

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 8 月 17 日 (2006.8.17)

【公開番号】特開 2004-51996 (P2004-51996A)

【公開日】平成 16 年 2 月 19 日 (2004.2.19)

【年通号数】公開・登録公報 2004-007

【出願番号】特願 2003-276622 (P2003-276622)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/12 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 65/12

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 7 月 5 日 (2006.7.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a)

i) 少なくとも 70 である当量を有する、少なくとも 1 種の第 1 出発化合物、

ii) 少なくとも 1 種のエポキシド、および

iii) 少なくとも 1 種の複金属シアン化物触媒

の反応生成物を含む、少なくとも 1 種の予備活性化出発化合物と、

b) 第 1 出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも 1 種の第 2 出発化合物
少なくとも 2 モル % との
反応生成物を含んでなる、活性化出発混合物。

【請求項 2】

第 1 出発化合物が、約 200 またはそれ以上の当量を有する請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

第 2 出発化合物が、約 80 またはそれ以下の当量を有する請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 4】

第 1 出発化合物が、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロポキシ化グリセロール、トリプロピレングリコール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 5】

第 2 出発化合物が、水、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、メタノール、エタノール、ブタノール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 6】

予備活性化出発化合物を、少なくとも 80 モル % の第 2 出発化合物と組み合わせる請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 7】

複金属シアン化物触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 1 に記載の混合物

。

【請求項 8】

a)

i) 少なくとも 70 である当量を有する、少なくとも 1 種の第 1 出発化合物、

ii) 少なくとも 1 種のエポキシド、および

iii) 少なくとも 1 種の複金属シアン化物触媒

の反応生成物を含む、少なくとも 1 種の予備活性化出発化合物と、

b) 第 1 出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも 1 種の第 2 出発化合物
少なくとも 2 モル % と

を反応させることを含んでなる、活性化出発混合物の製造方法。

【請求項 9】

第 1 出発化合物が、約 200 またはそれ以上の当量を有する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

第 2 出発化合物が、約 80 またはそれ以下の当量を有する請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

第 1 出発化合物が、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロポキシ化グリセロール、トリプロピレングリコール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

第 2 出発化合物が、水、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、メタノール、エタノール、ブタノール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

予備活性化出発化合物を、少なくとも 80 モル % の第 2 出発化合物と組み合わせる請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

複金属シアン化物触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 15】

1) a)

i) 少なくとも 70 である当量を有する、少なくとも 1 種の第 1 出発化合物、

ii) 少なくとも 1 種のエポキシド、および

iii) 少なくとも 1 種の複金属シアン化物触媒

の反応生成物を含む、少なくとも 1 種の予備活性化出発化合物と、

b) 第 1 出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも 1 種の第 2 出発化合物
少なくとも 2 モル % との

反応生成物を含んでなる、少なくとも 1 種の活性化出発混合物と、

2) 少なくとも 1 種のエポキシドと

を反応させることを含んでなる、活性化出発混合物に対するアルキレンオキシドの回分式または半回分式重付加方法。

【請求項 16】

第 1 出発化合物が、約 200 またはそれ以上の当量を有する請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

第 2 出発化合物が、約 80 またはそれ以下の当量を有する請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

第 1 出発化合物が、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、プロポキシ化グリセロール、トリプロピレングリコール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項

15に記載の方法。

【請求項19】

第2出発化合物が、水、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、メタノール、エタノール、ブタノール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、アルコキシ化アリル型アルコールまたはこれらの混合物である、請求項15に記載の方法。

【請求項20】

予備活性化出発化合物を、少なくとも80モル%の第2出発化合物と組み合わせる請求項15に記載の方法。

【請求項21】

複金属シアン化物触媒が、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛である請求項15に記載の方法

。

【請求項22】

請求項15に記載の方法により製造されたポリエーテルポリオール。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

DMC触媒アルコキシ化法において使用される高分子量出発化合物は、低分子量出発化合物、例えばグリセリンを、塩基触媒、例えばKOHの存在下でアルコキシ化することにより典型的に製造され、数百の分子量のアルコキシ化ポリオール出発物を生ずる。そのような出発化合物は、KOH残留物を除去するために精製され、その後にDMC触媒の存在下でアルコキシ化されて、数千の分子量のポリエーテルポリオールを生ずる。出発化合物を、開始剤としてDMC触媒オキシアルキル化法において使用し得るようになるために、塩基触媒は、出発化合物から除去されなければならない。なぜなら塩基性物質の痕跡さえ、しばしばDMC触媒を失活させるからである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

DMC触媒ポリオール製造のための典型的な回分法または半回分法において、高分子量出発化合物およびDMC触媒は、反応器に一度に全て装填される。出発化合物を反応器に一度に全て装填することの欠点の1つは、反応器容量の非効率な使用である。例えば分子量3000Daのポリオキシプロピル化グリセリントリオールの製造は、分子量1500Daのオリゴマーオキシプロピル化グリセリン出発物を、分子量3000Daに達するまでオキシプロピル化することにより達成され得る。その構成比は、3000Da / 1500Daまたは2.0である。この低い構成比は、全反応器容量の40%が出発化合物のためだけに使用されるので、反応器容量を有効に利用できない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

上記課題を解決するために、本発明は

a)

i) 少なくとも70である当量を有する、少なくとも1種の第1出発化合物、

ii) 少なくとも1種のエポキシド、および

iii) 少なくとも1種のDMC触媒

の反応生成物を含む、少なくとも1種の予備活性化出発化合物と、

b) 第1出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも1種の第2出発化合物
少なくとも2モル%との

反応生成物を含んでなる活性化出発混合物に関する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明は、a) i) 少なくとも70である当量を有する、少なくとも1種の第1出発化合物、ii) 少なくとも1種のエポキシド、および iii) 少なくとも1種のDMC触媒から構成される、少なくとも1種の予備活性化出発化合物（以下、「マスターバッチ」と称する）、並びにb) 第1出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも1種の第2出発化合物少なくとも2モル%から構成される、活性化出発混合物に関する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明は、a) 少なくとも1種のマスターバッチと、b) 第1出発化合物の当量未満である当量を有する、少なくとも1種の第2出発化合物少なくとも2モル%とを反応させることを含む、活性化出発混合物の製造方法にも関する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

該技術分野で既知であって、第1出発化合物の当量未満である当量を有するあらゆるヒドロキシ官能性出発物を、第2出発化合物として使用し得る。マスターバッチと混合し得る第2出発化合物の量は、多くの因子、例えば出発物の当量、触媒量、触媒活性、マスターバッチを製造するために使用する第1出発化合物の当量、および他の反応条件、例えば温度、オキシドの種類、オキシド供給速度、並びに生成物の望ましいヒドロキシル価に依存する。一般に、第2出発化合物の当量がより高いほど、触媒量および触媒活性がより高いほど、マスターバッチと混合し得る第2種発化合物の量はより多くなる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明において使用し得るDMC触媒は、該技術分野において既知であり、例えば米国特許第3,278,457号、同3,829,505号、同3,941,849号、同4,472,560号、同5,158,922号、同5,470,813号および同5,482,908号に記載されている。本発明において有用で、好ましい

D M C 触媒は、米国特許第5,482,908号に開示されているように、ヘキサシアノコバルト酸(III)亜鉛、t-ブタノールおよび官能化ポリオールから構成される。

本発明の方法は、D M C 触媒の様々な形態、例えば粉末、ペースト（例えば米国特許第5,639,705号参照）および懸濁液（例えば米国特許第4,472,560号参照）と共に使用するのに適している。