

(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2007-524719

(P2007-524719A)

(43) 公表日 平成19年8月30日(2007.8.30)

(51) Int. Cl.

C08G 65/10 (2006.01)

F I

C08G 65/10

テーマコード (参考)

4 J 0 0 5

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-509135 (P2006-509135)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月5日 (2004.3.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年11月7日 (2005.11.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/006643
 (87) 国際公開番号 W02004/081082
 (87) 国際公開日 平成16年9月23日 (2004.9.23)
 (31) 優先権主張番号 60/453,073
 (32) 優先日 平成15年3月7日 (2003.3.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

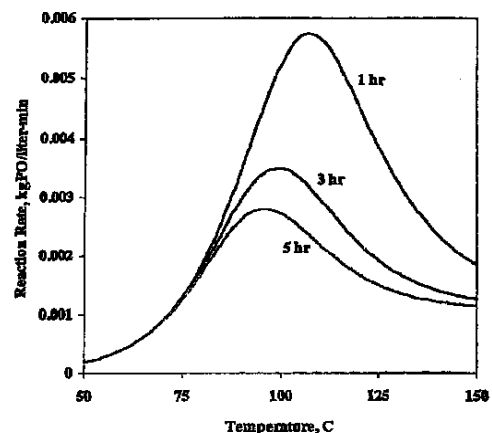
(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,
 ミッドランド, ワシントン ストリート,
 1790 ビルディング
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオール製造連続方法及びシステム

(57) 【要約】

ループ反応器に未反応オキサイドを連続的に供給し、一方でポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活できる少なくとも1種の熱奪活触媒を添加してポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法及びシステムであって、未反応オキサイドの一層高い濃度を可能にし、そして／又はループ反応器中の反応速度を未反応オキサイドを14重量%より低い濃度で含むループ反応器の反応速度より少なくとも2倍速い速度である方法及びシステム。好ましい態様においては、前記触媒複金属シアニド触媒であり、プラグフロー反応器がループ反応器と直列に形成されており、いずれの反応器も蒸気空間を有さない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも 1 種の熱奪活触媒及び少なくとも 1 種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が約 14 重量%より大きいポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

10

【請求項 2】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記未反応オキサイドがエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記開始剤がポリオールである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (a) ~ (b) を制御された圧力下を実施する請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

(c) 工程 (b) の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が約 20 重量%以下である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ループ反応器の触媒濃度が約 150 ppm より小さい請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 11】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも 1 種の熱奪活触媒及び少なくとも 1 種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器中の触媒が約 150 ppm より少ないポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

40

【請求項 12】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記未反応オキサイドがエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記開始剤がポリオールである請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

50

工程 (a) ~ (b) を制御された圧力下を実施する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 17】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項 11 に記載の方法。

【請求項 18】

(c) 工程 (b) の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項 11 に記載の方法。

【請求項 19】

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が約 14 重量%より大きい請求項 11 に記載の方法。

【請求項 20】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも 1 種の熱奪活触媒及び少なくとも 1 種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器における反応速度が 14 重量%未反応オキサイドの量の未反応オキサイドを含むループ反応器の反応速度より少なくとも 2 倍速い速度であるポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

【請求項 21】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

(c) 工程 (b) の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

少なくとも 1 種の熱奪活触媒を含むループ反応器及び

ループ反応器に続くプラグフロー反応器

を含んでなり、前記ループ反応器及びプラグフロー反応器が蒸気空間を含まないポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法用のシステム。

【請求項 26】

前記ループ反応器に少なくとも一つのポンプを更に含む請求項 25 に記載のシステム。

【請求項 27】

前記ループ反応器に少なくとも一つの熱交換器を更に含む請求項 25 に記載のシステム。

【請求項 28】

プラグフロー反応器からループ反応器に未反応オキサイドの一部を返送することができ
る循環ループを更に含む請求項 25 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエーテルポリオールの製造方法及びシステムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエーテルポリオールはポリウレタンの製造に使用される。これらのポリエーテルは開始剤化合物及び触媒の存在下に 1 種又はそれ以上のアルキレンオキサイドを重合することによって普通製造されている。

10

20

30

40

50

【0003】

ポリエーテルは、プロピレンオキサイド及びエチレンオキサイドのようなアルキレンオキサイドの重合によって大量の商業的量で製造されている。開始剤化合物は通常ポリマーの官能性（1分子当りのヒドロキシル基の数）を決定し、そして場合によっては生成物中にいくつかの所望の官能基を組み入れる。触媒は重合の経済的速度及び／又は制御された生成物の品質を与えるために使用される。

【0004】

歴史的には、例えば水酸化カリウムのような塩基性金属水酸化物又は塩が触媒として使用されて来た。ポリエーテルポリオールは典型的にはセミバッチ反応器において製造されている。水酸化カリウムは、高価でなく、種々のアルキレンオキサイドの重合に適しており、そして生成ポリエーテルから容器に回収可能である。 10

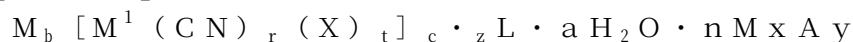
【0005】

更に、多金属シアニド (multimetal cyanide) 化合物、特に亜鉛ヘキサシアノメタレート触媒として使用することが知られている。これらの錯体はしばしば多金属シアニド又は複金属 (double metal) シアニド (DMC) 触媒と呼ばれる。これらの化合物は数多くの特許の対象となっている。そのような特許には特許文献1～18が含まれる。或る場合には、これらの金属シアニド錯体は速い重合速度及び狭い多分散性 (polydispersity) の利点を与える。

【0006】

これらの触媒の組成は広範囲に変動することができるが一般的には下記式で表わされる 20

【0007】



【0008】

(式中、Mは金属シアニド基 $M^1 (CN)_r (X)_t$ と不溶性の沈殿を形成する金属イオンで少なくとも一つの水溶性塩を有し、

M^1 は遷移金属イオンであり、

Xは M^1 イオンと配位するシアニド以外の基を表し、

Lは有機錯化剤を表し、

AはMイオンと水溶性塩を形成するアニオンを表し、 30

b及びcは帯電的に中性の錯体を反映する数であり、

rは4～6であり、tは0～2であり、そして

z, n及びrは、それぞれ、錯化剤、水分子及び $M_x A_y$ の相対量を示す正の数（画分といえる）を示す。

【0009】

これらの金属シアニド錯体の一つの最も普通のものは亜鉛ヘキサシアノコバルテートである。これは、適当な錯化剤及び或る量のポリ（プロピレンオキサイド）と一緒に、活性化するという利点を有する。従来技術において、ポリエーテルポリオールはバッチプロセスで製造されていた。これらのプロセスにおいて触媒は開始剤中に懸濁されている。反応が完了すると、触媒は最終生成物から分離しなければならない。従って、連続様式でポリエーテルポリオールを製造するプロセス及びシステムを提供することのニーズがある。 40

