

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-270938
(P2001-270938A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号 F I テーマコード* (参考)
C 0 8 G 64/30 C 0 8 G 64/30 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-11790 (P2001-11790)

(22) 出願日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-12362 (P2000-12362)

(32) 優先日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 柏木 公一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 土井 隆志

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 金子 孝芳

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートジオールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ジメチルカーボネートと脂肪族ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端が水酸基でかつ着色が少ない高品質のポリカーボネートジオールを得ることができる、工業的に好適なポリカーボネートジオールの製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、ジメチルカーボネートと脂肪族ジヒドロキシ化合物を、触媒存在下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を抜き出しながら、反応モル比 r を 1.31~1.58 として反応させて、分子末端アルキル基がモル基準で 5% 以下であるポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させ、そのポリカーボネートジオールプレポリマーを、触媒存在下、脂肪族ジヒドロキシ化合物を抜き出しながら縮重合させて、分子末端が水酸基であるポリカーボネートジオールを生成させ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により解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を、触媒存在下、生成するメタノールとジメチルカーボネートの混合物を抜き出しながら、次式で表される反応モル比 r を1.31~1.58として、

$$r = (n+1) / n$$

(式中、 n は1.72~3.23の実数で、ポリカーボネートジオールプレポリマーの数平均重合度に相当する。) エステル交換反応させて、分子末端水酸基と分子末端アルキル基の合計に対する分子末端アルキル基の割合がモル基準で5%以下であるポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させ、(2) そのポリカーボネートジオールプレポリマーを、触媒存在下、生成する脂肪酸ジヒドロキシ化合物を抜き出しながら縮重合反応させて、分子末端が水酸基であるポリカーボネートジオールを生成させ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】 ジメチルカーボネート1モルに対して脂肪酸ジヒドロキシ化合物を0.97~1.20モルの割合で用いる、請求項1記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

【請求項3】 メタノールとジメチルカーボネートの共沸混合物ないしはその近傍の組成物を常圧下で抜き出しながら反応させ、更に、該共沸混合物よりメタノールに富んだ組成のメタノールとジメチルカーボネートの混合物を減圧下で抜き出しながら反応させて、ポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させる、請求項1記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

【請求項4】 ジメチルカーボネートがアルカリ金属アルコキシド又はアルカリ土類金属アルコキシドで処理されて蒸留分離されたものである、請求項1記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

【請求項5】 ジメチルカーボネートが一酸化炭素と亜硝酸メチルを反応させて得られたものである、請求項4記載のポリカーボネートジオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端(両末端)が水酸基である高品質のポリカーボネートジオールを製造する方法に関する。ポリカーボネートジオールは、ポリウレタン、接着剤、塗料などの原料として非常に有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】

【0003】ポリカーボネートジオールを製造する方法としては、カーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物をエステル交換反応させる方法が知られている。この方法では、一般に、カーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を、

目的とするポリカーボネートジオールの平均分子量に対応させて、化学量論量又はそれに近い割合で仕込んで反応が行われる。この場合、通常はポリカーボネートジオールの分子末端(両末端;以下、同義)が全て水酸基とはならず、カーボネートに由来するアルキル基やアリール基が分子末端に残存することになる。

【0004】この問題を解決するため、いくつかの方法が提案されている。例えば、ジアルキルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物から分子末端がアルキル基のポリカーボネートジオールを生成させ、次いでこのポリカーボネートジオールに脂肪酸ジヒドロキシ化合物を反応させて分子末端にアルキル基が少ないポリカーボネートジオールを得る方法(特開昭62-187725号公報)や、ジアルキル又はジアリールカーボネートに対して脂肪酸ジヒドロキシ化合物を化学量論量の1.01~1.30倍用いて分子末端にアルキル基が少ないポリカーボネートジオールを得る方法(特開昭64-118号公報)などが提案されている。

