

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7315539号

(P7315539)

(45)発行日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(24)登録日 令和5年7月18日(2023.7.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 65/28 (2006.01)

C 0 8 G 65/28

C 0 8 G 65/10 (2006.01)

C 0 8 G 65/10

C 0 8 G 18/48 (2006.01)

C 0 8 G 18/48

請求項の数 13 (全57頁)

(21)出願番号 特願2020-514745(P2020-514745)  
 (86)(22)出願日 平成30年9月14日(2018.9.14)  
 (65)公表番号 特表2020-534395(P2020-534395  
 A)  
 (43)公表日 令和2年11月26日(2020.11.26)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2018/050987  
 (87)国際公開番号 WO2019/055727  
 (87)国際公開日 平成31年3月21日(2019.3.21)  
 審査請求日 令和3年9月8日(2021.9.8)  
 (31)優先権主張番号 62/558,425  
 (32)優先日 平成29年9月14日(2017.9.14)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 62/558,416  
 (32)優先日 平成29年9月14日(2017.9.14)  
 最終頁に続く

(73)特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4  
 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ  
 ウェイ 2 2 1 1  
 (74)代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74)代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74)代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74)代理人 100128761  
 弁理士 田村 恭子  
 (74)代理人 100104282  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオールの製造プロセス

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ポリエーテルポリオールを生成する方法であって、

重合触媒の存在下で、低分子量開始剤を1つ以上のモノマーと反応させることであって、  
 前記低分子量開始剤が、少なくとも2の公称ヒドロキシル官能価を有し、前記1つ以上の  
 モノマーが、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選択される少なくとも1  
 つであり、

前記重合触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または1を有するル  
 イス酸触媒であり、式中、Mが、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、または  
 エルビウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ が各々独立しており、 $R^1$ が、第1のフ  
 ルオロアルキル置換フェニル基を含み、 $R^2$ が、第2のフルオロアルキル置換フェニル基  
 または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、 $R^3$ が、第3のフルオロアルキル  
 置換フェニル基または第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、任意の $R^4$ が、官  
 能基または官能性ポリマー基を含み、 $R^1$ が、 $R^2$ および $R^3$ のうちの少なくとも1つとは  
 異なるものである、前記低分子量開始剤を1つ以上のモノマーと反応させることと、

前記ルイス酸触媒の存在下で、前記低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均  
 分子量を有するポリエーテルポリオールを形成することと、

を含む、方法であって、

(i)  $R^2$ が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロ  
 アルキル置換フェニル基であるか、

10

20

( i i )  $R^2$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と異なる前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、かつ  $R^3$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基および前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基であるか、あるいは

( i i i ) 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$  を有する、

前記方法。

【請求項 2】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^2$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^2$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^2$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基および前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^2$  が、前記第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^2$  および  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが、フルオロ/クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基、ジフルオロ/クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基、トリフルオロ/クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基、またはテトラフルオロ/クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つが、3, 4 - または 3, 5 - ビス(フルオロアルキル)置換フェニル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$  を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 9】

$R^4$  が、3 ~ 10 個の炭素原子を有する環状エーテルである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

$R^4$  が、3 ~ 10 個の炭素原子を有するケトンである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリエーテルポリオールが、前記ポリエーテルポリオールの総モル数に基づいて、0.5 mol % 未満のアセタール含有量を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

50

前記低分子量開始剤が、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、およびブチレンオキシドから選択される少なくとも１つから導出されるポリエーテルジオールまたはトリオールである、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１３】

ポリウレタン生成物を生成する方法であって、

請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法に従って生成されるポリエーテルポリオールを提供することと、

イソシアネートを提供することと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【０００１】

実施形態は、少なくともルイス酸触媒を使用してポリオールを製造する方法、少なくともルイス酸触媒を使用して調製されるポリオール、および／または少なくともルイス酸触媒を使用して調製されるポリオールを使用して調製されるポリウレタン生成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリエーテルポリオールは、開始剤化合物および触媒の存在下で、アルキレンオキシドを重合することによって生成される。開始剤化合物は、アルキレンオキシドが反応して、ポリマー鎖の形成を開始することができる、１つ以上の官能基を有する。開始剤化合物は、分子量に影響を与え、結果として得られるポリエーテルポリオールが有するヒドロキシル基の数を確立することができる。

20

【０００３】

ポリエーテルポリオールを形成するための触媒に関して、製造は、アルカリ金属触媒（ＫＯＨ系触媒など）の代わりに二重金属シアン化物（ＤＭＣ）触媒を使用する方向に向かっていく。ＤＭＣ触媒の不利な点は、米国特許第９，０４０，６５７号に教示されているように、それらが徐々に活性化し得ることである。具体的には、ＤＭＣ触媒を使用したポリエーテルポリオールの調製は、触媒誘導期間として知られる反応の段階で開始し得る。この反応の段階中、ＤＭＣ触媒は、不活性な形態から、触媒が活性を維持する限りアルキレンオキシドを急速に重合する高度に活性な形態へと、原位置で変換されるようになると考えられている。この触媒誘導期間は、典型的には、アルキレンオキシドを反応器に最初に導入した後の不確定な期間である。重合プロセスの開始時に少量のアルキレンオキシドを導入し、次いでアルキレンオキシドの供給を継続するには、触媒が活性化される（例えば、反応器に充填された初期アルキレンオキシドの消費による反応器圧力の低下によって示される）まで待つのが一般的である。触媒が活性化されるまで、重合はほとんどまたは全く生じないため、長い活性化時間は、プロセスの生産性に直接的な悪影響を有する。時として、触媒が全く活性化されない場合がある。そのような触媒の活性化の失敗は、試行の断念をもたらす、プロセスは、最初からやり直される。したがって、活性化プロセスは、最良の状況下でもいくらかの生産性の損失をもたらす、最低の状況下では出発混合物のバッチ全体の損失を引き起こし得る。したがって、アルコキシル化反応の開始時の誘導期間の低減または排除が、非常に望ましいことが理解される。

30

40

【０００４】

三フッ化ホウ素などの従来のルイス酸を使用して、エポキシドを重合することの不利な点は、例えば、米国特許第６，６２４，３２１号に教示されているように、周知である。例えば、そのような従来のルイス酸の触媒としての使用は、揮発性の低分子量環状エーテルの形成につながる可能性があり、高レベルの触媒負荷を必要とする可能性があり（これは、究極的には、結果として得られる生成物から触媒を除去するための後のプロセス段階に対する必要性を要求する）、かつ触媒分解（その間に、高度に腐食性のＨＦ副産物の放出および重合生成物の骨格へのフッ素原子の組み込みが生じ得る）につながる可能性がある。さらに、三フッ化ホウ素は、感湿性でもあり取り扱いが難しい危険性物質と見なされている。

50

## 【 0 0 0 5 】

アルキレンオキシドの開環重合中のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒の使用は、例えば、米国特許第 6, 5 3 1, 5 6 6 号に教示されている。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒は、三フッ化ホウ素などの従来のルイス酸に対するいくつかの利点を提供する。例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒は、腐食性ではなく、取り扱いが用意であり、明らかにより活性である。しかしながら、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランのアルコキシル化触媒としての使用は、ポリオール骨格内でのアルデヒドおよびアセタール結合の形成につながる、望ましくない副反応をもたらす。

## 【 0 0 0 6 】

D M C 触媒およびルイス酸触媒を含む、高い第一級ヒドロキシル基含有量を有するポリオールを生成するための二重触媒パッケージの使用は、例えば、国際公開第 W O 2 0 1 6 / 0 6 4 6 9 8 号に開示されている。この方法は、ルイス酸ステップの滞留時間を最小化し、高分子量ポリエーテルポリオールの生成を可能にする。それにも関わらず、ルイス酸触媒自体の選択性を変更できること、例えば、結果として得られるポリエーテルポリオールの他の特定の特性を選択できることに対する必要性が存在する。さらに、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒の高い負荷は、潜在的に、結果として得られるポリエーテルポリオールのさらなる仕上げを必要とする可能性がある。

## 【 0 0 0 7 】

したがって、重合反応の正確な制御、および任意で非仕上げポリオール（すなわち、さらなる仕上げを必要としないポリオール）の生成を依然として可能にしながら、アセタールおよび / またはアルデヒドを生成するものなどの副反応を最小化することに関して、改善が求められている。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 8 】

実施形態は、ポリエーテルポリオールを生成する方法提供することによって実現することができ、この方法は、重合触媒の存在下で、低分子量開始剤を 1 つ以上のモノマーと反応させることを含み、低分子量開始剤が、公称ヒドロキシル官能価少なくとも 2 を有する。プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選択される少なくとも 1 つを含む、1 つ以上のモノマー。重合触媒は、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有するルイス酸触媒であり、式中、M は、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、それぞれ独立しており、 $R^1$  は、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、 $R^2$  は、第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 1 のフルオロ / クロロ置換フェニル基を含み、 $R^3$  は、第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 2 のフルオロ / クロロ置換フェニル基を含み、任意の  $R^4$  は、官能基または官能性ポリマー基を含み、 $R^1$  は、 $R^2$  および  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つとは異なる。この方法は、ルイス酸触媒の存在下で、低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するポリエーテルポリオールを形成することをさらに含む。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 9 】

国際公開第 W O 2 0 1 2 / 0 9 1 9 6 8 号で考察されているように、活性化時間を本質的に必要としない特定のルイス酸が、重合触媒として評価されている。しかしながら、いくつかのルイス酸は、急速に失活する可能性があり、高分子量ポリマーを生成すること、またはアルキレンオキシドからポリマーへの高転化率を得ることができない可能性がある。さらに、水酸化ナトリウムなどの大量のアルカリ触媒は、結果として得られる生成物の塩基含有量を低減するために、（例えば、米国特許第 5, 4 6 8, 8 3 9 号で考察されている）濾過および / または酸仕上げ / 中和などの処理を必要とする可能性がある。十分に少ない量のルイス酸触媒および任意で D M C 触媒の使用は、制御および / または選択性も同時に提供しながら、そのような処理に対する必要性を排除することができる。しかしながら、特定のルイス酸は、望ましくない副反応を促進する可能性がある。ポリオール生

10

20

30

40

50

成物中の特定の副産物の存在により、結果として得られる生成物に対して追加の仕上げステップを実行することが必要となる可能性がある。

【 0 0 1 0 】

実施形態は、重合反応の正確な制御を依然として可能にしながら、アルデヒドおよび／またはアセタールを生成するものなどの副反応を最小化することに関して利点を提供し得る、特定のルイス酸触媒、およびそのようなルイス酸触媒を使用するプロセスに関する。実施形態は、望ましい低レベルのアルデヒドおよびアセタールを有するポリオールポリマーを提供することに関し得る。ポリオールは、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選択される少なくとも1つのアルキレンオキシドから導出され、任意で、意図されるエチレンオキシドの添加を本質的に排除することができる。ルイス酸とは、一対の電子を受容することができる物質を意味する。換言すると、ルイス酸は、電子対受容体である。

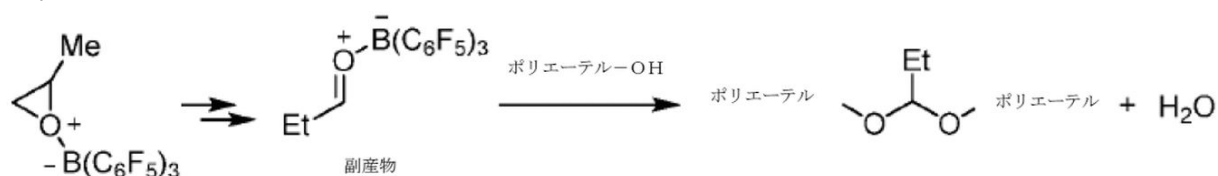
10

【 0 0 1 1 】

ポリエーテルポリオールを形成するための重合プロセス中、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒などのいくつかのルイス酸触媒は、特定の副反応が（所望の結果に応じて）望ましくないレベルで生じ得るということから不利な点を有し得る。そのような副反応の一例は、以下の模式図1に示される、プロピオンアルデヒドのトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒支援型形成であり、これは、アルコールの存在下で生じる可能性があり、結果として得られるポリエーテルポリオールの所望の化学選択性の欠如につながる可能性がある。

20

【 化 1 】



模式図 1

【 0 0 1 2 】

さらに、上記に示されるものなどのプロピオンアルデヒド - アルコールのカップリングは、カップリングが存在しない場合と比較して、より高い分子量の種をもたらす可能性があり、かつ／または特に商業規模で分子量制御を困難にする可能性がある。また、カップリング反応から生じる水の副生成物は、潜在的に、モノマーを消費する可能性があり、ジオールの形成をもたらす、かつ／またはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒の触媒活性を変化させる可能性がある。さらに、結果として得られる生成物を使用して、ポリウレタンポリマーを形成した場合、アセタール結合が望ましくないレベルで見出される可能性があり、これは、潜在的に、用途によってはポリウレタンポリマー系生成物の寿命にわたって劣化する可能性がある。

30

【 0 0 1 3 】

したがって、例示的な実施形態では、ポリエーテルポリオール（プロピレンオキシド系ポリオール、ブチレンオキシド系ポリオール、またはそれらの組み合わせなど）を形成するための反応系は、副反応を最小化し、かつ任意で、DMC触媒と組み合わせることができる、ルイス酸触媒を（例えば、結果として得られるポリエーテルポリオールに濾過および酸仕上げ／中和が必要とされない少量で）使用する。例えば、少なくとも1つのフルオロアルキル置換フェニル基を有するアリールボラン触媒を使用することが提案されており、これは、アセタールおよび／もしくはアルデヒドを生成するものなどの副反応を選択的に最小化することに関する改善、ならびに／または重合反応の正確な制御を可能にすることができる。

40

【 0 0 1 4 】

具体的には、フルオロアルキル置換基フェニル基を含有するそのようなアリールボラ

50

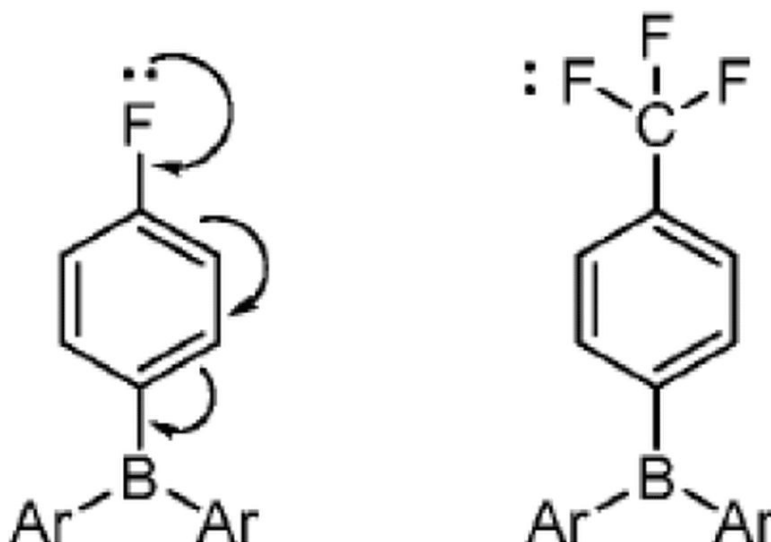
ン触媒は、副反応を有意に減少させ、骨格内のより少ないアセタール結合をもたらす可能性があることが見出されている。フルオロアルキル基は、（ホウ素などの）金属活性中心に特有の特性を付与すると考えられている。例えば、パラ位のフッ素基のハメット定数（ $\rho$ ）は、 $\rho = 0.06$ である一方で、パラ位の $\text{CF}_3$ 基のハメット定数は、 $0.54$ である。したがって、 $\text{CF}_3$ 基は、特有の電子吸引基として作用する可能性があり、これは、そのF原子が環に電子密度を供与することができないことに一部関係している。

## 【化2】

Fの電子が、環に供与することができる

Fの電子が、環に供与することができない

10



20

## 【0015】

実施形態は、少ない量のアセタール結合を有するポリエーテルポリオール（例えば、プロピレンオキシド系および/またはブチレンオキシド系ポリオール）の形成に関する。ポリエーテルポリオールは、比較的高い数平均分子量（すなわち、 $500 \text{ g/mol}$ 超、 $1000 \text{ g/mol}$ 超、 $2,500 \text{ g/mol}$ 超（ $2,600 \text{ g/mol} \sim 12,000 \text{ g/mol}$ 、 $3,000 \text{ g/mol} \sim 6,000 \text{ g/mol}$ など））を有し得る。

30

## 【0016】

例示的な実施形態によれば、ポリエーテルポリオールを形成するための触媒成分は、少なくとも1つのルイス酸触媒および任意でDMC触媒を利用することができる。例えば、少なくとも1つのルイス酸触媒をDMC触媒なしで使用してもよく、またはDMC触媒および少なくとも1つのルイス酸触媒を同時にもしくは連続的に添加してもよい。例えば、DMC-ルイス酸二重触媒系では、重合方法は、最初にDMC触媒を添加し、後に別個に提供される少なくとも1つのルイス酸触媒を添加することと、例えば、DMC触媒が添加された温度と同じ温度またはそれとは異なる（例えば、より低い）温度で触媒を反応させることを含み得る。ルイス酸触媒は、異なる温度範囲（例えば、 $60 \sim 115$ ）で活性であり得る。

40

## 【0017】

ポリエーテルポリオールには、複数のエーテル結合を有するポリオールが含まれる。例示的なポリエーテルポリオールには、ポリエーテルハイブリッドポリオール（ポリエーテルカーボネートポリオールおよびポリエーテルエステルポリオールなど）が含まれる。ポリエーテルポリオールは、少なくとも1つのアルキレンオキシドを含むアルキレンオキシド成分と、少なくとも1つの開始剤化合物を含む開始剤成分とを重合することによって生成される。開始剤化合物は、アルキレンオキシドが反応して、ポリマー鎖の形成を開始

50

することができる、1つ以上の官能基を有する。開始剤化合物の主な機能は、分子量制御を提供し、モノオールまたはポリオール生成物が有することになるヒドロキシル基の数を確立することである。ポリエーテルカーボネートは、二酸化炭素と、少なくとも1つのアルキレンオキシドと、開始剤化合物とを重合することによって生成することができる。ポリエーテルエステルは、少なくとも1つのアルキレンオキシドをカルボン酸開始剤と重合することによって生成することができる。

#### 【0018】

##### ルイス酸触媒

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有し、式中、Mは、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、 $R^1$  は、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、 $R^2$  は、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ置換フェニル基もしくはクロロ置換フェニル基（すなわち、第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基）を含み、 $R^3$  は、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ置換フェニル基もしくはクロロ置換フェニル基（すなわち、第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基）を含み、任意の  $R^4$  は、官能基または官能性ポリマー基である。一般式中、Mは、金属塩イオンとして存在しても、この式に一体的に結合した部分として存在してもよい。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は各々、互いに独立しており、例えば、 $R^1$  のフルオロアルキル置換フェニル基は、 $R^2$  のフルオロアルキル置換フェニル基と同じであっても、異なってもよい。しかし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  の各々が、全て同じ（例えば、同じフルオロアルキル置換フェニル基）ではないように、 $R^1$  は、 $R^2$  および  $R^3$  のうちの少なくとも1つとは異なっているが、 $R^1$  は、 $R^2$  または  $R^3$  と同じであっても、同じでなくてもよい。

#### 【0019】

$R^1$  は、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含んでも、本質的に第1のフルオロアルキル置換フェニル基からなってもよい。同様に、 $R^2$  は、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含んでも、本質的に第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基からなってもよい。同様に、 $R^3$  は、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含んでも、本質的に第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基からなってもよい。同様に、 $R^4$  は、官能基または官能性ポリマー基を含んでも、本質的に  $R^4$  は官能基または官能性ポリマー基であるからなってもよい。

#### 【0020】

$R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  に関して、フルオロアルキル置換フェニル基とは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されているアルキル基である、フルオロアルキル基で置換された少なくとも1つの水素原子を含むフェニル基を意味する。例えば、フルオロアルキル基は、構造  $C_nH_mF_{2n+1-m}$  を有してもよく、式中、 $n$  は、1以上かつ5以下である。また、 $m$  は、例えば、全体として静電的に中性の化合物を提供するための電荷のバランスを反映する数であり、ゼロ、1、または1超であり得る。フルオロアルキル置換フェニルのフェニル基は、少なくとも1つのフルオロアルキル基に加えて、他の基、例えば、フェニル基の少なくとも1つの水素を置換するフッ素原子および/または塩素原子を含むように置換されてもよい。例えば、 $R^1$ 、 $R^2$ 、または  $R^3$  は、フルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基（1つのフルオロ基もしくはクロロ基および少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、ジフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基（2つのフルオロ基、2つのクロロ基、もしくはフルオロ基およびクロロ基ならびに少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、トリフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基（3つのフルオロ基、3つのクロロ基、もしくは合計が3になるフルオロ基およびクロロ基の組み合わせならびに少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、またはテトラフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フ

フェニル基（４つのフルオロ基、４つのクロロ基、もしくは合計が４になるフルオロ基およびクロロ基の組み合わせならびに１つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）であり得る。

#### 【００２１】

$R^2$  および  $R^3$  に関して、フルオロ置換フェニル基とは、フッ素原子で置換された少なくとも１つの水素原子を含むフェニル基を意味する。クロロ置換フェニル基とは、塩素原子で置換された少なくとも１つの水素原子を含むフェニル基を意味する。フルオロ／クロロ置換フェニル基のフェニル基は、他の基（フルオロ、クロロ、および／または水素の組み合わせを含み得るなど）で置換されてもよいが、いかなるフルオロアルキル基も排除する（例えば、上記の考察される構造  $C_n H_m F_{2n+1-m}$  を有する基を排除する）。したがって、フルオロ／クロロ置換フェニル基は、フェニル環上で置換される任意のフルオロアルキル基の排除によって、フルオロアルキル置換フェニル基とは区別される。

10

#### 【００２２】

任意の  $R^4$  に関して、官能基または官能性ポリマー基は、ルイス酸触媒（例えば、ホウ素系ルイス酸触媒）と錯体を形成するルイス塩基であってもよく、かつ／またはルイス酸と配位結合を形成するのに利用可能である少なくとも１つの電子対を含有する分子もしくは部分であってもよい。ルイス塩基は、ポリマールイス塩基であってもよい。官能基または官能性ポリマー基とは、以下、水、アルコール、アルコキシ（例には、直鎖状または分岐状エーテルおよび環状エーテルが含まれる）、ケトン、エステル、オルガノシロキサン、アミン、ホスフィン、オキシム、ならびにそれらの置換類似体のうちの少なくとも１つを含有する分子を意味する。アルコール、直鎖状または分岐状エーテル、環状エーテル、ケトン、エステル、アルコキシ、オルガノシロキサン、およびオキシムの各々は、２～２０個の炭素原子、２～１２個の炭素原子、２～８個の炭素原子、および／または３～６個の炭素原子を含み得る。

20

#### 【００２３】

例えば、官能基または官能性ポリマー基は、式  $(OYH)_n$  を有してもよく、式中、 $O$  は、 $O$  酸素であり、 $H$  は、水素であり、 $Y$  は、 $H$  またはアルキル基であり、 $n$  は、整数（例えば、１～１００の整数）である。しかしながら、ホウ素系ルイス酸触媒などのルイス酸触媒と組み合わせることができる他の既知の官能性ポリマー基が、使用されてもよい。例示的な環状エーテルには、テトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランが含まれる。ポリマールイス塩基は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびブチレンオキシドのポリマーに基づくポリオールおよびポリエーテルなどの２つ以上のルイス塩基官能基を含有する部分である。例示的なポリマールイス塩基には、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリブチレングリコールが含まれる。

