

【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27年2月5日(2015.2.5)

【公表番号】特表2014-503631(P2014-503631A)

【公表日】平成26年2月13日(2014.2.13)

【年通号数】公開・登録公報2014-008

【出願番号】特願2013-543692(P2013-543692)

【国際特許分類】

C 08 G 65/26 (2006.01)

C 08 G 64/34 (2006.01)

C 08 L 69/00 (2006.01)

C 08 K 5/17 (2006.01)

C 08 G 18/48 (2006.01)

【F I】

C 08 G 65/26

C 08 G 64/34

C 08 L 69/00

C 08 K 5/17

C 08 G 18/48 F

C 08 G 18/48 Z

【手続補正書】

【提出日】平成26年12月11日(2014.12.11)

【手続補正1】

【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

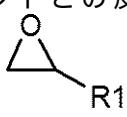
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、下記工程：

1. 活性水素原子を含有するスター化物の二酸化炭素、および一般式(II)のエポキシドとの反応：



[式中、R1は水素、アルキル基又はアリール基を表わし、但し、使用するエポキシド(II)の総量に基づき0重量%以上 30重量%以下はエチレンオキシドである]

であって、該反応は複金属シアン化物触媒の存在下で行なわれ、

2. 工程1で得られた生成物の環式カルボン酸無水物との反応；及び

3. 工程2で得られた生成物の、同一の置換基を有する非環式第3級アミン以外に、1分子当たり少なくとも1つの窒素原子を含有する触媒の存在下でのエチレンオキシドとの反応、を含む方法。

【請求項2】

ポリエーテルカーボネートブロック、末端ヒドロキシエチル基、およびポリエーテルカーボネートブロックと末端ヒドロキシエチル基とを連結するジエステル単位を含み、ポリエーテルカーボネートポリオールの全末端基に基づく末端二重結合のモル含有量は、1kg

当たり0ミリ当量以上1kg当たり10ミリ当量以下である、請求項1に記載の方法によって得られる第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルカーボネートポリオール。

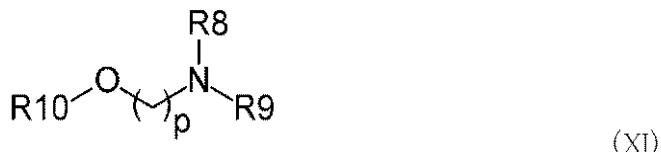
【請求項3】

第1級水酸基のモル含有量は 50 mol% ~ 100 mol%である、請求項2に記載のポリエーテルカーボネートポリオール。

【請求項4】

請求項3に記載のポリエーテルカーボネートポリオールならびに下記：

(A)一般式(XI)のアミン：



〔式中、

R8およびR9は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R8およびR9はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族ヘテロ環を形成し；

pは、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり；

R10は水素、アルキル又はアリールであり；又は

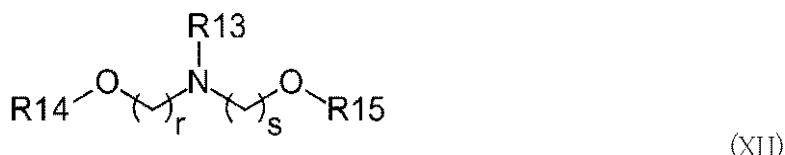
R10は $-\text{(CH}_2\text{)}_y-\text{N}(\text{R11})(\text{R12})$ を表わし、ここで：

R11およびR9は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R11およびR9はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族ヘテロ環を形成し；

yは、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり；

(B)一般式(XII)のアミン：



〔式中、

R13は水素、アルキル又はアリールであり；

R14およびR15は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；

rおよびsは互いに独立して、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり；

および/または

(C)ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ジアルキルベンジルアミン、ジメチルピペラジン、2,2'-ジモルフォリニルジエチルエーテルおよび/またはピリジン

