

		(19) 일본국특허청(JP) (12) 공개특허공보(A)		(11) 특허출원공개 소화64-24830	
(51) INT. CL. <sup>4</sup>	식별번호	특허청내 정리번호		(43) 공개 소화64년(1989) 1월 26일	
C 08 G	63/62	NPY	6904-4J		
	18/44	NDW	7602-4J		
C 09 D	3/72	PHQ	7224-4J		
C 09 J	3/16	JFB	6681-4J	심사청구 미청구	발명의 수 1 (전5항)
(54) 발명의 명칭	폴리카보네이트디올의 제조방법				
	(21) 특허출원 소화 62-180100 (22) 출원일 소화 62(1987년) 7월 21일				
(72) 발명자	아오야마 신리	일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 후나미초 1초메 1반치 도아고세이카가쿠코교 가부시기가이샤 겐쿠조나이 (青山 真理)			
(72) 발명자	오쿠무라 마나비 (奥村 学)	상 동			
(72) 발명자	요시다 테라오 (吉田 照雄)	상 동			
(71) 출원인	도아고세이카가쿠코교 가부시기가이샤 (東亜合成化学工業株式会社)	일본국 도쿄도 미나토쿠 니시신바시 1초메 14반 1고 (日本国東京都港区西新橋 1丁目 14番 1号)			

## 명 세 서

### 1. 발명의 명칭

폴리카보네이트디올의 제조방법

### 2. 특허청구범위

폴리카보네이트디올을 물의 존재 하에 가열하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응성이 저감된 폴리카보네이트디올의 제조방법.

### 3. 발명의 상세한 설명

#### 가) 발명의 목적

##### [산업상의 이용분야]

본 발명은 엘라스토머, 접착제, 도료 외 각종 분야에서 폭넓게 이용되고 있는

폴리우레탄의 원료로서 뛰어난 성능을 가지는 저감된 우레탄화 반응성을 나타내는 폴리카보네이트디올의 제법에 관한 것이고, 본 발명에서 제조된 폴리카보네이트디올은 폴리우레탄을 사용하고 있는 업계에서 광범위하게 이용될 수 있는 것이다.

#### [종래의 기술]

폴리에스테르계 디올, 폴리에스테르계 디올등의 디올류와 디이소시아네이트의 반응에 의해 우레탄을 제조할 때에, 그 반응을 촉진시키는 요인으로서 수분, 디올 제조용 원료 및 저분자량 화합물, 주석 또는 티타늄 등을 함유하는 유기금속화합물 촉매, 알칼리, 아민 등이, 또 반응을 지연시키는 요인으로서 옥시산, 인산, p-톨루엔 술폰산 등의 산분이 알려져 있다(이와타 게이치(岩田 敬治) 저, 폴리우레탄수지 7 페이지~44 페이지).

#### [발명이 해결하고자 하는 문제점]

일반적인 엘라스토머용 폴리우레탄수지는, 소정량의 디올과 디페닐메탄 디이소시아네이트, 톨루이딘 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트를 소정 온도에서 반응시킨 후, 분쇄 등에 의해 펠릿화 후 성형가공된다. 이때, 디올과 디이소시아네이트의 반응성, 즉 우레탄화 반응성이 너무 크면 우레탄화 반응기 내에서 반응이 과하게 진행되어 반응기에서 취출하는 것이 곤란해지는 경우가 있고, 그러한 때에는 우레탄화 반응성을 저감시킬 필요가 있다. 이 우레탄화 반응성을 저감시키는 방법으로서 알려져 있는 것은 위에서 설명한 바와 같이, 유기 또는 무기의 산분(酸分)의 첨가법 뿐이다. 그러나 이들 산분을 첨가하면, 얻어진 폴리우레탄수지가 착색되어 외관을 손상시키거나, 내열성, 내한성, 내수성, 촉감 등의 소망되는 물성의 저하를 초래할 우려가 있고, 폴리우레탄수지의 본래 가지고 있는 용도에도 제한이 가해진다고 하는 문제를 발생시킨다.

본 발명은 폴리카보네이트디올이 디이소시아네이트와 반응하여 우레탄화할 때의 반응성을 저감시킬 때에, 첨가물에 의한 착색, 요소결합, 뷰렛(Biuret), 알로파네이트(Allophanate) 등의 부산물의 생성도 없고, 용이하고도 경제적으로 반응의 지연화를 가능하게 하는 방법에 대해 본 발명자들은 예의 검토를 행하였다.

#### 나) 발명의 구성

##### [문제점을 해결하기 위한 수단]

본 발명자 들은, 디이소시아네이트와 반응하여 우레탄화할 때의 반응성, 즉 우레탄화

반응성이 큰 폴리카보네이트디올을 물의 공존 하에 가열함으로써, 그 반응성을 감소시킬 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 폴리카보네이트디올을 물의 존재 하에 가열하는 것을 특징으로 하는 우레탄화 반응성이 저감된 폴리카보네이트디올의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 따르면, 첨가제에 기인하는 품질저하, 용도의 제한을 받는 일이 없는 소망의 우레탄화 반응성을 가지는 폴리카보네이트디올을 재현성 좋게 효율적이고 용이하게 제조할 수 있는 것이다.

#### ○ 제조조건

본 발명에 사용되는 폴리카보네이트디올은 제조원료, 제조방법 등으로부터의 아무런 제한도 받지 않는다. 즉, 원료로서는 탄산근(炭酸根)을 가지는 직쇄/고리형 지방족 화합물, 방향족 화합물의 어느 하나여도 좋고, 예를 들어 탄산 디메틸, 탄산 디에틸, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 탄산 디페닐 등등이며, 또 다른 원료인 디올로서는 탄소수 2~10 개 정도의 쇠(鎖)형또는 고리형 지방족 화합물 예를 들어 1, 4-부탄디올, 1,6-헥산 디올, 메틸펜탄 디올, 시클로헥산 디메탄올 등등이 일반적으로 사용된다. 이들 탄산에탄올과 디올을 가열하여 에스테르 교환, 축합시킴으로써, 분자량 500~4000 의 폴리카보네이트디올이 얻어진다(일본국 특공 소화 46-42384 호, 일본국 특개 소화 51-83693 호, 일본국 특개 소화 51-144492 호, 일본국 특개 소화 52-132096 호, 일본국 특개 소화 55-56124 호 외).

본 발명에 있어서, 가열시에 존재시키는 물은, 제조하고자 하는 폴리카보네이트디올에 직접 물을 첨가하는 것에 의해서도 또 수분을 함유하는 질소, 공기 등을 불어 넣는 등에 의해서도 공급할 수 있고, 나아가 대기 개방하에, 가열만으로도 충분히 공급할 수 있다.

존재시키는 물의 양은 폴리카보네이트디올 100 중량부에 대하여 0.01~5 중량부가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05~1 부이다. 존재하는 물의 양이 0.01 부보다 적으면, 효율적으로 우레탄화 반응성을 감소시키는 것이 곤란해지기 때문이다. 또 물의 양이 5 부 이상이 되면, 뒤에서 설명하는 탈수공정에 있어서, 보다 많은 에너지가 필요하게 되어 바람직하지 않다.