(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7682006号
(P7682006)

(45)発行日　令和7年5月23日(2025.5.23)

(24)登録日　令和7年5月15日(2025.5.15)

(51)国際特許分類

Ｃ０８Ｇ	*64/40*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ	64/40
Ｃ０８Ｇ	*18/44*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｇ	18/44

ＦＩ

請求項の数　6　（全16頁）

(21)出願番号　特願2021-67024(P2021-67024)
(22)出願日　令和3年4月12日(2021.4.12)
(65)公開番号　特開2022-162280(P2022-162280A)
(43)公開日　令和4年10月24日(2022.10.24)
審査請求日　令和6年1月17日(2024.1.17)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　上野 英三郎
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
旭化成株式会社内
審査官　佐藤 のぞみ

最終頁に続く

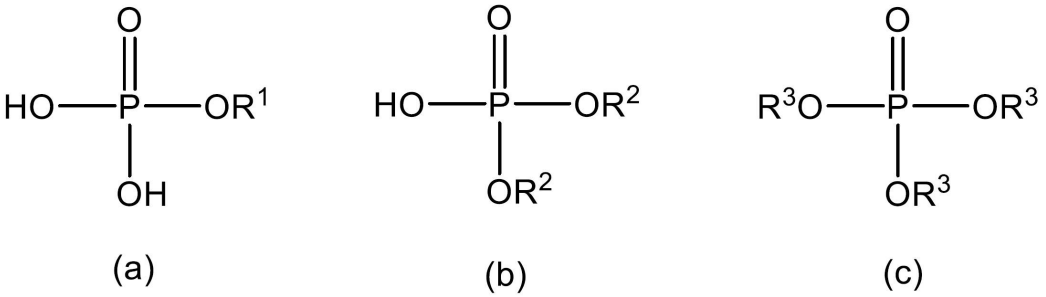
(54)【発明の名称】　ポリカーボネートジオールおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

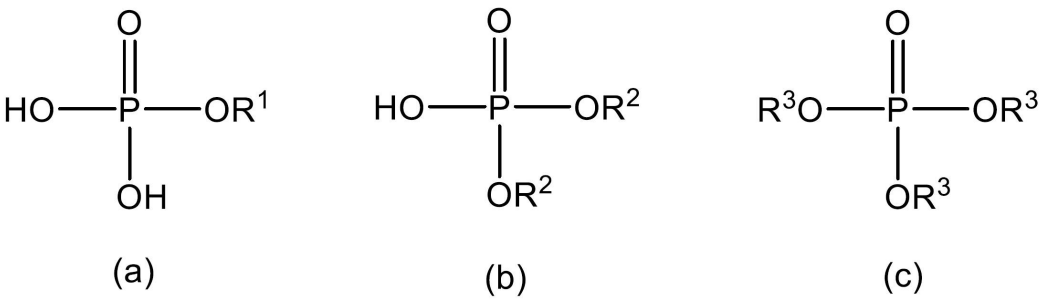
エステル交換反応触媒を用いて重合された脂肪族ポリカーボネートジオールと、
下記式（ａ）で表されるリン酸モノエステルと、
下記式（ｂ）で表されるリン酸ジエステルと、
下記式（ｃ）で表されるリン酸トリエステルと、
を混合し、加熱する工程、
を含み、
前記エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比が、０．１～５であり、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルとの質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル）
の関係を満たす、
脂肪族ポリカーボネートジオールの製造方法

【化１】



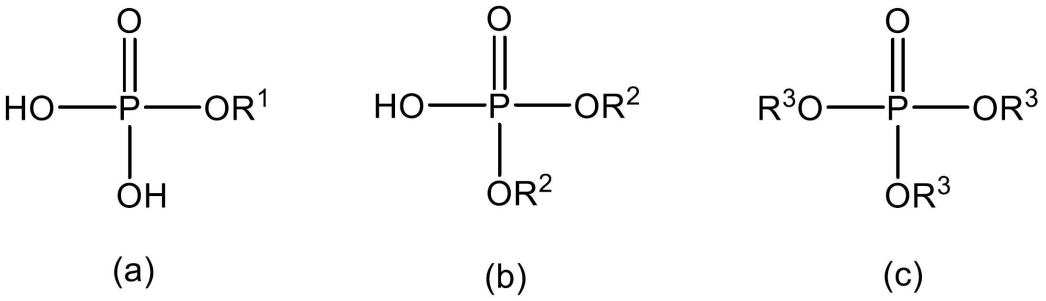
［式中、
Ｒ[1]は、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
Ｒ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
Ｒ[3]は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である］。
【請求項２】
前記混合において、リン酸を更に混合することを含み、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸との質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５：３～２５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル：リン酸）
の関係を満たす、
請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
前記混合において、前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸とを、ＳＰ値が８．０～１１．０（ｃａｌ／ｃｍ[3]）[1/2]である溶媒に溶解した溶液として混合する、
請求項２に記載の製造方法。
【請求項４】
前記加熱を、７０℃～１７０℃で１５分間～５時間実施する、
請求項１～３のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項５】
エステル交換反応触媒を用いて重合された脂肪族ポリカーボネートジオールと、
下記式（ａ）で表されるリン酸モノエステルと、
下記式（ｂ）で表されるリン酸ジエステルと、
下記式（ｃ）で表されるリン酸トリエステルと、
を含み、
前記エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比が、０．１～５であり、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルとの質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル）
の関係を満たす、
脂肪族ポリカーボネートジオール

