

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 201**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/02** (2006.01)

**C08G 18/44** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 18194605 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3447080**

54 Título: **Método para la producción de policarbonatodiol, policarbonatodiol y poliuretano usando el mismo**

30 Prioridad:

**24.06.2014 JP 2014129547**

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

**03.03.2021**

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;  
IZAWA, YUSUKE y  
KANAMORI, YOSHIKAZU**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 809 201 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

Método para la producción de policarbonatodiol, policarbonatodiol y poliuretano usando el mismo

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un policarbonatodiol que es útil como material de partida de un poliuretano basado en policarbonato, a un método de producción del mismo, y a un poliuretano obtenido usando el mismo.

### 10 **Antecedentes en la técnica**

De forma convencional, los materiales de partida para el segmento blando principal de un poliuretano producido a escala industrial se clasifican en de tipo éter tipificado por politetrametilenglicol, de tipo poliésterpoliol tipificado por un éster basado en adipato, de tipo polilactona tipificado por policaprolactona, y de tipo policarbonato tipificado por policarbonatodiol (Documento de No Patente 1).

Por otra parte, se considera que un poliuretano que usa un tipo de policarbonato tipificado por policarbonatodiol tiene el mejor grado de durabilidad en términos de resistencia térmica y resistencia a la hidrólisis y se usa ampliamente como película duradera, cuero artificial para automóviles, pintura (acuosa), y adhesivo.

Aunque el policarbonatodiol disponible ampliamente en el mercado en la actualidad es principalmente un policarbonatodiol sintetizado a partir de 1,6-hexanodiol, debido a la alta cristalinidad del mismo, el poliuretano formado tiene el problema de que la cohesión del segmento blando es alta y, entre otras, la flexibilidad, elongación, doblado y rendimiento de recuperación elástica específicamente a bajas temperaturas son malos y, por lo tanto, su aplicación es limitada. Además, también se ha de señalar que un cuero artificial producido usando este poliuretano como material de partida tiene un tacto duro y una "textura" incómoda en comparación con el cuero natural.

Con el fin de solucionar estos problemas, se han propuesto policarbonatodiolos que tienen diversas estructuras.

Por ejemplo, se usan dihidroxicompuestos de cadena larga tales como 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol para mejorar la flexibilidad (Documentos de Patente 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

### **Bibliografía de la técnica anterior**

#### 35 **DOCUMENTOS DE PATENTE**

Documento de Patente 1: Patente Japonesa n.º 02.802.657

Documento de Patente 2: Patente Japonesa n.º 03.240.194

Documento de Patente 3: JP-A-2013-10950

40 Documento de Patente 4: Publicación Internacional WO 09/063768

Documento de Patente 5: JP-A-2001-270938

Documento de Patente 6: JP-A-2005-48141

Documento de Patente 7: US 6 313 254 B1

#### 45 **DOCUMENTOS DE NO PATENTE**

Documento de No Patente 1: Katsuji Matsunaga (supervisor), "Polyuretano no Kiso to Oyo (Basic and Application of Polyuretano)", pág. 96-106, CMC Publishing Co., Ltd., publicado en noviembre de 2006

### 50 **Sumario de la invención**

#### **Problemas que va a solucionar la invención**

Sin embargo, en estas técnicas conocidas de forma convencional, no se presta atención al hecho de que, por ejemplo, en el momento de la producción de los policarbonatodiolos que se describen en los Documentos de Patente 1 a 6, un derivado de aldehído contenido en un material de partida del dihidroxicompuesto, el contenido del mismo, etc., afectan a la eficacia de producción del policarbonatodiol y además, al hecho de que un derivado de aldehído contenido en un material de partida del dihidroxicompuesto, el contenido del mismo, etc., también afectan a la reactividad y las propiedades físicas de un poliuretano obtenido mediante el uso de tal policarbonatodiol. Por lo tanto, estas técnicas no son ventajosas desde el punto de vista de la eficacia de producción de un policarbonatodiol en el caso de usar 1,10-decanodiol como dihidroxicompuesto de partida, o el coste y la calidad en la producción y utilización industrial de un poliuretano, etc. mediante el uso del policarbonatodiol.

La presente invención se ha realizado en consideración con los problemas que se han descrito anteriormente que no se podían solucionar mediante las técnicas convencionales, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de un policarbonatodiol, en el que en el momento de la producción de un policarbonatodiol

que contiene 1,10-decanodiol como material de partida de dihidroxicompuesto, la reactividad durante la policondensación sea satisfactoria; y el tono de color sea bueno, y proporcione un policarbonatodiol que asegure que entre los policarbonatodiolos como materiales de partida de un poliuretano, en el caso de usar un policarbonatodiol que contenga 1,10-decanodiol como unidad estructural, la reactividad durante la polimerización de uretano sea buena y el poliuretano obtenido sea excelente en el equilibrio de propiedades físicas entre flexibilidad, propiedades a baja temperatura, resistencia química y resistencia térmica.

### Medios para resolver los problemas

Como resultado de numerosos estudios exhaustivos para obtener el objetivo anterior, los presentes inventores han descubierto que cuando el 1,10-decanodiol contiene de un 0,01 a un 1,0 % en peso de un derivado de aldehído, se pueden policondensar un compuesto representado por la siguiente fórmula (B) y un compuesto de carbonato mediante una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador para producir un policarbonatodiol que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000, se obtiene un policarbonatodiol que exhibe una reactividad satisfactoria durante la policondensación del policarbonatodiol y que tiene un buen tono de color y un poliuretano que usa el policarbonatodiol exhibe una buena reactividad durante la polimerización de uretano y es excelente en el equilibrio entre flexibilidad, propiedades a baja temperatura, resistencia química y resistencia térmica. La presente invención se ha cumplido basándose en este descubrimiento.

Específicamente, lo esencial de la presente invención se describe a continuación.

(1) Un método para la producción de un policarbonatodiol, que comprende someter un compuesto representado por la siguiente fórmula (A) que contiene de un 0,01 a un 1,0 % en peso de un derivado de aldehído, un compuesto representado por la siguiente fórmula (B), y un compuesto de carbonato a policondensación mediante una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador para producir un policarbonatodiol que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000, donde la cantidad del catalizador que queda en el policarbonatodiol es de 100 ppm en peso o menos como contenido en términos de metal de catalizador:



(donde en la fórmula (B),  $\text{R}^1$  representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, donde el compuesto de fórmula (A) no está incluido por la fórmula (B)).

(2) El método para la producción de un policarbonatodiol de acuerdo con el apartado anterior (1), donde el átomo de carbono en la cadena principal de  $\text{R}^1$  en la fórmula (B) es un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

(3) El método para la producción de un policarbonatodiol de acuerdo con el apartado anterior (1) o (2), donde la fórmula (B) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol.

(4) Un policarbonatodiol que comprende una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la siguiente fórmula (A) y una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la siguiente fórmula (B), donde el policarbonatodiol tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000 y contiene de un 0,001 a un 0,10 % en peso de un derivado de aldehído:



(donde en la fórmula (B),  $\text{R}^1$  representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, donde el compuesto de fórmula (A) no está incluido por la fórmula (B)).

(5) El policarbonatodiol de acuerdo con el apartado anterior (4), donde el átomo de carbono en la cadena principal de  $\text{R}^1$  en la fórmula (B) es un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

(6) El policarbonatodiol de acuerdo con el apartado anterior (4) o (5), donde la fórmula (B) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol.

(7) Un poliuretano obtenido mediante el uso del policarbonatodiol de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores (4) a (6).

(8) Un cuero artificial o un cuero sintético, que se produce mediante el uso del poliuretano de acuerdo con el apartado anterior (7).

(9) Un material de revestimiento o un agente de revestimiento, que se produce mediante el uso del poliuretano de acuerdo con el apartado anterior (7).

(10) Una fibra elástica que se produce mediante el uso del poliuretano de acuerdo con el apartado anterior (7).

(11) Un material de revestimiento de poliuretano acuoso que se produce mediante el uso del poliuretano de acuerdo con el apartado anterior (7).

(12) Un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo, que se produce mediante el uso del poliuretano de

acuerdo con el apartado anterior (7).

(13) Una composición de polímero curable con rayo de energía activa que se obtiene mediante el uso del policarbonatodiol de acuerdo con uno cualquiera de los apartados anteriores (4) a (6).

5 **Efecto de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se obtiene un policarbonatodiol que exhibe una reactividad satisfactoria y que tiene un buen tono de color, y un poliuretano producido mediante el uso del policarbonatodiol se caracteriza por una buena reactividad durante la polimerización del uretano y un equilibrio excelente entre flexibilidad; propiedades a  
 10 baja temperatura; resistencia química; y resistencia térmica, adecuado para su uso en fibras elásticas; cueros sintéticos o artificiales; materiales de revestimiento; y elastómeros de alto rendimiento, y muy útil en la industria.

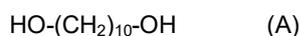
**Modo de llevar a cabo la invención**

15 Aunque posteriormente se describen con detalle las realizaciones de la presente invención, la presente invención no se limita a las siguientes realizaciones y se puede llevar a cabo haciendo diversas modificaciones en lo esencial de la presente invención.

20 En la descripción de la presente invención, "% en masa", "ppm en masa" y "partes en masa" tienen los mismos significados que "% en peso", "ppm en peso" y "partes en peso", respectivamente. Además, en el caso de referirse simplemente a "ppm", indica "ppm en peso".

[1. Método de producción de policarbonatodiol]

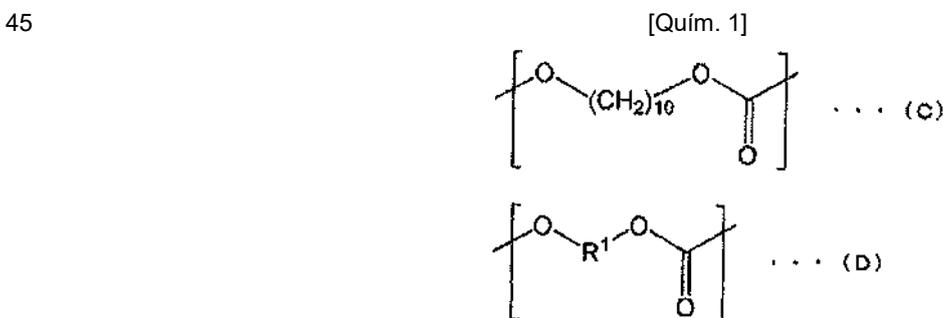
25 La presente invención se caracteriza por un método para la producción de un policarbonatodiol, que incluye someter un compuesto representado por la siguiente fórmula (A) que contiene de un 0,01 a un 1,0 % en peso de un derivado de aldehído, un compuesto representado por la siguiente fórmula (B), y un compuesto de carbonato a policondensación mediante una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador para producir un  
 30 policarbonatodiol que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000:



35 (donde en la fórmula (B), R<sup>1</sup> representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, con la condición de que el compuesto de fórmula (A) no esté incluido por la fórmula (B)).

<1-1. Característica estructural>

40 La unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) de acuerdo con el método de producción de un policarbonatodiol y el policarbonatodiol de la presente invención se representa, por ejemplo, por la siguiente fórmula (C). La unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (B) se representa, por ejemplo, mediante la siguiente fórmula (D).



(donde en la fórmula (D), R<sup>1</sup> representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, con la condición de que la fórmula (C) no esté incluida por la fórmula (D)).

50 En la fórmula (D), R<sup>1</sup> puede ser una clase de un grupo o una pluralidad de clases de grupos. En la fórmula (D), aunque R<sup>1</sup> es un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, por la razón de que mejora cada una de la flexibilidad, las propiedades a baja temperatura, la resistencia química y la resistencia térmica, es preferente que el átomo de carbono en la cadena principal que constituye el grupo de R<sup>1</sup> sea  
 55 un átomo de carbono primario, secundario o terciario y es más preferente un átomo de carbono secundario.

En la fórmula (B), R<sup>1</sup> representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20 (excluyendo el número de carbonos de 10). Los compuestos específicos de fórmula (B) incluyen 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,18-octadecanodiol, 1,12-octadecanodiol, 1,20-eicosanodiol, etc. Entre estos, por la razón de que el poliuretano formado sea excelente en el equilibrio entre flexibilidad, propiedades a baja temperatura y resistencia química, son preferentes 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol; es más preferente al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol; y es aún más preferente 1,4-butanodiol. En lo que respecta al compuesto representado por la fórmula (B), se puede usar un compuesto, o se puede usar una pluralidad de compuestos. Sin embargo, se excluye 1,10-decanodiol representado por la fórmula (A).

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, el policarbonatodiol contiene una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) y una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (B). Al contener una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) y una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (B), cuando se forma un poliuretano, se pueden obtener una buena flexibilidad, propiedades a baja temperatura, resistencia química y resistencia térmica. La proporción (denominada en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "(A):(B)") entre una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) y una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (B) es, en términos de proporción molar, (A):(B) = preferentemente de 40:60 a 1:99, más preferentemente de 30:70 a 2:98, aún más preferentemente de 25:75 a 5:95, y lo más preferentemente de 20:90 a 10:90. Si la proporción de contenido de la unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) es demasiado alta, cuando se forma un poliuretano, la resistencia química puede no ser suficiente. Si la proporción de contenido de la unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la fórmula (A) es demasiado baja, cuando se forma un poliuretano, la flexibilidad y las propiedades a baja temperatura pueden no ser suficientes.

El número medio de carbonos de un dihidroxicompuesto obtenido mediante la hidrólisis del policarbonatodiol en el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción es de 4 a 5,5, mediante lo cual, cuando se forma un poliuretano, se pueden obtener una buena resistencia química, resistencia térmica y resistencia frente a la abrasión. Es preferente que el límite superior del número medio de carbonos sea 5,3; 5,2 es más preferente y 5,1 es aún más preferente. Es preferente que el límite inferior del número medio de carbonos sea 4,3, 4,5 es más preferente y 4,7 es aún más preferente. Si el número medio de carbonos es menor que el límite inferior indicado anteriormente, las propiedades a baja temperatura pueden ser insuficientes, y si excede el límite superior indicado anteriormente, la resistencia química, la resistencia térmica y la resistencia frente a la abrasión pueden ser insuficientes.

El número medio de carbonos de un dihidroxicompuesto obtenido mediante la hidrólisis del policarbonatodiol en el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción se puede determinar a partir de los resultados de un análisis por cromatografía de gases de un dihidroxicompuesto obtenido mediante la hidrólisis del policarbonatodiol con calentamiento en presencia de un álcali. De forma específica, el número medio de carbonos se calcula a partir del número de carbonos de un dihidroxicompuesto obtenido mediante la hidrólisis del policarbonatodiol y la proporción molar del dihidroxicompuesto con respecto a todos los dihidroxicompuestos.

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula (A) que se usa como material de partida se caracteriza por contener de un 0,01 a un 1,0 % en peso de un derivado de aldehído. La estructura del derivado de aldehído es una estructura donde el grupo hidroxilo del compuesto representado por la fórmula (A) se reemplaza por un grupo aldehído. La conversión de la cantidad del derivado de aldehído se lleva a cabo suponiendo que un grupo hidroxilo se reemplaza por un grupo aldehído. Aunque el grupo aldehído reacciona en ocasiones con un grupo hidroxilo y cambia a un grupo acetal, el derivado de aldehído en el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención así como en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción incluye el grupo aldehído cambiado a tal grupo acetal, y la cantidad del derivado de aldehído incluye la cantidad del grupo aldehído cambiado a un grupo acetal.

El derivado de aldehído se obtiene mediante una reacción de hidrogenación de ácido sebácico o éster de ácido sebácico, cada uno de los cuales es un precursor del compuesto representado por la fórmula (A), y un derivado de aldehído es un producto secundario en la etapa de reacción de hidrogenación. En lo que respecta al método para disminuir el derivado de aldehído en la etapa de producción del compuesto representado por la fórmula (A), se requieren el aumento en la cantidad de catalizador, la prolongación del tiempo de reacción, una presión de hidrogenación excesivamente elevada, etc. en la reacción de hidrogenación, que imponen una gran carga en la etapa de producción y no son fáciles. Además, el acetal requiere una actividad catalítica de hidrogenación diferente de la del aldehído y por lo tanto es menos probable que se hidrogene y que permanezca en el compuesto representado por la fórmula (A).

Después de la etapa de reacción de hidrogenación, el compuesto representado por la fórmula (A) se purifica por destilación y, en la etapa de destilación, la forma de acetal que es un producto secundario en la etapa de reacción de hidrogenación se puede descomponer a un derivado de aldehído y mezclarse en el compuesto purificado de fórmula (A). Además, el acetal se puede producir mediante una reacción del derivado de aldehído con un grupo hidroxilo y mezclarse en el compuesto representado por la fórmula (A).

En general, el derivado de aldehído en un dihidroxicompuesto que tiene un bajo número de carbonos se puede separar de forma relativamente sencilla por destilación/purificación. Sin embargo, en un compuesto representado por la fórmula (A) que tiene un número de carbonos elevado, el derivado de aldehído tiene un punto de ebullición cercano al del compuesto representado por la fórmula (A) o se puede separar difícilmente en una forma de acetal y, por lo tanto, es probable que permanezca en forma de un derivado de aldehído o una forma de acetal en el compuesto representado por la fórmula (A).

