

【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26年5月8日 (2014.5.8)

【公表番号】特表2013-522438(P2013-522438A)

【公表日】平成25年6月13日 (2013.6.13)

【年通号数】公開・登録公報2013-030

【出願番号】特願2013-500506(P2013-500506)

【国際特許分類】

C 0 8 G 64/34 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 64/34

【手続補正書】

【提出日】平成26年3月20日 (2014.3.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 7 7 】

本発明の方法により得られるポリエーテルカーボネートポリオールは、低含有量の副生成物を有し、および問題なく、特にジ - および / またはポリ - イソシアネートとの反応によりポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォームへ加工することができる。ポリウレタン用途について、少なくとも 2 つの官能価を有する H 官能性スターター化合物を基準としてポリエーテルカーボネートを好ましく用いる。本発明の方法により得られるポリエーテルカーボネートポリオールは、洗浄剤および清浄剤処方物、掘削流体、燃料添加剤、イオンおよび非イオン界面活性剤、潤滑剤、製紙または繊維製品のためのプロセス化学薬品または化粧品処方物のような用途に更に使用することができる。特定の用途の分野に応じて、用いるべきポリエーテルカーボネートポリオールは、特定の物質特性、例えば分子量、粘度、多分散性、官能価および / またはヒドロキシル価等に適合させなければならないことは当業者に既知である。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 1 以上の H 官能性スターター物質、1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からの複金属シアン化物触媒の存在下および少なくとも 1 つの添加剤 A) の存在下でのポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、

() H 官能性スターター物質または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物をまず反応容器に入れ、該 D M C 触媒を、H 官能性スターター物質へ、または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物へ添加し、

() 活性化のために、1 以上のアルキレンオキシドの部分量 (活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準) を、工程 () から得られる混合物へ添加し、該アルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じて、C O ₂ の存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピークおよび / または反応器中の圧力低下をいずれの場合にも待ち、および工程 () を活性化のために数回行うことも可能であり、

() 1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素を、工程 () から得られる混合物中へ添加し (「共重合」) 、共重合のために用いるアルキレンオキシドは、活性化に用いるアルキレンオキシドと同一であるかまたは異なっていることが可能であり、添加剤 A) を、工程 () において H 官能性スターター物質または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物へ添加し、および / または添加剤 A) を、工程 () におい

て1以上のアルキレンオキシドの部分量へ工程()から得られる混合物へ添加し、および

添加剤A)は、立体非障害フェノール、カテコール、ピロカテコール、チアジン、フェノチアジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサジン、フェノキサジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルおよびニトロスチレンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物であること

を特徴とする、方法。

[2] 製造は、DMC触媒の存在下および少なくとも1つの添加剤A)の存在下および少なくとも1つの金属塩B)の存在下で行い、

添加剤A)は、工程()において、H官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、および/または添加剤A)は、工程()において1以上のアルキレンオキシドの部分量へ、工程()から得られる混合物へ添加し、金属塩B)は、工程()においてH官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、

立体非障害フェノール、カテコール、ピロカテコール、チアジン、フェノチアジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルおよびニトロスチレンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を、添加剤A)として用い、およびアルカリ土類金属ハライド、アルカリ土類金属カルボキシレートまたはアルミニウムカルボキシレートからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を、金属塩B)として用いること

を特徴とする、[1]に記載の方法。

[3] 4-ニトロフェノールおよび/または2, 4-ジニトロフェノールを添加剤Aとして用い、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸アルミニウムを金属塩B)として用いる、[2]に記載の方法。

[4] 工程()では、H官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物を、まず反応容器中へ入れ、水を、高温および/または減圧により除去し(「乾燥」)、DMC触媒、添加剤A)および必要に応じて金属塩B)を、H官能性スターター物質へ、または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ、乾燥前または乾燥後に添加することを特徴とする、[1]~[3]のいずれかに記載の方法。

[5] ()による活性化のために、

(1) 第1活性化工程において、1以上のアルキレンオキシドの第1部分量(活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準)を、工程()から得られる混合物へ添加し、このアルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じてCO₂の存在下、好ましくはCO₂の不存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク(「ホットスポット」)および/または反応器中の圧力低下を、いずれの場合にも待ち、

(2) 第2活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、1以上のアルキレンオキシドの第2部分量(活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準)を、先行する活性化工程から得られる混合物へ添加し、このアルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じて、CO₂の存在下で、好ましくはCO₂の不存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク(「ホットスポット」)および/または反応器中の圧力低下を、いずれの場合にも待つ、

[1]~[4]のいずれかに記載の方法。

[6] 活性化のために、

(3) 第3活性化工程または更なる活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、工程(2)を0~5回繰り返し、このアルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらのアルキレンオキシドの部分量の添加をCO₂の不存在下で行う、

[5] に記載の方法。

[7] 活性化のために、

(4) 更なる活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、工程 (3) を 1 ～ 5 回繰り返し、このアルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらのアルキレンオキシドの部分量の添加を CO_2 の存在下で行う、

