

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6067578号
(P6067578)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

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

請求項の数 1 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-545241 (P2013-545241)	(73) 特許権者	512137348
(86) (22) 出願日	平成23年12月19日(2011.12.19)		バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2014-500370 (P2014-500370A)		Bayer Intellectual Property GmbH
(43) 公表日	平成26年1月9日(2014.1.9)		ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート・ノーベル・シュトラッセ10番
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/073164	(74) 代理人	100091982
(87) 国際公開番号	W02012/084762		弁理士 永井 浩之
(87) 国際公開日	平成24年6月28日(2012.6.28)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成26年11月18日(2014.11.18)		弁理士 中村 行孝
(31) 優先権主張番号	10195882.5	(74) 代理人	100082991
(32) 優先日	平成22年12月20日(2010.12.20)		弁理士 佐藤 泰和
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルポリオール製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3 mg KOH / g ~ 150 mg KOH / g のヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール(1)の製造方法であって、

(i) (i-1) H官能性スター化合物 A 1 . 1) を、塩基性触媒の存在下において1以上のアルキレンオキシド A 1 . 2) と反応させ、結果として53 Da ~ 350 Daの当量モル質量を有する粗アルキレンオキシド付加生成物 A 1) を生じさせ、次いで(i-2) 粗アルキレンオキシド付加生成物 A 1) を硫酸で中和し、粗アルキレンオキシド付加生成物 A 1) の中和に使用される硫酸の66モル% ~ 100モル%について、その第1解離ステップだけが粗アルキレンオキシド付加生成物 A 1) に含まれる触媒の量の中和に効果的となるように、粗アルキレンオキシド付加生成物 A 1) のアルカリ性重合活性中心の中和を硫酸の添加によって行い、および生成する塩の分離を省略し、結果として成分 A) を生じさせ、ならびに

(ii) その後、成分 A) を、DMC触媒 B 2) の存在下において1以上のアルキレンオキシド B 1) と反応させる

ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエーテルポリオールの後処理を行わない製造方法、後処理を行わない方

法によって得られ得るポリエーテルポリオール、およびポリウレタンの製造のための本発明によるポリエーテルポリオールの使用を提供する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンの製造に適当なポリエーテルポリオールは、様々な製造方法によって得ることができる。一方で、アルキレンオキシドのH官能性スター化合物への塩基触媒付加、およびまた一方で触媒としての複金属シアン化物化合物(「DMC触媒」)の使用は、工業規模でのアルキレンオキシドのH官能性スター化合物への付加にとって重要である。アルキレンオキシドの適当なスター化合物への(ルイス)酸触媒付加は、次に重要である。

10

【0003】

望ましくない2次的反応は、アルカリ金属水酸化物触媒下においてポリマーのモル質量の増加とともに大幅に増加する。特に、高当量(または低ヒドロキシル価)において反応混合物中において高比率の単官能性ポリエーテル種をもたらす、プロピレンオキシドのアリルアルコールへの異性化はここで言及しなければならない。単官能性ポリエーテル分子は、ポリウレタン系の完全硬化挙動および物理的特性のプロファイルに悪影響を有する。

【0004】

DMC触媒の使用により、アルキレンオキシド、特にプロピレンオキシドのH官能性スター化合物への付加が、上述したプロピレンオキシドのアリルアルコールへの異性化が多く生じることなく、非常に低いヒドロキシル価となることを促進することが可能となる。高活性DMC触媒は、例えばUS-A 5470813、EP-A 700949、EP-A 743093、EP-A 761708、WO-A 97/40086、WO-A 98/16310およびWO-A 00/47649等に記載されており、さらに非常に高い活性を有し、非常に低い触媒濃度(25ppm以下)でポリエーテルポリオールの製造を可能とし、その結果、もはや最終生成物から触媒を除去する必要がない。一般的な例は、EP-A 700949に開示されている高活性DMC触媒であり、これは複金属シアン化物化合物(例えばヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛)および有機錯体形成性配位子(例えばtert-ブタノール)に加えて、500g/モルより大きい数平均モル質量を有するポリエーテルポリオールも含む。

20

【0005】

DMC触媒の1つの特徴は、高濃度のヒドロキシル基に対するその顕著な反応性であり、例えば多量のスター、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ソルビトールまたはスクロース、および反応混合物の極性不純物に起因する。そのとき、反応開始段階中にDMC触媒を重合活性の構造に変換できず、または高濃度のヒドロキシル基および極性不純物を連続して供給することにより、すでに始まっているアルキレンオキシド付加反応が停止することもある。例えば不純物は、水、近接する多数のヒドロキシル基を有する化合物、例えば糖質および糖質由来物等、または例えばアミン等の塩基性基を有する化合物であり得る。近接するカルボニル基、またはヒドロキシル基近傍のカルボニル基を有する物質は、触媒活性に悪影響も有する。それにもかかわらず、高濃度のOH基を有するスター、または触媒毒としてみなされるべき不純物を有するスターをDMC触媒アルキレンオキシド付加反応に使用することを可能にするためには、それぞれヒドロキシル基濃度をより低くするか、触媒毒を無害にしなければならない。この目的のため、塩基触媒によってこれらのスター化合物から第1プレポリマーを調製することができ、次いで後処理後にプレポリマーをDMC触媒作用によって、高モル質量の所望のアルキレンオキシド付加生成物に変換することができる。この工程の不利な点は、プレポリマーにより導入された微量の塩基性触媒によってDMC触媒が失活しないように、塩基触媒作用により得られたプレポリマーを非常に注意深く後処理しなければならないことである。

30

40

【0006】

この不利な点は、WO-A 97/29146に開示されているスターの連続計量添加法によって克服することができる。この場合、重要なスター化合物を最初に反応器に導入せず

50

、アルキレンオキシドに加えて反応中に反応器に連続的に供給する。この方法でプレポリマーを反応のための開始媒体として最初に導入することができ、開始媒体として調製される少量の生成物それ自体を使用することもできる。したがって、更なるアルキレンオキシドの付加に適当なプレポリマーを単独に調製しなければならない第1の必要性は除外される。

【0007】

同じく、ポリエーテルポリオールを、WO-A 98/03571に記載されているような方法によって、後処理を行わずに完全に連続的に調製することができる。この場合、1以上のアルキレンオキシドおよび1以上のスターターに加えて、DMC触媒も、アルコキシル化条件下で反応器または反応系に連続的に供給し、予め選択可能な平均滞留時間の後に生成物を反応器または反応系から連続的に取り出す。

10

【0008】

連続的にスターターを計量添加する方法および完全に連続的にポリエーテルポリオールを調製する方法はいずれも、ブロック構造を有するポリエーテル、特に短い内部ブロックを有するポリエーテルを大変な困難を伴ってのみ調製し得るという不利な点がある：連続的にスターターを計量添加する方法の場合、スターターの計量添加は、均一に分散したブロック長を有する生成物を得るために、第1アルキレンオキシドブロック計量添加の終了前にすでに終了していなければならない。特に53Da~350Daのブロック当量モル質量を有する内部ブロックが所望である場合、再びヒドロキシル基および極性不純物の臨界濃度に達するおそれがあるために、そのとき計量添加抽出物流中のスターターのアルキレンオキシドに対する比率を高めることが必要となるから、これは難しい。かかる場合、触媒はスターター計量添加段階中に徐々に活性を失い、例えば遊離のアルキレンオキシド濃度の上昇の結果として、反応器中の圧力増加によって現れる。完全に連続的にポリエーテルポリオールを製造する方法においては、高価な一連の連続通気を備えた反応器および貯蔵部を、ブロック構造を有する生成物のために設置しなければならない。さらに連続的にスターターを計量添加する方法および完全に連続的な方法はいずれも、高融点のスターター化合物または融点未満で分解するスターター化合物、例えば砂糖、ソルビトールまたはペンタエリスリトール等を長鎖のポリオールに後処理を行わずに変換するのにあまり適さない。かかるスターターは、高価な加熱計量添加部によって、または溶液で計量添加しなければならない。

20

30

【0009】

「当量モル質量」は、活性水素原子を含む物質の全質量を活性水素原子数で割ったものを意味すると理解されるべきである。ヒドロキシル基を含む物質の場合、次の式によって計算される：

$$\text{当量モル質量} = 56100 / \text{ヒドロキシル価} [\text{mg KOH} / \text{g}]$$

ヒドロキシル価は、例えば、DIN 53240の仕様に従って滴定分析により、またはNIRによって分光法により決定することができる。

【0010】

EP-A 0090445には、旧世代のDMC触媒の活性を高めるため、触媒「プロモーター」の添加が特許請求されている。かかる「プロモーター」は、少なくとも2価の金属カチオンおよび金属不含有のアニオン、および/または金属不含有の酸の塩である。「プロモーター」は、単独で触媒/スターター混合物に添加される。アルカリ金属塩の不存在が必須であることが強調されており、これらがDMC触媒の活性を低下させるためである。この背景を考えると、本発明は特に驚くべきことである。

40

【0011】

EP-A 1400281には、高分子不純物の含有量が低いポリエーテルをもたらず塩含有の、特にアルカリ金属ハロゲン化物含有のDMC触媒が特許請求されている。しかし、本発明においては触媒活性が観測されなかったため、塩化カリウム含有のスターターは全く適当でないことが分かっている。

【0012】

50

EP-A 1577334には、連続的にスターターを計量添加するDMC触媒アルキレンオキシド付加過程においてリン酸を用いて好ましく酸性化されたスターターが特許請求され、これによって、比較的短鎖のポリエーテルをDMC触媒によって調製すべき場合、すなわち比較的高いスターター/アルキレンオキシド比率が計量添加段階中に存在する場合、触媒の寿命が長く結果となる。(酸性)塩の添加は言及されていない。本発明によって行われた研究は、リン酸塩含有スターター化合物がDMC触媒の活性化を妨げることを示している。

【0013】

同じくWO-A 99/14258には、連続的にスターターを計量添加するDMC触媒アルキレンオキシド付加過程において酸性化されたスターターが特許請求されている。ここでも、リン酸は特に好ましい酸として強調されている。リン酸塩は言及されていない。

10

【0014】

US-B 6642423には、エチレンオキシド含有内部ブロックを有するポリエーテルを得るための方法が特許請求されている。これらは、グリセロール等の低分子スターター化合物、次にプロピレンオキシドブロックまたはプロピレンオキシドリッチのブロックに対するDMC触媒エチレンオキシド付加によって一段階で直接得ることができる。この方法は、高分子量不純物の生成を抑制するリン酸塩の存在の有利な効果を利用しておらず、グリセロール等の低分子スターター化合物と接触するDMC触媒は非常に高い濃度のみで活性化されるため、さらに非常に費用がかかる。

【0015】

20

EP-A 1528073には、反応器中におけるエチレンオキシド末端ブロックを有する一般的な長鎖ポリオールを2段階製造が特許請求されている。それぞれ先行バッチからもたらされる残留アルカリ度は、スターターおよびDMC触媒の計量添加の前またはその間に、次のバッチのために、エチレンオキシド末端ブロックを有する長鎖ポリオールに溶解可能な塩を生成する酸の添加によって除去される。反応器に残る残存ポリオールは高い当量モル質量を有し、純粋な無機酸塩を溶解することができないため、一般的にアルキルベンゼンスルホン酸だけがこれに相当である。アルキルベンゼンスルホン酸を用いる場合の不利な点は、高いコストであり、それは第1には酸の高い価格が原因であり、第2には酸の比較的に高いモル質量が原因である。さらに、特許請求されている方法は、蒸留/ろ過またはイオン交換等の後処理ステップを常に必要とし、これにより、通常得られる多量の塩が除去される。

