

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5386498号
(P5386498)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

C08G 65/34 (2006.01)

F 1

C08G 65/34

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-532282 (P2010-532282)
 (86) (22) 出願日 平成20年10月31日 (2008.10.31)
 (65) 公表番号 特表2011-503262 (P2011-503262A)
 (43) 公表日 平成23年1月27日 (2011.1.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/082010
 (87) 國際公開番号 WO2009/059148
 (87) 國際公開日 平成21年5月7日 (2009.5.7)
 審査請求日 平成23年10月25日 (2011.10.25)
 (31) 優先権主張番号 60/984,437
 (32) 優先日 平成19年11月1日 (2007.11.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100140132
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (1) 1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、C₄~C₁₂の直鎖ジオールおよびC₃~C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて生成させる工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも0.08質量%より上の濃度で維持する工程と
10
を含み；

それによって反応生成物を生成させ、ここで該反応生成物が1モル当たり少なくとも250グラムのMnを有する、
少なくとも1つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法。

【請求項 2】

(a) (1) 1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、C₄~C₁₂の直鎖ジオールおよびC₃~C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)20

) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて反応時間にわたって生成させる工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも 0.08 質量%より上の濃度で維持する工程と；

(c) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも 2 ~ 70 高い状態で 120 ~ 250 の温度で行なわれる工程と
を含み；

それによって反応生成物を生成させ、そしてここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも 250 グラムの Mn を有する、10

少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法。

【請求項 3】

(a) (1) 1,3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1,3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体、(2) 任意選択で、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂ の直鎖ジオールおよび C₃ ~ C₁₂ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 つのコモノマージオール；および(3) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて生成させる工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも 0.08 質量%より上の濃度で維持し、それによって反応生成物を生成させ、そしてここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも 250 グラムの Mn を有する工程と；20

(c) 少なくとも 1 つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを(b)の反応生成物から回収する工程と
を含む、少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの製造方法。

【請求項 4】

(a) (1) 1,3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1,3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体、(2) 任意選択で、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂ の直鎖ジオールおよび C₃ ~ C₁₂ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 つのコモノマージオール；および(3) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて反応時間にわたって生成させる工程と；30

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも 0.08 質量%より上の濃度で維持する工程と；

(c) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも 2 ~ 70 高い状態で 120 ~ 250 の温度で行なわれ；それによって反応生成物を生成させ、ここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも 250 グラムの Mn を有する工程と；

(d) 少なくとも 1 つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを(c)の反応生成物から回収する工程と40

を含む、少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、その出願が参照により本明細書に援用される、2007年11月1日出願の米国仮特許出願第60/984437号明細書の優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリトリメチレンエーテルグリコールは、任意選択的にコモノマージオールの存在下に、1,3-プロパンジオールの酸触媒重縮合によって製造することができる。酸触媒作用を用いるポリトリメチレンエーテルグリコールの標準的な製造方法は、特許文献1、2および3に記載されている。

【0004】

1,3-プロパンジオールの重縮合によって製造されるポリトリメチレンエーテルグリコールポリマーは、織物繊維用途などの、多くの最終用途向けにそれらを不適当にする、品質問題、特にハイカラーを持ち得る。ポリマーの色は歴史的に、原材料品質と、触媒濃度および反応温度などの、重合プロセス条件とに主として依存している。ローカラーを有するより高い分子量（すなわち、約250g/molより大きい）ポリトリメチレンエーテルグリコールを製造する試みは一般に成功しなかったか、または穏和な反応条件下に長い反応時間を必要としたかのどちらかであった。

【0005】

特許文献4は、酸および塩基の両方からなる触媒を使用する脱水縮合反応による、色が減少したポリエーテルポリオールの製造方法を開示している。塩基の添加は、反応混合物からポリマーを分離するコストだけでなく、ポリマーを合成するコストも増大させ得る。

【0006】

色を減らそうとする幾つかの最近の試みは、反応後処理の使用を含むものであった。例えば、特許文献5は、吸着法によるポリトリメチレンエーテルグリコールからのカラー・ボディの除去方法を開示しており、特許文献6は、水素化による色低減方法を開示している。これらの反応後方法は、時間がかかり、追加のプロセス設備および化学薬品を必要とし、それ故高くつく。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,720,459号明細書

30

【特許文献2】米国特許第3,326,985号明細書

【特許文献3】米国特許第2,520,733号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2005/0272911号明細書

【特許文献5】米国特許第7,009,082号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2004/0225163号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの改良された製造方法であって、生成物ポリマーが少なくとも約250g/molより上の平均分子量を有し、かつ、減少した色を示す方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

(a) (1) 1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体、(2)任意選択的に、エタンジオール、C₄~C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃~C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオール；ならびに(3)少なくとも1種の重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物が、前記反応工程が進行する時に生成する工程と；

50

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する時に反応混合物の重量に対して少なくとも約 0 . 0 8 重量%より上の濃度に維持する工程と
を含み；

それによって反応生成物が生成し、ここで、前記反応生成物が 1 モル当たり少なくとも約 2 5 0 グラムの M n を有する、
少なくとも 1 種のポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明はまた、

(a) (1) 1 , 3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1 , 3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカンジオール反応体、(2) 任意選択的に、エタンジオール、C 4 ~ C 12 の直鎖ジオール、および C 3 ~ C 12 の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のコモノマージオール；ならびに(3) 少なくとも 1 種の重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物が、前記反応工程が進行する時に反応時間にわたって生成する工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する時に反応混合物の重量に対して少なくとも約 0 . 0 8 重量%より上の濃度に維持する工程と；

(c) 反応混合物の温度を前記反応時間にわたって制御する工程であって、前記制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半中の平均温度よりも約 2 ~ 約 7 0 高い状態で約 1 2 0 ~ 約 2 5 0 の温度で実施される工程と
を含み；

それによって反応生成物が生成し、ここで、前記反応生成物が 1 モル当たり少なくとも約 2 5 0 グラムの M n を有する、
少なくとも 1 種のポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

少なくとも 1 種の重縮合触媒は任意の酸触媒であることができる。より具体的な実施形態では、少なくとも 1 種の重縮合触媒は、無機酸、フルオロアルキルスルホン酸を含む有機スルホン酸、金属塩、ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理アルミナ、ヘテロポリ酸、ジルコニア、チタニア、アルミナおよび／またはシリカに担持されたヘテロポリ酸、ならびにイオン交換系の固体酸触媒からなる群から選択される。

【 0 0 1 2 】

反応生成物は、減少した末端不飽和および減少した色を示すことができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【図 1】ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを製造するための重合反応中に用いることができる「高温 - 低温プロフィール」の 4 つの例を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

本発明は、ポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの製造方法を提供する。

【 0 0 1 5 】

定義

本開示で多数の用語および省略形が用いられる。以下の定義が提供される。

【 0 0 1 6 】

「反応時間」とは、反応前に反応混合物を加熱するための時間と反応後に反応混合物を冷却するために必要とされる時間とを含まない所望の分子量を達成するために反応を実施するのに必要とされる時間を意味する。

【 0 0 1 7 】

「温度範囲」とは、反応にわたって用いられる最低温度と最高温度との間の間隔を意味

10

20

30

40

50

する。

【0018】

「高温 - 低温プロフィール」または「高温 - 低温ランプ」とは、反応時間の後半中の平均温度よりも高い反応時間の前半（「前半」は「第1部」に変更される）中の平均温度で特徴付けられる、時間にわたる反応温度の関数を意味する。 t_1 から t_2 までの期間内の平均温度 ($T_{\text{平均}}$) は、温度 $T(t)$ の算術平均、すなわち

