

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5308134号
(P5308134)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 65/28 (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)C08G 65/28
C08G 65/10

請求項の数 16 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2008-302122 (P2008-302122)
 (22) 出願日 平成20年11月27日 (2008.11.27)
 (65) 公開番号 特開2009-132920 (P2009-132920A)
 (43) 公開日 平成21年6月18日 (2009.6.18)
 審査請求日 平成23年4月11日 (2011.4.11)
 (31) 優先権主張番号 102007057146.3
 (32) 優先日 平成19年11月28日 (2007.11.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 507375465
 エヴォニク ゴールドシュミット ゲーエ
 ムペーハー
 ドイツ国, エッセン 45127, ゴール
 ドシュミットシュトラーゼ 100
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (72) 発明者 ヴィルフリート ノット
 ドイツ国, エッセン 45355, レヒト
 シュトラーゼ 9-11
 (72) 発明者 フランク, シューベルト
 ドイツ国, ニュイケン-フルン 475
 06, ワイズフースシュトラーゼ 2エー
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】芳香族ヒドロキシ官能化された特定の添加剤を用いたDMC触媒によるポリエーテルアルコールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合金属シアン化物触媒(DMC触媒)を用いた重合による、アリルアルコール、ヘキサノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキサノール、イソノナノール、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、ポリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、およびグリセロールからなる群から選択されるOH官能性出発化合物と、アルキレンオキシド、グリシジル化合物または多官能性エポキシド化合物とに基づくポリエーテルアルコールの製造方法であって、前記ポリエーテルアルコールが、増加した多分散性を有し、

前記方法が、

一置換または複数置換されていてもよく、かつ、芳香環に直接結合した少なくとも1つのヒドロキシル基を有する、1種以上の芳香族構造を有する化合物(ここで、前記ヒドロキシル基に結合した芳香環炭素原子に隣接した炭素原子は、tert-ブチル、ブチル、プロピル、イソプロピル、エチルおよびフェニル基から選択される少なくとも1つの基で置換される)からなる、任意選択により混合された1種以上のOH添加剤を、重合前または重合中に反応混合物に添加する工程、

アルキレンオキシド、グリシジル化合物または多官能性エポキシド化合物の添加を開始する前に、反応器内に供給される、出発化合物、DMC触媒およびOH添加剤の混合物に

、不活性ガスを添加することによって前処理する工程；及び

前記前処理工程の後、アルキレンオキシド、グリシジル化合物または多官能性エポキシド化合物の添加を開始する前に、真空設備を用いて減圧にすることにより比較的揮発性の成分を反応混合物から除去する工程；

を含み、

(i) 前記DMC触媒と前記OH添加剤との質量比が、1：20～1：1000であり、前記反応が不活性ガスの存在下で行われ、

(ii) 8,000g/mol未満の平均モル質量を有するポリエーテルアルコールが、1.2以上の多分散性を有し、

(iii) 8,000g/molより高い平均モル質量を有するポリエーテルアルコールが、1.4以上の多分散性を有し、前記生成されたポリエーテルアルコールの多分散性Mw/Mnが、前記OH添加剤なしで、その他は同じ反応条件の下で生成されたポリエーテルアルコールと比較して高いことを特徴とする、方法。 10

【請求項2】

前記生成されたポリエーテルアルコールの多分散性が、前記OH添加剤なしで、その他は同じ反応条件の下で行った方法で生成されたポリエーテルアルコールの多分散性と比較して、少なくとも10パーセント高いことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記多分散性Mw/Mnの絶対値が、前記OH添加剤なしで、その他は同じ反応条件の下でで生成されたポリエーテルアルコールの多分散性Mw/Mnの絶対値と比較して、少なくとも0.1高いことを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。 20

【請求項4】

前記1種以上の芳香族構造を有する化合物は、ヒドロキシル官能基が結合する芳香族炭素原子に隣接する炭素原子で、アルキル、アリール、またはヘテロ原子を含むことができる、tert-ブチル基、ブチル基、プロピル基、イソプロピル基、エチル基およびフェニル基から選択される少なくとも1つの基により置換されていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。

【請求項5】

前記ヒドロキシル基が直接結合する芳香族炭素原子に隣接する炭素原子に存在する基が、置換された、場合によっては複数置換された、tert-ブチル基、ブチル基、プロピル基、イソプロピル基、エチル基、またはフェニル基であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。 30

【請求項6】

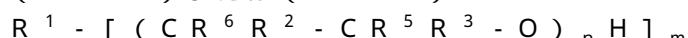
前記芳香環は、ヘテロ芳香環または炭素芳香環であり、前記環は更に置換されていてもよいことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。

【請求項7】

前記芳香環は、フェニル基、ピリジル基、ピリル基、ピリミジル基、ナフチル基またはアントラシル基であり、前記基は更に置換されていてもよいことを特徴とする、請求項6に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。 40

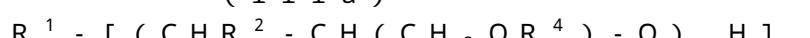
【請求項8】

式(I I I a)または(I I I b)



または $R^1 - [(C R^5 R^3 - C R^6 R^2 - O)_n H]_m$

(I I I a)



または $R^1 - [(C H (C H_2 O R^4) - C H R^2 - O)_n H]_m$

(I I I b)

(式中、R¹は、前記OH官能性出発化合物からアルコールのOHに属するHを除いた基であり、mは、1～8であり、nは1～12,000であり、R²、R³、R⁴、R⁵お

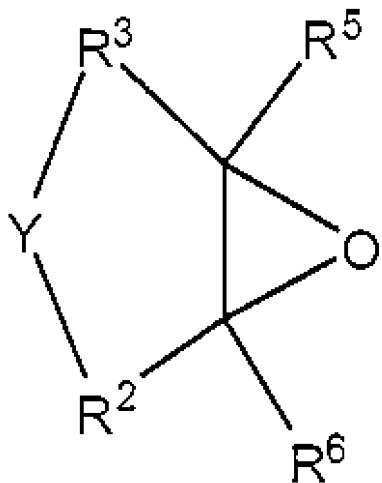
および R⁶ は、共にあるいは独立して、H、あるいは飽和または任意選択により一不飽和または多不飽和であり、さらに置換されていてもよい炭化水素基である)で表されるポリエーテルアルコールが、置換されたフェノールおよび/またはポリフェノールを添加剤として添加することにより製造されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 いずれか一項に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。

【請求項 9】

式 (IIa) のアルキレンオキシド

【化 1】

10



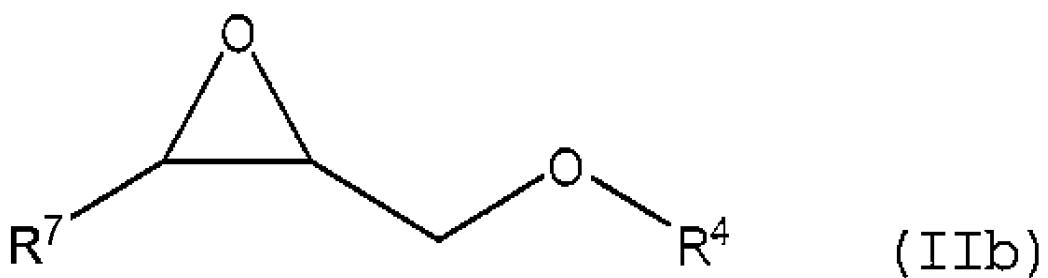
20

(IIa)

30

または一般式 (IIb)

【化 2】

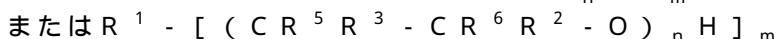


40

で表されるグリシジル化合物であって、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、ペンジルグリシジルエーテル、C₁₂ / C₁₄ - 脂肪アルコールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p - tert - ブチルフェニルグリシジルエーテル、o - ク

