

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月24日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/034030 A1

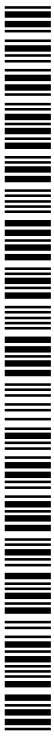
- (51) 国際特許分類:
C08G 65/28 (2006.01) C08G 63/664 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065758
- (22) 国際出願日: 2010年9月13日(13.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-215600 2009年9月17日(17.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒井 豪明 (ARAI, Takeaki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 千登志 (SUZUKI, Chitoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYETHER PREPARATION METHOD

(54) 発明の名称: ポリエーテル類の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyether preparation method performed by means of the ring-opening addition polymerization of an alkylene oxide, or the like, in an initiator under the presence of a composite metal cyanide complex catalyst (a DMC catalyst), that is capable of being performed using a low concentration of the DMC catalyst and that is capable of reducing the amount of the residual DMC catalyst present in the polyethers obtained thereby. The method for preparing polyethers by means of the ring-opening addition polymerization of the alkylene oxide and an oxygen-containing heterocyclic compound other than the alkylene oxide in the initiator provided with a hydroxyl group, under the presence of the DMC catalyst, is characterized in that the DMC catalyst and the initiator provided with the hydroxyl group are mixed for 10 minutes to 24 hours under temperature conditions of 125°C to 180°C at 0.06 MPa or less of absolute pressure, before the ring-opening addition polymerization.

(57) 要約: 複合金属シアン化物錯体触媒 (DMC触媒) の存在下、開始剤へのアルキレンオキシド等の開環付加重合によって行われるポリエーテル類の製造において、低濃度のDMC触媒の使用により行うことが可能であり、それにより得られるポリエーテル類中に存在する残存DMC触媒の量を低減することが可能なポリエーテル類の製造方法を提供する。 DMC触媒の存在下、水酸基を有する開始剤に、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを、開環付加重合させてポリエーテル類を製造する方法であって、開環付加重合の前に、DMC触媒と水酸基を有する開始剤とを、125°C~180°Cの温度条件下、絶対圧力0.06MPa以下で、10分間~24時間、混合処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。



WO 2011/034030 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエーテル類の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合金属シアン化物錯体触媒を用いたポリエーテル類の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールに代表されるポリオール化合物は、ポリウレタンエラストマー、弾性繊維、接着剤、およびシーラント等のポリウレタン製品、ならびに機能性油剤などの原料として広く用いられている。

[0003] 一般的に、上記ポリエーテルポリオールのようなポリエーテル類は、触媒存在下で開始剤にアルキレンオキシド類を開環付加重合させることで製造される。重合触媒としては、従来から、アルカリ金属化合物触媒（ナトリウム系触媒、カリウム系触媒、セシウム系触媒等。）、カチオン重合触媒、金属ポルフィリン触媒、ホスファゼニウム化合物などのP=N結合を有する化合物、複合金属シアン化物錯体触媒等が使用されている。これらの触媒のうち、複合金属シアン化物錯体触媒（以下、「DMC (double metal cyanide) 触媒」ということもある。）は、前四者の触媒に比べて触媒活性が高く、ポリエーテル類の製造には有用な重合触媒である。

[0004] DMC触媒は、この高い触媒活性ゆえに、低濃度の使用でポリエーテル類を製造することが可能であり、得られるポリエーテル類中に残存するDMC触媒の量が非常に少ない。他のアルカリ金属化合物触媒等を用いた場合に必須の触媒除去工程が不要となる点で有利である。しかしながら、DMC触媒をポリエーテル類の製造に用いた場合、使用する触媒濃度が低いがゆえに、水分が0.1%以上である、pHがアルカリ性である、遊離酸が多い（酸価が5mg KOH/g以上）等触媒毒要因が系内に存在している場合に、触媒活性が低下及び失活するという問題があった。

一番効果的な対処方法としては、反応系に予め触媒毒を含まないようにすることであるが、ポリエーテル類の中でも特にポリエーテルエステルポリオールを合成する場合のように、原料である、開環付加重合させるアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物が酸である場合は回避できず、ある程度の活性低下を考慮しなければならなかった。

[0005] 尚、DMC触媒の活性が予め弱いと推測される場合は、高める方法が提案されている。例えば、特許文献1および2には、開始剤とDMC触媒を前処理する方法が記載されている。しかし、特許文献1に記載されたDMC触媒の前処理方法では、DMC触媒の濃度を上げることによりある程度対処できるものの、開始剤およびDMC触媒自身が水分を含有する場合に、製造条件によっては上記問題が十分に解消されるわけではなかった。また、DMC触媒の濃度を上げることにより、得られるポリエーテル類中に残存するDMC触媒量が増えることになる。残存DMC触媒量の多いポリエーテル類を用いてポリウレタン樹脂を製造すると、残存DMC触媒が、ポリエーテル類とポリイソシアネート化合物との反応を阻害する等の問題があった。特許文献2には、開始剤とDMC触媒との混合物を、不活性ガスを散布しながら減圧下で加熱する前処理を行って、ポリエーテル類の中のポリエーテルポリオールを製造する方法が記載されている。しかしながら、触媒中の水分を脱水するために不活性ガスを散布する工程を必須とするため、特殊な設備が必要でありコストがかかる。また、特許文献2には、活性阻害の要因が入りにくいポリエーテルポリオール以外のポリエーテル類の製造については記載されておらず、あらかじめ活性低下が予測される系は想定していない。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-314787号公報
特許文献2：特表2001-525878号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、DMC触媒の存在下、開始剤にアルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させるポリエーテル類の製造において、低濃度のDMC触媒の使用が可能であり、得られるポリエーテル類中に残存するDMC触媒の量を低減することが可能なポリエーテル類の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記[1]～[9]を要旨とする発明である。

[1] 複合金属シアン化物錯体触媒の存在下、水酸基を有する開始剤に、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させてポリエーテル類を製造する方法であって、

前記開環付加重合の前に、前記複合金属シアン化物錯体触媒と前記開始剤とを、125℃～180℃の温度条件下、絶対圧力0.06MPa以下で、10分間～24時間、混合処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。

[2] 前記複合金属シアン化物錯体触媒の添加量が、前記開始剤に対して10～200ppmである、[1]のポリエーテル類の製造方法。

[0009] [3] 前記開始剤が、1分子内に平均1～12個の水酸基を有し、かつ数平均分子量(Mn)が18～20,000の範囲にある化合物から選ばれる1種以上である、[1]または[2]のポリエーテル類の製造方法。

[4] 前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物が、アルキレンオキシド以外の環状エーテル類、カルボン酸無水物類および環状エステル類からなる群から選ばれる1種以上からなる、[1]～[3]のポリエーテル類の製造方法。

[5] 前記ポリエーテル類が、ポリエーテルモノオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルモノオール、ポリエステルエーテルポリオールまたはこれらの誘導体である、[1]～[4]のポリエーテル類の製造方

法。

[6] 製造されたポリエーテル類全量に対する前記複合金属シアン化物錯体触媒の残存含有量が、1～80ppmである、[1]～[5]のポリエーテル類の製造方法。

[7] 前記アルキレンオキシドが、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドである、[1]～[6]のポリエーテル類の製造方法。

[8] 前記複合金属シアン化物錯体触媒が、tert-ブチルアルコールからなる有機配位子を有する、[1]～[7]のポリエーテル類の製造方法。

[9] [1]～[8]の製造方法で得られたポリエーテル類をポリイソシアネート化合物と反応させて得られるポリウレタン樹脂。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、DMC触媒の存在下、水酸基を有する開始剤にアルキレンオキシド類を開環付加重合させるポリエーテル類の製造を、低濃度のDMC触媒の使用により行うことが可能である。また、本発明の製造方法によれば、得られるポリエーテル類中にアルカリ中和塩、酸等として残存するDMC触媒の量を低減することができる。さらに、得られるポリエーテル類を用いてポリウレタン樹脂を製造すれば、残存DMC触媒による反応阻害を起こすことなくポリウレタン樹脂の製造が可能である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「ポリエーテル類」とは、エーテル結合を有するモノオール、およびポリオールおよびこれらの誘導体を包括して含む化合物群を示す用語として用いられる。水酸基を有する開始剤は、以下単に開始剤ともいう。

