

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-504449

(P2025-504449A)

(43)公表日 令和7年2月12日(2025.2.12)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 63/12 (2006.01)	C 0 8 G 63/12	4 J 0 2 9
C 0 8 G 63/78 (2006.01)	C 0 8 G 63/78	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/42 (2006.01)	C 0 8 G 18/42 0 4 4	
C 0 8 G 18/72 (2006.01)	C 0 8 G 18/72	
C 0 7 D 307/12 (2006.01)	C 0 7 D 307/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁)

(21)出願番号	特願2024-542408(P2024-542408)	(71)出願人	391008825
(86)(22)出願日	令和4年12月16日(2022.12.16)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・
(85)翻訳文提出日	令和6年7月18日(2024.7.18)		ウント・コムパニー・コマディットゲ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/086288		ゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(87)国際公開番号	WO2023/138854		Henkel AG & Co. KGaA
(87)国際公開日	令和5年7月27日(2023.7.27)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ
(31)優先権主張番号	22151959.8		ヘンケルシュトラッセ 67
(32)優先日	令和4年1月18日(2022.1.18)		Henkelstrasse 67, D
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		- 40589 Duesseldorf
			, Germany
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV 最終頁に続く	(74)代理人	100145403
			弁理士 山尾 憲人
		(74)代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(72)発明者	シュビーゲルベルク, ブリアン
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジ(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフランの合成法とポリエステルおよびポリウレタンにおけるその適用

(57)【要約】

本発明は、ジ(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフラン(DHMTHF)の合成と、DHMTHFのトランス濃縮混合物の調製に関する。本発明はさらに、シス/トランスDHMTHF混合物とジカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオールに関する。本発明はさらに、ポリウレタンおよびDHMTHFを含むポリエステルポリオールを含有する組成物、特にこうしたポリウレタン含有(接着剤)組成物に関する。

【選択図】なし

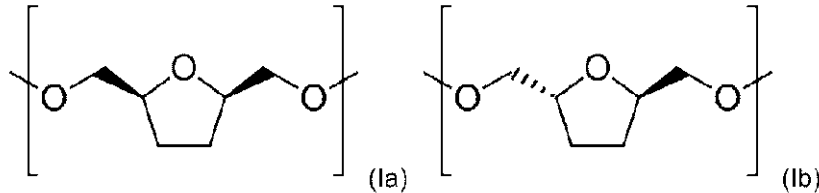
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) シス - ノトランス - DHMTHF のジアステレオマー混合物を適当な二酸と反応させることによって得られるポリエステルポリオールであって、ここで、前記シス - ノトランス - DHMTHF のジアステレオマー混合物は、約 70 以下 : 30 のシス - 対トランス - DHMTHF 比を有する ; または

(B) 式 (I a) および (I b) :

【化 1】



10

のモノマー単位を 70 以下 : 30、好ましくは 70 : 30 ~ 30 : 70 の (I a) 対 (I b) のモル比で含むポリエステルポリオールであって、ここで式 (I a) および (I b) の前記モノマー単位は、好ましくは前記ポリエステルポリオール中の全ポリオール単位の少なくとも 5 モル%、好ましくは少なくとも 20 モル%、より好ましくは少なくとも 50 モル%を構成する、ポリエステルポリオール。

20

【請求項 2】

シス - ノトランス - DHMTHF のジアステレオマー混合物を適当な二酸と反応させることを含むポリエステルポリオールの製造方法。

【請求項 3】

a) 前記二酸はジカルボン酸であり、好ましくは 4 ~ 30 個の炭素原子を有する芳香族または脂肪族ジカルボン酸であり ;

b) 前記シス - ノトランス - DHMTHF のジアステレオマー混合物は、約 30 : 70 ~ 70 : 30、好ましくは約 40 : 60 ~ 約 60 : 40 のシス対トランス DHMTHF 比を有し ;

c) 前記反応は、常圧で約 120 ~ 約 220 まで徐々に温度を上昇させる予備縮合工程と、それに続く減圧下での縮合工程とを含む 2 段階熔融縮合工程を用いて実施され ; および / または

d) 前記ポリエステルポリオールは 10 ~ 150 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する、

請求項 1 に記載のポリエステルポリオールまたは請求項 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

請求項 1 もしくは 3 に記載のポリエステルポリオールまたは請求項 2 の方法によって得られるポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させることによって得られるポリウレタン。

【請求項 5】

請求項 1 もしくは 3 に記載のポリエステルポリオールまたは請求項 2 の方法によって得られるポリエステルポリオールをポリイソシアネートと反応させることを含むポリウレタンの製造方法。

40

【請求項 6】

(a) 前記ポリイソシアネートは NCO 対 OH 比に対してモル過剰で使用される ; および / または

(b) 前記ポリイソシアネートはジイソシアネートであり、任意に 4,4' - MDI である、

請求項 4 に記載のポリウレタンまたは請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

50

5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - H M F) からジ (ヒドロキシメチル) テトラヒドロフラン (D H M T H F) を製造する方法であって、5 - H M F の溶液、任意に水溶液を不均一系触媒の存在下で水素化することを含み、前記 5 - H M F が粗 5 - H M F である、方法。

【請求項 8】

前記 5 - H M F は、

(a) 任意に糖および / またはリグノセルロース系材料の水熱炭化プロセスの副流生成物として得られる 5 - H M F である、および / または

(b) 95% 未満の純度を有する、

請求項 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記不均一系触媒は、好ましくはラネーニッケル、R u / C (炭素上のルテニウム)、P d / A l (アルミナ上のパラジウム)、P d / C (炭素上のパラジウム)、P d / S i (シリカ上のパラジウム)、R u / A l (アルミナ上のルテニウム)、ラネーコバルト、ラネー銅、より好ましくはラネーニッケルから選択される、s y n 面水素化方式触媒である、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記水素化反応は、

(a) 1 ミリモルの 5 - H M F あたり少なくとも 1 . 3 m L の量のエタノール、好ましくは 1 ミリモルの 5 - H M F あたり 1 . 4 ~ 3 . 0 m L の量のエタノールの存在下で；

20

(b) 少なくとも 10 または少なくとも 20 パール、好ましくは少なくとも 50 パール、より好ましくは 80 ~ 100 パールの H₂ 圧下で；

(c) 80 ~ 120 、好ましくは約 100 の温度で；および / または

(d) 少なくとも 5 時間、好ましくは 5 ~ 60 時間の反応時間で

行われる、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

シス - / トランス - D H M T H F の混合物からトランス - D H M T H F を濃縮する方法であって、

(A)

シス - / トランス - D H M T H F の混合物を、金属触媒による水素借用反応のための適当な金属触媒、塩基および適当な溶媒の存在下、高温で反応させること；または

30

(B)

(i) 前記シス - およびトランス - D H M T H F の混合物を、任意に無水酢酸を用いて、任意に高温でアセチル化して、シス - およびトランス - D H M T H F のジアセチルエステルの混合物を得ること；

(i i) 前記トランス D H M T H F のジアセチルエステルを、トランス D H M T H F の優先的な結晶化を可能にする温度で、適当な溶媒中、前記シス - およびトランス - D H M T H F のジアセチルエステルの混合物の溶液から結晶化させること；

(i i i) 前記結晶化したトランス - D H M T H F のジアセチルエステルを単離すること；および

40

(i v) 前記トランス - D H M T H F のジアセチルエステルを塩基性条件下で加水分解して、濃縮トランス - D H M T H F を得ることを含む、方法。

【請求項 12】

(a) 前記シス - / トランス - D H M T H F の混合物は、少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2、より好ましくは 3 ~ 20 のトランスに対するシスの比を有する；

(b) 前記触媒はルテニウム、コバルト、マンガンまたは鉄錯体触媒であり、好ましくは三座ピンサー配位子を有するルテニウム錯体であり、より好ましくは R u - 2、R u - 3、R u - 5 および R u - 8 から選択されるルテニウム錯体である；

(c) 前記反応温度は 80 以上、好ましくは 80 ~ 120 である；

50

(d) 前記塩基は強塩基であり、好ましくは金属アルコキシドから選択され、より好ましくはカリウム *tert*-ブトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ペントキシド、ナトリウム *tert*-ペントキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシドから選択される；

(e) 前記溶媒は、ヘプタン、THF、1,4-ジオキサン、トルエン、スルホラン、アセトニトリル、2-MeTHF、およびそれらの混合物からなる群から選択される；

(f) 2～48時間、好ましくは約4～24時間の反応時間である；

(g) 前記塩基は少なくとも7モル%、好ましくは少なくとも10モル%の量で使用される；

(h) 前記触媒は1モル%以下、好ましくは約0.5モル%以下の量で使用される；

(i) 前記反応は水素雰囲気下で行われない；

(j) 前記トランス濃縮生成物中の前記トランスジステレオマーの含有量は、出発原料として使用した前記シス-ノトランス-DHMTHFの混合物中よりも少なくとも10モル%高く、好ましくは少なくとも20モル%高い、

請求項11(A)の方法。

【請求項13】

(1) シス-ノトランス-DHMTHFの混合物は、3以下、好ましくは2.5以下、より好ましくは2以下、最も好ましくは1.5以下のトランスに対するシスの比を有する；
および/または

(2) 工程(iv)の後に残る前記シス-DHMTHF濃縮溶液を塩基性条件下で加水分解し、最初に請求項11(A)に記載の方法に付し、得られたシス-およびトランス-DHMTHFの混合物を請求項11(B)に記載の方法に再度付し、この一連の工程を任意に複数回繰り返して、トランス-DHMTHFのほぼ立体選択的生成を達成する、

請求項11(B)の方法。

【請求項14】

(a) 請求項7～13のいずれかに記載の方法に従って得られる前記シス-ノトランス-DHMTHFのジステレオマー混合物；(b) シス対トランスジステレオマーのモル比が70以下：30、好ましくは70：30～30：70のシス-ノトランス-DHMTHFのジステレオマー混合物；(c) 請求項1もしくは3に記載のポリエステルポリオール、または請求項2の方法によって得られるポリエステルポリオール；または(d) 請求項4に記載のポリウレタンまたは請求項5に記載の方法によって得られるポリウレタンを含む組成物。

