

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4912602号  
(P4912602)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年1月27日(2012.1.27)

(51) Int.Cl. F1  
C08G 65/10 (2006.01) C08G 65/10

請求項の数 4 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-78816 (P2005-78816)	(73) 特許権者	503349707
(22) 出願日	平成17年3月18日 (2005. 3. 18)		バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ライアビリティ・カンパニー
(65) 公開番号	特開2005-272838 (P2005-272838A)		Bayer Material Science LLC
(43) 公開日	平成17年10月6日 (2005. 10. 6)		アメリカ合衆国15205-9741ペンシルベニア州ピッツバーグ、バイエル・ロード100番
審査請求日	平成20年2月15日 (2008. 2. 15)		
(31) 優先権主張番号	10/804894	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成16年3月19日 (2004. 3. 19)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107180
			弁理士 玄番 佐奈恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 DMC触媒法において、開始剤フィードストリームの酸性化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

開始剤をポリオキシアルキル化する方法であって、  
複金属シアニド(DMC)触媒の存在下、オキシアルキル化反応器内にオキシアルキル化条件を設けること、

無機プロトン酸及び有機酸の少なくとも一を用いて酸性にされている低分子量開始剤と少なくとも一のアルキレンオキサイドを反応器内に連続的に入れること、ここで、低分子量開始剤の重量を基準として、酸は、100ppmより多く含まれており、低分子量開始剤は、グリセリン、ジグリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース及びそれらの混合物から成る群から選択される、及び

250Da~700Daの数平均分子量を有するオキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル生成物を回収すること  
を含んで成る方法。

【請求項2】

反応器は、連続反応器である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

少なくとも一のアルキレンオキサイドと低分子量開始剤を連続的に入れる工程は、多点で添加することを含む請求項2に記載の方法。

【請求項4】

連続反応器は、管状反応器及び逆混合反応器から成る群から選択される請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、触媒に関し、より特には、連続的（又は連続）開始剤添加（continuous addition of starter : C A O S）ポリエーテルポリオール製造方法において開始剤フィードストリームを酸性化して、複金属シアニド（D M C : double metal cyanide）触媒の活性を向上することに関する。

【背景技術】

【0002】

塩基性触媒によるオキシアルキル化を用いて、長年、ポリオキシアルキレンポリオールが製造されてきた。その方法では、適する水素低分子量スター分子、例えば、プロピレングリコール又はグリセリンが、一又はそれ以上の、例えば、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドでオキシアルキル化されて、ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール生成物を形成する。低分子量スターを用いることができるので、構成比（又はビルド比 : build ratio）（ポリオール重量 / スター重量）は、相当高く、従って、その方法は、反応器の能力を有効に用いることができる。水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等の強塩基触媒が、そのようなオキシアルキル化に、典型的に用いられる。

【0003】

従って、ポリウレタンポリマーの合成に有用な大部分のポリオキシアルキレンポリオールと他の使用に適するものは、オキシプロピレン部分の実質的な量を含む。当業者であれば気付くように、塩基性触媒オキシプロピル化の間に、プロピレンオキサイドからアリルアルコールへ競争する転位反応によって、オキシアルキル化もされる単官能価の種を生じ、アリルアルコール自身又はその低分子量オキシアルキル化オリゴマーから、極めて高分子量のポリエーテルモノオールまでの範囲の分子量を有する広範囲のポリオキシアルキレンモノオールを生ずる。生成物の分子量分布を広くすることに加え、更に、モノオールの連続的な生成は、生成物の官能価を低下させる。例えば、2, 000 Da 当量のポリオキシプロピレンジオール又はトリオールは、30 ~ 40 モル% のモノオールを含む。モノオールの含有は、製造されるポリオキシプロピレンジオールの官能価を、「名目上の」又は「理論上の」官能価 2.0 から、「実際の」官能価 1.6 ~ 1.7 の範囲に、減少させる。トリオールの場合、官能価は、2.2 ~ 2.4 の範囲であり得る。更に、オキシプロピル化が進行するにつれて、官能価は減少し続け、分子量増加速度は低下する。これらの理由から、塩基 - 触媒によるポリオキシプロピレンポリオールの当量に対する現実的な上限はちょうど 2, 000 Da 当量のすぐ上である。これらの適度の当量であっても、生成物は、現実的には低い官能価と広い分子量分布によって特徴づけられる。

【0004】

各モノオール分子はアリル末端を含有するので、例えば、A S T M D - 2849 - 69、「Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials」等を用いて不飽和を測定することで、ポリオキシアルキレンポリオールのモノオール含有量を、一般に求めることができる。上述したように、塩基触媒によるポリオールに対して、約 0.060 meq / g から 0.10 meq / g 過剰のレベルの不飽和が一般的に得られる。不飽和を低下させ、モノオール含有量を低下させる多くの試みが行われたが、ほとんどが不成功であった。

【0005】

1960年代の初期に、複金属（又は二重金属）シアニド（D M C）コンプレックス（又は錯体）、例えば、亜鉛ヘキサシアノコバルテートの非化学量論的なグライムコンプレックスは、0.018 ~ 0.020 meq / g の範囲の不飽和により示されるように、低モノオール含有量のポリオキシプロピレンポリオールを製造できることが見出された。これは、塩基性触媒によって得ることができるモノオール含有量を基準として相当な進歩を示した。