【化２】



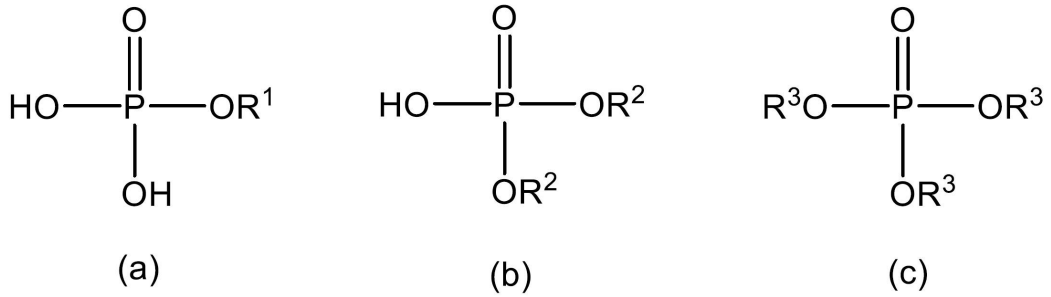
［式中、
Ｒ[1]は、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
Ｒ[2]は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
Ｒ[3]は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である］。
【請求項６】
リン酸を更に含み、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸との質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５：３～２５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル：リン酸）
の関係を満たす、
請求項５に記載の脂肪族ポリカーボネートジオール。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリカーボネートジオールおよびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ジオールとカーボネート化合物を原料として工業的にポリカーボネートジオールを製造する場合、一般的にはエステル交換反応触媒が使用される。使用されたエステル交換反応触媒は、ポリカーボネートジオール中に残存するため、そのポリカーボネートジオールをポリウレタン、熱可塑性エラストマー、ウレタン弾性繊維などの原料として用いた場合、イソシアネートとの反応を促進し、ウレタン反応を制御することは困難であった。例えば、ジフェニルメタンジイソシアネートやナフタレンジイソシアネートなどの反応性の高いイソシアネート化合物を用いた場合、ウレタン反応を制御する事は極めて困難となり、高分子量化してゲルが生成するなどの問題が発生した。これを完全に防止するには、エステル交換反応触媒を吸着剤により分離する方法があるが、工程が煩雑であり、工業的に行うには問題があった。
【０００３】
エステル交換反応触媒のウレタン反応に及ぼす影響を低減するため、種々の処理方法が開示されている。例えば、エステル交換反応触媒を用いて重合された脂肪族ポリカーボネートジオールに、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルを合わせて使用し、リン酸モノエステルおよびリン酸ジエステルを予め極性溶媒に溶解し、極性溶媒の溶液として添加することを特徴とする脂肪族ポリカーボネートジオールの製造方法が知られている（例えば、特許文献１参照）。また、原料モノマーとしてジヒドロキシ化合物とカーボネート化合物とを用いて、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応により得られ、リン酸及び／又は亜リン酸を含有するポリカーボネートジオール生成物が知られている（例えば、特許文献２参照）。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特許第４７４９０２４号
【文献】特許第６５２６９４３号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１の方法では、ウレタン反応に対するエステル交換触媒の影響を抑えることはできるが、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルの割合によっては、例えば生産から３年以上経過するとウレタン反応性が変化する場合があった。また、特許文献２の方法では、リン酸の量によっては、その腐食性により、反応器の材質が制限させる問題があった。
【０００６】
本発明は、ポリカーボネートジオールの製造に用いられるエステル交換反応触媒のウレタン化反応に及ぼす影響（すなわち、ウレタン化反応の過剰な促進）を低減させるとともに、経時的にウレタン化反応性が変化しにくいポリカーボネートジオールを供給することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、前記の課題を解決するため鋭意研究を行った結果、所定のリン化合物を所定の量及び割合で使用することによって、前記課題を解決できることを見出した。
【０００８】
すなわち、本発明は、以下の実施形態を含む。
［１］
エステル交換反応触媒を用いて重合されたポリカーボネートジオールと、
下記式（ａ）で表されるリン酸モノエステルと、
下記式（ｂ）で表されるリン酸ジエステルと、
下記式（ｃ）で表されるリン酸トリエステルと、
を混合し、加熱する工程、
を含み、
前記エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比が、０．１～５であり、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルとの質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル）
の関係を満たす、
ポリカーボネートジオールの製造方法
【化１】



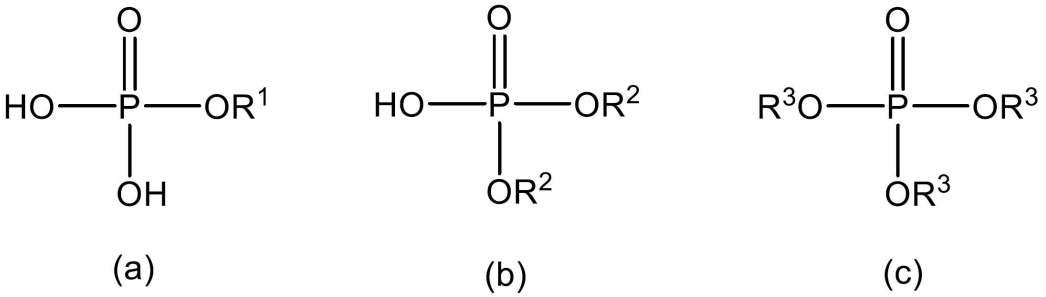
［式中、
R^1は、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、