【0010】

例えば特許文献19のような先行技術は複金属シアニド触媒を有する連続反応器、逆混合 (back mixed) 反応器を開示している。これはアルカリ触媒を使用した生成物の分子量分布は非常に高いが、複金属シアニド触媒を用いると、分子量分布は受け入れられるようになる。例えば特許文献11, 8及び9にみられるように、複金属シアニド触媒を用いるプラグフロー反応器は連続プロセスに有効であることが示されている。しかしながら、これらの文献は、未反応オキサイドが安定な状態に保たれない、攪拌式タンク反応器及び／又はプラグフロー反応器に依存するものである。

【0011】

注目すべきことは特許文献20はこの反応の生長段階は発熱的で汎用のDMC触媒の存在下に或る種のモノマーが非常に迅速にテロ重合することが開示されている。これは、触媒濃度の選択によって、希釈剤の使用によってそして適当な温度の選定によってコントロールすることができる。更にこの特許文献はプラグフロー反応器と共にループ反応器を使用することを開示も教示もしていない。更に、この文献はオキサイド濃度の効果も触媒の奪活（失活）の故の最適温度も教えていない。

【0012】

複金属シアニド触媒及び多量生産ポリオール用の連続反応器の経済的实施のために、触媒のコスト及び使用レベルは最小にするのが重要である。典型的には、逆混合反応器はプラグフロー反応器よりも高いレベルの触媒を必要とする。例えば特許文献21は、通常の複金属シアニド触媒より高い活性の複金属シアニド触媒、究極的には「Exceptionally Active DMC」触媒を開示している。これらの触媒は15ppm未満の触媒レベルを達成する旨特許請求している。この熱安定複金属シアニド触媒は150℃～160℃の温度で最も好ましく安定である。より高い反応温度が好ましかった。

【0013】

オキサイドを重合する反応器をコントロールされた量のオキサイドの存在で運転することは一般的なプラクティスである。安全上の理由のために、反応器は、冷却状態で失われた際に、非特許文献1に示されるように、250℃より高い温度であるポリエーテルが急速に分解する温度に反応混合物の断熱温度上昇が到達しないように、特定の未反応オキサイド濃度より低い濃度で運転する。

【0014】

注目すべきことは、非特許文献2のAppendix B Example problem 4（58頁）には、15%未反応ポリプロピレンオキサイドが最大反応温度120℃で運転するポリオールバッチプロセス反応器の最悪のケースの反応混合物であることが示唆されている。水酸化カリウムの反応に対しては、非特許文献3に示されているように、反応の中和が提案されている。残念乍ら、断熱温度上昇は非常に速く、非常時又は二次コントロールによって高圧事故を防止することが実施できないほど速い。

【0015】

【特許文献1】米国特許第3, 278, 457号明細書

【特許文献2】米国特許第3, 278, 458号明細書

【特許文献3】米国特許第3, 278, 459号明細書

【特許文献4】米国特許第3, 404, 109号明細書

【特許文献5】米国特許第3, 427, 256号明細書

【特許文献6】米国特許第3, 427, 334号明細書

【特許文献7】米国特許第3, 427, 335号明細書

【特許文献8】米国特許第5, 470, 813号明細書

【特許文献9】米国特許第5, 482, 908号明細書

【特許文献10】米国特許第5, 563, 221号明細書

【特許文献11】米国特許第5, 689, 012号明細書

【特許文献12】米国特許第5, 731, 407号明細書

【特許文献13】米国特許第5, 770, 678号明細書

【特許文献14】米国特許第5, 771, 177号明細書

【特許文献15】米国特許第5, 789, 626号明細書

【特許文献16】米国特許第6, 018, 017号明細書

【特許文献17】米国特許第6, 204, 357号明細書

【特許文献18】米国特許第6, 303, 533号明細書

【特許文献19】特開平6-16806号公報

【特許文献20】米国特許第3, 828, 505号明細書

【特許文献21】米国特許第5, 767, 323号明細書

【0016】

【非特許文献1】Gustin, Jean-Louis, The Process, Its Safety and the Environment-Getting It Right, Institution of Chemical Engineers Symposium (200) Safely of Ethoxylation, 147 Hazards XV

【非特許文献2】Dow's Fire & Explosion Index Hazard Classification Guide 1987-published via the American Institute of Chemical Engineers

【非特許文献3】Gotoh and Andoh, Chemical Stopper for Runaway Propoxylation, Nagoya Fact. Sanyo Chem., Ind., Ltd., Tohkai, Japan Yukagaku (1993), 42 (1), 17-20 10

【発明の開示】

【0017】

従って、重合より高い温度でかつ構成成分の分解より低い濃度で奪活（又は失活）する触媒に対するニーズがある。更に、暴走反応を防止することができる熱奪活触媒を用いてポリエーテルポリオールを連続的に製造することのニーズが存する。

【0018】

複金属シアニド触媒又は他の熱奪活触媒は反応器の安全を改良し、より高い未反応オキサイド濃度での運転を可能にする。熱奪活する触媒は二次又は非常時バックアップ方法、例えば緊急冷却、反応急冷（クエンチ）方法及びバックアップパワーなどを実施する時間を許容する。 20

【0019】

アルコキシル化用熱奪活触媒を使用することによって、限定されたオキサイド濃度に伴なわれる安全上の制約が緩和される。典型的には重合触媒はオキサイド濃度に対して一次反応（first order kinetics）を有する。従って、高レベルの未反応オキサイドでの反応器の運転は、より高い生産性又は触媒使用量の減少を可能にする、動力学的に一層有利にする。汎用の複金属シアニド触媒は、使用することができ、しかもその製造がより容易かつ安価であり、より低温で運転できるので、好ましい。或る種の例外的に活性なシアニド触媒は反応性が高過ぎ、かつシステムの制御が困難で250℃未満を維持しにくくなるおそれがある。 30

【0020】

好ましい態様において、ポリエーテルポリオールの連続製造プロセスは未反応オキサイドをループ反応器に連続的に添加し、一方では少なくとも一つの熱奪活触媒及び少なくとも一つの開始剤をループ反応器に添加し、そして未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成する。ここで、熱奪活触媒は、ポリエーテルポリオールの分解前に、熱奪活することができ、そしてループ反応器中の未反応オキサイドは約14重量%より多い。好ましい態様において、触媒は、担体（キャリアー）のポンプ輸送可能なスラリー中に混合されている、複金属シアニド触媒である。 40

