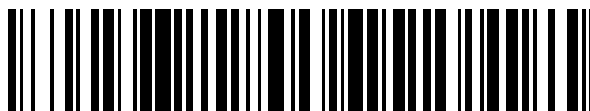


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 560**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2015 PCT/JP2015/067799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15194670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2015 E 15810173 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3159366**

54 Título: **Policarbonato diol, método para producir el mismo, y poliuretano producido utilizando el mismo**

30 Prioridad:

20.06.2014 JP 2014127555

23.06.2014 JP 2014128416

24.06.2014 JP 2014129544

24.06.2014 JP 2014129545

24.06.2014 JP 2014129546

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2020

73 Titular/es:

**mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP**

72 Inventor/es:

**KUSANO KAZUNAO;
WAKABAYASHI KAZUKI;
NAKAGAWA YOKO y
KANAMORI YOSHIKAZU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

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

ES 2 785 560 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, método para producir el mismo, y poliuretano producido utilizando el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un policarbonato diol que es útil como materia prima de poliuretano con una base de policarbonato, un método para producir el policarbonato diol y poliuretano utilizando el policarbonato diol.

10 Técnica anterior

En la técnica relacionada, una materia prima principal de un radical de segmento blando de poliuretano producido a escala industrial se clasifica en un tipo éter representado por politetrametilenglicol, un tipo poliésterpoliol representado por un éster con una base de adipato y un tipo polilactona representada por policaprolactona o un tipo policarbonato representado por policarbonato diol (Bibliografía No Relacionada con Patentes 1).

Aunque el poliuretano que utiliza el tipo éter entre estos tiene una resistencia a la hidrólisis, flexibilidad y elasticidad excelentes, la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie son desfavorables. Mientras tanto, aunque el poliuretano que utiliza el tipo poliéster-polioleol tiene mejor resistencia al calor y resistencia a la intemperie, no se puede utilizar dependiendo del propósito ya que la resistencia a la hidrólisis del grupo éster es baja.

Mientras tanto, aunque el poliuretano que utiliza el tipo polilactona tiene un excelente grado de resistencia a la hidrólisis en comparación con el poliuretano que utiliza el tipo poliésterpoliol, no es posible suprimir completamente la hidrólisis ya que el poliuretano que utiliza el tipo polilactona tiene un grupo éster de la misma manera. Además, aunque se ha sugerido que el tipo poliésterpoliol, el tipo éter y el tipo de polilactona se mezclan para utilizarse como materia prima de poliuretano, no es posible compensar los defectos respectivos por completo.

En contraste, el poliuretano que utiliza el tipo policarbonato representado por el policarbonato diol tiene el grado de durabilidad más satisfactorio en resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis, y se utiliza ampliamente como una película con durabilidad o cuero artificial para automóviles, un material de recubrimiento (acuoso) o un adhesivo.

Sin embargo, en la actualidad, el policarbonato diol que está disponible comercialmente en una amplia gama es el policarbonato diol sintetizado principalmente a partir de 1,6-hexanodiol. Sin embargo, dado que este policarbonato diol tiene una alta cristalinidad, cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano, las propiedades de agregación del segmento blando son altas y, en consecuencia, existe un problema en que la flexibilidad, el alargamiento y la flexión son desfavorables, particularmente a baja temperatura, lo que limita el uso de los mismos. Adicionalmente, la durabilidad tal como la resistencia química tampoco es satisfactoria.

Por lo tanto, para resolver el problema anteriormente mencionado, se ha sugerido policarbonato diol que tiene diversas estructuras.

Por ejemplo, existe policarbonato diol que tiene una durabilidad mejorada, tal como resistencia química mediante el uso de un compuesto dihidroxilado cíclico tal como isosorbida (Bibliografía Relacionada con Patentes 1), y policarbonato diol que tiene mayor flexibilidad mediante el uso de un compuesto dihidroxilado ramificado (Bibliografía Relacionada con Patentes 2).

Además, se conoce el policarbonato diol copolimerizado que utiliza dos o más tipos de compuesto dihidroxilado como materia prima. Específicamente, se han sugerido el policarbonato diol obtenido por copolimerización de 1,6-hexanodiol y 1,4-butanodiol como materia prima (Bibliografía Relacionada con Patentes 3), el policarbonato diol obtenido por copolimerización de 1,6-hexanodiol y 1,5-pentanodiol como materia prima (Bibliografía Relacionada con Patentes 4 y 10), el policarbonato diol obtenido por copolimerización de 1,3-propanodiol y otros compuestos dihidroxilados como materia prima (Bibliografía Relacionada con Patentes 5).

Adicionalmente, se sabe que en la transesterificación de un compuesto dihidroxilado y un compuesto carbonato, si la cantidad de enlace éter en el policarbonato diol disminuye al establecer una temperatura de reacción predeterminada y el policarbonato diol obtenido de esta manera se utiliza como materia prima de uretano, se mejoran la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie del uretano (Bibliografía Relacionada con Patentes 6 a 8), y la cantidad de enlace éter en el policarbonato diol se correlaciona con la flexibilidad del uretano a baja temperatura y la resistencia al ácido oleico (Bibliografía Relacionada con Patentes 9).

60

Lista de Referencias**Bibliografía Relacionada con Patentes**

- 5 [Bibliografía Relacionada con Patentes 1] JP-A-2014-80590
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 2] JP-A-2012-77280
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 3] JP-A-5-51428
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 4] JP-A-2-289616
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 5] Publicación internacional Núm. 2002/070584
 10 [Bibliografía Relacionada con Patentes 6] Publicación internacional Núm. 95/027749
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 7] JP-A-2013-249455
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 8] JP-A-2012-184382
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 9] JP-A-2002-179758
 [Bibliografía Relacionada con Patentes 10] JP-A-H02-219821

15

Bibliografía No Relacionada con Patentes

- [Bibliografía No Relacionada con Patentes 1] Páginas 96 a 106 de "Fundamentals and Applications in Polyurethanes", supervisado por MATSUNAGA Katsuji, CMC Publishing CO., LTD., Publicado en noviembre de 2006.

20

Compendio de la invención**Problema técnico**

25

El policarbonato diol descrito en la Bibliografía Relacionada con Patentes 1 utiliza un compuesto dihidroxilado cíclico, y en consecuencia el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol tiende a tener una mayor resistencia química. Sin embargo, dado que el policarbonato diol tiene la estructura cíclica, el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol se vuelve rígido y no se exhibe un efecto de mejora de la flexibilidad.

30

El policarbonato diol descrito en la Bibliografía Relacionada con Patentes 2 utiliza un compuesto dihidroxilado ramificado, y en consecuencia el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol tiende a tener una mayor flexibilidad. Sin embargo, dado que el policarbonato diol tiene la estructura ramificada, existe la tendencia a que el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol exhiba con dificultad un efecto de mejora de la resistencia química.

35

El policarbonato diol descrito en las Bibliografías de Patentes 3 a 5 utiliza un compuesto dihidroxilado lineal, y en consecuencia el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol mantiene resistencia química, resistencia al calor y resistencia a la intemperie. Sin embargo, dado que el policarbonato diol es policarbonato diol copolimerizado, se puede esperar un efecto de mayor flexibilidad.

40

Sin embargo, cuando el policarbonato diol se produce utilizando el compuesto dihidroxilado lineal, se sabe que es probable que se produzca un enlace éter en el policarbonato diol.

45

El policarbonato diol descrito en la Bibliografía Relacionada con Patentes 6 a 9 controla una cantidad de enlaces éter en el policarbonato diol y, en consecuencia, es posible que el poliuretano obtenido utilizando este policarbonato diol tenga propiedades mejoradas tales como resistencia química, resistencia al calor, resistencia a la intemperie y flexibilidad hasta cierto punto.

50

Sin embargo, en el policarbonato diol descrito en la Bibliografía Relacionada con Patentes 6 a 9, cuando el poliuretano se produce industrialmente a partir de policarbonato, en el caso en el que el poliuretano se produce utilizando el policarbonato diol obtenido a partir de este, no se puede obtener el poliuretano que tiene la resistencia química, la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie deseables y suficientemente satisfactorias.

55

Un objeto de la presente invención es proporcionar policarbonato diol que es útil como materia prima de poliuretano que tiene un excelente equilibrio en propiedades físicas tales como resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie, un método para producir policarbonato diol, y poliuretano utilizando el policarbonato diol.

60

Solución al problema

Como resultado de estudios exhaustivos para resolver el problema antes mencionado, los autores de la presente invención han descubierto que el policarbonato diol que tiene una cantidad reducida de enlaces de éter puede mejorar propiedades respectivas tales como la flexibilidad, la resistencia química, la resistencia a la intemperie y la

resistencia al calor con un buen equilibrio, en comparación con el policarbonato diol que tiene una cantidad convencional de enlaces éter.

Los autores de la presente invención han encontrado que el policarbonato diol como se reivindica que tiene un índice de hidroxilo de 20 mg-KOH/g a 450 mg-KOH/g, en el que la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato del policarbonato diol es 0,01% en moles a 0,7% en moles; la cantidad de un compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol es de 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos; y el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados es de 3,5 a 5,5, y en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente incluye al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol, y al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol, es útil como materia prima de poliuretano que tiene un excelente equilibrio entre resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie, completando así la presente invención.

A saber, la esencia de la presente invención se describe en las reivindicaciones.

Efectos de la invención

El poliuretano producido utilizando el policarbonato diol de la presente invención tiene propiedades que tienen un excelente equilibrio entre resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie; es adecuado para aplicaciones tales como una fibra elástica, cuero sintético o artificial, un material de recubrimiento o un elastómero de alto rendimiento; y es extremadamente útil para fines industriales.

Modo para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, aunque se describirá en detalle una realización de la presente invención, la presente invención no se limita a la siguiente realización, y se puede llevarse a cabo mediante diversas modificaciones sin apartarse de la esencia de la misma.

Aquí, en la memoria descriptiva, "% en masa" y "% en peso", "ppm en masa" y "ppm en peso", y "partes en masa" y "partes en peso" se refieren respectivamente al mismo significado. Además, un caso de describir simplemente "ppm" indica "ppm en peso".

[1. Policarbonato diol]

El policarbonato diol de la presente invención tiene un índice de hidroxilo de 20 mg-KOH/g a 450 mg-KOH/g, en el que la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato del policarbonato diol es de 0,01% en moles a 0,7% en moles; la cantidad de un compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol es de 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos; y el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados es de 3,5 a 5,5 y en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente incluye al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol y al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol.

<1-1. Características de la estructura>

El compuesto dihidroxilado que es una materia prima del policarbonato diol de la presente invención está configurado de tal manera que la cantidad del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol es de 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos. El poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol que tiene esta característica tiene resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie excelentes.

El compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente es 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos obtenidos hidrolizando el policarbonato; se prefiere 97% en moles o más; es más preferible 98% o más; y es aún más preferible 99% o más. En el caso en el que el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente es inferior al 95% en moles en todos los compuestos dihidroxilados, se deteriora un equilibrio de propiedades físicas tales como resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y propiedades físicas a la intemperie, lo que no es preferible.

Además, el compuesto dihidroxilado es de una pluralidad de tipos, porque es preferible una pluralidad de tipos desde el punto de vista de la mejora de la flexibilidad del poliuretano obtenido. Se prefiere un copolímero de policarbonato diol desde el punto de vista de la mejora de la resistencia química, la flexibilidad y la resistencia al calor del

poliuretano obtenido. En el caso del copolímero de policarbonato diol, el copolímero puede ser un copolímero en bloque o un copolímero aleatorio. Sin embargo, es más preferible un copolímero de policarbonato diol del copolímero aleatorio desde el punto de vista de la mejora de la resistencia química, la flexibilidad y la resistencia al calor.

5 El policarbonato diol de la presente invención se caracteriza porque la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato del policarbonato diol es de 0,01% en moles a 0,7% en moles. En el caso en el que el policarbonato diol de la presente invención se utiliza como policarbonato diol de una materia prima de poliuretano, se mejoran características respectivas tales como la flexibilidad, la resistencia química, la resistencia a la intemperie y la resistencia al calor con un buen equilibrio en el poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol de la presente invención, con respecto al poliuretano convencional. La razón de lo anterior se supone que es la siguiente. Se incluye un contenido de ácido en los compuestos químicos representados por el ácido oleico, el etanol o el acetato de etilo. Aunque la cantidad del mismo es pequeña, en un radical de enlace éter en el policarbonato diol, el enlace tiende a ser separado por este contenido de ácido. Por lo tanto, con respecto a la resistencia química en caso de utilizar estos productos químicos, se exhibe fácilmente un efecto de resistencia química del poliuretano, reduciendo la razón del grupo éter en el policarbonato diol de la presente invención. Además, la descomposición de radicales del enlace de éter en el policarbonato diol causada por el calor o la formación de una estructura de entrecruzamiento causada por la unión del radical descompuesto fácilmente provoca un cambio en la resistencia del poliuretano con el tiempo. Por lo tanto, al reducir la razón de un grupo éter en el policarbonato diol de la presente invención, se exhibe fácilmente un efecto de flexibilidad o resistencia al calor en caso de que el policarbonato diol se utilice como materia prima de poliuretano.

25 En el policarbonato diol de la presente invención, la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol es de 0,01% en moles a 0,7% en moles; se prefiere de 0,02% en moles a 0,6% en moles; es más preferible de 0,03% en moles a 0,5% en moles; es aún más preferible de 0,05% en moles a 0,4% en moles; es particularmente preferible de 0,10% en moles a 0,3% en moles; y lo más preferible es de 0,15% en moles al 0,2% en moles.

30 En el caso en el que la razón del grupo éter es inferior al 0,01% en moles, en la producción del policarbonato diol, la temperatura de transesterificación se debe reducir y, en consecuencia, el tiempo necesario para la transesterificación se alarga y la productividad se deteriora, lo que no es preferible. En el caso en el que la razón del grupo éter supera 0,7% en moles, características respectivas tales como la resistencia química, la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie tienden a deteriorarse.

35 En el policarbonato diol de la presente invención, como método para controlar la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol de 0,01% en moles a 0,7% en moles, utilizando un tipo específico y una cantidad específica de compuestos de carbonato respectivos utilizados en el momento de producir el policarbonato diol, es posible controlar la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol obtenido. Además, se ejemplifica un método que ajusta la temperatura de reacción o el tiempo de reacción en el momento de obtener el policarbonato diol haciendo reaccionar compuestos dihidroxilados y los compuestos carbonato como materia prima, además del tipo o cantidad de los compuestos carbonato.

Es posible controlar fácilmente la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol utilizando estos métodos solos o combinándolos dependiendo del policarbonato diol diana.

45 En el policarbonato diol de la presente invención, dado que el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol es de 3,5 a 5,5, es posible obtener una resistencia química, flexibilidad y resistencia al calor satisfactorias cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano. El número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados es preferiblemente de 3,8 a 5,4; es más preferible 4,0 a 5,3; y es aún más preferible 4,5 a 5,2. En el caso en el que el número medio de carbonos es menor que 3,5, la flexibilidad es insuficiente, lo cual no es preferible. Además, en el caso en el que el número medio de carbonos excede 5,5, la resistencia química y la resistencia al calor se deterioran, lo cual no es preferible.

55 La razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol de la presente invención, la razón del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos por hidrólisis, y el número de carbonos promedio de los compuestos dihidroxilados se puede determinar respectivamente a partir del resultado obtenido analizando los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol mediante calentamiento en presencia de álcali utilizando cromatografía de gases (en lo sucesivo, denominada GC).

60 Específicamente, la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato se calcula a partir del % en peso obtenido analizando la estructura de los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol utilizando análisis GC-MS y realizando un análisis GC de un compuesto dihidroxilado que incluye un grupo éter y los compuestos dihidroxilados completos; y el peso molecular de los compuestos dihidroxilados.

La razón del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos

mediante hidrólisis respecto a los compuestos dihidroxilados completos se obtiene calculando una razón molar del % en peso obtenido al analizar la estructura de los compuestos dihidroxilados obtenidos al hidrolizar el policarbonato diol utilizando análisis GC-MS y análisis GC del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente y los compuestos dihidroxilados completos; y el peso molecular de los compuestos dihidroxilados.

El número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados se obtiene calculando la razón molar de un compuesto dihidroxilado respecto a compuestos dihidroxilados completos, a partir del % en peso obtenido analizando la estructura de los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol utilizando análisis GC-MS y realizando el análisis GC de los respectivos compuestos dihidroxilados; y el peso molecular de los compuestos dihidroxilados. A continuación, se calcula el número de carbonos y la razón molar de los compuestos dihidroxilados.

<1-2. Compuestos Dihidroxilados>

Entre los compuestos dihidroxilados que son materia prima del policarbonato diol de la presente invención, se utilizan preferiblemente dos o más tipos combinados. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,18-octadecanodiol y 1,20-eicosanodiol. Entre estos, desde el punto de vista de la mejora de la resistencia química y la resistencia al calor cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano, los compuestos dihidroxilados como materia prima del policarbonato diol de la presente invención incluyen preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol; más preferiblemente incluyen 1,4-butanodiol y/o 1,5-pentanodiol; y aún más preferiblemente incluyen 1,4-butanodiol. Además, desde el punto de vista de la mejora de la flexibilidad cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano, los compuestos dihidroxilados como materia prima del policarbonato diol de la presente invención incluyen preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol; más preferiblemente incluyen 1,10-decanodiol y/o 1,12-dodecanodiol; y aún más preferiblemente incluyen 1,10-decanodiol.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención, desde el punto de vista de la mejora de la flexibilidad, la resistencia química y la resistencia al calor cuando el policarbonato diol de la presente invención se forma para proporcionar poliuretano, especialmente poliuretano para cuero sintético, los compuestos dihidroxilados como materia prima del policarbonato diol de la presente invención incluyen al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol (en lo sucesivo, se puede abreviar como compuesto dihidroxilado (A)), y es preferible un policarbonato diol que incluye al menos un compuesto dihidroxilado seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol (en lo sucesivo, se puede abreviar a como compuesto dihidroxilado (B)). Además, los compuestos dihidroxilados como materia prima del policarbonato diol de la presente invención incluyen lo más preferiblemente 1,4-butanodiol y 1,10-decanodiol.

En el caso en el que el policarbonato diol de la presente invención incluye una unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (A) y una unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (B), es preferible que la razón de la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (A) respecto a la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (B) en las unidades estructurales completas del policarbonato diol de la presente invención (en lo sucesivo, se puede denominar "(A):(B)") sea (A):(B) = 50:50 a 99:1; es más preferible de 60:40 a 97:3; es aún más preferible de 70:30 a 95:5; y lo más preferible es de 80:20 a 90:10, en una razón molar. Si la razón de inclusión de la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (A) es demasiado alta, la característica de flexibilidad y baja temperatura puede ser insuficiente cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano. Si la razón de inclusión de la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (A) es demasiado baja, la resistencia química puede ser insuficiente cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano.

Es preferible que la razón total de la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (A) y la unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado (B) con respecto a las unidades estructurales completas del policarbonato diol de la presente invención sea 50% en moles o más; es más preferible 70% en moles o más; es aún más preferible 80% en moles o más; es particularmente preferible 90% en moles o más; y lo más preferible es 95% en moles o más, desde el punto de vista de obtención de un equilibrio en propiedades físicas tales como resistencia química y características de baja temperatura del poliuretano obtenido.

En la producción del policarbonato diol de la presente invención, se pueden utilizar compuestos dihidroxilados (se pueden denominar otros compuestos dihidroxilados) distintos del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos dihidroxilados que tienen una cadena ramificada y compuestos dihidroxilados que tienen un grupo cíclico. Sin embargo, en el caso en el que se utilizan otros compuestos dihidroxilados, la razón de los otros compuestos dihidroxilados es inferior a 5% en moles; es preferible 3% en moles o menos; es más preferible 2% en moles o menos; y es aún más preferible 1 mol% o menos, para obtener eficazmente un efecto de la presente

invención. Si la razón de una unidad estructural derivada de los otros compuestos dihidroxilados es alta, puede verse afectado el equilibrio de resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie del poliuretano obtenido utilizando el policarbonato diol de la presente invención.

5 El compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente se obtiene preferiblemente de plantas desde el punto de vista de reducción de la carga al entorno. Los ejemplos del compuesto dihidroxilado aplicable derivado de plantas incluyen 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol y 1,20-eicosanodiol.

10 Por ejemplo, en el caso en el que se utiliza 1,4-butanodiol como compuesto dihidroxilado derivado de plantas, el 1,4-butanodiol se puede producir mediante síntesis química a partir de ácido succínico obtenido mediante un procedimiento de fermentación, anhídrido succínico, succinato, ácido maleico, anhídrido maleico, maleato, tetrahidrofurano y γ -butirolactona, el 1,4-butanodiol se puede producir directamente a partir de un procedimiento de fermentación, o el 1,4-butanodiol se puede producir a partir del 1,3-butadieno obtenido por un procedimiento de fermentación. Entre estos, son eficaces y preferibles un método para producir directamente 1,4-butanodiol mediante un procedimiento de fermentación y un método para obtener 1,4-butanodiol mediante hidrogenación de ácido succínico con el uso de un catalizador reductor.

20 Además, en el caso del 1,3-propanodiol, el 1,3-propanodiol se obtiene produciendo 3-hidroxi propionaldehído a partir de glicerol, glucosa u otros sacáridos mediante un procedimiento de fermentación y a continuación convirtiendo 3-hidroxi propionaldehído en 1,3-propanodiol, o produciendo directamente 1,3-propanodiol a partir de glucosa u otros sacáridos mediante un procedimiento de fermentación.

25 Además, el 1,10-decanodiol se puede sintetizar sintetizando ácido sebácico a partir de aceite de ricino mediante fusión alcalina e hidrogenando directamente ácido sebácico o después de la esterificación.

<1-3. Compuestos carbonato>

30 Un compuesto carbonato que se puede utilizar para la producción del policarbonato diol de la presente invención (se puede denominar "diéster de ácido carbónico") no está particularmente limitado siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado, y sus ejemplos incluyen carbonato de dialquilo, carbonato de diarilo y carbonato de alquileno. Entre estos, desde el punto de vista de la reactividad y el fácil control de la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol de la presente invención, el compuesto carbonato utilizado para la producción del policarbonato diol de la presente invención incluye preferiblemente carbonato de diarilo.

35 Los ejemplos específicos del compuesto carbonato incluyen carbonato de dialquilo tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de dibutilo, es preferible el carbonato de diarilo tal como carbonato de difenilo y carbonato de alquileno tal como carbonato de etileno, y es preferible el carbonato de difenilo.

40 En el caso en el que se utiliza carbonato de dialquilo o carbonato de alquileno como compuesto carbonato, la reactividad tiende a deteriorarse en comparación con el carbonato de diarilo. En este caso, la temperatura de reacción se puede incrementar para aumentar la reactividad. Sin embargo, en este caso, el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente se trata a alta temperatura, el compuesto dihidroxilado lineal provoca fácilmente una reacción de deshidratación a partir de un factor estereoscópico, y se produce fácilmente un grupo éter por medio de una reacción de deshidratación intermolecular en un esqueleto de policarbonato diol. Por la razón anterior, como método para controlar la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato en el policarbonato diol de la presente invención, se incluye preferiblemente carbonato de diarilo tal como carbonato de difenilo como compuesto carbonato. Además, en cuanto al tipo del compuesto carbonato, se puede utilizar un tipo o se pueden utilizar dos tipos más apropiadamente combinados. La razón que se utilizará en caso de combinar dos o más tipos se puede establecer de manera apropiada dependiendo de la reactividad.

<1-4. Catalizador de transesterificación>

55 El policarbonato diol de la presente invención se puede producir por policondensación de los compuestos dihidroxilados y el compuesto carbonato utilizando transesterificación.

60 En el caso de que se produzca el policarbonato diol de la presente invención, se puede utilizar un catalizador de transesterificación (en adelante, denominado catalizador) si fuera necesario para promover la polimerización. En este caso, si queda una cantidad excesivamente grande de catalizador en el policarbonato diol obtenido, el catalizador puede inhibir la reacción cuando se produce poliuretano utilizando el policarbonato diol o puede promover la reacción en exceso.

Por lo tanto, la cantidad de catalizador que queda en el policarbonato diol no está particularmente limitada, y es preferiblemente 100 ppm o menos, más preferiblemente 50 ppm o menos, aún más preferiblemente 10 ppm o

menos, como contenido en términos de metales catalizadores.

Como catalizador de transesterificación, se puede utilizar sin ninguna limitación un compuesto que se considere generalmente que tiene capacidad de transesterificación.