30

【0016】

WO-A 2006/094979には、触媒沈殿中に強鉱酸の存在によってシアノ金属酸がインサイチュで調製されるDMC触媒の簡易化された製造方法が特許請求されている。このように調製された触媒は一般的なDMC触媒であり、これのみによって、53Da~350Daのブロック当量モル質量を有する内部ブロックを有する長鎖ブロックコポリエーテルの製造のための後処理を行わないワンポット法は作れない。

【0017】

WO-A 01/53381においては、ルイスまたはブレンステッド酸およびDMC触媒の組合せが用いられ、その結果としてアルキレンオキシド付加反応を開始する際の誘導期が短縮されることが記載されている。特定の酸/酸性塩とDMC触媒との組合せによって得られるポリエーテルの質における相乗効果は達成されていない；むしろ、生成したポリエーテルポリオールの分析データ、特に第1級ヒドロキシル基の高い含有量が、酸触媒またはDMC触媒アルキレンオキシド付加反応が平行して生じていることをただ表している。

40

【0018】

EP-A 1073689には、ルイス酸条件下で100~150mg KOH/gのヒドロキシル価を有するポリオール前駆体を調製し、その次にDMC触媒プロピレンオキシド付加ステップを行うことが特許請求されている。DMCステップ前におけるルイス酸触媒、実質的にはランタニドのペルフルオロアルキルスルホン酸塩の、該前駆体からの分離は行われない。そのため、これは後処理を行わないワンポット法であるが、EP-A 0855417に記載されて

50

いる、ルイス酸触媒が揮発性副生成物を生成する顕著な傾向およびその高いコストが不利な点と分類されなければならない。

【0019】

WO-A 2007/082596には、アルカリまたはアンモニウム塩で修飾された、高い活性によって区別されるDMC触媒の調製が示されている。WO-A 2007/082596に開示される方法によって、低分子スター化合物から分離する後処理を行わない方法を行うことはできない。高分子不純物の生成に関する硫酸塩含有スターの好ましい効果は、WO 2007/082596の教示することによっては達成できない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0020】

【特許文献1】米国特許出願公開第5470819号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第700949号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第743093号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第761708号明細書

【特許文献5】国際公開第97/40086号

【特許文献6】国際公開第98/16310号

【特許文献7】国際公開第00/47649号

【特許文献8】国際公開第97/29146号

【特許文献9】国際公開第98/03571号

20

【特許文献10】欧州特許出願公開第0090445号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第1400281号明細書

【特許文献12】欧州特許出願公開第1577334号明細書

【特許文献13】国際公開第99/14258号

【特許文献14】米国特許第6642423号明細書

【特許文献15】欧州特許出願公開第1528073号明細書

【特許文献16】国際公開第2006/094979号

【特許文献17】国際公開第01/53381号

【特許文献18】欧州特許出願公開第1073689号明細書

【特許文献19】国際公開第2007/082596号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

したがって、高分子不純物を生成する傾向が低いことによって区別されるポリエーテルポリオールの後処理を行わない製造方法を提供することが目的であった。本発明による方法はまた、好ましくは特に親水性の内部ブロックを有するポリエーテルポリオールを達成するのに適当であるはずである。さらに、本発明によるポリエーテルポリオールに基づく軟質ポリウレタンフォームは、従来技術によるフィルター不含のポリエーテルポリオールのみに基づく軟質フォームより高い圧縮強度を有する。

【課題を解決するための手段】

40

【0022】

驚くべきことに、3 mg KOH / g ~ 150 mg KOH / g、好ましくは10 mg KOH / g ~ 60 mg KOH / mg、特に好ましくは20 mg KOH / g ~ 50 mg KOH / gのヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール(1)の製造方法であって、

(i) (i-1) H官能性スター化合物A1.1)を、塩基性触媒の存在下において1以上のアルキレンオキシドA1.2)と反応させ、結果として53 Da ~ 350 Daの当量モル質量を有するアルコキシレートを生じさせ、およびその後

(i-2) 成分A1)を硫酸で中和し、66モル% ~ 100モル%の用いる酸に対して、第1解離ステップだけが粗ポリマーに含まれる触媒の量の中和に効果的となるように、粗アルキレンオキシド付加生成物のアルカリ性重合活性中心の中和を硫酸の添加によって行

50

い、および生成する塩の分離を省略し、結果として成分A)を生じさせ、ならびに(i i)次いで、成分A)を、DMC触媒B2)の存在下において1以上のアルキレンオキシドB1)と反応させる

ことを特徴とする方法によって、前記の目的が達成されることが見出された。

【0023】

本発明はさらに、本発明の方法によって得られ得る、酸性硫酸塩を含むポリエーテルポリオール、ポリウレタンを製造するためのこれらのポリエーテルポリオールの使用、および本発明によるポリエーテルポリオールを含むポリウレタンを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明による方法の1つの実施態様においては、酸性硫酸塩A2)をポリエーテルポリオールA1)に別途添加し、そうして得られ得る成分A)を、次いでステップi i)においてさらに反応させる。A1)の量に対して、95~12,000ppmの量で、好ましくは95~2,400ppmの量で、特に好ましくは95~1,700ppmの量でA2)をA1)に添加する。

【0025】

酸性硫酸塩A2)は、硫酸水素塩A2.1)および硫酸塩A2.2)を意味すると理解すべきであり、A2.1):A2.2)の重量比は50~100:50~0である。

【0026】

硫酸水素塩A2.1)はアルカリ金属(例えばLi、Na、K、Rb、Cs)硫酸水素塩、アルカリ土類金属(例えばBe、Ca、Mg、Sr、Ba)硫酸水素塩、または一般式 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ のアンモニウム硫酸水素塩、ここで、 $R^1R^2R^3$ は、互いに独立してH、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル)、 $C_5\sim C_{20}$ シクロアルキル(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、 $C_6\sim C_{20}$ アリール(例えばフェニル)であってよく、 R^1 、 R^2 および/または R^3 基は、ピペラジニウム、イミダゾリニウム、ピリジニウム、モルホリニウム等の環式アンモニウムイオンを生成するように互いに関連してもよく、ならびに

硫酸塩A2.2)は

アルカリ金属(例えばLi、Na、K、Rb、Cs)硫酸塩、アルカリ土類金属(例えばBe、Ca、Mg、Sr、Ba)硫酸塩、または一般式 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ のアンモニウム硫酸水素塩、ここで、 $R^1R^2R^3$ は、互いに独立してH、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル)、 $C_5\sim C_{20}$ シクロアルキル(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、 $C_6\sim C_{20}$ アリール(例えばフェニル)であってよく、 R^1 、 R^2 および/または R^3 基は、ピペラジニウム、イミダゾリニウム、ピリジニウム、モルホリニウム等の環式アンモニウムイオンを生成するように互いに関連してもよい。

本発明による方法によれば、好ましくはアルカリ金属の硫酸水素塩、さらに特に好ましくは硫酸水素カリウムが硫酸水素塩A2.1)として用いられ、アルカリ金属の硫酸塩、さらに特に好ましくは硫酸カリウムが硫酸塩A2.2)として用いられる。

【0027】

本発明による方法の好ましい実施態様においては、成分A2)は、その工程中において、ポリエーテルポリオールA1)の硫酸を用いた中和によって調製され、成分A)を生成し、およびステップ(i i)において、本発明によるポリエーテルポリオール(1)を調製するために、DMC触媒を用いて、ろ過ステップなしで直接に1以上のアルキレンオキシドB1)と反応させる。したがって、本発明による方法のこの好ましい実施態様においては、以下の工程:

(i-1)成分A1)が53Da~350Daの当量モル質量を得るまで、塩基性触媒の存在下においてH官能性スター化合物A1.1)を1以上のアルキレンオキシドA1.2)と反応させる工程、次いで

10

20

30

40

50

(i - 2) 成分 A 1) を硫酸で中和し、66モル% ~ 100モル%の用いる酸に対して、第1解離ステップだけが粗ポリマーに含まれる触媒の量の中和に効果的となるように、粗アルキレンオキシド付加生成物のアルカリ性重合活性中心の中和を硫酸の添加によって行い、および生成する塩の分離を省略する工程、ならびに

(i - 3) 必要であれば、反応水および酸で導入された微量の水を1 ~ 500ミリバールの絶対圧および20 ~ 200、好ましくは80 ~ 180の温度で除去する工程によって成分 A 1) は調製される。

【0028】

本発明による方法を以下で詳細に記載する：

ステップ (i)、ステップ (i - 1) ~ (i - 3) :

(i - 1)

本発明による方法の1つの実施態様においては、ステップ (i - 1) においてH官能性スターター化合物 (成分 A 1 . 1) をまず反応器に導入し、塩基性触媒をそこに添加し、その混合物を1以上のアルキレンオキシド A 1 . 2) と反応させる。

【0029】

アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属およびアルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属およびアルカリ土類金属カルボン酸塩またはアルカリ土類金属水酸化物を塩基性触媒として用いることができる。アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb、Csからなる群から選択され、アルカリ土類金属は、Be、Ca、Mg、Sr、Baからなる群から選択される。

【0030】

同じく、例えばアミン等の有機塩基性触媒を用いることができる。これらは、脂肪族アミンまたはアルカノールアミン、例えばN,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、N-メチルジエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,4-ジメチルピペラジンまたはN-メチルモルホリンを含む。また芳香族アミン、例えばイミダゾールおよびアルキル置換イミダゾール由来物、N,N-ジメチルアニリン、4-(N,N-ジメチル)アミノピリジンおよび4-ビニルピリジンまたはビニルイミダゾールおよびジビニルベンゼンの部分架橋コポリマーを同じく効果的に用いることができる。適当なアミンの包括的概観は、M. Ionescuらによって、Advances in Urethanes Science and Technology、1998年、第14号、第151~218頁に開示されている。好ましいアミン触媒は、第3級脂肪族アミンまたはアルカノールアミンおよびイミダゾールおよび上述したイミダゾールまたはピリジン由来物である。かかるアミン触媒は、得られる生成物 A 1) の量に対して、200ppm ~ 10,000ppmの濃度で用いることができる；好ましくは、濃度範囲は200ppm ~ 5,000ppmである。好ましい無機塩基性触媒はアルカリ金属水酸化物であり、水酸化カリウムがさらに特に好ましい。かかるアルカリ金属含有触媒は、水溶液または固体として、H官能性スターター化合物に供給することができる。無機塩基性触媒を用いる場合、得られる生成物 A 1) の量に対する触媒濃度は40ppm ~ 5,000ppm、好ましくは40ppm ~ 1,000ppm、特に好ましくは40ppm ~ 700ppmである。溶液の水および/または活性水素原子の触媒との反応で放出される水を、1以上のアルキレンオキシドの計量添加開始前に、絶対圧1 ~ 500ミリバールでの減圧下、20 ~ 200、好ましくは80 ~ 180の温度で除去することができる。

【0031】

0.05 ~ 50当量%のアルコキシレート含有量を有するH官能性スターター化合物の既製のアルキレンオキシド付加生成物は、「ポリマーアルコキシレート」と呼ばれ、塩基性触媒として使用してもよい。この触媒のアルコキシレート含有量は、この触媒のアルキレンオキシド付加生成物に元々存在した全ての活性水素原子に対する、塩基、通常はアルカリ金属水酸化物による脱プロトン化によって除去された活性水素原子の比率を意味する

