

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-509707

(P2005-509707A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 65/10

F I

C08G 65/10

テーマコード (参考)

4J005

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545708 (P2003-545708)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月18日 (2002.11.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月17日 (2004.5.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/012896
 (87) 国際公開番号 W02003/044074
 (87) 国際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)
 (31) 優先権主張番号 01309728.2
 (32) 優先日 平成13年11月19日 (2001.11.19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 390023685
 シエル・インターナショナル・リサーチ
 ・マーチヤツピイ・ペー・ウイ
 SHELL INTERNATIONAL
 E RESEARCH MAATSCHA
 PPIJ BESLOTEN VENNO
 OTSHAP
 オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
 ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
 30
 (74) 代理人 100064355
 弁理士 川原田 一穂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化合物のアルコキシル化方法

(57) 【要約】

弗化水素及び二重金属シアニド錯体触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弗化水素及び二重金属シアニド錯体触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む方法。

【請求項 2】

前記開始剤が、ヒドロキシル基含有開始剤である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記方法が、(i) 弗化水素の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程、及び(ii) 二重金属シアニド錯体触媒の存在下で工程(i)の生成物をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 4】

工程(i)の生成物が、100 ~ 2,000 の数平均分子量を有する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法が、(a) 二重金属シアニド錯体触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程、及び(b) 弗化水素の存在下で工程(a)の生成物をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程(b)に存在するアルキレンオキシドが、環構造中の炭素原子数が少なくとも3個である環状エーテル化合物と任意に組み合わせられる、エチレンオキシドである請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法で得られるポリエーテルポリオールを含有する組成物。

【請求項 8】

ポリエーテルポリオールと、組成物全量に対し弗化水素 0.0005 重量% ~ 10 重量%と、組成物全量に対し二重金属シアニド錯体触媒 5 ~ 50 ppm とを含む組成物。

【請求項 9】

請求項 9 又は 10 に記載のポリエーテルポリオール組成物を、任意に発泡剤の存在下で、少なくとも2つのイソシアネート基を含有する化合物と反応させる工程を含む方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させてなる方法は、広く知られている。アルキレンオキシドとしては、原則としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドのような、いかなるアルキレンオキシドであってもよい。しかし、商業的に最も頻繁に使用されているアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドである。得られる生成物は、いわゆるポリ(アルキレンオキシド)ポリマーで、ポリエーテルポリオールともいわれている。従来、ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物の製造には、水酸化カリウムのような塩基性触媒が使用されている。更に、当該技術分野では、二重(double)金属シアニド(DMC)触媒が知られるようになってきた。DMC触媒は、アルキレンオキシド反応生成物の連続製造に特に有利であることが見い出されている。

40

【0003】

50

D M C 触媒法では、一般に、既にアルキレンオキシドと反応させた開始剤、好ましくはヒドロキシル基含有開始剤を使用するのが有利である。以下、このような化合物を、アルコキシル化した開始剤という。アルコキシル化開始剤は、一般に水酸化カリウム触媒を利用して作られる。しかし、痕跡量の塩基性物質でも D M C 触媒を不活性化するので、水酸化カリウム触媒は、D M C 触媒によるポリオール製造に使用する前に、アルコキシル化した開始剤から除去しなければならない。

【0004】

プロピレンオキシド、又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合物のようなアルキレンオキシドから作ったポリエーテルポリオールは、引き続き、エチレンオキシドと反応させることにより、特定の反応に対し一層反応性にすることができる。この技術は、一般にエチレンオキシド頭付け (t i p p i n g) と呼ばれている。得られたポリエーテルポリオールは、熱硬化成形又は常温硬化成形のような方法に使用するのに適している。従来、エチレンオキシド頭付けは、触媒として K O H で行われてきた。しかし、D M C 触媒を利用して作ったポリエーテルポリオールのエチレンオキシド頭付けは、過剰の K O H 水溶液の添加、水の除去、エチレンオキシドの添加、燐酸による中和及び形成された燐酸カリウムの除去による D M C 触媒の不活性化を必要とすることが判った。D M C 触媒は、エチレンオキシドの均質重合を誘引し、これによりエチレンオキシドポリマーを生成しやすいので、D M C 触媒で作ったポリエーテルポリオールのエチレンオキシド頭付けに D M C 触媒を使用するのは困難である。