10

20

30

40

50

## 【0006】

1970年代には、米国特許第3,829,505号明細書にて、ジェネラル・タイヤ & ラバー・カンパニー (General Tire & Rubber Company) は、複金属シアニド触媒を用いる高分子量ジオール、トリオール等の製造を開示した。しかし、触媒の活性、触媒のコスト、ポリオール生成物から触媒残渣を除去する困難さが製造の商業化の妨げとなった。

## 【0007】

1980年代に、そのような触媒に関する興味が再び生じ、触媒を除去する改良法と共に、より高活性を有する触媒によって、少しの間商業化が可能となった。0.015~0.018 meq/g の範囲の不飽和によって示されるように、ポリオールも多少より低いモノール含有量を示した。しかし、その方法の経済性は、不十分であり、多くの場合、より高い官能価及びより高いポリオール分子量による、ポリマー生成物に期待される改良を、生じなかった。

10

## 【0008】

1990年代に、それ以前に可能であったより、相当より大きな活性を有するDMC触媒が開発された。例えば、米国特許第5,470,813号及び第5,482,908号明細書に記載されているそれらの触媒は、アルコ・ケミカル・カンパニー (ARCO Chemical Company) によって、ACCLAIMという商品名で、DMC-触媒によるポリエーテルポリオールの商業化を可能とした。先のDMC触媒によって製造された低不飽和(0.015~0.18 meq/g)ポリオールとは異なり、これらの超低不飽和ポリオールは、しばしば、ポリマーの性質の劇的な改良を示したが、配合は、常套のポリオールに有用な配合と、しばしば、異なっていた。これらのポリオールは、典型的には、0.002~0.008 meq/g の範囲の不飽和を有する。

20

## 【0009】

当業者であれば理解できるように、DMC-触媒によるオキシアルキル化の欠点の一つは、ポリエーテルの合成に、低分子量スターターを使用することが困難であることである。低分子量スターターのポリオキシアルキル化は、一般的にゆっくりであり、しばしば、触媒の不活性化をともなう。従って、直接低分子量スターター分子を用いるよりもむしろ、低分子量スターターの塩基触媒によるオキシプロピル化による別の方法で、200 Da~700 Daの範囲又はそれより高い当量の、オリゴマーのスターターが準備される。更に、目標分子量へのオキシアルキル化が、DMC触媒の存在下で行われる。しかし、強塩基は、DMC触媒を不活性化することが、当業者には既知である。従って、オリゴマースターター製造に使用される塩基性触媒は、例えば、中和、吸着、イオン交換等の方法によって、除去しなければならない。いくつかのそのような方法は、粘りけのあるポリオールの長時間の濾過を要する。オリゴマーのスターターから触媒を除去することに伴う追加の工程によって、方法全体に、重大な処理時間が追加され、従って、コスト増となり得る。更に、より高分子量のスターターは、方法の構成比をきわめて低下させ、それによって、反応器の稼働率を低下させる。

30

## 【0010】

DMC触媒を用いるオキシアルキル化に伴う他の欠点は、一般的に、極めて高分子量の成分が認められるということである。DMC-触媒によるポリオール生成物分子の大部分は、相当狭い分子量バンド(又は帯)に含まれる。従って、DMC-触媒によるポリオールは、極めて小さい多分散性、一般に1.20又はそれより小さい、を示す。しかし、きわめて少量の分子フラクション、即ち、1,000 ppmより少量のフラクションは、100,000 Daを超える分子量を有することが測定された。この極めて少量であるが、極めて高分子量のフラクションが、超低不飽和で高官能価ポリオールに観察される得意な性質のいくらかに関与すると考えられている。しかし、これらの超高分子量分子は、極めて少量しか存在しないため、多分散性を著しく変えることはない。

40

## 【0011】

米国特許第5,777,177号及び第5,689,012号明細書は、ポリオキシプロピレンポリオールの高分子量テール(又は尾部:tail)を、オキシアルキル化の間に、

50

連続的なスターターの添加 (CAOS: continuous addition of starter) によって、最少にし得ることを開示する。バッチ式及び半バッチ式の方法において、低分子量スターター、例えば、プロピレングリコール又はジプロピレングリコールを、最初に全部加えるよりむしろ、ポリオキシアルキル化が進むとともに、連続的に加える。最終ポリオール生成物の大部分は、低分子量スターター自身から誘導されるので、低分子量種の連続的な存在は、生成する高分子量テールの量を減少させることが見出され、構成比を増加させることも見出された。分子量分布の予想される大きなブロードニングに反して、驚くべきことに、多分散性は、低いままである。連続添加方法において、バッチ式の製造より連続式の製造の間に、スターターの連続的添加は、より低分子量テールを生ずることも見出され、塩基性触媒を用いる常套の半バッチ式方法によってのみ以前は得ることができると近づく構成比を可能にすることが見出された。