本明細書において、開環付加重合反応に関連する記載に用いる「アルキレンオキシド等」とは、開環付加重合させる、「アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物との組み合わせ」をいう。開環付加重合反応において、「アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物との組み合わせ」とは、アルキレンオキシドと

、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とが必ずしも同時にまたは混合物の形で一緒に用いられる形態のみをいうのではなく、(i) アルキレンオキシドのみ、(ii) アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物のみ、および(iii) アルキレンオキシドとアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物、から選ばれる形態を、同時にまたは順次、組み合わせて用いて、最終的に、「アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物との組み合わせ」とすることをいう。例えば、開環付加重合反応の初期段階で(i)を投入し次いで(ii)を投入する方法では、(i)と(ii)を「アルキレンオキシド等」といい、(iii)のみを用いた開環付加重合反応では(iii)を「アルキレンオキシド等」という。

本明細書において、「分子量分布」とは、数平均分子量(M_n)と、同様にGPCで測定されるポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)を用いて、質量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)の式から算出される値である。

[0012] 本発明のポリエーテル類の製造方法は、DMC触媒の存在下、開始剤に、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させて、ポリエーテル類を製造する方法である。以下、各原料、製造方法等について説明する。

[0013] (ポリエーテル類)

本発明の製造方法が適用されるポリエーテル類としては、通常、触媒の存在下、開始剤に、アルキレンオキシドを含む含酸素ヘテロ環状化合物を、開環付加重合させて得られるポリエーテル類であれば特に制限されない。このようなポリエーテル類としては、開始剤に、DMC触媒存在下で、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させて得られる、エーテル結合を有するモノオール、およびポリオールが挙げられる。

[0014] より具体的には、上記開始剤に結合したアルキレンオキシド由来のオキシ

アルキレン繰り返し単位からなるポリエーテルモノオールおよびポリエーテルポリオール（以下、両者をあわせて「ポリエーテルポリ（モノ）オール」ということもある。）の化学構造の一部にさらに、アルキレンオキシド由来でないエーテル結合を含むポリエーテルモノオールおよびポリエーテルポリオール、エステル結合を含むポリエステルエーテルモノオール、ポリエステルエーテルポリオール、およびカーボネート結合を含むポリエーテルカーボネートモノオール、ポリエーテルカーボネートポリオール等が挙げられる。これらのうち、前記ポリエーテルモノオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルモノオール、またはポリエステルエーテルポリオールが好ましい。さらに、これらのエーテル結合を有するモノオールおよびポリオール内部のエーテル結合の一部が、カーボネート、アミド、ウレタン等で置換された誘導体も含まれる。

[0015] （複合金属シアン化物錯体触媒（DMC触媒））

本発明の製造方法に用いる複合金属シアン化物錯体触媒としては、ポリエーテル類の製造に通常用いられるDMC触媒であれば特に制限されないが、代表的には、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

[0016] $M^1_a [M^2_b (CN)_c]_d e (M^3_f X_g)_h (H_2O)_i (L) \dots\dots (1)$
)

（式（1）中、 $M^1 \sim M^3$ は金属を、 X はハロゲン原子を、 L は有機配位子を、 $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ は金属の原子価や有機配位子の配位数などにより変わり得る数を、それぞれ示す。 M^1 と M^3 は同じであるのが好ましい。）

[0017] 上記一般式（1）中、 M^1 および M^3 で表わされる金属としては、 $Zn (I)$ 、 $Fe (II)$ 、 $Fe (III)$ 、 $Co (II)$ 、 $Ni (II)$ 、 $Mo (IV)$ 、 $Mo (VI)$ 、 $Al (III)$ 、 $V (V)$ 、 $Sr (II)$ 、 $W (IV)$ 、 $W (VI)$ 、 $Mn (II)$ 、 $Cr (III)$ 、 $Cu (II)$ 、 $Sn (II)$ および $Pb (II)$ から選ばれる金属が好ましく、 $Zn (II)$ または $Fe (II)$ がより好ましい。上記式（1）中、 M^2 で表わされる金属と

しては、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) 、 Ni (I I) 、 V (I V) および V (V) から選ばれる金属が好ましく、Co (I I I) または Fe (I I I) がより好ましい。なお、金属の元素記号の後に続く括弧内の I I 、 I I I 、 I V 、 V 等のローマ数字はその金属の原子価を示す。

[0018] 上記一般式 (1) 中、有機配位子を表す L としては、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミンおよびアミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。本発明の製造方法においては、これらのうちでも有機配位子 L として水溶性のものが好ましく、その具体例としては、*t e r t*-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*s e c*-ブチルアルコール、*i s o*-ブチルアルコール、*t e r t*-ペンチルアルコール、*i s o*-ペンチルアルコール、N, N-ジメチルアセトアミド、グライム (エチレングリコールジメチルエーテル)、ジグライム (ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグライム (トリエチレングリコールジメチルエーテル)、エチレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、*i s o*-プロピルアルコールおよびジオキサンからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物が挙げられる。ジオキサンとしては、1, 4-ジオキサンでも 1, 3-ジオキサンでもよく、1, 4-ジオキサンが好ましい。

[0019] 本発明の製造方法に用いる DMC 触媒において、より好ましい有機配位子は、*t e r t*-ブチルアルコール単独か、または *t e r t*-ブチルアルコールと上記例示した化合物との組み合わせである。また、これらのなかでも、*t e r t*-ブチルアルコール単独か、*t e r t*-ブチルアルコールとエチレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテルの組み合わせがより好ましい。このような有機配位子を有する DMC 触媒は、本発明における開始剤に対するアルキレンオキシド等の開環付加重合反応に高い触媒活性を示し、分子量分布が狭く低粘度のポリエーテル類を得ることができる。また、このような DMC 触媒は、上記開環付加重合において、不飽和結合を有するモノオ-

ルの生成を、例えば、総不飽和度が0.009（ミリ当量/g）以下となるように、抑制することができる。

[0020] 本発明に用いる上記DMC触媒は、従来公知の製造方法により製造可能である。なお、従来公知の製造方法においては、特に制限はなく、任意の製造方法を用いて製造することができる。本発明に好ましく用いられる有機配位子を有するDMC触媒の製造方法としては、例えば、特開2003-117403号公報に記載されている方法を用いることができる。より具体的には、（i）ハロゲン化金属塩と、シアノメタレート酸および／またはアルカリ金属シアノメタレートとを水溶液中で反応させて得られる反応生成物に有機配位子を配位させ、ついで、生成した固体成分を分離し、分離した固体成分をさらに有機配位子水溶液で洗浄する方法、または（ii）有機配位子水溶液中でハロゲン化金属塩と、シアノメタレート酸および／またはアルカリ金属シアノメタレートとを反応させ、得られる反応生成物（固体成分）を分離し、その分離した固体成分をさらに有機配位子水溶液で洗浄する方法、によって得られるケーキ（固体成分）をろ過分離し、さらに乾燥させる方法を挙げることができる。

[0021] DMC触媒を製造する場合に用いる上記アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレートを構成する金属は、Fe（II）、Fe（III）、Co（II）、Co（III）、Cr（II）、Cr（III）、Mn（II）、Mn（III）、Ni（II）、V（IV）およびV（V）からなる群より選ばれる1種以上の金属であることが好ましく、Co（III）またはFe（III）であることがさらに好ましく、Co（III）であることが特に好ましい。

[0022] 上記DMC触媒の製造原料として用いるシアノメタレート酸およびアルカリ金属シアノメタレートとしては、 $H_3[Co(CN)_6]$ 、 $Na_3[Co(CN)_6]$ 、または $K_3[Co(CN)_6]$ が好ましく、 $Na_3[Co(CN)_6]$ または $K_3[Co(CN)_6]$ がもっとも好ましい。

[0023] さらに上記DMC触媒の製造方法において、ケーキをろ過分離する前の段

階で、有機配位子水溶液に固体成分を分散させた液に、ポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオールを混合し、得られた混合液から水および過剰な有機配位子を留去することによって、DMC触媒がポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオール中に分散したスラリー状のDMC触媒混合物（以下、「スラリー状DMC触媒」とも記す。）を調製することもできる。