30

#### 【００２４】

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、フェニル基上で置換された少なくとも１つのフルオロアルキル（ $Y$ ）基を含む一方で、少なくとも２つの異なる置換基（すなわち、 $Ar^1$  および  $Ar^2$ ）ならびに任意で別のフェニル基上で置換された１つのフルオロまたはクロロ（ $X$ ）である、以下の構造を有してもよい。

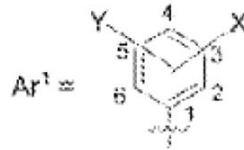
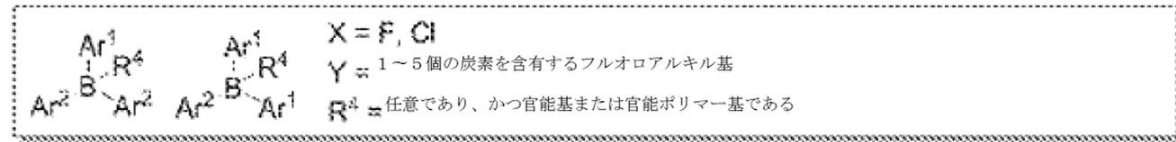
40

#### 【００２５】

さらに、ルイス酸触媒は、以下の構造を有してもよい。

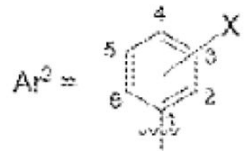


## 【化 3】



Yは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる



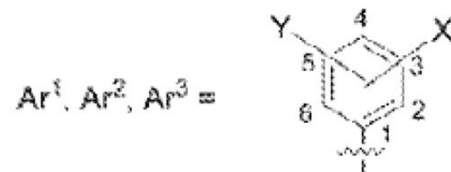
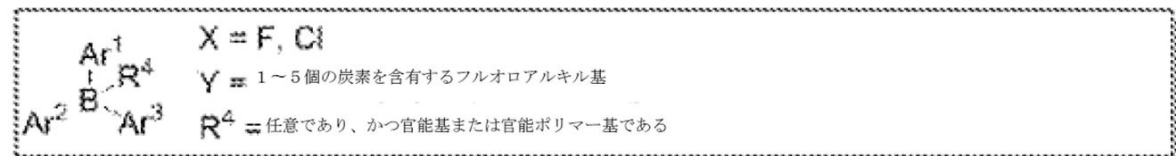
Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

10

## 【 0 0 2 6 】

さらに、ルイス酸触媒は、以下の構造を有してもよい。

## 【化 4】



Yは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

30

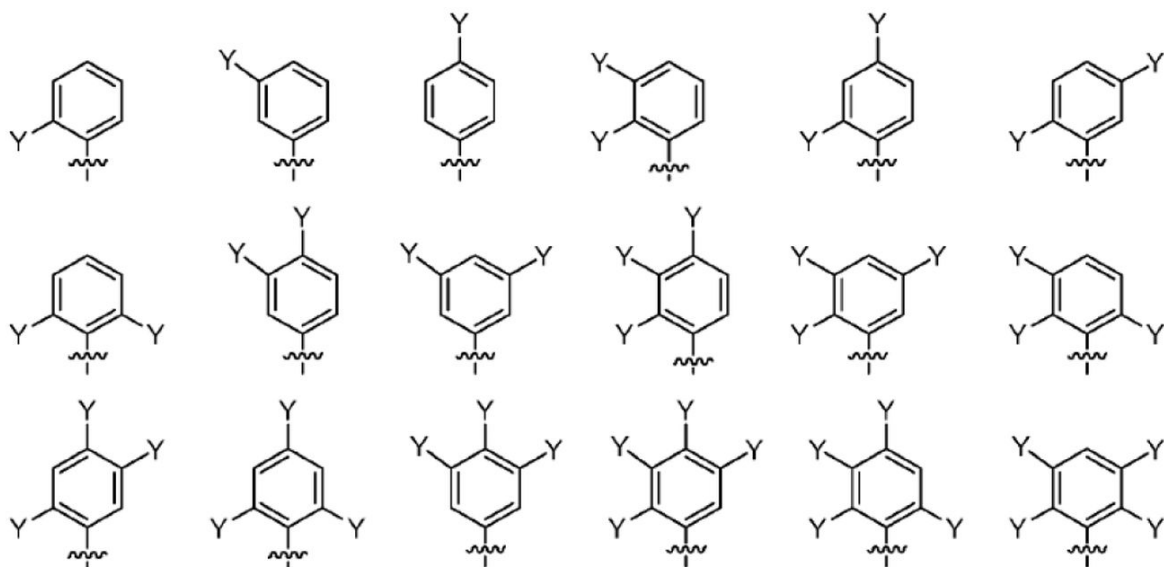
## 【 0 0 2 7 】

一方、例示的な構造について、 $\text{Ar}^1$ は、セット1の構造と称される以下のものから選択される。

40

50

## 【化 5 - 1】



10

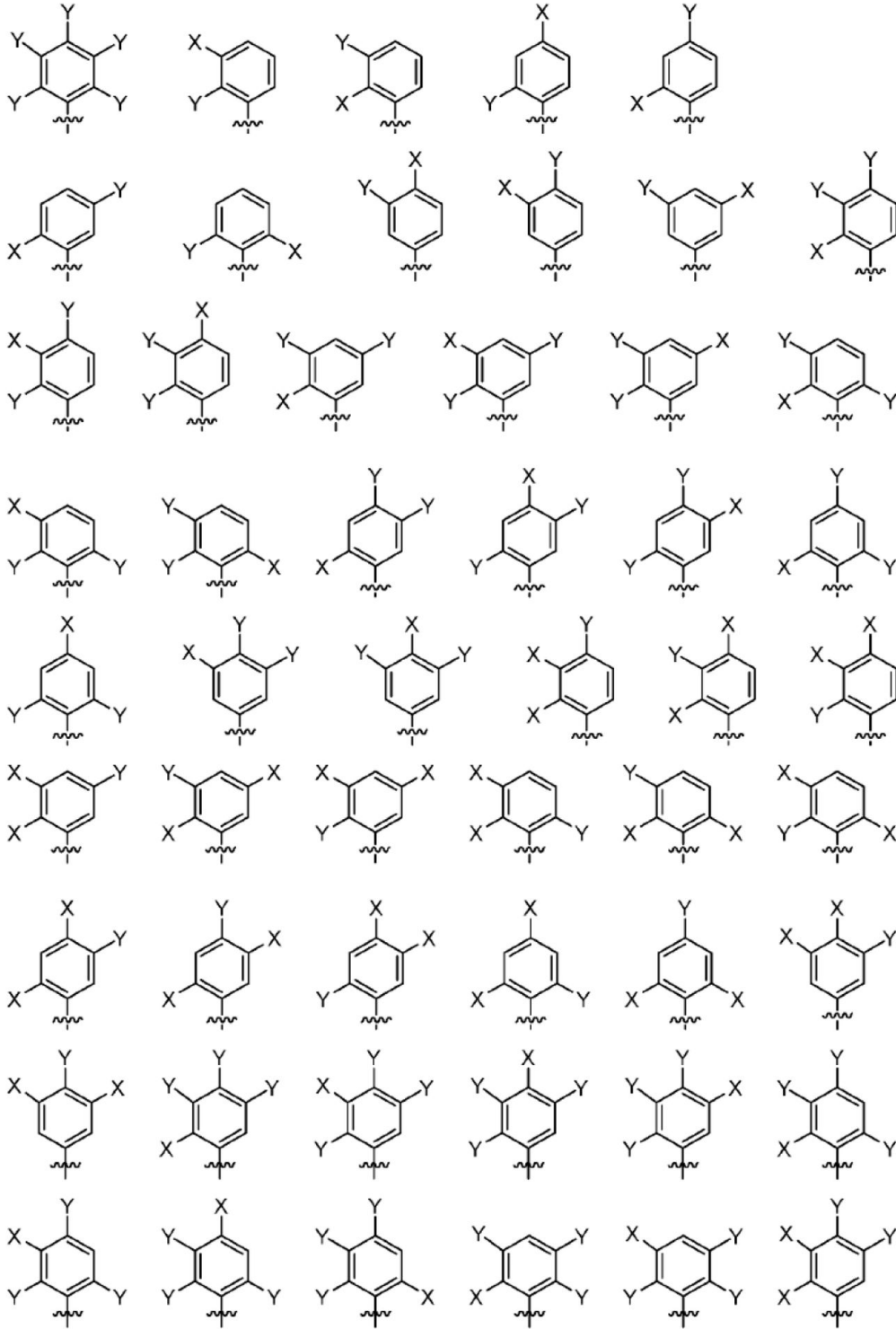
20

30

40

50

## 【化 5 - 2】



10

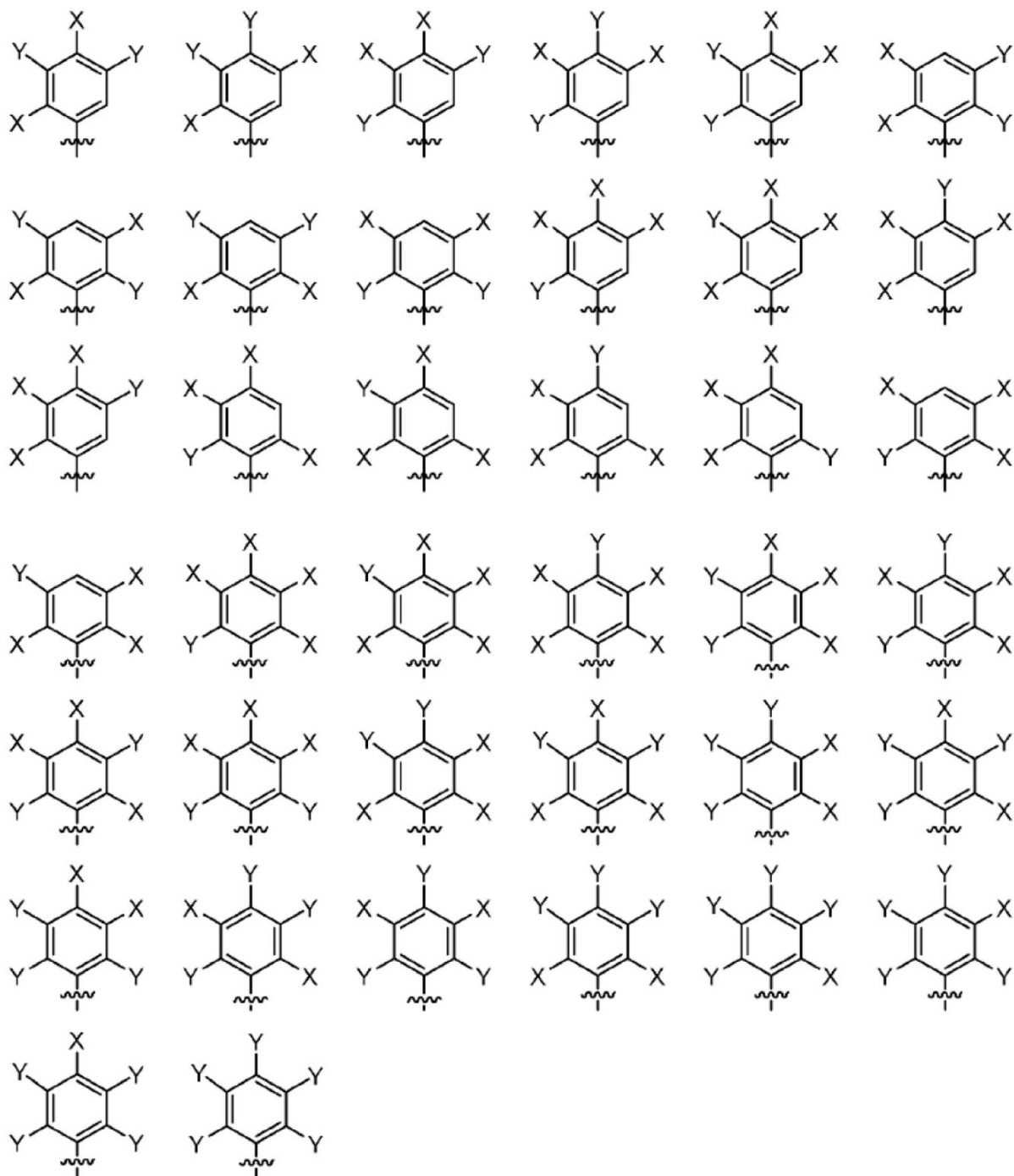
20

30

40

50

## 【化 5 - 3】



10

20

30

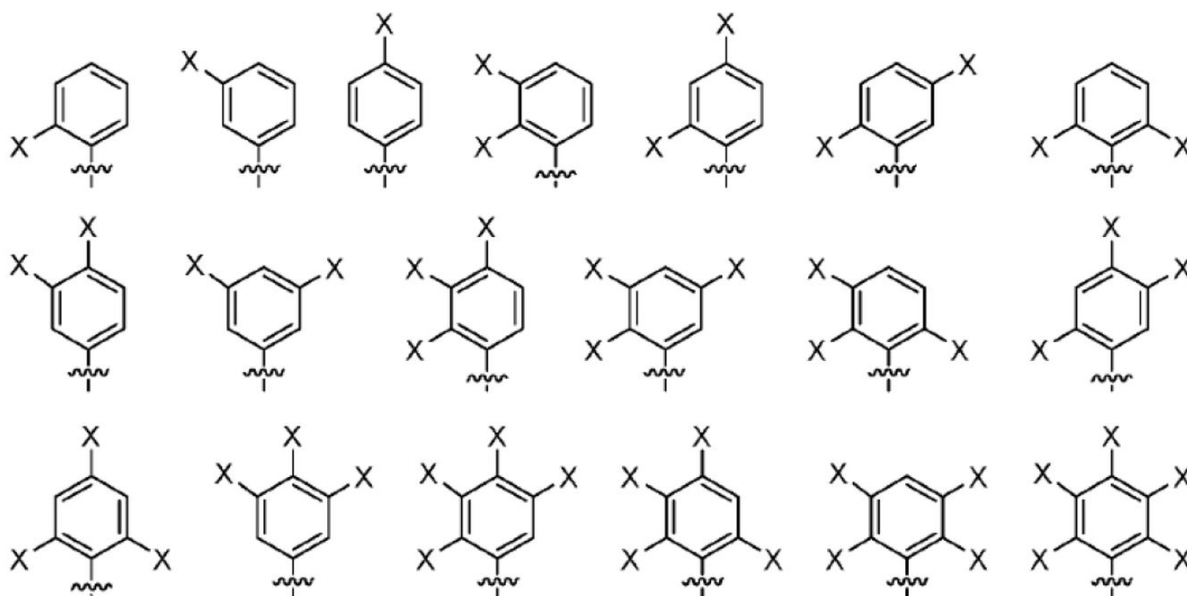
## 【 0 0 2 8】

一方、例示的な構造について、 $Ar^2$ は、セット2の構造と称される以下のものから選択される。

40

50

## 【化 6】



10

## 【 0 0 2 9】

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、一般式  $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有するホウ素系ルイス酸触媒であり、式中、 $R^1$  は、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造からの任意の構造）であり、 $R^2$  は、第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造からの任意の構造）または第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基（例えば、セット 2 の構造からの任意の構造）であり、 $R^3$  は、第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造からの任意の構造）または第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基（例えば、セット 2 の構造からの任意の構造）であり、任意の  $R^4$  は、官能基または官能ポリマー基である。例示的な実施形態では、 $R^1$  または  $R^2$  または  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つは、3, 4 - または 3, 5 - ビス（フルオロアルキル）置換フェニル基（例えば、3, 4 - または 3, 5 - ビス（トリフルオロメチル）置換フェニル基）である。例えば、 $R^4$  は、3 ~ 10 個の炭素原子を有する環状エーテルである。

20

30

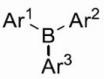
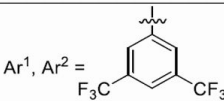
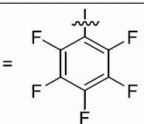

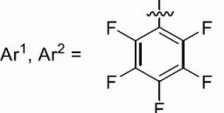
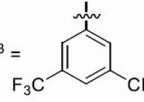

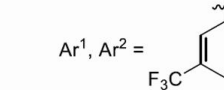
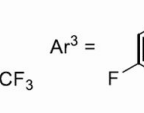
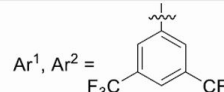
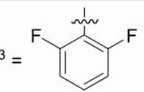

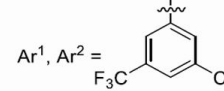
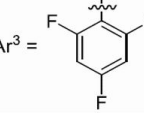

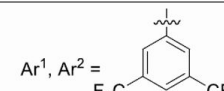
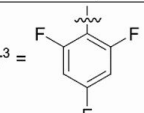

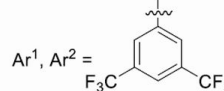
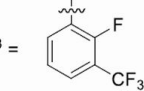

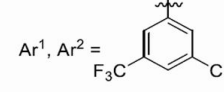
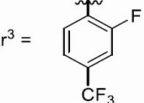

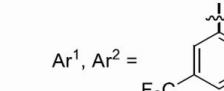
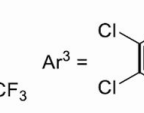
## 【 0 0 3 0】

M がホウ素であるルイス酸触媒の例示的な構造を、以下に示す。

40

50

【表 1 - 1】

塩基性触媒構造 $Ar^1 = R^1, R^2$ 、または $R^3$ $Ar^2 = R^1, R^2$ 、または $R^3$ $Ar^3 = R^1, R^2$ 、または $R^3$ $B = \text{ホウ素}$ これらの構造のいずれ も、任意の $R = R^4$ を含 むことができる	
例示的な構造 1	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 2	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 3	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$ 
例示的な構造 4	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 5	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 6	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 7	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 8	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$  $R^4 =$ 
例示的な構造 9	$Ar^1, Ar^2 =$  $Ar^3 =$ 

10

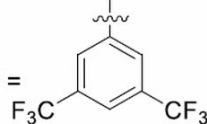
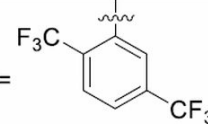

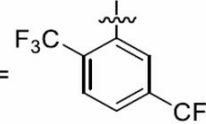
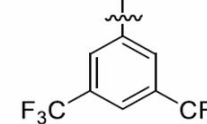
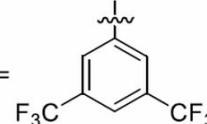
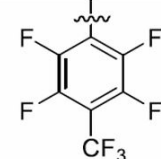

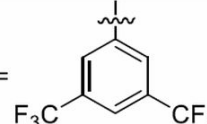
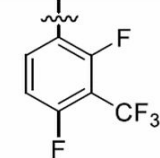

20

30

40

50

【表 1 - 2】

例示的な構造 1 0	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = $  $\text{Ar}^3 = $  $\text{R}^4 = $ 
例示的な構造 1 1	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = $  $\text{Ar}^3 = $ 
例示的な構造 1 2	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = $  $\text{Ar}^3 = $  $\text{R}^4 = $ 
例示的な構造 1 3	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = $  $\text{Ar}^3 = $  $\text{R}^4 = $ 

10

20

## 【0031】

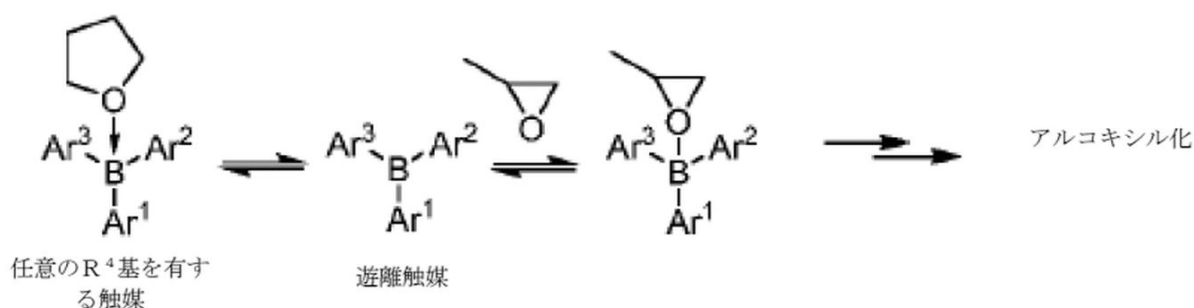
上記のものは、ホウ素を含む例示的な構造を示しているが、アルミニウム、インジウム、ビスマス、および/またはエルビウムなどの金属によってホウ素が置換されている、類似の構造が使用されてもよい。さらに、例示的な実施形態は、例えば、上記の触媒構造の1つ以上を使用する、触媒のブレンドまたは混合物を利用してもよい。

## 【0032】

この理論によって拘束されることを意図するものではないが、特定の  $\text{R}^4$  は、例えば、重合反応に利用される場合に触媒活性を有意に損なうことなく、触媒の有効期間の改善を補助することができる。例えば、 $\text{M}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、および  $\text{R}^3$  を含む触媒は、任意の  $\text{R}^4$  を有する形態（形態  $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$ ）、または任意の  $\text{R}^4$  を有しない形態（形態  $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$ ）で存在してもよい。任意の  $\text{R}^4$  は、 $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$  から段階的に解離して、 $\text{M} = \text{B}$  について以下に示される、遊離  $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$  をもたらしてもよく、この遊離  $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1$  が、アルコキシ化/重合プロセスのための触媒であってもよく、かつ/または  $\text{M}(\text{R}^1)_1(\text{R}^2)_1(\text{R}^3)_1(\text{R}^4)_1$  から協奏プロセスまたは他の単一ステッププロセスでアルキレンオキシドとともに解離して、アルコキシ化/重合プロセスのための触媒をもたらしてもよい。

30

## 【化 7】



40

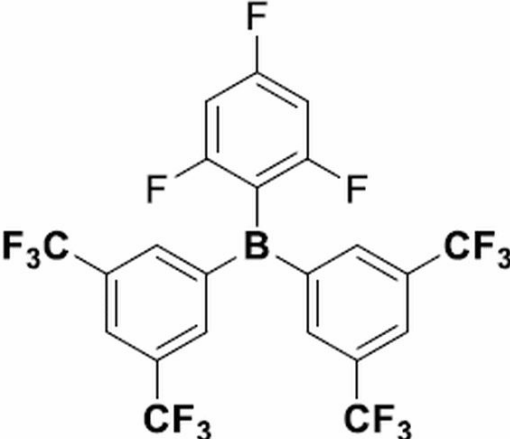
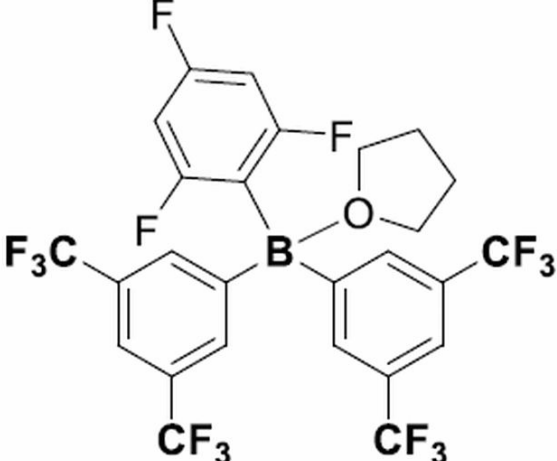
## 【0033】