50

レジルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、ネオデカ
ン酸グリシジル、1,2-エチルジグリシジルエーテル、1,4-ブチルジグリシジルエ
ーテルおよび1,6-ヘキシリジグリシジルエーテルから選択されるグリシジル化合物を
前記OH官能性出発化合物に重合させることによる、式(IIIa)または(IIIb)



(IIIa)



(IIIb)

10

(式中、R¹は、前記OH官能性出発化合物からアルコールのOHに属するHを除いた基
であり、mは1~8であり、nは0~12,000であり、式中、

R²およびR³は、共にあるいは独立して、Hあるいは飽和または任意選択により一不
飽和または多不飽和であり、任意選択により1価または多価であり、さらに置換されてい
てもよい炭化水素基であり、R²およびR³は、フラグメントYを介して脂環式に架橋さ
れていてもよく；Yは存在しないか、1または2個のメチレン単位を有するメチレン架橋
であってもよく、Yが存在しない場合、R²およびR³は、1価であり、Yが1または2
個のメチレン単位を有するメチレン架橋である場合、R²およびR³は、多価であり；

R⁴、R⁵およびR⁶は、共にあるいは独立して、Hあるいは飽和または任意選択によ
り一不飽和または多不飽和であり、さらに置換されていてもよい一価の炭化水素基である
）で表されるポリエーテルアルコールおよびこれらの混合物の請求項1~8のいずれか一
項に記載の製造方法。

20

【請求項10】

式(IIIa)のR²およびR³の2つの基の少なくとも1つが水素であることを特徴と
する、請求項9に記載の、式(IIIa)および(IIIb)で表されるポリエーテルアルコ
ールの製造方法。

【請求項11】

用いる式(IIIa)のアルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド
、1,2-または2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1,2-ドデセン
オキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、2,3-
エポキシ-1-プロパノール、またはビニルシクロヘキセンオキシドまたはこれらの混
合物であることを特徴とする、請求項9に記載のポリエーテルアルコールの製造方法。

30

【請求項12】

請求項9に記載の方法により製造され、式(IIIa)または(IIIb)で表される
多分散性が増加したポリエーテルアルコール（ここで、前記ポリエーテルアルコ
ールの多分散性は、前記OH添加剤を用いない他は同じ反応条件の下で製造されたポリエーテルアル
コールと比較して高い）およびこれらの混合物を含む組成物の製造方法。

【請求項13】

式(IIIa)および(IIIb)中、mは1~6であり、nは1~800である、請
求項12に記載のポリエーテルアルコールおよびこれらの混合物を含む組成物の製造方法
。

40

【請求項14】

請求項8または9に記載の方法により得ることができる、式(IIIa)および(IIIb)
で表されるポリエーテルアルコールを使用したポリウレタンの製造。

【請求項15】

請求項8または9に記載の方法により得ることができる、式(IIIa)および(IIIb)
で表されるポリエーテルアルコールを使用したポリエーテルシロキサンの製造。

【請求項16】

請求項8または9に記載の方法により得ができる、式(IIIa)および(IIIb)
で表されるポリエーテルアルコールを使用した界面活性物質または界面活性剤の製

50

造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ヒドロキシ官能化された特定の添加剤を用いた複合金属シアン化物触媒 (double metal cyanide catalysts) によるヒドロキシリル化合物とエポキシドモノマーとのアルコキシリ化におけるモル質量分布の制御方法に関する。

【背景技術】

【0002】

しばしば簡潔にポリエーテルとして知られるポリエーテルアルコールは、かなり以前から知られており、工業的に大量に製造され、とりわけポリイソシアネートとの反応によるポリウレタンを製造するための出発化合物としてまたは界面活性剤を製造するための化合物として使われる。

【0003】

アルコキシリ化生成物（ポリエーテル）の製造方法のほとんどは、例えば、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属メトキシドなどの塩基性触媒を利用する。KOHの使用は、特に普及し何年も前から知られている。典型的には、ブタノール、アリルアルコール、プロピレンジコールまたはグリセリンなどの通常低分子量のヒドロキシ官能性出発物を、アルカリ触媒の存在下で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドまたは異なるアルキレンオキシドの混合物と反応させて、ポリオキシアルキレンポリエーテルにする。このいわゆるリビング重合での強アルカリ性の反応条件は種々の副反応を促進する。連鎖出発物としてそれ自体が機能するアリルアルコールへのプロピレンオキシドの転移および連鎖停止反応によって、比較的広いモル質量分布を有するポリエーテルおよび不飽和副生成物が生成する。特に、出発アルコールとしてアリルアルコールを用いると、アルカリ触媒下で実施されるアルコキシリ化反応によりプロペニルポリエーテルも生成する。このプロペニルポリエーテルは、ヒドロシリル化の後にさらに処理を進めてSiC支持シリコーンポリエーテル共重合体とした際の非反応性の副生成物であり、さらに（中に存在するビニルエーテル結合の易加水分解性およびプロピオニカルデヒドの放出の結果として）生成物の嗅覚上の欠点の望ましくない供給源であることが見出されている。これは、例えば、EP-A-1431331に記載されている。

【0004】

塩基性触媒によるアルコキシリ化の欠点の1つは、疑いなく、得られた反応生成物から活性塩基を中和工程により除去する必要があることである。その場合、中和時に生成する水を蒸留して取り除き、ろ過により生成した塩を取り除くことが必ず必要である。

【0005】

塩基触媒による反応に加え、アルコキシリ化のための酸触媒も知られている。例えば、DE 10 2004 007561には、HBF₄並びに例えば、BF₃、AlCl₃およびSnCl₄などのルイス酸をアルコキシリ化技術に使用することが記載されている。

【0006】

酸触媒によりポリエーテルを合成する際の欠点は、例えばプロピレンオキシドなどの非対称オキシランの開環における不十分な位置選択性であり、それによって、明確な制御手段がない方式で得られるいくつかの第二級および第一級OH末端を有するポリオキシアルキレン鎖となることが見出されている。塩基触媒によるアルコキシリ化反応の場合のように、中和、蒸留、およびろ過の一連の処理はここでも不可欠である。エチレンオキシドがモノマーとして酸触媒によるポリエーテル合成に使用される場合、望ましくない副生成物としてジオキサンが生成することが予想される。

【0007】

しかしながら、ポリエーテルアルコールを製造するのに用いられる触媒は、しばしば複合金属シアン化化合物 (multimetal cyanide compounds) または複合金属シアン化物触媒

10

20

30

40

50

であり、一般に DMC 触媒とも称される。DMC 触媒の使用により、不飽和副生成物の含有量が最小限に抑えられ、通常の塩基性触媒と比較して空間・時間収率 (space-time yield) が有意に高い反応も進行する。アルコキシリ化触媒としての複合金属シアン化物錯体の製造および使用は、1960年代以来知られており、例えば、U.S. 3,427,256、U.S. 3,427,334、U.S. 3,427,335、U.S. 3,278,457、U.S. 3,278,458、U.S. 3,278,459 に詳述されている。後に更に開発され、例えば、U.S. 5,470,813 および U.S. 5,482,908 に記載されている、より効果の高いタイプの DMC 触媒には、特に亜鉛・コバルト・ヘキサシアノ錯体がある。その非常に優れた高い活性のため、ポリエーテルオールを製造するのに低い触媒濃度しか必要ではなく、そのため、慣用のアルカリ触媒に必要な処理段階（触媒の中和、沈殿、濾別からなる）をアルコキシリ化プロセスの最終段階で省くことができる。DMC 触媒を用いて製造されたアルコキシリ化生成物は、アルカリ触媒による生成物と比較してモル質量分布が非常に狭いことにより傑出している。例えば、プロピレンオキシドに基づくポリエーテルが極わずかな割合の不飽和副生成物しか含有しないという事は、DMC 触媒によるアルコキシリ化の高い選択性に起因している。10

