

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5331379号
(P5331379)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 65/10 (2006.01) C O 8 G 65/10

請求項の数 6 (全 27 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-133324 (P2008-133324)</p> <p>(22) 出願日 平成20年5月21日 (2008.5.21)</p> <p>(62) 分割の表示 特願平10-506510の分割 原出願日 平成9年7月12日 (1997.7.12)</p> <p>(65) 公開番号 特開2008-195964 (P2008-195964A)</p> <p>(43) 公開日 平成20年8月28日 (2008.8.28) 審査請求日 平成20年5月21日 (2008.5.21)</p> <p>(31) 優先権主張番号 08/683, 356</p> <p>(32) 優先日 平成8年7月18日 (1996.7.18)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 596176574 バイエル・アントウエルペン・コマンディ テーレ・フェンノートシャップ Bayer Antwerpen Com m. V. ベルギー国、ペー—2040・アントウエ ルペン、シエルデラーン・420、ハーベ ン・507</p> <p>(74) 代理人 100100158 弁理士 鮫島 睦</p> <p>(74) 代理人 100068526 弁理士 田村 恭生</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スターターの連続供給による低不飽和ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール連続製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

D M C 触媒を用いるポリオキシアルキレンポリエーテルの連続製造方法であって、

a) 工程 d) の連続供給スターターと同じスターター、オキシアルキル化されたスターター、工程 d) の連続供給スターターと同じでないスターター、およびこれらの混合物から成るグループから選択される液体との混合物の形で、ポリオキシアルキル化に触媒作用をおよぼすために有効な量の少なくとも一種の D M C 触媒を連続反応器に、最初に導入すること、

b) 一種以上のアルキレンオキシドを、前記反応器に連続的に導入すること、

c) さらなる活性化又は非活性化 D M C 触媒を、前記反応器に連続的に導入すること、

d) 一種以上の連続供給スターターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記反応器内に、連続的に導入し、前記連続供給スターターが 1 8 ~ 4 5 , 0 0 0 D a の平均分子量を有し、また連続供給スターターの濃度がオキシアルキル化の 5 0 % 以上にわたって維持されるようにすること、

e) 1 0 0 0 D a よりも大きな当量を有するポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を連続的にとり出すこと、

から成ることを特徴とする連続製造方法。

【請求項2】

前記連続供給スターターが前記一種以上のアルキレンオキシドとの混合物の形で供給される請求項1に記載の連続製造方法。

【請求項 3】

前記連続供給スターターの前記濃度が、オキシアルキル化の 50% 以上にわたって、平均して 0.5 当量% よりも大きい請求項 1 に記載の連続製造方法。

【請求項 4】

前記連続供給スターターの分子量が 500 Da より小さい請求項 1 に記載の連続製造方法。

【請求項 5】

前記連続供給スターターの分子量が 18 ~ 300 Da である請求項 1 に記載の連続製造方法。

【請求項 6】

ポリオキシアルキレンポリマーまたはコポリマーの連続製造方法であって、
a) ポリオキシアルキル化を開始するために、工程 d) の連続供給スターターと同じスターター、オキシアルキル化されたスターター、工程 d) の連続供給スターターと同じでないスターター、およびこれらの混合物から成るグループから選択される液体との混合物の形で、DMC 触媒を連続反応器内に導入すること、

b) アルキレンオキシドを連続的に供給すること、

c) さらなる活性化又は非活性化 DMC 触媒を連続的に供給すること、

d) 前記ポリオキシアルキレンポリマーまたはコポリマーよりも小さい分子量を有する連続供給スターターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記連続反応器内に、連続的に供給し、前記連続供給スターターの濃度および/または前記ポリオキシアルキレンポリマーまたはコポリマーよりも小さい分子量を有するポリオキシアルキル化連続供給スターターの濃度が、前記ポリオキシアルキル化にわたって維持されるようにすること、

e) 前記ポリオキシアルキレンポリマーまたはコポリマーが連続的にとり出されること

から成ることを特徴とする連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はスターターの連続供給を使用するポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール₁の製造のための連続法に関する。より詳しくは、本発明は、二金属シアン化物錯体オキシアルキル化触媒を使用して、非常に高分子量の部分を実質的に含まない低不飽和で狭い多分散度 (polydispersity) のポリエーテル生成物を製造する完全な連続法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオキシアルキレンポリエーテルは非常に多様な用途を有する良く知られた商品である。たとえば、ブロック、ランダム、およびブロックランダムポリオキシアルキレンコポリマーは、非イオン界面活性剤として広く使用されている。特にブロック界面活性剤においては、割合に大きなポリオキシプロピレンブロックが疎水性成分を与え、一方ポリエチレンブロックが親水性成分を与える。界面活性剤は一般に一または二官能価であり、多くの場合、実際の官能価は界面活性剤の性質にほとんど重要性を有しない。

【0003】

しかし、ポリオキシアルキレンポリエーテルの最大の用途はポリマー製造にある。エラストマーのコポリエステルは、ジカルボン酸と、低分子量ジオールたとえばエチレングリコールまたは 1,4-ブタンジオール、および高分子量ジオールたとえば 1000 Da ~ 4000 Da のポリオキシプロピレングリコールと反応させることによって製造することができる。ポリオキシアルキレンポリエーテルの用途のずっと大きなものはポリウレタンの製造にある。このような用途においては、連鎖延長と分子量増大 (build) のために官能価が重要であり、また 2 よりも大きな官能価の場合、橋かけのために官能価が重要である。大部分のポリウレタン用途においては、ポリエーテルの全部または実質的部分が

10

20

30

40

50

ポリオキシプロピレンブロックから成る。

【0004】

ポリオキシプロピレンポリマーの製造においては、界面活性剤疎水性成分の場合でもポリウレタン製造用のポリオールの場合でも、オキシアルキル化可能な水素原子を有するスターター分子が適当な触媒の存在下でプロピレンオキシドによってプロピル化される。従来、事実上すべてのポリオキシアルキレンポリエーテルが簡単かつ安価な塩基触媒たとえば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムまたはナトリウムアルコキシドおよびカリウムアルコキシドを用いて製造されてきた。オキシプロピル化中、プロピレンオキシドとある種の他の高級アルキレンオキシドは、不飽和アルコールを生成する競合内部転位反応にさらされる。たとえば、プロピレンオキシドはオキシプロピル化中にアリルアルコールに転位する。この転位の機構は、Ceres a 編「BLOCK AND GRAFT POLYMERIZATION, Vol. 2, John Wiley & Sons, pp. 17 - 21」に説明されている。不飽和は、ASTM D - 2849 - 69 "Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials" によって測定する。

10

【0005】

どのような機構で転位が促進されるにしろ、不飽和、一ヒドロキシル官能価種の連続生成はポリオール製造における重大な結果であり、これらの種の大部分は望ましくないものである。第一に、一官能価種の量が増大すると、2以上の官能価を有するスターター分子から製造される生成物の官能価がどんどん減少する。たとえば、2000 Da 付近の当量を有するポリオキシプロピレンポリオールにおいては、一官能価種の含有率が30~40 mol% に近づきうる。たとえば、4000 Da 分子量のジオールは、理論または“公称”官能価2ではなく、わずか1.6~1.7の実際の官能価を有しうる。同程度の当量のトリオールは、実際の官能価2.0以下を有しうる。特に明記しないかぎり、Da (Dalton) 単位で表した当量および分子量は数平均当量および分子量である。

20

【0006】

前記の転位反応は、官能価を変えることに加えて、塩基触媒オキシプロピル化特に分子量分布をも著しく変化させる。アリルアルコールの連続生成およびその連続オキシプロピル化により、アリルアルコール自身を含む非常に低分子量の種、ならびにわずか一つのオキシプロピレン成分から30~40以上のオキシプロピレン基を有するオリゴマーおよびポリマーのオキシプロピル化生成物の存在がもたらされる。このオキシアルキル化モノオールの連続スペクトルにより、ポリオール生成物が幅の広い分子量分布と大きな多分散度 M_w/M_n を有することになる。この幅の広い分子量分布により、界面活性剤用途においてもポリウレタンその他のポリマー合成においても、大きな影響がもたらされる。

30

【0007】

小さな官能価と幅広の分子量分布との影響に加えて、エチレン系不飽和基の存在そのものも性質と加工に影響をおよぼしうる。たとえば、ポリオールの不飽和はポリウレタンスクラップフォーム製造においてしばしば起る焼けと変色の一つの要因としてあげられており、またポリウレタンまたはポリエステルエラストマーにおいては、エチレン系不飽和基は時間経過につれて橋かけ結合して、その結果、エラストマーの性質を変化させることがある。

40

【0008】

不飽和を低下させる試みは多い。たとえば、通常のオキシアルキル化温度よりもかなり低い温度で塩基触媒を使用することにより、低不飽和のポリオールを合成することができる。しかし、反応時間が日単位さらには週単位で測定されるようなものであるため、そのような方法を工業化することはできない。妥当な反応時間で低不飽和ポリオールを製造しうる新しい触媒の発見のために、大きな努力が費やされてきた。米国特許第3,393,243号明細書には、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウムの使用が提案されている。しかし、触媒費用が大きく、改良は大きくない。同様に、米国特許第5,010,187号および5,114,619号明細書には、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムなら

50

びに水酸化バリウムおよび水酸化ストロンチウムが触媒として提案されている。しかし、どちらの触媒も有毒であり、したがってポリエーテル生成物から事実上完全に触媒を除去することが必要である。原子量の大きなアルカリ金属の場合と同様に、改良は大きくない。アルカリ土類金属カルボン酸塩たとえばナフテン酸カルシウムを随意的第三アミン助触媒とともに使用することも、たとえば米国特許第4,282,387号明細書に開示されているが、不飽和レベルの改良は限られており、一般に不飽和は0.02~0.04 meq/gの範囲にある。さらに、反応速度が大きくは増大しない。

【0009】

塩基触媒オキシアルキル化に関して連続法が提案されているが、処理量増大のためだけである。そのような方法は不飽和レベルを相当に変えるということがない。たとえば、反応器通路に沿って多数のアルキレンオキシド供給口を有する管式反応器の一端でスターター分子と塩基触媒を導入することにより、ポリオール連続製造が可能である。しかし、オキシアルキル化時間と温度は一般にバッチ反応の場合と変わらず、したがって通過時間を非常に長くしなければならないので、あまり大きくない長さで大径の低速導管、または小径でやや高速であるが非常に長い導管が、長い反応時間と大きな処理量とを与えるために必要となる。非常に長い反応時間と通常のおキシアルキル化温度の使用とのため、そのようなポリオールの不飽和レベルはバッチ製造ポリオールのそれと有意の違いはなく、したがってそのような方法が工業的に使用されているとは考えられない。