10

20

30

40

50

と理解されるべきである。用いるポリマーアルコキシレート量は、先のセクションに記載したように、生成物 A 1) の量にとって望ましい触媒濃度に当然依存する。

【0032】

H官能性スターター化合物は、ただ「活性水素」とも呼ばれる場合があるツェレピチノフ活性水素原子を少なくとも1つ含むその化合物である。N、O、またはSに結合した水素は、ツェレピチノフによって発見された方法に従ってヨウ化メチルマグネシウムとの反応によってメタンを生じる場合、ツェレピチノフ活性水素と呼ばれる。ツェレピチノフ活性水素を有する一般的な例は、官能基としてカルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、イミノまたはチオール基を含む化合物である。適当なH官能性スターター化合物は、大部分は1~35、好ましくは1~8の官能価を有する。それらのモル質量は17g/モル~1,200g/モルである。好ましく用いるヒドロキシ官能性スターターに加えて、アミノ官能性スターターを用いてもよい。ヒドロキシ官能性スターター化合物は、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールおよび高級脂肪族モノオール、特に脂肪アルコール、フェノール、アルキル置換フェノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ヒドロキノ、ピロカテコール、レゾルシノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ならびにホルムアルデヒドおよびフェノールまたはウレアのメチロール基含有縮合物が挙げられる。水素化デンプン加水分解生成物に基づく多官能性スターター化合物を用いることもできる。これは、例えばEP-A 1525244に記載されている。適当なアミノ基含有のH官能性スターター化合物は、例えばアンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、トルイジン異性体、ジアミノトルエン異性体、ジアミノジフェニルメタン異性体、およびジアミノジフェニルメタンを与えるアニリンのホルムアルデヒドとの縮合で生成される多核生成物、さらにホルムアルデヒドおよびメラミンのメチロール基含有縮合物、ならびにマンニヒ塩基が挙げられる。さらに、環状カルボン酸無水物およびポリオールからの開環生成物をスターター化合物として用いてもよい。例えば、一方としてフタル酸無水物、コハク酸無水物またはマレイン酸無水物、およびもう一方としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはソルビトールからの開環生成物が挙げられる。さらに、単官能性または多官能性カルボン酸をスターター化合物として直接用いることもできる。

【0033】

さらに、前記のスターター化合物の既製のアルキレンオキシド付加生成物、すなわち160~1,000mg KOH/g、好ましくは250~1,000mg KOH/gのヒドロキシル価を好ましく有するポリエーテルポリオールを工程に加えることもできる。本発明による方法におけるポリエーテルエステル調製の目的で、共スターターとして6~800mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価を好ましく有するポリエステルポリオールを用いることもできる。これに適当なポリエステルポリオールは例えば、2~12個の炭素原子を有する有機ジカルボン酸および2~12個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を有する多価アルコール、好ましくはジオールから既知の方法によって調製することができる。

【0034】

さらに、H官能性スターター物質として、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルカーボネートポリオールまたはポリエーテルカーボネートポリオール、好ましくはポリカーボネートジオール、ポリエステルカーボネートジオールまたはポリエーテルカーボネー

10

20

30

40

50

トジオールを共スターターとして用いてもよく、好ましくはそれぞれ6～800 mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価を有する。これらは例えば、ホスゲン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはジフェニルカーボネートと2官能性もしくは多官能性アルコールまたはポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとの反応によって調製される。

【0035】

本発明による方法においては、好ましくはアミノ基不含およびヒドロキシル基含有のH官能性スターター化合物は、活性水素に対するサポートとして機能し、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールおよび高級脂肪族モノオール、特に脂肪アルコール、フェノール、アルキル置換フェノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,12-ドデカンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、ヒドロキノン、ピロカテコール、レゾルシノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、メチロール基含有のホルムアルデヒドおよびフェノールの縮合物、ならびに水素化デンプン加水分解生成物である。異なるH官能性スターター化合物の混合物を用いることもできる。

【0036】

ステップ(i-1)において、塩基性触媒と一緒に最初に反応器に導入するH官能性スターター化合物A1.1)を、1以上のアルキレンオキシドA1.2)と不活性ガス雰囲気下、80～180、好ましくは100～170の温度で反応させ、用いる反応器系の安全な圧力限界を超えないように、アルキレンオキシドを通常の方法で連続的に反応器に供給する。特にエチレンオキシド含有のアルキレンオキシド混合物または純粋なエチレンオキシドを計量添加する場合は、開始および計量添加段階中に十分な不活性ガスの分圧が反応器中において保たれるように注意すべきである。これは、例えば希ガスまたは窒素によって設定する。反応温度は、アルキレンオキシド計量添加段階中に前記の限界内で当然に変えられる：最初はアルコキシレート反応性H官能性スターター化合物、例えばスクロース等に対して低反応温度で、およびスターター変換が十分となるまでより高い反応温度に切り替えないことが有利である。アルキレンオキシドは、様々な方法で反応器に供給することができる：気相への計量添加または液相への直接計量添加が可能であり、例えば完全混合領域において反応器底の近傍に配置する浸漬管またはディストリビュータ環によって行う。液相への計量添加の場合、計量添加部は自動流出型となるように設計すべきであり、例えばディストリビュータ環の下面に計量添加孔を作製する。一般的に、反応媒体の計量添加部への逆流を、設備関係計量器によって、例えば逆止め弁の設置によって、防止すべきである。アルキレンオキシド混合物を計量添加する場合、それぞれのアルキレンオキシドを、別々にまたは混合物として反応器に供給することができる。アルキレンオキシドの予混合は、例えば一般的な計量添加部に設置される混合部によって行うことができる(「インライン混合」)。アルキレンオキシドを個々にまたは予混合により、例えば熱交換器により導かれた強制循環回路へポンプ圧側で計量添加することが有用であることも見出されている。そのとき、高せん断混合部をアルキレンオキシド/反応媒体流において一体化させることは、反応媒体との完全な混合に有利である。発熱アルキレンオキシド付加反応の温度は、冷却により所望のレベルに保たれる。発熱反応の重合反応器の設計に関する従来技術においては(例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第B4巻、第167頁以降、第5版、1992年)、かかる冷却は一般的に反応器壁(例えば2段ジャケット、ハーフパイプコイル)を通じて行われ、また反応器の内側および/または強制循環回路の外側に設置される更なる熱交換表面、例えば冷却コイル、冷却カートリッジ、プレート型熱交換器、シェルアンドチューブ熱交換器または混合熱交換器において行われる。計量添加段階の開始においても、すなわち低い充填面でも効果的に冷却が行われるように、これらは設計されるべきである。

10

20

30

40

50

【0037】

一般に、商業的に利用可能な攪拌部材の設計および使用によって、反応器内容物の完全混合は全反応段階において確保されるべきであり、この場合、特に1段階または多段階で配置される攪拌機または十分な高さにわたって大きな表面領域を通して機能する攪拌機種が適当である（例えばHandbuch Apparate ; Vulkan-Verlag Essen、第1版（1990年）、第188～208頁参照）。厳密に言うと、この場合に特に適切であるのは、反応器の全内容物にわたって平均して導入される混合エネルギーであり、一般に0.2～5W/lの範囲にあり、攪拌部材自体の近傍において、および必要であれば低い充填面において相応する高い局地的な性能を提供する。最適な攪拌作用を達成するために、フロースポイラー（例えば平面状またはチューブ状フロースポイラー）および冷却コイル（または冷却カートリッジ）の組合せが、従来技術によれば反応器に配置されることもあり、これらは容器底にわたって広がっていることもある。混合部の攪拌力は、臨界反応相で特に高いエネルギー投入を保証するために、計量添加中の充填面に応じて変えることもできる。例えば、反応開始に存在し得る固体含有分散体を特に完全に混合することは有利であり、例えばスクロースを用いる場合は、さらに有利であり得る。さらに、特に固体のH官能性スター化合物を用いる場合、反応混合物中における固体の十分な分散を保証することは、攪拌部を選択することによって確保しなければならない。好ましくは、底ざらえ攪拌段階および懸濁に特に適当な攪拌部材がこの場合に用いられる。さらに攪拌機配置により、反応生成物の発泡化の減少がもたらされるべきである。反応混合物の発泡化は例えば、残余アルキレンオキシドを1～500ミリバールの範囲の絶対圧での減圧下でさらに除去する場合、計量添加および後反応段階の終了後に見られる。液体表面の連続完全混合をもたらす攪拌部材は、かかる場合に適当であることが見出されている。必要に応じて、攪拌シャフトはベースベアリング、必要であればさらに支持ベアリングを容器内に有する。かかる場合、攪拌シャフトは上または下から（シャフトの中心または偏心配置で）駆動させてよい。

10

20

【0038】

または、熱交換器を通じて導かれる強制循環回路のみによって必要とされる完全混合を達成することもでき、または攪拌部に加えて、更なる混合部材として前記の回路を操作することもでき、反応器内容物が必要に応じて循環される（一般的に1時間あたり1～50回）。

30

【0039】

非常に多種多様な種類の反応器が本発明による方法を行うのに適当である。好ましくは、高さの直径に対する比率が1：1～10：1である円筒形容器が用いる。例えば、球状、皿状、平面状または円錐状の底を反応器底として用いてもよい。

【0040】

残余アルキレンオキシドが反応を終える後反応段階を、ステップ(i-1)におけるアルキレンオキシド計量添加段階の後に行ってよい。反応器中において更なる圧力低下を検出できない時に、この後反応段階の終了に達する。反応段階後に微量の未反応のエポキシドを、必要であれば1～500ミリバールの絶対圧での減圧下で、除去することができる。アルカリ性アルキレンオキシド付加生成物は、水で加水分解することができる。しかし、この加水分解ステップは、本発明による方法を行うために必須ではない。この場合、水の量は、アルカリ性アルキレンオキシド付加生成物の量に対して15重量%以下である。

40

【0041】

(i-2)

必要に応じて加水分解された、ステップ(i-1)からの粗アルキレンオキシド付加生成物A1)のアルカリ性重合活性中心の中和を、66モル%～100モル%の用いる酸に対して、第1解離ステップだけが粗ポリマーに含まれる触媒の量の中和に効果的となるように、本発明に従ってステップ(i-2)において硫酸の添加によって行う。これは、例えば塩基性触媒の中和に必要となるより少なくとも50%多い硫酸を用いる場合に達成することができる。硫酸の第2解離ステップは十分なpKaも有するため、例えば、水酸化

50

ナトリウム、水酸化カリウムおよび/または水酸化セシウムの群から選択された中和される触媒 1 モルあたり 0.75 ~ 1 モルの硫酸が本発明による方法において用いられる。温度は、加水分解および中和の場合、広い範囲内で変えることができる；この場合、中和容器の材料の耐腐食性により、またはポリオール構造により、限界を設定することができる。加水分解反応性基、例えばエステル基等が生成物中に存在する場合、中和は例えば、室温で行ってよい。かかる場合、先の独立の加水分解ステップを省略することも望ましい。本発明による方法によれば、生成した塩の分離を省略する。

【0042】

(i-3)

一旦中和を行った後、必要に応じて、希酸の添加によって導入された微量の水、または加水分解の過剰の水を、ステップ(i-3)において1~500ミリバールの絶対圧での減圧下で除去することができる。必要であれば、中和中または後に劣化防止剤または酸化防止剤をそうして得た成分A)に添加することができる。さらなる後処理ステップ、例えば過等は必要でない。成分A)は53Da~350Daの当量モル質量を有する。

【0043】

ステップ(ii)

本発明による方法の1つの実施態様においては、ステップ(ii)において、DMC触媒をステップ(i-1)~(i-3)から得た成分A)に添加し、3mg KOH/g~150mg KOH/g、好ましくは10mg KOH/g~60mg KOH/g、特に好ましくは20mg KOH/g~50mg KOH/gのヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール(1)を得るまで、混合物を1以上のアルキレンオキシドB1)と反応させる。また、さらに少量(1~500ppm)の他の有機酸または無機酸を、例えばWO 99/14258に記載されているように、DMC触媒の添加前に成分A)に添加してよい。ステップ(ii)における、DMC触媒を用いた成分A)と1以上のアルキレンオキシドB1)との反応は原理上、ステップ(i-1)~(i-3)における成分A)の調製と同一の反応器中において行ってよい。DMC触媒濃度は、最終生成物(1)の量に対して計算すると、10~1,000ppmの範囲にある。