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención, el contenido de un derivado de aldehído en el compuesto representado por la fórmula (A) que se usa como material de partida es de un 0,01 a un 1,0 % en peso, preferentemente de un 0,04 a un 1,0 % en peso, más preferentemente de un 0,04 a un 0,8 % en peso, aún más preferentemente de un 0,04 a un 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,10 a un 0,5 % en peso. Si el contenido del derivado de aldehído es menos de un 0,01 % en peso, están implicados de forma desventajosa una gran carga y un alto coste en la etapa de producción del compuesto representado por la fórmula (A). Si el contenido del derivado de aldehído excede de un 1,0 % en peso, cuando el compuesto representado por la fórmula (A) se usa como el material de partida de un policarbonatodiol, existe la tendencia de que se reduzca la reactividad o se deteriore el tono de color del policarbonato obtenido mediante policondensación. El contenido del derivado de aldehído en el compuesto representado por la fórmula (A) se puede disminuir completando de forma compulsiva la etapa de reacción de hidrogenación en el momento de la obtención del compuesto representado por la fórmula (A) mediante una reacción de hidrogenación de ácido sebácico o éster de ácido sebácico. Por otra parte, el contenido del derivado de aldehído en el compuesto representado por la fórmula (A) se aumenta por oxidación. Por lo tanto, cuando el compuesto representado por la fórmula (A) se calienta, por ejemplo, en un tanque de material de partida, etc. en presencia de oxígeno, el derivado de aldehído en el compuesto representado por la fórmula (A) se puede aumentar al contenido deseado antes de la producción del policarbonatodiol.

Si el contenido del derivado de aldehído en el compuesto representado por la fórmula (A) excede de un 1,0 % en peso, cuando se forma un poliuretano mediante el uso del policarbonatodiol, el poliuretano tiende a colorearse para perjudicar el efecto de diseño en el momento de la formación de un cuerpo moldeado. Además, el diol puede no reaccionar con un isocianato y, a su vez, no incorporarse al esqueleto de poliuretano sino actuar como agente de detención final, mediante lo cual puede ser difícil extender el peso molecular del poliuretano o se puede causar una reducción en la reactividad. Además, dependiendo de las condiciones de producción del poliuretano, el derivado de aldehído puede reaccionar con el grupo hidroxilo terminal y un isocianato para construir una estructura reticulada, que conduce a gelificación. Por lo tanto, el contenido del derivado de aldehído contenido en el policarbonato obtenido mediante el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención así como en el policarbonato de la presente invención es, en términos de peso del derivado de aldehído, de un 0,001 a un 0,10 % en peso, preferentemente de un 0,003 a un 0,10 % en peso, más preferentemente de un 0,005 a un 0,08 % en peso, aún más preferentemente de un 0,01 a un 0,06 % en peso, todavía más preferentemente de un 0,01 % en peso a un 0,05 % en peso, y lo más preferentemente de un 0,02 a un 0,05 % en peso.

#### <1-2. Compuesto de carbonato>

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, aunque el compuesto de carbonato (denominado en ocasiones "diéster de ácido carbónico") que se puede usar para la producción del policarbonatodiol no se limita siempre que los efectos de la presente invención no se perjudiquen, el compuesto de carbonato incluye un carbonato de dialquilo, un carbonato de diarilo, y un carbonato de alquileno. Entre estos, es preferente el carbonato de diarilo en vista de la reactividad.

Algunos ejemplos específicos del compuesto de carbonato incluyen carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de difenilo, y carbonato de etileno, y es preferente el carbonato de difenilo.

#### <1-3. Catalizador de transesterificación>

El policarbonatodiol en el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción se pueden producir sometiendo un compuesto representado por la fórmula (A), un compuesto representado por la fórmula (B), y un compuesto de carbonato a policondensación mediante una reacción de transesterificación.

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención, se usa un catalizador de transesterificación (denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "catalizador") para acelerar la polimerización. En este caso, si permanece una cantidad demasiado grande del catalizador en el policarbonatodiol

obtenido, en la producción de un poliuretano mediante el uso del policarbonatodiol, el catalizador puede inhibir la reacción o acelerar excesivamente la reacción.

5 Por lo tanto, la cantidad del catalizador que permanece en el policarbonatodiol es, como contenido en términos de metal de catalizador, 100 ppm en peso o menos, y es más preferente 50 ppm en peso o menos; y es aún más preferente 10 ppm en peso o menos.

10 En lo que respecta al catalizador de transesterificación, se puede usar sin limitación cualquier compuesto que se reconozca generalmente que tiene la capacidad de transesterificación.

15 Algunos ejemplos del catalizador de transesterificación incluyen un compuesto de un metal del Grupo 1 de la tabla periódica larga (en lo sucesivo en el presente documento, denominada simplemente "tabla periódica") tal como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio; un compuesto de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica tal como magnesio, calcio, estroncio y bario; un compuesto de un metal del Grupo 4 de la tabla periódica tal como titanio y circonio; un compuesto de un metal del Grupo 5 de la tabla periódica tal como hafnio; un compuesto de un metal del Grupo 9 de la tabla periódica tal como cobalto; un compuesto de un metal del Grupo 12 de la tabla periódica tal como cinc; un compuesto de un metal del Grupo 13 de la tabla periódica tal como aluminio; un compuesto de un metal del Grupo 14 de la tabla periódica tal como germanio, estaño y plomo; un compuesto de un metal del Grupo 15 de la tabla periódica tal como antimonio y bismuto; y un compuesto de un metal lantánido tal como lantano, cerio, europio e iterbio. Entre estos, desde el punto de vista de aumentar la velocidad de reacción de transesterificación, son preferentes un compuesto de un metal del Grupo 1 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 4 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 5 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 9 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 12 de la tabla periódica, un compuesto de un metal del Grupo 13 de la tabla periódica, y un compuesto de un metal del Grupo 14 de la tabla periódica; son más preferentes un compuesto de un metal del Grupo 1 de la tabla periódica y un compuesto de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica; y es aún más preferente un compuesto de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica. Entre los compuestos de un metal del Grupo 1 de la tabla periódica, son preferentes los compuestos de litio, potasio y sodio; son más preferentes los compuestos de litio y sodio; y es aún más preferente un compuesto de sodio. Entre los compuestos de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica, son preferentes los compuestos de magnesio, calcio y bario; son más preferentes los compuestos de calcio y magnesio; y es aún más preferente un compuesto de magnesio. Estos compuestos metálicos se usan principalmente en forma de un hidróxido, una sal, etc. En el caso de su uso en forma de una sal, algunos ejemplos de la sal incluyen una sal de haluro tal como cloruro, bromuro yoduro; una sal de carboxilato tal como acetato, formiato y benzoato; una sal de sulfonato tal como metanosulfonato, toluenosulfonato y trifluorometanosulfonato; una sal que contiene fósforo tal como fosfato, hidrógenofosfato y dihidrógenofosfato; y una sal de acetilacetato. El catalizador metálico también se puede usar en forma de un alcóxido tal como metóxido y etóxido.

20 Entre estos, se usan preferentemente un acetato, un nitrato, un sulfato, un carbonato, un fosfato, un hidróxido, un haluro, y un alcóxido de al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la tabla periódica; se usan más preferentemente un acetato, un carbonato, y un hidróxido de un metal del Grupo 2 de la tabla periódica; se usan aún más preferentemente un acetato, un carbonato y un hidróxido de magnesio o calcio; se usa todavía más preferentemente un acetato de magnesio o calcio; y lo más preferentemente se usa acetato de magnesio.

45 <1-4. Terminal de cadena molecular>

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, el terminal de cadena molecular del policarbonatodiol es principalmente un grupo hidroxilo. Sin embargo, en el caso de un policarbonatodiol obtenido mediante la reacción de un dihidroxicompuesto con un compuesto de carbonato, un policarbonatodiol en que el terminal de cadena molecular no es parcialmente un grupo hidroxilo puede estar presente en forma de una impureza. Algunos ejemplos específicos del mismo incluyen una estructura donde la terminal de cadena molecular es un grupo alquiloxi o un grupo ariloxi, y muchos de estos terminales se obtienen a partir del compuesto de carbonato.

50 Por ejemplo, en el caso donde se usa carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de etileno como el compuesto carbonato, pueden permanecer un grupo fenoxi (PhO-) como un grupo ariloxi, un grupo metoxi (MeO-) como un grupo alquiloxi, un grupo etoxi (EtO-) o un grupo hidroxietoxi (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), respectivamente, como terminal de cadena molecular (aquí, Ph representa un grupo fenilo, Me representa un grupo metilo, y Et representa un grupo etilo).

60 En el terminal de cadena molecular del policarbonatodiol, es preferente que la proporción del número de grupos terminales derivados de compuesto de carbonato con respecto al número total de grupos terminales sea de un 10 % en moles o menos; es más preferente un 5 % en moles o menos; es aún más preferente un 3 % en moles o menos; y es particularmente preferente un 1 % en moles o menos.

65 <1-5. Índice de hidroxilo>

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, el límite inferior del índice de hidroxilo es 20 mg-KOH/g; es preferente 25 mg-KOH/g; es más preferente 30 mg-KOH/g; es aún más preferente 35 mg-KOH/g. El límite superior del índice de hidroxilo del policarbonatodiol es 450 mg-KOH/g; es preferente 230 mg-KOH/g; es más preferente 150 mg-KOH/g; es aún más preferente 120 mg-KOH/g; es todavía más preferente 75 mg-KOH/g; es particularmente preferente 60 mg-KOH/g; y es lo más preferente 45 mg-KOH/g. Si el índice de hidroxilo es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la viscosidad se vuelve excesivamente alta lo que hace que la manipulación sea difícil en el momento de la formación del poliuretano. Si el índice de hidroxilo excede del límite superior indicado anteriormente, en la formación de un poliuretano, las propiedades físicas tales como flexibilidad y propiedades a baja temperatura pueden ser insuficientes.

#### <1-6. Peso molecular/distribución del peso molecular>

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, es preferente que el límite inferior del peso molecular promedio en número (Mn) determinado a partir del índice de hidroxilo sea 250; es más preferente 300, es aún más preferente 400. Por otra parte, es preferente que el límite superior del peso molecular promedio en número (Mn) del policarbonatodiol sea 5000; es preferente 4000; y es más preferente 3000. Si Mn del policarbonatodiol es menor que el límite inferior indicado anteriormente, en la formación de un uretano, puede no obtenerse suficiente flexibilidad. Si se excede el límite superior indicado anteriormente, la viscosidad puede aumentar, lo que perjudica la manipulación en el momento de la formación de poliuretano.

En el método de producción de un policarbonatodiol de la presente invención y en el policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción, aunque el peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (Mw/Mn), es decir, la distribución de peso molecular, no se limita de forma particular, es preferente que el límite inferior sea 1,5; es más preferente 1,8. Es preferente que el límite superior del peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número (Mw/Mn) sea 3,5 y es más preferente 3,0. Si la distribución de peso molecular excede el intervalo indicado anteriormente, las propiedades físicas de un poliuretano producido mediante el uso del policarbonatodiol tienen la tendencia, por ejemplo, de volverse duras a temperaturas bajas o disminuir en la elongación. Si se pretende producir un policarbonatodiol que tenga una distribución de peso molecular menor que el intervalo indicado anteriormente, se puede requerir una operación de purificación de alto nivel tal como la retirada de un oligómero.

El peso molecular promedio en peso es un peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno, el peso molecular promedio en número es un peso molecular promedio en número en términos de poliestireno, y estos se pueden determinar habitualmente mediante cromatografía de permeación en gel (en ocasiones denominada simplemente GPC).

#### <1-7. Proporción de materiales de partida, etc. usada>

En la producción de un policarbonatodiol de la presente invención, aunque la cantidad del compuesto de carbonato que se usa no se limita de forma particular, habitualmente, en términos de la proporción molar por mol del total de dihidroxocompuestos, es preferente que el límite inferior sea 0,35; es más preferente 0,50; y es aún más preferente 0,60, mientras que es preferente que el límite superior sea 1,00; es más preferente 0,98; es aún más preferente 0,97. Si la cantidad del compuesto de carbonato que se usa excede el límite superior indicado anteriormente, puede aumentar la proporción de un policarbonatodiol en el que el grupo terminal no es un grupo hidroxilo o el peso molecular puede no caer en un intervalo predeterminado. Si la cantidad que se usa es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la polimerización puede no transcurrir hasta que se alcance un peso molecular predeterminado.

#### <1-8. Desactivador del catalizador>

Como se ha descrito anteriormente, en el caso de usar un catalizador en el momento de la reacción de polimerización, el catalizador permanece habitualmente en el policarbonatodiol obtenido y, debido al catalizador remanente, se puede producir un aumento en el peso molecular; un cambio en la composición; el deterioro del tono de color, etc. cuando el policarbonatodiol se calienta, o puede no controlarse la reacción de formación de poliuretano. Con el fin de suprimir el efecto del catalizador remanente, el catalizador de transesterificación se desactiva preferentemente por adición, por ejemplo, de un compuesto basado en fósforo en una cantidad básicamente equimolar con respecto al catalizador de transesterificación usado. Además, después de la adición, por aplicación de un tratamiento de calentamiento, etc., como se describe posteriormente, el catalizador de transesterificación se puede desactivar de forma eficaz. Como compuesto basado en fósforo, son preferentes ácido fosfórico y ácido fosforoso debido a su alto efecto con una pequeña cantidad, y es más preferente el ácido fosfórico.

El compuesto basado en fósforo que se usa para la desactivación del catalizador de transesterificación incluye, por ejemplo, un ácido fosfórico inorgánico tal como ácido fosfórico y ácido fosforoso, y un éster de ácido fosfórico orgánico tal como fosfato de dibutilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo y fosfito de trifenilo.

Uno de estos compuestos se puede usar solo, o se pueden usar en combinación dos o más tipos de los mismos.

La cantidad del compuesto basado en fósforo que se usa no se limita de forma particular y, como se ha descrito anteriormente, puede ser suficiente si es básicamente equimolar con respecto a la cantidad del catalizador de transesterificación usado. De forma específica, con respecto a 1 mol del catalizador de transesterificación usado, es preferente que el límite superior sea 5 mol; y es más preferente 2 mol, mientras que es preferente que el límite inferior sea 0,6 mol; es más preferente 0,8 mol; y es aún más preferente 1,0 mol. Si se usa un compuesto basado en fósforo en una cantidad menor que el intervalo indicado anteriormente, se puede producir un aumento en el peso molecular; el cambio de la composición; el deterioro del tono de color; etc., en el policarbonatodiol, o la desactivación del catalizador de transesterificación puede ser inadecuada, haciendo imposible reducir lo suficiente la reactividad del policarbonatodiol con un grupo isocianato en el uso del policarbonatodiol obtenido, por ejemplo, como material de partida para la producción de un poliuretano. Si se usa un compuesto basado en fósforo en una cantidad que excede el intervalo indicado anteriormente, el policarbonatodiol obtenido se puede colorear o en el caso de la formación de un uretano mediante el uso del policarbonatodiol como material de partida, el poliuretano se hidroliza con facilidad y, además, el compuesto basado en fósforo puede sangrar.

Aunque la desactivación del catalizador de transesterificación mediante la adición de un compuesto basado en fósforo se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, cuando se aplica un tratamiento de calentamiento, se consigue una desactivación más eficaz. Aunque la temperatura del tratamiento de calentamiento no se limita de forma particular, es preferente que el límite superior sea 180 °C; es más preferente 150 °C; es aún más preferente 120 °C; es particularmente preferente 100 °C, y es preferente que el límite inferior sea 50 °C; es más preferente 60 °C; y es aún más preferente 70 °C. Si la temperatura del tratamiento de calentamiento es menor que el intervalo indicado anteriormente, la desactivación del catalizador de transesterificación dura mucho tiempo y no es eficaz, o el grado de desactivación puede ser insuficiente. Por otra parte, si la temperatura del tratamiento de calentamiento excede de 180 °C, el policarbonatodiol obtenido puede estar coloreado.

Aunque el tiempo durante el que se permite que transcurra la reacción con un compuesto de fósforo no se limita de forma particular, es habitualmente de 0,1 a 5 horas.

<1-9. Monómeros remanentes, etc.>

En el caso en que se use, por ejemplo, un diéster de ácido carbónico aromático tal como carbonato de difenilo como material de partida, se generan fenoles como producto secundario durante la producción del policarbonatodiol. Los fenoles son un compuesto monofuncional y, por lo tanto, tienen la posibilidad de actuar como factor inhibidor en el momento de la producción de un poliuretano y, además, un enlace uretano formado por fenoles es débil en su fuerza de unión y se puede disociar debido al calor en la etapa posterior, etc., lo que permite la regeneración de un isocianato o que los fenoles causen un problema. Además, dado que los fenoles también son una sustancia irritante, la cantidad de fenoles remanente en el policarbonatodiol es preferentemente menor. De forma específica, la cantidad es, en términos de la proporción en peso con respecto al policarbonatodiol, 1000 ppm o menos es preferente; es más preferente 500 ppm o menos; es aún más preferente 300 ppm o menos; y es particularmente preferente 100 ppm o menos. Para reducir la cantidad de fenoles en el policarbonatodiol, es eficaz hacer que la presión de la reacción de polimerización del policarbonatodiol sea un alto vacío de 1 kPa o menos en términos de presión absoluta o llevar a cabo una destilación de película delgada, etc. después de la polimerización del policarbonatodiol.