【0010】

1960年代に、二金属シアン化物錯体触媒と呼ばれる新しい種類の触媒が開発された。これらの触媒はいくつかの重合反応に非常に有効であることが証明され、また妥当な反応時間で非常に低不飽和のポリオール（一般に、0.018~0.020 meq/g不飽和）を製造できるということが証明された。しかし、触媒の費用と生成物から触媒残留物を除去すること（この除去には時間と費用とがかかること示されている）の必要性とにより、大規模な工業化が妨げられた。

【0011】

1970年代の末期と1980年代の初期に、二金属シアン化物錯体触媒（DMC触媒）が再度とり上げられた。触媒特性の改良により、さらに、不飽和が0.015~0.018 meq/gの範囲に低下させられた。また、触媒活性の向上と新しい触媒残留物除去法の開発とにより、短期間での工業化が促進された。

【0012】

より最近、ARCO Chemical Companyは著しく改良されたDMC触媒を開発した。この触媒によれば、0.004~0.007 meq/gという前例のない低レベルの不飽和を示すポリオキシプロピレンポリオールの製造が可能であり、またこの触媒は、劇的に改良された反応速度と経済的な触媒除去（しばしば簡単なる過による）をも与える。触媒活性が非常に大きいため、きわめて少量の触媒の使用が可能となったので、ポリオール生成物中の残留遷移金属含有率が通常指定される最高レベルを下回り、したがって触媒除去の必要さえない。これらの触媒を用いて製造されるポリオールは、ARCO Chemical CompanyによってACCLAIMTMポリオールとして最近商品化された。

【0013】

DMC触媒は多くの点で独特のものである。たとえば、DMC触媒は触媒が活性化するまでの誘導時間を必要とする。触媒はスターターと混合され、痕跡量の水と空気が除去される。触媒活性化は、アルキレンオキシドの初期導入後の顕著な圧力低下によって確認される。活性化のあと、追加のアルキレンオキシドが供給されると、重合が急速に進行する。予備活性化触媒/スターター混合物をあとで使用するために保存することができる。ただし、水分、酸素、その他をしゃ断する注意が必要である。低分子量のスターター分子は非常に長い誘導時間を有する傾向があり、場合によっては、この触媒は、低分子量スターター分子たとえば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、その他によっては活性化しないことがあり、あるいは一時的に活性化したあと失活する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

D M C 触媒は、いったん活性化したあと、非常に低分子量のスターター分子とともに使用すると効果がない、ということも知られている。たとえば、プロピレングリコールと水は、しばしば非常にゆっくりとオキシアルキル化し、ときどき触媒の失活をもたらす。この理由により、分子量の大きなスターター分子たとえば 3 0 0 ~ 2 0 0 0 D a の範囲の分子量を有するものが一般に使用される。低分子量のオリゴマーまたはポリマースターター分子たとえば 1 5 0 ~ 1 0 0 0 D a の範囲の当量を有するものは、通常の塩基触媒によって製造することができる。しかし、この塩基触媒はこれらのスターターから慎重に除去しなければならない。痕跡量の強塩基でも、D M C 触媒を失活させるからである。

【 0 0 1 5 】

大きな分子量のスターター分子を使用する必要性のため、ポリオキシアルキレンポリエーテルの製造における D M C 触媒の工業的使用の可能性が制限される。スターター分子を別の工程で製造しなければならない、一般に触媒除去が必要であるというばかりでなく、“増大比 (b u i l d r a t i o) ” が悪影響を受ける。たとえば、6 5 0 D a 当量のスターター分子を使用して 2 0 0 0 D a 当量の生成物を製造する場合、増大比は約 3 である。全反応器能力の 3 分の 1 だけが必要量のスターターの製造に使用される。これに対して、塩基触媒オキシプロピル化、たとえばプロピレングリコールをオキシプロピル化して 1 5 0 0 D a 分子量のポリオキシプロピレングリコールを製造する場合、2 0 を上回る増大比が普通である。同じスターターによる 4 0 0 0 D a のグリコールの場合、増大比は約 5 3 であることになる。最大の工程効率したがって最小の費用は、大きな増大比の場合にのみ達成される。

【 0 0 1 6 】

東ドイツ特許第 2 0 3 7 3 5 号においては、活性化 D M C 触媒 / スターター混合物の製造能力が使用されており、同特許においては、そのような混合物を連続ポリエーテル製造法の供給材料として使用している。この方法においては、活性化触媒 / スターター混合物を保持タンクから管式連続反応器の流入口に導入する。アルキレンオキシドが反応器に沿う多数の点で供給される。触媒はスターターの存在下でアルキレンオキシドにさらすことによって活性化しなければならない、この方法では、大量の触媒 / スターター混合物が消費される。増大比は小さく、またポリオールは性質に明白な改善は見られない。同特許は生成物がかなり曇っているということを述べている。D M C 触媒によるポリオールのための連続法は工業的に実施されていないと考えられる。

【 0 0 1 7 】

D M C 触媒の使用によって可能となる、公称値により近い官能価、狭い分子量分布、および大きな分子量は、高性能ポリマー特にポリウレタンの製造を可能にすると宣伝されているが、これらのポリオールは期待される万能材料であることが証明されたわけではない。通常のポリオールの代りに D M C 触媒ポリオールを用いると、ポリマーの改良がもたらされるのと同時にしばしば性能の低いポリマーが得られる。いくつかの材料系たとえば軟質ポリウレタンフォームにおいては、全体的な気泡つぶれがしばしば起こる。D M C 触媒によって製造されたポリオールの異常挙動の原因は完全にわかっているわけではないが、最近の意外な発見によれば、そのようなポリオールは非常に少量であるが 1 0 0 , 0 0 0 D a を上回る分子量の非常に高分子量の部分を含んでいる。ポリウレタンフォーム材料系の場合、この高分子量部分は界面活性を示し、膨張気泡を不安定化させて、気泡のつぶれをもたらす、と考えられる。エラストマーその他の材料系では、この高分子量成分は硬質セグメントの段階的除去を妨害し、強度と弾性をもたらす硬質セグメント整列を妨害すると考えられる。

【 0 0 1 8 】

非常に小さな不飽和、公称値に近い官能価、および小さな多分散度を有するポリオキシアルキレンエーテルを、連続法で製造することが望ましいと考えられる。また、超低不飽和のポリオキシアルキレンポリエーテルを、有意の量の超高分子量部分を生成させることなく、連続法で製造することも望ましいと考えられる。D M C 触媒を使用し、しかも大き

10

20

30

40

50

な増大比を保ってポリオキシアルキレンポリエーテルを製造することも望ましいと考えられる。少量の活性化DMC触媒/スターター混合物を使用して、大量のポリエーテル生成物を製造することも望ましいであろう。活性化スターター混合物を使用せずにポリオキシアルキレンポリエーテルを製造し、塩基触媒によるオリゴマースターターの別個製造を避けることも望ましいであろう。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0019】

発明の要約

ここでの意外な発見によれば、小さな多分散度と著しく少量の高分子量部分とを有する超低不飽和ポリオキシアルキレンポリエーテルを、連続オキシアルキル化とスターターの連続供給とをともに含む連続法で製造することができる。このポリエーテル生成物は、界面活性剤としての使用に非常に良く適しており、またポリマー生成材料系特にポリウレタンにおける使用に非常に良く適している。本発明による代表的な工程においては、ポリオール合成が触媒/スターターの連続反応器への導入によって開始されてオキシアルキル化が開始され、オキシアルキル化の進行中、触媒、スターター、およびアルキレンオキシドが連続供給され、一方でポリオール生成物が連続的にとり出される。やはり意外な発見によれば、本発明の方法は、少量の活性化DMC触媒/スターター混合物を使用し、または活性化スターターをまったく使用せずに、大量のポリエーテル生成物を製造するのに使用することができる。

10

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

発明の詳細な説明

以下の説明は、まず図1aを参照し、また図1bを参照するならば、より容易に理解することができるであろう。図1aは本発明のもっとも基本的な概念を示し、図1bは東ドイツ特許第203,735号明細書に示されているような先行技術を説明するものである。

【0021】

図1bにおいて、先行技術の方法は活性化触媒/スターターを1において連続反応器3に導入することを含む。スターターはジプロピレングリコールであり、“リビング”スターター混合物が、プロピレンオキシド/触媒/ジプロピレングリコール比500:12.3:800でプロピレンオキシドによりDMC触媒を活性化することによって製造される。触媒/スターターの初期触媒濃度はたとえば約15,000ppmである。アルキレンオキシドが反応器通路に沿う点5で供給され、ポリオール生成物たとえば2200Daのポリオキシジプロピレングリコールが反応器を点7から出て行く。スターター分子の分子量にもとづく増大比は16であるが、生成物1000kgあたり100kgの触媒/スターターが必要であり、したがって“実際の”増大比は、大量の活性化スターターが必要であるため、10に近くなる。生成物の触媒残留物含有率は非常に大きく約1500ppmである。

30

【0022】

図1aにおいて、DMC触媒/スターター混合物は、先行技術の方法と同様に、点1において導入される。しかし、反応器通路に沿う点5におけるアルキレンオキシド供給に加えて、低分子量スターターたとえばプロピレングリコール(分子量76Da)が点5aにおいて連続的に導入される。プロピレングリコールはアルキレンオキシドとの混合物の形で導入することができる。1000kgの2000Da分子量のポリオール生成物を製造するためには、20kgの触媒/スターター、たとえば、1250ppmの触媒と400Daのポリオキシジプロピレングリコールを含む活性化または非活性化混合物、を使用することができる。この量は先行技術の方法における量の5分の1である。反応中、34kgの追加“連続供給”プロピレングリコールが導入される。スターター分子量にもとづく理論増大比は26であるが、1000kgの生成物を補修したあとの“実際の”増大比は18

40

50

．5であり、この値は先行技術の方法におけるそれよりもかなり大きい。最終ポリオール生成物は25ppmの触媒含有率を有し、高分子量テールの量は著しく減少する。“実際の”増大比は、東ドイツ特許第203,735号で使用されているようなもっと高濃度の触媒を含む触媒/スターター混合物を使用すれば、もっとずっと大きくすることができるであろう。これは明らかに可能である。以上、本発明の基本概念について述べた。本発明をより詳しく説明する。

【0023】

ポリオキシアルキレンポリエーテルの製造に有効な触媒は、示差(differential)触媒活性を示す触媒好ましくは二金属シアン化物錯体触媒たとえば米国特許第3,427,334号、3,941,849号、4,477,589号、および5,158,922号に開示されているようなものである。もっとも好ましいのは、米国特許5,470,813号および5,482,908号、ならびに本件と同時出願中の米国特許出願第08/435,116号明細書に従って製造される高活性の二金属シアン化物錯体触媒である。これらの明細書を参照されたい。