【0044】

DMC触媒B2)は原理上、従来技術から知られている(例えばUS-A 3404109、US-A 3829505、US-A 3941849およびUS-A 5158922参照)。例えばUS-A 5470813、EP-A 700949、EP-A 743093、EP-A 761708、WO 97/40086、WO 98/16310およびWO 00/47649に記載されているDMC触媒は、エポキシドの重合において非常に高い活性を有し、非常に低い触媒濃度(25ppm以下)でポリエーテルポリオールの調製が可能となり、その結果、一般に触媒を最終生成物から分離することはもはや必要でない。一般的な例は、EP-A 700949に記載されている高活性DMC触媒であり、複金属シアン化物化合物(例えばヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛)および有機錯体形成性配位子(例えばtert-ブタノール)に加えて、500g/モルより大きい数平均モル質量を有するポリエーテルポリオールも含む。

【0045】

EP出願番号第10163170.3に開示されているアルカリ性DMC触媒を用いることもできる。

【0046】

複金属シアン化物化合物の調製に適当なシアン化物不含の金属塩は、好ましくは一般式(I)



〔式中、Mは金属カチオン Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} および Cu^{2+} から選択される；

好ましくは、Mは Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} または Ni^{2+} であり、

Xは、1以上の(すなわち異なる)アニオン、好ましくはハロゲン化物イオン(すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)、水酸化物イオン、硫

10

20

30

40

50

酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンおよび硝酸イオンからなる群から選択されるアニオンである；

X = 硫酸イオン、炭酸イオンまたはシュウ酸イオンの場合、nは1であり、および
X = ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオンまたは硝酸イオンの場合、nは2である）
を有し、

または適当なシアン化物不含の金属塩は一般式（I I）



〔式中、Mは金属カチオン Fe^{3+} 、 Al^{3+} および Cr^{3+} から選択され、
Xは1以上の（すなわち異なる）アニオン、好ましくはハロゲン化物イオン（すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンおよび硝酸イオンからなる群から選択されるアニオンである；

X = 硫酸イオン、炭酸イオンまたはシュウ酸イオンの場合、rは2であり、および
X = ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオンまたは硝酸イオンの場合、
rは1である）

を有し、

または適当なシアン化物不含の金属塩は一般式（I I I）



〔式中、Mは金属カチオン Mo^{4+} 、 V^{4+} および W^{4+} から選択され、
Xは1以上の（すなわち異なる）アニオン、好ましくはハロゲン化物イオン（すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンおよび硝酸イオンからなる群から選択されるアニオンである；

X = 硫酸イオン、炭酸イオンまたはシュウ酸イオンの場合、sは2であり、
X = ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオンまたは硝酸イオンの場合、
sは4である）

を有し、

または適当なシアン化物不含の金属塩は一般式（I V）



〔式中、Mは金属カチオン Mo^{6+} および W^{6+} から選択され、
Xは1以上の（すなわち異なる）アニオン、好ましくはハロゲン化物イオン（すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンおよび硝酸イオンからなる群から選択されるアニオンである；

X = 硫酸イオン、炭酸イオンまたはシュウ酸イオンの場合、tは3であり、
X = ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオンまたは硝酸イオンの場合、
tは6である）

を有する。

【0047】

適当なシアン化物不含の金属塩の例は、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、酢酸亜鉛、アセチルアセトン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸鉄（I I）、臭化鉄（I I）、塩化鉄（I I）、塩化コバルト（I I）、チオシアン酸コバルト（I I）、塩化ニッケル

10

20

30

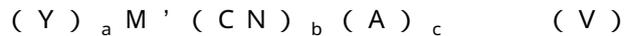
40

50

(I I) および硝酸ニッケル (I I) である。異なる金属塩の混合物を用いることもできる。

【 0 0 4 8 】

複金属シアン化物化合物の調製に適当な金属シアン化物塩は、好ましくは、一般式 (V)



〔式中、M' は、Fe (I I)、Fe (I I I)、Co (I I)、Co (I I I)、Cr (I I)、Cr (I I I)、Mn (I I)、Mn (I I I)、Ir (I I I)、Ni (I I)、Rh (I I I)、Ru (I I)、V (I V) および V (V) からなる群から選択される 1 以上の金属カチオンである；好ましくは、M' は、Co (I I)、Co (I I I)、Fe (I I)、Fe (I I I)、Cr (I I I)、Ir (I I I) および Ni (I I) からなる群から選択される 1 以上の金属カチオンであり、

Y は、アルカリ金属 (すなわち Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺) およびアルカリ土類金属 (すなわち Be²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺) からなる群から選択される 1 以上の金属カチオンであり、

A は、ハロゲン化物イオン (すなわちフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン)、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、シュウ酸イオンまたは硝酸イオンからなる群から選択される 1 以上のアニオンであり、

a、b および c は整数であり、a、b および c の価数は金属シアン化塩が電気的中性であるように選択される；a は好ましくは 1、2、3 または 4；b は好ましくは 4、5 または 6；c は好ましくは価数 0 を有する〕

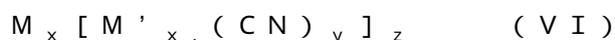
を有する。

【 0 0 4 9 】

適当な金属シアン化物塩は、例えば、ヘキサシアノコバルト (I I I) 酸カリウム、ヘキサシアノ鉄 (I I) 酸カリウム、ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸カリウム、ヘキサシアノコバルト (I I I) 酸カルシウムおよびヘキサシアノコバルト (I I I) 酸リチウムが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

本発明による D M C 触媒に含まれる好ましい複金属シアン化物化合物は、一般式 (V I)



〔式中、M は式 (I) ~ (I V) で定まり、

M' は式 (V) で定まり、

x、x'、y および z は整数であり、複金属シアン化物化合物が電気的中性であるように選択される〕

の化合物である。

好ましくは、x = 3、x' = 1、y = 6 および z = 2、

M = Zn (I I)、Fe (I I)、Co (I I) または Ni (I I) および

M' = Co (I I I)、Fe (I I I)、Cr (I I I) または Ir (I I I) である。

【 0 0 5 1 】

適当な複金属ハロゲン化物化合物は、例えば、ヘキサシアノコバルト (I I I) 酸亜鉛、ヘキサシアノイリジウム (I I I) 酸亜鉛、ヘキサシアノ鉄 (I I I) 酸亜鉛およびヘキサシアノコバルト (I I I) 酸コバルト (I I) が挙げられる。適当な複金属シアン化物化合物の更なる例は、例えば US 5 1 5 8 9 2 2 (第 8 欄、第 2 9 ~ 6 6 行) から推測される。ヘキサシアノコバルト (I I I) 酸亜鉛が特に好ましく用いられる。

【 0 0 5 2 】

D M C 触媒の調製中に添加される有機錯体形成性配位子は、例えば US-A 5158922 (特に第 6 欄、第 9 ~ 6 5 行参照)、US-A 3404109、US-A 3829505、US-A 3941849、EP-A 700949、EP-A 761708、JP-A 4145123、US-A 5470813、EP-A 743093 および WO-A 97/40086) に開

10

20

30

40

50

示されている。例えば酸素、窒素、リンまたは硫黄等のヘテロ原子を有する水溶性有機化合物は、複金属シアン化物化合物と錯体を形成することができ、有機錯体形成性配位子として用いられる。好ましい有機錯体形成性配位子は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、ウレア、ニトリル、スルフィドおよびその混合物である。特に好ましい有機錯体形成性配位子は、脂肪族エーテル（例えばジメトキシエタン）、水溶性脂肪族アルコール（エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、2-メチル-3-ブタン-2-オールおよび2-メチル-3-ブチン-2-オール）、脂肪族または脂環式エーテル基および脂肪族ヒドロキシル基（例えばエチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび3-メチル-3-オキセタンメタノール）の両方を含む化合物である。非常に好ましい有機錯体形成性配位子は、ジメトキシエタン、*tert*-ブタノール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルおよび3-メチル-3-オキセタンメタノールからなる群の1以上の化合物から選択される。

【0053】

必要に応じて、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアルキレングリコールソルビタンエステル、ポリアルキレングリコールグリシジルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリ(アクリルアミド-*co*-アクリル酸)、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸-*co*-マレイン酸)、ポリアクリロニトリル、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ(N-ビニルピロリドン-*co*-アクリル酸)、ポリビニルメチルケトン、ポリ(4-ビニルフェノール)、ポリ(アクリル酸-*co*-スチレン)、オキサゾリンポリマー、ポリアルキレンイミド、マレイン酸およびマレイン酸無水物共重合体、ヒドロキシエチルセルロースおよびポリアセタールの化合物種、またはグリシジルエーテル、グリコシド、多価アルコールのカルボン酸エステル、胆汁酸もしくはそれらの塩、エステルもしくはアミド、シクロデキストリン、リン化合物、 β -不飽和カルボン酸エステルもしくはイオン界面活性もしくは接合面活性化化合物の化合物類からの1以上の錯体形成性成分が本発明によるDMC触媒の調製に用いられる。

【0054】

好ましくは、本発明によるDMC触媒の調製においては、第1ステップにおいて、金属シアン化物塩に対して化学量論上過剰（少なくとも50モル%）に用いた金属塩（例えば塩化亜鉛）（すなわち少なくともシアン化物不含の金属塩対金属シアン化物塩のモル比が2.25対1.00）および金属シアン化物塩（例えばヘキサシアノコバルト酸カリウム）の水溶液を有機錯体形成性配位子（例えば*tert*-ブタノール）の存在下において反応させ、その結果、複金属シアン化物化合物（例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛）、水、過剰のシアン化物不含の金属塩および有機錯体形成性配位子を含む懸濁液が形成される。この場合、有機錯体形成性配位子は、シアン化物不含の金属塩および/もしくは金属シアン化物塩の水溶液中に存在してよく、または複金属シアン化物化合物の沈殿後に得た懸濁液に直接添加する。シアン化物不含の金属塩および金属シアン化物塩の水溶液ならびに有機錯体形成性配位子を強く攪拌して混合することが有利であると見出されている。必要に応じて、第1ステップにおいて形成した懸濁液を次いで、更なる錯体形成性成分で処理する。この場合、錯体形成性成分は好ましくは、水および有機錯体形成性配位子を有する混合物中において用いる。第1ステップ（すなわち懸濁液の生成）を行う好ましい方法は、混合ノズルを用いて、特に好ましくはWO-A 01/39883に記載されているような噴出分散器を用いて行う。

【0055】

第2ステップにおいては、固体（すなわち本発明による触媒の前駆体）の懸濁液からの分離を、既知の技術、例えば遠心分離またはろ過によって行う。

10

20

30

40

50

【0056】

触媒の調製の好ましい実施態様の別例においては、第3工程ステップにおいて、分離した固体を次いで有機錯体形成性配位子の水溶液で洗浄する（例えば再懸濁し、次いでろ過または遠心分離による新たな分離により）。この方法においては、例えば塩化カリウム等の水溶性副生成物を本発明による触媒から除去することができる。好ましくは、洗浄水溶液中の有機錯体形成性配位子の量は、全溶液に対して40～80重量%である。

【0057】

必要に応じて、第3ステップにおいて、全溶液に対して好ましくは0.5～5重量%の範囲の更なる錯体形成性成分を洗浄水溶液に添加する。

【0058】

さらに、分離した固体を1回以上洗浄することが有利である。このために、例えば第1洗浄操作を繰り返すことができる。しかし、更なる洗浄操作のために、非水溶液、例えば有機錯体形成性配位子および更なる錯体形成性成分の混合物を用いることが好ましい。