$\text{R}^4$  基が、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、およびエルビウムの中心

50

を偶発的な分解反応から保護する能力は、利用可能な中心の体積の減少に関連している可能性がある。到達可能な中心の体積は、他の分子との相互作用に利用可能なホウ素原子などの原子の周りの体積として定義される。

【表 2】

触媒	到達可能なホウ素の 体積 (%)
	27
	10

## 【0034】

例えば、触媒活性を損なうことなく、触媒の貯蔵安定性の増加を補助することができる好適な  $R^4$  基には、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、メチル第三級ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、酢酸イソプロピル、および酢酸イソブチルが含まれる。

## 【0035】

例示的な実施形態で使用されるルイス酸触媒は、1つ以上のルイス酸触媒（例えば、各々が一般式  $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有する）と、任意で少なくとも1つの他の触媒（例えば、ポリエーテルポリオールを生成するための当該技術分野で既知の触媒など）とを含む、ブレンド触媒であってもよい。ブレンド触媒は、任意で、一般式  $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または 1 を有する1つ以上のルイス酸触媒が、ブレンド触媒の総重量の少なくとも25重量%、少なくとも50重量%、少なくとも70重量%、少なくとも75重量%、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも99重量%などを占める、他の触媒を含んでもよい。



## 【0036】

## DMC触媒

触媒成分は、任意で、DMC触媒を含んでもよい。例示的なDMC触媒およびDMC触媒を生成する方法は、例えば、米国特許第3,278,457号、同第3,278,458号、同第3,278,459号、同第3,404,109号、同第3,427,256号、同第3,427,334号、同第3,427,335号、および同第5,470,813号に記載されている。例示的な種類のDMC触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒錯体である。mDMC触媒錯体は、DMC触媒を形成する方法を修正したものを使用して調製することができる。DMC触媒、例えば、当該技術分野で既知のものが、ルイス酸触媒を含む触媒系で使用されてもよい。DMC触媒は、提供される第1または第2の触媒であってもよい。

10

## 【0037】

例えば、DMC触媒は、式1によって表すことができる。

$$M_b [M^1 (CN)_r (X)_t]_c [M^2 (X)_6]_d \cdot nM^3_x A_y \quad (\text{式1})$$

式中、MおよびM<sup>3</sup>は各々、金属であり、M<sup>1</sup>は、Mとは異なる遷移金属である。X<sup>1</sup>は、M<sup>1</sup>イオンと配位するシアニ化物以外の基を表す。M<sup>2</sup>は、遷移金属である。X<sup>2</sup>は、M<sup>2</sup>イオンと配位するシアニ化物以外の基を表す。X<sup>1</sup>またはX<sup>2</sup>は各々独立して、ハロゲン、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩、または塩素酸塩であり得る。例示的な実施形態では、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、同じものであり、かつ塩化物である。A<sup>1</sup>は、アニオンを表し、b、c、およびdは、静電的に中性の錯体を反映する数であり、rは、4～6であり、tは、0～2であり、xおよびyは、金属塩M<sup>3</sup><sub>x</sub>A<sub>y</sub>の電荷のバランスをとる整数であり、nは、ゼロまたは正の整数である。例えば、nは、0.01～20である。前述の式は、多くの場合にDMC触媒錯体内に存在するt-ブタノールなどの中性錯化剤の存在は反映していない。

20

## 【0038】

式(I)を参照すると、MおよびM<sup>3</sup>各々、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mo<sup>4+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Al<sup>3+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、W<sup>4+</sup>、W<sup>6+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>、およびCr<sup>3+</sup>から（例えば、からなる群から）独立して選択される金属イオンである。例示的な実施形態は、少なくともZn<sup>2+</sup>を含む。さらに、M<sup>1</sup>およびM<sup>2</sup>は各々、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cr<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Ir<sup>3+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Rh<sup>3+</sup>、Ru<sup>2+</sup>、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pd<sup>2+</sup>、およびPt<sup>2+</sup>から（例えば、からなる群から）独立して選択される金属イオンである。上述のものうち、プラス3の酸化状態にあるものが、M<sup>1</sup>およびM<sup>2</sup>の金属に使用されてもよい。例示的な実施形態は、Co<sup>3+</sup>および/またはFe<sup>3+</sup>を含む。

30

## 【0039】

好適なアニオンAには、ハロゲン化物（塩化物、臭化物、およびヨウ化物など）、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シアニ化物、シュウ酸塩、チオシアン酸塩、イソシアン酸塩、過塩素酸塩、イソチオシアン酸塩、アルカンスルホン酸塩（メタンスルホン酸塩など）、アリレンスルホン酸塩（p-トルエンスルホン酸塩など）、トリフルオロメタンスルホン酸塩（トリフレート）、ならびにC<sub>1-4</sub>カルボン酸塩が含まれるが、これらに限定されない。例示的な実施形態は、塩化物イオンを含む。

40

## 【0040】

式(I)を参照すると、rは、4、5、または6の整数である。例示的な実施形態では、rは、4または6である。さらに、tは、0～2の整数であり、例示的な実施形態では、tは、0である。r+tの合計は、6に等しくあり得る。

## 【0041】

例示的な実施形態では、DMC触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒錯体である。DMC触媒は、t-ブタノールと錯化されてもよい。例示的な実施形態で使用されるDMC触媒は、1つ以上のDMC触媒を含むブレンド触媒であってもよい。ブレンド触媒

50

は、任意で、DMC触媒が、ブレンド触媒の総重量の少なくとも75重量%を占める、非DMC触媒を含んでもよい。ブレンド触媒は、二重触媒系で後に添加されるルイス酸触媒のいずれも排除することができる。

#### 【0042】

##### モノマー

ポリエーテルポリオールを提供するのに使用されるモノマーは、プロピレンオキシド(1,2-プロペンオキシド)およびブチレンオキシド(1,2-ブテンオキシド)から選択される少なくとも1つを含む。少なくとも3個の炭素原子を有するアルキレンオキシドモノマーなどの、他のモノマーを追加的に含む可能性のあるモノマーは、3~10個の炭素原子を有する1,2-アルケンオキシドモノマー(直鎖状もしくは分岐状)および/またはアリーラルアルキレンオキシドモノマーから選択される。例示的な他のモノマーには、ペンチレンオキシド(1,2-エポキシペンタンとしても知られる)、ヘキシレンオキシド(1,2-エポキシヘキサンとしても知られる)、オクチレンオキシド(1,2-エポキシオクタンとしても知られる)、ノニレンオキシド(1,2-エポキシノナンとしても知られる)、デシレンオキシド(1,2-エポキシデカンとしても知られる)、イソブチレンオキシド、4-メチル-1-ペンチレンオキシド、およびスチレンオキシドが含まれる。

10

#### 【0043】

##### 触媒成分の使用

低いヒドロキシル当量の開始剤化合物(開始剤とも称される)のアルコキシ化プロセスにおいて、1つ以上のルイス酸触媒が使用される実施形態では、このプロセスは、1つ以上のアルキレンオキシドの重合によって、開始剤化合物から最終的なポリエーテルポリオールへと直接進むことができる。さらに、重合反応中のルイス酸触媒の使用は、最終生成物中の多分散性の増加および/またはアセタール含有量の増加につながる特定の副反応を低減することができる。

20

#### 【0044】

開始剤とも称される開始剤化合物は、低分子量および少なくとも2の公称ヒドロキシル官能価を有する。開始剤は、重合反応においてアルコキシ化される任意の有機化合物である。開始剤は、12個以上ほど多くのヒドロキシル基を含有してもよい。例えば、開始剤は、ジオール、トリオール、またはヘキサールであってもよい。開始剤化合物/開始剤の混合物が使用されてもよい。開始剤は、ポリエーテル生成物のヒドロキシル当量未満のヒドロキシル当量を有し、例えば、3500g/mol当量未満、333g/mol当量未満、300g/mol当量未満、30g/mol当量超、30~300g/mol当量、30~250g/mol当量、50~250g/mol当量などのヒドロキシル当量を有してもよい。例示的な開始剤化合物には、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、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ならびに/またはアルコキシレート(特に、エトキシレートおよび/もしくはプロポキシレート)が含まれるが、これらに限定されず、これらのいずれも、重合の生成物の数平均分子量未満の数平均分子量を有する(例えば、5000g/mol未満、4000g/mol未満、3000g/mol未満、2000g/mol未満、および/または1000g/mol未満)。

30

40

#### 【0045】

開始剤化合物/開始剤は、(例えば、別の開始剤化合物/開始剤と重合される)プロピレンオキシド、エチレンオキシド、および/またはブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを使用して形成された、低分子量ポリエーテルポリオールであってもよい。開始剤化合物は、ジオールまたはトリオールであってもよい。例えば、開始剤化合物は、全プロピレンオキシド系ジオールまたはトリオールである。開始剤化合物は、ヒドロキシル官

50

能基に基づく当量を有してもよく、 $3500\text{ g/mol}$  当量未満、 $333\text{ g/mol}$  当量未満、 $300\text{ g/mol}$  当量未満、 $30\text{ g/mol}$  当量超、 $30\sim300\text{ g/mol}$  当量、 $30\sim250\text{ g/mol}$  当量、 $50\sim250\text{ g/mol}$  当量などのヒドロキシル当量を有してもよい。

【0046】

ルイス酸触媒が使用される場合、反応器の温度は、DMC触媒が使用される場合と比較して、少なくとも20 低減させることができる。例えば、DMC触媒の使用のための温度は、 $125\sim160$  であり得る（例えば、プロピレンオキシド供給物が反応器に徐々に／緩徐に添加される間、および開始剤化合物がDMC触媒と混合された後）。ルイス酸触媒を使用するための温度は、 $25\sim115$  および／または $60\sim115$  であり得る。例示的な実施形態では、活性DMC触媒および活性ルイス酸を含有する混合物の相対的寄与を制御することで、ルイス酸によるオキシランの鎖末端への付加の支配が可能になり得る。

10

【0047】

例示的な実施形態では、ポリエーテルポリオールがプロピレンオキシド系開始剤（例えば、ポリオキシプロピレン開始剤化合物）から導出される場合、重合プロセス中、プロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドを反応混合物に添加して、開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するポリエーテルポリオールを形成することができる。例えば、ポリエーテルポリオールは、少なくとも $250\text{ g/mol}$ 、少なくとも $1000\text{ g/mol}$ 、少なくとも $2000\text{ g/mol}$ 、少なくとも $3000\text{ g/mol}$ 、少なくとも $5000\text{ g/mol}$ 、少なくとも $6000\text{ g/mol}$ 、および／または少なくとも $100\text{ g/mol}$  超の数平均分子量を有し得る。

20

【0048】

重合反応は、遭遇される圧力および温度に好適な任意の種類の容器内で実行することができる。連続的または半連続的プロセスでは、容器は、反応中にアルキレンオキシドおよび追加の開始剤化合物を導入することができる1つ以上の入口を有してもよい。連続プロセスでは、反応容器は、部分重合した反応混合物の一部分を引き出すことができる少なくとも1つの出口を含有する必要がある。出発材料を注入するための単一または複数の点を有する管状反応器、ループ反応器、および連続攪拌タンク反応器（CSTR）は全て、連続または半連続操作に好適な種類の容器である。例示的なプロセスは、米国特許公開第2011/0105802号に考察されている。

30

【0049】

結果として得られるポリエーテルポリオール生成物は、例えば、フラッシングプロセスおよび／またはストリッピングプロセスでさらに処理されてもよい。例えば、いくらかの触媒残留物が生成物中に保持されていてもよいが、ポリエーテルポリオールを処理して、触媒残留物を低減することができる。ポリオールをストリッピングすることによって、水分を除去することができる。実施形態によれば、プロピレンオキシドから導出されるポリエーテルポリオールは、 $50\text{ ppm}\sim1000\text{ ppm}$ （例えば、 $100\text{ ppm}\sim500\text{ ppm}$  および／または $100\text{ ppm}\sim250\text{ ppm}$ ）の（最終ポリオキシプロピレンポリオール中、 $\text{ppm}$ での）ルイス酸触媒濃度を有し得る。

40

【0050】

重合反応は、ポリエーテル生成物の数平均分子量と開始剤化合物の数平均分子量との比として定義される「構築比」によって特徴付けることができる。この構築比は、 $160$  ほど高くあってもよいが、より一般的には $2.5\sim$ 約 $65$ の範囲内であり、さらにより一般的には $2.5\sim$ 約 $50$ の範囲内である。ポリエーテル生成物が $85\sim400$ のヒドロキシル当量を有する場合、構築比は、典型的には、約 $2.5\sim$ 約 $15$ または約 $7\sim$ 約 $11$ の範囲内である。

【0051】

例示的な実施形態は、依然として高分子量ポリオール（例えば、ポリプロピレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシド／ブチレンオキシドポリオール、ポリブチレン

50

オキシドポリオールなど)を受け取りながら、結果として得られるポリエーテルポリオール中で、結果として得られるポリオール鎖内の炭素の総モル数に基づいて、低いアセタール含有量(例えば、2.0 mol %未満、1.5 mol %未満、1.0 mol %未満、0.8 mol %未満、0.5 mol %未満、0.4 mol %未満、0.3 mol %未満、0.2 mol %未満、0.1 mol %未満など)を達成することができる重合触媒として、特定のルイス酸触媒のうちの1つ以上を使用して、ポリエーテルポリオールを調製することに関する。

#### 【0052】

例示的な実施形態は、ルイス酸触媒の使用により、所望のポリエーテルポリオール生成物または中間体の形成に対する活性化障壁と比較して、望ましくない生成物であるアルデヒドの形成に対するより高い活性化障壁をもたらすことができるように、重合触媒として特定のルイス酸触媒のうちの1つ以上を使用することに関する。したがって、重合プロセス中に、望ましくない生成物と比較して、所望の生成物または中間生成物の形成を優遇することができる。例えば、アルデヒド形成に対する活性化障壁は、3.5 kcal/mol超、5.0 kcal/mol超、6.0 kcal/mol超、および/または8.0 kcal/mol超であり得る。アルデヒド形成に対する活性化障壁は、30 kcal/mol未満および/または20 kcal/mol未満であり得る。

#### 【0053】

実施形態に従って生成されるポリエーテルポリオールは、ポリウレタンの作製に有用である可能性がある。ポリウレタンポリマーは、ポリエーテルポリオールとイソシアネート(ポリイソシアネートなど、その例には、MDIとしても知られるメチレンジフェニルジイソシアネートおよびTDIとしても知られるトルエンジイソシアネートが含まれる)との反応生成物として調製することができる。例えば、より高い当量のポリエーテルポリオール生成物は、非セル状または微細セル状エラストマー、コーティング、接着剤、密封材、複合材、柔軟性、ならびに軟性、剛性、および粘弾性のポリウレタンフォームを含む、エラストマーまたは半エラストマーポリウレタン生成物の作製に有用である可能性がある。ポリウレタンフォームは、スラブストックまたは成形プロセスで作製することができる。

#### 【0054】

全ての部およびパーセンテージは、特に示されない限り、重量による。全ての分子量値は、特に示されない限り、数平均分子量に基づく。

#### 【実施例】

#### 【0055】

様々な実施例、比較例、ならびに実施例および比較例で使用される材料に関して、およそその特性、特徴、パラメータなどを以下に提供する。

#### 【0056】

##### 触媒合成

触媒合成の一般的な生成は、以下のとおりである。特に明記されない限り、化学物質の全ての実験手順および操作は、窒素パージしたグローブボックス内またはシュレンクライン上で実行する。全てのバルク反応溶媒(トルエン、ジエチルエーテル、ヘキサン、テトラヒドロフラン(THF))は、アルミナおよびQ5反応性スカベンジャーのカラムを通過させることによって乾燥させる。他の全ての溶媒は、Aldrichから無水等級で購入し、使用前に活性化3分子ふるい上で保管する。Cambridge Isotope Laboratories, Inc.から得たNMR溶媒(CDCl<sub>3</sub>およびC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)は、分子ふるいで乾燥させるか、またはC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>の場合、Na/K合金を使用して乾燥させる。さらに、1-ブromo-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン、1-ブromo-3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1-ブromo-3,4,5-トリフルオロベンゼン、1-ブromo-2,6-ジフルオロベンゼン、1-ブromo-2-クロロ-4,6-ジフルオロベンゼン、1-ブromo-2,4,6-トリフルオロベンゼン、1-ブromo-2-フルオロ-3-トリフルオロメチルベンゼン、1-ブromo-2-フルオロ-4-

10

20

30

40

50

トリフルオロメチルベンゼン、1 - ブロモ - 2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、および 1 - ブロモ - 2 , 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロメチルベンゼンは、Oakwood Chemical から購入し、受け取ったままで使用する。1 - ブロモ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - トリフルオロメチルベンゼンは、Alfa Aesar から購入し、受け取ったままで使用する。また、n - ブチルリチウム (ヘキサン中公称 1 . 6 または 2 . 5 M の溶液)、トリイソプロピルボレート、三塩化ホウ素 (トルエン中 1 . 0 M の溶液)、クロロトリメチルシラン、ヘキサクロロベンゼン、および無水 HCl (ジエチルエーテル中 2 . 0 M の溶液) は、Sigma - Aldrich から得、受け取ったままで使用する。さらに、指示薬として 1 , 1 0 - フェナントリンを有するトルエン中 1 . 0 0 M のデカノールを使用して、n - ブチルリチウム (ヘキサン中 1 . 6 または 2 . 5 M の溶液) を使用前に滴定する。ビス (トリフルオロメチル) フェニル クロロボラン (Samigullin et al . , Organometallics , 2 0 1 4 , 3 3 , 3 5 6 4 - 3 5 6 9 ) は、文献の手順に従って調製する。

10

【 0 0 5 7 】

多核 NMR スペクトル ( $^1\text{H}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ ) は、以下の機器、Varian MR - 4 0 0 または Varian VNMR S - 5 0 0 のうちの 1 つで収集する。 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトは、残留溶媒ピークに対する百万分率で参照される。 $^1\text{H}$  -  $\text{C}_6\text{D}_6$  では 7 . 1 5 ppm、 $\text{CDCl}_3$  では 7 . 2 5 ppm、 $^{13}\text{C}$  -  $\text{C}_6\text{D}_6$  では 1 2 8 . 0 0 ppm、および  $\text{CDCl}_3$  では 7 7 . 0 0 ppm。ホウ素 -  $^{11}\text{B}$  NMR 化学シフトは、 $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  (0 ppm) に対して外部参照され、 $^{19}\text{F}$  NMR 化学シフトは、 $\text{CFCl}_3$  (0 ppm) に対して外部参照される。ドライアイスまたは氷が唯一の冷却手段である場合を除いて、準周囲反応温度は、微細な J K E M センサー P T F E ワイヤ K 3 6 I N J を有する、Exttech Instruments EasyView (商標) 1 0 D u a l K モデル E A 1 0 温度計を使用して測定する。

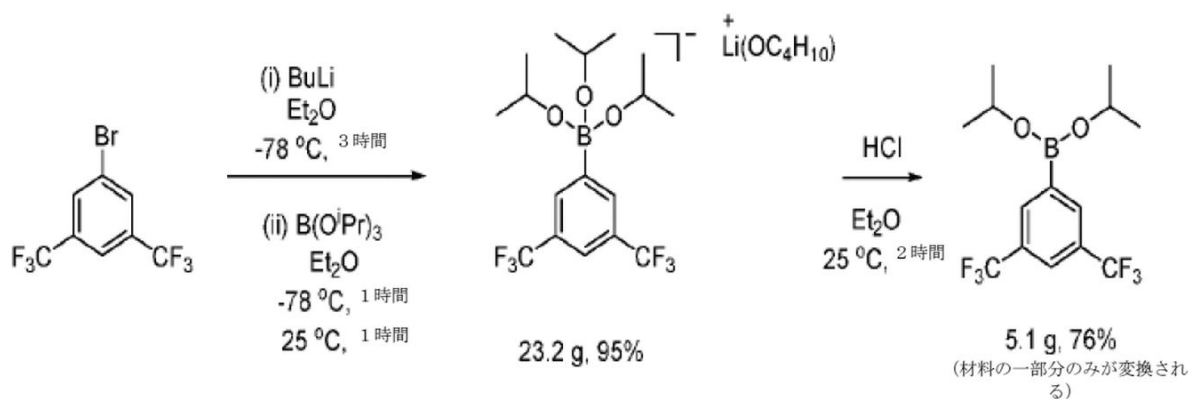
20

【 0 0 5 8 】

触媒の出発材料を、以下のように調製する。

出発材料質、( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) ジイソプロポキシボランを、模式図 2 に従って調製する。

【 化 8 】



30

模式図 2

40

【 0 0 5 9 】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (2 0 0 mL) 中 1 - ブロモ - 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (1 8 . 5 g、6 3 . 2 mmol) の冷 (- 7 8 °C、 $\text{CO}_2$  (s) 浴) 溶液に、n - ブチルリチウム (2 3 . 0 mL、ヘキサン中 2 . 6 1 M、6 0 . 0 mmol) を撹拌しながら添加する。反応混合物を - 7 8 °C で 3 時間撹拌し、その時間内に沈殿が形成される。エーテル (2 0 mL) 中トリイソプロピルボレート (1 1 . 9 g、6 3 . 1 mmol) を、反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を - 7

50

8 で1時間攪拌し、次いで周囲温度まで温める。反応混合物をさらに1時間攪拌して、わずかに濁った溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサンで粉碎し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、リチウム（ジエチルエーテラート）（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）トリイソプロポキシボレート（無色の粉末として得る。収量：23.2 g（95%）。

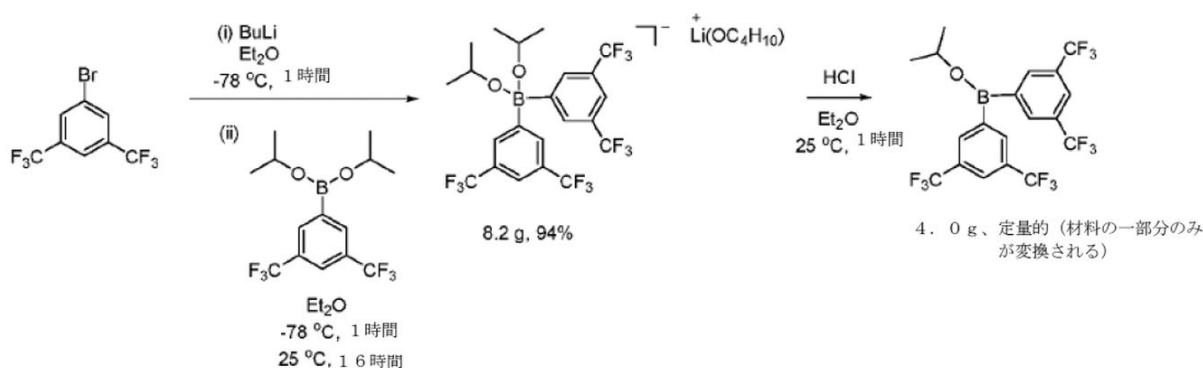
【0060】

第2の段階では、塩化水素溶液（12.3 mL、エーテル中2 M、24.6 mmol）を、ジエチルエーテル（100 mL）中リチウム（ジエチルエーテラート）（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）トリイソプロポキシボレート（第1の段階で調製、8.00 g、19.6 mmol）の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を2時間攪拌し、次いで濾過する。揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボランを油として得る。収量：5.10 g（76%）。

