

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-201738

(P2014-201738A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.  
C08G 64/20 (2006.01)F1  
C08G 64/20テーマコード (参考)  
4J029

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-82158 (P2013-82158)  
(22) 出願日 平成25年4月10日 (2013.4.10)(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
(72) 発明者 草野 一直  
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号  
三菱化学株式会社内  
(72) 発明者 金森 芳和  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番  
株式会社三菱化学科学技術研究センター  
内  
Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AD01 BA07 BA10  
BD09A BF09 BF17 BF18 BF23  
BF30 HC05A JA061 JA091 JA253  
JB151 JB171 JC371 JF021 JF031  
JF041 JF413 KB01 KE02

(54) 【発明の名称】 熱安定性に優れたポリカーボネートジオールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、ポリカーボネートジオールの原料調製、重縮合反応、精製工程での着色が少なく、また熱安定性に優れたポリカーボネートジオールの製造方法に関するものである。

【解決手段】ジヒドロキシ化合物と、カーボネート化合物とを、エステル交換触媒によりエステル交換反応し、数平均分子量が250以上5500以下であるポリカーボネートジオールを製造する方法であって、

上記エステル交換反応をリン酸及び/又は亜リン酸の存在下で行い、リン酸及び亜リン酸の合計量が上記エステル交換触媒1モルに対して0.05モル倍以上0.9モル倍以下であることを特徴とするポリカーボネートジオールの製造方法。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ジヒドロキシ化合物と、カーボネート化合物とを、エステル交換触媒によりエステル交換反応し、数平均分子量が 250 以上 5500 以下であるポリカーボネートジオールを製造する方法であって、

上記エステル交換反応をリン酸及び/又は亜リン酸の存在下で行い、リン酸及び亜リン酸の合計量が上記エステル交換触媒 1 モルに対して 0.05 モル倍以上 0.9 モル倍以下であることを特徴とするポリカーボネートジオールの製造方法。

**【請求項 2】**

前記エステル交換触媒が長周期型周期表第 1 族元素（水素を除く）及び長周期型周期表第 2 族元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

10

**【請求項 3】**

前記ジヒドロキシ化合物と前記カーボネート化合物とリン酸及び/又はリン酸との混合物に前記エステル交換触媒を添加し、エステル交換反応することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

**【請求項 4】**

前記エステル交換触媒量がジヒドロキシ化合物 1 モルに対して 1  $\mu$  モル倍以上 200  $\mu$  モル倍以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

20

**【請求項 5】**

前記カーボネート化合物がジアリールカーボネートであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

**【請求項 6】**

エステル交換反応の進行に伴い、ポリカーボネートジオールの全分子鎖末端のうち、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が 10 モル% 以下になった後に、ポリカーボネートジオールに、さらにリン酸及び/又は亜リン酸を添加し、次いで精製工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートジオールの製造方法により製造されたポリカーボネートジオールであって、積分球式濁度計にて測定した濁度が 2.0 ppm 以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール。

30

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートジオールの製造方法により製造されたポリカーボネートジオールであって、JIS K0071-1(1998)に準拠して測定したハーゼン色数が、60 以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

40

**【0001】**

本発明は熱安定性に優れたポリカーボネートジオールの製造方法に関する。詳しくは、色調が良好で、更に熱安定性に優れたポリカーボネートジオールの製造方法に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

ポリカーボネートジオールは、ポリウレタンやウレタンアクリレートの原料として使用されるが、原料のポリカーボネートジオールが着色していると、このポリカーボネートジオールから製造されるポリウレタン等も着色したものとなり、商品価値が低下するため、ポリカーボネートジオールに対しても着色の低減が望まれている。また加熱により、分子

50

量上昇や組成が変化した場合、ポリウレタン等とした場合にポリウレタンの物性が変化するため、加熱によりそれらの変化がないことが望まれている。

【0003】

特許文献1には、脂肪族ポリカーボネートジオールに有機リン酸エステル化合物を添加し、熱安定化させることが提案されている。

特許文献2には、プレステッド酸またはリン酸化合物の存在下ポリカーボネートポリオールを製造することが開示されている。

【0004】

また、特許文献3には熱分解に対する安定化のために、ポリカーボネートポリオール等に抗酸化剤を添加することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭61-151263号公報

【特許文献2】特開2000-95854号公報

【特許文献3】特表2008-531801号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従前知られた技術では、ジヒドロキシ化合物をモノマー成分としてポリカーボネートジオールを製造する場合、これらのジヒドロキシ化合物は重合反応性が低いため、触媒量を多くしたり、重合温度を高くするなど過酷な条件を選択する必要があった。それゆえ、これらの条件により製造したポリカーボネートジオールは、着色したり熱安定性に劣るといった問題があった。

【0007】

また反応性の高い触媒を選択した場合、反応速度は速くなるものの、副反応により着色する問題があった。

【0008】

さらには、上述の課題を有するポリカーボネートジオールを、ポリカーボネート系ポリウレタンの原料として用いた場合には、ポリウレタン化反応時の着色や、ポリウレタンの熱安定性の低下、加熱による着色変化を引き起こすおそれがあった。

これらの課題を解決すべく、ポリカーボネートジオールの着色を低減するために重合反応の際にリン系化合物を添加する等の試みがなされているが、十分ではない。

本発明の目的は、着色が少なく、更に、熱安定性に優れたポリカーボネートジオールを効率よく製造するポリカーボネートジオールの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明を完成することに至った。

すなわち、本発明の要旨は、以下である。

[1]

ジヒドロキシ化合物と、カーボネート化合物とを、エステル交換触媒によりエステル交換反応し、数平均分子量が250以上5500以下であるポリカーボネートジオールを製造する方法であって、

上記エステル交換反応をリン酸及び/又は亜リン酸の存在下で行い、リン酸及び亜リン酸の合計量が上記エステル交換触媒1モルに対して0.05モル倍量以上0.9モル倍以下であることを特徴とするポリカーボネートジオールの製造方法。

[2]

前記エステル交換触媒が長周期型周期表第1族元素(水素を除く)及び長周期型周期表第2族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の化合物である[1]に記載の

10

20

30

40

50

ポリカーボネートジオールの製造方法。

[ 3 ]

前記ジヒドロキシ化合物と前記カーボネート化合物とリン酸及び / 又はリン酸との混合物に前記エステル交換触媒を添加し、エステル交換反応する [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

[ 4 ]

前記エステル交換触媒量がジヒドロキシ化合物 1 モルに対して 1  $\mu$  モル倍以上 200  $\mu$  モル倍以下である [ 1 ] 乃至 [ 3 ] のいずれかに記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

[ 5 ]

前記カーボネート化合物がジアリールカーボネートである [ 1 ] 乃至 [ 4 ] のいずれかに記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

[ 6 ]

エステル交換反応の進行に伴い、ポリカーボネートジオールの全分子鎖末端のうち、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が 10 モル % 以下になった後に、ポリカーボネートジオールに、さらにリン酸及び / 又は亜リン酸を添加し、次いで精製工程を有する [ 1 ] 乃至 [ 5 ] のいずれかに記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

[ 7 ]

[ 1 ] 乃至 [ 6 ] のいずれかに記載のポリカーボネートジオールの製造方法により製造されたポリカーボネートジオールであって、積分球式濁度計にて測定した濁度が 2.0 ppm 以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール。

[ 8 ]