T が反応温度を、 t が反応時間を示して

【数1】

$$T_{\text{平均}} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} T(t) dt$$

10

として定義される。

【0019】

高温 - 低温プロフィールは、段階的にまたは連続的にどちらかで温度を下げるによって実施することができる。段階的に実施される場合、反応は温度の1段階変化または多段階変化で実施することができ、ここで、各個々の段階についての時間は任意の他の段階とは無関係であり、温度が段階間で降下する速度は各段階について変わることができる。高温 - 低温プロフィールの一例として、反応を初期に 170 で4時間実施し、次に温度を追加の8時間 160 に下げることができる。高温 - 低温プロフィールの追加の例は、図1のプロット I ~ IV に例示され、ここで、温度は、一段階変化を含むプロセスについては $T_1 \sim T_2$ 、二段階変化を含むプロセスについては $T_1 \sim T_3$ 、多段階または連続変化については $T_{\text{初期}} (T_i) \sim T_{\text{終わり}} (T_e)$ と表される。

20

【0020】

「酸触媒」とは、エーテルへのアルコールの縮合反応を促進する酸を意味する。

【0021】

「均一酸触媒」または「均一触媒」とは、同じ相に反応体と一緒に分子的に分散される触媒を意味する。

【0022】

「不均一酸触媒」または「不均一触媒」とは、固体などの、別個の第2相中に存在する触媒を意味する。

30

【0023】

「重縮合反応」とは、少なくとも1種の重縮合触媒が使用される本発明の態様に従って実施される反応を意味する。

【0024】

「分子量」または「Mn」とは、1モル当たりのグラム単位で典型的には報告される、数平均分子量、すなわち、サンプル中のポリマー分子の総数で割られた、サンプル中のポリマー分子全ての総重量を意味する。

【0025】

用語「不飽和末端基」または「末端不飽和」または「不飽和」とは、ポリマー分子中の末端炭素 - 炭素二重結合 ($C=C$) の存在を意味する。

40

【0026】

「色」とは、およそ 400 ~ 800 nm の波長を用いる、可視光の範囲で分光比色計または分光光度計を用いることによって、および純水との比較によって定量化することができる可視色の存在を意味する。

【0027】

「重合度」とは、重合反応における時間 t での平均ポリマー鎖中のモノマー単位の数を意味する。

【0028】

本発明は、

50

(a) (1) 1, 3 - プロパンジオールおよび2 ~ 6の重合度を有する1, 3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体、(2)任意選択的に、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃ ~ C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオール；ならびに(3)少なくとも1種の重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物が、前記反応工程が進行する時に生成する工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する時に反応混合物の重量に対して少なくとも約0.08重量%より上の濃度に維持する工程と
を含み；

それによって反応生成物が生成し、ここで、前記反応生成物が1モル当たり少なくとも約250グラムのMnを有する、

少なくとも1種のポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法を提供する。

【0029】

少なくとも1種のアルカンジオールと少なくとも1種の重縮合触媒との反応工程は、時間とともに、ポリトリメチレンエーテルグリコールの少なくとも1種のホモポリマーの形成につながる。前記反応工程がコモノマージオールの存在下に実施されるとき、ポリトリメチレンエーテルグリコールの少なくとも1種のコポリマーが形成される。ポリマー形成に加えて、水がこれらの重縮合反応で生成する。当業者に公知であるように、反応物中の水の量が増加する時に、水は最終的には反応速度の望ましくない低下につながる。典型的には、それ故、水は、それが生成した時に反応物から除去されてきた；例えば、反応水が蒸留によって除去されている米国特許第6,977,291号明細書、実施例1（欄9、行1 ~ 20）を参照されたい。

【0030】

対照的に、本発明では、反応工程が進行する時に、水濃度は、反応混合物の重量に対して少なくとも約0.08重量%より上に維持される。一態様では、水は、反応混合物の重量に対して約0.08重量% ~ 約2.0重量%に維持される。別の態様では、水は約0.08% ~ 約0.5%に維持される。さらに別の態様では、水は約0.1% ~ 約0.3%に維持される。用語「反応工程が進行する時に反応混合物中の水を維持すること」を用いて、反応が進行する時に、水は一態様では生成し、別の態様では失われることを意味する。初期に、水は、反応混合物の重量に対して0.08重量%を超える濃度で生成し、水が失われる時に、水濃度は、反応混合物の重量に対して少なくとも約0.08重量%より上の濃度に維持される。

【0031】

「反応混合物」は、前記反応工程が進行する時に生成する混合物である。少なくとも1種の重縮合触媒の存在下に、前記反応工程が進行する時に少なくとも1種のアルカンジオール反応体、および任意選択的に少なくとも1種のコモノマージオールは、少なくとも1種のポリトリメチレンエーテルグリコール、またはそのコポリマーを含む反応生成物に変換され、前記反応生成物は、前記反応工程の終わりに少なくとも約250g / モルより上のMnを有する。加えて、前記反応工程が起こる時に水が形成される。従って、反応混合物は、このプロセスの任意の時点で観察されるであろう混合物であり、未反応アルカンジオール、未反応の任意選択のコモノマージオール、少なくとも1種の重縮合触媒、形成された少なくとも1種のポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマー、および水を含むであろう。水は、少なくとも0.08%より上の濃度を維持するために反応物に添加された水だけでなく、反応中に形成された水を含むことができる。

【0032】

反応混合物中の水濃度は、例えば、反応混合物のサンプルを抜き出し、Karl Friescher（カールフリッシャー）水（水分）分析によってサンプルを分析することによって測定することができる。反応混合物中の水濃度は、ポリマーの分子量、反応温度およびスパージガス（例えば、N₂）が反応物に加えられる速度などの多くの要因によって影響

10

20

30

40

50

を受ける。反応混合物中の水濃度は、水を反応混合物に添加することによってまたは温度などの反応条件をコントロールすることによって制御することができる。あるいはまた、重合反応は水を生成するので、スパージガス速度の調節は、水濃度が制御されるのを可能にする可能性がある。例えば、水濃度が上げられる必要がある場合、スパージ速度を下げるかまたはスパージガスを止めると、反応器からの水蒸気の発生が低下し、反応混合物中の水濃度を上げるかまたは維持するであろう。同様に、スパージガス速度を上げると、反応混合物の水濃度は低下するであろう。

【0033】

本発明の一態様では、アルカンジオール反応体は、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体、1, 3 - プロパンジオールの三量体、およびそれらの混合物からなる群から選択される。別の態様では、アルカンジオール反応体は、1, 3 - プロパンジオールまたは、少なくとも90重量%の1, 3 - プロパンジオールを含む、1, 3 - プロパンジオールとそのオリゴマーとの混合物である。さらに別の態様では、アルカンジオール反応体は1, 3 - プロパンジオールである。

【0034】

一態様では、少なくとも1種のコモノマージオールは、1, 2 - エタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 7 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、および1, 12 - ドデカンジオールからなる群から選択される。より具体的な態様では、コモノマージオールは1, 2 - エタンジオールである。コモノマージオールは、反応混合物の重量に対して約50重量%以下を占めることができる。