5 Los ejemplos de los compuestos metálicos del grupo 1 de catalizador de transesterificación en la tabla periódica de forma larga (en adelante, simplemente denominada "tabla periódica") tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; compuestos metálicos del grupo 2 en la tabla periódica tales como magnesio, calcio, estroncio y bario; compuestos metálicos del grupo 4 en la tabla periódica, tales como titanio y circonio; compuestos metálicos del grupo 5 en la tabla periódica tales como hafnio; compuestos metálicos del grupo 9 en la tabla periódica tales como cobalto; compuestos metálicos del grupo 12 en la tabla periódica tales como zinc; compuestos metálicos del grupo 13 en la tabla periódica tales como aluminio; compuestos metálicos del grupo 14 en la tabla periódica tales como germanio, estaño y plomo; compuestos metálicos del grupo 15 en la tabla periódica tales como antimonio y bismuto; y compuestos metálicos basados en lantánidos tales como lantano, cerio, europio e iterbio. Entre estos, son preferibles desde el punto de vista del aumento de la velocidad de transesterificación, los compuestos metálicos del grupo 1 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 2 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 4 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 5 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 9 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 12 en la tabla periódica, los compuestos metálicos del grupo 13 en la tabla periódica y compuestos metálicos del grupo 14 en la tabla periódica, y son más preferibles los compuestos metálicos del grupo 1 en la tabla periódica y los compuestos metálicos del grupo 2 en la tabla periódica, y son aún más preferibles los compuestos metálicos del grupo 2 en la tabla periódica. Entre los compuestos metálicos del grupo 1 en la tabla periódica, son preferibles los compuestos de litio, potasio y sodio, son más preferibles los compuestos de litio y sodio, y es aún más preferible un compuesto de sodio. Entre los compuestos metálicos del grupo 2 en la tabla periódica, son preferibles los compuestos de magnesio, calcio y bario, son más preferibles los compuestos de calcio y magnesio, y es aún más preferible un compuesto de magnesio. Estos compuestos metálicos se utilizan principalmente en forma de hidróxidos o sales. Los ejemplos de las sales en el caso en el que los compuestos metálicos se utilizan como sales incluyen sales haluro tales como cloruro, bromuro y yoduro; carboxilato tales como acetato, formiato y benzoato; sulfonato tales como metanosulfonato, toluenosulfonato y trifluorometanosulfonato; sales que contienen fósforo tales como fosfato, hidrogenofosfato y dihidrogenofosfato; y sales acetato de acetilo. Los metales catalizadores se pueden utilizar como alcóxido tal como metóxido o etóxido.

Entre estos, se puede utilizar preferiblemente acetato, nitrato, sulfato, carbonato, fosfato, hidróxido, haluro o alcóxido de al menos un metal seleccionado entre metales del grupo 2 en la tabla periódica, y se pueden utilizar más preferiblemente acetato, carbonato o hidróxido de metales del grupo 2 en la tabla periódica; se pueden utilizar aún más preferiblemente acetato, carbonato o hidróxido de magnesio y calcio; se puede utilizar particularmente de manera preferible acetato de magnesio y calcio; y lo más preferiblemente se puede utilizar acetato de magnesio.

<1-5. Extremo terminal de cadena molecular>

40 Un extremo terminal de cadena molecular del policarbonato diol de la presente invención es principalmente un grupo hidroxilo. Sin embargo, en el caso de un policarbonato diol obtenido por la reacción de los compuestos dihidroxilados y el compuesto carbonato, como impurezas, parcialmente, el extremo terminal de la cadena molecular puede no ser un grupo hidroxilo. Como su ejemplo específico, el extremo terminal de la cadena molecular es un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi, que es principalmente una estructura derivada del compuesto carbonato.

45 Por ejemplo, en el caso en el que se utiliza carbonato de difenilo como compuesto carbonato, un grupo fenoxi (PhO-) puede permanecer como grupo ariloxi, en el caso en el que se utiliza carbonato de dimetilo, un grupo metoxi (MeO-) puede permanecer como un grupo alquiloxi, en el caso en el que se utiliza carbonato de dietilo, puede permanecer un grupo etoxi (EtO-), en el caso en el que se utiliza carbonato de etileno, un grupo hidroxietoxi (HOCH₂CH₂O-) puede permanecer como un extremo terminal de la cadena molecular (Aquí, Ph representa un grupo fenilo, Me representa un grupo metilo y Et representa un grupo etilo).

En el extremo terminal de la cadena molecular del policarbonato diol de la presente invención, es preferible que la razón del número de grupos terminales derivados del compuesto carbonato sea 10% en moles o menos; es más preferible 5% en moles o menos; es aún más preferible 3% en moles o menos; y es particularmente preferible 1 mol% o menos, con respecto al número total de grupos terminales.

<1-6. Índice de hidroxilo>

60 El límite inferior del índice de hidroxilo del policarbonato diol de la presente invención es 20 mg-KOH/g; es preferible 25 mg-KOH/g; es más preferible 30 mg-KOH/g; y es aún más preferible 35 mg de KOH/g. Además, el límite superior del índice de hidroxilo del policarbonato diol es 450 mg-KOH/g; es preferible 230 mg-KOH/g; es más preferible 150 mg-KOH/g; es aún más preferible 120 mg-KOH/g; 75 mg-KOH/g es aún más preferible; es particularmente preferible 60 mg-KOH/g; y lo más preferible es 45 mg de KOH/g. Si el índice de hidroxilo es menor que el límite inferior

mencionado anteriormente, la viscosidad puede aumentar excesivamente y el manejo puede ser difícil cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano, y si el índice de hidroxilo excede el límite superior mencionado anteriormente, las propiedades físicas tal como la flexibilidad pueden ser insuficientes cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano.

5 <1-7. Peso molecular y distribución de peso molecular>

Es preferible que el límite inferior del peso molecular promedio en número (Mn) obtenido a partir del índice de hidroxilo del policarbonato diol de la presente invención sea 250; es más preferible 300; y es aún más preferible 400. Mientras tanto, es preferible que el límite superior del peso molecular promedio en número (Mn) del policarbonato diol sea 5.000; es más preferible 4.000; y es aún más preferible 3.000. Si el Mn del policarbonato diol es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, puede no obtenerse suficiente flexibilidad cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano, y si el Mn del policarbonato diol excede el límite superior mencionado anteriormente, se puede incrementar la viscosidad y se puede ver afectado el manejo cuando el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano.

15 Aunque el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (Mw/Mn), que es una distribución de peso molecular del policarbonato diol de la presente invención, no está particularmente limitado, es preferible que el límite inferior sea 1,5 y es más preferible 1,8. Es preferible que el límite superior del peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (Mw/Mn) sea 3,5 y es más preferible 3,0. En el caso en el que la distribución de peso molecular excede el intervalo mencionado anteriormente, dado que las propiedades físicas del poliuretano producido al utilizar el policarbonato diol, el poliuretano tiende a endurecerse a baja temperatura y la elongación tiende a degradarse. Si se produce el policarbonato diol cuya distribución de peso molecular es menor que el intervalo mencionado anteriormente, puede ser necesaria una operación de purificación altamente precisa tal como la eliminación de un oligómero.

25 El peso molecular promedio en peso es un peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno, y el peso molecular promedio en número es un peso molecular promedio en número en términos de poliestireno, y normalmente, lo anterior se puede determinar mediante medición por Cromatografía de Permeación en Gel (puede ser simplemente referida como GPC).

30 <1-8. Cantidad de humedad>

Es preferible que el límite inferior de la cantidad de humedad contenida en el policarbonato diol de la presente invención sea de 5 ppm; es más preferible 10 ppm; es aún más preferible 20 ppm; y es particularmente preferible 30 ppm. Mientras tanto, es preferible que el límite superior de la cantidad de humedad contenida en el policarbonato diol de la presente invención sea 600 ppm; es más preferible 500 ppm; es aún más preferible 300 ppm; y es particularmente preferible 200 ppm.

40 Si la cantidad de humedad contenida en el policarbonato diol es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, es necesario una etapa de deshidratación por separado en el procedimiento de producción del policarbonato diol, y el coste aumenta debido a una gran carga, lo que no es preferible. Mientras tanto, si la cantidad de humedad contenida en el policarbonato diol excede el límite superior mencionado anteriormente, la humedad reacciona con el diisocianato en el momento en que el policarbonato diol se forma para proporcionar poliuretano para producir un subproducto, lo que da como resultado un deterioro del tono del poliuretano o turbidez de color blanca y degradación de las propiedades físicas, lo que no es preferible.

50 La cantidad de humedad del policarbonato diol de la presente invención aumenta dependiendo de la pérdida de aire en el sistema de reacción en el momento de la polimerización de los compuestos dihidroxilados y el compuesto carbonato, que son materias primas o de la humedad contenida en cada materia prima o catalizador. Además, la cantidad de humedad aumenta por la pérdida de aire en el sistema de purificación en el momento en que el policarbonato diol obtenido mediante la reacción de polimerización se purifica mediante destilación. Además, en el caso en el que se almacena el policarbonato diol obtenido, la cantidad de humedad se incrementa mediante la incorporación de aire en el recipiente en el que se esté almacenando.

55 Por consiguiente, para controlar la cantidad de humedad en el policarbonato diol dentro del intervalo mencionado anteriormente, es preferible sustituir el interior del sistema de reacción en el momento de la polimerización con un gas inerte tal como nitrógeno o similar, o reducir la humedad en los diversos compuestos que se van a suministrar al sistema de reacción, tales como materias primas y un catalizador en cierto grado. Además, es preferible sustituir el interior del sistema de purificación por un gas inerte tal como nitrógeno o similar, para controlar la incorporación de aire dentro del sistema de purificación. Además, es preferible almacenar el policarbonato diol en un recipiente que tenga sustituido de antemano el nitrógeno cuando se almacene el policarbonato diol obtenido después de la purificación, y evitar la fuga de aire.

60 Cuando se mide la cantidad de humedad del policarbonato diol de la presente invención, el interior del sistema de

reacción de polimerización o del sistema de purificación está suficientemente sustituido con nitrógeno, y el contenido de aire dentro del sistema de reacción o sistema de purificación se establece en 500 ppm o menos; preferiblemente se establece en 100 ppm o menos; más preferiblemente se establece en 10 ppm o menos; y particularmente de manera preferible se establece en 1 ppm o menos. Además, el contenido de aire dentro del sistema se puede obtener, por ejemplo, analizando una cantidad de oxígeno en una fase gaseosa dentro del sistema y calculando el valor analizado y una concentración de oxígeno en el aire. Además, en el caso en el que se almacena el policarbonato diol obtenido de esta manera, se hace que el nitrógeno fluya de antemano al contenedor para evitar la incorporación de la humedad del aire. La cantidad de humedad se mide por titulación coulométrica o titulación volumétrica.

<1-9. Razón de materias primas utilizadas>

Cuando se produce el policarbonato diol de la presente invención, aunque la cantidad de uso del compuesto carbonato no está particularmente limitada, como una razón molar con respecto al total de 1 mol de los compuestos dihidroxilados completos normalmente utilizados como materia prima, es preferible que el límite inferior sea 0,35; es más preferible 0,50; y es aún más preferible 0,60, mientras que es preferible que el límite superior sea 1,00; es más preferible 0,98; y es aún más preferible 0,97. Si la cantidad de uso del compuesto carbonato excede el límite superior mencionado anteriormente, la razón del compuesto carbonato en el que un grupo terminal del policarbonato diol obtenido no es un grupo hidroxilo se puede incrementar o el peso molecular puede no estar dentro de un intervalo predeterminado, y si la cantidad de uso del compuesto carbonato es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, la polimerización no prosigue hasta que el policarbonato diol tenga un peso molecular predeterminado.

<1-10. Todas las Condiciones en el momento de la Polimerización del Policarbonato diol>

El policarbonato diol de la presente invención se puede obtener por policondensación de los compuestos dihidroxilados y el compuesto carbonato utilizando transesterificación. Es preferible que la temperatura dentro del sistema de reacción en el momento de la polimerización sea de 120°C a 200°C; es más preferible de 140°C a 190°C; y es aún más preferible de 150°C a 180°C. A medida que aumenta la temperatura de reacción, un grupo éter tiende a ser producido fácilmente por medio de una reacción de deshidratación intermolecular en el esqueleto de policarbonato diol, y a medida que disminuye la temperatura de reacción, existe una tendencia a que la polimerización no prosiga hasta que el policarbonato diol no tenga peso molecular predeterminado.

Además, es preferible que el tiempo de polimerización sea de 1 a 24 horas; es más preferible de 2 a 18 horas; y es aún más preferible de 3 a 12 horas. A medida que aumenta el tiempo de polimerización, tiende a ser producido fácilmente un grupo éter por medio de una reacción de deshidratación intermolecular debido al historial térmico, y a medida que disminuye el tiempo de polimerización, tiende a incrementarse la cantidad residual de un subproducto derivado de carbonato tal como fenol y metanol o policarbonato diol del cual el extremo terminal de la cadena molecular es un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi.

<1-11. Inactivador de catalizador>

Como se describió anteriormente, en el caso en el que se utiliza un catalizador en el momento de la reacción de polimerización, el catalizador permanece normalmente en el policarbonato diol obtenido. Cuando el policarbonato diol es calentado por el catalizador restante, se puede producir un aumento de peso molecular, un cambio en la composición o un deterioro del tono, o puede no controlarse la reacción de formación de poliuretano. Para controlar la influencia de este catalizador restante, es preferible añadir, por ejemplo, un compuesto de fósforo que tenga una cantidad sustancialmente equimolar a la del catalizador de transesterificación utilizado para inactivar el catalizador de transesterificación. Además, después de la adición, el catalizador de transesterificación se puede inactivar eficazmente mediante un tratamiento de calentamiento como se describe a continuación. Como compuesto de fósforo, son preferibles el ácido fosfórico y el ácido fosforoso desde el punto de vista de la exhibición de un gran efecto con una pequeña cantidad, y es más preferible el ácido fosfórico.

Los ejemplos del compuesto de fósforo utilizado para la inactivación del catalizador de transesterificación incluyen ácido fosfórico inorgánico tal como ácido fosfórico y ácido fosforoso; y un éster fosfato orgánico tal como fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo y ácido trifenil fosfórico. Estos se pueden utilizar solos o dos o más de los mismos se pueden utilizar combinados.

La cantidad de uso del compuesto de fósforo no está particularmente limitada, y como se mencionó anteriormente, puede ser una cantidad sustancialmente equimolar a la del catalizador de transesterificación utilizado. Específicamente, es preferible que el límite superior sea de 5 moles y es más preferible 2 moles, mientras que es preferible que el límite inferior sea de 0,6 moles; es más preferible 0,8 moles; y es aún más preferible 1,0 moles, con respecto a 1 mol del catalizador de transesterificación utilizado. En caso de que el compuesto de fósforo se utilice en una cantidad menor que la anterior, si el policarbonato diol se calienta, se puede producir un aumento de peso

molecular del policarbonato diol, un cambio en la composición o un deterioro del tono, o ya que la inactivación del catalizador de transesterificación no es suficiente, por ejemplo, cuando el policarbonato diol obtenido se utiliza como materia prima para producir poliuretano, la reactividad del policarbonato diol respecto al grupo isocianato puede no disminuir suficientemente. Además, si el compuesto de fósforo se utiliza en una cantidad que excede el intervalo mencionado anteriormente, el policarbonato diol obtenido se puede colorear, o cuando el policarbonato diol se utiliza como materia prima para fabricar poliuretano, el poliuretano se puede hidrolizar fácilmente, y adicionalmente el compuesto de fósforo se puede desangrar.

La inactivación del catalizador de transesterificación mediante la adición del compuesto de fósforo se puede realizar a temperatura ambiente y es más eficaz mediante un tratamiento de calentamiento. Aunque la temperatura de este tratamiento de calentamiento no está particularmente limitada, es preferible que el límite superior sea preferiblemente 180°C; es más preferible 150°C; es aún más preferible 120°C, y es particularmente preferible 100°C, mientras que es preferible que el límite inferior sea 50°C; es más preferible 60°C, y es aún más preferible 70°C. En el caso en el que la temperatura del tratamiento de calentamiento es más baja que el límite inferior, lleva tiempo inactivar el catalizador de transesterificación, lo que no es eficaz, y el grado de inactivación puede no ser suficiente. Mientras tanto, si la temperatura del tratamiento de calentamiento supera los 180°C, el policarbonato diol obtenido se puede colorear.

Aunque el tiempo de reacción del compuesto de fósforo no está particularmente limitado, normalmente es de 0,1 a 5 horas.

<1-12. Monómeros residuales y similares>

En el caso en el que el diéster de ácido carbónico aromático, por ejemplo, el carbonato de difenilo se utiliza como materia prima, se producen fenoles como un subproducto durante la producción del policarbonato diol. Puesto que los fenoles son compuestos monofuncionales, los fenoles pueden ser un factor inhibidor a la hora de producir poliuretano. Dado que el enlace de uretano formado por los fenoles tiene un poder de unión débil, el enlace uretano se puede disociar calentando en las etapas posteriores, y se vuelven a producir isocianatos o fenoles, lo que puede causar un fracaso. Además, dado que los fenoles son sustancias estimulantes, la cantidad residual de fenoles en el policarbonato diol es preferiblemente pequeña.

Específicamente, es preferible que la cantidad residual de los fenoles en el policarbonato diol sea de 1000 ppm o menos; es más preferible 500 ppm o menos; es aún más preferible 300 ppm o menos; y es particularmente preferible 100 ppm o menos, con respecto a la razón en peso del policarbonato diol.

Para reducir los fenoles en el policarbonato diol, es eficaz ajustar la presión de la reacción de polimerización del policarbonato diol a un alto vacío como presión absoluta, que es de 1 kPa o menos, o realizar una destilación de película delgada después de la polimerización del policarbonato diol.

Además, el diéster de ácido carbónico utilizado como materia prima en el momento de la producción puede permanecer en el policarbonato diol. La cantidad residual del diéster de ácido carbónico en el policarbonato diol no está particularmente limitada, y es preferible una pequeña cantidad. Es preferible que el límite superior como la razón en peso con respecto al policarbonato diol sea 5% en peso; es más preferible 3% en peso; y es aún más preferible 1% en peso. Si el contenido del diéster de ácido carbónico del policarbonato diol es demasiado grande, la reacción en el momento de formar poliuretano se puede inhibir. Mientras tanto, aunque su límite inferior no está particularmente limitado, es preferible 0,1% en peso; es más preferible 0,01% en peso; y es aún más preferible 0% en peso.

Además, los compuestos dihidroxilados utilizados en el momento de la producción pueden permanecer en el policarbonato diol. La cantidad residual de los compuestos dihidroxilados en el policarbonato diol no está particularmente limitada, y es preferible una pequeña cantidad. Puesto que la razón en peso con respecto al policarbonato diol, es preferible 1% en peso o menos; es más preferible 0,1% en peso o menos; y es aún más preferible 0,05% en peso. Si la cantidad residual de los compuestos dihidroxilados del policarbonato diol es demasiado grande, puede ser insuficiente la longitud molecular del radical del segmento blando en el momento de preparación del poliuretano, y no se pueden obtener las propiedades físicas deseadas.

Además, el carbonato cíclico (oligómero cíclico) que se produce como un subproducto en el momento de la producción puede estar contenido en el policarbonato diol. Por ejemplo, en el caso en el que se utiliza 1,3-propanodiol, se produce 1,3-dioxano-2-ona o carbonato cíclico formado por dos o más moléculas de los anteriores y puede estar contenido en el policarbonato diol. Estos compuestos pueden causar una reacción secundaria en la reacción de formación de poliuretano y provocar turbidez. Por lo tanto, es preferible eliminar estos compuestos tanto como sea posible ajustando la presión de la reacción de polimerización del policarbonato diol a alto vacío como presión absoluta, que es de 1 kPa o menos, o realizando una destilación de película delgada después de la síntesis del policarbonato diol. Aunque el contenido de estos carbonatos cíclicos contenidos en el policarbonato diol no está

particularmente limitado, es preferible un 3% en peso o menos; es más preferible 1% en peso o menos; y es aún más preferible 0,5% en peso o menos, como la razón en peso con respecto al policarbonato diol.

<1-13. Purificación del Policarbonato Diol>

5 Después de la polimerización del policarbonato diol de la presente invención, es preferible realizar la purificación si fuera necesario para eliminar las impurezas mencionadas anteriormente, por ejemplo, en forma de un monómero residual. Como método de purificación, es preferible una destilación de película delgada debido a que se suprime un subproducto del enlace éter al acortar el tiempo de purificación. Además, como condición de la destilación de película delgada, es preferible que el tiempo de destilación (tiempo de residencia) sea de 30 minutos o menos; es más preferible 20 minutos o menos; es aún más preferible 10 minutos o menos; es particularmente preferible y 5 minutos o menos.

Además, en el momento de la destilación de película delgada, es preferible realizar la destilación de película delgada en la atmósfera de nitrógeno, y es preferible realizar la destilación de película delgada mientras la atmósfera es sustituida con nitrógeno. La sustitución de nitrógeno se realiza de modo que la cantidad de aire en el sistema de purificación en ese momento sea de 500 ppm o menos; es preferible 100 ppm o menos; es más preferible 10 ppm o menos; y es particularmente preferible 1 ppm o menos.

En el policarbonato diol de la presente invención, en el caso en el que se utilizan los compuestos dihidroxilados que incluyen 1,4-butanodiol como materia prima, en el policarbonato diol, el tetrahidrofurano (en lo sucesivo, denominado THF) producido como subproducto mediante ciclodeshidratación de 1,4-butanodiol o la descarboxilación y la ciclación de una unidad terminal del policarbonato diol puede permanecer en el policarbonato diol. Si el THF permanece en el policarbonato diol, hay problemas porque el THF se volatiliza en el momento de la producción de poliuretano y tiene una mala influencia en el medio ambiente o la salud, y en consecuencia es preferible eliminar el THF tanto como sea posible.

En el contenido del THF incluido en el policarbonato diol de la presente invención, es preferible que el límite superior en cuanto la razón en peso con respecto al policarbonato diol sea 200 ppm en peso; es más preferible 150 ppm en peso; y es particularmente preferible 120 ppm en peso. Además, es preferible que el límite inferior sea de 10 ppm en peso; es más preferible 12 ppm en peso; y es particularmente preferible 15 ppm en peso.

[2. Poliuretano]

El poliuretano se puede producir utilizando el policarbonato diol mencionado anteriormente de la presente invención.

Como método para producir poliuretano de la presente invención utilizando el policarbonato diol de la presente invención, normalmente se utiliza una condición de reacción bien conocida para formar poliuretano para producir poliuretano.

Por ejemplo, el poliuretano de la presente invención se puede producir haciendo reaccionar el policarbonato diol de la presente invención, el poliisocianato, con un extensor de cadena en el intervalo de temperatura ambiente a 200°C.

Además, en primer lugar, el policarbonato diol de la presente invención y el poliisocianato en exceso se hacen reaccionar entre sí para producir un prepolímero que tiene un grupo isocianato en el extremo terminal, y adicionalmente un extensor de cadena aumenta un grado de polimerización para producir el poliuretano de la presente invención.

<2-1. Poliisocianato>

Los ejemplos del poliisocianato utilizado cuando se produce el poliuretano utilizando el policarbonato diol de la presente invención incluyen varios compuestos poliisocianato alifáticos, alicíclicos y aromáticos bien conocidos.

Los ejemplos de los mismos incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y un diisocianato dimérico en el que un grupo carboxilo de ácido dimérico se convierte 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'-díciclohexilmetano, 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'-difenil dimetil metano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dialquil difenil metano, diisocianato de tetraalquil difenil metano, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, polifenil isocianato de polimetilmetileno, diisocianato de fenileno y diisocianato de m-tetrametilxilileno. Estos se pueden utilizar solos se pueden utilizar combinados o dos o más tipos de los mismos.

Entre estos, son preferibles el diisocianato 4,4'-difenilmetano (en adelante, se puede denominar MDI), el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de 4,4'-d ciclohexil metano y el diisocianato isoforona desde el punto de vista del equilibrio preferible de propiedades físicas del poliuretano obtenido y desde un punto de vista de la disponibilidad industrial y comercial en gran cantidad a bajo precio.

<2-2. Extensor de cadena>

Además, el extensor de cadena utilizado para producir el poliuretano de la presente invención es un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos hidrógenos activos que reaccionan con un grupo isocianato en el caso en el que se produce un prepolímero que tiene un grupo isocianato descrito a continuación, y normalmente los ejemplos del mismo incluyen poliol y poliamina.