【0021】

前記未反応オキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド並びに／又はエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド及びブチレンオキサイドの混合物をあげることができる。典型的には、開始剤は多種多様なMW又は／及び官能性のモノオール又はポリオールである。本発明プロセスは制御された圧力下で実施する。更に未反応オキサイド及びポリエーテルポリオールはプラグフロー反応器を経て通過してもよい。好ましくは、ループ反応器中の未反応オキサイドの量は約20重量%以下であり、そして／又はループ反応器中の触媒は約150ppm未満である。このプロセスは、14重量%未満の未反応オキサイドを含むループ反応器における反応速度よりも少なくとも2倍速いループ反応器中の反応速度を可能にする。 50

【0022】

本発明のポリエーテルポリオール連続製造プロセスのためのシステムは、好ましくは少なくとも一つの熱奪活触媒を含むループ反応器及びループ反応器に続くプラグフロー反応器を含む。ここでループ反応器及びプラグフロー反応器は蒸気空間を含んでいない。このシステムは少なくとも一つのポンプ及び／又は少なくとも一つの熱交換器をループ反応器中に含んでいてもよい。好ましい態様において、本システムは、プラグフロー反応器の後に設けられたオキサイドフラッシュ (flash) カラムからの未反応オキサイドの一部をループ反応器に交すことができる循環ループを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

当技術分野に熟練した者であれば添付図面が本発明の単なる一つの方法を示すに過ぎないことを認識するであろう。従って、図面からの相当のずれも本発明の範囲内であると考えられ、特許請求の範囲に記載された発明の範囲を何ら限定するものと考えてはならない。

【0024】

本発明は、ジオール又はポリオールのような開始剤を、例えば多金属シアニドコンプレックス触媒のような配位型触媒の存在下に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド又はこれらの混合物と反応させることによってポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法に関する。ここで用語「連続的」とは、少なくとも一つの反応体を少なくとも一つの反応器に供給し、一方ポリマー生成物を同時に反応プロセスの少なくとも一部から除去する方法として定義する。

【0025】

本発明の概念は、ポリエーテルポリオールの分解前に反応を熱奪活することができる少なくとも一つの触媒を包含することを示す。図1は一般的なDMC対20重量%未反応オキサイドを含む水酸化カリウム (KOH) についての冷却口入中 (during a loss of cooling situation) の断熱温度上昇のコンピューターシミュレーションを示す。これは緊急処理方法が必要になる前に相当長い時間が依然として使えることを示している。更にこのグラフ図は20重量%プロピレンオキサイド初期濃度での断熱発熱中に熱奪活触媒を含むことの利点を示している。熱奪活触媒を含む利点は、ポリエーテルポリオールの迅速な分解温度へ到達しないか、到達しても分解を防止する手段をとれる程ゆっくり到達することから明らかである。

【0026】

本反応はループ反応器で実施するのが好ましく、そしてプラグフロー反応器と直列であるのが好ましい。プラグフロー反応器を出るいくつかの未反応オキサイドは次のダイジェスター (digester) 容器で転化できるか、又は真空フラッシュカラムでストリッピングされる。最も好ましい態様においては、輸送可能なスラリー中のオキサイド及び開始剤 (好ましくは触媒含有) は投与 (dosing) システムデザインを用いてループ反応器中に供給される。

【0027】

生長及び移動中の熱移動 (transfer) が媒体及び大容量サイズのバッチ反応器において臨界的であるから、ループ型反応器を、液状又は半液状の生成物に対し、ループの温度サイクルによって誘導期間を減少するのに、使用することができる。また連続テロメリ化システムにも使用することができ、ここでテロゲン (telogen) 又はモノマーは系中に供給し、そしてポリマーを抜き出す。

【0028】

これらの概念はループ反応器に関して、そして好ましくは直列のプラグフロー反応器に関して、全体的例示しているが、より高い未反応オキサイド濃度で奪活触媒を用いる本発明の思想はセミバッチ運転に対しても使用することができる。セミバッチ運転中の未反応オキサイドの量の決定は、従来技術において明確にされていない。しかし、セミバッチ反応器に対しては、従来技術はプロピレンオキサイドに依っており、触媒は開始剤中の或る

10

20

30

40

50

量のプロピレンオキサイドで活性化されている。典型的には、その量は12～14重量%プロピレンオキサイドで、次いで圧力が低下する。本明細書に記載の概念によれば圧力を或る範囲より低く保持できる。

【0029】

好ましい態様において、ループ反応器は直列に少なくとも一つの熱交換器及び少なくとも一つの循環ポンプを含む。ループ反応器排出液は循環ポンプの後からループ反応器を出て、プラグフロー反応器に供給される。反応体は、好ましい態様においては、ループ反応器出口点の後でループ反応器系に供給される。

【0030】

静的又は動的混合装置（デバイス）は、ループ反応器において反応器供給流と循環流とを混合するために設けることができる。実際のループ反応器循環流速は、熱交換器における効率的な熱除去のために必要な条件、ループ反応器の圧力低下ポンプエネルギー要件及び混合要件の間のトレードオフである。好ましくは熱交換器は効率的な熱移動のために、クーラント（冷媒）がチューブ側を流れるシェル及びチューブ型のものである。しかし、当技術分野の熟練者であれば他のよりコンパクトな構成のものを本発明と一緒に使用し得ることを認識されるであろう。

10

【0031】

好ましい態様において、プラグフロー反応器はジャケット内部がクーラントのジャケット管（パイプ）として設計される。パイプ内側のプロセス側はプラグフロー条件を高めるために静的攪拌要素を備えているのが好ましい。

20

ダイジェスター容器は、未反応オキサイドを製品品質要件に規定される最大許容レベルより低くまで転化できるのに十分な滞留時間がある通常圧であるのが好ましい。或いは未反応オキサイドは、向流方向に加えられる窒素のようなストリッピング剤の助けを借りて又は借りずに、落下フィルムエバポレータ（falling film evaporator）において適用されるような真空及び温度によって、除去する。

【0032】

本システムは連続運転及び液充満能を有する。このことは蒸気空間（vapor space）なしで容器の運転を行なえるようにする。そうすることによって、従来技術のプロセス安全要件によって定められる操作上の制約が克服される。従来技術の容器の蒸気空間に存在することのある潜在的な爆発性組成は本発明においては存在し得ない。