【0035】

広範な一態様では、本発明の方法は、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体、1, 3 - プロパンジオールの三量体、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体と、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃ ~ C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオールとを使用して実施することができる。より具体的な実施形態では、本発明の方法は、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体、1, 3 - プロパンジオールの三量体、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体と、1, 2 - エタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 7 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、および1, 12 - ドデカンジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオールとを使用して実施することができる。さらにより具体的な態様では、本方法は、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体、1, 3 - プロパンジオールの三量体、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体と、1, 2 - エタンジオールとを使用して実施することができる。さらにより具体的な態様では、少なくとも1種のアルカンジオール反応体は1, 3 - プロパンジオールであり、少なくとも1種のコモノマージオールは1, 2 - エタンジオールである。

【0036】

熱安定剤、ブチル化ヒドロキシルトルエンなどの酸化防止剤、および着色材もまた、必要ならば反応混合物にまたは最終ポリマーに添加されてもよい。

【0037】

重縮合反応は、窒素またはアルゴンなどの、不活性雰囲気下に実施されてもよい。別の態様では、重縮合反応は、1気圧未満の圧力で実施され；追加の態様では反応は、50kPa未満または25kPa未満の圧力で実施される。

【0038】

少なくとも1種の重縮合触媒は任意の酸触媒であることができる。少なくとも1種の重縮合触媒は好ましくは、ルイス(Lewis)酸、ブレンステッド(Bronsted)

10

20

30

40

50

酸、超酸、およびそれらの混合物からなる群から選択される。好適な重縮合触媒には、均一および不均一触媒の両方が含まれる。一態様では、好適な重縮合触媒は、無機酸、フルオロアルキルスルホン酸を含む有機スルホン酸、ヘテロポリ酸および金属塩からなる群から選択される。さらに具体的な態様では、触媒は、硫酸、ヨウ化水素酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、リンタングステン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リンモリブデン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフラート、イットリウムトリフラート、イッテルビウムトリフラート、ネオジムトリフラート、ランタントリフラート、スカンジウムトリフラート、およびジルコニウムトリフラートからなる群から選択される均一触媒である。均一触媒はまた、形態La(1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)₃、La(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Sc(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Ac(1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)₃、Ac(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Yb(1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)₃およびYb(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃の希土類酸、ならびに「Super acids(超酸)」(John Wiley & Sons、NY、1985年)にG.A.Olah、G.K.Surya Prakash and J.Sommerによって記載されているような、SbF₅-HF(マジック酸)およびフルオロ硫酸と五塩化アンチモンとの混合物を含むことができる。
10
20

【0039】

少なくとも1種の重縮合触媒はまた、ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理アルミナ、ヘテロポリ酸ならびにジルコニア、チタニア、アルミナおよび/またはシリカに担持されたヘテロポリ酸、ならびにAmberlyst(登録商標)15またはパーフッ素化イオン交換ポリマーなどのイオン交換系の固体酸触媒からなる群から選択される不均一触媒であることもできる。

【0040】

ペンダントスルホン酸基およびペンダントカルボン酸基を含有するパーフッ素化イオン交換ポリマー(PFIEP)は周知の化合物である。例えば、Walkerら、Chemtech、1987年7月、438-441ページ、およびその中の参考文献、J.D.Weaverら、Catalysis Today、14(1992)、195-210ページならびにペンダントスルホン酸基を含有するPFIEPの説明についての米国特許第5,094,995号明細書、列2、行57~列10、行10を参照されたい。ペンダントカルボン酸基を含有するパーフッ素化イオン交換ポリマー(PFIEP)は、米国特許第3,506,635号明細書、列2、行48~列8、行38に記載されている。PFIEPは、実質的にフッ素化されている側鎖がそれに結合した実質的にフッ素化された炭素鎖を含む構造を有する。加えて、これらのポリマーは、スルホン酸基もしくはスルホン酸基の誘導体、カルボン酸基もしくはカルボン酸基の誘導体および/またはこれらの基の混合物を含有する。例えば、第1フッ素化ビニルモノマーとペンダント陽イオン交換基またはペンダント陽イオン交換基前駆体、例えば、その後スルホン酸基に加水分解することができるフッ化スルホニル基(SO₂F)を有する第2フッ素化ビニルモノマーとのコポリマーを使用することができる。可能な第1モノマーには、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物が含まれる。可能な第2モノマーには、ペンダント陽イオン交換基もしくは前駆体基付きの様々なフッ素化ビニルエーテルが含まれる。好ましくは、ポリマーは、約500~20,000、最も好ましくは800~2000の当量を与えるのに十分な数の酸基を含有する。本発明に使用するためのパーフッ素化ポリマーの代表は、「NAFION(登録商標)」PFIEP(E.I.du Pont de Nemours a
30
40
50

nd Company から商業的に入手可能な)、ならびに米国特許第3,282,875号明細書、列1、行17～列9、行70；同第4,329,435号明細書、列5、行29～38；同第4,330,654号明細書、列4、行55～列8、行53；同第4,358,545号明細書、列5、行18～54；同第4,610,762号明細書、列3、行25～列4、行28；および同第4,433,082号明細書、列2、行53～列8、行25に開示されている、ポリマー、またはポリマーの誘導体である。より好ましくはポリマーは、パーフルオロカーボン主鎖と式-O-CF₂-CF(CF₃)-OCF₂-CF₂SO₃X(式中、XはH、アルカリ金属またはNH₄である)で表されるペンドント基とを含む。このタイプのポリマーは、米国特許第3,282,875号明細書に開示されている。

10

【0041】

好適な不均一触媒はまた、米国特許第5,824,622号明細書、列3、行22～列7、行65および列13、行61～列18、行17に記載されているように金属酸化物の網状構造、シリカの網状構造または金属酸化物とシリカとの網状構造内に封入された、かつ、網状構造の全体にわたって高度に分散されたペンドントスルホン酸基および/またはペンドントカルボン酸基を含有するPFIEPを含む多孔性PFIEPマイクロコンポジットを含む。

【0042】

好ましい一態様では、少なくとも1種の重縮合触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換ポリマーからなる群から選択される。

20

【0043】

重縮合触媒の使用量は、初期反応混合物の重量に対して約0.01重量パーセント～約5.0重量パーセントである。一態様では重縮合触媒の使用量は、約0.02重量パーセント～約1.0重量パーセントである。さらに別の態様では、重縮合触媒の使用量は、約0.03重量パーセント～約0.5重量パーセントである。

【0044】

一態様では、重縮合反応は約120～約250の温度で実施される。別の態様では、重縮合反応は約120～約210の温度で実施される。さらに別の態様では、重縮合反応は約140～約190の温度で実施される。一態様では、この反応工程は、1,3-プロパンジオールおよび2～6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体で、ならびにトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の重縮合触媒で約120～約250の温度で実施され、ここで、少なくとも1種の重縮合触媒は反応混合物の重量に対して約0.01重量パーセント～約5.0重量パーセントで加えられる。別の態様では、この反応工程は、1,3-プロパンジオールおよび2～6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体、エタンジオール、C₄～C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃～C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオールで、ならびにトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の重縮合触媒で約120～約250の温度で実施され、ここで、少なくとも1種の重縮合触媒は反応混合物の重量に対して約0.01重量パーセント～約5.0重量パーセントで加えられる。

30

40

【0045】

反応時間は、反応体、反応条件および反応器などの、多くの要因に依存するであろう。

50

当業者は、所望の分子量を有する反応生成物の高収率を達成するために反応時間を調節することを知っているであろう。

【0046】

反応混合物中の水濃度を少なくとも約0.08%より上に維持することによって、ASTM標準D-1209を用いるAPHA色の測定などの任意の好適な手段によって測定されるような反応生成物の色は、水を除去しながら反応を実施することによって観察されるものに対して減らすことができる。一態様では、反応生成物のAPHA色値は約100以下である。別の態様では、APHA色値は約50以下である。さらに別の態様では、APHA色値は約25以下である。