Los ejemplos específicos del mismo incluyen dioles lineales tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol; dioles que tienen una cadena ramificada 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, 2,4-heptanodiol, 1,4-dimetilhexano, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y un diol dimérico; dioles que tienen un grupo éter tal como dietilenglicol y propilenglicol; dioles que tienen una estructura alicíclica tales como 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-dihidroxiethylciclohexano; dioles que tienen un grupo aromático tal como xililenglicol, 1,4-dihidroxiethylbenceno, 4,4'-metilbis(hidroxiethylbenceno); polioles tales como glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol; hidroxiaminas tales como N-metiletanolamina y N-etiletanolamina; poliaminas tales como etilendiamina, 1,3-diaminopropano, hexametildiamina, trietilentramina, dietilentramina, diamina de isoforona, 4,4'-diaminodicyclohexilmetano, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, metilbis(o-cloroanilina), xililendiamina, difenildiamina, tolilendiamina, hidrazina, piperazina y N,N'-diaminopiperazina; y agua.

Estos extensores de cadena se pueden utilizar solos o se pueden utilizar combinados dos o más de los mismos.

Entre estos, desde un punto de vista del equilibrio preferible de propiedades físicas del poliuretano obtenido y desde el punto de vista de la disponibilidad industrial y comercial en una gran cantidad a bajo precio, son preferibles 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-dihidroxiethylciclohexano, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, diamina de isoforona y 4,4'-diaminodicyclohexil metano.

Además, un extensor de cadena utilizado cuando se produce un prepolímero que tiene un grupo hidroxilo descrito a continuación es un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos isocianato, y los ejemplos específicos del mismo incluyen los compuestos mencionados en <2-1. Poliisocianato>.

<2-3. Terminador de cadena>

Cuando se produce el poliuretano de la presente invención, se puede utilizar un terminador de cadena que tiene un grupo hidrógeno activo si fuera necesario, con el fin de controlar el peso molecular del poliuretano obtenido.

Los ejemplos del terminador de cadena incluyen monooles alifáticos tales como metanol que tiene un grupo hidroxilo, etanol, propanol, butanol y hexanol, y monoaminas alifáticas tales como dietilamina que tiene un grupo amino, dibutil amina, n-butilamina, monoetanolamina, dietanolamina y morfolina.

Estos se pueden utilizar solos o se pueden utilizar combinados dos o más tipos de los mismos.

<2-4. Catalizador>

En la reacción de formación de poliuretano cuando se produce el poliuretano de la presente invención, se pueden utilizar un catalizador con una base de amina tal como trietilamina, N-etilmorfolina y trietilendiamina, o un catalizador ácido tal como ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico, un compuesto con una base de estaño tal como laurato de trimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dineodecanato de dioctilestaño, y un catalizador polimerizado de uretano bien conocido representado por sales metálicas orgánicas tales como un compuesto con una base de titanio. Se puede utilizar un tipo de catalizador polimerizado de uretano solo o se pueden utilizar combinados dos o más tipos del mismo.

<2-5. Polioliol distinto del Policarbonato Diol de la Presente Invención>

En la reacción de formación de poliuretano cuando se produce el poliuretano de la presente invención, el

5 policarbonato diol de la presente invención y el polioli distinto del policarbonato diol de la presente invención se pueden utilizar combinados si fuera necesario. Aquí, el polioli distinto del policarbonato diol de la presente invención no está particularmente limitado siempre que el polioli se utilice normalmente cuando se produce poliuretano, y sus ejemplos incluyen poliéter polioli, poliéster polioli, polioli de policaprolactona, policarbonato polioli distinto del que se utiliza en la presente invención. Por ejemplo, si el policarbonato diol de la presente invención y el poliéter polioli se utilizan combinados, es posible obtener poliuretano que tenga una mayor flexibilidad, que es una característica del policarbonato diol de la presente invención. Aquí, es preferible que la razón en peso del policarbonato diol de la presente invención con respecto al peso al que se combinan el policarbonato diol de la presente invención y el polioli distinto del policarbonato diol de la presente invención sea de 70% o más; y es más preferible 90% o más. Si la razón en peso del policarbonato diol de la presente invención es baja, puede perderse el equilibrio en la resistencia química, la flexibilidad, la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie, que son características de la presente invención.

15 En la presente invención, para la producción del poliuretano, se puede modificar el policarbonato diol mencionado anteriormente de la presente invención para su uso. Los ejemplos del método de modificación del policarbonato diol incluyen un método de adición de un compuesto epoxídico tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno al policarbonato diol para introducir un grupo éter, y un método para hacer reaccionar el policarbonato diol con lactona cíclica tal como ϵ -caprolactona o un compuesto ácido dicarboxílico tal como ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido tereftálico, y un compuesto éster del mismo para introducir un grupo éster.

20 En la modificación con éter, la viscosidad del policarbonato diol disminuye debido a la modificación por óxido de etileno, óxido de propileno o similares, lo cual es preferible debido a la facilidad de manejo.

25 En particular, si el policarbonato diol de la presente invención se modifica con óxido de etileno, óxido de propileno o similares, la cristalinidad del policarbonato diol se degrada y se mejora la flexibilidad a baja temperatura. En caso de modificación del óxido de etileno, dado que aumentan las propiedades de absorción de humedad o la permeabilidad a la humedad del poliuretano producido utilizando el policarbonato diol modificado con óxido de etileno, se puede mejorar el rendimiento como cuero artificial y cuero sintético. Sin embargo, si la cantidad de adición de óxido de etileno u óxido de propileno es demasiado grande, ya que todas las propiedades físicas, tales como la resistencia mecánica, la resistencia al calor y la resistencia química del poliuretano producido por el policarbonato diol modificado se degradan, es conveniente que la cantidad de adición con respecto al policarbonato diol sea de 5 al 50% en peso; es preferible de 5 al 40% en peso; y es aún más preferible de 5 al 30% en peso.

35 Además, en el método de introducción de un grupo éster, la viscosidad del policarbonato diol disminuye debido a la modificación por ϵ -caprolactona, lo que es preferible debido a la capacidad de manejo. Es adecuado que la cantidad de adición de ϵ -caprolactona con respecto al policarbonato diol sea adecuadamente de 5 al 50% en peso; es preferible de 5 al 40% en peso; y es aún más preferible de 5 al 30% en peso. Si la cantidad de adición de ϵ -caprolactona excede 50% en peso, se degradan la resistencia a la hidrólisis y la resistencia química del poliuretano producido al utilizar el policarbonato diol modificado.

40 <2-6. Disolvente>

45 Para la reacción de formación de poliuretano cuando se produce el poliuretano de la presente invención, se puede utilizar un disolvente.

50 Los ejemplos preferidos del disolvente incluyen un disolvente con una base de amida tal como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona; un disolvente con una base de sulfóxido tal como dimetilsulfóxido; un disolvente con una base de cetona tal como metil etil cetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona; un disolvente con una base de éter tal como tetrahidrofurano y dioxano; un disolvente con una base de éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; y un disolvente aromático con una base hidrocarbonada tal como tolueno y xileno. Estos disolventes se pueden utilizar solos o se pueden utilizar dos o más tipos de los mismos como una mezcla disolvente.

55 Entre estos, los disolventes orgánicos preferidos son metil etil cetona, acetato de etilo, tolueno, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona y dimetilsulfóxido.

Además, se puede producir poliuretano en dispersión acuosa a partir del policarbonato diol de la presente invención, el poliisocianato y una composición de poliuretano que tiene el extensor de cadena allí mezclado.

60 <2-7. Método para producir poliuretano>

Como un método para producir el poliuretano de la presente invención utilizando el reactivo mencionado anteriormente, en general, se puede utilizar un método de producción utilizado experimentalmente o industrialmente.

Los ejemplos de los mismos incluyen un método en el que el policarbonato diol de la presente invención, el poliol distinto del policarbonato diol, el poliisocianato y un extensor de cadena se mezclan colectivamente para reaccionar entre sí (en lo sucesivo, se puede denominar "método de una etapa") y un método en el que el policarbonato diol de la presente invención, el poliol distinto del policarbonato diol y el poliisocianato se hacen reaccionar entre sí primero para preparar un prepolímero que tiene un grupo isocianato en ambos extremos, y a continuación se hacen reaccionar el prepolímero y un extensor de cadena entre sí (en lo sucesivo, se puede denominar "método de dos etapas").

El método de dos etapas incluye una etapa en la que se hacen reaccionar el policarbonato diol de la presente invención y el poliol distinto del policarbonato diol con 1 equivalente o más de poliisocianato de antemano para preparar un intermedio isocianato en ambos extremos del radical correspondiente a un segmento blando de poliuretano. Como tal, si el prepolímero se prepara primero y a continuación se hace reaccionar con un extensor de cadena, el peso molecular del radical del segmento blando se puede ajustar fácilmente, y en el caso en el que sea necesario realizar definitivamente una separación de fase entre el segmento blando y un segmento duro, es útil el método de dos etapas.

<2-8. Método de Una Etapa>

El método de una etapa se conoce como un método de una sola vez, y es un método en el que el policarbonato diol de la presente invención, el poliol distinto del policarbonato diol, el poliisocianato y un extensor de cadena se colocan colectivamente para reaccionar entre sí.

Aunque la cantidad de uso del poliisocianato en el método de una etapa no está particularmente limitada, en el caso en el que la suma del número total de grupos hidroxilo en el policarbonato diol de la presente invención y el poliol distinto del policarbonato diol, y la suma del número total de grupos hidroxilo y grupos amino en el extensor de cadena se establece en 1 equivalente, es preferible que el límite inferior sea 0,7 equivalentes; es más preferible 0,8 equivalentes; es aún más preferible 0,9 equivalentes; y es particularmente preferible 0,95 equivalentes, mientras que el límite superior es 3,0 equivalentes; es más preferible 2,0 equivalentes; es aún más preferible 1,5 equivalentes; y es particularmente preferible 1,1 equivalentes.

Si la cantidad de uso de poliisocianato es demasiado grande, el grupo isocianato que no ha reaccionado provoca una reacción secundaria, y la viscosidad del poliuretano obtenido aumenta demasiado, y, en consecuencia, la manejabilidad tiende a ser difícil y la flexibilidad tiende a verse afectada. Si la cantidad de uso de poliisocianato es demasiado pequeña, el peso molecular del poliuretano no aumenta lo suficiente y hay una tendencia a que no se pueda obtener una resistencia suficiente del poliuretano.

Además, aunque la cantidad de uso del extensor de cadena no está particularmente limitada, y en el caso en el que el número se obtiene al restar el número de grupos isocianato de poliisocianato del número total de grupos hidroxilo en el policarbonato diol de la presente invención y el poliol diferente del policarbonato diol se establece en 1 equivalente, es preferible que el límite inferior sea 0,7 equivalentes; es más preferible 0,8 equivalentes; es aún más preferible 0,9 equivalentes; y es particularmente preferible 0,95 equivalentes, mientras que el límite superior es 3,0 equivalentes; es más preferible 2,0 equivalentes; es aún más preferible 1,5 equivalentes; y es particularmente preferible 1,1 equivalentes. Si la cantidad de uso del extensor de cadena es demasiado grande, es menos probable que el poliuretano obtenido tienda a disolverse en un disolvente y el procesamiento tiende a ser difícil. Si la cantidad de uso del extensor de cadena es demasiado pequeña, el poliuretano obtenido es demasiado blando, y no se puede obtener una resistencia o dureza suficiente y se puede deteriorar el comportamiento de recuperación elástica o el comportamiento de mantenimiento elástico, o la resistencia al calor.

<2-9. Método de dos etapas>

El método de dos etapas se denomina método de prepolímero e incluye principalmente los siguientes métodos.

(a) El policarbonato diol de la presente invención, el poliol distinto del policarbonato diol y el poliisocianato en exceso se hacen reaccionar entre sí de antemano de tal manera que la razón equivalente de reacción del poliisocianato/(el policarbonato diol de la presente invención y el poliol distintos el policarbonato diol) sea más de 1 a 10,0 o menos para producir un prepolímero cuyo extremo terminal de la cadena molecular es un grupo isocianato, y a continuación se añade un extensor de cadena al mismo para producir poliuretano.

(b) El poliisocianato, el policarbonato diol en exceso y el poliol distinto del policarbonato diol se hacen reaccionar entre sí de antemano de manera tal que la razón equivalente de reacción del poliisocianato/(el policarbonato diol de la presente invención y el poliol distinto del policarbonato diol) sea 0,1 o más a menos de 1,0 para producir un prepolímero cuyo extremo terminal de la cadena molecular es un grupo hidroxilo, y a continuación el poliisocianato que tiene un grupo isocianato en el extremo terminal como extensor de cadena se hace reaccionar con el mismo para producir poliuretano.

El método de dos etapas se puede llevar a cabo sin disolvente o en presencia de un disolvente.

La producción del poliuretano por el método de dos etapas se puede realizar por cualquiera de los métodos (1) a (3) descritos a continuación.

- 5 (1) Primero, el poliisocianato, el policarbonato diol y el poliol distintos del policarbonato diol se hacen reaccionar directamente entre sí sin utilizar un disolvente para sintetizar un prepolímero y el prepolímero se utiliza tal cual para una reacción de extensión de cadena.
- (2) Se sintetiza un prepolímero mediante el método (1) y a continuación se disuelve en un disolvente que se va a utilizar después en una reacción de extensión de cadena.
- 10 (3) Se utiliza un disolvente desde el principio, después de eso el poliisocianato, el policarbonato diol y el poliol distinto del policarbonato diol se hacen reaccionar entre sí para realizar una reacción de extensión de la cadena.

15 En el caso del método (1), en el momento de una reacción de extensión de cadena, es importante obtener poliuretano coexistiendo con un disolvente, disolviendo un extensor de cadena en un disolvente o disolviendo un prepolímero y un extensor de cadena en un disolvente al mismo tiempo.

20 La cantidad de uso del poliisocianato en el método de dos etapas (a) no está particularmente limitada, y puesto que el número de grupos isocianato en el caso en el que el número total de grupos hidroxilo en el diol y poliol de policarbonato distinto del policarbonato diol se establece en 1 equivalente, es preferible que el límite inferior sea más de 1,0 equivalente; es más preferible 1,2 equivalentes; y es aún más preferible 1,5 equivalentes, mientras que es preferible que el límite superior sea 10,0 equivalentes; es más preferible 5,0 equivalentes; y es aún más preferible 3,0 equivalentes, en el intervalo.

25 Si la cantidad de uso de este isocianato es demasiado grande, los grupos de isocianato en excesos causan una reacción secundaria y las propiedades físicas deseadas del poliuretano tienden a ser menos probables. Si la cantidad de uso de este isocianato es demasiado pequeña, el peso molecular del poliuretano obtenido no aumenta lo suficiente, y la resistencia o la estabilidad térmica pueden disminuir.

30 Es preferible que la cantidad de uso del extensor de cadena no esté particularmente limitada, y el límite inferior con respecto al 1 equivalente del número de grupos isocianato contenidos en el prepolímero es 0,1 equivalentes; es más preferible 0,5 equivalentes; y es aún más preferible 0,8 equivalentes, mientras que es preferible que el límite superior sea preferiblemente 5,0 equivalentes; es más preferible 3,0 equivalentes; y es aún más preferible 2,0 equivalentes, en el intervalo.

35 Cuando se realiza la reacción de extensión de cadena mencionada anteriormente, pueden coexistir aminas o alcoholes orgánicos monofuncionales con el fin de ajustar el peso molecular.

40 Además, aunque la cantidad de uso del poliisocianato cuando se produce un prepolímero cuyo extremo terminal es un grupo hidroxilo por el método de dos etapas (b) no está particularmente limitada, y puesto que el número de grupos isocianato en el caso en el que el número total de grupos hidroxilo en el policarbonato diol y el poliol distinto del policarbonato diol se establece en 1 equivalente, es preferible que el límite inferior sea 0,1 equivalentes; es más preferible 0,5 equivalentes; y es aún más preferible 0,7 equivalentes, mientras que es preferible que el límite superior sea 0,99 equivalentes; es más preferible 0,98 equivalentes; y es aún más preferible 0,97 equivalentes.

45 Si la cantidad de uso de este isocianato es demasiado pequeña, la etapa hasta obtener el peso molecular deseado tiende a alargarse en la siguiente reacción de extensión de cadena y la eficiencia de producción tiende a disminuir. Si la cantidad de uso de este isocianato es demasiado grande, la viscosidad aumenta demasiado y la flexibilidad del poliuretano obtenido puede disminuir o la manejabilidad y la productividad se pueden deteriorar.

50 Aunque la cantidad de uso del extensor de cadena no está particularmente limitada, y en el caso en el que el número total de grupos hidroxilo en el policarbonato diol y el poliol distinto del policarbonato diol utilizados para el prepolímero se establece en 1 equivalente, como equivalentes totales añadidos con el equivalente de grupos isocianato utilizados para el prepolímero, es preferible que el límite inferior sea 0,7 equivalentes; es más preferible 0,8 equivalentes; y es aún más preferible 0,9 equivalentes, mientras que el límite superior está en el intervalo de preferiblemente menos de 1,0 equivalente; es más preferible 0,99 equivalentes; y es aún más preferible 0,98 equivalentes.

60 Cuando se realiza la reacción de extensión de cadena mencionada anteriormente, pueden coexistir aminas o alcoholes orgánicos monofuncionales con el fin de ajustar el peso molecular.

La reacción de extensión de cadena se realiza normalmente a una temperatura de 0°C a 250°C y esta temperatura difiere dependiendo de la cantidad de disolvente, la reactividad de la materia prima utilizada y las instalaciones de reacción, pero no está particularmente limitada. Si la temperatura es demasiado baja, la reacción puede proseguir

lentemente o el tiempo de producción se alarga debido a que la solubilidad de la materia prima o el polímero es baja. Además, si la temperatura es demasiado alta, se puede producir una reacción secundaria o descomposición del poliuretano obtenido. La reacción de extensión de la cadena se puede realizar mientras se realiza la desespumación bajo presión reducida.

5 Además, se puede añadir un catalizador o estabilizador si fuera necesario para la reacción de extensión de la cadena.

10 Los ejemplos del catalizador incluyen compuestos tales como trietilamina, tributilamina, dilaurato de dibutilestano, octilato estannoso, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico, y se pueden utilizar solo un tipo de catalizador o dos o más tipos de los mismos. Se pueden utilizar combinados. Los ejemplos del estabilizador incluyen 2,6-dibutil-4-metilfenol, tiodipropionato de diestearilo, N,N'-di-2-naftil-1,4-fenilendiamina y fosfito de tris(dinonilfenilo), y se puede utilizar solo un tipo de estabilizador o se pueden utilizar combinados dos o más tipos de los mismos. Además, en el caso en el que el extensor de cadena es un compuesto que tiene una alta reactividad, tal como una amina alifática de cadena corta, la reacción de extensión de cadena se puede llevar a cabo sin añadir el catalizador.

<2-10. Emulsión acuosa de poliuretano>

20 Se puede producir una emulsión acuosa de poliuretano utilizando el policarbonato diol de la presente invención.

En este caso, cuando el prepolímero se produce haciendo reaccionar un polioli que incluye el policarbonato diol y un poliisocianato en exceso, se mezcla un compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato para formar un prepolímero, y el prepolímero se somete a una etapa de neutralización y cloración del grupo funcional hidrófilo, una etapa de emulsificación por adición de humedad y una etapa de reacción de extensión de cadena para constituir una emulsión acuosa de poliuretano.

25 El grupo funcional hidrófilo del compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato, que se utiliza en la presente memoria, es, por ejemplo, un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico, y es un grupo que se puede neutralizar mediante un grupo alcalino. Además, el grupo reactivo con isocianato es un grupo que generalmente forma un enlace de uretano o un enlace urea al reaccionar con isocianato, tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino primario y un grupo amino secundario, y estos pueden mezclarse dentro de la misma molécula.

30 Los ejemplos específicos del compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato incluyen ácido 2,2'-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-metilolbutírico y ácido 2,2'-dimetilolvalérico. Además, se pueden ejemplificar ácidos diaminocarboxílicos, por ejemplo, lisina, cistina y ácido 3,5-diaminocarboxílico. Estos se pueden utilizar solos o dos o más se pueden utilizar combinados. En el caso en el que estos compuestos se utilizan en la actualidad, los compuestos se pueden utilizar neutralizando aminas tales como trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tributilamina y trietanolamina, o compuestos alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoniaco.

35 En el caso en el que se produce la emulsión acuosa de poliuretano, como cantidad de uso del compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato, para aumentar la capacidad de dispersión con respecto al agua, es preferible que el límite inferior del mismo con respecto al peso total del policarbonato diol, el polioli distinto del policarbonato diol de la presente invención sea 1% en peso; es más preferible 5% en peso; y es aún más preferible 10% en peso. Mientras tanto, si este compuesto se añade demasiado, las propiedades del policarbonato diol de la presente invención pueden no mantenerse y, en consecuencia, es preferible que el límite superior sea de 50% en peso; es más preferible 40% en peso; y es aún más preferible 30% en peso.

40 Cuando se produce la emulsión acuosa de poliuretano, en la etapa de prepolímero, la reacción puede realizarse en la coexistencia de un disolvente tal como metil etil cetona, acetona o N-metil-2-pirrolidona, o sin disolvente. Además, en el caso en el que se utiliza el disolvente, es preferible eliminar el disolvente mediante destilación después de que se produzca una emulsión acuosa.

45 Cuando la emulsión acuosa de poliuretano se produce sin un disolvente utilizando el policarbonato diol de la presente invención como materia prima, es preferible que el límite superior del peso molecular promedio en número obtenido a partir del índice de hidroxilo del policarbonato diol sea 5.000; es más preferible 4,500; y es aún más preferible 4.000. Además, es preferible que el límite inferior del peso molecular promedio en número sea 300; es más preferible 500; y es aún más preferible 800. Si el peso molecular promedio en número obtenido a partir del índice de hidroxilo excede de 5.000 o es inferior a 300, la emulsificación puede volverse difícil.

50 Además, al sintetizar o mantener la emulsión acuosa de poliuretano, se puede mantener la estabilidad de la emulsión mediante el uso de un tensioactivo aniónico representado por un ácido graso superior, ácido de resina, alcohol graso ácido, sulfato, alquilsulfonato superior, alquilarilsulfonato, aceite de ricino sulfonado y sulfosuccinato,

un tensioactivo catiónico representado por sales de amina primaria, sales de amina secundaria, sales de amina terciaria, sales de amina cuaternaria y sales de piridinio, o un tensioactivo no iónico representado por un producto de reacción bien conocido de óxido de etileno y un alcohol alifático de cadena larga o fenoles combinados.

5 Además, cuando se forma la emulsión acuosa de poliuretano, es posible producir una emulsión mezclando agua en una solución de disolvente orgánico del prepolímero con cizallamiento mecánico en presencia de un emulsionante sin pasar por la etapa de neutralización y cloración, si fuera necesario.

10 La emulsión acuosa de poliuretano producida de esta manera se puede utilizar para diversos fines. En particular, en los últimos años, la emulsión acuosa de poliuretano se demanda como materia prima de productos químicos que tienen menos carga en el medio ambiente, y puede reemplazar el producto convencional con el propósito de no utilizar el disolvente orgánico.

15 Como propósito específico de la emulsión acuosa de poliuretano, por ejemplo, es apropiado el uso para un agente de recubrimiento, un material de recubrimiento acuoso, un adhesivo, cuero sintético o cuero artificial. En particular, la emulsión acuosa de poliuretano producida utilizando el policarbonato diol de la presente invención tiene resistencia química y flexibilidad, ya que la emulsión tiene una unidad estructural derivada del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente en el policarbonato diol, y se puede utilizar de manera más eficaz como agente de recubrimiento o similar, en comparación con la emulsión acuosa de poliuretano que utiliza el policarbonato diol convencional.

<2-11. Aditivos>

25 En el poliuretano de la presente invención producido utilizando el policarbonato diol de la presente invención, se pueden añadir varios aditivos tales como un estabilizador térmico, un fotoestabilizador, un agente colorante, una carga, un estabilizador, un agente absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un agente antiadherente, o mezclar un retardante de llama, un agente anti-envejecimiento y una carga inorgánica dentro del intervalo sin deteriorar las propiedades del poliuretano de la presente invención.

30 Como compuesto que se puede utilizar como estabilizador térmico, se pueden utilizar compuestos de fósforo tales como ésteres alifáticos, aromáticos o aromáticos sustituidos con grupos alquilo de ácido fosfórico y derivados de ácido fosforoso o ácido hipofosforoso, ácido fenil fosfónico, ácido fenil fosfínico, ácido difenil fosfónico, polifosfonato, difosfito de dialquil pentaeritritol y difosfato de dialquil bisfenol A; derivados basados en fenol, en particular, compuestos fenólicos con impedimento estérico; compuestos que incluyen azufre tales como compuestos con una base de tioéter, con una base de ditioato, con una base de mercaptobenzimidazol, con una base de tiocarbamilida y con una base de tiodipropionato; y compuestos con una base de estaño tales como malato de estaño y monóxido de dibutil estaño.

40 Los ejemplos específicos de los compuestos de fenol con impedimento estérico incluyen "Irganox 1010" (nombre comercial: fabricado por BASF Japan Ltd.), "Irganox 1520" (nombre comercial: fabricado por BASF Japan Ltd.) e "Irganox 245" (nombre comercial: fabricado por BASF Japan Ltd.).

