

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3985264号

(P3985264)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl.

C08G 64/30 (2006.01)

F I

C08G 64/30

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-47122 (P2002-47122)	(73) 特許権者	000230135
(22) 出願日	平成14年2月22日 (2002.2.22)		日本ポリウレタン工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-246852 (P2003-246852A)		東京都港区芝四丁目1番23号
(43) 公開日	平成15年9月5日 (2003.9.5)	(72) 発明者	小林 敏英
審査請求日	平成16年11月29日 (2004.11.29)		山口県新南陽市開成町4530番地 日本 ポリウレタン工業株式会社南陽工場内
		(72) 発明者	外山 泰則
			山口県新南陽市開成町4530番地 日本 ポリウレタン工業株式会社南陽工場内
		(72) 発明者	野津 高志
			山口県新南陽市開成町4530番地 日本 ポリウレタン工業株式会社南陽工場内
		(72) 発明者	中村 康一郎
			山口県新南陽市開成町4530番地 日本 ポリウレタン工業株式会社南陽工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エステル交換反応により得られる高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法において、高官能ポリカーボネートポリオールを得るための原料組成として、

(A) グリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体、

(B) 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、

(C) ジエチルカーボネート、

を用いることを特徴とする、

末端エチル基濃度が0.12%以下で、かつ末端アリル基濃度が0.08%以下である高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

【請求項2】

請求項1の(A)のグリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体が、エチレンオキサイド付加重合体であることを特徴とする、請求項1に記載の高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

【請求項3】

1分子中の平均水酸基数が2.1~3.5であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、高官能ポリカーボネートポリオール製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネートポリオールは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等と同様、イソシアネート化合物との反応により、硬質フォーム、軟質フォーム、塗料、接着剤、コーティング剤、エラストマー、繊維、合成皮革、インキバインダ - などに用いられるポリウレタン樹脂を製造するための原料となる有用な化合物である。

【0003】

このポリカーボネートポリオールのうち、水酸基数が2のポリカーボネートジオールについては、公知のものとして数多く知られている。しかし、架橋密度の向上を目的とした水酸基数が2を越える高官能ポリカーボネートポリオールについては、合成の難しさ等が障害となり、あまり知られていないのが現状である。

10

【0004】

例えば、特公昭57-39650号公報には、第一脂肪族トリオール(トリメチロ - ルブロパン、又はトリメチロ - ルエタン等)と脂肪族又は脂環式のジオールと芳香族カーボネートを用いエステル交換により、室温で液体であるポリカーボネートトリオールの製法が記載されているが、特開平3-220233号公報で指摘されるように、ジオールとトリオールとの混合物を芳香族カーボネートとのエステル交換により製造されたポリカーボネートポリオール中には芳香族アルコールが遊離、または結合した状態で存在するため、これをジイソシアネートとの反応に用いた場合、生成するポリウレタン樹脂は、満足する物性を得る事が出来ない事が以前より指摘されている。また、芳香族カーボネートの代わりに脂肪族カーボネートを使用する場合も同様に、末端が水酸基でない部分が残し、ポリウレタン樹脂を作成した場合、性能の低下を起こす。また、この公報において所望されるポリカーボネートポリオールを得るためには、反応過程において終始減圧し続ける必要がある。このような欠点を改良すべく特開平3-220233号公報には、ポリカーボネートジオールとトリオール化合物及び/又はテトラオール化合物とを混合し、エステル交換反応により末端基がほぼ完全に水酸基に変換されたポリカーボネートポリオールが記載されているが、ポリカーボネートジオールは合成によって得られるものであり、それをベースに多官能化反応と、段階を経て合成が行われるため、エネルギー消費量が大きく、それに伴い製造コストが高くなる。また、反応温度が200を越えた辺りから、アリル基末端化合物等の不純物が生じ易く、且つ、残存するため、これをジイソシアネートとの反応に用いた場合、生成するポリウレタンは、満足する物性が得られないことが以前より指摘されている。さらに、特開平5-9434号公報には、特定の水酸基数、数平均分子量、水酸基価を有する塗料樹脂用としてのポリカーボネートポリオールが記載されており、用いられる高官能アルコールとして、トリメチロ - ルエタン、トリメチロ - ルブロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートグリセリンが挙げられているが、この公報においても所望されるポリカーボネートポリオールを得るためには、反応過程において終始減圧し続けなければならない。

