(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3703263号
(P3703263)
(45)発行日　平成17年10月5日(2005.10.5)　(24)登録日　平成17年7月29日(2005.7.29)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 65/30　C08G 65/30
C08G 65/10　C08G 65/10

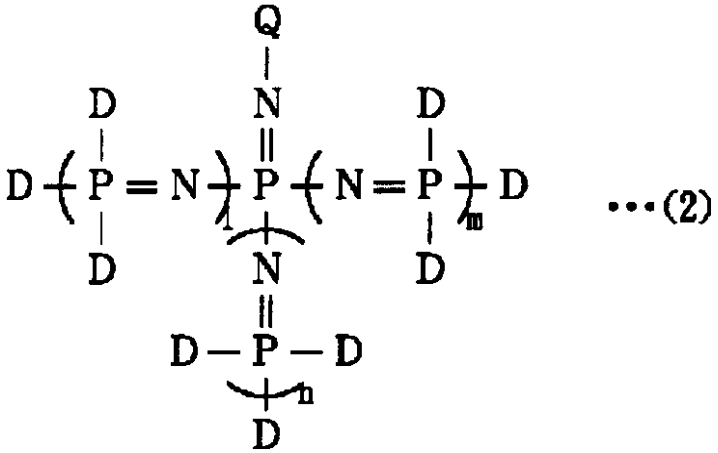
請求項の数 3　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平9-222816
(22)出願日　平成9年8月19日(1997.8.19)
(65)公開番号　特開平11-60722
(43)公開日　平成11年3月5日(1999.3.5)
審査請求日　平成15年5月6日(2003.5.6)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(72)発明者　山崎　聡
愛知県名古屋市南区丹後通２丁目１番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　伊豆川　作
愛知県名古屋市南区丹後通２丁目１番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　昇　忠仁
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　高木　卯三治
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地
三井東圧化学株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリオキシアルキレンポリオールの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
化学式（２）〔化２〕
【化２】



…(2)

〔化学式（２）中、ｌ、ｍおよびｎは、それぞれ０～３の正の整数を表す。Ｄは同種または異種の炭素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または５乃至６員環の環状アミノ基である。Ｑは、

炭素原子数１～２０の炭化水素基である。さらには、同一リン原子上の、もしくは異なる二個のリン原子上の二個のＤが互いに結合し、またＤとＱとが互いに結合して、それぞれ環構造を形成することもできる。〕で表されるホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行うに際し、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに無機酸、無機酸酸性塩及び有機酸から選ばれた少なくとも１種の中和剤を添加して中和反応を行った後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して酸化防止剤１００～４０００ｐｐｍを添加し、更に、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持し、ポリオキシアルキレンポリオール中の過酸化物濃度を０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、アセトアルデヒド含有量を２ｐｐｍ以下、プロピオンアルデヒド含有量を６ｐｐｍ以下に制御することを特徴とするポリオキシアルキレンポリオールの製造方法。

【請求項２】

ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作において、酸化防止剤を装入した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール１００重量部に対して、０．０５～１．５重量部の吸着剤を添加することを特徴とする請求項１記載のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法。

【請求項３】

吸着剤が、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム・マグネシウム、活性白土、ゼオライト及び酸性白土よりなる群から選ばれた少なくとも１種の吸着剤であることを特徴とする請求項２記載のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオキシアルキレンポリオールの製造方法に関する。詳しくは、特定の構造を有するホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を特定の条件で行った、過酸化物濃度、アセトアルデヒド含有量、およびプロピオンアルデヒド含有量の低い高品質のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法に関する。ポリオキシアルキレンポリオールは、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、塗料、シーリング材、接着剤、床材等のポリウレタン樹脂等の原料、または界面活性剤、作動油、潤滑油、化粧品、サニタリー用品、医薬品あるいはポリウレタン以外の合成樹脂の原料として広く用いられている。

【０００２】

【従来の技術】

ポリオキシアルキレンポリオールは、アルカリ金属化合物である水酸化カリウム（以下、ＫＯＨと略する。）触媒存在下、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合して工業的に製造されている。ＫＯＨ触媒と重合開始剤である活性水素化合物を仕込んだ反応機にアルキレンオキサイドを連続的に装入しながら、反応温度１０５～１５０℃、最大反応圧力５～６ｋｇｆ／ｃｍ^2（４９０～５８８ｋＰａ）の条件で、所定の分子量が得られるまで反応させ、粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得る。次いで、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のカリウムアルコラートを無機酸等の酸で中和後、脱水、乾燥し、析出したカリウム塩の濾過による後処理精製工程を経て製造されている。

【０００３】

ポリオキシアルキレンポリオールの生産性を高めるため、従来から種々の方法が検討されている。モノマーであるアルキレンオキサイドの反応速度を高めるため、反応時のアルキレンオキサイド濃度や、反応温度を高めたり、触媒の量を増やす方法が知られている。しかし、このような方法によると、アルキレンオキサイドとして最も広く使用されているプ

ロピレンオキサイドを用いる場合、ＫＯＨ触媒ではポリオキシアルキレンポリオールの分子量の増加と共に、分子末端に不飽和基（例えば、アリル基やプロペニル基が挙げられる。）を有するモノオールが副生することが知られている。このモノオールは、ポリウレタンフォーム、あるいはエラストマー、シーリング等の非発泡ポリウレタンの力学物性等を低下させる原因となる。

【０００４】

ポリオキシアルキレンポリオールの品質を低下させる要因として、不飽和基を有したモノオールの他に、過酸化物（パーオキサイド化合物）やアルデヒド化合物（例えば、プロピオンアルデヒドやアセトアルデヒドが例示される。）の副生が挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールは、分子中に多数のエーテル基を有しているため、酸化防止剤を添加しないと酸化されやすく、ポリオール中に微量のアルデヒド成分や過酸化物が副生する。過酸化物は、軟質ポリウレタンフォーム製造時のスコーチ（こげ）の発生の原因となる。一方、微量のアルデヒド化合物はポリオキシアルキレンポリオールの臭気の原因となることが知られている。微量のアルデヒド成分や過酸化物は、主にポリオキシアルキレンポリオールの精製工程において生成しやすいため、これらの化合物の副生を抑制する製造方法が提案されてきた。

【０００５】

更に、モノオールの副生を抑制し、しかも、ポリオキシアルキレンポリオールの高速生産が可能な触媒につき、従来より種々検討されている。本発明者らは、プロピレンオキサイドの重合活性が高く、且つ、エチレンオキサイド等の他のアルキレンオキサイドとの共重合が可能な触媒であるホスファゼン化合物を見出した（ＥＰ－０７６３５５５号公報）。更に、該公報には、ホスファゼン化合物は臭気を残留させない触媒であることが記載されている（２頁、３３～３５行）。しかし、ＥＰ－０７６３５５５号公報で述べられている臭気とは、触媒に由来するアミン系成分の臭いを指している（２頁、３０～３２行）。ＥＰ－０７６３５５５号公報には、本発明の目的としている過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下で、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒド等のアルデヒド臭が少ない高品質のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法について開示されていない。

【０００６】

Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．１７，１４３－１４８（１９９６）にはポリイミノホスファゼンベース（ｔ－Ｂｕ－P_4）を触媒としたエチ レンオキサイドの重合に関して報告されている。しかし、該文献にも、本発明の目的とする過酸化物濃度、アセトアルデヒド含有量およびプロピオンアルデヒド含有量が特定量以下の高品質のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法に関する教示はない。

【０００７】

特開昭６２－２６７３２６号公報には、アルカリ性触媒の存在下に合成された粗製ポリエーテルに鉱酸を加えて中和後、抗酸化剤を添加し、次いで、リン酸類でｐＨ５以下に調整し、生成した塩および過剰の酸を除去するポリエーテルの精製法が例示されている。該公報中には、抗酸化剤を添加しない場合には、精製したポリエーテルの過酸化物（ＰＯＶ）が高くなり、イソシアネートとの反応性を悪くさせることが記載されている（第３頁、左下欄１７～１９行）。特開昭６２－２６７３２６号公報の他に、ポリオキシアルキレンポリオールの精製法に関しては、活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドをアルカリ触媒の存在下で付加させた後、未中和のままこれにアルミナゲルを加える方法（特公昭４８－２６３９１号公報）、アルカリ性触媒の存在下で合成された粗製ポリオキシアルキレンポリオールに、鉱酸を加えて中和後、吸着剤を用いて吸着精製するに際して、吸着剤としてナトリウム含量が０．５重量％以下の合成ケイ酸マグネシウムを使用する方法（特開平３－１９５７２８号公報）、あるいはアルカリ性触媒の存在下で合成された粗製ポリオキシアルキレンポリオールに、鉱酸を加えて中和後、吸着剤を用いて吸着精製するに際して、吸着剤を分割装入する方法（特開平４－１８５６３５号公報）等が挙げられる。しかし、これらの方法では、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属を触媒としているため、ポリオキシアルキレンポリオール中のモノオール副生量が多く（総不飽和度が

高く）、本発明者らの目的を満たさない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ホスファゼン化合物を触媒として、アルキレンオキサイドの付加重合を行った際に、過酸化物濃度、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒド等のアルデヒド含有量が特定量以下の高品質のポリオキシアルキレンポリオールの製造方法を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

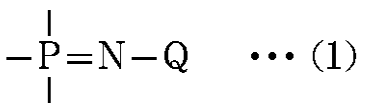
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行う際に、中和反応を行った後、特定量の酸化防止剤を添加し、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、特定の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持することにより、過酸化物濃度、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒド等のアルデヒド含有量を特定量以下に制御できることを見出し、本発明に到った。