【請求項15】

前記組成物は接着剤組成物である、請求項14に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジ(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフラン(DHMTHF)の合成と、DHMTHFのトランス濃縮混合物の調製に関する。本発明はさらに、シス/トランスDHMTHF混合物とジカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオールにも言及する。本発明はさらに、ポリウレタンおよびDHMTHFを含むポリエステルポリオールを含有する組成物、特にこうしたポリウレタン含有(接着剤)組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤が満たす必要がある広範な用途に対する多様な要求のため、接着技術分野における新規ポリマーへの需要は常に高まっている。この点に関して、新しい合成ポリマーの開発を通じて、ここ数十年の間に大きな進歩があった。しかしながら、後者は主に化石源に由来し、その結果として持続可能性が低いという特徴がある。それとは反対に、再生可能な原料を使用することで、最終製品の二酸化炭素排出量を削減できると同時に、従来の石油系源から利用できなかった新しい化学構造へのアクセスが可能になる。

10

20

30

40

50

【0003】

さまざまな種類の接着剤の中で、ホットメルトは他の種類に登録されているものよりも1.5倍から2倍高い成長率を特徴とする。反応性ポリウレタンホットメルト接着剤の代表的な成分は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとの反応によって工業的に製造される。注目すべきは、バイオベースのポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびポリウレタンが、産業界および学術界の両方で報告されるようになってきたことである。しかし、バイオベースポリオールのさまざまな立体異性体が、得られるポリマーや材料の特性に与える影響に関する研究はほとんどない。

【0004】

バイオベースのジオールであるジ(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフラン(DHMT HF)の異なるジアステレオマーをポリエステルの合成に使用することは、当技術分野で報告されている(Moore & Kelly, *Macromolecules* 1978, 11, 568-573)。しかしながら、報告されている方法では、著者らはこれらのポリマーを、無害ではない溶媒であるクロロホルム、モノマーとしてカルボン酸クロリドを用い、過剰のトリエチルアミンの存在下で得たものである。さらに、重合プロセスには2週間を要し、生成物は低分子量物質のみで構成されていた。最後に、シスおよびトランスDHMT HF異性体は、それぞれナトリウムアマルガムによる還元、毒性があり爆発しやすいジアゾメタンおよび水素化アルミニウムリチウムによる化学量論的反応を含む多段階プロセスによってそれぞれ合成されていた。

【0005】

最近、DHMT HFは1,4-シクロヘキサジメタノールとフランジカルボン酸(FDCA)とのコポリエステル合成に使用され、合成されたポリマー中のcis-DHMT HFの含有量を増加させることにより、後者の剛性、貯蔵弾性率、疎水性の増加を得ることができることが明らかになった(Jin他、*ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 39, 13287-13302)。注目すべきは、著者らがDHMT HFのシス異性体のみを使用しても、対応するトランス異性体によって、得られるポリマーの空間的な形状や配列が変化するため、異なる特性が得られたと推測されることである。FDCAポリエステルについては、シス/トランス-DHMT HF混合物が開示されたが(国際出願公開第2017/091435号; 国際出願公開第2017/091412号)、純粋なまたはトランス濃縮DHMT HFを合成する経済的に実行可能な方法は現時点では知られていない。実際、これらの開示では、担持パラジウム触媒の存在下、150 °Cでのレボグルコセノン(LGO)の水素化から、DHMT HFが58%の中程度の選択性と29%の最大トランス含有量で得られたに過ぎない(図1)。さらに、NHCまたはニリン含有リガンドと組み合わせた一連の均質なルテニウム前駆体が、5-HMFのDHMT HFへの水素化のために報告されたが、これは17%という非常に悪い収率ながら、最大44%のトランス含有量で得られた(Cadu et al. *Green Chem.* 2018, 20, 3386-3393)。この後者の場合、著者らは触媒を高添加量で使用しており、報告された手順はいずれも、DHMT HFの単離が問題となるような生成物混合物が得られた。その上、LGOも5-HMFも高純度の結晶性出発原料として採用されたため、DHMT HFがポリマー構成ブロックとしてあまりにも高価になることは間違いなさであろう。後者のコストが高いのは、ギ酸、レブリン酸、オリゴマーのような不純物を除去するために必要な精製手順の結果である。

【0006】

ここで、糖類またはリグノセルロース系材料の水熱炭化プロセスの副生成物として得られる低純度5-HMF水溶液(Thoma et al. *ChemSusChem* 2020, 13, 3544-3564)を利用して、DHMT HFおよびその対応するポリマーを合成できることがわかった。

【0007】

現在の研究によると、エーテル結合を含む直鎖状分子の導入は、ポリエステルの極性、親水性、分解性、および生体適合性に好ましい影響を与えるが、それらは通常、強度や熱特性に著しく悪影響を及ぼす。本発明者らは、分子構造の観点から、エーテル結合を含む

10

20

30

40

50

直鎖状モノマーを環状モノマーに置き換えることが、これらの問題を克服する手段になるのではないかと仮定した。現在までに、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(CBDO)、およびイソソルビド(IS)などのいくつかの環状ジオールが、合成されたポリエステルの特性を改善することが報告されているが、これらの環状ジオールのうち、イソソルビドのみが現在バイオマス原料から利用できる。

【0008】

DHMTHFは、魅力的な特性を有する新材料の合成を可能にする有望な新規バイオベースモノマーかもしれないが、現在までのところ、対応するシスDHMTHF類似体と比較して、得られるポリマーの特性に確実に違いを生じさせるトランス濃縮DHMTHFを合成するスケラブルな方法は知られていない。さらに、DHMTHFをポリエステルポリオールと主要なジオールとして使用することが、同時に良好な引張強度と高い伸びを示すポリウレタン接着剤に適していることは知られていない。DHMTHFから得られたポリエステルポリオールの有利な特性の恩恵を受けるために、他の系でもこれらを使用できることが望ましいであろう。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際出願公開第2017/091435号

【特許文献2】国際出願公開第2017/091412号

20

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Moore & Kelly, *Macromolecules* 1978, 11, 568-573

【非特許文献2】Jin et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 39, 13287-13302

【非特許文献3】Cadu et al. *Green Chem.* 2018, 20, 3386-3393

【非特許文献4】Thoma et al. *ChemSusChem* 2020, 13, 3544-3564

【発明の概要】

【0011】

従って、本発明の目的は、ポリウレタン接着剤、特に二液型ポリウレタン接着剤などの常温用途の液体系で使用できる、バイオベースモノマーを含むポリエステルポリオールを提供することである。さらに後者は、例えば熱膨張係数の異なる材料を接合する、産業用途の要件を満たす必要がある。

30

【0012】

驚くべきことに、上記の目的は、高いトランス異性体含有量を有するDHMTHFを得るための新たな合成経路の開発によって、さらに、規定されたシス/トランスDHMTHF混合物、および優先的にバイオマスから得られるジカルボン酸を含む反応混合物から得られるポリエステルポリオールの合成のためのその使用によって解決されることが見出された。

【図面の簡単な説明】

40

【0013】

【図1】図1は、従来技術及び本発明を示す概略図である。

【図2】図2は、一実施形態における水素借用反応の概略図である。

【図3】図3は、様々な実施形態において選択され得るルテニウム触媒の例である。

【図4】図4は、各ポリマーの示差走査熱量測定(DSC)の結果である。

【図5】図5は、各ポリ(ウレタン-尿素)ポリマーの熱重量分析の結果である。

【図6】図6は、各PUフィルムの示差走査熱量測定(DSC)の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

第一の態様において、本発明は従って5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF

50

)からジ(ヒドロキシメチル)テトラヒドロフラン(DHMTHF)を製造する方法であって、不均一系触媒の存在下で水溶液などの5-HMFの溶液を水素化することを含み、前記5-HMFが粗5-HMFである、方法に関する。

【0015】

「水溶液」とは、本明細書で使用される場合、水を主溶媒とする溶液、すなわち水が使用される全溶媒の少なくとも50重量%または体積%、例えば少なくとも70、少なくとも80または少なくとも90重量%または体積%を構成する溶液を指す。

【0016】

さまざまな実施形態において、不均一系触媒はsyn面水素化方式触媒であり、好ましくはラネーニッケル、Ru/C(炭素上のルテニウム)、Pd/Al(アルミナ上のパラジウム)、Pd/C(炭素上のパラジウム)から選択され、より好ましくはラネーニッケルである。さらに適当な触媒としては、Pd/Si(シリカ上のパラジウム)、Ru/Al(アルミナ上のルテニウム)、ラネーコバルト、およびラネー銅が挙げられるがこれらに限定されない。

10

【0017】

さまざまな実施形態において、水素化反応は、1ミリモルの5-HMFあたり少なくとも1.3mLの量のエタノール、好ましくは1ミリモルの5-HMFあたり1.4~3.0mLのエタノールの量で、エタノールの存在下で実施される。

【0018】

さまざまな実施形態において、水素化反応は、少なくとも10パールまたは少なくとも20パール、好ましくは少なくとも50パール、より好ましくは80~100パールのH₂圧下; および/または80~120、好ましくは約100の温度; および/または少なくとも5時間、好ましくは5~60時間の反応時間で行われる。

20

【0019】

これらの方法では、使用される5-HMFは粗5-HMFである。こうした粗5-HMFは、例えば糖やリグノセルロース系材料の水熱炭化プロセスにおける副流生成物であり得る。一般に、粗5-HMFは、有機物の総含有量に対して95%未満、例えば94%未満、93%未満、92%未満、91%未満、90%未満、89%未満、88%未満、87%未満(すべて重量で)の純度を有し得る。さまざまな実施形態において、5-HMF純度は70~95%、例えば75~90%など、例えば80~90%の範囲である。この文脈で使用される「純度」は、固体または有機画分の純度、すなわち潜在的に存在する水相/水を含まない純度に関する。粗5-HMFは、例えば15~25重量%の5-HMF固形分を含む水溶液の形態で提供できる。粗5-HMFに含まれる不純物は、ギ酸、レブリン酸、5-HMFのオリゴマーおよびそれらの組み合わせから選択されるものを任意に、粗5-HMF中の有機物の総重量の少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも3重量%、少なくとも4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20重量%の量で含み得る。

