

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5803107号
(P5803107)

(45) 発行日 平成27年11月4日(2015.11.4)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 64/16 (2006.01) CO8G 64/16

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-522667 (P2010-522667)	(73) 特許権者	000000206
(86) (22) 出願日	平成21年7月2日(2009.7.2)		宇部興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/062129		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(87) 国際公開番号	W02010/013579	(74) 代理人	100089185
(87) 国際公開日	平成22年2月4日(2010.2.4)		弁理士 片岡 誠
審査請求日	平成24年5月15日(2012.5.15)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2008-199565 (P2008-199565)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成20年8月1日(2008.8.1)	(72) 発明者	渡部 昌彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		山口県宇部市大字小串1978-96 宇部興産株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-25636 (P2009-25636)		
(32) 優先日	平成21年2月6日(2009.2.6)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

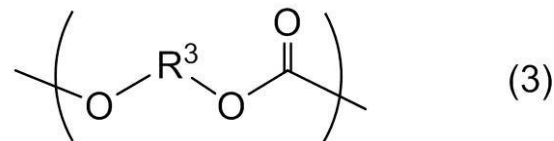
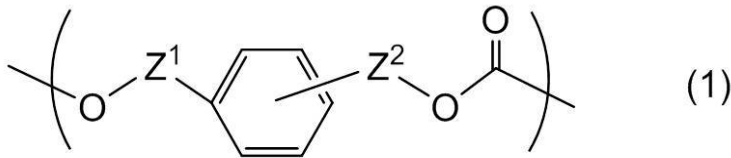
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される繰り返し単位と下記式(3)で表される繰り返し単位を有する、ポリカーボネートジオール共重合体。

【化1】



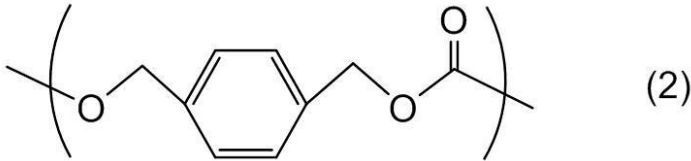
(式中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示し、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 20 の二価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数 30 ~ 50 の脂環式及び/又は芳香族の二価の炭化水素基を示す。ただし、式(1)で表される繰り返し単位と式(3)で表される繰

り返し単位が同一である場合を除く。)

【請求項 2】

式(1)で表される繰り返し単位が、下記式(2)で表されるものである、請求項1に記載のポリカーボネートジオール共重合体。

【化 2】



(2)

10

【請求項 3】

[(式(1)で表される繰り返し単位)/(式(3)で表される繰り返し単位)]のモル比が1/9~9/1である、請求項1又は2に記載のポリカーボネートジオール共重合体。

【請求項 4】

前記式(3)におけるR³が、置換基を有していてもよい炭素数3~20の二価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数30~50の脂環式の二価の炭化水素基である、請求項1~3のいずれかに記載のポリカーボネートジオール共重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、特定の繰り返し単位を有するポリカーボネートジオール、及びポリカーボネートジオール共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートジオールは、ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールと同様に、ポリイソシアネート化合物と反応させて、ポリウレタン樹脂やウレタンアクリレートを製造する際の原料やエンジニアプラスチック、接着剤、塗料等の原料として有用であり、またポリエステル等の改質剤としても使用される。ここで、ポリエステルポリオールはエステル結合を有するため、これを用いて製造されたウレタン樹脂は耐加水分解性に劣るといふ欠点があり、ポリエーテルポリオールはエーテル結合を有するため、これを用いて製造されたポリウレタン樹脂は耐候性、耐熱性に劣るといふ欠点がある。

30

一方、-[O-R-O(CO)]-(式中、Rは二価の炭化水素基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネートジオールは、上記の欠点がなく、このポリカーボネートジオールを用いて製造されるポリウレタンやエンジニアプラスチックは、耐加水分解性、耐候性、耐熱性等に優れ、工業的にも製造が容易であるという利点を有している。

【0003】

ポリカーボネートジオールを用いて製造されるエンジニアプラスチック等の機械的強度、耐熱性、耐候性等を更に改善するため、特許文献1には、HO-Ar-OH(式中、Arは芳香族化合物残基を示す)を用いて、両末端にフェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネートジオールの製造方法が提案されている。

40

しかしながら、非特許文献1にも記載されているように、フェノール性水酸基のイソシアネート基に対する反応速度は、アルコール性水酸基と比べると一般的に非常に遅く、末端フェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネートジオールは、ポリウレタンを製造する場合の原料には適さないとされている。

【0004】

【特許文献 1】特開平 2 - 251523 号公報

【非特許文献 1】発行者：島 健太郎、「機能性ポリウレタンの基礎と応用」、発行所：株式会社シーエムシー、2000年発行

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、力学的性能、耐加水分解性等に優れ、工業生産性に優れたポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

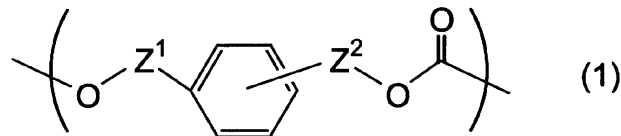
【0006】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、次の〔1〕及び〔2〕を提供するものである。