[ 1 ] 乃至 [ 6 ] のいずれかに記載のポリカーボネートジオールの製造方法により製造されたポリカーボネートジオールであって、JIS K 0071 - 1 ( 1998 ) に準拠して測定したハーゼン色数が、60 以下であることを特徴とするポリカーボネートジオール。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法によれば、原料調製、エステル交換反応、精製工程でポリカーボネートジオールの着色を抑制することができ、更に熱安定性に優れたポリカーボネートジオールを効率よく製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、詳細に本発明の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0012】

[ 1 . ポリカーボネートジオールの製造方法 ]

本発明のポリカーボネートジオールを製造する方法は、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とを、エステル交換触媒によりエステル交換反応し、数平均分子量が 250 以上 5500 以下であるポリカーボネートジオールを製造する方法であって、

上記反応をリン酸及び / 又は亜リン酸の存在下で行い、リン酸及び亜リン酸の合計量が上記エステル交換触媒 1 モルに対して 0.05 モル倍量以上 0.9 モル倍以下であるポリカーボネートジオールの製造方法である。

【0013】

< 1 - 1 . ジヒドロキシ化合物 >

ジヒドロキシ化合物は特に限定はされないが、下記式 ( A ) で表される化合物 ( 以下「ジヒドロキシ化合物 ( A ) 」と称す場合がある。 ) を含有することが好ましい。

ジヒドロキシ化合物 ( A ) を含有するジヒドロキシ化合物を原料モノマーとしてポリカーボネートジオールを製造する場合、リン酸及び / 又は亜リン酸の存在下にエステル交換触媒によりエステル交換反応する際に、リン酸及び亜リン酸の合計量が特定量であると、

10

20

30

40

50

より着色が抑えられ、熱安定性に優れたポリカーボネートジオールとすることが可能となる。

【0014】

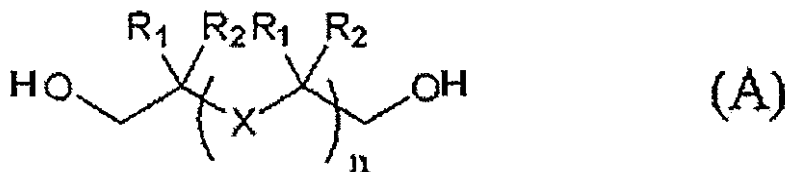
ジヒドロキシ化合物(A)の例としては、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(以下ネオペンチルグリコール、「NPG」と略記することがある)、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールおよび2-ペンチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオールなどの2,2-ジアルキル置換1,3-プロパンジオール類(以下、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール類と記載することがある。ただし、アルキル基は炭素数15以下のアルキル基である)、2,2,4,4-テトラメチル-1,5-ペンタンジオールおよび2,2,9,9-テトラメチル-1,10-デカンジオールなどのテトラアルキル置換アルキレンジオール類、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等の環状基を含むジオール類、2,2-ジフェニル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジビニル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチニル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメトキシ-1,3-プロパンジオール、ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)チオエーテル並びに2,2,4,4-テトラメチル-3-シアノ-1,5-ペンタンジオールなどが挙げられる。

10

【0015】

【化1】

20



【0016】

(上記式において、nは0または1、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に炭素数1~15のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、前記炭素数の範囲で、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはハロゲン原子またはこれらを含む置換基を有してよい。Xはヘテロ原子を含有してもよい炭素数1~15の2価の基を表す。)

30

【0017】

これらの中でも、nが0、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が炭素数1~5のアルキル基であるものが好ましい。当該構造を与える具体的な原料化合物としては、例えば、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールおよび2-ペンチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオールなどの2,2-ジアルキル置換1,3-プロパンジオール類が挙げられる。

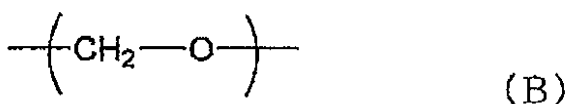
【0018】

ジヒドロキシ化合物は特に限定はされないが、下記式(B)で表される部位を有するジヒドロキシ化合物(以下「ジヒドロキシ化合物(B)」と称す場合がある。)を含有することが好ましい。

40

【0019】

【化2】



【0020】

(但し、前記式(B)で表される部位が-CH<sub>2</sub>-O-Hの一部である場合を除く。)

50

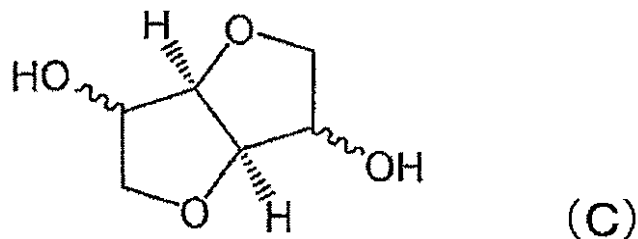
ジヒドロキシ化合物 (B) を含有するジヒドロキシ化合物を原料モノマーとしてポリカーボネートジオールを製造する場合、リン酸及び/又は亜リン酸の存在下にエステル交換触媒によりエステル交換反応する際に、リン酸及び亜リン酸の合計量が特定量であると、より着色が抑えられ、熱安定性に優れたポリカーボネートジオールとすることが可能となる。

【0021】

ジヒドロキシ化合物 (B) としてより具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのオキシアリキレングリコール類、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチル-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロポキシ)フェニル)フルオレン等、側鎖に芳香族基を有し、主鎖に芳香族基に結合したエーテル基を有する化合物、環状エーテル構造を有する化合物が挙げられる。また、環状エーテル構造を有する化合物のなかでも、環状エーテル構造を複数有する化合物がより好ましく、環状エーテル構造を2つ有する化合物が更に好ましい。環状エーテル構造を有する化合物としては、特に下記式 (C) で表されるジヒドロキシ化合物に代表される無水糖アルコールが好ましい。これらは得られるポリカーボネートジオールの要求性能に応じて、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0022】

【化3】



【0023】

これらのジヒドロキシ化合物のうち、芳香環構造を有しないジヒドロキシ化合物を用いることがポリカーボネートジオールから得られるポリウレタンの耐光性の観点から好ましく、中でも植物由来の資源として豊富に存在し、容易に入手可能な種々のデンプンから製造されるソルビトールを脱水縮合して得られるイソソルビド(以下、「ISB」と略記することがある。)が、入手および製造のし易さ、硬度、耐擦性、耐光性、カーボンニュートラルの面から最も好ましい。

【0024】

本発明のポリカーボネートジオールには、本発明の効果を損なわない限り、ジヒドロキシ化合物 (A)、ジヒドロキシ化合物 (B) 以外のジヒドロキシ化合物 (他のジヒドロキシ化合物と称する場合がある) を用いてもよい。他のジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオールおよび1,20-エイコサンジオール等の直鎖状の末端ジオール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレング

10

20

30

40

50

リコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのエーテル基を有するジオール類、ビスヒドロキシエチルチオエーテルなどのチオエーテルジオール類、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール等の分岐鎖を有するジオール類、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、4,4-ジシクロヘキシルジメチルメタンジオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサン、イソソルビド、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフラン、4,4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノールおよび4,4'-イソプロピリデンビス(2,2'-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン)等の環状基が分子内にあるジオール類、ジエタノールアミンおよびN-メチルジエタノールアミン等の含窒素ジオール類並びにビス(ヒドロキシエチル)スルヒド等の含硫黄ジオール類等を挙げることができる。これらのジオールは単独で(B)成分として用いても、または複数組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0025】

##### <1-2.カーボネート化合物>

使用可能なカーボネート化合物としては、本発明の効果を損なわない限り限定されないが、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、またはアルキレンカーボネートが挙げられる。このうち反応性の観点からジアリールカーボネートが好ましい。