【0059】

分離し、任意に洗浄した固体を、必要であれば粉状化後に、一般に20～100の温度下および一般に0.1ミリバール～標準圧（1013ミリバール）の圧力下で次いで乾燥する。

【0060】

ろ過、ろ過ケーキ洗浄および乾燥によって、本発明によるDMC触媒を懸濁液から分離する好ましい方法は、WO-A 01/80994に記載されている。

【0061】

DMC触媒反応ステップ(i i)は一般に、ステップ(i-1)～(i-3)において塩基性触媒を用いて行った成分A)の調製と同じ方法に関連する原理に従って行うことができる。DMC触媒反応ステップ(i i)の方法に関する特徴の一部を以下に説明する。

【0062】

1つの実施態様においては、DMC触媒を成分A)に添加する。60～160、好ましくは100～140、さらに特に好ましくは120～140の温度に加熱後、好ましい別の方法において反応器内容物を、攪拌しながら、好ましくは10～60分間の期間にわたって不活性ガスでストリップングする。不活性ガスでストリップングする際に、不活性ガスを液相に導入し、同時に5～500ミリバールの絶対圧で減圧して、揮発性成分を除去する。最初に導入した成分A)の量に対して、一般に5～20重量%のアルキレンオキシドの計量添加後、DMC触媒が活性化される。60～160、好ましくは100～140、さらに特に好ましくは120～140の温度への反応器内容物の加熱前、加熱中または加熱後に1以上のアルキレンオキシドの添加を行ってよい；好ましくはストリップング後にそれを行う。触媒の活性化は反応器の圧力降下が促進されることによって現れるが、これはアルキレンオキシドの変換の開始を示している。そのとき、アルキレンオキシドまたはアルキレンオキシド混合物の所望の量を、20～200の反応温度で反応混合物に連続的に供給できるが、好ましくは50～160の反応温度を選択する。多くの場合、触媒の活性化はただでさえ大変速く起こるために、触媒の活性化のために別個の量のアルキレンオキシドの計量添加を省くことができ、アルキレンオキシドまたは複数のアルキレンオキシドの連続計量添加を直接に開始することができる。また、DMC触媒反応ステップにおいて、アルキレンオキシド計量添加段階中の反応温度を前記の限界内で変えることができる。同じく、1以上のアルキレンオキシドを、DMC触媒反応ステップにおいて様々な方法で反応器に供給することができる：気相への計量添加または液相への直接計量添加が可能であり、例えば完全な混合領域において反応器底の近傍に配置される浸漬管またはディストリビュータ環によって行われる。DMC触媒工程の場合、液相への計量添加が好ましい例である。

【0063】

アルキレンオキシドの計量添加が終了した後、圧力のモニターにより未反応のアルキレンオキシド濃度の減少を定量することができる後反応段階を行ってよい。必要であれば、

10

20

30

40

50

後反応段階の終了後の反応混合物は、少量の未反応アルキレンオキシドを、例えば1～500ミリバールの絶対圧での減圧下、またはストリッピングによって、完全に除去することができる。例えば(残余)アルキレンオキシド等の揮発性成分を、不活性ガスまたは水蒸気を液相に導入し、同時に減圧することによって(例えば5～500ミリバールの絶対圧下で不活性ガスを通入することで)、ストリッピングによって除去する。例えば未反応アルキレンオキシド等の揮発性成分の除去を、減圧またはストリッピングのいずれかによって、20～200、好ましくは50～160の温度で行い、および好ましくは攪拌しながら行う。かかるストリッピング操作はまた、ストリッピングカラムと呼ばれるもので行ってもよく、この場合不活性ガス流または水蒸気流を生成物流と逆に導く。一定の圧力に達した後、または揮発性成分を減圧によりおよび/もしくはストリッピングにより除去した後、生成物を反応器から取り出すことができる。

10

【0064】

本発明による方法の更なる実施態様においては、ステップ(i i)において、スターターポリオールおよびDMC触媒B2)を最初に反応器系に導入し、1以上のアルキレンオキシドB1)と一緒に成分A)を連続的に供給する。アルキレンオキシド付加生成物、例えばポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルカーボネートポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール等は、それぞれ例えば3～1,000mg KOH/g、好ましくは3～300mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価、部分量の成分A)、および/または本発明による最終生成物(1)を有しており、予め別途調製され、これらはステップ(i i)においてスターターポリオールとして適当である。好ましくは、部分量の成分A)または本発明による最終生成物(1)を、予め別途調製し、ステップ(i i)においてスターターポリオールとして用いる。特に好ましくは、本発明による最終生成物(1)を、予め別途調製し、ステップ(i i)においてスターターポリオールとして用いる。

20

【0065】

成分Aの計量添加が終わった時点でアルキレンオキシドの組成を変える場合、マルチブロック構造を有するポリエーテルポリオールをこの工程で調製することもできる。しかし、成分A)の計量添加およびアルキレンオキシド計量添加の終了を同時にすることもできる。試薬を計量添加した後に、アルキレンオキシドの消費を一般に圧力の測定によって計量することができる後反応段階が続いてよい。一定の圧力に達した時点で、必要であれば、上述したように、未反応のアルキレンオキシドを除去するため、減圧後またはストリッピングによって、生成物を取り出すことができる。

30

【0066】

ステップ(i i)において、最初に全量の成分A)およびDMC触媒を導入し、1以上のH官能性スターター化合物、特に、例えば9.0～350Da、好ましくは30.0～350Daの範囲の当量モル質量を有するH官能性スターター化合物を1以上のアルキレンオキシドB1)と一緒に連続的に供給することもできる。

【0067】

本発明による方法の更なる実施態様においては、反応生成物(1)を反応器から連続して取り出す。この工程においては、ステップ(i i)において、スターターポリオールおよび部分量のDMC触媒B2)を最初に反応器系に導入し、成分A)を1以上のアルキレンオキシドB1)およびDMC触媒B2)と一緒に連続して供給し、反応生成物(1)を反応器から連続して取り出す。アルキレンオキシド付加生成物、例えばポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルカーボネートポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール等は、例えば3～1000mg KOH/g、好ましくは3～300mg KOH/gの範囲のヒドロキシル価、部分量の成分A)、および/または本発明による最終生成物(1)を有し、予め別途調製され、これらはステップ(i i)においてスターターポリオールとして適当である。好ましくは、部分量の成分A)または本発明による最終生成物(1)は、予め別途調製し、ステップ(i i)においてスターターポリオールとして用いる。特に好ましくは、本発明による最終生成物(1)を予め別途調製し

40

50

、ステップ (i i) においてスターターポリオールとして用いる。

【 0 0 6 8 】

この場合、例えば一連の反応器または管型反応器において、連続的な後反応ステップが続いてもよい。揮発性成分を、上述したように、減圧および/またはストリッピングによって除去することができる。

【 0 0 6 9 】

D M C 錯体触媒を用いたアルキレンオキシド付加方法によるポリエーテルの様々な製造方法の別例は、例えばWO-A 97/29146およびWO-A 98/03571に記載されている。

【 0 0 7 0 】

好ましくは、D M C 触媒は最終生成物に残存するが、例えば吸着剤によって処理し、分離することもできる。D M C 触媒の分離のための方法は、例えばUS-A 4987271、DE-A 313 2258、EP-A 406440、US-A 5391722、US-A 5099075、US-A 4721818、US-A 4877906およびE P-A 385619に記載されている。

10

【 0 0 7 1 】

本発明による方法のため、2 ~ 2 4 個の炭素原子を有するアルキレンオキシド (エポキシド) を、成分 A 1) を得るための塩基触媒アルキレンオキシド付加ステップ (i - 1) 、およびD M C 触媒アルキレンオキシド付加ステップ (i i) のいずれに対して用いてよい。2 ~ 2 4 個の炭素原子を有するアルキレンオキシドは例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1 - ブテンオキシド、2 , 3 - ブテンオキシド、2 - メチル - 1 , 2 - プロペンオキシド (イソブテンオキシド) 、1 - ペンテンオキシド、2 , 3 - ペンテン
20
オキシド、2 - メチル - 1 , 2 - ブテンオキシド、3 - メチル - 1 , 2 - ブテンオキシド、1 - ヘキセンオキシド、2 , 3 - ヘキセンオキシド、3 , 4 - ヘキセンオキシド、2 - メチル - 1 , 2 - ペンテンオキシド、4 - メチル - 1 , 2 - ペンテンオキシド、2 - エチル - 1 , 2 - ブテンオキシド、1 - ヘプテンオキシド、1 - オクテンオキシド、1 - ノネンオキシド、1 - デセンオキシド、1 - ウンデセンオキシド、1 - ドデセンオキシド、4 -
30
メチル - 1 , 2 - ペンテンオキシド、ブタジエンモノオキシド、イソブレンモノオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、スチレンオキシド、メチルスチレンオキシド、ピネンオキシド、モノグリセリド、ジグリセリドおよびトリグリセリドとしてのモノ - またはポリ - エポキシ
化脂肪、エポキシ化脂肪酸、エポキシ化脂肪酸の C ₁ ~ C ₂₄ - エステル、エピクロロヒ
ドリン、グリシドール、およびグリシドールの誘導体、例えばメチルグリシジルエーテル、
エチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジ
ルエーテル、グリシジルメタクリレート等ならびにエポキシド官能性アルキルオキシシラ
ン、例えば3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシ
プロピルトリエトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリプロポキシシラン、3 -
グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルエチ
ルジエトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン等から
なる群から選択される1以上の化合物である。

20

30

【 0 0 7 2 】

好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、好ましくは少なくとも10%エチレンオキシド、さらに特に好ましくは純粋なエチレンオキシドが、アルキレンオキシドA 1 . 2) として、ポリエーテルポリオールA 1) の調製のために用いられる。

40

【 0 0 7 3 】

好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを、ステップ (i i) においてアルキレンオキシドB 1) として用いる。

【 0 0 7 4 】

本発明の方法によれば、アルキレンオキシド混合物の組成を、塩基触媒アルキレンオキシド付加ステップ (i - 1) ~ (i - 3) からD M C 触媒アルキレンオキシド付加ステップ (i i) への変化によって、同様に変えることが好ましい。異なるアルキレンオキシド

50

をDMC触媒アルキレンオキシド付加ステップ(i i)中に用いる場合、これらを再度混合物としてまたは連続的にいずれかで計量添加してよい。後者の計量添加方法の場合、DMC触媒下でさらに成長するポリエーテル鎖は、より複雑なブロック構造を得る。スターター/成分A)連続計量添加方法の手法によって明確なDMCブロック構造を得るために、スターター/成分A)連続計量添加は、第1アルキレンオキシドブロックの計量添加の終了と同時にまたは直前に終わるべきである。多くの場合、純粋なエチレンオキシドまたは高いエチレンオキシド比率を有するプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの混合物を末端ブロックとして計量添加し、その結果、調製したポリエーテルポリオールは40~100%の第1級OH末端基を有する。

【0075】

本発明の方法によって、DMC触媒を用いてアルキレンオキシドと共重合され得る更なるモノマーは、例えばラクトン、ラクチド、酸無水物、環式カーボネートおよび二酸化炭素である。それらの使用は、US-A 3538043、US-A 4500704、US-A 5032671、US-A 6646100、EP-A 222453およびWO-A 2008/013731に記載されている。

【0076】

DMC触媒アルキレンオキシド付加ステップ(i i)後に得られたポリエーテルポリオール(1)のヒドロキシル価は、3mg KOH/g~150mg KOH/g、好ましくは10~60mg KOH/g、特に好ましくは20~50mg KOH/gの価数を有する。同じく必要であれば、抗酸化剤等の劣化防止剤を最終生成物に添加してよい。