30

【0033】

図2は断熱温度上昇に及ぼす重合温度の影響を示す。このグラフは熱奪活触媒に対する発熱に及ぼす初期反応温度の影響を示す。これは、安全性の見地から、同一のオキサイド濃度で高い温度より低い温度で運転することが有利であることを示す。結果として、未転化オキサイド濃度ともいえる未反応オキサイドの高い濃度でシステムを運転できる。より高い未反応オキサイドは触媒の活性化を速め、そして低触媒濃度でより高い反応速度を可能にする。

【0034】

図3は、熱奪活触媒を用いた場合の、連続反応器における種々の滞留時間の値に対する最適反応温度を示すグラフである。例えば110℃において、滞留時間1時間の反応器は、135℃の同一の反応器の速度の2倍の重合速度を有する。与えられた重合速度に対して、このタイプの運転は、より低い触媒濃度及びより低い未転化オキサイド濃度を許容するから最適温度での反応器の運転は望ましい。

40

【0035】

最適反応温度は温度と共に上昇する二つの相反する機構の結果である。一つの機構は触媒の奪活であり、他方は鎖生長機構である。低い温度では触媒奪活速度は遅いが鎖生長速度も同じである。高温では、鎖生長はもっと速いが全体プロセスは、触媒が殆んどその活性を失うので、遅くなる。高反応器滞留時間は、更に触媒を奪活させ、その結果として、最適温度でより低い重合速度を与える。

【0036】

50

注目すべきことは、配位触媒がこの種の反応にとって重要なことである。主反応器としてループ反応器を使用することによって、系の逆混合性の故に、反応体流は、ループ反応器に既に存在する活性触媒に直ちにさらされる。全体の系の滞留時間の故に、触媒は、ループ反応器又はループ反応器及びプラグフロー反応器の組合せのいずれかにおいて、反応条件で活性化させるのに十分な時間を有する。

【0037】

更に反応系の熱移動能力は、通常、熱交換器壁及び全設置熱移動面積でのポリオール粘度の故に、全体生産速度についての全体制限因子となる。ループ反応器においては、反応器の殆ど容積は設計によって熱交換器内であり、そこでのクーラントの温度差は比較的小さい。従って、熱交換器壁近傍での熱移動速度に及ぼすポリオール粘度の効果は無視できるほどであり、設置熱移動面積が大きくて、熱移動制限の代りに、システムが反応速度を束縛することになる。

10

【0038】

更に、反応システムは、改良された特性を有する配位触媒を使用することによって、反応速度束縛の度合いが少なくなる。好ましい態様においては、この触媒の熱奪活性が反応速度の制御を助けることができる。この熱奪活性は触媒がループ反応器及び／又はプラグフロー反応器の内容物の熱分解を効果的に防止して、これらの反応器の少なくとも一つの破壊を阻止することができる。

【0039】

更に、これらのタイプの触媒の使用によって、システムの設計を注文順応性がでる。従って、このシステムは反応体 (r e a g e n t) 供給系、反応器系 (例えばプラグフロー反応器と直列のループ反応器)、生成物貯槽 (プラグフロー反応器流出物は製品規格であるであろうから)、そしてその他の因子又はそれらの組合せの観点から設計することができる。

20

【0040】

改良された安全なフルコキシル化反応器の設計は、図4に示すように、プラグフロー反応器によって伴なわれたループ反応器設計に基づいて、開発されたものである。

【0041】

ループ反応器10は循環ポンプ12、熱交換器(1個又は複数個)14、原材料入口16a及び／又は16b、生成物取出18及び制御システム20を含むことができる。ループ反応器10は好ましくは反応器温度及び未反応オキサイド濃度によって提示される制御圧力で運転される。次に生成物取出18はプラグフロー反応器に行き、未反応オキサイドの反応をダイジェスト又は完了させる。好ましくは、触媒を開始剤物質中にポンプ輸送可能なスラリーとして添加する。プロピレンオキサイド16c及びエチレンオキサイド16dもループ反応器10中に供給することができる。

30

【0042】

ループ反応器は特にループ反応器中に蒸気空間なしで運転する。これはオキサイドの取扱に際し追加の安全面での利点を提供する。エチレンオキサイドの蒸気空間濃度は典型的にはセミバッチ反応器において制御して爆発条件を回避することが必要であり、そして蒸気空間の減少又は削除はループ反応器の設計の構成を強化するものである。蒸気空間の削除はまたDMC触媒の使用に伴なわれるゲル生成の可能性をなくす。粘着性のポリオールゲルはDMC触媒を用いる反応器で生成する傾向にあり、そしてこれらのゲルは経時的に蓄積するおそれがあり、反応器を詰らせ、ついには運転停止(シャットダウン)を引き起す。

40

【0043】

ループ反応器はまた種々の循環／供給流比で運転することができ、それによって反応器を完全な逆混合反応器又は中程度の逆混合反応器のように運転することができる。これは、温度よりむしろ反応速度でシステムの生産量 (o u t p u t) をコントロールすることができるという、従来技術に対する利点である。

【0044】

50

生成ポリマーは、その分子量、当量、官能性及び任意の官能基の存在に依存して、種々の用途を有する。製造されるポリエーテルポリオールはポリウレタンの製造用原料として有用である。ポリエーテルポリオールは、多くの用途の中で、また、界面活性剤、圧媒液として、界面活性剤製造用原材料として、アミノ化ポリエーテル製造用原材料としても有用である。

【0045】

触媒は好ましくは有機錯化剤で錯化させる。触媒活性は特定の錯化剤の選択によって変化するが、多数の錯化剤が潜在的に有用である。そのような錯化剤としてはアルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、アミド、ニトリル及びスルフィド（硫化物）があげられる。好ましい態様において、触媒は複金属シアニド（double metal cyanide）である。 10

【0046】

適当なポリオールとしては、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、ブチレンオキサイド（BO）及びこれらのランダム又はブロック混合物に基づくポリエーテルである。低分子量ポリエーテルポリオール、特に当量が350又はそれ以下の、更に好ましくは125～250のポリエーテルポリオールも有用な錯化剤である。

【0047】

高分子量－官能性ポリエーテルを製造するためには、開始剤化合物を含ませる必要はない。しかしながら、分子量及び分子量分布を制御し、所望の官能性（分子当りのヒドロキシル基の数）又は所望の官能基を与えるために、反応の初めに、開始剤化合物を触媒コンプレックスと混合するのが好ましい。適当な開始剤化合物はメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、オクタノール、オクタデカノール、3-ブチン-1-オール、3-ブテン-1-オール、プロパルギルアルコール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、3-ブチン-1-オール及び2-ブテン-1-オールを含む。適当なモノアルコール開始剤化合物は2-クロロエタノール、2-プロモエタノール、2-クロロ-1-プロパノール、3-クロロ-1-プロパノール、3-プロモ-1-プロパノール、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール、1-クロロ-2-メチル-2-プロパノール及び1-t-ブトキシ-2-プロパノールなどのハロゲン化アルコール並びにニトロアルコール、ケトアルコール、エステルアルコール、シアノアルコール及びその他の置換アルコールを含む。適当なポリアルコール開始剤はエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 2, 3-トリヒドロキシブタン、ペンタエリスリトール、キシリトール、アラビトール、マンニトール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールスクロース、ソルビトール、メチルグルコサイド及びエチルグルコサイド、それらの混合物のようなアルキルグルコサイドを含む。 20 30