R^2は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
R^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である］。
［２］
前記混合において、リン酸を更に混合することを含み、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸との質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５：３～２５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル：リン酸）
の関係を満たす、
［１］に記載の製造方法。
［３］
前記加熱を、７０℃～１７０℃で１５分間～５時間実施する、
［１］又は［２］に記載の製造方法。
［４］
前記混合において、前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸とを、ＳＰ値が８．０～１１．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$である溶媒に溶解した溶液として混合する、
［２］又は［３］に記載の製造方法。
［５］
エステル交換反応触媒を用いて重合されたポリカーボネートジオールと、
下記式（ａ）で表されるリン酸モノエステルと、
下記式（ｂ）で表されるリン酸ジエステルと、
下記式（ｃ）で表されるリン酸トリエステルと、
を含み、
前記エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比が、０．１～５であり、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルとの質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル）
の関係を満たす、
ポリカーボネートジオール
【化２】



［式中、
R^1は、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
R^2は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
R^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である］。
［６］

リン酸を更に含み、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルと、前記リン酸との質量比が、
５０～９０：３～２５：０．０１～５：３～２５
（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル：リン酸）
の関係を満たす、
［５］に記載のポリカーボネートジオール。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、ポリカーボネートジオールの製造に用いられるエステル交換反応触媒のウレタン化反応に及ぼす影響を低減させ、さらに経時的にウレタン化反応性が変化しにくいポリカーボネートジオールを供給することが出来る。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施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。
【００１１】
＜ポリカーボネートジオール及びその製造方法＞
本発明の一実施形態は、エステル交換反応触媒を用いて重合されたポリカーボネートジオールと、下記式（ａ）で表されるリン酸モノエステル（以下、「リン酸モノエステル（ａ）」ともいう。）と、下記式（ｂ）で表されるリン酸ジエステル（以下、「リン酸ジエステル（ｂ）」ともいう。）と、下記式（ｃ）で表されるリン酸トリエステル（以下、「リン酸トリエステル（ｃ）」ともいう。））とを混合し、加熱する工程を含み、
前記エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比が、０．１～５であり、
前記リン酸モノエステルと、前記リン酸ジエステルと、前記リン酸トリエステルとの質量比が、５０～９０：３～２５：０．０１～５（リン酸モノエステル：リン酸ジエステル：リン酸トリエステル）の関係を満たす、ポリカーボネートジオールの製造方法、及び前記方法により製造されるポリカーボネートジオールに関する。
【化３】



［式中、
R^1は、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
R^2は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、
R^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である］。
【００１２】
本実施形態の製造方法で得られたポリカーボネートジオールによれば、エステル交換反応触媒によるウレタン化反応への影響を低減させることができ、また、ウレタン化反応性が経時的に変化することを抑制することができる。
【００１３】

本明細書において、リン酸モノエステル（ａ）、リン酸ジエステル（ｂ）及びリン酸トリエステル（ｃ）をまとめて「リン酸エステル」と総称し、リン酸エステル及びその他のリン含有化合物をまとめて「リン化合物」と総称する。

【００１４】

式（ａ）～（ｃ）のＲ^{1}～Ｒ^{3}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基であり、好ましくは炭素数３～１２のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数３～８のアルキル基である。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピルリン、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ヘキシル、２－エチルヘキシル、オクチル、ラウリル、ステアリル、イソデシル等が挙げられる。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル等が挙げられる

【００１５】

本実施形態の製造方法において使用するリン酸モノエステル（ａ）と、リン酸ジエステル（ｂ）と、リン酸トリエステル（ｃ）との質量比は、５０～９０：３～２５：０．０１～５の関係を満たす。リン酸エステルが前記関係を満たすことで、エステル交換反応触媒のウレタン化反応に及ぼす影響を低減させるとともに、経時的にその効果が持続する。リン酸モノエステル（ａ）の質量比は、好ましくは６０～８５である。リン酸ジエステル（ｂ）の質量比は、好ましくは５～２０である。

【００１６】

本実施形態の製造方法では、リン酸エステルに加えて、リン酸を混合してもよい。リン酸を混合する場合、リン酸モノエステル（ａ）と、リン酸ジエステル（ｂ）と、リン酸トリエステル（ｃ）と、リン酸との質量比は、５０～９０：３～２５：０．０１～５：３～２５の関係を満たすことが好ましい。リン酸の質量比が３以上であれば、リン酸エステルと合わせてエステル交換反応触媒のウレタン化反応に及ぼす影響を効率よく低減させることが出来る。リン酸の質量比が２５以下であれば、反応器を腐食させることは少ない。リン酸の質量比は、好ましくは５～２０である。