[0024] 上記スラリー状DMC触媒を調製するために用いるポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオールは、ポリエーテル類の製造に際してDMC触媒と分離し、分離されたDMC触媒をポリエーテル類の製造に使用することができる。しかし、このポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオールは、後述の開始剤の一部ないし全部として使用されることが好ましい。このポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオールには、アルキレンオキシド等が開環付加重合して、目的とするポリエーテル類が得られる。この目的に用いるポリエーテルモノオールやポリエーテルポリオールは、水酸基数が1～8であり、数平均分子量（ M_n ）が300～5,000のものが好ましい。DMC触媒の触媒活性を高くし、かつスラリー状DMC触媒の粘度が高くならず、取り扱いが容易となることから好ましい。

[0025] （開始剤）

本発明の製造方法に用いる水酸基を有する開始剤としては、上記の如くポリエーテル類の製造に通常用いられる開始剤であれば特に制限されない。開始剤は、1分子あたりの平均水酸基数が1～12であるのが好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに好ましい。

開始剤は、目的とするポリエーテル類よりも低分子量の化合物であって、数平均分子量（ M_n ）が、18～20,000である化合物が好ましい。より好ましくは、水酸基あたりの数平均分子量（ M_n ）が、50～1,500の化合物である。

重合反応開始までの時間を短くできることから、開始剤の平均水酸基数が2以上のときは、特に水酸基あたりの数平均分子量（ M_n ）が100～500の開始剤を用いることが好ましく、200～400の開始剤がより好まし

い。

[0026] このような開始剤は、多価アルコール、モノアルコール、多価フェノール類、モノフェノール類、その他のアルキレンオキシドが開環付加反応しうる活性水素含有化合物にアルカリ触媒等を用いてエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを開環付加重合させた後、触媒除去等の精製を行って得ることが可能である。必要により触媒を除去後、ヒンダードフェノール等の酸化防止剤を添加してもよい。

[0027] また、上記平均水酸基数や数平均分子量 (M_n) の範囲内にある、テトラヒドロフラン（以下、「THF」ということもある。）の重合体のポリテトラメチレングリコール (PTMG)、1, 4-ブタンジオール、メチルペンタンジオール、ノナンジオール等の脂肪族ジオールとアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸の共重合体であるポリエステルジオール、水酸基末端を含有するポリブタジエン、水酸基含有ポリイソプレン等のポリアルケンポリオールまたはモノオールやその水素添加物などのポリオレフィンポリオールまたはモノオール、水酸基含有ポリカーボネート等の化合物も、本発明の製造方法において、開始剤として使用できる。

[0028] アルキレンオキシドと開環付加反応させて開始剤を製造するために使用される活性水素含有化合物は、アミンなどの水酸基以外の活性水素を有する化合物を使用できる。好ましくは、水酸基を有する化合物であり、多価アルコール、モノアルコール、多価フェノール類、モノフェノール類などが好ましい。具体的な化合物としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*s*o*-ブタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-オクタノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどの1価アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの2価アル

コール類；グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコール類；グルコース、マルトース、ソルビトール、フルクトース、ショ糖、トレハロース、メチルグリコシド、キチン、キトサン、リグニン等の単糖、多糖またはその誘導体；ポリビニルアルコールのようなビニルアルコールの重合体；フェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、スチレン化フェノール、ジスチレン化フェノール、トリスチレン化フェノール、ノボラック、レゾール、レゾルシン、リグニンなどのフェノール類、およびその誘導体；ひまし油および硬化ひまし油や水酸化大豆油等の水酸基含有トリグリセリドやその誘導体などが挙げられる。これらの活性水素含有化合物は1種類のみで用いることも、2種類以上を併用することもできる。

[0029] 上記活性水素化合物に触媒存在下にアルキレンオキシドを開環付加重合させて、開始剤として使用されるポリエーテルポリオールやポリエーテルモノオールが得られる。この開始剤を製造するために使用される触媒としては、目的とする開始剤の分子量が特に高いものでない限り、アルカリ金属化合物触媒やカチオン重合触媒などを使用することができ、特にアルカリ金属化合物触媒が好ましい。比較的高分子量の開始剤を使用する場合は、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒、またはホスファゼニウム化合物触媒を使用することもできる。

[0030] なお、本発明に用いる開始剤は、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系、リン酸系、イオウ系等酸化防止剤やホスファイト等の熱安定剤、紫外線吸収剤、有機および無機の帯電防止剤、フタル酸ジオクチル等の可塑剤等の各種安定剤やリン酸、塩酸、硫酸、硝酸、乳酸、酢酸、カルボン酸等の有機、無機酸や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等の塩基性物質を原料として予め含んでいてもよく、合成前に任意で添加してもよい。ただし、有機カルボン酸の存在は、開始剤中に酸価換算で5 mg KOH/g

以下の濃度が好ましい。アルカリについては、開始剤のpHが8以下になるような濃度が好ましい。なお、pHが8を超える場合は、前記の酸で調整してもよい。

[0031] (アルキレンオキシド等)

本発明において、開始剤に開環付加重合する化合物は、アルキレンオキシド等である。アルキレンオキシド等とは、前述したように、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物である。含酸素ヘテロ環状化合物とは、2個以上の炭素原子と1個以上の酸素原子から構成される環、すなわち含酸素ヘテロ環、を有する化合物をいい、環状エーテル類、カルボン酸無水物類、環状エステル類、環状カーボネート類などがある。アルキレンオキシドは環状エーテル類の1種である。アルキレンオキシド以外の環状エーテル類としては、環の炭素原子にアルキル基以外の置換基を有する置換基含有アルキレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）、オキセタンなどの4員環以上の環状エーテル類、環の炭素原子に置換基を有する4員環以上の環状エーテル類などがある。

[0032] 本発明において、アルキレンオキシドとはモノアルケンの不飽和基がエポキシ化された化合物をいい、その炭素数は20以下が好ましく、特に6以下が好ましい。具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブテンオキシド、2, 3-ブテンオキシド、5~12の α -オレフィンのエポキシ化物などが挙げられる。開始剤に反応させるアルキレンオキシドは2種以上であってもよい。2種以上使用する場合、それらの混合物を反応させてもよく、別々に反応させてもよい。

本発明の製造方法に用いるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドが特に好ましい。エチレンオキシドとプロピレンオキシドは単独で反応させることができ、またそれらの混合物を反応させてもよく、それらを別々に反応させてもよい。

[0033] 本発明の製造方法においてアルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物を併用する方法として、具体的には、アルキレ

ンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物の混合物を開始剤に反応させる方法や、また両者を別々に反応させる方法等が挙げられる。アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物が単独では開環付加重合しがたい化合物（カルボン酸無水物など）の場合は、アルキレンオキシドと混合して使用することが好ましい。アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物としては、具体的には以下の化合物があげられる。また、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物は1種類だけを用いることも、2種類以上を併用することもできる。

[0034] [環の炭素原子にアルキル基以外の置換基を有する置換基含有アルキレンオキシド]

エピクロロヒドリン、グリシドール；メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ステ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のグリシジルエーテル；グリシジルエステル等。なかでも、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、またはステアリルグリシジルエーテルが好ましく、アリルグリシジルエーテルがより好ましい。

[4員環以上の環状エーテル類およびその置換体]

オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン等。

[0035] [カルボン酸無水物類]

カルボン酸無水物類としては、ジカルボン酸無水物が好ましい。具体的には以下の化合物が挙げられる。

無水マレイン酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物、無水フタル酸等の芳香族ジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルー1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルー1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環族ジカル

ボン酸無水物。なかでも、無水マレイン酸、無水フタル酸、または無水テトラヒドロフタル酸が好ましく、無水フタル酸、または無水テトラヒドロフタル酸がより好ましい。

[0036] [環状エステル類]

環状エステル類としては、炭素数3～9の環状エステル化合物、いわゆるラクトン類が好ましい。

環状エステル化合物としては、例えば、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、メチル- ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、メトキシ- ϵ -カプロラクトン、エトキシ- ϵ -カプロラクトンが挙げられる。なかでも、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、または γ -ブチロラクトンが好ましく、 ϵ -カプロラクトンがより好ましい。

[0037] [環状カーボネート類]