【0005】しかし、前者の方法では、両末端がアルキル基のポリカーボネートジオールを生成させた後にこれをジオールなどと反応させるために反応条件が厳しくなり、更に、初めに大過剰のジアルキルカーボネートを用いるために反応温度が上がらず、反応に時間がかかって生産性が低いという問題があった。一方、後者の方法では、特にカーボネートとしてジメチルカーボネートを用いた場合、得られるポリカーボネートジオールの分子末端にメチル基が残存したり、過剰の脂肪酸ジヒドロキシ化合物の使用により生産性が低下するという問題があった。また、これらの方法では、いずれも、得られるポリカーボネートジオールが着色するという問題が存在していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端(両末端)が水酸基であるポリカーボネートジオールを効率的に得ることができる、工業的に好適なポリカーボネートジオールの製造方法を提供することを課題とする。特に、本発明は、ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端(両末端)が水酸基でかつ着色の少ない高品質のポリカーボネートジオールを効率的に得ることができる、工業的に好適なポリカーボネートジオールの製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、(1) ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を、触媒存在下、生成するメタノールとジメチルカーボネートの混合物を抜き出しながら、次式で表される反応モル比 r を1.31~1.58として、エステル交換反応させて、分子末端水酸基と分子末端アルキル基の合計に対

する分子末端アルキル基の割合がモル基準で5%以下であるポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させ、

$$【0008】 r = (n+1) / n$$

(式中、nは1.72~3.23の実数で、ポリカーボネートジオールプレポリマーの数平均重合度に相当する。)

【0009】 (2) そのポリカーボネートジオールプレポリマーを、触媒存在下、生成する脂肪族ジヒドロキシ化合物を抜き出しながら縮重合反応させて、分子末端が水酸基であるポリカーボネートジオールを生成させ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により解決される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるジメチルカーボネートとしては、ホスゲンとメタノール、一酸化炭素とメタノール、或いは一酸化炭素と亜硝酸メチルを反応させて得られるものなどが挙げられる。

【0011】ジメチルカーボネートは、更にアルコキシド処理されて(即ち、アルカリ金属アルコキシド又はアルカリ土類金属アルコキシドで処理されて蒸留分離されている)ことが好ましい。アルカリ金属アルコキシドには、例えば、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド等が、アルカリ土類金属アルコキシドには、例えば、マグネシウムメトキシド等が、ジメチルカーボネートに対して重量基準で好ましくは50~5000ppm(更に好ましくは50~3000ppm)用いられる。処理条件は特に制限されないが、例えば、ジメチルカーボネートに前記アルコキシドを添加して、5~120℃(好ましくは10~115℃)で0.05~3時間程度攪拌すればよい。ジメチルカーボネートの蒸留分離は常法により行われる(例えば、留温度30~115℃/67~1598mmHg)。

【0012】ジメチルカーボネートとしては、中でも、一酸化炭素と亜硝酸メチルを反応させて得られるジメチルカーボネートをアルカリ金属アルコキシド又はアルカリ土類金属アルコキシドで処理して蒸留分離したものが特に好ましい。

【0013】本発明で用いられる脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、炭素数3~30のアルカンジオールが好ましく挙げられる。アルカンジオールのアルキレン基部分の炭素鎖は分岐していてもよく、脂環式構造、エーテル結合などを含んでも差し支えない。なお、脂肪族ジヒドロキシ化合物は単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

【0014】脂肪族ジヒドロキシ化合物として、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-デカンジ

オール、1,12-ドデカンジオール等や、

【0015】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のアルキレン基部分の炭素鎖が分岐しているものや、

【0016】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-シクロヘキサンジメタノール等のアルキレン基部分の炭素鎖が脂環式構造を含んでいるものや、

【0017】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等のアルキレン基部分の炭素鎖がエーテル結合を含んでいるものなどが具体的に挙げられる。

【0018】本発明で用いられる触媒としては、通常のエステル交換反応で用いられる触媒(エステル交換触媒)が好ましく挙げられる。例えば、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、ナトリウムメトキシド、カリウムセブトキシド等)などのアルカリ金属化合物や、

【0019】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)などのアルカリ土類金属化合物や、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-ブトキシド等)、アルミニウムアセチルアセトナートなどのアルミニウム化合物や、

【0020】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などの亜鉛化合物や、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などのマンガン化合物や、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などのニッケル化合物や、

【0021】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などのアンチモン化合物や、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などのジルコニウム化合物や、

