

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6525379号
(P6525379)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.

C O 8 G 71/04 (2006.01)

F I

C O 8 G 71/04

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-531784 (P2016-531784)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年7月28日 (2014.7.28)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2016-527363 (P2016-527363A)		エルシー
(43) 公表日	平成28年9月8日 (2016.9.8)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/048347		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02015/017297		0
(87) 国際公開日	平成27年2月5日 (2015.2.5)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成29年5月22日 (2017.5.22)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	13/955,507	(72) 発明者	シンルイ・ユ
(32) 優先日	平成25年7月31日 (2013.7.31)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ミッドランド アспен・ウェイ 3 9
			1 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカルバメート及びその反応生成物を調製するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水に溶解した尿素を提供することと、
前記水に溶解した尿素を、第2の溶媒に溶解したポリオールに添加することと、を含む、
ポリカルバメートを生成するための第1のプロセスであって、
前記ポリオールはアクリルもしくはスチレンアクリルポリオールであり、並びに、水と
前記第2の溶媒は不均一共沸混合物を形成し、
前記ポリカルバメートが、既知の溶媒以外のあらゆる成分からなるポリカルバメート生成物であり、及び前記ポリカルバメートが、以下の(i)~(iv)の全てによって特徴づけられる、第1のプロセス：

- (i) 前記ポリカルバメート生成物の総重量に基づいて0.2重量%未満のシアヌル酸を含むこと、
- (ii) 前記ポリカルバメート生成物の総重量に基づいて0.6重量%未満のピウレットを含むこと、
- (iii) 前記ポリカルバメート生成物の総重量に基づいて2重量%未満のポリアロファネートを含むこと、及び、
- (iv) 2以下のガードナー色を呈すること。

【請求項 2】

前記水に溶解した尿素を第2の溶媒に溶解した前記ポリオールに前記添加することが、触媒の存在下で実行される、請求項1に記載の前記第1のプロセス。

【請求項 3】

前記アクリルもしくはスチレンアクリルポリオールが、ヒドロキシル基がヒドロキシ含有アクリルモノマー単位にのみ由来するアクリルもしくはスチレンアクリルポリオールである、請求項 1 または 2 に記載の前記第 1 のプロセス。

【請求項 4】

前記水及び前記第 2 の溶媒が不均一共沸混合物を形成して、前記水の除去を可能にし、かつ、前記第 2 の溶媒が反応器に戻される、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の前記第 1 のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリカルバメート及びその反応生成物を調製するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、カルバメート連鎖を有する有機単位の鎖から構成されるポリマーである。ポリウレタンは、イソシアン酸塩を出発材料として使用して生成され得る。しかしながら、微量の残渣イソシアン酸塩が、健康及び安全上の懸念を生じる。一代替手段として、ポリウレタンは、ポリオール及びメチルカルバメートを出発材料として使用して生成されてきた。しかしながら、メチルカルバメートもまた、健康及び安全上の懸念を生じる。健康及び安全上の懸念を最小化しながら、様々な用途において有用なポリウレタンを提供する、代替的なポリウレタン生成方法に対する必要性が未だに存在する。

20

【発明の概要】

【0003】

本発明は、ポリカルバメート及びその反応生成物を調製するためのプロセスである。

【0004】

一実施形態において、本発明は、液体形態の尿素を提供することと、液体尿素をポリオールに添加することと、を含む、ポリカルバメート生成するための第 1 のプロセスを提供する。代替的な一実施形態において、本発明は、固体尿素を液体形態のポリオールに添加して、反応混合物を形成することを含む、ポリカルバメートを生成するための第 2 のプロセスを提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0005】

本発明は、ポリカルバメート及びその反応生成物を調製するためのプロセスである。

【0006】

第 1 のプロセス

本発明に従う第 1 のプロセスは、液体形態の尿素を提供することと、液体尿素をポリオールに添加することと、を含む。

【0007】

尿素

尿素の液体形態（または「液体尿素」）は、任意の許容される様式で得られ得る。例えば、尿素は第 1 の溶媒中に溶解され得る。あるいは、尿素は融解され得る。更なる別の代替手段において、尿素は包接体中に懸濁され得る。尿素包接体はまた、尿素包含化合物としても知られ、“Supramolecular Chemistry” John Wiley & Sons, Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood, pp. 393 - 398、及び Harris, K. D. M., “Fundamental and Applied Aspects of Urea and Thiourea Inclusion Compounds”, Supramol. Chem. 2007, 19, 47 - 53 において説明されるような構造を有し得る。