【0047】

一態様では、反応生成物の分子量(Mn)は少なくとも約1000g/molである。別の態様では、反応生成物のMnは少なくとも約2000g/molである。

【0048】

一態様では、この反応工程は、1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体で、ならびにトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の重縮合触媒で約120~約250の温度で実施され、ここで、少なくとも1種の重縮合触媒は、反応混合物の重量に対して約0.01重量パーセント~約5.0重量パーセントで加えられ、反応生成物は約100以下、好ましくは約50以下、より好ましくは約25以下のAPHA色値を有する。別の態様では、この反応工程は、1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体、エタンジオール、C₄~C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃~C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオールで、ならびにトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の重縮合触媒で約120~約250の温度で実施され、ここで、少なくとも1種の重縮合触媒は、反応混合物の重量に対して約0.01重量パーセント~約5.0重量パーセントで加えられ、反応生成物は約100以下、好ましくは約50以下、より好ましくは約25以下のAPHA色値を有する。

【0049】

一態様では、本発明の重縮合反応は、「高温-低温プロフィール」を使用して実施することができる。従って、一態様では、

(a) (1) 1,3-プロパンジオールおよび2~6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1種のアルカンジオール反応体、(2) 任意選択的に、エタンジオール、C₄~C₁₂の直鎖ジオール、およびC₃~C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマージオール；ならびに(3) 少なくとも1種の重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物が、前記反応工程が進行する時に反応時間にわたって生成する工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する時に反応混合物の重量に対して少なくとも約0.08重量%より上の濃度に維持する工程と；

(c) 反応混合物の温度を前記反応時間にわたって制御する工程であって、前記制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半中の平均温度よりも約2~約70高い状態で約120~約250の温度で実施される工程とを含み；

それによって反応生成物が生成し、ここで、前記反応生成物が1モル当たり少なくとも約250グラムのMnを有する、

10

20

30

40

50

少なくとも 1 種のポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法が提供される。

【 0 0 5 0 】

一態様では、反応生成物の末端不飽和は、「高温 - 低温プロフィール」が使用されるときに減少する。一態様では、反応生成物の末端不飽和は約 25 ミリ当量 / kg 以下である。より特有の態様では、反応生成物の末端不飽和は約 15 ミリ当量 / kg 以下である。さらにより特有の態様では、反応生成物の末端不飽和は約 10 ミリ当量 / kg 以下である。

【 0 0 5 1 】

一態様では、反応生成物は約 100 A P H A 単位以下の色を有する。より特有の態様では、反応生成物は約 50 A P H A 単位以下の色を有する。さらにより特有の態様では、反応生成物は約 25 A P H A 単位以下の色を有する。一態様では、反応生成物の末端不飽和は約 25 ミリ当量 / kg 以下であり、かつ、反応生成物の色は約 100 A P H A 単位以下である。10

【 0 0 5 2 】

一態様では、重縮合反応は、反応の前半における平均温度が反応の後半におけるよりも 2 ~ 50 高い状態で約 120 ~ 約 210 の温度で「高温 - 低温プロフィール」を使用して実施される。

【 0 0 5 3 】

より特有の態様では、重縮合反応は、反応の前半における平均温度が反応の後半におけるよりも 2 ~ 30 高い状態で約 140 ~ 約 190 の温度で「高温 - 低温プロフィール」を使用して実施される。20

【 0 0 5 4 】

「高温 - 低温プロフィール」を使用して実施される重縮合反応は、上記の重縮合触媒のいずれかで行うことができる。

【 0 0 5 5 】

一態様では、「高温 - 低温プロフィール」を使用して製造された反応生成物は、少なくとも約 1000 g / モルの Mn を有する。別の態様では、「高温 - 低温プロフィール」を使用して製造された反応生成物は、少なくとも約 2000 g / モルの Mn を有する。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法は反応器構造によって制限されないが、ポリトリメチレンエーテルグリコールの成功製造方法は、所望の時間内にならびに最終使用用途向けの平均分子量を達成するためのおよび生成物を最終使用用途向けに不適当にするかまたは、例えば、高度の不飽和もしくはハイカラーを有する生成物を除去するために費用のかかる手段を必要とするであろう望ましくない化学種の生成を制限するための条件下に生成物を提供するべきである。反応器構造、ならびに 1, 3 - プロパンジオール反応体の連続重縮合方法は、米国特許第 6,720,459 号明細書、列 5、行 49 ~ 列 9、行 26、および図 1 ~ 6 に記載されている。本方法は、新モノマーが反応の間に全く加えられることなく閉鎖系で実施することができる。反応はまた、反応の間に新モノマーが反応混合物に加えられるおよび / または反応生成物が反応混合物から抜き出される状態で実施することができる。後者は、連続反応プロセスを達成するために用いることができる。加えて、「高 - 低」温度プロフィールは、1 つの反応器もしくは反応器ゾーン内で、または多数の反応器もしくは反応器のゾーンで実施することができる。例えば、重縮合反応は、1 つの反応器もしくは反応器ゾーンで開始することができ、温度が「高 - 低」プロフィールを達成するために修正される（例えば、下げられる）時に、反応混合物は、異なる反応器または反応器ゾーンに移すことができる。反応器、または反応器内の反応ゾーンの数は一つには、反応器のコストおよび反応の温度プロフィールによって決定されるであろう。3040

【 0 0 5 7 】

本発明の態様のいずれかに記載されたように製造された反応生成物中の少なくとも 1 種のポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーは、抽出などの、当該技術分野で公知の方法によって回収することができる。少なくとも 1 種の重縮合触媒は回収し、その後50

の重縮合反応に再使用することができる。

【0058】

反応生成物および回収された少なくとも1種のポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーは、例えば、熱可塑性エラストマーの形成に、潤滑油として、および織物用の繊維として有用である。

【0059】

一般的な材料および方法

以下の省略形が用いられる：

核磁気共鳴はNMRと略記され；度セルシウスは°と略記され；セルシウスはCと略記され；グラムはgと略記され；キログラムはkgと略記され；ミリリットルはmLと略記され；立方センチメートルはccと略記され；リットルはLと略記され；ミリメートルはmmと略記され；センチメートルはcmと略記され；回転毎分はrpmと略記され；分はminと略記され；百万当たりの部はppmと略記され；数平均分子量はMnと略記され；比例積分微分はPIDと略記され；時間はhrと略記され；重量パーセントはwt%と略記され；反応はreactと略記され；温度はtempと略記され；ミリ当量はmeqと略記され；1モル当たりのグラムはg/molと略記され；1,3-プロパンジオールはPDOと略記され；1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸はTFESAと略記され；硫酸はSAと略記され；4-ドデシルベンゼンスルホン酸はDBSと略記される。

【0060】

ポリマー分子量(Mn)およびポリマー不飽和は、500MHz Avance DRX(登録商標)NMR分光計(Bruker(Rheinstetten,Germany))を用いるプロトン-NMRによって測定した。下の実施例で報告されるMnについての値はg/mol単位である。

【0061】

ポリマー色は、分光比色計(Type「ColorQuest」、Hunterlab(Reston,VA,USA))または分光光度計(Type「50 Conc」、Varian Inc.(Palo Alto,CA,USA))などの標準機器を用いてAPHA値(白金-コバルトシステム)としてASTM標準D-1209に従って測定した。