【００１０】

すなわち、本発明により、部分構造式（１）〔化３〕

【００１１】

【化３】



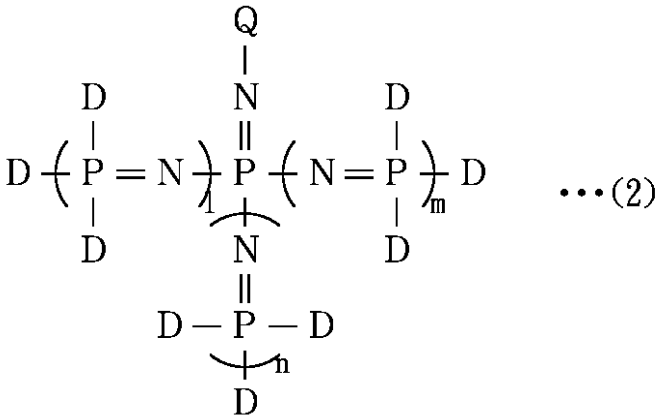
（式中、Ｑは、炭素原子数１～２０の炭化水素基を表す。）で表されるホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行うに際し、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに無機酸、無機酸酸性塩及び有機酸から選ばれた少なくとも１種の中和剤を添加して中和反応を行った後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して酸化防止剤１００～４０００ｐｐｍを添加し、更に、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持し、ポリオキシアルキレンポリオール中の過酸化物濃度を０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、アセトアルデヒド含有量を２ｐｐｍ以下、及びプロピオンアルデヒド含有量を６ｐｐｍ以下に制御することを特徴とするポリオキシアルキレンポリオールの製造方法が提供される。

【００１２】

上記ポリオキシアルキレンポリオールの製造方法における好ましい態様は、ホスファゼン化合物として化学式（２）〔化４〕

【００１３】

【化４】



…(2)

〔化学式（２）中、ｌ、ｍおよびｎは、それぞれ０～３の正の整数を表す。Ｄは同種または異種の炭素数１～２０の炭化水素基、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール残基、一置換アミノ基、二置換アミノ基または５乃至６員環の環状アミノ基である。Ｑは、炭素原子数１～２０の炭化水素基である。さらには、同一リン原子上の、もしくは異なる二個のリン原子上の二個のＤが互いに結合し、またＤとＱとが互いに結合して、それぞれ環構造を形成することもできる。〕で表される化合物を用いる方法である。

【００１４】

また、前記製造方法において、酸化防止剤を装入した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール１００重量部に対して、０．０５～１．５重量部の吸着剤を添加する方法が挙げられる。さらに、該吸着剤として、合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム・マグネシウム、活性白土、ゼオライト、酸性白土等を用いる方法が挙げられる。これらの吸着剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【００１５】

ホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行うに際して、上記各条件を組み合わせて採用することにより、過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、アセトアルデヒド含有量が２ｐｐｍ以下、及びプロピオンアルデヒド含有量が６ｐｐｍ以下である、高品質のポリオキシアルキレンポリオールが得られるのである。

【００１６】

アルデヒド含有量を特定量以下に制御することにより、ポリオキシアルキレンポリオールの臭気が低減される。また、前述した条件で精製を行ったポリオキシアルキレンポリオールの６０℃、７日間後の酸価は、精製直後の値とほぼ同じであり、貯蔵安定性に優れている。更に、過酸化物濃度を０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下に制御したポリオキシアルキレンポリオールは、ライズタイムが短く、内部にひび割れ等のない品質の安定した軟質ポリウレタンフォームを与える他、硬度、伸び、反発弾性等の力学物性に優れた軟質ポリウレタンフォームを提供し得る優れたポリオキシアルキレンポリオールである。

【００１７】

従って、本発明の製造方法で得られたポリオキシアルキレンポリオールは、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、塗料、シーリング材、接着剤、床材等のポリウレタン樹脂の原料、及び界面活性剤、作動油、潤滑油、化粧品、サニタリー用品、医薬品あるいはポリウレタン以外の合成樹脂の原料として広く使用できる。

【００１８】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における部分構造式（１）および化学式（２）で表されるホスファゼン化合物は強い塩基性を有していることはよく知られている。部分構造式（１）および化学式（２）中

のＱや化学式（２）中のＤは、本発明の反応を阻害しなければ如何なる置換基を含んでいてもよい。

【００１９】

まず、本発明で用いるホスファゼン化合物について説明する。部分構造式（１）および化学式（２）中のＱの炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、ノニルまたはデシル等のアルキル基、アリル、２－メチルアリル、ベンジル、フェネチル、ｏ－アニシル、１－フェニルエチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチルまたはシンナミル等の不飽和結合もしくは芳香族基を有するアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル、３－プロピルシクロヘキシル、４－フェニルシクロヘキシル、シクロヘプチルまたは１－シクロヘキセニル等の脂環族基、ビニル、スチリル、プロペニル、イソプロペニル、２－メチル－１－プロペニルまたは１，３－ブタジエニル等のアルケニル基、エチニルまたは２－プロピニル等のアルキニル基、フェニル、ｏ－トリル、ｍ－トリル、ｐ－トリル、２，３－キシリル、２，４－キシリル、３，４－キシリル、メシチル、ｏ－クメニル、ｍ－クメニル、ｐ－クメニル、１－ナフチル、２－ナフチルまたはｐ－メトキシフェニル等の芳香族基が挙げられる。

【００２０】

化学式（２）中のＤの炭素原子数１～２０の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、ノニルまたはデシル等のアルキル基、アリル、２－メチルアリル、ベンジル、フェネチル、ｏ－アニシル、１－フェニルエチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチルまたはシンナミル等の不飽和結合もしくは芳香族基を有するアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル、３－プロピルシクロヘキシル、４－フェニルシクロヘキシル、シクロヘプチルまたは１－シクロヘキセニル等の脂環族基、ビニル、スチリル、プロペニル、イソプロペニル、２－メチル－１－プロペニルまたは１，３－ブタジエニル等のアルケニル基、エチニルまたは２－プロピニル等のアルキニル基、フェニル、ｏ－トリル、ｍ－トリル、ｐ－トリル、２，３－キシリル、２，４－キシリル、３，４－キシリル、メシチル、ｏ－クメニル、ｍ－クメニル、ｐ－クメニル、１－ナフチル、２－ナフチルまたはｐ－メトキシフェニル等の芳香族基が挙げられる。

【００２１】

Ｄのアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、アリルオキシ、シクロヘキシルオキシまたはベンジルオキシ等の炭素数１～２０を含むアルコキシ基、Ｄのフェノキシ基としては、例えば、フェノキシ、４－メチルフェノキシ、３－プロピルフェノキシまたは１－ナフチルオキシ等の炭素数６～２０を含むフェノキシ基、Ｄのチオール残基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、ｔｅｒｔ－ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、ｔｅｒｔ－オクチルチオ、ノニルチオまたはデシルチオ等の炭素数１～２０を含むチオール残基が挙げられる。

【００２２】

Ｄのチオフェノール残基としては、例えば、フェニルチオ、ｏ－トルイルチオ、ｍ－トルイルチオ、ｐ－トルイルチオ、２，３－キシリルチオ、２，４－キシリルチオ、３，４－キシリルチオ、４－エチルフェニルチオまたは２－ナフチルチオ等の炭素数６～２０を含むチオフェノール残基、Ｄの一置換アミノ基としては、例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ｔｅｒｔ－ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、ｔｅｒｔ－オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ、１－エチルプロピルアミノ、１－エチルブチルアミノ、アニリノ、ｏ－トルイルアミノ、ｍ－トルイルアミノ、ｐ－

トルイルアミノ、２，３－キシリノアミノ、２，４－キシリノアミノまたは３，４－キシリノアミノ等の炭素数１～２０を含む一置換アミノ基が挙げられる。

【００２３】

Ｄの二置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、メチルブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、エチルヘキシルアミノ、ジヘプチルアミノ、ジオクチルアミノ、ジ－ｔｅｒｔ－オクチルアミノ、エチル－ｔｅｒｔ－オクチルアミノ、ジノニルアミノ、ジデシルアミノ、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、エチルフェニルアミノ、ジ－ｏ－トルイルアミノ、ジ－２，３－キシリルアミノまたはフェニルトルイルアミノ等の同種もしくは異種の炭素数１ないし２０の炭化水素基が二置換したアミノ基、１－ピロリジニル、３－メチル－１－ピロリジニル、１－ピロリル、３－エチル－１－ピロリル、１－インドリル、１－ピペリジル、３－メチル－１－ピペリジル、１－ピペラジニル、４－メチル－１－ピペラジニル、１－イミダゾリジニルまたは４－モルホリニル等の５ないし６員環の環状アミノ基が挙げられる。

【００２４】

同一りん原子上のまたは異なる二個のりん原子上の二個のＤの全てまたは一部が互いに結合して環構造を形成している場合、りん原子上の二価の基（Ｄ－Ｄ）としては、エチレン、ビニレン、プロピレン、１，２－シクロヘキサニレン、１，２－フェニレン、トリメチレン、プロペニレン、テトラメチレン、２，２’－ビフェニレン、１－ブテニレン、２－ブテニレンまたはペンタメチレン等の飽和もしくは不飽和の脂肪族の二価の炭化水素基で挙げられる。

【００２５】

さらには、該二価の基の両端とりん原子間の結合の一方または両方に、酸素原子、硫黄原子、および、水素原子またはメチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、またはフェニル基等の脂肪族や芳香族炭化水素基が結合した窒素原子からなる群のうちの任意の一個または二個が挿入した形の二価の基が挙げられる。

