

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4523170号
(P4523170)

(45) 発行日 平成22年8月11日(2010.8.11)

(24) 登録日 平成22年6月4日(2010.6.4)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 65/26 (2006.01)
B O 1 J 31/22 (2006.01)C O 8 G 65/26
B O 1 J 31/22

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-598563 (P2000-598563)
 (86) (22) 出願日 平成12年1月31日(2000.1.31)
 (65) 公表番号 特表2002-536177 (P2002-536177A)
 (43) 公表日 平成14年10月29日(2002.10.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/000727
 (87) 国際公開番号 W02000/047649
 (87) 国際公開日 平成12年8月17日(2000.8.17)
 審査請求日 平成19年1月30日(2007.1.30)
 (31) 優先権主張番号 199 05 611.0
 (32) 優先日 平成11年2月11日(1999.2.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 Bayer Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番
 地なし)
 D-51368 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオールを製造するための複金属シアン化物触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 1つまたはそれ以上の複金属シアン化物化合物、
 b) 1つまたはそれ以上の胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミド、および
 c) 1つまたはそれ以上の b) とは異なる有機錯体配位子

を含む、ポリエーテルポリオールを製造するための複金属シアン化物(DMC)触媒。

【請求項 2】

- i)) 金属塩と金属シアン化物塩、
) 胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドとは異なる有機錯体配位子、お
 よび

) 胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミド
 とを水溶液中で反応させ、

i i) 工程 i) で得られた触媒を単離、洗浄および乾燥する
 工程を含んでなる請求項 1 に記載の DMC 触媒の製造方法。

【請求項 3】

1つまたはそれ以上の請求項 1 に記載の DMC 触媒の存在下、アルキレンオキシドと活
 性水素原子含有出発化合物とを重付加させる工程を含んでなる、ポリエーテルポリオール
 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

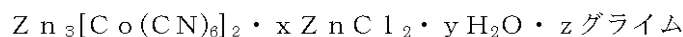
本発明は、アルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物とを重付加させることによってポリエーテルポリオールを製造するための新規な複金属シアン化物(DMC)触媒に関する。

【0002】

(背景技術)

複金属シアン化物(DMC)触媒は、アルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物との重付加のための触媒として知られている(例えば、US-A 3 404 109、US-A 3 829 505、US-A 3 941 849 および US-A 5 158 922)。それらのDMC触媒をポリエーテルポリオールの製造のために用いると、水酸化アルカリ金属のようなアルカリ金属触媒を使ってポリエーテルポリオールを製造する従来法に比し、末端に二重結合を有する単官能性ポリエーテル、いわゆるモノオールの割合を特に減少することができる。そのようにして得られたポリエーテルポリオールは、高品質のポリウレタン(例えば、エラストマー、フォーム、塗料)に加工することができる。通常、DMC触媒は、金属塩水溶液と金属シアン化物塩水溶液とを有機錯体配位子、例えばエーテルの存在下で反応させることによって得られる。典型的な触媒製造では、例えば、(過剰の)塩化亜鉛水溶液とヘキサシアノコバルト酸カリウムとを混合し、次いで、形成した懸濁液にジメトキシエタン(グライム)を添加する。触媒を濾取し、グライム水溶液で洗浄した後、一般式：

【化2】



で示される活性触媒が得られる(例えば、EP-A 700 949 参照)。

【0003】

JP-A 4145123、US-A 5 470 813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708 および WO 97/40086 は、有機錯体配位子として(単独でまたはポリエーテルと併用して(EP-A 700 949、EP-A 761 708、WO 97/40086)) tert-ブタノールを用い、ポリエーテルポリオールの製造において末端に二重結合を有する単官能性ポリエーテルの割合をいっそう減少させるたDMC触媒を開示する。さらに、それらのDMC触媒を用いると、アルキレンオキシドと対応する出発化合物との重付加反応における誘導時間も減少させ、かつ触媒活性が向上する。

【0004】

(発明の開示)

(発明が解決しようとする技術的課題)