40

【0008】

尿素の液体形態は、液体形態の組み合わせで代替的に存在し得る。

50

【 0 0 0 9 】

特定の実施形態において、尿素は水に溶解される。別の実施形態において、尿素は2つ以上の第1の溶媒の混合物中に溶解され得る。そのような第1の溶媒は、有機溶媒を含む。代替的な一実施形態において、尿素は、水及び有機アルコールから選択される1つ以上の第1の溶媒中に溶解される。一実施形態において、尿素は、第1の溶媒中または第1の溶媒の混合物中に部分的に可溶性である。更に別の実施形態において、尿素は、第1の溶媒中または第1の溶媒の混合物中に完全に可溶性である。

【 0 0 1 0 】

ポリオール

本明細書において使用される場合、「ポリオール」という用語は、少なくとも2つの - O H 官能価を有する有機分子を意味する。本明細書において使用される場合、「ポリエステルポリオール」という用語は、少なくとも2つのアルコール (- O H) 基、及び少なくとも1つのカルボキシルエステル (C O₂ - - C) 官能価を有する有機分子であるポリオールの細分類を意味する。「アルキド」という用語は、脂肪酸修飾ポリエステルポリオールであるポリエステルポリオールの細分類を意味し、少なくとも1つのカルボキシルエステル官能価は、好ましくはポリオールのアルコール性 - O H と (C₈ - C₆₀) 脂肪酸のカルボキシルとの間のエステル化反応に由来する。ポリオールは任意のポリオールであり得、例えば、ポリオールは、アクリル、スチレンアクリル、スチレンブタジエン、飽和ポリエステル、ポリアルキレンポリオール、ウレタン、アルキド、ポリエーテル、またはポリカーボネートからなる群から選択され得る。例示的な一実施形態において、ポリオール成分は、アクリル酸ヒドロキシエチルを含む。別の例示的な実施形態において、ポリオール成分は、メタクリル酸ヒドロキシエチルを含む。

【 0 0 1 1 】

反応混合物は、10 ~ 100 重量%のポリオール、例えば、30 ~ 70 重量%のポリオールを含み得る。一実施形態において、ポリオールは、1, 2 - ジオール、1, 3 - ジオール、またはそれらの組み合わせの官能性構造を有する。

【 0 0 1 2 】

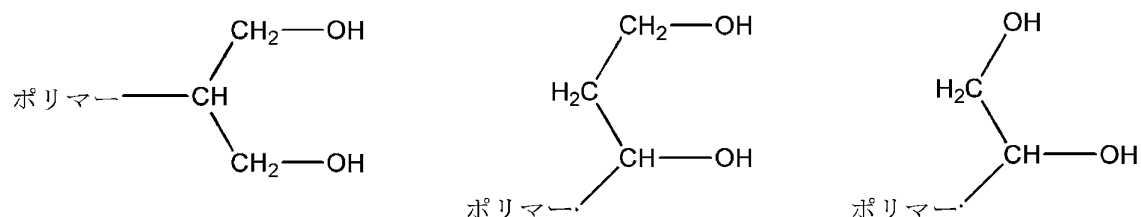
ポリオールは、非環状鎖、直鎖、もしくは分岐鎖、環状鎖かつ非芳香族、環状鎖かつ芳香族、またはそれらの組み合わせであり得る。いくつかの実施形態において、ポリオールは、1つ以上の非環状鎖、直鎖、もしくは分岐鎖ポリオールを含む。例えば、ポリオールは、1つ以上の非環状鎖、直鎖、もしくは分岐鎖ポリオールから本質的になり得る。

【 0 0 1 3 】

一実施形態において、ポリオールは、炭素、水素、及び酸素原子から本質的になる。別の実施形態において、ポリオールは第一ヒドロキシル基からなる。更に別の実施形態において、ヒドロキシル基は1, 2 及び/または1, 3 構成である。例示的な目的のために、例示的なポリオール構造を以下に示す。

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



【 0 0 1 5 】

本発明のプロセスの実施形態において有用なポリオールは、ヒドロキシ含有アクリルモノマー単位に由来するオリゴマーまたはポリマーを含む。好適なモノマーは、これらに限定されないが、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシドデシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、

メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシドデシル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、及びそれらの組み合わせであり得る。実施形態において有用なポリオールは、少なくとも1つのヒドロキシル含有モノマーを1つ以上のモノマーと反応させることによって調製され得る。好適なモノマーは、これらに限定されないが、スチレン等のビニルモノマー、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、2 - アクリル酸エチルヘキシル、2 - メタクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、マレイン酸ジメチル等の不飽和炭酸及びジ炭酸のエステル、ならびにそれらの混合物であり得る。

10

【0016】

本発明のプロセスの特定の実施形態において有用なポリオールは、ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールを含む。好適なポリオールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、及びマンニトールを含む。したがって、好適なグリコールは、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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール、デカエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジメチル - 2 - エチル - ヘキサン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 2 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、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、2, 2, 4 - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、チオジエタノール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、p - キシレンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、1, 10 - デカンジオール、水素化ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、エリスリトール、トレイトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ジメチロールプロピオン酸等を含む。

20

30

【0017】

本発明において有用なポリカルボン酸は、これらに限定されないが、無水フタル酸またはフタル酸、無水マレイン酸またはマレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、無水コハク酸またはコハク酸、アジピン酸、アゼレイン酸 (a z e l e i c a c i d)、及びセバシン酸、テレフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ドデカン二酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、グルタル酸、無水トリメリット酸またはトリメリット酸、クエン酸、ピロメリット酸二無水物またはピロメリット酸、トリメシン酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、ならびにそのような酸の無水物からのもの、及び存在する場合はそれらのエステルを含み得る。任意選択で、これに限定されないが、安息香酸を含むモノカルボン酸が使用されてもよい。アルキドを生成するための反応混合物は、1種以上の脂肪酸または芳香族ポリカルボン酸、そのエステル化重合生成物、及びそれらの組み合わせを含む。本明細書において使用される場合、「ポリカルボン酸」という用語は、ポリカルボン酸及びその無水物の両方を含む。本発明における使用のための好適なポリカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ならびにそれらの無水物及び組み合わせを含む。

40

【0018】**添加ステップ**

第1のプロセスの特定の一実施形態において、液体形態の尿素をポリオールに添加する

50

ことは、触媒の存在下で実行される。本プロセスにおける使用のための好適な触媒は、これに限定されないが、有機スズ化合物を含む。この種類の触媒の使用は、当該技術分野において周知である。本発明において有用な触媒の例は、これらに限定されないが、二酢酸ジブチルスズ及び酸化ジブチルスズを含む。特定の一実施形態において、触媒は、ポリオール重量に基づいて0.1%~1.0重量%の量で使用される。0.1%~1.0重量%からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、触媒量は、ポリオール重量に基づいて0.1、0.2、0.4、0.6、または0.8重量%の下限から、ポリオール重量に基づいて0.15、0.3、0.5、0.7、0.9、または1.0重量%の上限までの範囲であり得る。例えば、特定の実施形態において、触媒量は、ポリオール重量に基づいて0.1~1.0重量%、または代替実施形態において、ポリオール重量に基づいて0.5~1.0重量%、または代替実施形態において、ポリオール重量に基づいて0.1~0.6重量%であり得る。

10

【0019】

液体形態の尿素をポリオールに添加することは、任意の手段によって達成され得る。第1のプロセスの特定の一実施形態において、液体形態の尿素をポリオールに添加することは、バッチ様式で実行される。第1のプロセスの特定の一実施形態において、液体形態の尿素をポリオールに添加することは、半バッチ様式で実行される。一実施形態において、液体形態の尿素は、反応が進行する期間にわたって一定の速度で添加される。更に別の実施形態において、液体形態の尿素は、反応が進行する期間にわたって速度が変化して、1つ以上の速度でポリオールに添加される。更に別の実施形態において、液体形態の尿素は、尿素が第1の期間ある速度で添加され、尿素の添加のない第2の期間が続き、第3の期間同一の速度での尿素の添加が続き、これが繰り返されるような、パルス状の一定速度を使用してポリオールに添加される。別の代替実施形態において、液体形態の尿素は、尿素が第1の期間第1の速度で添加され、尿素の添加のない第2の期間が続き、第3の期間第2の速度での尿素の添加が続き、これが繰り返されるような、パルス状の可変速度を使用してポリオールに添加される。