【0024】

“示差触媒活性”という言葉は、高分子量ポリオキシアルキレンモノオールおよびポリオールに対してよりも低分子量スターター分子またはポリオキシアルキル化オリゴマースターター分子に対して著しく大きなアルキレンオキシド付加重合瞬間速度を示す触媒を意味する。DMC触媒は示差触媒の一つの例である。単純な塩基触媒たとえば水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムならびにナトリウムアルコキシドおよびカリウムアルコキシドは示差触媒ではない。特定の触媒がここで定義するような示差触媒であるかどうかを決定するために、示差触媒活性を、中程度から高分子量のポリオキシプロピレンポリオールを製造するための簡単な回分法によって調べることができる。目標分子量のポリオールが生成物の全モル数の約10~35mol%の量だけ触媒との混合物に使用され、また低分子量で事実上モノマーのスターター分子が生成物の残りの部分の合成に使用され、生成物の多分散度が約1.5よりも小さいならば、この触媒は、“示差触媒活性”または“示差オキシアルキル化活性”を有する“示差触媒”である。ただし、これらの用語および類似の用語はここで定義する意味を有する。

【0025】

たとえば、ポリオール生成物の重量に対して25ppmの量の亜鉛ヘキサシアノコバルテート・t-ブタノール錯体触媒を使用して4000Da分子量のポリオキシプロピレンジオールを製造する場合、触媒と4000Da分子量のポリオキシプロピレンジオールとの活性化混合物を150gの量だけ反応器に装入し、1.8wt%のプロピレングリコールを含むプロピレンオキシドを、130で5時間にわたって連続供給する。この活性化触媒/スターターに含まれる4000Da分子量のジオールは最終生成物の約20mol%であり、残りの80%は供給プロピレングリコールのオキシプロピル化によって誘導される。生成物は約4000Da分子量のポリオキシプロピレンジオールであり、ヒドロキシル価29mgKOH/(gポリオール)、不飽和0.0049meq/(gポリオール)、重量平均分子量Mw=4600Da、数平均分子量Mn=3930Da、したがって多分散度1.17を有する。このように、生成物のたっぶり20mol%が目標分子量で供給されるという事実にもかかわらず、多分散度は非常に小さく、したがって狭い分子量分布であることを示す。低分子量種が優先的にオキシアルキル化されて、この結果がもたらされる。この触媒は示差オキシアルキル化活性を示すものの一つである。

【0026】

示差触媒がDMC触媒である場合、触媒は本発明の方法での使用に先立って活性化させてもさせなくても良い。活性化が必要な場合、活性化は、触媒と必要数のオキシアルキル化可能な水素原子を有するスターター分子と混合すること、アルキレンオキシド好ましくはプロピレンオキシドその他の高級アルキレンオキシドを圧力下で供給すること、および反応器圧力をモニターすること、を含む。反応器は100~120の温度に保つのが有利でありうる。顕著な圧力低下は触媒が活性化したことを示す。連続ポリエーテル製造で

10

20

30

40

50

使用するものと同じアルキレンオキシドを活性化触媒の製造に使用できるが、別のアルキレンオキシドを使用することもできる。低蒸気圧の高級アルキレンオキシドの場合、揮発性のアルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシド、オキセタン、1, 2 - ブチレンオキシド、2, 3 - ブチレンオキシド、またはイソブチレンオキシドを、前記高級アルキレンオキシドの代り、またはこれと一緒に用いて、圧力モニターを容易にすることができる。あるいは、アルキレンオキシド濃度を測定する他の方法（GC、GC/MS、HPLC、その他）が使用できる。遊離アルキレンオキシド濃度の顕著な低下が活性化を示す。

【0027】

本発明の特に有利な特徴は、活性化なしの“新鮮な”DMC触媒が使用できるということである。DMC触媒の活性化は、前のパラグラフで述べたように、作業者の余分の注意を必要とし、したがって工程費用が増大するばかりでなく、圧力反応器が必要であるため、資本経費も増大する。“新鮮な”触媒は、ここでは、新たに製造された非活性化DMC触媒、すなわち、固体の形、または低分子量スターター、ポリオキシアルキル化低分子量スターター、もしくは非スターター液体によるスラリーの形の非活性化DMC触媒であると定義する。もっとも好ましくは、新鮮DMC触媒混合物の液相の全部または実質的部分は、連続スターター供給に使用されるものと同じ低分子量スターター、すなわちポリオキシアルキル化低分子量スターターからなる。このスターターは、所望の目標分子量よりも小さな分子量の中間とり出し生成物、または“ヒール”とり出し生成物である。この場合、ポリオール生成物自身の一部が方向転換されて触媒と混合される。新鮮な非活性化DMC触媒が使用できるという本発明の方法の能力により、ポリオキシアルキレンポリオールの商業生産における大きな節約が可能になり、また新鮮な非活性化DMC触媒の使用が本発明の好ましい実施態様である。

【0028】

触媒/スターター混合物に含まれる触媒の量は工程パラメータおよびポリエーテル生成物中の最終触媒濃度を考慮して選択する。生成物の触媒濃度は、最新の（current）DMC触媒の場合、一般に1～500ppm、より好ましくは5～150ppm、もっとも好ましくは10～50ppmである。使用する触媒の種類によらず、十分な反応速度と両立する最低触媒濃度が望ましい。

【0029】

DMC触媒/スターター混合物の製造に使用するスターターは、好ましくはオリゴマースターターであり、もっとも好ましくはこの連続法において連続供給がなされるべきものと同じ低分子量スターターを基材とするオキシアルキル化オリゴマーである。たとえば、プロピレングリコールを反応器に連続供給すべき場合、活性化触媒/スターター混合物の製造に有効な適当なオリゴマースターターは300～1000Da分子量のポリオキシプロピレングリコールということになるであろう。このオリゴマースターターは、ジプロピレングリコールまたは水が連続供給スターターである場合にも、使用に適するであろう。グリセリンを連続供給スターターとすべき場合、400～1500Daの分子量を有するオキシプロピル化グリセリンポリオールが有効使用される。しかし、本発明の方法の特徴は、実質的にモノマーのスターターたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、その他が使用できるということである。たとえば、触媒/スターター混合物の製造に使用するスターターは連続供給スターターと同じものと同じことができる。

【0030】

連続供給スターターは、水、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, 2 - 、1, 3 - 、および1, 4 - ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリトロール、 α -メチルグルコシド、ヒドロキシメチルグルコシド、ヒドロキシエチルグルコシド、ヒドロキシプロピルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、スクロース、テトラキス〔2 - ヒドロキシエチルおよび2 - ヒドロキシプロピル〕エチレンジアミン、およびその他の普通に使用されるスターターとすることができる。やはり適当なものは一官能価

10

20

30

40

50

スターター、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、2-エチルヘキサノール、その他、およびフェノール、カテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、その他である。その他の適当なスターターは、米国特許第3,900,518号、3,941,849号、および4,472,860号明細書に記載されているものを含むので、これらの明細書を参照されたい。

【0031】

連続供給スターターは、所望の生成物の分子量よりも小さな分子量を有する、事実上すべてのポリオキシアルキレンポリマーもしくはコポリマーまたはこれらの製造に適した開始剤とすることができる。たとえば、連続供給スターターの分子量は18Da(水)と45,000Da(高分子量ポリオキシアルキレンポリオール)との間で変えることができる。非常に好ましいのは、1000Daよりも小さく、好ましくは500Daよりも小さく、もっとも好ましくは300Daよりも小さい分子量の連続供給スターターを使用することである。

10

【0032】

随意に活性化される触媒/スターター混合物を製造したならば、この混合物は一般にあとで使用するために貯蔵または“サージ”タンクに送る。たとえば、活性化触媒/スターターは回分法で製造してサージタンクに送ることができ、また一つよりも多くのバッチを製造してサージタンクに貯蔵することが可能でありまた好ましい。一般に、触媒/スターターの製造速度はすべての時間において触媒/スターターのある供給量が保たれるように調節する。もっとも好ましくは、サージタンクは触媒活性化反応器(使用する場合)よりもかなり大きな量の触媒/スターターを収容する。いくつかの個別バッチを混合することにより、触媒活性のバッチ間変動が最小限におさえられるからである。注意すべきことは、触媒は使用に先立って活性化する必要がないということである。活性化は必要ではなく、随意のものであり、反応器への導入のために、単に、スターター、再循環オリゴマーもしくは高(目標)分子量ポリオール、また非スターター液体に分散させただけの触媒混合物を使用することが確かに可能であるばかりでなく、非常に好ましい。

20

【0033】

触媒活性化の他の方法も適当である。たとえば、活性化触媒は、段階的な活性化反応器を使用し、触媒、スターター、およびアルキレンオキシドを第一の反応器に送り込んで、混合物を連続的にたとえばあふれ流としてとり出して、第二の反応器に導入することにより、連続製造することができる。第二の反応器からのとり出し流を第三の反応器その他に供給するために使用することができる。触媒活性化を行うのに管式反応器を使用することもできる。しかし、一つ以上のバッチ反応器を大きめのサージタンクとともに使用するのが好ましい。このやり方では触媒活性化をはっきりと確認することができる。

30

【0034】

触媒活性化に使用するスターター分子は連続ポリオール製造に使用するものと同じまたは異なるスターターとすることができる。一般に、大きな分子量のスターター分子、たとえば150~1000Daの範囲の当量を有するものが使用される。しかし、本発明の有利な特徴は、サージタンクでの貯蔵に先立って回分法により予備活性化触媒/スターター混合物を製造することができるので、一般に長い活性化時間を必要とするスターターが使用できる、ということである。たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ならびに好ましくはジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールが使用できる。最後の二つは、前述のように、触媒活性化なしで使用することもできる。ここで使用する“スターター”という言葉は、工程に連続供給されるスターターと、活性化触媒/スターターのスターターに帰される部分との両方に関わる。しかし、“スターター”を触媒/スターター混合物と混同してはならない。

40

【0035】

本発明のもう一つの特徴は、以下でもっとも詳しく述べるように、ポリエーテル生成物の一部または好ましくは中間ポリエーテル生成物の一部を触媒活性化反応器に再循環させ

50

て、触媒活性化に使用できる、ということである。たとえば4000Daのポリオキシプロピレンジオールの製造においては、4000Daジオール生成物を使用して非活性化触媒を製造することができ、あるいはこのジオール生成物を新鮮な触媒と混合して非活性化触媒/スターター混合物を製造することができる。以下でわかるように、そのような高分子量スターターを使用した場合に、増大比は容易に認めうるほどの不利を受けず、これはスターター分子量が増大比に直接影響する先行技術の方法の場合と異なる。好ましくは、4000Daジオールの製造において、500~1000Da中間体ジオールをとり出して、さらなる活性化触媒/スターターの製造に使用する。しかし、低分子量のスターターも同様に使用できる。