#### 【0026】

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法に用いることができるカーボネート化合物の具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられ、ジフェニルカーボネート(以下、「DPC」と略記する場合がある。)が好ましい。

#### 【0027】

##### <1-3.原料モノマーの使用割合>

前記カーボネート化合物の使用量は、特に限定されないが、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対するモル比率で、下限が好ましくは0.35、より好ましくは0.50、さらに好ましくは0.60であり、上限は好ましくは1.00、より好ましくは0.98、さらに好ましくは0.97である。カーボネート化合物の使用量が上記上限超過では得られるポリカーボネートジオールの末端基が水酸基でないものの割合が増加したり、分子量が所定の範囲とならない場合があり、前記下限未満では所定の分子量まで重合が進行しない場合がある。

#### 【0028】

##### <1-4.エステル交換触媒>

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法では、エステル交換触媒(以下、「触媒」と称する場合がある)を用いる。

エステル交換触媒としては、一般にエステル交換能があるとされている化合物であれば制限なく用いることができる。

#### 【0029】

エステル交換触媒の例を挙げると、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の長周期型周期表第1族元素(水素を除く)の化合物;マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の長周期型周期表第2族元素の化合物;チタン、ジルコニウム等の長周期型周期表第4族元素の化合物;ハフニウム等の長周期型周期表第5族元素の化合物;コバルト等の長周期型周期表第9族元素の化合物;亜鉛等の長周期型周期表第12族元素の化合物;アルミニウム等の長周期型周期表第13族元素の化合物;ゲルマニウム、スズ、鉛等の長周期型周期表第14族元素の化合物;アンチモン、ビスマス等の長周期型周期表第15族元素の化合物;ランタン、セリウム、ユーロピウム、イッテルビウム等ランタニド系金属の化合物等が挙げられる。これらのうち、エステル交換反応速度を高めるという観点から、長周期型周期表第1族元素(水素を除く)長周期型周期表第

2 族元素、長周期型周期表第 4 族元素、長周期型周期表第 5 族元素、長周期型周期表第 9 族元素、長周期型周期表第 1 2 族元素、長周期型周期表第 1 3 族元素及び長周期型周期表第 1 4 族元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の化合物が好ましく、長周期型周期表第 1 族元素（水素を除く）及び長周期型周期表第 2 族元素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素の化合物がより好ましく、長周期型周期表第 2 族元素の化合物がさらに好ましい。

【0030】

長周期型周期表第 1 族元素（水素を除く）の化合物の中でも、リチウム、カリウム、ナトリウムの化合物が好ましく、リチウム、ナトリウムの化合物がより好ましく、ナトリウムの化合物がさらに好ましい。長周期型周期表第 2 族元素の化合物の中でも、マグネシウム、カルシウム、バリウムの化合物が好ましく、カルシウム、マグネシウムの化合物がより好ましく、マグネシウムの化合物がさらに好ましい。これらの金属化合物は主に、水酸化物や塩等として使用される。塩として使用される場合の塩の例としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物等のハロゲン化物塩；酢酸塩、ギ酸塩、安息香酸塩等のカルボン酸塩；メタンスルホン酸やトルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸塩；燐酸塩や燐酸水素塩、燐酸二水素塩等の燐含有の塩；アセチルアセトナート塩；等が挙げられる。触媒金属は、さらにメトキシドやエトキシドの様なアルコキシドとして用いることもできる。

10

【0031】

これらのうち、好ましくは、長周期型周期表第 2 族元素から選ばれた少なくとも 1 種の金属の酢酸塩や硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、ハロゲン化物、アルコキシドが用いられ、より好ましくは長周期型周期表第 2 族元素の酢酸塩や炭酸塩、水酸化物が用いられ、さらに好ましくはマグネシウム、カルシウムの酢酸塩や炭酸塩、水酸化物が用いられ、特に好ましくはマグネシウム、カルシウムの酢酸塩が用いられ、最も好ましくは酢酸マグネシウムが用いられる。

20

【0032】

触媒の使用量は、通常、用いた全ジヒドロキシ化合物 1 モル当たり、通常 1  $\mu$  モル倍以上 200  $\mu$  モル倍以下であり、下限は好ましくは 5  $\mu$  モル倍、より好ましくは 10  $\mu$  モル倍、さらにこのましくは 15  $\mu$  モル倍である。上限は好ましくは 100  $\mu$  モル倍、より好ましくは 70  $\mu$  モル倍、さらに好ましくは 50  $\mu$  モル倍である。触媒の使用量が少なすぎると、十分な重合活性が得られず重合反応の進行が遅くなるため、所望の分子量のポリカーボネートジオールが得られにくく、生産効率が低下するだけでなく、原料モノマーが重合反応の間、未反応のまま系中に存在する時間が長くなるため、色調の悪化を招く場合がある。また、副生するモノヒドロキシ化合物とともに留出するモノマー量が増加し、結果的に原料原単位の悪化や、その回収のため余分なエネルギーが必要となる可能性があり、更には、複数のジヒドロキシ化合物を用いた共重合の場合には、原料として用いたモノマーの組成比と製品ポリカーボネートジオール中の構成モノマー単位の組成比が変わってしまう原因となることがある。反対に触媒の使用量が多すぎると、エステル交換反応後に過度に多くの触媒が残存し、ポリカーボネートジオールが白濁したり、加熱により着色しやすくなったりする場合がある。またポリウレタンを製造する際には反応を阻害したり、反応を過度に促進したりする場合がある。

30

40

【0033】

このため、ポリカーボネートジオール中に残存する触媒量は、特に限定されないが、触媒金属換算の含有量として 0.1 ppm 以上が好ましく、より好ましくは 0.5 ppm 以上、さらに好ましくは 1 ppm 以上、特に好ましくは 2 ppm 以上、最も好ましくは 3 ppm 以上である。また 100 ppm 以下が好ましく、より好ましくは 50 ppm 以下、さらに好ましくは 30 ppm 以下、特に好ましくは 20 ppm 以下、最も好ましくは 10 ppm 以下である。

【0034】

< 1 - 5 . 分子量・分子量分布 >

50

本発明の製造方法により製造するポリカーボネートジオールの核磁気共鳴法 (NMR) から求めた数平均分子量 (Mn) の下限は 250 であり、好ましくは 500、より好ましくは 750 である。一方、上限は 5,500 であり、好ましくは 4,500、より好ましくは 3,500、さらに好ましくは 3,000 である。ポリカーボネートジオールの Mn が前記下限未満では、ウレタンとした際に柔軟性が十分に得られない場合がある。一方前記上限超過では粘度が上がり、ポリウレタン化の際のハンドリングを損なう可能性がある。

#### 【0035】

##### < 1 - 6 . 分子鎖末端 >

本発明の製造法により製造するポリカーボネートジオールの分子鎖末端は主に水酸基である。しかしながら、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物との反応で得られるポリカーボネートジオールの場合には、不純物として一部分子鎖末端が水酸基ではないものが存在する可能性がある。その具体例としては、分子鎖末端がアルキルオキシ基又はアリーロキシ基のものであり、多くはカーボネート化合物由来の構造である。

10

#### 【0036】

例えば、カーボネート化合物としてジフェニルカーボネートを使用した場合はアリーロキシ基としてフェノキシ基 (PhO-)、ジメチルカーボネートを使用した場合はアルキルオキシ基としてメトキシ基 (MeO-)、ジエチルカーボネートを使用した場合はエトキシ基 (EtO-)、エチレンカーボネートを使用した場合はヒドロキシエトキシ基 (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) が分子鎖末端として残存する場合がある (ここで、Ph はフェニル基を表し、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表す)。