【0062】

化学薬品は一般に、特に明記しない限りSigma-Aldrich(St. Louis, MO)から入手した。1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸(TFESA)は、M.A.Harmerら、Green Chemistry, 2007, 9, 30-37ページに記載されているように製造した。1,3-プロパンジオールは、E.I.DuPont de Nemours and Company(Wilmington, DE)またはSigma-Aldrichのどちらかからであった。

【0063】

水濃度は、Mettler-Toledo Model DL31(Mettler-Toledo(Columbus, OH))を用いるKarl-Fischer分析によって測定した。

【0064】

30gのPDOで実施される反応のための一般反応手順：

重合反応は、100mL特注ガラスフラスコで実施した。このフラスコは、両サイドの口が20度の角度をなす改良厚肉丸底3口フラスコであった。両サイドの口の一方の代わりに、フラスコは、熱電対を収容するための内径6mmのサーマルウェルを有した。両サイドの口の他方の代わりに、フラスコは、有刺ホース連結入口付きの内径6mmのスページング管を有した。ガススページング管およびサーマルウェルの両方とも、フラスコの底部の上方5mmまで下方に伸びていた。フラスコの中央口に、長さ250mmおよび内径12.5mmのガラスカラムを取り付けた。長さ40.64cm(16インチ)のJ型熱

10

20

30

40

50

電対をカラムの外側に固定し、熱電対の先端が発熱体の2つの最下部ラップの間にあるような方法で、リボン型発熱体をおおよそ2.54 cm(1インチ)のラップ間でカラムの周りに螺旋状に巻き付けた。纖維ガラス絶縁テープを次にカラムの周りに巻き付け、カラムまたは発熱体のどれも露出させたままにしなかった。カラムの最上部に、水ジャケット付きサイドアームと真空アダプターとが付いたガラス蒸留ヘッドを取り付けた。蒸留ヘッドの出口に、15 mLの留出物受器を取り付けた。ラテックスチューブ材料を使用して二重リザーバ油バブラーを蒸留ヘッド上の真空アダプターに連結してこの系が不活性ガスで連続的にバージされることを可能にした。半球状の加熱マントルを使用してフラスコを加熱した。長さ30.48 cm(12インチ)のJ型熱電対を使用してフラスコ内容物の温度を監視した。熱電対の先端をフラスコ上のサーマルウェル中へ挿入し、それに少量の伝熱流体を添加した。2つの制御ループを使用して反応容器およびその内容物を所望の温度に加熱した。第1制御ループでは、サーマルウェル中へ挿入された30.48 cm熱電対を使用してフラスコの内容物の温度を間接的に測定した。この温度を、半球形の加熱マントルを制御する、PIDコントローラーにフィードバックした。第2制御ループでは、カラムに固定された40.64 cm熱電対を使用してカラム中の蒸気の温度を測定した。この温度を、カラムの周りに巻き付けられたリボン型発熱体を制御する、別のPIDコントローラーにフィードバックした。

【0065】

400 g ~ 800 g の PDO で実施される反応のための一般反応手順 :

重合反応は、4つの内部バッフル付きの1000 mL円筒形ガラスフラスコで実施した。フラスコの最上部表面に、Viton Oリングがぴったり合う溝で、フランジを付けた。5口のフランジ状の蓋を容器の最上部に固定した。蓋の中央口に、攪拌機ベアリングを取り付けた。攪拌を、フラスコの底部の上方2.54 cm(1インチ)まで下方に伸びるガラス攪拌シャフトで行った。この攪拌シャフトは、各セットが4つの翼を有する、2セットの翼を有した。翼の下方セットはシャフトの下部端にあり、翼の上方セットは下方セットより7.62 cm(3インチ)上方にあった。各翼は、シャフトから外側へ放射状に1.27 cm(0.5インチ)伸び、1.27 cmの垂直高さを有した。攪拌シャフトは130ワット攪拌機モーターで駆動した。水および窒素添加は、フラスコの底部の上方5.08 cm(2インチ)まで下方に伸びる6 mm ODガラス管で行った。水は、連続サイクル注射器ポンプによって供給した。水入口ラインおよび窒素入口ラインは、水 / 窒素添加ガラス管の最上部に取り付けられたT形状ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)結合体で一緒になった。ガラスサーマルウェルは、容器の底部の上方5.08 cmまで下方に伸び、その中へJ型熱電対を挿入して容器の内容物の温度を監視した。少量の伝熱流体をサーマルウェルに添加した。フラスコの両サイドの口の1つに、長さ180 mmおよびID 20 mmのガラスカラムを取り付けた。J型熱電対をカラムの外側に固定し、熱電対の先端が発熱体の2つの最下部ラップの間にあるような方法で、リボン型発熱体をおおよそ2.54 cmのラップ間でカラムの周りに螺旋状に巻き付けた。纖維ガラス絶縁テープを次にカラムの周りに巻き付け、カラムまたは発熱体のどれも露出させたままにしなかった。カラムの最上部に、コールドフィンガー凝縮器付き蒸留ヘッドを取り付けた。蒸留ヘッドの出口に、500 mLの留出物受器を取り付けた。ラテックスチューブ材料を使用して二重リザーバ油バブラーを蒸留ヘッド上の真空アダプターに連結してこの系が不活性ガスで連続的にバージされることを可能にした。円筒形加熱マントルを使用してフラスコを加熱した。2つの制御ループを使用して反応容器およびその内容物を所望の温度に加熱した。第1制御ループでは、サーマルウェル中へ挿入された熱電対を使用してフラスコの内容物の温度を間接的に測定した。この温度を、円筒形の加熱マントルを制御する、PIDコントローラーにフィードバックした。第2制御ループでは、カラムに固定された熱電対を使用してカラム中の蒸気の温度を間接的に測定した。この温度を、カラムの周りに巻き付けられたリボン型発熱体を制御する、別のPIDコントローラーにフィードバックした。

【0066】

10

20

30

40

50

1 L および 2 2 L 反応器のための一般反応手順：

機械攪拌機、ガラスフリットスパージャーが先端に付いた窒素浸漬管およびオーバーヘッド凝縮器装置を備えた 1 または 2 2 L ガラス反応器を N₂ でスパージングした。反応器に次に、1, 3 - プロパンジオールおよび所望の酸触媒を加えた。反応混合物を次に攪拌機を用いて混合し、窒素ガスを使用してスパージングして残存酸素を除去した。

【0067】

反応物を、電熱またはホットオイルシステムを用いて所望の反応温度に加熱した。反応開始時間は、熱が反応器に加えられる時として設定した。反応物が目標温度に近づくにつれて、反応からの水が反応器から生成し、凝縮器によって除去された。

【0068】

反応は、反応混合物を室温に冷却することによって終了させた。水添加が行われる反応については、反応器は、加熱が終了するときに還流するように設定した。

【0069】

比較例では、反応を上記の通り行った。反応物を乾燥窒素で絶えずスパージングして反応によって生成した水を除去した。発明実施例では、反応を上記の通りしかし 1 つの修正ありで行った。発明実施例では、水供給ポンプ付き水ラインを、窒素スパージを反応器に提供する窒素ラインに取り付けた。水ポンプを運転することによって、窒素スパージャーを通して水を反応混合物に添加することが可能であった。これは、水ポンプ速度を制御することによって反応混合物中の含水率が制御されることを可能にする。