Un diéster de ácido carbónico usado como material de partida en el momento de la producción permanece en ocasiones en el policarbonatodiol. Aunque la cantidad del diéster de ácido carbónico que permanece en el policarbonatodiol no se limita, es preferentemente menor. En términos de la proporción en peso con respecto al policarbonatodiol, es preferente que el límite superior sea un 5 % en peso; es más preferente un 3 % en peso; y es aún más preferente un 1 % en peso. Si el contenido de diéster de ácido carbónico en el policarbonatodiol es demasiado elevado, se puede inhibir la reacción en el momento de la formación de poliuretano. Por otro parte, aunque el límite inferior no se limita de forma particular, es preferente un 0,1 % en peso; es más preferente un 0,01 % en peso; y es aún más preferente un 0 % en peso.

Un dihidroxicompuesto usado en el momento de la producción en ocasiones permanece en el policarbonatodiol. La cantidad del dihidroxicompuesto que permanece en el policarbonatodiol, aunque no se limita, es preferentemente menor y, en términos de la proporción en peso con respecto al policarbonatodiol, es preferente un 1 % en peso o menos; es más preferente un 0,1 % en peso o menos; y es aún más preferente un 0,05 % en peso o menos. Si la cantidad del dihidroxicompuesto que permanece en el policarbonatodiol es elevada, en la formación de un poliuretano, la longitud molecular del resto de segmento blando puede ser insuficiente, mediante lo cual puede fracasar la obtención de las propiedades físicas deseadas.

El policarbonatodiol contiene en ocasiones un carbonato cíclico (oligómero cíclico) generado como producto secundario en el momento de la producción. Por ejemplo, en el caso en que se use 1,3-propanodiol, se puede generar 1,3-dioxan-2-ona, un carbonato cíclico formado por dos o más moléculas del mismo, etc. y estar contenido en el policarbonatodiol. Estos compuestos tienen la posibilidad de provocar una reacción secundaria durante la reacción de formación de poliuretano o dar lugar a turbidez y, por lo tanto, se retiran preferentemente tanto como sea

posible haciendo que la presión de la reacción de polimerización del policarbonatodiol sea un alto vacío de 1 kPa o menos como presión absoluta o llevando a cabo destilación de película delgada etc. después de la síntesis del policarbonatodiol. Aunque el contenido de tal carbonato cíclico en el policarbonatodiol no se limita, en términos de la proporción en peso con respecto al policarbonatodiol, es preferente un 3 % en peso o menos; es más preferente un 1 % en peso o menos; y es aún más preferente un 0,5 % en peso o menos.

## [2. Poliuretano]

Se puede producir un poliuretano mediante el uso del policarbonatodiol obtenido mediante el método de producción que se ha descrito anteriormente de un policarbonatodiol de la presente invención.

En lo que respecta al método para la producción del poliuretano de la presente invención mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención, se emplean habitualmente condiciones de reacción de formación de poliuretano conocidas.

Por ejemplo, el policarbonatodiol de la presente invención se hace reaccionar con un poliisocianato y un prolongador de cadena a una temperatura que varía de la temperatura habitual a 200 °C, mediante lo cual se puede producir el poliuretano de la presente invención.

Alternativamente, el policarbonatodiol de la presente invención se hace reaccionar en primer lugar con un exceso de poliisocianato para producir un prepolímero que tiene un grupo isocianato en el extremo terminal, y el grado de polimerización se aumenta adicionalmente mediante el uso de un prolongador de cadena, mediante lo cual se puede producir el poliuretano de la presente invención.

### <2-1. Poliisocianato>

El poliisocianato que se usa para la producción de un poliuretano mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención incluye diversos compuestos conocidos de poliisocianato alifático, alicíclico o aromático.

Algunos ejemplos de los mismos incluyen un diisocianato alifático tal como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y diisocianato dímero obtenido por conversión de un grupo carboxilo de un ácido dimérico en un grupo isocianato; un diisocianato alicíclico tal como diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isofozona, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; y un diisocianato aromático tal como diisocianato de xilileno, diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de dialquildifenilmetano, diisocianato de tetraalquildifenilmetano, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, polifenilisocianato de polimetileno, diisocianato de fenileno y diisocianato de m-tetrametilxilileno. Se puede usar uno de estos compuestos solo, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

Entre estos, en vista de un buen equilibrio de las propiedades físicas del poliuretano obtenido y la disponibilidad de masa a bajo coste en la industria, son preferentes diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y diisocianato de isofozona.

### <2-2. Prolongador de cadena>

El prolongador de cadena que se usa en el momento de la producción del poliuretano de la presente invención es, en el caso de la producción del prepolímero que se describe posteriormente que tiene un grupo isocianato, un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos hidrógenos activos que reaccionan con un grupo isocianato, que habitualmente incluyen un poliol, una poliamina, etc.

Algunos ejemplos específicos de los mismos 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 contienen cadena ramificada tales como 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-diethyl-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,4-dimetilohexano, 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 diol dimérico; dioles que contienen grupo éter tales como dietilenglicol y propilenglicol; dioles que contienen estructura alicíclica tales como 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-dihidroxiethylciclohexano; dioles que contienen grupo aromático tales como xililenglicol, 1,4-dihidroxiethylbenceno y 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, hexametilendiamina, trietilentetramina, dietilentriamina, isofozonadiazina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 2-hidroxiethylpropilendiamina, 2-hidroxiethylpropilendiamina, di-2-hidroxiethylpropilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiazina, metilbis(o-cloroanilina), xililendiamina, difenildiazina, tolilendiamina, hidrazina, piperazina y N,N'

diaminopiperazina; y agua.

Se puede usar solo uno de estos prolongadores de cadena, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos. Entre estos, en vista de un buen equilibrio de las propiedades físicas del poliuretano obtenido y de disponibilidad de masa a bajo coste en la industria, son preferentes 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-dihidroxitilciclohexano, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, isoforonadiazina, y 4,4'-diaminodiclohexilmetano.

El prolongador de cadena en el caso de la producción del prepolímero que se describe posteriormente que tiene un grupo hidroxilo es un compuesto de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos isocianato e incluye específicamente los compuestos que se indican en <2-1. Poliisocianato>.

<2-3. Terminador de cadena>

El momento de la producción del poliuretano de la presente invención, se puede usar un terminador de cadena que tenga un grupo hidrógeno activo, si se desea, con el fin de controlar el peso molecular del poliuretano obtenido.

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

Se puede usar solo uno de estos terminadores de cadena, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

<2-4. Catalizador>

En la reacción de formación de poliuretano en el momento de la producción del poliuretano de la presente invención, también se puede usar un catalizador de polimerización de uretano conocido tipificado, por ejemplo, por un catalizador basado en amina tal como trietilamina, N-etilmorfolina y trietilendiamina, un catalizador basado en ácido tal como ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico, y una sal metálica orgánica de, por ejemplo, un compuesto basado en estaño, tal como laurato de trimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dineodecanoato de dioctilestaño, o un compuesto basado en titanio. En lo que respecta al catalizador de polimerización de uretano, se puede usar solo un catalizador, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

<2-5. Polioliol distinto del policarbonatodiol de la presente invención>

En la reacción de formación de poliuretano en el momento de la producción del poliuretano de la presente invención, se pueden usar en combinación el policarbonatodiol de la presente invención y, si se desea, otro polioliol. El polioliol distinto del policarbonatodiol de la presente invención no se limita de forma particular siempre que sea un polioliol empleado para la producción normal de un poliuretano, y algunos ejemplos del mismo incluyen un poliéterpolioliol, un poliésterpolioliol, un policaprolactonapolioliol, y un policarbonatopolioliol distinto del de la presente invención. Por ejemplo, en el uso en combinación de un poliéterpolioliol, se puede obtener un poliuretano mejorado adicionalmente en la flexibilidad que caracteriza el policarbonatodiol de la presente invención. Es preferente que la proporción en peso del policarbonatodiol de la presente invención con respecto al peso total del policarbonatodiol de la presente invención y el polioliol distinto sea de un 70 % o más y es más preferente un 90 % o más. Si la proporción en peso del policarbonatodiol de la presente invención es baja, se puede perder el equilibrio entre resistencia química, flexibilidad, resistencia térmica y resistencia a la intemperie, que caracteriza la presente invención.

En la presente invención, el policarbonatodiol de la presente invención también se puede modificar y usar para la producción de un poliuretano. El método para la modificación del policarbonatodiol incluye un método de introducción de un grupo éter por adición de un epoxi compuesto, tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, al policarbonatodiol, y un método de introducción de un grupo éster por reacción del policarbonatodiol con una lactona cíclica tal como  $\epsilon$ -caprolactona, un compuesto de ácido dicarboxílico tal como ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido tereftálico, o un compuesto de éster del mismo. En la modificación de éter, la modificación con óxido de etileno, óxido de propileno, etc., provoca una reducción en la viscosidad del policarbonatodiol y es preferente por la razón de la propiedad de manipulación, etc. Entre otras, cuando el policarbonatodiol de la presente invención se modifica con óxido de etileno u óxido de propileno, la cristalinidad del policarbonatodiol disminuye, mediante lo cual mejora la flexibilidad a bajas temperaturas y, en el caso de modificación con óxido de etileno, aumentan la capacidad de absorción de agua y la permeabilidad de humedad de un poliuretano producido mediante el uso del policarbonatodiol modificado con óxido de etileno y, como resultado, se puede mejorar el rendimiento como cuero artificial/cuero sintético, etc. Sin embargo, si la cantidad de óxido de etileno u óxido de propileno añadida es elevada, se reducen diversas propiedades físicas, tales como resistencia mecánica, resistencia térmica y resistencia química, de un poliuretano producido usando el policarbonatodiol modificado. Por lo tanto, la cantidad añadida es de forma adecuada de un 5 a un 50 % en peso; preferentemente de un 5 a un 40 % en peso; y más preferentemente de un 5 a un 30 % en peso, con respecto al

policarbonatodiol. En el método de introducción de un grupo éster, la modificación con  $\epsilon$ -caprolactona provoca una reducción en la viscosidad del policarbonatodiol y es preferente por la razón de la propiedad de manipulación, etc. La cantidad de  $\epsilon$ -caprolactona añadida es de forma adecuada de un 5 a un 50 % en peso; preferentemente de un 5 a un 40 % en peso; y más preferentemente de un 5 a un 30 % en peso, con respecto al policarbonatodiol. Si la cantidad de  $\epsilon$ -caprolactona añadida excede de un 50 % en peso, se reducen la resistencia a la hidrólisis, la resistencia química, etc. de un poliuretano producido mediante el uso del policarbonatodiol.

<2-6. Disolvente>

En la reacción de formación de poliuretano en el momento de la producción del poliuretano de la presente invención, se puede usar un disolvente.

Los disolventes preferentes incluyen un disolvente basado en amida tal como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona; un disolvente basado en sulfóxido tal como dimetilsulfóxido; un disolvente basado en cetona tal como metil etil cetona, ciclohexanona y metil isobutil cetona; un disolvente basado en éter tal como tetrahidrofurano y dioxano; un disolvente basado en éster tal como acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo; un disolvente basado en hidrocarburo aromático tal como tolueno y xileno; etc. Se puede usar solo uno de estos disolventes, o se pueden usar dos o más de los mismos en forma de un disolvente mixto.

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

Además, también se puede producir un poliuretano en forma de un líquido de dispersión acuoso a partir de una composición de poliuretano en la que se mezclan el policarbonatodiol de la presente invención, un polidiisocianato, y el prolongador de cadena que se ha descrito anteriormente.

<2-7. Método de producción de poliuretano>

En lo que respecta al método para la producción del poliuretano de la presente invención mediante el uso de los reactivos de reacción que se han descrito anteriormente, en general se puede usar un método de producción empleado experimentalmente o industrialmente.

Algunos ejemplos del mismo incluyen un método donde el policarbonatodiol de la presente invención, otro polioliol, un poliisocianato y un prolongador de cadena se mezclan en bloque y se hacen reaccionar (denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "método de una etapa"), y un método donde el policarbonatodiol de la presente invención, otro polioliol, y un poliisocianato se hacen reaccionar en primer lugar para preparar un prepolímero que tiene un grupo isocianato en ambos extremos y el prepolímero se hace reaccionar con un prolongador de cadena (denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "método de dos etapas").

El método de dos etapas pasa a través de una etapa de hacer reaccionar previamente el policarbonatodiol de la presente invención y otro polioliol con un equivalente o más de un poliisocianato para preparar un compuesto intermedio terminado en isocianato en ambos extremos que proporciona un resto que corresponde al segmento blando de un poliuretano. Cuando se prepara una vez un polímero y a continuación se hace reaccionar con un prolongador de cadena de esta forma, el peso molecular del resto de segmento blando se puede ajustar con facilidad, y esto es útil en el caso en que se necesite conseguir ciertamente separación de fase de un segmento blando y un segmento duro.

<2-8. Método de una etapa>

El método de una etapa también se denomina método de un disparo y es un método para llevar a cabo la reacción mediante la carga del policarbonatodiol de la presente invención, otro polioliol, un poliisocianato y un prolongador de cadena en bloque.

La cantidad del poliisocianato que se usa en el método de una etapa no se limita de forma particular, pero cuando la suma del número total de grupos hidroxilo en el policarbonatodiol de la presente invención y otro polioliol, el número de grupos hidroxilo y el número de grupos amino en el prolongador de cadena se supone que es 1 equivalente, es preferente que el límite inferior sea de 0,7 equivalentes; el más preferente 0,8 equivalentes; es aún más preferente 0,9 equivalentes; es particularmente preferente 0,95 equivalentes, mientras que es preferente que el límite superior sea 3,0 equivalentes; es más preferente 2,0 equivalentes; es aún más preferente 1,5 equivalentes; y es particularmente preferente 1,1 equivalentes.

Si la cantidad del poliisocianato que se usa es demasiado alta, es probable que el isocianato que no reacciona cause una reacción secundaria y la viscosidad del poliuretano que se obtiene aumente excesivamente para hacer difícil la manipulación o perjudicar la flexibilidad, mientras que si la cantidad que se usa es demasiado baja, el peso molecular del poliuretano tiende a no extenderse lo suficiente, fracasando en la obtención de una resistencia de poliuretano adecuada.

Aunque la cantidad del prolongador de cadena que se usa no se limita de forma particular, cuando el número obtenido por resta del número de grupos isocianato en el poliisocianato del número total de grupos hidroxilo en el policarbonatodiol de la presente invención y otro polioliol se supone que es 1 equivalente, es preferente que el límite inferior sea de 0,7 equivalentes; es más preferente 0,8 equivalentes; es aún más preferente 0,9 equivalentes; y es particularmente preferente 0,95 equivalentes, mientras que es preferente que el límite superior sea de 3,0 equivalentes; es más preferente 2,0 equivalentes; es aún más preferente 1,5 equivalentes, y es particularmente preferente 1,1 equivalentes. Si la cantidad del prolongador de cadena que se usa es demasiado alta, el poliuretano obtenido tiende a ser difícil de disolver en un disolvente, haciendo el procesamiento difícil, mientras que si la cantidad usada es demasiado baja, el poliuretano obtenido puede ser excesivamente blando y, como resultado, pueden no obtenerse resistencia/dureza, rendimiento de recuperación elástica o rendimiento de retención resiliente o se puede deteriorar la resistencia térmica.

<2-9. Método de dos etapas>

El método de dos etapas también se denomina método del prepolímero e incluye principalmente los siguientes métodos:

- (a) un método donde el policarbonatodiol de la presente invención, otro polioliol, y un exceso de poliisocianato se hacen reaccionar en una proporción equivalente de reacción de poliisocianato/(policarbonatodiol de la presente invención y otro polioliol) entre más de 1 y 10,0 o menos para producir un prepolímero con el terminal de cadena molecular de un grupo isocianato y se añade un prolongador de cadena a ello para producir un poliuretano, y
- (b) un método donde un poliisocianato, un exceso del policarbonatodiol, y otro polioliol se hacen reaccionar previamente en una proporción equivalente de reacción de poliisocianato/(policarbonatodiol de la presente invención y otro polioliol) entre 0,1 o más y menos de 1,0 para producir un prepolímero con el terminal de cadena molecular de un grupo hidroxilo y se hace reaccionar con el mismo un poliisocianato terminado en grupo isocianato para producir un poliuretano.

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

La producción de poliuretano mediante el método de dos etapas se puede llevar a cabo mediante uno cualquiera de los siguientes métodos (1) a (3):

- (1) un poliisocianato, el policarbonatodiol, y otro polioliol se hacen reaccionar en primer lugar directamente sin el uso de un disolvente para sintetizar un prepolímero y el prepolímero se usa como tal para una reacción de prolongación de cadena,
- (2) se sintetiza un prepolímero mediante el método de (1), a continuación se disuelve en un disolvente y se usa para la reacción de prolongación de cadena posterior, y
- (3) se hacen reaccionar un poliisocianato, el policarbonatodiol, y otro polioliol con el uso de un disolvente desde el principio y después de eso se lleva a cabo la reacción de prolongación de cadena.

En el caso del método de (1), es importante obtener, en el momento de la reacción de prolongación de cadena, un poliuretano en forma coexistente con un disolvente, por ejemplo, mediante un método de disolución de un prolongador de cadena en un disolvente y disolución simultánea del prepolímero y un prolongador de cadena en un disolvente.