20

#### 【0037】

前記ポリカーボネートジオールの分子鎖末端は、全末端数に対して、ジヒドロキシ化合物に由来する末端数の合計の数の割合が、好ましくは 90 モル% 以上、より好ましくは 95 モル% 以上、さらに好ましくは 97 モル% 以上、特に好ましくは 99 モル% 以上である。上記範囲にすることにより、ポリウレタンとしたときに所望の分子量とすることが容易となり、物性バランスに優れたポリウレタンの原料となることが可能となる。

又、ポリカーボネートジオールの分子鎖末端がカーボネート化合物に由来する末端基の数の割合は、全末端数に対して、好ましくは 10 モル% 以下、より好ましくは 5 モル% 以下、さらに好ましくは 3 モル% 以下、特に好ましくは 1 モル% 以下である。

30

#### 【0038】

前記ポリカーボネートジオールの水酸基価は、下限は好ましくは 20 mg - KOH / g、より好ましくは 25 mg - KOH / g、さらに好ましくは 30 mg - KOH / g、最も好ましくは 35 mg - KOH / g である。また、上限は好ましくは 450 mg - KOH / g、より好ましくは 230 mg - KOH / g、さらに好ましくは 150 mg - KOH / g である。水酸基価が上記下限未満では、粘度が高くなりすぎポリウレタン化の際のハンドリングが困難となる場合があり、上記上限超過ではポリウレタンとした時に柔軟性や低温特性などの物性が不足する場合がある。

#### 【0039】

##### < 1 - 7 . リン酸、亜リン酸 >

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法では、エステル交換触媒をリン酸及び/又は亜リン酸の存在下で行う。リン酸及び亜リン酸の合計量は、エステル交換触媒 1 モルに対して、0.05 モル倍以上 0.9 モル倍以下である。合計量の上限は好ましくは 0.7 モル倍、より好ましくは 0.5 モル倍、さらに好ましくは 0.3 モル倍であり、下限は好ましくは 0.07 モル倍、より好ましくは 0.1 モル倍、さらに好ましくは 0.2 モル倍である。リン酸及び亜リン酸の合計量が上記上限を超える場合には、エステル交換反応での反応性が低下する場合がある。また上記下限未満では、着色抑制効果が低く、ポリカーボネートジオールが着色してしまう可能性がある。

40

#### 【0040】

リン酸及び/又は亜リン酸をエステル交換反応系に含有させた後に、エステル交換触媒

50

を添加することが好ましい。すなわち、前記ジヒドロキシ化合物と前記カーボネート化合物とリン酸及び／又はリン酸との混合物とした後に、エステル交換触媒を添加することが好ましい。例えば、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物を加熱溶解し、混合物とする際、エステル交換触媒が存在しなくてもエステル交換反応が進行する場合があります、とりわけカーボネート化合物がジフェニルカーボネートであれば、エステル交換反応の進行が顕著である。加えて、混合物の保持時間が長い場合、着色しやすくなる。その場合、該混合物中にエステル交換触媒が存在しなくてもリン酸及び／又は亜リン酸が存在することにより、エステル交換反応が抑制され、着色が少なく、品質の安定したポリカーボネートジオールとすることが可能となる。

#### 【0041】

エステル交換反応の進行に伴い、生成するポリカーボネートジオールの全分子鎖末端のうち、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が減少する。そして、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が、全分子鎖末端基量に対して、10モル%以下になった後に、リン酸及び／又は亜リン酸をエステル交換触媒1モルに対して好ましくは0.1モル倍以上50モル倍以下、さらに添加することが好ましい。リン酸及び／又は亜リン酸の添加時期は、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が、5モル%以下がより好ましく、3%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。

#### 【0042】

リン酸及び／又は亜リン酸の添加量の下限はエステル交換触媒1モルに対してより好ましくは0.3モル倍、さらに好ましくは0.4モル倍、とりわけ好ましくは0.5モル倍、特に好ましくは0.6モル倍、最も好ましくは0.7モル倍である。上限はより好ましくは10モル倍、さらに好ましくは5モル倍、とりわけ好ましくは3モル倍、特に好ましくは2モル倍、最も好ましくは1.5モル倍である。前記範囲内であることにより、エステル交換触媒を効率よく失活させることが可能となる。そのため、エステル交換反応後に残存モノマー類の除去や分子量調整を行う場合において、加熱による着色や分子量等の変化がなく、品質の安定したポリカーボネートジオールを製造することが可能となる。

#### 【0043】

カーボネート化合物に由来する末端基の割合が、全末端基量に対して、10モル%以下になった後にリン酸及び／又は亜リン酸を添加する場合、ポリカーボネートジオール製造に使用したエステル交換触媒1モルに対して好ましくは0.1モル倍以上50モル倍以上反応装置に添加する。添加の条件は室温でも行う事ができるが、加熱処理するとその効果がより効率的である。この加熱処理の温度は、特に限定はされないが、上限が好ましくは150、より好ましくは120、さらに好ましくは100であり、下限は、好ましくは50、より好ましくは60、さらに好ましくは70である。これより低い温度の場合は、効果の発現が不十分な場合がある。一方、150を超える温度では、得られたポリカーボネートジオールが熱により着色する可能性がある。

リン酸及び／又は亜リン酸と反応させる時間は特に限定するものではないが、通常0.1～5時間である。

#### 【0044】

リン酸及び／又は亜リン酸を含有することで、原料調製やエステル交換反応中の加熱による色調悪化を抑制することができ、さらにリン酸及び／又は亜リン酸を添加してエステル交換触媒を失活させることでその後の加熱による着色や分子量、組成変化を抑えることができる。中でもポリカーボネートジオールの色調悪化抑制、ポリウレタン化の際の反応性や色調への影響が少ない等の観点からリン酸がより好ましい。

#### 【0045】

<1-8.濁度>

本発明の製造方法で製造されたポリカーボネートジオールの濁度は、三菱化学株式会社製積分球式濁度計PT-200にて、10mmのセルにポリカーボネートジオールの50%塩化メチレン溶液を入れ、予め装置に設定されているポリスチレン検量線を使用して測定された値として、2.0ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1.0pp

10

20

30

40

50

m以下、特に好ましくは0.5ppm以下である。濁度が2.0ppmより大きいと、ポリカーボネートジオールを原料として得られるポリウレタンの透明性悪化を招いて商品価値を低下させたり、機械的物性を低下させたりすることがある。濁りは主に、触媒成分の凝集・析出、添加剤の凝集・析出、溶解度の低い環状オリゴマー等の生成が原因と考えられ、濁度を2.0ppm以下にするためには、ポリカーボネートジオール製造時の触媒、添加剤の種類や量の選択、熱履歴、エステル交換反応中およびエステル交換反応終了後のモノヒドロキシ化合物の濃度や未反応モノマーの濃度を総合的に制御する必要がある。例えば、触媒自体のポリカーボネートジオールへの溶解度が低いと触媒の析出が起こり易くなり、濃度が高いと析出を助長する。一方、溶解度に劣る環状オリゴマーの生成を抑制するためには、モノマーであるジヒドロキシ化合物の選択や組合せも重要である。例えば、ホモポリマーの場合、環状オリゴマーが生成しやすい傾向にあるが、共重合にすることにより、安定な環状構造を取り難くなり、濁度が下がる傾向にある。また、ポリカーボネートジオール製造時の温度が高いと、熱力学的に環状オリゴマーが生成し易くなるため、重合温度を低下させることは有効である。但し、低下させすぎると生産性に支障が出たり、過度に時間がかかって、色調の悪化を招いたり、濁度の悪化を招いたりする場合がある。