【0061】

出発材料、ビス（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボランを、模式図3に従って調製する。

【化9】



模式図3

【0062】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル（200 mL）中1 - ブロモ - 3，5 - ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン（4.26 g、14.5 mmol）の冷（-78、CO<sub>2</sub>（s）浴）溶液に、n - ブチルリチウム（5.3 mL、ヘキサン中2.6 M、60 mmol）を攪拌しながら添加する。反応混合物を - 78 で1時間攪拌し、この時間内に沈殿物が形成される。エーテル（15 mL）中（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボラン（4.82 g、14.1 mmol）を、冷反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を - 78 で1時間攪拌し（沈殿物が依然として存在する）、次いで周囲温度まで温める。反応混合物を一晩攪拌して、透明な溶液を得る。揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体をヘキサン中に溶解させ、結果として得られる溶液を濾過し、週末にかけて冷凍庫（-33）内に置く。この時間内に大量の結晶性材料が形成される。上清をデカントし、揮発物を減圧下で除去して、無色の結晶性材料を得る。リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボレートの収量：8.23 g（94%）。

【0063】

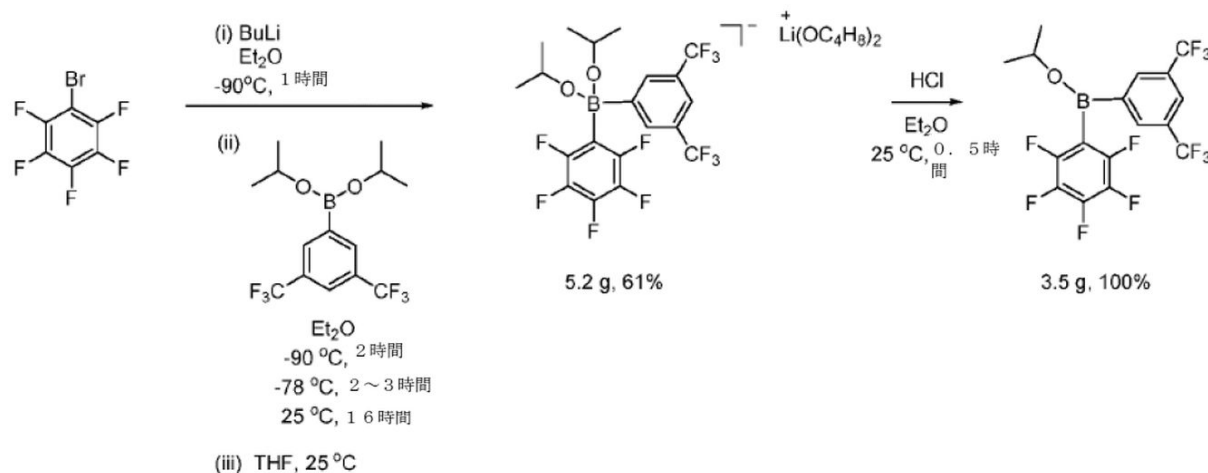
第2の段階では、塩化水素溶液（5.5 mL、エーテル中2 M、11 mmol）を、ジエチルエーテル（100 mL）中リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボレート（第1の段階で調製、5.00 g、7.86 mmol）の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形

成され得る。反応混合物を 1 時間攪拌し、揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを無色の粉末として得る。収量: 3.98 g (102%、生成物は残留溶媒を含有)。

【0064】

出発材料、(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-(イソプロポキシ)ボランを、模式図 4 に従って調製する。

【化10】



10

20

模式図 4

【0065】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (200 mL) 中 1-ブromo-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン (4.47 g、16.5 mmol) の冷 (-95 ~ -93 °C、CO<sub>2</sub> (s)、次いで N<sub>2</sub> (1)、メタノール浴) 溶液に、n-ブチルリチウム (6.0 mL、ヘキサン中 2.6 M、16 mmol) を攪拌しながら添加する。反応混合物を -90 °C で 1 時間攪拌し、この時間内に少量の沈殿物が形成される。エーテル (15 mL) 中 (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロキシボラン (5.00 g、14.6 mmol) を、緩徐に添加する。反応混合物を -90 °C で 2 時間攪拌し、次いで -78 °C まで温め、さらに 2~3 時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで温め、一晚攪拌して、透明な溶液を得る。揮発物を減圧下で除去して、茶色がかった黄色の油を得る。油性残留物をヘキサンで抽出し、濾過する。揮発物を減圧下でヘキサン溶液から除去して、茶色がかった黄色の油を得る。ヘキサン (50 mL) を添加して、油を溶解させる。THF (5 mL) を溶液に添加し、揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサン中に溶解させ、溶液を冷凍庫 (-33 °C) 内に一晚置き、この時間内に固体結晶材料が形成される。結晶性材料から上清を排出させ、材料をヘキサンで洗浄する。真空下で乾燥させた後、リチウムビス(テトラヒドロフラネート)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレート (第 1 の段階で調製、5.11 g、7.73 mmol) の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を約 30 分間攪拌する。次いで、反応混合物をごくわずかな減圧下で一晩攪拌して、揮発物を除去する

30

40

【0066】

第 2 の段階では、塩化水素溶液 (6.0 mL、エーテル中 2 M、12 mmol) を、ジエチルエーテル (75 mL) 中リチウムビス(テトラヒドロフラネート)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレート (第 1 の段階で調製、5.11 g、7.73 mmol) の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を約 30 分間攪拌する。次いで、反応混合物をごくわずかな減圧下で一晩攪拌して、揮発物を除去する

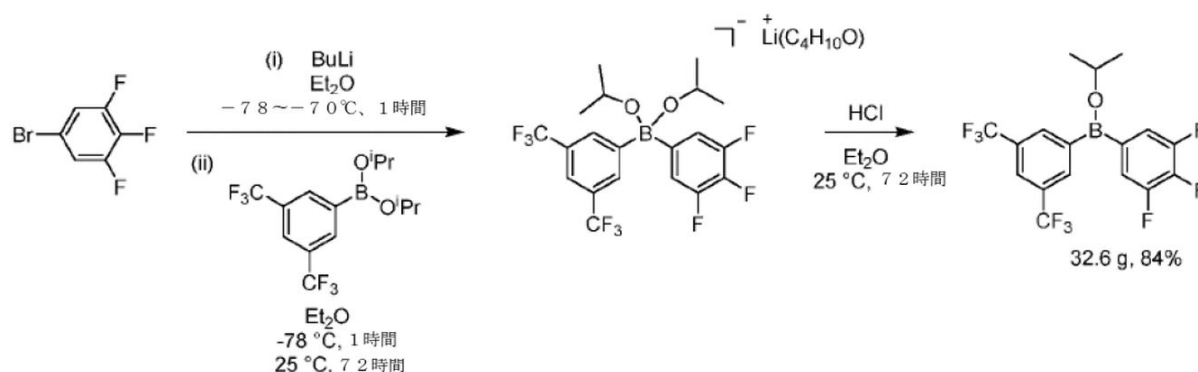
50

。白色の固体が形成される。白色の固体をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を除去して、(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを白色の固体として得る。収量：3.46 g (100%)。

【0067】

出発材料、(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3, 4, 5 - トリフルオロフェニル)イソプロポキシボランを、模式図5に従って調製する。

【化11】



模式図5

【0068】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(300 mL)中1 - ブロモ - 3, 4, 5 - トリフルオロベンゼン(27.6 g、131 mmol)の冷(-78 °C、CO<sub>2</sub>(s)浴)溶液に、n - ブチルリチウム(37.2 mL、ヘキサン中2.53 M、94.1 mmol)を撹拌しながら添加する。添加は、反応混合物の温度が-73 ~ -70 °Cの範囲内に維持されるような速度で行う。反応混合物を-78 °Cで1時間撹拌し、沈殿物の形成が認められる。エーテル(15 mL)中(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボラン(32.2 g、94.1 mmol)を、冷反応混合物に緩徐に添加する。週末にかけて、反応混合物を周囲温度まで撹拌しながら温め、わずかに濁った溶液を得る。溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、ペースト状の結晶のように見える固体を得、この固体は、多核NMR分光法によってリチウム(ジエチルエーテレート)(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3, 4, 5 - トリフルオロフェニル)ジイソプロポキシボレートであると特徴付けられる。この固体を、それ以上のいかなる精製もすることなく、次の段階で使用する。

【0069】

第2の段階では、第1の段階の生成物をジエチルエーテル(150 mL)中に溶解させ、塩化水素溶液(50 mL、ジエチルエーテル中2 M、100 mmol)を添加し、大量の沈殿物が形成される。反応混合物を週末にわたって撹拌する。反応混合物を濾過する。揮発物を減圧下で濾液から除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下で除去して、明るい濃橙色の油を得、この油は、(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3, 4, 5 - トリフルオロフェニル)イソプロポキシボランとして特徴付けられる。収量：32.6 g (84%)。

【0070】

出発材料、(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを、模式図6に従って調製する。

10

20

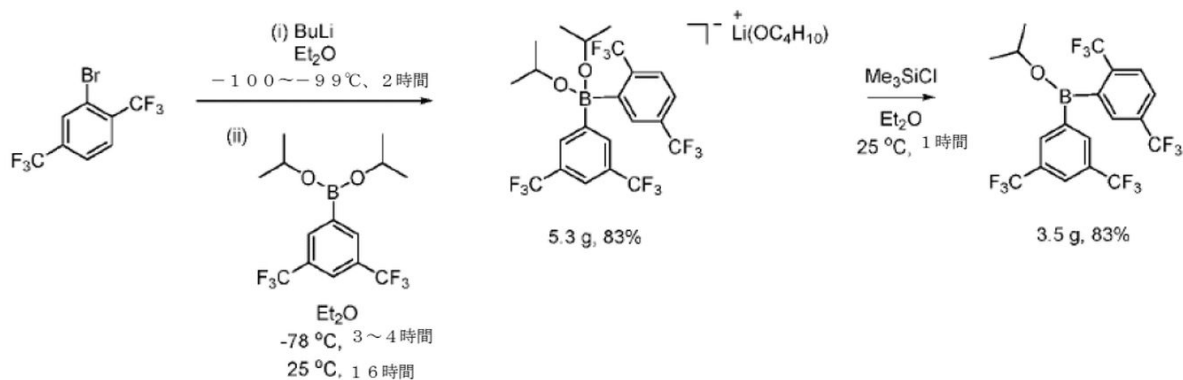
30

40

50



## 【化 1 2】



10

模式図 6

## 【0071】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(150 mL)中1-ブロモ-2,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.00 g、10.2 mmol)の冷(-101 ~ -99 °C、CO<sub>2</sub>(s)、次いでN<sub>2</sub>(1)、メタノール浴)溶液に、n-ブチルリチウム(4.0 mL、ヘキサン中2.5 M、10 mmol)を撹拌しながら添加する。反応混合物を約-100 °Cで2時間撹拌し、次いで-78 °Cまで温める。エーテル(10 mL)中(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボラン(3.51 g、10.3 mmol)を、反応混合物に緩徐に添加し、反応混合物を周囲温度まで撹拌しながら一晩温める。淡黄色のほぼ透明な溶液から揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える黄色の固体を得る。黄色の固体をヘキサン中に溶解させ、濾過し、窒素流下で濃縮する。無色の結晶が溶液から沈殿し、これらを濾過によって分離する。結晶のNMR分析は、純粋な所望の化合物を示す。第1の収穫物からの無色の結晶の収量: 3.32 g。結晶からの上清溶液を冷凍庫内に一晩置く。結晶性物質が形成される。上清をピペットで取り出し、廃棄する。結晶性残留物を減圧下で乾燥させる: 2.02 g。生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレーートの総収量は、5.34 g(83%)である。

20

30

## 【0072】

第2の段階では、クロロトリメチルシラン(2.0 mL、16 mmol)を、エーテル(10 mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレーート(3.32 g、5.21 mmol)の溶液に添加し、沈殿物が急速に形成される。反応混合物を一晩撹拌する。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、反応が完了したことを示す。リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレーート(2.02 g、3.18 mmol)の第2のバッチを、2.0 mLのクロロトリメチルシランで同様に処理し、3時間撹拌する。この第2の段階の第2の反応混合物を濾過し、第1の反応生成物と組み合わせる。混合物から揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下、40 °Cで一晩除去して、生成物、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを黄色の油(3.47 g、83.4%)として得る。

40

触媒試料を、以下のように調製する。

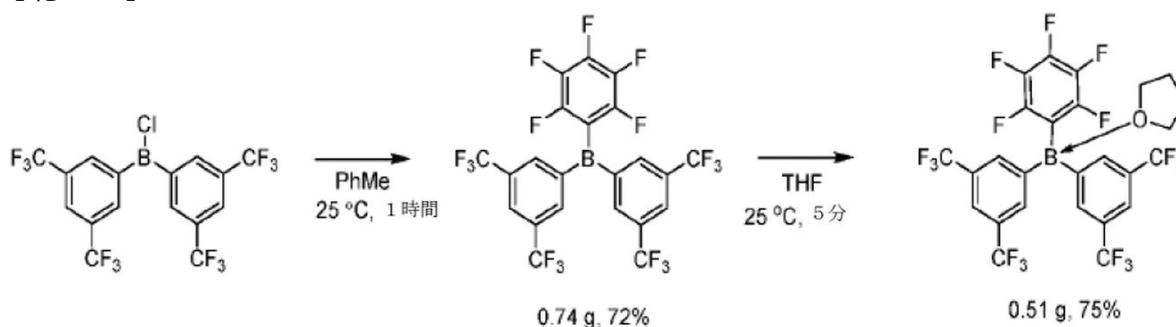
## 【0073】

触媒1は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-(2,3,4,

50

5, 6 - ペンタフルオロフェニル) ボランの THF 付加物であり、これを、以下の模式図 7 に従って調製する。

【化 13】



模式図 7

【0074】

具体的には、第 1 の段階では、N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス内で、ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)クロロボラン(0.80 g、1.7 mmol)を、110 mL のガラス瓶内の 20 mL のトルエン中に溶解させる。テフロンでコーティングされた攪拌棒を追加する。20 mL のガラスバイアル内で、Zn(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(0.34 g、0.85 mmol)を、10 mL のトルエン中に溶解させる。亜鉛化合物を含有する溶液を、攪拌しながらボラン溶液に添加する。添加の完了時に白色の固体が沈殿する。反応混合物を室温で 1 時間攪拌する。反応混合物のアリコートを取り出し、濾過し、<sup>19</sup>F NMR 分光法によって分析する。スペクトルは、所望の生成物を形成する反応が存在することを確認する。反応混合物を使い捨ての PTFE フリットを通して濾過して、固形分を除去する。次いで、濾液をポンプで乾燥させて、白色の固体を得る。固体を、材料を溶液にするのに必要な最小量のトルエン中に溶解させ、溶液を、使い捨ての PTFE フリットを通して再度濾過する。トルエン溶液をグローブボックス冷凍庫(-40 °C)内に一晩置き、その時間内に微細な針状の結晶が沈殿する。結晶を濾過によって収集し、冷ペンタン(-40 °C)で洗浄し、真空下で 1 時間乾燥させる。ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)ボランの総収量：0.74 g (72%)。

【0075】

第 2 の段階では、N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス内で、0.61 g (1.0 mmol) のビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)ボラン(段階 1 で調製)を、110 mL のガラス瓶内に秤量し、50 mL の THF 中に溶解させる。THF を攪拌しながら真空下で除去して、白色の油性固体を得る。固体を 40 mL のペンタンで粉砕して、白色の固体を得る。白色の固体は、ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)ボランの THF 付加物として特徴付けられる。収量：0.51 g (75%)。

【0076】

触媒 2 は、ビス(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル)(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボランの THF 付加物であり、これを、以下の模式図 8 に従って調製する。

10

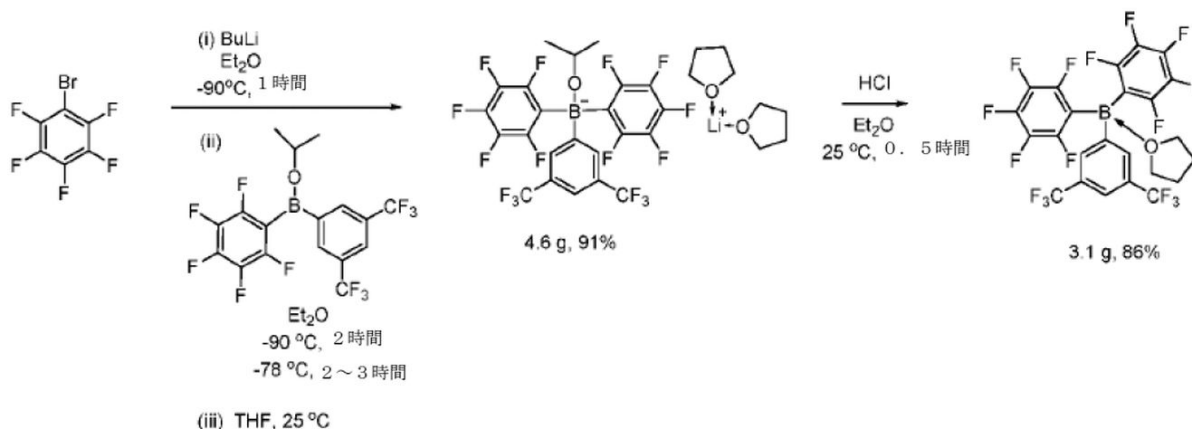
20

30

40

50

## 【化 1 4】



模式図 8

## 【 0 0 7 7】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200 mL)中1-ブロモ-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン(1.68 g、6.80 mmol)の冷(-101 ~ -99、CO<sub>2</sub>(s)、次いでN<sub>2</sub>(1)、メタノール浴)溶液に、n-ブチルリチウム(2.5 mL、ヘキサン中2.6 M、6.5 mmol)を攪拌しながら添加する。反応混合物を-90で1時間攪拌し、この時間内に少量の沈殿物が形成される。次いで、エーテル(15 mL)中(ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(3.00 g、6.67 mmol)を、反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を-90で2時間攪拌し、次いで-78まで温め、さらに2~3時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで温める。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、大量の小さな結晶を含有する油性沈殿物を得る。結晶をTHF(10 mL)中に溶解させ、揮発物を減圧下で除去して、黄色の油を得る。油をヘキサンで粉砕するが、油の全てが溶解するわけではない。ヘキサン溶液を油画分からデカントする。揮発物をヘキサン溶液および油画分から除去して、油画分から白色の結晶性固体(2.23 g)およびヘキサン可溶性画分から茶色がかった固体(2.42 g)を得る。多核NMR分光法によれば、油分画からの白色の固体は、純粋な形態の所望の生成物、リチウムビス(テトラヒドロフラネート)ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートである。多核NMR分光法によれば、茶色がかった固体は、いくつかの汚染物質が存在する所望の生成物である。茶色がかった固体をヘキサンで2回洗浄して、ほぼ白色の固体(2.35 g)を得、これは、NMR分光法によって、所望の生成物、リチウムビス(テトラヒドロフラネート)ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートとして特徴付けられる。総収量: 4.58 g(91%)。

## 【 0 0 7 8】

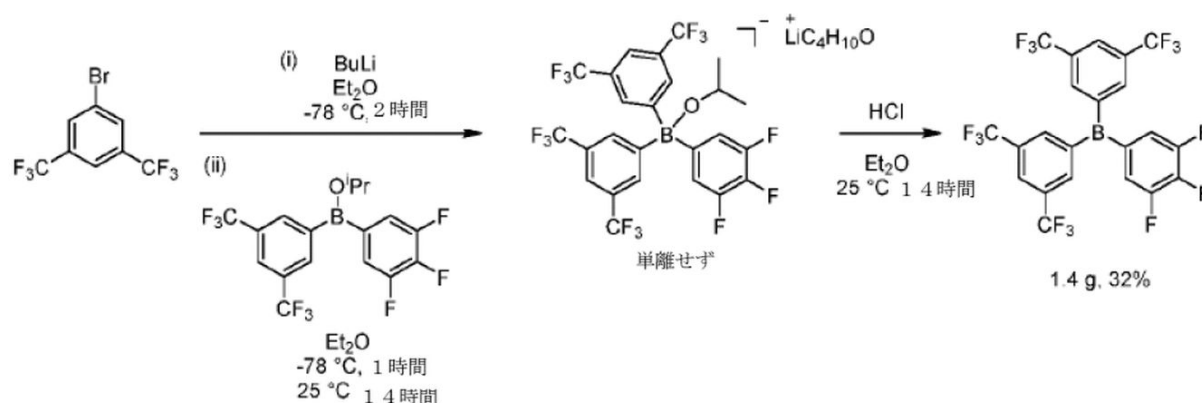
第2の段階では、ジエチルエーテル(75 mL)中リチウムビス(テトラヒドロフラネート)ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(4.40 g、5.73 mmol)に、エーテル中塩化水素溶液(4.0 mL、2.0 M、8.0 mmol)を添加し、徐々に沈殿物が形成されるのを観察する。反応混合物を約30分間攪拌し、次いで反応混合物をごくわずかな減圧下で一晩攪拌して、揮発物を除去し、白色の固体を得る。<sup>1</sup>H NMR分光法によれば、単離した材料にイソプロポキシ基が依然として存在することを示すことができる(出発材料が依然として存在する)。白色の残留物をエーテル中に溶解させ、追加の塩化水素溶液(2.0 mL、4.0 mmol)を添加し、微量の固体形成のみが観察される。反応物を30分間攪拌し、全ての揮発物を減圧下で除去する。<sup>1</sup>H NMR分光

法によれば、所望の生成物を汚染する出発材料がはるかに少ないことを示すことができる。次に、反応混合物からの残留物を THF (10 mL) 中に溶解させ、揮発物を再度減圧下で除去する。トルエン (50 mL) を添加し、溶液を濾過して、LiCl を除去し、溶液から揮発物を緩徐な速度で一晩除去する。朝までには、揮発物は観察されなくなり、白色の粉末が残り、この粉末は、 $^1\text{H}$  および  $^{19}\text{F}$  NMR 分光法によって、所望の生成物、ビス (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル) (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランの THF 付加物であると決定される。白色の粉末の収量: 3.09 g (86%)。

【0079】

触媒 3 は、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) ボランであり、これを、以下の模式図 9 に従って調製する。

【化 15】



模式図 9

【0080】

第 1 の段階では、ジエチルエーテル (150 mL) 中 1 - ブロモ - 3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (2.77 g, 9.45 mmol) の冷 (-75 °C, CO<sub>2</sub> (s) 浴) 溶液に、n - ブチルリチウム (3.5 mL, ヘキサン中 2.5 M, 8.7 mmol) を攪拌しながら緩徐に滴加する。反応混合物を -78 °C で 2 時間攪拌し、沈殿物の形成を観察する。エーテル (15 mL) 中 (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) イソプロポキシボラン (3.27 g, 7.89 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を 1 時間攪拌し、次いで透明になった溶液から冷浴を除去して、混合物を周囲温度まで温め、一晩放置する。次に、HCl 溶液 (5.0 mL, ジエチルエーテル中 2 M, 10 mmol) を周囲温度で添加し、反応混合物を一晩攪拌し、濾過し、揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる固体を  $^1\text{H}$  NMR 分光法によって分析し、いくつかのイソプロポキシボラン出発材料を依然として含有することが見出され得る。固体をジエチルエーテル中に溶解させ、追加の HCl 溶液 (2.0 mL, 4.0 mmol) を添加する。次に、反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、油性固体を得る。残留物を高温ヘキサンで抽出し、濾過し、黄色の溶液を冷凍庫 (-35 °C) 内に一晩置き、固体の形成を観察する。上清を排出させ、固体を減圧下で乾燥させる。ベージュ色の固体 (ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 4, 5 - トリフルオロフェニル) ボラン) の収量: 1.44 g (32%)。