30

【0020】

さまざまな実施形態において、これらの方法は、シス濃縮DHMTHFを提供し、すなわち、シスジアステレオマーの含有量がトランスジアステレオマーの含有量より高く、好ましくはモル比が1より大きく、より好ましくは1.5より大きい、2より大きい、3より大きい、4より大きい、5より大きい、6より大きい、7より大きい、8より大きい、9より大きい、10より大きい、11より大きい、12より大きい、13より大きい、14より大きい、15より大きい、16より大きい、17より大きい、18より大きい、19より大きい、または20より大きい。さまざまな実施形態において、シス対トランス比は少なくとも80:20、好ましくは少なくとも85:15、より好ましくは少なくとも90:10、例えば約92:8である。

40

【0021】

別の態様において、本発明は、シス-/トランス-DHMTHFの混合物からトランス-DHMTHFへ濃縮する方法に関し、この方法は、シス-/トランス-DHMTHFの

50

混合物を、金属触媒による水素借用反応のための適当な金属触媒、塩基および適当な溶媒の存在下、高温で反応させることを含む。

【0022】

本明細書で使用される「高温」とは、周囲より高い温度、すなわち30以上、例えば少なくとも40、少なくとも50、少なくとも60または少なくとも70の温度に関する。

【0023】

こうした方法では、出発原料として使用されるシス- / トランス- D H M T H F の混合物は、少なくとも1、好ましくは少なくとも2、より好ましくは3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20、あるいは1~20、2~20、3~20のトランスに対するシスの比を有する。さまざまな実施形態では、本明細書に記載の水素化方法に従って得られるD H M T H Fであってもよい。

10

【0024】

本明細書に記載の方法に従って得られるトランス濃縮D H M T H Fは、トランスジステレオマーの含量がシスおよびトランスジステレオマーの総量に対して少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも35モル%または少なくとも40モル%であるシス/トランスD H M T H Fの混合物を指す。これらは、出発原料として使用されるシス/トランス混合物(通常、シスジステレオマーを過剰に含む)に対してトランス濃縮であると考えられる。こうした濃縮は、典型的には、出発原料に対するトランスジステレオマーの量が少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%、より好ましくは20モル%以上増加することを意味する。例えば、90:10のシス/トランス比を有するシス/トランスD H M T H F混合物を用いて、本明細書に記載の濃縮方法により、少なくとも30モル%のトランス含量を有する、すなわちシス/トランス比が70以下:30、例えば60:40であるトランス濃縮混合物を提供できる。

20

【0025】

さまざまな実施形態において、金属触媒による水素借用反応のための触媒は、ルテニウム錯体触媒、コバルト錯体触媒、マンガン錯体触媒、または鉄錯体触媒などの金属錯体触媒である。

【0026】

さまざまな実施形態において、それはルテニウム錯体触媒であり、好ましくは三座のピンサー配位子を有するルテニウム錯体である。このような触媒は以下から選択できるが、これらに限定されない:

30

カルボニルクロロヒドリド[ビス(2-ジ-シクロヘキシルホスフィノエチル)アミン]ルテニウム(II);

カルボニルクロロヒドリド[ビス(2-ジ-i-プロピルホスフィノエチル)アミン]ルテニウム(II)、

カルボニルクロロヒドリド[ビス(2-ジ-t-ブチルホスフィノエチル)アミン]ルテニウム(II)、

ジクロロ[rel-N(S)]-N-[2-[(R)-フェニルチオ-S]エチル]-4-モルホリンエタンアミン-N₄, N₄](トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、

40

ジクロロ[rel-[N(R)]-N-[2-[(R)-(フェニルメチル)チオ-S]エチル]-4-モルホリンエタンアミン-N₄, N₄](トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、

ジクロロ[N-[2-(フェニルチオ-S)エチル]-[4-モルフォリンエタンアミン-N₁, N₁](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(II)、

ジクロロ[rel-[N(S)]-N-[2-[(R)-フェニルチオ-S]エチル]-[1-ピロリジンエタンアミン-N₁, N₁](トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)、

ジクロロ[N₁, N₁-ジメチル-N₂-[2-(フェニルチオ-S)エチル]-1,2-エタンジアミン-N₁, N₂](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(II)、

ジクロロ[N-[2-(ジフェニルホスフィノ-P)エチル]-2-(メチルチオ-S)エタンアミン-

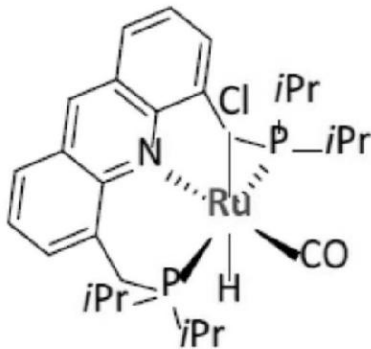
50

N](トリフェニルホスフィン)ルテニウム、
 ジクロロ[rel-[N(S)]-N-[2-(ジフェニルホスフィニル- O)エチル]-2-[(R)-メチルチオ
 - S]エタンアミン- N](トリフェニルホスフィン)ルテニウム、
 カルボニルククロヒドリド[ビス(2-(ジフェニルホスフィノエチル)アミノ)]ルテニウム(1
 1)、
 カルボニルククロヒドリド[6-(ジ-t-ブチルホスフィノメチル)-2-(N,N-ジエチルアミノ
 メチル)ピリジン]ルテニウム(11)、
 カルボニルククロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(11)、
 カルボニル(ジヒドリド)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(11)、
 カルボニルヒドリド[6-(ジ-t-ブチルホスフィノメチレン)-2-(N,N-ジエチルアミノメチ
 ル)-1,6-ジヒドロピリジン]ルテニウム(11)、
 カルボニルヒドリド(テトラヒドロボレート)[ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)アミ
 ノ]ルテニウム(11)、
 クロロカルボニルヒドリド[4,5-ビス-(ジ-i-プロピルホスフィノメチル)アクリジン]ルテ
 ニウム(11)、
 クロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(11)、
 1-ヒドロキシテトラフェニルシクロペンタジエニル(テトラフェニル-2,4-シクロペンタ
 ジエン-1-オン)- μ -ヒドロテトラカルボニルジルテニウム(11)、
 ジクロロ(ベンゼン)ルテニウム(11)二量体、
 カルボニル(ジヒドリド)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(11)、
 クロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(11)、および
 [Ru(1,1,1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン)TMM](TMM=トリメチレンメ
 タン)。

【0027】

さまざまな実施形態において、ルテニウム触媒は以下から選択される：

【化1】



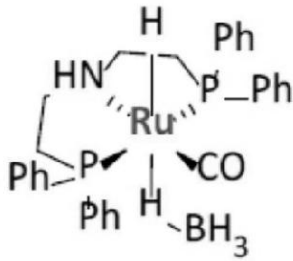
Ru-2

30

40

50

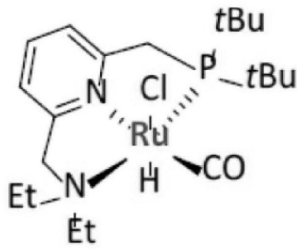
【化2】



Ru-3

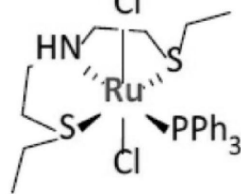
10

【化3】



Ru-5

および



20

、好ましくは Ru - 2 および Ru - 3、例えば Ru - 3。

【0028】

他の適当な触媒としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない：

30

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]コバルトジクロリド、

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-シクロプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]-コバルトジクロリド、

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]-マンガン(ジカルボニル)プロミド、

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]-マンガンジクロリド；

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-シクロプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]マンガンジクロリド、

40

[N2,N4-ビス(ジイソプロピルホスフィノ)-6-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン]-マンガン(ジカルボニル)プロミド、および

カルボニルヒドリド(テトラヒドロボラート)[ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)アミノ]鉄(II)。

【0029】

触媒は1モル%以下、好ましくは約0.5モル%以下、例えば約0.5モル%、0.4モル%、0.3モル%、0.2モル%または0.1モル%の量で使用できる。0.1モル%でも良好な触媒作用を提供し、1モル%以上などの高濃度よりもさらに有利な場合があることがわかった。

【0030】

50

さまざまな実施形態において、反応温度は50～150、例えば80以上、好ましくは80～120である。

【0031】

さまざまな実施形態において、塩基は強塩基である。こうした強塩基は、アルコキシド、特に金属アルコキシドであってよい。適当な塩基としては、カリウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ペントキシド、ナトリウムtert-ペントキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、およびカリウムエトキシドが挙げられるがこれらに限定されない。さまざまな実施形態において、塩基はカリウムtert-ブトキシド(KOtBu)またはカリウムtert-ペントキシド(KOtPen)であってよい。塩基は、任意の適当な量、例えば少なくとも6、7、8、9または少なくとも10モル%の量で使用できる。低濃度では反応に悪影響を及ぼすが、高濃度ではさらなる効果が得られないことが分かっている。

10

【0032】

さまざまな実施形態において、溶媒は有機溶媒であり、好ましくは、ヘプタン、THF、1,4-ジオキサン、トルエン、スルホラン、アセトニトリル、2-MeTHF、およびそれらの混合物、例えばトルエンから選択されるが、これらに限定されない。