【0036】

本発明の方法で有効なアルキレンオキシドの非限定例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、1,2-および2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ならびにより高級のアルキレンオキシドたとえば $C_{5\sim 30}$ -アルキレンオキシドがある。一般に好ましくないのは、エチレンオキシドを単独で使用することであるが、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物を、大きなエチレンオキシド含有率たとえば約85mol%までで有効に使用することができる。プロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドもしくは他のアルキレンオキシドとの混合物が好ましい。他の重合性モノマー、たとえば米国特許第3,404,107号、5,145,883号および3,538,043号明細書に記載されている無水物その他のモノマーも同様に使用できる。これらの明細書を参照されたい。

【0037】

本発明の方法は、工程が連続であるばかりでなく、工程がスターターの連続供給をも含む、という点で独特のものである。スターターの連続供給は初期スターターのポリオキシアルキル化の進行につれて行われ、また反応器入口のみでのスターター導入と混同してはならない。

【0038】

たとえば、東ドイツ特許第203,735号明細書に開示されている先行技術の方法では、“スターター”は活性化触媒/スターター混合物として入口において導入される。このスターターは急速にオキシアルキル化されて高分子量の生成物となり、したがって導入後短時間で低分子量スターターの濃度は0に低下する。アルキレンオキシドの連続供給により分子量が増大するためである。低濃度の低分子量スターターまたはその他分子量オキシアルキル化オリゴマーが連続的に存在しないので、増大比が反応器入口での全スターター供給による不利を受けるばかりでなく、生成物が高分子量のテールを含むと予想される。この高分子量部分がこれらのポリオールの曇った外観の原因であると考えられる。

【0039】

以上述べたように、東ドイツ特許第203,705号明細書に記載されている方法は、“プラグ流れ”法ということができる。そのような方法では、初期導入反応物が実質的に整然とした“プラグ”として反応器内を流れる。本発明の方法はプラグ流れ法ではない。随意の最終“仕上げ”段階を除くすべての段階において、低分子量スターターが、すべてのスターターがプラグ流れ連続反応器の入口で導入される場合に生じる濃度よりもずっと高い濃度で存在するようなやり方で、連続供給スターターの供給がなされるからである。

【0040】

前記の場合と異なり、本発明におけるスターターの供給は、低分子量スターターおよび/またはその低分子量オキシアルキル化オリゴマーの濃度が全オキシアルキル化工程の実質的部分にわたって維持されるという意味で連続的である。たとえば、管式反応器の場合、スターターは、反応器に沿う多数の点で単独に導入することができ、あるいはアルキレンオキシドに溶解させて反応器の長さに沿って導入することができる。連続流れ攪拌タンク反応器(CSTR)の場合、スターターをアルキレンオキシドに加えるのが有利であり、スターターを反応器内の多くの場所で供給することができる。低分子量スターターは触

10

20

30

40

50

媒ノスターター混合物中に存在する必要さえなく、この混合物ではずっと分子量の大きなスターターが使用できる。どのような方法で供給するにしろ、低分子量スターターはオキシアルキル化工程の実質的部分、好ましくはオキシアルキル化工程の約50%、より好ましくは約70%以上にわたって存在しなければならない。もっとも好ましくは、低分子量スターター濃度は、すべてのスターターが一度に供給される回分法の場合に比してポリオール生成物中の高分子量テールの割合を少なくするのに有効なオキシアルキル化工程部分にわたって維持する。

【0041】

非常に意外かつ驚くべきことは、連続供給スターターの量を、分子量分布の幅を過度に大きくすることなく非常に大きなレベルまで増大させることができる、ということである。連続供給スターターは全スターターの90当量%を上回ることができる。好ましい実施態様においては、連続供給スターターの百分率が98~99+%のレベルに達しうる。スターターの連続供給にもかかわらず、多分散度は一般に1.7よりも小さく、もっともしばしば1.3~1.4よりも小さい。1.05~1.20の範囲内の多分散度が容易に得られる。

10

【0042】

やはり意外な発見は、反応器へのスターターの連続供給を少量の低分子量部分の存在の維持に有効な量だけ行くと、前述の高分子量テールが激減または消滅するということである。なぜそうなるのかはわからない。DMC触媒が示すゆっくりさにもかかわらず、低分子量分子たとえばプロピレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、その他、特に水（これらは触媒失活をもたらす）を用いて活性化を試みると、いったん活性化されたDMC触媒は低分子量の種を優先的にオキシアルキル化する、すなわち本明細書で使用する意味で示差ポリオキシアルキル化触媒になる、と考えられる。

20

【0043】

スターターの連続導入は、いくつかの理由により、旧来の塩基触媒を使用する場合には有効でない。第一に、DMC触媒オキシアルキル化で生じる高分子量テールは塩基触媒オキシアルキル化では生ぜず、この場合には、高分子量ではなく低分子量の種が問題である。第二に、塩基触媒オキシアルキル化は大分子でも小分子でも実質的に同じ速度で進行し、低分子量部分を優先的にオキシアルキル化することができず、したがって高分子量部分に影響をおよぼすことができない（これが問題であるとしても）。たとえば、塩基触媒を使用する場合、スターターを連続添加すると、幅が広く許容しえない分子量分布が得られる。多分散度におよぼす悪影響にもかかわらず、米国特許第5,114,619号では、ポリオール不飽和を低下させるために、酸化または水酸化バリウムまたはストロンチウム触媒系への水の添加を含む方法を使用している。しかし、水と異なる可能なスターターたとえば低分子量ジオール、トリオール、およびオリゴマーポリオキシアルキレングリコールは明らかに効果を有しない。DMC触媒特に米国特許第5,470,813号および5,482,908号明細書に記載されているもの場合、ポリオールの不飽和は問題でない。ポリオール生成物はすでに非常に小さな不飽和すなわち0.004~0.007 meq/gを有し、したがってさらなる不飽和低下のためにスターターを連続供給する動機が与えられないであろう。また、現在まで、DMC触媒を使用する場合に不飽和を低下させるために水を連続供給することは示されていない。

30

40

【0044】

本発明の方法においては、すべての時間にわたって反応混合物中に低濃度のスターターを存在させるのが好ましいが、アルキレンオキシドの完全な反応を促進するための最終“処理(cook out)”は、スターターの存在なしで実施することができる。ここでの意外な発見によれば、全生成物重量に対してわずか1~2当量%のスターターの連続供給が、DMC触媒ポリエーテルに普通の高分子量テールを事実上消滅させるのに有効である。より好ましさの小さい実施態様では、連続供給スターターは全オキシアルキル化工程のうち初期部分において供給される。しかし、この非常に重要な、大部分の場合実質的な量の低分子スターターの連続供給にもかかわらず、分子量分布は有意の広がりを起さず、

50

非常に小さな多分散度の生成物が容易に得られる。

【 0 0 4 5 】

低分子量のスターターを使用する能力は、先行オキシアルキル化によって製造されるオリゴマースターターの使用にまさるはっきりした利点となる。特に、増大比が著しく大きくなる。さらに、独立のオキシアルキル化工程とそれによって製造したオリゴマースターターからの触媒除去とを省くことによって可能になる節約が実現される。スターターの連続供給を使用する連続DMC触媒法は提案されていない。米国特許第3,404,109号明細書には、DMC触媒回分法が開示されており、この方法では全アルキレンオキシド装入物が反応器に供給され、水がいくつかの部分に分けて増分的に供給される。しかし、回分法と連続法はまったく別のものであり、同等に扱うことはできない。どのような文献も、触媒、スターター、およびアルキレンオキシドを連続的に装入し、小さいが有限のスターター濃度を保ち、生成物を連続的にとり出す方法について述べていない。

10

【 0 0 4 6 】

この連続工程は連続反応器内にオキシアルキル化条件を確立することから始まる。“連続反応器内に、DMC触媒/初期スターター混合物の第一の部分を、前記連続反応器内へのアルキレンオキシドの導入後の、前記初期スターターのポリオキシアルキル化の開始に有効なように確立し”という文言は、単に、オキシアルキル化条件がある時点で確立されるということの意味するだけである。たとえば、オキシアルキル化条件の初期確立は反復を必要としない。オキシアルキル化条件の確立後、アルキレンオキシド、連続供給スターター、およびさらなる触媒の供給を維持するだけで良く、請求項はこの操業様式を念頭に置いて解釈すべきである。明白なことであるが、オキシアルキル化条件が確立されないと、オキシアルキル化は起りえない。

20

【 0 0 4 7 】

さらに、“DMC触媒/初期スターター”という語句に使用されている“スターター”という言葉は、任意の分子量のオキシアルキル化可能な分子を意味する。このオキシアルキル化可能な分子は、約300Daよりも小さな分子量を有する低分子量スターター分子、たとえばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、グリセリンの三分子(three mole)オキシプロピレート、その他とすることができ、あるいはもっとずっと大きな分子量の分子たとえば所望生成物分子量の生成物とすることができる。

30

【 0 0 4 8 】

本発明の方法は図2を参照しつつさらに説明することができる。図2は本発明の一つの実施態様を模式的に示す。連続反応器21は通常の方法で作られた加圧反応器、すなわちガラス内張りまたはステンレス鋼反応器である。たとえば、連続流れ攪拌タンク反応器(CSTR)が適当である。触媒は、本明細書の残りの部分特に例で詳しく述べるように、バッチ活性化反応器23内で活性化されてから、活性化触媒/スターターサージタンク25に送られる。サージタンク25から、計測された量の触媒/スターターがライン27を通して反応器に導入され、一方アルキレンオキシドが追加スターターとともにライン29を通して反応器に供給される。アルキレンオキシド/スターター供給材料は、たとえば1.6wt%のプロピレングリコールまたは0.5wt%の水を含むプロピレンオキシドとすることができる。スターターたとえば水、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、その他の混合物が使用できる。すべての連続供給スターターを、アルキレンオキシドとの混合物として供給することができ、あるいはこのスターターを、独立の流れにより反応器に計測供給することができる。二つ以上のスターターを使用し、一つがアルキレンオキシドにあまり溶解しない場合には、これを別のスターターまたは不活性溶剤たとえばトルエンに溶解し、独立に反応器に導入することができる。かなり大きな割合で溶剤またはアルキレンオキシドに溶解させた連続供給スターターを使用することができる。たとえば、7~8wt%のグリセリンを含むプロピレンオキシドの使用が可能である。

40

【 0 0 4 9 】

生成物ポリオールは、反応器からライン31を通過してフィルター33に流れ、ここから

50

ライン35を通過して生成物保持タンク37に流れる。場合によっては、割合に少量の高度活性化触媒を使用し、ろ過ステップを不要のものとするのができ、あるいはろ過を高速の粗いろ過とすることができる。ライン31を流れる反応器生成物流出液は、ろ過に先立って第二の反応器に送ることができる。第二の反応器はアルキレンオキシドを完全に“処理する”ために使用することができ、あるいは生成物を別のアルキレンオキシドまたはアルキレンオキシド混合物でキャップするために使用することができる。第二の反応器において有意の量のDMC触媒オキシアルキル化が起こる場合、好ましくは、スターターをこの反応器にも供給し、非常に高分子量の副生物の生成の可能性をなくす。開始のために、この反応器には先行バッチのヒール、不活性溶剤、または完成ポリオールを初期装入することができる。不活性溶剤を使用する場合、これは生成物からストリップするのが好ましい。