20

30

【0005】

このように、上記の公報の記載に基づいて得られる高官能ポリカーボネートポリオールは、いずれも常圧下で200を越える加温を要し、あるいは200以下でも減圧を要するという厳しい反応条件を必要とすること、同時にこの反応条件を満たすための製造コストが高くなること、さらに、200を越える高い合成温度により、アリル基末端化合物等の不純物が多くなってしまいう問題点があった。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高官能ポリカーボネートポリオールを製造するうえでの問題点となるこれらの課題を解決し、かつ、末端不純物が少ない故に機械的強度、耐熱性、耐候性、耐加水分解性、架橋性等に優れた、常温において非結晶性(具体的には、示差走査熱量分析(DSC)において、-30~50の温度範囲内で吸熱ピークが存在しない)の高官能ポリカー

50

ポネートポリオール¹の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討研究した結果、特定の化合物を選択してエステル交換反応させることにより、従来より穏和な温度条件で、常温において非結晶性の高官能ポリカーボネートポリオールを得ることにより、上記の一連の諸問題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明は、以下に示す(1)～(6)である。

(1)：エステル交換反応により得られる高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法において、高官能ポリカーボネートポリオール得るための原料組成として、(A)グリセリンのエチレンオキサイド付加重合体、(B)3-メチル-1,5-ペンタンジオール、(C)ジエチルカーボネートからなることを特徴とする、末端エチル基濃度が0.12%以下で、かつ、末端アリル基濃度が0.08%以下である高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

10

(2)：(1)の(A)グリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体が、エチレンオキサイド付加重合体であることを特徴とする、(1)に記載の高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

(3)：1分子中の平均水酸基数が2.1～3.5であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の高官能ポリカーボネートポリオールの製造方法。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0010】

後述するように、アルキレンオキサイドが付加されていないトリオールモノマー、例えば、トリメチロールプロパン(以下、“TMP”と略す)やグリセリン等を原料とした場合、所望されるエステル交換反応が進行し難い。この問題は、本発明においては(A)グリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体を用いることにより解決される。

【0011】

(A)グリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体のうち、グリセリンと付加重合されるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテルモノマーが挙げられる。これらは単品又は混合物として、公知の方法により開始剤に付加重合される。本発明においては、グリセリンと付加重合されるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、又はこれら両者の混合物が付加重合されているものが好ましく、中でもエチレンオキサイド単品が付加重合されているものがさらに好ましい。

30

【0012】

本発明の高官能ポリカーボネートポリオールを製造する際には、(B)3-メチル-1,5-ペンタンジオールを使用する。

【0013】

本発明の高官能ポリカーボネートポリオールを製造する際には、(C)ジエチルカーボネートを使用する。

40

【0014】

本発明においては、少なくとも1分子中の平均水酸基数が2.1～3.5の高官能ポリカーボネートポリオールを得ることができる。1分子中の平均水酸基数が2.1未満の場合は、本発明の意図する高官能であるという点で外れてしまうので除外される。なお、1分子中の平均水酸基数が3.5を越える高官能ポリカーボネートポリオールを得る場合には、平均水酸基数が3を越えるポリオール類又はポリオール類のアルキレンオキサイドの付加重合物を用いる必要があるが、この場合、液の結晶性や高粘度化などの点で、実用性に欠けるためあまり好ましくない。