Aunque la cantidad del poliisocianato que se usa en el método (a) del método de dos etapas no se limita de forma particular, cuando el número total de grupos hidroxilo en el policarbonatodiol y el otro polioliol se supone que es 1 equivalente, en términos del número de grupos isocianato, el límite inferior es preferentemente más de 1,0 equivalentes; más preferentemente 1,2 equivalentes; y aún más preferentemente 1,5 equivalentes, mientras que es preferente que el límite superior sea 10,0 equivalentes; es más preferente 5,0 equivalentes, y es aún más preferente 3,0 equivalentes.

Si la cantidad del isocianato que se usa es demasiado elevada, un exceso de grupo isocianato tiende a causar una reacción secundaria, fracasando en la consecución de las propiedades físicas deseadas del poliuretano, mientras que si la cantidad que se usa es demasiado baja, el peso molecular del poliuretano obtenido puede no extenderse lo suficiente y se pueden reducir la resistencia y la estabilidad térmica.

Aunque la cantidad del prolongador de cadena que se usa no se limita de forma particular, cuando el número de isocianatos contenido en el prepolímero se supone que es 1 equivalente, el límite inferior es preferentemente 0,1 equivalentes; más preferentemente 0,5 equivalentes; y aún más preferentemente 0,8 equivalentes, mientras que el límite superior es preferentemente 5,0 equivalentes; más preferentemente 3,0 equivalentes, y aún más preferentemente 2,0 equivalentes.

En el momento de la reacción de prolongación de cadena que se ha descrito anteriormente, se puede permitir que coexistan aminas o alcoholes orgánicos monofuncionales con el fin de ajustar el peso molecular.

5 Aunque la cantidad del poliisocianato que se usa en la preparación de un prepolímero terminado en grupo hidroxilo en el método (b) del método de dos etapas no se limita de forma particular, cuando el número total de grupos hidroxilo en el policarbonatodiol y el otro poliol se supone que es 1 equivalente, en términos del número de grupos isocianato, es preferente que el límite inferior sea 0,1 equivalentes; es más preferente 0,5 equivalentes; es aún más preferente 0,7 equivalentes, mientras que es preferente que el límite superior sea 0,99 equivalentes; es más preferente 0,98 equivalentes; es aún más preferente 0,97 equivalentes.

10 Si la cantidad del isocianato que se usa es demasiado baja, el proceso hasta la obtención del peso molecular deseado mediante la reacción de prolongación de cadena posterior tiende a requerir un tiempo mayor, lo que causa una reducción en la eficacia de producción, mientras que si la cantidad es demasiado alta, la viscosidad puede aumentar excesivamente para reducir la flexibilidad del poliuretano obtenido o dar como resultado una mala propiedad de manipulación y el deterioro de la productividad.

15 Aunque la cantidad del prolongador de cadena que se usa no se limita de forma particular, cuando el número total de grupos hidroxilo en el policarbonatodiol y el otro poliol que se usan para el prepolímero se supone que es 1 equivalente, en términos del equivalente total incluyendo el equivalente del grupo isocianato que se usa para el prepolímero, es preferente que el límite inferior sea 0,7 equivalentes; es más preferente 0,8 equivalentes; y es aún más preferente 0,9 equivalentes, y el límite superior es preferentemente menos de 1,0 equivalentes; es más preferente 0,99 equivalentes; es aún más preferente 0,98 equivalentes.

En el momento de la reacción de prolongación de cadena que se ha descrito anteriormente, se puede permitir que coexistan aminas o alcoholes orgánicos monofuncionales con el fin de ajustar el peso molecular.

25 Aunque la reacción de prolongación de cadena se lleva a cabo habitualmente de 0 a 250 °C, la temperatura varía dependiendo de la cantidad de disolvente, la reactividad del material de partida que se usa, el equipo de reacción, etc., y no se limita de forma particular. Si la temperatura es demasiado baja, la reacción puede transcurrir lentamente o, debido a la baja solubilidad del material de partida o el producto de polimerización, el tiempo de producción se puede prolongar, mientras que si la temperatura es demasiado alta, se puede producir una reacción secundaria o la descomposición del poliuretano obtenido. La reacción de prolongación de cadena se puede llevar a cabo con desespumante a presión reducida.

30 En la reacción de prolongación de cadena, si se desea, también se puede añadir un catalizador, un estabilizador, etc.

35 El catalizador incluye, por ejemplo, compuestos tales como trietilamina, tributilamina, dilaurato de dibutilestano, octoato estannoso, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico, y se puede usar solo un compuesto, o se pueden usar en combinación dos más compuestos. El estabilizador incluye, por ejemplo, compuestos tales como 2,6-dibutil-4-metilfenol, tiodipropionato de diestearilo, N,N'-di-2-naftil-1,4-fenilendiamina y fosfito de tris(dinonilfenilo), y se puede usar solo un compuesto o se pueden usar en combinación dos o más compuestos. Aquí, en el caso en que el prolongador de cadena sea un compuesto que tenga una reactividad elevada, tal como una amina alifática de cadena corta, la reacción se puede llevar a cabo sin la adición de un catalizador.

45 <2-10. Emulsión acuosa de poliuretano>

También se puede producir una emulsión acuosa de poliuretano mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención.

50 En este caso, en el momento de la producción de un prepolímero mediante la reacción de los polioles que incluyen el policarbonatodiol con un exceso de poliisocianato, se forma el prepolímero por mezcla de un compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato y se prepara una emulsión acuosa de poliuretano a través de una etapa de neutralización/formación de sal del grupo funcional hidrófilo, una etapa de emulsión mediante la adición de agua, y una etapa de reacción de prolongación de cadena.

55 El grupo funcional hidrófilo en el compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato que se usa aquí es, por ejemplo, un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico que es un grupo neutralizable con un grupo alcalino. El grupo reactivo con isocianato es un grupo que forma generalmente un enlace de uretano o un enlace de urea mediante la reacción con un isocianato, tal como un grupo hidroxilo, un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria, y estos grupos se pueden mezclar en la misma molécula.

60 El compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato incluye de forma específica ácido 2,2'-dimetilpropiónico, ácido 2,2'-metilbutírico, ácido 2,2'-dimetilvalérico, etc. El compuesto también incluye ácidos diaminocarboxílicos tales como lisina, cistina y ácido 3,5-diaminocarboxílico. Se puede usar solo uno de estos compuestos, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos. En el momento del uso de tal compuesto en la práctica, el compuesto se puede usar por neutralización del mismo con un

compuesto alcalino, por ejemplo, una amina tal como trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tributilamina y trietanolamina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoníaco.

5 En el caso de la producción de una emulsión acuosa de poliuretano, en lo que respecta a la cantidad usada del compuesto que tiene al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos dos grupos reactivos con isocianato, con el fin de elevar el rendimiento de dispersión en agua, es preferente que el límite inferior sea de un 1 % en peso; es más preferente un 5 % en peso; es aún más preferente un 10 % en peso, con respecto al peso total del policarbonatodiol de la presente invención y el otro polioliol. Por otra parte, si el compuesto se añade en una cantidad demasiado alta, pueden no mantenerse los rasgos característicos del policarbonatodiol de la presente invención y, por esta razón, es preferente que el límite superior sea de un 50 % en peso; es más preferente un 40 % en peso; y es aún más preferente un 30 % en peso.

15 En el caso de la producción de una emulsión acuosa de poliuretano, la reacción en la etapa del prepolímero se puede llevar a cabo en presencia conjunta de un disolvente tal como metil etil cetona, acetona o N-metil-2-pirrolidona, o se puede llevar a cabo sin disolvente. En el caso de usar un disolvente, el disolvente se retira preferentemente por destilación después de la producción de la emulsión acuosa.

20 En el momento de la producción de una emulsión acuosa de poliuretano sin disolvente mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención como material de partida, es preferente que el límite superior del peso molecular promedio en número determinado a partir del índice de hidroxilo del policarbonatodiol sea de 5000; es más preferente 4500; y es aún más preferente 4000, y es preferente que el límite inferior sea 300; es más preferente 500; y es aún más preferente 800. Si el peso molecular promedio en número determinado a partir del índice de hidroxilo excede de 5000 o cae por debajo de 300, la formación de la emulsión puede ser difícil.

25 En la síntesis o el almacenamiento de la emulsión acuosa de poliuretano, la estabilidad de la emulsión se puede mantener mediante el uso, en combinación, por ejemplo, de un tensioactivo aniónico tipificado por ácido graso superior, ácido de resina, alcohol graso ácido, éster de ácido sulfúrico, alquilsulfonato superior, alquilarilsulfonato, aceite de ricino sulfonado y éster de ácido sulfosuccínico, un tensioactivo catiónico tal como sal de amina primaria, sal de amina secundaria, sal de amina terciaria, sal de amina cuaternaria y sal de piridinio, o un tensioactivo no iónico tipificado por un producto de reacción conocido de óxido de etileno con un alcohol graso de cadena larga o fenoles.

35 En el caso de preparar el prepolímero en una emulsión acuosa de poliuretano, también se puede producir una emulsión mediante la mezcla de agua con una solución de disolvente orgánico del prepolímero con alta cizalladura mecánica en presencia de un emulgente, si se desea sin el paso a través de una etapa de neutralización/formación de sal.

40 La emulsión acuosa de poliuretano que se produce de esta forma se puede usar para diversas aplicaciones. En particular, se demanda recientemente un material químico de partida que tenga un bajo impacto medioambiental, y la emulsión puede sustituir a los productos convencionales con el objetivo de no usar ningún disolvente orgánico.

45 En lo que respecta al uso específico de la emulsión acuosa de poliuretano, por ejemplo, es adecuada la utilización para un agente de revestimiento, un material de revestimiento acuoso, un adhesivo, un cuero sintético y un cuero artificial. En particular, la emulsión acuosa de poliuretano que se produce mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención tiene flexibilidad en virtud de contener una unidad estructural obtenida a partir del compuesto representado por la fórmula (B) en el policarbonatodiol y, por lo tanto, se puede utilizar de forma eficaz como agente de revestimiento, etc., en comparación con una emulsión acuosa de poliuretano con el uso del policarbonatodiol convencional.

50 <2-11. Aditivos>

55 En el poliuretano de la presente invención que se produce mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención, se pueden añadir y mezclar diversos aditivos tales como estabilizador térmico, estabilizador de luz, agente colorante, agente de volumen, estabilizador, absorbente ultravioleta, antioxidante, agente antiadhesivo, retardante de llama, resistente de envejecimiento y carga inorgánica siempre que los rasgos característicos del poliuretano de la presente invención no se vean perjudicados.

60 El compuesto que se utiliza como estabilizador térmico incluye un compuesto de fósforo tal como un éster aromático sustituido alquilo alifático, aromático de ácido fosfórico o ácido fosforoso, un derivado de ácido hipofosforoso, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, ácido difenilfosfónico, polifosfonato, difosfito de dialquilo pentaeritritol y difosfito de dialquilo bisfenol A; un derivado fenólico, entre otros, un compuesto de fenol impedido; un compuesto que contiene azufre tal como compuestos basados en tioéter, basados en ditioato, basados en mercaptobenzimidazol, basados en tiocarbamilida y basados en éster del ácido tiodipropiónico; y un compuesto basado en estaño tal como malato de estaño y monóxido de dibutilestaño.

65 Algunos ejemplos del compuesto de fenol impedido incluyen "Irganox 1010" (nombre comercial, producido por BASF

Japan Ltd.), "Irganox 1520" (nombre comercial, producido por BASF Japan, Ltd.), e "Irganox 245" (nombre comercial, producido por BASF Japan, Ltd.).

5 El compuesto de fósforo incluye "PEP-36", "PEP-24G", "HP-10" (nombres comerciales, todos producidos por ADEKA Corporation), "Irgafos 168" (nombre comercial, producido por BASF Japan, Ltd.), etc.

Algunos ejemplos del compuesto que contiene azufre incluyen un compuesto de tioéter tal como tiopropionato de dilaurilo (DLTP) y tiopropionato de diestearilo (DSTP).

10 Algunos ejemplos del estabilizador de luz incluyen compuestos basados en benzotriazol y basados en benzofenona, y se pueden usar específicamente, "TINUVIN 622LD", "TINUVIN 765" (ambos producidos por Ciba Specialty Chemicals), "SANOL LS-2626", "SANOL LS-765" (ambos producidos por Sankyo Co., Ltd.), etc.

15 Algunos ejemplos del absorbente de ultravioleta incluyen "TINUVIN 328" y "TINUVIN 234" (ambos producidos por Ciba Specialty Chemicals).

20 El agente colorante incluye un colorante tal como colorante directo, colorante ácido, colorante básico y colorante de complejo metálico; un pigmento inorgánico tal como negro de humo, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro y mica; un pigmento orgánico tal como pigmentos basados en acoplamiento azoico, basados en condensación azoica, basados en antraquinona, basados en tioíndigo, basados en dioxazona y basados en ftalocianina; etc.

Algunos ejemplos de la carga inorgánica incluyen fibra de vidrio corta, fibra de carbono, alúmina, talco, grafito, melamina, y arcilla blanca.

25 Algunos ejemplos del retardante de llama incluyen un compuesto orgánico que contiene fósforo y halógeno, un compuesto orgánico que contiene bromo o cloro, y aditivo y retardantes de llama reactivos tales como polifosfato de amonio, hidróxido de aluminio y óxido de antimonio.

30 Se puede usar solo uno de estos aditivos, o se pueden usar en cualquier combinación dos o más de los mismos en una proporción arbitraria.

35 El límite inferior de la cantidad de tal aditivo añadido es, en términos de la proporción en peso con respecto al poliuretano, un 0,01 % en peso es preferente; es más preferente un 0,05 % en peso; y es aún más preferente un 0,1 % en peso, y es preferente que el límite superior sea de un 10 % en peso; es más preferente un 5 % en peso; y es aún más preferente un 1 % en peso. Si la cantidad del aditivo que se añade es demasiado baja, el efecto adicional puede no obtenerse suficientemente, y si la cantidad que se añade es demasiado alta, el aditivo puede precipitar en el poliuretano y causar turbidez.

<2-12. Película de poliuretano/lámina de poliuretano>

40 En el caso de la producción de una película mediante el uso del poliuretano de la presente invención, es preferente que el límite inferior del espesor de película sea 10 µm; es más preferente 20 µm; y es aún más preferente 30 µm, y es preferente que el límite superior sea 1000 µm; es más preferente 500 µm; y es aún más preferente 100 µm.

45 Si el espesor de película es demasiado alto, puede no obtenerse una permeabilidad de humedad adecuada, y si el espesor de película es demasiado bajo, es probable que se formen perforaciones o que la película experimente bloqueo con facilidad y se vuelva difícil de manipular.

<2-13. Peso molecular>

50 El peso molecular del poliuretano de la presente invención se ajusta de forma apropiada de acuerdo con el uso y no se limita de forma particular, pero el peso molecular promedio en peso (Mw) en términos de poliestireno según se mide mediante GPC es preferentemente de 50.000 a 500.000, más preferentemente de 100.000 a 300.000. Si Mw es menor que el límite inferior indicado anteriormente, pueden no obtenerse una resistencia o dureza suficientes, y si excede del límite superior indicado anteriormente, tiende a perjudicarse la propiedad de manipulación tal como la procesabilidad.

<2-14. Resistencia al ácido oleico>

60 En el poliuretano de la presente invención, en la evaluación, por ejemplo, mediante el método que se describe posteriormente en el párrafo de Ejemplos, es preferente que la proporción (%) de cambio del peso de una muestra de poliuretano después de inmersión en ácido oleico con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de la inmersión en ácido oleico sea de un 80 % o menos; es más preferente un 60 % o menos; es aún más preferente un 50 % o menos; es particularmente preferente un 45 % o menos; y es lo más preferente un 40 % o menos.

65 Si la proporción de cambio de peso excede del límite superior indicado anteriormente, puede no obtenerse una

resistencia al ácido oleico adecuada.

<2-15. Resistencia al etanol>

5 En el poliuretano de la presente invención, en la evaluación, por ejemplo, mediante el método que se describe posteriormente en el párrafo de Ejemplos, es preferente que la proporción (%) de cambio del peso de una muestra de poliuretano después de inmersión en etanol con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de la inmersión en etanol sea de un 25 % o menos; es más preferente un 23 % o menos; es aún más preferente un 21 % o menos; es particularmente preferente un 20 % o menos; y es lo más preferente un 19 % o menos.

10 Si la proporción de cambio de peso excede del límite superior indicado anteriormente, puede no obtenerse una resistencia al etanol adecuada.

<2-16. Resistencia al acetato de etilo>

15 En el poliuretano de la presente invención, en la evaluación, por ejemplo, mediante el método que se describe posteriormente en el párrafo de Ejemplos, es preferente que la proporción (%) de cambio del peso de una muestra de poliuretano después de inmersión en acetato de etilo con respecto al peso de la muestra de poliuretano antes de la inmersión en acetato de etilo sea de un 250 % o menos; es más preferente un 230 % o menos; y es aún más preferente un 200 % o menos.

20 Si la proporción de cambio de peso excede del límite superior indicado anteriormente, puede no obtenerse una resistencia química adecuada.