前述のアルキレンオキシドと二酸化炭素、若しくはエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートと共重合することにより、ポリエーテルポリカーボネートポリオールとの重合を行っても良い。このとき用いるアルキレンオキシドは、プロピレンオキシド、1, 2-ブテンオキシド、または2, 3-ブテンオキシドが好ましい。

[0038] (その他の添加物)

本発明の製造方法により得られるポリエーテル類には、その後の使用までの、長期間の貯蔵時における劣化を防止するために、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系非鉄防食剤、トリアゾール系やベンゾフェノン系紫外線吸収剤、およびホウ素化合物系還元剤などから選択される添加剤を添加することができる。

[0039] その他に、pH調整のために、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸などの鉱酸；ギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸、安息香酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水

酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどのアルカリ金属炭酸塩またはアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウムなどの、アルカリ金属の炭酸水素塩またはアルカリ土類金属炭酸水素塩；リン酸二リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素リチウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、酸性ピロリン酸ナトリウムなどのリン酸塩；硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウムなどの硫酸水素塩；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪酸アミン類；トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなどの芳香族アミン類；アルカノールアミンなどの有機アルカリ性化合物、から選択される化合物を添加することができる。

[0040] <ポリエーテル類の製造方法>

本発明のポリエーテル類の製造方法は、上述したDMC触媒と原料化合物を用いて、DMC触媒の存在下、開始剤に、アルキレンオキシド等を開環付加重合させて、ポリエーテル類を製造する方法であって、開環付加重合を行う前にDMC触媒と開始剤を混合して特定の前処理を行うことを特徴とする。この特定の前処理を以下（a）工程といい、その後の開環付加重合を以下（b）工程という。

（a）開環付加重合の前に、DMC触媒と開始剤とを含む混合物を、温度：125℃～180℃、絶対圧力：0.06MPa以下、時間：10分間～24時間の条件で混合する、混合処理工程（以下、「DMC触媒の前処理工程」ということもある。）

（b）（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物に、アルキレンオキシド等を添加し、開始剤にアルキレンオキシド等を開環付加重合させてポ

リエーテル類を生成させる工程（以下、「開環付加重合工程」ということもある。）

[0041] (a) DMC触媒の前処理工程

本発明の製造方法における(a) DMC触媒の前処理工程は、次に行われる(b)開環付加重合工程の前に、DMC触媒を温度：125℃～180℃、絶対圧力：0.06MPa以下の条件で開始剤と、10分間～24時間にわたって混合処理する工程である。

[0042] 上記条件でDMC触媒の前処理を行うことによって、ポリエーテル類を製造する際に高触媒活性なDMC触媒を得ることができる。固体であるDMC触媒が、前処理を行うことによって、微細化される等して単位量あたりの触媒表面の活性点を増加させ、触媒活性が高められるものと考えられる。

前処理を行ったDMC触媒は、触媒活性が高いことから、少量の使用でポリエーテル類を製造することが可能であり、得られるポリエーテル類中に残存するDMC触媒の量が非常に少ない。他のアルカリ金属化合物触媒等を用いた場合に必須の触媒除去工程が不要となる点で有利であり、またポリエーテル類の長時間の貯蔵安定性が良好になる点で好ましい。加えて、得られるポリエーテル類を用いてポリウレタン樹脂を製造した場合に、残存DMC触媒が少なく、ポリエーテル類とポリイソシアネート化合物との反応を阻害することがないので、良好なポリウレタン樹脂を製造することができる。

[0043] また、得られるポリエーテル類の分子量分布は狭い。開環付加重合に先立ってDMC触媒と開始剤が十分に混合され、高触媒活性のDMC触媒が開始剤とともに均一に存在する反応系で開環付加重合が実行されるため、分子量分布が狭くなると考えられる。分子量分布が狭くなると、高分子量体が少なくなる傾向にあるため、得られるポリエーテル類の粘度が低くなり、取り扱い性にすぐれる。

また、従来のDMC触媒の前処理よりも高い温度で触媒を処理する上記前処理の方法によれば、短時間で触媒中の不純物をより効率的に取り除くことができる。

[0044] (a-1) 前処理工程におけるDMC触媒濃度

本発明の製造方法の(a)工程においては、まず、上に説明したDMC触媒および開始剤を、製造するポリエーテル類に合わせて適宜選択し、所定量を混合処理するための容器（以下、「反応容器」とも記す。）詳細は後述。通常は、同じ容器を用いて(b)開環付加重合工程が引き続き行われる。）に投入する。投入する順番は、(i) DMC触媒と開始剤を同時、(ii) 先に開始剤を投入して後でDMC触媒を添加する、(iii) 先にDMC触媒を投入して後で開始剤を添加する、のいずれでもよいが、DMC触媒は固体であり、後添加の成分により反応容器内で舞う可能性があるため、(i) または(ii) が好ましい。開始剤に添加可能な成分がある場合は、(ii) を選択するのが好ましい。反応容器内で開始剤と添加可能な成分を予め混合し、必要に応じて脱水等の処理を行うことが可能である。開始剤に添加可能な成分とは、リン酸などの酸やジブチルヒドロキシトルエン（以下BHT）等の安定剤が挙げられる。DMC触媒はスラリー状DMC触媒として投入してもよい。

[0045] 本発明の製造方法で用いるDMC触媒の量は、開始剤の量に対する濃度（以下、「DMC触媒濃度」とも記す。）として、10~200ppmとなる量が好ましく、10~150ppmとなる量がより好ましい。投入量が開始剤に対する濃度として10ppm以上であると、(b)開環付加重合を効率よく行える。200ppm以下であると、得られるポリエーテル類に残存するDMC触媒量が少なくなり、除去等の処理を行う必要がない。

[0046] なお、本明細書におけるDMC触媒濃度とは、DMC触媒が配位子を有する場合、例えば、上記式(1)で示されるような化合物である場合には、配位子を含む化合物全体の量をDMC触媒の量として用いて算出されるDMC触媒濃度をいう。さらに、スラリー状DMC触媒を用いる場合には、スラリー状DMC触媒に含まれるDMC触媒の量をDMC触媒の量として用いて算出されるDMC触媒濃度をいう。なお、スラリー状DMC触媒中の分散媒となるポリエーテルポリオールおよび／またはポリエーテルモノオールは、後

述の開環付加重合において開始剤の一部としての挙動を示すが、上記分散媒として用いられる量は微量であるため、上記DMC触媒濃度の算出において、開始剤の量としてこれら分散媒の量を含めるものではない。

[0047] 本発明の製造方法における上記DMC触媒の使用量（濃度）は、上記（a）工程により、触媒活性が高められることで可能となった量であり、従来のポリエーテル類の製造方法におけるDMC触媒の使用量（濃度）と比べて、少ない量である。このように、本発明の製造方法によれば、開始剤に対する量（濃度）として10～200ppmという従来法に比べて少ない使用量（濃度）で、DMC触媒として（b）の開環付加重合工程において十分に機能することが可能である。

[0048] また、本発明の製造方法で用いるDMC触媒の量は、得られるポリエーテル類全量に対するDMC触媒の残存量として、1～80ppmであることが好ましく、1～50ppmがより好ましく、1～20ppmがさらに好ましい。残存量が80ppm以下であると、触媒除去工程が不要となる点で有利であり、またポリエーテル類の貯蔵安定性がよい点で好ましい。加えて、ポリウレタン樹脂を製造した場合に、残存DMC触媒が、ポリエーテル類とポリイソシアネート化合物との反応を阻害することがないので、良好なポリウレタン樹脂を製造することができる。

なお、得られるポリエーテル類全量に対するDMC触媒の残存量は、触媒投入量／（開始剤投入量＋触媒投入量＋アルキレンオキシド等の投入量）より計算される量をいう。

[0049] 残存するDMC触媒はアルカリ中和塩、酸等として生成ポリエーテル類中に残存する。DMC触媒に由来する残存金属量（例えばZnやCoなど）としては、1～30ppmまで低減できるのが好ましく、より好ましくは1～20ppm、さらに好ましくは1～10ppmである。