【0081】

触媒 4 は、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 6 - ジフルオロフェニル) ボランの THF 付加物であり、これを、以下の模式図 10 に従って調製する。

10

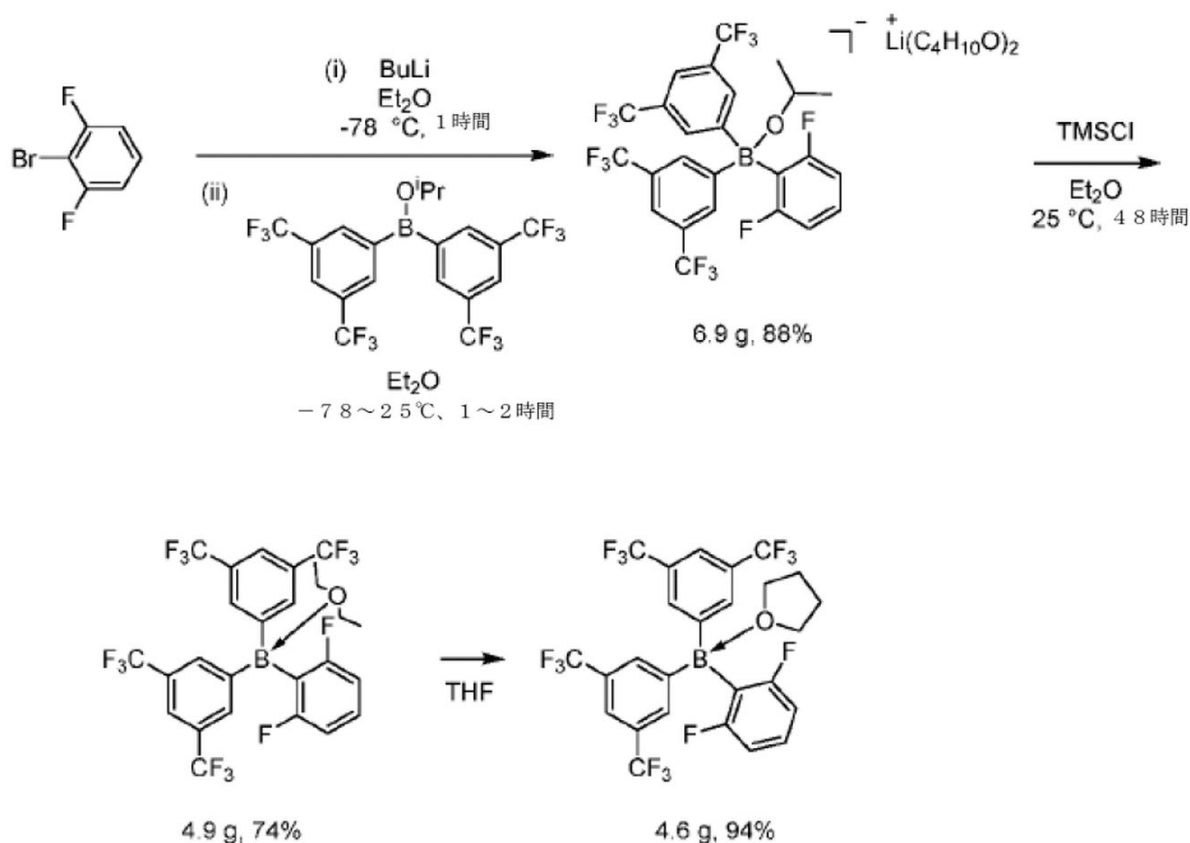
20

30

40

50

## 【化 16】



10

20

模式図 10

## 【0082】

具体的には、第1段階では、ジエチルエーテル(100 mL)中1-ブromo-2,6-ジフルオロベンゼン(1.46 g、7.56 mmol)の冷( $-78^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2(\text{s})$ 浴)溶液に、*n*-ブチルリチウム(3.0 mL、ヘキサン中2.5 M、7.4 mmol)を緩徐に滴加する。反応混合物を $-78^\circ\text{C}$ で1時間撹拌する。次いで、エーテル(10 mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(3.69 g、7.44 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を周囲温度まで温める間に、沈殿物が形成される。反応混合物が室温に達するまでには、沈殿物は溶解して、透明な溶液が得られ、これを数時間撹拌する。溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体を最小の沸騰エーテル中に溶解させ、溶液を冷凍庫内に置く。一晚冷却した後、形成された結晶から上清をデカントする。結晶を減圧下で乾燥させる。リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレータの結晶の収量: 6.9 g (88%)。

30

40

## 【0083】

第2の段階では、リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレータ(5.85 g、10.6 mmol)を、エーテル(150 mL)中に溶解させる。次いで、クロロトリメチルシラン(3.0 mL、24 mmol)を周囲温度で添加する。15分以内に沈殿物が形成され始める。反応混合物を週末にわたって撹拌する。月曜日までには、揮発物が蒸発する(密閉されていない容器)。無色の固体をエーテルで抽出し、濾過する。揮発物を減圧下で除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)ボランのジエチルエーテル付加物を無色の固体(4.9 g (74%))として得る。NMRスペクトルは、清潔な生成物を示すが、これは、モ

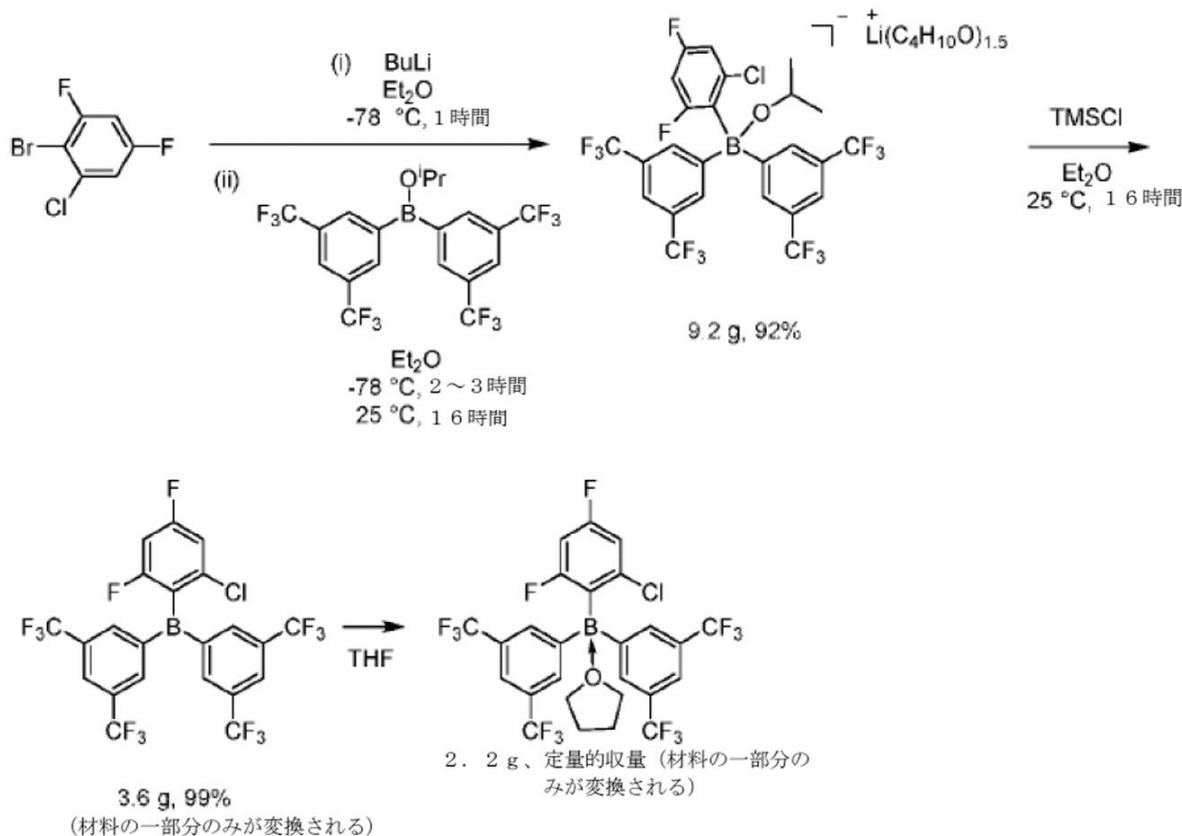
50

ノエーテラート錯体に必要なエーテルの約 86%しか有しない。生成物をエーテル中に溶解させて、濁った溶液を得る。次いで、THF (6 mL) を添加し、溶液は透明になる。揮発物を減圧下で除去して、ガラス状の固体を得る。固体をベンゼンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下で除去して、白色の固体を得る。ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)ボランのTHF付加物の収量は、4.6 g (94%)である。

【0084】

触媒 5 は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオロフェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図 11 に従って調製する。

【化 17】



模式図 11

【0085】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (150 mL) 中 1-プロモ-2-クロロ-4,6-ジフルオロベンゼン (3.03 g, 13.3 mmol) の冷 (-78 °C, CO<sub>2</sub> (s) 浴) 溶液に、n-ブチルリチウム (5.2 mL、ヘキサン中 2.5 M、13 mmol) を緩徐に滴加する。反応混合物を -78 °C で 1 時間撹拌する。次いで、エーテル (15 mL) 中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン (6.50 g, 13.1 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を数時間撹拌し、次いで周囲温度まで撹拌しながら一晩温める。揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサンで粉砕し、濾過する。固体をヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥させて、9.2 g (92%) のリチウム(ジエチルエーテラート)<sub>1.5</sub>ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレータの収量を得る。

【0086】

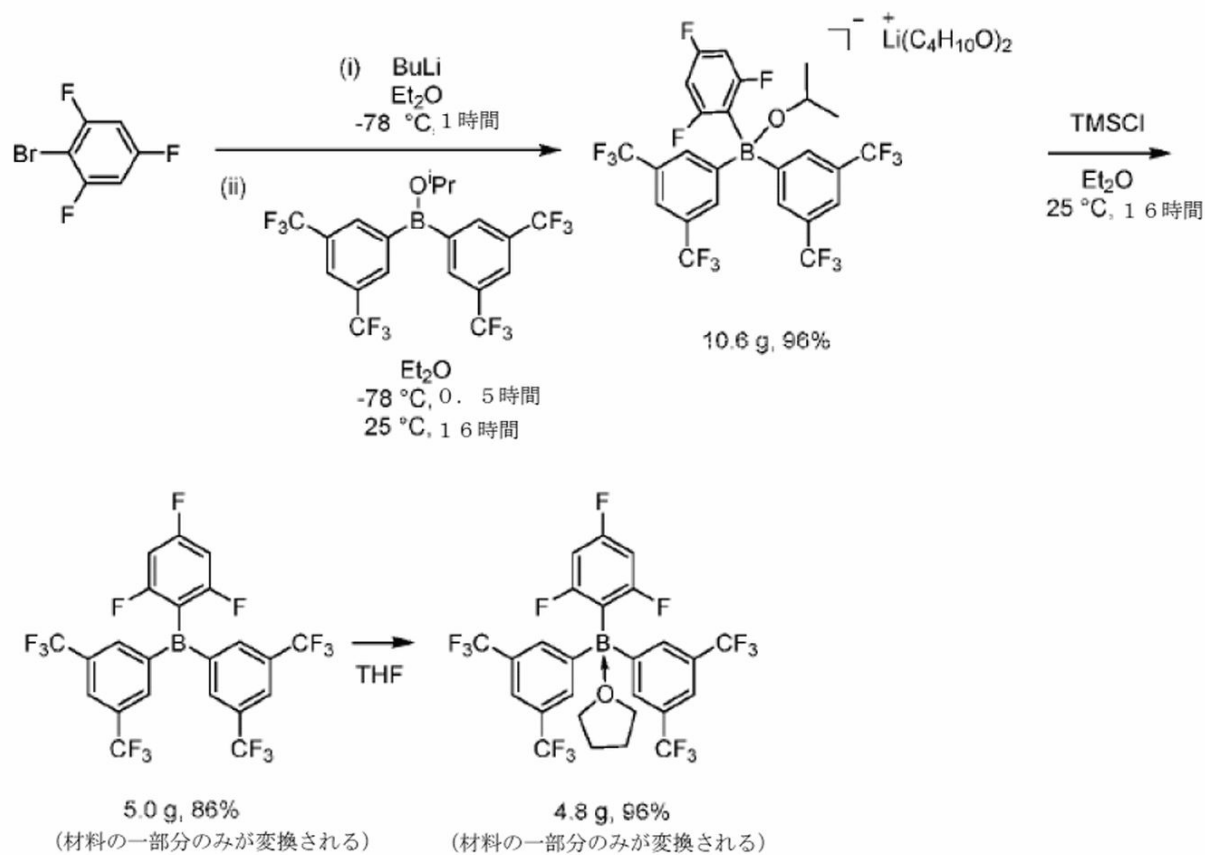
第 2 の段階では、クロロトリメチルシラン (1.1 mL、0.94 グラム、8.7 mmol)

mol) を、ジエチルエーテル (100 mL) 中リチウム (ジエチルエーテラート) 1.5  
 ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 - クロロ - 4, 6 - ジフルオ  
 ロフェニル) イソプロポキシボレート (段階 1 で調製、4.73 g、6.21 mmol)  
 の溶液に緩徐に滴加する。1 時間以内に沈殿物が形成され始める。反応混合物を一晩攪拌  
 する。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、ペースト状の固体含有残留物 (4.0 g)  
 を得る。残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去し  
 て、無色の固体 (3.60 g (99.1%)) を得る。固体は、約 1.5 g および 2.0 g の 2 つの部分に分けられる。次いで、THF (8 mL) をエーテル中 2.0 g の部分の  
 溶液に添加する。揮発物を減圧下で除去し、結果として得られる固体をエーテル (25 mL)  
 中に溶解させる。揮発物を再度減圧下で除去して、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオ  
 ロメチル) フェニル) (2 - クロロ - 4, 6 - ジフルオロフェニル) ボランの THF 付加  
 物を結晶性固体 (2.2 g、収量は定量的) として得る。

#### 【0087】

触媒 6 は、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 4, 6 - ト  
 リフルオロフェニル) ボランの THF 付加物であり、これを、以下の模式図 12 に従って  
 調製する。

#### 【化 18】



模式図 12

#### 【0088】

具体的には、第 1 の段階では、N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス内で、3.00 グラ  
 ム (14.2 mmol) の 1 - ブロモ - 2, 4, 6 - トリフルオロベンゼンを、500 mL  
 のシュレンクフラスコ内の 200 mL のジエチルエーテルと組み合わせる。テフロンで  
 コーティングされた攪拌棒を無色の溶液に追加し、グローブボックスから取り出す前にフ  
 ラスコをゴム製セプタムで密閉する。ドラフト内で、フラスコを窒素ラインに接続し、ド  
 ライアイス / アセトン浴 (-78 °C) に 20 分間置いて、冷却する。ヘキサン中 n - ブチ  
 ルリチウムの 2.5 M の溶液 (5.8 mL、14 mmol) を、シリンジを介して冷溶液

に添加する。反応混合物を - 78 で 1 時間撹拌する。25 mL のジエチルエーテル中 7.05 g (14.2 mmol) のビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランをグローブボックス内で調製し、シリンジ内に吸い上げる。- 78 の冷アリールリチウム溶液を含有するフラスコに、溶液を緩徐に注入する。次いで、反応混合物を室温まで撹拌しながら一晩緩徐に温める。翌朝、形成される少量の沈殿物から溶液を濾過する。揮発物を減圧下で除去して、淡黄色の固体を得る。固体をヘキサン(2 × 100 mL)で抽出し、結果として得られる混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、灰白色の固体を得る。固体をヘキサンで粉砕し、固体を濾別し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、白色の固体、リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 4, 6 - トリフルオロフェニル)イソプロポキシボレート(収量: 10.6 g (96%))を得る。

10

第2の段階では、N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス内で、段階1からの8.00 g (10.2 mmol) のリチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 4, 6 - トリフルオロフェニル)イソプロポキシボレートを、100 mL のジエチルエーテル中に溶解させて、無色の溶液を形成する。クロロトリメチルシラン(3.2 mL、2.7 g、25 mmol)を、室温の溶液に撹拌しながら添加する。混合物を室温で一晩撹拌し、大量の沈殿物が形成される。反応混合物のアリコートを取り出し、<sup>19</sup>F NMR 分光法によって分析して、反応が完了したことを確認する。反応混合物をセライトで濾過して、LiCl を除去し、揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼンに抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、白色の粉末を得る。多核NMR分光法は、ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 4, 6 - トリフルオロフェニル)ボランの純粋な形態での形成を確認する。収量: 4.99 g (86%)。

20

第3の段階では、N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス内で、段階2からの4.45 g (7.82 mmol) のビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 4, 6 - トリフルオロフェニル)ボランを、エーテル(20 mL)中に溶解させ、THF(2 mL)を添加する。揮発物を減圧下で除去して、生成物を白色の固体として得る。白色の固体は、多核NMR分光法によってビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2, 4, 6 - トリフルオロフェニル)ボランのモノTHF付加物として特徴付けられる。収量: 4.81 g (96%)。

30

#### 【0089】

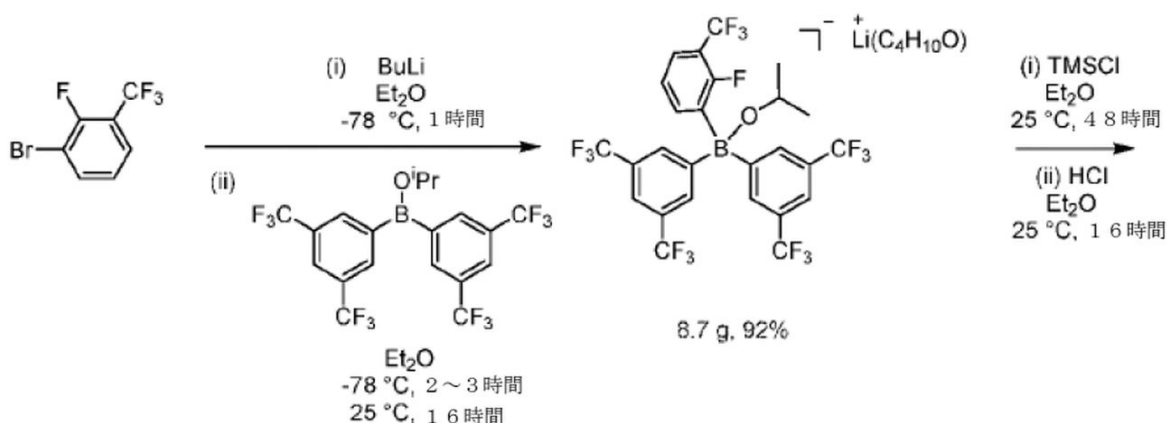
触媒7は、ビス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図13に従って調製する。

40

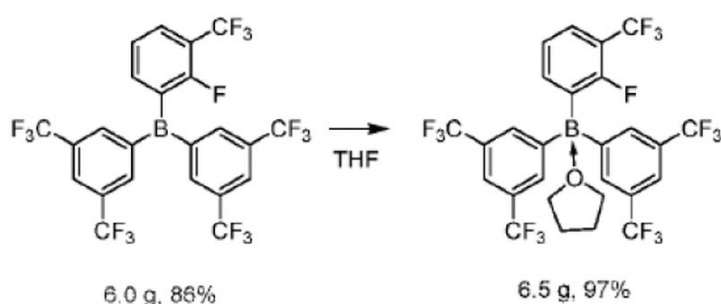
50



## 【化 19】



10



20

模式図 13

## 【0090】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200 mL)中1-ブロモ-2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.11 g、12.8 mmol)の冷(-78 °C、CO<sub>2</sub>(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.0 mL、ヘキサン中2.5 M、13 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78 °Cで1時間撹拌する。次いで、エーテル(15 mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.34 g、12.8 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78 °Cで数時間撹拌する。溶液を周囲温度まで撹拌しながら一晩温めて、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、白色の固体を得る。固体をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で緩徐に除去して、大きな結晶を得る。上清を排出させ、結晶を少量のヘキサン(5 mL)で洗浄し、揮発物を減圧下で除去して、生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートを、大きな無色の結晶として、8.67 g(92%)の収量で得る。

30

## 【0091】

第2の段階では、エーテル(100 mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(段階1からのもの、8.67 g、11.6 mmol)の溶液に、クロロトリメチルシラン(2.0 mL、1.7 g、15.8 mmol)を添加し、混合物を一晩撹拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、追加のクロロトリメチルシラン(1.0 mL、7.9 mmol)を添加し、混合物を一晩撹拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、HCl溶液(2.0 mL、エーテル中2 M、4.0 mmol)を添加し、混合物を一晩撹拌する。NMR分析は、反応が完了したことを示す。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、濃黄色の油を得る。

40

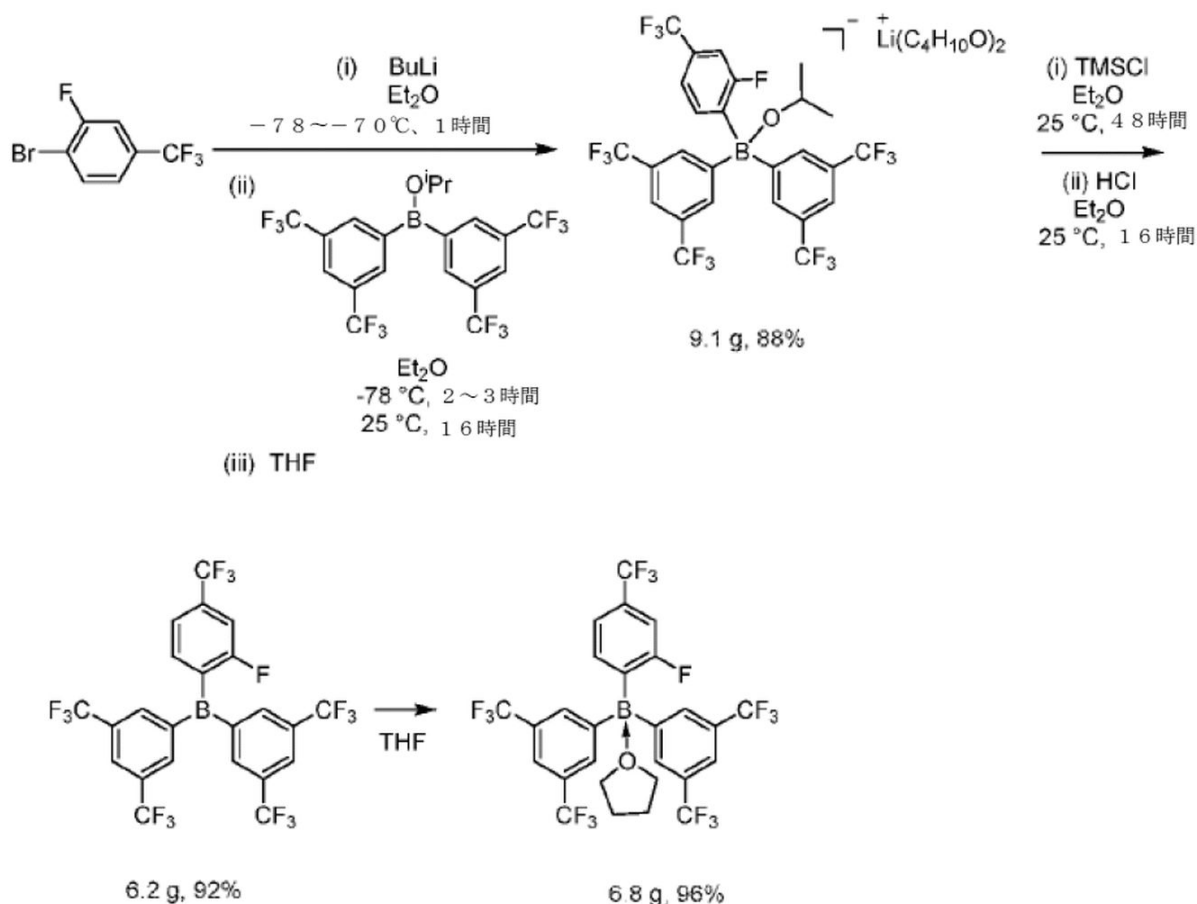
50

油をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で緩徐に除去して、遊離ボラン、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン(6.0 g、86%)を得る。ボランをジエチルエーテル(10 mL)中に溶解させ、テトラヒドロフラン(10 mL)を添加し、揮発物を除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物を6.5 g(97%)の収量で得る。