【００２６】

それらの二価の基の具体例としては、例えば、メチレンオキシ、エチレン－２－オキシ、トリメチレン－３－オキシ、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ、トリメチレン－１，３－ジオキシ、シクロヘキサン－１，２－ジオキシ、ベンゼン－１，２－ジオキシ、メチレンチオ、エチレン－２－チオ、トリメチレン－３－チオ、テトラメチレン－４－チオ、メチレンジチオ、エチレンジチオ、トリメチレン－１，３－ジチオ、イミノメチレン、２－イミノエチレン、３－イミノトリメチレン、４－イミノテトラメチレン、Ｎ－エチルイミノメチレン、Ｎ－シクロヘキシル－２－イミノエチレン、Ｎ－メチル－３－イミノトリメチレン、Ｎ－ベンジル－４－イミノテトラメチレン、ジイミノメチレン、１，２－ジイミノエチレン、１，２－ジイミノビニレン、１，３－ジイミノトリメチレン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルジイミノメチレン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，２－ジイミノエチレン、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－１，２－ジイミノエチレン、Ｎ－メチル－Ｎ’－エチル－１，３－ジイミノトリメチレン、Ｎ，Ｎ’－ジエチル－１，４－ジイミノテトラメチレンまたはＮ－メチル－１，３－ジイミノトリメチレン等の基が挙げられる。

【００２７】

また、ＤとＱの全てまたは一部が互いに結合して環構造を形成している場合の、窒素原子およびりん原子を繋ぐ二価の基（Ｄ－Ｑ）としては、上記に示したりん原子上の二価の基と同一の飽和もしくは不飽和の脂肪族の二価の炭化水素基が挙げられる。さらには、該二価の炭化水素基とりん原子間の結合に、酸素原子、硫黄原子、および、水素原子またはメチル基、エチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、またはフェニル基などの脂肪族や芳香族炭化水素基が結合した窒素原子からなる群のうちの任意の一個が挿入した形の二価の基が挙げられる。

【００２８】

それらの二価の基の具体例としては、例えば、メチレンオキシ、エチレン－２－オキシ、メチレンチオ、エチレン－２－チオ、イミノメチレン、２－イミノエチレン、Ｎ－メチルイミノメチレン、Ｎ－エチル－２－イミノエチレン、Ｎ－メチル－３－イミノトリメチレンまたはＮ－フェニル－２－イミノエチレン等の基が挙げられる。

【００２９】

化学式（２）で表される構造を持つホスファゼン化合物の具体例を挙げると、Ｄが同種または異種のアルキル基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリメチルホスファゼンまたは１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－２，２，４，４，４－ペンタイソプロピル－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。Ｄが不飽和結合もしくは芳香族基を有するアルキル基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリアリルホスファゼン、１－シクロヘキシル－２，２，４，４，４－ペンタアリル－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）または１－エチル－２，４，４，４－トリベンジル－２－トリベンジルホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３０】

Ｄが脂環族基である場合の例としては、例えば、１－メチル－２，２，２－トリシクロペンチルホスファゼンまたは１－プロピル－２，２，４，４，４－シクロヘキシル－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。Ｄがアルケニル基である場合の例としては例えば、１－ブチル－２，２，２－トリビニルホスファゼンまたは１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタスチリル－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３１】

Ｄがアルキニル基である場合の例としては例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリ（２－フェニルエチニル）ホスファゼン等が挙げられ、Ｄが芳香族基である場合の例としては例えば、１－イソプロピル－２，４，４，４－テトラフェニル－２－トリフェニルホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３２】

Ｄがアルコキシ基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリメトキシホスファゼン、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－２，２，４，４，４－ペンタイソプロポキシ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）または１－フェニル－２，２，４，４，４－ペンタベンジルオキシ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。Ｄがフェノキシ基である場合の例としては、例えば、１－メチル－２，２，２－トリフェノキシホスファゼンまたは１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（１－ナフチルオキシ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３３】

Ｄがチオール残基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリメチルチオホスファゼンまたは１－メチル－２，４，４，４－テトライソプロピルチオ－２－トリイソプロピルチオホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。Ｄがチオフェノール残基である場合の例としては例えば、１－アリル－４，４，４－トリフェニルチオ－２，２－ビス（トリフェニルチオホスフォラニリデンアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３４】

Ｄが一置換アミノ基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリ（メチルアミノ）ホスファゼン、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－２，２，４，４，４－ペンタ（イソプロピルアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（メチルアミノ）－２－トリ（メチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（イソプロピルアミノ）－２－

トリ（イソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）－２－トリ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（アリルアミノ）－２－トリ（アリルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（メチルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（メチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（イソプロピルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（イソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（メチルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（メチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（イソプロピルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（イソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）－２，２－ビス〔トリ（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）または１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（メチルアミノ）－２－〔２，２，２－トリ（メチルアミノ）ホスファゼン－１－イル〕－２－〔２，２，４，４，４－ペンタ（メチルアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）－１－イル〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３５】

Ｄが二置換アミノ基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリス（ジメチルアミノ）ホスファゼン、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－２，２，２－トリス（ジメチルアミノ）ホスファゼン、１－エチル－２，２，４，４，４－ペンタキス（ジメチルアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラキス（ジメチルアミノ）－２－トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラキス（ジイソプロピルアミノ）－２－トリス（ジイソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラキス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－２－トリス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリス（ジメチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－４，４，４－トリス（ジメチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－４，４，４－トリス（メチルエチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（メチルエチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリス（ジエチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジエチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリス（ジイソプロピルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジイソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタキス（ジメチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5

－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタキス（ジエチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジエチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタキス（ジイソプロピルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジイソプロピルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタキス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジ－ｎ－ブチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタキス（ジメチルアミノ）－２－〔２，２，２－トリス（ジメチルアミノ）ホスファゼン－１－イル〕－２－〔２，２，４，４，４－ペンタキス（ジメチルアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）－１－イル〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）または１－フェニル－２，２－ビス（ジメチルアミノ）－４，４－ジメトキシ－４－フェニルアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３６】

Ｄが５ないし６員環の環状アミノ基である場合の例としては、例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリ（１－ピロリジニル）ホスファゼン、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（１－ピロリジニル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（４－モルホリニル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（１－ピペリジニル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（４－メチル－１－ピペリジニル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，４，４，４－ペンタ（１－イミダゾリル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（１－ピロリジニル）－２－トリ（１－ピロリジニル）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（１－ピペリジニル）－２－トリ（１－ピペリジニル）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（４－モルホリニル）－２－トリ（４－モルホリニル）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（４－メチル－１－ピペラジニル）－２－トリ（４－メチル－１－ピペラジニル）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４，４，４－テトラ（１－イミダゾリル）－２－トリ（１－イミダゾリル）ホスフォラニリデンアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（１－ピロリジニル）－２，２－ビス〔トリ（１－ピロリジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（４－モルホリニル）－２，２－ビス〔トリ（４－モルホリニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（１－ピペリジニル）－２，２－ビス〔トリ（１－ピペリジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（４－メチル－１－ピペラジニル）－２，２－ビス〔トリ（４－メチル－１－ピペラジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリ（１－イミダゾリル）－２，２－ビス〔トリ（１－イミダゾリル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（１－ピロリジニル）－２，２－ビス〔トリ（１－ピロリジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（１－ピペリジニル）－２，２－ビス〔トリ（１－ピペリジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチ

ル－４，４，６，６，６－ペンタ（４－モルホリニル）－２，２－ビス〔トリ（４－モルホリニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（４－メチル－１－ピペラジニル）－２，２－ビス〔トリ（４－メチル－１－ピペラジニル）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）または１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，６，６，６－ペンタ（１－ピロリジニル）－２－〔２，２，４，４，４－ペンタ（１－ピロリジニル）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）－１－イル〕－２－〔２，２，２－トリ（１－ピロリジニル）ホスファゼン－１－イル〕－２λ^5，４λ^5，６λ^5－カテナトリ（ホスファゼン）等が挙げられる。

【００３７】

さらに、同一りん原子上のまたは異なる二個のりん原子上のＤが互いに結合して環構造を形成している場合の例としては、例えば、２－（ｔｅｒｔ－ブチルイミノ）－２－ジメチルアミノ－１，３－ジメチル－１，３－ジアザ－２λ^5－ホスフィナン等が挙げられる。

【００３８】

また、ＤとＱとが互いに結合して環構造を形成している場合の例としては、例えば、５，７，１１－トリメチル－１，５，７，１１－テトラアザ－６λ^5－ホスファスピロ〔５，５〕ウンデカ－１（６）－エン、７－エチル－５，１１－ジメチル－１，５，７，１１－テトラアザ－６λ^5－ホスファスピロ〔５．５〕ウンデカ－１（６）－エン、６，８，１３，－トリメチル－１，６，８，１３－テトラアザ－７λ^5－ホスファスピロ〔６，６〕トリデカ－１（７）－エン、７－メチル－１，７－ジアザ－５，１１－ジオキサ－６λ^5－ホスファスピロ〔５，５〕ウンデカ－１（６）－エン、７－メチル－１，７－ジアザ－５－オキサ－１１－チア－６λ^5－ホスファスピロ〔５，５〕ウンデカ－１（６）－エン、１－ｔｅｒｔ－ブチルイミノ－１－ジメチルアミノ－１，３－ジホスファー２－アザ－３，３－ジメチル－２－シクロヘキセン、６λ^5－ホスファスピロ－〔５，５〕ウンデカ－１（６）－エンまたは１－ジメチルアミノ－１－（２－ジメチルアミノ－２，２－トリメチレンジアミノホスファゼン－１－イル）－１λ^5－ホスファー２，６－ジアザ－１－シクロヘキセン等が挙げられる。

【００３９】

こららのホスファゼン化合物の合成法は、エイチ、アール、アールコック著「ホスフォラス－ナイトロジェン　コンパウンド」アカデミック　プレス出版、１９７２年（Ｈ．Ｒ．Ａｌｌｃｏｃｋ，Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ－ＮｉｔｒｏｇｅｎＣｏｍｐｏｕｎｄｓ，Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｒｅｓｓ　１９７２）またはラインハルド　シュベジンガー「ナヒリテン　ヘミー　テクニック　ラボラトリウム」３８巻１０号１２１４～１２２６頁１９９０年〔Ｒｅｉｎｈａｒｄ　Ｓｃｈｗｅｓｉｎｇｅｒ，Ｎａｃｈｒ．Ｃｈｅｍ．Ｔｅｃ．Ｌａｂ．，３８（１９９０），Ｎｒ．１０，１２１４－１２２６〕およびラインハルド　シュベジンガー他、「ヘミッシュ　ベリヒテ」１２７巻２４３５～２４５４頁１９９４年（Ｒｅｉｎｈａｒｄ　Ｓｃｈｗｅｓｉｎｇｅｒ，Ｃｈｅｍ．Ｂｅｒ．，１９９４，１２７，２４３５－２４５４）などに詳しく記載されている。