[0050] （a-2）混合処理条件

本発明の製造方法の（a）工程においては、上記（a-1）に示すDMC触媒濃度となるように、DMC触媒と開始剤を準備し、これらを以下の混合処

理条件、具体的には、温度、圧力、処理時間、雰囲気ガス、反応容器、攪拌手段の各処理条件で混合処理する。

- [0051] 本発明において上記混合処理を行う温度は 125°C ～ 180°C である。なお、この混合処理温度は、 130°C ～ 160°C であることがより好ましい。上記混合処理を行う温度が 125°C 以上であると触媒が十分に分散し、触媒活性が高くなる。また、 180°C 以下であると、DMC触媒および開始剤が分解しない。
- [0052] 本発明において上記混合処理を行う圧力は、絶対圧力で 0.06MPa 以下である。なお、この混合処理時の圧力は、絶対圧力で 0.004MPa 以下であることが好ましく、絶対圧力 0.001MPa 以下であることがより好ましい。 0.004MPa 以下であると、減圧度が高い程、開始剤に含まれる水分除去に伴い、DMC触媒と開始剤中の水酸基への親和性が向上すると思われる。 0.06MPa 以下であるとDMC触媒と開始剤中の水酸基の親和性が十分になる。なお、圧力の排気は、触媒の活性向上効果にはならないが、開始剤の水分が多すぎる場合に工程上必要な場合は、行ってもよい。
- [0053] 本発明において上記混合処理を行う時間は、 10 分間～ 24 時間である。なお、この混合処理時間は、 15 分間～ 2 時間であることが好ましい。 10 分間以上だとDMC触媒と開始剤中の水酸基の親和性が十分になる。 24 時間以下であると時間的に効率がよい。
- [0054] 本発明において上記混合処理を行う際の雰囲気ガスについては、アルキレンオキシド等の副反応防止の点で不活性ガス、具体的には窒素または希ガスが好ましい。
- [0055] 本発明において上記混合処理を行う際に用いる反応容器の形状、材質は特に問わないが、材質は耐熱性のガラスおよび金属製容器が好ましい。
- [0056] 本発明の製造方法における、開始剤とDMC触媒の「混合」とは、両者が全体として均一に混ざり合った状態をいい、混合処理とは、両者がこのような「混合」状態をなすための処理をいう。本発明において上記混合処理を行う際の混合手段としては、DMC触媒と開始剤（必要に応じて添加される成

分を含む)を十分に混合できる手段であれば特に制限されない。混合手段として、通常は、攪拌手段が用いられる。攪拌手段の攪拌動力としては、4～500 kW/m³であることが好ましく、より好ましくは8～500 kW/m³、さらに好ましくは12～500 kW/m³である。ここで、攪拌動力は公知の値から算出される値のことであり、この値は反応容器内の内容物の容量および粘度、反応容器の形状、ならびに攪拌翼の形状および回転数などから算出される、内容物の単位液量あたりの所要動力である。本発明において好ましい上記攪拌動力とは、反応容器内の混合物に対する値をいう。

[0057] また、攪拌手段として、具体的は、攪拌翼、窒素ガス等の不活性ガスによるバブリング、電磁波、超音波等による攪拌が挙げられるが、攪拌翼による攪拌が好ましい。攪拌翼の好ましい例としては、特開2003-342361号に記載されている攪拌翼を挙げることができる。攪拌翼は特に大型翼が好ましく、神鋼パンテック社製FULLZONE（登録商標）翼、住友重機械工業社製MAXBLEND（登録商標）翼、などの大型翼を用いることができる。また、パドル翼、ピッチパドル翼、タービン翼、およびプロペラ翼などを用いることもできる。その際、反応容器内径に対して攪拌翼半径は、20～99%であることが好ましく、より好ましくは30～90%、特に好ましくは40～80%の範囲である。攪拌翼半径は大きいほどずれ応力が大きくなり、粘性液体（開始剤）と粉末粒子（DMC触媒）との接触機会が増える。したがって、本発明の製造方法における（a）DMC触媒の前処理工程は、大きな攪拌翼半径を有する攪拌を備えた反応容器内で行うことが好ましい。

[0058] ただし、開始剤の粘度が低い場合は、攪拌翼を用いない薄膜蒸留器によって、開始剤とDMC触媒を接触下で混合処理してもよい。また、同様にループ型反応器のように、ポンプ循環による攪拌を行ってもよい。この場合、攪拌動力はポンプの吐出流量に置き換える。上記の攪拌工程により、DMC触媒が十分に分散するため、DMC触媒の触媒活性を高くすることができる。

[0059] （b）開環付加重合工程

本発明の製造方法における（b）開環付加重合工程は、上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物に、アルキレンオキシド等を添加し、開始剤にアルキレンオキシド等を付加重合させてポリエーテル類を生成させる工程である。

[0060] なお、DMC触媒を用いた反応においては触媒を活性化する誘導期間を設けることが好ましい。具体的には、アルキレンオキシド等を反応させる前に少量のアルキレンオキシド等を反応系に導入し、DMC触媒を活性化させた後、さらに、残りのアルキレンオキシド等を反応系に導入して開環付加重合反応させることが好ましい。なお、触媒の活性化に用いたアルキレンオキシド等は開始剤に開環付加重合する。

[0061] 本発明の製造方法における（b）工程については、DMC触媒と開始剤として、上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物を用いる以外は、DMC触媒の存在下、開始剤に、アルキレンオキシド等を開環付加重合させてポリエーテル類を製造する方法における、従来公知の方法を適用することが可能である。

[0062] （b-1）アルキレンオキシド等の投入方法

（b）工程において添加されるアルキレンオキシド等については上記説明した化合物の所定量を用いることが可能である。

[0063] 上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物への、上記アルキレンオキシド等の投入方法は、逐次添加で行ってもよいし、全量を一度に投入する方法であってもよい。逐次添加の方法としては、一定速度で添加してもよいし、反応容器内の圧力を一定に保ちながら添加する方法でもよい。

本発明の製造方法においては、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物を併用する、すなわちアルキレンオキシド等を2種類以上併用するが、重合法としてはブロック重合およびランダム共重合のいずれの重合法を用いてもよく、さらにブロック共重合とランダム共重合の両者を組み合わせて製造することもできる。

[0064] すなわち、上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物に、ア

ルキレンオキシド等の2種類以上を同時に添加して重合を行えば、ポリ（モノ）エーテル類のランダム共重合体を得ることができる（ランダム共重合）。上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物に、アルキレンオキシド等の2種類以上を順次添加すれば、ポリ（モノ）エーテルエステルポリオールブロック共重合体を得ることもできる（ブロック共重合）。上記（a）工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物に添加する順序、添加量などを調節することより、分子内の一部にポリエステル鎖部分および／またはポリオキシアルキレン鎖部分を導入して、ランダム共重合部位とブロック共重合部位が同一分子中に存在するポリエーテルを得ることができる（ランダム・ブロック共重合）。なお、アルキレンオキシドとカルボン酸無水物を使用した場合は、カルボン酸無水物のみが重合することはないので、アルキレンオキシドとカルボン酸無水物の交互重合鎖が生じるか、アルキレンオキシドのブロック重合部分とカルボン酸無水物の交互重合鎖が生じる。

[0065] また、（b）工程におけるアルキレンオキシド等の供給速度は、得られる重合体の分子量分布を狭くできることから、できるだけ遅くすることが好ましいが、生産効率が低下するため、これらを比較衡量して定めることが好ましい。具体的な供給速度としては、最終生成物として予定しているポリエーテル類の全質量に対して0.01～100質量%/hの範囲が好ましい。なお、重合反応途中での供給速度を逐次変えることも本発明の範囲内である。

[0066] （b-2）開環付加重合に用いる溶媒

本発明の製造方法の（b）工程に用いる溶媒は、重合反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることができる。具体的な溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチルメチルケトンなど含酸素ヘテロ環状化合物と反応しうる官能基を含まない有機溶媒が好ましい。溶媒添加の時期としては、上記（a）工程後、（b）工程におけるアルキレンオキシド等の導入前が好ましい。溶媒の使用は任意である。反応溶媒を用いない場合は、最終生成物であるポリエーテル類からの溶媒除去工程も不要となり生産性を高めることができる。また、溶媒に含まれる水分や酸化防止剤の影響によってDMC