〔1〕下記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリカーボネートジオール。

【0007】

【化1】



10

【0008】

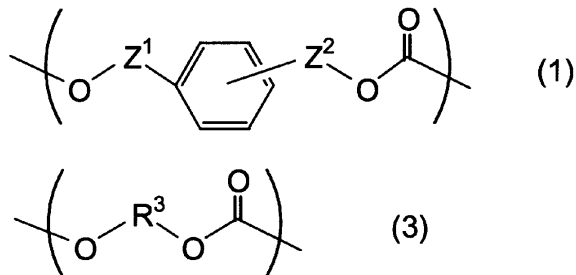
(式中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。)

〔2〕下記式(1)で表される繰り返し単位と下記式(3)で表される繰り返し単位を有する、ポリカーボネートジオール共重合体。

20

【0009】

【化2】



30

【0010】

(式中、 Z^1 及び Z^2 は前記と同じであり、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数3~20の二価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数30~50の脂環式及び/又は芳香族の二価の炭化水素基を示す。ただし、式(1)で表される繰り返し単位と式(3)で表される繰り返し単位が同一である場合を除く。)

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体は、力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性、紫外線遮蔽性等に優れており、これを用いて製造されるポリウレタン樹脂やポリカーボネート樹脂は、優れた力学的性能、耐熱性、耐候性、紫外線遮蔽性を有している。

40

また、本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体は着色が少なく、工業生産性に優れており、ポリウレタン樹脂やポリカーボネート樹脂等の製造原料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

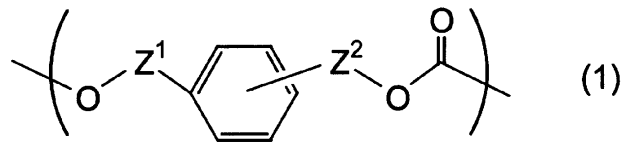
<ポリカーボネートジオール>

本発明のポリカーボネートジオール(以下、単に「ポリカーボネートジオール」ともいう)は、下記式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

50

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

式(1)中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。

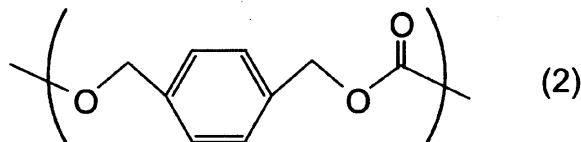
アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、テトラメチレン基、ブタン-1,3-ジイル基、テトラメチレン基、ブタン-1,3-ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、1-オクタメチレン基等が挙げられる。これらの中では、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基が好ましい。

また、 Z^1 及び Z^2 の結合は、1,4-結合(パラ体)又は1,3-結合(メタ体)が好ましく、1,4-結合(パラ体)がより好ましい。

特に好適なポリカーボネートジオールは、下記式(2)で表されるものである。

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



【 0 0 1 6 】

ポリカーボネートジオールの式(1)又は(2)で表される繰り返し単位の数、数平均分子量等は、力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性の観点と、各種分野における適用性の観点から、以下のとおりである。

式(1)又は(2)で表される繰り返し単位の数は、好ましくは1～18であり、より好ましくは2～13である。

また、ポリカーボネートジオールの数平均分子量は、好ましくは200～3,000、より好ましくは300～2,000、更に好ましくは400～1,000である。該数平均分子量が高すぎると、融点が高くなり、取り扱いが困難となる場合がある。また、数平均分子量が低すぎるとカーボネート結合の数が減り、ポリカーボネートジオールとしての性質を発現しにくい場合がある。

【 0 0 1 7 】

ポリカーボネートジオールは、炭酸エステル法やホスゲン法等の公知の方法により、芳香族ジオール化合物と炭酸エステルやホスゲン等とを反応させることにより製造することができる。これらの中では、炭酸エステル法が好ましい。

炭酸エステル法としては、例えば、次の製法Aが好ましく挙げられる。

製法Aは、下記の反応式で示されるように、芳香族ジヒドロキシル化合物(a)と炭酸エステル(b)とを、触媒の存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール(c)を得る方法である。

なお、製法Aにおいては、芳香族ジヒドロキシル化合物として1,4-ベンゼンジメタノールを用いる反応例を示すが、他の芳香族ジヒドロキシル化合物を用いる場合も同様に行うことができる。

【 0 0 1 8 】

10

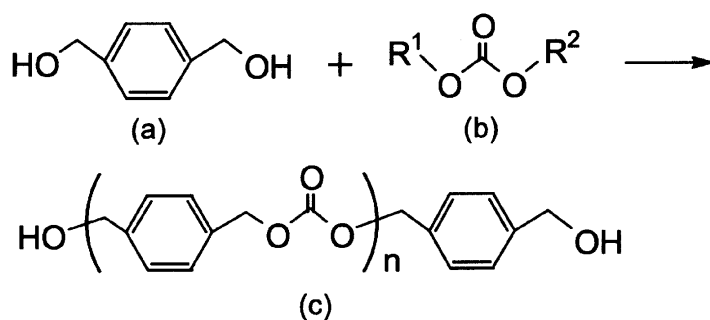
20

30

40

【化5】

〔製法A〕



10

【0019】

製法Aに係る上記式中、 R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を示す。 n は繰り返し単位数を示し、好ましくは1～18、より好ましくは2～13である。

上記製法Aにおいては、エステル交換反応時に、炭酸エステル(b)に由来するアルコール類(R^1OH 、 R^2OH 等)が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。また、上記製法Aにおいて、炭酸エステル(b)の代わりに、炭酸エチレン等の炭酸アルキレンを用いることもできるが、この場合は、炭酸アルキレンに由来するグリコール類が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。