【実施例】

【0070】

実施例 1 ~ 2 :

実施例 1 は比較例であり、水添加なしで一定温度で行った。1, 3 - プロパンジオール (800 g) を 1000 mL 円筒形フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (4.0 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 500 cc / 分で 12 時間スパージングした。均一溶液を加熱マントルで 170 に 12 時間加熱した。生成物の分子量 (Mn) は、22 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 806 の APHA 色で 1783 であった。

【0071】

実施例 2 は、水を 5 mL / 時で反応混合物に添加したことを除いては、実施例 1 に記載されたように行った。生成物の分子量 (Mn) は、23 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 239 の APHA 色で 1887 であり、水添加が生成物の色を減らすことを実証した。

【0072】

実施例 3 ~ 4 :

実施例 3 および 4 は、温度ランプを同様に使用したことを除いては、実施例 2 に記載されたように（すなわち、水添加ありで）実施した。実施例 3 については、1, 3 - プロパンジオール (800 g) を 1000 mL 円筒形フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (4.0 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 500 cc / 分で 12 時間スパージングした。反応容器を加熱し始めたときに始まって、水を 5 mL 毎時の速度で容器に添加した。均一溶液を加熱マントルで 170 に 13 時間加熱した。溶液の温度を次に 155 に 12 時間下げた。窒素スパージングおよび水添加を反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、11 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 36 の APHA 色で 2294 であった。

【0073】

実施例 4 は、実施例 3 のものと同様な条件を用いて実施した。1, 3 - プロパンジオール (800 g) を 1000 mL 円筒形フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (4.0 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 500 cc / 分で 12 時間スパージングした。反応容器を加熱し始めたときに始まって、水を 4 mL 毎時の速度で容器に添加した。均一溶液を加熱マントルで 170 に 15 時間加熱し

10

20

30

40

50

た。溶液の温度を次に 155 に 12 時間下げた。窒素スパージングおよび水添加を反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、18 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 35 の A P H A 色で 2002 であった。

【0074】

実施例 5 ~ 10 :

実施例 5 ~ 10 は、(2つの温度を用いた実施例 3 ~ 4 とは対照的に) 3つの温度を有する温度ランプを使用して実施した。実施例 5 ~ 6 は、添加水なしに実施される比較例であったが、実施例 7 ~ 10 は、添加水の存在下に実施した。

【0075】

比較例 5 については、1, 3 - プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 200 cc / 分で 12 時間スパージングした。均一溶液を次に加熱マントルで 170 に約 4 時間加熱した (3.00 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 155 に約 7 時間下げた (5.00 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 135 に 16 時間下げた。窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、9 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 128 の A P H A 色で 2967 であった。

10

【0076】

比較例 6 については、1, 3 - プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 100 cc / 分で 12 時間スパージングした。均一溶液を次に加熱マントルで 170 に約 4.5 時間加熱した (3.2 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 155 に約 6 時間下げた (5.0 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 135 に 16 時間下げた。窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、8 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 86 の A P H A 色で 2110 であった。

20

【0077】

実施例 7 については、1, 3 - プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 200 cc / 分で 12 時間スパージングした。窒素ガスを、フラスコ中へバブリングされる前に微細多孔性ガス分散管を使って水を通してバブリングさせた。均一溶液を次に加熱マントルで 170 に約 4 時間加熱した (9.50 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 155 に約 7 時間下げた (13.90 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 135 に 16 時間下げた。湿潤窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、9 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 27 の A P H A 色で 3141 であった。

30

【0078】

実施例 8 については、1, 3 - プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 200 cc / 分で 12 時間スパージングした。窒素ガスを、フラスコ中へバブリングされる前に微細多孔性ガス分散管を使って水を通してバブリングさせた。均一溶液を次に加熱マントルで 170 に約 4 時間加熱した (6.65 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 155 に約 7 時間下げた (9.80 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 140 に 6 時間下げた。湿潤窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、12 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 28 の A P H A 色で 3479 であった。

40

【0079】

実施例 9 については、1, 3 - プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 200 cc / 分で 12 時間スパージングした。窒素

50

ガスを、フラスコ中へバブリングされる前に微細多孔性ガス分散管を使って水を通してバブリングさせた。均一溶液を次に加熱マントルで 170 ℃ に約 4 時間加熱した (7.05 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 158 ℃ に約 3.75 時間下げた (9.15 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 140 ℃ に 6 時間下げた。湿潤窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、8 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 14 の A P H A 色で 1170 であった。

【0080】

実施例 10 については、1,3-プロパンジオール (30 g) を 100 mL 丸底フラスコに加えた。これに 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸 (0.15 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで 200 cc / 分で 12 時間スパージングした。窒素ガスを、フラスコ中へバブリングされる前に微細多孔性ガス分散管を使って水を通してバブリングさせた。均一溶液を次に加熱マントルで 170 ℃ に約 4 時間加熱した (6.30 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 155 ℃ に約 7 時間下げた (9.90 mL の水を集めて)。溶液の温度を次に 140 ℃ に 4 時間下げた。湿潤窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (Mn) は、12 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 20 の A P H A 色で 2139 であった。

【0081】

表 1 は、実施例 5 ~ 10 について生成物特性のまとめを提供する。

【0082】

【表 1】

10

20

表1

実施例 No.	Mn (g/モル)	不飽和末端基 (ミリ当量/kg)	A P H A 色
5(比較)	2967	9	128
6(比較)	2110	8	86
7	3141	9	27
8	3479	12	28
9	1120	8	14
10	2139	12	20

30

【0083】

実施例 11 ~ 18 :

実施例 11 ~ 18 についての反応詳細を表 2 に提供する。

【0084】

実施例 11 および 12 は 2.2 L 反応器で実施した。実施例 11 は、硫酸を触媒として使用し、反応混合物の水濃度を制御するための水添加を全く行わなかった比較例である。最終水濃度は 200 ppm であった。生成物の最終 A P H A は 116 であった。実施例 12 は、実施例 11 について記載されたように実施したが、水を 3 mL / 分の速度で反応物に添加した。水添加は、ポリオール Mn が約 434 になった後に開始した。生成物の最終 A P H A は、実施例 11 で観察されたものより著しく低い、8 であった。実施例 12 では、含水率を実験の全体にわたって測定した。水添加を開始する直前に、サンプルを採取した。このサンプルは、Mn = 434 および 1412 ppm の含水率を有した。水添加を開始した後、含水率は増加し、2600 ~ 3000 ppm に安定したままであった。

40

【0085】

実施例 13 および 14 は 1 L 反応器で上記のように実施した。実施例 13 は、T F E S A を触媒として使用し、反応混合物の水濃度を制御するための水添加を全く行わなかった比較例である。生成物の最終 A P H A は 3660 であった。反応混合物はたったの 4.5 時間後に変色し始めた。実施例 14 は、実施例 13 について記載されたように実施したが

50

、水を0.166 mL/分の速度で反応物に添加した。水添加は、実験の開始から直ちに開始した。生成物の最終APHAは、実施例11で観察されたものより有意に低い、108であった。

【0086】

実施例15は、攪拌機速度を120から200rpmに上げたことを除いては、実施例14について記載されたように行った。生成物の最終APHAは66であった。実施例14に対する色の改善は、攪拌の増加での反応混合物への水分配の改善のためであると考えられる。