触媒の触媒活性が低下する場合があります、溶媒を用いないことによって、そのような不都合の発生を防止できる。

[0067] (b-3) 開環付加重合条件

本発明の製造方法の(b)工程においては、上記(b-1)に示す方法でアルキレンオキシド等の投入を行い、(b-2)に示す方法で溶媒を導入し、以下の温度、圧力、反応容器、攪拌手段等の各条件で開環付加重合させる。

[0068] 本発明の製造方法の(b)工程における開環付加重合反応温度は、50℃～180℃が好ましく、80℃～160℃がより好ましく、120℃～150℃がさらに好ましい。付加重合温度を50℃以上にすることにより、アルキレンオキシド等を効率よく反応させることができ、最終生成物であるポリエーテル類に含まれる未反応の化合物の量を低くでき、しかも目的とするモノマー組成を有するポリエーテル類を得ることができる。また、開環付加重合温度を180℃以下にすることにより、DMC触媒の活性を高く保つことができ、未反応のアルキレンオキシド等の発生を防止でき、しかもポリエーテル類の分子量分布を狭くすることができる。

なお、反応開始温度としては、125℃～160℃が好ましい。開環付加重合反応が開始されると、反応熱で反応容器内の温度が上昇する。上記開環付加重合反応温度とは、反応が開始されて反応容器内の温度が上昇し、一定になった温度をいう。

[0069] 本発明の製造方法の(b)工程における反応開始および反応中の圧力は、反応開始は常圧から始めても、窒素ガスなど反応容器中の気体を除去して減圧下から始めても、逆に窒素ガスを添加して、加圧状態で始めてもよい。反応中の圧力は、加圧でも、未反応モノマー除去回収装置を用いて常圧および0.01MPa以下の微加圧に保ってもよい。

[0070] 本発明の製造方法の(b)工程に用いる反応容器としては、耐圧製オートクレーブ容器を用いるのがよいが、アルキレンオキシド等の沸点が高い場合は耐高圧でなくてもよい。材質は特に問わない。なお、反応容器は、上記(

a) 工程で用いた容器をそのまま用いることが可能である。

[0071] 本発明の製造方法の (b) 工程において、DMC触媒存在下、開始剤とアルキレンオキシド等の反応時においては、反応液を、上記 (a) DMC触媒の前処理工程と同様、 $4 \sim 500 \text{ kW/m}^3$ 、好ましくは $8 \sim 500 \text{ kW/m}^3$ 、より好ましくは $12 \sim 500 \text{ kW/m}^3$ の攪拌動力を用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼については、プロペラ翼、パドル翼、マックスブレンド翼、ディスクタービンが使用でき、反応容器内を均一に混合するためには大型翼が好ましい。その他として、乳化や分散に使用されるディスパー、ホモミキサー、コロイドミル、ナウターミキサーなども使用できる。また、攪拌翼を用いず超音波による混合を用いてもよい。これらの攪拌方法は組み合わせて使用してもよい。一般的な攪拌翼を使用する攪拌法を用いる場合は、反応液に反応器の気相部のガスが多量に取り込まれて攪拌効率が低下することがない範囲で攪拌翼の回転速度をできるだけ速くすることが好ましい。

[0072] 本発明の (b) 工程における重合反応方法としては、バッチ法が好ましいが、アルキレンオキシド等および上記 (a) 工程後のDMC触媒と開始剤とを含む混合物の添加と生成物であるポリエーテル類の抜き出しを同時に行う連続法でも行うこともできる。特に、開始剤の水酸基 1 個あたりの平均分子量が 300 以下の場合は、連続法が好ましい。

[0073] なお、本発明のポリエーテル類の製造方法により得られるポリエーテルポリ (モノ) オールから、必要に応じて、DMC触媒の除去処理およびDMC触媒の失活処理を行なってもよい。その方法としては、例えば、合成珪酸塩 (マグネシウムシリケート、アルミニウムシリケートなど)、イオン交換樹脂、および活性白土などから選択される吸着剤を用いた吸着法や、アミン、水酸化アルカリ金属、リン酸、乳酸、コハク酸、アジピン酸、酢酸などの有機酸およびその塩、または硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸による中和法、中和法と吸着法を併用する方法などを用いることができる。

[0074] 本発明の製造方法を用いて得られるポリエーテル類は、仕上がり時の残存DMC触媒濃度を上げずに分子量分布が狭く、低粘度であるので、取り扱い

性に優れる。また、このポリエーテル類は、ポリイソシアネート化合物および、任意に鎖延長剤と反応させて、各種ポリウレタン樹脂として、とても有用に使用できる。具体的な用途としては、接着剤、粘着剤、シーラント剤である。さらに、自動車用シートや建材用断熱材などの発泡ウレタン用原料としても有用である。また、ウレタン樹脂以外に、グリース用基油、車両用油、機械油、加工油等の潤滑油、界面活性剤、希釈剤、可塑剤、改質剤、粘度指数向上剤の原料などとしても使用できる。

[0075] 本発明の製造方法により得られるポリエーテル類は、特にポリウレタン樹脂製造の原料としての使用が好適であり、本発明は上記本発明の製造方法で得られたポリエーテル類をポリイソシアネート化合物と反応させて得られるポリウレタン樹脂を提供するものである。ここで、本発明のポリウレタン樹脂は、上記本発明の製造方法で得られるポリエーテル類を用いる以外は、従来公知の原料（ポリイソシアネート化合物）および方法で製造することができる。ポリウレタン樹脂製造時の反応性制御に悪影響を及ぼすDMC触媒濃度を低く抑えることができるので、ポリエーテル類の精製工程を行わなくても、経時安定性に優れたウレタンプレポリマー中間体を提供できる。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

〔測定方法〕

以下の実施例、比較例中における各化合物の物性は以下の方法により測定されたものである。

[0077] (1) 粘度

E型粘度計VISCONIC EHD型（トキメック社製）を使用し、No. 1ローターを用いてJIS K 1557に準拠して25℃での粘度を測定した。

[0078] (2) 数平均分子量（M_n）および質量平均分子量（M_w）

ポリエステルエーテルポリ（モノ）オールなどの重合体の数平均分子量（

M_n）、質量平均分子量（M_w）、分子量分布（M_w/M_n）は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、以下の条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することによって得られた、ポリスチレン換算分子量である。

[0079]（GPCの測定条件）

使用機種：HLC-8220GPC（東ソー社製）

データ処理装置：SC-8020（東ソー社製）

使用カラム：TSG gel G2500H（東ソー社製）

カラム温度：40℃、検出器：RI、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：0.6ml/分、試料濃度：0.25%、注入量：10μl

検量線作成用標準サンプル：ポリスチレン（Polymer Laboratories社製；[EasiCal] PS-2 [Polystyrene Standards]）

[0080]（3）水酸基価、平均分子量

JIS K1557 に準拠して測定した。なお、ポリ（モノ）オール化合物の平均分子量は、以下の式を用いて水酸基価から計算した平均分子量である。なお、水酸基価から計算した平均分子量とは、水酸基価（OHV、単位はmg KOH/g）およびポリ（モノ）オール化合物を製造するときに用いた開始剤の平均水酸基数 x から、以下の式を用いて計算した値である。

$$\text{平均分子量} = (56,100 / \text{OHV}) \times (x)$$

[0081] また、以下の実施例、比較例中において用いた原料は以下のとおりである。

[DMC触媒]

上記一般式（1）において、M¹およびM³がZn、M²がCo、XがCl、Lがtert-ブチルアルコール（以下、必要に応じて「TBA」という。）、a=3、b=1、c=6、d=2、e=1.8、f=1、g=2、h=15、i=11であるTBA配位子のDMC触媒（1）を用いた。

[開始剤]

表 1 に物性を示す各化合物（市販品）を、それぞれ開始剤（a 1）、開始剤（a 2）、開始剤（a 3）として用いた。

[0082]

[表1]

開始剤	開始剤化合物名	商品名 (製造元)	1分子あたり 平均水酸基数	平均分子量 (水酸基価換算)	数平均分子量 (Mn)	質量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)	粘度(25°C) (mPa·s)
a1	ポリテトラメチレ ングリコール	Poly THF1000 (BASF社製)	2	1014	1038	1842	1.775	-
a2	ポリプロピレンガ リコール	エクセノール720 (旭硝子社製)	2	700	701	740	1.056	100
a3	ポリエチレングリ コール	ポリエチレングリ コール400 (ライオン社製)	2	400	398	426	1.070	-