20

【0020】

第1のプロセスの一実施形態において、ポリオールは、任意の溶媒の不在下で完全ポリオールである。第1のプロセスの代替的な一実施形態において、ポリオールは、液体尿素を溶解したポリオールに添加する前に第2の溶媒中に溶解される。第2の溶媒は、ポリオールが可溶性であるか、または部分的に可溶性である任意の溶媒または溶媒の混合物であり得る。特定の実施形態において、第1及び第2の溶媒は、不均一共沸混合物を形成して、傾瀉または他の手段による第1の溶媒の除去を可能にする。特定の実施形態において、不均一共沸混合物からの第1の溶媒の除去は、第1の溶媒中に可溶性であるアンモニア等の特定の副生成物の同時除去を可能にする。更なる代替的な一実施形態において、第1及び第2の溶媒は、不均一共沸混合物を形成して、第1の溶媒の除去を可能にし、かつ更に、第2の溶媒が反応器に戻される。

30

【0021】

特定の実施形態において、第1のプロセスは、ポリオールのヒドロキシル基の少なくとも50%の変換率を達成する。少なくとも50%の変換率からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、ヒドロキシル変換率は50%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は55%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は60%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は65%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は70%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は75%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は80%の下限からの範囲であり得、または代替実施形態において、ヒドロキシル変換率は85%の下限からの範囲であり得る。

40

【0022】

50

第1のプロセスの反応生成物

別の代替実施形態において、本発明は、本明細書に開示される第1のプロセスの実施形態のうちのいずれかの反応生成物を提供する。

【0023】

一実施形態において、第1のプロセスの反応生成物は2以下のガードナー色を呈する。全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、ガードナー色指標は、2または1の上限からであり得る。

【0024】

一実施形態において、第2のプロセスの反応生成物は2以下のガードナー色を呈する。全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、ガードナー色指標は、2または1の上限からであり得る。

10

【0025】

特定の実施形態において、第1のプロセスの100%固体反応生成物は、0.2重量%未満のシアヌル酸を含む。0.2重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、シアヌル酸の量は、0.2重量%未満、または代替実施形態において0.1重量%未満、または代替実施形態において0.09重量%未満、または代替実施形態において0.07重量%未満、または代替実施形態において0.04重量%未満、または代替実施形態において0.02重量%未満であり得る。特定の一実施形態において、100%固体反応生成物中に存在するシアヌル酸の量は、0.05~0.15重量%、または代替実施形態において0.1~0.2重量%である。

20

【0026】

特定の実施形態において、第1のプロセスの100%固体反応生成物は、0.6重量%未満のピウレットを含む。0.6重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、ピウレットの量は、0.6重量%未満、または代替実施形態において0.55重量%未満、または代替実施形態において0.52重量%未満、または代替実施形態において0.4重量%未満、または代替実施形態において0.36重量%未満、または代替実施形態において0.1重量%未満であり得る。特定の一実施形態において、第1のプロセスの100%固体反応生成物中に存在するピウレットの量は、0.35~0.6重量%、または代替実施形態において0.4~0.6重量%、または代替実施形態において0.01~0.1重量%である。

30

【0027】

特定の実施形態において、第1のプロセスの100%固体反応生成物は、2重量%未満のポリアロファネートを含む。2重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、100%固体反応生成物中に存在するポリアロファネートの量は、2重量%未満、または代替実施形態において1.8重量%未満、または代替実施形態において1.0重量%未満、または代替実施形態において0.6重量%未満、または代替実施形態において0.3重量%未満、または代替実施形態において0.1重量%未満である。特定の一実施形態において、第1のプロセスの100%固体反応生成物中に存在するポリアロファネートの量は、0.3~2重量%、または代替実施形態において0.55~0.15重量%である。または代替実施形態において、0.01~0.05重量%である。

40

【0028】

第2のプロセス

代替的な一実施形態において、本発明は、固体尿素を液体形態のポリオールに添加して、反応混合物を形成することを含む、ポリカルバメートを生成するための第2のプロセスを更に提供する。

【0029】

第2のプロセスにおける使用のために好適なポリオールは、第1のプロセスとの関連で説明するものと同一である。ポリオールの液体形態は、溶媒中への溶解によって、溶解していないが液体であるポリオール、または融解によって等の任意の手段によって生じ得る