【0008】

アルカリおよび酸触媒と直接比較して DMC 触媒で実施されるアルコキシリ化反応は、記載した技術的特徴をもって大変有利であるため、体積の大きい、単純な、通常は PO 単位のみからなるポリエーテルオールを製造するための連続的プロセスの開発に繋がった。例えば、WO 98/03571 は、DMC 触媒を用いてポリエーテルアルコールを連続的に製造する方法を記載しており、ここでは、連続攪拌槽にまず出発物および DMC 触媒からなる混合物を供給し、触媒を活性化し、この活性化された混合物に更に出発物、アルキレンオキシド、および DMC 触媒を連続的に添加し、目的の反応器充填レベルに達した際、連続的にポリエーテルアルコールを取り出す。20

【0009】

J P 06-16806 に、DMC 触媒を用いて、任意選択により連続攪拌槽中または管型反応器中でポリエーテルアルコールを連続的に製造する方法が記載されており、ここでは、活性化された出発物質混合物がまず入口で供給され、管型反応器の様々な箇所でアルキレンオキシドが計量供給される。

【0010】

D D 203 725 でも、DMC 触媒を用いてポリエーテルアルコールを連続的に製造する方法が記載されており、ここでは、活性化された出発物質混合物がまず管型反応器の入口で供給され、管型反応器の様々な箇所でアルキレンオキシドが計量供給される。30

【0011】

WO 01/62826、WO 01/62824、および WO 01/62825 では、DMC 触媒によるポリエーテルアルコールの連続的製造方法のための特定の反応器が記載されている。

【0012】

ここに記載した工業的方法のための特許文献は、DMC 方法により得られるポリエーテルオールの単分散性を特に考慮している。例えば、PU 発泡系に利用されるポリオールの場合 (D E 100 08630、U.S. 5,689,012) のように狭いモル質量分布が望ましいことが多い。40

【0013】

しかしながら、全ての使用分野で、狭いモル質量分布は高品質と同義ではない。影響を受けやすい用途では、多分散性が狭すぎるとむしろ不利になることがあり、このため DMC に基づくポリエーテル / ポリエーテルアルコールの利用可能性は制限される。例えば、文献 E P - A - 1066334 は、これに関連して、アルカリアルコキシリ化方法により得られるポリエーテルアルコールを DMC 触媒を用いて製造されるポリエーテルオールに簡単に代えることができないことを指摘している。DMC 触媒によって得られ、かつ、その狭い分子量分布を特徴とするポリエーテルオールの有用性は、例えば界面活性物質 (P50

U - 気泡安定剤)としてポリウレタン発泡系に関与するシリコーンポリエーテル共重合体中の共重合体成分としてそれを用いることを意図する場合、特に制限される。

【0014】

この工業的に有用な物質類は、発泡されるPU系において少量添加するだけでPU系の形態学的特性、従って、得られる発泡部材のその後の使用特性をかなりの程度制御する点で優れている。

【0015】

U S 5 , 8 5 6 , 3 6 9 および U S 5 , 8 7 7 , 2 6 8 に記載されているように、一方では、DMC触媒によって製造されたポリエーテルオールの高い化学的純度および低い多分散性は望ましいことであるが、他方では、DMC触媒作用は、慣用のアルカリ触媒によるポリエーテルと比較して非常に異なる種類の構造のポリエーテル鎖を生じさせており、DMCに基づくポリエーテルオールは界面活性ポリエーテルシロキサンの前駆体として制限が多く適さない。PU気泡安定剤の分野で記載される、通常はアリルアルコール開始によるポリエーテルオールの利用可能性は、いくつかの場合では、ランダムに混合された配列中のエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドモノマー単位からなり、かつ、ポリマー鎖中にポリエチレングリコールブロックが形成するのを防止するためにエチレンオキシド分画が60モル%を超えてはならない、比較的小規模のポリエーテルオール群に限られる。さらに、界面活性作用のあるポリエーテルシロキサンが、モル質量が異なる少なくとも2種のDMCに基づくEO / PO - ポリエーテルオールのブレンドのみを用いて製造されるという事から、現在までの従来技術によるDMC技術によって予め定められる非常に狭いモル質量分布がPU気泡安定剤の分野で決して有利ではないことが実証される

10

20

【0016】

慣用のアルカリ触媒作用により製造されたポリエーテルオールに代わりのDMC触媒作用によって合成されたものでは、PUで実証された確立されたシリコーンポリエーテル共重合体中の共重合体成分として限定された程度でしか使用可能でない異なる種類のアルコキシル化生成物が得られる。

【0017】

従来技術では、複合金属シアン化物触媒を用いた触媒作用を使用するアルコキシル化方法が参照される。本明細書では、例えば、E P - A - 1 0 1 7 7 3 8 、 U S 5 , 7 7 7 , 1 7 7 、 E P - A - 0 9 8 1 4 0 7 、 W O 2 0 0 6 / 0 0 2 8 0 7 、 および E P - A - 1 4 7 4 4 6 4 を参照する。

30

【0018】

特許文献には、触媒活性が向上するよう、かつ、通常はアルカリ触媒作用による慣用方法によってこれまで得られていないような、最小の多分散性を有する非常に高純度の生成物が得られるよう、後の生成物組成にとって非常に重要な段階であるアルコキシル化方法の開始段階で介入することによってDMC触媒の作用形式に影響を及ぼす方法がある。E P - A - 0 2 2 2 4 5 3 では、アルキレンオキシドと二酸化炭素との共重合に関して最適であるようにDMC触媒を改良するために、硫酸亜鉛などの助触媒が添加されている。E P - A - 0 9 8 1 4 0 7 によれば、不活性ガスで出発物 / DMC - 触媒混合物を真空ストリッピングすることにより、触媒の活性を向上させること、アルキレンオキシド添加前の初期化(initialization)段階を短くすること、および多分散性が特に低いポリエーテルを製造することが可能である。U S 6 , 7 1 3 , 5 9 9 は、生成物の多分散性を減少させ、特に分子の均一なポリエーテルを得ることによって質を向上させる目的で、立体障害がありプロトン化作用のある(protonating)アルコール、フェノール、およびカルボン酸を添加物としてDMC触媒に製造プロセスの開始段階で添加することを記載している。

40

【0019】

さらに、W O 2 0 0 5 / 0 9 0 4 4 0 は、立体障害のあるフェノールを添加することにより、DMC触媒によるアルキル化反応の作動期間(ignition period)の減少が生じる方法を特許請求している。W O 2 0 0 5 / 0 9 0 4 4 0 の教示は触媒機構を妨げないようであり、それゆえ生成物は多分散性を意味する狭くかつ均一な平均分子量分布をなお有す

50

る。

【0020】

ZHANGら (AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings Nov. 7-12, 2004, 353B) が確信的に実証しているように、DMC触媒でのアルコキシリ化のキネティクス (kinetics) は、逆混合反応器 (ループ等) を使用した際でも、狭い分子量分布の得られるプロセスをより高い多分散性の方向に進ませることができないような特有の性質のものである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従って、解決されるべき技術的課題は、触媒機構への介入による化学的方法により、反応器のタイプ (攪拌反応器、ループ反応器、排出器(ejector)、管型反応器、または例えば反応器電池) および方法原理 (バッチ式または連続プロセス) とは無関係に、モル質量分布を所望の使用分野の必要性に応じて制御しつつ再現可能な形式で利用することを可能とし、かつ、既知方法に従って製造されたポリエーテルとは異なる多分散性 M_w / M_n を有するポリエーテルを製造することさえも可能にする、DMC触媒によるポリエーテルの製造方法を見出すことであると定める。本発明による方法は、好ましくは、それ自体が直接に界面活性化合物としてあるいは界面活性剤の製造の前駆体として好適であるポリエーテルの製造を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0022】