【0087】

実施例16は、0.05重量%のTFESAの使用量で、200で1L反応器において行った。反応混合物の含水率は、水添加を開始する直前に2935ppmであった。水の添加は、22のAPHAを有する生成物をもたらした。この色は、反応物を31時間よりも多く加熱した後でさえも観察された。

【0088】

実施例17は、0.1重量%のTFESAの使用量で、190で1L反応器において行った。水の添加は、13のAPHAを有する生成物をもたらした。

【0089】

実施例18は、0.02重量%のTFESAの使用量で、210で1L反応器において行った。反応混合物の含水率は、水の添加を開始する直前に2872ppmであった。水の添加は、36のAPHAを有する生成物をもたらした。

【0090】

【表2】

表2

実施例No.	PDOの重量(g)	酸の重量%(2)	酸名称	攪拌機速度(rpm)	N ₂ スパージ速度(L/分)	反応温度(°C)	水添加速度(mL/分)	水添加開始時の約Mn	最低含水率(ppm)	全反応時間(hr)	生成物Mn(g/モル)	生成物不飽和(ミリ当量/kg)	生成物APHA
11	12000	0.9	SA	120	10	166	0	NA	200	25	1505	9.8	116
12	12000	0.9	SA	120	10	166	3	434	1412	24	1215	11.6	8
13	450	0.5	TFESA	120	0.4	170	0	NA	-	10.5	2865	40.0	3660(1)
14	500	0.5	TFESA	120	0.4	170	0.166	開始から	-	17.5	2168	26.6	108
15	500	0.5	TFESA	200	0.4	170	0.166	開始から	5600	24	1810	22.5	66
16	500	0.05	TFESA	200	0.4	200	0.166	285	1800	31.25	2207	76.4	21
17	500	0.1	TFESA	120	0.4	190	0.166	344		20.5	2019	38.0	13
18	500	0.02	TFESA	200	0.4	210	0.166	257	2000	23	2122	82.0	36

(1) 着色の開始は4.5時間後に観察された

(2) PDOの重量基準

【0091】

実施例19:

実施例19は、125kgの1,3-プロパンジオールおよび0.2重量%のトリフルオロメタンスルホン酸を使用して窒素下に50ガロンの邪魔板付きガラス内張り、油ジャケット付き反応器で実施した。反応物を、窒素でスパージングしながら(40~80L/分)、120rpmで攪拌しながら170に加熱した。8時間後に、水を窒素スパージ管によって10mL/分の速度で反応物に連続的に添加した。水添加は、ポリマー反応混合物中の水濃度が反応の全体にわたって1500ppmより上にとどまることを確実にした。18時間後にポリマー反応混合物のMnは300、水濃度は6100ppmであった。この時点で、反応温度を152に下げた。温度を新たな温度に下げるのにおよそ2時間を要した。実験の終わりまで反応を152に維持した。加熱ジャケットの温度を下げ、数キロの水を反応混合物に添加することによって反応を50時間でシャットダウンした。シャットダウン工程の前に、ポリマー反応混合物のMnは2800、水濃度は1600ppmであった。最終ポリマーは、Mn=2800、不飽和末端基=13ミリ当量/kgおよびAPHA=12を有した。全収量は約75kgであった。

【0092】

10

20

30

40

50

実施例 20 ~ 21 :

実施例 20 および 21 は、それぞれ、水の添加なしおよびありでの、ポリトリメチレンエーテルグリコールのコポリマーの合成を例示する。

【0093】

実施例 20 (比較例) では、1, 3 - プロパンジオール (75 モル%、629 g) と 1, 2 - エタンジオール (25 モル%、171 g) との混合物を 1000 mL 円筒形フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (4.0 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで、500 mL / 分で 12 時間スパージングした。均一溶液を加熱マントルで 170 °C に 10 時間加熱した。溶液の温度を次に 155 °C に 12 時間下げた。かき混ぜを、300 rpm で回転する攪拌シャフトで行った。反応中に生成した水を、凝縮器に通じる加熱カラムによって反応容器から除去した。窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。生成物の分子量 (M_n) は、13 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 2953 の A.P.H.A 色で 1229 g / モルであった。
10

実施例 21 では、1, 3 - プロパンジオール (75 モル%、629 g) と 1, 2 - エタンジオール (25 モル%、171 g) との混合物を 1000 mL 円筒形フラスコに加えた。これに 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (4.0 g) を加えた。フラスコの内容物を窒素ガスで、500 mL / 分で 12 時間スパージングした。均一溶液を加熱マントルで 170 °C に 12 時間加熱した。溶液の温度を次に 155 °C に 24 時間下げた。かき混ぜを、300 rpm で回転する攪拌シャフトで行った。反応中に生成した水を、凝縮器に通じる加熱カラムによって反応容器から除去した。窒素スパージングを反応の継続期間の全体にわたって続行した。液体水を、反応器内容物の加熱直後に開始する注射器ポンプを用いて 5 mL / 時の一定速度で反応器に添加し、反応の終了まで続行した。生成物の分子量 (M_n) は、11 ミリ当量 / kg の不飽和末端基および 24 の A.P.H.A 色で 1197 g / モルであった。
20

【0094】

以上、本発明を要約すると下記のとおりである。

1. (a) (1) 1, 3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1, 3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体、(2) 任意選択で、エタンジオール、 $C_4 \sim C_{12}$ の直鎖ジオールおよび $C_3 \sim C_{12}$ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 つのコモノマージオール；および (3) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて生成させる工程と；
30

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも約 0.08 質量 % より上の濃度で維持する工程とを含み；

それによって反応生成物を生成させ、ここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも約 250 グラムの M_n を有する、

少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法。

2. 水を、混合物の質量に対して約 0.08 質量 % ~ 約 2.0 質量 % で維持する、上記 1 に記載の方法。
40

3. 工程 (a) の反応生成物が約 100 またはそれより下の A.P.H.A 色を有する、上記 1 または 2 に記載の方法。

4. 反応生成物が少なくとも約 1000 g / モルの数平均分子量を有する、上記 1 に記載の方法。

5. 少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体が、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体および 1, 3 - プロパンジオールの三量体からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

6. 少なくとも 1 つのコモノマージオールが、1, 2 - エタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 6 - ヘ
50

キサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,7-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、および1,12-ドデカンジオールからなる群から選択される、上記1または5に記載の方法。

7. 少なくとも1つの重縮合触媒が、無機酸、フルオロアルキルスルホン酸を含む有機スルホン酸、金属塩、ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理アルミナ、ヘテロポリ酸、ジルコニア、チタニア、アルミナおよび/またはシリカに支持されたヘテロポリ酸、ならびにイオン交換系の固体酸触媒からなる群から選択される、上記1に記載の方法。

8. 少なくとも1つの重縮合触媒が、硫酸、ヨウ化水素酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、リンタングステン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リンモリブデン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフラート、イットリウムトリフラート、イツテルビウムトリフラート、ネオジムトリフラート、ランタントリフラート、スカンジウムトリフラート、ジルコニウムトリフラート、La(1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)₃、La(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Sc(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Ac(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Yb(1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)₃、Yb(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、SbF₅-HF、フルオロ硫酸と五塩化アンチモンとの混合物、パーフッ素化イオン交換ポリマー、およびパーフッ素化イオン交換ポリマーを含むマイクロコンポジットからなる群から選択される、上記7に記載の方法。
10