[6] に記載の方法。

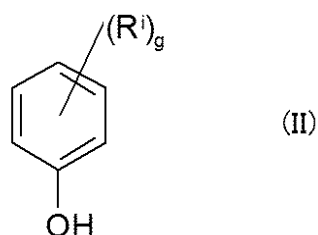
[8] 工程 1 ～ 4 において活性化に用いる 1 以上のアルキレンオキシドの特定の部分は、2.0 ～ 15.0 重量% (活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準) である、[7] に記載の方法。

[9] 用いる添加剤 A) の量は、0.2 ～ 10.0 [添加剤 A のミリモル] / [CO のミリモル] である、[1] ～ [8] のいずれかに記載の方法。

[10] 添加剤 A) の量は、0.8 ～ 4.0 [添加剤 A) のミリモル] / [CO のミリモル] であり、および用いる金属塩 B) の量は、0.8 ～ 4.0 [金属塩 B) のミリモル] / [CO のミリモル] である、[2] ～ [8] のいずれかに記載の方法。

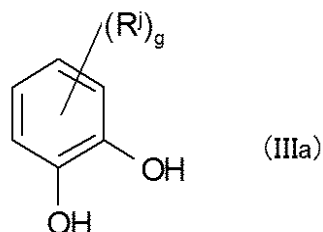
[11] 添加剤 A) として、式 (I I) :

【化 1】



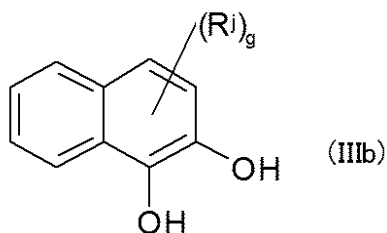
で示される立体非障害フェノール、および / または式 (I I I a) :

【化 2】



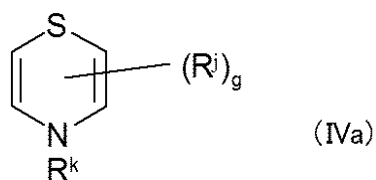
で示されるカテコール、または式 (I I I b) :

【化 3】



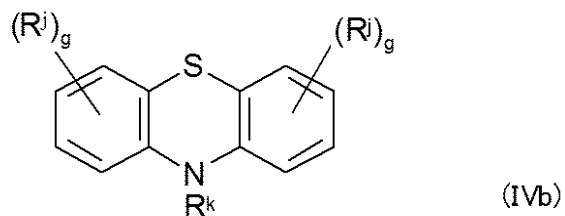
で示されるピロカテコール、および / または式 (I V a) :

【化 4】



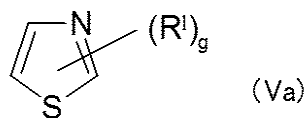
で示されるチアジン、または式 (IVb) :

【化 5】



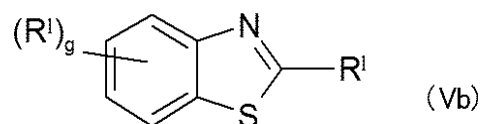
で示されるフェノチアジン、および / または式 (Va) :

【化 6】



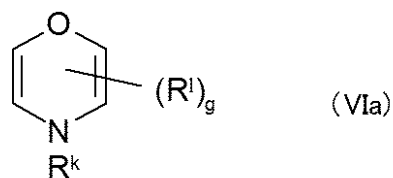
で示されるチアゾール、または式 (Vb) :

【化 7】



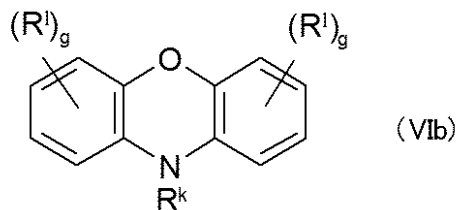
で示されるベンゾチアゾール、および / または式 (VIa) :

【化 8】



で示されるオキサジン、または式 (VIb) :

【化 9】



で示されるフェノキサジン、および / または - ニトロスチレンまたは - ニトロスチレンを用い、

式 (VIa) で示される 1, 4 - オキサジンの場合には、これらは、対応する 1, 2 - オ

キサジンおよび / または 1, 3 - オキサジンであってもよく、
上記式において、

$g = 0$ 、1 または 2、および

R^i は、アミノ基、プロモ基、クロロ基、シアノ基、フルオロ基、ヨード基、メトキシ基、メチル基またはニトロ基、好ましくはニトロ基を表し、

R^j は、アセトアミド基、アミノ基、プロモ基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、クロロ基、シアノ基、エトキシ基、エチル基、フルオロ基、ヨード基、メトキシ基、メチル基、ニトロ基、*iso*-プロピル基、*n*-プロピル基を表し、

R^k は、H または $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、好ましくは H またはメチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基を表し、

R^l は、H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基（例えばメチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基）、アセトアミド基、アミノ基、プロモ基、クロロ基、シアノ基、エトキシ基、エチル基、フルオロ基、ヒドロキシ基、ヨード基、メトキシ基、ニトロ基を表すか、またはチアゾールおよび / またはベンゾチアゾールフラグメントは、ジスルフィド橋により互いに結合する、