驚くべきことに、活性水素を有する特定の化合物をOH官能性出発物およびDMC触媒からなる出発混合物に添加剤として使用することにより、課題が解決されることを見出した。

【0023】

OH添加剤の使用により、同じ比較可能な反応条件を考慮してSi-H添加剤を用いずに生成されたポリエーテルと比較した場合、生成されたポリエーテルの多分散性 M_w / M_n は広範となる。

【0024】

WO2005/090440の教示とは対照的に、多分散性が非常に指向された方法で制御可能であるとの効果は全く驚きであり、予想外である。WO2005/090440の教示ゆえに、効果は全く期待されていなかった。

【0025】

本発明のさらなる目的は、1以上の活性水素原子を有する特別な化合物を、OH添加剤が低い濃度レベルでも多分散性の変化がもたらされるDMC触媒の方法において、OH添加剤として使用することである。OH添加剤は、(生成された)ポリエーテルアルコールの全質量に基づき、0.01から5重量パーセント、好ましくは0.05から4重量パーセント、より好ましくは0.1から3重量パーセント、さらに最も好ましくは0.2から3重量パーセントの濃度レベルで用いる。

【0026】

反応混合物中、触媒濃度は、好ましくは>0から1.000 ppmw (質量ppm)、好ましくは>0から500 ppmw、より好ましくは0.1から100 ppmw、最も好ましくは1から50 ppmである。この濃度は、(生成された)ポリエーテルポリオールの全質量に基づく。反応温度は、60から250、好ましくは90から160、より好ましくは100から130 の温度である。アルコキシリ化が行われる圧力は、好ましくは0.02 barから100 bar、好ましくは0.05から20 barの絶対値である。DMC触媒とOH添加剤との質量比は、1~5から1~1000、好ましくは1~10から1~500、さらにより好ましくは1~20から1~200である。

【0027】

OH添加剤の添加によって、得られる最終生成物のモル質量分布の有意な広範化および有意に高い多分散性がもたらされる。

10

20

30

40

50

【0028】

本発明方法を用いた生成されたポリエーテルアルコールの多分散性は、同じ反応条件を用いてOH添加剤なしで行ったアルコキシリ化方法と比較して、好ましくは少なくとも10パーセント高く、より好ましくは少なくとも20パーセント高く、最も好ましくは少なくとも30パーセント高い。この結果は、例えば重合の温度や触媒濃度／アルキル化時間などの反応条件にほとんど依存しない。

【0029】

絶対値では、多分散性は、同じ反応条件を用い、OH添加剤を用いた際、好ましくは少なくとも0.1高く、より好ましくは少なくとも0.2高く、最も好ましくは少なくとも0.4高い。多分散性の変化の絶対値は、例えば、当業者には既知であるように、触媒の濃度、反応時間／期間、OH添加剤の濃度、出発アルコール、および得られた生成ポリエーテルアルコール鎖長に依る。10

【0030】

1.2以上の多分散性および8.000g/mol未満の平均モル質量を有する、例えば、アリルアルコール、ヘキサノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキサノール、イソノナノール、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、およびポリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコールおよびポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、およびグリセロールなどの出発化合物に基づく本発明方法を用いたポリエーテルオールが特に好ましい。比較のため、同じ反応条件を用いるがOH添加剤なしで製造したポリエーテルアルコールは、1.05から1.15の多分散性を示す。20

【0031】

さらに、本発明の方法および1.4以上の多分散性を有する上記の出発物質を用いることにより製造した8.000より高い平均モル質量を有するより高分子のポリエーテルアルコールも好ましい。比較のため、同じ反応条件を用いるがOH添加剤なしで製造されたポリエーテルアルコールは、ほぼ1.1の多分散性を示し、非常に特別な場合に最大1.3を示す。

【0032】

上記のパーセント値および絶対値は、典型的なGPC測定に基づく：カラムの組み合わせSDV1000/10000オングストローム（長さ65cm）、温度30°、移動相としてのTHF、流速1ml/分、試料濃度10g/l、RI検出器、ポリエチレングリコール基準に対する分析。30

【0033】

モル質量分布の広範化、換言すれば多分散性の増加の有意性は、高い再現性およびモル質量の均一性を示す添加剤を添加しない実験比較、ゆえに改良されていないDMC触媒作用の比較から即座に明らかになる。

【0034】

多分散性の広範化は、添加される添加剤の濃度、その構造、および妥当な場合には添加剤を混合した場合の混合比に依存するが、各々の場合において再現可能である。40

【0035】

従って、複合金属シアン化物触媒（DMC触媒）を用いた重合による多分散性が増加したポリエーテルアルコールの製造方法が提供され、該方法においては、一置換または複数置換されていてもよく、かつ、芳香族系に少なくとも1つのヒドロキシリ基を有する1種以上の芳香族構造を有する化合物からなる、任意選択により混合された1種以上の添加剤が重合前または重合中に添加される。

【0036】

本発明による教示の別の実施形態は、特許請求の範囲から明らかとなる。

【0037】

10

20

30

40

50

本発明による方法の別の目的は、高い反応速度並びに触媒の不活性化および除去という複合金属シアン化物系で知られている利点を維持することである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

下記において単に添加剤とも称する本発明により使用されるOH添加剤は、一置換または複数置換されていてもよく、かつ、芳香族系に少なくとも1つのヒドロキシル基を有する1種以上の芳香族構造を有する化合物からなる。

【0039】

それは、特に次式を有するものである



10

(式中、Aは芳香族構造要素であり、-OHはAと直接結合したヒドロキシル基を表す)。

【0040】

芳香族環は、ヘテロ芳香族性または炭素芳香族性であり、例えば、フェニル、ピリジル、ピリル、ピリミジル、ナフチル、アントラシルであり、更に置換されていることが好ましい。芳香核は、少なくとも1つの基(アルキル基、アリール基、またはイオウ、窒素、または酸素などのヘテロ原子を含むことができる)によって、ヒドロキシル官能基に隣接して置換されていることが好ましい。このクラスの化合物から特に好ましいものとして、置換された、場合によっては複数置換されたアルキル基またはアリール基、特にtert-ブチル基、ブチル基、プロピル基、イソプロピル基、エチル基、またはフェニル基を含有するものが挙げられる。

20

【0041】

任意選択により混合された1種以上の特定された構造の添加剤を使用することができる。

【0042】

単独でまたは互いに混合して使用することができるこのような本発明による添加剤の非限定的な列記には、以下のものが含まれる:

- ・1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(CAS番号40601-76-1)、または合成-トコフェロール(CAS番号10191-41-0)などの混合されたトコフェロール(ビタミンE、合成、または天然混合物として)。
- ・テトラキスマチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)メタン(CAS番号6683-19-8);
- ・オクタデシリ3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート(CAS番号2082-79-3);
- ・3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC9~C11直鎖または分岐鎖アルキルエステル;
- ・3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC7~C9分岐鎖アルキルエステル(CAS番号125643-61-0);
- ・3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のC13~C15直鎖または分岐鎖アルキルエステル(CAS番号171090-93-0);
- ・2,2'-チオジエチレン-ビス[3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](CAS番号41484-35-9);
- ・1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(CAS番号27676-62-6);
- ・1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(CAS番号1709-70-2);
- ・N,N'-ヘキサメチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ-

30

40

50

50

キシフェニル)プロピオンアミド] (CAS番号23128-74-7) ;

・1,2-ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモイル)

ヒドラジン (CAS番号32687-78-8) ;

・2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール (CAS番号991-84-4) ;

・2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (CAS番号128-39-2) ;

・2,6-ジ-tert-ブチルフェノール (CAS番号128-37-0) ;

・2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール (CAS番号489-01-0) ;