を含有するポリエーテルカーボネートポリオール組成物。

【請求項5】

ポリイソシアネートと、請求項2に記載のポリエーテルカーボネートポリオール又は請求項4に記載のポリエーテルカーボネートポリオール組成物との反応から得られるポリウレタンポリマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

驚くべき事に、上記目的を下記によって達成することができることが判明した：第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、下記工程：

- 活性水素原子を含有するスターター化合物の二酸化炭素、および一般式(II)の少なくとも1つのエポキシド(アルキレンオキシド)との反応：



[式中、R1は水素、アルキル基又はアリール基を表わし、但し、使用するエポキシド(II)の総量に基づき0重量%以上30重量%以下はエチレンオキシドである]

ここで、上記反応は、複金属シアン化物触媒(DMC触媒)の存在下で行い、そして、好ましくはこの反応の粗生成物は蒸留工程を行い得ることを例外としてそれ以上の精製が行われず；

- 工程1で得られた生成物の環式カルボン酸無水物との反応；及び
- 工程2で得られた生成物の、同一の置換基を有する非環式第3級アミン以外に、1分子当たり少なくとも1つの窒素原子を含有する触媒の存在下でのエチレンオキシドとの反応、を含む方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

本発明によるポリエーテルカーボネートポリオールは、問題なくポリウレタン軟質成形フォームに加工することができ(実施例5~7)、該ポリウレタン軟質成形フォームは良好なレベルの特性を有する。

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

[1] 第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、下記工程：

- 活性水素原子を含有するスターター化合物の二酸化炭素、および一般式(II)のエポキシドとの反応：



[式中、R1は水素、アルキル基又はアリール基を表わし、但し、使用するエポキシド(II)の総量に基づき0重量%以上30重量%以下はエチレンオキシドである]

であって、該反応は複金属シアン化物触媒の存在下で行なわれ、

- 工程1で得られた生成物の環式カルボン酸無水物との反応；及び

- 工程2で得られた生成物の、同一の置換基を有する非環式第3級アミン以外に、1分子当たり少なくとも1つの窒素原子を含有する触媒の存在下でのエチレンオキシドとの反応、を含む方法。

[2] 工程1で用いるスターター化合物は、1分子当たりの水酸基数が2.0以上5.0以下であって数平均分子量が450g/mol以上2,000g/mol以下であるポリ(オキシアルキルエン)ポリオール又はポリ(オキシアルキレン)カーボネートポリオールである、[1]に記載の方法。

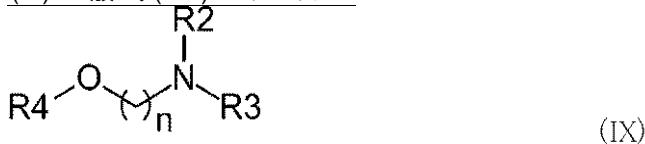
[3] 一般式(II)のエポキシドにおいて、R1は水素、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシルおよび/

またはフェニルである、〔1〕に記載の方法。

〔4〕 工程2で用いる環式カルボン酸無水物は、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、無水コハク酸および/または無水マレイン酸からなる群から選択される、〔1〕に記載の方法。

〔5〕 工程3で用いる触媒は以下の群：

(A) 一般式(IX)のアミン：



〔式中、

R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族へテロ環を形成し；

nは、1～10の整数であり；

R<sub>4</sub>は水素、アルキル又はアリールであり；又は

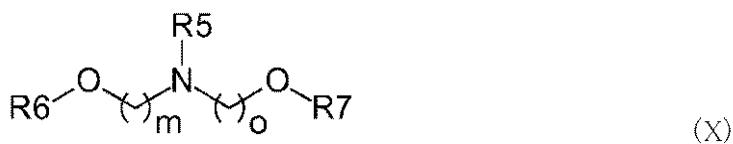
R<sub>4</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-N(R<sub>41</sub>)(R<sub>42</sub>)を表わし、ここで、：