【００４０】

例えば、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリアリルホスファゼンは、上記エイチ、アール、アールコック著書１１４頁に示されているように、エーテル中、トリアリルホスフィンとｔｅｒｔ－ブチルアジドを反応させることにより容易に合成でき、例えば、１－フェニル－２，２－ビス（ジメチルアミノ）－４，４－ジメトキシ－４－フェニルアミノ－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）は同書の１１５頁に示されているように、ビス（ジメチルアミノ）クロロホスフィンとフェニルアジドを反応させ、次いで、トリエチルアンモニウムアジドと反応させて得られる１－フェニル－２－アジド－２，２－ビス（ジメチルアミノ）ホスファゼンを、さらにジメトキシフェニルアミノホスフィンと反応させることによって合成できる。

【００４１】

本発明における化学式（２）で表されるホスファゼン化合物中のｌ、ｍおよびｎはそれぞ

れ０～３の正の整数を示す。好ましくは０～２の正の整数である。より好ましくはｌ、ｍおよびｎがその順序に関わらず、（２、１、１）、（１、１、１）、（１、１、０）、（１、０、０）または（０、０、０）から選ばれる組み合わせの中の数である。

【００４２】

化学式（２）で表されるホスファゼン化合物中のＤが、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０を含むアルコキシ基、炭素数６～２０を含むフェノキシ基、炭素数１～２０を含む一置換アミノ基、同種もしくは異種の炭素数１～２０の炭化水素基が二置換したアミノ基および５ないし６員環環状アミノ基よりなる群からから選ばれる同種または異種の基であるものが好ましく、なかでも、Ｄが、例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、メチルブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ－ｓｅｃ－ブチルアミノ等の同種もしくは異種の炭素数１～６のアルキル基が二置換したアミノ基、および、例えば１－ピロリジニル、１－ピロリル、１－ピペリジル、１－ピペラジニルまたは４－モルホリニル等の５ないし６員環環状アミノ基から選ばれる同種または異種の置換基であるものがより好ましい。Ｄが、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノまたはジエチルアミノから選ばれる二置換アミノ基であるものが更に好ましい。部分構造式（１）および化学式（２）中のＱは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ｔｅｒｔ－オクチル、ノニルまたはデシル等の炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。

【００４３】

また、化学式（２）中の同一りん原子上のもしくは、異なる二個のりん原子上の二個のＤが互いに結合して環構造を形成している場合の、りん原子上の二価の基（Ｄ－Ｄ）としては、好ましくは、１，２－ジイミノエチレン、１，３－ジイミノトリメチレンまたは１，４－ジイミノテトラメチレンの二個の窒素原子にメチル基またはエチル基が一個ずつ置換した二価のＮ，Ｎ’－メチルまたはエチル－α，ω－ジイミノアルキレン基である。

【００４４】

さらに、化学式（２）中のＤとＱとが互いに結合して環構造を形成している場合の、窒素原子およびりん原子を繋ぐ二価の基（Ｄ－Ｑ）としては、好ましくは、イミノメチレン、２－イミノエチレンまたは３－イミノトリメチレンの窒素原子にメチル基またはエチル基が置換した二価のＮ－メチルまたはエチル－ω－イミノアルキレン基である。これらのホスファゼン化合物として、好ましくは、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリス（ジメチルアミノ）ホスファゼン、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－２，２，２－トリス（ジメチルアミノ）ホスファゼン、１－エチル－２，２，４，４，４－ペンタキス（ジメチルアミノ）－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４，４－トリス（ジメチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－４，４，４－トリス（ジメチルアミノ）－２，２－ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスフォラニリデンアミノ〕－２λ^5，４λ^5－カテナジ（ホスファゼン）、１－ｔｅｒｔ－ブチル－２，２，２－トリ（１－ピロリジニル）ホスファゼン、７－エチル－５，１１－ジメチル－１，５，７，１１－テトラアザ－６λ^5－ホスファスピロ〔５．５〕ウンデカ－１（６）－エンである。

【００４５】

本発明の方法においては、これらのホスファゼン化合物を単独で、もしくは２種以上を併用しても構わない。

前述したホスファゼン化合物を触媒として、ポリオキシアルキレンポリオールの製造を行う。部分構造式（１）および化学式（２）で表されるホスファゼン化合物とともに共存させる活性水素化合物としては、アルコール類、フェノール化合物、ポリアミン類、アルカノールアミン類などがある。例えば、メタノール、エタノール、ブタノール類等の１価アルコール類、水、およびエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコ

ール、ジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール等の２価アルコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の多価アルコール類、グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトース、蔗糖、α－メチルグルコシド、α－ヒドロキシエチルグルコシド等の糖類またはその誘導体、エチレンジアミン、ジ（２－アミノエチル）アミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪酸アミン類、トルイレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族アミン類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ノボラック、レゾール、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール等のフェノール化合物等が挙げられる。これらの活性水素化合物は２種以上併用して使用することもできる。さらにこれらの活性水素化合物に従来公知の方法でアルキレンオキサイドを活性水素基１当量あたり約２～８当量付加重合して得られる化合物も使用できる。

【００４６】

部分構造式（１）および化学式（２）で表されるホスファゼン化合物と活性水素化合物との接触を効果的にするために溶媒を用いても構わない。それらの溶媒としては、アルキレンオキサイド付加重合反応を阻害しなければいかなる溶媒でも構わないが、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の脂肪族または芳香族の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、プロピオン酸メチルまたは安息香酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリルまたはプロピオニトリル等のニトリル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミドまたは１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等の極性非プロトン溶媒等が挙げられる。

【００４７】

これらの溶媒は、反応に用いる原料の化学的安定性に応じて選ばれる。好ましくは、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の脂肪族または芳香族炭化水素類であり、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンまたはエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類であり、アセトニトリル等のニトリル類である。溶媒は、単独でも２種以上混合して使用しても良い。原料が溶解していることが好ましいが、懸濁状態でも構わない。

【００４８】

温度は用いる活性水素化合物およびホスファゼン化合物の種類、量および濃度等により一様ではないが、通常１５０℃以下であり、好ましくは０～１５０℃、より好ましくは１０～１１０℃の範囲である。反応圧力は減圧、常圧および加圧の何れでも実施できるが、好ましくは０．１～１０ｋｇｆ／ｃｍ^2（絶対圧、以下同様　９．８～９８０ｋＰａ）であり、より好ましくは１～３ｋｇｆ／ｃｍ^2（９８～２９４ｋＰａ）の範囲である。反応時間は、通常１分～２４時間の範囲であり、好ましくは１分～１０時間、より好ましくは５分～６時間である。

【００４９】

ホスファゼン化合物の存在下、活性水素化合物へ付加重合させるアルキレンオキサイドとしては、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、トリフルオロプロピレンオキサイド等が挙げられる。これらは単独、もしくは２種以上併用してもよい。これらのうち、好ましくはプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エチレンオキサイドである。

【００５０】

ホスファゼン化合物存在下、活性水素化合物へアルキレンオキサイドを付加重合させたポリオキシアルキレンポリオールは、下記の条件を満たすことが好ましい。
ａ．水酸基価（ＯＨＶ）が２～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲である。
ｂ．ポリオキシアルキレンポリオール中の総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）が０．０００１～０．０７ｍｅｑ．／ｇである。
ｃ．プロピレンオキサイド付加重合によるポリオキシアルキレンポリオールのヘッドートウーテイル（Ｈｅａｄ－ｔｏ－Ｔａｉｌ）結合選択率が９５モル％以上である。

【００５１】
ポリオキシアルキレンポリオールのＯＨＶは２～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。より好ましくは９～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである。最も好ましくは１１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇである。ＯＨＶが２ｍｇＫＯＨ／ｇより小さくなるまでアルキレンオキサイド、特にプロピレンオキサイドの付加重合を行うとポリオキシアルキレンポリオールの反応時間が長くなる。また、ＯＨＶが２００ｍｇＫＯＨ／ｇより大きくなると我々が着目しているポリオキシアルキレンポリオールの総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）は従来のＫＯＨ触媒系で得られるポリオキシアルキレンポリオールと有意差がなくなる。

【００５２】
ポリオキシアルキレンポリオール中の総不飽和度は主としてプロピレンオキサイドの副反応により生成した分子末端に不飽和基を有するモノオール量の指標となる。Ｃ＝Ｃは０．０００１～０．０７ｍｅｑ．／ｇが好ましい。より好ましくは０．０００１～０．０５ｍｅｑ．／ｇである。最も好ましくは０．００１～０．０３ｍｅｑ．／ｇの範囲である。モノオール（Ｃ＝Ｃ）は全くないことが好ましいが、上記ＯＨＶの範囲でモノオール（Ｃ＝Ｃ）を全くなくするためには反応温度、圧力等の条件を緩和しなければならないため、反応時間が長くなる。Ｃ＝Ｃが０．０７ｍｅｑ．／ｇより大きくなると軟質ポリウレタンフォーム、エラストマーおよびシーリング等のポリウレタン樹脂の力学物性、硬化特性等が低下する。