【0077】

ポリエーテルポリオール(1)は、単独で反応させてよく、または必要であれば有機ポリイソシアネートを有する更なるイソシアネート反応性成分との混合物中において反応させてよく、必要であれば発泡剤の存在下、触媒の存在下において反応させてよく、および必要であれば泡安定剤等の更なる添加剤と共に反応させてよく、したがってポリエーテルポリオール(1)は、固体または発泡ポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォーム、例えば軟質スラブストックポリウレタンフォームおよび軟質モールドポリウレタンフォーム等の成分として機能する。

【0078】

ポリウレタン、好ましくは固体または発泡ポリウレタン、特に軟質ポリウレタンフォーム、例えば軟質スラブストックポリウレタンフォームおよび軟質モールドポリウレタンフォームは、本発明によるポリエーテルポリオール(1)を含んでおり、同じく本発明により提供される。

【実施例】

【0079】

高分子不純物の含有量の決定

高分子不純物の含有量は、US 6013596に記載されている方法に従って決定した。

【0080】

ヒドロキシル価および粘度

ヒドロキシル価は、DIN 53240の仕様に従って決定した。粘度は、回転式粘度計(Anton Paar製のPhysica MCR 51)によって、DIN 53018の仕様に従って決定した。

【0081】

モル質量分布

モル質量分布は、サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)によって決定した。Agilent製の機器Agilent 1100シリーズを用いた。多分散度PDはモル質量分布 M_w/M_n に対して与えられ、 M_w は重量平均モル質量を表し、 M_n は数平均モル質量を表す。更なる詳細:

カラム組合せ: 1 プレカラムPSS、5 μ l、8x50mm; 2 PSS SVD、5 μ l、100、8x300mm; 2 PSS SVD、5 μ l、1000、8x300mm; PSSはカラムの製造元である(ポリマー標準溶液、Mainz)

10

20

30

40

50

評価ソフトウェア：PSS製のWIN GPC

溶媒：THF (Merck LiChrosolv)

流速：1 ml / 分

検出器型：RI検出器 (屈折率)、Shodex RI 74

用いた校正標準：PSS製のポリスチレンに基づく校正標準

【0082】

用いた原材料

アルキレンオキシド付加用の触媒 (DMC触媒) :

ヘキサシアノコバルト酸亜鉛、tert-ブタノールおよび1000 g / モルの数平均モル質量を有するポリプロピレングリコールを含む複金属シアン化物触媒 ; WO-A 01/80994、実施例6に記載。

10

【0083】

ポリマーアルコキシレート I (化合物 A 1) の調製用の塩基性触媒) の調製

3677.2 g のグリセロールおよび13.33 g の45重量% KOH水溶液を10 l 実験室オートクレーブに窒素雰囲気下で入れた。オートクレーブを閉め、攪拌速度を450 rpmに設定し、混合物を110 に加熱した。絶対圧を100ミリバールに下げ、2313.7 g のプロピレンオキシドをオートクレーブ中に4.6時間の期間にわたって計量添加した。110 での180分の後反応時間の後、絶対圧を再度ゆっくりと100ミリバールに下げ、最後に、110 の温度において10ミリバールの絶対圧が得られるまで、18ミリバールの絶対圧での減圧下でバッチを水から取り除いた。ポリマーアルコキシレート I のアルカリ価は1.0 mg KOH / g であり、したがってそのKOH含有量は0.1%であった。そのヒドロキシル価は1121 mg KOH / g であった。したがって、アルコキシレート含有量は0.09%であった。

20

【0084】

ポリマーアルコキシレート II (化合物 A 1) の調製用の塩基性触媒) の調製

1278.5 g のトリメチロールプロパンおよび21.7 g の45重量% KOH水溶液を10 l 実験室オートクレーブに窒素雰囲気下で入れた。オートクレーブを閉め、攪拌速度を450 rpmに設定し、混合物を107 に加熱した。絶対圧を100ミリバールに下げ、653.4 g プロピレンオキシドをオートクレーブ中に3時間の期間にわたって計量添加した。107 での30分の後反応時間の後、10ミリバールの絶対圧下でバッチを30分間十分に加熱した。25 に冷却した後、45.1 g の45重量% KOH水溶液を窒素雰囲気下で添加した。混合物を170 に加熱し、10ミリバールの絶対圧に達するまで、水を減圧下で除去した。次いで、4063.6 g のプロピレンオキシドを、107 で8.5時間の期間にわたって計量添加し、120分の後反応時間の後に、1ミリバールの絶対圧での減圧下で混合物を30分間十分に加熱した。25 に冷却した後、539.4 g の45重量% KOH水溶液を窒素雰囲気下で添加した。混合物を107 に加熱し、10ミリバールの絶対圧に達するまで水を減圧下で除去した。ポリマーアルコキシレート II のアルカリ価は44.1 mg KOH / g であり、したがってそのKOH含有量は4.41%であった。ヒドロキシル価は260 mg KOH / g であった。したがって、アルコキシレート含有量は17%であった。

30

40

【0085】

IRGANOX (登録商標) 1076

オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート。(BASF SE)

【0086】

実施例 1

325.5 g のソルビトールおよび3.075 g の44.82%濃度 KOH水溶液を10 l 実験室オートクレーブに窒素雰囲気下で入れた。オートクレーブを閉め、450 rpmの攪拌速度、100 ~ 120ミリバールの絶対圧下で、5つの孔を備え、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて液相中に1分あたり50 ml の窒素を導入することで

50

、その内容物を110で3時間の期間にわたってストリッピングした。混合物を、攪拌(450rpm)しながら150に加熱し、5バールの一定の絶対圧を得られるように1135.1gのプロピレンオキシドをオートクレーブ中に3.22時間の期間にわたって計量添加した。2.45時間の後反応時間の後、反応器圧力を窒素で2.7バールの絶対圧に設定し、4540.2gのエチレンオキシドを9.07時間の期間にわたって計量添加した。この計量添加時間中に、反応器圧力が5バールの絶対圧に達した際に計量添加を2回中断し、それぞれの場合で混合物を反応しないようにし、窒素を放出することで圧力を2.5バール(絶対圧)に下げ、アルキレンオキシドの計量添加をその後再開した。エチレンオキシド計量添加が終了した後に、1.5時間の後反応時間が続いた。10ミリバールの圧力(絶対圧)下での30分の十分な加熱時間の後、混合物を25に冷却した。KOHに対して計算した触媒濃度は230ppmであった。6.475gの11.28%濃度硫酸を2006.2gのアルカリ性生成物(A1-1)に80で添加し、混合物を0.5時間、80で攪拌した。1.028gのIRGANOX(登録商標)1076の添加後、110、3時間、1ミリバールの絶対圧下で脱水を行った。25で730mPasの粘度を有する透明な生成物(A-1)が得られた。

10

【0087】

558.3gのポリエーテルポリオール(A-1)を10l実験室オートクレーブ中に窒素雰囲気下で移した。0.051gのDMC触媒の添加後に、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、450rpmで攪拌(門型攪拌機)して、100~120ミリバールの絶対圧での減圧下、130で、30分間ストリッピングした。その後、同じく130で、450rpmで攪拌しながら、441.7gのプロピレンオキシドを3.05時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した。プロピレンオキシドの計量添加は0.05バールの圧力(絶対圧)で開始した;計量添加段階中に得られた絶対最大圧は0.8バールであった。0.35時間の後反応時間の後、混合物を、130、1ミリバールの絶対圧下で0.5時間十分に加熱し、次いで80に冷却し、0.535gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。ポリエーテルポリオール1のヒドロキシル価は57.2mgKOH/gであり、25での粘度は1010mPasであった。サイズ排除クロマトグラフィ(ポリスチレン標準)によって、1.10の多分散度(M_w/M_n)を決定した。高分子不純物の含有量を表1に記載する。

20

30

【0088】

実施例2(比較)

アルカリ性予備生成物を実施例1と同様の方法で、ただ触媒濃度(KOH)を230ppmから1960ppmに上げて調整した。201.5gの水および31.52gの11.95%濃度硫酸を2123gのアルカリ性予備生成物(A1-2)に80で添加した。80での0.5時間の攪拌後、0.849gのIRGANOX(登録商標)1076を添加し、水を蒸発させ、混合物を110、1ミリバールの絶対圧下で3時間十分に加熱した。デプスフィルター(T750)を通じて80でろ過を行った後、25で720mPasの粘度を有する透明な中間生成物を得た。

【0089】

561.0gの中間生成物を窒素雰囲気下で10l実験室オートクレーブ中に移した。0.054gのDMC触媒の添加後、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、100~120ミリバールの絶対圧下、450rpmで攪拌(門型攪拌機)して、130で30分間ストリッピングした。次いで、同じく130で、450rpmで攪拌しながら、440.0gのプロピレンオキシドを2.93時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した。プロピレンオキシドの計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した;計量添加段階中に得られた絶対最大圧は0.75バールであった。0.33時間の後反応時間の後、混合物を130、10ミリバールの圧力(絶対圧)下で0.5時間十分に加熱し、その後80に冷却し、0.545gのIRGANOX(登録商標)1076を

40

50

添加した。ポリエーテルポリオール2のヒドロキシル価は58.9 mg KOH / gであり、25 での粘度は1010 mPa sであった。サイズ排除クロマトグラフィ（ポリスチレン標準）によって、1.18の多分散度（ M_w / M_n ）を決定した。高分子不純物の含有量を表1に記載する。

【0090】

【表1】

	実施例1	実施例2（比較）
アルカリ性予備生成物（A1）の中和のためのモル硫酸／モルKOH	0.95	0.52
ヒドロキシル価 [mg KOH / g]	57.2	58.9
25℃での粘度 [mPa s]	1010	1010
M_w / M_n	1.10	1.18
高分子不純物の含有量 [ppm] :		
40,000～100,000 Da	801	3790
100,000～200,000 Da	0	216
>200,000 Da	0	0

10

【0091】

実施例3

20

820.7 gのグリセロールおよび1.471 gの44.82%濃度KOH水溶液を窒素雰囲気下で10 l実験室オートクレーブに入れた。オートクレーブを閉め、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて液相に1分あたり50 mlの窒素を導入しながら、その内容を450 rpmの攪拌速度（門型攪拌機）で、100～120ミリバールの絶対圧下、110 で3時間の期間にわたってストリッピングした。混合物を攪拌（450 rpm）しながら150 に加熱し、オートクレーブに2.5バールの絶対圧まで上昇するまで窒素を供給した。その後、1289.2 gのプロピレンオキシドおよび3884.5 gのエチレンオキシドの混合物をオートクレーブ中に10.53時間の期間にわたって計量添加し、その結果、最大で5バールの絶対圧を得た。アルキレンオキシドの計量添加が終了した後、3.25時間の後反応時間が続いた。10ミリバールの絶対圧下で30分間十分に加熱した後、混合物を25 に冷却した。KOHに対して計算した触媒濃度は110 ppmであった。3.547 gの11.80%濃度硫酸を2417.1 gの反応生成物A1-3に窒素雰囲気下、80 で添加し、混合物を1時間、80 で攪拌した。1.210 gのIRGANOX（登録商標）1076の添加後、生成物を1時間、18ミリバールの絶対圧（水流減圧）下で脱水し、その後110 、1ミリバールの圧力（絶対圧）下で3時間脱水した。25 で231 mPa sの粘度を有する透明な生成物（A-3）を得た。