10

#### 【0012】

残念なことに、広く使用されている三官能価スターターである、グリセリンを、バッチタイプの連続的スターター添加方法又は連続タイプの連続的スターター添加方法に用いる場合、DMC触媒は、徐々に不活性化(又は失活)し、しばしば、所望の分子量のポリエーテルを得ることができない。又は得られたとしても、例えば、高分子量テールの量、多分散性等の生成物の性質は、最適なものより低い。約260~2500の低分子量範囲において、グリセリンとプロピレンオキサイドとの比が、高分子量ポリオールを製造するときのものより高い場合、グリセリンと他の低分子量スターターは、抑制剤として作用し得、触媒にストレスを加え得る。これらのストレスの加えられた条件下で、他のいずれかの効果は、より明白であり得る。グリセリンは、塩基を用いる方法で、植物性又は動物性物質から誘導されるので、それは、DMC触媒活性を失わせることを生じ得る一又はそれ以上の塩基性不純物を含む。マクダニエル(McDaniel)他は、このことを認識し、米国特許第6,077,978号明細書にて、連続的に加える開始剤として、グリセリン開始剤を反応器に入れる前に、極めて少量(即ち、約100ppmまで)の酸を、塩基性不純物を中和するために、グリセリン開始剤に加えることを教示する。合成グリセリンは、その製造方法から、トレース量の塩基の残渣しか有し得ない。「978」特許に基づく、酸の添加の他の有用な該方法には、酸吸着剤による吸着、不純物を中和するための又は酸部分に対応するものをイオン交換するためのイオン交換が含まれる。しかし、酸の添加は、高いCAOS/オキサイド比で、CAOSフィードの間に、不活性化に抵抗するDMC触媒の能力を増加するためのマクダニエル他の好ましい方法である。「978」特許は、その第6欄第55行~第58行にて、「・・・必要な低分子量スターターの全量を基準として、100ppmよりも少ない酸が加えられ、好ましくは約5ppm~50ppm、最も好ましくは約10ppm~30ppmの酸が用いられるべきである。」と述べている。マクダニエル他は、グリセリンの塩基性不純物を中和するために必要とされるよりも、多量の酸を加えることを、何ら教示も、示唆もしていない。

20

30

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

DMC触媒を用いて、低分子量ポリオールを製造するために、低分子量開始剤を使用することが望ましい。更に、最少量のテール化合物しか含まないDMC-触媒ポリオールを製造することが望ましい。更に、高い構成比で、ポリオキシアルキレン化ポリオールを製造することが望ましい。しかし、触媒の不活性化(又は失活)を生ずる場合、これらの目的は、満たされない。

40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

従って、本発明は、酸性化されていない連続的開始剤添加(CAOS)フィードを用いて、今まで可能であったよりも、より低分子量のDMC-触媒(又はDMC触媒作用)によるポリオールを製造する方法を提供する。低分子量開始剤の塩基性を中和するために必要とされるより過剰の酸を、CAOSフィードストリームに加える。本発明の方法は、今

50

まで必要とされてきたよりも所定の方法に対してより少量の触媒の使用を可能とし得る。本発明の方法により提供されるポリエーテルポリオールは、改良されたポリウレタン製品、例えば、コーティング、接着剤、エラストマー、シーラント、フォーム等の製造を可能とし得る。

【0015】

本発明のこれらの及び他の長所及び利益は、下記の本発明の詳細な説明により明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明を、例証することを目的として、説明するが、何ら本発明を制限するものではない。例を操作する場合、又は他に示されている場合を除いて、量、パーセンテージ、OH価、官能価、及び明細書に同様に記載されているものを示す全ての数は、全ての場合において、用語「約」によって、修飾されているとして、理解するべきである。ここで、ダルトン(Da)で示されている当量及び分子量は、他に示さない場合、各々数平均当量及び数平均分子量である。

10

【0017】

本発明は、低分子量開始剤の塩基性を中和するために必要とされるよりも、過剰の酸を、連続的開始剤添加(CAOS)フィードストリームに加える。保管の間にグリセリン中のリン酸に暴露されているDMC触媒の測定では、時間とともに触媒活性の顕著な低下が示されるので、過剰の酸の添加は、最良で効果無し、最悪で負の効果をもたらし得るであろうと、これまで考えられていた。本発明の方法は、意外にも、酸性化されていないCAOSフィードを用いるよりも、より低分子量のDMC-触媒によるポリオール(250Da~2,500Da)を製造することを可能とする。本発明は、従来必要とされてきたよりも、所定の方法に対してより少量の触媒を使用することを可能とする。グリセリン及び他の低分子量開始剤は、抑制剤として作用し得、触媒にストレスを与え得る。酸の添加は、反応が完了へと進むことを可能とする正の効果をもたらし得る。この正の効果は、ほとんど又は全く塩基性を有さない開始剤にさえ、意外にも観察されている。

20

【0018】

従って、本発明は、低分子量開始剤(又はスターター)のポリオキシアルキル化法であって、

30

複金属シアニド触媒の存在下、オキシアルキル化反応器内にオキシアルキル化条件を設けること(又は確立すること)、

有機酸と無機プロトン酸(又は無機プロトン性鉱酸)の少なくとも一を用いて酸性にされている低分子量の開始剤と少なくとも一のアルキレンオキシサイドを反応器に連続的に入れること、ここで、酸は、低分子量の開始剤の重量を基準として、100ppmより多い量である、及び

オキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル生成物(又は低分子量開始剤によりオキシアルキル化されたポリエーテル生成物)を回収すること  
を伴うポリオキシアルキル化法を提供する。

本発明の方法は、半-バッチ(又はセミ-バッチ)式方法として、又は連続的添加方法として行うことができる。どちらの場合でも、低分子量開始剤フィードストリームは、開始剤の中に見出される塩基性不純物のレベルを超えて酸性にされる。本発明は、本発明の方法によって製造されるポリオール及びそれらのポリオールが組み込まれているポリウレタン生成物(又は製品)にも向けられている。

40

【0019】

本明細書において、用語「連続又は連続的」とは、反応物の有効な濃度を実質的に連続的に維持できるような方法で、関連する反応物の添加を行う方式を意味する。例えば、連続的な開始剤の添加は、真に連続的であってよく、又は相当間隔の短い追加(又は増量)であってよい。次の追加の添加の前に、いくらかの時間、加えた材料の濃度が実質的にゼロに減少するような方法で、追加的に反応物を加えることは、本発明の方法をそこなうも

50

のではないであろう。しかし、連続反応の過程の間に、濃度は、アルキレンオキサイドと開始剤が反応器に仕込まれるにつれて変化するのであるが、触媒の量は実質的に同じレベルに維持されることが好ましい。生成物の性質に実質的に影響を与えない反応物の追加の添加は、やはり本明細書で用いられる用語としての「連続」である。

**【 0 0 2 0 】**

本発明の方法では、複金属シアニドコンプレックス（又は錯体）触媒の存在下、低分子量開始剤をオキシアルキル化することで、ポリオキシアルキレンポリオールを製造する。DMC触媒を用いる常套のバッチ式の方法では、全部の開始剤（スターター）を、最初に反応器に加え、DMC触媒を加え、少ないパーセンテージのアルキレンオキサイドフィードを加える。顕著な圧力低下は、触媒が活性化されていることを示す。別法では、開始剤と混合された触媒の予備的に活性化されたマスターバッチを用いてもよい。反応温度を70 ~ 150 の間に維持して、残りのプロピレンオキサイドを、相当低圧力で、即ち、10 psigより低い圧力で加える。常套の方法では、200 ~ 700 Daの範囲又はそれより高い当量を有するオリゴマーの開始剤を通常使用する。

10

**【 0 0 2 1 】**

例として、常套の方法を使用すると、1,500 Da分子量を有するオリゴマーオキシプロピル化グリセリン開始剤を、分子量3,000 Daが達成されるまで、オキシプロピル化することによって、分子量が3,000 Daのポリオキシプロピル化グリセリントリオールの製造を達成し得る。構成比は、3,000 Da / 1,500 Da又は2.0である。反応器の全能力の約40パーセントを、開始剤のみに使用するので、この低構成比では、反応器の能力を効率的に利用することができない。更に、生成物は少量であるが、重大な量の極めて高分子量 (> 100,000 Da) のフラクションを有する。この高分子量のフラクション（「テール」：tail）は、いくつかのポリウレタン系の、フォームのつぶれに貢献していると考えられる。

20

**【 0 0 2 2 】**

典型的な連続的開始剤添加（CAOS）方法において、常套の方法のように、活性化するために、触媒と一緒に、少量のオリゴマー開始剤を、最初のアルキレンオキサイドに加えることによって、ポリオキシアルキル化は達成される。しかし、連続的開始剤添加方法において、低分子量開始剤を、アルキレンオキサイドに、混合反応器フィードストリームとして加えることが好ましい。限定的な例ではないが、その量は、組み合わせられた低分子量開始剤 / アルキレンオキサイドストリームの重量を基準として、1.8重量%であってよい。より少量のオリゴマー開始剤の使用と低分子量「モノマー」開始剤の連続的導入の結果、3,000 Da分子量のグリセリンポリオールを、高い構成比、例えば、構成比は5で、製造し得る。方法の効率、使用プロピレンオキサイドを基準として、約100パーセントまで増加する。生成物もより少ない高分子量テールを示す。

30

**【 0 0 2 3 】**

上述した典型的なCAOS方法は、高分子量ポリオール（例えば、2500 Daより大きい）を製造する場合、うまくいくが、より低分子量ポリオール（例えば、250 ~ 2500 Daの範囲）を製造する場合、特に、グリセリン（一般的な三価の開始剤）をCAOS方法に用いる場合、触媒は、しばしば、部分的に又は完全に不活性化する。これは、反応器内のプロピレンオキサイド圧力が増加することで示される。反応は、低下し、実質的に停止し、生成物は、所望の分子量に到達しない。生成物には、広い多分散性と相当より多量の高分子量テールを有することが見出される。