10

【0050】

図2に示す連続法は、簡単でかつある程度の柔軟性を持つという利点を有する。しかし、ブロックまたはブロック/ランダムポリエーテルを製造すべき場合には、少なくとも二つの反応器を使用しなければならない。このやり方は、大圧力の反応器が高価でありしたがってかなりの資本投下を必要とするという不利を有する。本発明の好ましい実施態様を図3aに示す。図3aにおいて、管式反応器41は非反応性金属管43から成り、43はコネクタ/供給/ミキサー装置45と相互接続されている。一つのタイプの装置45の模式拡大図を図3bに示す。図3bにおいて、47には、先行反応器管からの入口があり、49には、アルキレンオキシド/スターター混合物のための入口がある。49aに示さ

20

【0051】

もちろん、装置45を機能要素に分けて、それらの要素を個別に反応通路に挿入することができる。たとえば、アルキレンオキシド/スターター供給を、間隔をとって配置された静止その他のミキサーを備えた反応器管の側壁を通して簡単に行うことができる。流体速度が十分大きくて乱流を生じる場合には、混合装置なしですますことができる。あるいは、管式反応器の内壁にフィン、じゃま板、その他をとりつけて内壁を粗いものとして必要な混合を行うことができる。

30

【0052】

管式反応器43は空冷することができるが、好ましくは冷却ジャケットで包囲する。そのようなジャケットの一つを55に示す。このジャケットは冷却流体入口55aと出口55bを備えている。管式反応器使用の利点は大きな冷却能力が与えられるということである。一方、反応容器は、かなりの反応熱が生じる場合、効率的な冷却が難しい。DMC触媒たとえば米国特許第5,470,813号および5,482,908号明細書に開示されているものの使用は、最大の可能処理量を与えるのに十分なだけ反応器を冷却することができないために妨げられた。管式反応器は、水その他の熱輸送流体を保持する大きな冷却容器内に配置することもできる。たとえば、加圧水が使用できる。発生熱は他の工程または発電での使用のための水蒸気を作るのに使用することができる。

40

【0053】

図3aにおいては、初期、活性化触媒/スターター混合物が活性化反応器57内で製造され、ライン61を通してサージタンク59に送られ、最終的に、第一のコネクタ/ミキサー装置45にライン63を通して流される。このミキサーにおいては、活性化触媒/スターターが、マニホールド67のライン65を通して供給される追加スターターを含む

50

アルキレンオキシドと混合される。マニホールド 6 7 はまたアルキレンオキシド / スターターを残りの混合装置 4 5、または前述のような管式反応器に沿う他の点にも供給する。

【 0 0 5 4 】

活性化触媒 / スターター混合物は、中間分子量生成物のとり出し流れを、弁 4 4 とライン 4 6 を通して触媒活性化反応器 5 7 に循環させることによって補充することができ、したがってオリゴマーの触媒活性化スターターの独立合成を避けることができる。活性化反応器は入口 5 8 から新鮮な D M C 触媒を受けとり、ライン 6 0 から活性化のためのアルキレンオキシドを受けとる。もっとも好ましい実施態様の場合、触媒の活性化を行わず、活性化反応器 5 7 を、乾燥触媒または触媒スラリーの導入に適した入口を備え、アルキレンオキシド入口を有しない簡単な混合タンクで置き換えることができる。あるいは、活性化反応器を全体としてとり除き、中間生成物とり出し流を直接サージタンク 5 9 に送り、また新鮮触媒の入口も該タンク内に向けるようにすることができる。ライン 4 6 と弁 4 4 は管式反応器に沿う中間位置にあるように示されているが、生成物とり出しは反応器の端からまたは貯蔵タンク 3 7 から行うようにすることもできる。とり出しは連続的または間欠的とすることができる。

【 0 0 5 5 】

管式反応器の第一の部分における活性化触媒 / スターターとアルキレンオキシド / スターターとの接触に続いて、オキシアルキル化が急速に起こり、アルキレンオキシドが消費されてポリオール分子量が増大する。アルキレンオキシドとともに導入されるスターターもオキシアルキル化されるが、より大きな速度でオキシアルキル化されるため、反応器全長を通過するときまでに、多分散度は予想外に小さくなる。追加のアルキレンオキシド / スターター混合物は反応器通路に沿う多数の点で流入し、急速に消費される。アルキレンオキシド / スターターの後続注入には同じアルキレンオキシドおよび / またはスターター、または異なるそれらを使用することができる。アルキレンオキシド / スターター混合物を最終の反応器セグメントに導入できるが、アルキレンオキシドのみを導入して、低分子量生成物含有率が確実に最小限におさえられるようにするのが好ましいと考えられる。反応通路に沿う各点でのアルキレンオキシドを変えることにより、ブロックおよびブロック / ランダムポリエーテルポリオールが製造できる。

【 0 0 5 6 】

注目すべきことは、本発明の方法は、低分子量のスターターを連続的なやり方で供給することにより、実質的には、ポリオールの製造に大量のオリゴマースターターに依存することなく低分子量のスターターそのものを使用する、ということである。低分子量スターターたとえば水、プロピレングリコール、グリセリン、その他を D M C 触媒だけと一緒に使用する試みにおいては、結果が非常に不安定であり、最善の結果は非常に長い誘導時間のあとの初期段階にはかなりゆっくりした反応が起こるということの特徴とし、最悪の結果は触媒の失活である。予想されるように、生成物の性質も不安定になる傾向がある。しかし、本発明は、前記の低分子量スターターを普通の手順で使用することを可能にするものであり、初期始動の場合にさえもそうである。その結果、プロダクトコストが低下し、製品品質が向上する。

【 0 0 5 7 】

ここで使用する“連続的”という言葉は、関与する触媒または反応物の有効濃度が事実上連続的に維持されるようなやり方の触媒または反応物の供給様式であると定義することができる。たとえば、触媒の投入は実際に連続とすることができ、あるいは割合に時間的に接近した増分の形とすることができる。同様に連続的スターター供給は実際に連続とすることができ、あるいは増分的とすることができる。供給物質濃度が次の増分供給に先立つある時間にわたって事実上 0 に低下するようなやり方で触媒または反応物を増分供給することが、本発明の方法から除かれることはないと考えられる。しかし、好ましくは、連続反応過程の主要部分にわたって触媒濃度を実質的に同じレベルに保ち、また、該過程の主要部分にわたって低分子量スターターが存在するようにする。生成物の性質に実質的な影響をおよぼさない、触媒および / または反応物の増分供給は、ここで使用する言葉の意

10

20

30

40

50

味ではやはり“連続的”である。たとえば、反応混合物の一部を工程中の先行点に戻し供給する再循環ループを与えて、増分供給によって生じた不連続性をならすことが可能である。

【0058】

本発明の方法の最大の利点は、おそらく、図4を参照して説明することができる。図4において、反応器71はCSTR、管式反応器、または他の連続反応器とすることができ、該反応器は入口73を有し、該入口において、活性化触媒/スターターがサージタンク75から流入し、また該反応器からは、ポリオール生成物が出口77からポリオール貯蔵タンク79に流出する。反応器入口81からは、アルキレンオキシドおよびスターターを反応器に供給する。83にはとり出しラインがあり、その流れは弁85によって制御される。このケースでは、とり出し口は反応器通路の中央付近に配置されているが、入口73または出口77の近くに配置することも可能であり、あるいはポリオール貯蔵タンク79からとり出すこともできる。とり出しラインはポリオールを触媒/スターター活性化容器87に供給する。容器87は、また、アルキレンオキシド用の入口または装入口89、およびDMC触媒用のそれ91をも備えている。出口ライン93は触媒/スターター活性化容器を活性化触媒/スターターサージタンクに接続する。図3aのケースと同様に、非活性化触媒を使用する場合には、触媒活性化容器は省くことができる。

10

【0059】

操業において、反応器は、最初、予備製造ポリオールまたは不活性溶剤を装填し、場合によっては、“空の状態(dry)”で始動することができる。活性化触媒/スターター、たとえば、900Da分子量のオキシプロピル化グリセリンポリオールをDMC触媒と混合し以下で述べるようにプロピレンオキシドで活性化したものがサージタンク75からの反応器71に流れる。反応器は適当なオキシアルキル化温度たとえば40~180 好ましくは70~140 に加熱され、グリセリンを含むプロピレンオキシドから成る混合供給材料が反応器供給材料入口81から供給される。活性化触媒/スターター、プロピレンオキシド、および追加のスターターが反応器を流れると、ポリオキシアルキル化によりスターター分子の分子量が増大してポリオキシプロピレントリオールが生成され、このトリオールは反応器を出てポリオール貯蔵タンク79にはいる。最後の反応器供給材料81aは、スターターをも含むことができるが、好ましくは、プロピレンオキシドのみ、プロピレンオキシドと他のアルキレンオキシドたとえば、エチレンオキシドとの混合物、またはプロピレンオキシドを除く高級アルキレンオキシドと他のアルキレンオキシドとの混合物である。

20

30

【0060】

とり出しライン83は、反応器長さの約1/3~1/2のところに配置するか、または中間分子量の“とり出しポリオール”が反応器からとり出されるような他の位置に配置するのが有利である。たとえば、6000Da分子量トリオール生成物の場合、中間体“とり出しポリオール”は900~2000Daの分子量を有するのが有利でありうる。この中間体“とり出しポリオール”は触媒/スターター活性化反応器87に導入され、新鮮なDMC触媒が加えられ、またこの触媒が活性化するまでアルキレンオキシドが加えられる。次に、活性化触媒/スターター混合物は、あとで反応器入口73に送るために、サージタンク75に送られる。

40

【0061】

しかし、とり出しラインは反応器の出口に配置して、分子量が事実上完成ポリオールのそれに等しい“とり出しポリオール”を再循環させることができ、あるいは入口近くに配置して、非常に低分子量の“とり出しポリオール”とすることができる。意外なことに、本発明の方法はオリゴマーまたはもっと高分子量のスターターを使用しないで実施することができる。モノマー、低分子量スターター分子たとえば連続供給スターターに使用するものと同じ分子を、再循環の代わりに供給することができる。とり出しは間欠的すなわち“回分式”とし、活性化触媒の次のバッチを製造するのに十分なポリオールだけをとり出すようにすることができる。