[1] ~ [9] のいずれかに記載の方法。

[12] 用いる H 官能性スター物質は、アルコール、アミン、チオール、アミノアルコール、チオアルコール、ヒドロキシエステル、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリカーボネートポリオール、ポリエチレンイミン、ポリエーテルアミン、ポリテトラヒドロフラン、ポリエーテルチオール、ポリアクリレートポリオール、ヒマシ油、リノール酸のモノグリセリドまたはジグリセリド、脂肪酸のモノグリセリド、脂肪酸の化学変性モノグリセリド、ジグリセリドおよび / またはトリグリセリド、および 1 分子当たり平均少なくとも 2 個の OH 基を含有する $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル脂肪酸エステルからなる群の少なくとも 1 つから選択される、[1] ~ [11] のいずれかに記載の方法。

[13] 用いる複金属シアン化物触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート (I I I)、亜鉛ヘキサシアノイリデート (I I I)、亜鉛ヘキサシアノ鉄酸塩 (I I I) およびコバルト (I I) ヘキサシアノコバルテート (I I I) からなる群から選択される少なくとも 1 つの複金属シアン化物を含有する、[1] ~ [12] のいずれかに記載の方法。

[14] 用いる複金属シアン化物触媒は、更に、脂肪族エーテル、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび 3-メチル-オキセタン-メタノールからなる群から選択される少なくとも 1 つの有機錯体形成性配位子を含有する、[13] に記載の方法。

[15] 管状反応器、攪拌容器または環式反応器中で行う、[1] ~ [13] のいずれかに記載の方法。

【手続補正 2】

【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】

1 以上の H 官能性スター物質、1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からの複金属シアン化物触媒の存在下および少なくとも 1 つの添加剤 A) の存在下でのポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、

() H官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物をまず反応容器に入れ、該DMC触媒を、H官能性スターター物質へ、または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、

() 活性化のために、1以上のアルキレンオキシドの部分量(活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準)を、工程()から得られる混合物へ添加し、該アルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じて、CO₂の存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピークおよび/または反応器中の圧力低下をいずれの場合にも待ち、および工程()を活性化のために数回行うことも可能であり、

() 1以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素を、工程()から得られる混合物中へ添加し(「共重合」)、共重合のために用いるアルキレンオキシドは、活性化に用いるアルキレンオキシドと同一であるかまたは異なっていることが可能であり、

添加剤A)を、工程()においてH官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、および/または添加剤A)を、工程()において1以上のアルキレンオキシドの部分量へ工程()から得られる混合物へ添加し、および

添加剤A)は、立体非障害フェノール、カテコール、ピロカテコール、チアジン、フェノチアジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサジン、フェノキサジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルおよびニトロスチレンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物であること

を特徴とする、方法。

【請求項2】

製造は、DMC触媒の存在下および少なくとも1つの添加剤A)の存在下および少なくとも1つの金属塩B)の存在下で行い、

添加剤A)は、工程()において、H官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、および/または添加剤A)は、工程()において1以上のアルキレンオキシドの部分量へ、工程()から得られる混合物へ添加し、金属塩B)は、工程()においてH官能性スターター物質または少なくとも2つのH官能性スターター物質の混合物へ添加し、

立体非障害フェノール、カテコール、ピロカテコール、チアジン、フェノチアジン、チアゾール、ベンゾチアゾール、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルおよびニトロスチレンからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を、添加剤A)として用い、およびアルカリ土類金属ハライド、アルカリ土類金属カルボキシレートまたはアルミニウムカルボキシレートからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を、金属塩B)として用いること

を特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

()による活性化のために、

(1) 第1活性化工程において、1以上のアルキレンオキシドの第1部分量(活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準)を、工程()から得られる混合物へ添加し、このアルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じてCO₂の存在下、好ましくはCO₂の不存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク(「ホットスポット」)および/または反応器中の圧力低下を、いずれの場合にも待ち、

(2) 第2活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、1以上のアルキレンオキシドの第2部分量(活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準)を、先行する活性化工程から得られる混合物へ添加し、このアルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じて、CO₂の存在下で、好ましくはCO₂の不存在下で行うことが可能であり、次いで引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク(「ホットスポット」)および/または反応器中の圧力低下を、いずれの場合にも待

つ、

請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

活性化のために、

(3) 第 3 活性化工程または更なる活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、工程 (2) を 0 ~ 5 回繰り返し、このアルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらのアルキレンオキシドの部分量の添加を CO_2 の不存在下で行う

、

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

活性化のために、

(4) 更なる活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、工程 (3) を 1 ~ 5 回繰り返し、このアルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらのアルキレンオキシドの部分量の添加を CO_2 の存在下で行う、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

用いる複金属シアン化物触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート (I I I)、亜鉛ヘキサシアノイリデート (I I I)、亜鉛ヘキサシアノ鉄酸塩 (I I I) およびコバルト (I I) ヘキサシアノコバルテート (I I I) からなる群から選択される少なくとも 1 つの複金属シアン化物を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。