【００５３】
この様な総不飽和度（モノオール含有量）の低いポリオキシアルキレンポリオールにおけるプロピレンオキサイド付加重合によるヘッドートウーテイル（Ｈｅａｄ－ｔｏ－Ｔａｉｌ）結合選択率が９５％より少なくなるとヘッドートウーテイル（Ｈｅａｄ－ｔｏ－Ｔａｉｌ）結合選択率低下に伴うポリオキシアルキレンポリオールの粘度の上昇、あるいはシリコーン整泡剤等の助剤との相溶不良による軟質ポリウレタンフォームの成形性悪化等の問題が生じる。また、ポリオキシアルキレンポリオールを高分子量化した際の粘度上昇により、ポリイソシアネート化合物との反応により得られるプレポリマーの粘度も上昇するため作業性が低下する。

【００５４】
以上のように構造が制御されたポリオキシアルキレンポリオールを製造する条件として下記条件が好ましく例示される。すなわち、活性水素化合物１モルに対する化学式（２）で表されるホスファゼン化合物は5×10^{-5}～１モル、好ましくは1×10^{-4}～5×10^{-1}モル、より好ましくは1×10^{-3}～5×10^{-2}モルの範囲である。ポリオキシアルキレンポリオールを高分子量化する際には、活性水素化合物に対するホスファゼン化合物の濃度を上記範囲内で高めることが好ましい。活性水素化合物１モルに対して化学式（２）で表されるホスファゼン化合物が5×10^{-5}モルより低い場合には、アルキレンオキサイドの重合速度が低下し、ポリオキシアルキレンポリオールの製造時間が長くなる。活性水素化合物１モルに対して化学式（２）で表されるホスファゼン化合物が１モルより多くなると、ポリオキシアルキレンポリオール製造コストに占めるホスファゼン化合物のコストが高くなる。

【００５５】
また、アルキレンオキサイドの反応温度は１５～１３０℃が好ましい。より好ましくは４０～１２０℃、最も好ましくは５０～１１０℃の範囲である。アルキレンオキサイドの反応温度を上記範囲内で低い温度で行う場合は、活性水素化合物に対するホスファゼン化合

物の濃度を先に述べた範囲内で高めることが好ましい。耐圧反応機に仕込んだホスファゼン化合物を触媒とする活性水素化合物へのアルキレンオキサイド供給方法は、必要量のアルキレンオキサイドの一部を一括して供給する方法、または連続的にもしくは間欠的にアルキレンオキサイドを供給する方法が用いられる。必要量のアルキレンオキサイドの一部を一括して供給する方法においては、アルキレンオキサイド重合反応初期の反応温度は上記範囲内でより低温側とし、アルキレンオキサイド装入後に次第に反応温度を上昇する方法が好ましい。反応温度が１５℃より低い場合には、アルキレンオキサイドの重合速度が低下し、ポリオキシアルキレンポリオールの製造時間が長くなる。反応温度が１３０℃を越えるとアルキレンオキサイドとしてプロピレンオキサイドを用いた場合、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）が０．０７ｍｅｑ．／ｇより高くなる。

【００５６】

アルキレンオキサイドの反応時の最大圧力は９ｋｇｆ／ｃｍ^2（８８２ｋＰａ、絶対圧、以下同様）が好適である。通常、耐圧反応機によりアルキレンオキサイドの反応が行われる。アルキレンオキサイドの反応は減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧状態から反応を開始する場合には、窒素またはヘリウム等の不活性気体存在下で行うことが望ましい。アルキレンオキサイドの最大反応圧力が９ｋｇｆ／ｃｍ^2（８８２ｋＰａ）を越えると副生モノオール量が増加する。最大反応圧力として好ましくは７ｋｇｆ／ｃｍ^2（６８６ｋＰａ）、より好ましくは５ｋｇｆ／ｃｍ^2（４９０ｋＰａ）である。アルキレンオキサイドとして、プロピレンオキサイドを用いる場合には、最大反応圧力は５ｋｇｆ／ｃｍ^2（４９０ｋＰａ）が好ましい。

【００５７】

アルキレンオキサイド付加重合反応に際して、必要ならば溶媒を使用することもできる。使用する場合の溶媒としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペプタン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類またはジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等である。溶媒を使用する場合には、ポリオキシアルキレンポリオールの製造コストを上げないためにも、製造後に溶媒を回収し再利用する方法が望ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオールからの溶媒の回収には、加熱減圧法あるいは水洗処理等の従来公知の方法が適用できる。

【００５８】

次に、ホスファゼン化合物を触媒として活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した後の粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製方法について述べる。

ｅ．粗製ポリオキシアルキレンポリオール１００重量部に対して、水を１～４０重量部加えた後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼン化合物１モルに対して、無機酸、無機酸酸性塩及び有機酸から選ばれる少なくとも１種の中和剤を０．５～２．５モル使用して５０～１３０℃でホスファゼニウム化合物を中和する。その後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して１００～４０００ｐｐｍの酸化防止剤を添加し、さらに粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持する。

ｆ．粗製ポリオキシアルキレンポリオール１００重量部に対して、ポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤および水を１～４０重量部加えた後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼニウム化合物１モルに対して、無機酸、無機酸酸性塩及び有機酸から選ばれる少なくとも１種の中和剤を０．５～２．５モル使用して５０～１３０℃でホスファゼニウム化合物を中和する。その後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して１００～４０００ｐｐｍの酸化防止剤を添加し、さらに粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持する。

【００５９】

粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製工程の気相の酸素濃度は５０００ｐｐｍ以下である。好ましくは、３０００ｐｐｍ以下、最も好ましくは、１０００ｐｐｍ以下である。気相中の酸素濃度が５０００ｐｐｍを超えると、水、または水と有機溶剤の混合物を加熱減圧除去する際に、過酸化物及びアルデヒド化合物が副生しやすい。気相中の酸素濃度の制御は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスによる置換操作を行うことが好ましい。気相中の酸素濃度を低減することにより、粗製ポリオキシアルキレンポリオール（液相）中の酸素濃度も低減するため、過酸化物及びアルデヒド化合物の副生を抑制することができる。

【００６０】

通常、粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作は撹拌装置を装着した反応機で実施する。反応機内を不活性ガスで数回、加圧置換する操作、あるいは、反応機内を減圧状態、例えば、５０ｍｍＨｇａｂｓ．（６６５０Ｐａ）以下の状態とし、しばらく放置した後、不活性ガスで加圧置換する操作を数回繰り返すことにより、気相中の酸素濃度を５００ｐｐｍ以下にする。その際、微量酸素分析計〔例えば、三菱化学（株）製ＴＡＩ－３１１型が挙げられる。〕にて、気相中の酸素濃度を測定しながら、酸素濃度の制御を行う。特に、反応機内を減圧状態とし、次いで、不活性ガスによる加圧置換操作を行うことにより、液相中の酸素濃度は著しく低減する。このような操作を行った後の液相中の酸素濃度は１．３ｐｐｍ以下が好ましい。

【００６１】

ｅ法、ｆ法について詳述する。ｅ法は水単独で、ｆ法は水とポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤を併用する方法である。本願記載のＯＨＶが低い（ＯＨＶ２～３０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲）ポリオキシアルキレンポリオールはその分子量が高く、しかも親水性の水酸基の濃度が低い。アルキレンオキサイドの重合反応において、活性水素化合物に対するホスファゼン化合物の使用量が多い場合は、ホスファゼン化合物の中和の際に用いる水、あるいは水と有機溶剤が、ポリオキシアルキレンポリオール中からホスファゼン化合物濃度を低減するために効果的である。

【００６２】

中和の際には、水（ｅ法）またはポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤と水の混合物（ｆ法）を１～４０重量部用いることが好ましい。好ましくは１～３０重量部、最も好ましくは１．２～２０重量部である。ポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤および水を用いる際に該混合溶媒中の水は少なくとも２０重量％は必要である。ポリオキシアルキレンポリオール中に親水基であるオキシエチレン基が１０モル％以上あるときは水の使用量は少なくてもよい。オキシエチレン基がないときには水の使用量を増加することが好ましい。

【００６３】

ポリオキシアルキレンポリオールに不活性な有機溶剤とは、炭化水素系溶剤の中でトルエン、ヘキサン類、ペンタン類、ヘプタン類、ブタン類、低級アルコール類、シクロヘキサン、シクロペンタン、キシレン類などが挙げられる。これらの有機溶剤をポリオキシアルキレンポリオールから留去するには加熱減圧操作により実施する。温度は１００～１４０℃で減圧度を１０ｍｍＨｇａｂｓ．（１３３０Ｐａ）以下にする方法が好ましい。

【００６４】

ホスファゼン化合物を中和する際の酸として無機酸、無機酸酸性塩及び有機酸から選ばれる少なくとも１種の中和剤を使用する。無機酸としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸およびそれらの水溶液が挙げられる。無機酸酸性塩としては、例えば、リン酸二リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素リチウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム等が挙げられる。有機酸としては、例えば、ギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸およびそれらの水溶液が挙げられる。特に、好ましくはリン酸、硫酸、マレイン酸、シュウ酸であり、水溶液の形態で

用いることが良い。

【００６５】

これらの酸は粗製ポリオキシアルキレンポリオール中に含まれるホスファゼン化合物の１モルに対して、０．５～２．５モル使用する。好ましくは、０．７～２．５モル、より好ましくは０．９～２．４モルである。中和は５０～１３０℃の範囲で実施する。特に好ましくは７０～９５℃である。中和時間は反応スケールにもよるが、０．５～３時間である。ホスファゼン化合物１モルに対して酸の量が２．５モルに近いときは酸吸着剤を併用するのが好ましい。０．５モルより少ないときは製品のポリオキシアルキレンポリオールのホスファゼン化合物濃度が高くなる傾向にある。２．５モルより多くなると酸を除去するための吸着剤使用量が多くなる。

【００６６】

中和反応終了後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して、１００～４０００ｐｐｍの酸化防止剤を使用する。好ましくは、１５０～３０００ｐｐｍ、最も好ましくは、２００～１８００ｐｐｍである。酸化防止剤が１００ｐｐｍ未満だと、過酸化物及びアルデヒド化合物が副生しやすい。４０００ｐｐｍより多くなると、ポリオールのコストに占める酸化防止剤のコストが大きくなる。