50

【0015】

続いて、具体的な反応について説明する。本発明における反応は、公知のエステル交換反応と同様な反応メカニズムである。

【0016】

本発明においては、反応の際にエステル交換反応で用いられる触媒を用いることが好ましい。この触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、セリウム等の金属、金属アルコキシド、金属塩、金属酸化物等が挙げられる。本発明においては、アルカリ金属・アルカリ土類金属・亜鉛・チタン・鉛の、炭酸塩・カルボン酸塩・ホウ酸塩・ケイ酸塩・炭酸塩・酸化物・有機金属化合物を触媒として用いることが好ましく、中でも有機チタン化合物がさらに好ましい。

10

【0017】

触媒使用量としては、出発原料の総質量の0.0001~1%、好ましくは0.001~0.1%である。触媒量が少なすぎる場合は、反応時間が長くなるので製造効率が悪くなり、同時に、得られる高官能ポリカーボネートポリオールも着色しやすくなるので好ましくない。また、触媒量が多すぎる場合は、得られる高官能ポリカーボネートポリオールの耐水性が低下する可能性があるので好ましくない。

【0018】

本発明における高官能ポリカーボネートポリオールは、公知のエステル交換反応よりも穏和な条件で反応を進行させることができる。具体的には、反応を進行させる過程において、常圧下（即ち減圧を伴わない）で70~200の温度範囲で反応を進行させることが可能である。なお、好ましくは75~195の温度範囲で、さらに好ましくは80~190の温度範囲で反応を進行させることが好ましい。反応温度が70未満の場合、所望される反応が進行しないので好ましくない。反応温度が200を越える場合、製造条件が厳しくなることによる製造コストの上昇を招き、また、得られる高官能ポリカーボネートポリオールにおいても、アシル末端化合物等の不純物が多くなるので好ましくない。

20

【0019】

反応は常圧で行なうことができるが、反応後半に減圧下、例えば0.13kPa(1mmHg)~26.6kPa(200mmHg)で行ない、反応の進行を速めることも、本発明においては可能である。また、公知であるエステル交換反応後の脱アルコール処理の際にも、同様に減圧してこれを促進させることも可能である。

30

【0020】

反応初期は、ジアルキルカーボネートの沸点近辺、具体的には90~150の温度範囲で行い、反応が進行するにつれて、徐々に温度を上げて、更に反応を進行させる。

【0021】

生成した高官能ポリカーボネートポリオールとジアルキルカーボネートとの分離が可能な装置は、通常は蒸留塔付反応器であり、ジアルキルカーボネートを還流させながら反応を行い、反応の進行とともに生成してくる低分子の水酸基含有化合物を溜出させる。この時、溜出される低分子の水酸基含有化合物とともに、ジアルキルカーボネートが一部共沸して散逸する場合には、原料を計量して仕込む際にこの散逸量を見込むのが好ましい。実際には、ジアルキルカーボネートは、理論モル比に対して1.1~1.3倍とするのが好ましい。

40

【0022】

本発明における高官能ポリカーボネートポリオールの1分子中の平均水酸基数は、原料であるトリオール類のアルキレンオキサイド付加重合物、ジオール類、及びジアルキルカーボネートとの反応モル比を変えることにより調節することができる。

【0023】

【実施例】

以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではな

50

い。なお、例中において、特に断り書きがない場合は全て、「部」は質量部を、又、「%」は質量%を示す。

【0024】

各々の実施例で得られた高官能ポリカーボネートポリオールについて、次の項目について、以下に示す方法により測定（又は算定）を行った。75 における粘度、水酸基価、酸価、水分、色数、外観はJISK1557に規定された方法で、融点はDSC（セイコーインスツルメンツ（株）製DSC6200Rを使用。-100～100 まで10 /min で昇温）で測定し、末端エチル基濃度、及び末端アリル基濃度はNMR（バリアン製UNITY-500型、溶媒：CDCl₃）で測定した。なお、1分子中の平均水酸基数は反応に
関与したポリオール類のモル比より計算し、数平均分子量は、この計算により得た
平均水酸基数と水酸基価より算出した。 10

【0025】

実施例1 攪拌機、温度計、加熱装置、蒸留塔を組んだ反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物（「レオコンGE230」水酸基価730mg KOH/g、ライオン製）を57部、3-MPDを789部、DECを758部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125～135 の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30～40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4～10 /hr の割合で190 まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190 に保ちながら真空度を6.6～13.2 kPa/hr の減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。 20