10

【0005】

U S - A - 4 , 4 5 6 , 6 9 7 は、付加生成物中に極めてシャープなアルコキシレート分布のピークを有するアルコキシル化有機化合物の製造に、弗化水素と金属アルコキシドと混合アルコキシドとの混合物を含む触媒を使用することを教示している。

20

【特許文献1】U S - A - 4 , 4 5 6 , 6 9 7

【特許文献2】E P - A - 0 9 0 4 4 4

【特許文献3】E P - A - 0 9 0 4 4 5

【特許文献4】日本出願 4 - 1 4 5 1 2 3

【特許文献5】特許出願 W O 0 1 / 7 2 4 1 8 (W O - A - 0 1 / 7 2 4 1 8)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

発明の概要

今回、意外にも弗化水素及び二重金属シアニド (D M C) の各触媒は、他方の存在下で良好な触媒活性を示すことが判った。

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、本発明は、弗化水素及び二重金属シアニド錯体触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む方法に関する。

【0008】

特に有利な方法は、アルコキシル化開始剤の製造に弗化水素触媒を使用し、次いでこのアルコキシル化開始剤を D M C 触媒の存在下でアルキレンオキシドと接触させることである。弗化水素は、アルコキシル化開始剤の製造を触媒しながら、次のプロセスで存在する D M C 触媒に悪影響を及ぼさないことが見いだされた。弗化水素触媒は、アルコキシル化開始剤を D M C 触媒と反応させる前に、除去する必要はない。

40

【0009】

更に、エチレンオキシド反応が弗化水素で触媒されていれば、D M C 触媒を利用して作ったポリエーテルポリオールは、D M C 触媒を除去する必要なく、引き続きエチレンオキシドと反応できることが判った。

【0010】

発明の詳細な検討

50

本発明方法には、弗化水素が存在する。弗化水素は、このようなものとして添加できるし、或いは現場で形成できる。弗化水素は、例えば反応条件において弗化水素を分離できる化合物を用いることにより、現場で形成できる。弗化水素は、このようなものとして本発明方法に添加することが好ましい。

【0011】

弗化水素は、開始剤と1種以上のアルキレンオキシドとの反応を触媒するような量で存在する。反応を触媒するのに必要な量は、使用する開始剤、存在するアルキレンオキシド、反応温度、更には助触媒として存在し反応できる化合物、及び所望生成物のような更なる反応状況に依存する。一般に、弗化水素は、開始剤及びアルキレンオキシドの全量に対し、0.0005～10重量%、好ましくは0.001～5重量%、更に好ましくは0.002～1重量%の量で存在する。

10

【0012】

本発明方法は、元素の周期律表(CRC Handbook of Chemistry and Physics、第63編、1982-1983)第3a、4a及び4b族から選ばれた少なくとも1つの元素を含む化合物が更に存在すると、なお一層向上できることが見い出された。これらの化合物は、助触媒として作用するものと考えられる。このような化合物が存在すると、弗化水素1g当り転化したアルキレンオキシドの収率が增大することが見い出された。有機、無機の化合物とも、弗化水素の性能を向上することが判ったので、これらの化合物には炭素が存在してもよいが、存在させる必要はない。好ましい化合物は、ホウ素、珪素、チタン及びアルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1つの元素を含む。好ましい化合物は、弗化水素に対しLewis酸として作用する。したがって、弗化水素の他に存在する好ましい化合物群は、弗化水素から電子対を受け入れる化合物である。好ましくは、これらの化合物は、任意に炭素の存在以外に、元素の周期律表(CRC Handbook of Chemistry and Physics、第63編、1982-1983)第3a、4a及び4b族から選ばれた少なくとも1つの元素を更に含む。良好な結果を与える特定の化合物は、ホウ酸、シリカゲル、ガラス、チタン(IV)メトキシド、アルミニウム(III)イソプロポキシド、アルキルシリケート及びアルキルボレートであることが判った。好ましくは、ホウ素及び/又は珪素を含有する化合物が存在する。最も好ましくは、ホウ素含有化合物が存在することで、このような化合物は、弗化水素の活性を最高に増大させることが判った。好ましいホウ素及び/又は珪素含有有機化合物は、1種以上の有機化合物と接触させた水素化珪素及び1種以上の有機化合物と接触させたホウ素含有酸よりなる化合物群から選ばれる。