10

20

30

40

50

#### 【0046】

##### <1-9. A P H A 値>

本発明の製造方法で製造されたポリカーボネートジオールの色は、ハーゼン色数（JIS - K 0 0 7 1 - 1 : 1 9 9 8 に準拠）で表した場合の値（以下「A P H A 値」と表記する。）で60以下であることが好ましく、50以下がより好ましく、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは20以下である。A P H A 値が60を越えると、ポリカーボネートジオールを原料として得られるポリウレタンの色調が悪化し、商品価値を低下させたり、熱安定性が悪くなったりする。A P H A 値を60以下にするためには、ポリカーボネートジオール製造時の触媒、添加剤の種類や量の選択、熱履歴、エステル交換反応中およびエステル交換反応終了後のモノヒドロキシ化合物の濃度や未反応モノマーの濃度を総合的に制御する必要がある。また、エステル交換反応中およびエステル交換反応終了後の遮光も効果的である。また、ポリカーボネートジオールの分子量の設定やモノマーであるジヒドロキシ化合物種の選定も重要である。特にアルコール性水酸基を有する脂肪族ジヒドロキシ化合物を原料とするポリカーボネートジオールは、ポリウレタンに加工した場合に、柔軟性や耐水性、耐光性等の種々の優れた性能を示すが、芳香族ジヒドロキシ化合物を原料とした場合より熱履歴や触媒による着色が著しくなる傾向にあり、A P H A 値を60以下にするのは容易ではない。

#### 【0047】

##### <1-10. 残存モノマー類等>

原料として例えばジフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート化合物を使用した場合、ポリカーボネートジオール製造中にフェノール類が副生する。フェノール類は一官能性化合物なので、例えば、該ポリカーボネートジオールを原料としてポリウレタンを製造する場合には、フェノール類が反応の阻害因子となる可能性がある上、フェノール類によって形成されたウレタン結合は、その結合力が弱いために、その後の工程等で熱によって解離してしまい、イソシアネートやフェノール類が再生し、不具合を起こす可能性がある。また、フェノール類は刺激性物質でもあるため、ポリカーボネートジオール中のフェノール類の残存量は、少ない方が好ましい。具体的にはポリカーボネートジオールに対する重量比として好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは300ppm以下、中でも100ppm以下であることが好ましい。ポリカーボネートジオール中のフェノール類を低減するためには、後述するようにポリカーボネートジオールのエステル交換反応の圧力を絶対圧力として1kPa以下の高真空としたり、ポリカーボネートジオールのエステル交換反応後に薄膜蒸留等の精製工程を行うことが有効である。

#### 【0048】

ポリカーボネートジオール中には、製造時の原料として使用したカーボネート化合物が

残存することがある。ポリカーボネートジオール中のカーボネート化合物の残存量は限定されるものではないが、少ないほうが好ましく、ポリカーボネートジオールに対する重量比として上限が好ましくは5重量%、より好ましくは3重量%、さらに好ましくは1重量%である。ポリカーボネートジオールのカーボネート化合物含有量が多すぎるとポリウレタン化の際の反応を阻害する場合がある。一方、その下限は特に制限はないが、好ましくは0.1重量%、より好ましくは0.01重量%、さらに好ましくは0重量%である。

#### 【0049】

ポリカーボネートジオールには、製造時に使用したジヒドロキシ化合物が残存する場合がある。ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物の残存量は、限定されるものではないが、少ないほうが好ましく、ポリカーボネートジオールに対する重量比として1重量%以下が好ましく、より好ましくは0.1重量%以下であり、さらに好ましくは0.05重量%以下である。ポリカーボネートジオール中のジヒドロキシ化合物の残存量が多いと、ポリウレタンとした際のソフトセグメント部位の分子長が不足し、所望の物性が得られない場合がある。

10

#### 【0050】

ポリカーボネートジオール中には、製造の際に副生した環状のカーボネート（環状オリゴマー）を含有する場合がある。例えばジヒドロキシ化合物（A）として2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールを用いた場合、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソラン-2-オンもしくはさらにこれらが2分子ないしそれ以上で環状カーボネートとなったものなどが生成してポリカーボネートジオール中に含まれる場合がある。これらの化合物は、ポリウレタン化反応においては副反応をもたらす可能性があり、また濁りの原因となるため、ポリカーボネートジオールのエステル交換反応の圧力を絶対圧力として1kPa以下の高真空にしたり、ポリカーボネートジオールの合成後に薄膜蒸留等を行ったりしてできる限り除去しておくことが好ましい。ポリカーボネートジオール中に含まれるこれら環状カーボネートの含有量は、限定されないが、ポリカーボネートジオールに対する重量比として好ましくは3重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。

20

#### 【0051】

##### < 1-11. 反応温度 >

エステル交換反応の際の反応温度は、実用的な反応速度が得られる温度であれば任意に採用することが出来る。通常反応温度の下限は70℃であることが好ましく、100℃であることがより好ましく、130℃であることがさらに好ましい。反応温度の上限は、通常は250℃であることが好ましく、230℃であることがより好ましく、200℃であることがさらに好ましい。反応温度の上限を前記の値とすることにより、得られるポリカーボネートジオールが着色したり、エーテル構造が生成するなどの品質上の問題が生じるのを防ぐことができる。

30

#### 【0052】

さらには、ポリカーボネートジオールを製造するエステル交換反応の全工程を通じて反応温度を180℃以下とすることが好ましく、170℃以下とすることがより好ましく、160℃以下とすることがさらに好ましい。上記全工程を通じて反応温度を180℃以下とすることにより、条件によって着色し易くなるのを防ぐことができる。

40

#### 【0053】

##### < 1-12. 反応中のヒドロキシアリアル量 >

ポリカーボネートジオールは通常反応中の溶液に含まれるフェノール等のヒドロキシアリアル含有量を45重量%以下にすることが好ましく、30重量%以下にすることがより好ましく、20重量%以下にすることがさらに好ましい。

#### 【0054】

特に、エステル交換反応の全工程を通じて反応中の溶液に含まれるフェノール類の含有量を前記上限以下に維持することが好ましい。前記上限以下にすることにより、エステル交換反応時の高温条件下においてフェノール類の量を制限することができ、着色しにくく

50

なる。

なお、フェノール類の含有量を上限値以下とする方法としては、例えば、反応初期から減圧下で反応を行い、生成したフェノール類を留去することなどが挙げられる。

【0055】

また、前記フェノール類の含有量は、例えば、反応器から反応溶液の一部を一定時間おきに抜き取り、それをNMR、および液体クロマトグラフィーで定量することにより測定することができる。

【0056】

< 1 - 13 . 反応圧力 >

反応は常圧で行なうこともできるが、エステル交換反応は平衡反応であり、生成する軽沸成分を系外に留去することで反応を生成系に偏らせることができる。従って、通常、反応後半には、減圧条件を採用して軽沸成分を留去しながら反応することが好ましい。

10

【0057】

または、反応の途中から徐々に圧力を下げて生成する軽沸成分を留去しながら反応させていくことも可能である。特に反応の終期において減圧度を高めて反応を行うと、副生したモノアルコール、フェノール類および環状カーボネートなどを留去することができるので好ましい。

