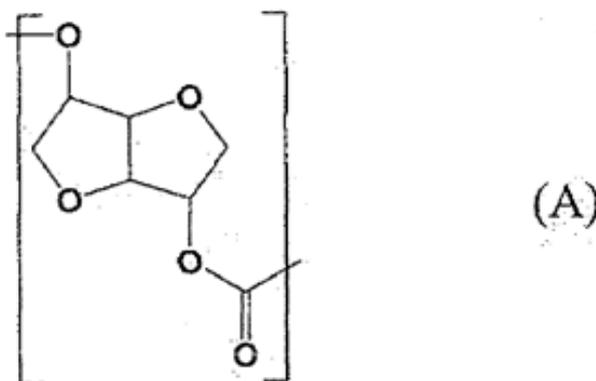
45 Se prefiere que un policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se forme a partir de un diol y un diéster carbónico, y se produzca utilizando un catalizador de transesterificación. El diol incluye al menos uno de isosorbida, isomanida e isoidida, que son estereoisómeros de isosorbida e isoiduro, así como un diol que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo. El diéster carbónico incluye, por ejemplo, carbonato de alquilo, carbonato de arilo, y carbonato de alquileno.

50 El catalizador de transesterificación incluye un único metal generalmente reconocido que tiene transesterificación de ésteres y un compuesto metálico tal como un hidróxido o una sal de metal. Preferiblemente, es más preferido un catalizador que incluya una sal de acetato, una sal de carbonato y un hidróxido de un metal del Grupo 1 o 2 de la tabla periódica, y que utiliza un metal del Grupo 2 de la tabla periódica.

5 Un catalizador utilizado durante la producción puede permanecer en un policarbonato diol, y puede provocar una reacción de uretano en exceso, por lo que se prefiere que no quede ningún catalizador. En base a este punto de vista, la cantidad de catalizador que queda en el policarbonato diol es preferiblemente de 100 ppm en peso o menos, cuando se convierte en un metal catalizador. Se prefiere cualquier valor más pequeño como el límite inferior de la cantidad remanente de catalizador, aunque se puede especificar como de 0,1 ppm en peso o más, en términos de simplificación de un método de producción.

10 El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención es un policarbonato diol que incluye una unidad repetitiva representada por la siguiente fórmula (A) en al menos parte de la cadena molecular (en lo sucesivo, una estructura representada por la fórmula (A) se puede indicar como "estructura (A)"), y que tiene un peso molecular medio numérico de 250 o superior, o más preferiblemente de 500 o superior y de 5.000 o inferior.

[Fórmula química 2]



15 El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención tiene la Estructura (A) en al menos parte de la cadena molecular, e incluye otras estructuras. La cantidad de la otra estructura anteriormente mencionada puede estar en un intervalo que puede presentar un efecto producido por esas otras estructuras además del efecto de la presente invención, por lo que puede decidirse arbitrariamente de acuerdo con esas otras estructuras.

20

La otra estructura anteriormente mencionada puede tener una estructura representada por la siguiente fórmula (B) (en lo sucesivo, una estructura representada por la fórmula (B) se puede denominar "estructura (B)"):

[Fórmula química 3]



25 En la fórmula (B), X representa un grupo divalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que incluye una cadena lineal o ramificada que puede contener heteroátomo.

{Característica estructural}

30 La primera característica estructural de la Estructura (A) relacionada con el primer aspecto de la presente invención es una estructura rígida menos flexible con dos anillos de furano condensados. Por lo tanto, en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, aparece rigidez en esta parte de la Estructura (A). La segunda característica también es una estructura extremadamente rígida con menos

libertad en una parte de unión de un grupo carbonato y los anillos de furano condensados, porque el grupo carbonato está directamente unido a los anillos de furano condensados sin un grupo libremente giratorio tal como un grupo metileno entre ellos. La tercera característica es una mayor propiedad hidrófila debido a que dos anillos de furano hidrófilos se colocan con alta densidad y, por lo tanto, se reconoce la afinidad con un grupo polar tal como una molécula de agua.

En cuanto al policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, es preferible que el 5% o menos de los terminales de cadena molecular anteriormente mencionados sea un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi entre todos los terminales de las cadenas moleculares anteriormente mencionados, y es más preferible que el 5% o menos de los terminales de cadena molecular anteriormente mencionados sea un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi entre todos los terminales de las cadenas moleculares anteriormente mencionados y el restante 95% o más sea un grupo hidroxilo entre ambos terminales de la cadena molecular. En la estructura, este grupo hidroxilo puede reaccionar con poliisocianato, durante la reacción de formación de poliuretano.

La estructura (A) puede continuar en el policarbonato diol anteriormente mencionado, puede consistir en intervalos regulares, o puede estar distribuida de manera desigual. El contenido de la Estructura (A) anteriormente mencionada en el policarbonato diol anteriormente mencionado es del 10% en masa o superior, preferiblemente del 20% en masa o superior, y más preferiblemente del 40% en masa o superior en términos de rigidez, propiedad hidrófila, etc. La introducción de una estructura distinta a la estructura (A) en la cadena molecular disminuye el punto de fusión y la viscosidad y da como resultado una mejor propiedad de manejo debido a la baja regularidad del policarbonato diol además de los efectos provocados por la rigidez y propiedad hidrófila previamente descritas, etc. Por lo tanto, en el primer aspecto de la presente invención, cualquier estructura distinta de la Estructura (A) se puede introducir en un policarbonato diol en el intervalo en el que se pueda obtener el efecto de la presente invención.

{Estructura (B)}

X en la fórmula (B) que representa la Estructura (B) indica un grupo divalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que puede contener un heteroátomo, y puede incluir una cadena lineal o ramificada o cualquiera de estas estructuras.

El número de carbono de los elementos que constituyen X es preferiblemente de 10 o menos, y más preferiblemente de 6 o menos.

Un heteroátomo que se puede incluir en X es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de nitrógeno, etc., mientras que el átomo de oxígeno es más preferido en términos de estabilidad química.

Un ejemplo específico de grupo X incluye un grupo que se genera utilizando un compuesto ejemplificado a continuación como un compuesto que proporciona la Estructura (B) en la producción de un policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, mientras que el grupo más preferido incluye un grupo obtenido haciendo reaccionar un compuesto preferido entre los siguientes compuestos ejemplificados.

La estructura (B) puede continuar en el policarbonato diol anteriormente mencionado, puede consistir en intervalos regulares, o puede estar distribuida de manera desigual. El contenido de la estructura (B) antes mencionada en el policarbonato diol antes mencionado, se prefiere que consista en 80% en masa o menos en términos de mala regularidad del policarbonato diol y mejor manejo debido a la disminución del punto de fusión y la viscosidad, mientras que 60% en masa o menos es más preferido, 40% en masa o menos es más preferido, y 20% en masa o menos es especialmente preferido.

{Relación de estructura (A) y estructura (B)}

La relación de Estructura (A) y Estructura (B) que constituye la cadena molecular de policarbonato diol relacionada con el primer aspecto de la presente invención (en lo sucesivo, puede denominarse "relación (A)/(B)") es Estructura (A)/Estructura (B) = de 80/20 a 10/90 en relación en moles. La introducción de la Estructura (B) en una cadena molecular altera la regularidad del policarbonato diol, disminuye el punto de fusión y la viscosidad y, por lo tanto, mejora la propiedad de manejo. Los efectos de la presente invención tales como la rigidez y propiedad hidrófila anteriormente mencionadas, etc., son introducidos principalmente por la parte de Estructura (A), de modo que si la proporción de la parte de Estructura (A) es demasiado pequeña en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, sus efectos pueden no ser suficientes. Se prefiere una relación (A)/(B) de 80/20 a 10/90, aunque se prefiere aún más de 70/30 a 30/70.

En el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, la relación de Estructura (A)/Estructura (B) en los terminales de cadena molecular, que es la relación de una parte que forma los terminales de cadena molecular al combinar la estructura representada por la fórmula (A) y átomo de hidrógeno, o un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi, y una parte que forma los terminales de la cadena molecular al combinar la estructura representada por la fórmula (B) y átomo de hidrógeno, o un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi (en lo sucesivo, la relación puede referirse como "relación terminal de (A)/(B)"), es preferiblemente de 95/5 a 20/80, más preferiblemente de 90/10 a 30/70, y aún más preferiblemente de 80/20 a 40/60. En este

terminal de cadena molecular, si la parte de Estructura (B) es mayor que este intervalo, es posible que no se obtengan características diseñadas tal como la dureza.

5 La relación de la Estructura (A) del terminal de la cadena molecular con el número total de la Estructura (A) y (B) del terminal de la cadena molecular, así como la relación de la Estructura (A) en todas las cadenas moleculares con respecto al número total de Estructura (A) y (B) en todas las cadenas moleculares obtenidas mediante la siguiente fórmula (I) (en lo sucesivo, puede denominarse "Relación de terminales (A) (I)" es de 1,2 o más, preferiblemente de 1,3 o más, y especialmente preferible de 1,4 o más, aunque es de 1,8 o menos. Cuando esta relación de terminales (A) (I) excede el límite superior anterior, la velocidad de reacción del uretano se vuelve demasiado rápida y, por lo tanto, no se pueden obtener propiedades físicas diseñadas tal como dureza, mientras que, disminuye el límite inferior anterior, prácticamente no se puede obtener suficiente velocidad de reacción del uretano para la práctica industrial. La relación de terminales (A) (I) puede ser ajustada por la relación de diol, que es una materia prima de Estructura (A) y (B), tipos o cantidad de catalizadores, y temperatura máxima y tiempos de reacción.

10
15 Relación del terminal A I = El número de estructura A en terminal de cadena molecular / El número total de estructuras A y B en terminal de cadena molecular / El número de estructura A en cadena molecular / El número total de estructuras A y B en cadena molecular

[Fórmula matemática 2]

Relación de terminales (A) (I) = {(El número de estructuras(A) en el terminal de cadena molecular)/(El número total de las estructuras (A) y (B) en el terminal de cadena molecular)}/{(El número de estructuras (A) en la cadena molecular)/(El número total de estructuras (A) y (B) en la cadena molecular)}

20 {Monómero de materia prima}
El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se produce, como se analizará más adelante, a partir de materias primas de diol y diéster carbónico.

25 [Diéster carbónico]
El diéster carbónico disponible no se limita siempre que se presente un efecto de la presente invención, pero incluye un carbonato de alquilo, un carbonato de arilo, o un carbonato de alquilenos. Entre ellos, la adopción del carbonato de arilo presenta una ventaja de reacción rápida. Por otro lado, se obtienen fenoles que tienen un alto punto de ebullición y que se preparan a partir de carbonato de arilo como un subproducto, pero se prefiere cualquier volumen residual inferior de los fenoles en los productos de policarbonato diol. Puede ser un inhibidor de la polimerización debido a un compuesto monofuncional y un material irritante.

30
35 Los ejemplos específicos del carbonato de dialquilo, el carbonato de diarilo, y el carbonato de alquilenos que son diésteres carbónicos que se pueden utilizar para producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención son los siguientes:

40 Los ejemplos del carbonato de dialquilo incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de etil-n-butilo y carbonato de isobutil-etilo, aunque se prefieren el carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo.

Los ejemplos del carbonato de diarilo incluyen carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(clorofenilo), carbonato de di-m-cresilo, aunque se prefiere el carbonato de difenilo.

45 Además, el ejemplo de carbonato de alquilenos incluye, carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 1,3-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 1,5-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de 2,4-pentileno, y carbonato de neopentilo, aunque se prefiere el carbonato de etileno.

50 Éstos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

Entre ellos, el carbonato de diarilo es excelente en la propiedad de reacción y se prefiere debido a su eficacia en la producción industrial, mientras que el carbonato de difenilo está fácilmente disponible a bajo coste como materia prima industrial, por lo que es más preferido.

55

[diol]

Por otro lado, entre los dioles, los siguientes son ejemplos específicos de dioles, que proporcionan la Estructura (A) y (B) incluida en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención.

(Diol de materia prima de Estructura (A))

Los ejemplos específicos de dioles de materia prima que dan la Estructura (A) incluyen isosorbida, isomanida e isoidida, que son estereoisómeros de isosorbida, aunque éstos se pueden utilizar de un tipo solo o de dos tipos o más juntos. Entre ellos, se prefiere la isosorbida ya que se obtiene fácilmente por deshidratación del sorbitol y está disponible comercialmente en cantidades industriales.

(Diol de materia prima de Estructura (B))

Los ejemplos específicos de dioles de materia prima que dan la Estructura (B) incluyen los dioles anteriormente mencionados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo, o preferiblemente los dioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono de la siguiente manera:

Los dioles terminales de hidrocarburos de cadena lineal que incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1, 4-butanodiol, 1, 5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonano diol, 1,10-decano diol, 1,11-undecano diol y 1,12-dodecano diol; los dioles en cadena que tienen éteres que incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, y politetrametilenglicol; los tioéter dioles que incluyen bishidroxietiltilioéter; los dioles que tienen una cadena ramificada que incluyen 2-metil-1,3-propano diol, 2-etil-1,3-propano diol, 2-butil-1,3-propano diol, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, 2-etil-2-butil-1,3-propano diol, 2,2-dietil-1,3-propano diol, 2-pentil-2-propil-1,3-propano diol, 2-pentil-2-propil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3-dimetil-1,5-pentanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,5-hexanodiol y 2,2,9,9-tetrametil-1,10-decano diol;

Entre estos dioles, los dioles de materia prima más preferidos en términos de disponibilidad industrial, excelente propiedad física con respecto al policarbonato diol y el poliuretano obtenidos incluyen etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, y 1,7-heptanodiol para dioles terminales de carbono de cadena larga, mientras que dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol para dioles en cadena que tienen grupo éter, mientras que 2-metil-1,3-propano diol, 2-etil-1,3-propano diol, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, 2-etil-2-butil-1,3-propano diol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3-dimetil-1,5-pentanodiol, 2,2,4,4-tetrametil-1,5-pentanodiol y 2-etil-1,6-hexanodiol para dioles que tienen cadenas ramificadas.

Estos dioles se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

{Diol para la Estructura (A)}

Las características del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención incluyen la Estructura (A), mientras que los dioles anteriormente mencionados que dan esta Estructura (A) (en lo sucesivo, referido como "Diol para la Estructura (A)") puede ser inestable, y debe tenerse cuidado para guardar y utilizar. Por ejemplo, la isosorbida se oxida gradualmente con oxígeno, por lo que, para su almacenamiento y manejo durante la producción, se debe utilizar un agente desoxigenante o se debe preparar una atmósfera de nitrógeno para evitar la descomposición por oxígeno. Además, no debe incorporarse agua. Cuando se oxida la isosorbida, se genera un producto de descomposición que incluye un ácido fórmico. Por ejemplo, cuando se produce un policarbonato diol utilizando isosorbida que contiene el producto de descomposición, el policarbonato diol obtenido puede tener colores o sus propiedades físicas pueden deteriorarse notablemente. También afecta la reacción de polimerización, y no se puede obtener un polímero con su peso molecular esperado.

Como una contramedida frente a éstos, se puede adoptar arbitrariamente un enfoque descrito en documentos conocidos. Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública 2009-161745 A regula una cantidad preferida de ácidos fórmicos presente en una materia prima de compuesto dihidroxilado tal como la isosorbida utilizada para producir un policarbonato, y describe que utilizando la cantidad definida o menos de compuesto dihidroxilado da como resultado un policarbonato con mejores propiedades físicas.

Esto es cierto para producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, y la cantidad de ácidos fórmicos presente en el diol para la Estructura (A) no se limita específicamente, aunque su límite superior suele ser de 20 ppm, preferiblemente de 10 ppm, más preferiblemente de 5 ppm, mientras que el límite inferior es de 0,1 ppm o preferiblemente de 1 ppm.

Estos dioles para la Estructura (A) generan sustancias ácidas como ácido fórmico cuando se deterioran debido a la oxidación, lo que tiende a producir un pH más bajo. Por lo tanto, el pH se puede utilizar para la evaluación como un índice de diol disponible para la Estructura (A). Por ejemplo, como se describe en el documento de patente WO 09/057609, el pH se puede medir como una disolución acuosa que contiene 40% de diol de materia prima mediante un indicador de pH.

5 El límite inferior de pH de la disolución acuosa que contiene 40% de diol para la Estructura (A) necesaria para producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no se limita específicamente, pero habitualmente es de pH 3, preferiblemente de pH 4, y más preferiblemente de pH 5, mientras que su límite superior es de pH 11, y preferiblemente de pH 10.

10 El diol para la Estructura (A) genera un peróxido por degradación oxidativa. Se prefiere cualquier cantidad menor de este peróxido porque puede provocar coloración al producir un policarbonato diol o durante la reacción de uretano. La cantidad de peróxido en el diol para la Estructura (A) relativa al peso del diol para la Estructura (A) es usualmente de 10 ppm o menos, preferiblemente de 5 ppm o menos, más preferiblemente de 3 ppm o menos, y aún más preferiblemente de 1 ppm o menos. Su límite inferior no se limita específicamente, pero generalmente es de 0,01 ppm o más.

15 Cuando el diol para la Estructura (A) contiene un metal del Grupo 1 y/o 2 de la tabla periódica, la velocidad de reacción puede verse afectada durante la reacción para formar policarbonato o la reacción de poliuretano del policarbonato diol obtenido. Por lo tanto, el contenido del metal del Grupo 1 y/o 2 de la tabla periódica en el diol para la Estructura (A) no se limita específicamente, pero se prefiere cualquier contenido inferior, mientras que su límite superior de la relación en peso del metal, con respecto al peso del diol para la Estructura (A), es usualmente de 10 ppm, preferiblemente de 5 ppm, más preferiblemente de 3 ppm, aún más preferiblemente de 20 1 ppm, o de manera especialmente preferida nada del metal del Grupo 1 y/o 2 de la tabla periódica.

25 Cuando un componente halógeno como un ion cloruro o un ion bromuro está presente en el diol para la Estructura (A), puede influir en las reacciones o provocar coloración durante la reacción para formar policarbonato o la reacción de poliuretano del policarbonato diol obtenido, por lo tanto, se prefiere un contenido inferior. Habitualmente, el límite superior del contenido de componente halógeno en el diol para la Estructura (A) es, con respecto al diol para el peso de la Estructura (A), de 10 ppm, preferiblemente de 5 ppm, y más preferiblemente de 1 ppm como contenido de halógeno.

30 El diol para la Estructura (A) que se deteriora por oxidación, o que contiene la sustancia impura anterior, se puede purificar, por ejemplo, mediante destilación, etc. Por lo tanto, cuando el diol se destila antes del uso de la polimerización y contiene las impurezas dentro del intervalo anterior, se puede utilizar el diol. Con el fin de evitar nuevamente la degradación oxidativa después de la destilación, es útil agregar un agente de estabilización. Cualquier compuesto orgánico utilizado de manera habitual o generalizada como antioxidante se puede utilizar sin limitación como un agente de estabilización específico, que incluye un agente de estabilización de fenol tal como butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-6-di-t-pentilfenilo (fabricado por Sumitomo Chemical, nombre del producto: Sumilizer (marca registrada)GS), y un agente de estabilización de fósforo tal como 6-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propoxi]-2,4,8,10-tetra-t-butildibenc[d,f] [1,3,2] dioxafosfepin (fabricado por Sumitomo Chemical, nombre del producto: Sumilizer (marca registrada)GP), por ejemplo, difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol.

{Peso molecular/Distribución del peso molecular}

45 El límite inferior del peso molecular medio numérico (Mn) del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención es usualmente de 250, preferiblemente de 500, más preferiblemente de 700, y especialmente preferido de 1.000. Por otro lado, el límite superior es usualmente de 5.000, preferiblemente de 4.000 o más preferiblemente de 3.000. Cuando el peso molecular medio numérico del policarbonato diol es inferior al límite inferior anteriormente mencionado, puede no obtenerse suficiente dureza que es una característica de la presente invención después de la uretanización. Por otro lado, cuando excede el límite superior antes mencionado, se produce un problema durante el manejo de la poliuretanicación.

50 La distribución del peso molecular del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención (Mw/Mn) no se limita específicamente, pero su límite inferior es usualmente de 1,5, y preferiblemente de 2,0. Usualmente el límite superior es de 3,5, y preferiblemente de 3,0.

55 Cuando la distribución del peso molecular excede el intervalo anterior, las propiedades físicas del poliuretano producido al utilizar este policarbonato diol tiende a deteriorarse, tal como endurecimiento a temperatura baja, o estiramiento deficiente, mientras que si se trata de producir un policarbonato diol cuya distribución de peso molecular es inferior al intervalo anterior, puede ser necesaria una purificación de alto nivel tal como la exclusión de oligómero.

60 Donde, Mw representa el peso molecular medio ponderado y Mn representa el peso molecular medio numérico, que se puede obtener habitualmente mediante medición por cromatografía de permeación en gel (GPC).

65 {La proporción de números donde el terminal de cadena molecular del policarbonato diol es un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi y su valor hidroxil}

El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención tiene básicamente grupo hidroxilo para su estructura terminal de polímero. Sin embargo, el producto policarbonato diol obtenido por la reacción de un diol y un diéster carbónico, puede incluir parcialmente una impureza cuyo terminal polimérico no tiene una estructura de grupo hidroxilo. Un ejemplo específico de esa estructura tiene un terminal de cadena molecular que es un grupo alquioxilo o un grupo ariloxilo, la mayoría de los cuales tiene una estructura derivada de un diéster carbónico.

Por ejemplo, cuando se utiliza un carbonato de difenilo como un diéster carbónico, un grupo fenoxi (PhO-) puede permanecer como un grupo ariloxi, cuando se utiliza un carbonato de dimetilo, el grupo metoxi (MeO-) puede permanecer como un grupo alquiloxi, cuando se utiliza un carbonato de dietilo, el grupo etoxi (EtO-) puede permanecer como un grupo terminal, y cuando se utiliza carbonato de etileno, el grupo hidroxietoxi (HOCH₂CH₂O-) puede permanecer como un grupo terminal (donde Ph representa un grupo fenilo, Me representa un grupo metilo y Et representa una grupo etilo).

En la presente invención, la proporción de la estructura, en la que un terminal de cadena molecular incluido en un producto de policarbonato diol es un grupo alquioxilo o un grupo ariloxilo, es usualmente del 5% en moles o menos, de todos los terminales como el número de sus grupos terminales, preferiblemente del 3% en moles o menos, y más preferiblemente del 1% en moles o menos. El límite inferior de la proporción de números, donde su terminal de cadena molecular es un grupo alquioxilo o un grupo ariloxilo no se limita específicamente, y habitualmente es del 0,01% en moles, preferiblemente del 0,001% en moles, y lo más preferiblemente del 0% en moles. Cuando la proporción de terminales de grupos alquiloxi o ariloxi es grande, puede producirse un problema tal como un bajo grado de polimerización durante la poliuretización.

El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención es, como se analizó anteriormente, la proporción de números donde su terminal de cadena molecular es un grupo alquioxilo o un grupo ariloxilo que generalmente es del 5% o menos, ambos grupos terminales de la cadena molecular son básicamente grupos hidroxilo, que es la estructura donde este grupo hidroxilo puede reaccionar con isocianato durante la reacción de poliuretización.

El índice de hidroxilo del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no se limita específicamente, pero el límite inferior es habitualmente de 10 mg-KOH/g, preferiblemente de 20 mg-KOH/g, y más preferiblemente de 35 mg-KOH/g. Y el límite superior es usualmente de 230 mg-KOH/g, preferiblemente de 160 mg-KOH/g, y más preferiblemente de 130 mg-KOH/g. Cuando el índice de hidroxilo es menor que el límite inferior anterior, la viscosidad del policarbonato diol es demasiado alta y su manejo de poliuretización puede ser difícil, mientras que si es más alto que el límite superior anterior la resistencia y la dureza del poliuretano obtenido puede no ser suficiente después de la poliuretización.

{Estructura de éter}

El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se basa en una estructura en la que un diol de materia prima es polimerizado por un grupo carbonato. Sin embargo, algunos métodos de producción pueden incorporar parcialmente una estructura de éter que no es la Estructura (A) antes mencionada, aunque cuando esa cantidad aumenta, su resistencia al calor y a la intemperie se pueden deteriorar, por lo que se prefiere que la proporción de estructura de éter de Estructura distinta de (A) no sea demasiado grande. En términos de asegurar características tal como resistencia al calor y a la intemperie al reducir la proporción de estructura de éter de Estructura distinta de (A) en el policarbonato diol, no se limita específicamente la relación de unión de éter de Estructura distinta a (A) ni la unión de carbonato en las cadenas moleculares del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, pero es habitualmente de 2/98 o menos en relación en moles, preferiblemente de 1/99 o menos, y más preferiblemente de 0,5/99,5 o menos.

Cuando la Estructura (B) también contiene una unión de éter, se prefiere no tener una relación demasiado grande de una estructura de éter que no sea ni la Estructura (A) ni (B).

En tal caso, no se limita específicamente la relación de la unión de éter que no es ni Estructura (A) ni (B) ni la unión de carbonato en la cadena molecular del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, pero es normalmente de 2/98 o menos en relación en moles, preferiblemente de 1/99 o menos, y más preferiblemente de 0,5/99,5 o menos.

{Propiedad de disolución de disolvente/viscosidad}

El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención muestra habitualmente una propiedad de una sustancia sólida de turbidez blanca con apariencia entre líquido y cera a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, mientras que al aplicarle calor puede reducir su viscosidad para un mejor manejo. También se puede diluir en un disolvente de amida tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, disolvente de éster tal como γ -butirolactona, disolvente de sulfóxido tal como dimetilsulfóxido para facilitar el transporte y una mejor reacción.

La propiedad del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención es, como se mencionó anteriormente, una sustancia sólida de turbidez blanca con apariencia entre líquido y cera a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, y sus propiedades varían de acuerdo con una temperatura. En términos de viscosidad, por ejemplo, el límite inferior de viscosidad del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención a 40° C es preferiblemente de 0,1 Pa·s, más preferiblemente de 1 Pa·s, y aún más preferiblemente de 5 Pa·s, mientras que el límite superior es preferiblemente de 108 Pa·s, más preferiblemente de 107 Pa·s, y aún más preferiblemente de 106 Pa·s.

{Valor APHA}

Se prefiere que el color del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención esté en un intervalo que no afecte el color del poliuretano, aunque su grado de coloración no está específicamente limitado por el índice de color Hazen (basado en JIS K0071-1) (APHA), pero es preferiblemente de 100 o menos, más preferiblemente de 50 o menos, y aún más preferiblemente de 30 o menos.

{Contenido de impureza}

[Fenoles]

La cantidad de fenoles presente en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no se limita específicamente, pero la cantidad es preferiblemente cualquiera menor, preferiblemente del 0,1% en peso o menos (en lo sucesivo, "% en peso" se puede citar como "% en masa"), es más preferiblemente del 0,01% en peso o menos, y aún más preferiblemente del 0,001% en peso o menos. Debido a que el fenol es un compuesto monofuncionalizado, puede ser un inhibidor de la polimerización durante la poliuretización, así como un material irritante.

[Diéster carbónico]

En el policarbonato diol producido relacionado con el primer aspecto de la presente invención, a veces permanece un diéster carbónico después de ser utilizado como materia prima durante la producción, y la cantidad remanente de diéster carbónico en el producto de policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no se limita, aunque se prefiere cualquier cantidad menor, mientras que el límite superior es usualmente del 5% en peso, preferiblemente del 3% en peso, y más preferiblemente del 1% en peso. Demasiado contenido de diéster carbónico en el policarbonato diol puede obstruir la reacción durante la poliuretización. Por otro lado, el límite inferior no se limita específicamente, aunque es del 0,1% en peso, preferiblemente del 0,01% en peso, y más preferiblemente del 0% en peso.

[Diol]

En el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, puede permanecer un diol de materia prima después de utilizarse para la producción. La cantidad remanente de diol de materia prima en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no se limita, pero se prefiere cualquier cantidad menor, aunque es normalmente del 10% en peso o menos, preferiblemente del 5% en peso o menos, más preferiblemente del 3% en peso o menos, o más preferiblemente del 1% en peso o menos, preferiblemente del 0,1% en peso o menos, y más preferiblemente del 0,05% en peso o menos. Cuando se utiliza al menos uno de los dioles seleccionados de isosorbida, isomanida, o isoidida (en lo sucesivo se cita, para abreviarse como "isosorbidas"), se prefiere cualquier cantidad menor de las isosorbidas que permanezca en el policarbonato diol, aunque normalmente es del 10% en peso o menos, preferiblemente del 5% en peso o menos, más preferiblemente del 3% en peso o menos, más preferiblemente del 1% en peso o menos, de manera especialmente preferida del 0,1% en peso o menos, y lo más preferible del 0,01% en peso o menos. Cuando queda demasiada cantidad del diol de materia prima en el policarbonato diol, no se obtiene una longitud molecular suficiente de la parte del segmento blando después de la poliuretización.