9. 少なくとも1つの重縮合触媒が、反応混合物の質量に対して約0.01質量%～約5.0質量%の濃度で使用される、上記1または8に記載の方法。

10. 不活性雰囲気下に行なわれる、上記1に記載の方法。

11. 温度が約120～約250である、上記1に記載の方法。

12. 反応工程が、1,3-プロパンジオールおよび2～6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体で、エタンジオール、C₄～C₁₂の直鎖ジオールおよびC₃～C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオールで、およびトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、硫酸およびパーフッ素化イオン交換樹脂からなる群から選択される少なくとも1つの重縮合触媒で、約120～約250の温度で行なわれ、ここで少なくとも1つの重縮合触媒が反応混合物の質量に対して約0.01質量%～約5.0質量%で加えられ、そしてここで反応生成物が約100またはそれより下のAPHA色値を有する、上記1に記載の方法。
30

13. (a) (1) 1,3-プロパンジオールおよび2～6の重合度を有する1,3-プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも1つのアルカンジオール反応体、(2)任意選択で、エタンジオール、C₄～C₁₂の直鎖ジオールおよびC₃～C₁₂の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマージオール；および(3)少なくとも1つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて反応時間にわたって生成させる工程と；
40

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも約0.08質量%より上の濃度で維持する工程と；

(c) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約2～約70高い状態で約120～約250の温度で行なわれる工程と
を含み；

それによって反応生成物を生成させ、そしてここで該反応生成物が1モル当たり少なく

とも約 250 グラムの Mn を有する、

少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを含む反応生成物の製造方法。

14. 少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体が、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオールの二量体および 1, 3 - プロパンジオールの三量体から選択され、そしてここで少なくとも 1 つのコモノマージオールが、1, 2 - エタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 7 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、および 1, 12 - ドデカンジオールからなる群から選択される、上記 13 に記載の方法。
10

15. 制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半におけるよりも 2 ~ 約 50 高い状態で約 120 ~ 約 210 の温度で行なわれる、上記 13 に記載の方法。

16. 少なくとも 1 つの重縮合触媒が、無機酸、フルオロアルキルスルホン酸を含む有機スルホン酸、金属塩、ゼオライト、フッ素化アルミナ、酸処理アルミナ、ヘテロポリ酸、ジルコニア、チタニア、アルミナおよび / またはシリカに担持されたヘテロポリ酸、ならびにイオン交換系の固体酸触媒からなる群から選択される、上記 13 に記載の方法。

17. 少なくとも 1 つの重縮合触媒が、硫酸、ヨウ化水素酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、リンタンゲステン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リンモリブデン酸、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロパンスルホン酸、ビスマストリフラート、イットリウムトリフラート、イッテルビウムトリフラート、ネオジムトリフラート、ランタントリフラート、スカンジウムトリフラート、ジルコニウムトリフラート、La (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート)₃、La (1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Sc (1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロブタンスルホネート)₃、Sc (1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロエタンスルホネート)₃、Ac (1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、Yb (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート)₃、Yb (1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート)₃、SbF₅ - HF、フルオロ硫酸と五塩化アンチモンとの混合物、パーフッ素化イオン交換ポリマー、およびパーフッ素化イオンイオン交換ポリマーを含むマイクロコンポジットからなる群から選択される、上記 16 に記載の方法。
20

18. 少なくとも 1 つの重縮合触媒が、初期反応混合物の質量に対して約 0.01 質量 % ~ 約 5.0 質量 % の濃度で使用される、上記 13 に記載の方法。

19. 反応生成物の不飽和が約 25 ミリ当量 / kg より低いかまたはそれに等しい、上記 13 に記載の方法。

20. 反応生成物の数平均分子量が少なくとも約 1000 g / モルである、上記 13 に記載の方法。

21. 反応生成物が約 100 APHA 単位より低いかまたはそれに等しい色を有する、上記 13 に記載の方法。
40

22. (a) (1) 1, 3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1, 3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体、(2) 任意選択で、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂ の直鎖ジオールおよび C₃ ~ C₁₂ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 つのコモノマージオール；および (3) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて生成させる工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも約 0.08 質量 % より上の濃度で維持し、それによって反応生成物を生成させ、そしてここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも約 250 グラムの Mn を有する工程と；
50

(c) 少なくとも 1 つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを (b) の反応生成物から回収する工程と
を含む、少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーの製造方法。

23. (a) (1) 1, 3 - プロパンジオールおよび 2 ~ 6 の重合度を有する 1, 3 - プロパンジオールのオリゴマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのアルカンジオール反応体、(2) 任意選択で、エタンジオール、C₄ ~ C₁₂ の直鎖ジオールおよび C₃ ~ C₁₂ の分岐ジオールからなる群から選択される少なくとも 1 つのコモノマージオール；および (3) 少なくとも 1 つの重縮合触媒を反応させる工程であって、それによって水を含む反応混合物を、該反応工程が進行するにつれて反応時間にわたって生成させる工程と；

(b) 反応混合物中の水を、反応工程が進行する間反応混合物の質量に対して少なくとも約 0.08 質量 % より上の濃度で維持する工程と；

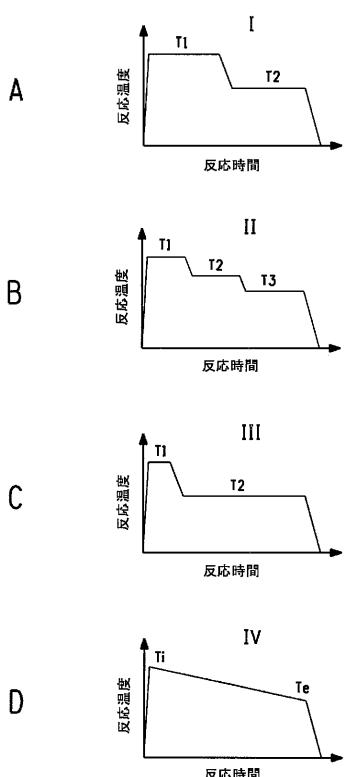
(c) 反応混合物の温度を上記反応時間にわたって制御する工程であって、ここで該制御が、反応時間の前半における平均温度が反応時間の後半の平均温度よりも約 2 ~ 約 70 高い状態で約 120 ~ 約 250 の温度で行なわれ；それによって反応生成物を生成させ、ここで該反応生成物が 1 モル当たり少なくとも約 250 グラムの M_n を有する工程と；

(d) 少なくとも 1 つのポリトリメチレングリコールまたはそのコポリマーを (c) の反応生成物から回収する工程と
を含む、少なくとも 1 つのポリトリメチレンエーテルグリコールまたはそのコポリマーを
含む反応生成物の製造方法。

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 マーク・アンドリュー・ハーマー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19350.ランデンバーグ.サウサンプトンパリスロード5
(72)発明者 スコット・クリストファー・ジャクソン
アメリカ合衆国デラウェア州19803.ウィルミントン.キルバーンロード700
(72)発明者 クリストファー・ホフマン
アメリカ合衆国デラウェア州19811.ニューアーク.アザリアロード1
(72)発明者 ルパート・スペンス
カナダ国オンタリオ州K7M 4G3.キングストン.ウェルボーンアベニュー200
(72)発明者 エドワード・アール・マーフィー¹
アメリカ合衆国デラウェア州19810.ウィルミントン.ナーマンズロード3120

審査官 大木 みのり

(56)参考文献 特表2003-517071(JP,A)
特表2003-517082(JP,A)
国際公開第2006/009857(WO,A1)
特開2006-342344(JP,A)
特開2006-089716(JP,A)
特開2004-352713(JP,A)
特表2008-503486(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04