【００６７】

酸化防止剤としては、フェノール系化合物、アミン系化合物、亜リン酸エステル系化合物が例示できる。フェノール系化合物としては、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（以下、ＢＨＴと略する。）、２－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メトキシフェノール（以下、ＢＨＡと略する。）、６－ｔｅｒｔ－ブチル－２．４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロピオネート、６－（４－オキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－アニリノ）－２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－１，３，５－トリアジン、４，４’－チオビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－クレゾール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチル－フェノール）、２，２’－チオビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール）、１，６－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン、１，１，３－トリス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチルフェニル）ブタン、２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）メシチレン、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）メシチレン、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、テトラキス[β－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル]メタン等が挙げられる。

【００６８】

亜リン酸エステル系化合物としては、ジオクタデシル－４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンジルホスホネート、ジエチル－４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンジルホスホネート、２－エチルヘキシルホスファイト等が挙げられる。また、アミン系化合物としては、ｎ－ブチル－ｐ－アミノフェノール、４，４’－ジメチルジフェニルアミン、４，４’－ジオクチルジフェニルアミン（以下、ＤＯＡと略する。）、４，４’－ビス－α、α’－ジメチルベンジルジフェニルアミン等が挙げられる。これらの酸化防止剤は単独、もしくは２種類以上併用しても構わない。

【００６９】

これらの酸化防止剤の中で好ましくは、ＢＨＴ、ＢＨＡ、エチルヘキシルホスファイト、ＤＯＡ、４，４’－ビス－α、α’－ジメチルベンジルジフェニルアミン、２，６－ジ－

ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノールである。

【００７０】

酸化防止剤と共に、吸着剤を使用することが好ましい。吸着剤の装入時期は、酸化防止剤を装入した後、あるいは酸化防止剤を装入し、減圧操作を行う工程の途中のどちらでもよい。粗製ポリオキシアルキレンポリオール１００重量部に対して酸およびアルカリ成分を吸着する吸着剤を０．００５～１．５重量部添加する。好ましくは、０．０２～１．２重量部、より好ましくは０．０３～１．１重量部である。

【００７１】

吸着剤としては、例えば合成ケイ酸マグネシウム、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸アルミニウム・マグネシウム、活性白土、ゼオライト、酸性白土等が用いられる。吸着剤を製造する工程で水酸化ナトリウムによる処理を行っていることから、ナトリウム溶出分が少ない吸着剤が好ましい。具体的な吸着剤としては、トミックスシリーズ、例えば、トミックスＡＤ－１００、トミックスＡＤ－２００、トミックスＡＤ－３００、トミックスＡＤ－４００、トミックスＡＤ－５００、トミックスＡＤ－６００、トミックスＡＤ－７００、トミックスＡＤ－８００、トミックスＡＤ－９００〔富田製薬（株）製〕、キョウワードシリーズ、例えば、キョーワード２００、キョーワード３００、キョーワード４００、キョーワード５００、キョーワード６００、キョーワード７００、キョーワード１０００、キョーワード２０００〔協和化学工業（株）製〕、ＭＡＧＮＥＳＯＬ（ＤＡＬＬＡＳ社製）等各種の商品名で市販されている。これらの吸着剤は単独、もしくは２種類以上併用しても構わない。

【００７２】

酸化防止剤装入後は、用いた水、または水と有機溶剤とを減圧条件下で留去する。特に、低分子量のアルデヒド化合物の除去を行うため、酸化防止剤を添加した後、粗製ポリオキシアルキレンポリオール（液相）中に、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを導入して、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）、好ましくは、２００ｍｍＨｇａｂｓ．（２６．６ｋＰａ）、より好ましくは、１００ｍｍＨｇａｂｓ．（１３．３ｋＰａ）以下の条件で減圧処理を行う。減圧処理時間は、反応スケールにもよるが、通常、２～１５時間行う。不活性ガスを粗製ポリオキシアルキレンポリオールに導入することにより、アルデヒド化合物の除去率が向上する。

【００７３】

不活性ガスの導入は、化学工学等の分野で用いられる常用の方法、例えば、管等を用いて液相中に導入する方法（ガスバブリング方法）が適用できる。減圧処理操作は、真空ポンプによる方法、あるいは薄膜蒸発方法等が挙げられる。その際、強制循環式撹拌膜型の蒸発器、あるいは流下膜式分子蒸留装置などを用いることができる（参考文献；「化学工学便覧」：化学工学協会編集　出版社　丸善株式会社）。

【００７４】

減圧処理後、ろ過操作により、ポリオキシアルキレンポリオールの回収を行う。その際に、けいそう土、セライトなどのろ過助剤を用いても良い。このような操作により得られるポリオキシアルキレンポリオール中の過酸化物濃度は０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、好ましくは、０．２０ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、最も好ましくは、０．１５ｍｍｏｌ／ｋｇ以下である。過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇを超えると、ポリイソシアネート化合物との反応に際して、錫系触媒を使用する場合、過酸化物により錫系触媒の活性が低下するため、ポリウレタンの成形性、力学物性が低下する。

【００７５】

また、過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇを超えるポリオキシアルキレンポリオールを空気中で放置していると、過酸化物が酸性化合物となり、ポリオキシアルキレンポリオール中の酸価が増加する。酸価が高くなると、ポリイソシアネート化合物との反応性が低下し、得られるポリウレタンの物性が悪化、あるいは臭気が強くなる。ポリオキシアルキレンポリオールの貯蔵安定性を向上させるため、過酸化物濃度は０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ

以下であると共に、ポリオール中の酸化防止剤濃度は１００～４０００ｐｐｍであることが好ましい。また、このような操作により得られたポリオキシアルキレンポリオールの酸価は０．０５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましい。

【００７６】

前述した操作を行った後のポリオキシアルキレンポリオール中のアセトアルデヒド含有量は２ｐｐｍ以下で、プロピオンアルデヒド含有量は６ｐｐｍ以下である。より好ましくは、アセトアルデヒド含有量は１ｐｐｍ以下で、プロピオンアルデヒド含有量は４ｐｐｍ以下、特に好ましくは、両成分とも全く存在しないことである。アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドともにポリオールの原料であるアルキレンオキサイド、特にプロピレンオキサイドに約３～約６０ｐｐｍ程度含有されているが、アルキレンオキサイド付加重合後のモノマー回収工程で、ある程度留去できる。しかし、ポリオールの臭気を弱くするためには、ポリオールの精製工程で前述した操作を行うことが好ましい。また、このようなアルデヒド化合物の量を測定する方法として、通常、化学分析で行われているヘッドスペースガスクロマトグラフィー法が挙げられる。

【００７７】

さらに、前述した方法により粗製ポリオキシアルキレンポリオールからホスファゼン化合物の除去操作を行った後のポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼン化合物由来のリンの含有量は３０００ｐｐｍ以下のものが好ましい。より好ましくは６００ｐｐｍ以下、最も好ましくは１００ｐｐｍ以下のものである。本発明の方法で得られたポリオキシアルキレンポリオールを化粧品、医療品等に使用する場合には、前述したリンの含有量は５０ｐｐｍ以下、好ましくは２０ｐｐｍ以下である。この時のリンには、ホスファゼニウム塩の形態で残存しているものも含まれる。ポリオキシアルキレンポリオールをポリイソシアネート化合物と反応させたプレポリマーに供する場合には、３００ｐｐｍ以下、好ましくは１００ｐｐｍ以下のものが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼン化合物由来のリンの含有量が３０００ｐｐｍより多くなるとポリオキシアルキレンポリオール中のホスファゼン化合物の濃度が増加するため、ポリオキシアルキレンポリオールが着色しやすい。

【００７８】

本発明の製造方法で得られたポリオキシアルキレンポリオールは、ポリウレタンフォーム、特に、軟質ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、塗料、シーリング材、接着剤、床材等のポリウレタン樹脂等の原料、または界面活性剤、作動油、潤滑油、化粧品、サニタリー用品、医薬品あるいはポリウレタン以外の合成樹脂の原料として広く使用できる。特に、アルデヒド含有量が低いポリオキシアルキレンポリオールを用いることにより、得られるポリウレタンフォームのアルデヒド臭が低減する。さらに、本発明の製造方法で得られたポリオキシアルキレンポリオールを用いてポリマー分散ポリオール、イソシアネート基末端プレポリマー、ポリエーテルエステルポリオール及びポリオキシアルキレンポリアミン等のポリウレタン原料も製造することができる。

【００７９】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示し、本発明の態様を明らかにするが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例、比較例のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（以下、ＯＨＶと略する。：単位ｍｇＫＯＨ／ｇ）、総不飽和度（以下、Ｃ＝Ｃと略する。：単位ｍｅｑ．／ｇ）、ならびに酸価（以下、ＡＶと略する。：単位ｍｇＫＯＨ／ｇ）はＪＩＳ　Ｋ－１５５７記載の方法により求めた。

【００８０】

過酸化物濃度（以下、ＰＯＶと略する。：単位ｍｍｏｌ／ｋｇ）は、以下の方法により求めた。一定量の試料を秤量し、一定量のイソプロパノール、氷酢酸ならびに沃化ナトリウムのイソプロパノール溶液を加え溶解させた後、室温にて１０分間放置する。生成する沃素をチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定する。ポリオキシアルキレンポリオール中の