El diol que fue una materia prima de poliuretano diol se puede identificar mediante medición por NMR de un producto de policarbonato diol, medición por NMR y/o medición por GC y LC de dioles sin reaccionar presentes en el producto, y si queda un producto sin reaccionar, el diéster carbónico puede ser identificado mediante mediciones por NMR y/o mediciones por GC y LC. Además, las impurezas tales como un componente de alcohol que se preparará como un subproducto durante la reacción de diéster carbónico se identifican por mediciones de NMR y/o medición de GC y LC de productos, que pueden estimar la estructura del diéster carbónico de la materia prima.

[Catalizador de transesterificación]

Al producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, como se describe más adelante, se puede utilizar un catalizador de transesterificación según se requiera para producir la polimerización. En dicho caso, el catalizador puede permanecer en el policarbonato diol obtenido, pero si queda demasiado catalizador, controlar la reacción es difícil durante la reacción de poliuretización, y la reacción de poliuretización se acelera más de lo esperado hasta producir gelificación, lo que puede no dar como resultado un poliuretano uniforme, por lo tanto, no se prefiere ningún catalizador remanente.

65

El límite superior de la cantidad de catalizador remanente en el policarbonato diol no está específicamente limitado, pero para obtener un poliuretano homogéneo a partir de este policarbonato diol, el límite superior normalmente es de 100 ppm en peso en términos de metal catalizador, preferiblemente de 50 ppm en peso, más preferiblemente de 30 ppm, y de manera especialmente preferible de 10 ppm en peso. Un tipo de metal remanente incluye un metal de componente de actividad catalítica que tiene una capacidad de reacción de esterificación como se menciona a continuación.

Además, el límite inferior de la cantidad de catalizador remanente en el policarbonato diol no está específicamente limitado, pero el límite inferior es habitualmente de 0,01 ppm en peso en términos de metal catalizador, preferiblemente de 0,1 ppm en peso, más preferiblemente de 1 ppm en peso, y de manera especialmente preferible de 5 ppm en peso. La eliminación de un catalizador utilizado para producir un policarbonato diol es habitualmente difícil después de la producción, y es difícil controlar la cantidad de catalizador r remanente para que sea inferior al valor límite inferior de la cantidad que se describe más adelante.

La cantidad del catalizador anteriormente mencionado en el policarbonato diol se puede ajustar mediante la cantidad de catalizador que se utilizará en la producción, o el aislamiento del catalizador al filtrar el producto, etc., o la extracción del catalizador utilizando un disolvente tal como agua.

[Carbonato cíclico]

Un producto de policarbonato diol puede contener un carbonato cíclico que se produjo como un subproducto durante la producción. Por ejemplo, cuando se aplica un 1,3-propanodiol como diol de materia prima, se puede generar 1,3-dioxano-2-on o un carbonato cíclico que consta de dos o más moléculas de éste, etc., como un compuesto cíclico y que está presente en el policarbonato diol. Estos compuestos son impurezas que pueden provocar una reacción secundaria durante la reacción de poliuretización, por lo que se prefiere eliminarlos durante la producción.

El contenido de estos carbonatos cíclicos de impurezas presentes en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención no está limitado, pero normalmente es del 3% en peso o menos, preferiblemente del 1% en peso o menos, y más preferiblemente del 0,5% en peso o menos.

{Velocidad de reacción de la uretanización}

La velocidad de reacción de la reacción de uretanización del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede evaluar como un valor de carga [V] del motor obtenido a través de las siguientes etapas. El valor de carga [V] del motor se obtiene mediante las etapas de, hacer que el policarbonato diol antes mencionado sea una disolución de N,N-dimetilformamida, añadiendo 0,98 veces de un diisocianato de difenilmetano con respecto a la cantidad equivalente en moles del policarbonato diol, utilizando el motor como fuente de energía, y agitándolo durante un tiempo especificado de 100 rpm. El límite inferior de la carga del motor en 30 minutos después de incorporar un diisocianato de difenilmetano es usualmente de 0,10 V, preferiblemente de 0,13 V, más preferiblemente de 0,20 V, mientras que el límite superior es usualmente de 2,00 V, preferiblemente de 1,95 V, y más preferiblemente 1,90 V. El límite inferior de la carga del motor en 60 minutos después de introducir un diisocianato de difenilmetano es usualmente de 0,10 V, preferiblemente de 0,13 V, más preferiblemente de 0,20 V, mientras que el límite superior es usualmente de 2,00 V, preferiblemente de 1,95 V, y más preferiblemente de 1,90 V. Si disminuye el límite inferior anterior, la polimerización puede no continuar, mientras que si excede el límite superior anterior, su peso molecular puede ser demasiado alto o se produce gelificación.

De manera similar, el límite inferior de tiempo (min) cuando el valor de carga del motor alcanza 0,7 V es habitualmente de 8 min, preferiblemente de 10 min, y más preferiblemente de 15 min, mientras que el límite superior es usualmente de 240 min, preferiblemente de 200 min, y más preferiblemente de 120 min. De manera similar, el límite inferior de tiempo (min) cuando el valor de carga del motor alcanza 1,0 V es generalmente de 2 min, preferiblemente de 5 min, y más preferiblemente de 10 min, mientras que el límite superior es usualmente de 120 min, preferiblemente de 90 min, y más preferiblemente de 60 min. Si disminuye el límite inferior anterior, su peso molecular puede ser demasiado alto o se produce gelificación, mientras que si excede el límite superior anterior, la polimerización puede no continuar.

El valor de carga del motor [V] se puede medir extrayendo el valor del motor cuando se agita una disolución de N,N-dimetilformamida del policarbonato diol a 100 rpm del valor de carga del motor después de que se agita durante un cierto período de tiempo en 100 rpm tras agregar un diisocianato de difenilmetano. Se utilizan un motor cuyo intervalo de rotación está entre 10 y 600 rpm, el par máximo a 600 rpm, estando la línea roja en aproximadamente 0,49 Nm, su valor de carga del motor puede emitirse entre aproximadamente 0 y 5 V, se utiliza un matraz separable de 500 ml como reactor, se utilizan cuatro alas que combinan dos tipos de anclaje como alas de agitación, y luego la medición se realiza bajo la condición de circulación de nitrógeno o encapsulación.

{Procedimiento de producción}

El policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede producir mediante transesterificación de un diol de materia prima representado por isosorbida que da lugar a la estructura (A) anteriormente mencionada, dioles tal como un diol de materia prima que da lugar a la estructura (B) anteriormente mencionada, y el diéster carbónico anteriormente mencionado, utilizando un catalizador de esterificación según se requiera. Por ejemplo, se puede obtener haciendo reaccionar (i) al menos uno de los dioles seleccionados entre isosorbida, isomanida e isoidida, (ii) un diol terminal de hidrocarburo de cadena lineal o un diol que tiene una cadena ramificada con 1-15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo, y (iii) diéster carbónico mediante el uso de un catalizador de transesterificación.

A continuación, se describe su método de producción.

[Catalizador de transesterificación]

Cualquier metal que se sepa generalmente que tiene una capacidad de reacción de esterificación se puede utilizar sin limitación como un metal que se puede utilizar como un catalizador de transesterificación.

Los ejemplos de metales catalíticos incluyen un metal del Grupo 1 de la tabla periódica tal como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; un metal del Grupo 2 de la tabla periódica, tal como magnesio, calcio, estroncio, y bario; un metal del Grupo 4 de la tabla periódica tal como titanio, circonio; un metal del Grupo 5 de la tabla periódica como hafnio; un metal del Grupo 9 de la tabla periódica como el cobalto; un metal del Grupo 12 de la tabla periódica tal como cinc; un metal del Grupo 13 de la tabla periódica como aluminio; un metal del Grupo 14 de la tabla periódica como germanio, estaño, plomo; y un metal del Grupo 15 de la tabla periódica como antimonio, bismuto; y metales lantánidos como linterna, cerio, europio, e iterbio. Entre ellos, en términos de aceleración de la reacción de esterificación, un metal del Grupo 1 de la tabla periódica, un metal del Grupo 2 de la tabla periódica, un metal del Grupo 4 de la tabla periódica, un metal del Grupo 5 de la tabla periódica, un metal del Grupo 9 de la tabla periódica, un metal del Grupo 12 de la tabla periódica, un metal del Grupo 13 de la tabla periódica, y un metal del Grupo 14 de la tabla periódica son preferidos, mientras que un metal del Grupo 1 de la tabla periódica y un metal del Grupo 2 de la tabla periódica son más preferidos, mientras que un metal del Grupo 2 de la tabla periódica es aún más preferido. Entre los metales del Grupo 1 de la tabla periódica, se prefieren litio, potasio y sodio, se prefieren más litio y sodio, y se prefiere aún más el sodio. Entre los metales del Grupo 2 de la tabla periódica, se prefieren magnesio, calcio y bario, se prefieren más calcio y magnesio, y se prefiere aún más el magnesio. Estos metales se pueden utilizar como un metal simple, o como un compuesto metálico tal como hidróxido o una sal del mismo. Los ejemplos de sales cuando se utilizan como sales incluyen sal de haluro tal como cloruro, bromuro, y yoduro; carboxilato tal como acetato, formiato y benzoato; sulfonato tal como ácido metanosulfónico, ácido toluenosulfónico, y ácido trifluorometanosulfónico; sal que contiene fósforo tal como fosfato, hidrogenofosfato, y dihidrogenofosfato; y sal de acetilacetato; etc. Se puede utilizar un metal catalizador como alcóxido tal como metóxido y etóxido.

Entre ellos, preferiblemente acetato, nitrato, sulfato, carbonato, fosfato, hidróxido, haluro, y alcóxido se utilizan de metales del Grupo 1 de la tabla periódica, metales del Grupo 2 de la tabla periódica, metales del Grupo 4 de la tabla periódica, metales del Grupo 5 de la tabla periódica, metales del Grupo 9 de la tabla periódica, metales del Grupo 12 de la tabla periódica, metales del Grupo 13 de la tabla periódica y metales del Grupo 14 de la tabla periódica, aunque se utiliza más preferiblemente acetato, carbonato e hidróxido de metales del Grupo 1 de la tabla periódica, o metales del Grupo 2 de la tabla periódica, aunque se prefiere aún más un acetato de metales del Grupo 2 de la tabla periódica.

Estos metales y compuestos metálicos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

Los ejemplos específicos de compuestos que utilizan un metal del Grupo 1 de la tabla periódica de un catalizador de transesterificación incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro de sodio, fenilborato de sodio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, fosfato de sodio dibásico, fosfato de potasio dibásico, fosfato de litio dibásico, fosfato de fenilo disódico; bisfenol A que incluye sal disódica, sal dipotásica, sal de dicesio, sal de dilitio; sal fenólica de sodio, sal de potasio, sal de cesio y sal de litio, etc.

Los ejemplos de compuestos que utilizan un metal del Grupo 2 de la tabla periódica incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de estroncio, hidrogenocarbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio, acetato de bario, estearato de magnesio, estearato de calcio, benzoato de calcio, y fenilfosfato de magnesio.

Los ejemplos de compuestos que utilizan un metal del Grupo 4 de la tabla periódica, un metal del Grupo 12 de la tabla periódica y un metal del Grupo 14 de la tabla periódica incluyen alcóxido de titanio tal como titanato de

5 tetraetilo, titanato de tetraisopropilo, y titanato de tetra-n-butilo; haluro de titanio tal como tetracloruro de titanio; sal de cinc tal como acetato de cinc, benzoato de cinc, y 2-etilhexanoato de cinc; compuesto de estaño tal como cloruro de estaño(II), cloruro de estaño (IV), acetato de estaño(II), acetato de estaño(IV), dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño y dimetóxido de dibutilestaño; compuesto de circonio tal como acetilacetato de circonio, oxiacetato de circonio, y tetrabutóxido de circonio; y compuesto de plomo tal como acetato de plomo(II), acetato de plomo(IV) y cloruro de plomo(IV).

[Proporción de uso de materias primas]

10 Para producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, no se limita específicamente la cantidad de uso de diéster carbónico, pero habitualmente por la relación en moles con respecto a un total de 1 mol de dioles, el límite inferior es preferiblemente de 0,50, más preferiblemente de 0,70, aún más preferiblemente de 0,80, más y más preferiblemente de 0,90, de manera especialmente preferida de 0,95, y lo más preferible de 0,98, mientras que el límite superior es usualmente de 1,20, preferiblemente de 1,15, y más preferiblemente de 1,10. Si la cantidad de diéster carbónico excede el límite superior antes mencionado, el grupo terminal del policarbonato diol a obtener no tiende a ser un grupo hidroxilo y puede aumentarse la proporción de grupos distintos del grupo hidroxilo, o el peso molecular no alcanza el intervalo predefinido y no se puede producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, y si la cantidad de diéster carbónico es inferior al límite inferior anteriormente mencionado, la polimerización puede no procesarse a un peso molecular predefinido.

20 Al producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, la relación de la cantidad de diol de materia prima que proporciona la Estructura (A) y la cantidad de diol de materia prima que proporciona la Estructura (B) (en lo sucesivo, puede citarse como "relación de Materia prima (A)/Materia prima (B)) es, en relación en moles, el diol de materia prima que proporciona la Estructura (A)/materia prima que proporciona la Estructura (B) = de 80/20 a 10/90. Al introducir la Estructura (B) en una cadena molecular se descontrola la regularidad del policarbonato diol, disminuye el punto de fusión y la viscosidad, y por lo tanto mejora la propiedad de manejo. Los efectos de la presente invención tales como la rigidez y propiedades hidrofílicas antes mencionadas, etc., son introducidos principalmente por la parte de Estructura (A), por lo que si la proporción de la parte de Estructura (A) es demasiado pequeña en el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, sus efectos pueden no ser suficientes. La relación de materia prima (A)/materia prima (B) es preferiblemente de 80/20 a 20/80, y más preferiblemente de 70/30 a 30/70.

35 Cuando se utiliza un catalizador de transesterificación para producir el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, una cantidad a utilizar es preferiblemente la cantidad que no afecta el rendimiento si permanece en el policarbonato diol obtenido, mientras que la relación en peso en términos de metal con respecto al peso de un diol de materia prima como su límite superior es preferiblemente de 500 ppm, más preferiblemente de 100 ppm, y aún más preferiblemente de 50 ppm. Por otro lado, el límite inferior debe ser una cantidad que pueda producir suficiente actividad de polimerización, y es preferiblemente de 0,01 ppm, más preferiblemente de 0,1 ppm, y aún más preferiblemente de 1 ppm.

40 [Condiciones de reacción, etc.]

45 No se limita específicamente cómo preparar una materia prima de reacción, y se puede seleccionar arbitrariamente entre varios tipos de enfoques; un enfoque para preparar a la vez todas las cantidades de un diol, un éster carbónico, y un catalizador para la reacción, un enfoque para preparar primero el éster carbónico si el éster carbónico es un sólido, calentar para fundir y luego añadir el diol y el catalizador, un enfoque a la inversa para preparar primero el diol para fundir, y luego agregar el éster carbónico y el catalizador, y un enfoque de hacer reaccionar una parte del diol y un éster carbónico o un éster clorocarbónico para sintetizar un diéster carbónico derivado del diol, y luego hacerlo reaccionar con el diol restante. En el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, para hacer que la relación del terminal de la cadena molecular, el cual es o bien un grupo alquilo o un grupo arilo, sea del 5% o menos, también es posible un enfoque de añadir una parte del diol que se va a utilizar al final de su reacción. En ese caso, el límite superior de la cantidad de diol que se agregará al final suele ser 20% de la cantidad de diol a preparar, preferiblemente 15%, y más preferiblemente 10%, mientras que el límite inferior es 0,1%, preferiblemente 0,5%, y más preferiblemente 1,0%.

55 La temperatura de reacción durante la reacción de esterificación puede adoptarse arbitrariamente siempre que se pueda obtener una velocidad de reacción practicable a la temperatura. La temperatura no se limita específicamente, pero habitualmente es de 70° C o superior, preferiblemente de 100° C o superior, y más preferiblemente de 130° C o superior. La temperatura es usualmente de 250° C o inferior, preferiblemente de 230° C o inferior, más preferiblemente de 200° C o inferior, aún más preferiblemente inferior a 180° C, especialmente preferible de 170° C o inferior, y lo más preferible de 165° C o inferior. Cuando la temperatura excede el límite superior anteriormente mencionado, el policarbonato diol obtenido puede colorearse, se genera una estructura de éter, la relación de terminales (A) (I) anteriormente mencionada puede llegar a ser demasiado grande, por lo tanto, al producir el poliuretano con la materia prima de policarbonato diol, puede producirse un problema de calidad tal como la aparición insuficiente de las propiedades físicas deseadas.

La reacción se puede llevar a cabo a presión normal, pero la reacción de esterificación es una reacción equilibrada, y destilar una fracción de bajo punto de ebullición que se generará fuera de un sistema puede polarizar la reacción a un sistema de generación. Por consiguiente, se prefiere adoptar una condición de presión reducida para la segunda mitad de la reacción para procesar la reacción mientras se destila la fracción de bajo punto de ebullición. Como alternativa, también es posible reducir la presión gradualmente en mitad de la reacción, para destilar la fracción de bajo punto de ebullición que se generará y procesar la reacción.

Especialmente, en el período final de la reacción, aumentar el grado de presión reducida para procesar la reacción puede destilar un subproducto tal como un monoalcohol, fenol y, además, un carbonato cíclico, etc., que es preferido.

No se limita específicamente la presión de reacción al final de esta reacción, aunque el límite superior es usualmente de 10 kPa, preferiblemente de 5 kPa, y más preferiblemente de 1 kPa. Con el fin de destilar eficazmente estas fracciones de bajo punto de ebullición, se puede enviar poco a poco un gas inerte tal como nitrógeno, argón y helio, etc., a su sistema de reacción para procesar la reacción.

Cuando se utiliza éster carbónico y/o diol con bajo punto de ebullición para la reacción de esterificación, también es adoptable un enfoque, en el que la reacción debe realizarse cerca del punto de ebullición del éster carbónico y/o el diol en su período de reacción temprano, mientras que la temperatura aumenta gradualmente a medida que la reacción progresa para un mayor progreso de la reacción. Este caso es preferible porque la destilación del éster carbónico sin reaccionar se puede bloquear en el período de reacción temprano. Con el fin de evitar que se destile una materia prima en el período de reacción temprano, se puede conectar un tubo de reflujo a un recipiente del reactor para procesar la reacción mientras se somete a reflujo el éster carbónico y el diol. En este caso, se prefiere que las materias primas preparadas no se pierdan y su relación de cantidad de reactivo se pueda ajustar con precisión.

La reacción de polimerización debe realizarse al mismo tiempo que se mide el peso molecular del policarbonato diol a generar, y se detiene cuando el policarbonato diol alcanza el peso molecular diana. El tiempo de reacción necesario para la polimerización varía sustancialmente, dependiendo de un diol a utilizar, un éster de carbonato, de si se utiliza o no un catalizador, y su tipo, por lo que no se puede generalizar, pero el tiempo de reacción necesario para alcanzar el peso molecular deseado es usualmente de 50 horas o menos, preferiblemente de 20 horas o menos, y aún más preferiblemente de 10 horas o menos.

Como se mencionó anteriormente, cuando se utiliza un catalizador para la reacción de polimerización, el catalizador normalmente permanece en el policarbonato diol obtenido, y cuando permanece un catalizador metálico, la reacción puede no controlarse durante la reacción de poliuretización. Con el fin de controlar esta influencia del catalizador remanente, se puede añadir, por ejemplo, un compuesto de fósforo que tenga una cantidad casi igual de moles que el catalizador de transesterificación utilizado. El calentamiento después de la adición, como se describe a continuación, puede inactivar eficazmente un catalizador de transesterificación.

Un compuesto de fósforo a utilizar para la inactivación del catalizador de transesterificación incluye, por ejemplo, ácido fosfórico inorgánico tal como ácido fosfórico y ácido fosforoso, y éster de ácido fosfórico orgánico tal como fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo y fosfito de trifenilo.

Estos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

La cantidad del compuesto de fósforo antes mencionado no está específicamente limitada, pero como se describió anteriormente, se requieren los moles casi equivalentes a los del catalizador de transesterificación utilizado, específicamente, con respecto a 1 mol del catalizador de transesterificación utilizado, el límite superior es preferiblemente de 5 moles, y más preferiblemente de 2 moles, mientras que el límite inferior es preferiblemente de 0,8 moles y más preferiblemente de 1,0 moles. Cuando se utiliza cualquier cantidad menor de compuesto de fósforo, la inactivación del catalizador de transesterificación no es suficiente en el producto de reacción anteriormente mencionado, y cuando se utiliza el policarbonato diol obtenido como materia prima para producir un poliuretano, por ejemplo, la reactividad del policarbonato diol con respecto al grupo isocianato puede no ser lo suficientemente reducida. Cuando se utiliza un compuesto de fósforo que excede este intervalo, el policarbonato diol obtenido puede colorearse.

La inactivación del catalizador de transesterificación se puede realizar añadiendo un compuesto de fósforo a temperatura ambiente, aunque el procedimiento de calentamiento mejora aún más el resultado. La temperatura para este procedimiento de calentamiento no está específicamente limitada, pero el límite superior es preferiblemente de 150° C, más preferiblemente de 120° C, y más preferiblemente de 100° C, mientras que el límite inferior es preferiblemente de 50° C, más preferiblemente de 60° C, y más preferiblemente de 70° C. Si la temperatura es inferior al límite inferior, lleva mucho tiempo inactivar el catalizador de transesterificación de manera ineficaz, y el grado de inactivación puede no ser suficiente. Por otro lado, a la temperatura superior a 150° C, el policarbonato diol obtenido puede colorearse.

El tiempo de reacción con un compuesto de fósforo no está específicamente limitado, pero generalmente es de 1 a 5 horas.

5 [Purificación]

Después de la reacción, la purificación se puede realizar para eliminar una impureza cuya estructura terminal es un grupo alquiloxi, una impureza que es un grupo ariloxi, fenoles, un diol de materia prima, un éster carbónico, un subproducto de carbonato cíclico que tiene un bajo punto de ebullición, y un catalizador añadido, etc. Para la purificación anterior, se puede adoptar un enfoque de destilación para eliminar un compuesto de bajo punto de ebullición. Como enfoque de destilación específico, tal como destilación al vacío, hidrodestilación, y evaporación de película delgada, no se limita su realización, aunque se puede adoptar un enfoque arbitrario. Con el fin de eliminar las impurezas solubles en agua, se pueden utilizar agua, agua alcalina, agua ácida y disolución disuelta de agente quelante, etc., para la limpieza. En ese caso, se puede seleccionar arbitrariamente un compuesto a disolver en agua.

15 [Poliuretano]

El policarbonato relacionado con el primer aspecto de la presente invención se obtiene utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención anteriormente mencionado.

20 Un enfoque para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, usualmente adopta una condición de reacción de poliuretización conocida para producir el poliuretano.

25 Por ejemplo, se hace reaccionar el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención con poliisocianato y un extensor de cadena en el intervalo desde la temperatura ambiente hasta 200° C para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención. Además, en primer lugar, se hace reaccionar el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención con un exceso de poliisocianato para producir un prepolímero que tiene isocianato terminal, y se aumenta el grado de polimerización utilizando el extensor de cadena para producir el poliuretano.

30 {Reactivo con actividad reactiva, etc.}

[Poliisocianato]

35 Un poliisocianato utilizado para producir el poliuretano utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención incluye varios tipos de compuestos de poliisocianato conocidos tales como serie grasa, serie alicíclica, y serie aromática.

40 Por ejemplo, diisocianato de serie grasa tal como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y diisocianato de dímero que se obtiene convirtiendo el grupo carboxilo de ácido dímero en un grupo isocianato; diisocianato alicíclico tal como diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; y diisocianato aromático tal como diisocianato de xilileno, diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dialquildifenilmetano, diisocianato de tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, isocianato de polimetilfenileno, diisocianato de fenileno y diisocianato de m-tetrametilxilileno. Estos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

50 Entre ellos, el diisocianato orgánico más preferido es el diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isoforona porque se prefiere el equilibrio de propiedades físicas del poliuretano que se desea obtener y estos compuestos se pueden obtener de manera fácil y económica en grandes cantidades en términos del punto de vista industrial.

55 [Extensor de cadena]

El extensor de cadena que se utiliza para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, es un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos hidrógenos activos que reaccionan con el grupo isocianato, y habitualmente se ejemplifica mediante poliol y poliamina.

60 Los ejemplos específicos de estos incluyen dioles de cadena lineal tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,4-dimetilolhexano, 1,9-nonanodiol y 1,12-dodecanodiol, dimerdiol; dioles que tienen cadenas ramificadas tales como 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1, 3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol; dioles que tienen un grupo de anillo tal como 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y 1,4-dihidroxitilciclohexano; dioles que tienen un grupo aromático tal como xililenglicol, 1,4-dihidroxietilbenceno, y

4,4'-metilenbis(hidroxiethyl)benzeno; polioles tales como glicerina, trimetilolpropano, y pentaeritritol; hidroxi amina tal como N-metiletanolamina y N-eteletanolamina; poliamina tal como etilendiamina, 1,3-propanodiamina, hexametildiamina, trietilentetramina, dietilentriamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, metilenbis(o-cloroanilina), xililendiamina, difenildiamina, tolilendiamina, hidrazina, piperazina, y N,N'-diaminopiperazina, y agua.

Estos extensores de cadena se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

El extensor de cadena más preferido entre ellos incluye 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-actanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-dihidroxiethylciclohexano, etilendiamina, y 1,3-propanodiamina, debido a que se prefiere el equilibrio de propiedades físicas del poliuretano a obtener y estos compuestos se pueden obtener de manera fácil y económica en gran volumen en términos del punto de vista industrial.

[Terminador de cadena]

Al producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, con el fin de controlar el peso molecular de poliuretano obtenido, se puede utilizar un terminador de cadena que tenga un grupo de hidrógeno activo según se requiera.

Los ejemplos de estos terminadores de cadena incluyen monoles alifáticos que tienen un grupo hidroxilo tal como etanol, propanol, butanol y hexanol, y monoaminas alifáticas que tienen un grupo amino tal como dietilamina, dibutilamina, n-butilamina, monoetanolamina, y dietanolamina.

Éstos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos juntos.

[Catalizador]

En una reacción de formación de poliuretano para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, un catalizador de la serie de amina tal como trietilamina, N-etilmorfolina, trietilendiamina o compuesto de estaño tal como catalizador de la serie de estaño tal como laurato de trimetilestaño o dilaurato de dibutilestaño, además, un catalizador de polimerización de uretano conocido que se caracteriza por una sal metálica orgánica tal como un compuesto de la serie de titanio. El catalizador de polimerización de uretano se puede utilizar de un tipo solo, o de dos o más tipos juntos.

[Otro poliol]

En la producción del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, además del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, se pueden utilizar conjuntamente otros polioles conocidos, según se requiera. Los ejemplos de los polioles conocidos disponibles incluyen, polioxialquilenglicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polioxitetrametilenglicol (PTMG); aducto de óxido de alquileo de polialcohol tal como aducto de óxido de etileno y aducto de óxido de propileno de bisfenol A y glicerina; poliéster poliol, policaprolactona poliol y policarbonato poliol.

Los ejemplos de poliéster poliol incluyen los obtenidos a partir de un diácido tal como ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido maleico, ácido succínico y ácido fumárico, y la serie de glicol tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y trimetilolpropano.

Los ejemplos de policarbonato poliol disponibles incluyen un homopolicarbonato diol y un policarbonato diol copolimerizado que se producen a partir de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, y 2-metilpropanodiol.

Cuando se utilizan otros polioles, con el fin de obtener suficientes efectos del uso del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, la proporción del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención entre todos los polioles no está específicamente limitada, pero normalmente es del 30% en peso o más, se prefiere especialmente del 50% en peso o más.

[Disolvente]

Se puede utilizar un disolvente para una reacción de formación de poliuretano para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención.

Los disolventes preferidos incluyen un disolvente de la serie de amidas tal como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona; un disolvente de la serie de sulfóxido tal como sulfóxido de dimetilo; disolvente de la serie de éteres tal como tetrahidrofurano y dioxano; disolvente de la serie de cetona tal como metilisobutilcetona, metiletilcetona y ciclohexanona; un disolvente de la serie de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; y un disolvente de hidrocarburos aromáticos tal como tolueno y xileno. Estos disolventes se pueden utilizar de un solo tipo, o un disolvente combinado de dos tipos o más.

Los disolventes orgánicos preferidos entre ellos son metiletilcetona, acetato de etilo, tolueno, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y sulfóxido de dimetilo.