【実施例】

【0048】

以下の実施例は、本発明を例示するために示すもので、その範囲を限定するものではない。特に記載しなければ、すべての部及び％は重量基準である。 40

【0049】

実施例

メタノール中のメタノール $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{N})_6$ （メタノール中3.00mmol, 7.70重量％（最大）、1.76meq H^+ /g溶液）及びトリメチロールプロパンからDMCを調製した。次いでVORANOL（登録商標）ポリオール2070（The Dow Chemical Companyから市販の式量約700のグリセロールプロポキシレートトリオール）を添加し、そして生成DMC錯体をメタノール／水蒸留で脱蔵した。（VORANOLはThe Dow Chemical Companyの商標である。）30：1重量／重量VORANOL 2070ポリオール／トリメチロールプロパン中の約2. 50

00重量%DMC/ZnSO₄(最大)。注目すべきことに、この調製は少ないZnOを使用して、僅かに酸性のスラリーを与え、そして合計Zn:Co比2.33:1で実施した。

【0050】

H₃Co(CN)₆(7.70重量%溶液8.50g、約2.7~3.0mmol)のメタノール溶液を、メタノール(40.0g, 51mL)中のZnO(0.57g, 7.0mmol)及びトリメチロールプロパン(1.87g, 14mmol)の乳白色スラリーに中程度の速さの攪拌下に(1インチ長の八角形の磁気攪拌バーを有する250mL丸底ストリッピングフラスコ)50分間で添加ロートを通して滴加した。ロートは1.5mLのMeOHで3回リンスした。

10

【0051】

ZnOは、H₃Co(CN)₆溶液の添加に従って、ゆっくり溶解するように見え、同時に固形DMCが生成した。スラリーはH₃Co(CN)₆の添加完了後、20分間攪拌した。生成スラリー(61.99g, pH=3~4)は非常に攪拌し易く、メタノール/TMP中の非常に微細な白色DMC懸濁液からなっていた。DMC粒子は非常に微細に分割された状態であり、目にみえるような「大きな(large)」粒子は存在していなかった。pHは先ず少量のスラリーサンプルを取り出し、次に等容積の水で希釈して試験することができる。

【0052】

次にVORANOL(登録商標)ポリオール2070(56.0g)を攪拌されたメタノールDMC/TMPスラリーに添加した。このスラリーを、VORANOL(登録商標)ポリオール2070添加後、10分間攪拌した。(pH3~4の)メタノールDMC/VORANOL(登録商標)ポリオール2070/TMPスラリーの質量は117.99gであった。このスラリーはVORANOL(登録商標)を添加したときに、一層半透明になった。

20

【0053】

次に磁気攪拌バーを取り出し(少量のメタノールでリンス)、そしてロトエバポレーター(rotorevaporator)上でDMCスラリーから揮発分(メタノール)を蒸留した。メタノール溶媒のバルクの蒸留は、初めに、中~強程度窒素掃気(sweep)下に、50℃/25インチHg以下で実施した。蒸留はこれらの条件下に(50℃/25インチHg真空)で50分間実施し、半透明で白色の高度に分散したスラリーを得た(質量=60.56g, pH=3~4)。この時点で真空を、中程度の窒素掃気下に29~30インチHg真空(依然50℃)に上昇させた。50℃/29~30インチHgでの60分間の脱蔵後、スラリー(59.19g, pH=3~4)は依然として半透明かつ白色で、高度に分散していた。

30

【0054】

温度及び真空を75~80℃/30インチに上昇させ、そして最終仕上ストリッピングを、更に30分間、僅かな窒素掃気下に、75~80℃/30インチHg(ポンプフル真空)で実施した。スラリーは、75~80℃の仕上ストリッピングの間に、半透明かつ白色で残存した。スラリー中に未反応ZnOは認められなかった。(注:最小の追加質量ロスが最終(75~80℃)仕上ストリッピングで認められた。)最終の高度に分散した半透明の白色DMCスラリー(59.09g, pH=3~4)を含むフラスコは窒素下に室温まで冷却し、次にゴム隔膜(septum)でキャップした。フラスコは窒素雰囲気の下ドライボックスに入れ、そしてこの中程度の粘度のスラリーを貯蔵ボトルに注いだ。

40

【0055】

DMC触媒を用いて、POの重合反応動力学は開始剤としてグセリセロールアルコキシレートを用いて展開させた。これらの動力学から、反応モデルを確立した。そのモデルは以下にまとめた最適稼動実験例に使用した。反応条件は以下の表Iに示す条件モデルに示される。

【0056】

50

【表 1】

表 I : モデル反応

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.03
供給スラリー中のフラクション触媒 (重量フラクション)	0.02
開始剤供給速度 (g/s)	2.0
開始剤の分子量 (g/mol)	700.0
CSTR 反応容積 (L)	50.0
CSTR 反応温度 (°C)	110.0
チューブ反応器容積 (L)	50.0
チューブ反応器温度 (°C)	125.0

10

【0057】

開始剤は700 Mw トリオール、VORANOL（登録商標）ポリオール2070（56.0 g、約80 mmol）である。触媒スラリー供給速度（開始剤中に2%DMC）を調節し、そして結果は表 I I に示す。

20

【0058】

【表 2】

表 II : 実施例のモデル反応

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.025
チューブ反応器容積 (L)	50
結果	値
CSTR PO 出口濃度 (重量%)	9.7
PFR PO 出口濃度 (ppm)	6841
触媒出口濃度 (ppm)	48.2

30

【0059】

低触媒濃度でのモデル化反応は表 I I I に示す。

40

【0060】

【表 3】

表III：例2のモデル反応－低触媒濃度

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.01
チューブ反応容器 (L)	150
結果	値
CSTR PO出口濃度 (重量%)	15.2
PFR PO出口濃度 (ppm)	6300
触媒出口濃度 (ppm)	19.3

10

【0061】

モデルはループ反応器の未反応オキサイド濃度設定が10～15%上昇することを示し、触媒濃度は2倍を超えて減少する。次に表IVには、反応器出口量を2倍にするモデルを示している。

