

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成23年12月15日 (2011.12.15)

【公表番号】特表2011-503261(P2011-503261A)

【公表日】平成23年1月27日 (2011.1.27)

【年通号数】公開・登録公報2011-004

【出願番号】特願2010-532280(P2010-532280)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/34 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/34

【手続補正書】

【提出日】平成23年10月25日 (2011.10.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 8 】

表 5 は、実施例 1 4 および 1 5 について反応条件および結果をまとめる。表 5 の結果は、単一の一定反応温度と比較したとき高温 - 低温プロフィールを用いた場合に、減少した色および不飽和のポリトリメチレンエーテルグリコールのコポリマーが得られ得ることを示す。

【表 5】

表5

	(単位)	比較例14	実施例15
触媒	-	TFESA	TFESA
触媒使用量	(重量%)	0.5	0.5
PDO分率	(モル%)	75	75
温度プロフィール	-	一定	高温—低温
時間区分1	(°C単位のT/時間単位のt)	170/15	170/9.5
時間区分2	(°C単位のT/時間単位のt)	-	155/12
分子量Mn	(g/モル)	1641	1744
不飽和末端基	(ミリ当量/kg)	25	17
色	(APHA単位)	5232	1159

T=温度; t=時間

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 9 】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. 少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含み、少なくとも約 4 5 0 g / モルの数平均分子量を有する反応生成物の製造方法であって、
  - ( a ) ( 1 ) 1, 3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1, 3 - プロパ

ンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、 $C_4 \sim C_{12}$ の直鎖ジオールおよび $C_3 \sim C_{12}$ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させ、それによって反応混合物を反応時間にわたって生成させる工程と；

(b) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約20～約70℃高い状態で約120～約250℃の温度で行なわれる工程とを含み；

それによって反応生成物を生成させる、方法。

2．少なくとも1つのアルカンジオール反応体が、1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールの二量体および1,3-プロパンジオールの三量体からなる群から選択される、上記1に記載の方法。

3．少なくとも1つのコモノマージオールが、1,2-エタンジオール、2-メチル-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、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,7-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、および1,12-ドデカンジオールからなる群から選択される、上記1または2に記載の方法。

4．少なくとも1つのアルカンジオール反応体が1,3-プロパンジオールであり、少なくとも1つのコモノマージオールが1,2-エタンジオールである、上記1に記載の方法。

5．制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半におけるよりも20～約50℃高い状態で約120～約210℃の温度で行なわれる、上記1に記載の方法。

6．制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半におけるよりも20～約30℃高い状態で約140～約190℃の温度で行なわれる、上記5に記載の方法。

7．少なくとも1つの重縮合触媒が、無機酸、フルオロアルキルスルホン酸を含む有機スルホン酸、金属塩、ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理アルミナ、ヘテロポリ酸、ジルコニア、チタニア、アルミナおよび/またはシリカに支持されたヘテロポリ酸、ならびにイオン交換系の固体酸触媒からなる群から選択される、上記1に記載の方法。

8．少なくとも1つの重縮合触媒が、硫酸、ヨウ化水素酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、リンタングステン酸、ノナフルオロプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リンモリブデン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフラート、イットリウムトリフラート、イッテルビウムトリフラート、ネオジウムトリフラート、ランタニウムトリフラート、スカンジウムトリフラート、ジルコニウムトリフラート、 $La(1,1,2,2\text{-テトラフルオロエタンスルホネート})_3$ 、 $La(1,1,2,3,3,3\text{-ヘキサフルオロプロパンスルホネート})_3$ 、 $Sc(1,1,2,2\text{-テトラフルオロエタンスルホネート})_3$ 、 $Sc(1,1,2,3,3,3\text{-ヘキサフルオロプロパンスルホネート})_3$ 、 $Ac(1,1,2,2\text{-テトラフルオロエタンスルホネート})_3$ 、 $Ac(1,1,2,3,3,3\text{-ヘキサフルオロプロパンスルホネート})_3$ 、 $Yb(1,1,2,2\text{-テトラフルオロエタンスルホネート})_3$ 、 $Yb(1,1,2,3,3,3\text{-ヘキサフルオロプロパンスルホネート})_3$ 、 $SbF_5-HF$ 、フルオロ硫酸と五塩化アンチモンとの混合物、パーフッ素化イオン交換ポリマー、およびパーフッ素化イオン交換ポリマーを含むマイクロコンボジットからなる群から選択される、上記7に記載の方法。