5 Al utilizar una composición de resina de poliuretano que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, el polidiisocianato, y el extensor de cadena anteriormente mencionado, se puede producir una resina de poliuretano de una dispersión acuosa.

{Procedimiento de producción}

10 Como un enfoque para producir el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención utilizando el reactivo de reacción anteriormente mencionado, se pueden adoptar todos los métodos generales de producción utilizados experimental o industrialmente.

15 Los ejemplos de los mismos incluyen un método para mezclar y hacer reaccionar de a la vez un polioli que incluye el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, un poliisocianato, y un extensor de cadena (en lo sucesivo, denominado "método de una etapa") y un método para hacer reaccionar en primer lugar un polioli que incluye el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención y un poliisocianato para disponer un prepolímero que tiene un grupo isocianato en ambos terminales del mismo, y luego hacer reaccionar el prepolímero con un extensor de cadena (en lo sucesivo, denominado "método de dos etapas").

20 El método de dos etapas pasa por un procedimiento que prepara intermedios que tienen isocianato en ambos terminales que corresponden a un segmento blando de poliuretano, y el procedimiento se lleva a cabo de antemano por la reacción de un polioli que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención con un poliisocianato orgánico de un equivalente o más. La reacción de un prepolímero con un extensor de cadena después de realizada la colocación puede mejorar la disposición del peso molecular de la parte del segmento blando, que es útil para asegurar una separación de fase entre un segmento blando y un segmento duro.

30 [Método de una etapa]

El método en una etapa también se denomina método directo, que es un método para preparar un polioli que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, un poliisocianato, y un extensor de cadena para la reacción.

35 La cantidad de poliisocianato en el método de una etapa no está específicamente limitada, pero cuando el total del número de grupos hidroxilo de polioli que contiene el policarbonato diol está relacionado con el primer aspecto de la presente invención, el número de grupos hidroxilo y grupos amino del extensor de cadena se considera como 1 peso equivalente, y el límite inferior es generalmente 0,7 de peso equivalente, preferiblemente 0,8 de peso equivalente, más preferiblemente 0,9 de peso equivalente y de manera especialmente preferida 0,95 de peso equivalente, mientras que el límite superior suele ser de 3,0 de peso equivalente, preferiblemente 2,0 de peso equivalente, más preferiblemente 1,5 de peso equivalente, y aún más preferiblemente 1,1 de peso equivalente.

40 Cuando la cantidad de poliisocianato es demasiado grande, los grupos isocianato sin reaccionar pueden producir reacciones secundarias, y las propiedades físicas deseadas pueden no obtenerse, mientras que cuando es demasiado pequeña, el peso molecular del poliuretano no aumenta lo suficiente y puede no desarrollarse el rendimiento deseado.

45 La cantidad del extensor de cadena no está específicamente limitada, pero cuando el número de isocianatos de un poliisocianato se resta del número de grupos hidroxilo de polioli que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención y el número restado se considera como 1 peso equivalente, el límite inferior suele ser 0,7 de peso equivalente, preferiblemente 0,8 de peso equivalente, más preferiblemente 0,9 de peso equivalente, y de manera especialmente preferida 0,95 de peso equivalente, mientras que el límite superior es 3,0 de peso equivalente, preferiblemente 2,0 de peso equivalente, más preferiblemente 1,5 de peso equivalente, de manera especialmente preferida 1,1 de peso equivalente. Cuando la cantidad del extensor de cadena es demasiado grande, el poliuretano obtenido es menos soluble a un disolvente y el procesamiento tiende a ser difícil, mientras que cuando es demasiado pequeña, el poliuretano obtenido se vuelve demasiado suave para producir suficiente resistencia, dureza, y no se puede obtener un rendimiento de recuperación elástica y/o capacidad de retención elástica, y se puede deteriorar la propiedad de alta temperatura.

60 [Método de dos etapas]

65 El método de dos etapas también se denomina método de prepolímero, que comprende; hacer reaccionar previamente un poliisocianato y un polioli que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención por la relación de peso equivalente de la reacción de poliisocianato/polioli de 1,0 a 10,00 para producir un prepolímero que tenga un grupo isocianato en los extremos del mismo, y luego añadir

un extensor de cadena que tenga un hidrógeno activo tal como un polialcohol y un compuesto de amina para producir un poliuretano.

El método de dos etapas se puede adoptar sin un disolvente o con un disolvente.

El poliuretano se puede producir mediante el método de dos etapas por cualquiera de los enfoques de los siguientes (1) a (3):

(1) Sin utilizar un disolvente, se hace reaccionar directamente un poliisocianato con un polioliol que contiene un policarbonato diol para producir un prepolímero y se utiliza para la siguiente reacción de extensión de cadena tal como está.

(2) Se produce un prepolímero mediante el enfoque (1), se disuelve en un disolvente, y luego se utiliza para la siguiente reacción de extensión de la cadena.

(3) Se adopta un disolvente desde el primer momento para hacer reaccionar poliisocianato, y polioliol que contiene un policarbonato diol, y luego se lleva a cabo la reacción de extensión de la cadena en el disolvente.

En el caso del enfoque (1), es importante obtener el poliuretano para que pueda coexistir con un disolvente para activar el extensor de cadena mediante un enfoque de diluir el extensor de cadena en un disolvente, o introducir a la vez un prepolímero y el extensor de cadena en el disolvente, etc.

La cantidad de un poliisocianato en el método de dos etapas no está específicamente limitada, pero cuando el número de grupos hidroxilo de un polioliol que contiene el policarbonato diol se considera como 1 peso equivalente, el límite inferior del número de isocianatos es generalmente 1,0, y preferiblemente 1,05, mientras que el límite superior es usualmente 10,0, preferiblemente 5,0, y más preferiblemente 3,0.

Cuando la cantidad de este isocianato es demasiado grande, los grupos isocianato excesivos pueden producir una reacción secundaria que da lugar a una influencia no preferida sobre las propiedades físicas del poliuretano, mientras que cuando es demasiado pequeña, el peso molecular del poliuretano obtenido puede no aumentar lo suficiente y puede causar un problema de resistencia y/o estabilidad térmica.

La cantidad del extensor de cadena no está específicamente limitada, pero en relación con la cantidad equivalente del grupo isocianato presente en el prepolímero, el límite inferior es habitualmente 0,1, preferiblemente 0,5 y más preferiblemente 0,8, mientras que el límite superior es usualmente 5,0, preferiblemente 3,0, y más preferiblemente 2,0.

Durante la reacción de extensión de cadena anterior, una funcionalidad de amina orgánica y alcohol puede coexistir con el fin de ajustar el peso molecular.

Durante la reacción de extensión de la cadena, cada componente se hace reaccionar dentro del intervalo de 0 a 250° C, pero esta temperatura varía, dependiendo de la cantidad de disolvente, las propiedades reactivas de las materias primas que se utilizarán y/o el equipo de reacción, etc., y no se limita específicamente. Cuando la temperatura es demasiado baja, la velocidad de reacción es demasiado lenta y/o la productividad puede deteriorarse debido a la baja solubilidad de las materias primas y sustancias poliméricas, mientras que cuando la temperatura es demasiado alta, se puede producir un efecto secundario o se puede descomponer el poliuretano obtenido. La reacción de extensión de cadena se puede llevar a cabo a presión reducida mientras se desgasifica.

Se puede agregar un catalizador o un estabilizador, etc., para la reacción de extensión de la cadena, según sea necesario.

Los ejemplos de catalizadores incluyen uno o dos tipos de trietilamina, tributilamina, dilaurato de dibutilestano, octoato estannoso, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico, mientras que los ejemplos de estabilizadores incluyen uno o dos tipos de 2,6-dibutil-4-metilfenol, tiodipropionato de diestearilo, di-beta-naftil-fenilendiamina y fosfito de tri(dinonilfenilo). Sin embargo, cuando se utiliza un extensor de cadena con alta reactividad tal como la amina de la serie grasa de cadena corta, se prefiere llevar a cabo la reacción sin agregar un catalizador.

[Emulsión de poliuretano a base de agua]

Se puede producir una emulsión de poliuretano a base de agua utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención.

En este caso, al producir un prepolímero haciendo reaccionar un polioliol que contiene un policarbonato diol y un poliisocianato, el prepolímero se obtiene mezclando un compuesto que tiene al menos un grupo funcional

hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato, y se obtiene una emulsión de poliuretano al hacer reaccionar el prepolímero obtenido con un extensor de cadena.

5 En este caso, un grupo funcional hidrófilo de un compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato incluye un grupo ácido carboxílico y un grupo ácido sulfónico, por ejemplo, que es neutralizable con un grupo alcalino. Además, grupo reactivo con isocianato significa un grupo que forma un enlace de uretano y un enlace de urea al reaccionar generalmente con isocianato tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino primario, y un grupo amino secundario, etc., que pueden coexistir dentro de la misma molécula.

10 Los ejemplos de compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato incluyen específicamente ácido 2,2'-dimetilolpropiónico, ácido 2,2'-metilolbutírico, y ácido 2,2'-dimetilolvalerónico. Además, se ejemplifica el ácido diaminocarboxílico, por ejemplo, lisina, cistina y ácido 3,5-diaminocarboxílico. Estos se pueden utilizar de un solo tipo, o de dos o más tipos a la vez. Cuando éstos se utilizan realmente, pueden ser neutralizados por un compuesto alcalino como amina, incluidas trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tributilamina y trietanolamina, así como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y amoníaco.

20 Al producir la emulsión de poliuretano basada en agua, en cuanto a la cantidad de un compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato, con el fin de elevar el rendimiento de dispersión frente al agua, el límite inferior es, con respecto al peso de un poliol que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, usualmente del 1% en peso, preferiblemente del 5% en peso, y más preferiblemente del 10% en peso. Por otro lado, si se agrega una cantidad en exceso, las características del policarbonato diol relacionadas con el primer aspecto de la presente invención pueden no mantenerse, por lo que el límite superior es usualmente del 50% en peso, preferiblemente del 40% en peso, y más preferiblemente del 30% en peso.

30 Para sintetizar o guardar la emulsión de poliuretano a base de agua, un tensioactivo aniónico representado por un ácido graso superior, ácido resínico, alcohol graso ácido, éster sulfato, sulfonato de alquilo superior, sulfonato de alquilo superior, sulfonato de alquil arilo, aceite de castor sulfonado, éster sulfosuccinato, etc., tensioactivo catiónico tal como sal de amina primaria, sal de amina secundaria, sal de amina terciaria, sal de amina cuaternaria, y sal de piridinio o tensioactivo no iónico, etc., representados por un producto de reacción conocido de óxido de etileno y alcohol graso de cadena larga o fenoles se pueden utilizar en conjunto para mantener su estabilidad de emulsión.

35 Cuando la emulsión de poliuretano se prepara haciendo reaccionar un prepolímero con un extensor de cadena, el prepolímero se puede neutralizar según se requiera y dispersar en agua.

40 Esta emulsión de poliuretano a base de agua creada se puede utilizar para varios tipos de aplicaciones. En particular, en estos días se busca una materia prima química con una carga ambiental más pequeña, es posible un sustituto de un producto convencional con el fin de no utilizar un disolvente orgánico.

45 Las aplicaciones específicas adecuadas para la emulsión de poliuretano a base de agua incluyen, por ejemplo, un agente de revestimiento, una pintura a base de agua, un agente adhesivo, una piel sintética y una piel artificial. En particular, la emulsión de poliuretano a base de agua producida mediante el uso del policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención tiene la Estructura (A) en el policarbonato diol, por lo tanto, es más adecuada como agente de revestimiento, etc., que la emulsión de poliuretano a base de agua utilizando el policarbonato diol convencional debido a su alta dureza, alta resistencia a la abrasión y mantenimiento a largo plazo de las propiedades de la superficie.

50 También al utilizar el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, es posible hacerlo reaccionar con poliisocianato, y luego hacerlo reaccionar con un éster de ácido acrílico o un éster metacrilato que tiene un grupo hidroxilo, para inducir a acrilato de uretano, o uretano metacrilato. El uretano acrilato y el uretano metacrilato se utilizan ampliamente como agentes de revestimiento, su aplicación no está específicamente limitada, y el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar como materia prima. Además, se puede utilizar convirtiendo un grupo funcional polimerizado de (met)acrilato en un grupo glicídilo, grupo alilo, o grupo propargilo.

{Aditivos}

60 Al poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención que se produjo utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, se pueden agregar y mezclar un agente de adición tal como un estabilizante térmico, un estabilizante a la luz, un agente colorante, un agente de carga, un estabilizante, un absorbente de luz ultravioleta, un inhibidor de oxidación, un agente antiadherente, un retardante de llama, un inhibidor del envejecimiento y una carga inorgánica, siempre y cuando no se dañen las características del poliuretano relacionado con el primer aspecto del presente la invención.

- 5 Los compuestos disponibles como estabilizante térmico incluyen compuestos de fósforo tales como ácido fosfórico, serie grasa de ácidos fosforosos, serie aromática o un éster de la serie aromática sustituido por grupo alquilo o derivado de ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, ácido difenilfosfónico, polifosfonato, difosfito de dialquil-pentaeritritol, difosfito de dialquil-bisfenol-A; derivado basado en fenol, en particular, compuesto de fenol impedido; un compuesto que contiene azufre tal como compuesto basado en tioéter, basado en sal de ácido ditioico, basado en mercaptobencimidazol, basado en tiocarbanilida, basado en éster de ácido tiodipropionico; compuesto basado en estaño tal como maleato de estaño, y monóxido de dibutilestaño.
- 10 Los ejemplos específicos de un compuesto de fenol impedido incluyen Irganox 1010 (nombre del producto: fabricado por Ciba-Geigy K.K), Irganox 1520 (nombre del producto: fabricado por Ciba-Geigy K.K), etc.
- 15 Los ejemplos de un compuesto de fósforo incluyen PEP-36, PEP-24 G, HP-10 (todos estos son nombres de productos, fabricados por ADEKA Corporation), Irgafos 168 (nombre del producto: fabricado por Ciba-Geigy K.K), etc. Los ejemplos específicos de compuestos que contienen azufre incluyen compuesto de tioéter tal como dilauril tiodipropionato (DLTP) o diestearil tiodipropionato (DSTP).
- 20 Los ejemplos de estabilizantes a la luz disponibles incluyen un compuesto a base de benzotriazol, y un compuesto a base de benzofenona, etc., y específicamente "TINUVIN 622 LD", "TINUVIN 765" (ambos son fabricados por Ciba Specialty Corp), "SANOL LS-2626", "SANOL LS-765" (ambos son fabricados por Sankyo Co., Ltd.), etc.
- 25 Los ejemplos de un absorbedor de luz ultravioleta incluyen "TINUVIN 328", "TINUVIN 234" (ambos son fabricados por Ciba Specialty Corp), etc.
- 30 Los ejemplos de un agente colorante incluyen un colorante tal como un colorante directo, un colorante ácido, un colorante básico, y un colorante de complejo metálico; un pigmento inorgánico tal como negro de carbono, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro y mica; y un pigmento orgánico tal como pigmento basado en azo de acoplamiento, basado en azo condensado, basado en antraquinona, basado en tioíndigo, basado en dioxazona, y basado en ftalocianina, etc.
- 35 Los ejemplos de una carga inorgánica incluyen una fibra de vidrio corta, una fibra de carbono, una alúmina, un talco, un grafito, una melamina, y una arcilla blanca.
- Los ejemplos de un retardante de llama incluyen un compuesto orgánico que contiene un fósforo y un halógeno, un compuesto orgánico que contiene bromo o cloro y un retardante de llama aditivo y reactivo tal como polifosfato de amonio, hidróxido de aluminio, y óxido de antimonio.
- 40 Estos agentes de adición se pueden utilizar por si solos, o dos o más tipos se pueden combinar arbitrariamente mediante una relación arbitraria.
- 45 El límite inferior de la cantidad aditiva de estos agentes de adición es, para el poliuretano, preferiblemente del 0,01% en peso, más preferiblemente del 0,05% en peso, y más preferiblemente del 0,1% en peso, mientras que el límite superior es preferiblemente del 10% en peso, más preferiblemente del 5% en peso, y aún más preferiblemente del 1% en peso. Cuando la cantidad aditiva del agente de adición es demasiado pequeña, el efecto de la adición puede no ser suficiente, mientras que cuando es demasiado grande, se puede producir precipitación o turbidez en el poliuretano.
- 50 {película de poliuretano/plancha de poliuretano)
Al producir una película utilizando el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, el límite inferior del espesor de la película es habitualmente de 10 μm , preferiblemente de 20 μm y más preferiblemente de 30 μm , mientras que el límite superior suele ser de 1.000 μm , preferiblemente de 500 μm , y más preferiblemente de 100 μm .
- 55 Cuando la película es demasiado gruesa, es posible que no se obtenga suficiente permeabilidad a la humedad, mientras que si es demasiado delgada, su manejo puede ser difícil debido a que se genera fácilmente pequeños orificios y/o se puede bloquear la película.
- 60 La película de poliuretano relacionada con el primer aspecto de la presente invención se prefiere utilizar como material médico tal como una película autoadhesiva de uso médico, un material sanitario, un material de embalaje, una película de decoración, y cualquier otro material de permeabilidad a la humedad, etc. La película de poliuretano relacionada con el primer aspecto de la presente invención puede ser la película que se formó sobre una base tal como una tela o una tela no tejida. En este caso, el espesor de la película de poliuretano puede ser inferior a 10 μm .
- 65

Se puede producir una plancha de poliuretano utilizando el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención. En ese caso, el límite superior de ese espesor de plancha no está específicamente limitado, pero el límite inferior es habitualmente de 0,5 mm, preferiblemente de 1 mm y más preferiblemente de 3 mm.

5 [Peso molecular]

El peso molecular del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se ajusta de acuerdo con las aplicaciones y no requiere limitaciones específicas; sin embargo, se prefiere que sea de 50.000-500.000, especialmente de 100.000-300.000, de peso molecular promedio numérico (Mn) a partir del cálculo con patrón de poliestireno medido por el GPC. Si el peso molecular es menor que el límite inferior anteriormente mencionado, puede no obtenerse suficiente resistencia y dureza, y si es mayor que el límite superior anteriormente mencionado, tiende a producirse el deterioro de las propiedades de manejo tal como las procesabilidades.

15 [Alargamiento de rotura por tracción]

El alargamiento de rotura por tracción del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, utilizando una tira de muestra de 10 mm de ancho, 100 mm de longitud, y aproximadamente de 50 a 100 μm de espesor, con una distancia de 50 mm entre las sujeciones y velocidad de tracción de 500 mm/min, medida a la temperatura de 23° C, humedad relativa del 55%, tiene el límite inferior que es típicamente del 50%, preferiblemente del 100%, más preferiblemente del 150%, y el límite superior que es típicamente del 400%; preferiblemente del 350%, más preferiblemente del 300%. Si el alargamiento de rotura por tracción es menor que el límite inferior anteriormente mencionado, tiende a producirse el deterioro de las propiedades de manejo tales como las procesabilidades, y si es mayor que el límite superior anteriormente mencionado, puede no obtenerse suficiente resistencia y dureza.

25 [Módulo al 100%]

El módulo al 100% del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, utilizando una tira de muestra de 10 mm de ancho, 100 mm de longitud, y aproximadamente de 50 a 100 μm de espesor, con una distancia de 50 mm entre las sujeciones y velocidad de tracción de 500 mm/min, medido a la temperatura de 23° C, humedad relativa del 55%, tiene el límite inferior típicamente de 10 MPa o más, preferiblemente de 15 MPa o más, más preferiblemente de 20 MPa o más, y el límite superior que es típicamente de 200 MPa o menos, preferiblemente de 150 MPa o menos, más preferiblemente de 100 MPa o menos. Si el módulo al 100% es menor que el límite inferior anteriormente mencionado, puede no obtenerse suficiente resistencia y dureza, y si es mayor que el límite superior anteriormente mencionado, tiende a producirse el deterioro de las propiedades de manejo tal como las procesabilidades.

35 [Propiedad de fluencia]

La propiedad de fluencia ($((L-50)/50) \times 100$ (%)) del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, utilizando una muestra preparada mediante la creación de una película de poliuretano con un espesor de 100 μm , se corta en una tira de 10 mm de ancho con línea de referencia marcada cada 50 mm, y se mide la longitud de la línea de referencia (L mm) cuando se aplica 1 MPa de carga en la dirección longitudinal durante 16 horas y luego se retira, con temperatura y humedad constantes de 23° C/humedad relativa del 55% HR, no tiene límite inferior específico, aunque cuanto más bajo mejor, y es típicamente del 5%, preferiblemente del 2%, más preferiblemente del 1%, y el límite superior es típicamente del 20%, preferiblemente del 10%. Si la propiedad de fluencia es menor que el límite inferior anteriormente mencionado, la viscosidad del poliuretano aumenta y la carga del procedimiento puede aumentar, y si es mayor que el límite superior anteriormente mencionado, puede que no se obtenga suficiente resistencia y dureza.

50 [Dureza]

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención tiene características que pueden obtener un mayor grado de dureza ya que tiene una estructura de mayor rigidez (A). Específicamente, por ejemplo, cuando se fija una muestra de película con aproximadamente 50-100 μm de espesor en el equipo de ensayo (tipo II, tipo Gakushin), luego se realiza el ensayo de fricción para 500 reciprocaciones a una carga de 4,9 N de acuerdo con la norma JIS L 0849, el límite superior de la relación de reducción de peso representada en $((\text{Peso de la muestra antes del ensayo} - \text{Peso de la muestra después del ensayo}) / (\text{Peso de la muestra antes del ensayo})) \times 100$ es típicamente del 2%, preferiblemente del 1,5%, más preferiblemente del 1,0%. Mientras que, el límite superior de esta relación de reducción de peso es usualmente del 0,1%, preferiblemente del 0,05%, más preferiblemente del 0,01%.

60 Además, si se representa en la dureza por el método del lápiz, que se mide de acuerdo con la norma JIS K-5600-5-4 como guía, esta muestra en forma de película tiene típicamente la dureza de 6B o superior, preferiblemente de 4B o superior, más preferiblemente de 3B o superior.

65 [Aplicaciones]

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención puede desarrollar diversas características y está disponible en amplias aplicaciones tales como la espuma, un elastómero, una pintura,

una fibra, un adhesivo, un material para el suelo, un sellante, un material de uso médico, una piel artificial, pintura de poliuretano tipo agua, etc.

5 Especialmente, cuando el poliuretano de alta rigidez relacionado con el primer aspecto de la presente invención se utiliza en aplicaciones tales como una piel artificial, una piel sintética, un poliuretano a base de agua, un adhesivo, un material médico, un material de suelo, revestimientos, etc., debido a su alta capacidad en las aplicaciones de resistencia a la fricción y resistencia al bloqueo, no es físicamente fácil de rayar, y contribuye a las buenas características de la superficie que no se deterioran debido a la fricción.

10 El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar en el elastómero de poliuretano moldeado por colada. Las aplicaciones específicas incluyen los rodillos tales como rodillo de laminación, rodillo de fabricación de papel, equipo de oficina, rodillo de pretensado, etc., las ruedas/neumáticos sólidos de la carretilla elevadora, vehículo a motor, nuevo tranvía, carro, camión, etc., y el producto industrial tal como como rodillo de cinta transportadora, rueda guía, polea, tubería de acero, pantalla de goma para
15 minerales, engranajes, anillos de conexión, camisa, impulsor de bombas, cono de ciclón, y revestimiento ciclónico, etc. Además, el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención también se puede utilizar en una correa de dispositivos OA, rodillo de alimentación de papel, cuchilla de limpieza para copias, quitanieves, correa dentada, rodillo de surf, etc.

20 El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención también se aplica en el elastómero termoplástico. Por ejemplo, se puede utilizar como los tubos y mangueras utilizados en el dispositivo de presión de aire para los campos de alimentación y médico, equipos de pintura, instrumentos analíticos, dispositivos físicos y químicos, bombas cuantitativas, dispositivos de tratamiento de agua, robots industriales, etc., el tubo en espiral, y las mangueras contra incendios. Además, se utiliza en varios mecanismos de
25 transmisión, máquina de hilar, dispositivo de envasado, dispositivo de impresión, etc., como las correas, tales como la correa redonda, la correa trapezoidal, y la correa plana. Además, también se puede utilizar en la parte superior del tacón o en la suela del zapato, partes para dispositivos tales como de acoplamiento, embalaje, conectores de caña de pescar, terminales, equipo, carrete, etc., artículos deportivos, artículos de ocio, y correa para relojes. Además, también contiene las piezas de automóvil tales como el tapón de aceite, la caja de cambios, el espaciador, las piezas del chasis, los interiores, el producto de reemplazo de la cadena de neumáticos, etc. Además, puede utilizarse para películas tales como película de teclado y película automotriz, código de curvatura, cubierta de cable, fuelle, correa de transporte, contenedor flexible, aglutinante, piel artificial, producto de inmersión, adhesión, etc.

35 El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede aplicar en la aplicación de pintura de dos componentes basada en disolvente, y se puede aplicar al poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, también se puede aplicar en aplicaciones tal como en productos de carpintería, que incluyen instrumentos musicales, altares familiares, muebles, tableros de madera contrachapada decorada, equipaciones deportivas, etc. Y también están disponibles para reparaciones de
40 automóviles como el alquitrán-epoxi uretano.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar como un componente tal como la pintura de un componente de tipo curado por humedad, la pintura de disolvente de tipo isocianato bloqueado, la pintura de resina alquídica, la pintura de resina sintética modificada con uretano, la
45 pintura de curado UV, la pintura de uretano a base de agua, etc., y por ejemplo, se puede aplicar a la pintura para los parachoques de plástico, pintura desprendible, agente de revestimiento para cinta electromagnética, baldosas, material de suelo, papel, barniz de sobreimpresión para películas de impresión de madera, barniz para maderas, revestimiento de bobinas para alto procesamiento, revestimiento de protección de fibra óptica, resistencia a la soldadura, revestimiento superior para impresión metálica, revestimiento base para revestimiento por evaporación, revestimiento blanco para alimentos enlatados, etc.

50 El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención también se puede aplicar como un adhesivo para utilizar en envases de alimentos, zapatos, calzados, aglutinantes de cinta magnética, papeles decorativos, madera, miembro estructural, etc., y también para utilizar como componente del adhesivo a baja temperatura y de fusión en caliente.

En la forma de utilizar el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención como adhesivo, no existen limitaciones específicas, por lo tanto, es posible utilizar el poliuretano obtenido como
60 adhesivo en disolvente mediante su dilución en el disolvente o como adhesivo de fusión en caliente sin utilizar el disolvente

Para el caso en el que se utiliza el disolvente, no hay limitaciones con respecto a los disolventes, a menos que sea adecuado para las características del uretano obtenido, y se puede utilizar tanto el disolvente a base de agua como el de base orgánica. Especialmente, debido a la reducción de las cargas ambientales, existen
65 crecientes exigencias para que los adhesivos a base de agua que sean emulsiones de poliuretano a base de agua se disuelvan o dispersen en disolventes a base de agua, y el poliuretano relacionado con el primer

aspecto de la presente invención es preferiblemente adecuado para su uso con ese fin. Además, los adhesivos que se producen a partir del poliuretano relacionados con el primer aspecto de la presente invención permiten la mezcla de los aditivos y auxiliares utilizados en los adhesivos normales de acuerdo con las necesidades sin ninguna restricción. Los ejemplos de aditivos incluyen pigmento, agente antibloqueante, estabilizante de dispersión, regulador de viscosidad, agente marcador, agente antigelificación, estabilizante a la luz, agente antioxidante, absorbedor de radiación ultravioleta, mejorador de la resistencia al calor, agente de carga inorgánico u orgánico, plastificante, lubricante, agente antiestático, material de refuerzo, catalizador, y se puede adoptar un método conocido tal como agitación y dispersión, y otros como método para añadir éstos aditivos.

Los adhesivos relacionados con el primer aspecto de la presente invención que se obtienen mediante el método anteriormente mencionado pueden unir eficazmente los materiales metálicos tales como hierro, cobre, aluminio, ferrita y chapa revestida, etc., y materiales de resina tales como resina de acrilato, resina de poliéster, resina ABS, resina de poliamida, resina de policarbonato, resina de cloruro de vinilo y materiales inorgánicos tales como vidrio y cerámica, etc.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar, como aglutinante, en medios de grabación magnética, tintas, metales fundidos, ladrillos quemados, material de injerto, microcápsulas, fertilizante granulado, agroquímico granulado, mortero de cemento polimérico, mortero de resina, aglutinante de goma, espuma de reciclaje, ensimaje de fibra de vidrio, etc.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar, como un componente del agente de procesamiento de fibras, en el procedimiento para proporcionar a la fibra resistencia a la contracción, a las arrugas, y repelencia al agua, etc.