【００１７】

エステル交換反応触媒のモル数に対する、リンのモル数の比は０．１～５であり、好ましくは０．５～３．５であり、更に好ましくは０．５～２．５である。なお、「リンのモル数」におけるリンは、リン酸エステルに由来するリンに限定されず、例えばリン酸に由来するリンも対象となる。前記比が０．１以上であれば、エステル交換反応触媒のウレタン化反応に及ぼす影響を低減できる。前記比が５以下であれば、過剰のリンによるウレタン化反応の促進を抑制できる。前記比は、下記実施例に記載の誘電結合プラズマ（ＩＣＰ）による元素分析により得られる触媒金属とリンの分析値から計算される。

【００１８】

脂肪族ポリカーボネートジオール中のエステル交換反応触媒の量は、脂肪族ポリカーボネートジオールの製造に引き続き加熱処理を行う場合は、仕込んだ触媒量を元に計算されればよく、市販のポリカーボネートジオールを用いる場合は、ポリカーボネートジオールに含まれる触媒金属量を決定して計算される。

【００１９】

リン化合物と脂肪族ポリカーボネートジオールの相溶性は必ずしもよくない。加えるリン化合物によっては、脂肪族ポリカーボネートジオール中に分散しにくく、加熱処理温度を上げる、または、加熱処理時間を長くする必要があった。予めリン化合物を溶媒に溶解または分散して添加する場合、脂肪族ポリカーボネートジオール中にリン化合物が溶解または分散しやすくなり、溶媒を使用しない場合と比較して、低い加熱処理温度で短時間処理することが可能となる。

【００２０】

使用する溶媒は、ＳＰ値（溶解度パラメータ）が８．０～１１．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$であるものが好ましい。本発明で使用する溶媒の例としては、１，４－ジオキサン、１－ブタノール、酢酸ブチル、酢酸エチル、アセトン、２－エチルヘキサノール、ジエチレングリコールモノブチルエステルなどをあげることが出来る。添加する温度が制約されにく

いという観点から、溶媒の沸点は１００℃以上であることが好ましく、１５０℃以上であればさらに好ましい。

【００２１】

ウレタン化反応に影響を与えないためには、用いる溶媒の量は少ない方が好ましい。通常、用いる溶媒の質量は、リン化合物の質量に対し０．５倍～５倍であり、好ましくは０．５倍～３倍、さらに好ましくは０．５倍～２倍である。

【００２２】

溶媒にリン化合物が分散した状態で脂肪族ポリカーボネートジオールに加えることも出来るが、リン化合物が溶媒に溶解した状態で加えたほうが、所定量のリン化合物を添加することができるとともに、リン化合物が脂肪族ポリカーボネートジオールに溶解または分散しやすいため、より好ましい。

【００２３】

本発明の脂肪族ポリカーボネートジオールの製造方法としては、脂肪族ポリカーボネートジオールの重合に引き続き、リン化合物を添加して加熱処理してもよい。あるいは、リン化合物などを添加するなどのウレタン化反応に対するエステル交換反応触媒の影響を軽減させる処置を取ることなく製造した脂肪族ポリカーボネートジオールに対し、リン化合物を加えて改めて加熱処理してもよい。

【００２４】

本実施形態の製造方法に付いて、脂肪族ポリカーボネートジオールの重合に引き続き加熱処理する方法を例として説明する。所定の重合度となった後、仕込んだエステル交換反応触媒の量を元に計算された量のリン化合物を反応器に添加し、加熱撹拌する。加熱処理温度は、７０℃～１７０℃が好ましい。必要に応じて、重合終了における温度から所定の加熱処理温度まで冷却後、リン化合物を添加する。加熱処理温度が７０℃以上であれば、加熱処理時間が長くならず経済的である。加熱温度が１７０℃以下であれば、脂肪族ポリカーボネートジオールが着色したり、加えたリン化合物が分解することも少ない。加熱処理温度が７５℃～１６０℃であれば、上記の問題が発生する可能性は低下し、７５℃～１５５℃であればさらに好ましい。加熱処理時間は、所定のウレタン化反応速度となるため必要な時間であり、加熱処理温度や処理方法により異なるが、通常は１５分間～５時間である。加熱処理時間が１５分間以上であれば処理が不十分となることが少なく、５時間以下であれば生産性に問題がない。

【００２５】

リン化合物を予め溶媒に溶解して脂肪族ポリカーボネートジオールに添加する場合、加熱処理温度を７０～１５０℃に下げて処理することが可能であり、さらに７０℃～１２５℃としても、３０分間～４時間加熱処理することで効果を発揮することが出来る。

【００２６】

加熱処理時に脂肪族ポリカーボネートジオールが着色する可能性があるため、処理容器内を窒素などの不活性ガスで置換して処理することが好ましい。

【００２７】

本発明の処理方法は特に限定されず、例えば、加熱装置と撹拌機を備えた反応器で加熱撹拌してもよいし、インラインミキサーやスタティックミキサーで連続して加熱処理してもよい。

【００２８】

本発明形態の脂肪族ポリカーボネートは、エステル交換反応触媒を用い、ジヒドロ化合物とカーボネート化合物から得られる。

【００２９】

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法で用いるジヒドロ化合物は、特に限定されないが、例えば、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－ドデカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，１３－トリデカンジオール、１，