45 Los ejemplos de los compuestos de fósforo incluyen "PEP-36", "PEP-24G", "HP-10" (todos los anteriores son nombres comerciales: fabricado por ADEKA Corporation) "Irgafos 168" (nombre comercial: fabricado por BASF Japan Ltd.).

Los ejemplos específicos de los compuestos que incluyen azufre incluyen compuestos tioéter tales como tiopropionato de dilaurilo (DLTP) y tiopropionato de diestearilo (DSTP).

50 Los ejemplos del fotoestabilizador incluyen compuestos con una base de benzotriazol y compuestos con una base de benzofenona, y específicamente, se pueden utilizar "TINUVIN 622LD" y "TINUVIN 765" (los anteriores son fabricados por Ciba Specialty Chemicals Corporation) y "SANOL LS-2626" y "SANOL LS-765" (los anteriores son fabricados por SANKYO CO., LTD.).

55 Los ejemplos del agente absorbente de ultravioleta incluyen "TINUVIN 328" y "TINUVIN 234" (los anteriores son fabricados por Ciba Specialty Chemicals Corporation).

60 Los ejemplos del agente colorante incluyen colorantes tales como un colorante directo, un colorante ácido, un colorante básico y un colorante salino de complejo metálico; pigmentos inorgánicos tales como negro de humo, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de hierro y mica; y pigmentos orgánicos tales como el acoplamiento de pigmentos con una base azoica, con una base azoica condensada, con una base de antraquinona, con una base de tioíndigo, con una base de dioxazona y con una base de ftalocianina.

Los ejemplos de la carga inorgánica incluyen una fibra de vidrio corta, una fibra de carbono, alúmina, talco, grafito,

melamina y arcilla blanca.

Los ejemplos del retardante de llama incluyen la adición de compuestos orgánicos que contienen fósforo y halógeno, compuestos orgánicos que contienen bromo o cloruro, polifosfato de amonio, hidróxido de aluminio u óxido de antimonio, y un retardador de llama reactivo.

Estos aditivos se pueden utilizar solos o se pueden utilizar dos o más tipos en una combinación y proporción arbitrarias.

En cuanto a la cantidad de adición de estos aditivos con respecto a la razón en peso del poliuretano, es preferible que el límite inferior sea 0,01% en peso; es más preferible 0,05% en peso; y es aún más preferible 0,1% en peso, mientras que es preferible que el límite superior sea 10% en peso; es más preferible 5% en peso; y es aún más preferible 1% en peso. Si la cantidad de adición de los aditivos es demasiado pequeña, no puede obtenerse suficiente efecto de adición de los aditivos, y si la cantidad de adición de los aditivos es demasiado grande, los aditivos pueden precipitar en el poliuretano o se puede producir turbidez.

<2-12. Película de Poliuretano y Lámina de Poliuretano>

En el caso en el que se produce una película utilizando el poliuretano de la presente invención, en cuanto al grosor de la película, es preferible que el límite inferior sea de 10 μm ; es más preferible 20 μm ; y es aún más preferible 30 μm , mientras que es preferible que el límite superior sea 1,000 μm ; es más preferible 500 μm ; y es aún más preferible 100 μm .

Si el grosor de la película es demasiado grande, tiende a no obtenerse suficiente permeabilidad a la humedad, y si el grosor de la película es demasiado pequeño, tiende a generarse un orificio o la manipulación tiende a ser difícil porque la película se bloquea fácilmente.

<2-13. Peso Molecular>

El peso molecular del poliuretano de la presente invención se ajusta apropiadamente dependiendo de su propósito y no está particularmente limitado. Sin embargo, es preferible que el peso molecular promedio en peso (Mw) en términos de poliestireno medido mediante GPC sea de 50.000 a 500.000; y es más preferible de 100.000 a 300.000. Si el Mw es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, es posible que no se obtenga suficiente resistencia o dureza y si el Mw es mayor que el límite superior, la manejabilidad, tal como la trabajabilidad, tiende a verse afectada.

<2-14. Resistencia Química>

En el poliuretano de la presente invención, por ejemplo, en una evaluación de acuerdo con el método descrito en los Ejemplos descritos a continuación, es preferible que la razón de cambio (%) del peso de la muestra de poliuretano después de sumergirla en productos químicos con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de sumergirla en productos químicos sea 40% o menos; es más preferible 30% o menos; y es aún más preferible 20% o menos.

Si esta razón de cambio de peso excede el límite superior mencionado anteriormente, no se puede obtener la resistencia química deseada.

<2-15. Resistencia al ácido oleico>

En el poliuretano de la presente invención, por ejemplo, en una evaluación según el método descrito en los ejemplos descritos a continuación, es preferible que la razón de cambio (%) del peso de la muestra de poliuretano después de sumergirla en ácido oleico con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de sumergirla en ácido oleico sea 80% o menos; es más preferible 60% o menos; es aún más preferible 50% o menos; es particularmente preferible 45% o menos, y lo más preferible es 40% o menos.

Si esta razón de cambio de peso excede el límite superior mencionado anteriormente, no se puede obtener suficiente resistencia al ácido oleico.

<2-16. Resistencia al etanol>

En el poliuretano de la presente invención, por ejemplo, en una evaluación según el método descrito en los Ejemplos descritos a continuación, es preferible que la razón de cambio (%) del peso de la muestra de poliuretano después de sumergirla en etanol con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de sumergirla en etanol sea de 25% o menos; es más preferible 23% o menos; es aún más preferible 21% o menos; es particularmente preferible 20% o

menos, y lo más preferible es 19% o menos.

Si esta razón de cambio de peso excede el límite superior mencionado anteriormente, no se puede obtener suficiente resistencia al etanol.

5 **<2-17. Resistencia al acetato de etilo>**

10 En el poliuretano de la presente invención, por ejemplo, en una evaluación según el método descrito en los ejemplos descritos a continuación, es preferible que la razón de cambio (%) del peso de la muestra de poliuretano después de sumergirla en acetato de etilo con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de sumergirla en acetato de etilo sea 150% o menos; es más preferible 130% o menos; y es aún más preferible 110% o menos, y es particularmente preferible 100% o menos.

15 Si esta razón de cambio de peso excede el límite superior mencionado anteriormente, no se puede obtener suficiente resistencia al acetato de etilo.

<2-18. Elongación a la Rotura por Tracción >

20 En el poliuretano de la presente invención, es preferible que el límite inferior de la elongación a la rotura por tracción, que se mide a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50%, a una distancia entre mandriles a sujeción de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/min, con respecto a una muestra en forma de tira que tiene un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 a 100 µm, sea de 50%; es más preferible 100%; y es aún más preferible 150%, mientras que es preferible que el límite superior sea 900%; es más preferible 850%; y es aún más preferible 800%. Si la elongación por tracción a la rotura es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, la manejabilidad, tal como la trabajabilidad, tiende a verse afectada, y si la elongación por tracción a la rotura excede el límite superior mencionado anteriormente, no se puede obtener suficiente resistencia química.

<2-19. Módulo de 100% >

30 En el poliuretano de la presente invención, en el caso en el que se obtiene poliuretano haciendo reaccionar 2 equivalentes de diisocianato 4,4'-dicrolohexilmetano con el policarbonato diol de la presente invención y realizando además una reacción de extensión de cadena utilizando diamina de isoforona de acuerdo con las dos etapas método, es preferible que el límite inferior del 100% del módulo, que se mide a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%, a una distancia entre mandriles de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/minutos, con respecto a una muestra en forma de tira que tiene un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 a 100 µm, sea 0,1 MPa; es más preferible 0,5 MPa; y es aún más preferible 1 MPa, mientras que es preferible que el límite superior sea 20 MPa; es más preferible 10 MPa y es aún más preferible 6 MPa. Si el módulo de 100% es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, la resistencia química puede no ser suficiente, y si el módulo de 100% excede el límite superior mencionado anteriormente, la flexibilidad tiende a ser insuficiente o la manejabilidad, tal como la trabajabilidad, tiende a verse afectada.

45 Además, es preferible que el módulo de 100% a una temperatura de -10°C del poliuretano de la presente invención sea 0,5 o más; es más preferible 1,0 o más; es aún más preferible 1,5 o más; y es particularmente preferible 2,0 o más. Además, es preferible que el módulo de 100% a una temperatura de -10°C sea 13,0 o menos; 12,5 o menos; es aún más preferible 12,0 o menos, es particularmente preferible 11,5 o menos; y lo más preferible es 10,0 o menos. Si el módulo del 100% a una temperatura de -10°C es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, la resistencia química puede no ser suficiente, y si el módulo de 100% a una temperatura de -10°C excede el límite superior mencionado anteriormente, la flexibilidad a la baja temperatura puede ser insuficiente o la manejabilidad, tal como la trabajabilidad, puede verse afectada.

50 **<2-20. Flexibilidad>**

55 El poliuretano de la presente invención tiene una flexibilidad satisfactoria. En la presente invención, la flexibilidad del poliuretano se puede evaluar de acuerdo con la elongación por tracción a la rotura en la prueba de tracción a una temperatura de 23°C, módulo de 100%, y la elongación por tracción a la rotura en la prueba de tracción a una temperatura de -10°C, módulo de 100%.

<2-21. Resistencia al calor>

60 En el poliuretano de la presente invención, es preferible que el límite inferior del peso molecular promedio en peso (Mw) de una muestra calentada, en el que una película de uretano tiene un ancho de 100 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 a 100 µm se calienta en un horno tipo Geer a una temperatura de 120°C durante 400 horas, con respecto al peso molecular promedio en peso (Mw) de la muestra antes del calentamiento, sea de 15%; es más preferible 20%; es aún más preferible 30%; y es particularmente preferible 45%, mientras que

es preferible que el límite superior sea 120%; es más preferible 110%; y es aún más preferible 105%.

Además, la razón de cambio de tensión en el momento en que la muestra calentada es elongada 100% a una temperatura de 23°C con respecto a la tensión en el momento en que la muestra antes del calentamiento es elongada 100% a una temperatura de 23°C está preferiblemente dentro de 20%, más preferiblemente dentro de 15%, aún más preferiblemente dentro de 10%, y particularmente de manera preferible dentro del 5%.

Si la resistencia al calor del poliuretano es baja, el peso molecular disminuye por descomposición térmica o por oxidación o el peso molecular aumenta por una reacción de entrecruzamiento. El grado de aumento o disminución en el peso molecular es preferiblemente pequeño.

<2-22. Temperatura de Transición Vítreas>

En el poliuretano de la presente invención, en el caso en el que se obtiene poliuretano haciendo reaccionar 2 equivalentes de diisocianato 4,4'-d ciclohexilmetano con el policarbonato diol de la presente invención y realizando adicionalmente una reacción de extensión de cadena utilizando diamina de isoforona de acuerdo con las dos etapas método, es preferible que el límite inferior de la temperatura de transición vítreas (Tg) del poliuretano específico cuyo peso molecular promedio en peso (Mw) es de 130.000 a 210.000 en términos de poliestireno medido por GPC sea -50°C; es más preferible -45°C; y es aún más preferible -40°C, mientras que es preferible que el límite superior sea -20°C; es más preferible -25°C; y es aún más preferible -30°C. Si la Tg es menor que el límite inferior mencionado anteriormente, la resistencia química puede no ser suficiente, y si la Tg excede el límite superior mencionado anteriormente, la flexibilidad puede no ser suficiente.

<2-23. Solución de poliuretano>

Es menos probable que una solución obtenida al disolver el poliuretano de la presente invención en un disolvente aprótico (en lo sucesivo, puede ser referida como "solución de poliuretano") se gelifique, ya que el cambio de viscosidad con el tiempo es menor, la estabilidad al almacenamiento es satisfactoria y, además, dado que las propiedades tixotrópicas también son bajas, es conveniente trabajar la solución como una película o similar.

El disolvente aprótico utilizado preferiblemente para la solución de poliuretano de la presente invención no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de etilo, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona y dimetilsulfóxido, y más preferiblemente, se ejemplifican N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida.

Aunque el contenido del poliuretano en la solución de poliuretano no está particularmente limitado, es preferible de 1 al 99% en peso; es más preferible de 5 a 90% en peso; es aún más preferible de 10 a 70% en peso; y es particularmente preferible de 15 al 50% en peso, con respecto al peso total de la solución de poliuretano. Al ajustar el contenido del poliuretano en la solución de poliuretano al 1% en peso o más, no es necesario eliminar una gran cantidad de disolvente, y se puede mejorar la productividad. Además, al ajustar el contenido en 99% en peso o menos, se puede controlar la viscosidad de la solución y se puede mejorar la operabilidad o la trabajabilidad.

Es preferible que la viscosidad de la solución de poliuretano de la presente invención, como viscosidad de la solución medida de acuerdo con el método descrito en los Ejemplos descritos a continuación, sea de 10 Pa·s o más; es más preferible 30 Pa·s o más; y es particularmente preferible 50 Pa·s o más. Mientras tanto, es preferible que la viscosidad sea de 200 Pa·s o menos; es más preferible 190 Pa·s o menos; es aún más preferible 160 Pa·s o menos; es particularmente preferible 150 Pa·s o menos; y lo más preferible es 130 Pa·s o menos. Si la viscosidad de la solución de poliuretano es igual o superior al límite inferior mencionado anteriormente, la trabajabilidad de la solución de poliuretano en el momento de la producción tiende a ser fácil y tienden a exhibirse propiedades físicas mecánicas suficientes, y si la viscosidad de la solución de poliuretano es igual o menor que el límite superior, se mejora la manejabilidad de la solución de poliuretano y se mejora la productividad, lo cual es preferible.

La solución de poliuretano no está particularmente limitada, y en caso de que la solución de poliuretano se almacene durante un largo período de tiempo, es preferible almacenar la solución de poliuretano en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, argón o similares.

<2-24. Uso>

Dado que el poliuretano de la presente invención tiene una excelente resistencia química y una flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie satisfactorias, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar ampliamente para una espuma, un elastómero, una fibra elástica, un material de recubrimiento, una fibra, un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo, un material para suelos, un sellador, un material médico, cuero artificial, cuero sintético, un agente de recubrimiento, un material de recubrimiento de poliuretano acuoso, una composición de resina curable por rayos de energía activa, o similares.

En particular, si el poliuretano de la presente invención se utiliza para cuero artificial, cuero sintético, poliuretano acuoso, un adhesivo, una fibra elástica, un material médico, un material para suelos, un material de recubrimiento, un agente de recubrimiento o similares, puesto que el poliuretano de la presente invención tiene un buen equilibrio en resistencia química, flexibilidad, resistencia al calor y resistencia a la intemperie, se pueden conferir propiedades satisfactorias tales como alta durabilidad, suficiente flexibilidad y fuerte resistencia a un impacto físico a una parte donde se pone en contacto con una piel humana o se utiliza un agente para cosméticos o alcohol para friegas. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar apropiadamente para automóviles donde se requiere resistencia al calor o para fines de exteriores donde se requiere resistencia a la intemperie.

El poliuretano de la presente invención se puede utilizar para un elastómero de poliuretano fundido. Los ejemplos específicos del uso incluyen rodillos tales como rodillos rodantes, rodillos de fabricación de papel, equipos de oficina y rodillos de pretensión; neumáticos macizos y ruedas para una carretilla elevadora, un nuevo tranvía vehículo automotor, un carro y un trasportín; productos industriales tales como rodillos de correas transportadoras, rodillos guía, poleas, recubrimientos de tuberías de acero, pantallas de goma para minerales, engranajes, anillos de conexión, forros, impulsores para bombas, conos de ciclones y forros de ciclones. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar para correas para equipos de OA, rodillos de alimentación de papel, cuchillas de limpieza copadoras, quitanieves, correas dentadas y rodillos para surf.

Además, el poliuretano de la presente invención se puede aplicar al uso como elastómero termoplástico. Por ejemplo, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar para tubos o mangueras en un componente neumático utilizado en los campos de alimentos y medicina, un aparato de recubrimiento, un aparato analítico, un aparato fisicoquímico, una bomba dosificadora, un aparato de tratamiento de agua, un robot industrial, tubos en espiral y mangueras contra incendios. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar para correas tales como correas redondas, correas en V y correas planas, en diversos mecanismos de transmisión, máquinas de hilar, dispositivos de embalaje y máquinas de impresión. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar para talones y suelas de calzado, piezas de dispositivos tales como anillos de copa, empaquetaduras, rótulas, bujes, engranajes, artículos deportivos, artículos de ocio y un cinturón de reloj de pulsera. Los ejemplos de piezas de automóviles incluyen tapones de aceite, cajas de engranajes, espaciadores, piezas de chasis, molduras interiores y sustitutos de cadenas para neumáticos. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar para películas tales como películas para teclados y películas automotrices, cuerdas rizadas, fundas para cables, fuelles, cintas transportadoras, contenedores flexibles, aglutinantes, cueros sintéticos, productos de inmersión y adhesivos.

El poliuretano de la presente invención se puede aplicar al uso como un material de recubrimiento de dos envases con una base de disolvente, y se puede aplicar a productos de madera tales como instrumentos musicales, altares budistas familiares, muebles, madera contrachapada decorativa y artículos deportivos. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar como alquitrán-epoxi-uretano, para reparación de automóviles.

El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como componentes de un material de recubrimiento de un envase curable por humedad, un material de recubrimiento con una base de disolvente de isocianato en bloque, un material de recubrimiento de resina alquídica, un material de recubrimiento de resina sintética modificada con uretano, un material de recubrimiento, un material de recubrimiento curable por ultravioleta, y un material de recubrimiento de uretano acuoso, y por ejemplo, se puede aplicar a materiales de recubrimiento para parachoques de plástico, pinturas desprendibles, agentes de recubrimiento para cintas magnéticas, barnices de sobreimpresión para baldosas, material para suelos, papel y película impresa de grano de madera, barnices para madera, recubrimientos en espiral para alto procesamiento, recubrimientos protectores de fibra óptica, resistencias de soldadura, recubrimientos para impresión de metal, recubrimientos base para depósito de vapor y recubrimientos de color blanco para latas de alimentos.

El poliuretano de la presente invención, como adhesivo sensible a la presión o adhesivo, se puede utilizar como componentes de envasado de alimentos, zapatos, calzado, aglutinantes de cintas magnéticas, papel decorativo, madera y elementos estructurales. Además, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar como componentes de adhesivos de baja temperatura o adhesivos de fusión en caliente.

El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como aglutinante, medios de registro magnéticos, tintas, fundiciones, ladrillos refractarios, materiales de injerto, microcápsulas, fertilizantes granulares, productos agroquímicos granulares, morteros de cemento polimérico, morteros de resina, aglutinantes de virutas de caucho, espumas recuperadas. y aprestos de fibra de vidrio.

El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como componente de un agente de procesamiento de fibras, reductores de la retracción, reductores de arrugas y acabados impermeabilizantes.

El método de formación de fibrillas en el caso en el que el poliuretano de la presente invención se utiliza como una

5 fibra elástica se puede llevar a cabo sin una limitación concreta, siempre que sea posible el hilado. Por ejemplo, se puede adoptar un método de hilado por fusión, en el que el poliuretano se forma para ser un gránulo primero, y a continuación se funde y se hila a través de una hilera directa. En el caso en el que la fibra elástica se obtiene a partir del poliuretano de la presente invención mediante hilado por fusión, es preferible que la temperatura de hilado sea de 250°C o menos; y es más preferible de 200°C a 235°C.

10 La fibra elástica de poliuretano de la presente invención se puede utilizar como un hilo desnudo o se puede utilizar como un hilo recubierto al recubrirse con otras fibras. En cuanto a las otras fibras, se pueden ilustrar fibras bien conocidas tales como fibras de poliamida, lana, algodón y fibras de poliéster, y entre estas, se utilizan preferiblemente en la presente invención las fibras de poliéster. Además, la fibra elástica de poliuretano de la presente invención puede contener un tinte de dispersión de tipo colorante.

15 El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como material sellador o de calafateo, paredes de hormigón, juntas inducidas, márgenes de marcos, juntas de hormigón prefabricado (PC) de pared, juntas de hormigón ligero sometido a autoclave (ALC), juntas de tableros, selladores para vidrio compuesto, selladores de marcos aislantes térmicos y selladores de automoción.

20 El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como materiales médicos, y se puede utilizar como materiales compatibles con la sangre, tales como tubos, catéteres, corazones artificiales, vasos sanguíneos artificiales y válvulas artificiales y como elementos desechables tales como catéteres, tubos, bolsas, guantes quirúrgicos y material para encapsulamiento de riñones artificiales.

25 El poliuretano de la presente invención se puede utilizar como materias primas de materiales de recubrimiento de tipo curable por UV, materiales de recubrimiento de tipo curable por haz de electrones, composiciones de resina fotosensible para placas flexográficas y composiciones de material de recubrimiento de fibra óptica de tipo fotocurable modificando el extremo terminal.

<2-25. Poliuretano para Cuero Sintético y Cuero Sintético que utiliza Poliuretano>

30 El poliuretano obtenido haciendo reaccionar un compuesto que contiene dos o más grupos isocianato en una molécula y un extensor de cadena que utiliza el policarbonato diol de la presente invención se puede utilizar apropiadamente como poliuretano para cuero sintético.

35 Además, como método para producir cuero sintético utilizando el poliuretano para cuero sintético de la presente invención, se puede utilizar un método bien conocido, por ejemplo, el cuero sintético se produce mediante un método descrito en "Artificial leather and Synthetic leather, The Japan Research Association for Textile End-Uses (2010)".

40 En general, el cuero sintético indica una tela tejida o tejido de punto como material de base, y se puede distinguir como otra estructura del cuero artificial que utiliza una tela no tejida como material de base. Sin embargo, en los últimos años, el cuero sintético y el cuero artificial no se distinguen estrictamente debido a que una tela tejida o tejido de punto están fijados a una tela no tejida para conferir resistencia. El poliuretano para cuero sintético de la presente invención se puede aplicar al poliuretano para cuero artificial de la misma manera e incluye composiciones que se distinguen para el cuero sintético y el cuero artificial, y se muestra el efecto de la presente invención a partir de
45 ambas composiciones.

50 Específicamente, el cuero sintético que utiliza el poliuretano para cuero sintético de la presente invención se produce mediante un método en el que se forma una capa microporosa que contiene una resina de poliuretano sobre un tejido básico que es un material de base y laminando una resina de poliuretano para una capa de piel a través de una capa adhesiva, o en el que una resina de poliuretano está contenida en un material de base que tiene una resina tal como poliuretano rellenándolo y laminando adicionalmente una capa microporosa sobre el mismo. El poliuretano de la presente invención se puede aplicar o sumergir en el material de base mencionado anteriormente, puede estar contenido en la capa adhesiva, se puede utilizar como una capa de recubrimiento o se puede utilizar para otras capas.

55 Como material de base, se puede utilizar un tejido básico, y específicamente, un tejido de punto, una tela tejida y una tela no tejida que está compuesta de fibra simple o fibra hilada mixta que incluye fibra sintética tal como poliéster, poliamida, poliacrilonitrilo, poliolefina y poli(alcohol vinílico), fibra natural tal como algodón y cáñamo, fibra regenerada tal como rayón, fibra cortada, y acetato, de la misma; o fibra multicomponente modificada a fibra ultrafina disolviendo al menos un componente o dividiendo fibra de dos componentes.

60 El tejido básico puede estar cardado. El cardado se puede realizar en un solo lado o en ambos lados. Además, el tejido básico puede tener no solo una sola capa sino también una estructura multicapa compuesta de una pluralidad de fibras. Además, se pueden utilizar prendas de punto con la superficie cardada como material de base.