本発明の目的は、アルキレンオキシドと対応する出発化合物とを重付加するために利用され、既知の触媒と比べて向上した触媒活性を有する、より改良されたDMC触媒を提供することであった。この触媒は、アルコキシル化時間を短縮することにより、経済性の点からポリエーテルポリオールの製造方法を改良する。理想的には、活性の向上の結果として、低濃度(25ppm以下)で触媒を使用でき、コストのかかる生成物からの触媒の分離がもはや不要となり、かつ生成物をポリウレタンの製造に直接使用することができる。

【0005】

(その解決方法)

驚くべきことに、錯体配位子として胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドを含むDMC触媒は、ポリエーテルポリオールの製造において極めて向上した活性を有することを見出した。

【0006】

従って本発明は、

a) 1つまたはそれ以上、好ましくは1つの複金属シアン化物化合物、

b) 1つまたはそれ以上、好ましくは1つの胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミド、および

c) 1つまたはそれ以上、好ましくは1つのb)とは異なる有機錯体配位子を含む複金属シアン化物(DMC)触媒を提供する。

【0007】

本発明の触媒は、d) 水を、好ましくは1～10質量%、および/またはe) 1つまたはそれ以上の、複金属シアン化物化合物a)の製造からの式(1)： $M(X)_n$ で表される水溶性金属塩を好ましくは5～25質量%任意に含み得る。式(1)中のMは、Zn(II)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(IV)、Sr(II)、W(V)、W(VI)、Cu(II)およびCr(III)の金属群から選ばれる。Zn(II)、Fe(II)、Co(II)およびNi(II)が特に好ましい。アニオンXは、同一または相違し、好ましくは同一であり、好ましくはハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンまたは硝酸イオンの群から選ばれる。nの値は、1、2または3である。

10

【0008】

本発明の触媒中に含まれる複金属シアン化物化合物a)は、水溶性金属塩と水溶性金属シアン化物塩との反応生成物である。

【0009】

20

複金属シアン化物化合物a)を製造するために適した水溶性金属塩は、好ましくは一般式(1)： $M(X)_n$ を有し、式中、Mは、Zn(II)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(IV)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)およびCr(III)の金属群から選ばれる。Zn(II)、Fe(II)、Co(II)およびNi(II)が特に好ましい。アニオンXは、同一または相違し、好ましくは同一であり、好ましくはハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンまたは硝酸イオンの群から選ばれる。nの値は、1、2または3である。

【0010】

30

好適な水溶性金属塩の例は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、酢酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸鉄(II)、臭化鉄(II)、塩化鉄(II)、塩化コバルト(II)、チオシアン酸コバルト(II)、塩化ニッケル(II)および硝酸ニッケル(II)である。異なる水溶性金属塩の混合物を使用してもよい。

【0011】

複金属シアン化物化合物a)を製造するために適した水溶性金属シアン化物塩は好ましくは一般式(II)： $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ を有し、式中、M'は、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)およびV(V)の金属群から選ばれる。M'は、特に好ましくは、Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)およびNi(II)の金属群から選ばれる。水溶性金属シアン化物塩は、1つまたはそれ以上のこれらの金属を含有し得る。カチオンYは、同一または相違し、好ましくは同一であり、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを含む群から選ばれる。アニオンAは、同一または相違し、好ましくは同一であり、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンまたは硝酸イオンの群から選ばれるアニオンを表す。下付き記号a、bおよびcは整数であり、a、bおよびcの値は、金属シアン化物塩が電気的中性になるように選択され、aは好ましくは1、2、3または4であり、bは好ましくは4、5または6であり、cは好ましくは0である。好適な水溶性金属シアン化物塩の例は、ヘキサシアノコバル

40

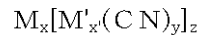
50

ト(III)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、ヘキサシアノコバルト(III)酸カルシウムおよびヘキサシアノコバルト(III)酸リチウムである。

【0012】

本発明の触媒中に含まれる好ましい複金属シアン化物化合物 a) は、一般式(III)：

【化3】



10

で表される化合物であり、

式中のMは式(I)で定義されたものと同じであり

M'は、式(II)で定義されたものと同じであり

x、x'、yおよびzは整数であり、複金属シアン化物化合物が電気的中性になるように選択される。

好ましくは、

x = 3、x' = 1、y = 6およびz = 2、

M = Zn(II)、Fe(II)、Co(II)またはNi(II)および

M' = Co(III)、Fe(III)、Cr(III)またはIr(III)である。

20

【0013】

好適な複金属シアン化物化合物 a) の例は、ヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛、ヘキサシアノイリジウム(III)酸亜鉛、ヘキサシアノ鉄(III)酸亜鉛およびヘキサシアノコバルト(III)酸コバルト(II)である。好適な複金属シアン化物化合物のさらなる例は、例えば US-A 5 158 922 にある。ヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛が、特に好ましく用いられる。