この際の反応終了時の反応圧力は、上限が、10 kPaであることが好ましく、5 kPaであることがより好ましく、1 kPaであることがさらに好ましい。これら軽沸成分の留出を効果的に行うために、反応系へ、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガスを流通しながら該反応を行うこともできる。

20

【0058】

エステル交換反応の際に低沸のジヒドロキシ化合物やカーボネート化合物を使用する場合は、反応初期はジヒドロキシ化合物やカーボネート化合物の沸点近辺で反応を行い、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、という方法も採用可能である。この場合、反応初期に未反応のカーボネート化合物の留去を防ぐことができるので好ましい。

さらにこれら原料の留去を防ぐ意味で、反応器に還流管をつけて、ジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物を還流させながら反応を行うことも可能であり、この場合、仕込んだ原料が失われず試剤の量比を正確に合わせることが出来るので好ましい。

30

【0059】

< 1 - 14 . 反応方式 >

エステル交換反応は、バッチ式または連続式に行うことができるが、本発明では製品の安定性等から連続式で行うことが好ましい。使用する装置は、槽型、管型および塔型のいずれの形式であってもよく、各種の攪拌翼を具備した公知の重合槽等を使用することができる。装置昇温中の雰囲気は特に制限はないが、製品の品質の観点から、窒素ガス等の不活性ガス中、常圧または減圧下で行われるのが好ましい。

【0060】

< 1 - 15 . 精製工程 >

前記ポリカーボネートジオールにリン酸及び/又は亜リン酸を添加し、次いで精製工程を有することが好ましい。精製工程とはポリカーボネートジオール生成物中の原料ジヒドロキシ化合物、原料カーボネート化合物、副生する軽沸の環状カーボネート、カーボネート化合物から副生するアルコール類、フェノール類および添加した触媒などを除去する目的で精製する工程であり、例えば、減圧蒸留、水蒸気蒸留および薄膜蒸留などが挙げられ、中でも薄膜蒸留が効果的である。

40

【0061】

薄膜蒸留条件としては特に制限はないが、薄膜蒸留時の温度は、上限が250 °Cであることが好ましく、200 °Cであることが好ましい。また、下限が120 °Cであることが好ましく、150 °Cであることがより好ましい。

薄膜蒸留時の温度の下限を前記の値とすることにより、軽沸成分の除去効果が十分とな

50

る。また、上限を250 とすることにより、薄膜蒸留後に得られるポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。

【0062】

薄膜蒸留時の圧力は、上限が500 Paであることが好ましく、150 Paであることがより好ましく、50 Paであることが更に好ましい。薄膜蒸留時の圧力を前記上限値以下とすることにより、軽沸成分の除去効果が十分に得られる。

また、薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの保温の温度は、上限が250 であることが好ましく、150 であることがより好ましい。また、下限が80 であることが好ましく、120 であることがより好ましい。

【0063】

薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの保温の温度を前記下限以上とすることにより、薄膜蒸留直前のポリカーボネートジオールの流動性が低下するのを防ぐことができる。一方、上限以下とすることにより、薄膜蒸留後に得られるポリカーボネートジオールが着色するのを防ぐことができる。

また、水溶性の不純物を除くために、水、アルカリ性水、酸性水およびキレート剤溶解溶液などで洗浄してもよい。その場合水に溶解させる化合物は任意に選択できる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

以下において、各物性値の評価方法は下記の通りである。

[評価方法：ポリカーボネートジオール]

【0065】

< NMRによるフェノキシ基量、ジヒドロキシ化合物含有量及びフェノール含有量の定量とポリカーボネートジオールの数平均分子量の測定 >

ポリカーボネートジオールをCDCl<sub>3</sub>に溶解し、400 MHz <sup>1</sup>H-NMR（日本電子株式会社製AL-400）を測定し、各成分のシグナル位置より、フェノキシ基、ジヒドロキシ化合物、フェノールを同定し、積分値より各々の含有量を算出した。その際の検出下限界は、サンプル全体の重量に対するフェノールの重量として100 ppm、ジヒドロキシ化合物は0.1重量%である。またフェノキシ基の割合は、フェノキシ基の1プロトン分の積分値と末端全体の1プロトン分の積分値の比から求めており、フェノキシ基の検出下限界は末端全体に対して0.1%である。またポリカーボネートの積分値より、ポリカーボネートジオールの数平均分子量を算出した。

各積分値は以下のケミカルシフトに従い算出した。なお、ケミカルシフト値は組成により若干異なる場合があるので、その場合は積分値の取り方を適宜変更する場合がある。

【0066】

[組成分析（ISB/1,6-ヘキサジオール共重合ポリカーボネートジオール）]

前記<sup>1</sup>H-NMRにより、以下ケミカルシフト値の積分値を取得した。尚、1,6ヘキサジオールは「16HD」と略記する場合がある。

5.207 ~ 4.973 ppmの積分値 = a

4.697 ~ 4.599 ppmの積分値 = b

4.599 ~ 4.464 ppmの積分値 = c

3.686 ~ 3.501 ppmの積分値 = d

2.764 ~ 2.717 ppmの積分値 = e

1.493 ~ 1.295 ppmの積分値 = f

ISBに由来する鎖末端の構造は2種存在し、それぞれを「ISB末端1」、「ISB末端2」とする。また末端以外のポリカーボネートジオール中のISB由来構造部分を「ISB中」とする。同様に16HDに関して、「16HD末端」「16HD中」とする。それぞれのプロトン数を考慮し、以下の式によりそれぞれの数を計算する。

(ISB)末端1 = b - e

10

20

30

40

50

( I S B ) 中 = c - ( I S B ) 末端 1  
 ( I S B ) 末端 2 = a - ( I S B ) 末端 1 - ( I S B ) 中 × 2  
 ( 1 6 H D ) 末端 = ( d - e - ( I S B ) 末端 1 ) ÷ 2  
 ( 1 6 H D ) 中 = ( f - ( 1 6 H D ) 末端 × 4 ) ÷ 4  
**【 0 0 6 7 】**

〔組成分析 ( N P G / 1 6 H D 共重合ポリカーボネートジオール ) 〕

前記 <sup>1</sup>H - N M R により、以下ケミカルシフト値の積分値を取った。

4 . 2 5 ~ 4 . 0 5 p p m の積分値 = g  
 4 . 0 5 ~ 3 . 8 7 p p m の積分値 = h  
 3 . 7 0 ~ 3 . 5 7 p p m の積分値 = i  
 3 . 4 1 ~ 3 . 3 0 p p m の積分値 = j  
 1 . 1 5 ~ 1 . 1 2 p p m の積分値 = k

10

N P G に由来する末端を「 N P G 末端」とする。また末端以外のポリカーボネートポリオール中の N P G 由来構造部分を「 N P G 中」とする。同様に 1 6 H D に関して、「 1 6 H D 末端」「 1 6 H D 中」とする。それぞれのプロトン数を考慮し、以下の式によりそれぞれの数を計算する。

N P G 末端 = j ÷ 2

N P G 中 = ( h - j ) ÷ 4

1 6 H D 末端 = i ÷ 2

1 6 H D 中 = ( g - 1 6 H D 末端 × 2 - k ÷ 6 × 4 ) ÷ 4

20

**【 0 0 6 8 】**

< 液体クロマトグラフィー ( 以下、「 L C 」と略称で記載する場合がある。 ) によるポリカーボネートジオール中の I S B 量の定量分析 >

1 0 m L メスフラスコにポリカーボネートジオール 1 g を精秤し、アセトニトリルを加えて 1 0 m L に定容した。その溶液を 1 0 0 μ L 採取し、純水を 9 0 0 μ L 加えてポリカーボネートジオールを析出させ、析出したポリカーボネートジオールをろ過にて除去した。ろ過後の溶液を用いて L C による定量分析にて測定した。

**【 0 0 6 9 】**

( 分析条件 )

カラム : S y n e r g i 4 μ m H y d r o - R P 2 5 0 m m L × 4 . 6 m m I . D .