- 5 El material de base mencionado anteriormente puede tener una capa microporosa. Generalmente se produce una capa microporosa húmeda mediante un método de inmersión de tejido básico. Por ejemplo, el tejido básico se sumerge en una solución de dimetilformamida que contiene el poliuretano de la presente invención, o se aplica la solución al tejido básico, se coagula el tejido en agua para eliminar el disolvente y agua, y a continuación se seca el tejido con aire caliente que tiene una temperatura de aproximadamente 120°C, para formar la capa microporosa húmeda que tiene una excelente suavidad superficial.
- 10 Es preferible que el grosor de la capa microporosa húmeda sea de 50 a 400 µm; y es más preferible de 100 a 300 µm. La flexibilidad y la voluminosidad óptimas como cuero sintético se logran en este intervalo de grosor.
- 15 El poliuretano de la presente invención se puede utilizar para una capa adhesiva. Se puede agregar un agente de entrecruzamiento y, si es necesario, un promotor de entrecruzamiento al adhesivo utilizado para la capa adhesiva.
- 20 El poliuretano de la presente invención se puede utilizar para una capa superficial.
- 25 En este caso, el poliuretano de la presente invención se puede utilizar tal cual, para la capa superficial, o la capa superficial se puede formar utilizando una solución de mezcla de capa superficial, que se obtiene mezclando otras resinas, un antioxidante y un agente absorbente de ultravioleta con el poliuretano de la presente invención para producir una solución de poliuretano, y mezclando un agente colorante y un disolvente orgánico con la solución de poliuretano. En la solución de poliuretano, además de lo anterior, se puede agregar un agente que previene la hidrólisis, un pigmento, un tinte, un retardante de llama, un material de relleno o un agente de entrecruzamiento, si fuera necesario.
- 30 Los ejemplos de otras resinas incluyen poliuretano distinto del poliuretano de la presente invención, una resina poli(met)acrílica, un copolímero con una base de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, un copolímero de cloruro de vinilo-propionato de vinilo, una resina con una base de polivinil butiral, una resina con una base de celulosa, una resina de poliéster, una resina epoxídica, una resina fenoxídica y una resina poliamídica.
- 35 Los ejemplos del agente de entrecruzamiento incluyen compuestos poliisocianato tales como poliisocianato orgánico, MDI bruto, aducto de diisocianato de tolueno (TDI) de trimetilolpropano, triisocianato de trifenil metano.
- 40 La solución de mezcla de la capa superficial que incluye el poliuretano de la presente invención se aplica a un material de liberación, se calienta y se seca para formar la capa superficial que tiene un grosor deseado. Después de eso, se aplica un adhesivo a la misma para formar una capa adhesiva, se fija a la misma un tejido básico, tal como un tejido cardado que se debe secar, y a continuación se envejece durante varios días a temperatura ambiente. Después de eso, se desprende del material de liberación para obtener cuero sintético.
- 45 Las propiedades del cuero sintético que utiliza el poliuretano para cuero sintético de la presente invención se pueden evaluar detectando un coeficiente de fricción dinámica (MIU) y una desviación típica (MMD) del coeficiente de fricción dinámica de una prueba KES que se muestra en los Ejemplos descritos a continuación y digitalizando la humedad o la viscosidad del valor MIU y el valor MIU/MMD obtenido al dividir el valor MMD por el valor MIU. Si el valor de MIU es grande y el MIU/MMD es grande, el coeficiente de fricción dinámico es grande, el cuero sintético tiene humedad y menos aspereza, lo que confiere una sensación suave e indica que la humedad o la viscosidad son satisfactorias. Es preferible que el valor de MIU sea 1,7 o más; es más preferible 1,9 o más; es aún más preferible 2,0 o más; y es particularmente preferible 2,1 o más. Además, es preferible que el valor de MIU/MMD sea 67 o más; es más preferible 69 o más; es aún más preferible 70 o más; es particularmente preferible 73 o más; y lo más preferible es 75 o más.
- 50 En una prueba de tacto de acuerdo con el método mostrado en los Ejemplos, el cuero sintético que utiliza el poliuretano para cuero sintético de la presente invención tiene preferiblemente 2 puntos o más, más preferiblemente 3 puntos o más, y aún más preferiblemente 4 puntos o más.
- 55 No está claro el mecanismo que hace que el cuero sintético obtenido utilizando el poliuretano para cuero sintético de la presente invención tenga una sensación táctil satisfactoria tal como hidratación y viscosidad, pero el mecanismo se supone como sigue. El poliuretano para cuero sintético de la presente invención tiene una alta flexibilidad y sigue fácilmente la forma del objetivo con el que el poliuretano está en contacto, por ejemplo, las irregularidades, y la porción que está en contacto con el poliuretano se puede acomodar. Por lo tanto, el coeficiente de fricción dinámica cuando el objetivo que está en contacto con el poliuretano se atenúa en la superficie del poliuretano, es decir, la resistencia se vuelve grande. Además, dado que la fuerza intermolecular con respecto a un objeto de contacto que tiene una polaridad relativamente alta, tal como los dedos de un ser humano, es pequeña y de baja afinidad, el cuero sintético llega a tener una sensación suave que tiene menos irregularidad o enmarañamiento. En consecuencia, cuando el cuero sintético está en contacto con el dedo de un humano, el cuero es liso, aunque tiene una gran resistencia, y se supone que es por eso que la sensación táctil, tal como la hidratación o la viscosidad, es

satisfactoria.

5 En una prueba de resistencia al ácido oleico según el método mostrado en los Ejemplos, el cuero sintético que utiliza el poliuretano para cuero sintético de la presente invención tiene preferiblemente 3 puntos o más, más preferiblemente 4 puntos o más, y lo más preferiblemente 5 puntos.

10 En el cuero sintético que utiliza el poliuretano para cuero sintético de la presente invención, una resistencia al frote según el método mostrado en los Ejemplos es preferiblemente 2 puntos o más, más preferiblemente 3 puntos o más, y aún más preferiblemente 4 puntos o más.

El cuero sintético obtenido mediante el uso del poliuretano para cuero sintético de la presente invención se puede utilizar para materiales interiores de automóviles, muebles, prendas de vestir, zapatos y bolsos.

15 <2-26. Oligómero con una base de (met)acrilato de uretano >

Se puede producir un oligómero basado en (met)acrilato de uretano por reacción de adición de poliisocianato con (met)acrilato de hidroxialquilo utilizando el policarbonato diol de la presente invención. En el caso en el que el polioliol y un extensor de cadena, que son los otros compuestos materia prima, se utilizan combinados, el oligómero basado en (met)acrilato de uretano se puede producir mediante una nueva reacción de adición de estos otros compuestos materia prima con poliisocianato.

Además, en la presente invención, en el caso en el que se describe "(met)acrilo" tal como (met)acrilato y ácido (met)acrílico, (met)acrilo significa acrílico y/o metacrílico.

25 Además, la razón de contenido de los compuestos materia prima respectivos en el momento de producir el oligómero es sustancialmente igual o la misma que en la composición del oligómero basado en (met)acrilato de uretano diana.

30 Normalmente, la cantidad de todos los grupos isocianato en el oligómero basado en (met)acrilato de uretano y la cantidad de todos los grupos funcionales que reaccionan con un grupo isocianato tal como un grupo hidroxilo y un grupo amino son teóricamente la cantidad equimolar.

35 Cuando se produce el oligómero con una base de (met)acrilato de uretano, es usual que la cantidad de uso de (met)acrilato de hidroxialquilo sea 10% en moles o más; es preferible 15% en moles o más; es aún más preferible 25% en moles o más, mientras que es usual 70% en moles o menos; y es preferible 50% en moles o menos, con respecto a la cantidad de uso total de (met)acrilato de hidroxialquilo, policarbonato diol y los compuestos que incluyen un grupo funcional que reacciona con isocianato, que son los otros compuestos materia prima utilizados si fuera necesario, para ejemplo, polioliol y un extensor de cadena. De acuerdo con esta relación, es posible controlar el peso molecular del oligómero basado en (met)acrilato de uretano obtenido. Si la razón de (met)acrilato de hidroxialquilo es demasiado grande, el peso molecular del oligómero basado en (met)acrilato de uretano tiende a reducirse, y si la proporción es pequeña, el peso molecular tiende a aumentar.

45 La cantidad de uso de policarbonato diol con respecto a la cantidad de uso total de policarbonato diol y de polioliol se establece preferiblemente en 25% en moles o más; 50% en moles o más es más preferible; y es aún más preferible 70% molar o más. Si la cantidad de uso del policarbonato diol es igual o mayor que el límite inferior mencionado anteriormente, la dureza y la resistencia a la contaminación del producto curado obtenido tienden a ser satisfactorias, lo cual es preferible.

50 Además, la cantidad de uso de policarbonato diol con respecto a la cantidad total de policarbonato diol y de polioliol se establece preferiblemente en 10% en masa o más; es más preferible 30% en masa o más; es aún más preferible 50% en masa o más; y es particularmente preferible 70% en masa o más. Si la cantidad de uso de policarbonato diol es igual o mayor que el límite inferior mencionado anteriormente, la viscosidad de la composición obtenida tiende a disminuir, la trabajabilidad tiende a mejorar, y la resistencia mecánica y la dureza o resistencia a la abrasión del producto curado obtenido tienden a ser mejoradas, lo cual es preferible.

55 Además, la cantidad de uso de policarbonato diol con respecto a la cantidad total de policarbonato diol y polioliol se establece preferiblemente en 25% en moles o más; es más preferible 50% en moles o más; y es aún más preferible 70% en moles o más. Si la cantidad de uso de policarbonato diol es igual o mayor que el límite inferior mencionado anteriormente, la elongación y la resistencia a la intemperie del producto curado obtenido tienden a mejorar, lo cual es preferible.

60 Además, en el caso en el que se utiliza el extensor de cadena, la cantidad de uso de polioliol con respecto a la cantidad de uso total de los compuestos en los que se combinan el policarbonato diol, el polioliol y el extensor de cadena se establece preferiblemente en 70% en moles o más; es más preferible 80% en moles o más; es aún más

preferible 90% en moles o más; y es particularmente preferible 95% en moles o más. Si la cantidad de polioli es igual o mayor que el límite inferior mencionado anteriormente, la estabilidad del líquido tiende a mejorar, lo cual es preferible.

5 En el momento de la producción del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano, se puede utilizar un disolvente con el fin de ajustar la viscosidad. Se puede utilizar un tipo de disolvente solo o se pueden utilizar dos o más tipos en mezcla. Como disolvente se puede utilizar cualquier disolvente bien conocido. Los ejemplos preferidos del disolvente incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, ácido acético butilo, ciclohexanona, metil etil cetona y metil isobutil cetona. Normalmente, el disolvente se puede utilizar en una cantidad de menos de 300 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido dentro de un sistema de reacción.

10 En el momento de la producción del oligómero basado en (met)acrilato de uretano, el contenido total del oligómero basado en (met)acrilato de uretano producido y sus compuestos materia prima con respecto a la cantidad total del sistema de reacción se ajusta preferiblemente a 20% en masa o más; y es más preferible 40% en masa o más. Además, el límite superior del contenido total es de 100% en masa. Si el contenido total del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano producido y sus compuestos materia prima es de 20% en masa o más, la velocidad de reacción tiende a ser alta y se mejora la eficiencia de producción, lo cual es preferible.

15 En el momento de la producción del oligómero basado en (met)acrilato de uretano, se puede utilizar un catalizador de reacción de adición. Los ejemplos de este catalizador de reacción de adición incluyen laurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dioctoato de dioctilestaño. Se puede utilizar un tipo del catalizador de reacción de adición solo o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Entre estos, el catalizador de reacción de adición es preferiblemente dilaurato de dioctilestaño desde un punto de vista de la adaptabilidad ambiental, la actividad catalítica y la estabilidad de almacenamiento.

20 Es usual que el límite superior del catalizador de reacción de adición con respecto a la cantidad total del oligómero basado en (met)acrilato de uretano producido y sus compuestos materia prima sea de 1.000 ppm; y es preferible 500 ppm, mientras que es usual que el límite inferior sea de 10 ppm; y es preferible 30 ppm.

25 Además, en el momento de la producción del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano, en el caso en el que se incluye un grupo (met)acrilato en el sistema de reacción, se puede utilizar un inhibidor de la polimerización combinado. Los ejemplos del inhibidor de la polimerización incluyen fenoles tales como hidroquinona, metilhidroquinona, monoetiléter de hidroquinona y dibutilhidroxitolueno, aminas tales como fenotiazina y difenilamina, sales de cobre tales como dibutil ditiocarbamato de cobre, sales de manganeso tales como acetato de manganeso, nitrocompuestos y compuestos nitrosos. Se puede utilizar un tipo de inhibidor de polimerización solo o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Entre estos, los inhibidores de la polimerización son preferiblemente fenoles.

30 Es usual que el límite superior del inhibidor de polimerización con respecto a la cantidad total del oligómero basado en (met)acrilato de uretano producido y sus compuestos materia prima sea de 3.000 ppm; es preferible 1000 ppm; y es particularmente preferible 500 ppm, mientras que es usual que el límite inferior sea 50 ppm; y es preferible 100 ppm.

35 En el momento de la producción del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano, es usual que la temperatura de reacción sea de 20°C o más; es preferible 40°C o más; y es más preferible 60°C o más. Si la temperatura de reacción es igual o superior a 20°C o más, la velocidad de reacción tiende a ser alta y se mejora la eficiencia de producción, lo cual es preferible. Además, la temperatura de reacción es normalmente de 120°C o menos; y 100°C o menos es preferible. Si la temperatura de reacción es de 120°C o menos, es menos probable que ocurra una reacción secundaria tal como una reacción de alofanación, lo cual es preferible. Además, en el caso en el que el disolvente se incluye en el sistema de reacción, la temperatura de reacción es preferiblemente igual o menor que el punto de ebullición del disolvente, en el caso en el que se incluye (met)acrilato, desde el punto de vista de la prevención de la reacción de un grupo (met)acrilato, es preferible que la temperatura de reacción sea de 70°C o menos. El tiempo de reacción es normalmente de aproximadamente 5 a 20 horas.

40 Es preferible que el peso molecular promedio en número del oligómero basado en (met)acrilato de uretano obtenido sea 500 o más; es más preferible 1.000 o más, mientras que es preferible 10.000 o menos; es más preferible 5.000 o menos; y es aún más preferible 3.000 o menos. Cuando el peso molecular promedio en número del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano es igual o mayor que el límite inferior mencionado anteriormente, la película curada obtenida tiene una buena idoneidad de procesamiento tridimensional y el equilibrio entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación tiende a ser excelente, lo cual es preferible. Cuando el peso molecular promedio en número del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano es igual o menor que el límite superior mencionado anteriormente, la resistencia a la contaminación de la película curada obtenida de la composición tiende a ser satisfactoria, y el equilibrio entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación tienden a ser excelentes, lo cual es preferible. Se supone que esto se debe a que la

idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación dependen de la distancia entre los puntos de entrecruzamiento en una estructura de red, cuando la distancia es larga, la estructura es blanda y fácilmente elongada para proporcionar una idoneidad de procesamiento tridimensional excelente, y cuando la distancia es corta, la estructura de red es una estructura rígida para proporcionar una excelente resistencia a la contaminación.

<2-27. Elastómero con una base de Poliéster>

Además, el policarbonato diol de la presente invención se puede utilizar como un elastómero con una base de poliéster. El elastómero con una base de poliéster es un copolímero configurado de un segmento duro compuesto principalmente por poliéster aromático y un segmento blando compuesto principalmente por un poliéter alifático, poliéster alifático o un policarbonato alifático. Si el policarbonato diol de la presente invención se utiliza como un componente constituyente del segmento blando, propiedades físicas tales como la resistencia al calor y la resistencia al agua son excelentes, en comparación con el caso en el que se utiliza un poliéter alifático o poliéster alifático. Además, incluso en comparación con un policarbonato diol convencional, el elastómero de éster de policarbonato tiene fluidez durante la fusión, es decir, un caudal de fusión adecuado para moldeo por soplado y moldeo por extrusión, y tiene un equilibrio excelente con la resistencia mecánica y otras propiedades físicas, y este elastómero se puede utilizar adecuadamente como diversos materiales de moldeo que incluyen una fibra, una película y una lámina, por ejemplo, como material de moldeo para una fibra elástica, una funda, un engranaje, un tubo y un envoltorio. Específicamente, el elastómero se puede aplicar de manera eficaz al uso que requiere resistencia al calor y durabilidad, tal como una funda de junta homocinética para automóviles y piezas de electrodomésticos, y materiales de recubrimiento de alambre.

<2-28. Composición Polimérica Curables por Rayos de Energía Activa>

La composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención que contiene el oligómero basado en (met)acrilato de uretano mencionado anteriormente se describirá a continuación.

En la composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención, el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento de la composición es preferiblemente de 500 a 10.000.

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento de la composición indica un valor promedio del peso molecular entre los grupos reactivos a los rayos de energía activa (en adelante, se puede denominar "punto de entrecruzamiento") que forman una estructura de red en toda la composición. El peso molecular calculado de la red entre puntos de entrecruzamiento se correlaciona con el área de la red en la formación de una estructura de red y a medida que el peso molecular calculado de la red entre puntos de entrecruzamiento es mayor, la densidad de entrecruzamiento disminuye. En la reacción mediante curado por rayos de energía activa, se forma un polímero lineal en el caso en el que se hace reaccionar un compuesto que tiene un solo grupo reactivo a los rayos de energía activa (en lo sucesivo, "compuesto monofuncional") y, por otro lado, se forma una estructura de red cuando se hace reaccionar un compuesto que tiene dos o más grupos reactivos a los rayos de energía activa (en lo sucesivo, "compuesto polifuncional").

Por lo tanto, un grupo reactivo a los rayos de energía activa contenido en un compuesto polifuncional es un punto de entrecruzamiento, el cálculo del peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento se centra en un compuesto polifuncional que tiene un punto de entrecruzamiento, y el peso molecular de la red calculado se calcula entre puntos de entrecruzamiento al enfrentarse con un compuesto monofuncional eficaz para aumentar el peso molecular entre los puntos de entrecruzamiento contenidos en un compuesto polifuncional. Además, el cálculo del peso molecular calculado de la red entre puntos de entrecruzamiento se realiza suponiendo que todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa tienen la misma reactividad y todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa experimentan una reacción por irradiación con un rayo de energía activa.

En una composición de compuesto polifuncional de un solo sistema en el que solo un compuesto polifuncional experimenta una reacción, el peso molecular calculado de la red entre puntos de entrecruzamiento es dos veces el peso molecular promedio por grupo reactivo a los rayos de energía activa contenido en un compuesto polifuncional. Por ejemplo, el peso molecular calculado de la red entre puntos de entrecruzamiento es $(1.000/2) \times 2 = 1.000$ en el caso de un compuesto bifuncional que tiene un peso molecular de 1.000 y es $(300/3) \times 2 = 200$ en el caso de un compuesto trifuncional que tiene un peso molecular de 300.

En una composición de compuesto polifuncional de un sistema mixto donde una pluralidad de compuestos polifuncionales experimentan una reacción, el peso molecular calculado de la red entre los puntos de entrecruzamiento de la composición es un valor promedio de los pesos moleculares calculados de la red entre puntos de entrecruzamiento, de los sistemas individuales respectivos con respecto al número de todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa contenidos en la composición. Por ejemplo, en una composición compuesta de una mezcla que contiene 4 moles de un compuesto bifuncional que tiene un peso molecular de 1.000 y 4 moles

de un compuesto trifuncional que tiene un peso molecular de 300, el número de todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa en la composición es $2 \times 4 + 3 \times 4 = 20$, y el peso molecular calculado de la red entre los puntos de entrecruzamiento de la composición es $\{(1.000/2) \times 8 + (300/3) \times 12\} \times 2/20 = 520$.

- 5 En el caso de contener un compuesto monofuncional en la composición, suponiendo que la reacción se realice para añadir una cantidad equimolar de un compuesto polifuncional a cada grupo reactivo a los rayos de energía activa (es decir, punto de entrecruzamiento) y colocar un compuesto monofuncional en el centro de una cadena molecular formada uniendo el compuesto monofuncional a un punto de entrecruzamiento, computacionalmente, la longitud extendida de la cadena molecular por un compuesto monofuncional en un punto de entrecruzamiento es la mitad de un valor obtenido al dividir el peso molecular total de los compuestos monofuncionales por el número de todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa de compuestos polifuncionales en la composición. Aquí, dado que el peso molecular de la red calculado entre puntos de entrecruzamiento se considera dos veces el peso molecular medio por punto de entrecruzamiento, la longitud extendida por un compuesto monofuncional, con respecto al peso molecular de la red calculado entre puntos de entrecruzamiento calculado en un compuesto polifuncional, es un valor obtenido dividiendo el peso molecular total de los compuestos monofuncionales por el número de todos los grupos reactivos a los rayos de energía activa de los compuestos polifuncionales en la composición.

Por ejemplo, en una composición compuesta de una mezcla que contiene 40 moles de un compuesto monofuncional que tiene un peso molecular de 100 y 4 moles de un compuesto bifuncional que tiene un peso molecular de 1.000, el número de grupos reactivos a los rayos de energía activa del compuesto polifuncional es $2 \times 4 = 8$, y en el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento, la longitud extendida por el compuesto monofuncional es $100 \times 40/8 = 500$. Es decir, el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento de la composición es $1.000 + 500 = 1.500$.

- 25 Basándose en lo anterior, en una mezcla que contiene M_A moles de un compuesto monofuncional que tiene un peso molecular W_A , M_B moles de un compuesto funcional f_B que tiene un peso molecular W_B , y M_C moles de un compuesto funcional f_C que tiene un peso molecular W_C , el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento de la composición puede representarse mediante la siguiente fórmula.

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

Es preferible que el peso molecular calculado de la red entre los puntos de entrecruzamiento de la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, que se calcula como anteriormente, sea 500 o más; es más preferible 800 o más; es aún más preferible 1.000 o más, mientras que es preferible 10.000 o menos; es más preferible 8.000 o menos; es aún más preferible 6.000 o menos; es aún más preferible 4.000 o menos; y es particularmente preferible 3.000 o menos.

40 Cuando el peso molecular calculado de la red entre los puntos de entrecruzamiento es de 10.000 o menos, la resistencia a la contaminación de la película curada obtenida de la composición tiende a mejorar, y el equilibrio entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación tiende a ser excelente, lo cual es preferible. Cuando el peso molecular calculado de la red entre los puntos de entrecruzamiento es de 500 o más, la idoneidad de procesamiento tridimensional de la película curada obtenida tiende a mejorar, y el equilibrio entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación tiende a ser excelente, lo cual es preferible. Se supone que esto se debe a que la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación dependen de la distancia entre los puntos de entrecruzamiento en una estructura de red, cuando la distancia es larga, la estructura es blanda y se alarga fácilmente para proporcionar una excelente idoneidad de procesamiento tridimensional, y cuando la distancia es corta, la estructura de red es una estructura rígida para proporcionar una excelente resistencia a la contaminación.

50 La composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención puede contener componentes distintos del oligómero basado en (met)acrilato de uretano. Los ejemplos de los otros componentes incluyen un monómero reactivo a los rayos de energía activa, un oligómero curable por rayos de energía activa, un iniciador de polimerización, un fotosensibilizador, un aditivo y un disolvente.

55 En la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, es preferible que el contenido del oligómero basado en (met)acrilato de uretano sea 40% en masa o más; y es más preferible 60% en masa o más, con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos a los rayos de energía activa que incluyen el oligómero basado en (met)acrilato de uretano. El límite superior de este contenido es 100% en masa.

Cuando el contenido del oligómero de (met)acrilato de uretano es de 40% en masa o más, la curabilidad se vuelve satisfactoria y cuando se transforma en un producto curado, la idoneidad de procesamiento tridimensional tiende a mejorar sin un aumento en exceso de la resistencia mecánica, lo que es preferible.

5 En la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, el contenido de oligómero con una base de (met)acrilato de uretano es preferiblemente mayor desde el punto de vista de las propiedades de elongación y formación de película y, por otro lado, es preferiblemente menor desde punto de vista de la reducción de la viscosidad. Desde estos puntos de vista, es preferible que el contenido del oligómero con una base de (met)acrilato de uretano sea 50% en masa o más; y es más preferible 70% en masa o más, con respecto a
10 la cantidad total de todos los componentes, incluidos otros componentes, además de los componentes reactivos a los rayos de energía activa mencionados anteriormente. El límite superior del contenido de oligómero con una base de (met)acrilato de uretano es de 100% en masa, y el contenido es preferiblemente no mayor que ese.

15 En la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, es preferible que el contenido total de los componentes reactivos a los rayos de energía activa que incluyen el oligómero basado en (met)acrilato de uretano sea 60% en masa o más; es más preferible 80% en masa o más; es aún más preferible 90% en masa o más; y es particularmente preferible 95% en masa o más, con respecto a la cantidad total de la composición, ya que, por ejemplo, la velocidad de curado y la curabilidad de la superficie como composición es excelente y no queda pegajosidad. El límite superior del contenido es 100% en masa.

20 Como monómero reactivo a los rayos de energía activa, también se puede utilizar cualquier monómero reactivo a los rayos de energía activa conocido. Tal monómero reactivo a los rayos de energía activa se utiliza con el objetivo de, por ejemplo, ajustar el carácter hidrófilo/hidrófobo del oligómero basado en (met)acrilato de uretano y las propiedades físicas tales como la dureza y la elongación de un producto curado cuando la composición obtenida es formada en un producto curado. Como monómero reactivo a los rayos de energía activa, un tipo se puede utilizar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar mezclados.