・3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド (CAS番号207226-32-2) ;

・3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシアセトフェノン (CAS番号14035-3-3--7) ;

・2,6-ジ-tert-ブチル- - メトキシ-p-クレゾール (CAS番号87-9-7--8) ;

・2,6-ジフェニルフェノール (CAS番号2432-11-3) ;

・2,4,6-トリフェニルフェノール ;

・1,3,5-トリフェニル-2,4-ジヒドロキシベンゼン ;

立体障害が比較的緩やかな (sterically relatively undemanding) 置換フェノール、例えれば、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン (CAS番号40601-76-1) ; 2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール) (CAS番号119-47-1) ; 4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) (CAS番号85-60-9) ; 2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール) (CAS番号33145-10-7) ; および、1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ブタン (CAS番号1843-03-4) ; 2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン (CAS番号79-74-3) ; 2,2'-メチレンビス(4-メチル)-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール (CAS番号77-62-3) ; 4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) (CAS番号96-69-5) ; 2,2'-チオ-ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール) (CAS番号90-66-4) ; および、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネット] (CAS番号36443-68-2)、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール (CAS番号110675-26-8)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール) (CAS番号35958-30-6) ; 4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (CAS番号110553-27-0)。

【0043】

プロトン性水素を有する特定の本発明による添加剤が、連鎖成長のキネティクスが改変され、かつ、添加剤の濃度および種類に応じて異なる程度の多分散性を利用することが可能になるように複合金属シアン化物触媒の作用機構に影響を及ぼすことができるということは、特に予想外である。US6,713,599B1における所見とは正反対に、特定の置換されたフェノール、好ましくはポリフェノールをDMC触媒によるアルコキシリ化に使用すると、最終生成物の多分散性の減少ではなく、有意な増加が起こる。

【0044】

特定の添加剤は、生成物の質に悪影響を及ぼすことなく最終物ポリエーテル中に残存できるような低い濃度で、反応混合物に添加される。前述の塩基触媒作用下でのアルコキシリ化とは対照的に、DMC触媒作用下でのアリルアルコールに基づく系では、プロペニルポリエーテルへの転移が起こらない。驚くべきことに、当業者が決して予測できないよう

10

20

30

40

50

に、本発明に従って特許請求の範囲に記載されるフェノール性添加物を添加した触媒系は、プロペニル基を有する望ましくない副生成物を生成しない。

【0045】

従って、本発明による方法は、望ましい多分散性の増加が再現可能に確立できるという追加の利益を有するD M C触媒作用の全ての利点からの利益を依然として得られる。

【0046】

添加剤は、アルキレンオキシドの計量添加開始前のアルコキシリ化開始の際に1回で添加することが好ましいが、代わりに、アルキレンオキシドを連続的に添加する間に数回に分けて連続的に添加することもできる（例えば、反応物質の供給流に溶解／分散される）。本発明のコンテクストで使用できるエポキシドモノマーは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびスチレンオキシドと同様、既知である別の一官能性および多官能性エポキシド化合物全て（グリシジルエーテルおよびグリシジルエステルを含む）を単独でも混合物でも、ランダムでもブロック式の順序でも使用することができる。10

【0047】

反応を開始するためには、懸濁媒中で任意選択によりスラリーにしたD M C触媒を含有する反応混合物を反応器中にまず供給し、これに少なくとも1種類のアルキレンオキシドを計量供給するとき有利になり得る。アルキレンオキシドと出発混合物中の反応基（特にO H - 基）とのモル比は、好ましくは約0 . 1 ~ 5 : 1、より好ましくは約0 . 2 ~ 2 : 1である。アルキレンオキシドの添加前に、存在する反応阻害物質を反応混合物から例えば蒸留により除去するとき有利になり得る。用いる懸濁媒は、ポリエーテルまたは不活性溶媒のいずれか、有利にはアルキレンオキシドが添加される出発化合物、または両方の混合物であってもよい。20

【0048】

反応の開始は、例えば圧力をモニタリングすることによって検出することができる。反応器中の圧力の急な低下は、気体状のアルキレンオキシドの場合、アルキレンオキシドが導入され、従って反応が開始し、開始段階の終わりに達していることを示す。

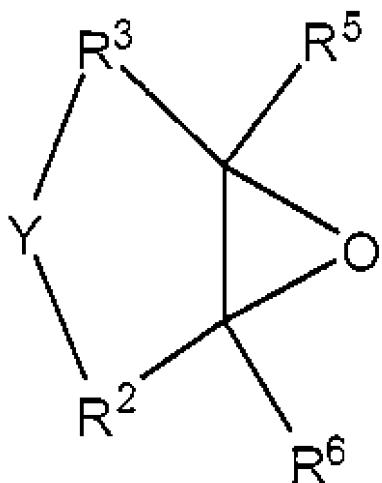
【0049】

開始段階の後、すなわち反応の初期化後、目的とするモル質量に応じて、出発化合物とアルキレンオキシドを同時にあるいはアルキレンオキシドだけを計量供給する。あるいは、異なるアルキレンオキシドの任意の望ましい混合物を添加することもできる。反応は、例えば粘度を低下させるために、不活性溶媒中で行うことができる。使用される出発化合物に基づいて、特に、使用される出発化合物のO H 基の数に基づいて計量供給されるアルキレンオキシドのモル比は、0 ~ 1 0⁶ : 1であることが好ましい。30

【0050】

使用されるアルキレンオキシドは、一般式（I I a）を有する化合物とすることでき、

【化1】



10

(IIa)

20

式中、 R^2 または R^3 および R^5 または R^6 は、同時にあるいは独立して、H、または飽和または任意選択により一不飽和または多不飽和であり、任意選択により1価または多価であり、さらに置換されてもよい炭化水素基であり、ここで、 R^5 基または R^6 基は、各々、1価の炭化水素基である。炭化水素基は、フラグメントYを介して脂環式に(cyclically)架橋されてもよく；Yは、0、1個、または2個のメチレン単位を有するメチレン架橋であってもよく、Yが0である場合、 R^2 または R^3 は、独立して、炭素数1～20、好ましくは1～10の直鎖基または分岐鎖基、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アリル基、またはフェニル基である。式(IIa)中の2つの基 R^2 または R^3 の少なくとも1つは水素であることが好ましい。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-または2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1,2-ドデセンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド(ここで、 R^2 - R^3 は-CH₂CH₂CH₂CH₂-基であり、従ってYは-CH₂CH₂-である)、ビニルシクロヘキセンオキシド、またはこれらの混合物をアルキレンオキシドとして使用することが特に好ましい。式(IIa)による炭化水素基 R^2 および R^3 は更に置換されてもよく、ハロゲン、ヒドロキシリ基、またはグリシジルオキシプロピル基などの官能基を有してもよい。このようなアルキレンオキシドには、エピクロロヒドリンおよび2,3-エポキシ-1-プロパノールが含まれる。

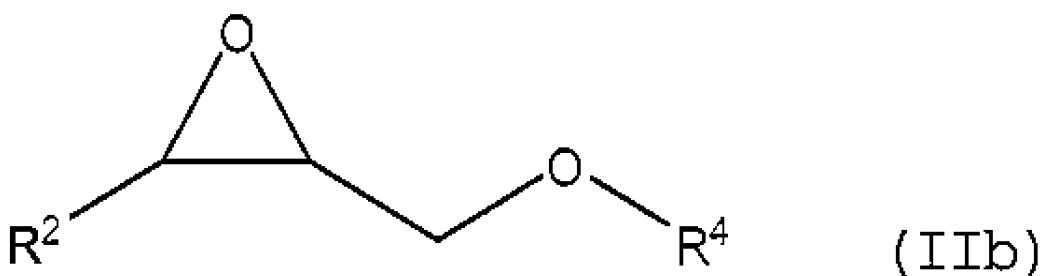
【0051】

同様に、一般式(IIb)で表されるグリシジルエーテルおよび/またはグリシジルエステルなどのグリシジル化合物

30

40

【化2】



10

(式中、少なくとも1つのグリシジルオキシプロピル基は、エーテルまたはエステル官能基 R^4 を介して、炭素数1～24の直鎖または分岐鎖アルキル基、芳香族基、または脂環式基に結合している)を使用することができる。このクラスの化合物には、例えば、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、C12/C14-脂肪アルコールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、またはo-クレジルグリシジルエーテルが含まれる。好ましく使用されるグリシジルエステルは、例えば、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、またはネオデカン酸グリシジルである。1,2-エチルジグリシジルエーテル、1,4-ブチルジグリシジルエーテル、または1,6-ヘキシルジグリシジルエーテルなどの多官能性エポキシド化合物も同様に使用可能である。