50

。

【0030】

特定の一実施形態において、反応混合物の温度は尿素の融解点を越える。

【0031】

第2のプロセスの一実施形態において、固体尿素を添加することは、バッチ様式で実行される。第2のプロセスの更に別の実施形態において、固体尿素をポリオールに添加することは、半バッチ様式で実行される。一実施形態において、尿素は、反応が進行する期間にわたって一定の速度で添加される。更に別の実施形態において、尿素は、反応が進行する期間にわたって速度が変化して、1つ以上の速度でポリオールに添加される。更に別の実施形態において、尿素は、尿素が第1の期間ある速度で添加され、尿素の添加のない第2の期間が続き、第3の期間同一の速度での尿素の添加が続き、これが繰り返されるような、パルス状の一定速度を使用してポリオールに添加される。別の代替実施形態において、尿素は、尿素が第1の期間第1の速度で添加され、尿素の添加のない第2の期間が続き、第3の期間第2の速度での尿素の添加が続き、これが繰り返されるような、パルス状の可変速度を使用してポリオールに添加される。

10

【0032】

第2のプロセスの特定の一実施形態において、尿素をポリオールに添加することは、触媒の存在下で実行される。本プロセスにおける使用のための好適な触媒は、これに限定されないが、有機スズ化合物を含む。この種類の触媒の使用は、当該技術分野において周知である。本発明において有用な触媒の例は、これらに限定されないが、二酢酸ジブチルスズ及び酸化ジブチルスズを含む。特定の一実施形態において、触媒は、ポリオール重量に基づいて0.1%~1.0重量%の量で使用される。0.1%~1.0重量%からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、触媒量は、0.1、0.2、0.4、0.6、または0.8重量%の下限から、0.15、0.3、0.5、0.7、0.9、または1.0重量%の上限までの範囲であり得る。例えば、特定の実施形態において、触媒量は、ポリオール重量に基づいて0.1~1.0重量%、または代替実施形態において、0.5~1.0重量%、または代替実施形態において、0.1~0.6重量%であり得る。

20

【0033】

別の代替実施形態において、本発明は、本明細書に開示される第2のプロセスの実施形態のうちのいずれかの反応生成物を提供する。

30

【0034】

一実施形態において、第2のプロセスの反応生成物は2以下のガードナー色を呈する。全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、ガードナー色指標は、2または1の上限からであり得る。

【0035】

特定の実施形態において、第2のプロセスの100%固体反応生成物は、0.2重量%未満のシアヌル酸を含む。0.2重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、100%固体反応生成物中に存在するシアヌル酸の量は、0.2重量%未満、または代替実施形態において0.1重量%未満、または代替実施形態において0.09重量%未満、または代替実施形態において0.07重量%未満、または代替実施形態において0.04重量%未満、または代替実施形態において0.02重量%未満であり得る。特定の一実施形態において、100%固体反応生成物中に存在するシアヌル酸の量は、0.001~0.2重量%、または代替実施形態において0.1~0.2重量%である。

40

【0036】

特定の実施形態において、第2のプロセスの100%固体反応生成物は、0.6重量%未満のピウレットを含む。0.6重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、100%固体反応生成物中に存在するピウレットの量は、0.6重量%未満、または代替実施形態において0.55重量%未満、ま

50

たは代替実施形態において0.52重量%未満、または代替実施形態において0.4重量%未満、または代替実施形態において0.36重量%未満であり得る。特定の一実施形態において、第2のプロセスの100%固体反応生成物中に存在するピウレットの量は、0.35~0.4重量%、または代替実施形態において0.35~0.38重量%である。
【0037】

特定の実施形態において、第2のプロセスの100%固体反応生成物は、2重量%未満のポリアロファネートを含む。2重量%未満からの全ての個々の値及び部分範囲が本明細書に含まれ、本明細書に開示される。例えば、100%固体反応生成物中に存在するポリアロファネートの量は、2重量%未満、または代替実施形態において1.8重量%未満、または代替実施形態において1.0重量%未満、または代替実施形態において0.6重量%未満、または代替実施形態において0.3重量%未満である。特定の一実施形態において、第2のプロセスの100%固体反応生成物中に存在するポリアロファネートの量は、0.25~1.2重量%、または代替実施形態において0.26~0.75重量%である。

10

【実施例】

【0038】

以下の実施例は、本発明を例示するが、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【0039】

実施例1 - 尿素及びポリオールの反応からポリカルバメートを生成するためのバッチプロセス

20

加熱マントルを有する1L反応器を反応に使用した。攪拌器、熱伝対、及び窒素スパージャを反応器に備え付けた。水冷式凝縮器を反応器蓋上のアダプターに接続した。頭上の凝縮物を受容器によって回収し、濃縮不可能な物質は鉱物油で充填されたバブラーを通して、水で充填された1Lスクラバーに進入した。