Los ejemplos del monómero reactivo a los rayos de energía activa incluyen vinil éteres, (met)acrilamidas y (met)acrilatos, e incluyen específicamente monómeros aromáticos con una base de vinilo tales como estireno, α -metilestireno, α -cloroestireno, viniltolueno y divinilbenceno; monómeros de éster vinílico tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y adipato de divinilo; vinil éteres tales como etil vinil éter y fenil vinil éter; compuestos alílicos tales como ftalato de dialilo, trimetilolpropano dialil éter y alil glicidil éter; (met)acrilamidas tales como (met)acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-metilol(met)acrilamida, N-metoximetil (met)acrilamida, N-butoximetil (met)acrilamida, N-t-butilo (met)acrilamida, (met)acrilolmorfolina y metilbis (met)acrilamida; un (met)acrilato monofuncional tal como ácido acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de morfólico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de triciclodecano, (met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de dicitropenteniloetilo, dicitropentanilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de fenilo; y un (met)acrilato polifuncional tal como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol (n) = de 5 a 14), di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol (n = de 5 a 14), di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de polibutilenglicol (n = de 3 a 16), di(met)acrilato de poli(1-metilbutilenglicol) (n = de 5 a 20), di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, éster de ácido di(met)acrílico con hidroxipivalato de neopentilglicol, di(met)acrilato dicitropentanodiol, di(met)acrilato triciclodecano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, trioxietil(met)acrilato de trimetilolpropano, trioxipropil(met)acrilato de trimetilolpropano, polioxietil(met)acrilato de trimetilolpropano, polioxipropil(met)acrilato de trimetilolpropano, isocianurato tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil), isocianurato di(met)acrilato de tris(2-hidroxietilo), di(met)acrilato de bisfenol A con óxido de etileno añadido, di(met)acrilato de bisfenol F con óxido de etileno añadido, di(met)acrilato de bisfenol A con óxido de propileno añadido, di(met)acrilato de bisfenol F con óxido de propileno añadido, di(met)acrilato de triciclodecanodimetanol, epoxi-di(met)acrilato de bisfenol A y epoxi-di(met)acrilato de bisfenol F.

60 Entre estos, se prefiere un (met)acrilato monofuncional que tiene una estructura anular en la molécula, tal como (met)acrilolmorfolina, (met)acrilato tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de triciclodecano, (met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilamida, en el uso que requiere capacidad de recubrimiento y se prefiere un (met)acrilato polifuncional, tal como di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-

hexanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de triclododecano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y hexa(met)acrilato de dipentaeritritol en el uso que requiere resistencia mecánica del producto curado obtenido.

5 En la composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención, desde el punto de vista del ajuste de la viscosidad de la composición y el ajuste de las propiedades físicas tales como la dureza y la elongación del producto curado obtenido, el contenido de monómero reactivo a los rayos de energía activa es preferiblemente 50% en masa o menos, más preferiblemente 30% en masa o menos, aún más preferiblemente 20% en masa o menos, y particularmente de manera preferible 10% en masa o menos, con respecto a la cantidad total de la composición.

10 En cuanto al oligómero curable por rayos de energía activa, un tipo se puede utilizar solo, o dos o más tipos se pueden utilizar mezclados. Los ejemplos del oligómero curable por rayos de energía activa incluyen un oligómero basado en epoxi-(met)acrilato y un oligómero de (met)acrilato acrílico.

15 En la composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención, desde el punto de vista del ajuste de las propiedades físicas tales como la dureza y la elongación del producto curado obtenido, es preferible que el contenido del oligómero reactivo a los rayos de energía activa sea 50% en masa o menos; es más preferible 30% en masa o menos; es aún más preferible 20% en masa o menos; y es particularmente preferible 10% en masa o menos, con respecto a la cantidad total de la composición.

20 El iniciador de polimerización mencionado anteriormente se utiliza principalmente con el propósito de la mejora de la eficacia de iniciación de la reacción de polimerización que prosigue mediante irradiación con un rayo de energía activa tal como rayos ultravioletas y haces de electrones. El iniciador de polimerización es generalmente un iniciador de fotopolimerización por radicales que es un compuesto que tiene la propiedad de generar un radical por la luz, y se puede utilizar cualquier iniciador de fotopolimerización por radicales conocido. Se puede utilizar un tipo de iniciador de polimerización solo, o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Además, se pueden utilizar combinado un iniciador de fotopolimerización por radicales y un fotosensibilizador.

25 Los ejemplos del iniciador radical de la fotopolimerización incluyen benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4,4-bis(dietilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, benzoato de metilortobenzoilo, tiioxantona, dietiltioxantona, isopropiltioxantona, clortioxantona, 2-etilantraquinona, t-butilantraquinona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, bencil dimetil cetil, 1-hidroxiclohexil fenil cetona, metil éter de benzoína, etil éter de benzoína, isopropil éter de benzoína, isobutil éter de benzoína, formiato de metilbenzoilo, 2-metil-1-{4-(metiltio)fenil}-2-morfolinopropan-1-ona, óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

30 Entre estos, desde el punto de vista de que la velocidad de curado sea alta y la densidad de entrecruzamiento se pueda incrementar suficientemente, se prefieren benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6 trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona, y son más preferibles 1-hidroxiclohexilfenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil}-2-metil-propan-1-ona.

35 En el caso en el que la composición polimérica curable por rayos de energía activa contiene un compuesto que tiene un grupo catiónico polimerizable tal como un grupo epoxi junto con un grupo polimerizable por radicales, como iniciador de la polimerización, puede estar contenido un iniciador de fotopolimerización catiónico junto con el iniciador de fotopolimerización por radicales mencionado anteriormente. También para este iniciador, se puede utilizar cualquier iniciador de fotopolimerización catiónico bien conocido.

40 En la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, es preferible que el contenido del iniciador de polimerización sea de 10 partes en masa o menos; y es más preferible 5 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del total de los componentes reactivos a los rayos de energía activa. Si el contenido del iniciador de fotopolimerización es de 10 partes en masa o menos, es menos probable que se produzca una reducción en la resistencia mecánica debido al iniciador descompuesto, lo cual es preferible.

45 El fotosensibilizador se puede utilizar para el mismo propósito que el iniciador de polimerización. Se puede utilizar un tipo de fotosensibilizador solo, o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Como fotosensibilizador, se puede utilizar cualquiera de los fotosensibilizadores conocidos siempre que se obtengan los efectos de la presente invención. Los ejemplos del fotosensibilizador incluyen etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, 4-dimetilaminobenzoato de metilo, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de amilo y 4-dimetilaminoacetofenona.

50 En la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, es preferible que el

contenido de fotosensibilizador sea preferiblemente de 10 partes en masa o menos; y es más preferible 5 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del total de los componentes reactivos a los rayos de energía activa. Si el contenido del fotosensibilizador es de 10 partes en masa o menos, es menos probable que se reduzca la resistencia mecánica debido a la disminución de la densidad de entrecruzamiento, lo cual es preferible.

5 El aditivo es arbitrario, y se pueden utilizar como aditivo diversos materiales añadidos a una composición utilizada para el mismo propósito. Se puede utilizar un tipo de aditivo solo, o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Los ejemplos del aditivo incluyen cargas tales como fibra de vidrio, cuentas de vidrio, sílice, alúmina, carbonato de calcio, Isinglass, óxido de zinc, 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 humo, grafito, nanotubos de carbono y fullerenos, por ejemplo, C60 (las cargas y los materiales de carbono se pueden denominar colectivamente "componente inorgánico"); agentes modificadores tales como un antioxidante, un estabilizador térmico, un agente absorbente de ultravioleta, un estabilizador de luz de amina con impedimento estérico (HALS), un agente resistente a huellas dactilares, un agente hidrofiliante de superficie, un agente antiestático, un agente que imparte deslizamiento, un plastificante, un agente de liberación, un agente antiespumante, un agente de nivelación, un agente antisedimentación, un tensioactivo, un agente que imparte tixotropía, un lubricante, un retardante de llama, un coadyuvante retardante de llama, un inhibidor de la polimerización, un agente de voluminizante y un agente de acoplamiento de silano; agentes colorantes tales como un pigmento, un tinte y un ajustador del tono; y monómeros y/u oligómeros de los mismos, o agentes de curado, catalizadores y aceleradores de curado que son necesarios para la síntesis de un componente inorgánico.

20 En la composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención, es preferible que el contenido del aditivo anterior sea preferiblemente de 10 partes en masa o menos; y es más preferible 5 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del total de los componentes reactivos a los rayos de energía activa. Si el contenido del aditivo es de 10 partes en masa o menos, es menos probable que se reduzca la resistencia mecánica debido a la disminución de la densidad de entrecruzamiento, lo cual es preferible.

25 El disolvente se puede utilizar, por ejemplo, de acuerdo con el método de recubrimiento para formar una película de recubrimiento de una composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, para ajustar la viscosidad de la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención. Se puede utilizar un tipo de disolvente solo, o se pueden utilizar dos o más tipos mezclados. Como disolvente, se puede utilizar cualquier disolvente bien conocido siempre que se obtengan los efectos de la presente invención. Los ejemplos preferidos del disolvente incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, isopropanol, isobutanol, ciclohexanona, metil etil cetona y metil isobutil cetona. El disolvente se puede utilizar usualmente en una cantidad de menos de 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido sólido de la composición polimérica curable por rayos de energía activa.

30 El método para incorporar un componente opcional, tal como el aditivo mencionado anteriormente, en la composición de polímero curable por rayos de energía activa de la presente invención no está particularmente limitado e incluye métodos de mezcla y dispersión conocidos convencionalmente. Para dispersar más indefectiblemente el componente opcional, se realiza preferiblemente un tratamiento de dispersión utilizando un dispersador. Específicamente, los ejemplos del método incluyen un método que utiliza, por ejemplo, un rodillo doble, un rodillo triple, un molino de cuentas, un molino de bolas, un molino de arena, un molino de guijarros, un molino trommel, una trituradora de arena, un molino Attritor de Szegvari, un agitador planetario, un dispersor impulsor de alta velocidad, un molino de piedra de alta velocidad, un molino de impacto de alta velocidad, una amasadora, un homogeneizador y un dispersor ultrasónico.

35 La viscosidad de la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el uso o el modo de uso de la composición. Desde el punto de vista de la manejabilidad, la capacidad de recubrimiento, la moldeabilidad y la formabilidad tridimensional, es preferible que la viscosidad con un viscosímetro de tipo E (rotor 1°34 'x R24) a 25°C sea de 10 mPa·s o más; y es preferible 100 mPa·s o más, mientras que es preferible 100.000 mPa·s o menos, y es más preferible 50.000 mPa·s o menos. La viscosidad de la composición polimérica curable por rayos de energía activa se puede ajustar, por ejemplo, por el contenido del oligómero basado en (met)acrilato de uretano de la presente invención o el tipo o la proporción de mezcla del componente opcional.

40 En cuanto al método para recubrir la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, se puede aplicar un método bien conocido tal como un método de recubrimiento por barra, un método con aplicador, un método de recubrimiento por flujo de cortina, un método de recubrimiento con rodillo, un método de pulverización, un método de recubrimiento de huecogrado, un método de recubrimiento de tipo coma, un método de recubrimiento con rodillo inverso, un método de recubrimiento de labio, un método de recubrimiento de matriz, un método de recubrimiento de matriz con ranura, un método de recubrimiento por cuchilla de aire y un método de recubrimiento por inmersión, y entre estos, un son preferibles el método de recubrimiento por barra y el método de recubrimiento de huecogrado.

<2-29. Película Curada y Producto Laminado>

La composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención se puede modelar en forma de una película curada irradiando la composición con un rayo de energía activa.

5 El rayo de energía activa que se puede utilizar al curar la composición incluye rayos infrarrojos, rayos visibles, rayos ultravioletas, rayos X, rayos de electrones, rayos α , rayos β y rayos γ . Desde el punto de vista del coste y la productividad del equipo, se utiliza preferiblemente un haz de electrones o un rayo ultravioleta. Como fuente de luz, son adecuados un aparato de irradiación con haz de electrones, una lámpara de mercurio de presión ultra alta, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de presión media, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de haluro metálico, un láser de Ar, un láser de He-Cd, un láser de estado sólido, una lámpara de xenón, una lámpara de mercurio de inducción de alta frecuencia y luz solar.

15 La dosis de irradiación del rayo de energía activa se puede seleccionar adecuadamente según el tipo de rayo de energía activa y, por ejemplo, en el caso de curar la composición mediante irradiación con haz de electrones, la dosis de irradiación es preferiblemente de 1 a 10 Mrad. En el caso de irradiación con rayos ultravioleta, la dosis de irradiación es preferiblemente de 50 a 1.000 mJ/cm². La atmósfera durante el curado puede ser aire o un gas inerte tal como nitrógeno y argón. Además, la irradiación también se puede aplicar en un espacio cerrado entre una película o vidrio y un molde de metal.

20 Aunque el grosor de la película curada se puede determinar adecuadamente de acuerdo con el uso previsto, el límite inferior es de 1 μ m; es más preferible 3 μ m; y es particularmente preferible 5 μ m. Es preferible que el límite superior sea de 200 μ m; es más preferible 100 μ m; y es particularmente preferible 50 μ m. Si el grosor de la película es de 1 μ m o más, las propiedades de diseño y la funcionalidad después del procesamiento tridimensional se desarrollan satisfactoriamente y, por otro lado, si el grosor de la película es de 200 μ m o menos, la curabilidad interna y la idoneidad de procesamiento tridimensional son satisfactorios, lo cual es preferible. En el momento de su uso en la industria, es preferible que el límite inferior sea de 1 μ m, mientras que es preferible que el límite superior sea de 100 μ m; es más preferible 50 μ m; es particularmente preferible 20 μ m; y lo más preferible es 10 μ m.

30 Se puede obtener un producto laminado que tiene, sobre un material de base, una capa compuesta de la película curada mencionada anteriormente.

35 El producto laminado no está particularmente limitado siempre que el producto laminado tenga una capa compuesta de la película curada, y el producto laminado puede tener una capa distinta del material de base y la película curada entre el material de base y la película curada, o en el exterior de la misma. Además, el producto laminado puede tener una pluralidad de materiales de base o capas de película curada.

40 Como método para obtener un producto laminado que tenga una pluralidad de capas de película curada, se puede aplicar un método bien conocido, por ejemplo, un método en el que todas las capas se laminan en estado no curado y a continuación se curan con un rayo de energía activa, un método en el que después de que una capa inferior se cura o semicura con un rayo de energía activa, se recubre una capa superior y el producto laminado se cura nuevamente con un rayo de energía activa, o un método en el que cada capa se aplica como recubrimiento sobre una película de liberación o una película base y a continuación las capas se unen entre sí en estado no curado o semicurado. Desde el punto de vista del aumento de la adherencia entre capas, es preferible un método de laminado de capas en estado no curado y a continuación curado del producto laminado con un rayo de energía activa. Como método para laminar capas en estado no curado, se puede aplicar un método bien conocido, tal como recubrimiento secuencial de aplicación de una capa inferior y a continuación recubrimiento de la capa inferior mediante la aplicación de una capa superior, y el recubrimiento multicapa simultáneo de aplicación simultánea de dos o más capas de una hendidura múltiple para recubrir una con otra, pero la presente invención no se limita a los mismos.

50 Los ejemplos del material de base incluyen artículos que tienen diversas formas, tales como una placa, formada por un metal o varios plásticos, por ejemplo, poliéster, tal como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, poliolefina, tal como polipropileno y polietileno, nailon, policarbonato, y una resina (met)acrilica.

55 La película curada puede ser una película que tiene una resistencia a la contaminación de tipo contaminación general del hogar, tal como tinta y etanol, y una dureza excelentes, y el producto laminado que utiliza la película curada como una capa sobre diversos materiales de base puede ser un producto laminado que tiene propiedades de diseño y propiedades protectoras de la superficie excelente.

60 La composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención, si se tiene en cuenta el peso molecular de la red calculado entre los puntos de entrecruzamiento, puede proporcionar una película curada que satisfaga la flexibilidad para seguir la deformación durante el procesamiento tridimensional, la elongación a la rotura, la resistencia mecánica, la resistencia a la contaminación y la dureza, todo al mismo tiempo.

Se espera que la composición polimérica curable por rayos de energía activa de la presente invención permita que

se produzca una lámina de resina de película delgada simplemente mediante la aplicación como recubrimiento de una capa.

5 En cuanto al elongación a la rotura de la película curada, el valor medido cortando la película curada a un ancho de 10 mm y realizando una prueba de tracción mediante el uso de un dispositivo de comprobación de la tracción Tensilon (fabricado por Orientec, Co. Ltd., Tensilon UTM -III-100) bajo condiciones de temperatura de 23°C, es preferible una velocidad de tracción de 50 mm/min y una distancia entre mandriles de 50 mm, 50% o más; es más preferible 75% o más; es aún más preferible 100% o más; y es particularmente preferible 120% o más.

10 La película curada y el producto laminado se pueden utilizar como una película que sustituye la aplicación de recubrimiento y pueden aplicarse eficazmente, por ejemplo, a un material decorativo de construcción para decoración interior y exterior, y a diversas partes integrantes de automóviles y electrodomésticos.

[Ejemplos]

15 En lo sucesivo, aunque la presente invención se describirá específicamente utilizando ejemplos y ejemplos comparativos, la presente invención no se limita a estos ejemplos siempre que los ejemplos no excedan el fondo de la presente invención.

20 Los métodos de evaluación de los valores físicos respectivos son los siguientes.

[Método de evaluación: Policarbonato diol]

25 **<Determinación Cuantitativa de la Cantidad de Grupo Fenoxi, el Contenido del Compuesto Dihidroxiado y el Contenido de Fenol>**

El policarbonato diol se disolvió en CDCl_3 y se midió el RMN ^1H a 400 MHz (AL-400, fabricado por JEOL Ltd.), y se identificó un grupo fenoxi, un compuesto dihidroxiado y fenol en función de las posiciones de la señal de los componentes respectivos y el contenido de cada componente se calculó a partir del valor integral. En este momento, 30 el límite de detección es de 100 ppm para el peso de fenol con respecto al peso de las muestras completas y 0,1% en peso para un compuesto dihidroxiado tal como un compuesto dihidroxiado 1 y un compuesto dihidroxiado 2 en las Tablas 1 y 2 descritas más abajo, que se utilizaron como compuesto dihidroxiado como materia prima. La proporción del grupo fenoxi se determina a partir de la razón entre un valor integral para una porción de protones del grupo fenoxi y un valor integral para una porción protónica de los extremos terminales completos, y el límite de 35 detección para el grupo fenoxi es 0,05% con respecto a los extremos terminales completos.

<Índice de Hidroxilo>

40 El índice de hidroxilo del policarbonato diol se midió mediante el método que utiliza un reactivo de acetilación de conformidad con JIS K1557-1 (2007).

<Medición del valor APHA>

45 El valor APHA se midió mediante la comparación con una solución patrón preparada poniendo el policarbonato diol en un tubo colorimétrico, de conformidad con JIS K0071-1 (1998). Como reactivo se utilizó Color Standard Solution 1000° (1 mgPt/mL) (fabricada por Kishida Chemical Co., Ltd.).

<Medición de la Viscosidad de la Masa Fundida>

50 El policarbonato diol se calentó a 80°C y a continuación se fundió y, a continuación, se midió la viscosidad de la masa fundida a 80°C utilizando un viscosímetro de tipo E (DV-II + Pro, fabricado por BROOKFIELD, cono: CPE-52).

<Medición de la Temperatura de Transición Vítre (Tg), Temperatura Máxima de Fusión y Cantidad de Calor de Fusión>

55 Se sellaron aproximadamente 10 mg de policarbonato diol en una bandeja de aluminio, y se realizó una operación de aumento y disminución de la temperatura de 30°C a 150°C a una velocidad de 20°C/min, de 150°C a -120°C a una velocidad de 40°C/min, y de -120°C a 120°C a una velocidad de 20°C/min en una atmósfera de nitrógeno utilizando EXSTAR DSC6200 (fabricado por Seiko Instrument, Inc.). La temperatura de transición vítrea 60 (Tg) se obtuvo a partir del punto de inflexión en el momento del segundo aumento de temperatura, y la temperatura máxima de fusión y la cantidad de calor de fusión se determinaron a partir del pico de fusión.

<Razón Molar del Compuesto Dihidroxiado Después de la Hidrólisis y Número Medio de Carbonos>

Se pesaron con precisión aproximadamente 0,5 g de policarbonato diol, se colocaron en un matraz cónico de 100 mL y se disolvieron añadiendo 5 mL de tetrahidrofurano. A continuación, se añadieron 45 mL de metanol y 5 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 25% en peso. Se colocó un condensador en un frasco cónico de 100 mL, y la hidrólisis se realizó bajo calentamiento durante 30 minutos en un baño de agua a 75°C - 80°C. Después de dejar que se enfriara a temperatura ambiente, se neutralizó el hidróxido de sodio mediante la adición de 5 mL de ácido clorhídrico 6 N para que el pH fuera de 2 a 4. La cantidad total se trasladó a un matraz de medición de 100 mL, el interior del matraz cónico se lavó dos veces con una cantidad apropiada de metanol, y la solución lavada también se movió al matraz de medición de 100 mL. Se añadió una cantidad apropiada de metanol para obtener 100 mL, y la solución se mezcló en el matraz de medición. Se tomó una muestra del sobrenadante, se filtró a través de un filtro y se analizó mediante GC. En cuanto a la concentración de cada compuesto dihidroxilado, se preparó previamente una curva de calibración a partir de cada compuesto dihidroxilado conocido como sustancia patrón, y se calculó el % en peso a partir de la razón de área obtenida mediante GC. La razón molar de cada compuesto dihidroxilado se calculó a partir del % en peso obtenido mediante GC y el peso molecular del compuesto dihidroxilado. Asimismo, el número medio de carbonos se calculó a partir del número de carbonos y la razón molar de cada compuesto dihidroxilado.

(Condiciones de análisis)

Aparato: Agilent 6850 (fabricado por Agilent Technologies Japan Ltd.)
 Columna: Columna GC Agilent J&W DB-WAX
 Diámetro interno: 0,25 mm, longitud: 60 m, y grosor de película: 0,25 µm
 Detector: Detector de ionización de llama de hidrógeno (FID)
 Aumento de temperatura programado: 150°C (2 minutos), de 150°C a 245°C (5°C/min, 19 minutos), 245°C (2 minutos)

<Razón del grupo éter respecto al Grupo Carbonato>

La hidrólisis del policarbonato diol se realizó de la misma manera que la razón molar del compuesto dihidroxilado hidrolizado analizado mediante GC (cromatografía de gases). El compuesto que tiene una estructura poco clara fue identificado mediante GC-MS. Se preparó previamente una curva de calibración a partir de dietilenglicol y se calculó la concentración del compuesto dihidroxilado hidrolizado que incluye un grupo éter en % en peso a partir de una razón de área obtenida a partir de GC. La razón molar de cada compuesto dihidroxilado se calculó a partir del % en peso obtenido a partir de GC y el peso molecular del compuesto dihidroxilado. La razón de inclusión de un grupo éter respecto a un grupo carbonato se calculó a partir de la razón molar de cada compuesto dihidroxilado, la razón molar del compuesto dihidroxilado que incluye un grupo éter y el peso molecular del policarbonato diol calculado a partir del índice de hidroxilo.

(Condiciones de Análisis)

Aparato: Agilent 7890B (fabricado por Agilent Technologies Japan Ltd.)
 Columna: Columna GC Agilent J&W DB-WAXETR
 Diámetro interno: 0,25 mm, longitud: 30 m y grosor de película: 0,25 µm
 Detector: Detector de ionización de llama de hidrógeno (FID)
 Aumento de temperatura programado: de 100°C a 250°C (5°C/min)

<Cantidad Residual de THF>

Una solución obtenida mediante la adición de 250 mg de monoclorobenceno en 500 mL de N-metilpirrolidona se utiliza como solución de patrón interno. Se pesaron con precisión 0,50 g de policarbonato diol y se disolvieron en 5 mL de la solución de patrón interno mencionada anteriormente, pesada con una pipeta volumétrica. La solución obtenida se analizó mediante GC (cromatografía de gases). En cuanto a la concentración de THF, se preparó previamente una curva de calibración en forma de una sustancia patrón mediante THF bien conocido, y se calculó el % en peso a partir de una razón de área obtenida mediante GC (Cromatografía de Gases).

(Condiciones de análisis)

Aparato: Agilent 6850 (fabricado por Agilent Technologies Japan Ltd.)
 Columna: Columna GC Agilent J&W DB-WAX
 Diámetro interno: 0,25 mm, longitud: 60 m, y grosor de película: 0,25 mm
 Detector: Detector de ionización de llama de hidrógeno (FID)
 Aumento de temperatura programado: de 150°C a 190°C (5 minutos), de 190°C a 245°C (40 minutos)
 Cantidad de inyección: 1 µL
 Temperatura del puerto de inyección: 200°C
 Temperatura del detector: 245°C (detector FID)

<Cantidad de Humedad>

Se pesaron con precisión aproximadamente 3,0 g de policarbonato diol en equipos con baja humedad, tal como una caja de guantes y se colocaron en una botella con rosca de 20 mL, y se añadieron a continuación 12 g de cloroformo deshidratado y se disolvió policarbonato diol con la tapa de la botella de rosca cerrada. Junto con lo anterior, como blanco, se colocaron 15 g de cloroformo deshidratado en una botella con rosca de 20 mL y se cerró la tapa. Después de eso, se midió la humedad en las siguientes condiciones de análisis tomando aproximadamente 1,0 g de cada blanco y la muestra con policarbonato diol utilizando una jeringa.