アセトアルデヒド含有量（以下、ＡＡと略する。単位：ｐｐｍ）、ならびにプロピオンアルデヒド含有量（以下、ＰＡと略する。単位：ｐｐｍ）は、島津製作所（株）製ＧＣ－１４Ａを用いたヘッドスペースガスクロマトグラフィー（以下、ＨＳ－ＧＣと略する。）により定量を行った。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールの貯蔵安定性を調べる目的で、精製処理後のポリオキシアルキレンポリオールを金属製の容器に密閉し、６０℃のオーブン中で７日間放置した後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価の測定を行った。また、精製ポリオキシアルキレンポリオールの臭気の評価を行った。精製ポリオキシアルキレンポリオールを１Ｌの金属製容器に密閉し、４０℃のオーブン中で４時間放置後のポリオールの臭いを官能評価した。アルデヒド臭がないときは○で、アルデヒド臭を感じるときは×で評価を行った。

【００８１】

ポリオキシアルキレンポリオールの合成において、Ｆｕｌｋａ社製の商品名ホスファゼンベースＰ＜ｔ／４＞－ｔ－Ｏｃｔの１．００Ｍに調整されたｎ－ヘキサン溶液を用いた。本化合物は部分構造式（１）および化学式（２）において、Ｑがｔｅｒｔ－オクチル基で、Ｄがジメチルアミノ基、（ｌ、ｍ、ｎ）の順に（１、１、１）であるホスファゼン化合物である。以降、該化合物をＰ４－ｔ－Ｏｃｔと略する。

【００８２】

以下に、ポリオキシアルキレンポリオールの合成結果について詳述する。

ポリオキシアルキレンポリオールの合成ならびに精製装置は、攪拌機、温度計、圧力計、窒素装入口、気相中の酸素測定用ラインおよびモノマーであるアルキレンオキサイド装入口を装着した内容積２．５Ｌ、６Ｌならびに９Ｌの耐圧製オートクレーブ（日東高圧製）を使用した。以下、該合成装置をオートクレーブと略する。ポリオキシアルキレンポリオールの合成ならびに精製時には、回転数１００～３５０ｒ．ｐ．ｍ．の条件で撹拌を行った。さらに、粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製工程における気相中の酸素濃度は、微量酸素分析計〔型式ＴＡＩ－３１１型、三菱化学（株）製〕を使用した。ポリオキシアルキレンポリオールの合成ならびに精製時には、純度９９．９９％の窒素〔テイサン（株）製〕を使用した。断りのない限り、以下の記述における窒素とは、純度９９．９９％のものを示す。酸化防止剤として、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（以下、ＢＨＴと略する。）、ならびに４，４’－ジオクチルジフェニルアミン（以下、ＤＯＡと略する。）を用いた。

【００８３】

製造例１

粗製ポリオキシアルキレンポリオールＡ

攪拌装置、窒素導入管および温度計を装備した５００ｍｌの４つ口フラスコにグリセリン１モルに対して０．０２１モルのＰ４－ｔ－Ｏｃｔ（１．００Ｍのｎ－ヘキサン溶液の形態）を加え、窒素をキャピラリー管で導入し、１０５℃、１０ｍｍＨｇａｂｓ．（１３３０Ｐａ）以下の条件で４時間、減圧脱トルエン操作を行った。その後、フラスコ内容物をオートクレーブに仕込み、窒素置換を行った後、大気圧状態から反応温度を８０℃とし、反応時の最大圧力が４．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（３９２ｋＰａ）の条件でＯＨＶ３９．０ｍｇＫＯＨ／ｇになるまでプ ロピレンオキサイドの多段付加重合を行った。オートクレーブの内圧の変化が無くなった時点で１０５℃、５ｍｍＨｇａｂｓ．（６６５Ｐａ）、１０分間減圧処理を行い、ホスファゼン化合物を含んだ状態の粗製ポリオキシアルキレンポリオールを得た。以下、該粗製ポリオキシアルキレンポリオールを粗製ポリオールＡと称する。

【００８４】

実施例１

ポリオキシアルキレンポリオールＡ

製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を１０ｍｍＨｇａｂｓ．（１３３０Ｐａ）の減圧状態とし、同条件にて、５分間保持した。次いで、窒素により、４．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（３９２ｋＰａ）ま

で加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。該操作 を４回繰り返すことにより、気相中の酸素濃度を２００ｐｐｍとした。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を素早く装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡに対して、９００ｐｐｍのＢＨＴを装入後、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．２重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕を素早く装入した。酸化防止剤、吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、７８０ｐｐｍであった。その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、液相中に窒素を通気しながら、１１０℃、１０ｍｍＨｇａｂｓ．（１．３３ｋＰａ）の条件で４時間、減圧窒素バブリングを行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。

精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０１３ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．０２ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量、プロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量ともに、検出限界以下（０．１未満）であった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．０１５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前とほぼ同じであった。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は○であった。

【００８５】

実施例２

ポリオキシアルキレンポリオールＢ

製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を３５０ｍｍＨｇａｂｓ．（４６．６ｋＰａ）の減圧状態とし、同条件にて、８分間保持した。次いで、窒素により、４．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（３９２ｋＰａ）まで加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。該 操作を３回繰り返すことにより、気相中の酸素濃度を３４０ｐｐｍとした。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を素早く装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡに対して、１２００ｐｐｍのＤＯＡを装入後、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．３重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕を装入した。酸化防止剤、吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、９８０ｐｐｍであった。

その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、液相中に窒素を通気しながら、１１０℃、２００ｍｍＨｇａｂｓ．（２６．６ｋＰａ）の条件で５時間、減圧窒素バブリングを行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。

精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０１５ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．１２ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量は０．８ｐｐｍ、ならびにプロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量は１．２ｐｐｍであった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．０１７ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前とほぼ同じであった。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は○であった。

【００８６】

実施例３

ポリオキシアルキレンポリオールＣ

製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を４５０ｍｍＨｇａｂｓ．（５９．９ｋＰａ）の減圧状態とし、同条件にて、５分間保持した。次いで、窒素により、４．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（３９２ｋＰａ

）まで加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。該 操作を３回繰り返すことにより、気相中の酸素濃度を７３０ｐｐｍとした。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を素早く装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡに対して、６００ｐｐｍのＢＨＴを装入後、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．４重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕をゆっくりと装入した。酸化防止剤、吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、４１００ｐｐｍであった。その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、液相中に窒素を通気しながら、１１０℃、１００ｍｍＨｇａｂｓ．（１３．３ｋＰａ）の条件で５時間、減圧窒素バブリングを行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。

精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０１４ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．２７ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量は０．２ｐｐｍ、ならびにプロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量は０．５ｐｐｍであった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．０１６ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前とほぼ同じであった。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は○であった。

【００８７】

以下に、比較例を示す。比較例では、製造例１で得られた粗製ポリオールＡを用いて、気相中の酸素濃度が５０００ｐｐｍより高く、酸化防止剤の添加量が１００ｐｐｍ未満で、かつ不活性ガスによる減圧操作を実施しない条件により、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。

比較例１

ポリオキシアルキレンポリオールＤ

製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を窒素により、４．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（３９２ ｋＰａ）まで加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。該操作を３回繰り返し、次いで、純度９９．９％の酸素（以下、単に酸素という。）を用いることにより、気相中の酸素濃度を６０００ｐｐｍに調整した。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して、２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡに対して、１０ｐｐｍのＢＨＴを装入後、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．１重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕をゆっくりと装入した。酸化防止剤、吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、７１００ｐｐｍであった。その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、液相中へ不活性ガスを導入せずに、１１０℃、１５ｍｍＨｇａｂｓ．（１．９９ｋＰａ）の条件で４時間、減圧操作を行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。

精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０２５ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．３５ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量は３．７ｐｐｍ、プロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量は９．５ｐｐｍであった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．０５３ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前と比較して高くなっていた。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は×であった。

【００８８】

比較例２

ポリオキシアルキレンポリオールＥ
製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を窒素により、２．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（１９６ ｋＰａ）まで加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。該操作を２回繰り返し、次いで、酸素により、気相中の酸素濃度を６４００ｐｐｍに調整した。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して、２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡに対して、２０ｐｐｍのＢＨＴを装入し、次いで、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．３重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕をゆっくりと装入した。酸化防止剤、吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、８５００ｐｐｍであった。その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、不活性ガスを導入せずに、１１０℃、２０ｍｍＨｇａｂｓ．（２．６６ｋＰａ）の条件で４時間、減圧操作を行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。
精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．４２ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量は２．９ｐｐｍ、プロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量は８．５ｐｐｍであった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．０４８ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前と比較して約２倍になっていた。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は×であった。

【００８９】

比較例３
ポリオキシアルキレンポリオールＦ
製造例１で得られた粗製ポリオールＡをオートクレーブに仕込み、８０℃に昇温後、同温度でオートクレーブ内を窒素により、３．０ｋｇｆ／ｃｍ^2（２９４ ｋＰａ）まで加圧した後、放圧し、大気圧状態とした。同操作を２回繰り返し、次いで、酸素により気相中の酸素濃度を７６００ｐｐｍに調整した。次に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、４重量部のイオン交換水を加え、次いで粗製ポリオールＡ中のホスファゼン化合物１モルに対して２．１モルのリン酸（７５．１重量％の水溶液の形態）を装入し、８０℃で２時間の中和反応を行った。中和反応終了後に、粗製ポリオールＡ １００重量部に対して、０．５重量部の吸着剤ＫＷ－７００〔協和化学工業（株）製〕をゆっくりと装入した。酸化防止剤は使用しなかった。吸着剤装入後の気相中の酸素濃度は、９８００ｐｐｍであった。その後、減圧下で脱水を行い、最終的に、不活性ガスを導入せずに、１１０℃、３０ｍｍＨｇａｂｓ．（３．９９ｋＰａ）の条件で４時間、減圧操作を行った。窒素により減圧から大気圧状態にした後、アドバンテック東洋株式会社製の５Ｃろ紙（保持粒径１μ）により減圧ろ過を行い、ポリオキシアルキレンポリオールの精製を行った。
精製操作後のポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価（ＯＨＶ）は３９．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）０．０１１ｍｅｑ．／ｇ、酸価（ＡＶ）０．０４１ｍｇＫＯＨ／ｇ、過酸化物濃度（ＰＯＶ）０．６２ｍｍｏｌ／ｋｇ、アセトアルデヒド（ＡＡ）含有量は４．２ｐｐｍ、プロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量は１２．１ｐｐｍであった。貯蔵安定性試験後のポリオキシアルキレンポリオールの酸価（ＡＶ）は０．１２５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、試験前と比較して約２倍になっていた。ポリオキシアルキレンポリオールの臭気は×であった。