【0033】

この方法は、窒素またはアルゴン雰囲気下で実施できる。水素雰囲気下で反応させないことが有利な場合がある。

【0034】

さまざまな実施形態において、反応時間は2～48時間、好ましくは約4～24時間である。

20

【0035】

別の態様において、本発明はシス-ノトランス-DHMTHFの混合物からトランス-DHMTHFを濃縮する方法の代替方法であって、

(a) 前記シス-およびトランス-DHMTHFの混合物を、例えば無水酢酸を用いて、任意に高温でアセチル化し、シス-およびトランス-DHMTHFのジアセチルエステルの混合物を得ること；

(b) 前記トランスDHMTHFのジアセチルエステルを、トランスDHMTHFの優先的結晶化を可能にする温度で、好ましくは-5～-20、より好ましくは約-15で、適当な溶媒中、前記シス-およびトランス-DHMTHFのジアセチルエステルの混合物の溶液から結晶化させること；

(c) 前記結晶化したトランス-DHMTHFのジアセチルエステルを単離すること；および

(d) 前記トランス-DHMTHFのジアセチルエステルを塩基性条件下で加水分解し、濃縮トランス-DHMTHFを得ること

を含む方法、に関する。

30

【0036】

工程(a)で酢酸が生成した場合は、工程(a)の後に、酢酸を除去する工程を行ってもよい。

40

【0037】

これらの方法では、出発原料として使用されるシス-ノトランス-DHMTHFの混合物は、トランスに対するシスの比が3以下、好ましくは2.5以下、より好ましくは2以下、最も好ましくは1.5以下であるが、典型的には1より高い。さまざまな実施形態では、それは本明細書に記載の水素化方法に従って得られるDHMTHFであってもよい。他のさまざまな実施形態では、これらの方法に使用される混合物は、上述の触媒によるトランス濃縮法で生成されたものである。

【0038】

上記のトランス濃縮DHMTHFの定義は、この方法にも適用される。

【0039】

50

さまざまな実施形態において、工程 (b) で酢酸を除去した後に残ったジアセチルエステルは、適当な溶媒に溶解してトランスジアステレオマーを結晶化 / 沈殿させる。溶媒としては、ジエチルエーテル、THF、2-MeTHF、1,4-ジオキサン、メチル-tert-ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、tert-アミルエチルエーテル、アセトニトリルおよび酢酸エチルであってよいが、これらに限定されない。トランスジアステレオマーの濃縮は、トランスアイソマーがシスジアステレオマーよりも高温で結晶化するという知見に基づいている。記載された方法でおよび記載された溶媒中で、ジアセチルDHMTHFのトランスジアステレオマーが溶液から沈殿する温度は約 - 5 ~ 約 - 20 の範囲であり、好ましくは約 - 15 である。より低い温度、例えば約 - 30 では、両方のジアステレオマーが溶液から沈殿することが分かっている。これらの温度範囲は、他の溶媒系や異なる条件下では異なる場合があることが理解される。さまざまな実施形態において、2つのジアステレオマーの一方が結晶化する温度が、他方が結晶化する温度より少なくとも5、好ましくは少なくとも10 高い溶媒系が使用される。一般に、結晶化に使用される温度はすべて5 より低いまたは0 より低い。

10

【0040】

数値に関連して本明細書で使用される「約」は、基準値 ± 10%、好ましくは ± 5% を指す。

【0041】

トランス濃縮ジアセチルDHMTHFの単離は、遠心分離とデカンテーション、またはろ過とその後の乾燥によって行うことができる。結晶性沈殿物は、乾燥前に、例えばジエチルエーテルで複数回洗浄して不純物を除去することができる。乾燥は真空で、すなわち減圧下で行うことができる。こうして得られたトランス濃縮ジアセチルDHMTHFは、シス：トランス比が30以下：70、好ましくは20以下：80、例えば約15：85である。

20

【0042】

その後、トランス濃縮ジアセチルDHMTHFを加水分解して、トランス濃縮DHMTHFを得ることができる。この反応のために、結晶性物質をエタノールなどの適当な溶媒に溶解し、次に塩基、例えばNaOHを水溶液として加えることができる。適当な反応条件は当業者に知られており、長時間かけてゆっくりと塩基を添加し、48時間など長時間にわたって広範囲に攪拌することを伴うことがある。得られた水を減圧下で除去し、残留物をろ過して酢酸エチルなどの適当な溶媒で溶出できる。その後、すべての揮発分を減圧下で再び除去し、トランス濃縮DHMTHFを無色の液体として得ることができる。

30

【0043】

こうして得られたトランス濃縮DHMTHFは、先のシス/トランス比を保持することができ、シス：トランス比が30以下：70、好ましくは20以下：80、またはさらに10以下：90、例えば約15：85であり得る。

【0044】

これらのアセチル化法において、シス濃縮ジアセチルDHMTHFを含む工程 (d) で残った上清は、トランス濃縮ジアセチルDHMTHFと同様の加水分解工程に供され、シス濃縮DHMTHFを得ることができ、これは、60以上：40、例えば70以上：30のシス/トランス比を有し得る。このシス濃縮DHMTHFは、次に水素借用法にかけられてトランス濃縮DHMTHFを提供し、これを再びアセチル化法にかけトランス濃縮できる。この一連の工程を複数回繰り返すと、ほぼ立体選択的なトランス-DHMTHFの生成を達成できる。こうした手法には、本明細書に記載されている両方のトランス濃縮法が含まれる。

40

【0045】

本発明はまた、このようにして得られたトランス濃縮DHMTHF混合物、特に、70以下：30、好ましくは70：30 ~ 30：70、例えば60：40 ~ 40：60のシス対トランスジアステレオマーのモル比を有するシス/トランスDHMTHF混合物に関する。

50

【0046】

本発明の別の態様は、シス-ノトランス-DHMTHFのジアステレオマー混合物を適当な二酸と反応させることによって得られるポリエステルポリオールに関する。DHMTHFのシス/ノトランス混合物は、本明細書で上述した方法で得られるものである。さまざまな実施形態において、シス-ノトランス-DHMTHFのジアステレオマー混合物は、約70以下:30、例えば約30:70~約70:30、好ましくは約40:60~約60:40のシス対トランスDHMTHF比を有する。こうした混合物は、本明細書ではトランス濃縮シス/ノトランスDHMTHF混合物とも呼ばれる。

【0047】

さまざまな実施形態において、二酸は少なくとも1つのジカルボン酸である。ジカルボン酸は脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸であってよく、4~30個の炭素原子を含むことができる。脂肪族ジカルボン酸であれば、飽和脂肪族ジカルボン酸でも不飽和脂肪族ジカルボン酸でもよい。さまざまな実施形態において、それは脂肪族ジカルボン酸、例えば少なくとも2個の炭素原子の炭素鎖を有する脂肪族ジカルボン酸であり、これは飽和でも不飽和でもよい。さまざまな実施形態において、それは飽和脂肪族C₄-C₂₄-ジカルボン酸、例えば、1,6-ヘキサン二酸、1,7-ヘプタン二酸、1,8-オクタン二酸、1,9-ノナン二酸、1,10-デカン二酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸、1,13-トリデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、1,15-ペンタデカン二酸、1,16-ヘキサデカン二酸、1,17-ヘプタデカン二酸、1,18-オクタデカン二酸、1,19-ノナデカン二酸、1,20-エイコサン二酸、1,21-ヘンエイコサン二酸、1,22-ドコサン二酸、1,23-トリコサン二酸、および1,24-テトラコサン二酸、並びに前記酸から誘導される無水物、ハロゲン化物(塩化物)、およびエステルであってもよい。他の実施形態では、使用される酸には、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、テレフタル酸、フランジカルボン酸、イタコン酸、並びに前記酸から誘導される無水物、ハロゲン化物(塩化物)およびエステルであってもよいが、これらに限定されない。上記のすべての酸の混合物および塩、並びにエステル、ハロゲン化物、無水物などのそれらの誘導體も使用できることが理解される。

【0048】

ジカルボン酸に関連して使用される「炭素鎖」という表現は、二つのカルボン酸基を隔てる直鎖状の炭素鎖を指し、この鎖は両端がカルボン酸基で末端されており、それぞれのカルボン酸基の炭素が炭素鎖の数を決定する始点と終点となる。

【0049】

さまざまな実施形態において、重合反応は、常圧(すなわち約1バール)で約120~約220まで徐々に温度を上昇させる予備縮合工程と、それに続く減圧下での縮合工程とを含む2段階溶融縮合プロセスを用いて、任意に適当な触媒、好ましくは重縮合触媒、例えば金属アルコキシド、より好ましくはチタンアルコキシド触媒、さらに好ましくはチタン(IV)イソプロポキシドの存在下で実施される。

【0050】

適当な重縮合金属触媒の例としては、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、マグネシウムアルコキシドおよびジルコニウムアルコキシド、スズ化合物、より具体的にはジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズビス-(2-エチルヘキサノエート)などの有機スズカルボキシレート、またはジブチルスズオキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジプロミド、ジブチルスズジクロリド、ジtert-ブチルスズジクロリド、ジメチルスズジプロミド、ジメチルスズジクロリド、ジフェニルスズジクロリド、またはオクトエートスズなどの他の有機スズ化合物、酢酸鉄、安息香酸鉄、ナフテン酸鉄;鉄アセチルアセトナート、酢酸マンガ、ナフテン酸マンガ、およびマンガアセチルアセトナートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