9．少なくとも1つの重縮合触媒が、初期反応混合物の質量に対して約0.01質量%～約5.0質量%の濃度で使用される、上記1または8に記載の方法。

10．不活性雰囲気下に行なわれる、上記1に記載の方法。

11．反応生成物の不飽和が約25ミリ当量/kgより低いまたはそれに等しい、上記1に記載の方法。

12．反応生成物の数平均分子量が少なくとも約1000g/molである、上記1に記載の方法。

13．反応生成物の数平均分子量が少なくとも約2000g/molである、上記12に記載の方法。

14．反応生成物が約100APHA単位より低いかまたはそれに等しい色を有する、上記1に記載の方法。

15．反応工程が、1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体で、およびトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1つの重縮合触媒で、反応の前半における平均温度が反応の後半におけるよりも2~70℃高い状態で約120~約250℃の温度で行なわれ、ここで少なくとも1つの重縮合触媒が反応混合物の質量に対して約0.01質量パーセント~約5.0質量パーセントで加えられる、上記1に記載の方法。

16．全反応時間の前半中の平均温度が全反応時間の後半中の平均温度よりも高い方法で、温度を先ず、全反応時間の第1の期間の間第1の一定温度に維持し、次に第2の温度に下げ、第2の期間中第2の温度に維持し、任意選択で第2の期間後に再び温度を変化させる、上記1に記載の方法。

17．数平均分子量(Mn)が、温度を第1の温度から第2の温度に下げる前に約130~約1500g/molの範囲にある、上記16に記載の方法。

18．数平均分子量(Mn)が、温度を第1の温度から第2の温度に下げる前に約200~約750g/molの範囲にある、上記17に記載の方法。

19．数平均分子量(Mn)が、温度を第1の温度から第2の温度に下げる前に約200~約500g/molの範囲にある、上記18に記載の方法。

20．少なくとも1つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含み、少なくとも約450g/molの数平均分子量を有する反応生成物の製造方法であって、

(a)(1)1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、C<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>の直鎖ジオールおよびC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させ、それによって反応混合物を反応時間にわたって生成させる工程と；

(b)反応時間にわたって上記反応混合物の温度を制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約2~約70℃高い状態で約120~約250℃の温度で行なわれる工程と、

(c)少なくとも1つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを(b)の反応生成物から回収する工程と

を含む、方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含み、少なくとも約450g/molの数平均分子量を有する反応生成物の製造方法であって、

(a)(1)1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパン

ジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、 $C_4 \sim C_{12}$ の直鎖ジオールおよび $C_3 \sim C_{12}$ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させ、それによって反応混合物を反応時間にわたって生成させる工程と；

(b) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約20～約70 高い状態で約120～約250 の温度で行なわれる工程とを含み；

それによって反応生成物を生成させる、方法。

【請求項2】

少なくとも1つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含み、少なくとも約450 g / モルの数平均分子量を有する反応生成物の製造方法であって、

(a) (1) 1,3 - プロパンジオールおよび2～6の重合度を有する1,3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、 $C_4 \sim C_{12}$ の直鎖ジオールおよび $C_3 \sim C_{12}$ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させ、それによって反応混合物を反応時間にわたって生成させる工程と；

(b) 反応時間にわたって上記反応混合物の温度を制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約20～約70 高い状態で約120～約250 の温度で行なわれる工程と、

(c) 少なくとも1つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを(b)の反応生成物から回収する工程とを含む、方法。