１４－テトラデカンジオール、１，１５－ペンタデカンジオールなどの側鎖を持たないジオール；２－メチル－１、８－オクタンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１、５－ペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールなどの側鎖を持ったジオール；１，４－シクロヘキサンジメタノール、２－ビス（４－ヒドロキシシクロヘキシル）－プロパン、１，４－シクロヘキサンジオールなどの環状ジオールが挙げられる。当該ジオールは１種類又は２種類以上をジヒドロ化合物として用いてもよい。側鎖を持たないジオールから１種類又は２種類以上のジオールをジヒドロ化合物として用いて用いた場合、塗膜の耐薬品性や機械的強度が高くなるので好ましく、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－ノナンジオールから１種類又は２種類以上をジヒドロ化合物として用いた場合、より好ましい。１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールから選ばれる２種類のジオールをポリカーボネートジオールの原料として用いた場合、さらに好ましい。１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールをジヒドロ化合物として用いた場合、特に好ましい。

【００３０】

２種類以上のジオールをジヒドロ化合物として用いる場合、それらジオールの比は特に限定されないが、得られるポリカーボネートジオールが常温で液状となるように使用する原料の比を設定することが好ましい。２種のジオールを原料として用いる場合、モル比で２０／８０～８０／２０の間で仕込み量を設定することが好ましい。この範囲であれば、得られるポリカーボネートジオールが液状となる。３０／７０～７０／３０とすればさらに好ましく、４０／６０～６０／４０とすれば、０℃以下でも液状となるのでより好ましい。

【００３１】

さらに、本実施形態のポリカーボネートジオールの性能を損なわない範囲で、１分子に３以上のヒドロキシル基を持つ化合物、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどをポリカーボネートジオールの原料として用いることもできる。この１分子中に３以上のヒドロキシル基を持つ化合物をポリカーボネートジオールの原料としてあまり多く用いると、ポリカーボネートの重合反応中に架橋してゲル化が起きてしまう。したがって、１分子中に３以上のヒドロキシル基を持つ化合物をポリカーボネートジオールの原料として用いる場合であっても、当該化合物は、ポリカーボネートジオールの原料として用いるジオールのモル数に対し、０．１～５モル％にするのが好ましい。この割合は０．１～１モル％であることが、より好ましい。

【００３２】

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法で用いるカーボネート化合物は、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート；ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート；エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、１，２－プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート、１，３－ブチレンカーボネート、１，２－ペンチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートなどが挙げられる。これらの内から１種又は２種以上のカーボネートをポリカーボネートジオールの原料として用いることができる。入手のしやすさや重合反応の条件設定のしやすさの観点より、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチレンカーボネートを用いることが好ましい。

【００３３】

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法では、エステル交換反応触媒を添加する。該触媒としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム

などのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属のアルコラート、水素化物、オキシド、アミド、炭酸塩、水酸化物、窒素含有ホウ酸塩、さらに有機酸の塩基性アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が挙げられる。また、前記触媒として、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、スズ、アンチモン、タングステン、レニウム、オスミニウム、イリジウム、白金、金、タリウム、鉛、ビスマス、イッテルビウム、の金属、塩、アルコキシド、有機化合物が挙げられる。それらから１つ又は複数の触媒を選択し使用することができる。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カリウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛、イッテルビウムの金属、塩、アルコキシド、有機化合物から１つ又は複数の触媒を用いた場合、ポリカーボネートジオールの重合が良好に行われ、得られるポリカーボネートジオールを用いたウレタン反応に対する影響も少ないので好ましい。前記触媒として、チタン、イットリビウム、スズ、ジルコニウム、マグネシウムの金属、塩、アルコキシド、有機化合物を用いた場合、さらに好ましい。

【００３４】

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法は、例えば、Ｓｃｈｎｅｌｌ著、ポリマー・レビューズ第９巻、ｐ９～２０（１９９４年）に記載される種々の方法で製造することができる。

【００３５】

本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法の具体例を以下に示す。本実施形態のポリカーボネートジオールの製造方法は、特に限定されないが、例えば、２段階に分けて行うことができる。ジヒドロ化合物とカーボネート化合物とをモル比（ジヒドロ化合物：カーボネート化合物）で、例えば、２０：１～１：１０の割合で混和し、常圧又は減圧下、１００～２５０℃で１段目の反応を行う。カーボネート化合物としてジメチルカーボネートを用いる場合、生成するメタノールをジメチルカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。カーボネート化合物としてジエチルカーボネートを用いる場合、生成するエタノールをジエチルカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。また、カーボネート化合物としてエチレンカーボネートを用いる場合、生成するエチレングリコールをエチレンカーボネートとの混合物として除去して低分子量ポリカーボネートジオールを得ることができる。次いで、２段目の反応は、前記１段目の反応生成物を、減圧下、１２０～２５０℃で加熱して、未反応のジオールとカーボネートを除去するとともに、低分子量ポリカーボネートジオールを縮合させて、所定の分子量のポリカーボネートジオールを得る反応である。