(Condiciones de análisis)

La humedad se analizó mediante un método de valoración coulométrica.

Aparato: CA-200 (fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)

Anolito: Aquamicon (AX) + cloroformo deshidratado (20% en volumen/Aquamicon (AX))

Catolito: Aquamicon (CXU)

La cantidad de humedad del policarbonato diol se calculó a partir del peso del policarbonato diol utilizado, el peso del cloroformo y el peso de la muestra utilizada para la medición de la humedad.

<1> Cantidad de humedad de cloroformo en el que se disuelve una muestra (μg): Resultado A = Humedad del Blanco [ppm] x Peso del Blanco [g] x Peso de Cloroformo de la Muestra [g] / Peso total de la Muestra [g]

<2> Cantidad de humedad de policarbonato diol [ppm] = (Cantidad de Humedad de la Muestra [μg] – Resultado A [μg]) / (Peso de la Muestra [g] - Peso de la Muestra [g] x Peso de Cloroformo de la Muestra [g] / Peso Total de la Muestra [g])

[Método de evaluación: Poliuretano]**<Medición de la concentración del grupo isocianato>**

Después de diluir 20 mL de una mezcla disolvente de di-n-butilamina/tolueno (razón en peso: 2/25) con 90 mL de acetona, el resultante se tituló con una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N y la se midió cantidad de solución de ácido clorhídrico acuoso requerida para la neutralización y se tomó como un valor para el blanco. Después de eso, se extrajeron de 1 a 2 g de la solución de reacción, se añadieron 20 mL de una mezcla disolvente de di-n-butilamina/tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, el resultante se diluyó con 90 mL de acetona, de la misma manera que la medición del blanco, y se tituló con una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N, se midió la cantidad de solución acuosa de ácido clorhídrico requerida para la neutralización, y se determinó cuantitativamente la cantidad de la amina restante. A partir del volumen de la solución acuosa de ácido clorhídrico requerida para la neutralización, se determinó la concentración del grupo isocianato de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$\text{Concentración del Grupo Isocianato (\% en peso)} = A \times 42,02 / D$$

A: grupo isocianato contenido en la muestra utilizada para esta medición (moles)

$$A = (B-C) \times 0,5 / 1000 \times f$$

B: Cantidad de solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N requerida para la medición del blanco (mL)

C: Cantidad de solución acuosa de ácido clorhídrico 0,5 N requerida para esta medición (mL)

f: Título de solución acuosa de ácido clorhídrico

D: Muestra utilizada para esta medición (g)

<Medición de la Viscosidad de la Solución>

El poliuretano se disolvió en dimetilformamida para obtener una solución (concentración: 30% en peso), y la viscosidad de la solución de poliuretano se midió a 25°C por medio de un VISCOMETER TV-22 (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.) provisto de un rotor de 3° x R14.

<Medición del Peso Molecular>

En cuanto al peso molecular del poliuretano, se preparó una solución de dimetilacetamida de manera que la concentración de poliuretano se volviera 0,14% en peso, y se midieron el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw), en términos de poliestireno patrón, utilizando un aparato GPC

[fabricado por Tosoh Corporation, Nombre del producto: "HLC-8220" (columna: TskgelGMH-XL × 2)].

<Método de Evaluación de la Resistencia al Ácido Oleico del Poliuretano>

5 Una solución de poliuretano se aplicó como recubrimiento sobre una lámina de fluororresina (cinta de flúor NITOFLON 900, producida por Nitto Denko Corp., grosor: 0,1 mm) mediante un aplicador de 0,24 mm (9,5 mil), se secó a 60°C durante 1 hora y a continuación a 100°C durante 0,5 horas, se secó adicionalmente a 100°C durante 0,5 horas en estado de vacío y a 80°C durante 15 horas, y a continuación se dejó reposar a una temperatura constante y una humedad constante de 23°C y 55% HR durante 12 horas o más, y se cortó una muestra de 3 cm x 3
10 cm de la película obtenida, se colocó en un vial de vidrio que tenía un volumen de 250 mL y contenía 50 mL de un disolvente de prueba, y se dejó reposar en un baño a temperatura constante a 80°C en una atmósfera de nitrógeno durante 16 horas. Después de la prueba, se limpió ligeramente el anverso y el reverso de la muestra con un limpiador de papel y, al realizar la medición del peso, se calculó el porcentaje de aumento de peso desde antes de la prueba. Una razón de cambio de peso más cercana al 0% indica que la resistencia al ácido oleico es mejor.

15

<Método de Evaluación de la Resistencia al Etanol del Poliuretano>

Se preparó una película de uretano mediante el mismo método que se describe en <Método de Evaluación de la Resistencia al Ácido Oleico del Poliuretano> anterior, la película de uretano se cortó en un espécimen de 3 cm x 3
20 cm. Después de medir el peso del espécimen mediante una balanza de precisión, el espécimen se colocó en una placa de vidrio que tenía un diámetro interno de 10 cmφ y que contenía 50 mL de un disolvente de prueba y se sumergió en el disolvente a una temperatura ambiente de aproximadamente 23°C durante 1 hora. Después de la prueba, se extrajo el espécimen y se limpió ligeramente con un limpiador de papel y, al realizar la medición del peso, se calculó el porcentaje de un aumento de peso desde antes de la prueba. Una razón de cambio de peso más
25 cercana al 0% indica que la resistencia al etanol es mejor.

25

<Método de Evaluación de la Resistencia al Acetato de Etilo del Poliuretano>

Se preparó una película de uretano mediante el mismo método que se describe en <Método de Evaluación de la Resistencia al Ácido Oleico del Poliuretano> anterior, la película de uretano se cortó en un espécimen de 3 cm x 3
30 cm. Después de medir el peso del espécimen mediante una balanza de precisión, el espécimen se colocó en una placa de vidrio que tiene un diámetro interno de 10 cmφ y que contiene 50 mL de acetato de etilo como disolvente de prueba y se sumergió en el disolvente a una temperatura ambiente de aproximadamente 23°C durante 20 minutos. Después de la prueba, se extrajo el espécimen y se limpió ligeramente con un limpiador de papel y, al realizar la
35 medición del peso, se calculó el porcentaje de un aumento de peso antes de la prueba (relación de aumento). Una razón de cambio de peso más cercana al 0% indica que la resistencia al acetato de etilo es mejor.

35

<Método de Medición de la Temperatura de Transición Vítrea (Tg)>

40 Se sellaron aproximadamente 5 mg de una pieza de película de poliuretano preparada de la misma manera que en la evaluación de la resistencia al ácido oleico en una bandeja de aluminio, y se realizó una operación de aumento y disminución de la temperatura de -100°C a 250°C, de 250°C a -100°C, y de -100°C a 250°C, a una velocidad de 10°C/min, en una atmósfera de nitrógeno utilizando EXSTAR DSC6200 (fabricado por Seiko Instrument, Inc.). El punto de inflexión en el momento del segundo aumento de temperatura se tomó como la temperatura de transición
45 vítrea (Tg).

45

<Método de Prueba de Tracción a Temperatura Ambiente>

De conformidad con JIS K6301 (2010), un espécimen de poliuretano en forma de tira que tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 μm se sometió a una prueba de tracción utilizando un dispositivo de comprobación de tracción [fabricado por Orientec, Co. Ltd., nombre del producto: "Tensilon UTM-III-100"] en condiciones de distancia entre mandriles de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min y una temperatura de 23°C (humedad relativa: 55%), y se midió el estrés cuando la muestra se alargó 100%.

50

<Método de Prueba de Tracción a Baja Temperatura>

De conformidad con JIS K6301 (2010), se colocó un espécimen de poliuretano en forma de tira que tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 μm con una distancia entre mandriles de 50 mm en un baño de temperatura constante [fabricado por Shimadzu Corporation, Nombre del producto: "THERMOSTATIC CHAMBER TCR2W-200T"] ajustado a -10°C utilizando un dispositivo de comprobación de tracción [fabricado por Shimadzu Corporation, Nombre del producto: "Autograph AG-X 5 kN"]. Después de eso, la muestra se dejó reposar a -10°C durante 3 minutos, y a continuación se sometió a una prueba de tracción a una velocidad de tracción de 500 mm/min. Se midió la tensión cuando la muestra se alargó 100%. El módulo de Young se definió como un gradiente del valor de tensión a la elongación inicial, y específicamente, como un valor de tensión
60

60

a una elongación del 1%.

<Evaluación de la Resistencia al Calor>

5 Se formó una película de poliuretano preparada de la misma manera que en la evaluación de la resistencia al ácido oleico en forma de tira que tenía un ancho de 100 mm, una longitud de 100 mm y un grosor de aproximadamente 50 µm y se calentó en un horno tipo Geer a una temperatura de 120°C durante 400 horas, y se midió el peso molecular promedio en peso (Mw) de la muestra calentada por el método descrito en <Medición del Peso Molecular> y el estrés cuando la muestra se alargó 100% a 23°C medido por el método descrito en <Método de Prueba de Tracción a Temperatura Ambiente>. El peso molecular promedio en peso (Mw) antes del calentamiento y la razón de cambio (relación de aumento y disminución) con respecto al estrés cuando la muestra se alargó en un 100% a 23°C se calcularon de acuerdo con la siguiente fórmula.

15 Razón de cambio de Mw (%) = $Mw \text{ (después de calentar)} / Mw \text{ (antes de calentar)} \times 100 - 100$

Razón de cambio de Tensión (%) = $\text{tensión (después de calentar)} / \text{tensión (antes de calentar)} \times 100 - 100$

[Evaluación del Cuero Sintético]

20 **<Prueba KES>**

Se cortó una muestra de cuero sintético en 8 cm x 20 cm y se colocó en un dispositivo probador de superficie KES (KES-FB4, fabricado por KATO TECH CO., LTD.) provisto de un sensor de caucho de silicona (ángulo de 5 mm) en el entorno de una temperatura de 20°C y una humedad del 50%. El sensor se colocó sobre la muestra y se hizo que se moviera sobre la muestra con una carga de 50 gf a una velocidad de 1 mm/s para detectar el coeficiente de fricción dinámico (MID) y la desviación típica (MMD) del coeficiente de fricción dinámica. Además, se calculó un valor MID/MMD dividiendo el valor MID por el valor MMD. Si el MID es grande y el valor MID/MMD es grande, la humedad y la viscosidad son satisfactorias.

30 **<Prueba de Sensación Táctil>**

La sensación táctil cuando los dedos se hacen deslizar sobre cuero sintético se evalúa de la siguiente manera.

- 35 4 puntos: Sensación de pesadez como si estuviera húmedo
- 3 puntos: Sensación como si estuviera ligeramente húmedo
- 2 puntos: Sensación de ligera sequedad
- 1 punto: Sensación de sequedad y fácil deslizamiento

40 **<Prueba de Resistencia al Ácido Oleico>**

Un espécimen en el que se cortó una muestra de cuero sintético en 2 cm x 2 cm se colocó en un vial de vidrio de 250 mL que contenía 50 mL de ácido oleico y se dejó en reposo a 80°C durante 72 horas con la tapa cerrada. La muestra se sacó del vial de vidrio y el ácido oleico fijado a la muestra se empujó ligeramente con una toalla de papel (toalla de cocina absorbente de estimulación Nepia, fabricada por Oji Nepia Co., Ltd.) para absorber el ácido, la superficie del espécimen se observó en este momento, y se define que el espécimen que tenía una superficie de película de recubrimiento flotando sobre el mismo tiene 1 punto.

El espécimen que no tenía ningún cambio visual en la superficie de recubrimiento se frotó con la toalla de papel mencionada anteriormente con una fuerza constante, y se realizó una evaluación que daba los siguientes puntos dependiendo del número de la flotación o el desprendimiento de la superficie de la película de recubrimiento.

(Número de frotos donde se advierte el desprendimiento de la superficie de la película de recubrimiento)

- 55 5 puntos: 50 veces o más (sin desprendimiento)
- 4 puntos: de 40 veces a menos de 50 veces
- 3 puntos: de 30 veces a menos de 40 veces
- 2 puntos: de 1 vez a menos de 30 veces
- 1 punto: 0 veces

60 **<Resistencia al Frote>**

De conformidad con JIS L1096-1972, se cortaron dos piezas de especímenes que tenían un tamaño de 3 cm x 12 cm respectivamente de cuero sintético en una dirección longitudinal y una dirección horizontal. Las muestras obtenidas se fijaron entre dos pinzas con un intervalo de 20 mm de un dispositivo probador tipo Scott (dispositivo de

Comprobación de la Abrasión Crease-Flex tipo Scott, fabricado por TOYO SEIKI SEISAKU-SHO, LTD.) en un estado donde se encontraron las superficies del cuero sintético y el frote se realizó recíprocamente con una carga de 9,81 N, 1.000 veces y una distancia de 40 mm. Como resultado, el cambio de apariencia de las superficies de las muestras obtenidas se evaluó de la siguiente manera.

- 5 5 puntos: Sin cambios
 4 puntos: Se reconoce ligeramente la flotación de la piel en la superficie del cuero.
 3 puntos: Se reconoce claramente la flotación de la piel en la superficie del cuero.
 2 puntos: Se genera flotación y una grieta en la piel de la superficie del cuero.
 1 punto: La piel se rasga y se desprende de la superficie del cuero.

10

<Materias Primas Utilizadas>

Las materias primas utilizadas para producir policarbonato diol de los presentes Ejemplos son las siguientes.

- 15 1,4-butanodiol (en adelante, se puede abreviar como 1,4BD): fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation
 1,10-decanodiol (en adelante, se puede abreviar como 1,10DD): fabricado por HOKOKU Co., Ltd.
 1,6-hexanodiol (en adelante, se puede abreviar como 1,6HD): fabricado por BASF Japan Ltd.
 Isosorbida (en adelante, se puede abreviar como ISB): fabricada por ROCKET INC.
 Neopentilglicol (en adelante, se puede abreviar como NPG): fabricado por MITSUBISHI GAS CHEMICAL
 20 COMPANY, INC.
 Carbonato de difenilo (en adelante, se puede abreviar como DPC): fabricado por Mitsubishi Chemical
 Corporation
 Carbonato de etileno (en adelante, se puede abreviar como EC): fabricado por Mitsubishi Chemical
 Corporation
 25 Tetrahidrato de acetato de magnesio: fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
 Ortotitanato de tetrabutilo: fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

[Ejemplos de Producción 1, 2 y 5]

30 **<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>**

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, 1,10DD, DPC y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 1. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos mientras se retiraba el fenol del sistema. La reacción se continuó reduciendo la presión a 9,3 kPa durante 90 minutos y a continuación a 0,7 kPa durante 30 minutos, y a continuación, se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos elevando la temperatura a 170°C mientras se retiraban del sistema el fenol y los compuestos dihidroxilados que no habían reaccionado, obteniendo así el policarbonato diol.

El policarbonato diol obtenido se alimentó a un aparato de destilación de película delgada en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 20 g/min, y se realizó la destilación de película delgada (temperatura: de 180°C a 190°C, presión: de 40 a 67 Pa). Después de la destilación, la presión se recuperó con nitrógeno de tal manera que la cantidad de aire dentro del aparato de destilación de película delgada fuera de 10 ppm o menos, y el policarbonato diol se almacenó previamente en un recipiente en el que se hizo fluir nitrógeno. Como el aparato de destilación de película delgada, se utilizó un aparato de destilación molecular tipo específico MS-300 fabricado por Sibata Scientific Technology Ltd. y equipado con un condensador interno que tenía un diámetro de 50 mm, una altura de 200 mm y un área de 0,0314 m² y una camisa.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 1 (Ejemplos de producción 1, 2 y 5).

55 **[Ejemplo 1]**

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 1: 360 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 2: 640 g, y la cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, los policarbonato dioles se mezclaron entre sí durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 1.

5 <Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se produjo poliuretano específico de acuerdo con la siguiente operación utilizando el policarbonato diol obtenido por medio de los métodos antes mencionados.

10 (Reacción de Formación del Prepolímero)

En un matraz separable provisto de un termopar y un tubo de enfriamiento, se colocaron 90,94 g del policarbonato diol mencionado anteriormente (en adelante, abreviado como "PCD") previamente calentado a 80°C y descrito en el Ejemplo 1. Después de sumergir el matraz en un baño de aceite a 60°C, se añadieron 18,59 g de diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (en lo sucesivo, se puede abreviar como "H12MDI", fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 0,342 g de fosfito de triisooctilo (en lo sucesivo, se puede abreviar como "TiOP", fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) como retardador de reacción, y la temperatura se elevó a 80°C durante aproximadamente 1 hora mientras se agitaba el contenido en el matraz a 60 rpm en una atmósfera de nitrógeno. Después de elevar la temperatura a 80°C, se añadieron 5,1 mg (46,6 ppm en peso con respecto al peso total de policarbonato diol y de isocianato) de NEOSTANN U-830 (en adelante, se puede denominar "U-830", fabricado por Nitto Kasei Co., Ltd.) como catalizador de formación de uretano, y después de que se estabilizó la generación de calor, la temperatura del baño de aceite se elevó a 100°C, seguido de agitación durante aproximadamente otras 2 horas. Se analizó la concentración del grupo isocianato, y se confirmó que se consumía la cantidad teórica de grupo isocianato.

25 (Reacción de Extensión de Cadena)

Se diluyeron 102,61 g del prepolímero obtenido (en lo sucesivo, se puede abreviar como "PP") con 10,72 g de tolueno deshidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Después de eso, se añadieron 221,1 g de N,N-dimetilformamida deshidratada (en adelante, abreviada como "DMF", fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), y el matraz se sumergió en un baño de aceite a 55°C, y el prepolímero se disolvió con agitación a aproximadamente 200 rpm. Se analizó la concentración del grupo isocianato en la solución de prepolímero, y a continuación el matraz se sumergió en un baño de aceite ajustado a 35°C, y se añadieron parcialmente 4,82 g de diamina de isofozona (en adelante, se puede abreviar como "IPDA", fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), que es la cantidad necesaria calculada a partir del isocianato restante, con agitación a 150 rpm. Después de agitar durante aproximadamente 1 hora, se añadieron 0,389 g de morfolina (fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) como terminador de cadena, y el resultante se agitó adicionalmente durante 1 hora para obtener una solución de poliuretano que tenía una viscosidad de 167,3 Pa·s y un peso molecular promedio en peso de 164.000. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo de Producción 3]

45 <Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, 1,10DD, EC y ortotitanato de tetrabutilo en la cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 1. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 130°C. Después de eso, la presión se redujo a 4,7 kPa durante 2 minutos, y se dejó que la reacción continuara mientras se reducía la presión a 3,3 kPa durante 900 minutos. A continuación, se añadió a esto carbonato de etileno: 379,7 g, y a continuación se dejó que la reacción continuara durante 480 minutos después de que la temperatura se cambió a 180°C y la presión se cambió a 16,7 kPa. Además, después de que la temperatura se cambió por 190°C y la presión se cambió por 24,0 kPa, la presión se redujo a 0,7 kPa durante 240 minutos, y se dejó que la reacción continuara a 0,7 kPa durante 150 minutos, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 1.

60 [Ejemplo de Producción 4]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas 1,4BD, 1,10DD, EC y ortotitanato de tetrabutilo, respectivamente, en la cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 1. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 12,0 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 760 minutos. A continuación, se añadió a esto carbonato de etileno: 396,0 g, se cambió la temperatura a 180°C y se cambió la presión a 12,0 kPa, y a continuación se redujo la presión a 3,3 kPa durante 380 minutos, y se permitió que la reacción continuara a 0,7 kPa durante 270 minutos, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 1]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 litros equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se obtuvieron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 3: 127 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 4: 451 g, y la cantidad de aire dentro el matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, se mezclaron entre sí policarbonato diol durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 1.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

El poliuretano se obtuvo realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 1 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 2]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,6HD, ISB, DPC y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 1. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 23 kPa durante 5 minutos, y se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos mientras se retiraba el fenol mediante destilación. Después de que la presión se redujo a 9,3 kPa durante 90 minutos y se redujo adicionalmente a 0,7 kPa durante 30 minutos, se permitió que la reacción continuara durante 60 minutos elevando la temperatura a 171°C durante 60 minutos mientras se retiraban el fenol y el diol que no habían reaccionado mediante destilación, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 1.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 2 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3 respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 3]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, NPG, DPC y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad que se muestra en la siguiente Tabla 1. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 27 kPa durante 5 minutos, y se permitió que la reacción continuara durante 120 minutos mientras se retiraba el fenol mediante destilación. A continuación, la presión se redujo a 0,7 kPa durante 150 minutos. Después de eso, se dejó continuar durante 30 minutos bajo la presión de 0,7 kPa tal cual, aumentando la temperatura a 167°C durante 30 minutos, mientras se retiraba el fenol y el diol que no habían reaccionado mediante destilación, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 1.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol utilizado (PCD) se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 3 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3 respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 4]**<Evaluación de Policarbonato Diol>**

El policarbonato diol producido utilizando 1,4BD y 1,6HD como materias primas (grado "Duranol (marca registrada)": T-4672, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) se utilizó como policarbonato diol.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas de cada policarbonato diol se muestran en la Tabla 1.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 4 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3 respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo de Producción 6]**<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>**

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, 1,10DD, EC, y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8.4 g/L) en la cantidad mostrada en la siguiente Tabla 2. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 170°C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 300 minutos. A continuación, la presión se redujo a 17,3 kPa durante 480 minutos. Después de eso, se añadió a esto DPC: 3289,9 g, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos después de que la temperatura se cambió a 170°C y la presión se cambió a 24 kPa. Después de eso, se permitió que la reacción continuara a 0,7 kPa durante 240 minutos después de reducir la presión a 9,3 kPa durante 90 minutos y reducir adicionalmente la presión a 0,7 kPa durante 30 minutos, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que el Ejemplo de Producción 1.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo 2]**<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>**

5 En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, 1,10DD, DPC y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad mostrada en la siguiente Tabla 2. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos mientras se retiraba el fenol del sistema. La reacción se continuó reduciendo la presión a 9,3 kPa durante 90 minutos y a continuación a 0,7 kPa durante 30 minutos, y a continuación, se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos elevando la temperatura a 170°C mientras se retiraban del sistema el fenol y los compuestos dihidroxilados que no habían reaccionado, obteniendo así el policarbonato diol.

15 La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que el Ejemplo de Producción 1.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 2.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

20 Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo 2 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 3]**<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>**

30 En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 5: 875 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 6: 130 g, y la cantidad de aire dentro el matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, los policarbonato dioles se mezclaron entre sí durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

35 Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 2.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

40 Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo 3 y la cantidad de entrada de cada materia prima fue cambiada por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 4]**<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>**

45 En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se obtuvieron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 5: 742 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 6: 250 g, y la cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, los policarbonato dioles se mezclaron entre sí durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

60 Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 2.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo 4 y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 5]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se obtuvieron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 5: 241 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 6: 362 g, y la cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, los policarbonato dioles se mezclaron entre sí durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 2.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

El poliuretano se obtuvo realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 5 y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 5]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, DPC y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad mostrada en la siguiente Tabla 2. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos mientras se retiraba el fenol del sistema. A continuación, después de que la presión se redujo a 9,3 kPa durante 90 minutos y adicionalmente a 0,7 kPa durante 30 minutos, se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos elevando la temperatura a 170°C mientras se retiraban del sistema el fenol y los compuestos dihidroxilados que no habían reaccionado, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que el Ejemplo de Producción 1.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 2.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo 5 y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo de Producción 7]

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD, EC, y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L) en la cantidad mostrada en la siguiente Tabla 2. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 170°C. Después de eso, la

5 presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 300 minutos. A continuación, la presión se redujo a 17,3 kPa durante 480 minutos. Después de eso, se añadió a esto DPC: 1177,7 g, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos después de que la temperatura se cambió a 170°C y la presión se cambió a 24 kPa. A continuación, después de que la presión se redujo a 9,3 kPa durante 90 minutos y se redujo adicionalmente a 0,7 kPa durante 30 minutos, se permitió que la reacción continuara a 0,7 kPa durante 240 minutos, obteniendo así el policarbonato diol.

La destilación de película delgada se realizó de la misma manera que el Ejemplo de Producción 1.

10 Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo Comparativo 6]

15 <Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

20 En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo 5: 490 g y el policarbonato diol obtenido en el Ejemplo de Producción 7: 122 g, y la cantidad de aire dentro del el matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. Después de que la temperatura interna se elevó hasta 120°C, los policarbonato dioles se mezclaron entre sí durante 30 minutos agitando bajo una corriente de nitrógeno.