【0040】

58%の固体及び42%の溶媒(キシレン)からなる、850gのPARALOID(商標)AU-608Xポリオールを反応器に添加した。PARALOID AU-608Xは、The Dow Chemical Companyから商業的に入手可能なアクリルポリオールである。本発明の実施例1において使用されるポリオールは、0.76molのヒドロキシル官能価を有する。5.20gの酸化ジブチルスズ(98%純粋)を反応器に添加した。この反応において、45.87gの99%純粋尿素を使用した。加熱マントルを始動し、158℃に設定した。窒素スパージング流速を20sccmに設定した。反応混合物を100rpmで攪拌し、その後反応器温度が60℃を超えたときに400rpmに調節した。反応器温度が130℃を超えたときに尿素を反応器に添加した。反応を138~142℃で12時間実行した。反応が完了した後、加熱マントルを停止し、攪拌速度を60rpmまで低減させた。反応器温度が60℃まで低下したとき、ポリカルバメート生成物を反応器から注ぎ出した。¹³C NMRを使用して最終生成物を分析した。82.3%のヒドロキシル変換率を有する800.6gのポリカルバメートを得た。出発ポリオールは透明かつ無色であった。ポリカルバメート生成物は3のガードナー色を有し、固体粒子を更に含有した。顕微鏡検査によると、固体粒子は無定形の形状であり、最大寸法にわたって5~60µmの範囲のサイズを有した。100%固体生成物重量に基づいて、副生成物濃度を測定した。表1は、副生成物試験の結果を提供する。

30

40

【0041】

【表 1】

表 1

ビウレット (100%固体生成物中の重量%)	シアマル酸 (100%固体生成物中の重量%)	ポリアロファネート (100%固体生成物中の重量%)	ビウレット+シアマル酸 +ポリアロファネート (100%固体生成物中の重量%)
0.47%	0.10%	1.70%	2.27%

【0042】

実施例 2 - 固体尿素及びポリオールからポリカルバメートを生成するための半バッチプロセス

10

加熱マントルを有する 1 L 反応器を本反応に使用した。反応器は、蓋上の中央首部にガラス攪拌器、及び反応器の底部に窒素スパージャを有した。熱伝対を使用して反応器温度を測定した。水冷式凝縮器を反応器蓋上のアダプターに接続した。頭上の凝縮物を受容器によって回収し、濃縮不可能な物質は鉱物油で充填されたバブラーを通過し、水で充填された 1 L スクラバーに進入した。

【0043】

58%の固体及び42%の溶媒(キシレン)からなる、929.35 g のポリオール P A R A L O I D (商標) A U - 608 X を、0.83 mol のヒドロキシル官能価を有する反応器に添加した。5.69 g の酸化ジブチルスズ(98%純粋)を反応器に添加した。この反応のために、52.9 g の99%純粋尿素を使用した。加熱マントルを始動し、158 に設定した。窒素スパーキング流速を20 s c c m に設定した。反応混合物を100 r p m で攪拌し、その後反応器温度が60 を超えたときに400 r p m に調節した。

20

【0044】

半バッチ方法を使用して尿素を反応器に添加した。反応器温度が130 を超えたとき、全尿素のうちの60%(31.7 g)を反応器に添加した。反応を138~142 で実行した。全尿素のうちの残りの40%(21.2 g)を、4つの等しい分量(各分量は全尿素のうちの10%、5.02 g)で、5時間、9.5時間、13.5時間、及び16.5時間に反応器内に添加した。全反応時間は20時間であった。反応が完了した後、加熱マントルを停止し、攪拌速度を60 r p m まで低減させた。反応器温度が60 まで低下したとき、ポリカルバメート生成物を反応器から注ぎ出した。¹³C N M R を使用して最終生成物を分析した。85.6%のヒドロキシル変換率を有する915.0 g のポリカルバメートを得た。

30

【0045】

出発ポリオールは透明かつ無色であった。ポリカルバメート生成物は、2のガードナー色を有し、目視または顕微鏡検査によって固体粒子は検出されなかった。100%固体ポリカルバメート生成物重量に基づいて、副生成物濃度を測定した。表2は、副生成物試験による結果を提供する。

【0046】

40

【表 2】

表 2

ビウレット (100%固体生成物中の重量%)	シアマル酸 (100%固体生成物中の重量%)	ポリアロファネート (100%固体生成物中の重量%)	ビウレット+シアマル酸 +ポリアロファネート (100%固体生成物中の重量%)
0.35%	0.01%	0.26%	0.62%