20

なお、芳香族ジヒドロキシル化合物(a)、炭酸エステル(b)、及びエステル交換反応の詳細については後述する。

【0020】

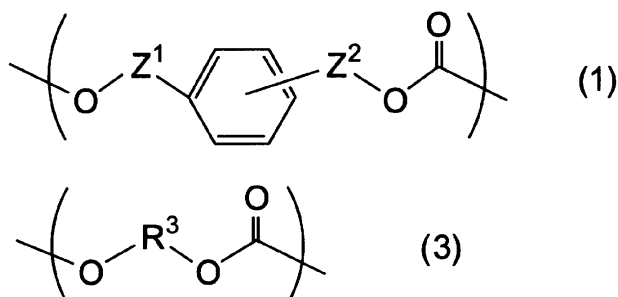
<ポリカーボネートジオール共重合体>

本発明のポリカーボネートジオール共重合体(以下、単に「ポリカーボネートジオール共重合体」ともいう)は、下記式(1)で表される繰り返し単位と下記式(3)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。ただし、下記式(1)で表される繰り返し単位と下記式(3)で表される繰り返し単位が同一である場合は、前記のポリカーボネートジオールと同一となるため、ポリカーボネートジオール共重合体から除かれる。

30

【0021】

【化6】



40

【0022】

式(1)中、 Z^1 及び Z^2 は前記と同じである。

式(3)中、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数3～20の二価の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数30～50の脂環式及び/又は芳香族の二価の炭化水素基を示す。より具体的には、 R^3 は、ウレタン化反応に関与しない置換基を有していてもよく、その炭素鎖中にヘテロ原子又はエステル結合を含有していてもよく、脂環式構造、エーテル結合等を含んでいてもよい。

R^3 としては、炭素数3～14の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基、又は炭素数32

50

～ 46 の脂環式及び / 又は芳香族の二価の炭化水素基が好ましい。

ポリカーボネートジオール共重合体において、[(式(1)で表される繰り返し単位) / (式(3)で表される繰り返し単位)] のモル比は 1 / 9 ~ 9 / 1 が好ましく、1 / 5 ~ 5 / 1 がより好ましく、1 / 3 ~ 3 / 1 が更に好ましい。

【0023】

ポリカーボネートジオール共重合体の式(1)及び(3)で表される繰り返し単位の数、含有量、数平均分子量等は、力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性の観点と、各種分野における適用性の観点から、以下のとおりである。

式(1)で表される繰り返し単位と、式(3)で表される繰り返し単位とは、ブロック共重合されていてもよいし、ランダム共重合されていてもよい。

式(1)で表される繰り返し単位の数は、好ましくは 1 ~ 20 であり、より好ましくは 2 ~ 15 であり、該繰り返し単位の含有量は、ポリカーボネートジオール共重合体中、好ましくは 10 ~ 90 モル%、より好ましくは 25 ~ 75 モル% である。

式(3)で表される繰り返し単位の数は、好ましくは 1 ~ 30 であり、より好ましくは 2 ~ 20 であり、該繰り返し単位の含有量は、ポリカーボネートジオール共重合体中、好ましくは 10 ~ 90 モル%、より好ましくは 25 ~ 75 モル% である。

本発明のポリカーボネートジオール共重合体の数平均分子量は、好ましくは 200 ~ 3,000、より好ましくは 300 ~ 2,000、更に好ましくは 900 ~ 1,500 である。

【0024】

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の JIS K 1557 に規定されるハーゼン単位色数 (APHA) は、好ましくは 200 以下、より好ましくは 100 以下、更に好ましくは 70 以下、特に好ましくは 1 ~ 60 である。

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の水酸基価は、好ましくは 35 ~ 600 mg KOH / g、より好ましくは 50 ~ 400 mg KOH / g である。式(1)で表される繰り返し単位のみからなるポリカーボネートジオールの水酸基価は、好ましくは 150 ~ 400 mg KOH / g であり、より好ましくは 200 ~ 300 mg KOH / g である。また、式(1)で表される繰り返し単位と式(1)以外の繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールの水酸基価は、好ましくは 100 ~ 150 mg KOH / g、より好ましくは 110 ~ 130 mg KOH / g である。

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の酸価は、好ましくは 1 mg KOH / g 以下、より好ましくは 0.1 mg KOH / g 以下、更に好ましくは 0.01 ~ 0.05 mg KOH / g である。

【0025】

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の融点は、好ましくは -100 ~ +250、より好ましくは -80 ~ +200、更に好ましくは -20 ~ +180、特に好ましくは 0 ~ 180 である。

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体のガラス転移点は、好ましくは -80 ~ +50 である。式(1)で表される繰り返し単位のみからなるポリカーボネートジオールのガラス転移点は、好ましくは -50 ~ +50 であり、より好ましくは -20 ~ 50 である。また、式(1)で表される繰り返し単位と式(1)以外の繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールのガラス転移点は、好ましくは -60 ~ +20 であり、より好ましくは -55 ~ -20 である。

粘度は、好ましくは 10 ~ 10,000 cp (75)、より好ましくは 50 ~ 5,000 cp (75)、更に好ましくは 100 ~ 1,500 cp (75) である。