25 <2-17. Elongación de tracción en la ruptura>

En el poliuretano de la presente invención, es preferente que el límite inferior de la elongación de tracción en la ruptura según se mide en una muestra de tira que tiene un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor aproximadamente de 50 a 100  $\mu\text{m}$  en unas condiciones de distancia de fijación a fijación de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min, una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de un 50 % sea de un 50 %; es más preferente un 100 %; y es aún más preferente un 150 %, y es preferente que el límite superior sea de un 900 %; es más preferente un 850 %; y es aún más preferente un 800 %. Si la elongación de tracción en la ruptura es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la propiedad de manipulación tal como la procesabilidad tiende a perjudicarse, y si excede del límite superior indicado anteriormente, puede no obtenerse una resistencia química suficiente.

<2-18. Módulo al 100 %>

40 En el poliuretano de la presente invención, cuando el poliuretano se obtiene mediante el método de dos etapas de hacer reaccionar 2 equivalentes de diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano con el policarbonatodiol de la presente invención y llevar a cabo además una reacción de prolongación de cadena con isoforonadiamina, es preferente que el límite inferior del módulo al 100 % según se mide en una muestra de tira que tiene un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un grosor aproximadamente de 50 a 100  $\mu\text{m}$  en unas condiciones de distancia de fijación a fijación de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min, una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de un 50 % sea de 0,1 MPa; es más preferente 0,5 MPa; y es aún más preferente 1 MPa, y es preferente que el límite superior sea de 20 MPa; es más preferente 10 MPa; y es aún más preferente 6 MPa. Si el módulo al 100 % es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la resistencia química puede ser inadecuada, y si excede del límite superior indicado anteriormente, la flexibilidad puede ser insuficiente o la propiedad de manipulación tal como la procesabilidad tiende a deteriorarse. Además, es preferente que el módulo al 100 % del poliuretano específico a -10 °C sea de 0,5 MPa; es más preferente 1,0 MPa; es aún más preferente 1,5 MPa; es particularmente preferente 2,0 MPa. Es preferente que el límite superior sea de 13,0 MPa; es más preferente 12,5 MPa; es aún más preferente 12,0 MPa; es particularmente preferente 11,5 MPa; y es lo más preferente 10,0 MPa. Si el módulo al 100 % a -10 °C es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la resistencia química puede ser inadecuada, y si el módulo al 100 % a -10 °C excede del límite superior indicado anteriormente, la flexibilidad a bajas temperaturas puede ser insuficiente, o la propiedad de manipulación tal como la procesabilidad se puede ver perjudicada.

<2-19. Propiedades a baja temperatura>

60 El poliuretano de la presente invención tiene buenas propiedades a baja temperatura, y las propiedades a baja temperatura que se usan en la presente solicitud se pueden evaluar mediante la elongación de tracción en la ruptura, el módulo de Young, y el módulo al 100 %, en un ensayo de tracción a una temperatura baja de, por ejemplo, -10 °C. De forma específica, las propiedades a baja temperatura son flexibilidad, resistencia al impacto, resistencia a la flexión y durabilidad, a bajas temperaturas.

65 <2-20. Temperatura de transición vítrea>

En el caso en que se obtiene el poliuretano mediante el método de dos etapas de hacer reaccionar 2 equivalentes de diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano con el policarbonatodiol de la presente invención y llevar a cabo además una reacción de prolongación de cadena con isoforonadiamina, es preferente que el límite inferior de la temperatura de transición vítrea (Tg) de un poliuretano específico que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 130.000 a 210.000 en términos de poliestireno según se mide mediante GPC sea de -50 °C; es más preferente -45 °C; y es aún más preferente -40 °C, y es preferente que el límite superior sea de -20 °C; es más preferente -25 °C, y es aún más preferente -30 °C. Si Tg es menor que el límite inferior indicado anteriormente, la resistencia química puede ser inadecuada, y si excede del límite superior indicado anteriormente, las propiedades a baja temperatura pueden ser insuficientes.

<2-21. Uso>

El poliuretano de la presente invención tiene una excelente resistencia química y buena flexibilidad, resistencia térmica y resistencia a la intemperie y, por lo tanto, se puede usar ampliamente para una espuma, un elastómero, una fibra elástica, un material de revestimiento, una fibra, un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo, un material de suelo, un sellador, un material médico, un cuero artificial, un cuero sintético, un agente de revestimiento, un material de revestimiento de poliuretano acuoso, una composición de resina curable con rayo de energía activa, etc.

Entre otras, cuando el poliuretano de la presente invención se usa para aplicaciones tales como cuero artificial, cuero sintético, poliuretano acuoso, adhesivo, fibra elástica, material médico, material de suelo, material de revestimiento y agente de revestimiento, debido a un buen equilibrio entre resistencia química, flexibilidad, resistencia térmica y resistencia a la intemperie, se pueden impartir rasgos característicos satisfactorios de alta durabilidad, flexibilidad suficiente y alta resistencia al impacto físico, etc., a una parte que se pone en contacto con la piel humana o en la que se usa una preparación cosmética o un alcohol de frotar. Además, el poliuretano también se puede usar de forma adecuada para aplicaciones de automoción que requieren resistencia térmica o aplicaciones de exterior que requieren resistencia a la intemperie.

El poliuretano de la presente invención se puede usar para un elastómero de poliuretano colado. Algunas aplicaciones específicas del mismo incluyen rodillos tales como rodillo de presión, rodillo de fabricación de papel, rodillo de máquina de oficina y pretensión; un neumático sólido, rueda, etc., de, por ejemplo, un elevador de carga, un tranvía nuevo de vehículo de automoción, un carro, o un camión; y un producto industrial tal como una polea tensora de cinta transportadora, un rodillo guía, una polea, revestimiento de tubo de acero, tamiz de caucho para mineral, engranajes, anillo de conexión, revestimiento, impulsor de bomba, cono de ciclón y revestimiento de ciclón. Además, el poliuretano también se puede usar para una cinta de un dispositivo OA, un rodillo de alimentación de papel, una cuchilla de limpieza para una copiadora, un arado de nieve, una cinta dentada, un rodillo de oleaje, etc.

El poliuretano de la presente invención también se aplica al uso de un elastómero termoplástico. Por ejemplo, el poliuretano se puede usar para tubos o mangueras de un instrumento neumático empleado en los campos de alimentación y médico, un aparato de revestimiento, un instrumento analítico, un instrumento psicoquímico, una bomba de dosificación, un aparato de tratamiento de agua, un robot industrial, etc., y para un tubo espiral, una manguera de fuego, etc. El poliuretano también se usa como una correa tal como una correa redonda, una correa en V y una correa plana, en diversos mecanismos de transmisión, máquinas de hilado, máquinas de envasado, máquinas de impresión, etc. Además, el poliuretano también se puede usar para calzado de tacón alto, una suela de zapato, un componente de una máquina tal como acoplamiento, envasado, junta de bolas, cepillo, engranaje y rodillo, artículos deportivos, artículos para el tiempo libre, una correa de reloj, etc. Las partes de automóvil incluyen un tapón de aceite, una caja de marchas, un espaciador, una parte del chasis, un adorno interior, un sustituto de cadenas de neumático, etc. Además, el poliuretano se puede usar para una película tal como una película de teclado y una película de automoción, un código rizado, una vaina de un cable, un fuelle, una cinta de transporte, un recipiente flexible, una carpeta, un cuero sintético, un producto de inmersión, un adhesivo, etc.

El poliuretano de la presente invención también se puede aplicar a un uso como una pintura de dos componentes basada en disolvente y se puede aplicar a un producto de madera tal como un instrumento musical, altar familiar, muebles, capa decorativa y equipo deportivo. El poliuretano también se puede usar como alquitrán epoxi uretano para reparación de automóviles.

El poliuretano de la presente invención se puede usar como componente de una pintura de un componente curable con humedad, una pintura de disolvente basada en isocianato bloqueado, una pintura de resina alquídica, una pintura de resina sintética modificada con uretano, una pintura curable con ultravioleta, una pintura de uretano acuosa, etc., y se puede aplicar, por ejemplo, a un material de revestimiento para parachoques de plástico, una pintura eliminable, un agente de revestimiento para cinta magnética, un barniz de sobreimpresión para baldosas de suelo, material de suelo, papel, película de impresión de grano de madera, etc., un barniz de madera, un revestimiento de serpentines para alto procesamiento, un revestimiento protector de fibra óptica, una resistencia de soldador, un revestimiento superior para impresión metálica, un revestimiento base para deposición de vapor, y un revestimiento blanco para latas de comida.

El poliuretano de la presente invención se puede aplicar, como un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo, a un

envase de alimentos, zapatos, calzado, un aglutinante de cinta magnética, papel decorativo, madera, un miembro estructural, etc., y también se puede usar como un componente de un adhesivo a baja temperatura o un fundido en caliente.

5 El poliuretano de la presente invención se puede usar como un aglutinante para un medio de almacenamiento magnético, una tinta, una colada, un ladrillo cocido, una lechada, una microcápsula, un fertilizante granular, un compuesto agroquímico granular, un mortero de cemento de polímero, un mortero de resina, un aglutinante de virutas de caucho, una espuma reciclada, un encolado de fibra de vidrio, etc.

10 El poliuretano de la presente invención se puede usar como un componente de un agente de procesamiento de fibra, para resistencia a la contracción, resistencia a los pliegues, acabado repelente de agua, etc.

En el caso de usar el poliuretano de la presente invención como una fibra elástica, el método para la formación de fibra de la misma se puede llevar a cabo sin ninguna limitación particular siempre que sea un método capaz de hilado. Por ejemplo, se puede emplear un método de hilado en estado fundido donde una vez se ha convertido en microgránulos el poliuretano, a continuación se funde, y se hila mediante el paso directo del fundido a través de una hiladora. En el caso de la obtención de una fibra elástica mediante hilado en estado fundido a partir del poliuretano de la presente invención, es preferente que la temperatura de hilado sea de 250 °C o menos; y es más preferente de 200 a 235 °C.

20 La fibra elástica de poliuretano de la presente invención se puede usar directamente como una fibra desnuda o se puede revestir con otra fibra y usar como una fibra revestida. La otra fibra incluye fibras conocidas convencionalmente tales como fibra de poliamida, lana, algodón y fibra de poliéster y, entre otras, se usa preferentemente una fibra de poliéster en la presente invención. Además, la fibra elástica de poliuretano de la presente invención puede contener un colorante disperso de tipo colorante.

30 El poliuretano de la presente invención se puede usar como un sellador/masilla para una pared de hormigón, una junta de activación, una periferia de banda, una junta de PC (hormigón precolado) de tipo pared, una junta de ALC (hormigón de peso ligero sometido a autoclave), una junta de tablonos, un sellador de vidrio de material compuesto, un sellador de banda de aislamiento térmico, un sellador de automoción, etc.

35 El poliuretano de la presente invención se puede usar como material médico y se puede usar como material compatible con la sangre para un tubo, un catéter, un corazón artificial, un vaso sanguíneo artificial, una válvula artificial, etc., o como material desechable para un catéter, un tubo, una bolsa, un guante quirúrgico, un material de encapsulamiento de riñón artificial, etc.

40 El poliuretano de la presente invención se puede usar, mediante la modificación del terminal, como material de partida para una pintura curable por UV, una pintura curable con haz de electrones, una composición de resina fotosensible para una placa de impresión flexográfica, una composición de material de revestimiento fotocurable para fibra óptica, etc.

#### <2-22. Oligómero de uretano basado en (met)acrilato>

45 Se puede someter un oligómero de uretano basado en (met)acrilato sometiendo un poliisocianato y un (met)acrilato de hidroxialquilo a una reacción de adición mediante el uso del policarbonatodiol de la presente invención. En el caso en que se usen en combinación el polioliol como otro compuesto de material de partida, un prolongador de cadena, etc., el oligómero de uretano basado en (met)acrilato se puede producir sometiendo además tales otros compuestos de material de partida a una reacción de adición con el poliisocianato.

50 En la presente invención, el "(met)acrilo" se refiere a, como en (met)acrilato o ácido (met)acrílico, significa acrilato y/o metacrilato.

55 En este momento, la proporción de cambio de los compuestos de material de partida respectivos es básicamente igual o la misma que la de la composición del oligómero de uretano basado en (met)acrilato objetivo.

Habitualmente, la cantidad de todos los grupos isocianato del oligómero de uretano basado en (met)acrilato y la cantidad de todos los grupos funcionales que reaccionan con el grupo isocianato, tales como grupo hidroxilo y grupo amino, son teóricamente equimolares.

60 En el momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, es habitual que la cantidad del (met)acrilato de hidroxialquilo que se usa sea de un 10 % en moles o más; es preferente un 15 % en moles o más; y es más preferente un 25 % en moles o más, y es habitual un 70 % en moles o menos; es preferente un 50 % en moles o menos, con respecto a la cantidad total que se usa del (met)acrilato hidroxialquilo, el policarbonatodiol, el polioliol como otro material de partida usado, si se desea, y un compuesto que contiene un grupo funcional que reacciona con isocianato, tal como un prolongador de cadena. El peso molecular del oligómero de uretano basado en (met)acrilato se puede controlar de acuerdo con la proporción indicada anteriormente. Cuando la proporción del

(met)acrilato hidroxialquilo es alta, el peso molecular del oligómero de uretano basado en (met)acrilato tiende a ser bajo, y cuando la proporción baja, el peso molecular tiende a ser elevado.

5 Es preferente que la cantidad del policarbonatodiol que se usa sea de un 25 % en moles o más; es más preferente un 50 % en moles o más, y es aún más preferente un 70 % en moles o más, con respecto a la cantidad total usada del policarbonatodiol y el polioliol. Cuando la cantidad del policarbonatodiol que se usa es no menos que el límite inferior indicado anteriormente, la dureza y la resistencia a la contaminación del producto curado obtenido tienden a mejorar de forma ventajosa.

10 Además, es preferente que la cantidad del policarbonatodiol que se usa sea de un 10 % en masa o más; es más preferente un 30 % en masa o más; es aún más preferente un 50 % en masa o más; y es particularmente preferente un 70 % en masa o más, con respecto a la cantidad total usada del policarbonatodiol y el polioliol. Cuando la cantidad del policarbonato que se usa es no menos que el límite inferior indicado anteriormente, de forma ventajosa, es probable que la viscosidad de la composición obtenida se reduzca, mejorando la trabajabilidad, y mejoran la resistencia mecánica y la dureza o la resistencia a la abrasión del producto curado obtenido.

15 Además, es preferente que la cantidad del policarbonato que se usa sea de un 25 % en moles o más; es más preferente un 50 % en moles o más; y es aún más preferente un 70 % en moles o más, con respecto a la cantidad total que se usa del policarbonatodiol y el polioliol. Cuando la cantidad del policarbonatodiol que se usa es no menos que el límite inferior indicado anteriormente, de forma ventajosa, la elongación y la resistencia a la intemperie del producto curado obtenido tienden a mejorar.

20 En el caso de usar un prolongador de cadena, es preferente que la cantidad del polioliol que se usa sea preferentemente de un 70 % en moles o más; es más preferente un 80 % en moles o más; es aún más preferente un 90 % en moles o más, y es particularmente preferente un 95 % en moles o más, con respecto a la cantidad total que se usa del policarbonatodiol, el polioliol y el prolongador de cadena. Cuando la cantidad del polioliol es no menos que el límite inferior indicado anteriormente, de forma ventajosa, la estabilidad de la solución tiende a mejorar.

30 En el momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, se puede usar un disolvente con el fin de ajustar la viscosidad. Se puede usar solo un disolvente o se pueden mezclar y usar dos o más disolventes. En lo que respecta al disolvente, se puede usar cualquier disolvente conocido. Los disolventes preferentes incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, ciclohexanona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, etc. El disolvente se puede usar habitualmente en una cantidad de menos de 300 partes en masa por 100 partes en masa del contenido sólido del sistema de reacción.

35 En el momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, es preferente que el contenido total del oligómero de uretano basado en (met)acrilato producido y los compuestos de material de partida para el mismo sea de un 20 % en masa o más; y es más preferente un 40 % en masa o más, con respecto a la cantidad total del sistema de reacción. El límite superior del contenido total es un 100 % en masa. Cuando el contenido total del oligómero de uretano basado en (met)acrilato y los compuestos de material de partida para el mismo es de un 20 % en masa o más, de forma ventajosa, es probable que la velocidad de reacción se aumente y mejore la eficacia de producción.

45 En el momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, se puede usar un catalizador de reacción de adición. El catalizador de reacción de adición incluye, por ejemplo, laurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, y dioctoato de dioctilestaño. Se puede usar solo un catalizador de reacción de adición, o se pueden mezclar y usar dos o más catalizadores de reacción de adición. Entre estos, el catalizador de reacción de adición es preferentemente dilaurato de dioctilestaño en vista de la adaptabilidad medioambiental, actividad catalítica y estabilidad de almacenamiento.

50 En lo que respecta a la cantidad usada del catalizador de reacción de adición con respecto al contenido total del oligómero de uretano basado en (met)acrilato producido y los compuestos de material de partida para el mismo, es habitual que el límite superior sea de 1000 ppm en peso; y es preferente 500 ppm en peso, y es habitual que el límite inferior sea de 10 ppm en peso; y es preferente 30 ppm en peso.