【0022】チタンアルコキシド(テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等)などのチタン化合物や、有機スズ化合物(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)などが触媒として挙げられる。なお、各カルボン塩は炭素数2~30のものが好ましく、

各アルコキシドはアルコキシ基の炭素数1~30のものが好ましい。

【0023】これら触媒の中では、チタン化合物、有機スズ化合物が好ましいが、中でもチタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）が更に好ましい。チタンアルコキシドの中では、テトラブトキシチタンが特に好ましい。

【0024】本発明では、最初に、ジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物を、触媒存在下、生成するメタノールとジメチルカーボネートの混合物を抜き出しながら、生産性や消費エネルギーも考慮して、次式で表される反応モル比 r を1.31~1.58（好ましくは1.31~1.46）として、

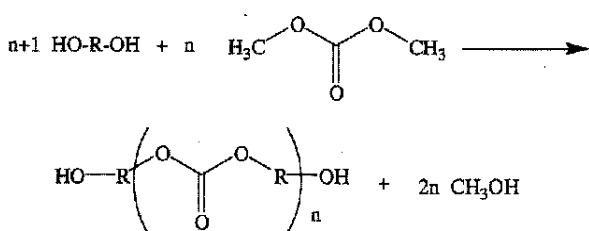
$$【0025】 r = (n+1) / n$$

（式中、 n は1.72~3.23（好ましくは2.17~3.23）の実数で、ポリカーボネートジオールプレポリマーの数平均重合度に相当する。）

【0026】エステル交換反応させることにより、分子末端（両末端；以下、同義）水酸基と分子末端アルキル基の合計に対する分子末端アルキル基の割合がモル基準で5%以下であるポリカーボネートジオールプレポリマー（数平均重合度 n が1.72~3.23（好ましくは2.17~3.23））を生成させることができる。エステル交換反応の反応式は次式で表される。

【0027】

【化1】



（式中、Rは脂肪酸ジヒドロキシ化合物のアルキレン基部分を表し、 n は前記と同様である。）

【0028】反応モル比 r を前記範囲とするためには、脂肪酸ジヒドロキシ化合物を、ジメチルカーボネート1モルに対して0.97~1.20モル、更には0.97~1.10モル用いることが好ましい。即ち、本発明では、ジメチルカーボネート1モルに対して脂肪酸ジヒドロキシ化合物を0.97~1.20モル用い、反応モル比 r を1.31~1.58（ $n=1.72\sim 3.23$ ）としてポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させることが好ましいが、ジメチルカーボネート1モルに対して脂肪酸ジヒドロキシ化合物を0.97~1.10モル用い、反応モル比 r を1.31~1.46（ $n=1.72\sim 2.17$ ）としてポリカーボネートジオールプレポリマーを生成させることが更に好ましい。ジメチルカーボネートは最初に全量を仕込んでよく、連続的

又は逐次的に脂肪酸ジヒドロキシ化合物に添加してもよい。

【0029】前記エステル交換反応において、生成するメタノールとジメチルカーボネートの混合物は、例えば、蒸留装置（精留塔など）を備えた反応器を用いて蒸留により抜き出すことが好ましい。このとき、抜き出される（留去される）メタノールとジメチルカーボネートの混合物（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混合物ないしはその近傍（例えば、常圧ではメタノール：ジメチルカーボネート（重量比）=62：38~72：28）の組成となるように調節することが好ましい。そして、メタノールをジメチルカーボネートと共に、該共沸混合物よりメタノールに富んだ組成でメタノールが殆ど留出しなくなるまで抜き出しながら、引き続き反応させることが好ましい。

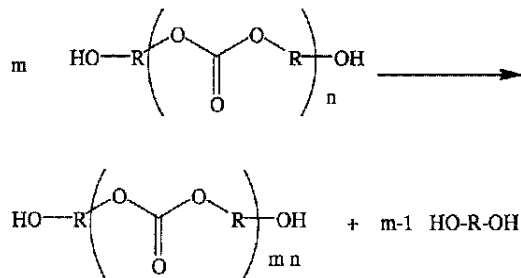
【0030】前記エステル交換反応において、触媒は、反応開始時におけるジメチルカーボネートと脂肪酸ジヒドロキシ化合物の合計仕込み量に対して重量基準で1~20000ppm、更には10~5000ppmの割合で用いることが好ましい。