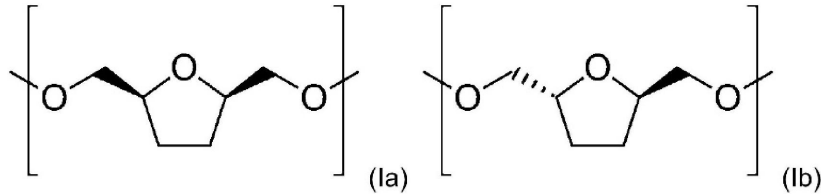
【0051】

反応混合物中に含まれる成分の分子量は、標準的な手順に従って、例えばGPCや末端基滴定（OH価測定）によって測定される。

【0052】

さらなる態様において、本発明は、式(Ia)および(Ib)：

【化4】



10

のモノマー単位を(Ia)対(Ib)のモル比が70以下：30、好ましくは70：30～30：70で含むポリエステルポリオールに関する。いくつかの実施形態において、式(Ia)および(Ib)のモノマー単位は、前記ポリエステルポリオール中の全ポリオール単位の少なくとも5モル%、少なくとも10、15、20、25、30、35、40、45、または少なくとも50モル%、または少なくとも60、70、80、90、または少なくとも95モル%を構成する。さまざまな実施形態において、式(Ia)の単位と式(Ib)の単位との比は、約30：70～約70：30、好ましくは約40：60～約60：40である。さまざまな実施形態において、ポリエステルポリオールは、式(Ia)および(Ib)以外のポリオール単位を含まない、またはこれらの他のポリオールが全ポリオール単位の10モル%以下の量で存在する。これらのポリオール由来のモノマー単位に加えて、ポリエステルポリオールは、ポリオール由来の単位を連結する二酸由来のモノマー単位も含む。これらの酸単位は、上記で開示した二酸から誘導できる。前記ポリエステルポリオールは、本明細書に記載の方法に従って製造できる。

20

【0053】

さらに驚くべきことに、本発明のポリエステルポリオールの一部は半結晶性であると同時に融点が低く、温度感受性の用途に特に適していることが判明した。一実施形態では、本発明のポリエステルポリオールは、常温以下で(半)結晶形態を有する。本発明で使用する常温とは、1000～1020 hPaの圧力で23～25の温度を指す。

30

【0054】

本明細書に記載の半結晶形態を示すポリエステルポリオールとは、ポリマー鎖が少なくとも部分的に整列しているポリエステルポリオールを指す。ポリエステルポリオールの形態は、例えばDSCによって決定でき、結晶化度は通常、ダイアグラムにおける明確な融解ピークと結晶化ピークによって表される。これとは対照的に、非晶質材料は、DSCダイアグラムにおける明確なピークがないことを特徴とする。

【0055】

当業者には、(半)結晶性ポリエステルポリオールのさまざまな製造方法が知られている。しかし、前記結晶性ポリエステルポリオールは通常、室温よりかなり高い融点または軟化点を有する。驚くべきことに、本発明のポリエステルポリオールの融点は、適量のトランス-DHMT HFを使用することによって適合させることができることが判明した。

40

【0056】

本発明のポリエステルポリオールの融点は、適当なジカルボン酸を選択することによって、必要に応じて調整することもできる。

【0057】

特に好ましい実施形態では、本発明のポリエステルポリオールが得られるDHMT HFおよびジカルボン酸は、再生可能な資源に由来する。一般に、再生可能な資源から得られるこうした化合物は、一般的な石油系化合物に対比して、「バイオベース」化合物と呼ばれる。

【0058】

50

本発明のポリエステルポリオールの一部は、その(半)結晶性形態によって特に区別され、同時に低融点を示す。通常80以上の高い融点を示す最先端の結晶性ポリエステルポリオールとは対照的に、これらのポリエステルポリオールは60未満の低温領域に融点を有することが見出され、多くの技術分野でより柔軟な用途が可能になった。一実施形態において、本発明のポリエステルポリオールは、10K/分の加熱速度でDSCにより測定して-10~50、好ましくは-5~30の融点を有する。

【0059】

本発明のポリエステルポリオールの特性を調整するために、DHMTHF混合物および少なくとも1つのジカルボン酸に加えて、他の成分を反応混合物中に含んでもよい。従って、反応混合物はさらにジオールを含むことができる。こうしたポリオールの例としては、モノエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール(R体、S体、およびラセミ体を含む)、1,4-ブタンジオール、1,4-ペンタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール)、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタングリコール(otaneglycol)、シクロヘキサジメタノール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコールが挙げられる。

【0060】

しかし、こうしたジオールは、使用するポリオールの総量の50モル%より多くを構成しない、好ましくは約30モル%以下、または20モル%以下、または10モル%以下であることが好ましいかもしれない。

【0061】

また、後の用途に従い、必要に応じて本発明のポリエステルポリオールの反応性を調整することもできる。さまざまな実施形態において、本発明のポリエステルポリオールは、従って、5~250mg KOH/g、5~150、10~100mg KOH/g、または20~50mg KOH/g、または25~34mg KOH/gのヒドロキシル価(OH価)を有する。

【0062】

ヒドロキシル価は、化学物質中の遊離水酸基の含有量を示す尺度であり、通常、化学物質1グラム中の水酸基含有量に相当するミリグラム単位の水酸化カリウム(KOH)の質量で表される。ヒドロキシル価の測定に用いられる分析法では、従来ピリジン溶媒中で物質の遊離水酸基を無水酢酸でアセチル化することが含まれる。ヒドロキシル価はDIN 53240に従って測定できる。

【0063】

本発明のポリエステルポリオールのヒドロキシル価は、例えば、反応混合物中のジオールとジカルボン酸との比によって調整できる。好ましい実施形態では、反応混合物中の少なくとも1つのジオールと少なくとも1つのジカルボン酸とのモル比は1.5:1~1:1、好ましくは1.2:1~1:1である

【0064】

ポリエステルポリオールが-OH末端されている場合、酸価は最大20mg/g、好ましくは最大10、例えば0.5~10または1~3mg/gである。

【0065】

さまざまな実施形態において、ポリエステルポリオールは酸末端されていてもよい。こうした実施形態では、酸価は5~250、好ましくは10~150mg/gである。

【0066】

好ましい実施形態において、本発明のポリエステルポリオールは、GPCによって測定される1000~25000g/mol、好ましくは2000~10000g/molの平均分子量Mnを有する。本発明のポリエステルポリオールの分子量は、特にTHFを溶

10

20

30

40

50

離液として用いる G P C によって測定できる。

【 0 0 6 7 】

本発明はまた、別の態様において、上記のようなポリエステルポリオール₁の製造方法に関し、この方法は、シス - ノトランス - D H M T H F のジアステレオマー混合物を適当な二酸と反応させることを含む。ポリエステルポリオール₁に関して上記に開示した実施形態はすべてこれらの方法にも適用される。

【 0 0 6 8 】

本発明のポリエステルポリオール₁の一部はとりわけ接着剤用途、特に低融点系に適している。接着剤中にこれらのポリエステルポリオール₁が存在することで、接着剤を高温で溶融する必要なしに、結晶性ポリエステルポリオール₁の有利な特性の恩恵を受けることができる。

10

【 0 0 6 9 】

本発明のさらなる態様は、本発明の D H M T H F 混合物またはポリエステルポリオール₁を含む組成物、例えば接着剤またはコーティング組成物である。これらの組成物において、モノマーとして、またはポリマー中のモノマー単位として、シス対トランス D H M T H F のモル比は 70 以下 : 30、例えば 70 : 30 ~ 30 : 70 または 60 : 40 ~ 40 : 60 であってよい。また、本明細書に記載の D H M T H F 混合物およびポリエステルポリオール₁の接着剤またはコーティング組成物における使用も包含される。

【 0 0 7 0 】

本発明のポリエステルポリオール₁は、多くの接着剤系に適用できる。好ましくは、接着剤系はポリウレタン接着剤、特に二液型ポリウレタン接着剤 (2 K 系) または一液型ポリウレタン接着剤 (1 K 系) である。さまざまな実施形態において、ポリエステルポリオール₁は従って、ポリウレタン接着剤および他の P U 用途、例えば発泡体、熱可塑性 P U (T P U)、P U 分散体 (P U D) および他のすべての P U 系に使用される。さらに、ポリエステル₁が使用される他の用途、例えばアクリル樹脂の反応性プレポリマーやエポキシ樹脂中の強化剤としても有用である。

20

【 0 0 7 1 】

従って、本発明はまた特定の態様において、本発明のシス / ノトランス D H M T H F から得られたポリエステルポリオール₁の混合物の、熱可塑性材料、または接着剤および / またはシーラントの構成成分としての使用に関する。本発明のポリエステルポリオール₁の混合物は、熱可塑性プラスチックにおいて、変形手段および押出手段として、あるいは接着剤および / またはシーラントを物理的に接着するための溶融手段としても使用できるが、本発明のポリマー材料は、塗布温度が低く、接着剤の弾性と機械的安定性が高いので、本発明のポリマー材料は、熱可塑性プラスチックにおいても、接着剤、好ましくはホットメルト接着剤における粘着付与剤としても、並びに架橋反応性接着剤においても使用できる。

30

【 0 0 7 2 】

一態様において、本発明はそれ故に本明細書に記載のポリエステルポリオール₁または本発明の方法に従って得られるポリエステルポリオール₁をポリイソシアネートと反応させることによって得られるポリウレタンに関する。また、本発明の、または本発明の方法に従って得られるポリエステルポリオール₁をポリイソシアネートと反応させることを含む、こ

40

【 0 0 7 3 】

本発明のポリエステルポリオール₁に加えて、さらなるポリオール₂、特にポリウレタンの製造に標準的に使用されているポリオール₂を使用することもできる。しかしながら、本発明のポリエステルポリオール₁が、使用されるポリオール₂の総量の少なくとも 5 モル %、少なくとも 10 モル %、少なくとも 15 モル %、少なくとも 20 モル %、少なくとも 25 モル %、少なくとも 30 モル %、少なくとも 35 モル %、少なくとも 40 モル %、少なくとも 45 モル %、少なくとも 50 モル %、または少なくとも 70 モル %、または少なくとも 80 モル %、90 モル %、または 95 モル % を構成することが好ましい場合がある。