20

【0052】

アルコキシル化反応に用いる出発物は、少なくとも1つの反応性ヒドロキシル基を有する式(I V)に従った全ての化合物(HはアルコールのOH基に属する)を使用することができる。



【0053】

本発明のコクテクストにおいて、出発化合物とは、アルキレンオキシドの添加によって得られる、製造するポリエーテル分子の発端(出発)となる物質を意味すると理解する。本発明による方法に使用される出発化合物は、アルコール、ポリエーテルオール、フェノール、またはカルボン酸からなる群から選択されることが好ましい。用いる出発化合物は、好ましくは、1価または多価のポリエーテルアルコールまたはアルコール $R^1 - H$ (HはアルコールのOH基に属する)である。

30

【0054】

用いるOH官能性出発化合物は、好ましくは、モル質量が18～2000g/mol、特に100～2000g/molであり、1～8個、好ましくは1～4個のヒドロキシル基を有する化合物である。具体例には、アリルアルコール、ブタノール、オクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、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、およびポリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、または天然物質に基づくヒドロキシル基を有する化合物が含まれる。

40

【0055】

有利には、予めDMC触媒によるアルコキシル化により製造された、1～8個のヒドロキシル基および100～2000g/molのモル質量を有する低分子量ポリエーテルオールを出発化合物として使用する。

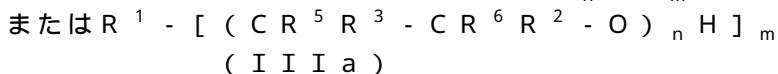
50

【0056】

脂肪族および脂環式OH-基を有する化合物に加えて、好適な化合物は1~20個のフェノールOH官能基を有する任意の化合物である。これには、例えば、フェノール、アルキルフェノール、アリールフェノール、ビスフェノールA、およびノボラックが含まれる。

【0057】

使用される式(I I a)または(I I b)で表されるエポキシドおよびエポキシドの開環形式に従って本発明による方法を用い、式(I I I a)および(I I I b)で表されるポリエーテルアルコールを含む組成物およびこれらの混合物を製造することができる。



および



式中、R¹は、ヒドロキシル基または有機出発化合物の基のいずれかを表し、この場合、少なくとも1個の炭素原子を有する基であり、

mは、1~8であり、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4であり、

nは、1~12,000であり、好ましくは1~800であり、より好ましくは4~400であり、特に好ましくは20~200であり、

R²基、R³基、R⁴基、R⁵基、およびR⁶基の定義は、式(I I a)または(I I b)の定義に対応する。

【0058】

特に、本発明による方法を用いて、構造およびモル質量分布に関して制御されかつ再現可能な形式で製造することができるということ点で優れている式(I I I a)または(I I I b)のポリエーテルを含む組成物を合成することができる。これらのポリエーテルは、例えば、ポリウレタンを製造するための原料として好適であり、界面活性特性を有する製品(例えば、構成を改変した(organically modified)シロキサン化合物が挙げられるが、これに限定されない)の製造に特に好適である。これらの界面活性剤には、P U 気泡安定剤、同様に乳化剤、分散剤、脱泡剤、増粘剤、および例えば離型剤としてのシリコンポリエーテル共重合体が含まれるが、これらに限定されない。

【0059】

本発明による方法は、アルコール、ポリオール、フェノール、またはポリエーテルオールなどのOH官能性化合物のアルコキシル化を特定の置換された立体障害のある(ポリ)フェノールの存在下でDMC触媒を用いて行い、従ってどの点に関してもU S 6,713,599に記載されている方法とは基本的に異なり、これまで不可避であったDMC触媒作用と多分散性の低いポリエーテルの関連的な生成とのカップリングを初めてなくした。従って、DMC技術の利点を更に利用し、モル質量制御の柔軟性を増大し、最終的にそのように製造されたDMCに基づく生成物の用途範囲を影響を受けやすい界面活性用途分野に広げることを可能にする機器が利用可能である。

【0060】

使用されるアルキレンオキシドおよびグリシジル化合物の種類、これらのエポキシド化合物の混合物の組成、並びにDMC触媒によるアルコキシル化プロセス中のそれらの添加の順序は、ポリエーテルアルコールの所望の使用目的に依る。

【0061】

本発明に従って特許請求の範囲に記載される反応用の反応器は、原則的に、反応および存在するその反応の発熱性を制御し得る全ての好適なタイプの反応器とすることができます。

【0062】

10

20

30

40

50

反応は、プロセス技術で知られている様式で、連続的に、半連続的に、またはバッチ式に実施することができ、存在する製造技術装置に柔軟に合せることができる。

【0063】

慣用の攪拌槽反応器に加え、気相および例えばEP-A-0 419 419に記載されているような外部熱交換器またはWO01/62826に記載されているような内部熱交換管を備えるジェットループ反応器(jet loop reactor)も使用することができる。さらに、気相のないループ反応器を使用することができる。

【0064】

反応物の計量添加時に、化学反応に関与する物質、すなわち、アルキレンオキシドまたはグリシジル化合物、出発物、DMC触媒、妥当な場合には懸濁媒、および本発明による添加剤の十分な分散が必要である。

10

【0065】

アルキレンオキシドの添加およびアルキレンオキシドの変換を完了するために連続して行われる任意の反応の後、生成物を処理することができる。ここで必要な処理は、原則的に、未反応のアルキレンオキシドおよび任意の別の揮発性構成成分を一般には真空蒸留、水蒸気またはガストリッピング、または別の脱臭方法により除去するだけである。揮発性副次成分は、バッチ式でも連続的でも除去することができる。DMC触媒に基づく本発明による方法では、慣用の塩基触媒によるアルコキシリ化とは対照的に、通常、ろ過なしで行うことができる。

【0066】

20

必要な場合、DMC触媒を最終物ポリエーテルアルコールから除去することが可能である。しかしながら、ほとんどの使用分野では、それはポリエーテルアルコール中に残存し得る。例えば、WO01/38421に記載されているようにDMC触媒を除いて再使用することは、好ましくはないが原則的に可能である。しかし、この方法は、通常、ポリエーテルアルコールの工業的規模の生産には複雑すぎる。

【0067】

生成したポリエーテルアルコールを熱酸化分解に対して安定化させることが通例である。これは、一般に、安定剤、通常は立体障害の大きいフェノールおよび/またはアミンの添加によって行われる。アミン系安定剤を使用しないことが好ましい。本発明による方法は、芳香族ヒドロキシ基官能性を有する使用可能な化合物がそれ自体既知のフェノール系酸化防止剤であるという特有の利点を有する。これらは、反応後も系中に残存し、従って、発明の効果を付与するだけでなく、フェノール性酸化防止剤としても機能する。従って、固有にフェノール性酸化防止剤を含み、ゆえに酸化分解反応に対して予め安定化されているとみなすことができる系が提供される。従って、得られるポリエーテルアルコールは、酸化分解に対して予め安定化されており、熱酸化負荷をかけたときに分析により標準ポリマーと区別され得る。