【0026】

ポリカーボネートジオール共重合体の製造法としては、炭酸エステル法やホスゲン法等の公知の方法により、芳香族ジオール化合物と、該芳香族ジオール化合物とは異なるジオール化合物と、炭酸エステルやホスゲン等とを反応させる方法等が挙げられる。これらの中では、炭酸エステル法が好ましい。

炭酸エステル法としては、例えば、次の製法 B が好ましく挙げられる。

製法 B は、下記の反応式で示されるように、芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) と炭酸エステル (b) と芳香族ジオール化合物 (a) とは異なるジオール化合物 (d) (以下、単に「ジオール化合物 (d)」ともいう) とを、触媒の存在下又は不存在下で、エステル交換反応させてポリカーボネートジオール共重合体 (e) を得る方法である。

【0027】

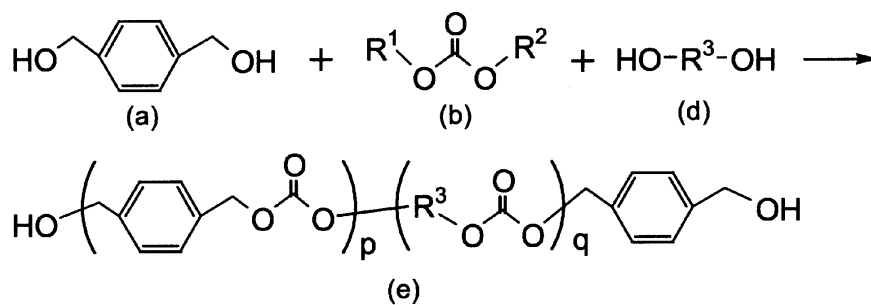
なお、製法 B においては、芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) として 1,4-ベンゼンジメタノールを用いる反応例を示すが、他の芳香族ジヒドロキシル化合物を用いる場合も同様に行うことができる。

また、下記製法 B の反応式において、反応式を簡便に表記するため、ポリカーボネートジオール共重合体 (e) として、両末端に芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) 由来の構成単位が存在する場合のみを記載している。しかし、該末端は芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) 由来の構成単位に限定されない。

【0028】

【化7】

〔製法B〕



【0029】

製法 B に係る上記式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記と同じであり、 p は、好ましくは 1 ~ 20、より好ましくは 2 ~ 15 であり、 q は、好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 2 ~ 20 である。

上記製法 B においては、エステル交換反応時に、炭酸エステル (b) に由来するアルコール類 (R^1OH 、 R^2OH 等) が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。また、上記製法 B において、炭酸エステル (b) の代わりに、炭酸エチレン等の炭酸アルキレンを用いることもできるが、この場合は、炭酸アルキレンに由来するグリコール類が副生するので、これを蒸留等により抜き出しながら反応を進めることが好ましい。

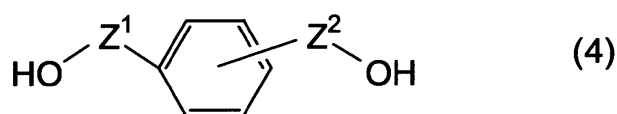
【0030】

(芳香族ジヒドロキシル化合物 (a))

本発明で使用される芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) は、下記式 (4) で表される。

【0031】

【化8】



【0032】

式中、 Z^1 及び Z^2 は前記と同じであり、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を示す。アルカンジイル基の具体例、好適例は前記のとおりであり、炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基が好ましい。

10

20

30

40

50

また、 Z^1 及び Z^2 は、1, 4 - 結合 (パラ体) 又は 1, 3 - 結合 (メタ体) が好ましく、1, 4 - 結合 (パラ体) がより好ましい。

特に好適な芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) としては、1, 4 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジエタノール、1, 4 - ベンゼンジプロパノール、1, 4 - ベンゼンジブタノール、1, 3 - ベンゼンジメタノール、1, 3 - ベンゼンジエタノール、1, 3 - ベンゼンジプロパノール、1, 3 - ベンゼンジブタノール、4 - (4 - ヒドロキシメチルフェニル) ブタノール、3 - [4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] プロパノール等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖又は分岐鎖のアルカンジイル基を有する化合物が挙げられる。

【0033】

(炭酸エステル (b))

本発明で使用できる炭酸エステル (b) は特に制限されないが、炭酸エステルに由来する副生アルコール類を効率よく抜き出すことができるものを適宜選択することが望ましい。例えば、炭酸ジアルキル、炭酸ジアリール、炭酸アルキレン等が挙げられる。

炭酸ジアルキルとしては、炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する炭酸ジアルキルが好ましく、具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。

炭酸ジアリールとしては、炭酸ジフェニル等が挙げられる。

炭酸アルキレンとしては、炭素数 2 ~ 4 のアルカンジイル基を有する炭酸アルキレンが好ましく、具体的には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等が挙げられる。これらの中では、副生アルコール類の抜き出しやすさの観点から、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する炭酸ジアルキルが好ましく、炭酸ジメチルが特に好ましい。

【0034】

(ジオール化合物 (d))

本発明で使用できるジオール化合物 (d) としては、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 20 のアルカンジオール、アルケニル基を有しアルケニル基部分の炭素鎖が分岐している炭素数 3 ~ 20 のジオール、アルケニル基を有しアルケニル基部分の炭素鎖が脂環式構造やエーテル結合を含む炭素数 3 ~ 20 のジオール、置換基を有していてもよい炭素数 30 ~ 50 の脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオール等が好ましい。