55 En el momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, en el caso de contener un grupo (met)acrilóilo en el sistema de reacción, se puede usar en combinación un inhibidor de polimerización. El inhibidor de polimerización incluye, por ejemplo, fenoles tales como hidroquinona, metilhidroquinona, hidroquinona monoetil éter y dibutilhidroxitolueno, aminas tales como fenotiazina y difenilamina, una sal de cobre tal como dibutilditiocarbamato de cobre, una sal de manganeso tal como acetato de manganeso, un nitrocompuesto, y un nitrosocompuesto. Se puede usar solo un inhibidor de polimerización, o se pueden mezclar y usar dos o más inhibidores de polimerización. Entre estos inhibidores de polimerización, son preferentes los fenoles.

65 En lo que respecta a la cantidad usada del inhibidor de polimerización con respecto al contenido total del oligómero de uretano basado en (met)acrilato y los compuestos de material de partida para el mismo, es habitual que el límite superior sea de 3000 ppm; es preferente 1000 ppm en peso; y es más preferente 500 ppm en peso, y es habitual

que el límite inferior sea de 50 ppm en peso; y es preferente 100 ppm en peso.

El momento de la producción del oligómero de uretano basado en (met)acrilato, es habitual que la temperatura de reacción sea de 20 °C o más; es preferente 40 °C o más; y es más preferente 60 °C o más. Cuando la temperatura de reacción es 20 °C o más, de forma ventajosa, es probable que la velocidad de reacción aumente y mejore la eficacia de producción. Además, la temperatura de reacción es habitualmente 120 °C o menos, preferentemente 100 °C o menos. Cuando la temperatura de reacción es 120 °C o menos, de forma ventajosa, es menos probable que se produzca una reacción secundaria tal como una reacción de alofanación. En el caso de contener un disolvente en el sistema reacción, la temperatura reacción es preferentemente no más que el punto de ebullición del disolvente y, en el caso de contener (met)acrilato, desde el punto de vista de la prevención de la reacción de un grupo (met)acrilato, la temperatura de reacción es preferentemente 70 °C o menos. El tiempo de reacción es habitualmente del orden de 5 a 20 horas.

Es preferente que el peso molecular promedio en número del oligómero de uretano basado en (met)acrilato obtenido de ese modo sea de 500 o más; y es particularmente preferente 1000 o más, y es preferente 10.000 o menos; es particularmente preferente 5000 o menos; y es aún más preferente 3000 o menos. Cuando el peso molecular promedio en número del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es no menos que el límite inferior indicado anteriormente, la idoneidad de procesamiento tridimensional de la película curada obtenida tiende a mejorar de forma ventajosa para proporcionar un equilibrio excelente entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación. Cuando el peso molecular promedio en número del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es no más que el límite superior indicado anteriormente, la resistencia a la contaminación de la película curada obtenida a partir de la composición tiende a mejorar de forma ventajosa para proporcionar un excelente equilibrio entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación. Esto se supone que da resultado debido a que la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación dependen de la distancia entre los puntos de reticulación en una estructura de red y cuando la distancia es alta, se desarrolla una estructura blanda y elástica que proporciona una idoneidad de procesamiento tridimensional excelente, mientras que cuando la distancia es corta, la estructura de red va a adoptar una estructura rígida que proporciona una resistencia a la contaminación excelente.

<2-23. Elastómero basado en poliéster>

Además, el policarbonatodiol de la presente invención se puede usar como un elastómero basado en poliéster. El elastómero basado en poliéster es un copolímero que consiste en un segmento duro compuesto principalmente por un poliéster aromático y un segmento blando compuesto principalmente por un poliéter alifático, un poliéster alifático o un policarbonato alifático. Cuando el policarbonatodiol de la presente invención se usa como un componente constituyente del segmento blando, las propiedades físicas tales como resistencia térmica y resistencia al agua son excelentes, en comparación con el caso de usar un poliéter alifático o un poliéster alifático. Incluso en la comparación con un policarbonatodiol convencional, se obtiene un elastómero de éster de policarbonato que tiene fluidez durante la fusión, es decir, un caudal en estado fundido adecuado para moldeado por soplado y moldeado por extrusión, y que es excelente en el equilibrio de la resistencia mecánica y otras propiedades físicas y se puede usar de forma adecuada como diversos materiales moldeados incluyendo una fibra, una película y una lámina, por ejemplo, como un material moldeado para una fibra elástica, un revestimiento aislante, un engranaje, un tubo, un envase, etc. De forma específica, el elastómero se puede aplicar de forma eficaz a un uso que requiera resistencia térmica y durabilidad, tal como un revestimiento aislante de juntas de automóviles, partes de electrodomésticos, etc., y material de revestimiento de alambre.

<2-24. Composición de polímero curable con rayo de energía activa>

A continuación se describe la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención que contiene el oligómero de uretano basado en (met)acrilato que se ha descrito anteriormente.

En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red de la composición es preferentemente de 500 a 10.000.

En la descripción de la presente invención, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red de la composición indica un valor medio del peso molecular entre los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa (denominados en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "punto de reticulación") que forman una estructura de red en la composición completa. El peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red correlaciona con el área de red en el momento de la formación de una estructura de red y dado que el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red es mayor, la densidad de reticulación disminuye. En la reacción por curado con rayo de energía activa, se forma un polímero lineal cuando se hace reaccionar un compuesto que tiene solo un grupo reactivo frente a un rayo de energía activa (denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "compuesto monofuncional") y, por otra parte, se forma una estructura de red cuando se hace reaccionar un compuesto que tiene dos o más grupos reactivos frente a un rayo de energía activa (denominado en ocasiones en lo sucesivo en el presente documento "compuesto polifuncional").

Por lo tanto, un grupo reactivo frente a un rayo de energía activa contenido en un compuesto polifuncional es un punto de reticulación, el cálculo del peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red se centra en un compuesto polifuncional que tiene un punto de reticulación, y el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red se calcula tratando un compuesto monofuncional como eficaz en la extensión del peso molecular entre los puntos de reticulación contenidos en un compuesto polifuncional. Además, el cálculo del peso molecular calculado entre los puntos de reticulación se lleva a cabo haciendo la suposición de que todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa tienen la misma reactividad y todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa experimentan una reacción mediante la irradiación de un rayo de energía activa.

- 5
- 10 En una composición de un sistema de compuesto polifuncional individual, donde solo un compuesto polifuncional experimenta una reacción, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red es dos veces el peso molecular promedio por grupo reactivo frente a un rayo de energía activa contenido en un compuesto polifuncional. Por ejemplo, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red es  $(1.000/2)32 = 1.000$  en el caso de un compuesto difuncional que tiene un peso molecular de 1.000 y es  $(300/3)32 = 200$  en el caso de un compuesto trifuncional que tiene un peso molecular de 300.
- 15

En una composición de un sistema de mezcla de compuestos polifuncionales, donde una pluralidad de compuestos polifuncionales experimenta una reacción, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red de la composición es un valor promedio de los pesos moleculares calculados respectivos entre los puntos de reticulación de red de los sistemas individuales para el número de todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa contenidos en la composición. Por ejemplo, en una composición compuesta por una mezcla que contiene 4 moles de un compuesto difuncional que tiene un peso molecular de 1000 y 4 moles de un compuesto trifuncional que tiene un peso molecular de 300, el número de todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa en la composición es  $234 + 334 = 20$ , y el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de la composición es  $\{(1.000/2)38 + (300/3)312\}32/20 = 520$ .

- 20
- 25

En el caso de contener un compuesto monofuncional en la composición, se supone que la reacción se lleva a cabo de un modo tal que una cantidad equimolar de un compuesto monofuncional se une a cada grupo reactivo frente a un rayo de energía activa (es decir, un punto de reticulación) de los compuestos polifuncionales y un compuesto monofuncional se sitúa en el centro de una cadena molecular formada por la reticulación del compuesto monofuncional en un punto de reticulación, de forma computacional, el aumento en la longitud de la cadena molecular conseguida mediante un compuesto monofuncional en un punto de reticulación es la mitad del valor obtenido dividiendo el peso molecular total de los compuestos monofuncionales por el número de todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa de los compuestos polifuncionales en la composición. Aquí, dado que el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red se considera que es dos veces el peso molecular promedio por punto de reticulación, la longitud extendida por un compuesto monofuncional, con respecto al peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red calculado en un compuesto monofuncional, es un valor obtenido dividiendo el peso molecular total de los compuestos monofuncionales por el número de todos los grupos reactivos frente a un rayo de energía activa de los compuestos polifuncionales en la composición.

- 30
- 35
- 40
- 45 Por ejemplo, en una composición compuesta por una mezcla que contiene 40 moles de un compuesto monofuncional que tiene un peso molecular de 100 y 4 moles de un compuesto difuncional que tiene un peso molecular de 1000, el número de grupos reactivos frente a un rayo de energía activa del compuesto de funcional es  $2 \times 4 = 8$ , y en el peso molecular calculado entre puntos de reticulación de red, la longitud extendida por el compuesto monofuncional es  $100 \times 40/8 = 500$ . Es decir, el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red de la composición es  $1000 + 500 = 1500$ .

Basándose en lo expuesto anteriormente, en una mezcla que contiene  $M_A$  moles de un compuesto monofuncional que tiene un peso molecular de  $W_A$ ,  $M_B$  moles de un compuesto  $f_B$ -funcional que tiene un peso molecular de  $W_B$ , y  $M_C$  moles de un compuesto  $f_C$ -funcional que tiene un peso molecular de  $W_C$ , el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de la composición se puede expresar mediante la siguiente fórmula:

- 50

[Mat. 1]

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

- 55
- Es preferente que el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red de la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, que se calcula como se ha indicado anteriormente, sea de 500 o más; es más preferente 800 o más; y es aún más preferente 1000 o más, y es preferente 10.000 o menos;

es más preferente 8000 o menos; es aún más preferente 6000 o menos; es todavía más preferente 4000 o menos; y es particularmente preferente 3000 o menos.

5 Cuando el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red es 10.000 o menos, la resistencia a la contaminación de la película curada obtenida a partir de la composición tiende a mejorar de forma ventajosa para proporcionar un equilibrio excelente entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación. Cuando el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red es 500 o más, la idoneidad de procesamiento tridimensional de la película curada obtenida tiende a mejorar de forma ventajosa para proporcionar un equilibrio excelente entre la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación. Esto se supone que da resultado debido a que la idoneidad de procesamiento tridimensional y la resistencia a la contaminación dependen de la distancia entre los puntos de reticulación en una estructura de red y cuando la distancia es alta, se desarrolla una estructura blanda y elástica que proporciona una idoneidad de procesamiento tridimensional excelente, mientras que cuando la distancia es corta, la estructura de red adopta una estructura rígida que proporciona una resistencia a la contaminación excelente.

15 La composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención puede contener además componentes distintos del oligómero de uretano basado en (met)acrilato. Los otros componentes incluyen, por ejemplo, un monómero reactivo frente a un rayo de energía activa, un oligómero curable con un rayo de energía activa, un iniciador de polimerización, un fotosensibilizador, un aditivo, y un disolvente.

20 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, es preferente que el contenido del oligómero de uretano basado en (met)acrilato sea de un 40 % en masa o más; y es más preferente un 60 % en masa o más, con respecto a la cantidad total de los componentes reactivos frente a un rayo de energía activa incluyendo el oligómero de uretano basado en (met)acrilato. El límite superior de este contenido es un 100 % en masa. Cuando el contenido del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es un 40 % en masa o más, mejora la capacidad de curado y cuando se forma un producto curado, la idoneidad de procesamiento tridimensional tiende a mejorar de forma ventajosa sin un aumento excesivo de la resistencia mecánica.

30 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, el contenido del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es preferentemente mayor en vista de la elongación y la propiedad de formación de película y, por otra parte, es preferentemente menor en vista de la reducción de la viscosidad. Desde estos puntos de vista, el contenido del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es preferentemente un 50 % en masa o más, más preferentemente un 70 % en masa o más, con respecto al peso total de todos los componentes incluyendo otros componentes además de los componentes reactivos frente un rayo de energía activa que se han descrito anteriormente. El valor del límite superior del contenido del oligómero de uretano basado en (met)acrilato es un 100 % en masa, y el contenido es preferentemente no más de eso.

40 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, es preferente que el contenido total de los componentes reactivos frente a un rayo de energía activa incluyendo el oligómero de uretano basado en (met)acrilato sea de un 60 % en masa o más; es más preferente un 80 % en masa o más; es aún más preferente un 90 % en masa o más; y es particularmente preferente un 95 % en masa o más, con respecto a la cantidad total de la composición debido a que, por ejemplo, la velocidad de curado y la capacidad de curado superficial como composición son excelentes y no queda adherencia. El límite superior del contenido es un 100 % en masa.

45 Como monómero reactivo frente a un rayo de energía activa, se puede usar cualquier monómero reactivo frente a un rayo de energía activa. Tal monómero reactivo frente a un rayo de energía activa se usa con el objetivo de, por ejemplo, ajustar la hidrofiliicidad/hidrofobicidad del oligómero de uretano basado en (met)acrilato y las propiedades físicas tales como dureza y elongación de un producto curado cuando la composición obtenida se forma en un producto curado. En lo que respecta al monómero reactivo frente a un rayo de energía activa, se puede usar solo un monómero, o se pueden mezclar y usar dos o más monómeros.

55 Tal monómero reactivo frente a un rayo de energía activa incluye, por ejemplo, vinil éteres (met)acrilamidas, y (met)acrilatos. De forma específica, el monómero incluye, por ejemplo, monómeros aromáticos basados en vinilo tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno,  $\alpha$ -cloroestireno, viniltolueno y divinilbenceno; monómeros de éster de vinilo tales como acetato de vinilo, butirato de vinilo, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y adipato de divinilo; vinil éteres tales como etil vinil éter y fenil vinil éter; compuestos de alilo 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-terc-butyl(met)acrilamida, (met)acrilolmorfolina y metilenbis(met)acrilamida; un (met)acrilato monofuncional tal como ácido (met)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 terc-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 morfolino, (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 triclododecano,

(met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo, (met)acrilato de dicitropentanilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de isobornilo y (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 de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, di(met)acrilato de dicitropentanodiol, di(met)acrilato de 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, (met)acrilato de trimetilolpropano trioxietilo, (met)acrilato de trimetilolpropano polioxipropilo, (met)acrilato de trimetilolpropano polioxietilo, (met)acrilato de trimetilolpropano polioxipropilo, isocianurato tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietilo), 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.

Entre estos, es preferente un (met)acrilato monofuncional que tiene una estructura anular en la molécula, tal como (met)acrilato de 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 una aplicación que requiera propiedades de revestimiento, y es preferente 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 triciclodecano, 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 una aplicación que requiera resistencia mecánica del producto curado obtenido.

En la composición de polímero curable con rayo 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 dureza y elongación del producto curado obtenido, es preferente que el contenido del monómero reactivo frente a un rayo de energía activa sea de un 50 % en masa o menos; es más preferente un 30 % en masa o menos; es aún más preferente un 20 % en masa o menos; y es particularmente preferente un 10 % en masa o menos, con respecto a la cantidad total de la composición.

En lo que respecta al oligómero curable con rayo de energía activa, se puede usar solo un oligómero, o se pueden mezclar y usar dos o más oligómeros. El oligómero curable con rayo de energía activa incluye un oligómero de epoxi basado en metacrilato y un oligómero acrílico basado en metacrilato.

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

El iniciador de polimerización que se ha descrito anteriormente se usa principalmente con el fin de mejorar la eficacia de iniciación de la reacción de polimerización que transcurre por irradiación con un rayo de energía activa tal como rayo ultravioleta y haz de electrones. El iniciador de polimerización es generalmente un iniciador de fotopolimerización radicalaria que es un compuesto que tiene la propiedad de generar un radical mediante luz, y se puede usar cualquier iniciador de fotopolimerización radicalaria conocido. Se puede usar solo un iniciador de polimerización, o se pueden mezclar y usar dos o más iniciadores de polimerización. Además, se pueden usar en combinación un iniciador de fotopolimerización radicalaria y un fotosensibilizador.

El radical de fotopolimerización incluye, por ejemplo, benzofenona, 2,4,6-trimetilbenzofenona, 4,4-bis(dietilamino)benzofenona, 4-fenilbenzofenona, benzoato de metilortobenzoilo, tioaxantona, dietiltioaxantona, isopropiltioaxantona, clortioaxantona, 2-etilantraquinona, terc-butylantraquinona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, dimetil cetal de bencilo, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, benzoína metil éter, benzoína etil éter, benzoína isopropil éter, benzoína isobutil éter, 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-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona.

Entre estos, desde el punto de vista de que la velocidad de curado sea alta y la densidad de reticulación pueda aumentar suficientemente, son preferentes benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]-fenil]-2-

metil-propan-1-ona, y son más preferentes 1-hidroxiclohexil fenil cetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)-bencil]-fenil]-2-metil-propan-1-ona.

5 En el caso en que esté contenido un compuesto que tiene un grupo polimerizable catiónico tal como un grupo epoxi junto con un grupo polimerizable por radicales en una composición de polímero curable con rayo de energía activa, puede estar contenido un iniciador de fotopolimerización catiónico como el iniciador de polimerización junto con el iniciador de fotopolimerización radicalaria que se ha descrito anteriormente. Como iniciador de fotopolimerización catiónica, también se puede usar cualquier iniciador conocido.