【0014】

本発明のDMC触媒中に含まれる有機錯体配位子 c) は、一般的に知られており、先行技術に詳細に記載されている(例えば、US-A 5 158 922、US-A 3 404 109、US-A 3 829 505、US-A 3 941 849、EP-A 700 949、EP-A 761 708、JP-A 4145123、US-A 5 470 813、EP-A 743 093 および WO 97/40086 参照)。好ましい有機錯体配位子は、複金属シアン化物化合物 a) と錯体を形成することができる、酸素、窒素、リンまたは硫黄のようなヘテロ原子を有する水溶性有機化合物である。好適な有機錯体配位子は、例えば、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、尿素、ニトリル、スルフィドおよびこれらの混合物である。好ましい有機錯体配位子は、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノールおよび tert-ブタノールのような水溶性脂肪族アルコールである。tert-ブタノールが特に好ましい。

30

【0015】

有機錯体配位子は、触媒製造の間または複金属シアン化物化合物 a) の析出直後に加えられる。通常、有機錯体配位子は過剰で用いられる。

40

【0016】

本発明のDMC触媒は、最終触媒量に対して25~90質量%、好ましくは30~85質量%の量の複金属シアン化物化合物 a)、および最終触媒量に対して0.5~30質量%、好ましくは1~25質量%の量の有機錯体配位子 c) を含有する。本発明のDMC触媒は、最終触媒量に対して、通常1~80質量%、好ましくは1~40質量%の胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドを含有する。

【0017】

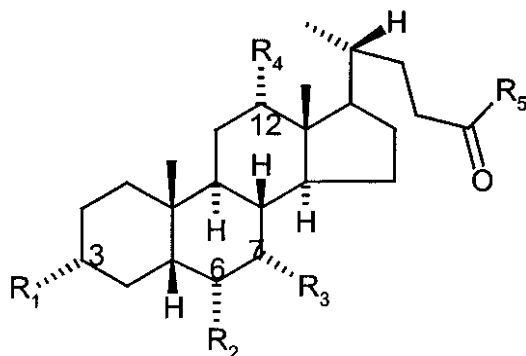
本発明の触媒製造のために好適な胆汁酸は、コレステロールの分解生成物であり、C3、C6、C7およびC12位にβ-ヒドロキシ基を導入することにより5β-コラン-24-酸から一般に誘導されるC₂₄ステロイドカルボン酸である。

50

【 0 0 1 8 】

好ましい胆汁酸は、一般式：

【 化 4 】



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立に、HまたはOHを表し、 R_5 は、OH、 $NH-CH_2-COOH$ 、 $NH-CH_2-CH_2-SO_3H$ 、 $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2-CHO$ 、 $H-CH_2-SO_3^-$ または $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$ を表す。〕

で表される。

【 0 0 1 9 】

その酸または塩の形態における遊離酸またはそれらの塩、好ましくはアルカリまたはアルカリ土類金属塩は、好ましくは2～30個の炭素原子を有するアルキル基を有するそれらのエステル、および好ましくはアルキル基またはスルホアルキル基、スルホアルキルアミノアルキル基、スルホヒドロキシアルキルアミノアルキル基およびカルボキシアルキル基を有するそれらのアミドと同様に、好適である。