【００３６】

本実施形態の製造方法で得られるポリカーボネートジオールの数平均分子量は、３００～５０００であることが好ましい。ポリカーボネートジオールの数平均分子量が３００以上であれば、得られるポリウレタンの低温特性が良好となる。ポリカーボネートジオールの数平均分子量が５０００以下であれば、塗料の構成材料として用いる場合、塗料固形分濃度などが制限されることもなく、また得られるポリウレタンの成型加工性も低下することがないので好ましい。ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、４５０～３０００であることがさらに好ましい

【実施例】

【００３７】

次に、実施例及び比較例によって、本発明を説明する。

以下の実施例は、本発明を例示するために記載するものであって、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【００３８】

以下の実施例及び比較例において示す物性値は、下記の方法で測定した。

１）ポリカーボネートジオールの反応速度
　撹拌機、冷却管、温度計を備えた１Ｌのセパラブルフラスコにポリカーボネートジオールを７５ｇ入れた。約２．５ｋＰａで減圧しながら、８０℃で３時間加熱撹拌行い、ポリカーボネートジオールを乾燥した。フラスコ内のポリカーボネートジオールの温度が８０℃であることを確認後、脂肪族ポリカーボネートジオールの２倍モル量のジフェニルメタンジイソシアネートを加えた。８０℃で３０分間反応後、イソシアネートの反応率から反応速度を測定した。
【００３９】
２）経時安定性
　ポリカーボネートジオールを容器に入れ、容器内を窒素で置換した後、密閉して５０℃の恒温機の中に４週間静置した。その後、上記１）の方法で反応速度を測定し、下記式（１）でウレタン反応速度比を求め、エステル交換触媒に対する抑制効果の安定性を表す指標とした。なお、５０℃での４週間は、室温（２３℃）での約３年に相当すると想定される。また、エステル触媒に対する抑制効果が経時的に全く変化しない場合は、式（１）の反応速度比が１となる。反応速度比が０．８５～１．１５であれば、保存時間に関わらず、ウレタン反応条件の変更が必要となることは少なく、０．９０～１．１０であればウレタン反応条件の変更は殆ど必要ない。反応速度比が０．９５～１．０５であれば更に好ましい。
　　反応速度比＝Ｂ／Ａ　　（１）
Ａ：５０℃で４週間静置する前の脂肪族ポリカーボネートジオールを用いた場合の反応速度
Ｂ：５０℃で４週間静置した後の脂肪族ポリカーボネートジオールを用いた場合の反応速度
【００４０】
３）ポリカーボネートジオールの数平均分子量の決定
　脂肪族ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、無水酢酸及びピリジンを用い、水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定する「中和滴定法（ＪＩＳ　Ｋ００７０－１９９２）」によって水酸基価（ＯＨ価）を決定し、下記式（２）を用いて計算した。
　　数平均分子量＝２／（ＯＨ価×１０－３／５６．１）　　（２）
【００４１】
４）誘電結合プラズマ（ＩＣＰ）による含有元素（触媒金属及びリン）の分析
　脂肪族ポリカーボネートジオール中に含有する元素を以下のとおり分析した。まず、サンプルをテフロン（登録商標）製分解容器に秤取り、高純度硝酸（関東化学製）を加えてマイクロウエーブ分解装置（マイルストーンゼネラル社製、ＥＴＨＯＳ　ＴＣ）を用いて分解した。なお、サンプルは完全に分解され、得られた分解液は無色透明となった。分解液に純水を加えて検液とした。得られた検液について誘電結合プラズマ分析装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、ｉＣＡＰ６３００　Ｄｕｏ）を用い、各元素の標準液を元に定量を行った。
【００４２】
［リン酸エステル組成物の調製］
　下記表１の割合でリン酸エステル組成物を調整した。

【表１】

表1

リン酸エステル組成物No.	式(a)~(c)のR1~R3	組成（wt%）			
		モノエステル	ジエステル	トリエステル	リン酸
1	エチルヘキシル	72.5	12.7	0.7	14.1
2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5
3	エチルヘキシル	58	22	1.5	18.5
4	エチルヘキシル	68	7.9	0.1	24
5	エチルヘキシル	73.5	24.2	0.3	2
6	エチルヘキシル	10	86.4	0.1	3.5
7	エチルヘキシル	17	3.4	0.01	79.59
8	エチルヘキシル	91	4.99	0.01	4
9	n－ブチル	72.5	12.7	0.7	14.1
10	n－ブチル	86	10.2	0.3	3.5
11	n－ブチル	91	9	0	0

【００４３】

［実施例１］

規則充填物を充填した理論段数１０段の精留塔、コンデンサー、撹拌機を備えた加熱ジャケット付き２０Ｌ反応器に、１，６－ヘキサンジオール１０．６ｋｇ（９０モル）、エチレンカーボネート７．９ｋｇ（９０モル）を仕込み、触媒としてチタンテトライソプロポキシド１．６ｇを添加した。反応器を１ｋＰａまで減圧し窒素を導入して大気圧に戻すという操作を３回繰返し、反応器内部を窒素で置換した。