【 0 0 7 4 】

50

適当なさらなるのポリオールとしては、ポリヒドロキシエーテル（置換または非置換のポリアルキレンエーテルグリコールまたはポリヒドロキシポリアルキレンエーテル）、ポリヒドロキシポリエステル、ポリオールのエチレンまたはプロピレンオキシド付加物およびグリセロールの一置換エステル、並びに「ポリマーポリオール」（すなわち、その場で重合されたビニルモノマーの一部を含むグラフトポリオール）、並びにそれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。こうした化合物は市販されており、こうした化合物を合成する方法は当技術分野でよく知られている。本発明のさまざまな実施形態において、ポリオールは、さらなるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびそれらの組み合わせから選択される。

【0075】

適当なポリエーテルポリオールとしては、複数のエーテル結合と少なくとも2つのヒドロキシル基を有し、ヒドロキシル基以外の官能基を実質的に含まない直鎖および/または分岐ポリエーテルが挙げられる。ポリエーテルポリオールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコールなどのポリオキシアルキレンポリオールを挙げることができる。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールのホモポリマーおよびコポリマー、またはそれらの混合物を使用することもできる。ポリオキシアルキレンポリオールの特に好ましいコポリマーとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、2-エチルヘキサジオール-1,3、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス（ヒドロキシフェニル）プロパン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンから成る群から選択される少なくとも1種の化合物と、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から成る群から選択される少なくとも1種の化合物との付加物を挙げることができる。こうした化合物は市販されており、こうした化合物を合成する方法は当技術分野でよく知られている。本発明の実施に使用できる市販のポリオールの非限定的な例としては、ポリエーテルトリオールなどのポリエーテル、例えば分子量約3000~9000、例えば4000~8000、例えば約6000のもの、OH末端ポリブタジエン、例えば分子量約2000~4000、例えば25000~35000、例えば約2800のもの、ヒマシ油、およびLoctite UK 8201 HF (Henkel)の商品名で入手可能なOH末端プレポリマーが挙げられる。

【0076】

適当なさらなるポリエステルポリオールは、約2~約15個の炭素原子を有する1つまたは複数の多価アルコールと、約2個~約14個の炭素原子を有する1つまたは複数のポリカルボン酸との縮合から形成される。適当な多価アルコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコールおよび1,3-プロピレングリコールなどのプロピレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、1,4,6-オクタントリオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンジオール、オクタンジオール、クロロペンタンジオール、グリセロールモノアリル(monallyl)エーテル、グリセロールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、2-エチルヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール、1,3-ビス-(2-ヒドロキシエトキシ)プロパン等が挙げられる。こうした化合物は市販あり、こうした化合物を合成する方法は当技術分野でよく知られている。本発明で有用な市販の半結晶性ポリエステルポリオールとしては、例えば、Dynacoll 7380、7360(Creanova社製)、Fomrez 66-32(Crompton社製)、およびRucoflex S-105-30(Bayer社製)が挙げられる。

【0077】

適当なヒドロキシルポリカーボネートは、炭素酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲンとジオールとの反応によって得ることができる。こうしたジオールの適当な例としては、エチレングリコール、1,2-および1,3-ブ

10

20

30

40

50

ロパンジオール、1,3 - および 1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、2,2,4 - トリメチルペンタンジオール - 1,3、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A、並びにラクトン変性ジオールが挙げられる。ジオール成分は、好ましくは 40 ~ 100 重量 % のヘキサジオール、好ましくは 1,6 - ヘキサジオールおよび / またはヘキサジオール誘導体を含む。より好ましくは、ジオール成分には、末端 OH 基に加えてエーテル基またはエステル基を示す例がある。ヒドロキシルポリカーボネートは、実質的に直鎖状であるべきである。しかし、多官能性成分、特に低分子ポリオールの配合により、任意で

10

わずかに分岐させることができる。適当な例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール - 1,2,6、ブタントリオール - 1,2,4、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、1,3,4,6 - ジアンヒドロヘキサイトが挙げられる。適当なポリカーボネートポリオールは、商標名 Desmophen (登録商標) C3200 (Bayer 社製) および Kuraray (登録商標) C2050 (ポリ - (3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオール、1,6 - ヘキサジオール) カーボネート ; クラレ社製) のものが入手可能であるが、これらに限定されない。

【0078】

ポリウレタンは、一般的に使用されているポリイソシアネートを使用して製造できる。本発明の実施に使用できる有機ポリイソシアネートには、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族 - 芳香族ジイソシアネートが挙げられる。適当なイソシアネート含有化合物の具体例としては、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、シクロペンチレン - 1,3 - ジイソシアネート、シクロヘキシレン - 1,4 - ジイソシアネート、シクロヘキシレン - 1,2 - ジイソシアネート、4,4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2 - ジフェニルプロパン - 4,4' - ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,4 - ナフチレンジイソシアネート、1,5 - ナフチレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、ジフェニル - 4,4' - ジイソシアネート、アゾベンゼン - 4,4' - ジイソシアネート、ジフェニルスルホン - 4,4' - ジイソシアネート、2,4 - トリレンジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、フルフリレンジイソシアネート、1 - クロロベンゼン - 2,4 - ジイソシアネート、4,4',4'' - トリイソシアナトトリフェニルメタン、1,3,5 - トリイソシアナト - ベンゼン、2,4,6 - トリイソシアナト - トルエン、4,4' - ジメチルジフェニル - メタン - 2,2',5,5 - テトラテトライソシアネートなどが挙げられるが、これらに限定されない。こうした化合物は市販されており、こうした化合物を合成する方法は当技術分野でよく知られている。好ましいイソシアネート含有化合物は、メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) およびトルエンジイソシアネート (TDI) ポリマー、例えば二量体または三量体、特に尿素またはウレトジオン架橋を有する TDI 二量体を含むがこれらに限定されない、室温で (結晶性) 固体であるものである。さまざまな実施形態において、使用されるポリイソシアネートは、4,4' - 、2,2' - または 2,4' - MDI であるがこれらに限定されない。

20

30

40

【0079】

ポリウレタンは、NCO / OH 比に関してポリイソシアネートをモル過剰で使用することによって得ることができる。こうした実施形態では、得られたポリウレタンは NCO 末端ポリウレタンである場合がある。このために、前記ポリイソシアネート (類) の NCO 基と前記ポリオール (類) のヒドロキシル基の合計とのモル比は、1.00 超 : 1.00、例えば 1.1 : 1 であるが、例えば最大 3 : 1 または 2 : 1 の範囲であってよい。いくつかの実施形態において、ヒドロキシル基と NCO 基との比は、0.99 未満 : 1.0 .

50

975 : 1、0.95 : 1、0.9 : 1、0.85 : 1、0.8 : 1、0.75 : 1または0.7 : 1から選択される上限と、0.65 : 1、0.7 : 1、0.75 : 1、0.8 : 1、0.85 : 1、0.9 : 1から選択される下限との任意の組み合わせを有する範囲であってよい。いくつかの実施形態では、その比は0.65 ~ 0.95 : 1の範囲である。具体的な実施形態では、その比は0.7 ~ 0.9 : 1である。

【0080】

別法として、NCO対ヒドロキシル基比は1未満 : 1、例えば最大1 : 3、または最大1 : 2であってよい。その比は、さまざまな実施形態において、0.99未満 : 1、0.975 : 1、0.95 : 1、0.9 : 1、0.85 : 1、0.8 : 1、0.75 : 1または0.7 : 1から選択される上限と、0.65 : 1、0.7 : 1、0.75 : 1、0.8 : 1、0.85 : 1、0.9 : 1から選択される下限との任意の組み合わせを有する範囲であってよい。いくつかの実施形態では、NCO対ヒドロキシル比は0.65 ~ 0.95 : 1の範囲である。ヒドロキシル基が過剰であるということは、硬化後に得られるPUが好ましくはヒドロキシル末端であることを意味する。

【0081】

本発明のこれらのポリウレタンは、同様に本発明の一部をなす接着剤組成物やコーティング組成物の一部であってもよい。これらはさらに、こうした接着剤組成物およびコーティング組成物について公知かつ従来のあるあらゆる添加剤を含むことができる。

【0082】

本発明のPU組成物中に含まれる他の成分に対して不活性であり、さまざまな特性を満たし、特定の適用要件を満たすためにPU配合物の技術分野において従来から使用されているこうした添加剤を任意にPU組成物中に0重量% ~ 約40重量%、例えば最大約20重量%含有させることができる。こうした添加剤には、例えば、希釈剤、可塑剤、充填剤、乾燥剤、レオロジー調整剤、顔料、染料、硬化触媒、接着促進剤などがあり、これらは目的に応じて、接着剤製剤に少量または多量に配合できる。

【0083】

さまざまな実施形態において、組成物は、反応性ホットメルト接着剤組成物などの接着剤組成物である。

【実施例】

【0084】

方法

5 - HMF水溶液の水素化についての触媒試験。触媒と反応条件の典型的なスクリーニングでは、磁気攪拌棒を備えたオープン乾燥4 mLガラスバイアルを使用した。各バイアルには、使用した5 - HMFに対して1重量%に相当する1.26 mgの最終金属含有量となるように、特定量の不均一系触媒を充填した。その後、560 μ L (1ミリモル)の粗5 - HMF水溶液 ($c = 1.79 \text{ mol/L}$)と1 ~ 2 mLのエタノールを各バイアルに加えた。バイアルをアルミニウム注入口に入れ、針で穴を開けたPTFE / ゴム製セプタで閉じた。3本のバイアルを同じアルミニウム製注入口に入れ、Parr社製の300 mLステンレス製オートクレーブに移した。後者は20バールのN₂で3回パージし、その後10バールのH₂で2回パージした。最後に、オートクレーブを25バールまたは90バールのH₂で加圧し、100 °Cで予熱したアルミニウム製ブロックに入れた。所望の時間後、反応器を室温に戻し、注意深く減圧した。エタノールを溶離液として使用し、反応混合物をセライトショートパッド上で過した。回収した溶液から溶媒を蒸発させ、内部標準として1,4 - ジニトロベンゼンを加え、NMR分光法で転換率および収率、並びにシス/トランス比を測定した。