炭素数 3 ~ 20、好ましくは炭素数 3 ~ 14 のアルカンジオールとしては、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 - ヘキサジオール、1, 7 - ペンタンジオール、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, 12 - ドデカンジオール等が挙げられる。

アルケニル基部分の炭素鎖が分岐しているものとしては、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチルペンタン - 1, 5 - ジオール、2 - エチルヘキサン - 1, 6 - ジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール等が挙げられる。

【0035】

アルケニル基部分の炭素鎖が脂環式構造を含むものとしては、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、2, 2' - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン、1, 4 - シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

アルケニル基部分の炭素鎖がエーテル結合を含むものとしては、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、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0036】

炭素数 30 ~ 50 の脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオールとしては、炭素数 32 ~ 46 の脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオールが好ましい。より具体的には、炭素数 36 及び / 又は 44、好ましくは炭素数 36 の脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオールを主体とし、該二量体ジオールが、下記の一般式 (I) ~ (V) のいずれかに対応する二量体ジオール (以下、「ダイマージオール」ともいう) (d-1) が好ましい。ここで、主体とするとは、該脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオールを 40 モル% 以上、好ましくは 5

10

20

30

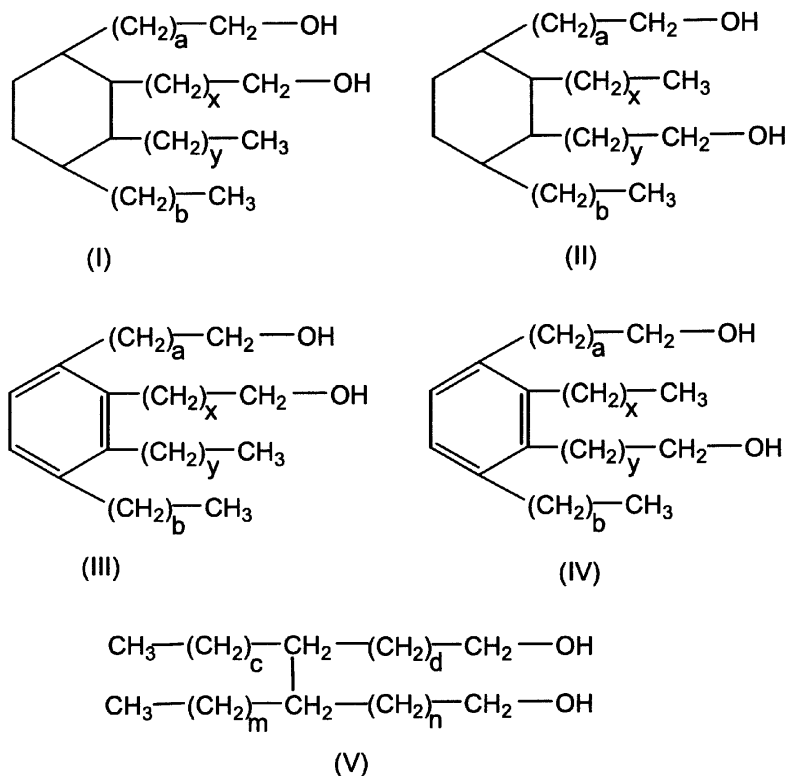
40

50

0 モル%以上、より好ましくは 60 モル%以上含むことを意味する。

【0037】

【化9】



10

20

【0038】

式 (I) ~ (IV) においては、 $a + b = 12$ で $(x + y) = 14$ 、又は $(a + b) = 16$ で $(x + y) = 18$ であり、式 (V) では、 $(c + d) = 15$ で $(m + n) = 15$ 、又は $(c + d) = 19$ で $(m + n) = 19$ であるものが好ましい。

式 (I) ~ (V) に対応する化合物の 95 モル%以下、好ましくは 50 モル%以下は、炭素数 3 ~ 12、好ましくは 5 ~ 12 の脂肪族ジオールで置換することができる。置換することができる脂肪族ジオールとしては、ペンタン - 1, 5 - ジオール、3 - メチルペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、ヘプタン - 1, 7 - ジオール、オクタン - 1, 8 - ジオール、2 - メチルオクタン - 1, 8 - ジオール、ノナン - 1, 9 - ジオール、デカン - 1, 10 - ジオール、酸化エチレン、及び酸化プロピレンのオリゴマー（例えば、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、ジプロピレングリコール及びテトラプロピレングリコール）等が挙げられる。

30

ダイマージオール (d-1) は、水素化二量体脂肪酸のカルボキシ基の両方を水酸基に還元することによって製造することができ、水素化二量体脂肪酸の還元中に生成される種類の混合物として使用するのが好ましい。また、水素化二量体脂肪酸は、任意に 1 当量以下のオクテン酸を加えてオクタデカジエン酸を二量化し、次いで水素化するか、又はエルカ酸 (C_{22}) を二量化し、次いで水素化することによって製造することができる（例えば *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* 第 5 版、Vol. A8、p535-536 参照）。

40

ダイマージオール (d-1) の市販品としては、CRODA 社製、Prisol (登録商標) シリーズ、特に商品名：Prisol 2033 (式 (I) 及び (II) に対応する化合物 約 50 モル%、式 (III) 及び (IV) に対応する化合物 約 20 モル%、式 (V) に対応する化合物 約 30 モル%の混合物) 等が挙げられる。

【0039】

上記のジオール化合物 (d) の中でも、取扱い性及び入手のしやすさから、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール等の炭素数 4 ~ 8、特に炭素数 4 ~ 6 のアルカンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等の炭素