25 Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido se muestran en la Tabla 2.

25 <Producción y Evaluación de Poliuretano>

30 Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo Comparativo 6 y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 3, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 1]

	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 2	Ejemplo 1	Ejemplo de Producción 3	Ejemplo de Producción 4	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo de Producción 5
	1,4BD [g]	1121,7	1159,9	1378,5	1821,8			607,1		1058,7
	1,10DD [g]	277,7	195,0	585,2						279,2
	1,6HD [g]						905,3			
	ISB [g]						373,2			
	NPG [g]							701,6		
	DPC [g]	2802,5	2845,1				1971,5	2691,4		2662,1
	EC [g]			1963,7	1980,0					
	Solución acuosa de catalizador de Mg [mL]	7,2	7,1				13,0	6,9		6,8
	Catalizador de Ti [mg]			159,0	345,0					
Apariencia		Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Líquido transparente y viscoso	Líquido transparente y viscoso	Sólido de color blanco
Unidad estructural (tipo)	Compuesto dihidroxilado 1	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,6HD	1,4BD	1,4BD	1,4BD
	Compuesto dihidroxilado 2	1,10DD	1,10DD	1,10DD		1,10DD	ES B	NPG	1,6HD	1,10DD
Razón de compuesto dihidroxilado 1 a compuesto dihidroxilado 2 (proporción molar)		88:12	92:8	66:34		89:11	78:22	55:45	70:30	88:12
Número promedio de carbonos del compuesto dihidroxilado después de la hidrólisis		4,7	4,5	6,0	4,0	4,7	6,0	4,5	4,6	4,7
Extremo de grupo fenoxi		No detectado	No detectado	No detectado		No detectado	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado

(continuación)

	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 2	Ejemplo 1	Ejemplo de Producción 3	Ejemplo de Producción 4	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo de Producción 5
Índice de hidroxilo [mg-KOH/g]			43,1			43,1	53,2	53,9	55,0	
APHA			40			40	40	40	40	
Viscosidad de la masa fundida [mPa·s/80°C]			5960			6800	10100	6210	3760	
Razón de grupo éter respecto a grupo carbonato (% en moles)			0,1			6,8	No detectado	No detectado	2,6	
Cantidad de humedad [ppm]			70			70	60	70	-	
Cantidad residual de THF % en peso]			0,005			0,011	-	0,013	0,018	
DSC			-47			-48	-27	-26	-50	
	Temperatura de transición vítrea [°C]									
	Temperatura máxima de fusión [°C]		49			46	No detectado	No detectado	No detectado	
Peso molecular y distribución del peso molecular.			8,2			41,4	No detectado	No detectado	No detectado	
	Minnesota		4163			4587	2654	2896	3521	
	Mw		9470			9822	6034	5473	7108	
			2,28			2,14	2,27	1,89	2,02	

[Tabla 2]

	Ejemplo de Producción 6	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 5	Ejemplo de Producción 7	Ejemplo Comparativo 6
	1,4BD [g]	1061,7				1240,0	1542,8	
	1,10DD [g]	280,0						
	1,6HD [g]							
	ISB [g]							
	NPG [g]							
	DPC [g]	3289,9				2760,0	1177,7	
	EC [g]	805,1					753,8	
	Solución acuosa de catalizador de Mg [mL]	9,3	6,8			7,0	8,7	
	Catalizador de Ti [mg]							
Apariencia		Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco
Unidad estructural (tipo)	Compuesto dihidroxilado 1	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD	1,4BD
	Compuesto dihidroxilado 2	1,10DD	1,10DD	1,10DD	1,10DD			
Razón de compuesto dihidroxilado 1 respecto a compuesto dihidroxilado 2 (razón molar)		87:13	87:13	87:13	87:13			
Número promedio de carbonos del compuesto dihidroxilado después de la hidrólisis		4,8	4,8	4,8	4,8	4,0	4,0	4,0
Extremo de grupo fenoxi		No detectado	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado	No detectado

(continuación)

	Ejemplo de Producción 6	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 5	Ejemplo de Producción 7	Ejemplo Comparativo 6
Índice de hidroxilo [mg-KOH/g]	55,1	53,4	51,9	49,3	55,7	54,7		
APHA	30	40	40	40	30	50		
Viscosidad de la masa fundida [mPa·s/80°C]	2310	2850	3300	3870	3130	3180		
Razón de grupo éter respecto a grupo carbonato (% en moles)	0,1	0,4	0,6	1,0	0,1	0,9		
Cantidad de humedad [ppm]	40	70	90	70	80	80		
Cantidad residual de THF [% en peso]	0,004	0,005	0,004	0,004	0,019	0,005		
Temperatura de transición vítrea [°C]	-51	-	-49	-51	-44	-44		
Temperatura máxima de fusión [°C]	46	-	46	45	62	61		
Cantidad de calor de fusión [J/g]	4,1	-	3,0	3,0	39,2	4,2		
Mn	3218	-	3453	3643	3204	3040		
Mw	6148	-	6986	7250	5966	6153		
Mw/Mn	1,91	-	2,02	1,99	1,86	2,02		
Peso molecular y distribución del peso molecular.								

[Tabla 3]

	PCD utilizado	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 6
PCD	Peso molecular de PCD después de la destilación de película delgada	2604	2604	2109	2082	2040	2036	2101	2162	2276	2014	2053
	Contenido de enlace de éter [% en moles]	0,1	6,8	No detectado	No detectado	2,6	0,1	0,4	0,6	1,0	0,1	0,9
Reacción de formación de prepolimero	PCD [g]	90,9	90,1	91,9	91,8	90,0	94,0	76,2	91,8	90,7	94,0	89,9
	H12MDI [g]	18,6	18,3	23,1	23,4	23,3	22,9	19,4	22,5	21,2	23,3	23,3
	TIOP [g]	0,32	0,32	0,35	0,35	0,34	0,36	0,30	0,35	0,35	0,38	0,35
	U-830 [g]	0,0051	0,0073	0,0058	0,0076	0,0047	0,0050	0,0112	0,0760	0,0065	0,0124	0,0087
Reacción de extensión de cadena	Prepolimero [g]	102,6	97,2	107,4	109,5	100,8	105,9	85,8	100,8	97,6	109,1	102,3
	IPDA [g]	4,8	4,6	6,1	0,4	6,1	6,0	5,0	5,7	5,2	6,3	6,2
	Tolueno [g]	10,7	10,6	11,8	11,2	10,2	12,2	10,0	12,5	11,7	12,4	12,6
	DMF [g]	221,1	216,3	238,8	244,4	224,6	243,8	198,9	231,4	224,2	249,6	235,1
	Morfolina [g]	0,40	0,48	0,67	0,30	0,79	0,41	0,41	0,45	0,39	0,40	0,40
Solución de poliuretano	Viscosidad de la masa fundida [Pa·s/25°C]	167,3	200,7	-	111,0	162,0	155,5	147,5	158,4	183,4	188,8	191,7
	Peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno	164,000	183,000	126,000	201,000	138,000	173,000	166,000	170,000	183,000	168,000	183,000
	Temperatura de transición vítrea [°C]	-34	-35	-	-15	-34	-33	-33	-33	-33	-28	-29

(continuación)

	PCD utilizado	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 6
	Módulo de 100% a 23°C [MPa]	4,3	4,0	18,4	10,4	7,1	5,3	5,8	5,6	5,3	5,8	5,8
	Módulo de 100% a -10°C [Mpa]	8,3	8,0	-	35,5	13,0	10,5	12,4	10,9	10,9	15,3	16,1
	Razón de cambio de peso de la resistencia al ácido oleico a 80°C [%]	27	33	34	41	32	30	32	34	36	25	24
Propiedades físicas, etc. del poliuretano.	Razón de cambio de peso de la resistencia al etanol a temperatura ambiente [%]	17	19	18	30	20	22	23	22	21	18	20
	Razón de cambio de peso de la resistencia al acetato de etilo a temperatura ambiente [%]	127	149	63	111	-	115	119	132	144	110	111
	Razón de cambio del peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno después de la prueba de resistencia al calor [%]	93	174	-	-	129	-	-	-	-	-	-

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 6
PCD utilizado											
Razón de retención del módulo de 100% después de la prueba de resistencia al calor (23°C) [%]	+5%	+13%	-	-	-	-1%	-2%	-2%	-7%	-	+16%

De acuerdo con las comparaciones entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 3, y la comparación entre los Ejemplos 2, 3 y 4 y el Ejemplo Comparativo 5, se entiende que si bien se mantiene la flexibilidad del uretano utiliza el policarbonato diol en el que la razón del grupo éter con respecto a un grupo carbonato es de 0,01% en moles a un 0,7% en moles, el uretano tiene una excelente resistencia al acetato de etilo o al ácido oleico y también mantiene un módulo de 100% en una prueba de resistencia al calor. Además, el policarbonato diol en el que los compuestos dihidroxilados solo están compuestos de 1,4-butanodiol y que se utiliza en el Ejemplo 5 y el Ejemplo Comparativo 6 confiere una alta resistencia química al poliuretano, pero se entiende que el módulo de 100% del poliuretano del Ejemplo Comparativo 2 que tiene una gran cantidad de grupos éter cambia mucho después de la prueba de resistencia al calor. Adicionalmente, se entiende que la flexibilidad del PCD que utiliza compuestos dihidroxilados distintos de los compuestos dihidroxilados lineales se reduce a temperatura ambiente y a baja temperatura mediante los Ejemplos Comparativos 2 y 3 en la Tabla 3.

[Ejemplo 6]

15 <Producción de Policarbonato Diol Utilizando Poliuretano para Cuero Sintético y Evaluación del Cuero Sintético>

En un matraz separable de vidrio de 5 L equipado con un agitador, una trampa de destilación y un dispositivo de ajuste de presión, se colocaron como materias primas, respectivamente, 1,4BD: 975,8 g, 1,10DD: 414,2 g, DPC: 2709,9 g y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/L, y tetrahidrato de acetato de magnesio: 55 mg) (en lo sucesivo, "solución catalizadora acuosa"): 6,7 mL. La cantidad de aire del interior del matraz se ajustó a 1 ppm o menos mediante sustitución por gas nitrógeno. El contenido se calentó y se disolvió bajo agitación elevando la temperatura interna a 160°C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se permitió que la reacción continuara durante 90 minutos mientras se retiraba el fenol del sistema. A continuación, la reacción se continuó reduciendo la presión a 9,3 kPa durante 90 minutos y a continuación a 0,7 kPa durante 30 minutos, y a continuación, se permitió que la reacción continuara durante 60 minutos elevando la temperatura a 170°C mientras se retiraban del sistema el fenol y los compuestos dihidroxilados no habían reaccionado, obteniendo así una composición que contiene policarbonato diol.

30 La composición que contenía policarbonato diol obtenida se alimentó a un aparato de destilación de película delgada en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de flujo de 20 g/min, y se realizó la destilación de película delgada (temperatura: de 180°C a 190°C, presión: de 40 a 67 Pa). Después de la destilación, la presión del aparato de destilación de película delgada se recuperó con nitrógeno y a continuación el policarbonato diol se almacenó previamente en un recipiente en el que se hizo fluir nitrógeno. Como aparato de destilación de película delgada, se utilizó un aparato de destilación molecular tipo específico MS-300 fabricado por Sibata Scientific Technology Ltd., y equipado con un condensador interno que tenía un diámetro de 50 mm, una altura de 200 mm y un área de 0,0314 m² y una camisa. Se llevó a cabo el mismo procedimiento en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

40 Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante destilación de película delgada se muestran en la Tabla 4.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

45 Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en el Ejemplo 6 y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 5, respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 5.

<Producción y evaluación de Cuero Sintético>

50 El cuero sintético se produjo de acuerdo con la siguiente operación utilizando policarbonato diol obtenido por los métodos antes mencionados.

55 Después de añadir 20 partes en peso de metil etil cetona a las 100 partes en peso de la solución de poliuretano obtenida por los métodos antes mencionados para obtener una solución uniforme, la solución se aplicó como recubrimiento sobre un papel retirable (fabricado por Dai Nippon Printing Co., Ltd. DNTP.APT.DE-3) utilizando un aplicador de 0,15 mm (6 mil). Después de secar el papel durante 2 minutos con un secador a 100°C, se aplicó como recubrimiento una solución de resina de uretano para adhesivo <una mezcla de 100 partes en peso de una resina de uretano para adhesivo, 20 partes en peso de un pigmento negro (negro de humo fabricado por DIC Corporation), 30 partes en peso de metil etil cetona (MEK) y 10 partes en peso de DMF descritos a continuación> sobre la película de recubrimiento seca utilizando un aplicador de 0,15 mm (6 mil), y la película de recubrimiento seca se secó durante 1 minuto con un secador a 100°C. Se colocó un lado de la capa de uretano de una base húmeda que se describe a continuación sobre el adhesivo para que no se incorporara aire y se presionó con un rodillo, y a continuación se secó durante 2 minutos con un secador a 100°C y a continuación se secó durante 15 minutos con un secador a 80°C.

Después de eso, se dejó enfriar el resultante a temperatura ambiente para retirar el papel retirable, obteniendo así cuero sintético. El resultado de la evaluación de cuero sintético obtenido se muestra en la Tabla 6.

Además, las materias primas utilizadas para preparar cuero sintético son las siguientes.

5

(Resina de uretano para un adhesivo)
Solución de uretano con un contenido de sólidos de 30% en peso.
Composición de disolvente: MEK/DMF = razón en peso de 40/60
Composición de uretano: razón de PC-2000/1,4 BG/MDI = 0,9/1,1/2,0 moles

10

PC-2000: Policarbonato diol de peso molecular 2000
14BG: 1,4-butanodiol
MDI: diisocianato de 4,4'-difenilmetano

15 **(Base húmeda)**

Una preparada coagulando policarbonato diol y una resina de poliuretano que incluye politetrametilenglicol y MDI sobre una tela tejida y tricotada en húmedo.

20 **[Ejemplos 7 y 8]**

<Producción y Evaluación de Policarbonato Diol>

25

Se obtuvo una composición que contenía policarbonato diol realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del policarbonato diol (PDC) del Ejemplo 6, excepto que el tipo y la cantidad de entrada de cada materia prima para la polimerización PCD se cambiaron por el tipo y la cantidad de entrada de las materias primas que se muestran en la Tabla 4.

30

La destilación de película delgada se realizó con respecto a la composición que contiene policarbonato diol obtenida de la misma manera que en el Ejemplo 6. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas del policarbonato diol obtenido mediante la destilación de película delgada se muestran en la Tabla 4.

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

35

Se obtuvo poliuretano realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 1, excepto que el policarbonato diol (PCD) utilizado se cambió por el PCD producido en los Ejemplos y la cantidad de entrada de cada materia prima se cambió por la cantidad de entrada que se muestra en la Tabla 5 respectivamente. Las características y propiedades físicas de este poliuretano se muestran en la Tabla 5.

40

<Producción y Evaluación de Cuero Sintético>

El cuero sintético se obtuvo realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción de cuero sintético del Ejemplo 6, excepto que el poliuretano utilizado se cambió por el poliuretano producido en los Ejemplos respectivos. Los resultados de la evaluación de cuero sintético se muestran en la Tabla 6.

45

[Ejemplo Comparativo 7]

<Evaluación de Policarbonato diol>

50

El policarbonato diol producido utilizando 1,6HD como materia prima (grado "Duranol (marca registrada)": T-6002, fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation) se utilizó como policarbonato diol.

Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas de cada policarbonato diol se muestran en la Tabla 4.

55

<Producción y Evaluación de Poliuretano>

El poliuretano se obtuvo utilizando el policarbonato diol mencionado anteriormente como PCD, que es una materia prima de producción de poliuretano.

60

El poliuretano se obtuvo realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción del poliuretano del Ejemplo 6, excepto que el policarbonato diol utilizado como materia prima y la cantidad de entrada de las materias primas se cambiaron por tipo de materias primas y las cantidades de entrada respectivas mostradas en la Tabla 5. Los resultados de la evaluación de las características y propiedades físicas de este poliuretano se

muestran en la Tabla 5.

<Producción y evaluación de cuero sintético>

- 5 El cuero sintético se obtuvo realizando la reacción bajo las mismas condiciones y método que en la producción de cuero sintético del Ejemplo 6, excepto que el poliuretano utilizado se cambió por el poliuretano producido en los Ejemplos comparativos respectivos. Los resultados de la evaluación de cuero sintético se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 4]

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 7
Cantidad de entrada de materias primas para la polimerización de PCD	1,4BD [g]	975,8	993,8	1120,2	
	1,10DD [g]	414,2	421,9	277,4	
	DPC [g]	2709,9	2684,4	2802,5	
	EC [g]	-	-	-	
	Solución acuosa de catalizador [mL]	6,7	6,9	7,2	
Apariencia		Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco	Sólido de color blanco
Unidad estructural (tipo)	Compuesto dihidroxilado 1	1,4BD	1,4BD	1,4BD	-
	Compuesto dihidroxilado 2	1,10DD	1,10DD	1,10DD	1,6HD
Razón de compuesto dihidroxilado 1 respecto a compuesto dihidroxilado 2 (razón molar)		80:20	80:20	88:12	-
Número promedio de carbonos del compuesto dihidroxilado después de la hidrólisis		5,1	5,2	4,7	6
Extremo de grupo fenoxi		No detectado	No detectado	No detectado	No detectado
Índice de hidroxilo [mg-KOH/g]		37,4	52,1	51,5	56,1
Peso molecular promedio en términos de índice de hidroxilo (Mn (OHV))		3001	2154	2179	2000
APHA		30	30	40	-
Viscosidad de la masa fundida [mPa·s/80°C]		7670	2590	2920	1800
Razón de grupo éter respecto a grupo carbonato (%)		0,1	0,1	0,1	-
DSC	Temperatura de transición vítrea [°C]	-46	-47	-47	-57
	Temperatura máxima de fusión [°C]	39	37	46	47
	Cantidad de calor de fusión [J/g]	2,08	7,32	4,13	45
Peso molecular y distribución de peso molecular	Mn	4863	3341	3303	3310
	Mw	9780	6539	7226	7185
	Mw/Mn	2,01	1,96	2,19	2,17

[Tabla 5]

PCD	PCD utilizado	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 7
Reacción de formación de prepolímero	PCD [g]	90,00	82,11	90,30	94,07
	H12MDI [g]	16,50	20,40	22,06	25,77
	TiOP [g]	0,320	0,392	0,338	0,363
	U-830 [g]	0,0050	0,0091	0,0093	0,0055
Reacción de extensión de cadena	Prepolímero [g]	103,59	94,53	103,59	109,60
	IPDA [g]	4,77	5,53	5,80	6,91
	Tolueno [g]	9,62	10,35	10,78	12,38
	DMF [g]	231,86	213,00	230,93	243,01
	Morfolina [g]	0,597	0,466	0,561	0,757
Solución de poliuretano	Viscosidad de la masa fundida [Pa·s/25°C]	181	125	122	203
	Peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno	134,000	151,000	153,000	142,000
Propiedades físicas, etc. del poliuretano.	Temperatura de transición vítrea [°C]	-40	-36	-34	-41
	Módulo de 100% a 23°C [MPa]	3,1	5,3	6,0	6,1
	Módulo de 100% a -10°C [Mpa]	4,6	9,5	8,7	14,4
	Razón de cambio de peso de la resistencia al ácido oleico a 80°C [%]	35	34	-	61
	Razón de cambio de peso de la resistencia al etanol a temperatura ambiente [%]	16	20	-	26
	Razón de cambio de peso de la resistencia del acetato de etilo a temperatura ambiente [%]	-	58	-	82
	Razón de cambio del peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno después de la prueba de resistencia al calor [%]	-	45	-	55

[Tabla 6]

PCD	PCD utilizado	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo Comparativo 7
Prueba KES	MIU	2,15	2,02	2,43	1,56
	MMD	0,026	0,030	0,035	0,018
	MIU/MMD	84,1	67,8	69,7	89,0
Sensación de tacto	Menos de 4 puntos	4	2	2	1
Resistencia al ácido oleico	Menos de 5 puntos	4	5	5	1
Resistencia al frote	Menos de 5 puntos	4	4	4	3~4

5 De acuerdo con la "prueba KES" en la Tabla 6, se entiende que el valor MID es 2,02 o más, MID/MMD es 67,8 o más, y la humedad o viscosidad es satisfactoria en los Ejemplos en comparación con los Ejemplos Comparativos. Además, se entiende que por la "resistencia al ácido oleico", la resistencia al ácido oleico es aparentemente satisfactoria en los Ejemplos en comparación con los Ejemplos Comparativos.

10 La invención se ha descrito en detalle con referencia a realizaciones específicas, es evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios o modificaciones sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un policarbonato diol que tiene un índice de hidroxilo de 20 mg de KOH/g a 450 mg de KOH/g, en donde el índice de hidroxilo del policarbonato diol se mide por un método que utiliza un reactivo de acetilación de conformidad con JIS K1557-1 (2007); en donde la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato del policarbonato diol es de 0,01% en moles a 0,7% en moles, en donde la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato se calcula como se establece en la memoria descriptiva a partir del % en peso obtenido analizando la estructura de los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol utilizando análisis GC-MS y realizando análisis GC del compuesto dihidroxilado que incluye un grupo éter y los compuestos dihidroxilados completos; y el peso molecular de los compuestos dihidroxilados; la cantidad de un compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol es de 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos, en donde la cantidad del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente se determina como se establece en la memoria descriptiva; y el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados es de 3,5 a 5,5, en donde el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados se determina como se establece en la memoria descriptiva, y en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente en el policarbonato diol de la presente invención incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol, y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol.
2. El policarbonato diol según la reivindicación 1, en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente incluye 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol.
3. El policarbonato diol según la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente incluye 1,10-decanodiol o 1,12-dodecanodiol.
4. El policarbonato diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el policarbonato diol se produce por reacción de transesterificación en presencia de compuestos dihidroxilados, carbonato de difenilo y un catalizador de transesterificación.
5. El policarbonato diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de humedad contenida en el policarbonato diol es de 10 ppm en peso a 600 ppm en peso.
6. El policarbonato diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los compuestos dihidroxilados incluyen 1,4-butanodiol y la cantidad de tetrahidrofurano contenido en el policarbonato diol es 200 ppm en peso o menos.
7. Un método para producir policarbonato diol, que comprende:
transesterificar dos o más compuestos dihidroxilados y carbonato de difenilo en presencia de un catalizador de transesterificación, en donde el policarbonato diol tiene un índice de hidroxilo de 20 mg de KOH/g a 450 mg de KOH/g, en donde el índice de hidroxilo del policarbonato diol se mide por un método que utiliza un reactivo de acetilación de conformidad con JIS K1557-1 (2007); en donde la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato del policarbonato diol es de 0,01% en moles a 0,7% en moles, en donde la razón del grupo éter respecto al grupo carbonato se calcula como se establece en la memoria descriptiva a partir del % en peso obtenido analizando la estructura de compuestos dihidroxilados obtenidos hidrolizando el policarbonato diol utilizando análisis GC-MS y realizando análisis GC del compuesto dihidroxilado que incluye un grupo éter y los compuestos dihidroxilados completos; y el peso molecular de los compuestos dihidroxilados; un compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente entre los compuestos dihidroxilados es 95% en moles o más de los compuestos dihidroxilados completos, en donde la cantidad del compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente se determina como se establece en la memoria descriptiva; el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados es de 3,5 a 5,5, en donde el número medio de carbonos de los compuestos dihidroxilados se determina como se establece en la memoria descriptiva; y en donde el compuesto dihidroxilado lineal que no tiene sustituyente en el policarbonato diol de la presente invención incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol, y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol.
8. El método para producir policarbonato diol según la reivindicación 7, en donde el catalizador de transesterificación es un compuesto de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en el elemento del grupo 1 (excluyendo hidrógeno) en la tabla periódica de forma larga y el elemento

del grupo 2 en la tabla periódica de forma larga.

9. Un poliuretano obtenible utilizando el policarbonato diol según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

5 10. Un poliuretano para cuero sintético obtenible haciendo reaccionar el policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, un compuesto que contiene dos o más grupos isocianato en una molécula y un extensor de cadena.

10 11. Un cuero artificial o cuero sintético obtenible utilizando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.

12. Un material de recubrimiento o agente de recubrimiento obtenible utilizando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9.

15 13. Una fibra elástica obtenible mediante el uso del poliuretano según la reivindicación 9.

14. Un material de recubrimiento de poliuretano acuoso obtenible utilizando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9.

20 15. Un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo obtenible utilizando el poliuretano según la reivindicación 9.

16. Una composición polimérica curable por rayos de energía activa obtenible utilizando el policarbonato diol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.