R<sub>41</sub>およびR<sub>42</sub>は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R<sub>41</sub>およびR<sub>42</sub>はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族へテロ環を形成し；

xは、1～10の整数であり；

(B) 一般式(X)のアミン：



〔式中、

R<sub>5</sub>は水素、アルキル又はアリールであり；

R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

mおよびnは互いに独立して1～10の整数であり；

および/または

(C) ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ジアルキルベンジルアミン、ジメチルピペラジン、2,2'-ジモルフォリニルジエチルエーテルおよび/またはピリジン

から選択される、〔1〕に記載の方法。

〔6〕 工程2において、工程1で得られた生成物中の水酸基に対する環状無水物のモル比は 0.75 : 1 ~ 1.3 : 1 である、〔1〕に記載の方法。

〔7〕 工程3において、1分子当たり少なくとも1つの窒素原子を含有する触媒が、工程2及び3における反応混合物の全重量に基づいて、500ppm以上1,500ppm以下の含有量で存在する、〔1〕に記載の方法。

〔8〕 工程3において、工程1で得られた生成物中の水酸基に対するエチレンオキシドのモル比は 0.90 : 1 ~ 5.0 : 1 である、〔1〕に記載の方法。

〔9〕 ポリエーテルカーボネートブロック、末端ヒドロキシエチル基、およびポリエーテルカーボネートブロックと末端ヒドロキシエチル基とを連結するジエステル単位を含み、ポリエーテルカーボネートポリオールの全末端基に基づく末端二重結合のモル含有量は、1kg当たり0ミリ当量以上1kg当たり10ミリ当量以下である、〔1〕に記載の方法によって得られる第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルカーボネートポリオール。

〔10〕 第1級水酸基のモル含有量は 50 mol% ~ 100 mol% である、〔9〕に記載のポリエーテルカーボネートポリオール。

〔11〕 OH価が10 mg (KOH/g) 以上100 mg (KOH/g) 以下である、〔9〕に記載のポ

## リエーテルカーボネートポリオール。

[12] 酸価が0.01 mg (KOH/g) 以上5 mg (KOH/g) 以下である、[9]に記載のポリエーテルカーボネートポリオール。

[13] [10]に記載のポリエーテルカーボネートポリオールならびに下記：

(A) 一般式(XI)のアミン：



[式中、

R8およびR9は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R8およびR9はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族ヘテロ環を形成し；

pは、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり；

R10は水素、アルキル又はアリールであり；又は

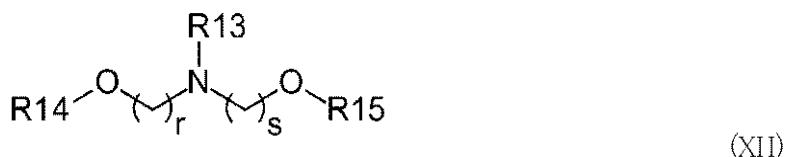
R10は $-\text{(CH}_2\text{)}_y-\text{N}(\text{R11})(\text{R12})$ を表わし、ここで：

R11およびR9は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；又は

R11およびR9はこれを有するN原子と一緒にになって脂肪族、不飽和又は芳香族ヘテロ環を形成し；

yは、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり]；

(B) 一般式(XII)のアミン：



[式中、

R13は水素、アルキル又はアリールであり；

R14およびR15は互いに独立して水素、アルキル又はアリールであり；

rおよびsは互いに独立して、1~10、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の整数であり]；

および/または

(C) ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、ジアルキルベンジルアミン、ジメチルピペラジン、2,2'-ジモルフォリニルジエチルエーテルおよび/またはピリジン

を含有するポリエーテルカーボネートポリオール組成物。

[14] ポリイソシアネートと、[9]に記載のポリエーテルカーボネートポリオール又は[13]に記載のポリエーテルカーボネートポリオール組成物との反応から得られるポリウレタンポリマー。

[15] ポリウレタン軟質ブロックフォーム又はポリウレタン軟質成形フォームである、[14]に記載のポリウレタンポリマー。