50

数 5 ~ 8 の脂環式構造を含む脂肪族ジオール、炭素数 3 2 ~ 4 6 の脂環式及び / 又は芳香族の二量体ジオールを主体とする二量体ジオール、特にダイマージオール (d-1) がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

(触媒)

本発明で使用できる触媒としては、通常のエステル交換反応で使用される触媒 (エステル交換触媒) が挙げられる。例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、ニッケル化合物、アンチモン化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましく挙げられる。

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物 (水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、アルカリ金属の炭酸塩 (炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)、アルカリ金属のカルボン酸塩 (酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等)、アルカリ金属アルコキシド (リチウムメトキシド、ネトリウムメトキシド、カリウム t - ブトキシド等) 等が挙げられ、アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物 (水酸化マグネシウム等)、アルカリ土類金属アルコキシド (マグネシウムメトキシド等) 等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド (アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム s e c - ブトキシド等)、アルミニウムアセチルアセトナート等のアルミニウム化合物等が挙げられる。

亜鉛化合物としては、亜鉛のカルボン酸塩 (酢酸亜鉛等)、亜鉛アセチルアセトナート等が挙げられ、マンガン化合物としては、マンガンのカルボン酸塩 (酢酸マンガン等)、マンガンアセチルアセトナート等が挙げられ、ニッケル化合物としては、ニッケルのカルボン酸塩 (酢酸ニッケル等)、ニッケルアセチルアセトナート等が挙げられる。

アンチモン化合物としては、アンチモンのカルボン酸塩 (酢酸アンチモン等)、アンチモンアルコキシド等が挙げられ、ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムアルコキシド (ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムブトキシド等)、ジルコニウムアセチルアセトナート等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

チタン化合物としては、チタンアルコキシド (チタントetraエトキシド、チタントetraプロポキシド、チタントetraブトキシド、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラベンジルチタネート等)、チタンアシレート (トリブトキシチタンステアレート、イソプロポキシステアレート等)、チタンキレート (ジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトナート、ジヒドロキシ・ビスラクトチタン等) 等が挙げられる。

有機スズ化合物としては、ジブチルチンオキシド、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート等が挙げられる。

なお、各カルボン酸塩は、炭素数 2 ~ 3 0 のものが好ましく、炭素数 2 ~ 1 8 のものがより好ましく、各アルコキシドは、アルコキシ基の炭素数 1 ~ 3 0 のものが好ましく、炭素数 2 ~ 1 8 のものがより好ましい。

上記の触媒の中では、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましく、チタン化合物がより好ましく、チタンアルコキシドが更に好ましい。チタンアルコキシドの中では、チタントetraエトキシド、チタントetraプロポキシド、チタントetraブトキシドがより好ましく、チタントetraブトキシドが特に好ましい。

なお、上記の芳香族ジヒドロキシル化合物 (a)、炭酸エステル (b)、ジオール化合物 (d)、及び触媒は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 3 】

(エステル交換反応)

本発明に係るエステル交換反応は、触媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、反応効率の観点から、触媒の存在下で行うことが好ましい。

エステル交換反応における反応温度及び反応圧力は、用いる炭酸エステル (b) とジオ

10

20

30

40

50

ール化合物 (d) の種類によって異なるが、製法 A の場合は 1, 4 - ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物 (a)、製法 B の場合は芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) 及びジオール化合物 (d) が実質的に留出しない条件とすることが好ましい。反応温度は 90 ~ 230 であることが好ましく、反応圧力は常圧から 30 ~ 500 mmHg の減圧とすることが好ましい。なお反応は、空気、炭酸ガス、又は不活性ガス (窒素、アルゴン、ヘリウム等) の雰囲気下又は気流中に行なうことができるが、不活性ガス雰囲気下又は気流中に行なうことが好ましい。

さらに触媒を用いる場合の使用量は、反応性の観点から、製法 A の場合は、反応開始時における芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) と炭酸エステル (b) との合計仕込み量に対して、製法 B の場合は、反応開始時における芳香族ジヒドロキシル化合物 (a)、炭酸エステル (b) 及びジオール化合物 (d) の合計仕込み量に対して、触媒の重量基準で 1 ~ 20,000 ppm が好ましく、10 ~ 5,000 ppm がより好ましく、100 ~ 4,000 ppm が更に好ましい。

【0044】

また、ジオール化合物 (d) と炭酸エステル (b) とを反応させて得られる高分子量のポリカーボネートジオールと、1, 4 - ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) とを触媒の存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール共重合体 (g) を得ることもできる。

さらに、1, 4 - ベンゼンジメタノール等の芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) と炭酸エステル (b) とを反応させて得られる高分子量のポリカーボネートジオールと、ジオール化合物 (d) とを存在下又は不存在下でエステル交換反応させて、ポリカーボネートジオール共重合体 (g) を得ることもできる。

【0045】

本発明のポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の平均分子量は、使用する芳香族ジヒドロキシル化合物 (a)、炭酸エステル (b)、及びジオール化合物 (d) の反応モル比の変更等によって調製することができる。