20

【0062】

【表 4】

表IV：例3のモデル反応－複反応器出口

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	15
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.02
開始剤フィード (g/s)	4.0
チューブ反応器容積 (L)	250
結果	値
CSTR PO出口濃度 (重量%)	19.5
PFR PO出口濃度 (ppm)	6380
触媒出口濃度 (ppm)	21

30

【0063】

この例はループ反応器のオキサイド濃度の15%から20%への連続的上昇が同一の触媒濃度で生産性を倍にすることを示している。それぞれの場合に、ループ反応器中のオキサイド濃度を上昇させると、プラグフロー反応器の容積を、妥当なオキサイド濃度を維持させるために上昇させることができる。

40

【0064】

ポリオール中に残存するオキサイドは、反応器をポリオールからストリッピングした後、反応器に循環するか又はプロピレンオキサイドプラントに直送する。反応器の後にポリオール中に残存させるプロピレンオキサイドの量には経済的な最適量が存する。追加の実験例においては、反応器条件モデルは以下の表Vに示す通りである。

【0065】

【表 5】

表V：モデル反応

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.07
供給スラリー触媒フラクション (重量フラクション)	0.02
初期供給速度 (g/s)	2.0
開始剤の分子量 (g/mol)	3000.0
CSTR 反応器容積 (L)	75.0
CSTR 反応温度 (°C)	100.0
チューブ反応器容積 (L)	75.0
チューブ反応器温度 (°C)	105.0

10

【0066】

開始剤は3000 Mw トリオール、VORANOL（登録商標）ポリオール2070で
ある。結果は表VIに示す

20

【0067】

【表 6】

表VI：例4のモデル反応

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.07
チューブ反応器容積 (L)	75
結果	値
CSTR PO 出口濃度 (重量%)	9.0
PFR PO 出口濃度 (ppm)	6700
触媒出口濃度 (ppm)	134

30

【0068】

低触媒濃度でのモデル反応は表VIIに示す。

40

【0069】

【表 7】

表VII：例5のモデル反応－低触媒濃度

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	8.34
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.035
チューブ反応器容積 (L)	315
結果	値
CSTR PO出口濃度 (重量%)	15.2
PFR PO出口濃度 (ppm)	6700
触媒出口濃度 (ppm)	67

10

【0070】

このモデルは、ループ反応器の未反応オキサイド濃度設定を9%から15%に上昇させることによって、触媒濃度が2倍を超えて減少することを示す。次に表VIIIには、反応器出口量を倍にするモデルを示す。

20

【0071】

【表 8】

表VIII：例6のモデル反応－複反応器出口

変数	値
モノマー供給速度 (g/s)	16.68
触媒スラリー供給速度 (g/s)	0.07
初期フィード (g/s)	4.0
チューブ反応器容積 (L)	650
結果	値
CSTR PO出口濃度 (重量%)	20.0
PFR PO出口濃度 (ppm)	6700
触媒出口濃度 (ppm)	67

30

【0072】

この例は、ループ反応器のオキサイド濃度の15%から20%への連続的上昇によって、同一触媒濃度で生産性が倍にすることができる。それぞれの場合に、ループ反応器のオキサイド濃度が上昇すると、プラグフロー反応器の容積が合理的なオキサイド濃度を保持するために、上昇することになる。

40

【0073】

モデルシュミレーションから得られたデータに基づいて、パイロットプラントでのポリオール製造を、上で調製したDMC触媒を用いて実施する。パイロットプラントの初期設定は表IXに示す通りである。

【0074】

【表 9】

表IX：パイロットプラントの基礎条件セッケー例7

変数	値
モノマー供給速度 (kg/hr)	10.3
触媒スラリー供給速度 (g/hr)	50
供給スラリー中の触媒 (重量フラクシヨソ)	0.03
初期供給速度 (kg/hr)	2.1
開始剤の分子量 (g/mol)	625
ループ反応器滞留時間 (hr)	5
ループ反応器温度 (℃)	94
チューブ反応器滞留時間 (hr)	5
チューブ反応器温度 (℃)	94

10

【0075】

開始剤はグリセロールのKOH触媒エトキシ化から調製した625 Mwトリオールである。カリウムはケイ酸マグネシウム上の吸収によって5 ppm未満まで除去した。対応する結果は表Xに示す。

20

【0076】

【表10】

表X：例7の結果

変数	値
触媒スラリー供給速度 (g/hr)	50
結果	値
ループPO出口濃度 (重量%)	3.9
触媒出口濃度 (ppm)	121

30

【0077】

より低い触媒濃度での実験は表XIに示す。

【0078】

【表11】

40

表XI：例8の結果－低触媒濃度

変数	値
触媒スラリー供給速度 (g/hr)	29
結果	値
ループPO出口濃度 (重量%)	14.4
触媒出口濃度 (ppm)	70

50

【0079】

結果は、ループ反応器の未反応オキサイド濃度設定を3.9%から14.4%より大きく上昇させることにより、触媒濃度がほぼ40%減少する。次に表XIIにおいては、未反応オキサイドが上昇すると、プロセス出口量が増大し、そして触媒濃度が減少する場合を示す。

【0080】

【表12】

表XII：例9の操作条件及び結果

変数	値
ループ反応器滞留時間 (hr)	2
ループ反応器温度 (°C)	94
チューブ反応器滞留時間 (hr)	4
チューブ反応器温度 (°C)	94
結果	値
ループPO出口濃度 (重量%)	16.7
触媒出口濃度 (ppm)	100

10

20

【0081】

実施例7と比較すると、この例は未反応オキサイド濃度の3.9%から16.7%への上昇によって、生産性が2.5倍増大し、そして触媒濃度がほぼ20%の低下することを示している。

【0082】

本発明のほんの少しの好ましい態様について記載してみたが、当技術分野の通常の知識を有するものであれば、この態様が、本発明の中心的精神及び範囲を逸脱することなく、改良及び変更できることは理解されるであろう。即ち、上述の好ましい態様は、すべての面において、例示であって、限定的ではなく、本発明の範囲は、前述の記載というむしろ、前記特許請求の範囲によって示されるものであり、特許請求の範囲の意味及び均等の範囲に入るすべての変化は本発明に含まれるものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】20重量%プロピレンオキサイド初期濃度での断熱発熱中の奪活触媒の効果を示すグラフ図である。