【0085】

触媒のスクリーニングおよび水素を借用するための反応条件。典型的な反応では、磁気攪拌棒を備えたFengTecEx社(製品番号:F580810)のオープン乾燥10 mL圧力シュレンク管を使用した。グローブボックス内で、シュレンク管をアルゴン雰囲気下、触媒と塩基の各量で充填し、テフロン(登録商標)のスクリュウキャップで密閉してグローブボッ

クスから取り出した。その後、所望の溶媒（4.0 mLまたは2.0 mL）と脱気したシス濃縮DHMT HF（92%/8% シス：トランス）1.0ミリモル（132 mg）を一定のアルゴン流下で加えた。シュレンク管を再びテフロン（登録商標）製スクリーキャップで密閉し、所望の温度で予熱したオイルバスに入れ、その中で混合物を24時間攪拌した（500 rpm）。その後、反応を停止し、室温で放冷した。ジエチルエーテルを溶離液として用い、アルゴン流下、混合物をシリカのショートパッド上でろ過した。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、DHMT HFの収率を測定した。最後に、得られた生成物のアリコートでNMR分光法で分析し、シス/トランス比を測定した。

【0086】

シス/トランス-DHMT HFのアセチル化。還流凝縮器を備えた丸底フラスコに、20.0 g（151ミリモル）のトランス異性体含有量が44%のDHMT HFと無水酢酸（34.0 mL、360ミリモル）を加えた。混合物を攪拌下に140 °Cまで加熱し、この温度に達した後、さらに3時間攪拌を続けた。その後、混合物を放冷し、生成した酢酸を70 °Cの高真空下で除去した。得られた茶色がかった液体は、対応するDHMT HFのジアセチルエステルであり、次の工程でさらに精製することなく使用した。収量：32.3 g（99%）。

【0087】

トランス-DHMT HFの結晶化。245.0 gのジアセチル-DHMT HF（61%シス/39%トランス）を丸底フラスコに移し、80 mLの乾燥ジエチルエーテル（Et₂O）に溶解した。粗混合物を-15 °Cで12時間を超えて保存した後、トランス濃縮ジアセチル-DHMT HFが溶液から白色の結晶性固体として沈殿した。この結晶性沈殿物をろ紙付きビュヒナー漏斗（どちらも冷蔵庫であらかじめ冷やしておいた）でろ過し、冷Et₂Oで3回洗浄した。最後に、結晶性固体を高真空下で乾燥させた。収量：63.0 g（66%）、シス/トランス比：15%/85%。

【0088】

ジアセチル-DHMT HFエステルの加水分解（トランス濃縮ジアセチル-DHMT HFの例を使用）。凝縮器を備えた1000 mLの2つ口丸底フラスコに、磁気攪拌棒と63.0 gのトランス濃縮ジアセチル-DHMT HF（291ミリモル）を入れた。40.0 mLのエタノールを加え、結晶物質を予備溶解した。その後、600 mLの4 M NaOH水溶液を40 °Cで攪拌しながら2時間かけて滴下した。完全添加後、混合物をさらに48時間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターで水を除去し、得られた粘稠な懸濁液を、溶離液として酢酸エチル（EtOAc）を用いてシリカ上で濾過した。減圧下で揮発分を除去した後、130 °Cでの真空（0.3ミリバール）蒸留によってトランス濃縮DHMT HFを無色の液体として得た。収量：27.6 g（72%）、シス/トランス比：15%/85%。

【0089】

ポリエステル-ポリオール合成。メカニカルスターラー、Vigreuxカラム、水を収集するためのもう一つの250 mL丸底フラスコが取り付けられた蒸留ブリッジを備えた250 mL三口フラスコに、ドデカン二酸およびDHMT HFを入れた。混合物を120 °Cまで加熱する前に、装置全体を窒素で1時間パージした。この温度で1時間反応を保持した後、さらに温度を140 °Cまで上げた。その後、温度を220 °Cまで20 °Cずつ連続的に上昇させ、各昇温後、少なくとも1時間保持した。220 °Cで真空を適用し、850ミリバールから15ミリバールまでゆっくりと減圧した。220 °C、15ミリバールで27時間後、反応混合物を120 °Cで冷却し、真空を解除した。触媒としてチタン（IV）イソプロポキシドを加え、混合物を再び220 °Cに加熱し、真空（15ミリバール）を適用した。最後に、真空下220 °Cでさらに7時間後、反応混合物を冷却し、0.1 M KOH水溶液とフェノールフタレインを指示薬とする酸価滴定で転化の達成を評価した。

【0090】

ポリウレタンフィルムの形成。メカニカルスターラーと凝縮器を備えた250 mL三口フラスコに、50 gのポリエステル（例：OH価27）を入れた。ポリマーを80 °Cまで

10

20

30

40

50

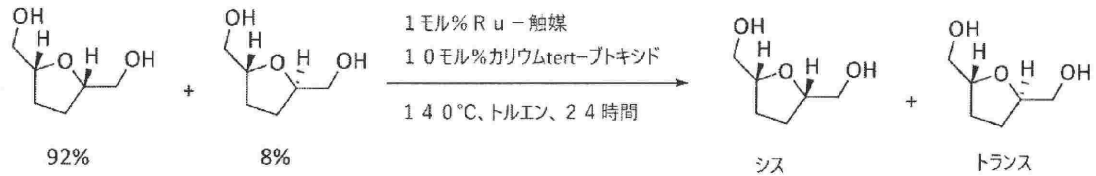
． 9 m g の R u - 3 (0 . 2 5 モル %) を、一定のアルゴン流下でオートクレーブに加えた。最後に、180.0 mL のトルエンと 11.7 mL の K O ^t P e n (1 0 モル % ; 1 . 7 m o l / L トルエン溶液) をアルゴン下で加えた。オートクレーブを 2 0 バールの N ₂ で 3 回パージした後、100 で予熱したアルミニウム製ブロックに入れ、混合物を 1 6 時間攪拌した (6 0 0 r p m) 。その後、反応混合物を室温で放冷し、丸底フラスコに移した。トルエンをロータリーエバポレーターで留去し、最終混合物を溶離液としてジエチルエーテルを用い、一定のアルゴン流下、シリカで過した。ジエチルエーテルをロータリーエバポレーターで留去し、0.3 ミリバール、130 の真空下で蒸留することによって、DHMT HF シス/トランス混合物を 94 % の収率 (22.3 g) で粘稠な無色の液体として得た。

10

【 0 0 9 4 】

【 表 2 】

表 2 . シス濃縮 DHMT HF の異性化触媒スクリーニング



エントリー	触媒	Y DHMT HF ^a	シス含有量 ^b	トランス含有量 ^b
1	Ru-1	90%	74%	26%
2	Ru-2	87%	56%	44%
3	Ru-3	89%	70%	30%
4	Ru-4	93%	87%	13%
5	Ru-5	91%	57%	43%
6	Ru-6	91%	75%	25%
7	Ru-7	85%	67%	33%
8	Ru-8	95%	57%	43%
9	Ru-9	93%	76%	24%

20

反応条件： 1 ミリモルのシス濃縮 DHMT HF、4 mL トルエン、140 °C、24 時間； a - 単離収率； b - NMR 分光法で測定したシス/トランス比。

30

【 0 0 9 5 】

40

50

要な結晶相であることがわかった（図4、上端の曲線）。

【0098】

意外なことに、57：43のシス/トランスDHMTHF混合物から得られたポリマーも、2つの特徴的な融点を示した（図4、中央の曲線）。興味深いことに、合成したポリエステルに使用した過剰のトランス-DHMTHFが増えるほど、後者の結晶化度が高くなる結果になった。とりわけ、3つのポリエステルポリオール（結晶化温度（ T_c ）がすべてほぼ同一で、いずれの場合もピークが1つだけ観察された（データは示していない）。

【0099】

合成したポリエステルポリオールを湿気硬化用ポリウレタンプレポリマーの調製に使用するため、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（4,4'-MDI）をわずかな過剰量でポリエステルポリオールと反応させ、イソシアネート末端ポリマーを生成した後、気候室（23℃、相対湿度50%）で後硬化し、ポリ（ウレタン-尿素）ポリマー（PU's）を得た。後者の熱重量分析では、約300℃でいずれの場合も5%の質量減少で良好な熱安定性を示した（図5参照）。

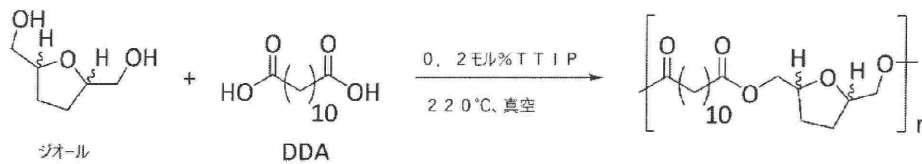
【0100】

さらに、得られたポリマーの機械的特性を、応力ひずみ試験を実施することによって調べた。表5にまとめたように、シス/トランスDHMTHFポリエステルポリオールから得られたPUフィルムは、良好な引張強度を示し、同時に著しく高い伸びを示した。この特性の組み合わせは、例えば熱膨張係数の異なる材料を接合する、または自動車の内装における窓やその他の部品を接着するような多くの用途で強く要望されている。シスおよびトランス濃縮DHMTHFポリエステルポリオールから得られるPUも、シス/トランスDHMTHFポリエステルポリオールで得られる値より低いとはいえ、引張強度と破断点伸びの両方で許容できる値を示した。従って、ポリエステルポリオールにシス/トランスDHMTHFをバランスよく配合すると、機械的性能が向上すると結論づけることができる。