50

【 0 0 6 2 】

たとえば、初期活性化触媒 / スターターでは、中程度の分子量の“予備合成”スターター分子、すなわち水酸化カリウム触媒によりオキシプロピル化され痕跡量の塩基触媒が慎重に除去されたオキシプロピル化グリセリンスターターの使用が有利でありうる。しかし、いったん工程が開始されると、工程において、アルキレンオキシドと同時供給されるグリセリンのオキシアルキル化によって、工程自身の中程度分子量スターター分子が生成される。したがって、時間の経過につれて、本工程の増大比は、触媒活性化に中程度～高分子量のスターターが望ましい場合でも、生成物分子量と低分子量スターター分子量との比に近づく。たとえば、6000 Da 分子量のグリセリン開始トリオール製造において、最大の理論増大比はMポリオール / Mグリセリンすなわち $6000 \text{ Da} / 92 \text{ Da} = 65.2$ である。

10

【 0 0 6 3 】

回分法の場合、活性化900 Da スターター / 触媒混合物で開始すると、増大比は $6000 \text{ Da} / 900 \text{ Da} = 6.67$ である。本発明の連続法の場合、最初の1時間に100 kg の触媒 / スターターが使用されるとし、この使用量のすべてが生成物自身から誘導される新たに製造されたスターターで完全に置換えられるとし、また1200 kg のポリオールが製造されるとすれば、増大比はこの時間において約1.2である。しかし、次の9時間において、新たな900 Da スターターは導入されない。工程がそれ自身のスターターを供給ようになるからである。1200 kg ポリオール / 時間生産量のとき、18.4 kg のグリセリンがアルキレンオキシドとともに連続的に投入される。したがって、2時間の操業後、全スターターは約118 kg であり、製造される全ポリオールは2400 kg であり、増大比は2.3となる。10時間後、消費された全スターターは $10 \text{ kg} + 9 \times (18.4 \text{ kg}) = 265 \text{ kg}$ であり、生産されたポリオールは12,000 kg で、増大比は45.2となる。24時間の連続操業後、増大比はすでに53.1であり、理論値の81%となる。3日間の操業後、増大比は60.6で、理論値の93%となり、わずか100 kg の900 Da 分子量初期スターターと1,325 kg のグリセリンとが消費されて、86,400 kg のポリオールが製造される。

20

【 0 0 6 4 】

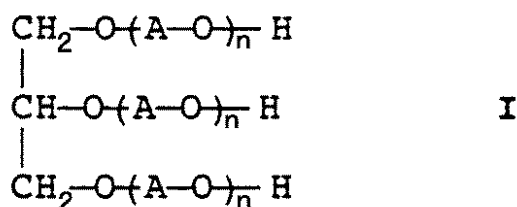
DMC 触媒オキシアルキル化のための連続法の場合、“連続増大比”を“実際の増大比”と“理論増大比”の比として定義することができる。“理論増大比”はポリオール生成物の数平均分子量と“理想化スターター”の分子量との比である。“理想化スターター”というのは、すべてのオキシアルキル成分を生成物分子から除去して残留オキシアルキレン成分を含まない分子を残したときの残留物である。

30

【 0 0 6 5 】

たとえば、下記の構造のポリオールを考える。

【 化 1 】



40

この式で、各(A-O)はオキシアルキレン成分であり、これらは同じものでも異なったものでも良く、各nは1よりも大きな整数であり、これらは同じでも異なっても良い。nの平均が4.0であり、(A-O)がオキシプロピレン基である場合、このポリオールは約6000 Da のポリオキシプロピレントリオールである。すべての(A-O)基を除去すると、“理想化スターター”すなわちグリセリンになる。

【 0 0 6 6 】

前記のポリオールはグリセリンをオキシアルキル化することによって製造することがで

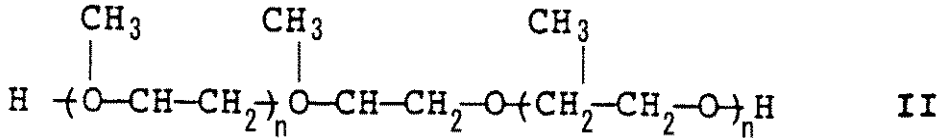
50

きるであろうし、あるいは前述のオキシアルキル化グリセリンオリゴマーをさらにオキシアルキル化することによって製造することができるであろう。前記ポリオールを製造するこれら二つの方法は、活性化触媒/スターター混合物に含まれ、後者の方法の場合、900 Daのグリセリン開始トリオールであるスターターではなく、同一の“理想化スターター”を与えるであろう。

【0067】

同様に、下記の構造

【化2】



10

を有し、かつ4000 Daの分子量を有するポリオールは、その“理想化スターター”としてプロピレングリコールを有するであろう。これは、合成に使用される活性化触媒/スターター混合物中に存在する実際のスターターが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、あるいは1000 Daのポリオキシプロピレングリコールのいずれであるかによらない。

【0068】

たとえば、一般に構造Iを有する6000 Daトリオールの理論増大比は65.2であり、一方同じ一般化構造を有する10,000 Daトリオールは理論増大比108.7を有するであろう。一般化構造IIを有する2000 Daジオールの場合、理論増大比は26.3であり、一方同じ一般化構造の10,000 Da分子量ジオールは理論増大比131.6を有する。

20

【0069】

“実際の増大比”は、製造されたポリオール生成物の重量を、初期活性化触媒/スターター混合物に加えられたオリゴマースターターの重量、すなわち工程からとり出されたものではなく工程に投入されたスターターの重量と、工程中に供給されたモノマースターターの重量との和で割ることによって決定される。たとえば、100 kgの活性化触媒/スターター混合物が最初に供給され、1000 kgのモノマースターターすなわちグリセリンが生産操業の進行中に加えられた場合、スターター重量の和は1100 kgとなる。この操業中に66,000 kgの6000 Daポリオキシアルキレントリオールが製造された場合、実際の増大比は66,000 kg ÷ 1100 kgすなわち60となる。“連続増大比”、すなわち実際の増大比(60)と理論増大比(グリセリン理想化スターター、6000 Daトリオールの場合、65.2)との比は0.92である。0.70よりも大きな連続増大比が好ましく、より好ましくは0.80よりも大、さらに好ましくは0.90よりも大、もっとも好ましくは0.95 ~ < 1.00の範囲である。これらの大きさの連続増大比は、これまでどんな連続DMC触媒ポリオキシアルキル化法によっても実現されていない。

30

【0070】

本発明のやや好ましさの低い実施態様においては、連続供給スターターが、全反応器滞留時間の実質的に初期の部分において、ただ一つまたは少数の供給口から供給される。たとえば、活性化触媒/スターターが一つの入口に供給され、アルキレンオキシドが反応器の長さに沿って供給される管式反応器においては、反応器の最初の1/3または1/2に沿って配置されている一つまたは少数のスターター供給口からすべてのスターター好ましくはアルキレンオキシドと混合したものを供給することができる。このようなケースでは、ポリオール生成物は非常に高分子量の生成物がある程度含むことがありうる。全滞留時間の終りの2/3または1/2にわたって新しいスターターが導入されないからである。しかし、高分子量部分の量はスターターが供給されない方法に比してかなり減少し、またこの方法は全スターターが活性化触媒/スターター混合物の成分として供給される方法に

40

50

比してずっと大きな増大比を示す。

【0071】

以上、本発明を一般的に説明した。以下の特定例を参照することにより、さらなる理解が得られるであろう。これらの例は説明のためだけに示すものであり、特に明記しないかぎり限定を意図とするものではない。

【実施例】

【0072】

例1

触媒/スターター活性化

1リットルの攪拌反応器に、ポリオキシプロピレントリオール(700Da分子量)スターター(70g)と二金属シアン化物錯体触媒(0.057g)完成ポリオールの100ppmレベル)を装入した。混合物を攪拌し、105℃に加熱して、真空下でストリップし、トリオールスターターから痕跡量の水を除去した。反応器圧力を約762mmHg(約30インチHg)の真空に調節し、一部のプロピレンオキシド(10~11g)を加えた。反応器圧力の顕著な低下により、触媒が活性化したことが示される。

10

【0073】

活性化触媒/スターター混合物はそのままで使用されるか、またはサージタンクに送られる。後者の場合、汚染を避けるために好ましくは専用の接続ラインによる。乾燥窒素または不活性ガスシールをサージタンク内で維持し、触媒汚染および/または失活を防ぐ。適当な触媒は米国特許第5,470,813号および5,482,908号明細書に記載されているものである。

20

【0074】

特に明記しないかぎり、請求項で使用する“スターター”という言葉は、複数の異なるスターターの使用を含む。“複合スターター”という言葉は、一般に、初期確立活性化触媒/スターター混合物の成分として供給される“初期”スターター、あとから供給される活性化触媒/“さらなる”スターター(これは活性化触媒/“初期”スターターと同じでも異なっても良い)、および“連続供給”スターターを含むものである。すなわち、どの供給源に由来するかにかかわらず、存在するすべてのスターター分子の全体である。始動のあと、活性化触媒/初期スターターの成分として存在する“初期”スターターは、急速に量が減少し、連続操業の主要部分にわたって全スターターが存在することはない、と考えられる。“連続的”、“連続供給”および類似の言葉は、問題の種の事実上連続な存在をもたらす供給様式を意味する。供給は実際に連続とすることができ、あるいは実質的に同じ結果をもたらす、間隔をとった増分とすることができる。“連続反応器”という言葉は、反応器技術の当業者によって普通に理解されているように、生成物の連続とり出しを使用する任意の反応器構成を意味する。

30

【0075】

以下の例においては、1リットルのステンレス鋼オートクレーブを改造し、示差ポリオキシアルキル化触媒を用いてポリオールを合成する連続攪拌タンク反応器(CSTR)として運転されるようにした。反応器にはいる二つの独立の供給ラインを使用し、一つをモノマー(アルキレンオキシド)用とし、もう一つを触媒/スターター用とした。それぞれのラインが独立のポンプと反応器への入口とを有する。発熱ポリオキシアルキル化の反応熱は内部冷却コイルによって除去した。ポンプに接続された液位制御装置を使用し、反応器内滞留時間を一定に保った。この反応器の流出液を第二の容器にポンプで送り、この容器において、分析前の残留モノマーストリッピングを行った。以下に示すように、この反応器システムを使用して一連の連続工程試験を行った。

40

【0076】

例2

前述の装置を使用して、4000Daのポリオキシプロピレンジオールを製造した。モノマー供給タンクに、0.6wt%のプロピレングリコールを含むプロピレンオキシドを装入した。触媒供給材料は、DMC触媒を用いてあらかじめ半回分反応器で製造した10

50

000 Da 分子量のポリオキシプロピレンジオール内に分散させた 180 ppm DMC 触媒から成る。CSTR 反応器にまず全 1000 Da ジオール / 触媒混合物の約 10% を装入し、130 に加熱した。触媒活性を確認するために、初期装入量のプロピレンオキシドを反応器に供給した。触媒が活性化したことを確認してから、モノマーおよび触媒供給ポンプを始動させ、モノマーおよび触媒供給材料を CSTR に導入し、液位制御装置のスイッチを入れた。供給速度は、反応器内滞留時間が 100 分に保たれるように調節した。スターター（プロピレングリコールと 1000 Da ジオール）とモノマー（プロピレンオキシド）との比は、4000 Da ポリオキシプロピレンジオール生成物が製造されるように調節した。このシステムの 130 での 9 滞留時間にわたる運転後、次の性質を持つ 4000 Da ジオールが製造された。ヒドロキシル価 = 28、粘性率 = 980 cP、多分散度 = 1.12、不飽和 = 0.0046 meq / g。