30

注入量 : 5 0 μ L

溶離液 : 0 . 1 % ぎ酸水溶液

流速 : 0 . 8 m L / m i n

カラム温度 : 4 0

検出器 : R I

**【 0 0 7 0 】**

< L C によるポリカーボネートジオール中の N P G 量、ネオペンチルカーボネート ( N P C ) 量の定量分析 >

1 0 m L メスフラスコにポリカーボネートジオール 1 g を精秤し、アセトニトリルを加えて 1 0 m L に定容した。その溶液を 1 0 0 μ L 採取し、純水を 9 0 0 μ L 加えてポリカーボネートジオールを析出させ、析出したポリカーボネートジオールをろ過にて除去した。ろ過後の溶液を用いて L C による定量分析にて測定した。

40

**【 0 0 7 1 】**

( 分析条件 )

カラム : C A D E N Z A C D - C 1 8 3 μ m 2 5 0 m m × 4 . 6 m m I . D .

注入量 : 5 0 μ L

溶離液 : 水 / アセトニトリル = 9 5 / 5 ( 容積比 )

流速 : 0 . 8 m L / m i n

カラム温度 : 4 0

50

検出器：R I

【0072】

< LCによるポリカーボネートジオール中のジフェニルカーボネート、フェノール量の定量分析 >

10 mLメスフラスコにポリカーボネートジオール1 gを精秤し、アセトニトリルを加えて10 mLに定容した。その溶液を用いてLCによる定量分析にて測定した。

【0073】

(分析条件)

カラム：CAPCELL PAK 3 μm 75 mm L x 4.6 mm I.D. MG

溶離液：水/アセトニトリル = 95/5 ~ 0/100 (容積比)

流速：1.0 mL/min

カラム温度：40

検出器：UV

【0074】

< A P H A 値 >

J I S K 0 0 7 1 - 1 ( 1 9 9 8 ) に準拠して、比色管に入れた標準液と比較して測定した。試薬は色度標準液1000度(1 mg Pt/mL)(キシダ化学)を使用した。またA P H A 5 0 までは5刻みで溶液を調整し判定した。

【0075】

< 濁度 >

三菱化学株式会社製積分球式濁度計PT-200にて、10 mmのセルにポリカーボネートジオールの50%塩化メチレン溶液を入れ、予め装置に設定されているポリスチレン検量線を使用して測定した。

【0076】

< 金属量の分析 >

ポリカーボネートジオール0.1 gを精秤し、4 gのアセトニトリルに溶解した後、20 gの純水を加えてポリカーボネートジオールを析出させ、析出したポリカーボネートジオールをろ過にて除去した。そしてろ過後の溶液を純水で所定濃度まで希釈し、金属イオン濃度をイオンクロマトグラフィーで分析した。なお、溶媒として使用するアセトニトリルの金属イオン濃度をブランク値として測定し、溶媒分の金属イオン濃度を差し引いた値をポリカーボネートジオールの触媒金属イオン濃度とした。更に、該金属イオン濃度分析より、長周期型周期表第1族元素(水素を除く)及び長周期型周期表第2族元素を抽出し、該元素の合計含有モル濃度を産出した。尚、測定条件は以下の表1に示す通りである。

【0077】

【表1】

表1

	カチオン
分析装置	日本ダイオネクス社「DX-320」
分離カラム	IonPac CS12A
ガードカラム	IonPac CG12A
流量	1.0mL/min
注入量	1.5mL
圧力	960~990psi
OVEN TEMP	35°C
サブレッサー	CSRS 電流値:60mA
溶離液	20mmol/L メタンスルホン酸

【0078】

< リン酸、亜リン酸量の分析 >

ポリカーボネートジオール1 gを精秤し、10 mLのアセトニトリルに溶解した後、純水を滴下して100 mLに定容後、析出したポリカーボネートジオールをろ過にて除去した。ろ過後の溶液のリン酸、亜リン酸をイオンクロマトグラフィーで分析した。なお、溶

10

20

30

40

50

媒として使用するアセトニトリルのリン酸、亜リン酸濃度をブランク値として測定し、溶媒分のリン酸、亜リン酸濃度を差し引いた値をポリカーボネートジオールのリン酸、亜リン酸濃度とした。測定条件は以下の表 2 に示す通りである。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

表 2

	アニオン
分析装置	日本ダイオネクス社「DX-500」
分離カラム	IonPac AS12A
ガードカラム	IonPac AG12A
流量	1.5mL/min
注入量	0.5mL
圧力	960~990psi
OVEN TEMP	35°C
サプレッサー	ASRS 電流値:50mA
溶離液	2.7mMNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +0.3mMNaHCO <sub>3</sub>

10

【 0 0 8 0 】

< リン原子量の分析 >

ポリカーボネートジオール 1 g を精秤し、89%硫酸 10 mL を加え、高温ホットプレートにて 200 から 400 になるまで加熱を行った。室温まで冷却後、69%硝酸を 1 mL 添加し、再び高温ホットプレートにて 200 から 400 になるまで加熱を行った。硝酸添加、加熱の操作を分解液が透明になるまで繰り返した。室温まで冷却後、上記で得られた液を使用して ICP-OES Vista-Pro (Agilent 社製) で定量し、ポリカーボネート中のリン原子のモル濃度を算出した。

20

【 0 0 8 1 】

< 薄膜蒸留装置 >

直径 50 mm、高さ 200 mm、面積 0.0314 m<sup>2</sup> の内部コンデンサー、ジャケット付きの柴田科学株式会社製、分子蒸留装置 MS-300 特型を使用した。

【 0 0 8 2 】

[ 実施例 1 ]

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに 1,6-ヘキサジオール (16HD) : 404.3 g、イソソルビド (ISB) : 500.0 g、ジフェニルカーボネート : 1095.6 g、酢酸マグネシウム 4 水和物水溶液 : 7.0 mL (濃度 : 8.4 g/L、酢酸マグネシウム 4 水和物 : 59 mg)、亜リン酸 0.0104 g を入れ、次いで、5 L ガラス製セパラブルフラスコの気相部を窒素ガスにより置換した。まず、内温を 160 まで昇温して内容物を加熱溶解させた。内容物が溶解したら 5 分間で圧力を 21 kPa まで下げ、160、21 kPa で 150 分間反応した。そして、280 分かけて圧力を 0.40 kPa まで下げた後、60 分間かけて温度を 170 まで上げつつ、フェノール及び未反応のジヒドロキシ化合物を留出させ除きながら反応した。尚、酢酸マグネシウムはエステル交換触媒である。

30

【 0 0 8 3 】

( 亜リン酸添加 )

前記反応中のポリカーボネートジオールにおける全分子鎖末端のうち、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が、NMR にて未検出になったことを確認後に、亜リン酸 0.0122 g を更に前記反応中のポリカーボネートジオールに添加しポリカーボネートジオールを得た。反応結果は表 3 に記載した。

40

【 0 0 8 4 】

[ 比較例 1 ]