40

**【 0 0 2 4 】**

今回、驚くべきことに、連続的に加えられる開始剤として、反応器内に開始剤を入れる前に、過剰量の、即ち、単に低分子量開始剤の塩基性を中和するために必要とされるより多い量の酸を、開始剤に加えることで、低分子量開始剤の使用によって、触媒の不活性を伴うことなく、高分子量テールの量を増加させることなく、ポリオールの多分散性を認め得るほど増加させることなく、低分子量（250 Da ~ 2,500 Da）ポリオールを製造できることが見出された。

50

## 【 0 0 2 5 】

本発明の方法に有用な低分子量開始剤には、400 Da以下の（又はより低い）、より好ましくは300 Da以下の（又はより低い）分子量を有するものであり、塩基性を有し、DMC触媒 - 不活性化不純物を含むものが含まれる。そのような低分子量開始剤分子の例には、グリセリン、ジグリセロール、及びポリグリセロールが含まれ、それらの全ては、一般的に、強塩基を使用して製造されるが、これらの例により、何ら制限されるものではない。グリセリンは、通常、トリグリセリドの加水分解又は「ケン化」により得られるが、ジグリセロール及びポリグリセロールは、グリセリンの塩基 - 触媒縮合によって得てもよい。更に、適する低分子量開始剤分子の例には、種々のメチロール化フェノール及びウレア、フェノール、クレゾール等とホルムアルデヒドとの塩基 - 触媒反応によって製造される同様な生成物が含まれる。本発明の有利な効果は、意外にも、塩基性を含まない開始剤分子、例えば、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、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース等に、拡張される。

10

## 【 0 0 2 6 】

低分子量開始剤は、他の開始剤、例えば、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、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース等と混合して、共同開始（co-initiated）ポリエーテルポリオールを製造してよい。他の開始剤又は低分子量オリゴマーが反応器に一度に全部加えられる場合、反応は、「連続的開始剤添加」方法ではない。しかし、必要であれば、オキシアルキル化の最終部分は、低分子量開始剤を加えることなく行われ得ることが理解されなければならない。この「終了（又はフィニッシュ）」工程は、適度の分子量のオリゴマーを減少させるために、最後に添加される低分子量開始剤に対して十分な反応時間を与えることによって、オキシアルキル化されて高分子量になることを可能とし、従って、多分散性を最少にする。

20

## 【 0 0 2 7 】

実質的にいずれの有機又は無機酸を、本発明の方法に使用してよいが、有用な酸には、無機酸（又は鉱酸）及び有機カルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸及び他の酸が含まれるが、何ら限定するものではない。リン酸が無機酸として好ましく、有機酸として、クエン酸及び1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸が有用であり得る。塩基と反応性の酸の誘導体、例えば、酸塩化物及び酸無水物等も有用である。例えば、p - トルエンスルホン酸等のスルホン酸、ホスホン酸等の有機酸も使用できる。特に、適する無機酸の例には、塩酸、臭化水素酸及び硫酸等が含まれ、有用なカルボン酸又はそれらの酸性誘導体には、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、コハク酸、コハク酸無水物、アジピン酸、塩化アジポイル、アジピン酸無水物等が含まれる。本明細書の無機酸として、例えば、塩化チオニル、三塩化リン、塩化カルボニル、三酸化イオウ、塩化チオニル、五酸化リン、オキシ塩化リン等の無機酸前駆体が考慮される。

30

## 【 0 0 2 8 】

本発明の方法で加えられる酸の量は、単にグリセリンを中和するために必要な量より多い量であり、即ち、100 ppmより多く、より好ましくは100 ppmより多く2, 000 ppmまでの範囲の量であり、最も好ましくは200 ppm ~ 300 ppmの範囲の量である。酸は、本発明の方法において、記載した値を含めて、上述の値のいずれかの組み合わせの間の範囲の量で、加えることができる。

40

## 【 0 0 2 9 】

CAOS方法の連続バージョンにおいて、オリゴマー開始剤を使用して反応を開始してよいが、一旦開始されると、更にオリゴマー開始剤により連続的に開始され、好ましくは反応の後の段階からのオリゴマー又はポリマーをリサイクルすることで連続的に開始される。低分子量オキシアルキル化生成物又は開始剤と一緒にアルキレンオキシサイドを、例えば、管型反応器であってよい反応器に沿って種々の地点で加える（多点添加又はマルチポイント添加）。連続槽型反応器（CSTR : continuous stirred tank reactor）又は逆

50

混合反応器（バック - ミキサー反応器：beck-mixer reactor）を使用してもよい。

【0030】

本発明の方法に、有用なアルキレンオキサイドには、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、1, 2 - 及び 2, 3 - ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド及び  $C_5 \sim C_{30}$  の  $\alpha$ -アルキレンオキサイド等のより高次のアルキレンオキサイドが含まれるが、これらの例によって何ら制限されるものではない。プロピレンオキサイドのみ、プロピレンオキサイドとエチレンオキサイド又は他のアルキレンオキサイドとの混合物が好ましい。他の重合性モノマーを同様に使用してよく、例えば、米国特許第 3, 404, 109 号、第 3, 538, 043 号及び第 5, 145, 883 号明細書に記載されているような無水物及び他のモノマーを使用してもよい。それらの内容は、参照することでそっくりそのまま本明細書に組み込まれる。