Cuando el poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se utiliza como fibra elástica, el método de fibrilación de la fibra elástica, si se puede formar la fibra, se puede realizar sin limitaciones particulares. Por ejemplo, es posible emplear el método de hilatura por fusión que es para peletizar una vez, luego dejar que se fundan, y luego hilar directamente a través de la hilera. Si la fibra elástica se obtiene a partir del poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención mediante la hilatura por fusión, la temperatura de hilatura es preferiblemente de 250° C o menos, más preferiblemente entre 200° C o más y 235° C o menos.

La fibra elástica de poliuretano relacionada con el primer aspecto de la presente invención, se puede utilizar como el hilo base sin modificación o se puede revestir con las otras fibras y utilizar como el hilo revestido. Otras fibras incluyen las fibras previamente conocidas tales como fibra de poliamida, lana, algodón, fibra de poliéster, etc., y especialmente, se utiliza preferiblemente la fibra de poliéster en la presente invención. Además, la fibra elástica relacionada con el primer aspecto de la presente invención puede contener el colorante disperso de tipo tinte.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar como masilla sellante para paredes de hormigón, que incluyen materiales para juntas, marcos en general y paneles corredizos, junta de PC de tipo pared, junta ALC, junta de tableros, sellador de vidrio de material compuesto, sellador de paneles corredizos de protección térmica, sellador de automóviles, etc.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención se puede utilizar como materiales médicos, que incluyen los materiales compatibles con la sangre tales como tubo, catéter, corazón artificial, vaso sanguíneo artificial, válvula artificial, etc., así como los materiales desechables tales como catéter, tubo, bolsa, guantes quirúrgicos, material de encapsulamiento de fibras huecas para riñón artificial, etc.

El poliuretano relacionado con el primer aspecto de la presente invención, mediante modificaciones terminales, se puede utilizar como materia prima para la pintura curable por UV, pintura curable por haz de electrones, composición de resina fotosensible para plancha de impresión flexográfica, composición de material de revestimiento fotopolimerizable para fibra óptica, etc.

[Composición polimérica curable por radiación de energía activa]

Se puede producir una composición polimérica curable por radiación de energía activa, que representa un segundo aspecto de la invención, utilizando el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención.

La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo de la presente invención contiene un oligómero de uretano(met)acrilato que se obtiene a partir de una materia prima que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención, un poliisocianato, y un hidroxialquil(met)acrilato. A continuación, se analizan las realizaciones preferidas para el poliisocianato, el hidroxialquil(met)acrilato y el oligómero de uretano(met)acrilato obtenido.

La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención contiene un oligómero de uretano(met)acrilato. El oligómero de uretano(met)acrilato que se utiliza en el segundo aspecto de la presente invención es un compuesto que tiene uno o más grupos (met)acrilato polimerizables por radicales y al menos dos enlaces uretano. El oligómero de uretano(met)acrilato es más excelente que otro oligómero curable por radiación de energía activa bien conocido tal como un oligómero basado en epoxi(met)acrilato, un oligómero basado en acril(met)acrilato, etc. en que un material curado irradiado por el rayo de energía activo tiene una resistencia a la tracción bien equilibrada y excelente alargamiento por tracción, y su endurecimiento superficial es excelente como composición, y apenas deja pegajosidad.

El oligómero de uretano(met)acrilato en el segundo aspecto de la presente invención se obtiene a partir de una materia prima que contiene poliisocianato, policarbonato diol que contiene el policarbonato diol relacionado con el primer aspecto de la presente invención e hidroxialquil(met)acrilato. El oligómero de uretano(met)acrilato puede ser de un tipo o de dos o más tipos.

A continuación, se describe cada componente de las materias primas del oligómero de uretano(met)acrilato.

(1) Poliisocianato

Un poliisocianato que constituye el oligómero de uretano(met)acrilato en el segundo aspecto de la presente invención es un compuesto que tiene uno o ambos grupos sustituyentes que contienen dos o más grupos isocianato y grupos isocianato en una molécula (también denominados "grupos isocianato"). Se permite uno o dos tipos o más de poliisocianato. En un tipo de poliisocianato, los grupos isocianato pueden ser iguales o diferentes.

El grupo sustituyente que contiene grupo isocianato incluye, por ejemplo, grupo alquilo, grupo alqueno, o grupo alcoxilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, que contiene uno o más grupos isocianato. El número de átomos de carbono para el grupo alquilo anteriormente mencionado, etc., como el grupo sustituyente que contiene el grupo isocianato se prefiere que sea de 1 a 3.

El peso molecular medio numérico del poliisocianato es, en términos de equilibrios entre resistencia y elasticidad como un material curado obtenido curando la composición polimérica curable por radiación de energía activa, preferiblemente de 100 o superior, más preferiblemente de 150 o superior, mientras que es preferiblemente de 1.000 o inferior, y más preferiblemente de 500 o inferior.

El peso molecular medio numérico del poliisocianato se puede obtener mediante un valor calculado a partir de una fórmula química en el caso de un poliisocianato que comprende un solo monómero, mientras que un valor calculado a partir de % de NCO es en el caso de un poliisocianato que comprende dos tipos o más de monómeros.

El poliisocianato anteriormente mencionado incluye, por ejemplo, un poliisocianato alifático, un poliisocianato que tiene una estructura alicíclica, y un poliisocianato aromático.

El poliisocianato alifático es un compuesto que tiene una estructura alifática y dos o más grupos isocianato unidos a la misma. Se prefiere el poliisocianato alifático porque aumenta la resistencia a la intemperie y proporciona flexibilidad al material curado obtenido mediante el curado de la composición polimérica curable por radiación de energía activa. La estructura alifática en un poliisocianato alifático no está específicamente limitada, pero se prefiere un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tenga de 1 a 6 átomos de carbono. Dicho poliisocianato alifático incluye, por ejemplo, un isocianato alifático tal como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetil hexametileno y diisocianato de ácido dímero, y triisocianato alifático tal como isocianurato de tris(isocianatehexilo).

Se prefiere que el poliisocianato incluya un poliisocianato que tiene una estructura alicíclica en términos de resistencia mecánica y aumenta la resistencia a la intemperie y la resistencia a la contaminación del material curado obtenido al curar la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención.

El poliisocianato que tiene una estructura alicíclica es un compuesto que tiene una estructura alifática y dos o más grupos isocianato unidos a la misma. La estructura alicíclica en un poliisocianato que tiene una estructura alicíclica no se limita específicamente, pero se prefiere un grupo cicloalquilo que tenga de 3 a 6 átomos de carbono. Un poliisocianato que tiene una estructura alicíclica incluye un diisocianato que tiene una estructura alicíclica tal como bis(isocianato)metilciclohexano, diisocianato de ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano, y diisocianato de isoforona, y triisocianato que tiene una estructura alicíclica tal como isocianurato de tris(isocianatoisoforona).

Se prefiere un poliisocianato que tenga una estructura alicíclica en términos de mayor resistencia a la intemperie del material curado obtenido al curar la composición polimérica curable por radiación de energía

activa, mientras que un poliisocianato que tiene dicha estructura alicíclica incluye bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de ciclohexano, bis(isocianatociclohexil)metano y diisocianato de isoforona.

5 El poliisocianato aromático es un compuesto que tiene una estructura aromática y dos o más grupos isocianato unidos a la misma. La estructura aromática en un poliisocianato aromático no se limita específicamente, pero se prefiere el grupo aromático divalente que tenga de 6 a 13 átomos de carbono. Dicho poliisocianato aromático incluye, por ejemplo, diisocianato de la serie aromática tal como diisocianato de tolueno, diisocianato de xilileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de m-fenileno, y diisocianato de naftaleno.

10 El poliisocianato aromático se prefiere en términos de mayor resistencia mecánica del material curado anteriormente mencionado, por ejemplo, mientras que dicho poliisocianato aromático incluye diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano.

15 (2) Policarbonato diol

El policarbonato diol que constituye el oligómero de uretano(met)acrilato en el segundo aspecto de la presente invención es el mismo policarbonato diol que en el primer aspecto.

20 (3) Hidroxialquil(met)acrilato

El hidroxialquil(met)acrilato que constituye el oligómero de uretano(met)acrilato en el segundo aspecto de la presente invención es un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo, uno o más grupos (met)acrililo y un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. El hidroxialquil(met)acrilato puede ser de un tipo o de dos o más tipos.

25 El hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado puede incluir 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 6-hidroxihexil(met)acrilato, ciclohexanodimetanolmono(met)acrilato, o un producto de la reacción de adición de 2-hidroxietil(met)acrilato con caprolactona, un producto de la reacción de adición de 4-hidroxibutil(met)acrilato con caprolactona, un producto de la reacción de adición de glicidil éter con ácido(met)acrilico, la forma de mono(met)acrilato de glicol, pentaeritrol(met)acrilato, y dipentaeritrolpenta(met)acrilato.

30 Entre los anteriores, el hidroxialquil(met)acrilato con un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono entre el grupo (met)acrililo y el grupo hidroxilo tal como 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato se prefiere en términos de resistencia mecánica de la película curada obtenida.

35 Se prefiere que el peso molecular del hidroxialquil(met)acrilato antes mencionado sea de 40 o más, y más preferido de 80 o más, mientras que en términos de resistencia mecánica de la película curada obtenida, se prefiere que sea de 800 o menos y más preferido de 400 o menos. Si el hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado es un producto de la reacción de adición antes mencionada o un polímero, el peso molecular antes mencionado significa un peso molecular promedio en número.

40 (4) Otros

El oligómero de uretano(met)acrilato en el segundo aspecto de la presente invención puede contener otros componentes en su materia prima siempre que se puedan obtener los efectos de la presente invención. Esos otros componentes incluyen un poliol de alto peso molecular cuyo peso molecular medio numérico es superior a 500, excluyendo el policarbonato diol que contiene la Estructura (A) anteriormente mencionada, y un poliol de bajo peso molecular cuyo peso molecular medio numérico es de 500 o menos, y un extensor de cadena.

50 El poliol de alto peso molecular anteriormente mencionado es un compuesto cuyo peso molecular medio numérico es superior a 500 y contiene dos o más grupos hidroxilo (excluyendo el policarbonato diol que contiene la Estructura (A) anteriormente mencionada). El poliol de alto peso molecular anteriormente mencionado puede ser de un solo tipo o de dos o más tipos. Esos polioles de alto peso molecular incluyen poliéter diol, poliéster diol, poliéteréster diol y el policarbonato diol distinto del policarbonato diol que incluye la Estructura (A) anteriormente mencionada, poliol de poliolefina y poliol de silicona.

55 El poliéter diol anteriormente mencionado incluye un compuesto que se puede obtener mediante polimerización con apertura de anillo de éter cíclico, tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, y politetrametilenglicol.

60 El poliéster diol anteriormente mencionado incluye un compuesto que se puede obtener por policondensación de ácido dicarboxílico o su anhídrido y diol de bajo peso molecular, tal como adipato de polietileno, adipato de polipropileno, adipato de polibutileno, adipato de polihexametileno y sebacato de polibutileno. El éster diol antes mencionado incluye un compuesto que se puede obtener por policondensación de lactona con diol de bajo peso molecular tal como policaprolactona y polimetil valerolactona. El ácido dicarboxílico antes mencionado incluye ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, y ácido ftálico, mientras que el anhídrido del ácido dicarboxílico incluye los anhídridos, por ejemplo, el diol de bajo peso molecular antes mencionado, incluye etilenglicol, dietilenglicol,

65

5 trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, politetrametilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-hexanoglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 3,3-dimetilol heptano, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, ciclohexanodimetanol y bishidroxietoxibenceno.

10 El poliéter éster diol antes mencionado incluye un compuesto obtenido por polimerización con apertura de anillo de un éter cíclico con el poliéster diol antes mencionado, y un compuesto obtenido por policondensación del poliéter diol antes mencionado y el ácido dicarboxílico antes mencionado tal como adipato de poli(politetrametilenéter).

15 El otro policarbonato diol anteriormente mencionado incluye carbonato de polibutileno, carbonato de polihexametileno, carbonato de poli(3-metil-1,5-pentileno), etc., y los copolímeros que se obtienen eliminando el glicol o el alcohol del diol de bajo peso molecular antes mencionado, y carbonato de alquileo o carbonato de dialquilo.

20 El polioli de poliolefina anteriormente mencionado es poliolefina que tiene dos o más grupos hidroxilo. El polioli de poliolefina anteriormente mencionado puede ser de un sólo tipo o de dos tipos o más. El polioli de poliolefina anteriormente mencionado incluye, por ejemplo, polibutadieno polioli, polibutadieno polioli hidrogenado y poliisopreno polioli.

25 El polioli de silicona anteriormente mencionado es silicona que tiene dos o más grupos hidroxilo. El polioli de silicona anteriormente mencionado puede ser de un sólo tipo o de dos tipos o más. El polioli de silicona anteriormente mencionado incluye polidimetilsiloxano polioli.

30 Entre ellos, se prefiere que el polioli de alto peso molecular anteriormente mencionado sea el otro policarbonato diol anteriormente mencionado en términos de mayor resistencia a la intemperie y resistencia mecánica del material curado obtenido al curar la composición polimérica curable por radiación de energía activa.

35 Cuando el peso molecular medio numérico del otro policarbonato diol anteriormente mencionado es pequeño, la viscosidad del oligómero de uretano(met)acrilato no aumenta significativamente y su trabajabilidad es favorable, mientras que puede esperarse una mayor resistencia a la intemperie y una mayor resistencia mecánica del material curado obtenido al curar la composición polimérica curable por radiación de energía activa. Debido a estos puntos, el peso molecular medio numérico del otro policarbonato diol anteriormente mencionado es preferiblemente de 10.000 o menos, más preferiblemente de 5.000 o menos y aún más preferiblemente de 2.000 o menos.

40 El polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado es un compuesto cuyo peso molecular medio en número es de 500 o menos y contiene dos o más grupos hidroxilo (excluyendo el policarbonato diol que contiene la estructura (A) anteriormente mencionada). El polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado puede ser de un tipo o dos o más tipos. Estos polioles de bajo peso molecular incluyen diol alifático tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2,3,5-trimetil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 3,3-dimetilol heptano, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol y 1,9-nonanodiol; diol alicíclico tal como ciclopropano diol, ciclopropano dimetanol, ciclopropano dietanol, ciclopropano dipropanol, ciclopropano dibutanol, ciclohexano diol, ciclohexano dimetanol, ciclohexano dietanol, ciclohexano dipropanol, ciclohexano dibutanol, ciclohexeno diol, ciclohexeno dimetanol, ciclohexeno dietanol, ciclohexeno dipropanol, ciclohexeno dibutanol, ciclohexadieno diol, ciclohexadieno dimetanol, ciclohexadieno dietanol, ciclohexadieno dipropanol, ciclohexadieno dibutanol, ciclohexadieno dibutanol, bisfenol A hidrogenado, triciclohexano diol y adamantil diol; diol basado en la serie aromática tal como bishidroxietoxibenceno, tereftalato de bishidroxietilo y bisfenol-A; dialcanol amina tal como N-metildietanolamina; pentaeritritol; sorbitol; manitol; glicerina; y trimetilolpropano.

55 Entre ellos, se prefiere que el polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado sea diol alifático o diol alicíclico en términos de la resistencia a la intemperie de la película curada que se va a obtener. En particular, para aplicaciones donde se requiere resistencia mecánica de la película curada, el polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado se prefiere especialmente que sea polioli que tenga 1-4 átomos de carbono entre grupos hidroxilo tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,4-butanodiol; y polioli alicíclico donde dos grupos hidroxilo existen simétricamente frente a la estructura alicíclica tal como 1,4-ciclohexanodimetanol, y bisfenol-A hidrogenado.

65 El peso molecular medio numérico del polioli de bajo peso molecular antes mencionado es, en términos de equilibrios entre alargamiento y elasticidad como el material curado obtenido al curar la composición polimérica

curable por radiación de energía activa, preferiblemente de 50 o más, mientras que es preferiblemente de 250 o menos, y más preferiblemente de 150 o menos.

5 El extensor de cadena antes mencionado es un compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos que reaccionan con el grupo isocianato. El extensor de cadena puede ser de un tipo o de dos o más tipos. Dicho extensor de cadena incluye un compuesto de diamina de bajo peso molecular cuyo peso molecular medio numérico es de 500 o menos, por ejemplo, diamina de la serie aromática tal como 2,4- o 2,6-tolilendiamina, xililendiamina, y 4,4'-difenilmetano diamina; diamina alifática tal como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4 - o 2,4,4-trimetilhexanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentano diamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina y 1,10-decano diamina; y diamina alicíclica tal como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 4,4'-dicrolohexilmetanodiamina (MDA hidrogenada), isopropilidenciclohexil-4,4'-diamina, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-bisaminometilciclohexano, y triciclodecanodiamina.

15 El peso molecular o el peso molecular medio numérico del compuesto de materia prima anteriormente mencionado tal como el policarbonato diol que contiene la Estructura (A) anteriormente mencionada se puede calcular mediante la cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo denominada "GPC"), mientras que el peso molecular de un compuesto distinto de un poliol que tiene la distribución del peso molecular se puede calcular mediante una fórmula química o se puede obtener el peso molecular medio numérico mediante GPC. 20 El peso molecular medio numérico de un poliol que tiene la distribución del peso molecular por GPC también se puede calcular mediante el índice de OH.

[Cálculo del peso molecular medio numérico por GPC]

25 Al utilizar GPC ("GPC HLC-8120" fabricado por TOSOH Corporation), se utiliza un tetrahidrofurano como disolvente, un poliestireno como muestra patrón y TSK gel superH1000 + H2000 + H3000 como columna para medir su peso molecular medio en número a una velocidad de envío de disolución de 0,5 cm³/min y a una temperatura del horno de columna de 40° C.

[Cálculo del peso molecular medio numérico del poliisocianato por % de NCO]

30 Se almacena 1 g de poliisocianato y 20 ml de disolución de dibutilamina tolueno 0,5 mol/litro en un matraz Erlenmeyer, se diluye con 100 ml de acetona para que reaccione a 25° C durante 30 min. Luego, se valora mediante una disolución de ácido clorhídrico de 0,5 mol/litro. La valoración al igual que la anteriormente mencionada se realiza para obtener un valor en blanco, a menos que no se haya inyectado el poliisocianato en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se calcula el % de NCO y el peso molecular medio numérico con la 35 siguiente fórmula.

$$\text{NCO \%} = \{B1 - A1\} \times 0,5 \times 42,02 / (1 \times 1000) \times 100$$

40 A1: la cantidad de disolución de ácido clorhídrico necesaria para valorar una disolución que contiene poliisocianato (mL)

B1: la cantidad de disolución de ácido clorhídrico necesaria para valorar una disolución en blanco que no contiene poliisocianato, (mL)

El peso molecular medio en número del poliisocianato = (42,02/% de NCO)

45 × el número de grupos NCO presentes en una molécula de poliisocianato

[Cálculo por valor de OH del peso molecular promedio en número de poliol]

50 Se almacenan dos gramos (2 g) de poliol y una disolución de 0,5 mol/litro de piridina de anhídrido ftálico en un matraz Erlenmeyer para reaccionar a 100° C durante 2 horas, luego se diluyen con 150 ml de acetona. A continuación, se valora con 0,5 mol/litro de hidróxido de sodio acuoso. La valoración, igual a la anteriormente mencionada, se realiza para obtener un valor en blanco, a menos que no se haya inyectado el poliol en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se calcula el índice de OH y el peso molecular medio numérico mediante la siguiente fórmula.

$$\text{índice OH} = \{(B2 - A2) \times 0,5 \times 56,11 \times 1000\} / (2 \times 1000)$$

A2: la cantidad de hidróxido de sodio acuoso requerida para valorar una disolución que contiene un poliol (mL)

B2: la cantidad de hidróxido de sodio acuoso requerida para valorar una disolución en blanco que no contiene un poliol (mL)

60

El peso molecular medio en número del poliol = $\{(56,11 \times 1.000) / \text{índice OH}\}$
 × el número de grupos funcionales

En la fórmula antes mencionada, "el número de grupos funcionales" indica la cantidad de grupos OH que están presentes en una molécula de poliol.

La cantidad de todos los grupos isocianato y la cantidad de todos los grupos funcionales para reaccionar con el grupo isocianato tal como grupo hidroxilo y grupo amino en el oligómero de uretano(met)acrilato relacionado con el segundo aspecto de la presente invención son a menudo moles equivalentes teóricamente y representados por % en moles.

Por lo tanto, la cantidad del poliisocianato, policarbonato diol, hidroxialquil(met)acrilato y otros compuestos de materia prima antes mencionados, en el oligómero de uretano(met)acrilato antes mencionado, es la cantidad en la que la cantidad de todos los grupos isocianato y la cantidad de todos los grupos funcionales para hacerlas reaccionar en el oligómero de uretano(met)acrilato son los moles equivalentes, o de 50 a 200% en moles, de los grupos funcionales con respecto a los grupos isocianato.

Al producir el oligómero de uretano(met)acrilato, la cantidad de hidroxialquil(met)acrilato es habitualmente del 10% en moles o superior, preferiblemente del 15% en moles o superior, más preferiblemente del 25% en moles o superior, o usualmente del 70% en moles o inferior, y preferiblemente del 50% en moles o inferior con respecto a la cantidad total de compuestos que contienen un grupo funcional para reaccionar con isocianato tal como hidroxialquil(met)acrilato, el policarbonato diol antes mencionado, el poliol de alto peso molecular antes mencionado, el poliol de bajo peso molecular antes mencionado, y un extensor de cadena. De acuerdo con esta proporción, se puede controlar el peso molecular del oligómero de uretano(met)acrilato obtenido. Con una mayor proporción de hidroxialquil(met)acrilato, el peso molecular del oligómero de uretano(met)acrilato tiende a ser bajo, mientras que, con una proporción menor, el peso molecular tiende a ser alto.

En relación con la cantidad total del policarbonato diol antes mencionado, y el poliol de alto peso molecular antes mencionado, la cantidad del policarbonato diol antes mencionado es preferiblemente del 25% en moles o superior, más preferiblemente del 50% en moles o superior y más preferiblemente del 70% en moles o superior. Cuando la cantidad del policarbonato diol antes mencionado es mayor que el límite inferior antes mencionado, la dureza y la resistencia a la contaminación del material curado tienden a ser excelentes, lo cual es preferido.

Además, con relación a la cantidad total del policarbonato diol antes mencionado, el poliol de alto peso molecular antes mencionado, y el poliol de bajo peso molecular antes mencionado, la cantidad del policarbonato diol antes mencionado es preferiblemente del 25% en moles o superior, más preferiblemente del 50% en moles o superior y más preferiblemente del 70% en moles o superior. Cuando la cantidad del policarbonato diol antes mencionado es mayor que el límite inferior antes mencionado, el alargamiento y la resistencia a la intemperie del material curado tienden a mejorar, lo cual es preferido.

Si un oligómero de uretano(met)acrilato es un compuesto que contiene un extensor de cadena, la cantidad de todos los polioles con respecto a la cantidad total de compuestos del policarbonato diol antes mencionado, el poliol de alto peso molecular antes mencionado, el poliol de bajo peso molecular antes mencionado, y el extensor de cadena es preferiblemente del 70% en moles o superior, más preferiblemente del 80% en moles o superior, más preferiblemente del 90% en moles o superior, y de manera especialmente preferible del 95% en moles o superior. Cuando la cantidad antes mencionada de todos los polioles es mayor que el límite inferior, su estabilidad en disolución tiende a mejorar, lo cual es favorable.

En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se prefiere que el peso molecular de los puntos de reticulación calculado sea de 500 a 10.000.

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular de los puntos de reticulación calculados de una composición representa un valor medio del peso molecular entre un grupo reactivo por rayos de energía activa que forma una estructura de red entre todas las composiciones (en lo sucesivo, se puede denominar "punto de reticulación"). Este peso molecular entre los puntos de reticulación de la red calculados se correlaciona con la dimensión planar de la red al formar una estructura de red, mientras que, con un peso molecular mayor de los puntos de reticulación calculados, su densidad de reticulación se hace pequeña. En una reacción de curado por rayos de energía activa, cuando se hace reaccionar un compuesto que tiene sólo un grupo reactivo por rayos de energía activa (en lo sucesivo, se puede denominar "compuesto monofuncional"), se genera una molécula de polímero lineal, mientras que si se hace reaccionar un compuesto que tiene dos o más grupos reactivos por rayos de energía activa (en lo sucesivo, se puede denominar "compuesto multifuncional"), se forma una estructura de red.

- Por lo tanto, un grupo reactivo por rayos de energía activa perteneciente a un compuesto multifuncional es un punto de reticulación, el peso molecular de los puntos de reticulación calculados se calcula principalmente mediante un compuesto multifuncional que tiene los puntos de reticulación. Por lo tanto, un compuesto monofuncional se trata como si presentara un efecto para extender el peso molecular entre los puntos de reticulación obtenidos por el compuesto multifuncional para calcular el peso molecular de los puntos de reticulación calculados. Además, se calcula el peso molecular de los puntos de reticulación calculados, suponiendo que todos los grupos reactivos por rayos de energía activa tienen la misma reactividad, y que todos los grupos reactivos por rayos de energía activa reaccionan cuando se aplica el rayo de energía activa.
- En un compuesto multifuncional de composición de sistema único en el que reacciona sólo un tipo de compuesto multifuncional, dos veces el peso molecular medio por un grupo reactivo por rayos de energía activa que pertenece a un compuesto multifuncional, es el peso molecular de los puntos de reticulación calculados. Por ejemplo, un compuesto bifuncional de peso molecular 1.000 es $(1.000/2) \times 2 = 1.000$, mientras que un compuesto trifuncional de peso molecular 300 es $(300/3) \times 2 = 200$.
- En una composición combinada de compuestos multifuncionales, en la que reaccionan múltiples tipos de compuestos multifuncionales, el valor medio del peso molecular de los puntos de reticulación calculados respectivos del sistema individual anterior frente al número de todos los grupos reactivos por rayos de energía activa presentes en la composición, será el peso molecular de los puntos de reticulación calculados de la composición. Por ejemplo, en una composición que comprende una mezcla de 4 moles de un compuesto bifuncional de peso molecular 1.000 y 4 moles de un compuesto trifuncional de peso molecular 300, el número de todos los grupos reactivos por rayos de energía activa en la composición es $2 \times 4 + 3 \times 4 = 20$, y el peso molecular de los puntos de reticulación calculados es $\{(1.000/2) \times 8 + (300/3) \times 12\} \times 2/20 = 520$.
- Cuando se incluye un compuesto monofuncional en una composición, suponiendo informáticamente que la reacción se realiza en una posición del centro de la cadena molecular formada al unir cada mol equivalente con el grupo reactivo por rayos de energía activa de un compuesto multifuncional (que es un punto de reticulación) y al unir el compuesto monofuncional con el punto de reticulación, la longitud extendida de la cadena molecular por un compuesto monofuncional en un punto de reticulación, es la mitad del valor obtenido al dividir el peso molecular total de los compuestos monofuncionales entre el número de todos los grupos reactivos por rayos de energía activa en los compuestos monofuncionales de la composición. En este caso, el peso molecular entre los puntos de reticulación de red calculados se considera que es dos veces el peso molecular medio por un punto de reticulación, de modo que la longitud extendida por un compuesto monofuncional frente al peso molecular medio calculado de los puntos de reticulación calculados, para un compuesto multifuncional es el valor obtenido al dividir el peso molecular total de los compuestos monofuncionales entre el número de todos los grupos reactivos por rayos de energía activa del compuesto multifuncional en la composición.
- Por ejemplo, en una composición que comprende una mezcla de 40 moles de un compuesto monofuncional de peso molecular 100 y 4 moles de un compuesto bifuncional de peso molecular 1.000, el número de grupos reactivos por rayos de energía activa del compuesto multifuncional es de $2 \times 4 = 8$, y la longitud extendida por el compuesto monofuncional en el peso molecular de los puntos de reticulación calculados es de $100 \times 40 / 8 = 500$. Es decir, el peso molecular de los puntos de reticulación calculados de la composición es de $1.000 + 500 = 1.500$.
- Debido a esto, en una mezcla en la que un compuesto monofuncional M_A mol del peso molecular W_A , f_B compuesto funcional M_B mol del peso molecular W_B , y f_C compuesto funcional M_C mol del peso molecular W_C , el peso molecular de los puntos de reticulación calculados de la composición se puede representar mediante la siguiente fórmula:

[Fórmula matemática 3]

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

El peso molecular de los puntos de reticulación calculados de la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención es preferiblemente de 500 o

superior, más preferiblemente de 800 o superior, y aún más preferiblemente de 1.000 o superior, mientras que es preferiblemente de 10.000 o inferior, más preferiblemente 8.000 o inferior, aún más preferiblemente de 6.000 o inferior, mucho más preferiblemente de 4.000 o inferior, y de manera especialmente preferida de 3.000 o inferior.