なお、生成したポリカーボネートジオール又はポリカーボネートジオール共重合体の平均分子量が目的とする平均分子量よりも小さい場合は、更に減圧下で芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) 及び / 又はジオール化合物 (d) を留出させ、逆に平均分子量が目的とする平均分子量よりも大きい場合は、芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) 及び / 又はジオール化合物 (d) を添加して更にエステル交換反応させて、目的とする平均分子量のポリカーボネートジオール又はポリカーボネートジオール共重合体を得ることができる。

また、本発明のポリカーボネートジオール共重合体の繰り返し単位の構成モル比率は、芳香族ジヒドロキシル化合物 (a) とジオール化合物 (d) とのモル比の変更等によって調製することができる。

【実施例】

【0046】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

なお、ポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体の物性の測定は、以下のとおり行った。

- (1) 水酸基価：JIS K 1557 の B 法に準拠して測定した。
 - (2) 酸価：JIS K 1557 の指示薬滴定法に準拠して測定した。
 - (3) 水分：カールフィッシャー水分計を使用した電量滴定法で測定した。
 - (4) 融点、ガラス転移温度：示差走査熱量分析法 (測定温度範囲：-100 ~ 200) により測定した
 - (5) 粘度：E 型粘度計を用いて 75 で測定した。
 - (6) A P H A の測定：JIS K 1557 に基づき、JIS K 0071 - 1 に準拠して下記のようにハーゼン単位色数 (A P H A) を測定した。
- (標準液の調製)

塩化白金酸カリウム 1.245 g、塩化コバルト・6 水塩 1.000 g、水 500 ml

10

20

30

40

50

及び塩酸 100 ml を 1 L のメスフラスコに入れ、完全に溶解したのち、水を標線まで加えた溶液を準備する。この溶液は A P H A 標準液 No. 500 に相当し、各種標準液はこの No. 500 標準液を水で希釈して調製する。例えば A P H A 標準液 No. 100 は、No. 500 標準液 20.0 ml を水 80.0 ml で希釈して調製する。

(測定方法)

無色透明で底の肉厚が等しく内径約 23 mm の同質同径の共栓付平底ガラス管で、液量が約 100 ml になるように底部から同じ高さのところに標線を刻んだ比色管に、泡の入らないように注意して標線までサンプルを入れる。ついで白色板上に適当な A P H A 標準液と並べて上方から見て比較し、試料に最も近似した濃度の標準液を求め、その標準液 No. を A P H A とする。

10

【0047】

実施例 1 (ポリカーボネートジオール共重合体の製造)

精留塔、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた 500 ml のガラス製丸底フラスコに、ジメチルカーボネート 199.3 g (2.21 mol)、1,4-ベンゼンジメタノール 65.2 g (0.47 mol)、1,6-ヘキサジオール 167.2 g (1.41 mol)、チタンテトラブトキシド 0.03 g を仕込み、常圧、攪拌下、窒素気流中でメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、エステル交換反応を 5 時間行った。この間、反応温度は 95 から 200 まで徐々に昇温させ、留出物の組成はメタノールとジメチルカーボネートの共沸組成ないしはその近傍となるように調節した。

この後徐々に 100 mmHg まで減圧し、攪拌下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、195 でエステル交換反応を更に 4 時間行った。反応終了後 (メタノールとジメチルカーボネートの留去終了後)、反応液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール共重合体 280 g を得た。

20

得られたポリカーボネートジオール共重合体は、数平均分子量が 950、A P H A が 40、水酸基価が 118 mg KOH / g、酸価が 0.02 mg KOH / g、水分が 32 ppm、融点が 33、ガラス転移点が -50.9、粘度が 600 cp (75) であった。

【0048】

実施例 2 (ポリカーボネートジオール共重合体の製造)

ジメチルカーボネート 185.3 g (2.06 mol)、1,4-ベンゼンジメタノール 183.3 g (1.33 mol)、1,6-ヘキサジオール 52.6 g (0.44 mol)、チタンテトラブトキシド 0.03 g を仕込んだ以外は実施例 1 と同じ方法で操作し、ポリカーボネートジオール共重合体 275 g を得た。

30

得られたポリカーボネートジオール共重合体は、数平均分子量が 1017、A P H A が 50、水酸基価が 110 mg KOH / g、酸価が 0.02 mg KOH / g、水分が 32 ppm、融点が 157、ガラス転移点が -23.6 であった。

【0049】

実施例 3 (ポリカーボネートジオール共重合体の製造)

ジメチルカーボネート 170.2 g (1.89 mol)、1,4-ベンゼンジメタノール 109.9 g (0.80 mol)、1,6-ヘキサジオール 94.0 g (0.80 mol)、チタンテトラブトキシド 0.02 g を仕込んだ以外は実施例 1 と同じ方法で操作し、ポリカーボネートジオール共重合体 230 g を得た。

40

得られたポリカーボネートジオール共重合体に、1,4-ベンゼンジメタノール 2.78 g (0.021 mol)、1,6-ヘキサジオール 2.38 g (0.020 mol) を更に添加して、200 mmHg、180 でエステル交換反応を行ない、ポリカーボネートジオール共重合体 235 g を得た。

得られたポリカーボネートジオール共重合体は、数平均分子量が 999、A P H A が 50、水酸基価が 112 mg KOH / g、酸価が 0.02 mg KOH / g、水分が 26 ppm、融点が 120、ガラス転移点が -38.3 であった。

【0050】

50

実施例4 (ポリカーボネートジオール共重合体の製造)