20

【 0 0 2 0 】

好適な胆汁酸またはそれらの塩、エステルまたはアミドの例は、コール酸(3, 7, 12-トリヒドロキシ-5-コラン-24-酸、 $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = OH$ 、 $R_2 = H$)、コール酸のナトリウム塩(コール酸ナトリウム)、コール酸リチウム、コール酸カリウム、グリココール酸(3, 7, 12-トリヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[カルボキシメチル]-アミド、 $R_1 = R_3 = R_4 = OH$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-COOH$)、グリココール酸ナトリウム、タウロコール酸(3, 7, 12-トリヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[2-スルホエチル]-アミド、 $R_1 = R_3 = R_4 = OH$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$)、タウロコール酸ナトリウム、デオキシコール酸(3, 12-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸、 $R_1 = R_4 = R_5 = OH$ 、 $R_2 = R_3 = H$)、デオキシコール酸ナトリウム、デオキシコール酸カリウム、デオキシコール酸リチウム、グリコデオキシコール酸(3, 12-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[カルボキシメチル]-アミド、 $R_1 = R_4 = OH$ 、 $R_2 = R_3 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-COOH$)、グリコデオキシコール酸ナトリウム、タウロデオキシコール酸(3, 12-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[2-スルホエチル]-アミド、 $R_1 = R_4 = OH$ 、 $R_2 = R_3 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$)、タウロデオキシコール酸ナトリウム、ケノデオキシコール酸(3, 7-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸、 $R_1 = R_3 = R_5 = OH$ 、 $R_2 = R_4 = H$)、ケノデオキシコール酸ナトリウム、グリコケノデオキシコール酸(3, 7-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[カルボキシメチル]-アミド、 $R_1 = R_3 = OH$ 、 $R_2 = R_4 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-COOH$)、グリコケノデオキシコール酸ナトリウム、タウロケノデオキシコール酸(3, 7-ジヒドロキシ-5-コラン-24-酸-N-[2-スルホエチル]-アミド、 $R_1 = R_3 = OH$ 、 $R_2 = R_4 = H$ 、 $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$)、タウロケノデオキシコール酸ナトリウム、リトコール酸(3-ヒドロキシ-5-コラン-24-酸、 $R_1 = R_5 = OH$ 、 $R_2 = R_3 = R_4 = H$)、リトコール酸ナトリウム、リトコール酸カリウム、ヒオコール酸(3, 6, 7-トリヒドロキシ-5-コラン-24-酸、 $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = OH$ 、 $R_4 = H$)、ヒオコール酸ナトリウム、ヒオコール酸リチウム、ヒ

30

40

50

オコール酸カリウム、ヒオデオキシコール酸 (3, 6 -ジヒドロキシ-5 -コラン-2 4 -酸、 $R_1 = R_2 = R_5 = OH$ 、 $R_3 = R_4 = H$)、ヒオデオキシコール酸ナトリウム、ヒオデオキシコール酸リチウム、ヒオデオキシコール酸カリウム、コール酸メチル、コール酸エチル、デオキシコール酸エチルおよびヒオコール酸メチルである。

【0021】

胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドを、単独でまたは混合物の形態で使用する事ができる。

コール酸、グリココール酸、タウロコール酸、デオキシコール酸、グリコデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、グリコケノデオキシコール酸、タウロケノデオキシコール酸、リトコール酸、ヒオコール酸、ヒオデオキシコール酸若しくはこれらの混合物のナトリウム、リチウム若しくはカリウム塩またはメチル若しくはエチルエステルが、特に好ましく使用される。

10

【0022】

ウルソデオキシコール酸 (3, 7 -ジヒドロキシ-5 -コラン-2 4 -酸)、7 -オキソ-リトコール酸 (3 -ヒドロキシ-7 -オキソ-5 -コラン-2 4 -酸)、リトコール酸-3 -スルフェート (3 -ヒドロキシ-5 -コラン-2 4 -酸-3 -スルフェート)、ノルコール酸およびビスノルコール酸のような胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドも好適である。

【0023】

胆汁酸およびそれらの塩、エステルまたはアミドは、一般に良く知られており、例えば、Nachr. Chem. Tech. Lab. 43(1995年) 1047 および "Roempp-Lexicon Naturstoffe" Stuttgart, New York 1997 年、第248頁以降に詳細に記載されている。

20

上記のあらゆる胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドのあらゆる混合物も使用することができる。

【0024】

触媒組成の分析、通常、元素分析および熱重量分析法または胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドの抽出除去後の重量測定を用いて行われる。

本発明の触媒は、結晶質、部分結晶質または非晶質であってよい。結晶化度の分析は、通常、粉末X線回折により行われる。

【0025】

本発明の触媒は、好ましくは、

- a) ヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛、
 - b) 胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミド、および
 - c) tert-ブタノール
- を含有する。