30

【0068】

アルキレンオキシド化合物、一般的用語で言うとエポキシド化合物は、好ましくは60 ~ 250 の温度で、好ましくは90 ~ 160 の温度で、より好ましくは100 ~ 130 の温度で添加される。アルコキシリ化が行われる圧力は、好ましくは0.02バール ~ 100バール、好ましくは0.05 ~ 20バール(絶対圧)である。減圧下でアルコキシリ化を行うゆえに、非常に高い信頼性をもって反応を行うことができる。妥当な場合に、アルコキシリ化を不活性ガス(例えば、窒素)の存在下および高圧でも行うことができる。

40

【0069】

方法の工程は、同一温度または異なる温度で実施することができる。反応開始時に反応器に供給される出発物質、DMC触媒、および任意選択により添加剤の混合物を、アルキレンオキシドの計量添加を開始する前にWO98/52689の教示に従ってストリッピングにより前処理することができる。この場合に、不活性ガスを反応供給口を通して反応混合物に添加し、反応器系に付けられた真空設備を用いて減圧にすることにより比較的揮

50

発性の成分を反応混合物から除去する。この簡単な方法で、反応混合物から、触媒を阻害し得る物質、例えば低級アルコールまたは水などを除去することができる。反応物質の添加または副反応によっても阻害化合物が反応混合物中に入り得るため、不活性ガスを添加し、同時に揮発性成分を除去することは特に反応の開始時に有利なものとなり得る。

【0070】

用いるD M C触媒は、全ての既知D M C触媒であってもよく、好ましくは亜鉛およびコバルトを有するもの、より好ましくは亜鉛ヘキサシアノコバルテート(I I I)を有するものである。U S 5 , 1 5 8 , 9 2 2 、米国特許出願公開第2 0 0 3 / 0 1 1 9 6 6 3 、W O 0 1 / 8 0 9 9 4 、または前述の文献に記載されているD M C触媒が使用されることが好ましい。触媒は非晶質であっても結晶性であってもよい。

10

【0071】

反応混合物中、触媒濃度は、好ましくは約 > 0 ~ 1 . 0 0 0 w p p m (質量 p p m) 、好ましくは約 > 0 ~ 5 0 0 w p p m 、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 w p p m 、および最も好ましくは約 1 ~ 5 0 w p p m である。この濃度は、ポリエーテルポリオールの総質量に基づく。

【0072】

触媒を反応器に計測供給するのは1回だけであることが好ましい。触媒量は、本方法に十分な触媒活性があるように製造しなければならない。触媒は、固体としてまたは触媒懸濁液の形態で測定することができる。懸濁液を使用する場合、特に出発ポリエーテルが懸濁媒として好適である。しかし、懸濁液を用いることなく行われることが好ましい。

20

【実施例】

【0073】

付随の実施例は、あくまでも例示であって、決して本発明の対象を制限するものではない。

【0074】

G P C測定のパーセント値および絶対値は、典型的なG P C測定に基づく：カラムの組み合わせ SD V 1 0 0 0 / 1 0 0 0 オングストローム(長さ 6 5 c m)、温度 3 0 、移動相としてのT H F 、流速 1 m l / 分、試料濃度 1 0 g / l 、R I 検出器、ポリエチレングリコール基準に対する分析。

【0075】

30

実施例 1 a :

まず、3リットルのオートクレーブにポリプロピレングリコール(重量平均モル質量M_w = 2 0 0 0 g / m o l) 2 1 5 . 7 g 、亜鉛ヘキサシアノコバルテート - D M C触媒 0 . 0 2 9 5 g 、およびテトラキスマチレン(3 , 5 -ジ - t e r t - プチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート) - メタン(C A S [6 6 8 3 - 1 9 - 8]) 5 . 9 g (D M C触媒の2 0 0 倍の質量に相当する)を窒素下で供給し、攪拌しながら 1 3 0 に加熱する。存在する任意の揮発性成分を除去するため、反応器を 3 0 ミリバールの内圧まで排気する。D M C触媒の活性化のため、プロピレンオキシド 2 0 . 0 g 部を添加する。反応が開始し、内圧の低下が起こった後、更にプロピレンオキシド 9 6 4 g を、連続的に、冷却しながら、7 5 分以内で、1 3 0 および最大 1 . 5 バールの反応器内圧にて計測供給する。1 3 0 で 3 0 分間の連続反応に続いて、脱気段階とする。ここで、残存するプロピレンオキシドなどの揮発性成分を減圧下 1 3 0 での蒸留により除去する。最終物ポリエーテルを 9 0 未満に冷却し、反応器から取り出す。

40

【0076】

得られた長鎖高粘度ポリプロピレングリコールは、O H数 1 0 . 0 m g K O H / g 、粘度(2 5) 2 1 7 , 0 0 0 m P a s 、およびG P Cによる高い多分散性 M_w / M_n 4 . 2 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

【0077】

実施例 1 b :

実施例 1 a と同様に実施される実験において、添加剤テトラキスマチレン(3 , 5 -ジ

50

- t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート) メタン (C A S [6 6 8 3 - 1 9 - 8]) の量を 1 . 8 0 g に減少する (D M C 触媒の 6 1 倍の質量に相当する)。

【 0 0 7 8 】

得られた長鎖中粘度ポリプロピレングリコールは、O H 数 9 . 9 m g K O H / g 、粘度 (2 5) 4 9 , 0 0 0 m P a s 、および G P C による多分散性 M_w / M_n 2 . 7 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 c

実施例 1 a と同様に実施される別の実験において、添加剤テトラキスメチレン (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート) メタン (C A S [6 6 8 3 - 1 9 - 8]) の量を 0 . 6 0 g に減少する (D M C 触媒の 2 0 倍の質量に相当する) 10 。

【 0 0 8 0 】

得られた長鎖ポリプロピレングリコールは、O H 数 9 . 9 m g K O H / g 、粘度 (2 5) 1 0 , 9 0 0 m P a s 、および G P C による多分散性 M_w / M_n 1 . 7 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

【 0 0 8 1 】

添加剤を使用したさらなる実験結果を表 1 の一覧に示す。

【 0 0 8 2 】

添加剤を添加しない 1 a ~ c) に対する比較実験 (本発明ではない)

20

実施例 1 d :

実施例 1 a と同様に実施される別の対照実験において、現在までの従来技術に従い、アルコキシリ化の開始時にポリプロピレングリコール / D M C 触媒混合物に添加剤を添加しない。

【 0 0 8 3 】

得られた長鎖低粘度ポリプロピレングリコールは、O H 数が 9 . 8 m g K O H / g 、粘度 (2 5) 7 , 1 0 0 m P a s 、および G P C による多分散性 M_w / M_n 1 . 4 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

【 0 0 8 4 】

【表1】

実験一覧1:

プロピレンオキシド(PO)を添加する場合における長鎖ポリプロピレングリコールの例を用いた多分散性に対する添加剤の影響

開始ポリエーテル:ポリプロピレングリコール($M_w = 2000\text{g/mol}$)
触媒:ヘキサシアノコバルト酸亜鉛
ポリプロピレングリコール標準に対するGPC分析

実験番号	開始剤	PO	DMC触媒	添加剤	添加剤の量	反応温度	OH数[mg KOH/g]	GPC M_w/M_n
1a	215.7g	984g	0.0295g	CAS 6683-19-8	5.90g	130°C	10.0	4.2
1b	215.7g	984g	0.0295g	CAS 6683-19-8	1.80g	130°C	9.9	2.7
1c	215.7g	984g	0.0295g	CAS 6683-19-8	0.60g	130°C	9.9	1.7
1d*	215.7g	984g	0.0295g	-	添加剤なし	130°C	9.8	1.4
1e	215.7g	984g	0.0295g	CAS 125643-61-0	2.10g	130°C	9.9	2.6
1f	215.7g	984g	0.0295g	CAS 171090-93-0	2.40g	130°C	9.9	3.0
1g	215.7g	984g	0.0295g	CAS 128-37-0	1.80g	130°C	9.9	2.4