【図2】奪活触媒に対する、初期反応温度の発熱に及ぼす効果を示すグラフ図である。

【図3】奪活触媒及びループ反応器について、与えられた未反応オキサイド濃度に対する、最適運転温度が滞留時間に依存することを示す図面である。

【図4】ループ反応器及びそれに続くプラグフロー反応器の系統を示す図面である。

40

【図 1】

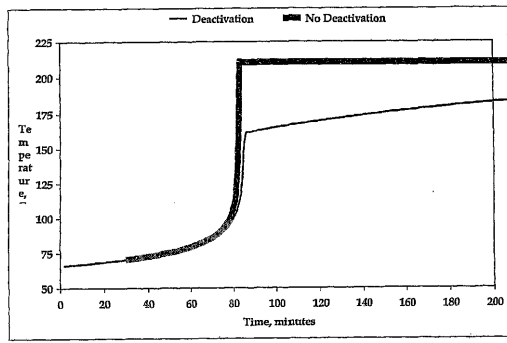


FIG. 1

【図 2】

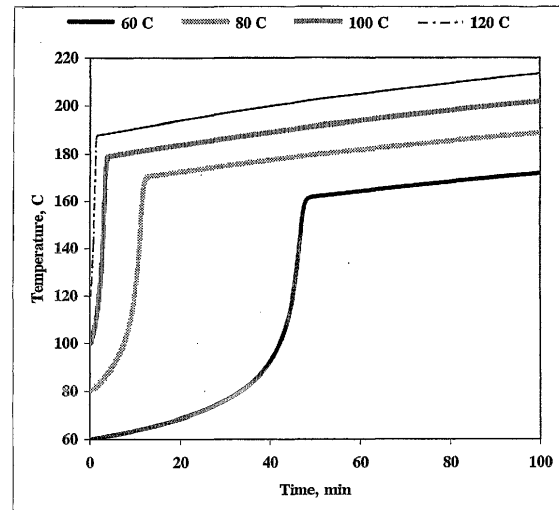


FIG. 2

【図 3】

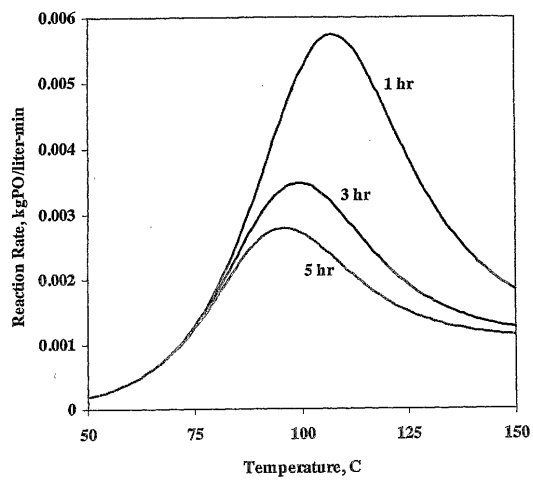


FIG. 3

【図 4】

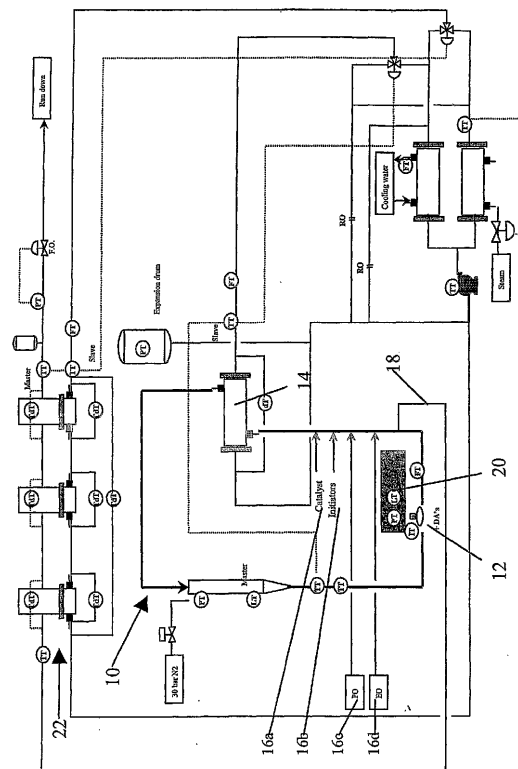


FIG. 4

【手続補正書】

【提出日】平成19年3月2日(2007.3.2)

【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】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも1種の熱奪活触媒及び少なくとも1種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が14重量%より大きいポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

【請求項2】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記未反応オキサイドがエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記開始剤がポリオールである請求項1に記載の方法。

【請求項6】

工程(a)～(b)を制御された圧力下を実施する請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項1に記載の方法。

【請求項8】

(c) 工程(b)の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が20重量%以下である請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記ループ反応器の触媒濃度が150 ppmより小さい請求項1に記載の方法。

【請求項11】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも1種の熱奪活触媒及び少なくとも1種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器中の触媒が150 ppmより少ないポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

【請求項12】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記未反応オキサイドがエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物からなる群から選ばれる請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記開始剤がポリオールである請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

工程 (a) ~ (b) を制御された圧力下を実施する請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

(c) 工程 (b) の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ループ反応器中の未反応オキサイドの重量%が 1 4 重量% より大きい請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

(a) 未反応オキサイドを連続的に添加し、一方でループ反応器に少なくとも 1 種の熱奪活触媒及び少なくとも 1 種の開始剤を添加し、そして

(b) 前記未反応オキサイドの少なくとも一部を反応させてポリエーテルポリオールを形成せしめる

工程を含んでなるポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法であって、

前記熱奪活触媒がポリエーテルポリオールの分解前に熱奪活することができ、そして

前記ループ反応器における反応速度が 1 4 重量% 未反応オキサイドの量の未反応オキサイドを含むループ反応器の反応速度より少なくとも 2 倍速い速度であるポリエーテルポリオールの連続的製造方法。

【請求項 2 1】

前記触媒が複金属シアニド触媒である請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記触媒が担体の輸送可能なスラリー中に混合されている請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記ループ反応器が蒸気空間を含まない請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 4】

(c) 工程 (b) の前記未反応オキサイドとポリエーテルポリオールをプラグフロー反応器において処理する工程を更に含む請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 5】