10

【0031】

本発明の方法は、いずれかの複金属シアニド（DMC）触媒を用いることができる。複金属シアニドコンプレックス触媒は、低分子量有機コンプレックス剤及び場合により他のコンプレックス剤と、複金属シアニド塩との、非化学量論的コンプレックス、例えば、亜鉛ヘキサシアノコバルテートである。適する DMC 触媒は、当業者に既知のものである。DMC 触媒の例には、例えば、米国特許第 3, 427, 256 号、第 3, 427, 334 号、第 3, 427, 335 号、第 3, 829, 505 号、第 4, 472, 560 号、第 4, 477, 589 号及び第 5, 158, 922 号明細書に記載されているような、低不飽和ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール<sub>1</sub>の製造に適するものが含まれる。それらの米国特許の内容は、参照することでそっくりそのまま本明細書に組み込まれる。本発明の方法により好ましい DMC 触媒は、「超低」不飽和ポリエーテルポリオール<sub>1</sub>を製造することができるものである。そのような触媒は、米国特許第 5, 470, 813 号、第 5, 482, 908 号、第 5, 545, 601 号、第 6, 689, 710 号明細書及び米国公開特許出願第 2004-0044240-A1 明細書に記載されているものであり、これらの内容は、参照することでそっくりそのまま本明細書に組み込まれる。本発明の方法に特に好ましいものは、米国特許第 5, 482, 908 号明細書に記載されている方法によって製造される亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒である。

20

【0032】

所定の反応条件下ポリオキシアルキル化反応の良好な制御を確保するために、DMC 触媒の濃度を選択する。触媒の濃度は、製造されるべきポリエーテルポリオール<sub>1</sub>の量を基準として、好ましくは 0.0005 重量% ~ 1 重量% の範囲であり、より好ましくは 0.001 重量% ~ 0.1 重量% の範囲であり、最も好ましくは 0.001 重量% ~ 0.01 重量% の範囲である。本発明の方法では、記載した値を含む、これらの値のいずれかの組み合わせの間の範囲の量で、DMC 触媒は存在する。

30

以下に、本発明の主な態様を記載する。

1.

開始剤をポリオキシアルキル化する方法であって、  
複金属シアニド（DMC）触媒の存在下、オキシアルキル化反応器内にオキシアルキル化条件を設けること、  
無機プロトン酸及び有機酸の少なくとも一を用いて酸性にされている開始剤と少なくとも一のアリレンオキサイドを反応器内に連続的に入れること、ここで、開始剤の重量を基準として、酸は、約 100 ppm より多く含まれている、及び  
オキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル生成物を回収すること  
を含んで成る方法。

40

2.

開始剤は、グリセリン、ジグリセロール及びポリグリセロールから選択される上記 1 に記載の方法。

3.

50

- 開始剤は、グリセリンである上記 1 に記載の方法。
- 4 .
- 開始剤は、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、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びスクロースから選択される上記 1 に記載の方法。
- 5 .
- 酸は、無機酸、有機カルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸及びそれらの組み合わせから選択される上記 1 に記載の方法。
- 6 .
- 酸は、クエン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、ホスホン酸、p - トルエンスルホン酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、コハク酸、コハク酸無水物、アジピン酸、塩化アジポイル、アジピン酸無水物、塩化チオニル、三塩化リン、塩化カルボニル、三酸化イオウ、五酸化リン、オキシ塩化リン及びそれらの組み合わせから選択される上記 1 に記載の方法。
- 7 .
- 酸は、リン酸である上記 1 に記載の方法。
- 8 .
- 開始剤の重量を基準として、約 100 ppm より多く、約 2,000 ppm までの酸が含まれる上記 1 に記載の方法。
- 9 .
- 開始剤の重量を基準として、約 200 ppm ~ 約 300 ppm の酸が含まれる上記 1 に記載の方法。
- 10 .
- 反応器は、連続反応器である上記 1 に記載の方法。
- 11 .
- 連続反応器は、管状反応器を含む上記 10 に記載の方法。
- 12 .
- 少なくとも一のアルキレンオキサイドと低分子量開始剤を連続的に入れる工程は、多点で添加することを含んで成る上記 10 に記載の方法。
- 13 .
- 連続反応器は、逆混合反応器を含んで成る上記 10 に記載の方法。
- 14 .
- DMC 触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテートである上記 1 に記載の方法。
- 15 .
- アルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、1, 2 - 及び 2, 3 - ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド及び C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub> の - アルキレンオキサイドから選択される上記 1 に記載の方法。
- 16 .
- アルキレンオキサイドは、プロピレンオキサイドである上記 1 に記載の方法。
- 17 .
- ポリエーテル生成物は、約 260 ダルトン (Da) ~ 約 2,500 Da の分子量を有する上記 1 に記載の方法。
- 18 .
- 方法は、連続式である上記 1 に記載の方法。
- 19 .
- 方法は、半バッチ式である上記 1 に記載の方法。
- 20 .
- 複金属シアニド触媒の存在下、オキシアルキル化反応器内にオキシアルキル化条件を設定すること、

10

20

30

40

50

無機プロトン酸と有機酸の少なくとも一を用いて酸性にされている低分子量開始剤と少なくとも一のアルキレンオキサイドを反応器に連続的に入れること、ここで、酸は、低分子量開始剤の重量を基準として約100ppmより多く含まれている、

オキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル生成物を回収すること  
によって製造されるポリエーテルポリオール。

21.