【0092】

触媒8は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図14に従って調製する。

【化20】



模式図14

【0093】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200 mL)中1-ブromo-2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.08 g、12.7 mmol)の冷(-78 °C、CO<sub>2</sub>(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.0 mL、ヘキサン中2.54 M、12.7 mmol)を急速に添加する。反応混合物を-78 °Cで1時間攪拌する。エーテル(15 mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.29 g、12.7 mmol)を緩徐に添加して、無色の溶液を得る。反応混合物を数時間攪拌し、次いで周囲温度まで温める。温度が約-50 °Cに達するまでには、溶液は淡黄色に変わる。溶液を一晩攪拌して、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、濁った淡黄色の油を得る。油をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を除去して、濁った淡黄色の油を得る。リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレーートの収量は、9.13グラ

ム ( 8 8 % ) である。T H F ( 1 0 m L ) を添加して、油を溶解させ、リチウムビス ( テトラヒドロフラネート ) ボレート を形成させる。揮発物を減圧下で一晩除去して、ビス ( テトラヒドロフラネート ) ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ( 2 - フルオロ - 4 - ( トリフルオロメチル ) フェニル ) イソプロポキシボレート ( 9 . 1 g 、 8 8 % ) を得る。

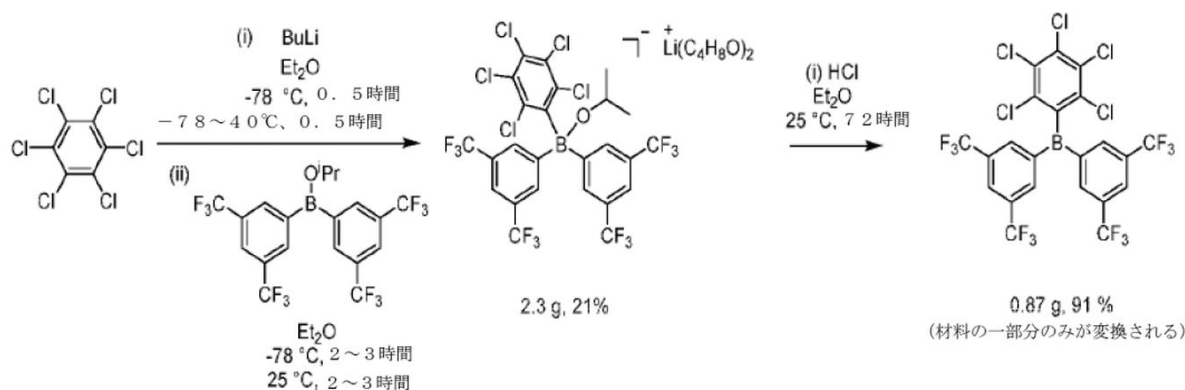
#### 【 0 0 9 4 】

第 2 の段階では、エーテル ( 1 0 0 m L ) 中ビス ( テトラヒドロフラネート ) ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ( 2 - フルオロ - 4 - ( トリフルオロメチル ) フェニル ) イソプロポキシボレート ( 9 . 1 g 、 1 1 m m o l ) の溶液に、クロロトリメチルシラン ( 2 . 0 m L 、 1 . 7 g 、 1 5 . 8 m m o l ) を添加し、混合物を一晩 10 攪拌する。アリコートの N M R 分析は、不完全な反応を示し、追加のクロロトリメチルシラン ( 1 . 0 m L 、 7 . 9 m m o l ) を添加し、混合物を一晩攪拌する。アリコートの N M R 分析は、不完全な反応を示し、H C l 溶液 ( 2 . 0 m L 、 エーテル中 2 M 、 4 . 0 m m o l ) を添加し、混合物を一晩攪拌する。揮発物を反応混合物から除去し、結果として 20 得られる残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、淡黄色の固体を得る。黄色の固体をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で緩徐に除去して、大きな結晶性塊を得る。結晶をヘキサン ( 2 0 m L ) で 6 5 まで加熱する。混合物を冷却させる。黄色の上清を廃棄し、固体を減圧下で乾燥させて、ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ( 2 - フルオロ - 4 - ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ボラン ( 6 . 2 2 g 、 9 2 % ) を得る。ボラン ( 6 . 2 2 g ) をジエチル 20 エーテル ( 1 0 m L ) 中に溶解させ、テトラヒドロフラン ( 1 0 m L ) を添加し、揮発物を除去して、ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ( 2 - フルオロ - 4 - ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ボランの T H F 付加物を淡ベージュ色の結晶性生成物として得る。収量 : 6 . 7 6 g ( 9 6 % ) 。

#### 【 0 0 9 5 】

触媒 9 は、ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) ( 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタクロロフェニル ) ボランであり、これを、以下の模式図 1 5 に従って調製する。

#### 【 化 2 1 】



模式図 1 5

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル ( 1 5 0 m L ) 中ヘキサクロロベンゼン ( 3 . 6 1 g 、 1 2 . 7 m m o l ) の冷 ( - 7 8 、 C O <sub>2</sub> ( s ) 浴 ) 溶液に、n - ブチルリチウム ( 5 . 0 m L 、 2 . 5 M 、 1 3 m m o l ) を急速に滴加する。反応混合物を - 7 8 で 3 0 分間攪拌し、次いで - 4 0 まで温める。明るい黄色の溶液を得る。反応混合物を再度 - 7 8 まで冷却し、ジエチルエーテル ( 1 5 m L ) 中ビス ( 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) フェニル ) イソプロポキシボラン ( 6 . 2 9 g 、 1 2 . 7 m m o l ) の溶液を緩徐に添加する。反応混合物を - 7 8 で 2 ~ 3 時間攪拌し、次いで周囲温 50

度まで温め、さらに2～3時間攪拌する。反応混合物を使い捨てのP T F Eフリットを通して濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる黄色の残留物を熱ヘキサンで抽出し、濾過して、黄色の溶液を得る。黄色の溶液を周囲温度まで冷却し、少量の橙色の油が沈殿する。油から溶液をデカントし、冷凍庫（-33）内に一晩置いて、さらに多くの橙色の油および淡黄色の結晶を得る。油および結晶から上清溶液をデカントし、油ノ固体混合物を減圧下で乾燥させる。結晶を乾燥した油から物理的に分離し、これは、所望の生成物、リチウムビス（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）イソプロポキシボレートとして特徴付けられる。収量：2.34g（21%）。

第2の段階では、H C l 溶液（1.3mL、ジエチルエーテル中2.0M、2.6mmol）を、ジエチルエーテル（20mL）中リチウムビス（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）イソプロポキシボレート（1.3g、1.4mmol）に周囲温度で添加する。白色の沈殿物が、添加の完了時に直ちに形成される。週末にかけて、反応混合物を周囲温度で攪拌する。反応混合物から揮発物を減圧下で除去し、結果として得られる淡黄色の残留物をヘキサン（30mL）で洗浄し、混合物を使い捨てのP T F Eフリットを通して濾過する。フリット上に残っている残留物をエーテルで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を除去して、ごく淡黄色の固体を得る。固体を温（45）ヘキサン（100mL）で抽出し、混合物を濾過して、黄色の溶液を得る。黄色の溶液を冷凍庫（-33）内で一晩冷却して、小さな無色のブロック状の結晶を得る。結晶から上清溶液をデカントし、結晶を減圧下で乾燥させて、0.79gのビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）ボランを得る。上清溶液を濃縮し、冷凍庫内で一晩冷却して、0.082gの追加の生成物を得る。総収量：0.87g（91%）。

【0096】

触媒10は、ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボランのT H F 付加物であり、これを、以下の模式図16に従って調製する。

10

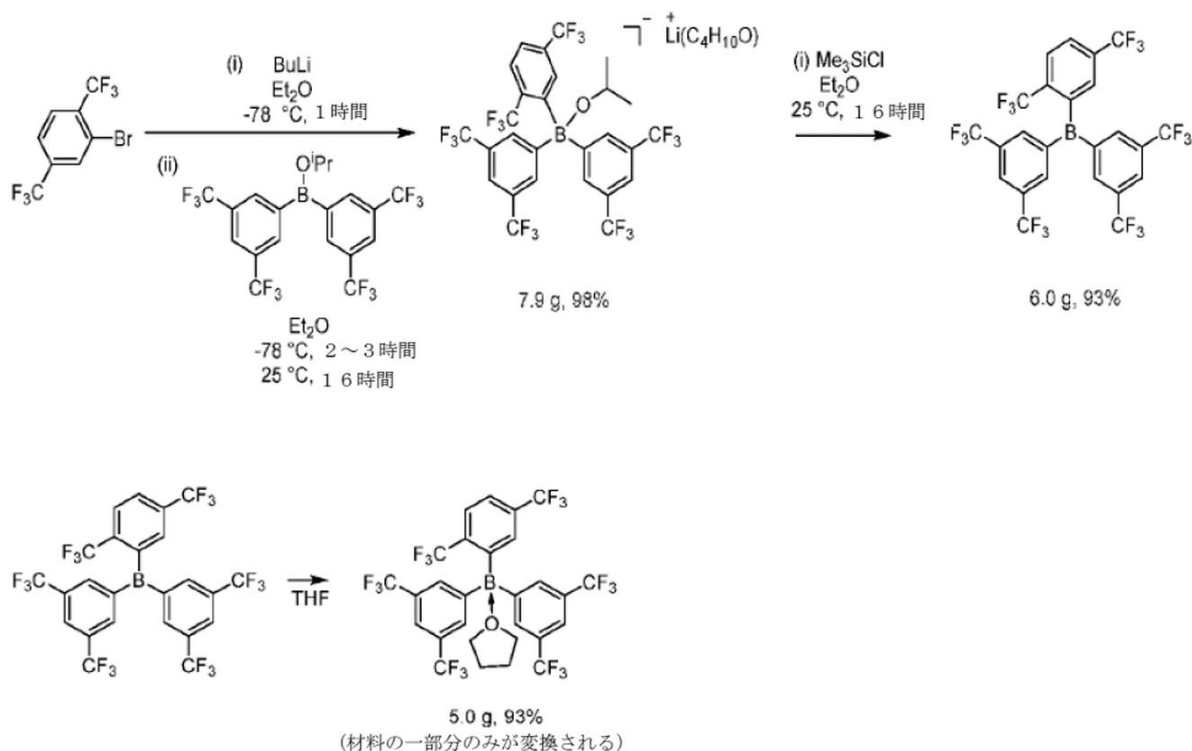
20

30

40

50

## 【化 2 2】



模式図 1 6

## 【 0 0 9 7】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (200 mL) 中 1 - ブロモ - 2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル (3.00 g、10.2 mmol) の冷 (-78 °C、CO<sub>2</sub>(s) 浴) 溶液に、n - ブチルリチウム (4.0 mL、ヘキサン中 2.5 M、10 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を -78 °C で 1 時間攪拌する。エーテル (18 mL) 中ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボラン (5.04 g、10.2 mmol) を反応混合物に緩徐に添加し、溶液を -78 °C で数時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで攪拌しながら一晩温めて、わずかに黄色の透明な溶液を得る。反応混合物から揮発物を除去して、黄色の油を得る。油をベンゼンで抽出する。不溶性のものはない。ベンゼン溶液から揮発物を除去して、生成物、リチウム (ジエチルエーテラート) ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレートを黄色の油として得る。収量: 7.88 g (98%)。

## 【 0 0 9 8】

第 2 の段階では、リチウム (ジエチルエーテラート) ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレート (7.88 g、9.97 mmol) をエーテル (150 mL) 中に溶解させる。クロロトリメチルシラン (2.6 mL、20 mmol) を添加する。反応混合物を一晩攪拌して、無色の沈殿物を有する黄色の溶液を得る。揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサン (100 mL) で抽出する。混合物を濾過し、揮発物を減圧下で濃縮する。溶液を冷凍庫 (-33 °C) 内で一晩冷却する。沈殿物を濾別し、減圧下で乾燥させて、生成物、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランを白色の粉末として得る。収量: 6.02 g (93%)。

## 【 0 0 9 9】

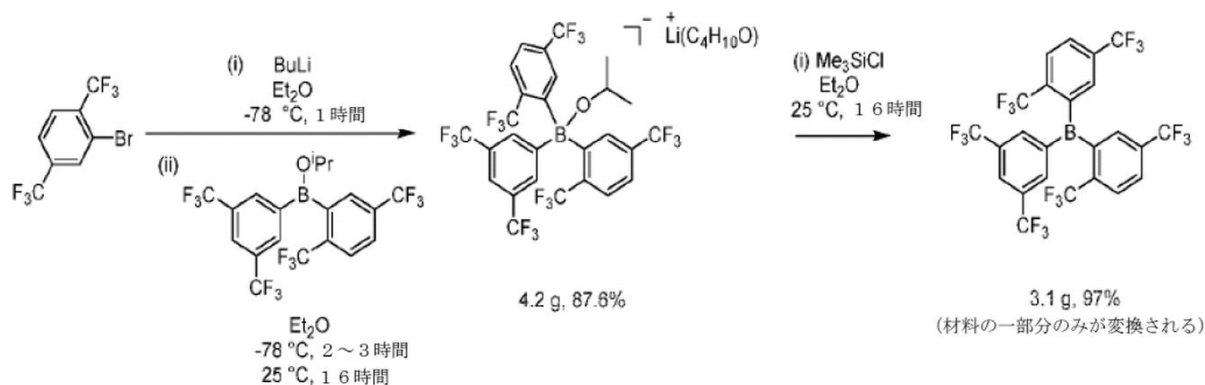
第 3 の段階では、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボラン (4.83 g) をエーテル (50 mL) 中

に溶解させ、THF (6 mL) を添加する。溶液から揮発物を減圧下で緩徐に除去して、生成物、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランの THF 付加物を白色の固体 (5.0 g、93%) として得る。THF 錯体を完全な真空に供することで、配位した THF 分子が簡単に除去される。

#### 【0100】

触媒 11 は、(3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ビス (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランであり、これを、以下の模式図 17 に従って調製する。

#### 【化23】



模式図 17

#### 【0101】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (150 mL) 中 1 - ブロモ - 2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (1.80 g、6.14 mmol) の冷 (-78 °C、CO<sub>2</sub> (s) 浴) 溶液に、n - ブチルリチウム (2.4 mL、ヘキサン中 2.5 M、6.1 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を -78 °C で 1 時間撹拌する。エーテル (18 mL) 中 (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボラン (3.02 g、6.09 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を -78 °C で数時間撹拌する。溶液を周囲温度まで撹拌しながら一晩温めて、わずかに黄色の透明な溶液を得る。反応混合物から揮発物を除去して、黄色の油を得る。油をベンゼンで抽出する。濾別される不溶性のものはない。ベンゼン溶液から揮発物を除去して、生成物、リチウム (ジエチルエーテラート) ビス (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレーートを黄色の油として得る。収量は、4.21 g (87.6%) である。

#### 【0102】

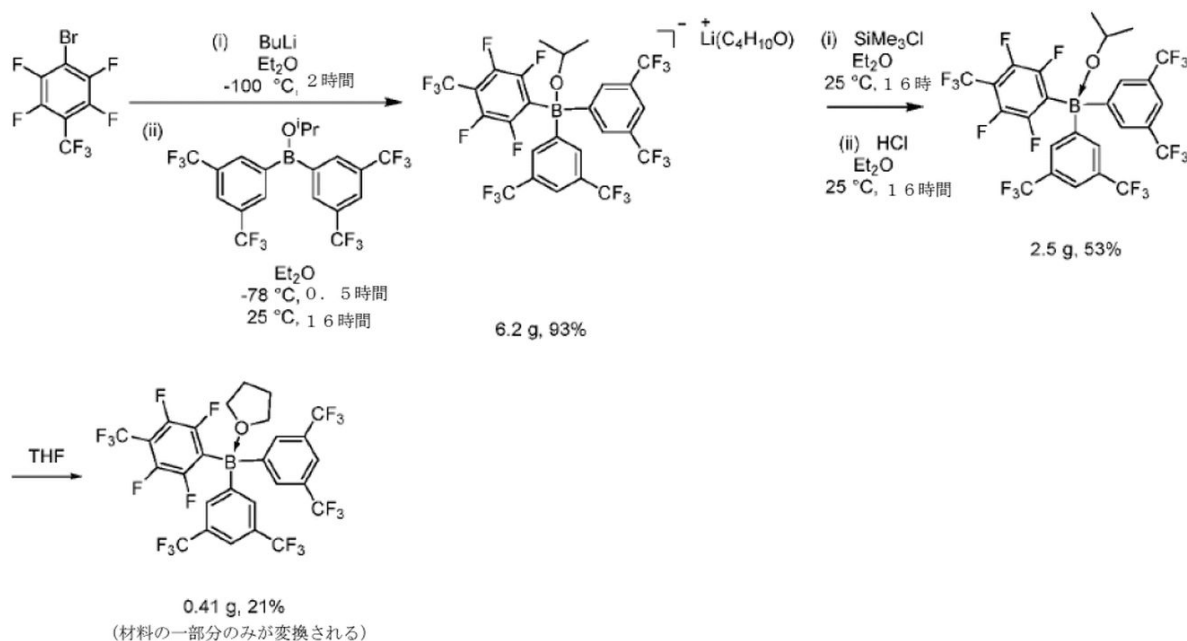
第 2 の段階では、クロロトリメチルシラン (1.1 mL、10 mmol) を、ジエチルエーテル (150 mL) 中リチウム (ジエチルエーテラート) ビス (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレーート (3.92 g、4.95 mmol) の溶液に撹拌しながら添加する。15 分以内に沈殿物が溶液中に観察される。反応混合物を一晩撹拌する。混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、無色の固体 (3.26 g) を得る。生成物をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、生成物、(3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ビス (2, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランを蒼白色の固体として得る。収量：3.11 g (97%)。

#### 【0103】

触媒 12 は、ビス (3, 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2, 3, 5,

6 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) フェニル) ボランの T H F 付加物であり、これを、以下の模式図 1 8 に従って調製する。

【化 2 4】



模式図 1 8

【 0 1 0 4】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル ( 1 0 0 m L ) 中 1 - ブロモ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) ベンゼン ( 2 . 2 6 g 、 7 . 6 1 m m o l ) の冷 ( - 1 0 1 ~ - 9 9 、 C O <sub>2</sub> ( s ) 、次いで N <sub>2</sub> ( 1 ) 、メタノール浴) 溶液に、 n - ブチルリチウム ( 3 . 0 m L 、 2 . 5 M 、 7 . 6 m m o l ) を撹拌しながら添加する。反応混合物を約 - 1 0 0 で 2 時間撹拌し、次いで - 7 8 まで温める。エーテル ( 1 0 m L ) 中ビス ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) イソプロポキシボラン ( 3 . 7 8 g 、 7 . 6 1 m m o l ) を緩徐に添加する。反応混合物を周囲温度まで撹拌しながら一晩温める。淡黄色 ( ほぼ透明 ) の溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体をヘキサンで洗浄し、混合物を濾過し、固体を減圧下で乾燥させる。無色の固体生成物、リチウム (ジエチルエーテラート) ビス ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) フェニル ) イソプロポキシボレータの収量は、 6 . 1 6 g ( 9 3 % ) である。

【 0 1 0 5】

第 2 の段階では、クロロトリメチルシラン ( 2 . 0 m L 、 1 8 m m o l ) を、ジエチルエーテル ( 1 0 0 m L ) 中リチウム (ジエチルエーテラート) ビス ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) フェニル ) イソプロポキシボレータ ( 6 . 1 6 g 、 7 . 1 0 m m o l ) に撹拌しながら添加する。反応混合物を一晩撹拌する。N M R 分析は、反応が生じなかったことを示す。エーテル中塩化水素溶液 ( 7 . 0 m L 、 1 4 m m o l ) を添加し、反応混合物を一晩撹拌する。混合物を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をトルエン中に溶解させ、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、 4 . 5 0 g の粗生成物を得る。無色のペースト状の固体をヘキサン中に懸濁させ、混合物を濾過し、固体を減圧下で乾燥させて、生成物、ビス ( 3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) ( 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) フェニル )