少なくとも 1 種の熱奪活触媒を含むループ反応器及び

ループ反応器に続くプラグフロー反応器

を含んでなり、前記ループ反応器及びプラグフロー反応器が蒸気空間を含まないポリエーテルポリオールを連続的に製造する方法用のシステム。

【請求項 2 6】

前記ループ反応器に少なくとも一つのポンプを更に含む請求項 2 5 に記載のシステム。

【請求項 2 7】

前記ループ反応器に少なくとも一つの熱交換器を更に含む請求項 2 5 に記載のシステム。

【請求項 2 8】

プラグフロー反応器からループ反応器に未反応オキサイドの一部を返送することができる循環ループを更に含む請求項 2 5 に記載のシステム。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/US2004/006643
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G65/00		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/009671 A (BASF CORP ; NEFF RAYMOND A (US); HEYMAN DUANE ALLAN (US)) 29 January 2004 (2004-01-29) page 3, line 10 - page 5, line 2 abstract; claims 1-21; examples 1-8	1-28
X	WO 01/72418 A (GROOT RIEMER ALBERTS DE ; KEMPEN RONALD VAN (NL); SMIT JOHAN PAUL (NL)) 4 October 2001 (2001-10-04) page 5, line 3 - page 9, line 10 abstract; claims 1-18; examples 1-13	1-28
X	US 6 063 897 A (FARAJ MAHMOUD K ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) column 3, line 10 - column 4, line 59 abstract; claims 1-21; examples 1-9	1-28
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 June 2004	Date of mailing of the international search report 02/07/2004	
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 Glomm, B	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2004/006643

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 34 573 A (BAYER AG) 3 February 2000 (2000-02-03) column 1, line 67 - column 6, line 39 abstract; claims 1-10; examples 1-7 -----	1-28
X	US 5 767 323 A (LE-KHAC BI ET AL) 16 June 1998 (1998-06-16) column 4, line 42 - column 5, line 2 abstract; claims 1-20; examples 1-8 -----	1-28
X	EP 0 776 922 A (ARCO CHEM TECH) 4 June 1997 (1997-06-04) page 3, line 40 - page 5, line 28 abstract; claims 1-32; examples 1-25 -----	1-28
X	US 6 143 802 A (ZHOU XINHUA ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) column 4, line 55 - column 7, line 48 abstract; claims 1-8; examples 1-25 -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2004/006643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004009671 A	29-01-2004	US 2004014829 A1 WO 2004009671 A1	22-01-2004 29-01-2004
WO 0172418 A	04-10-2001	AT 249880 T AU 4651201 A BR 0109677 A CA 2404652 A1 CN 1426325 T DE 60100807 D1 WO 0172418 A1 EP 1276562 A1 ES 2202286 T3 JP 2003528213 T TW 550114 B US 2003069389 A1	15-10-2003 08-10-2001 04-02-2003 04-10-2001 25-06-2003 23-10-2003 04-10-2001 22-01-2003 01-04-2004 24-09-2003 01-09-2003 10-04-2003
US 6063897 A	16-05-2000	AU 3823199 A BR 9911018 A CA 2331035 A1 CN 1299300 T WO 9956874 A1 EP 1079926 A1 HU 0102308 A2 ID 27584 A JP 2002513818 T	23-11-1999 06-02-2001 11-11-1999 13-06-2001 11-11-1999 07-03-2001 28-10-2001 12-04-2001 14-05-2002
DE 19834573 A	03-02-2000	DE 19834573 A1 AT 266469 T AU 5411899 A AU 9542598 A BR 9813034 A BR 9912604 A CA 2306378 A1 CA 2338657 A1 CN 1275929 T CN 1129477 B DE 59808655 D1 DE 59909487 D1 WO 9919063 A1 WO 0007721 A1 EP 1034035 A1 EP 1115488 A1 ES 2201537 T3 HU 0102708 A2 ID 24172 A ID 28851 A JP 2001519468 T JP 2002522567 T US 6323375 B1	03-02-2000 15-05-2004 28-02-2000 03-05-1999 15-08-2000 02-05-2001 22-04-1999 17-02-2000 06-12-2000 03-12-2003 10-07-2003 17-06-2004 22-04-1999 17-02-2000 13-09-2000 18-07-2001 16-03-2004 28-11-2001 13-07-2000 05-07-2001 23-10-2001 23-07-2002 27-11-2001
US 5767323 A	16-06-1998	AU 715766 B2 AU 1302797 A BR 9612255 A CA 2241269 A1 CN 1208426 A ,B CZ 9801965 A3 WO 9723544 A1 EP 0868468 A1	10-02-2000 17-07-1997 13-07-1999 03-07-1997 17-02-1999 13-01-1999 03-07-1997 07-10-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2004/006643

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5767323 A		JP 2000513389 T	10-10-2000
		PL 327313 A1	07-12-1998
		RU 2178426 C2	20-01-2002
		TW 420690 B	01-02-2001
EP 0776922 A	04-06-1997	US 5688861 A	18-11-1997
		AT 214404 T	15-03-2002
		AU 722568 B2	03-08-2000
		AU 7404396 A	05-06-1997
		BR 9605748 A	25-08-1998
		CA 2188965 A1	31-05-1997
		CN 1396190 A	12-02-2003
		CN 1156731 A , B	13-08-1997
		DE 69619770 D1	18-04-2002
		DE 69619770 T2	24-10-2002
		DK 776922 T3	03-06-2002
		EP 0776922 A1	04-06-1997
		ES 2173258 T3	16-10-2002
		JP 9157385 A	17-06-1997
		SG 81905 A1	24-07-2001
		TW 430676 B	21-04-2001
		US 6143802 A	07-11-2000
		US 5955534 A	21-09-1999
		ZA 9609938 A	23-06-1997
US 6143802 A	07-11-2000	US 5955534 A	21-09-1999
		US 5688861 A	18-11-1997
		AT 214404 T	15-03-2002
		AU 722568 B2	03-08-2000
		AU 7404396 A	05-06-1997
		BR 9605748 A	25-08-1998
		CA 2188965 A1	31-05-1997
		CN 1396190 A	12-02-2003
		CN 1156731 A , B	13-08-1997
		DE 69619770 D1	18-04-2002
		DE 69619770 T2	24-10-2002
		DK 776922 T3	03-06-2002
		EP 0776922 A1	04-06-1997
		ES 2173258 T3	16-10-2002
		JP 9157385 A	17-06-1997
		SG 81905 A1	24-07-2001
		TW 430676 B	21-04-2001
		ZA 9609938 A	23-06-1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フェルウィス, ヤン ウェー.

オランダ国, エヌエルー 4 5 4 2 ベーエヌ フック, クリークシンヘル 5 1

(72)発明者 パパドピュロス, ウアルテル イェー. エス.

ベルギー国, ベー 2 0 0 0 アントワープン, メール 2-ヴェー. 1 アパートメント 1

(72)発明者 ウェストン, ジョン ダブリュ.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 4 7 8, シュガーランド, オイスター ポイント 1 4 1 4

(72)発明者 エルウェル, リチャード ジェイ.

ドイツ連邦共和国, 2 1 6 8 2 シュターデ, クリュスカンプ 1 0 アー

(72)発明者 ビラ, カルロス エム.

アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, サザンウッド コート 6 1

Fターム(参考) 4J005 AA12 BB02 BD03