10

【0077】

例 3

例 2 に述べたものと同じ反応器システムと条件（温度、滞留時間）を使用して、別の 4000 Da 分子量ポリオキシプロピレンジオールを触媒の予備活性化なしで合成した。通常の KOH 触媒を用いて合成した 1000 Da ポリオキシプロピレンジオールを、前例の DMC 触媒 1000 Da ジオールの代わりに用いた。反応器への供給に先立って、痕跡量の KOH 触媒を通常のポリオール精製法によって除去し、DMC 触媒の触媒毒とならないようにした。この 1000 Da ポリオキシプロピレンジオールに、180 ppm の新鮮すなわち非活性化 DMC 触媒を、スラリーとして加えた。活性化を行わずに、反応器への供給を開始し、システムを 5 滞留時間にわたって運転した。得られた 4000 Da 分子量のポリオキシプロピレンジオールは次の性質を有していた。ヒドロキシル価 = 27.2、粘性率 = 1011 cP、多分散度 = 1.12、不飽和 = 0.0052 meq / g。この例は本発明の方法が触媒活性化なしで機能しうることを示す。

20

【0078】

例 4

例 2 で述べたものと同じ反応器システムと条件を使用して、1000 Da ポリオキシプロピレンジオールの代わりに例 3 で製造した 4000 Da ポリオキシプロピレンジオールを使用した。新鮮な非活性化 DMC 触媒（180 ppm）を 4000 Da ジオールによってスラリー化し、プロピレンオキシドとスターター（プロピレングリコール）との比を、1000 Da ジオールの代わりに 4000 Da ジオールを用いるという事実に合わせて補償するように調節した。システムを 130 で運転し、滞留時間を 50 分から 315 分まで変えた。すべての場合に、公称 4000 Da のジオールが製造され、次の性質を有していた。ヒドロキシル価 = 28、粘性率 = 950 ~ 980 cP、多分散度 = 1.12、不飽和 = 0.0065 meq / g。この例は、この連続法の生成物を触媒スラリーの導入のために使用することができ、生成物の分子量と多分散度が何ら実質的影響を受けない、ということを示す。このやり方での生成物ポリオールの使用を、“ヒール”法と名づけることができる。

30

【0079】

例 5

例 2 で述べた反応器システムと条件、および例 4 で述べた 4000 Da ポリオキシプロピレンジオール / DMC 触媒スラリーを使用し、このシステムを 110 ~ 150 の温度において、100 分の滞留時間で運転した。すべての場合に、公称 4000 Da のジオールが生成され、ヒドロキシル価 = 28、粘性率 = 950 ~ 980 cP、多分散度 = 1.12、および不飽和 = 0.005 ~ 0.008 meq / g を有していた。この例は、本発明の連続法において割合に広い温度範囲が使用できるということを示す。

40

【0080】

例 6

例 2 で述べた反応器システムと条件（温度、滞留時間）を使用し、例 2 の 1000 Da ポリオキシプロピレンジオールの代わりに、DMC 触媒によって合成した 3000 Da ポ

50

リオキシプロピレントリオールを使用した。さらに、活性化触媒の代わりに、180 ppm の新鮮DMC触媒を3000 Daトリオールによってスラリー化した。例2のプロピレングリコールスターターをグリセリンで置換えた。プロピレンオキシドとスターター（グリセリン）との比を、3000 Daポリオキシプロピル化グリセリン開始トリオールが生成されるように調節した。先行例と同様に、触媒活性化手順なしで供給ポンプを始動させ、システムを13滞留時間にわたって運転した。得られた公称3000 Da分子量のトリオールは次の性質を有していた。ヒドロキシル価 = 55、粘性率 = 650 cP、多分散度 = 1.14、および不飽和 = 0.0043 meq/g。

【0081】

例7

例6で述べた反応器システムと条件（温度、滞留時間）を使用し、DMC触媒を3000 Da分子量のポリオキシプロピレントリオールによってスラリー化し、またモノマー供給材料を、プロピレンオキシドから、88 wt%のプロピレンオキシドと12 wt%のエチレンオキシドとから成る混合物に変えた。この場合にも、モノマー/グリセリン比を3000 Daトリオールが生成されるように調節し、また供給は触媒活性化手順なしで開始した。得られた3000 Da分子量のポリオキシプロピレン/ポリオキシエチレンコポリマートリオールは次の性質を有していた。ヒドロキシル価 = 55、粘性率 = 600 ~ 630 cP、多分散度 = 1.15、および不飽和 = 0.0061 meq/g。

【0082】

以上、本発明を十分に説明した。当業者には明らかなように、ここで述べた本発明の意図と範囲を逸脱することなく、本発明に多くの変形と変更を加えることができる。

【0083】

尚、本発明に係る主な態様として、下記のものを示すことができる。

1)

スターターの連続供給を使用する、ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物の連続製造方法であって、

a) アルキレンオキシドを連続反応器内に導入後に、初期スターターのポリオキシアルキル化を開始するために、DMC触媒/初期スターター混合物の第一の部分を前記連続反応器内に導入すること、

b) 一種以上のアルキレンオキシドを前記連続反応器内に連続的に導入すること、

c) 前記初期スターターと同じでも異なっても良い、一種以上の連続供給スターターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記連続反応器内に、反応器通路に沿って、連続的に導入すること、

d) 非活性化DMC触媒及び/又はさらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスターター混合物を、前記反応器内に、連続的に導入して、触媒活性が維持されるようにすること、

e) 少なくとも前記b) ~ d)ステップを連続的に実施することにより、反応器に導入された全てのスターターをポリオキシアルキル化して、ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を得ること、

f) 前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を、前記連続反応器から連続的にとり出すこと、

から成ることを特徴とする方法。

2)

DMC触媒/初期スターター混合物は、活性化DMC触媒/初期スターター混合物であって、

固体DMC触媒と、76 ~ 4000 Daの当量を有するスターターとを混合してDMC触媒/スターター混合物を生成させ、該DMC触媒/スターター混合物を一種以上のアルキレンオキシドと接触させて活性化DMC触媒/スターター混合物を製造することによって、該混合物を製造する上記1)の方法。

3)

10

20

30

40

50

前記DMC触媒の全部又は一部が前記反応器への導入に先立って活性化されない上記1)の方法。

4)

非活性化DMC触媒を、前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物の一部、及び/又は前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物よりも数平均分子量が小さいポリオキシアルキレンポリエーテル中間生成物と混合して、DMC触媒混合物を生成させ、該DMC触媒混合物を、前記反応器への導入に先立って前記DMC触媒をあらかじめ活性化することなく、前記反応器に導入する上記3)の方法。

5)

前記DMC触媒/初期スター混合物及び/又はさらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスター混合物が一つ以上のサージタンクに貯蔵され、該サージタンクから前記連続反応器の入口に連続的に計量して送られる上記1)の方法。

10

6)

前記反応器に導入された全てのスターのポリオキシアルキル化によって製造されるポリオキシアルキレンポリエーテルの一部が前記連続反応器からとり出されて、追加のさらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスター混合物の製造に使用され、前記の追加のさらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスター混合物が前記連続反応器の入口に導入される上記1)の方法。

7)

前記の追加のさらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスター混合物が、前記連続反応器の入口に接続されたサージタンクにまず導入される上記6)の方法。

20

8)

前記アルキレンオキシドが前記連続供給スターと混合されて、前記反応器への導入に先立って、アルキレンオキシド/スター混合物が生成される上記1)の方法。

9)

前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物のとり出しに先立つある時点で、さらなる連続供給スターの供給なしでアルキレンオキシドb)を前記反応器に導入する上記1)の方法。

10)

前記反応器がCSTR容器である上記1)の方法。

30

11)

前記反応器が管式反応器である上記1)の方法。

12)

前記管式反応器が、接続された一列の管状要素と複数の混合装置から成り、前記要素がアルキレンオキシド及び/又はスターの前記反応器への導入に適した、前記要素の長さに沿って配置された複数の供給口を有する上記11)の方法。

13)

一つ以上の前記混合装置が静止ミキサーから成る上記12)の方法。

14)

DMC触媒を用いるポリオキシアルキル化によるポリオキシアルキレンポリエーテル生成物の連続製造方法であって、

40

a) DMC触媒/スター混合物を反応器に導入すること、

b) アルキレンオキシドを前記反応器に連続的に導入すること、

c) 前記DMC触媒/スター混合物に含まれる前記スターと同じでも異なってもよい、連続供給スターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記反応器内に、反応器経路に沿って、連続的に導入すること、

d) 数平均分子量N Daltonを有し、Nが500~50,000であるポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を連続的にとり出すことから成り、

前記連続法における連続増大比が0.70よりも大きいこと、
を特徴とする方法。

50

15)

前記連続増大比が0.80よりも大きい上記14)の方法。

16)

前記連続増大比が0.90よりも大きい上記14)の方法。

17)

さらに、

e) 前記反応器から、N以下の数平均分子量を有するとり出しポリオキシアルキレンポリエーテルをとり出すこと、

f) 前記とり出しポリオキシアルキレンポリエーテルを非活性化DMC触媒と混合して、DMC触媒/とり出しポリオキシアルキレンポリエーテル混合物を作ること、

g) ステップa)で前記反応器に導入される前記DMC触媒/スターター混合物の少なくとも一部として、前記DMC触媒/とり出しポリオキシアルキレンポリエーテル混合物を使用すること、

を含む上記14)の方法。

18)

アルキレンオキシドと接触させることによって、前記DMC触媒/とり出しポリオキシアルキレンポリエーテル混合物を活性化して、活性化DMC触媒/とり出しポリオキシアルキレンポリエーテル混合物を製造する上記17)の方法。

19)

前記とり出しポリオキシアルキレンポリエーテルは、100Daよりも大きく、 $2N/3$ よりも小さい数平均分子量を有する上記18)の方法。

20)

Nは1500よりも大きく、前記とり出しポリオキシアルキレンポリエーテルは、300Daよりも大きく、 $N/2$ よりも小さい数平均分子量を有する上記18)の方法。

21)

アルキレンオキシドの前記連続的導入(b)及び、スターターの前記連続的導入(c)の後、前記連続的とり出し(d)に先立って、アルキレンオキシドを前記反応器に導入して、反応させて、前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物より分子量が低いポリオキシアルキレンポリエーテル部分を消滅させる上記14)の方法。

22)