30

【0026】

本発明のDMC触媒は通常、水溶液中において、) 金属塩、特に式(I)のものと、金属シアン化物塩、特に式(II)のものと、) 胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドとは異なる有機錯体配位子c)、および) 胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドとを反応させることによって製造される。

40

【0027】

好ましくは、金属塩(例えば、化学量論量過剰(金属シアン化物塩に対して少なくとも50モル%)で使用する塩化亜鉛)と金属シアン化物塩(例えば、ヘキサシアノコバルト酸カリウム)との水溶液を、有機錯体配位子c)(例えば、tert-ブタノール)存在下でまず反応させ、複金属シアン化物化合物a)(例えば、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛)、水d)、過剰の金属塩e)および有機錯体配位子c)を含む懸濁液を形成する。

【0028】

有機錯体配位子c)は、金属塩水溶液および/または金属シアン化物塩水溶液中に存在してもよく、または複金属シアン化物化合物a)の析出後に得られる懸濁液に直接添加してもよい。水溶液と有機錯体配位子c)とを、激しく攪拌して混合することが有利であるこ

50

とがわかっている。次いで、得られた懸濁液を通常、胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミド b) で処理する。胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミド b) を、好ましくは、水と有機錯体配位子 c) との混合物中で使用する。

【0029】

次いで、触媒を懸濁液から、既知の技術、例えば遠心分離または濾過を用いて単離する。好ましい変法において、次いで、単離した触媒を有機錯体配位子 c) の水溶液で洗浄する（例えば、再懸濁し、次いで濾過または遠心分離によって再度単離する）。この方法により、例えば、本発明の触媒から塩化カリウムのような水溶性の副生成物を取り除くことができる。

【0030】

洗浄水溶液中の有機錯体配位子 c) の量は、好ましくは全溶液に対して 40 ~ 80 質量%の間である。さらに、洗浄水溶液に、いくらかの、好ましくは全溶液に対して 0.5 ~ 5 質量%の範囲の胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドを添加することも有利である。

【0031】

さらに、触媒を 2 回以上洗浄することも有利である。この場合、例えば、最初の洗浄処理を繰り返してもよい。しかしながら、さらなる洗浄処理のために、非水溶液、例えば有機錯体配位子および胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドの混合物を使用することが好ましい。

次いで洗浄した触媒を、所望により粉碎した後、一般に 20 ~ 100 の温度および一般に 0.1 mbar ~ 標準圧力 (1013 mbar) の圧力で乾燥する。

【0032】

本発明は、アルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物とを重付加させることによってポリエーテルポリオールを製造するための方法における本発明の DMC 触媒の使用も提供する。

【0033】

使用するアルキレンオキシドは、好ましくは、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これらの混合物である。アルコキシ化によるポリマー鎖の合成は、例えば、単一のモノマーエポキシド、または 2 つ若しくは 3 つの異なるモノマーエポキシドをランダムに若しくはブロックに用いて行われ得る。さらなる詳細は、"Ullmanns Encyclopaedie der industriellen Chemie"、第 A21 巻、1992 年、第 670 以降から得ることができる。

【0034】

活性水素原子含有出発化合物は、好ましくは 18 ~ 2,000 の(数平均)分子量および 1 ~ 8 個のヒドロキシル基を有する化合物である。次のものを例として挙げることができる：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノール A、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、カンショ糖、分解デンプンまたは水。

【0035】

有利には、活性水素原子含有出発化合物は、例えば上記の低分子量出発物質から通常のアルカリ触媒によって製造される化合物であり、200 ~ 2,000 の(数平均)分子量を有するオリゴマーアルコキシ化生成物である化合物を使用する。

【0036】

本発明の触媒によって触媒されるアルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物との重付加は、一般に 20 ~ 200 の温度、好ましくは 40 ~ 180 の範囲、特に好ましくは 50 ~ 150 の温度で行われる。反応は、0.001 ~ 20 bar の全圧で行うことができる。重付加を、バルクでまたはトルエンおよび / 若しくは THF のような不活性有機溶媒中で行うことができる。溶媒の量は、通常、製造されるポリエーテルポリオールの量に対して 10 ~ 30 質量%である。