【００９０】

実施例、比較例で得られたポリオキシアルキレンポリオール（以下、ポリオールと略する。）の水酸基価（ＯＨＶ）、総不飽和度（Ｃ＝Ｃ）、酸価（ＡＶ）、過酸化物濃度（ＰＯＶ）、ポリオキシアルキレンポリオール中のアセトアルデヒド（ＡＡ）含有量、プロピオンアルデヒド（ＰＡ）含有量、ならびにポリオールの貯蔵安定性試験後の酸価（ＡＶ）を

〔表１〕に示す。
＜表中の記号の説明＞
〔表１〕中の開始剤で、Ｇｌｙはグリセリンの略号である。アルキレンオキサイド（ＡＯ）重合触媒として用いたホスファゼン化合物のＰ４－ｔ－ＯｃｔはＰＮと略する。ＰＯはプロピレンオキサイドの略号である。さらに、粗製ポリオールの精製工程における気相中の酸素濃度及び酸化防止剤を〔表１〕に示す。酸化防止剤は、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールをＢＨＴと、４，４’－ジオクチルジフェニルアミンを、ＤＯＡと略する。
【００９１】
【表１】

			実施例			比較例		
			1	2	3	1	2	3
ポリオール			A	B	C	D	E	F
重合開始剤			Gly	Gly	Gly	Gly	Gly	Gly
AO重合触媒			PN	PN	PN	PN	PN	PN
AO付加様式			PO	PO	PO	PO	PO	PO
粗製ポリオール			A	A	A	A	A	A
粗製ポリオールの精製方法	気相中の酸素濃度(ppm)	窒素置換操作後	200	340	730	6000	6400	7600
		酸化防止剤および／または吸着剤装入後	780	980	4100	7100	8500	9800
	酸化防止剤(ppm)	BHT	900	--	600	10	20	--
		DOA	--	1200	--	--	--	--
	減圧条件	不活性ガス	窒素	窒素	窒素	なし	なし	なし
		温度 (℃)	110	110	110	110	110	110
		圧力 (kPa)	1.33	2.66	1.33	1.99	2.66	3.99
精製ポリオールの分析値	OHV (mgKOH／g)		39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1
	C＝C (meq./g)		0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
	AV (mgKOH／g)		0.013	0.015	0.014	0.025	0.020	0.041
	POV (mmol／kg)		0.02	0.12	0.27	0.35	0.42	0.62
	AA含有量 (ppm)		<0.1	0.8	0.2	3.7	2.9	4.2
	PA含有量 (ppm)		<0.1	1.2	0.5	9.5	8.5	12.1
	臭気		○	○	○	×	×	×
貯蔵安定性試験後のポリオールのAV (mgKOH／g)			0.015	0.017	0.016	0.053	0.048	0.125

【００９２】

＜実施例の考察１＞

〔表１〕より、ホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行うに際して、中和反応を行った後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して酸化防止剤１００～４０００ｐｐｍを添加し、更に、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持することにより、過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、アセトア

ルデヒド含有量が２ｐｐｍ以下、及びプロピオンアルデヒド含有量が６ｐｐｍ以下の高品質のポリオキシアルキレンポリオールが得られる。
アルデヒド含有量を上記値以下に制御することにより、ポリオキシアルキレンポリオールの臭気が低減される。また、前述した条件で精製を行ったポリオキシアルキレンポリオールの、６０℃、７日間後の酸価は精製直後の値とほぼ同じであり、貯蔵安定性に優れている。

【００９３】

実施例４～６、比較例４～６

＜軟質ポリウレタンフォームの製造＞

ポリオキシアルキレンポリオール中の過酸化物濃度の影響を明らかにするため、有機錫系触媒を用いた軟質ポリウレタンフォームの製造を行った。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例、比較例に用いた原料、略語、および分析法を以下に説明する。

（ポリオール）；実施例４（Ａ）、実施例５（Ｂ）、実施例６（Ｃ）、および比較例４（Ｄ）、比較例５（Ｅ）、比較例６（Ｆ）。

（ポリマー分散ポリオール）ＰＯＰ－９０２０；三井東圧化学（株）製の水酸基価が３７ｍｇＫＯＨ／ｇのポリマー分散ポリオール。

（触媒－１）Ｌ－１０２０；活材ケミカル（株）製３級アミン触媒（トリエチレンジアミンの３３％ジエチレングリコール溶液）。

（触媒－２）ネオスタンＵ－２８；日東化成（株）製の有機錫触媒（スタナスオクトエート）。

（整泡剤）ＳＺ－１１４２；日本ユニカー（株）製シリコーン整泡剤。

（発泡剤）水

（イソシアネート）コスモネート　Ｔ－８０；三井東圧化学（株）製のトリレンジイソシアネート。レジンプレミックス中の活性水素とイソシアネート基との当量比（以下、ＮＣＯインデックスと略する。）が１．１０となる量を使用した。軟質ポリウレタンフォームの諸物性；ＪＩＳ　Ｋ－６３０１およびＪＩＳ　Ｋ－６４０１記載の方法により求めた。

【００９４】

ポリオール　５０重量部およびＰＯＰ－９０２０　５０重量部の混合ポリオール１００重量部に対して、水を２．８重量部、Ｌ－１０２０を０．１５重量部、ＳＺ－１１４２を０．８重量部を加え、攪拌混合し、２５℃に調製した。次いで、ネオスタンＵ－２８を０．２５重量部加え、１０秒間撹拌混合し、レジンプレミックスとした。予め、２５℃に調整したコスモネート　Ｔ－８０を先に調製したレジンプレミックスと６秒間激しく攪拌混合し、木製の箱（内寸３００×３００×３００ｍｍ）に注入し、フリー発泡を行った。得られた軟質ポリウレタンフォームの性状を〔表２〕に示す。ライズタイム（単位；秒）、フォームの内部（断面）状態を観察した。正常に発泡しているときは○で、ややひび割れが観察されているときは△で、明らかな割れが観察されているときは×で評価した。さらに、フォームのコア密度、硬度、伸び、反発弾性の測定を行った。

【００９５】

【表２】

		実施例			比較例		
		4	5	6	4	5	6
ポリオール		A	B	C	D	E	F
POV	(mmol／kg)	0.02	0.12	0.27	0.35	0.42	0.62
軟質ポリウレタンフォームの性状	ライズタイム (秒)	85	85	88	94	102	115
	フォームの内部状態	○	○	○	△	×	×
	コア密度 (kg／m^3)	38.3	38.1	38.0	37.5	36.5	36.1
	硬度25％ILD ($kgf／314cm^2$)	29.5	29.3	29.1	28.3	28.0	26.4
	伸び (%)	110	108	105	100	98	81
	反発弾性 (%)	46	46	45	43	38	36

【００９６】
＜実施例の考察２＞
〔表２〕より、ポリオキシアルキレンポリオール中の過酸化物濃度（ＰＯＶ）が増加するに従い、フォームのライズタイムが遅くなり、フォームの内部にひび割れが観測されることがわかる。ポリオキシアルキレンポリオール中のＰＯＶが増加するに従い、軟質ポリウレタンフォームの硬度、伸び、反発弾性が低下する。品質の安定した軟質ポリウレタンフォームを得るためには、ポリオール中のＰＯＶは０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下にする必要がある。
【００９７】
【発明の効果】
ホスファゼン化合物を触媒として、活性水素化合物にアルキレンオキサイドを付加重合した粗製ポリオキシアルキレンポリオールの精製操作を行うに際して、中和反応を行った後、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに対して酸化防止剤１００～４０００ｐｐｍを添加し、更に、粗製ポリオキシアルキレンポリオールに不活性ガスを導入しながら、７０～１６０℃、３００ｍｍＨｇａｂｓ．（３９．９ｋＰａ）以下の条件下で減圧処理を行い、且つ、中和反応から減圧処理に至る工程の気相部の酸素濃度を５０００ｐｐｍ以下に維持することにより、過酸化物濃度が０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下、アセトアルデヒド含有量が２ｐｐｍ以下、及びプロピオンアルデヒド含有量が６ｐｐｍ以下の高品質のポリオキシアルキレンポリオールが得られる。
アルデヒド含有量を上記値以下に制御することにより、ポリオキシアルキレンポリオールの臭気が低減される。また、前述した条件で精製を行ったポリオキシアルキレンポリオールの、６０℃、７日間後の酸価は精製直後の値とほぼ同じであり、貯蔵安定性に優れている。
更に、過酸化物濃度を０．２８ｍｍｏｌ／ｋｇ以下に制御したポリオキシアルキレンポリオールは、ライズタイムが短く、内部にひび割れ等のない品質の安定した軟質ポリウレタンフォームを与える他、硬度、伸び、反発弾性等の力学物性に優れた軟質ポリウレタンフォームを提供し得る優れたポリオキシアルキレンポリオールである。
従って、本発明の製造方法で得られたポリオキシアルキレンポリオールは、ポリウレタンフォーム、ポリウレタンエラストマー、塗料、シーリング材、接着剤、床材等のポリウレタン樹脂の原料、及び界面活性剤、作動油、潤滑油、化粧品、サニタリー用品、医薬品あ

るいはポリウレタン以外の合成樹脂の原料として広く使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者　大久保　和彦
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地　三井東圧化学株式会社内
(72)発明者　境　誠二郎
神奈川県横浜市栄区笠間町１１９０番地　三井東圧化学株式会社内

審査官　天野　宏樹

(56)参考文献　特開平１０－０３６４９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G65/00-67/04