* = 本発明ではない比較例

表より、本発明による添加剤が添加された全ての反応で、多分散性の有意な増加が起こることが示される。異なる量の添加剤を使用する実施例1a～1cは、多分散性の増加の濃度依存性を示している。

【0085】

添加剤を添加した本発明の方法によるエチレンオキシド/プロピレンオキシド混合物に基づくポリエーテルの製造

実施例2a：

まず、3リットルのオートクレーブにポリプロピレングリコールモノアリルエーテル(重量平均モル質量 $M_w = 400\text{ g/mol}$) 180.0 g、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-DMC触媒 0.085 g、およびテトラキスマチレン(3,5-ジ-tert-ブチ

ル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート) メタン (C A S [6 6 8 3 - 1 9 - 8]) 4 . 2 5 g (D M C 触媒の 50 倍の質量に相当する) を窒素下で供給し、攪拌しながら 130 に加熱する。存在する任意の揮発性成分を除去するため、反応器を 30 ミリバールの内圧まで排気する。D M C 触媒の活性化のため、プロピレンオキシド 36 . 0 g 部を添加した。反応が開始し、内圧の低下が起こった後、エチレンオキシド 396 g とプロピレンオキシド 1269 g を混合物として、冷却しながら、連続的に、90 分以内で、130 および最大 1 . 5 バールの反応器内圧にて計量供給する。130 での 30 分間の連続的反応の後、脱気段階とする。ここで、残存するプロピレンオキシドなどの揮発分を減圧下 130 で蒸留により除去する。最終物ポリエーテルを 60 未満に冷却し、反応器から取り出す。

10

【 0 0 8 6 】

得られたアリルポリエーテルは、O H 数 13 . 5 m g K O H / g、および G P C による高い多分散性 M_w / M_n 2 . 1 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

【 0 0 8 7 】

実施例 2 b :

実施例 2 a と同様に実施される実験において、アルコキシリ化の開始時に、添加剤 C_1 / C_{15} - 脂肪アルコール - 3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート (C A S [1 7 1 0 9 0 - 9 3 - 0]) 2 . 8 g をポリプロピレングリコール - モノアリルエーテル / D M C 触媒混合物に添加する。

【 0 0 8 8 】

得られたアリルポリエーテルは、O H - 数 13 . 5 m g K O H / g、および G P C による多分散性 M_w / M_n 1 . 3 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

20

【 0 0 8 9 】

実施例 2 c :

実施例 2 a と同様に実施される実験において、添加剤 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール (C A S [1 2 8 - 3 7 - 0]) 2 . 8 g (D M C 触媒の 33 倍の質量に相当する) を、ポリプロピレングリコール - モノアリルエーテル / D M C 触媒混合物にアルコキシリ化の開始時に添加する。

【 0 0 9 0 】

得られたアリルポリエーテルは、O H 数 13 . 4 m g K O H / g、および G P C による多分散性 M_w / M_n 1 . 3 (ポリプロピレングリコール基準に対して) を有する。

30

【 0 0 9 1 】

添加剤を添加しない 2 a ~ c) に対する比較実験 (本発明ではない)

【 0 0 9 2 】

実施例 2 d :

実施例 2 a と同様の実験において、添加剤である 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール (C A S [1 2 8 - 3 7 - 0]) 5 , 6 g (D M C 触媒の 66 倍の過剰質量に相当する) をアルコキシリ化の出発時にポリプロピレングリコールモノアリルエーテル / D M C 触媒混合物に添加する。

【 0 0 9 3 】

得られたアリルポリエーテルは、13 . 5 m g K O H / g の O H 数を有し、G P C により 1 . 5 の多分散性 M_w / M_n を有する (ポリプロピレングリコール基準に対して)。

40

【 0 0 9 4 】

実施例 2 e :

実施例 2 a と同様の実験において、添加剤であるテトラキスマチレン (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート) メタン (C A S 番号 6 6 8 3 - 1 9 - 8) 2 . 1 g (D M C 触媒の 25 倍の過剰質量に相当する) をアルコキシリ化の出発時にポリプロピレングリコールモノアリルエーテル / D M C 触媒混合物に添加する。

【 0 0 9 5 】

得られたアリルポリエーテルは、13 . 5 m g K O H / g の O H 数を有し、G P C によ

50

り 1 . 6 の多分散性 M_w / M_n を有する（ポリプロピレングリコール基準に対して）。

【 0 0 9 6 】

実施例 2 f :

実施例 2 a と同様の実験において、添加剤であるテトラキスマチレン（3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシンナメート）メタン（C A S 番号 6 6 8 3 - 1 9 - 8 ）1 . 0 g（D M C 触媒の 12 倍の過剰質量に相当する）をアルコキシル化の出発時にポリプロピレングリコールモノアリルエーテル / D M C 触媒混合物に添加する。

【 0 0 9 7 】

得られたアリルポリエーテルは、13 . 5 m g K O H / g の O H 数を有し、G P C により 1 . 4 の多分散性 M_w / M_n を有する（ポリプロピレングリコール基準に対して）。 10

【 0 0 9 8 】

実施例 2 g :

実施例 2 a と同様に実施される別の対照実験において、今までの従来技術に従ってポリプロピレングリコールモノアリルエーテル / D M C 触媒混合物にアルコキシル化の開始時に添加剤を添加しない。

【 0 0 9 9 】

得られたアリルポリエーテルは、O H 数 13 . 4 m g K O H / g 、および G P C による低い多分散性 M_w / M_n 1 . 0 5（ポリプロピレングリコール基準に対して）を有する。

【 0 1 0 0 】

【表2】

実験一覧2:

エチレンオキシド(EO)およびブロビレンオキシド(PO)に基づくアリルポリエーテルの例を用いた多分散性に対する添加剤の添加の影響

開始ポリエーテル:ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル($M_w = 400\text{g/mol}$)

触媒:ヘキサシアノコバルト酸亜鉛

ポリプロピレングリコール標準に対するGPC分析

実験番号	開始剤	EO	PO	DMC 触媒	添加剤	添加剤の量	反応温度	OH 数 [mg KOH/g]	GPC M_w/M_n
2a	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 6683-19-8	4.25g	130°C	13.5	2.1
2b	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 171090-93-0	2.80g	130°C	13.5	1.3
2c	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 128-37-0	2.80g	130°C	13.5	1.3
2d	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 128-37-0	5.60g	130°C	13.4	1.5
2e	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 6683-19-8	2.10g	130°C	13.5	1.6
2f	180g	396g	1305g	0.085g	CAS 6683-19-8	1.00g	130°C	13.5	1.4
2g*	180g	396g	1305g	0.085g	-	添加剤なし	130°C	13.4	1.05

* = 本発明ではない比較例

表から、本発明による添加剤が添加された全ての反応で、多分散性の有意な増加が起こることが示される。異なる量の同じ添加剤を使用する実施例2a、2e、および2fならびに実施例2cおよび2dは、多分散性の増加の濃度依存性を示す。

フロントページの続き

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開2006-063335 (JP, A)

特開平05-339490 (JP, A)

特開平10-168178 (JP, A)

特表2002-510726 (JP, A)

特表2001-506284 (JP, A)

特表2001-525878 (JP, A)

特開平09-132630 (JP, A)

特表2007-529585 (JP, A)

米国特許第06713599 (US, B1)

特開2005-314705 (JP, A)

特開2004-099877 (JP, A)

特開2003-335862 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04

C08G 18/00 - 18/87

C08G 59/00 - 59/72

C08G 71/00 - 71/04

C08G 77/00 - 77/62