10 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, es preferente que el contenido del iniciador de polimerización sea 10 partes en masa o menos; y es más preferente 5 partes en masa o menos, por 100 partes en masa del total de los componentes reactivos frente a un rayo de energía activa. Cuando el contenido del iniciador de fotopolimerización es 10 partes en masa o menos, de forma ventajosa, es menos probable que se produzca la reducción en la resistencia mecánica debido a un iniciador descompuesto.

15 El fotosensibilizador se puede usar para el mismo fin que el iniciador de polimerización. Se puede usar un fotosensibilizador solo, o se pueden mezclar y usar dos o más fotosensibilizadores. Como fotosensibilizador, se puede usar cualquier fotosensibilizador conocido siempre que se obtengan los efectos de la presente invención. Tal fotosensibilizador incluye, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, 4-dimetilaminobenzoato de metilo, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de amilo, y 4-dimetilaminoacetofenona.

20 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, es preferente que el contenido del fotosensibilizador sea de 10 partes en masa o menos; y es más preferente 5 partes en masa o menos, por 100 partes en masa del total de los componentes reactivos frente a un rayo de energía activa. Cuando el contenido del fotosensibilizador es 10 partes en masa o menos, de forma ventajosa, es menos probable que se produzca una reducción en la resistencia mecánica debida a una disminución de la densidad de reticulación.

30 El aditivo es arbitrario, y se pueden usar como aditivo diversos materiales que se añaden a una composición usada para las mismas aplicaciones. Se puede usar un aditivo solo, o se pueden mezclar y usar dos o más aditivos. Tal aditivo incluye, por ejemplo, cargas tales como fibra de vidrio, perla de vidrio, sílice, alúmina, carbonato de calcio, cola de pescado, óxido de cinc, óxido de titanio, mica, talco, caolín, óxido de metal, fibra de metal, polvo de hierro, plomo y metal; 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 denominan colectivamente en ocasiones "componente inorgánico"); agentes de modificación tales como oxidante, estabilizador térmico, absorbente ultravioleta, HALS (fotoestabilizador de amina impedida), agente de resistencia frente a las huellas dactilares, agente de hidrofiliación superficial, agente antiestático, agente para impartir deslizamiento, plastificante, agente de liberación, agente antiespumante, agente de nivelación, agente antisedimentación, tensioactivo, agente para impartir tixotropía, lubricante, retardante de llama, adyuvante de retardante de llama, inhibidor de la polimerización, agente de masa y agente de acoplamiento de silano; agentes colorantes tales como pigmento, colorante y ajustador de matiz; y agentes de curado, catalizadores y aceleradores de curado que son necesarios para la síntesis de un monómero y/o su oligómero o un componente inorgánico.

45 En la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, es preferente que el contenido del aditivo indicado anteriormente sea de 10 partes en masa o menos; y es más preferente 5 partes en masa, por 100 partes en masa del total de los componentes reactivos frente a un rayo de energía activa. Cuando el contenido del aditivo es 10 partes en masa o menos, de forma ventajosa, es menos probable que se produzca una reducción en la resistencia mecánica debida a una disminución de la densidad de reticulación.

50 Se puede usar el disolvente indicado anteriormente, por ejemplo, con el objetivo de ajustar la viscosidad de la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención de acuerdo con el método de revestimiento para la formación de una película de revestimiento de la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención. Se puede usar un disolvente solo, o se pueden mezclar y usar dos o más disolventes. Como disolvente, se puede usar cualquier disolvente conocido siempre que se obtengan los efectos de la presente invención. Los disolventes preferentes incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, isopropanol, isobutanol, ciclohexano, metil etil cetona, y metil isobutil cetona. El disolvente se puede usar habitualmente en una cantidad de menos de 200 partes en masa por 100 partes en masa del contenido sólido de la composición de polímero curable con rayo de energía activa.

60 El método para la incorporación de un componente opcional, por ejemplo, el aditivo que se ha descrito anteriormente, en la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención no se limita de forma particular e incluye métodos de mezcla y dispersión conocidos convencionalmente, etc. Con el fin de dispersar con mayor constancia el componente opcional, se lleva a cabo preferentemente un tratamiento de dispersión usando un dispersador. De forma específica, el método incluye, por ejemplo, un método de llevar a cabo el tratamiento mediante el uso de un rodillo doble, un rodillo triple, un molino de perlas, un molino de bolas, un molino de arena, un molino de gravilla, un molino de trómel, un triturador de arena, un molino Szegvari, un agitador

planetario, un dispersador de impulsor de alta velocidad, un molino de piedra de alta velocidad, un molino de impacto de alta velocidad, una amasadora, un homogeneizador, un dispersado ultrasónico, etc.

5 Aunque la viscosidad de la composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención se puede ajustar de forma apropiada de acuerdo con el uso, modo de uso, etc., de la composición, en vista de la propiedad de manipulación, capacidad de revestimiento, capacidad de moldeado, formabilidad tridimensional, etc., es preferente que la viscosidad con un viscosímetro de tipo E (rotor de 1° 34' x R24) a 25 °C sea de 10 mPa·s o más; y es más preferente 100 mPa·s o más y, por otra parte, es preferente 100.000 mPa·s o menos; y es más preferente 50.000 mPa·s o menos. La viscosidad de la composición de polímero curable con rayo de energía activa se puede ajustar, por ejemplo, mediante el contenido de oligómero de uretano basado en (met)acrilato de la presente invención o el tipo, proporción de mezcla, etc., del componente opcional.

15 Como el método para el revestimiento de una composición de polímero curable con un rayo de energía activa de la presente invención, se puede aplicar un método conocido tal como un método de revestidor de barra, un método de aplicador, un método de revestidor de flujo de cortina, un método de revestidor de rodillo, un método de pulverización, un método de revestidor de fotograbado, un método de revestidor de coma, un método de revestidor de rodillo inverso, un método de revestidor de lengüeta, un método de revestidor de troquel, un método de revestidor de troquel de ranura, un método de revestidor de cuchilla de aire y un método de revestidor por inmersión y, entre estos, son preferentes un método de revestidor de barra y un método de revestidor de fotograbado.

20 <2-25. Película curada y laminado>

La composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención se puede formar en una película curada por irradiación de la composición con un rayo de energía activa.

25 El rayo de energía activa que se puede usar cuando se cura la composición incluye rayo infrarrojo, rayo visible, rayo ultravioleta, rayo X, haz de electrones, rayo  $\alpha$ , rayo  $\beta$ , rayo  $\gamma$ , etc. En vista del coste de equipo y la productividad, se utiliza preferentemente un haz de electrones o un rayo ultravioleta. Como fuente de luz, son adecuados un aparato de irradiación de haces 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 mercurio de inducción de alta frecuencia, luz solar, etc.

30 La dosis de irradiación del rayo de energía activa se puede seleccionar de forma apropiada de acuerdo con el tipo de rayo de energía activa y, por ejemplo, en el caso del curado de la composición mediante irradiación con haz de electrones, la dosis de irradiación es preferentemente de 1 a 10 Mrad. En el caso de irradiación de rayos ultravioleta, la dosis de radiación es preferentemente de 50 a 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. 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 metálico.

40 Aunque el espesor de la película curada se puede determinar de forma apropiada de acuerdo con el uso pretendido, es preferente que el límite inferior sea de 1  $\mu$ m; es más preferente 3  $\mu$ m; y es particularmente preferente 5  $\mu$ m, y es preferente que el límite superior sea de 200  $\mu$ m; es más preferente 100  $\mu$ m; y es particularmente preferente 50  $\mu$ m. Cuando el espesor de la película es de 1  $\mu$ m o más, se desarrollan con éxito el efecto y la funcionalidad del diseño después de procesamiento tridimensional y, por otra parte, cuando el espesor de la película es de 200  $\mu$ m o menos, de forma ventajosa, la capacidad de curado interna y la idoneidad de procesamiento tridimensional son buenas. En el momento de su uso en la industria, es preferente que el límite inferior del espesor de la película curada sea de 1  $\mu$ m y es preferente que el límite superior sea de 100  $\mu$ m; es más preferente 50  $\mu$ m; es particularmente preferente 20  $\mu$ m; y lo más preferente es 10  $\mu$ m.

50 Se puede obtener un laminado que tiene, como material de base, una capa compuesta por la película curada indicada anteriormente.

55 El laminado no se limita de forma particular siempre que tenga una capa compuesta por la película curada, y el laminado puede tener una capa distinta del material de base y la película curada, entre el material de base y la película curada o sobre el lado exterior de los mismos. Además, el laminado puede tener una pluralidad de capas de material de base o película curada.

60 En lo que respecta al método para la obtención de un laminado que tiene una pluralidad de capas de película curada, se puede aplicar un método conocido, por ejemplo, un método donde todas las capas se apilan en un estado sin curar y a continuación se curan con un rayo de energía activa, un método donde después de que se cure o semicure una capa inferior con un rayo de energía activa, se reviste una capa superior sobre la misma y el apilamiento se cura de nuevo con un rayo de energía activa, o un método donde cada capa se reviste sobre una película de liberación o una película de base y las capas se laminan conjuntamente en un estado sin curar o semicurado. Desde el punto de vista del aumento de la adherencia entre las capas, es preferente un método de apilamiento de las capas en el estado sin curar y a continuación curar el apilamiento con un rayo de energía activa.

65

En lo que respecta al método para el apilamiento de capas en el estado sin curar, se puede aplicar un método conocido, tal como revestimiento secuencial de aplicación a una capa inferior y a continuación aplicación y apilamiento a una capa superior sobre la misma, y el revestimiento simultáneo de múltiples capas de aplicación y apilamiento simultáneo de dos o más capas desde una ranura múltiple, pero la presente invención no se limita a ello.

5 El material de base incluye artículos que tienen diversas formas, por ejemplo, una placa formada de un metal o diversos plásticos, por ejemplo, un poliéster tal como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, una poliolefina tal como polipropileno y polietileno, un nailon, un policarbonato, y una resina (met)acrílica.

10 La película curada puede ser una película excelente en la dureza y la resistencia a la contaminación con respecto a la contaminación general del hogar, tal como tinta y etanol, y el laminado que usa la película curada como revestimiento sobre diversos materiales de base puede ser un laminado excelente en el efecto de diseño y la propiedad protectora de la superficie.

15 La composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención, cuando se tiene en cuenta el peso molecular calculado entre los puntos de reticulación de red, puede proporcionar una película curada que satisface la flexibilidad capaz de seguir la deformación durante procesamiento tridimensional, la elongación en la ruptura, la resistencia mecánica, la resistencia a la contaminación, y la dureza, todas al mismo tiempo.

20 La composición de polímero curable con rayo de energía activa de la presente invención también se espera que permita una lámina de resina de película delgada que se produzca de forma sencilla y fácil mediante revestimiento de una capa.

25 En lo que respecta a la elongación en la ruptura de la película curada, el valor medido por corte de la película curada con una anchura de 10 mm y llevando a cabo un ensayo de tracción por medio de un equipo para someter a ensayo de tracción Tensilon (Tensilon UTM-III-100, fabricado por Orientec, Co. Ltd.) en unas condiciones de una temperatura de 23 °C, es preferente que una velocidad de tracción de 50 mm/min y una distancia de fijación a fijación de 50 mm, sea de un 50 % más; es más preferente un 75 % o más; es aún más preferente un 100 % o más; y es particularmente preferente un 120 % o más.

30 La película curada y el laminado se pueden usar como película para sustituir a la pintura y se pueden aplicar de forma eficaz, por ejemplo, a material de interior/exterior de edificios, y diversos miembros de automóviles, electrodomésticos, etc.

### 35 Ejemplos

Aunque la presente invención se describe más específicamente a continuación por referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos, la presente invención no se limita a estos Ejemplos siempre y cuando la presente invención esté dentro de lo esencial de la misma.

40 Los métodos de evaluación para los valores físicos respectivos que se describen posteriormente son los que siguen a continuación.

[Método de evaluación: dihidroxicompuesto]

45 <Determinación del contenido de derivado de aldehído>

50 Se disolvió un dihidroxicompuesto en  $\text{CDCl}_3$  y se midió para RMN  $^1\text{H}$  a 400 (AL-400, fabricado por JEOL Ltd.), y por identificación de un grupo aldehído a partir de las posiciones de señal de los componentes respectivos, se calculó el contenido de derivado de aldehído a partir del valor de la integral. El contenido de derivado de aldehído se calculó como el peso del derivado de aldehído. El valor del límite inferior del contenido de derivado de aldehído con respecto al peso de la muestra completa es de un 0,005 % en peso.

[Método de evaluación: policarbonatodiol]

55 <Determinación del peso molecular promedio en número, cantidad terminal de grupo fenoxi, contenido de fenol y contenido de derivado de aldehído>

60 Se disolvió un policarbonatodiol en  $\text{CDCl}_3$  y se midió para RMN  $^1\text{H}$  a 400 (AL-400, fabricado por JEOL Ltd.), y por identificación de un grupo fenoxi, fenol y un grupo aldehído a partir de las posiciones de señal o componentes respectivos, se calcularon cada contenido y el peso molecular promedio en número a partir del valor de la integral. En este momento, el límite de detección es de 100 ppm en peso para el contenido de fenol con respecto al peso de la muestra completa. La proporción del grupo fenoxi se determina a partir de la proporción entre el valor de la integral para una parte del protón del grupo fenoxi y el valor de la integral para una parte del protón del terminal completo, y el límite de detección para el grupo fenoxi es de un 0,05 % con respecto al terminal completo. El contenido de derivado de aldehído se calculó como el peso del derivado de aldehído. El valor del límite inferior del

contenido de derivado de aldehído con respecto al peso de la muestra completa es de un 0,005 % en peso.

<Medición del valor APHA>

- 5 Se midió el valor APHA mediante la comparación con una solución estándar preparada poniendo policarbonatodiol en un tubo colorimétrico, de conformidad con la norma JIS K0071-1 (1998). Se usó como reactivo una solución estándar de color de 1000 grados (1 mg Pt/ml) (producida por Kishida Chemical Co., Ltd.).

[Método de evaluación: poliuretano]

10

<Medición de la concentración de grupos isocianato>

- Después de diluir 20 ml de una solución mixta de di-n-butilamina/tolueno (proporción en peso: 2/25) con 90 ml de acetona, la solución resultante se valoró con solución acuosa 0,5 N de ácido clorhídrico, y la cantidad de la solución acuosa de ácido clorhídrico requerida para la neutralización se midió y se tomó como valor de blanco. Posteriormente, se extrajeron de 1 a 2 g de la solución de reacción, se añadieron 20 ml de una solución mixta de di-n-butilamina/tolueno a ello, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, la solución resultante se diluyó con 90 ml de acetona, de forma similar a la medición del blanco, y se valoró con una solución acuosa 0,5 N de ácido clorhídrico, se midió la cantidad de solución acuosa de ácido clorhídrico requerida para la neutralización, y se determinó la cantidad de amina remanente. A partir del volumen de la solución acuosa de ácido clorhídrico requerido para la neutralización, se determinó la concentración de grupos isocianato de acuerdo con la siguiente fórmula:

25

$$\text{Concentración de grupos isocianato (\% en peso)} = A \times 42,02/D$$

A: grupos isocianato (mol) contenidos en la muestra usada para esta medición

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

30

B: cantidad (ml) de solución acuosa 0,5 N de ácido clorhídrico requerida en la medición del blanco

C: cantidad (ml) de solución acuosa 0,5 N de ácido clorhídrico requerida en esta medición

f: título de la solución acuosa de ácido clorhídrico

D: muestra (g) usada en esta medición

35

<Medición de la viscosidad de la solución>

Mediante la provisión de un rotor de 3° x R14 de un aparato VISCOMETER TV-22 (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.) y usando una solución (concentración: 30 % en peso) que resulta de la disolución de un poliuretano en dimetilformamida, se midió la viscosidad de la solución de una solución de poliuretano 25 °C.

40

<Método de ensayo de tracción a temperatura ambiente>

- De conformidad con la norma JIS K6301 (2010), se llevó a cabo un ensayo de tracción de una muestra de poliuretano en forma de tira que tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de aproximadamente 50 µm usando un aparato de ensayo de tracción [nombre de producto: "Tensilon UTM-III-100", fabricado por Orientec, Co. Ltd.] en unas condiciones de una distancia de fijación a fijación de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min y una temperatura de 23 °C (humedad relativa: 55 %), y se midió la deformación cuando las muestras se alargaron en un 100 % y un 300 %.

50

<Medición del peso molecular>

- En lo que respecta al peso molecular del poliuretano, se preparó una solución de dimetilacetamida para proporcionar una concentración de poliuretano de un 0,14 % en peso, y se midieron el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw), cada uno en términos de polietileno estándar, usando un aparato de GPC [nombre de producto: "HLC-8220", fabricado por Tosoh Corporation (columna: Tskgel GMH-XL x 2)].