【0031】また、反応温度は100~210℃であることが好ましく、反応圧力は特に制限されないが、常圧から50~500mmHgの減圧とすることが好ましい。即ち、常圧下で、メタノールとジメチルカーボネートの共沸混合物ないしはその近傍の組成物を抜き出しながら反応させ、更に、50~500mmHgの減圧下、メタノールとジメチルカーボネートの混合物を共沸混合物よりメタノールに富んだ組成で抜き出しながら、反応させることが好ましい。但し、反応温度及び反応圧力は、脂肪酸ジヒドロキシ化合物が実質的に留出しない条件とすることが好ましい。なお、反応は、空気、炭酸ガス、もしくは不活性ガス（窒素、アルゴン、ヘリウム等）の雰囲気下又は気流中で行うことができるが、不活性ガス雰囲気下又は気流中で行うことが好ましい。

【0032】次に、得られるポリカーボネートジオールプレポリマーを、触媒存在下、生成する脂肪酸ジヒドロキシ化合物を抜き出しながら縮重合反応させることにより、分子末端が水酸基であるポリカーボネートジオール（数平均重合度 m が1.90~48.4）を生成させることができる。このポリカーボネートジオールは、分子末端水酸基と分子末端アルキル基の合計に対する分子末端アルキル基の割合がモル基準で0.02%未満であり、分子末端が実質的に全て水酸基であるポリカーボネートジオールである。縮重合反応の反応式は次式で表される。

【0033】

【化2】



(式中、 m は1. 1~15の実数で、 $m \ n$ はポリカーボネートジオールの数平均重合度に相当する。R、 n は前記と同様である。)

【0034】この縮合反応において、触媒は前記エステル交換触媒と同じものをそのまま用いることができる。縮合反応の反応温度は150~240℃、更には150~230℃であることが好ましく、反応圧力は0. 1~50mmHg、更には0. 1~40mmHgの減圧とすることが好ましい。脂肪族ジヒドロキシ化合物は前記エステル交換反応と同様に蒸留により抜き出されることが好ましく、反応雰囲気等も前記と同様であることが好ましい。抜き出された脂肪族ジヒドロキシ化合物はジメチルカーボネートとのエステル交換反応に再使用できる。

【0035】反応終了後、そのまま反応液を冷却して分子末端が水酸基であるポリカーボネートジオールを得ることができる。このポリカーボネートジオールは前記のように分子末端(両末端)が実質的に全て水酸基であって、かつ着色が少ない(特にJ I S-K-1557によるAPHAが50未満、更には20以下の)高品質のポリカーボネートジオールである。なお、ポリカーボネートジオールの分子量は脂肪族ジヒドロキシ化合物の抜き出し量により調節される。

【0036】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、ポリカーボネートジオール及びそのプレポリマーの水酸基価はJ I S-K-1557に準拠した方法により求め、分子末端の水酸基とメチル基は $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ により分析し、数平均分子量は水酸基価より求めた。APHAはJ I S-K-1557により(APHA標準液に基づいて)求めた。

【0037】実施例1

〔ジメチルカーボネートのアルコキシド処理〕内容積2L(リットル)のガラス製フラスコにジメチルカーボネート1610gとナトリウムメトキシドのメタノール溶液(ナトリウムメトキシド濃度:28重量%)0. 87gを入れ、室温で2時間攪拌した。その後、常圧下で蒸留してジメチルカーボネートを分離した。なお、この処理には、特開平9-38488号公報記載の方法(実施例1及び9)に従って、一酸化炭素と亜硝酸メチルを反応させて得られたジメチルカーボネートを用いた。

【0038】〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕精留塔を備えた内容積1Lのガラス製フラスコ

に、アルコキシド処理したジメチルカーボネート427g(4. 74mol)、1, 6-ヘキサジオール560g(4. 74mol)、及びテトラブトキシチタン0. 06g(0. 18mmol)を仕込み、常圧、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、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の組成となるように調節した。