20

30

【0013】

本発明方法では、通常、開始剤は、10～150、好ましくは50～150、更に好ましくは80～130の温度でアルキレンオキシドと接触させる。この方法は、一般に大気圧又は高圧で適用される。通常、圧力は、20バール以下、好ましくは1～5バールである。詳しくは、開始剤は、10～150の温度及び大気圧～20バール以下の圧力でアルキレンオキシドと接触させる。

【0014】

本発明方法は、不活性溶剤の存在下又は不存在下で実施できる。好適な不活性溶剤は、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン及び/又は塩素化炭化水素(例えば塩化メチレン、クロロホルム又は1,2-ジクロロプロパン)である。使用するならば、溶剤は一般に10～30%の量で使用される。

40

【0015】

反応時間は、数分～数日、好ましくは数時間の範囲である。

この方法は、連続式でもバッチ式でも半バッチ式でも実施できる。

本発明方法で使用されるアルキレンオキシドは、原則としていかなるアルキレンオキシドでもよい。アルキレンオキシドは、エポキシ基を有するいかなる化合物でもよい。好適なアルキレンオキシドの例は、グリシドール、グリシジルエーテル、グリシジルエステル及びエピクロロヒドリンである。好ましくはアルキレンオキシドは、炭素原子数が2～1

50

00、好ましくは2～10、更に好ましくは2～6、なお更に好ましくは2～4のものである。本発明で使用される好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ樹脂、及びそれらの混合物である。殆どの用途には、アルキレンオキシドは、プロピレンオキシド及び/又はエチレンオキシドであることが好ましい。

【0016】

本発明方法では、広範囲の開始剤が使用できる。開始剤は、ヒドロキシル基含有開始剤が好ましい。一般に使用されるヒドロキシル基含有開始剤は、少なくとも1つの活性水素原子を含有する化合物である。好ましいヒドロキシル基含有開始剤は、水及び平均少なくとも1つのヒドロキシル基を含有する有機化合物である。好ましくはヒドロキシル基含有開始剤は、ヒドロキシル基を1～10含有する有機化合物である。好ましいヒドロキシル基含有開始剤の例は、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールのようなグリコール、グリセロール、ジ-及びポリグリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ショ糖のような炭水化物、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとエテンとの共重合体、フェノール、フェノール誘導体、及びマンニトールがある。

10

【0017】

本発明方法をポリエーテルポリオールの製造に使用する場合、ヒドロキシル基含有開始剤は、従来、特定種類のポリエーテルポリオールの製造に使用されているような開始剤が好ましい。これらの開始剤は、当業者に周知である。

20

【0018】

更に、開始剤は、前述のように1種以上のアルキレンオキシドと接触させたアルコキシル化開始剤であってよい。この開始剤は、オリゴマー又はポリマーのいずれでもよい。DMC触媒を利用して作ったポリエーテルポリオール開始剤は、ポリエーテルポリオールを弗化水素の存在下、環構造中の炭素原子数が少なくとも3個である環状エーテル化合物と任意に組み合わせられる、エチレンオキシドと接触させる方法に特に好適である。環構造中の炭素原子数が少なくとも3個である環状エーテル化合物は、環構造中の炭素原子数が3～6個であるものが好ましい。環構造中の炭素原子数が少なくとも3個である環状エーテル化合物は、好ましくはテトラヒドロフランである。

30

【0019】

ポリエーテルポリオール開始剤は、好ましくはDMC触媒を利用して作ったものである。このようなポリエーテルポリオールは、一般にDMC触媒を5～100ppm、特に5～60ppmを含有する。ポリエーテルポリオール開始剤は、DMC触媒の存在下で、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、ジ-及びポリグリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール及びマンニトールよりなる群から選ばれた1種以上の化合物を、プロピレンオキシド又はプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物と接触させることにより得られた化合物であることが好ましい。このようなポリエーテルポリオールの分子量は、好ましくは1000～100,000、更に好ましくは1,000～50,000、最も好ましくは2,000～10,000である。