【0047】

実施例 3 - 水溶性尿素溶液及びポリオールからポリカルバメートを生成するための半バ

50

ツチプロセス

加熱マントルを有する 1 L 反応器を本反応に使用した。反応器は、蓋上の中央首部にガラス攪拌器、及び反応器の底部に窒素スパージャを有した。熱伝対を使用して反応器温度を測定した。水冷式凝縮器を反応器蓋上のアダプターに接続した。頭上の凝縮物を受容器によって回収し、濃縮不可能な物質は鉱物油で充填されたバブラーを通過し、水で充填された 1 L スクラバーに進入した。尿素水溶性溶液供給のために、正確な供給速度を有するシリンジポンプを使用した。溶媒再利用のために、別のシリンジポンプを使用した。

【 0 0 4 8 】

5 8 % の固体及び 4 2 % の溶媒（キシレン）からなる、8 0 0 . 1 g のポリオール P A R A L O I D（商標）A U - 6 0 8 X を、0 . 7 1 m o l のヒドロキシル官能価を有する反応器に添加した。4 . 9 0 g の酸化ジブチルスズ（9 8 % 純粋）を反応器に添加した。1 0 0 . 0 g のキシレンを反応器に添加して、反応のために低粘度を保持した。加熱マントルを始動し、1 5 8 °C に設定した。窒素スパージング流速を 2 0 s c c m に設定した。反応混合物を 1 0 0 r p m で攪拌し、その後反応器温度が 6 0 °C を超えたときに 4 0 0 r p m に調節した。

【 0 0 4 9 】

4 3 . 1 7 g の 9 9 % 純粋尿素を 4 0 . 0 g の脱イオン水中に溶解させて、尿素水溶液を形成した。溶液をシリンジ中に装填した。反応器温度が 1 4 0 °C に達したとき、シリンジポンプを 2 m l / 分、1 0 分 5 1 秒間で開始し、その間に全尿素溶液のうちの 3 0 %（2 1 . 7 m l）が反応器内に供給された。ポンプ供給を停止した。反応時間が 3 時間 1 0 分に達したとき、ポンプ供給を 4 0 m l / 時間、約 3 8 分間で開始して、3 5 % の尿素溶液（2 5 . 3 m l）を反応器に添加した。その後、ポンプを停止した。反応時間が 8 時間に達したとき、残りの 3 5 % の尿素溶液（2 5 . 3 m l）のために、ポンプ供給を 5 m l / 時間、約 3 8 分間で開始した。1 3 時間の反応時間で、尿素溶液の供給は終了した。尿素水溶液の供給中、水及びキシレンの共沸混合物を頭上の受容器内に回収した。頭上の液体を 1 時間毎に受容器から回収し、分離した。キシレン相を等質量の脱イオン水で濯ぎ、ポンプ送達して反応器に戻した。

【 0 0 5 0 】

全反応時間は 1 7 時間であった。反応が完了した後、加熱マントルを停止し、攪拌速度を 6 0 r p m まで低減させた。反応器温度が 6 0 °C まで低下したとき、ポリカルバメート生成物を反応器から注ぎ出した。^{1 3}C N M R を使用して最終生成物を分析した。8 0 . 4 % のヒドロキシル変換率を有する 8 0 4 g のポリカルバメートを得た。

【 0 0 5 1 】

出発ポリオールは透明かつ無色であった。ポリカルバメート生成物は、1 以下のガードナー色を有し、目視または顕微鏡検査によって固体粒子は検出されなかった。1 0 0 % 固体ポリカルバメート生成物重量に基づいて、副生成物濃度を測定した。表 3 は、副生成物試験による結果を提供する。

【 0 0 5 2 】

【表 3】

表 3

ビウレット (1 0 0 % 固体生成物中の重量%)	シアヌル酸 (1 0 0 % 固体生成物中の重量%)	ポリアロファネート (1 0 0 % 固体生成物中の重量%)	ビウレット+シアヌル酸 +ポリアロファネート (1 0 0 % 固体生成物中の重量%)
0 . 0 5 %	0 . 0 1 %	0 . 0 3 %	0 . 0 9 %