30

【0092】

896.1 gの生成物A-3)を窒素雰囲気下で10 l実験室オートクレーブ中に移した。0.1054 gのリン酸の添加後、混合物を室温で20分間攪拌した。その後、0.185 gのDMC触媒を添加し、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50 mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、100～120ミリバールの絶対圧での減圧下、450 rpmで攪拌して、130 で30分間ストリッピングした。次いで、同じく130 で、450 rpmで攪拌しながら、1275.3 gのプロピレンオキシドおよび3828.1 gのエチレンオキシドの混合物を6.02時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した。プロピレンオキシドの計量添加は2.5バールの絶対圧で開始した；計量添加段階中に得られた絶対最大圧は3.94バールであった。0.4時間の後反応時間の後、混合物を130 、10ミリバールの圧力（絶対圧）下で0.55時間十分に加熱し、その後80 に冷却し、3.008 gのIRGANOX（登録商標）1076を添加した。ポリエーテルポリオール3のヒドロキ

40

50

シル値は36.5 mg KOH / gであり、25 での粘度は1380 mPa sであった。サイズ排除クロマトグラフィ（ポリスチレン標準）によって、1.30の多分散度（ M_w / M_n ）を決定した。

【0093】

実施例4（比較）

アルカリ性予備生成物A1-4を実施例3のように調製した。2.5888 gの10.35%濃度硝酸を2148.2 gのアルカリ性予備生成物A1-4に80 で添加した。80 で1時間攪拌した後、1.081 gのIRGANOX（登録商標）1076を添加し、混合物を110 、1ミリバールの圧力（絶対圧）下で3時間十分に加熱した。25 で229 mPa sの粘度を有する透明な生成物A-4を得た。

10

【0094】

500 gの生成物A-4を窒素雰囲気下で10 l実験室オートクレーブ中に移した。0.093 gのリン酸の添加後、混合物を25 で20分間攪拌した。次いで、0.120 gのDMC触媒を添加し、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50 mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、100~120ミリバールの絶対圧下、450 rpmで攪拌して、130 で30分間ストリッピングした。その後、同じく130 で、450 rpmで攪拌しながら、1198 gのプロピレンオキシドを4.33時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した：プロピレンオキシドの計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した；プロピレンオキシドの計量添加を停止した時点で圧力低下が促進されることによって認識できるDMC触媒の初期活性化の後、絶対圧は計量添加中に連続的に上昇し、その結果、計量添加を2回中断しなければならず、上述した1198 gのプロピレンオキシドの計量添加後に最終的に停止した（元々意図したプロピレンオキシドの量の70%）。

20

【0095】

実施例5

466.5 gのポリマーアルコキシレート1および560.4 gのグリセロールを窒素雰囲気下で10 l実験室オートクレーブに入れた。オートクレーブを閉め、その内容を450 rpmの攪拌速度で攪拌（門型攪拌機）しながら150 に加熱した。この温度に達した時点で、オートクレーブに2.6バールの絶対圧に上昇するまで窒素を供給した。次いで、5178.3 gのエチレンオキシドをオートクレーブ中に合計11.2時間の期間にわたって計量添加し、その結果、最大で5バールの絶対圧を得た。充填面上昇により気層が圧縮されるため、エチレンオキシドの計量添加を4回中断しなければならず、それぞれの場合で一定の圧力レベルまで混合物が反応しないようにし、次の部分を計量添加する前に絶対圧を2.6バールに再設定した。エチレンオキシドの計量添加が終了した後に、1.42時間の後反応時間が続いた。減圧下で30分間十分に加熱した後、混合物を25 に冷却した。KOHに対して計算した触媒濃度は、100 ppmであった。3.910 gの11.82%濃度硫酸を2938.8 gの反応生成物A1-5に窒素雰囲気下、80 で添加し、混合物を80 で1時間攪拌した。1.472 gのIRGANOX（登録商標）1076の添加後、生成物を18ミリバールの絶対圧（水流減圧）下で1時間脱水し、その後110 、1ミリバールの絶対圧下で3時間十分に加熱した。25 で235 mPa sの粘度を有する透明な生成物A-5を得た。

30

40

【0096】

260.4 gの生成物A-5を窒素雰囲気下で2 l実験室オートクレーブに移した。0.061 gのDMC触媒を添加後、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50 mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、100~120ミリバールの絶対下、450 rpmで攪拌（多段プロペラ攪拌機）して、130 で30分間ストリッピングした。次いで、同じく130 で、450 rpmで攪拌しながら、939.6 gのプロピレンオキシドを4.65時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した。プロピレンオキシドの計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した；計量添加段階中に得られた絶対最大圧は1.2バールであった。0.33時間の後

50

反応時間の後、混合物を130、10ミリバールの圧力（絶対圧）下で0.5時間十分に加熱し、その後80に冷却し、0.628gのIRGANOX（登録商標）1076を添加した。ポリエーテルポリオール5のヒドロキシル価は53.4mg KOH/gであり、25での粘度は602mPasであった。サイズ排除クロマトグラフィ（ポリスチレン標準）によって、1.03の多分散度（ M_w/M_n ）を決定した。高分子不純物の含有量を表2に記載する。

【0097】

実施例6（比較）

アルカリ性予備生成物A1-6を実施例5のように調製した。2.5376gの20.35%濃度過塩素酸を2869.1gのアルカリ性生成物A1-6に80で添加した。80で1時間攪拌した後、18ミリバールの圧力（絶対圧）（水流減圧）下で生成物を1時間脱水し、次いで、1.455gのIRGANOX（登録商標）1076の添加後に、3時間の期間にわたって110、1ミリバールの圧力（絶対圧）下で十分に加熱した。25で236mPasの粘度を有する透明な生成物A-6を得た。

【0098】

259.6gの生成物A-6を窒素雰囲気下で2l実験室オートクレーブ中に移した。0.060gのDMC触媒の添加後、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を、100~120ミリバールの絶対圧下、450rpmで攪拌（多段プロペラ攪拌機）して、130で30分間ストリッピングした。次いで、同じく130で、450rpmで攪拌しながら、940.4gのプロピレンオキシドをこのディストリビュータ環を通じて4.65時間の期間にわたって計量添加した。プロピレンオキシドの計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した；計量添加段階中に得られた絶対最大圧は1.3バールであった。0.97時間の後反応時間の後、混合物を130、10ミリバールの圧力（絶対圧）下で0.5時間十分に加熱し、その後80に冷却し、0.657gのIRGANOX（登録商標）1076を添加した。ポリエーテルポリオール6のヒドロキシル価は53.6mg KOH/gであり、25での粘度は613mPasであった。サイズ排除クロマトグラフィ（ポリスチレン標準）によって、1.05の多分散度（ M_w/M_n ）を決定した。高分子不純物の含有量を表2に記載する。

【0099】

【表2】

	実施例5	実施例6（比較）
中和酸（アルカリ性予備生成物A1の中和のためのモル酸/モルKOH）	硫酸（0.9）	過塩素酸（1.0）
ヒドロキシル価 [mg KOH/g]	53.4	53.6
25℃での粘度 [mPas]	602	613
M_w/M_n	1.03	1.05
高分子不純物の含有量 [ppm] :		
40,000~100,000Da	656	945
100,000~200,000Da	0	260
>200,000Da	0	0

【0100】

実施例7

13.56gのポリマーアルコキシレートIIおよび1215.2gのトリメチロールプロパンを窒素雰囲気下で10l実験室オートクレーブに入れた。オートクレーブを閉め、その内容物を80に加熱することで溶解させた。充填ノズルを閉めた時点で、25において3回窒素で3バールの絶対圧まで加圧し、次いで過剰圧力を大気圧に下げ解放することで残存酸素を除去した。次いで混合物を、450rpmの攪拌速度で攪拌（門型攪

拌機)しながら150 に加熱した。この温度に達した時点で、オートクレーブに2.4バールの絶対圧に上昇するまで窒素を供給した。その後、4771.5gのエチレンオキシドをオートクレーブ中に合計8.41時間の期間にわたって計量添加し、その結果、最大で4.8バールの絶対圧を得た。充填面の上昇により気層が圧縮されるため、エチレンオキシドの計量添加を3回中断しなければならず、それぞれの場合で一定の圧力レベルまで混合物が反応しないようにし、次の部分を計量添加する前に絶対圧を2.4バールに再設定した。エチレンオキシドの計量添加が終了した後に、50分間の後反応時間が続いた。10ミリバールの絶対圧下で30分間十分に加熱した後、混合物を25 に冷却した。KOHに対して計算した触媒濃度は、100ppmであった。3.690gの11.887%濃度硫酸を2783.0gの反応生成物A1-7に窒素雰囲気下、80 で添加し、混合物を80 で1時間攪拌した。その後、生成物を18ミリバールの圧力(絶対圧)(水流減圧)下で1時間脱水し、次いで110 、1ミリバールの絶対圧下で3時間十分に加熱した。1.401gのIRGANOX(登録商標)1076の添加後、25 で269mPasの粘度を有する透明な生成物A-7を得た。

【0101】

100gの生成物A-7を窒素雰囲気下で1Lハイグレード鋼製圧力反応器に移した。0.014gのDMC触媒の添加後、混合物を、攪拌し1分間あたり50mlの窒素を通入しながら、0.1ミリバールの絶対圧下で30分間ストリップングした。その後、0.1バールの絶対反応器圧下で364gのプロピレンオキシドの計量添加を開始し、計量添加の開始でDMC触媒を直接活性化させた。計量添加時間は30分であり、その間に絶対反応器圧は2.8バールに上昇した。130 での30分の後反応時間の後、易揮発性内容物を10ミリバールの絶対圧下で30分間の期間にわたって90 で蒸発させ、次いで反応混合物を25 に冷却した。

【0102】

ポリエーテルポリオール7のヒドロキシル価は52.4mgKOH/gで、701mPasの粘度(25)であった。

【0103】

実施例8(比較)

アルカリ性予備生成物A1-8を実施例7のように調製した。0.2055gの85%濃度リン酸を987.1gのアルカリ性予備生成物A1-8に80 で添加した。その後、生成物を8ミリバールの絶対圧(水流減圧)下で1時間脱水し、次いで110 、1ミリバールの絶対圧下で3時間十分に加熱した。0.495gのIRGANOX(登録商標)1076の添加後、25 で268mPasの粘度を有する透明な生成物を得た。

【0104】

100gの生成物A-8を窒素雰囲気下で1Lハイグレード鋼製圧力反応器中に移した。0.014gのDMC触媒の添加後、混合物を、攪拌し1分間あたり50mlの窒素を通入しながら、0.1ミリバールの絶対圧下で30分間ストリップングした。その後、0.1バールの絶対反応器圧下でプロピレンオキシドの計量添加を開始した。75gのプロピレンオキシド全量を6分以内に130 で計量添加したが、触媒の活性化が観測されることはなかった。プロピレンオキシドの計量添加中に、反応器の絶対圧は5.8バールに上昇した。プロピレンオキシドの計量添加が停止した時点で、触媒の活性は30分以内に起きなかった。

【0105】

実施例9

1049.0gのプロピレングリコールおよび2.748gの44.63%濃度KOH水溶液を窒素雰囲気下で10L実験室オートクレーブに入れた。充填ノズルを閉めた時点で、25 において4回窒素で3バールの絶対圧まで加圧し、次いで過剰圧力を大気圧に下げ解放することで残存酸素を除去した。混合物を攪拌(450rpmで多段プロペラ攪拌機)しながら150 に加熱し、3963.0gのプロピレンオキシドをオートクレーブ中に14時間の期間にわたって計量添加した。アルキレンオキシドの計量添加が終了し