40

【0020】

更に詳しくは、本発明は、(a)二重金属シアニド錯体触媒の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程、及び(b)弗化水素の存在下で工程(a)の生成物をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む方法を有する。本発明方法では、工程(a)で直接得られた生成物を工程(b)に送ることが可能である。“工程(a)で直接得られた生成物”とは、工程(a)の反応生成物が、工程(b)で反応させる前に、触媒の除去又は他の精製法のように、大きく変化されることがないことを意味する。しかし、工程(a)で得られた生成物は、更に工程(b)で接触させる前、製造後、或る時間は保存することができた。

【0021】

50

D M C 触媒の存在下でのアルキレンオキシドの反応は、当該技術分野で周知である。これらの方法は、例えば E P - A - 0 9 0 4 4 4 及び E P - A - 0 9 0 4 4 5 に記載されるように、D M C 触媒の存在下で始動剤 (s t a r t e r) とアルキレンオキシドとを接触させる工程を含む。D M C 触媒は、当該技術分野で周知である。本発明では、アルキレンオキシドを始動剤と接触させる方法に好適であることが知られているいかなる D M C 触媒も原則として使用できることが見い出された。

【 0 0 2 2 】

一般に、従来技術で製造された、アルキレンオキシドの重合に好適に使用される D M C 触媒は、約 (d 面間隔、) 5 . 0 7 で高結晶性ヘキサシアノコバルト酸亜鉛に相当する検出可能な信号を示さない粉末 X 線回折パターンを示す。更に詳しくは、このような D M C 触媒は、一般に (d 面間隔、) : 4 . 8 2 (b r)、3 . 7 6 (b r) の粉末 X 線回折パターンを示し、約 (d 面間隔、) : 5 . 0 7、3 . 5 9、2 . 5 4 及び 2 . 2 8 で高結晶性ヘキサシアノコバルト酸亜鉛に相当する検出可能な信号を示さない。

10

【 0 0 2 3 】

本発明で使用される D M C 触媒の可能な製造方法は、日本出願 4 - 1 4 5 1 2 3 に記載されている。製造される触媒は、有機配位子として t e r t - ブタノールを配位した二金属性シアニド錯体である。二金属性シアニド錯体触媒は、金属塩、好ましくは Z n (I I) 又は F e (I I) の塩の水溶液又は水 - 有機溶剤混合溶剤溶液と、ポリシアノ金属酸塩 (m e t a l l a t e) (塩)、好ましくは F e (I I I) 又は C o (I I I) を含有するもの水溶液又は水 - 有機溶剤混合溶剤溶液とを一緒に混合し、こうして得られた二金属性シアニド錯体に t e r t - ブタノールを接触させ、次いで余剰の溶剤及び t e r t - ブタノールを除去することにより製造される。参考例 1 では余剰の溶剤及び t e r t - ブタノールは、吸引ろ過により除去している。得られたフィルターケーキは、30重量%の t e r t - ブタノール水溶液で洗浄し、ろ過し、これを繰り返す。このフィルターケーキは、減圧下、40 で乾燥した後、粉碎する。

20

【 0 0 2 4 】

D M C 触媒の他の可能な製造方法は、特許出願 W O 0 1 / 7 2 4 1 8 に記載されている。この方法は、

(a) 金属塩の水溶液を金属シアニド塩の水溶液とを配合して (c o m b i n e)、両水溶液を接触させる工程であって、この反応の少なくとも一部は、有機錯化剤の存在下で行

30

ない、これにより固体 D M C 錯体の水性媒体分散液を形成する該工程、
(b) 工程 (a) で得られた分散液を、本質的に水に不溶で、かつ工程 (a) で形成された固体 D M C 錯体を前記水性媒体から抽出可能な液体と配合して、第一水性層と、該 D M C 錯体及び該添加液体を含有する層とからなる 2 相系を形成する工程、