低分子量開始剤は、グリセリン、ジグリセロール及びポリグリセロールから選択される上記20に記載のポリエーテルポリオール。

22.

低分子量開始剤は、グリセリンである上記20に記載のポリエーテルポリオール。

10

23.

開始剤は、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、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及びスクロースから選択される上記20に記載のポリエーテルポリオール。

24.

酸は、無機酸、有機カルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸及びそれらの組み合わせから選択される上記20に記載のポリエーテルポリオール。

25.

酸は、クエン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ホスホン酸、p-トルエン  
スルホン酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸、マレイン酸、マ  
レイン酸無水物、コハク酸、コハク酸無水物、アジピン酸、塩化アジポイル、アジピン酸  
無水物、塩化チオニル、三塩化リン、塩化カルボニル、三酸化イオウ、五酸化リン、オキ  
シ塩化リン及びそれらの組み合わせから選択される上記20に記載のポリエーテルポリ  
オール。

20

26.

酸は、リン酸である上記20に記載のポリエーテルポリオール。

27.

開始剤の重量を基準として、約100ppmより多く、約2,000ppmまでの酸が  
含まれる上記20に記載のポリエーテルポリオール。

28.

開始剤の重量を基準として、約200ppm~約300ppmの酸が含まれる上記20  
に記載のポリエーテルポリオール。

30

29.

アルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、オキセタン、  
1,2-及び2,3-ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、エピクロロヒドリ  
ン、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド及びC<sub>5</sub>~C<sub>30</sub>の-アルキレン  
オキサイドから選択される上記20に記載のポリエーテルポリオール。

30.

アルキレンオキサイドは、プロピレンオキサイドである上記20に記載のポリエーテル  
ポリオール。

40

31.

DMC触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテートである上記20に記載のポリエーテルポ  
リオール。

32.

ポリオール生成物は、約260ダルトン(Da)~約2,500Daの分子量を有する  
上記20に記載のポリエーテルポリオール。

33.

少なくとも一のイソシアネートと少なくとも一のイソシアネート反応性化合物を反応さ  
せることでポリウレタンを製造する方法において、

複金属シアニド(DMC)触媒の存在下、オキシアルキル化反応器内にオキシアルキル

50

化条件を設けること、

有機酸と無機プロトン酸の少なくとも一を用いて酸性にされている低分子量開始剤と少なくとも一のアルキレンオキサイドを反応器内に連続的に入れること、ここで、酸は、低分子量開始剤の重量を基準として約100mmolより多く含まれる、

オキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル生成物を回収すること  
 によって、イソシアネート反応性化合物を製造することを含んで成る改良。

34.

コーティング、接着剤、シーラント、エラストマー及びフォームのうちの一を製造する方法において、上記33に記載のポリウレタンを含むことを含んで成る改良。

【実施例1】

【0033】

下記の例により、更に、本発明を説明するが、これらは、本発明を制限するものではない。本発明の方法を、開始剤としてグリセリンを用いて以下に説明するが、ポリオール中にDMC触媒の不活性化を生じ得る塩基性不純物が存在するように合成され、処理され、又は保管されている他の低分子量開始剤であり、好ましくは300Daより低い、より好ましくは200Daより低い分子量を有する低分子量開始剤に等しく適用することができる。本発明は、塩基性不純物を含まない開始剤に拡張することもできる。

【0034】

連続的開始剤添加(CAOS)を用いる比較のオキシプロピル化と過剰に酸性化されているオキシプロピル化を20kgの反応器中で行った。各々の場合、構成比8をもたらすために十分な量の700Da分子量プロポキシル化グリセリン開始剤を、最終生成物中で30ppmの最終触媒濃度をもたらすために十分な量の亜鉛ヘキサシアノコバルテートコンプレックスDMC触媒と一緒に反応器に入れた。市販のグリセリンとプロピレングリコールを使用した。

【0035】

オリゴマー開始剤と触媒の添加に続いて、5~30mmHgの圧力で、30~40分間、130の反応器温度で、窒素をふかしながら、反応器をストリップした。開始剤の4~6重量パーセントと当量で、プロピレンオキサイドを入れ、反応器の圧力をモニターして触媒の活性化が生じていることを確認した。

【0036】

圧力は、プロピレンオキサイドフィードを再び開始する前に、500torr以下に低下した。活性化に続いて、「赤熱(又はレッドホット:red hot)の」構成比のプロピレンオキサイドを反応器に加えた。「赤熱の」構成比は、加えられるプロピレンオキサイドの量に最初の開始剤の重量を加えたものと、最初の開始剤の重量との比として定義される。

