

【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25年8月15日(2013.8.15)

【公表番号】特表2012-531506(P2012-531506A)

【公表日】平成24年12月10日(2012.12.10)

【年通号数】公開・登録公報2012-052

【出願番号】特願2012-518795(P2012-518795)

【国際特許分類】

C 08 G 65/332 (2006.01)

【F I】

C 08 G 65/332

【手続補正書】

【提出日】平成25年6月27日(2013.6.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

上記反応を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行うことは、本発明により規定される。これは、好ましくは有機分子であり、従って、触媒は、有機アミンである。しかしながら、等しく置換された非環式第3級アミンは、本発明により除く。このような望ましくないアミンの例は、トリエチルアミンである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

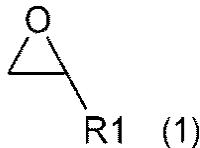
本発明による実施例の最終生成物における極めて低い酸価から、環式無水物の開環後に生じる遊離カルボキシル基はほとんどエチレンオキシドと反応しなかったことが明らかである。さらに、最終生成物のヒドロキシル価および開始時に用いる前駆体ポリエーテルA、BおよびCのヒドロキシル価の比較は、前駆体A、BおよびCの分子量が、本発明による方法によりほんの僅かしか上昇しなかったことを示す。最後に、上記結果は、第1級末端基がいずれの場合にも50%を越える割合で得られたことを示す。

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ポリオールの製造方法であって、以下の工程：

1. 活性水素原子を含有するスターター化合物を、一般式(1)：

【化6】



(式中、R1は、水素、アルキル基またはアリール基を表し、但し、用いるエポキシド(1)の全量に対して 0重量% ~ 30重量% はエチレンオキシドである)

で示されるエポキシドと反応させ、該反応を、複金属シアン化物触媒の存在下で行い、該

反応の粗製生成物を、可能な蒸留工程以外に更に精製しない工程、

2 . 工程 1 において得られた生成物を環式カルボン酸無水物と反応させる工程、および
3 . 工程 2 において得られた生成物を、エチレンオキシドと、等しく置換された非環式第
3 級アミンを除く 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反応
させる工程

を含む、方法。

[2] 工程 1 に用いるスター化化合物は、 2 . 0 ~ 5 . 0 の平均官能価、 6 2 g / モル ~ 1 0 0 0 g / モルの数平均分子量および 1 0 0 m g K O H / g ~ 1 8 6 0 m g K O H / g の O H 価を有するポリ(オキシアルキレン)ポリオールである、 [1] に記載の方法。

[3] 一般式 (1) で示されるエポキシドにおいて R 1 は、水素、メチル、エチル、 n - プロピル、イソプロピル、 n - ブチル、 sec - ブチル、イソブチル、 tert - ブチル、シクロヘキシリルおよび / またはフェニルである、 [1] に記載の方法。

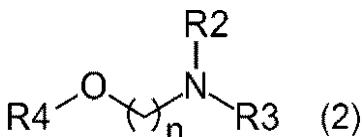
[4] 複金属シアン化物触媒は、工程 1 において、亜鉛、コバルトおよび tert - ブタノールを含む、 [1] に記載の方法。

[5] 環式カルボン酸無水物は、工程 2 において、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸および / または無水マレイン酸を含む群から選択される、 [1] に記載の方法。

[6] 工程 3 に用いる触媒は、

(A) 一般式 (2) :

【化 7 】



[式中、 R 2 および R 3 は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

R 2 および R 3 は、これらを有する N 原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

n は、整数 1 ~ 1 0 であり、

R 4 は、 - (C H 2) x - N (R 4 1) (R 4 2)

(ここで R 4 1 および R 4 2 は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

R 4 1 および R 4 2 は、これらを有する N 原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

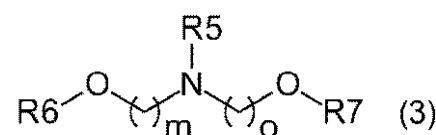
x は、整数 1 ~ 1 0 である)

を表す]

で示されるアミン

(B) 一般式 (3) :

【化 8 】



[式中、

R 5 は、水素、アルキルまたはアリールであり、

R 6 および R 7 は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、

m および n は、互いに独立して整数 1 ~ 1 0 である]

で示されるアミン、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] ウンデス

- 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'-ジモルホリニルジエチルエーテルおよび/またはピリジンを含む群から選択される、[1]に記載の方法。

[7] 環式無水物と工程1において得られた生成物におけるヒドロキシル基との工程2におけるモル比は、0.75:1~1.3:1である、[1]に記載の方法。

[8] 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は、工程2および3における反応バッチの全質量に対して500 ppm~1500 ppmの割合で工程3に存在する、[1]に記載の方法。

[9] エチレンオキシドと工程1において得られた生成物におけるヒドロキシル基との工程3におけるモル比は、0.90:1~5.0:1である、[1]に記載の方法。

[10] ポリエーテルブロック、末端ヒドロキシエチル基および該ポリエーテルブロックと該末端ヒドロキシエチル基とを結合するジエステル単位を含み、末端二重結合のモル割合は、ポリエーテルポリオールの全末端基に対して1kg当たり0ミリグラム当量~1kg当たり10ミリグラム当量である、[1]に記載の方法により得られる、第1級ヒドロキシル末端基を有するポリエーテルポリオール。