(c) 前記第一水性層を除去する工程、及び

(d) 前記 D M C 錯体含有層から D M C 錯体を回収する工程、

を含むものである。

【 0 0 2 5 】

D M C 触媒は、一般に活性となる前に誘導期間を必要とする。触媒は、開始剤と混合し、更に水及び空気の痕跡量を除去する。触媒の活性化は、アルキレンオキシドの初期導入後、顕著な圧力降下により確認される。活性化後、更にアルキレンオキシドを添加すると、急速に重合が進行する。予備活性化触媒 / 開始剤混合物は、後で使用するため、貯蔵できるが、湿気や酸素等が入らないように注意する。低分子量の開始剤は、誘導期間が長い傾向があり、幾つかの場合には、D M C 触媒は、水、エチレングリコール及びプロピレングリコールのような低分子量開始剤により、活性化できないか、或いは一時的に活性化後、不活性化する。

40

【 0 0 2 6 】

いったん活性化すると、D M C 触媒は、極めて低分子量の開始剤と併用すると、低効率になり易い。例えばプロピレングリコールや水は、非常に緩慢にオキシアルキル化することが多く、時には触媒の不活性化を生じる。このため、一般に高分子量の開始剤、例えば

50

分子量100～5000の範囲のものが使用される。このような開始剤は、通常の塩基触媒で作ることができる。しかし、痕跡量の強塩基でさえDMC触媒を不活性化するので、塩基性触媒は、始動剤から細心の注意を払って除去しなければならない。

【0027】

今回、本発明方法で製造できるアルコキシル化開始剤は、そのようにしてDMC触媒方法に使用できることが見いだされた。したがって、本発明方法は、詳しくは、

(i) 弗化水素の存在下で開始剤をアルキレンオキシドと接触させる工程、及び(ii) 二重金属シアニド錯体触媒の存在下で工程(i)の生成物をアルキレンオキシドと接触させる工程を含む方法に関する。一般に、工程(i)で作られるアルコキシル化開始剤は、数平均分子量が100～10,000のものである。更に詳しくは、このようなアルコキシル化開始剤の数平均分子量は、一般に8,000以下、更に詳しくは、4000以下、最も詳しくは2000以下である。本発明方法で作られるアルコキシル化開始剤は、平均ヒドロキシル官能価が1～8で、ヒドロキシル価が5～560mg KOH/gである。

10

【0028】

本発明方法では、工程(i)で直接得られた生成物を工程(ii)に送ることが可能である。“工程(i)で直接得られた生成物”とは、工程(i)の反応生成物が、工程(ii)で反応させる前に、触媒の除去又は他の精製法のように、大きく変化されることがないことを意味する。しかし、工程(i)で得られた生成物は、更に工程(ii)で接触させる前、製造後、或る時間は保存することができた。

【0029】

更に本発明は、本発明方法で得られるポリオールポリエーテルを含む組成物に関する。また本発明は、ポリエーテルポリオールと、組成物全量に対し弗化水素0.0005重量%～10重量%と、組成物全量に対し二重金属シアニド錯体触媒5～50ppmとを含む組成物に関する。

20

【0030】

本発明のアルコキシル化開始剤の製造方法は、一般に以下の方法により実施できる。弗化水素、開始剤、好ましくはグリセリン、及び任意に珪素及び/又はホウ素を反応容器に導入し、所望の反応温度、詳しくは0～150にする。当業者ならば、高温ほど反応が早く進行することは明らかである。したがって、一般に本発明方法はこの温度範囲の高温側で適用することが好ましい。次にアルキレンオキシドの所望量をポンプにより反応容器に投入する。好ましくは、プロポキシル化グリセリンオリゴマーの数平均分子量は、100～2,000である。次にこのオリゴマーをDMC触媒と配合し、更にアルキレンオキシドを添加する。このDMC触媒反応を連続的に行う際は、水、プロピレングリコール又はグリセリンのような低分子量開始剤を任意に含有するアルキレンオキシドを連続的に添加して、ポリエーテルポリオールを製造することが好ましい。アルキレンオキシドの添加終了及び所定温度での後反応時間後、揮発性成分は、蒸留により除去できる。引き続き、所望の酸化防止剤を添加してもよい。