【0101】

【表4】

表4. DHMTHFと1,12-ドデカン二酸との重縮合の結果。



エントリ	シス/トランス	OH-N ^a [mg/g]	A-N ^a [mg/g]	M _n (Calc.) ^b [g/mol]	M _n (OH-N) ^a [g/mol]	M _n (GPC) [g/mol]	D ^c	η [Pas] ^d	T _m [°C]	T _c [°C]
1	92/8	27	3	3741	4156	5022	3.1	122 (4.2)	1/11/21	-14
2	57/43	34	1	3741	3301	4175	2.7	68 (2.4)	2/14	-15
3	15/85	25	1	3741	4489	6574	2.3	検出せず ^e (5.4)	5/21	-13

a - KOH_{aq} (0.1 mol/L) による滴定；OH-NはDIN 53240-1に類似している；b - 目標分子量；c - GPCにより測定；d - 23℃における粘度、括弧内は80℃における粘度；e - ポリエステルポリオールは室温で固体であった。

【0102】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5. 対応する P U フィルムの熱的および機械的特性。a

エントリー	シス/トランス ^b	ϵ_{break} [%]	F_{break} [Nmm ²]	T_{deg} (5%) ^c [°C]	T_m^d [°C]	T_g^d [°C]
1	92/8	630	2.0	299	-9/-1.5	-33
2	57/43	1055	12.2	300	-12	-32
3	15/85	497	3.0	307	-10/5	-33

a - 鎖伸長された 4, 4' - MDI フィルムから作られた DIN 53504 - SF3A - 試験片; ϵ_{break} : 破断点伸び; F_{break} : 破断応力; b - 対応するポリエステルポリオールの合成に使用したジエステレオマー DHMTHF 比; c - TGA により測定; d - DSC により測定。

10

【0103】

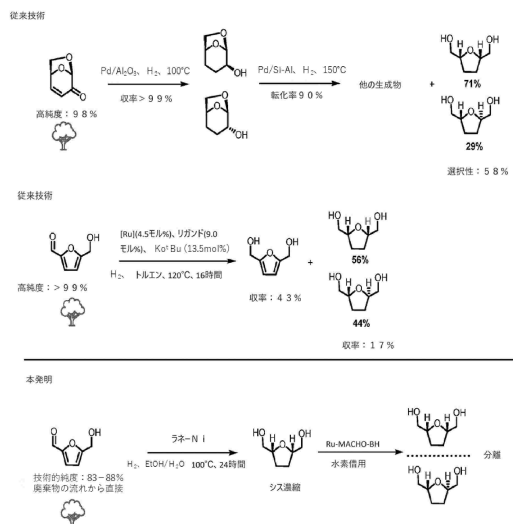
まとめると、5 - HMF 水溶液からさまざまなシス/トランス DHMTHF 混合物の合成がマルチグラムスケールで実証された。特に、ラネーニッケルは、純粋な 5 - HMF を出発原料とした場合だけでなく、かなり多量の不純物が存在する場合でも、5 - HMF をシス濃縮 DHMTHF に直接水素化する活性があることが証明された。さらに、シス - DHMTHF を借用水素反応で初めて試験し、高い単離収率とともにトランス異性体の含有量を有意に増加させた。意外にも、市販のルテニウム錯体は、100 の塩基性条件下で、シスからトランスへの DHMTHF の異性化を効率的に触媒することがわかった。興味深いことに、シス/トランス混合物をアセチル化すると、例えばジエチルエーテル中で、-15 での結晶化により、トランス異性体を分離できた。さらに、シス濃縮 DHMTHF ジアセテートを含む残りの液体は、加水分解後、もう一度異性化/結晶化シーケンスを経て、後者をトランス - DHMTHF の合成に適したカスケードであると見なすことができた。最終的に、さまざまな DHMTHF 混合物と、好ましくは再生可能資源からも入手可能な二酸から、新規なポリエステルポリオールが合成された。DSC 分析の結果、トランス DHMTHF の量が多いほど、得られるポリマーの結晶化度が高くなることがわかった。

20

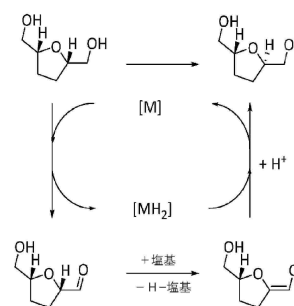
30

【図面】

【図 1】



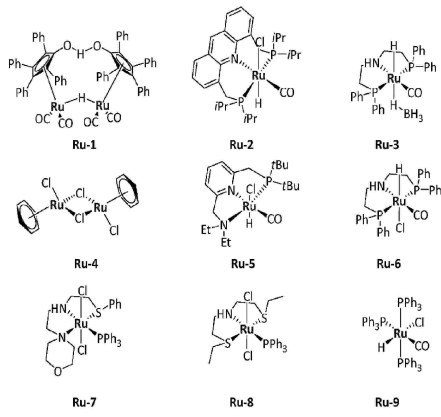
【図 2】



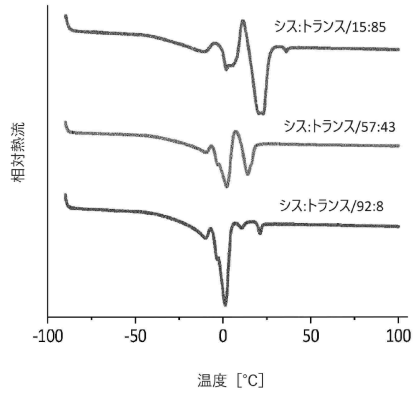
40

50

【 図 3 】

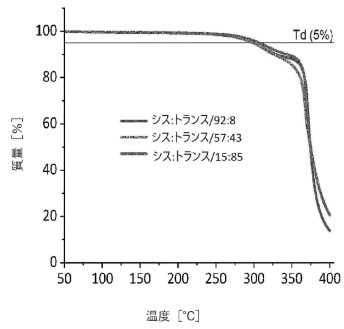


【 図 4 】

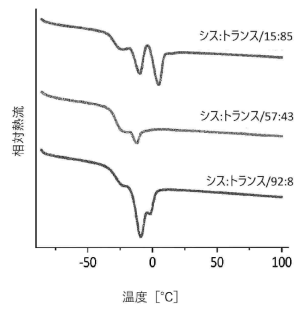


10

【 図 5 】



【 図 6 】



20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2022/086288
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C07D307/12	C08G63/672
	C08G63/78	C09J167/02
		C09J175/00
ADD.	C08L67/02	C08G18/42
		C08G63/123
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D C08G C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/145153 A1 (JACQUEL NICOLAS [FR] ET AL) 25 May 2017 (2017-05-25)	1, 2, 14
A	claim 1; example 1	3-13, 15
	paragraph [0030] - paragraph [0031]	

X	WO 2016/102361 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 30 June 2016 (2016-06-30)	2, 14
	example 3	

X	US 2011/263880 A1 (RAUCHFUSS THOMAS B [US] ET AL) 27 October 2011 (2011-10-27)	7, 8, 14
	paragraph [0145]	

	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 April 2023	08/05/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer O'Sullivan, Timothy	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2022/086288

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>QIAN YANG ET AL: "Total hydrogenation of bio-derived furans over supported Ru subnanoclusters prepared via amino acid-assisted deposition", GREEN CHEMISTRY, vol. 22, no. 3, 1 January 2020 (2020-01-01), pages 850-859, XP055920784, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C9GC02943E Entry 1; page 856; table 2</p>	7, 8, 10, 14
X	<p>ZHANG SHUJING ET AL: "Catalytic selective hydrogenation and rearrangement of 5-hydroxymethylfurfural to 3-hydroxymethyl-cyclopentone over a bimetallic nickel-copper catalyst in water", GREEN CHEMISTRY, vol. 21, no. 7, 1 January 2019 (2019-01-01), pages 1702-1709, XP055920789, GB ISSN: 1463-9262, DOI: 10.1039/C8GC04009E Entry 1; page 1705; table 1</p>	7, 8, 14
X	<p>XIA HAIHONG ET AL: "Selective aqueous-phase hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Ni-based catalysts prepared from Ni-MOF composite", INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER , AMSTERDAM, NL, vol. 133, 23 September 2021 (2021-09-23), XP086828608, ISSN: 1387-7003, DOI: 10.1016/J.INOCHE.2021.108894 [retrieved on 2021-09-23] Entry 4; page 5; table 2</p>	7, 8, 14
X,P	<p>WO 2022/129136 A1 (BASF SE [DE]) 23 June 2022 (2022-06-23) claims 1,14 examples 1,3 page 19, line 13</p>	2, 4-6, 14

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/086288

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017145153 A1	25-05-2017	EP 3143068 A1	22-03-2017
		FR 3020811 A1	13-11-2015
		US 2017145153 A1	25-05-2017
		WO 2015170050 A1	12-11-2015

WO 2016102361 A1	30-06-2016	EP 3037453 A1	29-06-2016
		WO 2016102361 A1	30-06-2016

US 2011263880 A1	27-10-2011	NONE	

WO 2022129136 A1	23-06-2022	NONE	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ドイツ 4 0 6 2 7 デュッセルドルフ、ツヴィッカウアー・シュトラッセ 2 0

(72)発明者 ブラント, アドリアン

ドイツ 4 5 2 1 9 エッセン、テオドール - フォンターネ - ヴェーク 3 1

(72)発明者 ベック, ホルスト

ドイツ 4 1 4 7 0 ノイス、マルティン - ブーバー - シュトラッセ 1 0

(72)発明者 クックス, アレクサンダー

ドイツ 4 0 7 8 9 モンハイム、リンデンシュトラッセ 1 2

(72)発明者 ティン, セルゲイ

ドイツ 1 8 0 5 5 ロストック、バウム・アイスラーガー 1 0

(72)発明者 デ フリース, ヨハネス ヘルルドゥス

オランダ 6 2 2 8 ヘーゼット・マーストリヒト、ボルネダール 3 3

F ターム (参考) 4J029 AA03 AB01 AB04 AB07 AC01 AD01 AD06 AE17 BF30 CA02
HA01 HB01 JB131 JF321 KA02 KA03 KD02 KD07 KE03 KE05
4J034 DA01 DB03 DC15 DF01 DF15 DF20 DH09 HA01 HA07 HC12
HC64 HC67 HC71 JA01 RA07 RA08