1分子中の平均水酸基数 : 2.5 数平均分子量 : 1961 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 1460 (mm²/s)

水酸基価 : 71.5 (mg KOH/g)

酸価 : 0.01 (mg KOH/g)

水分 : 0.01 (%) 30

色数 : 10 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.08 末端アリル基濃度 (%) : 0.05

【0026】

実施例2 実施例1と同様な反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物（「レオコンGE230」）を115部、3-MPDを725部、DECを725部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125～135 の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30～40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4～10 /hr の割合で190 まで昇温した。昇温終了後、反応温度を190 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190 に保ちながら真空度を6.6～13.2 kPa/hr の減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。 40

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 : 1997 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 1548 (mm²/s)

水酸基価 : 84.3 (mg KOH/g)

酸価 : 0.01 (mg KOH/g) 50

水分 : 0.01 (%)

色数 : 10 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.10 末端アリル基濃度 (%) : 0.07

【0027】

実施例3 実施例1と同様な反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物(「レオコンGE350」水酸基価480mg KOH/g、ライオン製)を87部、3-MPDを753部、DECを723部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125 ~ 135 の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30~40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4~10 /時間の割合で190 まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190 に保ちながら真空度を6.6~13.2 kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

1分子中の平均水酸基数 : 2.5 数平均分子量 : 1908 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 1640 (mm²/s)

水酸基価 : 73.5 (mg KOH/g)

酸価 : 0.04 (mg KOH/g)

水分 : 0.01 (%)

色数 : 10 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.09 末端アリル基濃度 (%) : 0.07

【0028】

実施例4 実施例1と同様な反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物(「レオコンGE350」)を175部、3-MPDを676部、DECを676部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125 ~ 135 の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30~40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4~10 /時間の割合で190 まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190 に保ちながら真空度を6.6~13.2 kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 : 2052 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 1640 (mm²/s)

水酸基価 : 82.0 (mg KOH/g)

酸価 : 0.04 (mg KOH/g)

水分 : 0.01 (%)

色数 : 30 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.12 末端アリル基濃度 (%) : 0.03

【0029】

実施例5 実施例1と同様な反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物(「レオコンGE350」)を350部、3-MPDを533部、DECを532部、反応触

10

20

30

40

50

媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125～135の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30～40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4～10/時間の割合で190まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190に保ちながら真空度を6.6～13.2kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

10

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 : 1008 (目標 : 1000)

外観 : 常温透明液体 75における粘度 : 380 (mm²/s)

水酸基価 : 167 (mg KOH/g)

酸価 : 0.01 (mg KOH/g)

水分 : 0.01 (%)

色数 : 20 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.10 末端アリル基濃度 (%) : 0.05

【0030】

実施例6 実施例1と同様な反応装置に、グリセリンのエチレンオキサイド付加重合物(「レオコンGE230」)を460部、3-MPDを443部、DECを442部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125～135の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30～40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4～10/時間の割合で190まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190に保ちながら真空度を6.6～13.2kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下となった時点で反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

20

30

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 : 500 (目標 : 500)

外観 : 常温透明液体 75における粘度 : 153 (mm²/s)

水酸基価 : 336.8 (mg KOH/g)

酸価 : 0.03 (mg KOH/g)

水分 : 0.01 (%)

色数 : 20 (APHA No.)