【００４４】

ジャケットに熱媒を流すことにより加熱を開始し、圧力を７～８ｋＰａに調整し、１６０℃の反応温度で３時間加熱した。このとき精留塔からの抜き出しは行わなかった。

【００４５】

その後、生成するエチレングリコールとエチレンカーボネートの混合物を抜きながら、１５時間反応した。さらに、圧力を０．３～０．６ｋＰａ、反応温度１６０～１７５℃で、蒸留塔を使用せずに、留出する成分を全量抜き出しながら５時間反応した。常圧に戻した後、２－エチルヘキサノール１．８ｇにリン酸エステル組成物１を１．５ｇ加え撹拌して均一とした溶液を加え、窒素を流通しながら１２０℃で３時間撹拌し、数平均分子量１９８７の、室温で白色固体である脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、ＰＣ－１と略す。）を得た。

【００４６】

［実施例２～７］

表２に示すリン酸エステル組成物を用い、表２に示す量を添加した以外は実施例１に示す方法で脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、各々をＰＣ－２～７と略す。）を得た。なお、２-エチルヘキサノールの量は、実施例１に示すリン酸エステル組成物との重量比となるよう調整した。

【００４７】

［比較例１～６］

表２に示すリン酸エステル組成物を用い、表２に示す量を添加した以外は実施例１に示す方法で脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、各々をＰＣ－２１～２６と略す。）を得た。なお、２-エチルヘキサノールの量は、実施例１に示すリン酸エステル組成物との重量比となるよう調整した。

【００４８】

［実施例８］

実施例１で用いた装置に、１，６－ヘキサンジオール１０．６ｋｇ（９０モル）、エチ

レンカーボネート７．９ｋｇ（９０モル）を仕込み、触媒としてチタンテトラブトキシド０．９ｇを添加した。反応器を１ｋＰａまで減圧し窒素を導入して大気圧に戻すという操作を３回繰返し、反応器内部を窒素で置換した。

【００４９】

ジャケットに熱媒を流すことにより加熱を開始し、圧力を７～８ｋＰａに調整し、１６０℃の反応温度で３時間加熱した。このとき精留塔からの抜き出しは行わなかった。

【００５０】

その後、生成するエチレングリコールとエチレンカーボネートの混合物を抜きながら、１５時間反応した。さらに、圧力を０．３～０．６ｋＰａ、反応温度１６０～１７５℃で、蒸留塔を使用せずに、留出する成分を全量抜き出しながら５時間反応した。常圧に戻した後、２－エチルヘキサノール０．７ｇにリン酸エステル組成物９を０．６ｇ加え撹拌して均一とした溶液を加え、窒素を流通しながら１２０℃で３時間撹拌し、脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、ＰＣ－８と略す。）を得た。

【００５１】

［実施例９］

実施例１で用いた装置に、１，５－ペンタンジオール５．０ｋｇ、１，６－ヘキサンジオール５．５ｋｇ、エチレンカーボネート８．３ｋｇを仕込み、触媒としてチタンテトライソプロポキシド１．６ｇを添加した。反応器を１ｋＰａまで減圧し窒素を導入して大気圧に戻すという操作を３回繰返し、反応器内部を窒素で置換した。

【００５２】

ジャケットに熱媒を流すことにより加熱を開始し、圧力を７～８ｋＰａに調整し、１６０℃の反応温度で３時間加熱した。このとき精留塔からの抜き出しは行わなかった。

【００５３】

その後、生成するエチレングリコールとエチレンカーボネートの混合物を抜きながら、１５時間反応した。さらに、圧力を０．３～０．６ｋＰａ、反応温度１６０～１７５℃で、蒸留塔を使用せずに、留出する成分を全量抜き出しながら５時間反応した。常圧に戻した後、１－ブタノール１．７ｇにリン酸エステル組成物１０を１．４ｇ加え撹拌して均一とした溶液を加え、窒素を流通しながら１２０℃で３時間撹拌し、脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、ＰＣ－９と略す。）を得た。

【００５４】

［実施例１０］

実施例１で用いた装置に、１，４－ブタンジオール６．９ｋｇ、１，６－ヘキサンジオール３．０ｋｇ、エチレンカーボネート８．９ｋｇを仕込み、触媒としてチタンテトラブトキシド１．８ｇを添加した。反応器を１ｋＰａまで減圧し窒素を導入して大気圧に戻すという操作を３回繰返し、反応器内部を窒素で置換した。

【００５５】

ジャケットに熱媒を流すことにより加熱を開始し、圧力を７～８ｋＰａに調整し、反応器内温１４０℃で３時間加熱した。このとき蒸留塔からの抜き出しは行わなかった。

【００５６】

その後、生成するエチレングリコールとエチレンカーボネートの混合物を抜きながら、１５時間反応した。さらに、圧力を０．３～０．６ｋＰａ、反応温度１６０～１７５℃で、蒸留塔を使用せずに、留出する成分を全量抜き出しながら５時間反応した。常圧に戻した後、２－エチルヘキサノール２．０ｇと１－ブタノール０．１ｇを混ぜた溶剤にリン酸エステル組成物９を１．８ｇ加え撹拌して均一とした溶液を加え、窒素を流通しながら１２０℃で３時間撹拌し、脂肪族ポリカーボネートジオール（以降、ＰＣ－１０と略す。）を得た。