5 L ガラス製セパラブルフラスコに亜リン酸を入れなかったこと、反応中のポリカーボネートジオールに亜リン酸を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に記載した。

50

## 【 0 0 8 5 】

## [ 比較例 2 ]

5 L ガラス製セパラブルフラスコに入れる亜リン酸の量を 0 . 0 1 0 4 g より 0 . 0 2 0 7 g に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

但し、1 6 0 、 2 1 k P a にて 1 5 0 分間反応したが、フェノールの留出が確認できなかったため反応途中で反応を終了した。

## 【 0 0 8 6 】

## [ 比較例 3 ]

5 L ガラス製セパラブルフラスコに酢酸マグネシウム 4 水和物水溶液を入れず、亜リン酸の量を 0 . 0 1 0 4 g より 0 . 2 0 7 5 g に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

但し、1 6 0 、 2 1 k P a にて 1 8 0 分間反応したが、フェノールの留出が確認できなかったため反応途中で反応を終了した。

## 【 0 0 8 7 】

## [ 実施例 2 ]

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 3 L ガラス製セパラブルフラスコにネオペンチルグリコール ( N P G ) : 3 4 3 . 4 g、ジフェニルカーボネート : 1 0 4 6 . 8 g、8 5 w t % リン酸 0 . 0 0 1 3 g を入れ、3 L ガラス製セパラブルフラスコの気相部を窒素ガスにより置換した。内温を 1 4 0 に昇温後、1 4 0 で 2 0 時間加熱した。

その後、1 , 6 - ヘキサンジオール ( 1 6 H D ) : 2 5 9 . 8 g、酢酸マグネシウム 4 水和物水溶液 : 2 . 8 m L ( 濃度 : 8 . 4 g / L、酢酸マグネシウム 4 水和物 : 2 4 m g ) を 3 L ガラス製セパラブルフラスコに更に追加添加し、3 L ガラス製セパラブルフラスコの気相部を窒素ガスにより置換した。次いで、内温を 1 6 0 まで昇温して内容物を加熱溶解させた。内容物が溶解したら 5 分間で圧力を 2 0 k P a まで下げ、1 6 0 、 2 0 k P a で 2 0 分間反応した。そして、3 4 0 分かけて圧力を 1 . 3 k P a まで下げた後、1 6 0 で 6 0 分間フェノール及び未反応のジヒドロキシ化合物を留出させ除きながら反応した。

## 【 0 0 8 8 】

## ( リン酸添加 )

前記反応中のポリカーボネートジオールにおける全分子鎖末端のうち、カーボネート化合物に由来する末端基の割合が、N M R にて未検出になったことを確認後に、8 5 w t % リン酸 0 . 0 0 9 1 g を前記反応中のポリカーボネートジオールに添加しポリカーボネートジオールを得た。反応結果は表 3 に記載した。

## 【 0 0 8 9 】

## [ 比較例 4 ]

表 3 に記載した仕込み重量に変更し、3 L ガラス製セパラブルフラスコにリン酸を入れなかったこと、反応中のポリカーボネートジオールにリン酸を添加しなかったこと以外は、実施例 2 と同様に実施した。結果を表 3 に記載した。

## 【 0 0 9 0 】

【表3】  
表3

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	比較例4	
原料	仕込み重量	16HD	g	404.3	404.3	404.3	404.3	259.8	435.8
		ISB	g	500.0	500.0	500.0	500.0		
		NPG	g					343.4	576.1
		DPC	g	1095.6	1095.6	1095.6	1095.6	1046.8	1756.2
	ジヒドロキシ化合物比	16HD	mol%	50	50	50	50	40	40
		ISB		50	50	50	50		
		NPG						60	60
	リン酸		g	0	0	0	0	0.0011	0
	亜リン酸		g	0.0104	0	0.0207	0.2075	0	0
	触媒(酢酸マグネシウム)仕込みモル比		( $\mu\text{mol/mol-diol}$ )	40	40	40	0	20	20
リン酸と亜リン酸の合計量(モル)/触媒量(モル)		モル倍率	0.46	0	0.92		0.10	0	
ポリカーボネートジオール	収量		g	1003.2	1003.3	反応途中で反応終了	反応途中で反応終了	690.3	1177.5
	収率		%	96.7	96.7			94.5	96.1
	数平均分子量			793	875			1687	1312
	低分子量物	ISB	wt%	5.6	7.5				
		NPG	wt%					0.23	0.39
		NPC	wt%					2.4	2.0
		DPC	wt%	未検出	未検出			未検出	未検出
		フェノール	wt%	0.31	0.20			0.69	1.2
	カーボネート化合物由来末端基(フェノキシ基)量		モル比	未検出	未検出			未検出	0.1
	構造単位比	16HD由来		52	54			44	42
		ISB由来		48	46				
		NPG由来						56	58
	APHA			25	35			30	250
濁度		ppm	0.19	0.15	0.22	0.20			

10

20

## 【0091】

実施例1、比較例1の比較により、適量の亜リン酸を添加してエステル交換反応した場合、反応速度を落すことなく、APHA値の低い色調の良好なポリカーボネートジオールが製造できることがわかる。

比較例2では亜リン酸添加量が触媒量に対して多いため、触媒が失活して反応速度が遅くなり、実質的には反応できないことがわかる。

比較例3では、金属触媒を添加せずに亜リン酸の添加のみで重合しようとしたが、実質的には反応できないことがわかる。

また実施例2、比較例4の比較により、適量の亜リン酸を添加してエステル交換反応した場合、エステル交換触媒の添加が遅くなると、色調の改善効果がより顕著になることがわかる。

上記の通り、適量のリン酸又は亜リン酸を添加してエステル交換反応を行うことで、生成するポリカーボネートジオールの色調が改善されることがわかる。

## 【0092】

## [実施例3]

実施例1で得られたポリカーボネートジオールを20g/分の流量で薄膜蒸留(ジャケットオイル温度:180、圧力:0.027kPa)を行った。結果を表4に記載した。

## 【0093】

## [比較例5]

比較例2で得られたポリカーボネートジオール生成物を20g/分の流量で薄膜蒸留(ジャケットオイル温度:180、圧力:0.027kPa)を行った。結果を表4に記載した。

## 【0094】

30

40

【表4】

表4

			実施例3	比較例5
薄膜蒸留による物性変化	薄膜蒸留前	APHA	25	35
		分子量	793	875
		ISB濃度 (wt%)	5.6	7.5
		フェノール濃度 (wt%)	0.31	0.20
	薄膜蒸留後	APHA	25	45
		分子量	806	930
		ISB濃度 (wt%)	0.11	1.3
		フェノール濃度 (wt%)	0.0065	0.0049
	差異	APHA	0	10
		分子量	13	55
		ISB濃度 (wt%)	-5.5	-6.2
		フェノール濃度 (wt%)	-0.30	-0.20

10

## 【0095】

表4の結果より、適量の亜リン酸を含有したポリカーボネートジオールは、含有していない場合に比べて、薄膜蒸留のような加熱状態での分子量上昇や着色が抑えられ、また残存モノマー量もより低減することができるため、有用である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0096】

本発明のポリカーボネートジオールの製造方法によれば、原料調製、エステル交換反応、精製工程でポリカーボネートジオールの着色を抑制することができ、更に熱安定性に優れたポリカーボネートジオールとすることができる。よって、例えば、該製造方法により製造されたポリカーボネートを使用してポリウレタンを製造した場合、該ポリウレタンの色調や各物性に変化が生ずる可能性が少なく、産業上極めて有用である。

20