30

【0031】

DMC触媒は、極めて活性であるから、高い重合速度を示す。25ppmのような極めて低い濃度で使用できるほど、充分活性である。このような低濃度では、触媒は、生成物の品質に悪影響なく、生成物中に残存できることが多い。こうして得られたポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド頭付けポリエーテルポリオールを得るため、引き続き、弗化水素の存在下で更なるアルキレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドと反応させることができる。

40

【0032】

本発明方法で製造できるポリエーテルポリオールは、ポリオキシアルキレンポリエーテルのポリウレタンや、プラスチック、界面活性剤及び/又は発泡体への使用のように、従来のアルキレンオキシド反応生成物についての当該技術分野における周知の利用に好適であることが見いだされた。したがって、本発明は、更に本発明によるポリエーテルポリオール組成物を、任意に発泡剤の存在下で、少なくとも2つのイソシアネート基を含有する

50

化合物と反応させる工程を含む方法に関する。この組成物は、更に、ポリウレタン触媒（ゲル化触媒及び／又は発泡触媒であってよい）、充填剤、難燃剤、気泡安定剤（界面活性剤）及び着色剤のような従来の添加物を含むことができる。

本発明を以下に例示する。

【実施例 1】

【0033】

実施例 1

水浴に浸漬した機械攪拌式反応器に、グリセロール 45 g、グリセロール 4.5 g 中の弗化水素 0.5 g 及びテトラメトキシシラン（ $(\text{MeO})_4\text{Si}$ ）0.25 g を装填した。反応混合物を 40 ~ 60 の温度に維持しながら、プロピレンオキシド 250 g を 4 時間内

10

で添加した。一夜攪拌後、反応生成物を窒素でストリップした。ストリップ生成物は、重量平均分子量が 550 で第一ヒドロキシル含有量が 45%（トリフルオロアセチルイミダゾールで誘導体化した後、 ^1H NMR で測定）の透明液体 300 g であった。収量は、0.5 kg プロピレンオキシド / 弗化水素 g であった。

【0034】

機械攪拌式反応器に、得られた生成物 89.6 g 及び WO - A - 01 / 72418 の実施例 1 の記載に従って作製した DMC 触媒分散物 40 mg を装填した。この混合物に 130 の温度で 150 分以内にプロピレンオキシド 311 g を添加した。添加後、プロピレンオキシド 388 g 及びグリセロール 12.2 g を 2 時間内に添加した。

得られた反応生成物の重量平均分子量は、約 3000、重量平均分子量対数平均分子量比は、1.06 であった。ヒドロキシル価は、56、粘度は 237 cSt (40) であった。

20

【実施例 2】

【0035】

実施例 2

水浴に浸漬した機械攪拌式反応器にグリセロール 48.5 g、グリセロール 1.35 g 中の弗化水素 0.15 g 及びトリメチルボレート（ $(\text{MeO})_3\text{B}$ ）0.13 g を装填した。反応混合物を 40 ~ 60 の温度に維持しながら、プロピレンオキシド 270 g を 4 時間内

30

【0036】

で添加した。反応生成物を 60 において窒素でストリップした。ストリップした生成物は、重量平均分子量 580 の無色液体 315 g であった。収量は、1.77 kg プロピレンオキシド / 弗化水素 g であった。

機械攪拌式反応器に、この生成物 65.5 g 及び WO - A - 01 / 72418 の実施例 1 の記載に従って作製した DMC 触媒分散物 12 mg を装填した。この混合物に 130 の温度で 300 分以内にプロピレンオキシド 355 g を添加した。添加後、プロピレンオキシド 368 g 及びグリセロール 9.2 g を 1.5 時間内に添加した。