55

<Método de evaluación de la resistencia al ácido oleico de poliuretano>

- Se aplicó una solución de poliuretano a una lámina de fluororesina (cinta de flúor NITOFLOX 900, producida por Nitto Denko Corp., grosor: 0,1 mm) por medio de un aplicador de 9,5 mil, se secó a 60 °C durante una hora y posteriormente a 100 °C durante 0,5 horas, se secó adicionalmente a 100 °C durante 0,5 horas en un estado de vacío y a 80 °C durante 15 horas, y a continuación se dejó reposar a temperatura constante y a una humedad constante de 23 °C y un 55 % de HR durante 12 horas o más, y se cortó una muestra de 3 cm x 3 cm de la película obtenida, se cargó en un vial de vidrio que tenía un volumen de 250 ml y que contenía 50 ml de un disolvente de ensayo, y se dejó reposar en un baño de temperatura constante a 80 °C en atmósfera de nitrógeno durante 16 horas. Después del ensayo, se limpiaron ligeramente la parte delantera y trasera de la muestra con un paño de

65

papel y, llevando a cabo una medición de peso, se calculó el porcentaje de aumento de peso desde antes del ensayo. Una proporción de cambio de peso cercana a un 0 % indica que la resistencia al ácido oleico es buena.

<Método de evaluación de resistencia al etanol de poliuretano>

5 Se preparó una película de uretano mediante el mismo método que se ha descrito anteriormente en <Método de evaluación de la resistencia al ácido oleico de poliuretano>, y se cortó una muestra de película de uretano de 3 cm x 3 cm. Después de medir el peso de la muestra con una balanza de precisión, la muestra se cargó en una placa de Petri hecha de vidrio que tenía un diámetro interior de 10 cmφ y que contenía 50 ml de un disolvente de ensayo y se sumergió en el disolvente a una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C durante 1 hora. Después del ensayo, se sacó la muestra y se limpió ligeramente con un paño de papel y, llevando a cabo una medición de peso, se calculó el porcentaje de aumento de peso desde antes del ensayo. Una proporción de cambio de peso cercana a un 0 % indica que la resistencia al etanol es buena.

15 <Método de evaluación de resistencia al acetato de etilo de poliuretano>

Se preparó una película de uretano mediante el mismo método que se ha descrito anteriormente en <Método de evaluación de la resistencia al ácido oleico de poliuretano>, y se cortó una muestra de película de uretano de 3 cm x 3 cm. Después de medir el peso de la muestra con una balanza de precisión, la muestra se cargó en una placa de Petri hecha de vidrio que tenía un diámetro interior de 10 cmφ y que contenía 50 ml de acetato de etilo como el disolvente de ensayo y se sumergió en el disolvente a una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C durante 20 minutos. Después del ensayo, se sacó la muestra y se limpió ligeramente con un paño de papel y, llevando a cabo una medición de peso usando una balanza de precisión, se calculó la proporción de cambio de peso (aumento del porcentaje) desde antes del ensayo. Una proporción de cambio de peso cercana a un 0 % indica que la resistencia al acetato de etilo es buena.

<Materiales de partida usados>

Los materiales de partida usados para la producción del policarbonatodiol y el poliuretano en este Ejemplo son los que siguen a continuación.

1,4-Butanodiol (en lo sucesivo en el presente documento, denominado en ocasiones simplemente 1,4BD): producido por Mitsubishi Chemical Corporation

1,10-Decanodiol (en lo sucesivo en el presente documento, denominado en ocasiones simplemente 1,10DD): producido por Hokoku Corporation

35 Carbonato de difenilo (en lo sucesivo en el presente documento, denominado en ocasiones simplemente DPC): producido por Mitsubishi Chemical Corporation

Tetrahidrato de acetato de magnesio: producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano (en lo sucesivo en el presente documento, denominado en ocasiones simplemente "H12MDI"): producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

40 Fosfito de triisooctilo (en lo sucesivo en el presente documento, denominado en ocasiones simplemente "TiOP"): producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

NEOSTANN U-830: producido por Nitto Kasei Co., Ltd.

Tolueno deshidratado: producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

45 N,N-dimetilformamida deshidratada (en lo sucesivo en el presente documento, denominada en ocasiones simplemente "DMF deshidratada"): producida por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Isoforonadiamina (en lo sucesivo en el presente documento, denominada en ocasiones simplemente "IPDA"): producida por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

Morfolina: producida por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

50 [Ejemplo 1]

<Producción y evaluación de policarbonatodiol>

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 cargaron 1,4BD, 1,10DD que tenía un contenido de derivado de aldehído de un 0,05 % en peso, DPC, y una solución acuosa de tetrahidrato de acetato de magnesio (concentración: 8,4 g/l) como materiales de partida cada uno en la cantidad que se muestra en la Tabla 1. Después de purgar con gas nitrógeno, los contenidos se calentaron y se disolvieron con agitación aumentando la temperatura interna a 160 °C. Después de eso, la presión se redujo a 24 kPa durante 2 minutos, y a continuación se produjo un policarbonatodiol (PCD) mediante una reacción de transesterificación durante 90 minutos con retirada de fenol fuera del sistema. La reacción se continuó por reducción de la presión a 9,3 kPa durante 90 minutos y además a 0,7 kPa durante 30 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de transesterificación durante 120 minutos aumentando la temperatura interna a 170 °C con retirada de fenol y dihidroxocompuestos sin reaccionar fuera del sistema, mediante lo cual se obtuvo un policarbonatodiol. Las propiedades del policarbonatodiol obtenido y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 2]

<Producción y evaluación de policarbonatodiol>

- 5 Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1, antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó 1,10DD a 160 °C en aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.
- 10 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 3]

- 15 <Producción y evaluación de policarbonatodiol>

Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1, antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó 1,10DD a 120 °C con burbujeo de aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.

20 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

- 25 [Ejemplo 4]

<Producción y evaluación de policarbonatodiol>

30 Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1, antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó 1,10DD a 140 °C con burbujeo de aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.

35 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo 5]

<Producción y evaluación de policarbonatodiol>

40 Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1, antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó 1,10DD a 140 °C con burbujeo de aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.

45 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 1]

- 50 <Producción y evaluación de policarbonatodiol>

Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1, antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó 1,10DD a 160 °C con burbujeo de aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.

60 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Ejemplo Comparativo 2]

<Producción y evaluación de policarbonatodiol>

- 65 Se sintetizó un policarbonatodiol siguiendo completamente el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto en que en el Ejemplo 1 antes de cargar 1,10DD como material de partida en el matraz separable de vidrio de 5 l, se calentó

## ES 2 809 201 T3

1,10DD a 160 °C con burbujeo de aire para oxidar parte de 1,10DD a 1-hidroxi-10-decanal y a continuación se cargó en el matraz separable como material de partida del policarbonatodiol.

5 El contenido del derivado de aldehído (incluyendo 1-hidroxi-10-decanal) en 1,10DD, las propiedades del policarbonatodiol obtenido, y los resultados de la evaluación de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Materiales de partida de PCD	1,4BD [g]	1002,7	1002,7	716,2	716,2	716,2	716,2	716,2
	1,10DD [g]	425,7	425,7	305,1	306,0	306,8	304,0	306,8
	DPC [g]	2771,7	2771,7	1979,8	1979,8	1979,8	1979,8	1979,8
	Solución acuosa de catalizador [ml]	6,9	6,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Contenido de derivado de aldehído en 1,10DD [% en peso]		0,05	0,15	0,30	0,50	0,90	2,35	1,10
Aspecto		sólido de color blanco	sólido de color amarillo claro	sólido de color amarillo claro				
APHA		25	30	35	45	70	90	100
Peso molecular promedio en número		2740	3030	2960	2820	2850	3680	2760
Contenido de fenol [% en peso]		0,03	0,06	0,09	0,07	0,11	0,17	0,08
Grupo fenoxi terminal [%]		no detectado	no detectado					
Contenido de derivado de aldehído [% en peso]		0,01	0,02	0,04	0,06	0,09	0,19	0,11
Propiedades físicas de PCD								

De acuerdo con Tabla 1, en comparación con los Ejemplos 1 a 5 donde el contenido de derivado de aldehído en el 1,10-decanodiol como material de partida en el momento de la producción de un policarbonatodiol es de un 0,01 a un 1,0 % en peso, en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 donde el policarbonatodiol se produce usando 1,10-decanodiol que tiene un contenido de derivado de aldehído que excede de un 1,0 % en peso, como se observa partir del valor de APHA en la Tabla 1, el tono de color de PCD es malo. Además, dado que el contenido de fenol que permanece en el policarbonatodiol del Ejemplo Comparativo 1 es elevado en comparación con los Ejemplos 1 y 2, se entiende que la reactividad de la polimerización en el momento de la producción de un policarbonatodiol es mayor en los Ejemplos 1 y 2 que en el Ejemplo Comparativo 1.

<Producción y evaluación de poliuretano>

Con el fin de retirar el fenol contenido en cada uno de los policarbonatodiolos obtenidos en los Ejemplos 1, 3, 4 y 5 y en el Ejemplo Comparativo 2, la solución se alimentó a un aparato de destilación de película delgada con un caudal de 20 g/min y se sometió a destilación de película delgada (temperatura: de 180 a 190 °C, presión: de 40 a 67 Pa). Como aparato de destilación de película delgada, se usó un aparato de destilación molecular, modelo MS-300, fabricado por Sibata Scientific Technology Ltd., equipado con un condensador interno que tenía un diámetro de 50 mm, una altura de 200 mm y un área de 0,0314 m<sup>2</sup> y una camisa.

Usando cada uno de los policarbonatodiolos de los Ejemplos 1, 3, 4 y 5 sometidos a destilación de película delgada mediante el método anterior, se produjo un poliuretano específico mediante la siguiente operación.

(Reacción de prepolimerización)

Se cargó un matraz separable que se había provisto en el mismo con un termopar y un tubo de refrigeración con 96,5 g del policarbonatodiol (sometido a destilación de película delgada) que se ha descrito en el Ejemplo 1 calentado previamente a 80 °C, y el matraz se sumergió en un baño de aceite a 60 °C. Después de eso, se añadieron 17,1 g de H12MDI y 0,3 g de TiOP como retardante de reacción, y la temperatura en el matraz se aumentó a 80 °C durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba a 60 rpm. Después de aumentar la temperatura a 80 °C, se añadieron 7,4 mg (46,6 ppm en peso con respecto al peso total de policarbonatodiol e isocianato) de NEOSTANN U-830 como catalizador de formación de uretano y cuando se estableció la generación de calor, la temperatura del baño de aceite se aumentó a 100 °C, seguido de agitación durante aproximadamente otras 2 horas. Se analizó la concentración de los grupos isocianato, y se confirmó que el grupo isocianato se había consumido en una cantidad teórica.

(Reacción de prolongación de cadena)

Después de diluir 107,6 g del prepolímero obtenido con 11,5 g de tolueno deshidratado, se añadieron 248,4 g de DMF deshidratada, y el matraz se sumergió en un baño de aceite a 55 °C para disolver el prepolímero mientras se agitaba a aproximadamente 200 rpm. Se analizó la concentración de los grupos isocianato en la solución de prepolímero y, después de eso, el matraz se sumergió en un baño de aceite ajustado a 35 °C. Posteriormente, se añadieron 4,3 g de IPDA, que es la cantidad requerida calculada a partir del isocianato remanente, en partes mientras se agitaba a 150 rpm. Después de agitar durante aproximadamente 1 hora, se añadieron 0,4 g de morfina como terminador de cadena, y el sistema se agitó durante un periodo adicional de 1 hora para obtener una solución de poliuretano que tenía una viscosidad de 156 Pa·s y un peso molecular promedio en peso de 180.000. Las propiedades de este poliuretano y la evaluación de los resultados de las propiedades físicas se muestran en la Tabla 2.

Se llevó a cabo la producción de un poliuretano mediante el uso de cada uno de los policarbonatodiolos de los Ejemplos 3, 4 y 5 sometidos a destilación de película delgada empleando exactamente las mismas condiciones y método que en el método de producción de poliuretano indicado anteriormente para obtener un poliuretano excepto en que se cargó el policarbonatodiol usado y se cambió la cantidad de carga de cada material de partida a la cantidad de carga que se muestra en la Tabla 2. Las propiedades de este poliuretano y las propiedades físicas del mismo se muestran en la Tabla 2.

(Reacción de prepolimerización del Ejemplo Comparativo 2)

Se cargó un matraz separable que se había provisto en el mismo con un termopar y un tubo de refrigeración con 90,3 g del policarbonatodiol (sometido a destilación de película delgada) que se ha descrito en el Ejemplo Comparativo 2 calentado previamente a 80 °C, y el matraz se sumergió en un baño de aceite a 60 °C. Después de eso, se añadieron 16,0 g de H12MDI y 0,3 g de TiOP como retardante de reacción, y la temperatura en el matraz se aumentó a 80 °C durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera de nitrógeno mientras se agitaba a 60 rpm. Después de aumentar la temperatura a 80 °C, se añadieron 8,0 mg (46,6 ppm en peso con respecto al peso total de policarbonatodiol e isocianato) de NEOSTANN U-830 como catalizador de formación de uretano. Varios minutos después de la adición del catalizador, se produjo una gelificación y dado que no se pudo llevar a cabo la agitación a 60 rpm, se detuvo la reacción.

[Tabla 2]

Tabla 2

	PCD usado	Ejemplo 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Peso molecular de PCD después de destilación de película delgada	2990	3210	3070	3010
Reacción de prepolimerización	PCD (g)	96,5	93,3	93,8	94,3
	H 12MDI (g)	17,1	15,5	16,4	16,7
	TiOP (g)	0,33	0,33	0,34	0,33
	U-830 (g)	0,0074	0,0084	0,0087	0,0068
Reacción de prolongación de cadena	Prepolímero (g)	107,6	102,4	99,8	98,0
	IPDA (g)	4,3	4,0	4,4	4,2
	Tolueno (g)	11,5	10,6	11,6	10,2
	DMF (g)	248,4	236,8	234,1	226,9
	Morfolina (g)	0,43	0,42	0,47	0,46
Solución de poliuretano	Viscosidad de la solución [Pa·s/25 °C]	156	164	175	156
	Peso molecular promedio en peso en términos de poliestireno	180.000	178.000	183.000	180.000
Propiedades físicas, etc. de poliuretano	100 % M (23 °C) [MPa]	3,3	3,2	3,4	3,4
	300 % M (23 °C) [MPa]	14,7	13,2	14,2	14,0
	Proporción de cambio de peso, resistencia al ácido oleico [%]	34	34	34	34
	Proporción de cambio de peso, resistencia al etanol [%]	18	17	18	18
	Proporción de cambio de peso, resistencia al acetato de etilo [%]	182	198	186	191

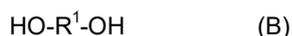
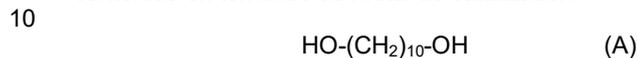
5

De acuerdo con Tabla 2, en el caso de PCD producido usando 1,10-decanodiol que tiene un contenido de derivado de aldehído de un 0,01 a un 1,0 % en peso, la formación de uretano transcurre sin problemas y las propiedades físicas del poliuretano obtenido son básicamente las mismas independientemente del contenido de derivado de aldehído. Por otra parte, en el caso de PCD producido usando 1,10-decanodiol que tiene un contenido de aldehído que excede de un 1,0 % en peso, se produce gelificación en el momento de la producción de uretano, y se entiende que este material no se puede usar como material de partida de uretano.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un policarbonatodiol, que comprende someter un compuesto representado por la siguiente fórmula (A) que contiene de un 0,01 a un 1,0 % en peso de un derivado de aldehído, un compuesto representado por la siguiente fórmula (B), y un compuesto de carbonato a policondensación mediante una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador para producir un policarbonatodiol que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000 medido como se indica en la descripción, donde la cantidad del catalizador que queda en el policarbonatodiol es de 100 ppm en peso o menos como contenido en términos de metal de catalizador:



15 (donde en la fórmula (B),  $\text{R}^1$  representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, donde el compuesto de fórmula (A) no está incluido por la fórmula (B)).

2. El método para la producción de un policarbonatodiol de acuerdo con la reivindicación 1, donde el átomo de carbono en la cadena principal de  $\text{R}^1$  en la fórmula (B) es un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

20 3. El método para la producción de un policarbonatodiol de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la fórmula (B) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol.

25 4. Un policarbonatodiol, que comprende una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la siguiente fórmula (A) y una unidad estructural obtenida a partir de un compuesto representado por la siguiente fórmula (B), donde el policarbonatodiol tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5000 medido como se indica en la descripción y contiene de un 0,001 a un 0,10 % en peso de un derivado de aldehído, donde la cantidad del catalizador que queda en el policarbonatodiol es de 100 ppm en peso o menos como contenido en términos de metal de catalizador:



(donde en la fórmula (B),  $\text{R}^1$  representa un grupo alquileo divalente sustituido o sin sustituir que tiene un número de carbonos de 3 a 20, donde el compuesto de fórmula (A) no está incluido por la fórmula (B)).

40 5. El policarbonatodiol de acuerdo con la reivindicación 4, donde el átomo de carbono en la cadena principal de  $\text{R}^1$  en la fórmula (B) es un átomo de carbono primario, secundario o terciario.

6. El policarbonatodiol de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, donde la fórmula (B) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol.

45 7. Un poliuretano obtenido usando el policarbonatodiol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

8. Un cuero artificial o un cuero sintético, que se produce usando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7.

50 9. Un material de revestimiento o un agente de revestimiento, que se produce usando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7.

10. Una fibra elástica que se produce usando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7.

55 11. Un material de revestimiento de poliuretano acuoso que se produce usando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7.

12. Un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo, que se produce usando el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 7.

60 13. Una composición de polímero curable con rayo de energía activa que se obtiene usando el policarbonatodiol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.