5 Cuando el peso molecular de los puntos de reticulación calculados es de 10.000 o menos, la resistencia a la contaminación de la película curada obtenida por la composición es excelente, y tiende a haber un buen equilibrio entre la idoneidad del procesamiento 3D y la resistencia a la contaminación, lo cual es favorable. Cuando el peso molecular de los puntos de reticulación calculados es de 500 o más, la idoneidad del procesamiento 3D de la película curada obtenida es excelente, y tiende a haber un buen equilibrio entre la idoneidad del procesamiento 3D y la resistencia a la contaminación, lo cual es favorable. Esto se especula porque la idoneidad del procesamiento 3D y la resistencia a la contaminación tienden a depender de la distancia entre los puntos de reticulación en la estructura de red, por lo tanto, con la distancia más larga, la estructura es flexible y fácil de extender, lo que es bueno para la idoneidad del procesamiento 3D, y con la distancia más corta, la estructura de la red es rígida y buena para la resistencia a la contaminación.

El oligómero de uretano(met)acrilato relacionado con el segundo aspecto de la presente invención se puede producir haciendo reaccionar mediante adición del policarbonato diol anteriormente mencionado que contiene la Estructura (A) y el hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado al poliisocianato anteriormente mencionado. En este caso, cuando el polioli de alto peso molecular anteriormente mencionado, el polioli de bajo peso molecular anteriormente mencionado, y el extensor de cadena anteriormente mencionado, etc., se utilizan juntos como su materia prima, el oligómero de uretano(met)acrilato relacionado con el segundo aspecto del presente la invención se puede producir haciendo reaccionar mediante adición de los otros compuestos de materia prima anteriormente mencionados al poliisocianato anteriormente mencionado. Esta reacción de adición se puede realizar por cualquier método conocido. Estos métodos incluyen los siguientes enfoques de (1) a (3).

- (1) Un método de prepolímero, en el que el prepolímero de uretano con terminales isocianato se obtiene haciendo reaccionar componentes distintos del hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado bajo un exceso de grupo isocianato, luego el prepolímero de uretano con terminales isocianato se hace reaccionar mediante el hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado.
- (2) Método directo, en el que todos los componentes se añaden juntos y reaccionan juntos.
- (3) Un método, en el que el poliisocianato antes mencionado y el hidroxialquil(met)acrilato antes mencionado se hacen reaccionar al principio para sintetizar un prepolímero de uretano(met)acrilato que tiene juntos un grupo (met)acrililoilo y un grupo isocianato en una molécula, y luego, los otros componentes de materia prima se hacen reaccionar con el prepolímero obtenido.

Entre ellos, se prefiere el método (1) porque el prepolímero de uretano anteriormente mencionado se obtiene por uretanización del poliisocianato anteriormente mencionado y el policarbonato diol anteriormente mencionado, y el oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado tiene una estructura que se obtiene por uretanización de un prepolímero de uretano que tiene grupos isocianato en los terminales y el hidroxialquil(met)acrilato anteriormente mencionado, de modo que se puede controlar el peso molecular y se pueden introducir grupos acrililoilo en ambos terminales.

Al producir el oligómero de uretano(met)acrilato, se puede utilizar un disolvente para ajustar la viscosidad. Se puede utilizar un tipo o dos o más tipos de disolventes, y se puede utilizar cualquier disolvente conocido siempre que se puedan obtener los efectos de la presente invención. Los disolventes preferidos incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, ciclohexano, metiletilcetona y metilisobutylcetona. Se pueden utilizar normalmente menos de 300 partes en masa del disolvente con respecto a 100 partes en masa de la composición polimérica curable por radiación de energía activa.

Al producir el oligómero de uretano(met)acrilato, se prefiere que la cantidad total del oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado y su materia prima sea del 20% en masa o más con respecto a la cantidad total, y se prefiere aún más que sea del 40% en masa o más. El límite superior de esta cantidad total es del 100% en masa. Cuando la cantidad total del oligómero de uretano(met)acrilato y su materia prima es del 20% en masa o más, su velocidad de reacción aumenta y su eficacia de producción tiende a mejorar, lo cual es preferido.

Al producir el oligómero de uretano(met)acrilato, la temperatura de reacción es usualmente de 20° C o superior, preferiblemente de 40° C o superior, y más preferiblemente de 60° C o superior. Cuando la temperatura de reacción es de 20° C o superior, su velocidad de reacción aumenta y su eficacia de producción tiende a mejorar, lo cual es preferido. Además, es usualmente de 120° C o inferior y preferiblemente de 100° C o inferior. Cuando la temperatura de reacción es de 120° C o inferior, se puede suprimir una reacción secundaria tal como la reacción del alofanato, lo cual es preferido. Cuando se incluye un disolvente en una disolución de reacción, se prefiere una temperatura inferior al punto de ebullición de ese disolvente, y cuando

está presente (met)acrilato, se prefiere del 70° C o inferior en términos de prevención de la reacción del grupo (met)acrilato. El tiempo de reacción es por lo general de aproximadamente 5 a 20 horas.

5 Un catalizador para la reacción de adición en la producción de un oligómero de uretano(met)acrilato se puede seleccionar de la gama con la que se puede obtener un efecto de la presente invención, e incluye laurato de dibutilestano, dioctoato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano, y dioctoato de dioctilestano. El catalizador de la reacción de adición puede ser de uno o de dos o más tipos. Se prefiere que el catalizador de la reacción de adición sea, entre ellos, el dilaurato de dioctilestano en términos de adaptabilidad medioambiental, actividad del catalizador y estabilidad de conservación.

10 Al producir el oligómero de uretano(met)acrilato, si se incluye un grupo (met)acrilato en su disolución reactiva, se puede utilizar un inhibidor de polimerización conjuntamente. Un inhibidor de polimerización de este tipo se puede seleccionar de la gama con la que se puede obtener un efecto de la presente invención, e incluye fenoles tales como hidroquinona, éter monoalílico de hidroquinona y dibutilhidroxitolueno, aminas tales como fenotiazina, y difenilamina, ditiocarbamato de dibutilo, sal de cobre tal como cobre, sal de manganeso tal como acetato mangánico, compuesto nitro, y compuesto nitroso. El inhibidor de la polimerización puede ser de un tipo o de dos tipos o más. Los fenoles se prefieren entre ellos como el inhibidor de la polimerización.

15 La relación de preparación de cada componente de materia prima es sustancialmente igual a la composición de oligómero de uretano(met)acrilato relacionada con el segundo aspecto anterior de la presente invención. La relación de preparación de cada componente de materia prima es igual a la composición de oligómero de uretano(met)acrilato relacionada con el segundo aspecto anterior de la presente invención.

20 La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención puede contener otros componentes distintos del oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado, siempre que se pueda obtener un efecto de la presente invención. Esos otros componentes incluyen un monómero reactivo por rayos de energía activa, un oligómero curable por rayos de energía activa, un iniciador de polimerización, un fotosensibilizador, un agente de adición, y un disolvente.

25 En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado es preferiblemente del 40% en masa o superior y más preferiblemente del 60% en masa o superior, con respecto a la cantidad total de componentes reactivos por rayos de energía activa que contienen el oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado. El límite superior de esta cantidad es del 100% en masa. Cuando la cantidad de oligómero de uretano(met)acrilato presente es del 40% en masa o superior, se puede obtener una excelente dureza, su resistencia mecánica como material curado no es demasiado alta, y su idoneidad para el procesamiento en 3D tiende a mejorar, lo cual es preferible.

30 En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se prefiere la mayor cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato antes mencionado en términos de alargamiento y de propiedad de formación de película, mientras que una cantidad más pequeña se prefiere en términos de una menor viscosidad. Desde estos puntos de vista, la cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado es preferiblemente del 50% en masa o superior, y más preferiblemente del 70% en masa o superior, con respecto a la cantidad total de todos los componentes que contienen otros componentes además de los componentes reactivos por rayos de energía activa anteriormente mencionados. El límite superior del oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado es del 100% en masa, y se prefiere que la cantidad anteriormente mencionada sea menor que esa cantidad.

35 En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad total de los componentes reactivos por rayos de energía activa anteriormente mencionados que contienen el oligómero de uretano(met)acrilato anteriormente mencionado es preferiblemente del 60% en masa o superior, más preferiblemente de 80% en masa o superior, aún más preferiblemente del 90% en masa o superior, y mucho más preferiblemente del 95% en masa o superior con respecto a la cantidad total de la composición en términos de excelente velocidad de curado y curado superficial como una composición y prácticamente sin pegajosidad residual. El límite superior de la cantidad antes mencionada es del 100% en masa.

40 Como el monómero reactivo por rayos de energía antes mencionado, también se puede utilizar cualquier monómero reactivo con energía activa conocido, siempre que se pueda obtener un efecto de la presente invención. Dicho monómero reactivo por energía activa se puede utilizar con el fin de ajustar las propiedades hidrófobas del oligómero de uretano(met)acrilato y las propiedades físicas tales como la dureza y el alargamiento del material curado cuando la composición obtenida se convierte en el material curado. El monómero reactivo por rayos de energía activa puede ser de un tipo o dos o más tipos.

45 Estos monómeros reactivos por rayos de energía activa incluyen viniléteres, (met)acrilamidas y (met)acrilatos, por ejemplo, y específicamente monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, α -

- cloroestireno, viniltolueno y divinilbenceno; monómeros de éster de vinilo tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y divinilo del ácido adipico; vinil éteres tales como etil vinil éter, fenil vinil éter; compuestos de alilo tales como ftalato de dialilo, trimetilolpropano dialil éter, alil glicidil éter; (met)acrilamidas tales como acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-t-butilacrilamida, acriloilmorfolina, metilbisacrilamida; (met)acrilato monofuncional tal como ácido (met)acrílico, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, n-butil-(met)acrilato, i-butil-(met)acrilato, t-butil-(met)acrilato, hexil(met)acrilato, 2-etilhexil-(met)acrilato, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, morfolil(met)acrilato, 2-hidroxietil-(met)acrilato, 2-hidroxipropil-(met)acrilato, 4-hidroxibutil-(met)acrilato, glicidil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato, bencil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, triclododecano(met)acrilato, dicitropentenil(met)acrilato, dicitropenteniloxietil(met)acrilato, dicitropentanil(met)acrilato, alil(met)acrilato, 2-etoxietil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, fenil(met)acrilato; y (met)acrilato multifuncional tal como etilenglicol di(met)acrilato, dietilenglicol di(met)acrilato, trietilenglicol di(met)acrilato, tetraetilenglicol di(met)acrilato, polietilenglicol di(met)acrilato (n = de 5 a 14), propilenglicol di(met)acrilato, dipropilenglicol di(met)acrilato, tripropilenglicol di(met)acrilato, tetrapropilenglicol di(met)acrilato, polipropilenglicol di(met)acrilato (n = de 5 a 14), 1,3-butilenglicol-di(met)acrilato, 1,4-butanodiol-di(met)acrilato, polibutilenglicol di(met)acrilato (n = de 3 a 16), poli(1-metil butilenglicol) di(met)acrilato (n = de 5 a 20), 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, 1,9-nonanediol di(met)acrilato, neopentilglicol di(met)acrilato, neopentilglicol di(met)acrilato éster del ácido hidroxipiválico, dicitropentano diol di(met)acrilato, triclododecano di(met)acrilato, trimetilolpropano tri(met)acrilato, pentaeritritol tri(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato, ditrimetilolpropano tetra(met)acrilato, dipentaeritritol tetra(met)acrilato, dipentaeritritol penta(met)acrilato, dipentaeritritol hexa(met)acrilato, trimetilolpropano trioxietil(met)acrilato, trimetilolpropano trioxipropil(met)acrilato, trimetilolpropano polioxietil(met)acrilato, trimetilolpropano polioxipropil(met)acrilato, tris(2-hidroxietil)isocianurato tri(met)acrilato, tris(2-hidroxietil)isocianurato di(met)acrilato, bisfenol A di(met)acrilato aducto de óxido de etileno, bisfenol F di(met)acrilato aducto de óxido de etileno, bisfenol A di(met)acrilato aducto de óxido de propileno, bisfenol F di(met)acrilato aducto de óxido de propileno, triclododecano dimetanol di(met)acrilato, bisfenol A di(met)acrilato, y bisfenol F epoxi di(met)acrilato.
- Entre ellos, para una aplicación en la que se requieren propiedades de revestimiento en la composición relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se prefiere (met)acrilato monofuncional que tenga estructura de anillo en su molécula tal como (met)acriloilmorfolina, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, bencil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, trimetilciclohexil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, triclododecano(met)acrilato, dicitropentenil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, y mono(met)acrilamida, mientras que para una aplicación en la que se requiere resistencia mecánica para el material curado obtenido, se prefiere (met)acrilato multifuncional tal como 1,4-butanodiol-di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol-di(met)acrilato, 1,9-nonanediol-di(met)acrilato, neopentilglicol di(met)acrilato, triclododecano di(met)acrilato, trimetilolpropano tri(met)acrilato, pentaeritritol tri(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato, dipentaeritritol tetra(met)acrilato, dipentaeritritol penta(met)acrilato y dipentaeritritol hexa(met)acrilato.
- En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se prefiere que la cantidad del monómero reactivo por rayos de energía activa antes mencionado sea del 50% en masa o inferior, más preferiblemente del 30% en masa o inferior, aún más preferiblemente del 20% en masa o inferior, y de manera especialmente preferible del 10% en masa o inferior con respecto a la cantidad total de la composición en términos de ajuste de propiedades físicas tales como ajuste de la viscosidad de la composición, dureza y alargamiento del material curado.
- El oligómero curable por rayos de energía activa anteriormente mencionado puede ser de un tipo o de dos tipos o más. El oligómero curable por rayos de energía activa anteriormente mencionado incluye oligómero de epoxi(met)acrilato y oligómero de acrílico(met)acrilato.
- En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se prefiere que la cantidad del oligómero reactivo por rayos de energía activa antes mencionado sea del 50% en masa o inferior, más preferiblemente del 30% en masa o inferior, aún más preferiblemente del 20% en masa o inferior, y de manera especialmente preferida del 10% en masa o inferior con respecto a la cantidad total de la composición en términos de ajuste de propiedades físicas tales como dureza y alargamiento del material curado.
- El iniciador de polimerización anteriormente mencionado se utiliza principalmente para mejorar la eficacia de la iniciación de la reacción de polimerización que progresa por irradiación de un rayo de energía activa tal como rayo ultravioleta y rayo de electrones. Como iniciador de polimerización, es común un iniciador de polimerización por radicales ópticos que es un compuesto que produce un radical por la luz, y se permite cualquier iniciador de polimerización por radicales ópticos conocido siempre que se pueda obtener un efecto de la presente invención. El iniciador de polimerización por radicales ópticos puede ser de un tipo o de dos tipos o más. El iniciador de polimerización por radicales ópticos se puede utilizar con un fotosensibilizador.

El iniciador de polimerización por radicales ópticos incluye, por ejemplo, benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4,4-bis(dietilamin)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, benzoato de metilortobenzoilo, tioxantona, dietiltioxantona, isopropil tioxantona, clorotioxantona, 2-etil-antraquinona, t-butil-antraquinona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propano-1-on, bencildimetilcetal, 1-hidroxiciclohexilfenil-cetona, benzoin metil éter, benzoin etil éter, benzoin isopropil éter, benzoin isobutil éter, formiato de metilbenzoilo, 2-metil-1-{4-(metiltio)fenil}-2-morfolinpropan-1-ona, óxido de 2,6-dimetilbenzoil difenil fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

Entre ellos, benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona son preferidos, y 1-hidroxilciclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil fosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona son preferidos porque su velocidad de curado es alta y su densidad de reticulación puede ser suficientemente elevada.

Cuando la composición polimérica curable por radiación de energía activa contiene un grupo de polimerización por radicales, así como un grupo de polimerización catiónica tal como un grupo epoxi, el iniciador de polimerización por radicales ópticos anterior y un iniciador de polimerización por catión óptico se pueden incluir como iniciador de polimerización. También se puede utilizar cualquier iniciador de polimerización por catión óptico conocido siempre que se pueda obtener un efecto de la presente invención.

En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad de estos iniciadores de polimerización óptica es preferiblemente de 10 partes en masa o menos y más preferiblemente de 5 partes en masa o menos, con respecto a la cantidad total de 100 partes en masa de los componentes reactivos por rayos de energía activa anteriormente mencionados. Cuando la cantidad del iniciador de polimerización óptica es de 10 partes en masa o menos, se puede suprimir la disminución de la resistencia mecánica debida a los productos de degradación del iniciador, lo cual es preferido.

El fotosensibilizador anteriormente mencionado se puede utilizar con el mismo fin que el iniciador de polimerización. Se puede utilizar un tipo o dos o más tipos de fotosensibilizadores y se puede utilizar cualquier fotosensibilizador conocido, siempre que se puedan obtener los efectos de la presente invención. Dicho fotosensibilizador incluye, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-dietanolamina, ácido 4-dimetil-aminobenzoico metilo, ácido 4-dimetil aminobenzoico etilo, ácido 4-dimetil aminobenzoico amilo y 4-dimetilaminoacetofenona.

En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad del fotosensibilizador anteriormente mencionado es preferiblemente de 10 partes en masa o menos y más preferiblemente de 5 partes en masa o menos, con respecto a la cantidad total de 100 partes en masa de los componentes reactivos por rayos de energía activa anteriormente mencionados. Cuando la cantidad del fotosensibilizador es de 10 partes en masa o menos, se puede suprimir la disminución de la resistencia mecánica debido a la menor densidad de reticulación, lo cual es preferido.

Para el agente de adición anteriormente mencionado, se pueden utilizar diversos tipos de materiales para ser añadidos a una composición utilizada para una aplicación similar como un agente de adición, en la medida en que se puedan obtener los efectos de la presente invención. El agente de adición puede ser de un tipo o de dos o más tipos. Dicho agente de adición incluye cargas tales como fibra de vidrio, perlas de vidrio, sílice, alúmina, carbonato de calcio, óxido de cinc, óxido de titanio, mica, talco, caolín, óxido metálico, fibra metálica, hierro, plomo y polvo metálico; materiales de carbono tales como fibra de carbono, negro de carbono, plomo negro, nanotubo de carbono y fullerenos tales como C60 (rellenos y materiales de carbono se pueden denominar genéricamente "componentes inorgánicos"); agentes modificadores tales como inhibidor de la oxidación, estabilizante térmico, absorbedor de radiación ultravioleta, HALS, agente resistente a las huellas dactilares, agente hidrófilo de superficie, agente antiestático, agente que imparte deslizamiento, agente plastificante, agente de desmoldeo, agente antiespumante, agente de nivelación, agente antisedimentación, agente tensoactivo, agente que imparte tixotropía, lubricante, retardante de llama, agente auxiliar de combustión, inhibidor de polimerización, agente de carga, y agente de acoplamiento de silano, agentes colorantes tales como pigmento, compuesto colorante y ajustador de matiz; monómero, y/o su oligómero, o agente de curado, catalizador y aceleradores de curado que son necesarios para sintetizar un componente inorgánico.

En la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, la cantidad del agente de adición anteriormente mencionado es preferiblemente de 10 partes en masa o menos y más preferiblemente de 5 partes en masa o menos, con respecto a la cantidad total de 100 partes en masa de los componentes reactivos por rayos de energía activa anteriormente mencionados. Cuando la cantidad del agente de adición es de 10 partes en masa o menos, se puede suprimir la disminución de la resistencia mecánica debido a la menor densidad de reticulación, lo cual es preferido.

5 El disolvente anteriormente mencionado, por ejemplo, de acuerdo con un método de revestimiento para formar una película de revestimiento de la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se puede utilizar para ajustar la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención. Se puede utilizar un tipo o dos o más tipos de disolventes y se puede utilizar cualquier disolvente conocido siempre que se puedan obtener los efectos de la presente invención. Los disolventes preferidos incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, isopropanol, isobutanol, ciclohexano, metiletilcetona, y metilisobutilcetona. Se pueden utilizar normalmente 400 partes en masa o menos del disolvente con respecto a 100 partes en masa de la composición polimérica curable por radiación de energía activa.

15 Un método para incorporar un ingrediente opcional tal como el agente de adición antes mencionado para la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, no se limita específicamente, aunque se puede utilizar un método de mezclamiento y dispersión convencionalmente conocido. Con el fin de dispersar de manera segura los ingredientes opcionales anteriormente mencionados, se prefiere un procedimiento de dispersión que utiliza un dispositivo de dispersión. Específicamente, se pueden incluir, por ejemplo, el método de procesamiento que utiliza doble rodillo, triple rodillo, molino de perlas, molino de bolas, molino de arena, molino de guijarros, trómel, molino de arena, barrera de segmentos, mezcladora de tipo sol y planeta, dispersor de impulsor de alta velocidad, molino de piedra de alta velocidad, molino de impacto de alta velocidad, amasador, homogeneizador, y dispersante ultrasónico, etc.

25 La viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, se puede ajustar según se requiera de acuerdo con un aspecto de aplicación y uso de la composición, mientras que la viscosidad medida con un viscosímetro de tipo E (rotor 1°34' × R24) a 25° C es preferiblemente de 10 mPa·s o superior, más preferiblemente de 100 mPa·s o superior, asimismo es preferiblemente de 100.000 mPa·s o inferior, y más preferiblemente de 50.000 mPa·s o inferior en términos de manejo, revestimiento, conformado y moldeado 3D. La viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa se puede ajustar, por ejemplo, mediante el contenido del oligómero de uretano(met)acrilato, un tipo del ingrediente opcional anteriormente mencionado, y su proporción de mezcla, etc.

35 Como método de revestimiento de la composición polimérica curable por radiación de energía activa anteriormente mencionada, se puede aplicar un método conocido tal como método de revestimiento de tipo barra, método de aplicación, método de revestimiento de flujo de cortina, método de revestimiento con rodillo, método de pulverización, método de revestimiento por huecogrado, método de revestimiento por comas, método de rodillo inverso, método de revestimiento de tipo labio, método de revestimiento por boquilla, método de revestimiento por boquilla con ranura, método de revestimiento con por cuchilla de aire y método de revestimiento por inmersión, etc., aunque se prefieren el método de revestimiento por barra y el método de revestimiento por huecogrado.

45 La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, puede ser una película curada al aplicar rayos de energía activa a la misma.

50 Los rayos de energía activa que se utilizarán para curar la composición anterior incluyen rayos infrarrojos, rayos visibles, rayos ultravioletas, rayos X, rayos de electrones, rayos- α , rayos- β y rayos- γ , etc. Los rayos de electrones o los rayos ultravioleta son preferidos en términos de coste de equipo y productividad, mientras que, como fuente de luz son adecuados, equipo de irradiación de electrones, lámpara de mercurio de muy alta presión, lámpara de mercurio de alta presión, lámpara de mercurio de presión media, lámpara de mercurio de baja presión, lámpara de haluro metálico, láser de Ar, láser de He-Cd, láser de estado sólido, lámpara de xenón, lámpara de mercurio de inducción de alta frecuencia, o luz solar, etc.

55 El nivel de irradiancia de rayos de energía activa se puede seleccionar arbitrariamente de acuerdo con el tipo de rayo de energía activa, por ejemplo, cuando se cura por irradiación con rayos de electrones, se prefiere que el nivel de irradiancia sea de 1 a 10 Mrad. En caso de irradiación con rayos ultravioleta, se prefiere de 50 a 1.000 mJ/cm². Una atmósfera durante el curado puede ser de aire o un gas inerte como nitrógeno o argón. También se puede aplicar la irradiación en un espacio cerrado entre una película, vidrio y un molde metálico.

60 El espesor de la película de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención puede decidirse arbitrariamente de acuerdo con una aplicación deseada, aunque el límite inferior es preferiblemente de 1 μ m, más preferiblemente de 3 μ m, y de manera especialmente preferible de 5 μ m. Su límite superior es preferiblemente de 200 μ m, más preferiblemente de 100 μ m, de manera especialmente preferible de 50 μ m, y lo más preferible de 20 μ m. Cuando el espesor de la película es mayor de 1 μ m, su diseño y funcionalidad aparecen de manera excelente después de su procesamiento 3D, mientras que cuando

65

es menor de 200 μm , la capacidad de curado interno y la idoneidad del procesamiento 3D son excelentes, lo cual es preferido.

5 Además, se puede obtener un producto laminado que tiene una capa que consiste en la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención sobre un material base. El producto laminado relacionado con el segundo aspecto de la presente invención no se limita específicamente, a menos que tenga una capa que consista en la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, y una capa distinta del material base y de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención que se puede colocar entre el material base y la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, o se puede colocar en el exterior. El producto laminado anteriormente mencionado puede tener un material base y una pluralidad de capas de película curadas relacionadas con el segundo aspecto de la presente invención.

15 Como método para obtener un producto laminado relacionado con el segundo aspecto de la presente invención, se puede aplicar cualquier método conocido tal como el método de laminar todas las capas cuando no están curadas y luego curarlas mediante un rayo de energía activa, método de curado o revestimiento parcial de una capa inferior mediante un rayo de energía activa, aplicar una capa superior, y luego curarlas nuevamente mediante un rayo de energía activa, y método de aplicar cada capa sobre una película de liberación o una película base y luego pegar esas capas cuando no están curadas o parcialmente curadas, aunque se prefiere el método de curado por un rayo de energía activa cuando no están curadas, en términos de mayor adhesividad entre las capas. Como método de laminación sin estar curadas las capas se puede aplicar, sin limitación, un método conocido tal como la aplicación secuencial para aplicar una capa inferior y luego superponer una capa superior, y una aplicación simultánea de múltiples capas para aplicar dos o más capas al mismo tiempo desde una ranura múltiple.

25 El material base incluye poliéster tal como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, poliolefina tal como polipropileno y poliéster, y diversos tipos de materiales plásticos tales como nailon, policarbonato, resina de (met)acrilato, etc., o varias formas de productos tal como una plancha formada por metal

30 La película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención puede ser una película excelente en resistencia a la contaminación y dureza frente a un objeto de contaminación doméstica general tal como tinta y etanol, etc., mientras que el producto laminado relacionado con el segundo aspecto de la presente invención en el que se utiliza la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención como una película para varios tipos de materiales base puede ser una excelente en diseño y en su protección de superficie.

35 La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención puede proporcionar a la película curada flexibilidad que puede seguir durante la transformación de procesamiento en 3D, alargamiento de rotura, resistencia mecánica, resistencia a la contaminación y dureza juntas teniendo en cuenta el peso molecular entre los puntos de reticulación de red calculados.

40 Un valor del alargamiento de rotura de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, en el que la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención se corta en 10 mm de ancho, se realizó un ensayo de tracción utilizando un dispositivo Tensilon (fabricado por Oriented, co.ltd, Tensilon UTM-III-100) bajo condiciones de temperatura de 140° C, velocidad de tracción 50 mm/min, y la distancia entre las sujeciones de 50 mm, es preferiblemente del 50% o superior, más preferiblemente del 75% o superior, aún más preferiblemente del 100% o superior, y de manera especialmente preferible del 150% o más.

45 Un valor de la resistencia a la rotura de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, en el que la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención se corta en 10 mm de ancho, se realizó un ensayo de tracción utilizando un dispositivo Tensilon (fabricado por Orientec, co.ltd, Tensilon UTM-111-100) bajo condiciones de temperatura de 23° C, velocidad de tracción de 50 mm/min, y la distancia entre las sujeciones de 50 mm, es preferiblemente de 40 MPa o superior, más preferiblemente de 50 MPa o superior, y aún más preferiblemente de 60 MPa o superior.

50 Un valor de la elasticidad de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, en el que la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención se corta en 10 mm de ancho, se se realizó un ensayo de tracción utilizando un dispositivo Tensilon (fabricado por Orientec, co.ltd, Tensilon UTM-111-100) bajo condiciones de temperatura de 23° C, velocidad de tracción de 50 mm/min, y la distancia entre las sujeciones de 50 mm, es preferiblemente de 100 MPa o superior, más preferiblemente de 200 MPa o superior, más preferiblemente de 500 MPa o superior, especialmente preferiblemente 1,000 MPa o superior, y de manera especialmente preferible de 2.000 MPa o superior.