得られた反応生成物の重量平均分子量は、3000、ヒドロキシル価は、56、粘度は 375 cSt (40) であった。

【実施例 3】

【0037】

水浴中に冷却した機械攪拌式反応器に DMC 触媒を利用して作製したポリエーテルポリオール 51.3 g を装填した。このポリエーテルポリオールは、WO - A - 01 / 72418 の実施例 2 の記載に従って作製した、分子量 2769 で DMC 触媒 20 ppm（最終生成物に対し）を含有するグリセロールのプロピレンオキシド付加体である。同じポリエーテルポリオール 45 g 中の弗化水素 5 g の溶液 0.58 g を添加した。次いで、トリメチルボレート 0.10 g を加えた。均質化後、温度が 30 を超えないように、エチレンオキシドを添加した。エチレンオキシド 10.0 g を添加した後、60 に昇温し、残存エチレンオキシドを除去するため、混合物を窒素でストリップした。ストリップ後、反応容器及び内容物の重量は、9.8 g 増大していることが判った。次に、周囲温度で水 1 ml を加え、混合物を 10 分間攪拌した。トルエン 21 g 及びシリカゲル 1 g を添加し、混

40

50

合物を更に10分間攪拌した。反応生成物をろ過し、溶剤を蒸発させた後、透明な生成物が得られた。重量平均分子量（ゲル透過クロマトグラフィーで測定）は、元の2769から生成物の3236まで増大した。生成物の分子量分布（重量平均分子量対数平均分子量の比として定義される）は、出発ポリオールの1.09から生成物の1.43に増大した。第一ヒドロキシル含有量は、 CDCl_3 での核磁気共鳴（NMR）及び誘導体化剤としてトリフルオロアセチルイミダゾールを用いて測定し、87～88%に達した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/12896
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G65/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 456 697 A (YANG KANG) 26 June 1984 (1984-06-26) claims 1-4; example 1 ---	1-11
X	EP 0 289 159 A (VISTA CHEMICAL) 2 November 1988 (1988-11-02) claim 1 column 1, line 43 ---	1-11
X	US 2 293 868 A (TOUSSAINT WALTER J) 25 August 1942 (1942-08-25) claim 1 page 3, line 43 --- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 March 2003		Date of mailing of the international search report 01/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer O'Sullivan, T

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/12896

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 72418 A (GROOT RIEMER ALBERTS DE ;KEMPEN RONALD VAN (NL); SMIT JOHAN PAUL () 4 October 2001 (2001-10-04) cited in the application example 2 -----	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l Application No
 PCT/EP 02/12896

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4456697	A	26-06-1984	CA 1190533 A1	16-07-1985
			DE 3372856 D1	10-09-1987
			DE 104309 T1	13-09-1984
			EP 0104309 A2	04-04-1984
			JP 1753180 C	23-04-1993
			JP 4035224 B	10-06-1992
			JP 59055351 A	30-03-1984
			NO 831589 A	26-03-1984
			PH 19843 A	22-07-1986
			US 4593142 A	03-06-1986
			EP 0289159	A
AU 606150 B2	31-01-1991			
AU 1519788 A	03-11-1988			
BR 8802060 A	29-11-1988			
CA 1291148 A1	22-10-1991			
CN 88102512 A ,B	23-11-1988			
CN 1061954 A ,B	17-06-1992			
DE 3876673 D1	28-01-1993			
DE 3876673 T2	01-07-1993			
DK 199488 A	29-10-1988			
EP 0289159 A2	02-11-1988			
IE 65368 B1	18-10-1995			
IN 172350 A1	19-06-1993			
IN 169732 A1	14-12-1991			
JP 1863984 C	08-08-1994			
JP 5077456 B	26-10-1993			
JP 63283757 A	21-11-1988			
JP 2572523 B2	16-01-1997			
JP 6086936 A	29-03-1994			
KR 9104076 B1	22-06-1991			
MX 169595 B	14-07-1993			
NO 881818 A ,B,	31-10-1988			
PH 24082 A	05-03-1990			
US 4835321 A	30-05-1989			
US 2293868	A	25-08-1942		
WO 0172418	A	04-10-2001	AU 4651201 A	08-10-2001
			BR 0109677 A	04-02-2003
			WO 0172418 A1	04-10-2001
			EP 1276562 A1	22-01-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ミヒェイル・パーレンド・エレヴェルド

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ジャン・ハーメン・ヘンドリク・メウルズ

オランダ国 エヌエル - 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

Fターム(参考) 4J005 AA12 BB02