10

20

30

40

50

【0037】

触媒濃度は、上述の反応条件下で重付加反応を良好に制御し得るように、選択される。触媒濃度は、製造されるポリエーテルポリオールに対して一般に0.0005～1質量%の範囲、好ましくは0.001～0.1質量%の範囲、特に0.001～0.0025質量%の範囲内である。

【0038】

本発明の方法によって製造されるポリエーテルポリオールの数平均分子量は、500～100,000 g/molの範囲、好ましくは1,000～50,000 g/molの範囲、特に2,000～20,000 g/molの範囲内である。

重付加反応は、連続式またはバッチ式に、例えばバッチ法または半バッチプロセスで実施することができる。

10

【0039】

本発明の触媒は、その活性が著しく高い故に、非常に低濃度（製造されるポリエーテルポリオールの量に対して25 ppm以下）で使用することができる。本発明の触媒存在下で製造されたポリエーテルポリオールをポリウレタンの製造に使用すると（Kunststoffhandbuch、第7巻、Polyurethane、第3版、1993年、第25～32頁および第57～67頁）、得られるポリウレタン生成物の品質に悪影響を与えることなく、ポリエーテルポリオールから触媒の除去を不要にすることができる。

【0040】

（実施例）

20

触媒の製造実施例 A

コール酸ナトリウム塩を用いるDMC触媒（触媒A）の製造

蒸留水10 ml中塩化亜鉛6.2 g（45.75 mmol）溶液を、激しく攪拌しながら（24,000 rpm）、蒸留水35 ml中ヘキサシアノコバルト酸カリウム2 g（6 mmol）溶液に添加した。その直後に、tert-ブタノール25 gと蒸留水25 gとの混合物を、形成された懸濁液に添加し、次いで10分間激しく攪拌した（24,000 rpm）。次いで、コール酸ナトリウム塩（Fluka Chemie AG、CH-9471 Buchs）0.5 g、tert-ブタノール0.5 gおよび蒸留水50 gの混合物を添加し、3分間攪拌を続けた（1,000 rpm）。固体物を濾過により単離し、次いでtert-ブタノール35 g、蒸留水15 gおよびコール酸ナトリウム塩0.5 gの混合物を用いて10分間攪拌し（10,000 rpm）、再濾過した。次いで、その生成物を、tert-ブタノール50 gとコール酸ナトリウム塩0.25 gとの混合物を用いて、さらに10分間攪拌した（10,000 rpm）。濾過後、触媒が恒量に達するまで、50 常圧で乾燥した。

30

【0041】

乾燥粉末触媒の収量：2.1 g

元素分析、熱重量分析および抽出：

コバルト = 12.6 質量%、亜鉛 = 27.3 質量%、tert-ブタノール = 10.9 質量%、コール酸ナトリウム塩 = 4.3 質量%

【0042】

40

実施例 B

ヒオデオキシコール酸ナトリウム塩を用いるDMC触媒（触媒B）の製造

実施例Aでコール酸ナトリウム塩の代わりにヒオデオキシコール酸ナトリウム塩（Sigma-Aldrich Chemie GmbH、D-82041 Deisenhofen）を使用したこと以外は、実施例Aと同じ手順を使用した。

【0043】

乾燥粉末触媒の収量：2.0 g

元素分析、熱重量分析および抽出：

コバルト = 13.8 質量%、亜鉛 = 28.3 質量%、tert-ブタノール = 7.3 質量%、ヒオデオキシコール酸ナトリウム塩 = 6.2 質量%

50

【 0 0 4 4 】

実施例 C (比較例)

胆汁酸またはその塩、エステル若しくはアミドを用いずに tert-ブタノールのみを使用する DMC 触媒 (触媒 C) の製造 (JP-A 4145123 に従って合成)