65

- 5 Un valor de la dureza por el método del lápiz de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, que se sometió a ensayo en un abrasímetro (fabricado por Shinto Scientific Co., Ltd. : amplificador de deformación dinámico Haydon 3K-34B) con un lápiz de dureza 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H (fabricado por Mitsubishi Pencil, Co. Ltd., número de producto UNI, inspeccionado por la Japan Pant Inspection and Testing Association, para el ensayo de rayado por lápiz) bajo condiciones de 23° C / 53% de HR a 1 Kgf (9,8 N) de carga a una velocidad de rayado de 25 mm/min para tracción en 1 cm, es preferiblemente HB o superior, más preferiblemente F o superior, y aún más preferiblemente H o superior.
- 10 La resistencia a la contaminación de la película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención se evalúa visualmente introduciendo 0,03 g de precipitación de etanol al 75% en masa, una tinta roja a base de agua (una tinta de cartucho fabricada por Pilot Corporation/red/IRF-12S-R) o una tinta azul a base de agua (una tinta de cartucho fabricada por Pilot Corporation/blue-black/IRF-12S-BB) (de aquí en adelante, puede denominarse generalmente "objeto contaminado") se pone en contacto con la película curada, se deja a temperatura ambiente (23° C) durante una hora para una precipitación de etanol al 75% en masa, mientras que durante 24 horas para una tinta roja o azul a base de agua, respectivamente, luego se limpia el objeto contaminado con un algodón absorbente que contiene agua. En este ensayo, la cantidad de objeto contaminado después de limpiarlo se prefiere que sea una cantidad extremadamente pequeña, y se prefiere aún más que sea demasiado pequeña para ser percibida visualmente.
- 15 La película curada relacionada con el segundo aspecto de la presente invención y el producto laminado relacionado con el segundo aspecto de la presente invención se puede utilizar como una película alternativa para pintura, y se puede aplicar eficazmente a un material de construcción para decoración interior y exterior, así como, a varios tipos de objetos en la industria automotriz y de electrónica del hogar.
- 20 En cuanto a la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, cuando la película curada se obtiene por curado, se puede obtener tanto una resistencia a la contaminación frente a un objeto doméstico general contaminado tal como tinta y etanol, etc., como una película curada excelente en dureza, y al utilizar la película curada como una película para varios tipos de materiales base, se puede obtener el diseño y su protección superficial.
- 25 La composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, puede proporcionar flexibilidad a la película curada que puede seguir durante la transformación por procesamiento 3D, alargamiento de rotura, resistencia mecánica, resistencia a la contaminación y dureza juntas que pueden seguir durante la transformación por procesamiento 3D teniendo en cuenta el peso molecular de los puntos de reticulación calculados. Se espera que la composición polimérica curable por radiación de energía activa relacionada con el segundo aspecto de la presente invención, sea capaz de producir fácilmente una lámina de resina de película delgada mediante la aplicación de una capa.
- 30 En lo sucesivo, la presente invención se describe adicionalmente mediante el uso de ejemplos y ejemplos comparativos.
- 35 En lo sucesivo, los métodos de evaluación para los valores de las propiedades físicas respectivas son los siguientes.
- 40 [Método de evaluación: policarbonato diol]
- [Peso molecular medio numérico]
El peso molecular medio numérico (Mn) se calcula diluyendo un producto en CDCl₃ y midiendo por ¹H-NMR (ADVANCE 400 fabricado por BRUKER) a 400 MHz para obtener su valor de integral.
- 45 [Distribución del peso molecular Mw/Mn]
La distribución del peso molecular se calcula obteniendo los valores de Mn y Mw en la conversión de poliestireno midiendo por GPC en las siguientes condiciones.
- 50 Equipo: Tosoh 8020 fabricado por Tosoh Corporation.
Columna: PLgel 3 um MIXED-E (7,5 mm I.D. × 30 cm L × 2 columnas)
Disolución de elución: THF (tetrahidrofurano)
Velocidad actual: 0.5 mL / min.
Temperatura de la columna: 40° C
- 55 Detector RI: RI (Equipo Tosoh 8020, incorporado)
- 60 [Cantidad de fenóxido terminal, cantidad de enlaces éter, cantidad de diol de materia prima, y cantidad de fenol]
Se calculan diluyendo un producto en CDCl₃ y midiendo por ¹H-NMR de 400 MHz (ADVANCE 400 fabricado por BRUKER) para obtener su valor integral de señal de cada componente. El límite de detección para esto es de 200 ppm como cantidad de fenóxido terminal frente al peso total de las muestras completas, 500 ppm como

peso del grupo éter, y 100 ppm para fenol, 0,1% en peso para isosorbida, y 200 ppm para o-dicloro benceno como un peso de dioles o fenoles de materia prima. La proporción de fenóxido terminal se calcula a partir de la relación de un valor integrado de un protón para un fenóxido terminal y un valor integrado de un protón para la totalidad de terminales (total de tres estructuras de estructura (A) de terminal de cadena molecular, estructura (B) de terminal de cadena molecular y fenóxido terminal), mientras que el límite de detección para el fenóxido terminal frente a la totalidad de terminales es del 0,05%.

[Cantidad remanente de carbonato de diéster]

10 La cantidad remanente de carbonato de diéster (carbonato de difenilo) se midió por análisis cuantitativo de GPC en las siguientes condiciones:

(Condiciones analíticas)

15 Columna: Tskgel G2000 H XL7,8 mm I.D × 30 cmL 4 columnas
 Disolución de elución: THF (tetrahidrofurano)
 Velocidad actual: 1.0 mL / min.
 Temperatura de la columna: 40° C
 Detector RI: RID-10A (Corporación Shimadzu)

20 Relación [(A)/(B), relación de terminales (A)/(B), relación de terminales (A) (I)]

Se calculan diluyendo un producto en CDCl_3 y midiendo por $^1\text{H-NMR}$ de 400 MHz (ADVANCE 400 fabricado por BRUKER) para obtener su valor integral. Su método de cálculo se describe a continuación.

25 Cada relación se obtiene a partir del siguiente valor de desplazamiento químico de integral en la tabla de NMR. El valor del desplazamiento químico puede diferir ligeramente de acuerdo con su composición, en cuyo caso el valor de la integral debe obtenerse arbitrariamente de forma diferente:

55. 22 a 4,98 ppm valor de integral = a
 54. 79 a 4,61 ppm valor de integral = b
 54. 61 a 4,47 ppm valor de integral = c
 30 53. 68 a 3,51 ppm valor de integral = d
 52. 73 a 2,66 ppm valor de integral = e
 51. 52 a 1,30 ppm valor de integral = f

35 La estructura (A) de un terminal de cadena molecular contiene dos tipos de isómeros, que se clasifican como "Terminal (A) 1" y "Terminal (A) 2", respectivamente. Una parte de estructura derivada de (A) en el policarbonato diol que no es el terminal se clasifica como "Intermedio (A)" del mismo modo, (B) se clasifica como "Terminal (B)" e "Intermedio (B)". Teniendo en cuenta el número respectivo de protones, cada número se calcula mediante la siguiente fórmula.

40 Terminal (A) 1 = b - e

Intermedio (A) = c - Terminal (A) 1

45 Terminal (A) 2 = a - Terminal (A) 1 - Intermedio (A) × 2

Terminal (B) = (d - e - Terminal (A) 1) / 2

Intermedio (B) = (f - Terminal (B) × 4) / 4

50 El número de cada fórmula estructural en una cadena molecular descrita en la fórmula (I) se representa de la siguiente manera:

El número de estructura de terminal de cadena molecular (A) = Terminal (A) 1 + Terminal (A) 2

55 El número total de estructuras de terminales de cadena molecular (A) y (B) = Terminal (A) 1 + Terminal (A) 2 + Terminal (B)

El número de estructuras (A) en una cadena molecular = Terminal (A) 1 + Terminal (A) 2 + Intermedio (A)

60 El número total de estructuras (A) y (B) en una cadena molecular = Terminal (A) 1 + Terminal (A) 2 + Intermedio (A) + Terminal (B) + Intermedio (B)

65 La relación de terminales (A) (I) se puede obtener aplicando los valores anteriores a la Fórmula (I).

[Valor APHA]

De acuerdo con la norma JIS K0071-1, se comparó y se midió con una disolución de referencia almacenada en un tubo de comparación de colores.

[Viscosidad]

5 Después de calentar un producto a 50° C, se realizó la medición utilizando un viscosímetro de tipo E (DV-II + PRO fabricado por BROOKFIELD, cono: CPE-52).

[Índice de hidroxilo]

10 Se midió y calculó el valor por el siguiente método. Se disolvieron 14 g de anhídrido ftálico en 100 ml de piridina para preparar un reactivo de ftalato. Se diluyeron de 1,50 a 1,60 g del policarbonato diol en 5 ml de este reactivo de ftalato para que reaccionaran durante una hora a 100° C. Después de esta reacción la disolución se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con 25 ml de disolvente mixto de THF/H₂O (75/25). Este disolvente se valoró utilizando hidróxido de sodio acuoso 1 N para obtener la cantidad del hidróxido de sodio acuoso que se había utilizado hasta que se detectó un punto de flexión (ensayo principal). Se realizó la misma valoración (ensayo en blanco) para un disolvente en el que se diluyeron 5 ml del reactivo de ftalato con 25 ml de disolvente mixto de THF/H₂O (75/25).

20 El índice de hidroxilo se obtuvo por la cantidad del hidróxido de sodio acuoso obtenido utilizando la siguiente fórmula. El peso molecular medio numérico se calculó a partir de este índice de hidroxilo.

[Fórmula matemática 4]

$$\text{índice de hidróxilo (mg - KOH/g)} = \{56,1 \times (B - A) \times f\} / S$$

A: volumen del hidróxido de sodio acuoso 1N requerido para la determinación titrimétrica en el ensayo principal (mL)

25 B: Volumen del hidróxido de sodio acuoso 1N requerido para la determinación titrimétrica en el ensayo en blanco (mL)

f: título de hidróxido de sodio acuoso 1N

S: Muestra (g)

30 [Número medio de grupos hidroxilo por molécula]

El valor se obtuvo mediante la siguiente fórmula.

Número medio de grupos hidroxilo por molécula

$$= \{(\text{peso molecular medio en número}) \times (\text{índice de hidroxilo})\} / \{1000 \times (\text{peso molecular KOH})\}$$

35 Para el peso molecular medio numérico, se usó un valor de medición de la ¹H-NMR antes mencionada, mientras que se usó un valor calculado a la valoración anteriormente mencionada para un índice de hidroxilo.

[Cantidad del catalizador]

40 Se midieron aproximadamente 0,1 g de un producto de policarbonato diol y se diluyeron en 4 ml de acetonitrilo. A continuación, se añadieron 20 ml de agua pura para precipitar el policarbonato diol y eliminar por filtración el policarbonato diol precipitado. A continuación, el disolvente filtrado se diluyó a una concentración predeterminada en agua pura para analizar su concentración de iones metálicos por análisis de cromatografía iónica. En este caso, la concentración de iones metálicos del acetonitrilo a utilizar como disolvente se midió como un valor en blanco, mientras que se restó un valor de la concentración de iones metálicos para el disolvente con el fin de obtener la concentración de iones metálicos para el producto policarbonato diol.

50 Las condiciones de medición se indican en la siguiente Tabla 1. La concentración de ion magnesio se obtuvo utilizando los resultados del análisis y las curvas estándar que se prepararon de antemano.

55

[Tabla 1]

	Catión
Analizador	Dionex Japón [DX-320]
	Chromatopac: Shimadzu Corporation [C-R7A]
Columna de separación	IonPac CS12A
Columna de guardia	IonPac CG12A
Caudal	1,0 mL/min
Cantidad de inyección	1,5 ml
Presión	960 - 990 psi
TEMP DEL HORNO	35° C
Intervalo de detección del detector	INTERVALO 200 μ S
Supresor	Valor actual de CSRS: 60 mA
Disolución de elución	Ácido metanosulfónico 20 mmol/L
Tiempo de retención	10,9 min

[Método de evaluación: poliuretano]

5

[Peso molecular]

Se usó el equipo GPC fabricado por Shimadze Corporation (Columna TSKgel SuperH2M-N, dimetilacetamida añadida con bromuro de litio como disolvente) para obtener el peso molecular medio numérico en términos de poliestireno estándar (Mn) como un peso molecular.

10

[Propiedad de tensión de la película]

Se midió el alargamiento de rotura por tracción y el módulo al 100% en una muestra de poliuretano de 10 mm de ancho, 100 mm de largo y aproximadamente 100 μ m de espesor utilizando un dispositivo de ensayo de tracción (fabricado por Orientec, co.ltd, Tensilon RTC - 1210A) de acuerdo con la norma JIS K6301. Se ejecutó en condiciones de la distancia entre sujeciones de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min, una temperatura de 23° C y una humedad relativa del 55%.

15

[Propiedad de fluencia de la película]

Se preparó una película de poliuretano con un espesor de 100 μ m, se cortó en forma de tira de 10 mm de ancho, se marcó una línea de referencia cada 50 mm para obtener una muestra. Se aplicó una carga de 1 MPa a esta muestra en una dirección longitudinal en condiciones de temperatura y humedad constantes de temperatura de 23° C y humedad relativa de 55% de HR, y la carga se eliminó después de 16 horas más tarde. Se midió la longitud de la línea de referencia (L mm) para obtener su propiedad de fluencia $((L-50) / 50) \times 100$ (%).

25

[Dureza al rayado de la película (método lápiz)]

Se preparó un poliuretano de 100 μ m de espesor, se unió cuidadosamente y se fijó sobre una superficie de espejo metálica para que no contuviera burbujas de aire con el fin de medir su valor de acuerdo con la norma JIS K-5600-5-4.

30

[Ensayo de resistencia a la fricción de la película]

Se preparó un poliuretano de 100 μ m de espesor y se fijó en un dispositivo de ensayo de fricción (tipo II, tipo Gakushin) para realizar hasta 500 reciprocaciones de ensayo de resistencia a la fricción bajo una carga de 4,9 N de acuerdo con la norma JIS L0849.

35

[Ensayo de velocidad de uretanización]

La reactividad de la uretanización del policarbonato diol obtenido se observó de la siguiente manera. Se disolvió PCD en N, N-dimetilformamida (en lo sucesivo "DMF") y se añadieron 0,98 veces de diisocianato de difenilmetano (en lo sucesivo "MDI") a una temperatura predeterminada frente a una cantidad equivalente en moles del policarbonato diol añadido, que se estimó a partir del índice de OH del policarbonato diol. Luego, se

40

obtuvo un valor de carga (par de torsión) que fue un cambio de una carga de motor agitado (unidad: V) cuando se mantuvo la agitación de la disolución a 100 rpm. El par de lectura fue un valor al que se restó el valor antes de la adición de MDI. Para el motor, se utilizó un agitador MAZERA Z-1210 fabricado por TOKYO RIKAKIKAI CO. Ltd. Se usó un matraz separable de 500 ml como reactor de polimerización, y se utilizaron como alas de agitación, cuatro alas que combinaban dos tipos de anclaje. Los reactores, etc., que se iban a utilizar, se lavaron bien y se secaron, y se colocaron cuidadosamente para que no entraran en contacto con el aire durante una serie de operaciones tanto como fuera posible, en condiciones de circulación de nitrógeno o encapsulación. Un límite de detección del valor de carga del motor fue de 5 V. Cuando el valor de carga del motor superó aproximadamente 2 V, la viscosidad de la disolución de polimerización fue demasiado alta, mientras que la disolución de polimerización no regresó a su estado original por gravedad después de cizallamiento con ala de agitación y se produjo parcialmente una centrifugación libre, lo que no dio como resultado una medición correcta del valor de carga del motor.

[Método de evaluación: oligómero de uretano(met)acrilato]

[Método de cálculo del peso molecular promedio en número]

El oligómero de uretano(met)acrilato de ejemplos y experimentos de referencia contiene tres tipos de componentes de poliisocianato, policarbonato diol e hidroxialquil(met)acrilato como sus unidades estructurales. Estas unidades estructurales se formaron con sus pesos moleculares de componentes mantenidos en el oligómero de uretano(met)acrilato, por lo que, en los ejemplos y experimentos de referencia, el peso molecular medio del oligómero de uretano(met)acrilato se calcula por el total de productos de esas relaciones en moles de componentes y pesos moleculares hasta que se genere el oligómero de uretano(met)acrilato.

[Medición del peso molecular medio en número por GPC]

Mediante el uso de GPC ("HLC-8120 GPC" fabricado por TOSOH Corporation), THF como disolvente, poliestireno como muestra estándar, y TSKgel superH1000 + H2000 + H3000 como columna, se midió el peso molecular medio numérico del oligómero de uretano(met)acrilato a la velocidad de envío de la disolución a 0,5 ml/min y la temperatura del horno de columna de 40° C.

[Cálculo del peso molecular de los puntos de reticulación calculados]

Como el grupo reactivo para un hidroxialquil(met)acrilato en un prepolímero de oligómero de uretano acrilato es un grupo isocianato en ambos terminales del prepolímero, y el hidroxialquil(met)acrilato unido a ambos terminales del prepolímero mediante un enlace de uretano se agrega mediante polimerización por radicales, por lo que los puntos de reticulación del oligómero de uretano-acrilato en la composición son grupos (met)acrilato localizados en ambos terminales del oligómero de uretano(met)acrilato.

Por lo tanto, la composición polimérica curable por radiación de energía activa antes mencionada es una composición de sistema único de compuesto bifuncional (multifuncional) en los siguientes ejemplos y experimentos de referencia. En consecuencia, el peso molecular de los puntos de reticulación calculados en esos ejemplos y experimentos de referencia se obtuvieron mediante la siguiente fórmula.

[Fórmula matemática 5]

$$\frac{\text{(Peso molecular medio numérico del oligómero de uretano(met)acrilato)}}{\text{Número de puntos de reticulacion en el oligómero de uretano(met)acrilato}} \times 2$$

[Viscosidad]

Mediante el uso de 1,2 g de una composición polimérica curable por radiación de energía activa, se midió la viscosidad mediante un viscosímetro tipo E ("TVE-20H" fabricado por TOKYO KEIKI Inc.) con ajustes de intervalo de rotación de 10rpm, rotor 1° 34' × R24, a 25° C.

[Propiedad mecánica de una película curada]

Se cortó una película curada a 10 mm de ancho, se realizó el ensayo de tracción utilizando un dispositivo de ensayo de tracción Tensilon (fabricado por Orientec, Co. Ltd., Tensilon UTM-III-100) en condiciones de temperatura de 23° C, humedad relativa del 53%, velocidad de tracción 50 mm/min, y la distancia entre las sujeciones de 50 mm para medir el alargamiento de rotura, la resistencia a la rotura y la elasticidad de tracción.

[Resistencia a la contaminación de una película curada]

Se introdujeron 0,03 g de una tinta negra a base de aceite, una tinta roja a base de aceite, una tinta azul a base de agua (una tinta de cartucho fabricada por Pilot Corporation/blue-black/IRF-12S-BB), una tinta roja a base de agua (una tinta de cartucho fabricada por Pilot Corporation/red/IRF-12S-R), una disolución acuosa de HCl al 10% en masa, o una disolución acuosa de NaOH al 10% en masa (en lo sucesivo, referido como "objeto contaminado") para poner en contacto con una película curada, se dejó a temperatura ambiente (23° C) durante 24 horas, respectivamente, y luego se limpió el objeto contaminado con un algodón absorbente que

contenía IPA para la tinta negra a base de aceite y la tinta roja a base de aceite, se limpió con un algodón absorbente que contenía agua para la tinta azul a base de agua, la tinta roja a base de agua, la disolución acuosa al 10% en masa de HCl o la disolución acuosa al 10% en masa de NaOH, para evaluar visualmente su contaminación. El patrón de evaluación fue el siguiente;

5

- : El objeto contaminado se pudo limpiar por completo.
- △: Quedó una pequeña cantidad de objetos contaminados.
- ×: Quedó una cantidad sustancial de objetos contaminados.

10 [Dureza de tipo lápiz de una película curada]

La dureza se determinó por ensayo en un abrasímetro (fabricado por Shinto Scientific Co., Ltd.: Amplificador de deformación dinámico Haydon 3K-34B) con un lápiz de dureza 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H (fabricado por Mitsubishi Pencil, Co. Ltd., número de producto UNI, inspeccionado por la Japan Pant Inspection and Testing Association, para el ensayo de rayado por lápiz) en condiciones de 23° C / 53% de HR. Se fijó un lápiz de dureza 6B al dispositivo de ensayo de abrasión y la muestra se estiró en 1 cm a una carga de 1 Kg (9,8 N) de rayado de 25 mm/min para verificar visualmente si se pudo reconocer alguna evidencia de tracción o no. Cuando no se encontró ninguna evidencia, el lápiz se reemplazó por un lápiz de un nivel mayor, y luego se repitió una operación similar para descubrir la mayor dureza al rayado por lápiz, de la cual no se encontraron evidencias.

20

[Ejemplo experimental 1-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 195,9 g, isosorbida: 242,3 g, carbonato de difenilo: 658,2 g, y acetato de magnesio: 4,3 mg en un matraz separable de vidrio de 1 L, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se llevó a cabo la sustitución del gas nitrógeno. El contenido se calentó hasta 160° C a su temperatura interna para su disolución y para una reacción de una hora. Luego, la presión se redujo a 0,27 kPa gradualmente en dos horas para destilar y eliminar el fenol y el diol sin reaccionar durante la reacción. A continuación, se realizó un barrido de gas nitrógeno a 180° C y 2,7 kPa durante 45 minutos para destilar y eliminar el fenol y el diol sin reaccionar durante la reacción. Se añadieron 400 g de o-diclorobenceno y la presión se mantuvo a 0,27 kPa y 130° C durante 2 horas para la reacción, luego se barrió con nitrógeno gaseoso durante 2 horas a 2,7 kPa para eliminar el fenol y elevar su grado de polimerización de policarbonato diol. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 488,8 g.

25

30

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido del índice de hidroxilo del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.940, la distribución de peso molecular (Mw/Mn) fue de 1,96, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 49/51, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 73/27, y la relación de terminales (A) (I) que se calculó por lo anteriormente mencionado (I) fue de 1.46.

35

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue un sólido transparente a temperatura ambiente. La cantidad de isosorbida diol bruto fue del 0,6% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,00% en peso, mientras que el terminal de fenóxido fue del 2% de terminales completos, y no se detectó ningún polímero que contuviera un enlace éter distinto de esqueleto de isosorbida y o-diclorobenceno. El resto del carbonato de difenilo fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

40

45 [Ejemplo experimental 2-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 293,9 g, isosorbida: 121,2 g, carbonato de difenilo: 658,2 g, acetato de magnesio tetrahidratado: 4,3 mg en un matraz separable de vidrio de 1 L, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se llevó a cabo la sustitución del gas nitrógeno. El contenido se calentó a 160° C a su temperatura interna para su disolución y para una reacción de una hora. Luego, la presión se redujo a 0,27 kPa gradualmente en dos horas para destilar y eliminar el fenol y el diol sin reaccionar durante la reacción. A continuación, se realizó un barrido con nitrógeno gaseoso a 180° C y 2,7 kPa durante 15 minutos para destilar y eliminar el fenol y el diol sin reaccionar durante la reacción. Se añadieron 400 g de o-diclorobenceno y la presión se mantuvo a 0,27 kPa y 130° C durante 5 horas para la reacción, luego se purgó con nitrógeno gaseoso durante 13 horas a 2,7 kPa para eliminar el fenol y elevar su grado de polimerización de policarbonato diol. El producto policarbonato diol obtenido fue de 454,2 g.

50

55

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del índice de hidroxilo del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 2.100, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) fue de 1,96, la relación (A)/(B) fue de 24/76, La relación de terminales (A)/(B) fue de 62/38, y la relación de terminales (A) (I) fue de 2,58.

60

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue un líquido viscoso a temperatura ambiente y se reconoció la fluidez. La viscosidad (50° C) fue de 24 Pa·s. La cantidad de isosorbida diol bruto fue del 0,5% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida, fenol y o-diclorobenceno. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

65

[Ejemplo experimental 3-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 218,5 g, isosorbida: 264,4 g, un carbonato de difenilo: 620,0 g, y acetato de magnesio tetrahidratado: 4,7 mg en un matraz separable de vidrio de 1 L, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó a 160° C a su temperatura interna para su disolución y para una reacción de una hora. Luego, la presión se redujo a 0,27 kPa gradualmente en dos horas para destilar y eliminar el fenol y el diol sin reaccionar durante la reacción. A continuación, se realizó un barrido con nitrógeno gaseoso durante 1,5 horas a 160° C, y 0,27 kPa para eliminar el fenol y el diol sin reaccionar. A continuación, se realizó el barrido durante 4 horas a 110° C con la presión mantenida a 0,27 kPa para eliminar el fenol. El producto policarbonato diol obtenido fue de 520,5 g.

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del índice de hidroxilo del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 880, relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 49/51, la relación de terminales (relación de terminales A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 60/40, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,22.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. La cantidad de isosorbida diol en bruto fue de 2,0% en peso, la cantidad de fenol fue de 0,06% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El resto del carbonato de difenilo fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 4-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 202,4 g, isosorbida: 750,9 g, carbonato de difenilo: 1.046,8 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 73 mg) en matraz separable de vidrio de 5 L, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 30° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y disolvió, la presión se redujo a 5,33 kPa en 5 min para hacer reaccionar el contenido durante 240 min a 5,33 kPa por destilación y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 120 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 80 min, para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. Finalmente, el fenol y el diol sin reaccionar se destilaron y eliminaron a 0,40 kPa durante 40 min a 160° C. El producto policarbonato diol obtenido fue de 989,2 g.

Se llevó a cabo una destilación de película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min. (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del índice de hidroxilo del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol después de esta destilación de película delgada fue de 900, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 76/24, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 91/9, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,20.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido después de esta destilación de película delgada fue un sólido amarillo claro a temperatura ambiente. La cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 2,5% en peso, y no se detectó ningún fenol, ni ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El resto del carbonato de difenilo fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 1-2]

Se introdujeron 78,3 g del policarbonato diol que se produjo en el Ejemplo experimental 1-1, se precalentó hasta un punto de fusión (por ejemplo, 120° C) o más, se introdujo en un matraz separable de 1 L, se sumergió el matraz en un baño de aceite a 55° C para calentarlo y se añadió dimetilformamida (DMF) para disolverlo. Se inició una agitación a aproximadamente 100 rpm, se añadió 1,4-butanodiol: 3,6 g y se dejó caer estearato de estaño: 0,014 g. Luego, se dejó caer diisocianato de difenilmetano (MDI): 19,8 g a una velocidad en la cual la temperatura del líquido no excedió los 70° C. El MDI se dejó caer poco a poco hasta alcanzar 2,6 g y hasta que el peso molecular medio ponderal fuera superior a 150.000 medido por GPC para obtener una disolución de poliuretano cuya concentración de sólidos fue del 30% en peso. Esta disolución de poliuretano se aplicó sobre una película de polietileno con un espesor de película uniforme mediante una rasqueta y se secó mediante un secador para obtener una película de poliuretano.

Cuando se midieron las propiedades físicas de esta película, su alargamiento de rotura por tracción fue del 215% y el módulo al 100% fue de 53 MPa. La propiedad de fluencia de esta película fue del 2%, la dureza al rayado (método del lápiz) fue de 2B a B, el ensayo de resistencia a la fricción no reveló ninguna diferencia superficial especial después de 500 reciprocaciones, y la relación de reducción de peso fue del 1%.

[Ejemplo experimental 2-2] (ejemplo de referencia)

En lugar del policarbonato diol obtenido en el Ejemplo experimental 1-1, se utilizó el policarbonato diol que se preparó en el Ejemplo experimental 2-1 y otros son los mismos que en el Ejemplo experimental 1-2 para la reacción con el fin de obtener un poliuretano cuya concentración de sólidos fuese del 30% en peso. Esta disolución de poliuretano se aplicó sobre una película de polietileno con un espesor de película uniforme mediante una rasqueta y se secó mediante un secador para obtener una película de poliuretano.

Cuando se midieron las propiedades físicas de esta película, su alargamiento de rotura por tracción fue del 324% y el módulo al 100% fue de 13 MPa. La propiedad de fluencia de esta película fue del 15%, la dureza al rayado (método del lápiz) fue 6B, se observó rayado en su superficie. El ensayo de resistencia a la fricción no reveló ninguna diferencia superficial especial después de 500 reciprocaciones, y la relación de reducción de peso fue del 0,3%.

[Ejemplo experimental de referencia 1-2]

En lugar del policarbonato diol fabricado en el Ejemplo experimental 1-1, se utilizó un policarbonato diol (Duranol T6002, el peso molecular medio numérico: 1.986, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation): 523 g y otros que son los mismos que en el Ejemplo experimental 1-2 para la reacción con el fin de obtener un poliuretano cuya concentración de sólidos fue del 30% en peso. Esta disolución de poliuretano se aplicó sobre una película de polietileno con un espesor de película uniforme mediante una rasqueta y se secó mediante un secador para obtener una película de poliuretano.