融点 : -100 以下 末端エチル基濃度 (%) : 0.12 末端アリル基濃度 (%) : 0.08

【0031】

40

実施例1～6で得られた全ての高官能ポリカーボネートポリオールは、200未満かつ低沸物の除去時以外は常圧下という、穏和な条件で合成を行ったにも関わらず、末端アルキル基(該一連の実施例においては末端エチル基)及び末端アリル基がともに殆どない。結果、品質的に非常に優れた高官能ポリカーボネートポリオールを得ることができた。

【0032】

比較例1 実施例1と同様な反応装置に、TMPを67.1部、3-MPDを765部、DECを764部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125～135の温度に保ちながら、生成するエチルアルコールを留出させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30～40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4～10/時間の割合で220まで昇温を開始した。昇温終了後

50

、反応温度を220 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を220 に保ちながら真空度を6.6 ~ 13.2 kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下を目標に合成を行ったが、一方でウレタン化反応に影響するであろう末端アリル基濃度が上昇し、0.5%以上となったため、末端エチル基濃度が0.2以上であったが反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量(注) : 約1795 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 450 (mm²/s)

10

水酸基価 : 102.2 (mg KOH/g)

酸価 : 0.09 (mg KOH/g)

水分 : 0.04 (%)

色数 : 30 (APHA No.)

融点 : (未測定)

末端エチル基濃度(%) : 5.2 末端アリル基濃度(%) : 3.8 (注) 数平均分子量につき"約"と付したのは、末端が水酸基でない不純物が多く介在しているためである。

【0033】

比較例1で得られた高官能ポリカーボネートポリオールは、200 超(該例においては220)という高温条件で合成を行ったことにより、末端アルキル基(該実施例においては末端エチル基)及び末端アリル基が多く介在している。このような高官能ポリカーボネートポリオールは前述の通り不純物が多く、良好なものとは言い難い。

20

【0034】

比較例2実施例1と同様な反応装置に、TMPを67.1部、3-MPDを765部、DECを764部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125 ~ 135 の温度範囲に保ちながら、生成するエチルアルコールを留去させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30 ~ 40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4 ~ 10 /時間の割合で190 まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190 に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190 に保ちながら真空度を6.6 ~ 13.2 kPa/hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下を目標に合成を行ったが、末端エチル基濃度が目標値以上と下ならず、同条件で更に10時間反応を継続した。末端エチル基濃度が0.2%以上であったが反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

30

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量(注) : 約1713 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75 における粘度 : 340 (mm²/s)

水酸基価 : 112.2 (mg KOH/g)

40

酸価 : 0.09 (mg KOH/g)

水分 : 0.04 (%)

色数 : 30 (APHA No.)

融点 : (未測定)

末端エチル基濃度(%) : 14.2 末端アリル基濃度(%) : 0.07 (注) 数平均分子量につき"約"と付したのは、末端が水酸基でない不純物が多く介在しているためである。

【0035】

比較例3比較例2についての再現を行った。実施例1と同様な反応装置に、TMPを67.1部、3-MPDを765部、DECを764部、反応触媒としてテトラブチルチタネ

50

ートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125 ~ 135 の温度範囲に保ちながら、エチルアルコールを留去させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30 ~ 40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4 ~ 10 /時間の割合で190まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190に保ちながら真空度を6.6 ~ 13.2 kPa / hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下を目標に、比較例2と全く同じ条件により合成を行ったが、比較例2と同様、末端エチル基濃度が目標値以上と下がらず、同条件で更に10時間反応を継続した。末端エチル基濃度が0.2%以上であったが反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

10

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 (注) : 約1673 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75における粘度 : 322 (mm² / s)

水酸基価 : 116.2 (mg KOH / g)

酸価 : 0.08 (mg KOH / g)

水分 : 0.03 (%)

色数 : 20 (APHA No.)

融点 : (未測定)

末端エチル基濃度 (%) : 15.5 末端アリル基濃度 (%) : 0.08 (注) 数平均分子量につき "約" と付したのは、末端が水酸基でない不純物が多く介在しているためである。

20

【0036】

比較例2及び3で得られた高官能ポリカーボネートポリオールは、トリオールのアルキレンオキサイド付加重合物の代わりにTMPを用いたものであるが、実施例1~6と同じ雰囲気条件での合成を試みたものの、前述の通り反応が進行せず、途中で反応を中止せざるを得なかった。従って、末端アルキル基(該実施例においては末端エチル基)が多く介在している。このように、比較例2及び3で得られた高官能ポリカーボネートポリオールは不純物が多く、良好なものとは言い難い。