前記反応器内でのポリオキシアルキレンポリエーテルとアルキレンオキシドとの平均滞留時間の少なくとも最初の70%の間、18~500Daの数平均分子量を有する低分子量部分が前記反応器内に存在する上記1)の方法。

23)

前記反応器の平均通路の少なくとも70%にわたって、反応器内容物が、スターターと $N/3$ よりも小さい分子量のオキシアルキル化スターターとから成る1当量%以上の低分子量部分を含む上記14)の方法。

24)

DMC触媒を用いるポリオキシアルキレンポリエーテルの連続製造方法であって、

a) ポリオキシアルキル化に触媒作用をおよぼすために有効な量の少なくとも一種のDMC触媒を連続反応器に導入すること、

b) 一種以上のアルキレンオキシドを、前記反応器に連続的に導入すること、

c) さらに活性化又は非活性化DMC触媒を、前記反応器に連続的に導入すること、

d) 一種以上の連続供給スターターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記反応器内に、反応器経路に沿って、連続的に導入し、前記連続供給スターターが18~45,000Daの平均分子量を有し、また連続供給スターターの濃度が前記反応器の平均滞留時間にわたって維持されるようにすること、

e) 1000Daよりも大きな当量を有するポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を連続的にとり出すこと、

から成ることを特徴とする方法。

10

20

30

40

50

25)

前記連続供給スターターが前記一種以上のアルキレンオキシドとの混合物の形で供給される上記24)の方法。

26)

前記連続供給スターターの前記濃度が、前記平均滞留時間にわたって、平均して0.5当量%よりも大きい上記24)の方法。

27)

前記DMC触媒が、前記連続供給スターターと同じスターター、オキシアルキル化された連続供給スターター、連続供給スターターと同じでないスターター、非オキシアルキル化可能液体、およびこれらの混合物から成るグループから選択される液体との混合物の形で、前記反応器に導入される上記24)の方法。

10

28)

前記連続供給スターターの分子量が18~300Daである上記24)の方法。

29)

ポリオキシアルキレンポリマーまたはコポリマーの連続製造方法であって、
 ポリオキシアルキル化を開始するために、DMC触媒を連続反応器内に導入すること、
 アルキレンオキシドを連続的に供給すること、
 さらなる活性化又は非活性化DMC触媒を連続的に供給すること、
 前記ポリオキシアルキレン生成物よりも小さい分子量を有する連続供給スターターを、
 ポリオキシアルキル化の進行中に、前記連続反応器内に、反応器通路に沿って、連続的に供給し、前記連続供給スターターの濃度および/または前記ポリオキシアルキレン生成物よりも小さい分子量を有するポリオキシアルキル化連続供給スターターの濃度が、前記ポリオキシアルキル化にわたって維持されるようにすること、

20

前記ポリオキシアルキレン生成物が連続的にとり出されること、
 から成ることを特徴とする方法。

30)

スターターの連続供給を使用するポリオキシアルキレンポリエーテル生成物の連続製造方法であって、

a) アルキレンオキシドを連続反応器内に導入後に、初期スターターのポリオキシアルキル化を開始するために、DMC触媒/初期スターター混合物の第一の部分を前記連続反応器内に導入すること、

30

b) 一種以上のアルキレンオキシドを、前記連続反応器内に連続的に導入すること、

c) 前記初期スターターと同じでも異なっても良い一種以上の連続供給スターターを、ポリオキシアルキル化の進行中に、前記連続反応器内に、反応器通路に沿って、連続的に導入すること、

d) さらなる活性化又は非活性化DMC触媒/さらなるスターター混合物を、前記反応器内に連続的に供給して、触媒活性が維持されるようにすること、

e) 少なくとも前記のステップb)~d)を連続実施することによって、反応器に導入された全てのスターターをポリオキシアルキル化して、ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を得ること、

40

f) 前記ポリオキシアルキレンポリエーテル生成物を前記連続反応器から連続的にとり出すこと、

から成ることを特徴とする方法。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1a】図1aは、本発明の一つの実施態様を示す模式図である。

【図1b】図1bは、先行技術による連続オキシアルキル化法である。

【図2】図2は、本発明による連続法の一つの実施態様を示す。

【図3a】図3aは、本発明による連続法のもう一つの実施態様を示す。

【図3b】図3bは、図3aに示す方法で有用な混合装置/コネクターを示す。

50

【図 4】図 4 は、本発明の連続法のもう一つの実施態様を示す。

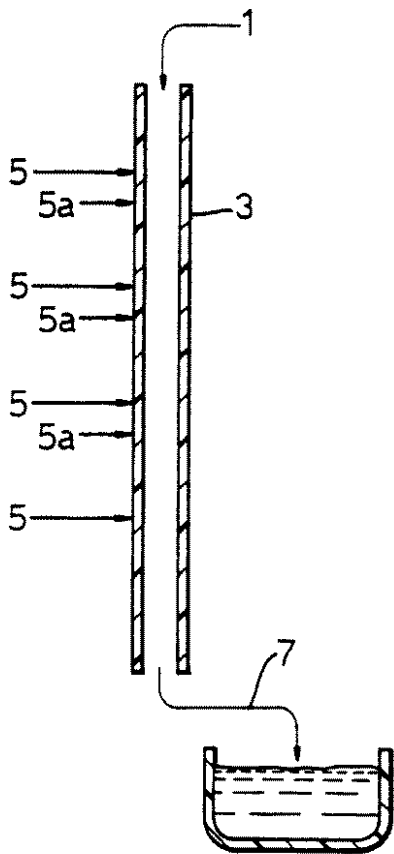
【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

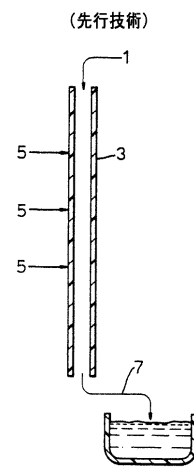
1	触媒 / スターター	
3	連続反応器	
5	アルキレンオキシド	
5 a	低分子量スターター	
7	ポリオール生成物	
2 1	連続反応器	10
2 3	バッチ活性化反応器	
2 5	活性化触媒 / スターターサージタンク	
2 7	ライン	
2 9	ライン	
3 1	ライン	
3 3	フィルター	
3 5	ライン	
3 7	生成物保持タンク	
4 1	管式反応器	
4 3	非反応性金属管	
4 4	弁	20
4 5	コネクター / 供給 / ミキサー装置	
4 6	ライン	
4 7	先行反応器管からの入口	
4 9	アルキレンオキシド / スターター混合物のための入口	
4 9 a	別のアルキレンオキシド / スターター混合物又はスターターのための入口	
5 1	静止ミキサーの羽根	
5 3	後続の管式反応器部分への出口	
5 5	冷却ジャケット	
5 5 a	冷却流体入口	
5 5 b	冷却流体出口	30
5 7	活性化反応器	
5 8	入口	
5 9	サージタンク	
6 0	ライン	
6 1	ライン	
6 3	ライン	
6 5	ライン	
6 7	マニホールド	
7 1	反応器	
7 3	入口	40
7 5	サージタンク	
7 7	出口	
7 9	ポリオール貯蔵タンク	
8 1	反応器入口	
8 1 a	反応器供給材料	
8 3	取り出しライン	
8 5	弁	
8 7	触媒 / スターター活性化容器	
8 9	アルキレンオキシド用の入口	
9 1	D M C 触媒用の入口	50

9 3 出口ライン

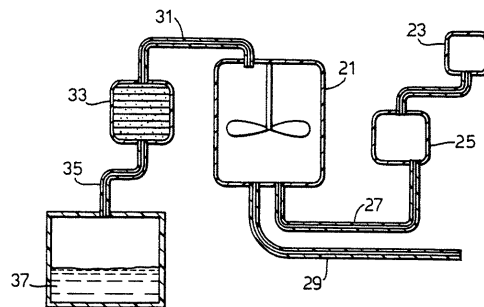
【図 1 a】



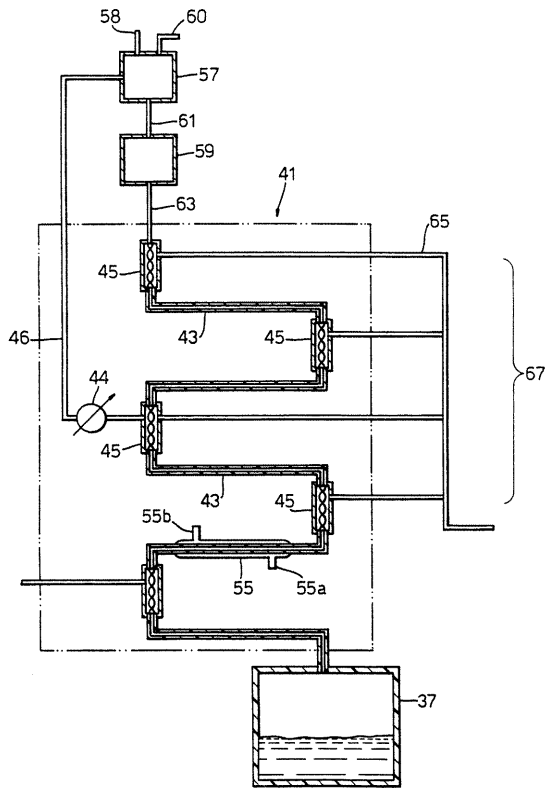
【図 1 b】



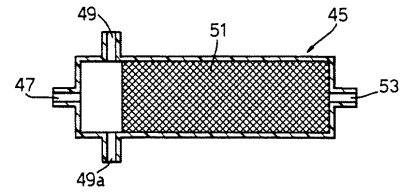
【図 2】



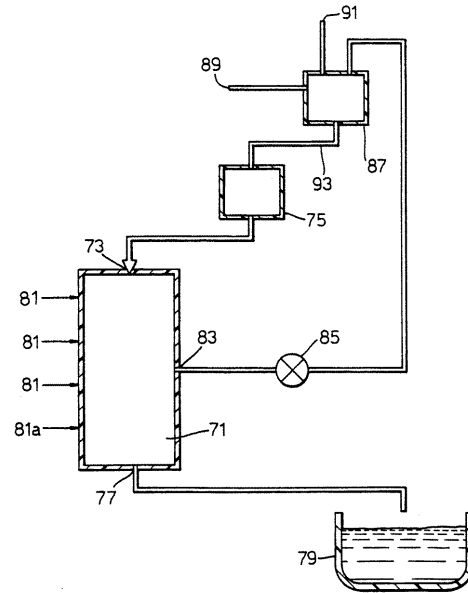
【 3 a 】



【 3 b 】



【 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョーズ・バゾズ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19083 ハバータウン グレンデイル ロード 400
アパートメント K 54

(72)発明者 ティー・トマス・シー

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19010 ブリンマウア ノースウインズ ドライブ 8
06

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開2002-220457(JP,A)

特表2000-504753(JP,A)

特表2000-513647(JP,A)

特開平06-016806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00-67/04