【0039】この後、100mmHgの減圧として、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、200℃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)、反応液を冷却してポリカーボネートジオールプレポリマー653gを得た。なお、エステル交換反応は窒素気流中で行った。得られたポリカーボネートジオールプレポリマーは、水酸基価が194mgKOH/g、数平均重合度 n が3. 19(即ち、反応モル比 r が1. 31)であり、分子末端にメチル基は検出されなかった。

【0040】〔ポリカーボネートジオールの製造〕蒸留塔を備えた内容積1Lのガラス製フラスコに、前記ポリカーボネートジオールプレポリマー650gを入れ、攪拌下、1, 6-ヘキサジオールを留去しながら、1~5mmHgの減圧下、160~200℃で縮重合反応を8時間行った。反応終了後(1, 6-ヘキサジオールの留去終了後)、反応液を冷却してポリカーボネートジオール537gを得た。なお、縮重合反応は窒素気流中で行った。得られたポリカーボネートジオールは水酸基価が56. 1mgKOH/g、数平均分子量が2000、色相(APHA)が15であり、分子末端にメチル基は認められなかった。

【0041】比較例1

〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕アルコキシド処理していないジメチルカーボネート384g(4. 26mol)、1, 6-ヘキサジオール400g(3. 38mol)、及びテトラブトキシチタン0. 08g(0. 24mmol)を用い、常圧下での反応時間を10時間に変えたほかは、実施例1と同様にエステル交換反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオールプレポリマー482. 5gは水酸基価が65mgKOH/g、数平均重合度 n が12. 5(反応モル比 r が1. 08)であった。また、分子末端(両末端; 以下、同義)には、メチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で20%存在していた。

【0042】〔ポリカーボネートジオールの製造〕前記ポリカーボネートジオールプレポリマー482. 5gを用いたほかは、実施例1と同様に縮重合反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオール472.

5 gは水酸基価が52.6 mg KOH/g、数平均分子量が2133、色相 (APHA) が50であった。また、分子末端にメチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で4.9%存在していた。

【0043】実施例2

〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕アルコキシド処理したジメチルカーボネート330.5 g (3.67 mol)、1,6-ヘキサジオール469.5 g (3.97 mol)、及びテトラブトキシチタン0.080 g (0.24 mmol)を用い、常圧下での反応時間を9時間、減圧下(200 mmHg)での反応時間を0.5時間に変えたほかは、実施例1と同様にエステル交換反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオールプレポリマー541 gは水酸基価が247 mg KOH/g、数平均重合度nが2.33 (反応モル比rが1.43)であり、メチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で3.8%存在していた。

【0044】〔ポリカーボネートジオールの製造〕前記ポリカーボネートジオールプレポリマー540 gを用いて、6~20 mmHgの減圧下、160~210°Cで縮重合反応を6時間行った。その結果、得られたポリカーボネートジオール418 gは水酸基価が36.4 mg KOH/g、数平均分子量が3086、色相 (APHA) が20であり、分子末端にメチル基は認められなかった。

【0045】比較例2

〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕アルコキシド処理したジメチルカーボネート331 g (3.67 mol)、1,6-ヘキサジオール393 g (3.33 mol)、及びテトラブトキシチタン0.07 g (0.21 mmol)を用い、常圧下での反応時間を6時間に変えたほかは、実施例1と同様にエステル交換反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオールプレポリマー466 gは水酸基価が156 mg KOH/g、数平均重合度nが4.55 (反応モル比rが1.22)であった。また、分子末端にメチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で14%存在していた。

【0046】〔ポリカーボネートジオールの製造〕前記ポリカーボネートジオールプレポリマー415 gを用い、反応時間を6時間に変えたほかは、実施例1と同様に縮重合反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオール399 gは水酸基価が57.0 mg KOH/g、数平均分子量が1970、色相 (APHA) が25であったが、分子末端にメチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で0.5%存在していた。