Cuando se midieron estas propiedades físicas de la película, su alargamiento de rotura por tracción fue del 580% y el módulo al 100% fue de 2,6 MPa. La propiedad de fluencia de esta película fue del 6%, la dureza al rayado (método de Lápiz) fue de 6B, y se observó rayado en su superficie. El ensayo de resistencia a la fricción no reveló ninguna diferencia superficial especial después de 100 reciprocaciones, y se tuvo que detener el ensayo.

[Análisis acerca de la película de poliuretano]

La Tabla 2 indica las propiedades físicas del producto policarbonato diol obtenido en los ejemplos experimentales 1-1 y 2-1 antes mencionados, y las propiedades físicas de la película de poliuretano obtenida utilizando esos productos de policarbonato diol en los ejemplos experimentales 1-2 y 2-2, antes mencionados.

[Tabla 2]

Nº de ejemplo experimental/Nº de referencia de ejemplo experimental		Ejemplo 1 Ejemplo experimental 1-1	Ejemplo 2 Ejemplo experimental 2-1	Ejemplo comparativo 1 -
Diol de materia prima [% en moles]	16 HD	50	75	-
	ISB	50	25	-
Propiedad física del policarbonato diol	Peso molecular (índice de OH)	1.940	2.100	-
	Aspecto	Sólido transparente	Líquido viscoso	-
Nº de ejemplo experimental/Nº de referencia de ejemplo experimental		Ejemplo experimental 1-2	Ejemplo experimental 2-2	Ejemplo experimental de referencia 1-2
Propiedad física de la película de poliuretano	Alargamiento de rotura por tracción [%]	215	324	580
	Módulo al 100% [MPa]	53	13	2,6
	Propiedad de fluencia [%]	2	15	6
	Dureza al rayado por lápiz	2B - B	6 B	6 B

Como resulta evidente de los ejemplos 1 y 2, la película de poliuretano creada con el policarbonato diol obtenido utilizando isosorbida y 1, 6-hexanodiol como diol de materia prima indica un alto módulo al 100%, y también se indica una alta resistencia a la fricción en un ensayo de resistencia a la fricción, en el que la superficie casi no cambia después de 500 reciprocaciones. En particular, el Ejemplo 1 con alta relación ISB indica una alta dureza al rayado por lápiz de 2B a B.

Por otro lado, como se desprende del Ejemplo comparativo 1, la película de poliuretano producida con el policarbonato diol obtenido utilizando únicamente 1,6-hexanodiol como diol de materia prima, indica una

resistencia y una dureza menores que cuando se utiliza el policarbonato diol producido por isosorbida, y en un ensayo de resistencia a la fricción se observó un daño sustancial en su superficie después de 100 reciprocaciones, y se tuvo que detener el ensayo.

5 [Ejemplo experimental 1-3]

Se introdujeron en un matraz de cuatro salidas provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de goteo, y un termómetro, 119 g de diisocianato de isoforona como poliisocianato, y 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 como un policarbonato diol y 273 g de metiletilcetona, y se llevó a cabo la reacción calentando la mezcla a 80° C en un baño de aceite durante 9 horas. Después de la reacción, se enfrió a 60° C; luego se añadieron 0,21 g de dilaurato de dioctilestano, 0,35 g de metilhidroquinona, y 27 g de metiletilcetona; y se dejaron caer 62 g de hidroxietil-acrilato como hidroxialquil(met)acrilato para iniciar la reacción. La reacción se ejecutó durante 10 horas mientras se calentó a 70° C en un baño de aceite para revisar el progreso de la reacción con la disminución del pico derivado del grupo isocianato (NCO) por espectro de absorción de infrarrojos (puede abreviarse como IR), mientras que su punto final de reacción se confirmó en su desaparición para obtener el oligómero de uretano(met)acrilato 1. La disolución de oligómero de uretano(met)acrilato 1 obtenida por esta vía fue una composición polimérica curable por radiación de energía activa 1.

La composición polimérica curable por radiación de energía activa 1 obtenida, tuvo un peso molecular de puntos de reticulación calculados de 2.620. El oligómero de uretano(met)acrilato 1 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 2.570. Además, la cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato 1 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa 1 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa 1 fue del 2.260 mPa.s.

25 A continuación, la composición polimérica curable por radiación de energía activa 1 obtenida, se aplicó sobre una película de tereftalato de polietileno mediante un aplicador para formar una película revestida, se secó durante un minuto a 60° C, se utilizó un aparato de irradiación de electrones (CB175, EYE GRAPHICS CO., LTD.) para irradiar la película revestida seca con un haz de electrones, bajo la condición de una tensión de aceleración de 165 kV y una dosis de exposición de 5 Mrad para formar una película curada 1. Luego, la película curada 1 se deslaminó de la película de tereftalato de polietileno para obtener la película curada 1 con un espesor de película de 50 µm. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la resistencia a la contaminación, la resistencia a la abrasión y la dureza al rayado por lápiz sobre la película curada 1 obtenida. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

35 [Ejemplo experimental 2-3]

Aunque el diisocianato de isoforona se cambió de 119 g a 112 g, los 519 g de policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 se cambiaron por los 530 g de policarbonato diol del Ejemplo experimental 2-1, se cambió la metiletilcetona de 273 g a 275 g, se cambió la metiletilcetona de 27 g a 25 g, se cambió el acrilato de hidroxietilo de 62 g a 59 g, dejando otras condiciones iguales que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato 2, así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa 2, que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato 2.

La composición polimérica curable por radiación de energía activa 2 obtenida, tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 2.780. El oligómero de uretano(met)acrilato 2 obtenido por el GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 2.870. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato 2 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa 2 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa 2 fue de 2.720 mPa.s.

Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa 2 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada 2. Se evaluaron las propiedades mecánicas, resistencia a la contaminación, resistencia a la abrasión y dureza al rayado por lápiz sobre la película curada obtenida 2. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

55 [Ejemplo experimental 3-3]

El diisocianato de isoforona se cambió de 119 g a 200 g, se cambiaron 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 396 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 3-1, se cambió una metiletilcetona de 273 g a 255 g, se incrementó una la metiletilcetona de 27 g a 45 g, se cambió un hidroxietil-acrilato de 62 g a 104 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3, para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato 3 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa 3 que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato 3.

La composición polimérica curable por radiación de energía activa 3 obtenida, tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 1.550. Además, el oligómero de uretano(met)acrilato 3 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 1.690. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato 3

en la composición polimérica curable por radiación de energía activa 3 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa 3 fue de 1.190 mPa.s.

5 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa 3 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada 3. Se evaluaron las propiedades mecánicas, resistencia a la contaminación, resistencia a la abrasión, y dureza al rayado de lápiz sobre la película curada obtenida 3. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

10 [Ejemplo experimental 4-3]

15 Se cambió el diisocianato de isoforona de 119 g a 197 g, se cambiaron 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 400 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 4-1, se cambió la metiletilcetona de 273 g a 256 g, se cambió la metiletilcetona de 27 g a 44 g, se cambió el hidroxietil-acrilato de 62 g a 103 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener el oligómero de uretano(met)acrilato 4 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa 4 que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato 4.

20 La composición de polímero curable por radiación de energía activa 4 obtenida, tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 1.570. El oligómero de uretano(met)acrilato 4 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 1.670. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato 4 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa 4 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa 4 fue de 9.540 mPa.s.

25 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa 4 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada 4. Se evaluaron las propiedades mecánicas, resistencia a la contaminación, resistencia a la abrasión y dureza al rayado de lápiz sobre la película curada obtenida 4. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

30 [Ejemplo experimental de referencia 2-3]

35 Se cambió el diisocianato de isoforona de 119 g a 116 g, se cambiaron 519 g de policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 523 g de policarbonato diol (Duranol T 5652, peso molecular medio numérico: 2.000, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation), se cambió la metiletilcetona que se añadió antes de la reacción de generación del prepolímero de 273 g a 274 g, se cambió la metiletilcetona que se añadió después de la reacción de generación del prepolímero de 27 g a 26 g, se cambió el hidroxietil-acrilato de 62 g a 61 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato C1 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa C1 que fue una disolución de uretano(met)acrilato C1.

40 La composición polimérica curable por radiación de energía activa obtenida C1 tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 2.680. El oligómero de uretano(met)acrilato C1 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 2.870. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato C1 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa C1 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa 1 fue de 1.390 mPa.s.

45 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa C1 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada C1. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la resistencia a la contaminación, la resistencia a la abrasión y la dureza al rayado de lápiz sobre la película curada C1 obtenida. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

50 [Ejemplo experimental de referencia 3-3]

55 Se cambió el diisocianato de isoforona de 119 g a 117 g, Se cambiaron 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 523 g del policarbonato diol (Kuraray polyol C-2050, peso molecular medio en número: 1.990, fabricado por KURARAY CO., LTD.), se cambió la metiletilcetona que se añadió antes de la reacción de generación del prepolímero de 273 g a 274 g, se cambió la metiletilcetona que se añadió después de la reacción de generación del prepolímero de 27 g a 26 g, se cambió el hidroxietil-acrilato de 62 g a 61 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato C2 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa C2 que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato C2.

60 La composición polimérica curable por radiación de energía activa C2 obtenida, tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 2.670. El oligómero de uretano(met)acrilato C2 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 2.600. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato C2 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa C2 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa C2 fue de 890 mPa.s.

65

5 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa C2 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada C2. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la resistencia a la contaminación, la resistencia a la abrasión y la dureza al rayado de lápiz sobre la película C2 obtenida. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo experimental de referencia 4-3]

10 Se cambió el diisocianato de isoforona de 119 g a 115 g, se cambiaron 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 525 g del policarbonato diol (Nipporan 980N, peso molecular medio numérico: 2.030, fabricado por NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.), se cambió la metiletilcetona que se añadió antes de la reacción de generación del prepolímero de 273 g a 274 g, se cambió la metiletilcetona que se añadió después de la reacción de generación del prepolímero de 27 g a 26 g, se cambió el acrilato de hidroxietilo de 62 g a 60 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato C3 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa C3 que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato C3.

20 La composición polimérica curable por radiación de energía activa C3 obtenida, tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 2.710. El oligómero de uretano(met)acrilato C3 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 2.820. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato C3 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa C3 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa C3 fue de 1.560 mPa.s.

25 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa C3 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada C3. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la resistencia a la contaminación, la resistencia a la abrasión, y la dureza al rayado de lápiz sobre la película C3 obtenida. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

30 [Ejemplo experimental de referencia 5-3]

35 Se cambió el diisocianato de isoforona de 119 g a 195 g, se cambiaron 519 g del policarbonato diol del Ejemplo experimental 1-1 por 404 g del policarbonato diol (ETERNACOL UM-90 (1/1), peso molecular medio numérico: 920, fabricado por Ube Industries, Ltd.), se cambió la metiletilcetona que se añadió antes de la reacción de generación del prepolímero de 273 g a 256 g, se cambió la metiletilcetona que se añadió después de la reacción de generación del prepolímero de 27 g a 44 g, se cambió el acrilato de hidroxietilo de 62 g a 102 g, pero las demás condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener un oligómero de uretano(met)acrilato C4 así como una composición polimérica curable por radiación de energía activa C4 que fue una disolución de oligómero de uretano(met)acrilato C4.

40 La composición polimérica curable por radiación de energía activa obtenida tuvo un peso molecular entre puntos de reticulación de red calculados de 1.600. El oligómero de uretano(met)acrilato C4 obtenido por GPC tuvo un peso molecular medio numérico de 1.840. La cantidad del oligómero de uretano(met)acrilato C4 en la composición polimérica curable por radiación de energía activa C4 fue del 70% en masa, y la viscosidad de la composición polimérica curable por radiación de energía activa C4 fue de 750 mPa.s.

45 Por lo tanto, excepto por utilizar la composición polimérica curable por radiación de energía activa C4 obtenida según lo anterior, sus condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo experimental 1-3 para obtener una película curada C4. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la resistencia a la contaminación, la resistencia a la abrasión, y la dureza al rayado de lápiz sobre la película C4 obtenida. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.

50

[Tabla 3]

		Ejemplo experimental 1-3	Ejemplo experimental 2-3	Ejemplo experimental 3-3	Ejemplo experimental 4-3	Ejemplo experimental de referencia 2-3	Ejemplo experimental de referencia 3-3	Ejemplo experimental de referencia 4-3	Ejemplo experimental de referencia 5-3		
diómero de uretano-acrilato (relación en masa)	a-1	Diisocianato de isoflona (peso molecular medio numérico 222) Ejemplo experimental 1-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 1.940/índice OH 57,82)	119	112	200	197	116	117	115	195	
	a-2	Ejemplo experimental 2-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.100/índice OH 53,5)		530							
		Ejemplo experimental 3-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 880/índice OH 127)			398						
		Ejemplo experimental 4-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 900/índice OH 125)				400					
	a-3	T5652 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.000/índice OH 56,1) (valor analizado proporcionado por el fabricante)	62	59	104	103	61	61	60	102	
	a-4	C-2050 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 1.990/índice OH 56,5) (valor analizado proporcionado por el fabricante)					523	523			
		980N (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.030/índice OH 55,4) (valor analizado proporcionado por el fabricante)							525		
		UM-90 (1/1) (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 920/índice OH 122,7) (valor analizado proporcionado por el fabricante)								404	
	diómero de uretano-acrilato (relación en masa)	a-1	Diisocianato de isoflona (peso molecular medio numérico 222) Ejemplo experimental 1-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 1.940/índice OH 57,82)	2	2	2	2	2	2	2	2
		a-2	Ejemplo experimental 2-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.100/índice OH 53,5)		1						
			Ejemplo experimental 3-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 880/índice OH 127)			1					
			Ejemplo experimental 4-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 900/índice OH 125)				1				
a-3		Diisocianato de isoflona (peso molecular medio numérico 222) Ejemplo experimental 1-1 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 1.940/índice OH 57,82)	2	2	2	2	2	2	2	2	
a-4		T5652 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.000/índice OH 56,1) (valor analizado proporcionado por el fabricante)					1				
		C-2050 (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 1.990/índice OH 56,5) (valor analizado proporcionado por el fabricante)						1			
		980N (policarbonato poliol) (calculado con el peso molecular medio numérico 2.030/índice OH 55,4) (valor analizado proporcionado por el fabricante)							1		
Oligómero de uretano-acrilato		El peso molecular medio numérico calculado	2.620	2.780	1.550	1.570	2.680	2.670	2.710	1.600	
		El peso molecular medio numérico medido por GPC	2.570	2.670	1.690	1.670	2.670	2.600	2.620	1.840	
Composición polimérica curable por rayo de energía activa		Contenido de diómero de uretano/acrilato [% en masa]	70	70	70	70	70	70	70	70	
		Viscosidad [mPa.s/20°C]	2.620	2.780	1.550	1.570	2.680	2.670	2.710	1.600	
Película curada	Propiedades mecánicas	Alineamiento de fractura por tracción [%]	110	150	5	5	110	90	120	80	
		Resistencia a la fractura por tracción [MPa]	60	60	50	60	10	10	20	30	
		Elasticidad por tracción [MPa]	2.020	140	2.010	2.110	10	12	10	100	
	Resistencia a la contaminación	Tinta negra a base de aceite (r.l.x dejada como estaba durante 24 h, luego se limpió con IPA)	x	x	o	o	x	x	x	Δ	
		Tinta roja a base de aceite (r.l.x dejada como estaba durante 24 h, luego se limpió con IPA)	x	Δ	o	o	x	x	x	Δ	
		Tinta azul a base de agua (r.l.x dejada con cubierta durante 24 h, luego se limpió con un paño húmedo)	Δ	x	o	o	x	x	x	Δ	
		Tinta roja a base de agua (r.l.x dejada con cubierta durante 24 h, luego se limpió con un paño húmedo)	o	x	o	o	x	x	x	Δ	
		Disolución de HCL al 10% en peso (r.l.x dejada con cubierta durante 24 h, luego se limpió con un paño húmedo)	o	o	o	o	o	o	o	o	
		Disolución de NaOH al 10% en peso (r.l.x dejada con cubierta durante 24 h, luego se limpió con un paño húmedo)	o	o	o	o	o	o	o	o	
		Dureza al rayado por el método del lápiz	HB	3B	H	H	5B	3B	6B	F	

Relación en masa de unidad constitucional de un polioli en un policarbonato polioli, índice de OH de un polioli en un policarbonato polioli, y el peso molecular medio numérico de un polioli en un policarbonato polioli se indican en la Tabla 4. Los pesos moleculares medios numéricos de T5652, C-2050, 980N y UM-90 (1/1) son valores en sus folletos.

[Tabla 4]

		Ejemplo experimental 1-3	Ejemplo experimental 2-3	Ejemplo experimental 3-3	Ejemplo experimental 4-3	Ejemplo experimental de referencia 2-3	Ejemplo experimental de referencia 3-3	Ejemplo experimental de referencia 4-3	Ejemplo experimental de referencia 5-3
Unidad constitucional de policarbonato polioli: glicol de materia prima (relación en peso)	Isosorbida	50	25	50	75	0	0	0	0
	Ciclohexanodimetanol	0	0	0	0	0	0	0	50
	1,5-pentandiol	0	0	0	0	0	0	0	0
	3-metilpentandiol	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,6-hexanodiol	50	75	50	25	50	50	100	50
Índice de OH [mgKOH/g]	57,52	53,5	127,7	125	56,1	56,5	55,4	122,7	
Peso molecular medio numérico	1.940	2.100	880	900	2.000	1.990	2.030	920	
El número medio de grupos hidroxilo por una molécula	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	

[Consideración de una película curada]

La Tabla 5 indica las propiedades físicas de los productos de policarbonato diol obtenidos en los ejemplos experimentales 1-1, 2-1, 3-1, y 4-1 anteriormente mencionados y las propiedades físicas de las películas de poliuretano obtenidas utilizando esos productos de policarbonato diol en los ejemplos experimentales 1-3, 2-3, 3-3, y 4-3. anteriormente mencionados

[Tabla 5]

		Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia	Ejemplo 3	Ejemplo experimental 1-1	Ejemplo experimental 2-1	Ejemplo experimental 3-1	Ejemplo experimental 4-1	-	-	-	-
	Diel de	50	75	50	25	-	-	-	-
Propiedades físicas del policarbonato diol	16 HD	50	75	50	25	-	-	-	-
	15B	50	25	50	75	-	-	-	-
Peso molecular (índice-OH)	1.940	2.100	880	900	-	-	-	-	-
	Número medio de grupos hidroxilo por una molécula	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-
Aspecto	Sólido transparente	Líquido viscoso	Sólido transparente	Sólido amarrillado	-	-	-	-	-
	Cuerpo extraño blanco	Ninguno	Ninguno	Ninguno	-	-	-	-	-
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia	Ejemplo 3	Ejemplo experimental 1-1	Ejemplo experimental 2-3	Ejemplo experimental 3-3	Ejemplo experimental 4-3	Ejemplo experimental de referencia 2-3	Ejemplo experimental de referencia 3-3	Ejemplo experimental de referencia 4-3	Ejemplo experimental de referencia 5-3
	Alargamiento de fractura por tracción [%]	110	150	5	5	110	90	120	60
Propiedades de la película curada	60	60	50	60	10	10	10	20	30
	Resistencia a la fractura por tracción [MPa]	2.020	140	2.010	2.110	10	12	10	100
Dureza al rayado por lápiz	HB	3B	H	H	5B	3B	6B	6B	F

5 El policarbonato polioli en el Ejemplo 3, el Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo comparativo 3 tiene en todos casi el mismo peso molecular medio numérico, peso molecular entre puntos de reticulación calculados, e índices de OH, y el 50% en masa de las unidades constitucionales es 1,6-hexanodiol, mientras que el 50% en masa restante de las unidades constitucionales en el Ejemplo 3 es isosorbida, pero 1,5-pentanodiol y 3-metilpentanodiol en los ejemplos comparativos 2 y 3. La película curada en el Ejemplo 3 tiene casi el mismo alargamiento de rotura por tracción que las películas curadas en los ejemplos experimentales de referencia 2-3 y 3-3, mejor resistencia a la tracción en la rotura, mayor resistencia a la contaminación frente a una tinta a base de agua, y mayor dureza al rayado por lápiz con respecto a estos experimentos de referencia.

10

El policarbonato polioli en el Ejemplo 4 y en el Ejemplo comparativo 4 tiene en ambos casi el mismo peso molecular medio numérico, peso molecular entre puntos de reticulación calculados, e índices de OH, y el 75% en masa de las unidades constitucionales es 1,6-hexanodiol en el Ejemplo 4 y el restante 25% en masa es isosorbida, pero en el Ejemplo comparativo 4, todas las unidades constitucionales son 1,6-hexanodiol. La película curada en el Ejemplo 4 tiene mejor alargamiento de rotura por tracción que la película curada en el Ejemplo Comparativo 4, mejor resistencia a la tracción en rotura, mayor resistencia a la contaminación frente a una tinta roja a base de aceite, y mayor dureza al rayado por lápiz en comparación con el ejemplo comparativo.

El policarbonato polioli en el Ejemplo 5 y en el Ejemplo comparativo 5 tiene en ambos casi el mismo peso molecular medio numérico, peso molecular entre puntos de reticulación calculados, e índices de OH, y el 50% en masa de las unidades constitucionales es 1,6-hexanodiol, mientras que en el Ejemplo 5 el 50% en masa restante es isosorbida, pero en el Ejemplo comparativo 5, es ciclohexano dimetanol. La película curada en el Ejemplo 5 tiene un menor alargamiento de rotura por tracción, sin embargo, tiene una mayor resistencia a la tracción en la rotura en comparación con la película curada en el Ejemplo comparativo 5, y tiene una mayor resistencia a la contaminación frente a una tinta a base de agua y aceite, y mayor dureza al rayado por lápiz con respecto al ejemplo comparativo.

El policarbonato polioli en los ejemplos 6 y 5 tiene en ambos casi el mismo peso molecular medio numérico, peso molecular entre puntos de reticulación calculados, e índices de OH, mientras que una proporción de isosorbida en una unidad constitucional que consiste en 1,6-hexanodiol e isosorbida es del 75 % en masa en el Ejemplo 6, pero 50% en masa, en el Ejemplo 5. La película curada en el Ejemplo 6 tiene casi la misma resistencia a la tracción en la rotura y resistencia a la contaminación, y dureza al rayado por lápiz en comparación con la película curada en el Ejemplo 5.

A este respecto, cuando se utiliza una película curada, que se obtuvo a partir de una composición polimérica curable por radiación de energía activa que contenía un oligómero de uretano(met)acrilato, en donde se proporcionó al oligómero tendencia de ablandamiento al incluir un polioli de alto peso molecular que tenía un peso molecular medio en número superior a 500, excluyendo de éste el policarbonato diol anteriormente mencionado, y/o al aumentar el peso molecular entre puntos de reticulación calculados de éste, etc., estimándose que la película curada que contenía policarbonato diol del Ejemplo experimental 4-1 está mejor equilibrada entre la característica de procesamiento 3D y la resistencia a la contaminación, en comparación con la película curada que contenía el policarbonato diol del Ejemplo experimental 3-1.

A partir de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriormente mencionados, está claro que la composición que contiene policarbonato polioli que incluye isosorbida en su unidad constitucional y que tiene puntos de reticulación en ambos terminales, puede formar una película curada mejor al aplicar un rayo de energía activo, que es excelente en resistencia mecánica y resistencia a la contaminación en comparación con una composición similar que contiene otro policarbonato polioli.

[Ejemplo experimental 5-1] (Ejemplo de referencia)

Se introdujeron 1,6-hexanodiol (16 HD): 404,3 g, isosorbida (ISB): 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 0,87 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 7,3 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Tras calentar y disolver el contenido, la presión se redujo a 4,67 kPa en 5 min para hacer reaccionar el contenido a 130° C durante 20 min a 4,67 kPa. A continuación, la presión se redujo hasta 0,40 kPa en 260 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 80 min, para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto policarbonato diol obtenido fue de 805,0 g. La cantidad de magnesio presente fue de 1,06 ppm en peso.

Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de flujo de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.465, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 61/39, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 68/32, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,11.

La propiedad del producto de policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 1,14 ppm en peso. El valor de APHA fue de 60, y la cantidad de isosorbida de diol en bruto fue del 0,14% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,23% en peso, y el terminal de fenóxido fue del 9% de la totalidad de terminales. No se detectó ningún polímero que contuviera un enlace éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 6-1]

5 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g; carbonato de difenilo: 1095,6 g; y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 4,4 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 37 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar a 130° C a su temperatura interna para su disolución. Tras calentar y disolver el contenido, la presión se redujo a 5,33 kPa en 5 minutos para hacerlo reaccionar a 130° C durante 180 min a 5,33 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo hasta 0,40 kPa en 100 minutos, y luego la temperatura se elevó hasta 160° C en 100 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 967,8 g. La cantidad de magnesio presente fue de 4,29 ppm en peso.

15 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis de NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 928, la relación de (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 51/49, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 71/29, y la relación de terminales (A) (l) calculada por el (l) antes mencionado fue de 1,39.

20 La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. El valor APHA fue 60, y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 3,60% en peso, la cantidad de fenol fue del 1,6% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido ni ningún polímero que contuviera un enlace éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

25 [Ejemplo experimental 7-1]
Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3, isosorbida: 500,1 g; carbonato de difenilo: 1095,6 g; y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 73 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 5,33 kPa en 5 minutos para hacerlo reaccionar a 130° C durante 180 min a 5,33 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 120 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 70 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 970,0 g. La cantidad de magnesio presente fue de 9,35 ppm en peso.

40 Además, se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

45 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 980, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 50/50, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 70/30, y la relación de terminales (A) (l) calculada por el (l) antes mencionado fue de 1,40.

50 La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 9,97 ppm en peso. El valor de APHA fue 60 y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 0,60% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,04% en peso y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 8-1]

55 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 17,5 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 147 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo hasta 5,33 kPa en 5 minutos para hacerlo reaccionar a 130° C durante 150 min a 5,33 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 110 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 60 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 972,5 g. La cantidad de magnesio presente fue de 17,5 ppm en peso.

65

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 924, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 50/50, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 70/30, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,40.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. El valor de APHA fue de 60, y la cantidad de isosorbida de diol en bruto fue del 3,91% en peso, la cantidad de fenol fue del 1,17% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 9-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 50,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 440 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de la presión, y se realizó el reemplazo del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 minutos, para hacerlo reaccionar a 130° C durante 150 min a 6,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo hasta 0,40 kPa en 210 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 100 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 987,0 g. La cantidad de magnesio presente fue de 65,9 ppm en peso. La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue un sólido transparente a temperatura ambiente y contenía un aglomerado de sal de Mg blanco.

Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1,067, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 46/54, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 85/15, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,85.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido después de esta destilación de película delgada fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 49,3 ppm en peso. El valor de APHA fue de 70 y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 1,66% en peso, y no se detectó ningún fenol, ni ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 10-1] (Ejemplo de referencia)

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 100,8 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 877 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó primero hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo hasta 6,67 kPa en 5 minutos, para hacerlo reaccionar a 130° C durante 150 min a 6,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 180 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 100 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 986,9 g. El contenido de magnesio obtenido fue de 113 ppm en peso. La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue un sólido transparente a temperatura ambiente y contenía un aglomerado de sal de Mg blanco.

Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1,054, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 46/54, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 90/10, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,96.

La propiedad del producto de policarbonato diol después de esta destilación de película delgada fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 104 ppm en peso. El valor de APHA fue de 60, y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 1,47% en peso, y no se detectó ningún fenol, ni ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que

contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 11-1]

5 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de calcio: 7,2 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de calcio: 61 mg) en una matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo hasta 10 4,67 kPa en 5 minutos para hacerlo reaccionar a 130° C durante 140 min a 4,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo hasta 0,40 kPa en 80 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 1,20 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 926,4 g.

15 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis de NMR del policarbonato diol contenido en este producto de policarbonato diol fue de 1,130, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 50/50, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 92/8, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,84.

20 La propiedad del producto de policarbonato diol fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. El valor de APHA fue de 60, y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 4,29% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,23% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

25 [Ejemplo experimental 12-1]
Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de bario: 10,4 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de bario: 87 mg) en matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se realizó el reemplazo del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 5,33 kPa en 5 minutos, para hacerlo reaccionar a 130° C durante 180 min a 5,33 kPa al destilar y eliminar del fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 100 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 80 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 964,8 g.

35 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1,028, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 48/52, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 92/8, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,92.

40 La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. El valor de APHA fue de 60 y la cantidad de isosorbida de diol en bruto fue del 5,68% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,70% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 13-1] (Ejemplo de referencia)

50 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y acetato sódico: 3,3 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato sódico: 28 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 5,33 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130° C durante 280 min a 5,33 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 240 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 60 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 957,0 g.