【0037】

30

比較例4実施例1と同様な反応装置に、グリセリンを46.0部、3-MPDを78.2部、DECを78.2部、反応触媒としてテトラブチルチタネートを0.05部仕込み、窒素気流下にて反応物を125 ~ 135 の温度範囲に保ちながら、エチルアルコールを留去させた。エチルアルコールの留出が理論生成量の30 ~ 40質量%の範囲に達したことを確認した時点で、4 ~ 10 /時間の割合で190まで昇温を開始した。昇温終了後、反応温度を190に保ちながらエチルアルコールの留出がなくなるまで反応を継続した。その後、低沸物を除去するために減圧を開始した。減圧は、反応温度を190に保ちながら真空度を6.6 ~ 13.2 kPa / hrの減圧速度で行い、最終的に1.3 kPaの圧力で5時間、反応を継続した。NMRで末端エチル基濃度がウレタン化反応に影響しないであろう0.2%以下を目標に合成を行ったが、末端エチル基濃度が目標値以上と下がらず、同条件で更に10時間反応を継続した。末端エチル基濃度が0.2%以上であったが反応を終了とし、常温において液状のポリカーボネートポリオールを得た。得られたポリカーボネートポリオールの性状を以下に示す。

40

1分子中の平均水酸基数 : 3.0 数平均分子量 (注) : 約1731 (目標: 2000)

外観 : 常温透明液体 75における粘度 : 372 (mm² / s)

水酸基価 : 110.2 (mg KOH / g)

酸価 : 0.08 (mg KOH / g)

水分 : 0.03 (%)

色数 : 30 (APHA No.)

融点 : (未測定)

50

末端エチル基濃度(%) : 13.3 末端アリル基濃度(%) : 0.07 (注) 数平均分子量につき”約”と付したのは、末端が水酸基でない不純物が多く介在しているためである。

【0038】

比較例4で得られた高官能ポリカーボネートポリオールは、トリオールのアルキレンオキサイド付加重合物の代わりにグリセリンを用いたものであるが、比較例2及び3と同様、実施例1～6と同じ雰囲気条件での合成を試みたものの、前述の通り反応が進行せず、途中で反応を中止せざるを得なかった。従って、末端アルキル基(該実施例においては末端エチル基)が多く介在している。このように、比較例4で得られた高官能ポリカーボネートポリオールは不純物が多く、良好なものとは言い難い。

10

【0039】

【発明の効果】

本発明において得られる高官能ポリカーボネートポリオールは、原料として(A) グリセリンのアルキレンオキサイド付加重合体、(B) 3-メチル-1,5-ペンタンジオール、(C) ジエチルカーボネート、を選択することにより、従来より穏和な反応条件で得ることができ、同時に、これにかかる製造コストを抑えることが可能である。また、本発明において得られる高官能ポリカーボネートポリオールは、常温下において非結晶性であり、さらに、末端アルキル基やアリル基末端化合物等の不純物が少ない。

【0040】

本発明において得られる高官能ポリカーボネートポリオールは、末端アルキル基やアリル基末端化合物等の不純物が少ないことから、例えばこれを原料としてイソシアネート化合物と反応させたポリウレタン樹脂に、優れた耐候性、耐熱性、耐水性、機械的強度、架橋性等を具備させることができるといって有用である。従って、ポリウレタン樹脂の主な用途である硬質フォーム、軟質フォーム、塗料、接着剤、コーティング剤、エラストマー、繊維、磁気テープ用バインダー、各種シール材等、種々の工業的用途に広く用いることができる。また、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、エポキシ樹脂などに強靱性、加工性などを付与するための改質材あるいはウレタンアクリレート樹脂原料としても有用である。

20

フロントページの続き

審査官 宮本 純

- (56)参考文献 特開平11-116668(JP,A)
特開平11-140176(JP,A)
特開平11-144524(JP,A)
特開2002-279827(JP,A)
特開2002-275234(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 64/00- 64/42