蒸留水 15 ml 中塩化亜鉛 10 g (73.3 mmol) 溶液を、激しく攪拌しながら (24,000 rpm)、蒸留水 75 ml 中ヘキサシアノコバルト酸カリウム 4 g (12 mmol) 溶液に添加した。その直後に、tert-ブタノール 50 g と蒸留水 50 g との混合物を、得られた懸濁液に添加し、次いで 10 分間激しく攪拌した (24,000 rpm)。固体物を濾過により単離し、次いで、tert-ブタノールと蒸留水との混合物 (質量比 70 / 30) 125 g を用いて 10 分間攪拌し (10,000 rpm)、再濾過した。次いで生成物を、tert-ブタノール 125 g を用いて、さらに 10 分間攪拌した (10,000 rpm)。濾過後、触媒が恒量に達するまで、50 常圧で乾燥した。

10

【 0 0 4 5 】

乾燥粉末触媒の収量 : 3.08 g

元素分析 :

コバルト = 13.6 質量 %、亜鉛 = 27.4 質量 %、tert-ブタノール = 14.2 質量 %

【 0 0 4 6 】

ポリエーテルポリオール の 製造一般的方法

ポリプロピレングリコール出発物質 (分子量 = 1,000 g/mol) 50 g および触媒 3 ~ 5 mg (製造されるポリエーテルポリオールの量に対して 15 ~ 25 ppm) を、まず保護ガス (アルゴン) 下の 500 ml 耐圧反応器内に導入し、攪拌しながら 105 に加熱した。次いで、プロピレンオキシド (約 5 g) を一度に、全圧が 2.5 bar に上昇するまで添加した。反応器において圧力降下の促進が観察されるときまでは、さらにプロピレンオキシドを供給しなかった。この圧力降下の促進は、触媒が活性化したことを意味する。次いで、残りのプロピレンオキシド (145 g) を、2.5 bar の一定圧力で連続的に添加した。すべてのプロピレンオキシドを添加し、105 で 2 時間の引き続きの反応後、揮発分を 90 (1 mbar) で留去し、次いで、混合物を室温まで冷却した。

20

【 0 0 4 7 】

得られたポリエーテルポリオールを、OH 価、二重結合含量および粘度の測定により特徴づけた。

30

反応は、時間 / 転化率曲線 (プロピレンオキシドの消費量 (g) 対反応時間 (分)) を使用して追跡した。誘導時間は、時間 / 転化率曲線の最も勾配の大きい地点での接線と曲線の外挿したベースラインとの交点から決定した。触媒活性化について重要なプロポキシ化時間は、触媒活性化 (即ち、誘導時間の終了時点) からプロピレンオキシドの添加最終時点までの期間に相当する。全反応時間は、誘導時間とプロポキシ化時間との合計である。

【 0 0 4 8 】

実施例 1

触媒 A (25 ppm) を使用するポリエーテルポリオール の 製造

40

【 表 1 】

誘導時間		217 分
プロポキシシ化時間		33 分
全反応時間		250 分
ポリエーテルポリオール	OH 価 (mg KOH/g)	29.6
	二重結合含量 (mmol/kg)	6
	25℃粘度 (mPas)	855

10

【0049】

実施例 2

触媒 A (15 ppm) を使用するポリエーテルポリオールの製造

【表 2】

誘導時間		387 分
プロポキシシ化時間		168 分
全反応時間		555 分
ポリエーテルポリオール	OH 価 (mg KOH/g)	30.1
	二重結合含量 (mmol/kg)	6
	25℃粘度 (mPas)	993

20

30

触媒を除去しなくても、ポリオール中の金属含有量は $Zn = 4 \text{ ppm}$ 、 $Co = 2 \text{ ppm}$ であった。

【0050】

実施例 3

触媒 B (25 ppm) を使用するポリエーテルポリオールの製造

【表 3】

誘導時間		371 分
プロポキシシ化時間		40 分
全反応時間		411 分
ポリエーテルポリオール	OH 価 (mg KOH/g)	30.2
	二重結合含量 (mmol/kg)	6
	25℃粘度 (mPas)	902

40

【0051】

50

実施例 4 (比較例)

触媒 C (1 5 p p m) は、上記の反応条件下において 1 4 時間の誘導時間後でさえ全く活性を示さなかった。

5 0 p p m の触媒 C を使用したとき、誘導時間は約 9 時間であった。プロポキシ化時間は 1 2 時間を超え、触媒失活が反応経過中に生じた。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 ~ 3 は、本発明の新規な D M C 触媒は、その活性が著しく高い故にポリエーテルポリオール製造において低濃度で使用でき、ポリオールから触媒の分離を不要にすることができることを示す。