60 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.053, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 49/51, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 90/10, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,84.

65 La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente. El valor de APHA fue de 60 y la cantidad de isosorbida de diol en bruto fue del 5,25% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,43% en peso y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido ni

ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental de referencia 6-1]

5 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de disolución de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 336,0 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 2,923 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó primero hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución.
10 Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130° C durante 190 min a 5,33 a 8,00 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 100 min, y luego la temperatura se elevó a 150° C en 60 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 990,0 g. El contenido de magnesio obtenido fue de 315 ppm en peso. La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y contenía un aglomerado de sal de Mg blanco.

Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

20 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.122, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 45/55, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 90/10, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 2,00.

25 La propiedad del producto policarbonato diol obtenido después de esta destilación en película delgada fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 350 ppm en peso. El valor de APHA fue de 70, y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 2,97% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto de la estructura de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental de referencia 7-1]

35 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 0,051 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 0,4 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130° C durante 100 min a 6,67 kPa. A continuación, la presión se redujo a 2,67 kPa en 30 min para hacer reaccionar el contenido a 2,67 kPa durante 340 min a 130° C. Se encontraron aproximadamente 5 ml de objetos destilados y se observó un poco de generación de fenol en el sistema, por lo que se detuvo la reacción. Una mezcla después de la reacción mostró casi el mismo peso que la materia prima añadida, por lo que la cantidad de Mg presente se consideró que fue de 0,07 ppm (valor teórico).

[Ejemplo experimental de referencia 8-1]

50 Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y una disolución acuosa de acetato de magnesio tetrahidratado: 8,7 ml (concentración: 8,4 g/l, acetato de magnesio tetrahidratado: 73 mg) en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de la presión, y se llevó a cabo la sustitución del nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se calentó y se disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130° C durante 240 min a 5,33 a 6,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 140 min, y luego la temperatura se elevó a 180° C en 60 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol y el diol sin reaccionar a 0,40 kPa durante 280 min a 180° C. La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido transparente a temperatura ambiente, y su rendimiento fue de 906,4 g. La cantidad de magnesio presente fue de 9,43 ppm en peso.

60 Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

65 El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.082, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 47/53, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 92/8, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,96.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido después de esta destilación en película delgada fue de un sólido transparente a temperatura ambiente y la cantidad de magnesio presente fue de 9,97 ppm. El valor de APHA fue de 100, y la cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 1,08% en peso, y no se detectó ningún fenol, ni ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto de la estructura de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental de referencia 9-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y acetato de cinc: 62,8 mg en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se realizó la reposición de nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130° C durante 210 min a 6,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la presión se redujo a 0,40 kPa en 390 min, y luego la temperatura se elevó a 160° C en 90 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol a 0,40 kPa durante 50 min. a 160° C. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 943,4 g.

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.021, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 48/52, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 85/15, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 1,77.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido amarillo con turbidez blanca a temperatura ambiente. El valor APHA no se pudo medir debido a la turbidez blanca. La cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 4,77% en peso, la cantidad de fenol fue del 0,41% en peso, y no se detectó ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace éter distinto del esqueleto de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental de referencia 10-1]

Se introdujeron 1,6-hexanodiol: 404,3 g, isosorbida: 500,1 g, carbonato de difenilo: 1095,6 g, y acetato de cinc: 345 mg en un matraz separable de vidrio de 5 l, que estaba provisto de un agitador, una trampa de destilación, y un dispositivo de ajuste de presión, y se realizó la reposición de nitrógeno gaseoso. El contenido se calentó en primer lugar hasta 130° C a su temperatura interna para su disolución. Cuando se disolvió, la presión se redujo a 6,67 kPa en 5 min para hacerlo reaccionar a 130-140° C durante 330 min a 6,67 kPa al destilar y eliminar el fenol. A continuación, la temperatura se elevó a 165° C en 210 min a la presión de 4,67 a 8,67 kPa para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol. Luego, la presión se redujo a 0,40 kPa en 30 min y la temperatura se elevó a 190° C en 120 min para hacer reaccionar el contenido al tiempo que se destiló y eliminó el fenol. El producto de policarbonato diol obtenido fue de 922,2 g.

Se llevó a cabo una destilación en película delgada para el producto policarbonato diol obtenido a un caudal de 20 g/min (temperatura: de 180 a 200° C, presión: 0,027 kPa).

El peso molecular medio numérico (Mn) obtenido después de esta destilación en película delgada a partir del análisis por NMR del policarbonato diol presente en este producto de policarbonato diol fue de 1.088, la relación (A)/(B) (isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 46/54, la relación de terminales (A)/(B) (relación de terminales de isosorbida/1,6-hexanodiol) fue de 93/7, y la relación de terminales (A) (I) calculada por el (I) antes mencionado fue de 2,02.

La propiedad del producto policarbonato diol obtenido fue de un sólido amarillo con turbidez blanca a temperatura ambiente. El valor APHA no se pudo medir debido a la turbidez blanca. La cantidad de isosorbida diol en bruto fue del 0,30% en peso, y no se detectó ningún fenol, ni ningún polímero que se convirtiera en un terminal de fenóxido, ni ningún polímero que contuviera un enlace de éter distinto de la estructura de isosorbida. El carbonato de difenilo remanente fue inferior al límite de cuantificación (inferior al 0,01% en peso).

[Ejemplo experimental 5-4] (Ejemplo de referencia)

Se precalentaron 95,6 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental 5-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 150° C) y se introdujeron en un matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 134 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 14,0 g de MDI. A continuación, se leyó un cambio de valor de voltaje del torque de agitación debido al aumento en la viscosidad y se observó el aspecto del contenido.

En este caso, tomó mucho tiempo para la polimerización, y su torque fue de sólo 0.2 V incluso una hora más tarde. Inclusive cuatro horas más tarde, su viscosidad se incrementó poco a poco, pero el torque fue de aproximadamente 0,7 V.

5 [Ejemplo experimental 7-4]

Se precalentaron 85,0 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental 7-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se introdujeron en un matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 131 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 21,9 g de MDI. A 10 continuación, se leyó un cambio de valor de voltaje del torque de agitación debido al aumento en la viscosidad y se observó el aspecto del contenido.

En este caso, tardó alrededor de 42 min para superar el torque de 1,0 V y la velocidad de aumento de la viscosidad estaba en un intervalo de fácil manejo. Luego, la viscosidad aumentó lentamente y el aumento se 15 detuvo en el torque de aproximadamente 1,7 V.

[Ejemplo experimental 9-4] (Ejemplo de referencia)

Se precalentaron 84,9 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental 9-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se añadieron a un 20 matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 131 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 22,1 g de MDI. A continuación, se leyó un cambio de valor de voltaje del torque de agitación debido al aumento en la viscosidad y se observó el aspecto del contenido.

En este caso, tardó alrededor de 14 min para superar el torque de 1,0 V y la velocidad de aumento de la viscosidad estaba en un intervalo de fácil manejo. Luego, la viscosidad aumentó lentamente y el aumento se 25 detuvo en el torque de aproximadamente 1,8 V.

[Ejemplo experimental 10-4] (Ejemplo de referencia)

Se precalentaron 85,0 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental 10-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se añadieron a un 30 matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 129 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 20,9 g de MDI. A continuación, se leyó un cambio de valor de voltaje del torque de agitación debido al aumento en la viscosidad 35 y se observó el aspecto del contenido.

En este caso, se formó una cierta cantidad de gel inmediatamente después de la adición con MDI, pero en conjunto esta fue una disolución polimerizada de fácil manejo. Tardó alrededor de 10 min para superar el 40 torque de 0,7 V y la velocidad de aumento de la viscosidad estaba en un intervalo de fácil manejo.

Sin embargo, la formación de gel dio como resultado una disolución heterogénea y se observó parcialmente una baja viscosidad, por lo que el torque no excedió de 1,0 V.

[Ejemplo experimental 6-4]

Se precalentaron 85,0 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental de referencia 6-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se 45 añadieron a un matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 132 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 22,8 g de MDI. (El experimento real se realizó con 50% de soluto. No se esperaba ningún cambio en el resultado, por 50 lo que la cantidad de disolvente había cambiado de 108 g a 45%).

En este caso, se formó una gran cantidad de gel justo después de la adición de MDI, y casi toda la cantidad se 55 adhirió a un ala de agitación llegando a formar una pelota. Por lo tanto, fue imposible medir la velocidad de aumento de viscosidad.

[Ejemplo experimental de referencia 8-4]

Se precalentaron 85,0 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental de referencia 8-1 a un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se 60 añadieron a un matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 129 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 20,6 g de MDI. A continuación, se leyó un cambio de valor de voltaje del torque de agitación debido al aumento en la viscosidad y se observó el aspecto del contenido.

En este caso, tardó alrededor de 16 min para superar el torque de 1,0 V, luego en aproximadamente 19 min 65 más tarde, el valor llegó a 2,7 V, y después se observó un aumento y se volvió inmedible.

[Ejemplo experimental de referencia 10-4]

Se precalentaron 65,0 g del policarbonato diol después de la destilación en película delgada que se obtuvo en el Ejemplo experimental de referencia 10-1 hasta un punto de fusión o superior (por ejemplo, de 100° C) y se añadieron a un matraz separable, se sumergió el matraz en un baño de aceite ajustado a 50° C para calentar el contenido y se añadieron 146 g de DMF para disolverlo. Durante la agitación a 100 rpm, se añadieron 13,7 g de MDI. A continuación, se leyó un cambio en el valor del voltaje del torque de agitación debido al aumento de la viscosidad y se observó el aspecto del contenido (esta era una condición para el 35% de soluto).

5

10

En este caso, tardó alrededor de 32 min para superar el torque de 1,0 V, y la velocidad de aumento de la viscosidad estaba en un intervalo de fácil manejo. Luego, la viscosidad aumentó lentamente y el aumento se detuvo en el torque de aproximadamente 1,7 V.

[Análisis acerca de la cantidad de catalizador y velocidad de reacción de uretanización]

Las tablas 6 y 7 muestran resúmenes de la cantidad de diol de materia prima que se usó para producir el policarbonato diol, tipos de catalizador, cantidad de catalizador, rendimiento y tiempo de reacción, la cantidad de catalizador presente en un producto de policarbonato diol, y si existe o no un agregado de sal metálica derivado de un catalizador, y los resultados de los ensayos de velocidad de reacción de uretanización con un producto de policarbonato diol utilizado, con respecto a los ejemplos experimentales anteriormente mencionados 5-1 a 13-1, y los ejemplos experimentales anteriormente mencionados 6-1, 7-1, 9-1 y 10-1. En las tablas 6 y 7, la cantidad de catalizador indica una concentración en un peso frente a la cantidad de diol utilizada. En la Tabla 6, “ * ” indica un valor teórico. En las tablas 6 y 7, un valor numérico entre paréntesis acerca de la cantidad de catalizador indica un valor antes de realizar la destilación de película delgada.

15

20

[Tabla 6]

N° de Ejemplo experimental/ N° de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Diol de materia prima [% en moles]	16 HD	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ISB	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Catalizador	Tipo									
	Cantidad usada [ppm]	Mg (OMC) ₂ ·4H ₂ O 0,9	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O 4,6	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O 9,1	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O 18,4	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O 46	Ca (OAc) ₂ ·H ₂ O 15,2	Ba (OAc) ₂ ·H ₂ O 51,9	NaOAc 8,7	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O 0,05
Reactividad	Rendimiento [%]	77,6	93,3	93,5	93,9	95,1	89,3	93	92,3	-
	Tiempo [min]	454	427	416	373	502	388	412	661	-
Propiedades físicas	Cantidad presente de catalizador [ppm] (antes de la destilación de película delgada)	1,14	-	9,97	-	49,3	-	-	-	-
	Existencia de agregados de sal metálica	(1,06)	(4,29)	(9,35)	(17,5)	(65,9)	-	-	-	(0,07)†
N° de Ejemplo experimental/ N° de Ejemplo experimental de referencia		Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Existe	Ninguno	Ninguno	Ninguno	-
	Tiempo hasta 0,7 V [min]	Ejemplo experimental 5-4 Aprox. 240	-	Ejemplo experimental 7-4 33	-	Ejemplo experimental 9-4 10	-	-	-	-
Velocidad de reacción de uretanización	Tiempo hasta 1,0 V [min]	-	-	42	-	14	-	-	-	-
	Valor de carga a 30 min [V]	0,12	-	0,57	-	1,60	-	-	-	-
	Valor de carga a 60 min [V]	0,21	-	1,50	-	1,80	-	-	-	-
	Valor de carga final [V]	0,70	-	1,70	-	1,80	-	-	-	-

[Tabla 7]

		Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
N° de Ejemplo experimental/ N° de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 10-1	Ejemplo experimental de referencia 6-1	Ejemplo experimental de referencia 9-1	Ejemplo experimental de referencia 10-1
Diol de materia prima [% en moles]	16 HD	50	50	50	50
	ISB	50	50	50	50
Catalizador	Tipo	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O	Zn(OAc) ₂	Zn(OAc) ₂
	Cantidad utilizada [ppm]	110	368	24,8	136
Reactividad	Rendimiento [%]	95,1	95,4	90,9	88,9
	Tiempo [min]	473	405	740	828
Propiedades físicas	Cantidad presente de catalizador [ppm] (antes de la destilación de película delgada)	104 (113)	350 (315)	--	--
	Existencia de agregados de sal metálica	Existe	Existe	-	-
N° de Ejemplo experimental/ N° de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 10-4	Ejemplo experimental de referencia 6-4		-
Velocidad de reacción de uretanización	Tiempo hasta 0,7 V [min]	7	-	-	-
	Tiempo hasta 1,0 V [min]	-	-	-	-
	Valor de carga a 30 min [V]	0,80	-	-	-
	Valor de carga a 60 min [V]	0,82	-	-	-
	Valor de carga final [V]	< 1, 0 (gelificación parcial)	(Rápida, fuerte gelificación)	-	-

5 Como resulta evidente de la comparación de los ejemplos 7 a 15 con los ejemplos de Referencia 3 y 4, con respecto a un caso en el que se utilizó un compuesto que contenía un metal del Grupo 9 de la tabla periódica como catalizador de transesterificación, o cuando un compuesto contenía un metal del Grupo 1 o 2 de la tabla periódica, la velocidad de reacción del catalizador de transesterificación pudo acelerarse para poder obtener un producto policarbonato diol en un corto tiempo.

10 Además, como resulta evidente a partir de la comparación de los ejemplos 7, 9 y 11 con los ejemplos de referencia 1 y 2, al utilizar el producto de policarbonato diol que se obtuvo en tan corto tiempo y que contenía 100 ppm o menos de catalizador, se pudo suprimir la gelificación y obtener uretano homogéneo, mientras que al utilizar el producto policarbonato diol que contenía 100 ppm o más de catalizador para la uretanización, como se muestra en los ejemplos de referencia 1 y 2, la reacción de uretanización se provocó más de lo esperado y la gelificación se aceleró, lo que no dio lugar a un poliuretano homogéneo. En particular, en el Ejemplo de Referencia 2, se formó una gran cantidad de gel inmediatamente después de la adición de MDI, y no se pudo continuar el ensayo, mientras que en el Ejemplo de Referencia 1, se excedió el valor de carga 0,7 V en sólo 10 minutos, se detuvo el aumento de viscosidad, pero se formó gel inmediatamente después de la adición de MDI, y la disolución de uretano después del experimento fue una disolución no homogénea.

20 Por otra parte, como resulta evidente de la comparación del Ejemplo 7 con el Ejemplo 15, la obtención de un producto policarbonato diol que contenía una pequeña cantidad de catalizador tal como inferior a 0,1 ppm, fue difícil de obtener mediante un catalizador de transesterificación, porque la reactividad del diol y el éster de carbonato no mejoró lo suficiente, y se observó poco progreso de reacción. Sin embargo, por ejemplo, al purificar un policarbonato diol que contiene 0,1 ppm

25

o más de catalizador, es posible controlar la cantidad para que sea inferior a 0,1 ppm. Al utilizar tal policarbonato diol para la uretanización, es posible suprimir la gelificación y obtener un uretano homogéneo.

[Análisis acerca de la velocidad de la Terminal A (I) y la velocidad de la reacción de uretanización]

La Tabla 8 muestra resúmenes de la cantidad del diol de materia prima que se usó para producir el policarbonato diol, tipos de catalizador, cantidad de catalizador, rendimiento, la temperatura de reacción más alta y el tiempo de reacción, la relación de terminales (A) (I) en un policarbonato producto diol, y los resultados de los ensayos de velocidad de reacción de uretanización con el producto policarbonato diol que se está utilizando, con respecto a los ejemplos experimentales 5-1, 7-1, 9-1 anteriormente mencionados, y los ejemplos experimentales de referencia 8-1 y 10-1 anteriormente mencionados.

[Tabla 8]

		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo de referencia 5	Ejemplo de referencia 6
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 7-1	Ejemplo experimental 9-1	Ejemplo experimental 5-1	Ejemplo experimental de referencia 8-1
Diol de materia prima [% en moles]	16 HD	50	50	50	50
	ISB	50	50	50	50
Catalizador	Tipo	Mg (OAc) ₂ ·4H ₂ O			
	Cantidad utilizada [ppm]	9,1	46	0,9	9,1
Reactividad	Rendimiento [%]	93,5	95,1	77,6	87,4
	Temperatura más alta [° C]	160	160	160	180
	Tiempo [min]	416	502	454	770
Propiedades físicas	Fórmula (I)	1,40	1,85	1,11	1,96
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 7-4	Ejemplo experimental 9-4	Ejemplo experimental 5-6	Ejemplo experimental de referencia 8-4
Velocidad de reacción de uretanización	Tiempo hasta 0,7 V [min]	33	10	Aprox. 240	14
	Tiempo hasta 1,0 V [min]	42	14	-	16
	Valor de carga a 30 min [V]	0,57	1,6	0,12	-
	Valor de carga a 60 min [V]	1,50	1,80	0,21	-
	Valor de carga final [V]	1,70	1,80	0,70	-

Como resulta evidente a partir de una comparación de los ejemplos 16 y 17 con el Ejemplo de referencia 5, cuando se utilizó un producto policarbonato diol con una relación de terminales (A) (I) que fue de 1,2 o más, tuvo una velocidad de reacción de uretanización apropiada y la reacción de uretanización se pudo procesar lo suficiente para obtener un poliuretano con propiedades físicas diseñadas. Por otro lado, se descubrió que cuando se usó un producto de policarbonato diol que tenía 1,2 o menos de relación de terminales (A) (I), la velocidad de reacción de uretanización fue demasiado lenta para procesar la reacción de uretanización y no se pudo obtener un poliuretano con propiedades físicas diseñadas tales como la dureza. Específicamente, cuando se utilizó un producto de policarbonato diol que tenía 1,2 o menos de relación de terminales (A) (I) del Ejemplo de referencia 5, su velocidad de reacción de uretanización fue lenta y su valor de carga fue de aproximadamente 4 horas en 0,7 V, y su valor de carga final sólo alcanzó 1,0 V o menos. Por otro lado, cuando se usó un producto policarbonato diol que tenía 1,2 o más de relación de terminales (A) (I) de los ejemplos 16 y 17, su velocidad de reacción de uretanización fue apropiada, y la reacción de uretanización se pudo procesar de manera suficiente, al tiempo que su valor de carga excedió 0,7 V dentro de los 60 min y su valor de carga final excedió 1,0 V y luego se detuvo el aumento de la viscosidad.

Por otro lado, como se desprende de una comparación de los Ejemplos 16 y 17 con el Ejemplo de Referencia 6, cuando se utilizó un producto policarbonato diol que tenía una relación de terminales (A) (I) de 1,9 o menos, se produjo una velocidad de reacción de uretanización apropiada y la reacción de uretanización controlada se pudo procesar lo suficiente para obtener un poliuretano que tuviera propiedades físicas diseñadas. Además, se encontró que cuando se utilizó un producto policarbonato diol que tenía más de 1,9 de relación de terminales (A) (I), la reacción de uretanización se procesó

demasiado debido a su velocidad excesiva de reacción y, por lo tanto, podría no obtenerse un poliuretano que tuviera propiedades físicas diseñadas tal como la dureza. Específicamente, al comparar el Ejemplo 16 con el Ejemplo de Referencia 6, incluso si tenían la misma cantidad de catalizadores, la velocidad de reacción de uretanización varió ampliamente debido a la diferencia de relación de terminales (A) (I), siendo obvio que la relación de terminales (A) (I) afecta en gran medida su velocidad de reacción de uretanización. Cuando se usó un producto policarbonato diol que tenía 1,9 o más de relación de terminal es(A) (I), del Ejemplo de referencia 6, debido a su velocidad excesiva de reacción de uretanización, no se detuvo su aumento de viscosidad después de que el valor de carga alcanzara 0,7 V en 14 min y la viscosidad aumentó demasiado para medir su valor de carga final.

[Análisis acerca de la temperatura de reacción máxima y velocidad de reacción de uretanización]

La Tabla 9 muestra resúmenes de la cantidad de diol de materia prima que se usó para producir policarbonato diol, y los tipos y la cantidad de catalizador, el rendimiento, la temperatura de reacción más alta y el tiempo de reacción, la relación de terminales (A) (I) de un producto de policarbonato diol, y los resultados de los ensayos de velocidad de la reacción de uretanización con un producto de policarbonato diol que se está utilizando, con respecto a los ejemplos experimentales 7-1 antes mencionados y al ejemplo experimental de referencia 8-1 antes mencionado.

[Tabla 9]

		Ejemplo 18	Ejemplo de referencia 7
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 7-1	Ejemplo experimental de referencia 8-1
Diol de materia prima [% en moles]	16 HD	50	50
	ISB	50	50
Catalizador	Tipo	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O
	Cantidad utilizada [ppm]	9,1	9,1
Reactividad	Rendimiento [%]	93,5	87,4
	Temperatura más alta [° C]	160	180
	Tiempo [min]	416	770
Propiedades físicas	Fórmula (I)	1,40	1,96
Nº de Ejemplo experimental/ Nº de Ejemplo experimental de referencia		Ejemplo experimental 7-4	Ejemplo experimental de referencia 8-4
Velocidad de reacción de uretanización	Tiempo hasta 0,7 V [min]	33	14
	Tiempo hasta 1,0 V [min]	42	16
	Valor de carga a 30 min [V]	0,57	-
	Valor de carga a 60 min [V]	1,50	-
	Valor de carga final [V]	1,70	-

Como resulta evidente de una comparación del Ejemplo 18 con el Ejemplo de referencia 7, cuando un producto de policarbonato diol, que se obtuvo a la temperatura de reacción más alta que fue inferior a 180° C durante la producción, se obtuvieron una relación de terminales (A) (I) y una velocidad de reacción de uretanización apropiadas, para procesar la reacción de uretanización apropiadamente y se obtuvo un poliuretano que tenía propiedades físicas diseñadas apropiadas. Por otro lado, se encontró que un producto policarbonato diol obtenido con la temperatura de reacción más alta de 180° C o más durante la producción tuvo una relación de terminales (A) (I) más alta, así que al llevarse a cabo una reacción de uretanización utilizando ese producto, su velocidad de reacción de uretanización fue demasiado alta, la reacción de uretanización se procesó demasiado, su viscosidad aumentó demasiado para medir su valor de carga, y no se pudo obtener un poliuretano que tuviera propiedades físicas diseñadas tal como la dureza.

[Aplicabilidad industrial]

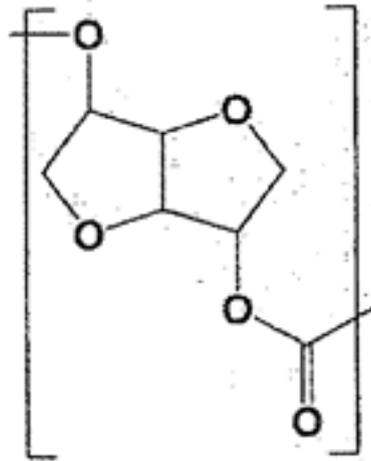
- 5 Un policarbonato diol de la presente invención tiene una Estructura rígida (A) en una cadena molecular, por lo tanto, un poliuretano producido utilizando el policarbonato diol tiene alta dureza, excelente resistencia a la abrasión, y mantenimiento a largo plazo del aspecto superficial, por lo que se prefiere aplicar a, por ejemplo, un agente de revestimiento, una pintura a base de agua, un agente adhesivo, una piel sintética, y una piel artificial. Además, la Estructura (A) tiene una propiedad hidrófila superior, por lo tanto, un poliuretano producido utilizando el policarbonato diol de la presente invención, es bastante útil industrialmente porque se puede utilizar apropiadamente en una aplicación en la que se requiere una afinidad por el agua, por ejemplo, una aplicación para producir un material de pintura a base de agua con menor carga ambiental.
- 10 De acuerdo con la presente invención, mediante un método sencillo de irradiación de un rayo de energía activa, se puede producir fácilmente una película curada más excelente en resistencia mecánica y en resistencia a la contaminación, de modo que, por ejemplo, en un campo de protección de la superficie de un material base mediante una película curada, se pueden obtener tanto mayor productividad mejorada como rendimiento superior de una película curada, durante la
- 15 producción de la película curada mediante el método sencillo anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un policarbonato diol,

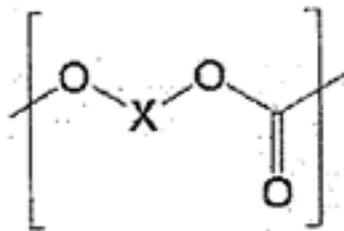
5 en el que al menos parte de una cadena molecular incluye una unidad repetitiva representada por la siguiente Fórmula (A) y una unidad repetitiva representada por la siguiente Fórmula (B), el peso molecular medio numérico es de 250 o más y de 5.000 o menos, y la relación de terminales (A) representada por la siguiente Fórmula (I) es de 1,2 o más y de 1,8 o menos, y la relación de (A)/(B) es de 80/20 a 10/90 en moles;

[Fórmula química 1]



(A)

[Fórmula química 2]



(B)

10

(X representa un grupo divalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, que incluye una cadena lineal o ramificada, que puede contener heteroátomo).

[Fórmula matemática 2]

Relación de terminales (A) (I) = {(El número de estructuras (A) en el terminal de cadena molecular)/(El número total de las estructuras (A) y (B) en el terminal de cadena molecular)}/{(El número de estructuras (A) en la cadena molecular)/(El número total de estructuras (A) y (B) en la cadena molecular)}

15

2. El policarbonato diol de acuerdo con la reivindicación 1, que se obtiene haciendo reaccionar (i) al menos uno de los dioles seleccionados de isosorbida, isomanida e isoidida, (ii) un diol terminal de hidrocarburo de cadena lineal o un diol que tiene una cadena ramificada que tiene de 1 a 15 átomos de

carbono que pueden contener heteroátomo, y (iii) un diéster carbónico, mediante el uso de un catalizador de transesterificación

- 5 **3.** Un método de producción de policarbonato diol, que comprende:
- hacer reaccionar (i) al menos uno de los dioles seleccionados de isosorbida, isomanida e isoidida, (ii) un diol terminal de hidrocarburo de cadena lineal o un diol que tiene una cadena ramificada que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener heteroátomo, y (iii) un diéster carbónico, mediante el uso de un catalizador de transesterificación, en el que
- 10 el catalizador de transesterificación es un compuesto que utiliza un metal del Grupo 2 de la tabla periódica, la cantidad de catalizador de transesterificación presente en el policarbonato diol es de 0,01 ppm o más y de 100 ppm o menos como la relación en peso del metal, y
- 15 en el que la temperatura más alta durante la reacción es inferior a 180° C.
- 4.** El método de producción de policarbonato diol de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el diéster carbónico es carbonato de difenilo.
- 5.** El policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el contenido de diéster carbónico es de 1% en peso o menos.
- 20 **6.** El policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en el que el 5% o menos de los terminales de cadena molecular son grupos alquilo xilo o grupos arilo xilo entre todos los terminales de las cadenas moleculares.
- 25 **7.** El policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 y 6, en el que el índice de color Hazen (valor APHA: de acuerdo con JIS K0071-1) es de 100 o menos.
- 8.** El policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5, 6 y 7, en el que la distribución del peso molecular es de 1,5 a 3,5.
- 30 **9.** Un poliuretano obtenido utilizando un policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5, 6, 7 y 8.
- 35 **10.** Un material de pintura, un agente de revestimiento, una piel artificial, una piel sintética, un material de pintura de poliuretano a base de agua, un material médico o un adhesivo producido utilizando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9.
- 40 **11.** Una composición polimérica curable por radiación de energía activa que contiene un oligómero de uretano(met)acrilato obtenido a partir de una materia prima que contiene el policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5, 6, 7 y 8, poliisocianato, e hidroxialquil(met)acrilato.