【００５７】

＜経時安定性＞

ＰＣ－１～５、ＰＣ－８～１０、ＰＣ－２１～２３、ＰＣ－２６について、上記「２）経時安定性」の方法で経時安定性を評価した。結果を表２に示す。

【００５８】
＜反応速度＞
ＰＣ－２、ＰＣ－６、ＰＣ－７、ＰＣ－２４、ＰＣ－２５について、上記「１）ポリカーボネートジオールの反応速度」の方法で反応速度を測定した。エステル交換反応触媒のウレタン化反応への影響を低減させなかった場合、１）ポリカーボネートジオールの反応速度」の方法で反応速度を測定すると、１０分でイソシアネートの反応率が４５％を超え（ポリカーボネートの水酸基が全て反応した場合、イソシアネートの反応率は５０％となる。）ウレタン化反応を制御することは困難となる。一方、３０分でのイソシアネート反応率が８～２０％であれば、ウレタン化反応を制御することは容易であり好ましい。ＰＣ－２を使用した場合、イソシアネート反応率は、上記の範囲となり、エステル交換反応触媒によるウレタン化反応への影響を低減できている。ＰＣ－２の反応速度を１とした場合の結果を表２にまとめた。反応速度は１．３以下であることが好ましい。
【００５９】
【表２】
表2

	リン酸エステル組成物No.	式(a)~(c)のR1~R3	組成（wt%）				リン酸エステル組成物の量（g）	P/Tiモル比	ポリカーボネートジオール	経時安定性(反応速度比)	反応速度
			モノエステル	ジエステル	トリエステル	リン酸					
実施例１	1	エチルヘキシル	72.5	12.7	0.7	14.1	1.5	1.44	PC-1	0.96	－
実施例２	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	1.6	1.38	PC-2	0.92	1
実施例３	3	エチルヘキシル	58	22	1.5	18.5	1.5	1.46	PC-3	0.86	－
実施例４	4	エチルヘキシル	68	7.9	0.1	24	1.3	1.40	PC-4	0.89	－
実施例５	5	エチルヘキシル	73.5	24.2	0.3	2	1.8	1.46	PC-5	0.91	－
比較例1	6	エチルヘキシル	10	86.4	0.1	3.5	2.2	1.41	PC-21	0.62	－
比較例2	7	エチルヘキシル	17	3.4	0.01	79.59	0.9	1.48	PC-22	0.79	－
比較例3	8	エチルヘキシル	91	4.99	0.01	4	1.6	1.42	PC-23	0.81	－
比較例6	11	ｎ－ブチル	91	9	0	0	2.2	1.96	PC-26	0.78	－
比較例4	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	5	5.20	PC-24	－	1.4
実施例６	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	3.5	3.03	PC-6	－	1.1
実施例２	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	1.6	1.38	PC-2	0.92	1
実施例７	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	0.7	0.61	PC-7	－	1.2
比較例5	2	エチルヘキシル	86	10.2	0.3	3.5	0.1	0.09	PC-25	－	1.8
実施例８	9	ｎ－ブチル	72.5	12.7	0.7	14.1	0.6	1.48	PC-8	0.98	－
実施例９	10	ｎ－ブチル	86	10.2	0.3	3.5	1.4	1.64	PC-9	0.91	－
実施例１０	9	ｎ－ブチル	72.5	12.7	0.7	14.1	1.8	2.21	PC-10	0.96	－

【００６０】
［参考例１］
セパラブルフラスコに、脂肪族ポリカーボネートジオールＰＣ－１を１１０ｇ、ジフェニルメタン－４，４－ジイソシアネートを５５ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを１００ｇ、触媒としてジラウリン酸ジブチル錫を０．０２ｇ仕込み、８０℃で２時間反応してウレタンプレポリマーを得た。その後、鎖伸長剤として１，４－ブタンジオールを９．９ｇ、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを３０８ｇ滴下し、更に４時間反応を行い、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液をガラス板上に流延し、室温で３０分間放置して溶剤をとばした後、１００℃の乾燥機に２時間入れて乾燥させてポリウレタンフィルムを得た。
【００６１】
［参考例２］
脂肪族ポリカーボネートジオールＰＣ－９を４０ｇ、レベリング剤としてＢＹＫ－３３１（ＢＹＫケミカル製）を０．７５ｇ、シンナー（キシレン／酢酸ブチル＝７０／３０（質量比））に２質量％となるように溶解したジブチルスズジラウレート溶液を１．２５ｇ、並びにシンナーを４０ｇ混ぜて撹拌し、塗料主剤を得た。得られた塗料主剤に、硬化剤として有機ポリイソシアネート（デュラネートＴＰＡ－１００、旭化成ケミカルズ製、イソシアネート（ＮＣＯ）含量：２３．１％）を７．５ｇ加えて、コーティング組成物塗布液を調製した。
【産業上の利用可能性】
【００６２】

本発明のポリカーボネートジオールは、ポリウレタン、熱可塑性エラストマー、ウレタン弾性繊維などの原料として好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１１－１００４９７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２９８９８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－０２５１５５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２０／１７９４６２（WO，Ａ１）
特開２０１４－０９８０９４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ６４／００－６４／４２
Ｃ０８Ｇ １８／００－１８／８７
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）