）ボランのイソプロパノール付加物を無色の粉末として得る。収量：2.45 g (53%)。

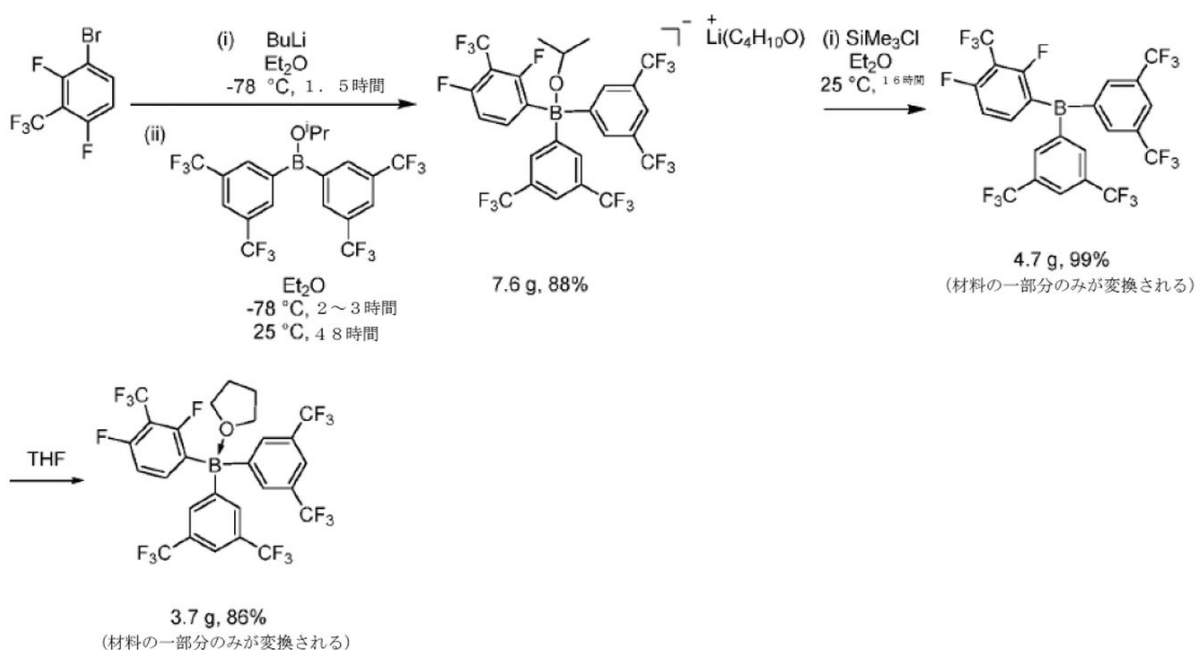
【0106】

第3の段階では、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのイソプロパノール付加物(1.81 g, 2.54 mmol)を、エーテル(40 mL)中に溶解させる。THF(10 mL)を溶液に添加する。溶液を徐々に蒸発させて、大きな結晶を得る。上清を除去し、ごく淡黄色の結晶をヘキサンで洗浄し、結晶を減圧下で乾燥させる(1.08 g)。X線結晶学によって、結晶は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのイソプロパノール付加物であると分析する。上清およびヘキサン洗浄液を濃縮して、結晶の第2の収穫物(0.42 g)を得る。結晶の第2の収穫物を、第1の収穫物と同じ様式で洗浄し、乾燥させる。NMR分析は、配位したイソプロパノールおよびごくわずかなTHFの存在を示す。結晶の第2の収穫物にTHFを添加し、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が6.4:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(2回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が14:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(3回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が23:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(4回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。固体をTHF中に溶解(5回目)させ、揮発物を減圧下で除去して、生成物、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物を無色の粉末(0.41 g (収量21%))として得る。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が41:1であることを示し、これは、十分に純粋であると見なされる。

【0107】

触媒13は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図19に従って調製する。

【化25】



模式図19

10

20

30

40

50



## 【0108】

具体的には、第1段階では、ジエチルエーテル(200 mL)中1-ブロモ-2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼン(2.98 g、11.4 mmol)の冷(-78、CO<sub>2</sub>(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(4.5 mL、ヘキサン中2.5 M、11 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78で1.5時間攪拌する。ジエチルエーテル(die th y . e t h e r)(15 mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(5.66 g、11.4 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78で数時間攪拌する。週末にかけて、溶液を周囲温度まで攪拌しながら温めて、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、白色の固体を得る。固体をヘキサン中に懸濁させ、混合物を濾過し、フリット上の固体をヘキサンで洗浄する。フリット上に収集された白色の固体(5.97 g)および洗浄液から、揮発物を減圧下で除去する。洗浄液から揮発物を除去するにつれて、大きな結晶が形成される。NMR分析によれば、フリット上に収集された白色固体は、非常に純粋な所望の生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートである一方で、洗浄液から得られた結晶は、ほぼ純粋な生成物である。洗浄液からの結晶をヘキサンで60℃まで加熱し(結晶の約半分が溶解する)、冷凍庫内に一晩置く。上清を排出させ、固体を減圧下で乾燥させて、第2の収穫物(1.66 g)を得る。無色の生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートの総収量は、7.63 g(88%)である。

10

20

## 【0109】

第2の段階では、クロロトリメチルシラン(2.0 mL、16 mmol)を、エーテル(150 mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(5.80 g、7.65 mmol)の溶液に攪拌しながら添加する。反応混合物を一晩攪拌する。揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼン/エーテルの混合物(1:1)で抽出する。スラリーを濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、生成物、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランを、無色の粉末として得る。収量: 4.67 g(99%)。

30

## 【0110】

第3の段階では、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン(3.84 g、6.21 mmol)を、エーテル(50 mL)中に溶解させ、THF(8 mL)を添加する。溶液から揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサンで粉碎し、混合物を濾過し、フリット上の固体から揮発物を減圧下で除去して、生成物を白色の固体(3.034 g)として得る。ヘキサン洗浄液から追加の生成物(0.65 g)を得る。合計: 3.68 g(86%)。

## 【0111】

触媒Aは、FABと称されるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランであり、(Boulder Scientificから入手可能)から入手可能である。

40

## 【0112】

触媒Bは、トリス(ビス(3,5-トリフルオロメチル)フェニル)ボランである。

触媒Cは、亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒錯体(CovestroからArco 13(登録商標)触媒の名称で入手可能)である。

## 【0113】

ポリオール調製の

ポリオール調製には、以下の材料が主に使用される。

【表 3】

P390	約390g/molの数平均分子量を有するポリオキシプロピレンジオールである開始剤化合物（The Dow Chemical CompanyからVORANOL（商標）P390として入手可能）。	
V2070	約700g/molの数平均分子量を有するポリオキシプロピレントリオール、すなわち、低分子量POトリオール（The Dow Chemical CompanyからVORANOL（商標）2070として入手可能）。	10
溶媒	ヒドロキシル官能基を有しないグリコールジエーテル（The Dow Chemical CompanyからPROGLYDE（商標）DMMとして入手可能）。	
添加剤	リン酸を含む酸性化剤。	20

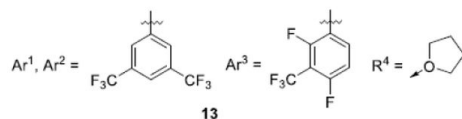
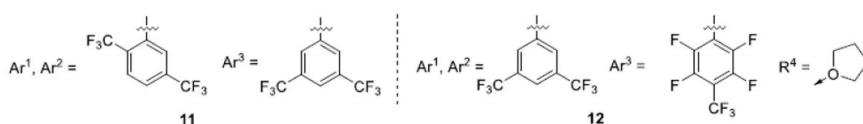
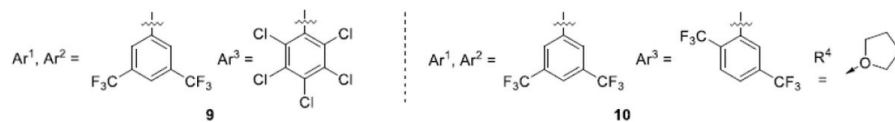
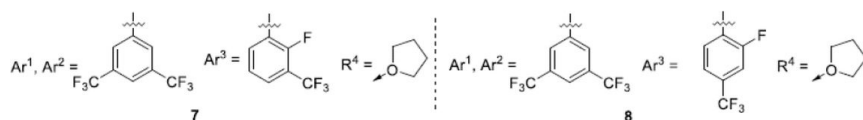
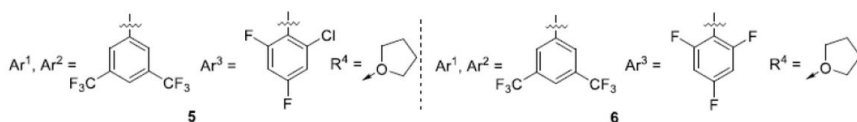
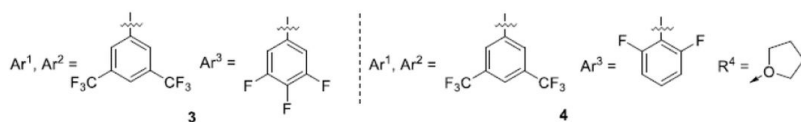
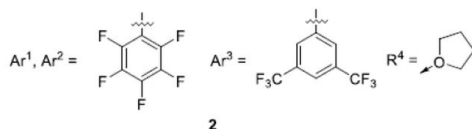
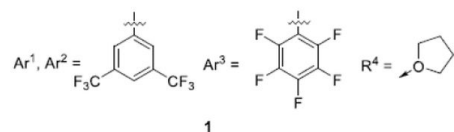
【0114】

具体的には、以下の反応は、上記に考察される触媒1～13を使用し、例示的な概略図20に以下に示される様式で、表1に提供される条件を考慮して、連続流反応器内で実行される。

30

40

50

[illegible]

模式図 20

実施例 1 ~ 20 ならびに比較例 B および C のポリオールを、以下の表 1 に概説される条件に従って、開始剤として P 3 9 0、モノマーとしてプロピレンオキシド ( P O )、および溶媒を使用して調製する。表 1 を参照すると、数平均分子量 ( M n )、多分散指数 ( P D I )、P O 結合エンタルピー、およびアルデヒドに対する活性化障壁が、以下に考察される分析および計算方法に従って決定される。

【表 4】

表 1

	触媒	触媒濃度 (ppm)	時間 (分)	温度 (°C)	M <sub>n</sub>	PDI	PO 結合 エンタルピー (kcal/mol)	アルデヒドに対する活性化障壁 (kcal/mol)
例 A	-	-	10	90	456	1.06	該当せず	該当せず
例 B	A	1000	10	90	955±58	1.13±0.01	-14.0	1.4
例 C			20		971	1.14		
例 1	1	1000	10	90	806	1.08	-14.3	4.1
例 2			20		866	1.08		
例 3	2	1000	10	90	951	1.13	-14.8	3.1
例 4			20		914	1.13		
例 5	3	1000	10	90	779	1.08	-13.5	7.6
例 6			20		932	1.09		
例 7	4	1000	10	90	715	1.08	-12.9	5.3
例 8			20		858	1.07		
例 9	5	1000	10	90	746	1.09	-12.9	6.0
例 10			20		808	1.08		
例 11	6	1000	10	90	762	1.09	-13.1	5.3
例 12			20		776	1.08		
例 13	7	1000	10	90	790	1.08	-15.3	6.2
例 14			20		824	1.09		
例 15	8	1000	10	90	759	1.09	-16.0	5.3
例 16			20		820	1.08		
例 17	10	1000	10	90	897	1.09	-11.7	8.9
例 18			20		896	1.08		
例 19	13	1000	10	90	843	1.08	-14.6	5.3
例 20			20		855	1.09		

## 【 0 1 1 6 】

比較例 A は、触媒なしの陰性対照実験である。この例は、開始剤およびプロピレンオキシドを、管状反応器内で 90 で 10 分間混合することによって実行される。窒素スパージおよびその後の真空 (42 mbar で 15 分間) を使用して、生成物から揮発性生成物をストリッピングし、MALDI 分光測定で分析する。測定した M<sub>n</sub> は、開始剤の M<sub>n</sub> と類似しており、これは、これらの条件下でのいかなるバックグラウンドの無触媒反応も無視できることを示す。

## 【 0 1 1 7 】

実施例 1 ~ 20 ならびに比較例 B および C のポリオール試料を、Vapourtec Inc. から入手可能なマイクロ反応器である連続流反応器内で調製する。例えば、未希釈の PO モノマーを、50 psig の圧力シリンダを介してポンプに供給する。溶媒を含有する溶媒リザーバを、別のポンプに接続する。2 mL の注入ループを利用して、特定の触媒および開始剤の溶液 (ジプロピレングリコールジメチルエーテル中 60 重量 % の P390 として) を系に導入する。流量を制御することによって、触媒および開始剤を規定の流量で流系に導入する。PO モノマーおよび開始剤 - 触媒 - 溶媒の溶液を、混合ユニットで組み合わせ、2 mL のステンレス鋼コイル状反応器に供給する。250 psig に設定した背圧調節機を使用して、系の圧力を制御し、PO が液相に留まるように補助する。連

続圧力反応器に、0.1 mL / 分の開始剤 - 触媒 - 溶媒の混合物を充填する。プロピレンオキシドを、0.1 mL / 分の一定の供給速度で反応器に供給する。開始剤 - 触媒 - 溶媒の混合物が試料ループに導入された後、最初の5.13 mLの生成物混合物を、3重量%の水酸化カリウム水溶液からなる洗浄機に方向転換させる。生成物混合物の次の3.04 mLを収集し、MALDI分光測定によって分析する。

【0118】

表1の温度は、反応器内の温度である。時間は滞留時間であり、これは以下のように定義される。

【数1】

$$\text{滞留時間} = \frac{\text{反応機体積}}{(\text{ポンプAの流量} + \text{ポンプBの流量})}$$

10

ポンプAおよびBの流量が各々、0.1 mL / 分である場合、

【数2】

$$\text{滞留時間} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.1 + 0.1) \text{ mL / 分}} = 10 \text{ 分}$$

20

ポンプAおよびBの流量が各々、0.05 mL / 分である場合、

【数3】

$$\text{滞留時間} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.05 + 0.05) \text{ mL / 分}} = 20 \text{ 分}$$

30

【0119】

PDIは、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)対数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比として定義される。PDIは、アセタール結合の程度の尺度を表すことがあるが、これは、この反応により分子量が実質的に2倍になる可能性があるためである。したがって、同様のM<sub>n</sub>値でPDIを比較することで、プロピレンオキシドのプロピオンアルデヒドへの異性化およびその後のアセタール化と比較した、アルコキシ化(意図された反応)に対する触媒の選択性の尺度を提供することができる。より高い化学選択性には、より低いPDIが好ましい可能性がある。

【0120】

PO結合エンタルピーを、遊離触媒(R<sup>4</sup>が存在しない場合)およびPOからなる静止状態に対して計算する。より高い活性には、有利な結合(より大きな負の値、例えば、-9.0 kcal / mol 超、-10 kcal / mol 超など)が好ましい。表1を参照すると、触媒1~8、10、および13の計算は、有利な活性が実現されるような有利なPO結合エンタルピーを提供することが理解される。活性の別の尺度は、以下に示される開環障壁である。より高い活性には、より低い開環障壁が好ましい。

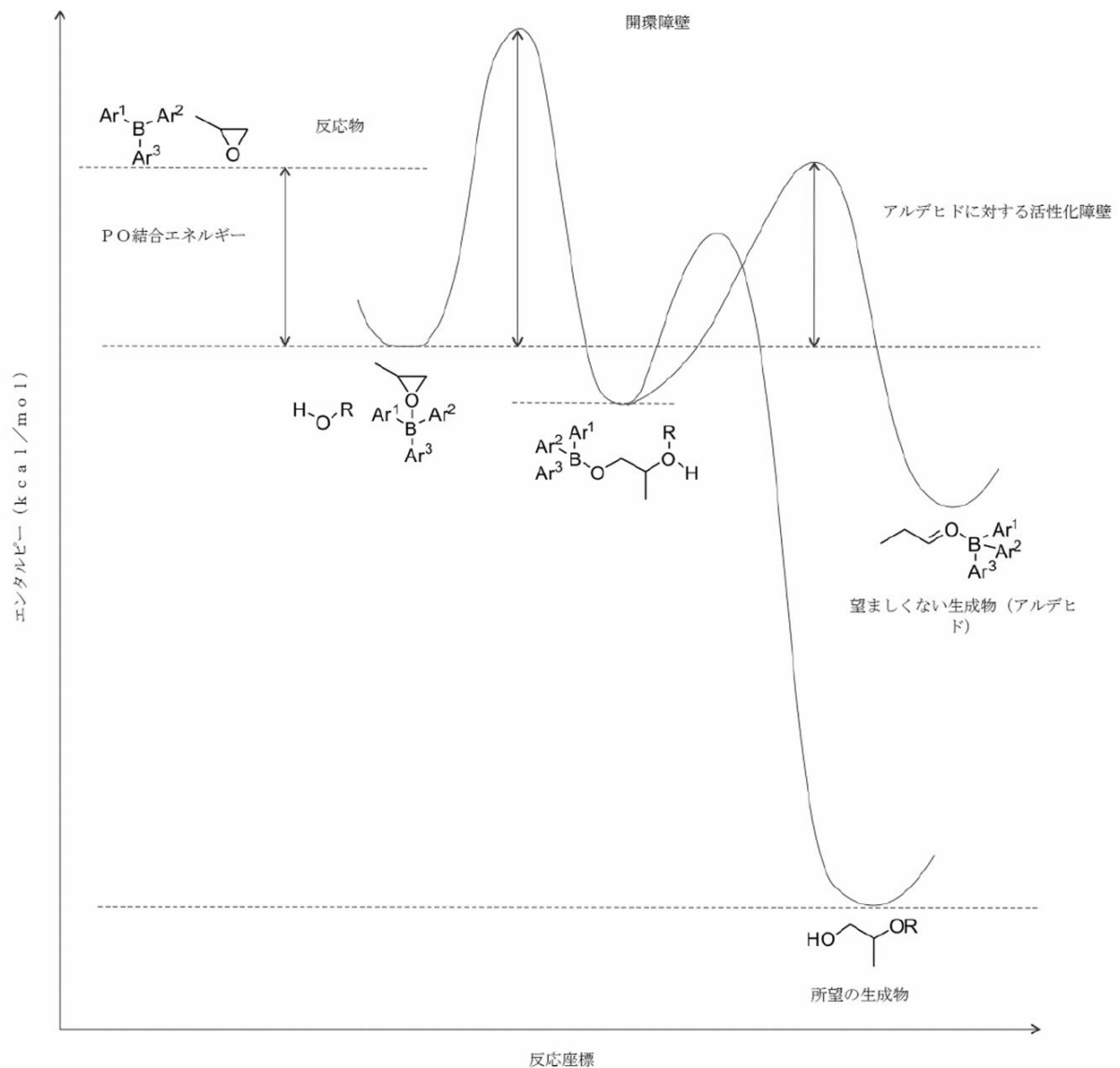
40

【0121】

以下に示されるように、アルデヒドに対する活性化障壁が、形成されるアルデヒドおよびアセタールの量を決定する。より低いアルデヒドおよびその後のアセタール形成には、より高い活性化障壁が好ましい。

50

【表 5】



## 【0122】

実施例 1 ～ 20 ならびに比較例 B および C を参照すると、アルデヒドおよびアセタールに対する活性化障壁は、触媒 A と比較して、触媒 1 ～ 8、10、および 13 に対して有意により高い可能性があることが見出される。したがって、触媒 A と比較して、触媒 1 ～ 8、10、および 13 の構造により、アルデヒドおよびアセタールの形成が強く不利になる可能性があることが予想外に見出される。

## 【0123】

アルデヒドおよびアセタールの形成を強く不利にし、ポリオール中に高い第一級ヒドロキシル含有量を有することが望ましい可能性がある。例えば、最終ポリオール中に、50% 超、55% 超などの第一級ヒドロキシル含有量を有することが望ましい可能性がある。

## 【0124】

追加の実施例 21 および 22 ならびに比較例 D を、表 2 に特定された触媒を使用して、Vapourtec Inc. から入手可能なマイクロ反応器である連続流反応器内で実行する。

## 【0125】

実施例 21 および 22 ならびに比較例 D のポリオールを、以下の表 2 に概説される条件に従って、開始剤として P390、モノマーとしてプロピレンオキシド (PO)、および溶媒を使用して調製する。表 2 を参照すると、ポリオールの第一級ヒドロキシル含有量

が、以下に考察される分析方法に従って決定される。

【表 6】

表 2

	触媒	触媒濃度 (ppm)	時間 (分)	温度 (°C)	1° OH (%)
例 D	B	1000	10	90	50
例 21	9	1000	10	90	57
例 22	10	1000	10	90	54

10

【0126】

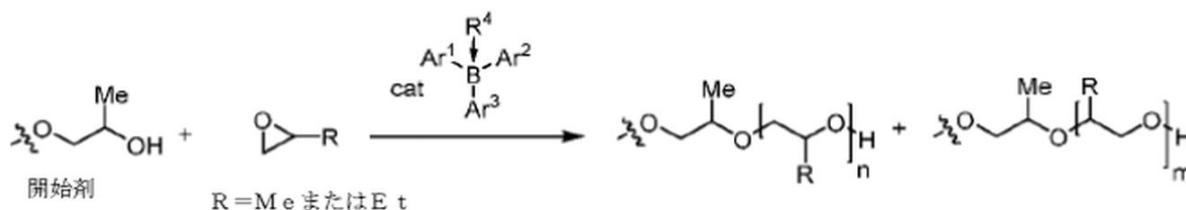
実施例 21 および 22 ならびに比較例 D を参照すると、第一級ヒドロキシル含有量は、触媒 B と比較して、触媒 9 および 10 についてより高いことが見出される。したがって、例えば、触媒 9 および 10 の構造が、触媒 B と比較して、より高い第一級ヒドロキシル含有量を可能にすることが予想外に見出される。触媒 B と比較して、異なるフルオロアルキル置換フェニル基および / または異なるフルオロ / クロロ置換フェニル基の添加は、最終ポリオール中の第一級ヒドロキシル含有量を改善する役割を果たすと考えられる。

20

【0127】

以下に特定される触媒を使用して、表 3 ~ 6 に提供される条件を考慮し、模式図 21 に従って、異なる開始剤およびモノマーを使用するセミバッチプロセスで、追加の実施例 23 ~ 31 ならびに比較例 E、F、および G を実行する。

【化 27】



30

模式図 21

【0128】

表 3 ~ 6 を参照すると、Init は、使用される開始剤を指し、Mon は、使用されるモノマーを指し、M/I は、使用されるモノマー対開始剤の比を指す。使用されるモノマーは、プロピレンオキシド (PO) および / またはブチレンオキシド (BO) であり得る。

40

【表 7】

表 3

	Init	Mon	M/I 比	触媒	触媒濃度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	アセタ ール含 有量 (mol%)
例 E	P390	PO	27.5	A	250	55	2246	1.16	1.52
例 23	P390	PO	27.5	10	250	55	2157	1.05	0.64
例 24	P390	PO	27.5	11	250	55	2102	1.06	0.90
例 25	P390	PO	27.5	12	250	55	2232	1.10	1.22
例 26	P390	PO	27.5	9	250	55	2154	1.06	1.18
例 27	P390	PO	27.5	6	500	55	1937	1.05	0.54

10

【表 8】

表 4

	Init	Mon	M/I 比	触媒	触媒濃度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	アセタ ール含 有量 (mol%)
例 F	P390	PO	10	A	250	90	1027	1.14	0.83
例 28	P390	PO	10	2	250	90	1019	1.09	0.6
例 29	P390	PO	10	10	250	90	928	1.05	検出され ず

20

【表 9】

表 5

	Init	Mon	M/I 比	触媒	触媒濃度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	アセタ ール含 有量 (mol%)
例 G	V2070	PO	73	A	250	55	4625	1.68	2.4
例 30	V2070	PO	73	10	250	55	4674	1.12	1.9

30

【表 10】

表 6

	Init	Mon	M/I 比	触媒	触媒濃度 (ppm)	温度 (°C)	Mn	PDI	アセタ ール含 有量 (mol%)
例 31	P390	BO	20	10	250	55	2051	1.06	0.4

## 【0129】

セミバッチのアルコキシル化反応について、開始剤を乾燥させ、3つの手順のうちの1つを使用して圧力反応器に充填する。

40

## 【0130】

手順 A：ステンレス鋼シリンダを 125 のオープン内で 6 時間乾燥させる。シリンダを窒素気流下で冷却する。空の Parr 反応器を、窒素パージ下で 140 のジャケット温度で 1 時間乾燥させる。開始剤を、ガラス器具内、65 mbar の真空下で 110 で 2 時間乾燥させ、真空下でステンレス鋼シリンダに移動させる。シリンダを秤量し、その内容物を窒素圧力を使用して Parr 反応器に移動させる。移動後にシリンダを秤量して、Parr 反応器に充填した量を決定する。