[11] 第1級ヒドロキシル基のモル割合は、50モル%~100モル%である、[10]に記載のポリエーテルポリオール。

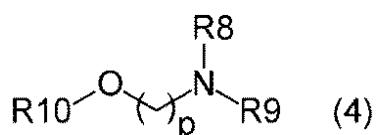
[12] 10mg KOH/g~100mg KOH/gのOH価を有する、[10]に記載のポリエーテルポリオール。

[13] 0.01mg KOH/g~5mg KOH/gの酸価を有する、[10]に記載のポリエーテルポリオール。

[14] [10]に記載のポリエーテルポリオール、およびさらに：

(A) 一般式(4)：

【化9】



[式中、R8およびR9は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

R8およびR9は、これらを有するN原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

pは、整数1~10、すなわち1、2、3、4、5、6、7、8、9または10であり、R10は、-(CH₂)_y-N(R11)(R12)

(ここで、R11およびR12は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

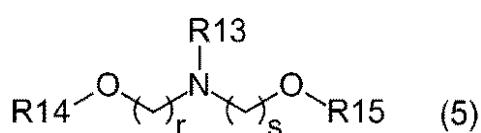
R11およびR12は、これらを有するN原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

yは、整数1~10、すなわち1、2、3、4、5、6、7、8、9または10である)を表す]

で示されるアミン、

(B) 一般式(5)：

【化10】



[式中、

R13は、水素、アルキルまたはアリールであり、

R14およびR15は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、

r および s は、互いに独立して整数 1 ~ 10、すなわち 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である】

で示されるアミン、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] ウンデス - 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' - ジモルホリニルジエチルエーテルおよび / またはピリジン

を含む、ポリエーテルポリオール組成物。

[15] ポリイソシアネートと、[10] に記載のポリエーテルポリオールまたは[14] に記載のポリエーテル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】

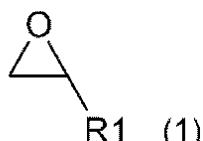
【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1級ヒドロキシリル末端基を有するポリエーテルポリオールの製造方法であって、以下の工程：

1. 活性水素原子を含有するスターター化合物を、一般式(1)：

【化1】



[式中、R1は、水素、アルキル基またはアリール基を表し、但し、用いるエポキシド(1)の全量に対して 0重量% ~ 30重量% はエチレンオキシドである]

で示されるエポキシドと反応させ、該反応を、複金属シアン化物触媒の存在下で行い、該反応の粗製生成物を、可能な蒸留工程以外に更に精製しない工程、

2. 工程1において得られた生成物を環式カルボン酸無水物と反応させる工程、および
3. 工程2において得られた生成物を、エチレンオキシドと、等しく置換された非環式第3級アミンを除く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反応させる工程

を含む、方法。

【請求項2】

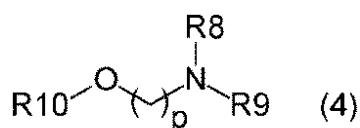
ポリエーテルブロック、末端ヒドロキシエチル基および該ポリエーテルブロックと該末端ヒドロキシエチル基とを結合するジエステル単位を含み、末端二重結合のモル割合は、ポリエーテルポリオールの全末端基に対して1kg当たり 0ミリグラム当量 ~ 1kg当たり 10ミリグラム当量である、請求項1に記載の方法により得られる、第1級ヒドロキシリル末端基を有するポリエーテルポリオール。

【請求項3】

請求項2に記載のポリエーテルポリオール、およびさらに：

(A) 一般式(4)：

【化2】



[式中、R8およびR9は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

R 8 および R 9 は、これらを有する N 原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

p は、整数 1 ~ 10、すなわち 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 であり、

R 10 は、- (CH₂)_y - N (R 11) (R 12)

(ここで、R 11 および R 12 は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、または

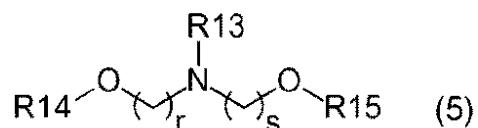
R 11 および R 12 は、これらを有する N 原子と共に脂肪族ヘテロ環、不飽和ヘテロ環または芳香族ヘテロ環を形成し、

y は、整数 1 ~ 10、すなわち 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である) を表す]

で示されるアミン、

(B) 一般式 (5) :

【化 3】



[式中、

R 13 は、水素、アルキルまたはアリールであり、

R 14 および R 15 は、互いに独立して水素、アルキルまたはアリールであり、

r および s は、互いに独立して整数 1 ~ 10、すなわち 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 である]

で示されるアミン、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] ウンデス -7 - エン、ジアルキルベンジルアミン、ジメチルビペラジン、2,2' - ジモルホリニルジエチルエーテルおよび / またはピリジン

を含む、ポリエーテルポリオール組成物。

【請求項 4】

ポリイソシアネートと、請求項 2 に記載のポリエーテルポリオールまたは請求項 3 に記載のポリエーテル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。