精留塔、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた500mlのガラス製丸底フラスコに、ジメチルカーボネート80.2g(0.89mol)、1,4-ベンゼンジメタノール27.4g(0.19mol)、ダイマージオール(CRODA社製、商品名: Pri pol 12033、OH基価202mg KOH/g)330.8g(0.60mol)、チタントラプトキサイド0.04gを仕込み、常圧、攪拌下、窒素気流中でメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、エステル交換反応を5時間行った。この間、反応温度は110 から200 まで徐々に昇温させ、留出物の組成はメタノールとジメチルカーボネートの共沸組成ないしはその近傍となるように調節した。

その後徐々に30mmHgまで減圧し、攪拌下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、190 でエステル交換反応を更に5時間行った。反応終了後(メタノールとジメチルカーボネートの留去終了後)、反応液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール共重合体370gを得た。得られたポリカーボネートジオール共重合体に、1,4-ベンゼンジメタノール2.66g(0.019mol)、ダイマージオール32.0g(0.058mol)を更に添加して、200mmHg、180 でエステル交換反応を3時間行ない、ポリカーボネートジオール共重合体405gを得た。

得られたポリカーボネートジオール共重合体は、数平均分子量が1986、APHAが60、水酸基価が56.5mg KOH/g、酸価が0.06mg KOH/g、水分が64ppm、ガラス転移点が-49.5、粘度が1533cp(75)であった。

【0051】

実施例5 (ポリカーボネートジオールの製造)

精留塔、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた500mlのガラス製丸底フラスコに、ジメチルカーボネート152.7g(1.70mol)、1,4-ベンゼンジメタノール242.5g(1.76mol)、チタントラプトキシド0.04gを仕込み、常圧、攪拌下、窒素気流中でメタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、エステル交換反応を5時間行った。この間、反応温度は100 から200 まで徐々に昇温させ、留出物の組成はメタノールとジメチルカーボネートの共沸組成ないしはその近傍となるように調節した。

この後徐々に100mmHgまで減圧し、攪拌下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を留去しながら、195 でエステル交換反応を更に5時間行った。反応終了後(メタノールとジメチルカーボネートの留去終了後)、反応液を室温まで冷却し、ポリカーボネートジオール285gを得た。

得られたポリカーボネートジオールは、数平均分子量が492、APHAが50、水酸基価が228mg KOH/g、酸価が0.02mg KOH/g、水分が38ppm、融点が164、ガラス転移点が36.6 であった。

【0052】

参考例1

1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール及び炭酸エステル(1,4-シクロヘキサンジメタノール:1,6-ヘキサンジオール(モル比)=1:3)を原料として製造したポリカーボネートジオール(宇部興産株式会社製、商品名: ET ERNACOLL(登録商標) UM-90(1/3))について、実施例と同様にしてその物性を測定したところ、数平均分子量が894、APHAが50、水酸基価125.5mg KOH/g、酸価が0.04mg KOH/g、水分が75ppm、ガラス転移点が-58.5、粘度が552cp(80)であった。

【0053】

参考例2

1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール及び炭酸エステル(1,4-シクロヘキサンジメタノール:1,6-ヘキサンジオール(モル比)=3:1)を原料として製造したポリカーボネートジオール(宇部興産株式会社製、商品名: ET ERNACOLL(登録商標) UM-90(3/1))について、実施例と同様にしてそ

10

20

30

40

50

の物性を測定したところ、数平均分子量が916、APHAが50、水酸基価122.5 mg KOH/g、酸価が0.02 mg KOH/g、水分が168 ppm、融点が50、ガラス転移点が-33、粘度が4854 cp (80)であった。

【0054】

参考例3

1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオール及び炭酸エステル(1,4-シクロヘキサジメタノール:1,6-ヘキサジオール(モル比)=1:1)を原料として製造したポリカーボネートジオール(宇部興産株式会社製、商品名:ETERNACOLL(登録商標)UM-90(1/1))について、実施例と同様にしてその物性を測定したところ、数平均分子量が914、APHAが50、水酸基価122.7 mg KOH/g、酸価が0.03 mg KOH/g、水分が96 ppm、ガラス転移点が-45.4、粘度が1464 cp (80)であった。

10

【0055】

参考例4

1,6-ヘキサジオール及び炭酸エステルを原料として製造したポリカーボネートジオール(宇部興産株式会社製、商品名:ETERNACOLL(登録商標)UH-100)について、実施例と同様にしてその物性を測定したところ、数平均分子量が1018、APHAが15、水酸基価110.9 mg KOH/g、酸価が0.03 mg KOH/g、水分が72 ppm、融点が45、ガラス転移点が-61.1、粘度が399 cp (75)であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明で得られるポリカーボネートジオール及びポリカーボネートジオール共重合体は、ポリカーボネートジオールが本来有する良好な力学的性能、耐加水分解性、耐熱性、耐候性、紫外線遮蔽性という特性を備えており、しかも着色が少なく、工業生産性に優れている。そのため、本発明のポリカーボネートジオールを用いて製造されるポリウレタン樹脂やポリカーボネート樹脂は、優れた力学的性能、耐熱性、耐候性、紫外線遮蔽性に優れており、ガラス代替物、接着剤、塗料及び成形体等の広い分野で好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-155820(JP,A)
特開平02-251523(JP,A)
特公昭56-027516(JP,B1)
特開平02-111434(JP,A)
特開昭61-272230(JP,A)
特開2001-261811(JP,A)
特開2001-270938(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 64
CAplus/REGISTRY(STN)