本発明の好適な実施態様には、以下のものが含まれる。

〔 1 〕 a) 1 つまたはそれ以上の複金属シアン化物化合物、

b) 1 つまたはそれ以上の胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミド、および

c) 1 つまたはそれ以上の b) とは異なる有機錯体配位子

を含む複金属シアン化物 (D M C) 触媒。

〔 2 〕 d) 水および / または e) 水溶性金属塩も含む上記〔 1 〕に記載の D M C 触媒。

〔 3 〕 複金属シアン化物化合物 a) がヘキサシアノコバルト (III) 酸亜鉛である上記

〔 1 〕または〔 2 〕に記載の D M C 触媒。

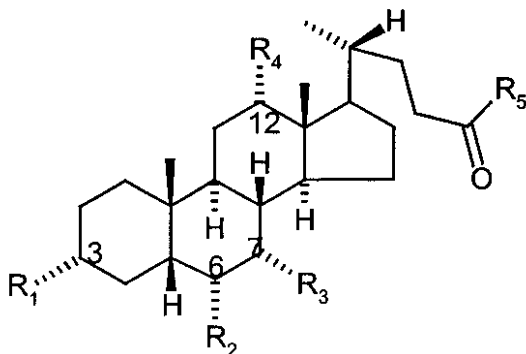
〔 4 〕 有機錯体配位子 c) が tert - ブタノールである上記〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載の D M C 触媒。

〔 5 〕 1 ~ 8 0 質量 % の胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドを含む上記

〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれかに記載の D M C 触媒。

〔 6 〕 胆汁酸が、一般式：

〔 化 1 〕



〔 式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、独立に、H または OH を表し、

R_5 は、OH、 $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ または $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ を表す。〕

で表される上記〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれかに記載の D M C 触媒。

〔 7 〕 触媒が、胆汁酸塩として、コール酸、グリココール酸、タウロコール酸、デオキシコール酸、グリコデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、グリコケノデオキシコール酸、タウロケノデオキシコール酸、リトコール酸、ヒオコール酸、ヒオデオキシコール酸若しくはこれらの混合物のナトリウム、リチウムまたはカリウム塩を含む上記〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれかに記載の D M C 触媒。

〔 8 〕 i)) 金属塩と金属シアン化物塩、

) 胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドとは異なる有機錯体配位子、および

) 胆汁酸またはそれらの塩、エステル若しくはアミドとを水溶液中で反応させ、

10

20

30

40

50

- i i) 工程 i) で得られた触媒を単離、洗浄および乾燥する工程を含んでなる上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の D M C 触媒の製造方法。
- 〔 9 〕 上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の D M C 触媒の 1 つまたはそれ以上の存在下で、アルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物とを重付加させることからなるポリエーテルポリオールの製造方法。
- 〔 1 0 〕 上記〔 9 〕に記載の方法により得られるポリエーテルポリオール。
- 〔 1 1 〕 アルキレンオキシドと活性水素原子含有出発化合物とを重付加させることによってポリエーテルポリオールを製造するための 1 つまたはそれ以上の上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の D M C 触媒の使用。

フロントページの続き

- (72)発明者 イェルク・ホフマン
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 2 9 クレーフェルト、オルデンプルガー・ヴェーク 1 0 番
- (72)発明者 ピーター・オームス
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、デルパーホフシュトラッセ 1 6 番
- (72)発明者 ブラモト・グプタ
ドイツ連邦共和国デー - 5 0 1 8 1 ベットブルク、ランゲマルクシュトラッセ 2 7 番
- (72)発明者 ヴァルター・シェーファー
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、イン・デン・ヴァイデン 2 5 番
- (72)発明者 ヨーン・ローレンツ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン、ヴィンターベルク 2 0 番

審査官 佐藤 のぞみ

- (56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 3 6 1 7 8 (J P , A)
国際公開第 9 8 / 0 1 6 3 1 0 (W O , A 1)
国際公開第 9 7 / 0 4 0 0 8 6 (W O , A 1)
特開平 0 9 - 0 5 9 3 7 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 0 4 7 4 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 65/00-65/48