[0083] (実施例 1)

(DMC触媒の前処理)

パドル翼（攪拌翼半径は反応器内径の50%である）攪拌装置を備えた5Lのオートクレーブに、表1に物性を示す開始剤（a1）の1,000g、次いで、これに上記TBA配位子のDMC触媒（1）の0.06gを添加後、140°Cに昇温、0.001MPaの減圧下、200rpm（攪拌動力>12kW/m³）の攪拌条件で、1時間の混合処理を行った。

[0084] (開環付加重合)

上記前処理の終了後、オートクレーブ内を0.03MPaまで窒素ガスで加圧し、130°Cにて初期活性用にエチレンオキシド（以下、「EO」とも記す。）とε-カプロラクトン（ダイセル化学工業社製、プラクセルM：商品名）の1/1（質量比）混合物の100gをフィードした。内圧の低下により初期活性が起こったことを確認した後、EOとε-カプロラクトンの1/1（質量比）混合物の1,900gを4時間かけてフィードした。2時間の熟成時間をおいた後、減圧処理にて未反応のEOとε-カプロラクトンがないことを確認した。その後、これに酸化防止剤としてジブチルヒドロキシトルエン（BHT）の0.6gとpH調整用としてリン酸の0.001gを添加した後、生成物としてポリテトラメチレングリコールのエチレンオキシド/ε-カプロラクトンの共重合体を取り出した。

取り出した生成物について物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0085] (実施例 2、3)

混合処理時の圧力を表2に示す通りに変えた以外は実施例1と同様にしてポリエーテルポリオールを製造した。得られたポリエーテルポリオールについて物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0086] (実施例 4)

(DMC触媒の前処理)

上記実施例1で用いたのと同様の5Lのオートクレーブに、表1に物性を

示す開始剤（a2）の700gと、次いで、これに上記TBA配位子のDMC触媒（1）の0.1gを添加後、130℃に昇温、0.001MPaの減圧下、200rpm（攪拌動力>12kW/m³）の攪拌条件で、15分間の混合処理を行った。

[0087]（開環付加重合）

上記前処理の終了後、オートクレーブ内を80℃に冷却し、窒素ガスでオートクレーブ内圧を常圧に戻した後、無水フタル酸（川崎化成社製）の600gを添加し、130℃に昇温し、初期活性用にプロピレンオキシド（以下、「PO」とも記す。）の100gを導入した。1時間後に内圧の低下を確認した後、130℃にて6時間かけてPOの600gをフィードした。3時間熟成させた後、これに酸化防止剤としてBHTの0.6gを加え、生成物としてポリプロピレングリコールの無水フタル酸／プロピレンオキサイド共重合体を取り出した。

取り出した生成物について物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0088]（実施例5～8）

混合処理温度または混合処理時間を表2に示す通りに変えた以外は実施例4と同様にしてポリエーテルポリオールを製造した。得られたポリエーテルポリオールについて物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0089]（実施例9）

（DMC触媒の前処理）

混合処理温度、混合処理時間を表2に示す通りに変えた以外は実施例4と同様に混合処理を行った。

[0090]（開環付加重合）

上記前処理の終了後、オートクレーブ内を80℃に冷却し、窒素ガスでオートクレーブ内圧を常圧に戻した後、130℃に昇温し、初期活性用にPOの100gをフィードした。1時間後に内圧の低下を確認した後、140℃

にて6時間かけて ϵ -カプロラクトン（ダイセル化学工業社製、プラクセル M：商品名）の1, 200 gをフィードした。3時間熟成させた後、これに酸化防止剤としてBHTの0.6 gを加えて、生成物としてポリプロピレングリコールの ϵ -カプロラクトン付加体を取り出した。

取り出した生成物について物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0091]（実施例10）

（DMC触媒の前処理）

上記実施例1で用いたのと同様の5 Lのオートクレーブに、表1に物性を示す開始剤（a3）の800 g、次いで、ポリプロピレングリコール（Mw：1,000、旭硝子社製、エクセノール1020：商品名）で希釈した上記TBA配位子のDMC触媒（1）（有効成分：5質量%）の1.0 gを添加後、140°Cに昇温し、0.001 MPaの減圧下、200 rpm（攪拌動力 $> 12 \text{ kW/m}^3$ ）の攪拌条件で、1時間の混合処理を行った。

[0092]（開環付加重合）

上記前処理の終了後、オートクレーブ内を常圧まで窒素ガスで加圧し、140°Cにて初期活性用にEOと ϵ -カプロラクトン（ダイセル化学工業社製、プラクセル M：商品名）1/1（質量比）の混合物の50 gフィードした。内圧の低下により初期活性が起こったことを確認した後、EOと ϵ -カプロラクトン1/1（質量比）の混合物の3,150 gを4時間かけてフィードした。2時間の熟成時間をおいた後、減圧処理にて未反応のEOと ϵ -カプロラクトンがないことを確認した。その後、これに酸化防止剤としてBHTの0.6 gとpH調整用としてリン酸の0.001 gを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキサイド/ ϵ -カプロラクトン共重合体を取り出した。

取り出した生成物について物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表2に示す。

[0093]（比較例1）

開始剤とDMC触媒の混合処理を行わない以外は実施例1と同様にポリエーテル類を製造しようとした。

上記実施例1で用いたのと同様の5Lのオートクレーブに、表1に物性を示す開始剤(a1)の1,000g、次いで上記TBA配位子のDMC触媒(1)の0.06gを添加した。その後、オートクレーブ内を窒素ガス雰囲気とし、0.03MPaまで減圧した後、130℃にて初期活性用にEOとε-カプロラクトン1/1(質量比)の混合物の100gをフィードした。内圧の低下により初期活性が起こったことを確認した後、EOとε-カプロラクトンの1/1(質量比)混合物の1,900gをフィードしようとしたが、EOとε-カプロラクトンの消費速度が低下して、全量投入できずに目的物は得られなかった。

[0094] (比較例2)

混合処理圧力を表3に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にポリエーテル類を製造しようとした。EOとε-カプロラクトン1/1(質量比)の混合物の1,900gをフィードしようとしたが、EOとε-カプロラクトンの消費速度が低下して、全量投入できずに目的物は得られなかった。

[0095] (比較例3)

DMC触媒の初期濃度、開始剤とDMC触媒の混合処理を行わない以外は実施例1と同様にポリエーテル類を製造した。その後、これに酸化防止剤としてBHTの0.6gとpH調整用としてリン酸の0.001gを添加した後、生成物としてポリテトラメチレングリコールのエチレンオキサイド/ε-カプロラクトンの共重合体を取り出した。

取り出した生成物について物性を上記測定方法により測定した。測定結果を表3に示す。

[0096] (比較例4~6)

比較例4~6は、混合処理温度または混合処理時間を表3に示す通りに変更した以外は実施例4と同様にしてポリエーテル類を製造しようとした。比較例4~6はアルキレンオキシド等を全量投入できずに目的物は得られな

った。

(比較例 7)

混合処理温度、混合処理圧力、混合処理時間（表 3 に示す）以外は実施例 10 と同様にしてポリエーテル類を製造しようとした。しかしながら、アルキレンオキシド等を全量投入できずに目的物は得られなかった。

[0097] 上記実施例および比較例における製造条件および得られた生成物：ポリエーテル類の物性測定結果を表 2 および表 3 にまとめて示した。表 2 および表 3 において、「初期触媒濃度」とは開始剤の量に対する DMC 触媒の濃度を意味する。また、「最終触媒濃度」とは、DMC 触媒の存在下、水酸基を有する開始剤に、アルキレンオキシドとアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させて得られるポリエーテル類の量に対する DMC 触媒の濃度を意味する。

[0098]

[表2]