【0037】

「赤熱の」構成比は、グリセリン又はプロピレングリコールを入れる前に、触媒が十分に活性化されていることを確保するために必要である。第一の「赤熱の」構成比は、プロピレングリコールで開始するときの構成比をいう。プロピレングリコールは、プロピレンオキサイドフィードに2.3重量%の重量比で供給される。第二の「赤熱の」構成比は、グリセリンフィードによる開始をいう。そこで、グリセリンは、プロピレンオキサイドに17.1重量%の重量比で加えられる。グリセリン、プロピレングリコール、プロピレンオキサイドの共フィードを、反応器の内容物が最終バッチ重量の60%に達するまで、続けて加えた(プロピレングリコールについて、40%非CAOS上限)。ここで、プロピレングリコールフィードは、止められたが、グリセリンとプロピレンオキサイドフィードは、続けられた。プロピレングリコールとプロピレンオキサイドの共フィードは、反応器の内容物が最終バッチ重量の90%に達するまで続けられ、そこで、グリセリンフィードは止められた(グリセリンについて、10%非-CAOS上限)。プロピレンオキサイドフィードは、バッチの最後まで続けられた。反応圧力は、バッチの間中観察され、圧力が45psiaを超えた場合、プロピレンオキサイドとCAOSフィードを、中断した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

比較例 1 (例 C 1) において、グリセリンを 60 ppm のリン酸を用いて酸性化した。このバッチの間、反応器の内容物が、最終バッチ重量の 89% に達したとき、反応器圧力は、45 psia となり、反応物のフィードは、停止された。60 ppm の酸は、グリセリンについて測定された塩基性不純物を中和するために十分な量より多いが、このバッチを行う間のピーク圧力は、グリセリンを 240 ppm のリン酸で酸性化したバッチ (例 2) の間に観察されるものより 43% 高かった。例 2 のバッチは、普通に終了し、32 psia の最大圧力に達した。例 2 のかなりの過剰な酸の存在は、触媒活性について、重大な有益な効果を有するようである。

## 【 0 0 3 9 】

これらの例の結果を、下記表 1 にまとめた。

【表 1】

	例 C 1	例 2
目標分子量 (Da)	700	700
目標 OH 価 (mk KOH/g)	238	238
最初の開始剤の OH 価 (mg KOH/g)	238	238
グリセリン中のリン酸濃度 (ppm)	60	240
プロピレングリコール「赤熱の」構成比	1.1	1.1
グリセリン「赤熱の」構成比	1.25	1.25
CAOS フィードの間のプロピレングリコール/ プロピレンオキサイド比 (%)	2.3	2.3
CAOS フィードの間の グリセリン/プロピレンオキサイド比 (%)	17.1	17.1
生成物中の最終触媒濃度 (ppm)	30	30
反応温度 (°C)	130	130
フィード時間 (時間)	6	6
全体の構成比	8	8
プロピレングリコール非-CAOS 上限 (%)	40	40
グリセリン非-CAOS 上限 (%)	10	10
バッチの間の最大圧力 (psia)	46 (バッチ は中断)	32

## 【 0 0 4 0 】

オキシアルキル化反応器内に、用語「オキシアルキル化条件を設ける」とは、自明であり、説明を要しないと考える。未反応のアルキレンオキサイドを加えると、オキシアルキル化反応が生ずるように、反応器内のオキシアルキル化可能な化合物の存在、触媒活性化の程度、触媒レベル、アルキレンオキサイド圧力、反応器温度等が、そのようになっている場合に、そのような条件が設けられている。連続的な開始剤添加をバッチ式で行う場合、上述の例に詳細に記載した手順に従って、オキシアルキル化条件が、最初に設けられるが、この例により何ら限定されるものではない。アルキレンオキサイドとグリセリン開始剤の添加について、用語「連続的に入れる」とは、真に連続的であること、又はこれらの成分を連続的に加える結果と同じ結果を実質的にもたらず追加的な (増量の又はとびとびの) 添加であることを意味する。用語「オキシアルキル化低分子量開始剤ポリエーテル」とは、グリセリン開始剤をオキシアルキル化することによって製造されるポリオキシアルキレンポリエーテルを意味する。オキシアルキル化グリセリン開始剤ポリエーテルは、ポリオキシプロピル化、グリセリン-開始トリオールであろう。他に示されていない限り、用語「スターター」と「開始剤 (又はイニシエーター)」は、本明細書では、同意で用いられている。

## 【 0 0 4 1 】

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は、一又はそれ以上のイソシアネートと反応させて、コーティング、接着剤、シーラント、エラストマー、フォーム等

10

20

30

40

50

の改良されたポリウレタン製品を提供することができるが、これらに制限されるものではない。

【 0 0 4 2 】

本発明の上述の例は、本発明を説明する目的で示したものである。本明細書に記載した態様を、本発明の範囲及び精神から離れることなく、種々の方法で変更し、修飾することができることは、当業者には、明白であろう。本発明の範囲は、添付されている特許請求の範囲によって、判断される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・ピー・ブラウン  
アメリカ合衆国25309ウエストバージニア州サウス・チャールストン、マティアス・レイン5  
番

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平05-331278(JP,A)  
特表2001-516782(JP,A)  
特表2001-506284(JP,A)  
特表2000-504753(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 65/00