## 【0131】

手順 B：開始剤を、漏斗を介して Parr 反応器に直接充填する。乾燥を、窒素パー

50



ジ下、120 で120分間、反応器内で実行する。

【0132】

手順C：開始剤を、漏斗を介してParr反応器に直接充填する。乾燥を、窒素パー  
ジ下、140 で180分間、反応器内で実行する。

【0133】

比較例E（表3）：600mLの圧力反応器に、手順Aを使用して、数平均分子量4  
00のポリ（プロピレンオキシド）ジオールである59.3グラムのVORANOL（商  
標）P390を充填する。無水テトラヒドロフラン（2mL）中触媒Aの溶液（74mg）  
を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5分間パージした後、窒  
素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド（237.3g）を、  
55 の反応温度および1.25g/分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレ  
ンオキシド供給の完了時に、反応物を55 で20分間消化させる。反応混合物を通気し  
、窒素パージ下で90 まで加熱する。反応混合物を90 で30分間パージし、60  
まで冷却し、生成物（265.2g、89%）を収集する。数平均分子量=2246（ゲ  
ル浸透クロマトグラフィーによる）、多分散性指数（PDI）=1.16（ゲル浸透クロ  
マトグラフィーによる）、アセタール=1.52mol%（逆ゲート<sup>13</sup>C NMR分光法  
による）。

10

【0134】

実施例23（表3）：600mLの圧力反応器に、手順Aを使用して、数平均分子量  
400のポリ（プロピレンオキシド）ジオールである67.3グラムのVORANOL（  
商標）P390を充填する。無水テトラヒドロフラン（2mL）中触媒10の溶液（84  
mg）を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5分間パージした後  
、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド（269.5g）  
を、55 の反応温度および1.25g/分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロ  
ピレンオキシド供給の完了時に、反応物を55 で20分間消化させる。反応混合物を通  
気し、窒素パージ下で90 まで加熱する。反応混合物を90 で30分間パージし、6  
0 まで冷却し、生成物（315g、94%）を収集する。数平均分子量=2157（ゲ  
ル浸透クロマトグラフィーによる）、多分散性指数（PDI）=1.05（ゲル浸透クロ  
マトグラフィーによる）、アセタール=0.64mol%（逆ゲート<sup>13</sup>C NMR分光法  
による）。

20

30

【0135】

実施例24（表3）：600mLの圧力反応器に、手順Aを使用して、数平均分子量  
400のポリ（プロピレンオキシド）ジオールである67.5グラムのVORANOL（  
商標）P390を充填する。無水テトラヒドロフラン（2mL）中触媒11の溶液（84  
mg）を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5分間パージした後  
、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド（269.9g）  
を、55 の反応温度および1.25g/分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロ  
ピレンオキシド供給の完了時に、反応物を55 で20分間消化させる。反応混合物を通  
気し、窒素パージ下で90 まで加熱する。反応混合物を90 で30分間パージし、6  
0 まで冷却し、生成物（313.4g、93%）を収集する。数平均分子量=2102  
（ゲル浸透クロマトグラフィーによる）、多分散性指数（PDI）=1.06（ゲル浸透  
クロマトグラフィーによる）、アセタール=0.90mol%（逆ゲート<sup>13</sup>C NMR分  
光法による）。

40

【0136】

実施例25（表3）：500mLの圧力反応器に、手順Cを使用して、数平均分子量  
400のポリ（プロピレンオキシド）ジオールである60.7グラムのVORANOL（  
商標）P390を充填した。無水テトラヒドロフラン（2mL）中触媒12の溶液（76  
mg）を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5分間パージした後  
、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド（295.2g）  
を、55 の反応温度および1.5mL/分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロ

50

ピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 55 で 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、窒素パージ下で 90 まで加熱する。反応混合物を 90 で 30 分間パージし、60 まで冷却し、生成物 (294.6 g、97%) を収集する。数平均分子量 = 2232 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.10 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 1.22 mol% (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0137】

実施例 26 (表 3) : 500 mL の圧力反応器に、手順 C を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 60.2 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 9 の溶液 (76 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (298.5 g) を、55 の反応温度および 1.5 mL / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 55 で 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、窒素パージ下で 90 まで加熱する。反応混合物を 90 で 30 分間パージし、60 まで冷却し、生成物 (289.7 g、95%) を収集する。数平均分子量 = 2154 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.06 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 1.18 mol% (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0138】

実施例 27 (表 3) : 500 mL の圧力反応器に、手順 C を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 60.0 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 6 の溶液 (150 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (291.1 mL) を、55 の反応温度および 0.9 mL / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 55 で 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、窒素パージ下で 90 まで加熱する。反応混合物を 90 で 30 分間パージし、60 まで冷却し、生成物 (272.9 g、91%) を収集する。数平均分子量 = 1937 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.05 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 0.54 mol% (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0139】

比較例 F (表 4) : 600 mL の圧力反応器に、手順 B を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 61.2 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 A の溶液 (38 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (89.1 g) を、90 の反応温度および 0.75 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、90 で 30 分間窒素でパージし、60 まで冷却し、生成物 (141.7 g、95%) を収集する。数平均分子量 = 1027 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.14 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 0.83 mol% (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0140】

実施例 28 (表 4) : 600 mL の圧力反応器に、手順 B を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 58.2 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 2 の溶液 (36 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (84.3 g) を、

90 の反応温度および 0.75 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、90 で 30 分間窒素でパージし、60 まで冷却し、生成物 (133.3 g、93%) を収集する。数平均分子量 = 1019 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.09 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 0.6 mol % (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0141】

実施例 29 (表 4) : 600 mL の圧力反応器に、手順 B を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 65.1 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 10 の溶液 (40 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (94 g) を、90 の反応温度および 0.75 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、90 で 30 分間窒素でパージし、60 まで冷却し、生成物 (150 g、94%) を収集する。数平均分子量 = 928 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.05 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 検出されず (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0142】

比較例 G (表 5) : 600 mL の圧力反応器に、手順 C を使用して、数平均分子量 700 のポリ (プロピレンオキシド) トリオールである 56.8 グラムの VORANOL (商標) 2070 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 A の溶液 (100 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気孔を閉じた。プロピレンオキシド (345.1 g) を、55 の反応温度および 2.0 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 55 で 20 分間消化させた。反応混合物を通気し、窒素パージ下で 90 まで加熱した。反応混合物を 90 で 30 分間パージし、60

まで冷却し、生成物 (343.4 g、85%) を収集した。数平均分子量 = 4625 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.68 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 2.4 mol % (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0143】

実施例 30 (表 5) : 600 mL の圧力反応器に、手順 C を使用して、数平均分子量 700 のポリ (プロピレンオキシド) トリオールである 56.5 グラムの VORANOL (商標) 2070 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 10 の溶液 (101 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。プロピレンオキシド (343.1 g) を、55 の反応温度および 2.0 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を 55 で 20 分間消化させる。反応混合物を通気し、窒素パージ下で 90 まで加熱する。反応混合物を 90 で 30 分間パージし、60 まで冷却し、生成物 (362.4 g、91%) を収集する。数平均分子量 = 4674 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数 (PDI) = 1.12 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 1.9 mol % (逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法による)。

#### 【0144】

実施例 31 (表 6) : 500 mL の圧力反応器に、手順 C を使用して、数平均分子量 400 のポリ (プロピレンオキシド) ジオールである 60.0 グラムの VORANOL (商標) P390 を充填する。無水テトラヒドロフラン (2 mL) 中触媒 10 の溶液 (75 mg) を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加する。5 分間パージした後、窒素パージを停止し、反応器の通気口を閉じる。ブチレンオキシド (239.9 g) を

、55 の反応温度および1.25 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を55 で20分間消化させる。反応混合物を通気し、窒素パージ下で90 まで加熱する。反応混合物を90 で30分間パージし、60 まで冷却し、生成物(308.3 g、103%)を収集する。数平均分子量 = 2051 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数(PDI) = 1.06 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 0.4 mol % (逆ゲート<sup>13</sup>C NMR分光法による)。

#### 【0145】

実施例23～31ならびに比較例E、F、およびGについて、(結果として得られるポリオール鎖内の炭素の総モル数に基づいて)結果として得られるポリオール試料中のアセタールのmol %を測定する。表3～6を参照すると、例示的な実施形態による触媒を使用する場合、触媒Aと比較して、ポリオール中のアセタールのモル数が有意により低いことが理解される。

10

#### 【0146】

ポリエーテルポリオールの調製のためのプロセスは、参照により組み込まれる国際公開第WO2016/064698号と類似した連続二重触媒プロセスを使用する連続または半バッチプロセスで実行することができる。実施例32を、以下の表7の条件を参照して調製する。

#### 【0147】

表7を参照すると、Monは、使用されるモノマーを指し、M/Iは、使用されるモノマー対開始剤の比を指す。第1の触媒は、DMC触媒Cであり、これは、表7に明記される濃度で提供される。第1の温度は、触媒Cが添加されときの反応器の温度を指す。第2の触媒は、触媒10であり、これは、表7に明記される濃度で提供される。第2の温度は、触媒10が添加されときの反応器の温度を指す。

20

#### 【表11】

表7

	開始剤	Mon	第1の触媒 (ppm)	第1の温度(°C)	第2の触媒 (ppm)	第2の温度(°C)	M <sub>n</sub> (観察値)
例32	V2070	PO	75	130	250	90	6045

30

#### 【0148】

実施例32について、連続二重触媒プロセスの開始剤としてV2070を使用して、ポリオキシプロピレントリオールを調製し、この場合、第2の触媒を添加するための第2の温度は、第1の触媒を添加するための第1の温度よりも25度低い。具体的には、実施例30を、開始剤(551 g)、添加剤(2.0 μLの0.15 Mの溶液)、および触媒C(0.309 g)を充填した8 Lの圧力反応器を使用して調製する。混合物を、窒素スパージ下で、130 まで2時間加熱することによって乾燥させる。窒素流の遮断および通気口の閉鎖時、PO供給物としてプロピレンオキシドを反応器に緩徐に添加する。触媒Cは約20～30分で活性化され、その時間内にPO供給物は12.0 mL / 分まで徐々に増加する。PO供給を使用した約4328.5 mLのPOの添加時、供給を遮断し、反応を72分間継続させ、50 まで冷却し、生成物を収集した。

40

#### 【0149】

その後、389.9 gの上記の生成物を600 mLのParr反応器に移動させ、手順Bを使用して乾燥させた。反応混合物を90 まで冷却し、無水テトラヒドロフラン(2 mL)中触媒10(114 mg)の溶液を、窒素パージ下で試料添加ポートを通して一度に添加した。プロピレンオキシド(66 g)を、90 の反応温度および0.75 g / 分の一定の供給速度で反応器に添加する。プロピレンオキシド供給の完了時に、反応物を

50

90 で20分間消化させた。反応混合物を通気し、90 で30分間パージし、60 まで冷却し、生成物(434.4 g、95%)を収集した。数平均分子量 = 6045 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、多分散性指数(PDI) = 1.37 (ゲル浸透クロマトグラフィーによる)、アセタール = 検出されず(逆ゲート<sup>13</sup>C NMR分光法による)。

#### 【0150】

実施例に関して使用される分析方法を以下に記載する。

セミバッチ生成物のM<sub>n</sub>の決定: ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析を、数平均分子量(M<sub>n</sub>)の決定に使用し、これを、直列に接続した4つのPLgel有機GPCカラム(3 μm、Agilent Inc.)および溶離液としてテトラヒドロフランを使用して、1.0 mL/分の流量で実行する。カラム温度は、40 である。VORANOL(商標)CP6001、VORANOL(商標)210、230-660、および230-056Nを、標準として使用する。

#### 【0151】

連続生成物のM<sub>n</sub>およびPDIの決定: 355 nmのNd:YAGレーザーを備えたBruker Ultraflex Xtreme MALDI-TOF/TOF MS(Bruker Daltonics Inc., Billerica, MA)を使用して、試料を分析する。スペクトルを、20,000超の半値全幅(fwhm)の質量分解能を有する正イオン反射モードで得、同位体分解能を、検出された質量範囲全体を通して観察し、レーザー強度を、閾値よりも約10%大きく設定した。機器の電圧を各スペクトルに最適化して、最良のシグナル対ノイズ比を達成する。Peptide Mass Standard Kit(Bruker Daltonics)のタンパク質標準(Peptide Mix II)、ならびにブラジキニン(クリップ1-7)(m = 757.40 Da)、アンジオテンシンII(m = 1046.54 Da)、アンジオテンシンI(m = 1296.68 Da)、物質P(m = 1347.74 Da)、ACTH(クリップ1-17)(m = 2093.09 Da)、ACTH(クリップ18-39)(m = 2465.20 Da)、およびソマトスタチン28(m = 3147.47 Da)を使用する7点質量法を使用して、外部質量較正を実行して、m = ±0.05 Daよりも良好なモノアイソトピック質量精度を得る。正イオンモードにはm + 1ピークを使用し、負イオンモードにはm - 1ピークを使用する。機器を各測定前に較正して、一定の実験条件を確保する。

#### 【0152】

CID断片化実験について、 $1.5 \times 10^{-6}$  トルの圧力の衝突ガスとしてアルゴンを使用し、衝突エネルギーは20 keVに達する。全てのスペクトルを、20,000超の半値全幅(fwhm)の質量分解能を有する反射モードで取得し、同位体分解能を、検出された質量範囲全体を通して観察する。MALDIスペクトルを、トリフルオロ酢酸ナトリウム(NaTFA、Aldrich)を任意でドープしたジトラノール(Aldrich)マトリックスで実行する。乾燥液滴法を使用して、試料を調製する。5,6ジトラノール(THF中20 mg/mL)、トリフルオロ酢酸ナトリウム(使用される場合)(THF中15 mg/mL)、およびポリマー(THF中)を、以下の比、50 μLのジトラノール溶液、10 μLのポリマー溶液、1.5 μLのNaTFA溶液で混合した。混合物を30秒間ボルテックスした後、1 μLの混合物をピペットでMALDI試料プレート上に取り、室温で空気乾燥させる。混合物の良好な試料採取を確保し、MALDI試料の堆積プロセスの変動を考慮するために、4つの複製を使用して、スポットティングを実行する。試料スポットに沿ってレーザーを緩徐にラスタリングすることによって、1スペクトル当たり平均10,000ショットで、MALDIデータを収集する。Sierra Analytics(Modesto, CA)によって供給されるPolymerix 3.0ソフトウェアを使用して、MSおよびMS/MSデータを処理する。

#### 【0153】

Polymerixソフトウェア(Sierra Analytics)を使用したMALDIデータ分析: MALDIデータを、データ分析(M<sub>n</sub>およびPDIの決定)の

10

20

30

40

50

ために Polymerix ソフトウェアにインポートする。Polymerix ソフトウェアを使用して、対象となる各種の系列の相対パーセンテージおよび Mn を計算する。第 1 のステップは、対象となる各種の系列を同定するテンプレートの構築である。このテンプレートには、PO 反復単位の末端基 (58.04186 Da) および各構造のカチオン化剤が含まれる必要がある。単純化のために、Polymerix の末端基の計算時、水素原子 (1.0078 Da) を第 1 の末端基として指定し、構造の残りの部分 (反復単位を除く) を第 2 の末端基に指定する。テンプレートの準備が整うと、MALDI データを ASCII ファイル形式でインポートすることができ、Polymerix ソフトウェアは、その試料の全体的な Mn および Mw とともに各種の系列の相対パーセンテージを計算する。検出器および TOF - MS リフレクトロンの質量識別効果とともに、低質量種の優先的な脱着の可能性のため、Mn 計算は一般に、Mw よりも正確であることに留意されたい。

10

#### 【0154】

逆ゲート  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法によるアセタール含有量の決定:  $^{13}\text{C}$  - NMR 分析を行って、アセタール種のレベルを測定するために、試料を、DMSO -  $d_6$  中約 90 % の溶液として 10 mm の NMR 管内で調製する。少なくとも 64 の一過性スキャンおよび 30 秒の緩和遅延 (定量的測定に最適化) を使用する、凍結プローブを備えた Bruker Avance 400 MHz 分光計を使用して、 $^{13}\text{C}$  NMR データを取得する。 $^{13}\text{C}$  について 25000 Hz のスペクトル幅および 65 K のデータ点のファイルサイズを使用して、取得を実行する。アセタール炭素からの共鳴下面積を積分することによって、アセタール種の相対モル数を測定する。

20

#### 【数 4】

$$\text{アセタールのモル\%} = 100 \times \frac{\text{アセタール炭素の相対モル数}}{\text{スペクトル内の全炭素種の相対モル数の合計}}$$

1 つの試料を三連で調製および分析することによって、この方法の変動係数 (100 \* 標準偏差 / 平均) を測定し、係数は 10 % であることが見出された。

#### 【0155】

アルデヒドに対する結合エンタルピーおよび活性化障壁の決定のための計算方法論: B3LYP / 6 - 31 + g \*\* レベルで密度汎関数理論 (DFT) を使用して、基底状態および遷移状態の全ての種の構造を最適化する (例えば、Becke, A. D., J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648、Lee, C. et al., Phys. Rev. B 1988, 37, 785、および Miehlich, B. et al. Chem. Phys. Lett. 1989, 157, 200、Ditchfield, R. et al., J. Chem. Phys. 1971, 54, 724、Hehre, W. J. et al., J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257、および Gordon, M. S. Chem. Phys. Lett. 1980, 76, 163 を参照されたい)。ジエチルエーテル ( = 4.2 ) を選択される媒質として使用した分極連続体モデル (CPCM) などの導体を使用することによって、誘電体媒質の効果を含めた。Grimmae の D3 バージョンを Becke - Johnson 減衰とともに使用することによって、分散相互作用を含めた。基底状態の幾何学に対して振動解析を実行し、虚振動数の欠如を使用して、ポテンシャルエネルギー面 (PES) の極小値を確認した。遷移状態の幾何学に対する同じ分析は、1 つの虚振動数を示した。後者の場合、GaussView プログラムを使用して、振動モードを虚振動数で視覚化して、原子が所望の反応座標に沿って移動することを確保した。基底状態および遷移状態の両方の幾何学について、振動分析を使用して、ゼロ点エネルギーを電子エネルギーに増大させることによって、298 K でのエンタルピー (H<sub>298</sub>) を計算した。G09 のプログラム組を使用して、全ての計算を実行した。プロピレンオキシド (PO) との計算した結合エンタルピー (BH)、および開環配座のアルデヒドを形成する水素化物シフト (H<sub>3</sub><sup>‡</sup>) を、表 1 に列挙する。ポラン触媒の

30

40

50

高い活性には、強い結合エンタルピー（大きな  $-ve$  数）が必要であることが仮定される。加えて、高い化学選択性につながるアセタール形成を避けるために、高い  $H_3^+$  が望ましい。

【0156】

自由（または到達可能な）体積の計算決定：上記の方法を使用して、遊離触媒（触媒が任意の  $R^4$  ルイス塩基に結合していない場合）または配位錯体（触媒が任意の  $R^4$  ルイス塩基に結合している場合）の最適化された幾何学を得た後、半径  $3.0$  の球を B 原子の周囲に置く（この球の体積を、 $V_1$  として示す）。その後、球を他の原子上に置き、これらの球の半径を、それぞれの原子のファンデルワールス半径になるように選択する。他の原子上の球によって遮蔽される B を中心とする球の体積を、モンテカルロ積分技術を使用して計算する。遮蔽された体積を、 $V_2$  として表す。自由体積（ $FV$ ）を、以下の等式を使用して計算する。

$$FV = 1 - (V_2 / V_1)$$

$FV$  記述子は、 $0 \sim 1$  で変動する。この技術は、Pipeline Pilot ツールキットを使用して実装する。この手順は、結合解離傾向を理解するために文献で使用されている。

なお、本発明には、以下の実施形態が包含されるものとする。

[1] ポリエーテルポリオールを生成する方法であって、

重合触媒の存在下で、低分子量開始剤を 1 つ以上のモノマーと反応させることであって、前記低分子量開始剤が、少なくとも 2 の公称ヒドロキシル官能価を有し、前記 1 つ以上のモノマーが、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選択される少なくとも 1 つであり、前記重合触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を有するルイス酸触媒であり、式中、 $M$  が、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  が各々独立しており、 $R^1$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、 $R^2$  が、第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、 $R^3$  が、第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、任意の  $R^4$  が、官能基または官能性ポリマー基を含み、 $R^1$  が、 $R^2$  および  $R^3$  のうちの少なくとも 1 つとは異なる、反応させることと、

前記ルイス酸触媒の存在下で、前記低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するポリエーテルポリオールを形成することと、を含む、方法。

[2] 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を有し、式中、 $R^2$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、前記 [1] に記載の方法。

[3] 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を有し、式中、 $R^2$  が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基である、前記 [1] に記載の方法。

[4] 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を有し、式中、 $R^2$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基および前記第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基である、前記 [1] に記載の方法。

[5] 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を有し、式中、 $R^2$  が、前記第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基であり、 $R^3$  が、前記第 1 のフルオロ/クロロ置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、前記 [1] に記載の方法。

[6] 前記ルイス酸触媒が、一般式  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$  または  $1$  を

有し、式中、 $R^2$ および $R^3$ のうちの少なくとも1つが、フルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、ジフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、トリフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、またはテトラフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基である、前記[1]に記載の方法。

[7]前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または1を有し、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ のうちの少なくとも1つが、3,4-または3,5-ビス(フルオロアルキル)置換フェニル基である、前記[1]に記載の方法。

[8]前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ を有する、前記[1]~[7]のいずれか1項に記載の方法。

[9] $R^4$ が、3~10個の炭素原子を有する環状エーテルである、前記[8]に記載の方法。

10

[10] $R^4$ が、3~10個の炭素原子を有するケトンである、前記[8]に記載の方法。

[11]前記ポリエーテルポリオールが、前記ポリエーテルポリオールの総モル数に基づいて、0.5mol%未満のアセタール含有量を有する、前記[1]~[10]のいずれか1項に記載の方法。

[12]前記低分子量開始剤が、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、およびブチレンオキシドから選択される少なくとも1つから導出されるポリエーテルジオールまたはトリオールである、前記[1]~[11]のいずれか1項に記載の方法。

[13]ポリウレタン生成物を生成する方法であって、

前記[1]~[12]のいずれか1項に記載の方法に従って生成されるポリエーテルポリオールを提供することと、

20

イソシアネートを提供することと、を含む、方法。

[14]前記[1]~[12]のいずれか1項に記載の方法を使用して調製される、ポリエーテルポリオール。

[15]前記[14]に記載のポリエーテルポリオールを使用して調製される、ポリウレタン生成物。

30

40

50



## フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/559,793

(32)優先日 平成29年9月18日(2017.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/559,803

(32)優先日 平成29年9月18日(2017.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/635,649

(32)優先日 平成30年2月27日(2018.2.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ラグラマン、アルジュン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウェイ 230

(72)発明者 ヒース、ウィリアム エイチ.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウェイ 230

(72)発明者 ムコーパデヤイ、スクリット

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド, ビルディング 1776

(72)発明者 スピニ 、ヒーサー エイ.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド, ビルディング 1776

(72)発明者 ウィルソン、デイビット アール.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド, ビルディング 1776

(72)発明者 ギース、アンソニー ピー.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウェイ 230

(72)発明者 パラドゥカル、マンジリ アール.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウェイ 230

審査官 小森 勇

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01340780(E P, A1)

国際公開第2008/123323(WO, A1)

特表2017-531719(J P, A)

米国特許出願公開第2017/0240702(US, A1)

特開2002-187951(J P, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G 65/00-65/48

C08G 18/48