【0047】比較例3

〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕精留塔を備えた内容積100 Lのガラス製フラスコに、アルコキシド処理したジメチルカーボネート40.00 kg (444 mol)、1,6-ヘキサジオール50.30 kg (426 mol)、及びテトラブトキシチタン5.39 g (0.0159 mol)を用い、常圧下での反応時間を7.8時間、反応温度を100°Cから210°Cまで、減圧下での反応を210°Cで5.3時間に変えたほかは、実施例1と同様にエステル交換反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオールプレポリマー57.80 kgは水酸基価が215 mg KOH/g、数平均重合度nが3.33 (反応モル比rが1.30)であった。また、分子末端にメチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で10%存在していた。

【0048】〔ポリカーボネートジオールの製造〕単蒸留塔を備えた内容積100 Lのガラス製フラスコに、前記ポリカーボネートジオールプレポリマー57.80 kgを用い、反応時間を6.4時間に変えたほかは、実施例1と同様に縮重合反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオール47.75 kgは水酸基価が56.7 mg KOH/g、数平均分子量が1979、色相 (APHA) が20であったが、分子末端にメチル基が分子末端の水酸基とメチル基の合計に対してモル基準で0.02%存在していた。実施例及び比較例の結果を表1に示す。

【0049】比較例4

〔ポリカーボネートジオールプレポリマーの製造〕アルコキシド処理したジメチルカーボネート272 g (3.02 mol)、1,6-ヘキサジオール528 g (4.47 mol)、及びテトラブトキシチタン0.08 g (0.24 mmol)を用い、常圧下での反応時間を6時間に変えたほかは、実施例1と同様にエステル交換反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオールプレポリマー737 gは水酸基価が403 mg KOH/g、数平均重合度nが1.11 (反応モル比rが1.90)であり、分子末端にメチル基は検出されなかった。

【0050】〔ポリカーボネートジオールの製造〕前記ポリカーボネートジオールプレポリマー737 gを用いたほかは、実施例1と同様に縮重合反応を行った。その結果、得られたポリカーボネートジオール307 gは水酸基価が57.5 mg KOH/g、数平均分子量が1950、色相 (APHA) が20であり、分子末端にメチル基は認められなかったが、仕込み原料に対して収量が低く、生産性や消費エネルギーの点で好ましくなかった。

【0051】

【表1】

	仕込み量(モル)			プレポリマー		ポリカーボネートジオール		
	DMC	HDL	モル比	反応モル比 r	分子末端メチル基 %	水酸基価 mgKOH/g	分子末端メチル基 %	色相 APHA
実施例1	4.74	4.74	1.00	1.31	0	56.1	0	15
比較例1	4.26	3.38	0.79	1.08	20	52.6	4.9	50
実施例2	3.67	3.97	1.08	1.43	3.8	36.4	0	20
比較例2	3.67	3.33	0.91	1.22	14	57.0	0.5	25
比較例3	4.44	4.26	0.96	1.30	10	56.7	0.02	20
比較例4	3.02	4.47	1.48	1.90	0	57.5	0	20

注) DMC: ジメチルカーボネート, HDL: 1, 6-ヘキサジオール

モル比=HDL/DMC

分子末端メチル基(%)

=分子末端メチル基/(分子末端水酸基+分子末端メチル基)×100

【0052】

【発明の効果】本発明により、ジメチルカーボネートと脂肪族ジヒドロキシ化合物を反応させて、分子末端（両末端）が水酸基であるポリカーボネートジオールを効率的に得ることができる、工業的に好適なポリカーボネートジオールの製造方法を提供できる。特に、本発明によ

り、分子末端（両末端）が水酸基でかつ着色が少ない高品質のポリカーボネートジオール、即ち、分子末端が実質的に全て水酸基であって、かつ着色が少ない（特にAPHAが50未満、更には20以下の）高品質のポリカーボネートジオールを効率的に得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 滝口 寿々夫
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB02 AB04 AC01 AD03
AD10 AE17 BA01 BA02 BA04
BA05 BA07 BA09 BA10 BD06A
BD07A BD10 BF09 BF18
BF25 HB03A JA091 JA121
JB131 JB171 JC751 JE182
JF011 JF021 JF031 JF041
JF111 JF131 JF221 JF321
JF331 JF371 JF471 KA03
KB02 KB05 KC01 KC06 KD01
KD05 KD07 KE02 KE05