10

20

30

40

50

た後、6時間の後反応時間が続いた。150、10ミリバールの絶対圧下で30分間十分加熱した後、混合物を80に冷却した。KOHに対して計算した触媒濃度は245 ppmであった。17.862gの12.01%濃度硫酸を反応生成物A1-9に80、窒素雰囲気下で添加し、混合物を80で1時間攪拌した。3.015gのIRGANOX(登録商標)1076の添加後、生成物を18ミリバールの絶対圧(水流減圧)下で1時間脱水し、その後110、1ミリバールの絶対圧下で3時間脱水した。得られた生成物A-9は25で57mPasの粘度および309mgKOH/gのヒドロキシル価を有した。

【0106】

217.9gの生成物A-9を窒素雰囲気下で2l実験室オートクレーブ中に移した。0.041gのDMC触媒の添加後、1分間あたり50mlの窒素を液面下に設置したディストリビュータ環を通じて通入しながら、オートクレーブの内容物を100~120ミリバールの絶対圧下、450rpmで攪拌(プロペラ攪拌機)して、130で30分間ストリップングした。その後、同じく130で、450rpmで攪拌しながら、41.1gのプロピレンオキシドをこのディストリビュータ環を通じて0.42時間の期間にわたって計量添加した;計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した。30分の後反応時間の後、反応器に2.5バールの絶対圧に上昇するまで窒素を供給した。その後、342.9gのエチレンオキシドを1.18時間の期間にわたって計量添加した。この場合、最大で5バールの絶対圧が得られるような工程であった。0.25時間の後反応時間の後、さらに418.3gのプロピレンオキシドを3.85時間の期間にわたって計量添加した。この後、0.95時間の後反応時間が続き、次いですぐに生成物を130、10ミリバールの絶対圧での減圧下で0.5時間十分に加熱し、その後80に冷却し、0.616gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した。ポリエーテルポリオール9のヒドロキシル価は66.1mgKOH/gであった。サイズ排除クロマトグラフィ(ポリスチレン標準)によって、1.22の多分散度(M_w/M_n)を決定した。

【0107】

実施例10

244.3gのプロピレングリコールおよび0.595gのイミダゾールを窒素雰囲気下で2l実験室オートクレーブに入れた。充填ノズルを閉めた時点で、25において4回窒素で3バールの絶対圧まで加圧し、次いで過剰圧力を大気圧に下げ解放することで残存酸素を除去した。混合物を攪拌(アンカー型攪拌機、800rpmで)しながら105に加熱し、901.3gのエチレンオキシドをオートクレーブ中に6時間の期間にわたって計量添加した。エチレンオキシドの計量添加が終了した後、0.72時間の後反応時間が続いた。105、10ミリバールの絶対圧下での30分間の十分な加熱時間の後、混合物を80に冷却した。触媒濃度は519ppmであった。7.153gの12.01%濃度硫酸を80、窒素雰囲気下で反応生成物A1-10に添加し、混合物を80で0.5時間攪拌した。0.625gのIRGANOX(登録商標)1076の添加の後、18ミリバールの絶対圧(水流減圧)下で生成物を1時間脱水し、次いで110、1ミリバールの絶対圧下で3時間脱水した。得られた生成物A-10は25で68mPasの粘度および333mgKOH/gのヒドロキシル価を有した。

【0108】

101.1gの生成物A-10を窒素雰囲気下で2l実験室オートクレーブ中に移した。0.243gのDMC触媒の添加の後、液面下に設置したディストリビュータ環を通じて1分あたり50mlの窒素を導入しながら、オートクレーブの内容物を100~120ミリバールの絶対圧下、450rpmで攪拌(プロペラ攪拌機)して、130で30分間ストリップングした。次いで、同じく130で、800rpmで攪拌しながら、1099.8gのプロピレンオキシドを7.22時間の期間にわたってこのディストリビュータ環を通じて計量添加した;計量添加は0.05バールの絶対圧で開始した。30分の後反応時間の後、生成物を130、10ミリバールの絶対圧下で30分間十分に加熱し、次いで80に冷却し、0.631gのIRGANOX(登録商標)1076を添加した

。ポリエーテルポリオール10のヒドロキシル価は29.2 mg KOH / gであった。サイズ排除クロマトグラフィ（ポリスチレン標準）によって、1.19の多分散度（ M_w / M_n ）を決定した。

【0109】

実施例1（本発明）および実施例2（比較）によって調製したポリエーテルポリオールを有する軟質スラブストックポリウレタンフォームの製造

用いた更なる原材料：

Arcol（登録商標）1108：完全連続的DMC触媒アルキレンオキシド付加方法により調製され、スターター化合物の混合物（83.5/16.5の重量比のグリセロールおよびプロピレングリコール）に結合する89.2/10.8の重量比のプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドの混合物を有する48 mg KOH / gのヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール。

10

Tegostab（登録商標）B2370：ポリエーテルシロキサンに基づく泡安定剤（Evonik Goldschmidt GmbH、独国）。

Addocat（登録商標）108：軟質ポリウレタンフォームの製造用のアミン種触媒の混合物。

Dabco（登録商標）T-9触媒：2-エチルヘキサン酸の錫（II）塩

T80：48重量%のNCO含有量を有し、80：20の重量比の2,4-および2,6-TDIの混合物。

T65：48重量%のNCO含有量を有し、65：35の重量比の2,4-および2,6-TDIの混合物。

20

【0110】

軟質スラブストックポリウレタンフォームの製造に一般的な製造条件下で、開始成分をスラブストックフォーム化によって1段階方法で処理した。該方法の特徴は、全ての場合で108である。該特徴は、イソシアネートに関して反応性であるポリオール調製物中の炭化水素に対する、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の比率を示す。該特徴108は、1.08のイソシアネートに関して反応性である炭化水素に対する、イソシアネート基の比率に対応する：

特徴 = [(用いられたイソシアネートの量) : (計算されたイソシアネートの量)] × 100

30

密度は、DIN EN ISO 845に従って決定した。

圧縮強度（CLD 40%）は、DIN EN ISO 3386-1-98に従って、40%の変形、4回目の循環で決定した。

引張強度は、DIN EN ISO 1798に従って決定した。

圧縮永久歪み（DVR 90%）は、DIN EN ISO 1856-2000に従って、90%圧縮で決定した。

【0111】

【表 3】

表3：軟質スラブストックポリウレタンフォーム；調製物および特性

実施例		11	12 (比較)
ポリオールエーテルポリオール 1 (実施例 1 より)		50	-
ポリオールエーテルポリオール 2 (実施例 2 より)		-	50
Arcol (登録商標) 1108		50	50
水		3.50	3.50
Tegostab (登録商標) B 2370		1.20	1.20
Addocat (登録商標) 108		0.10	0.10
Dabco (登録商標) T9触媒		0.16	0.16
T80		22.61	22.69
T65		22.61	22.69
セル構造		良好	良好
密度	[k g / m ³]	30.0	30.9
引張強度	[k P a]	74	75
圧縮強度	[k P a]	5.5	4.6
DVR 90%	[%]	5.6	5.6

10

20

【 0 1 1 2 】

表 3 に記載された結果は、本発明の方法によって製造されたポリエーテルポリオールを含むポリエーテルポリオールの混合物を用いて調製された軟質フォームは、本発明によらずに専らポリエーテルポリオールに基づいて調製された軟質フォーム（比較実施例 1 2）より著しく高い圧縮強度（実施例 1 1）を有することを示す。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔 1 〕 3 m g K O H / g ~ 1 5 0 m g K O H / g のヒドロキシル価を有するポリエーテルポリオール（ 1 ）の製造方法であって、

（ i ）（ i - 1 ） H 官能性スター化合物 A 1 . 1 ）を、塩基性触媒の存在下において 1 以上のアルキレンオキシド A 1 . 2 ）と反応させ、結果として 5 3 D a ~ 3 5 0 D a の当量モル質量を有するアルコキシレートを生じさせ、次いで

30

（ i - 2 ）成分 A 1 ）を硫酸で中和し、 6 6 モル% ~ 1 0 0 モル%の用いる酸に対して、第 1 解離ステップだけが粗ポリマーに含まれる触媒の量の中和に効果的となるように、粗アルキレンオキシド付加生成物のアルカリ性重合活性中心の中和を硫酸の添加によって行い、および生成する塩の分離を省略し、結果として成分 A) を生じさせ、ならびに

（ i i ）その後、成分 A) を、 D M C 触媒 B 2) の存在下において 1 以上のアルキレンオキシド B 1) と反応させる

ことを特徴とする方法。

〔 2 〕ステップ（ i - 2 ）後に、ステップ（ i - 3 ）において反応水および酸で導入された微量の水の除去を 1 ~ 5 0 0 ミリバールの絶対圧下および 2 0 ~ 2 0 0 の温度で行うことを特徴とする〔 1 ）に記載の方法。

40

〔 3 〕アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ土類金属炭酸塩からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を塩基性触媒として用いる、〔 1 ）または〔 2 ）に記載の方法。

〔 4 〕アルカリ金属水酸化物を塩基触媒として用いる、〔 1 ）または〔 2 ）に記載の方法

。

〔 5 〕水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび / または水酸化セシウムを塩基性触媒として用いる、〔 1 ）または〔 2 ）に記載の方法。

50

〔 6 〕 塩基性触媒の濃度は、生成物 A 1) の生成量に対して、4 0 p p m ~ 5 , 0 0 0 p p mであることを特徴とする、〔 1 〕乃至〔 5 〕のいずれかに記載の方法。

〔 7 〕 少なくとも1つのアミンを塩基性触媒として用いることを特徴とする、〔 1 〕または〔 2 〕のいずれかに記載の方法。

〔 8 〕 ステップ (i i) において、スターターポリオールおよび D M C 触媒 B 2) を最初に反応系に導入し、および成分 A) を 1 以上のアルキレンオキシド B 1) と一緒に連続的に供給することを特徴とする、〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかに記載の方法。

〔 9 〕 ステップ (i i) において、部分量の成分 A) または本発明による最終生成物 (1) を、予め別途調製し、スターターポリオールとして用いることを特徴とする、〔 8 〕に記載の方法。

10

〔 1 0 〕 ステップ (i i) において、全量の成分 A) および D M C 触媒を最初に導入し、および 1 以上の H 官能性スターター化合物を 1 以上のアルキレンオキシド B 1) と一緒に連続的に供給することを特徴とする、〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかに記載の方法。

〔 1 1 〕 ステップ (i i) において、スターターポリオールおよび部分量の D M C 触媒 B 2) を最初に反応系に導入し、および成分 A) を 1 以上のアルキレンオキシド B 1) および D M C 触媒と一緒に連続的に供給し、ポリエーテルポリオール (1) を反応生成物として連続的に反応系から取り出すことを特徴とする、〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれかに記載の方法。

〔 1 2 〕 ステップ (i i) において、部分量の成分 A) または本発明による最終生成物 (1) を、予め別途調製し、スターターポリオールとして用いることを特徴とする、〔 1 1 〕に記載の方法。

20

〔 1 3 〕 ステップ (i - 1) において計量添加されるアルキレンオキシド A 1 . 2) は、少なくとも 1 0 % のエチレンオキシドを含むことを特徴とする、〔 1 〕乃至〔 1 2 〕のいずれかに記載の方法。

〔 1 4 〕 〔 1 〕乃至〔 1 3 〕のいずれかに記載の方法によって得られ得るポリエーテルポリオール。

〔 1 5 〕 〔 1 4 〕に記載のポリエーテルポリオールを含むポリウレタン。

フロントページの続き

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100117787

弁理士 勝沼 宏仁

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100172557

弁理士 鈴木 啓靖

(72)発明者 クラウス・ロレンツ

ドイツ41539ドルマゲン、ハンス - ベックラー - シュトラーセ9アー番

(72)発明者 イェルク・ホフマン

ドイツ47800クレーフェルト、パウル - シュッツ - シュトラーセ35番

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特開2005 - 163022 (JP, A)

特開2009 - 046675 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/10

C08G 18/48