【 0 0 5 3 】

試験方法

試験方法は以下を含む。

【0054】

OH価滴定

OH価は、ポリオール1グラム当たりの水酸化カリウムのミリグラム (mg KOH/g ポリオール) で表現されるような、ポリオールのヒドロキシル価の大きさである。ヒドロキシル価 ($\text{OH}\#$) は、ポリマー、特にポリオールの組成物におけるヒドロキシル部分の濃度を示す。ポリマーの試料のヒドロキシル価は、まず、酸価 (mg KOH/g ポリオール) を得るための酸基の滴定、次に、ピリジン及び無水酢酸によるアセチル化により決定され、結果は、水酸化カリウム溶液による2つの滴定 (1つは参照のためのブランクによる滴定、1つは試料による滴定) の間の差として得られる。ヒドロキシル価は、アセチル化により1グラムのポリオールと組み合わせることができる無水酢酸を中和するミリグラムでの水酸化カリウムの重量、及びポリオール中の酸基を中和するミリグラムでの水酸化カリウムの重量での酸滴定からの酸価である。より高いヒドロキシル価は、組成物のより高い濃度のヒドロキシル部分を示す。組成物のヒドロキシル価を決定する方法の説明は、当業者に周知である、例えば、Woods, G., The ICI Polyurethanes Book, 2nd ed. (ICI Polyurethanes, Netherlands, 1990) に記載されている。

10

【0055】

ガードナー色は、Hunter Lab比色計を使用して、ASTM D1544 "Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)" に従って測定された。

20

【0056】

^{13}C NMRは、全ての試料を溶液中の ^{13}C NMRによって特性評価した。典型的な試料調製物について、室温、ガラスバイアル中で、0.6 gの乾燥材料を2.5 mLのDMSO- d_6 溶媒中に溶解させた。DMSO- d_6 溶媒は、緩和剤として0.015 M Cr(acac) $_3$ を含有する。その後、特性評価のために溶液を10 mmのNMR管に移動した。10 mmのDUAL C/Hクライオプローブを備えるBruker Avance 400 MHz (^1H 周波数) NMR分光計上に、定量的逆ゲートッド ^{13}C NMR実験を実施した。全ての実験を、試料スピンなし、25.0 で実行した。逆ゲートッドパルスシーケンス中に較正された90°パルスを適用した。連続的データ取得間の緩和遅延は $5 * T_1$ であり、 T_1 は測定されるシステム中の全ての核の最長のスピン格子緩和時間である。 ^{13}C NMRスペクトルを1 Hzの線広がり処理し、DMSO- d_6 共振ピークについて39.5 ppmに参照した。

30

【0057】

^{13}C NMRスペクトルから得られ得る情報は、ヒドロキシル変換のパーセント、副生成物レベル、及び反応生成物の固体含量を含む。ヒドロキシル基の隣の炭素は、カルバミル化反応の後化学シフト変化を有する。ヒドロキシル変換率は、カルバミル化反応の前後の炭素のピーク強度比から計算した。定量的 ^{13}C NMRスペクトルにおいて、測定されるシステムの各成分は特有の共振ピークを有し、そのピーク強度はその種のモル濃度に比例する。副生成物レベル及び固体含量は、所望のピークを積分することによって計算した。全ての種のモル重量が既知である場合、モル濃度は重量パーセンテージに変換され得る。固体含量を計算するとき、既知の溶媒以外のあらゆる成分は、固体として分類される。

40

【0058】

本発明は、本発明の趣旨及び本質的属性から逸脱することなく他の形態で具現化されてもよく、したがって、本発明の範囲を示すものとしては、上記明細書ではなく添付の特許請求の範囲が参照されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 イーヨン・ヘ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ブロードヘッド・ドライブ 3 1 6

(72)発明者 ジョン・ダブリュ・ハル・ジュニア

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド セント・メアリーズ・ドライブ 3 1
0 4

(72)発明者 ポール・フォリー

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 9 6 8 6 トラバース・シティ ネルソン・ロード 1 4 1 4

審査官 松浦 裕介

(56)参考文献 特公昭41-008956(JP,B1)

特公昭42-014455(JP,B1)

特表2007-505053(JP,A)

特開昭52-136127(JP,A)

特開平07-206957(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C 08 G	18 / 00	-	18 / 87
	C 08 G	71 / 00	-	71 / 04
	C 08 G	63 / 00	-	64 / 42
	C 08 G	65 / 00	-	67 / 04
	C 08 C	19 / 00	-	19 / 44
	C 08 F	6 / 00	-	246 / 00
	C 08 F	301 / 00		
	C 07 B	31 / 00	-	61 / 00
	C 07 B	63 / 00	-	63 / 04
	C 07 C	1 / 00	-	409 / 44