実施例	開始剤	アルキレン オキシド等	初期触媒濃度		前処理(混合処理)条件			最終触媒濃度		ポリエーテル類の性状			
			(ppm)	(金属濃度 換算) (ppm)	温度(°C)	圧力(絶対 対圧力) (MPa)	時間(分)	(ppm)	(金属濃度 換算) (ppm)	分子量 (水酸基価 換算)	数平均分子 量(Mn) (GPC換算)	分子量分布 (Mw/Mn)	粘度 (25°C) (mPa·s)
1	a1	EO/ε-カ プロラクトン =1/1	60	13	140	0.001	60	20	4	2400	2460	1.060	—
2			60	13	140	0.003	60	20	4	2390	2450	1.061	—
3			60	13	140	0.005	60	20	4	2410	2470	1.059	—
4	a2	無水フタル 酸、PO	143	31	130	0.001	15	50	11	1950	1600	1.080	25000
5			143	31	130	0.001	60	50	11	1930	1580	1.081	25000
6			143	31	130	0.001	120	50	11	1930	1580	1.078	25000
7			143	31	125	0.001	60	50	11	1950	1600	1.082	25000
8	a3	EO/ε-カ プロラクトン =1/1	143	31	175	0.001	60	50	11	1950	1600	1.080	25000
9			143	31	170	0.001	60	50	11	1980	2000	1.090	—
10	a3	EO/ε-カ プロラクトン =1/1	63	14	140	0.001	60	13	3	1980	2200	1.060	—

[0099] [表3]

比較例	開始剤	アルキレン オキシド等	初期触媒濃度		前処理(混合処理)条件			最終触媒濃度		ポリエーテル類の性状			
			(ppm)	(金属濃度 換算) (ppm)	温度(°C)	圧力(絶 対圧力) (MPa)	時間(分)	(ppm)	(金属濃度 換算) (ppm)	分子量 (水酸基価 換算)	数平均分子 量(Mn) (GPC換算)	分子量分布 (Mw/Mn)	粘度 (25°C) (mPa·s)
1			60	13	前処理なし			合成出来ず					
2	a1	EO/ε-カ プロラクトン =1/1	60	13	140	0.1	60	合成出来ず					
3			300	66	前処理なし			100	22	2390	2460	1.061	—
4			143	31	80	0.001	60	合成出来ず					
5	a2	無水フタル 酸、PO	143	31	110	0.001	60	合成出来ず					
6			143	31	130	0.001	5	合成出来ず					
7	a3	EO/ε-カ プロラクトン =1/1	63	14	130	0.1	30	合成出来ず					

[0100] 表2の実施例に示されるように、本発明の少量のDMC触媒をあらかじめ開始剤と混合し、125℃～180℃の温度条件下、絶対圧力0.06MPa以下、10分間～24時間以上で、DMC触媒を開始剤と混合処理することにより、開始剤に対するアルキレンオキシドなどの開環付加重合をスムーズに進行させることができ、粘度の低い分子量分布の狭いポリエーテル類を製造することができる。

一方、比較例1はDMC触媒の前処理をしなかったため、ポリエーテル類を製造することができなかった。比較例3はDMC触媒の前処理をしなかったが、DMC触媒量を増やしたため、ポリエーテル類は製造することができた。しかしながら、ポリエーテル類中の残存DMC触媒量が多かった。比較例2、7は混合処理圧力が絶対圧力0.06MPa以上であるので、ポリエーテル類を製造することができなかった。比較例4、5は混合処理温度が125℃未満であるので、ポリエーテル類を製造することができなかった。比較例6は混合処理時間が10分間未満であるので、ポリエーテル類を製造することができなかった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明のポリエーテル類は、ポリイソシアネート化合物および任意に鎖延長剤と反応させて各種ウレタン製品として使用できる。さらに、本発明のポリエーテル類は、グリース用基油等の潤滑油、界面活性剤、希釈剤、可塑剤、改質剤、粘度指数向上剤の原料などとしても使用できる。

なお、2009年9月17日に出願された日本特許出願2009-215600号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 複合金属シアン化物錯体触媒の存在下、水酸基を有する開始剤に、アルキレンオキシドと、アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物とを開環付加重合させてポリエーテル類を製造する方法であつて、
- 前記開環付加重合の前に、前記複合金属シアン化物錯体触媒と前記開始剤とを、 $125^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度条件下、絶対圧力 0.06MPa 以下で、 10 分間 ~ 24 時間、混合処理することを特徴とするポリエーテル類の製造方法。
- [請求項2] 前記複合金属シアン化物錯体触媒の添加量が、前記開始剤に対して $10\sim 200\text{ppm}$ である、請求項1に記載のポリエーテル類の製造方法。
- [請求項3] 前記開始剤が、1分子内に平均 $1\sim 12$ 個の水酸基を有し、かつ数平均分子量(M_n)が $18\sim 20,000$ の範囲にある化合物から選ばれる1種以上である、請求項1または2に記載のポリエーテル類の製造方法。
- [請求項4] 前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環状化合物が、アルキレンオキシド以外の環状エーテル類、カルボン酸無水物類および環状エステル類からなる群から選ばれる1種以上からなる、請求項1 ~ 3 のいずれか1項に記載のポリエーテル類の製造方法。
- [請求項5] 前記ポリエーテル類が、ポリエーテルモノオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルモノオール、ポリエステルエーテルポリオールまたはこれらの誘導体である、請求項1 ~ 4 のいずれか1項に記載のポリエーテル類の製造方法。
- [請求項6] 製造されたポリエーテル類全量に対する前記複合金属シアン化物錯体触媒の残存含有量が、 $1\sim 80\text{ppm}$ である、請求項1 ~ 5 のいずれか1項に記載のポリエーテル類の製造方法。
- [請求項7] 前記アルキレンオキシドが、エチレンオキシドまたはプロピレンオ

キシドである、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のポリエーテル類の製造方法。

[請求項8] 前記複合金属シアン化物錯体触媒が、*t e r t*-ブチルアルコールからなる有機配位子を有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のポリエーテル類の製造方法。

[請求項9] 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られたポリエーテル類をポリイソシアネート化合物と反応させて得られるポリウレタン樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/28(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08G63/664(2006.01)n

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)

C08G65/00-65/48, C08G18/00-18/87, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-525878 A (Bayer Antwerpen N.V.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; page 7, lines 14 to 23; page 8, lines 8 to 16; page 9, lines 13 to 17; page 11, line 15 to page 12, line 9; examples & US 5844070 A & EP 981407 A & WO 1998/052689 A1	1-9
X A	WO 2008/026657 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0008], [0018], [0022], [0026], [0049] & US 2009/0203875 A1 & EP 2058352 A1	9 1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"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 02 December, 2010 (02.12.10)	Date of mailing of the international search report 14 December, 2010 (14.12.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-514574 A (Bayer Antwerpen N.V.), 11 September 2001 (11.09.2001), claims; examples & US 5783513 A & EP 968055 A & WO 1998/040162 A1	1-9
A	JP 2008-534760 A (BASF SE), 28 August 2008 (28.08.2008), claims & US 2006/0223979 A1 & EP 1869104 A & WO 2006/106056 A1	1-9
A	JP 2007-314787 A (Bayer MaterialScience AG.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims & US 2007/0276099 A1 & EP 1859863 A2	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G65/28(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08G63/664(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G65/00-65/48, C08G18/00-18/87, C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-525878 A (バイエル・アントウエルペン・エヌ・ベー) 2001.12.11, 特許請求の範囲, 第7頁第14-23行, 第8頁第8-16行, 第9頁第13-17行, 第11頁第15行-第12頁第9行, 実施例 & US 5844070 A & EP 981407 A & WO 1998/052689 A1	1-9
X A	WO 2008/026657 A1 (旭硝子株式会社) 2008.03.06, 請求の範囲, [0008], [0018], [0022], [0026], [0049] & US 2009/0203875 A1 & EP 2058352 A1	9 1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.12.2010	国際調査報告の発送日 14.12.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ 4 J 4 5 1 3 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-514574 A (バイエル・アントウエルペン・エヌ・ベー) 2001.09.11, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5783513 A & EP 968055 A & WO 1998/040162 A1	1-9
A	JP 2008-534760 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2008.08.28, 特許請求の範囲 & US 2006/0223979 A1 & EP 1869104 A & WO 2006/106056 A1	1-9
A	JP 2007-314787 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチエン ゲゼルシャフト) 2007.12.06, 特許請求の範囲 & US 2007/0276099 A1 & EP 1859863 A2	1-9