

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-505467

(P2011-505467A)

(43) 公表日 平成23年2月24日(2011.2.24)

(51) Int.Cl.

C08G 64/02 (2006.01)  
C08G 64/30 (2006.01)

F 1

C08G 64/02  
C08G 64/30

テーマコード(参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2010-536126 (P2010-536126)  
 (86) (22) 出願日 平成20年11月25日 (2008.11.25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年7月16日 (2010.7.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/084684  
 (87) 国際公開番号 WO2009/070582  
 (87) 国際公開日 平成21年6月4日 (2009.6.4)  
 (31) 優先権主張番号 60/991,474  
 (32) 優先日 平成19年11月30日 (2007.11.30)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100127926  
 弁理士 結田 純次  
 (74) 代理人 100140132  
 弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを製造する方法

## (57) 【要約】

本発明は、溶剤の存在下で、1つ以上の酸性イオン交換樹脂触媒を用いて、非置換またはR置換トリメチレンカーボネートの重合により、非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを製造することに関する。形成された生成物は、これらの触媒を実質的に含まない。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを製造する方法であって、1つ以上の溶剤の存在下、非置換またはR置換トリメチレンカーボネートを、触媒としての酸性イオン交換樹脂と、溶剤の凝固点から摂氏約30度までの範囲内の温度で接触させて、非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)ジオールを含む反応混合物を形成させることを含む、上記方法。

**【請求項 2】**

トリメチレンカーボネートが、非置換トリメチレンカーボネートである請求項1に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

イオン交換樹脂が、ジビニルベンゼンで架橋されたポリ(スチレンスルホン酸)を含むイオン交換樹脂からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

**【請求項 4】**

イオン交換樹脂が、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサ-7-オクテン-1-スルホン酸)コポリマーである請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

溶剤が、非置換またはR置換トリメチレンカーボネートおよびイオン交換樹脂と実質的に非反応性である請求項1に記載の方法。

**【請求項 6】**

実質的に非反応性の溶剤が、塩化メチレン、トルエンおよびジオキサンからなる群から選択される請求項5に記載の方法。

20

**【請求項 7】**

非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを単離することをさらに含む請求項1に記載の方法。

**【請求項 8】**

請求項1に記載の方法により製造される非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコール。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

30

**【0001】**

本発明は、溶剤の存在下で、1つ以上の酸性イオン交換樹脂触媒を用いて、トリメチレンカーボネートの重合により、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを製造する方法に関する。形成された生成物は、触媒を実質的に含まない。

**【背景技術】****【0002】**

ポリ(トリメチレンカーボネート)ジオールは、様々な材料に用いられる。これらのジオールは、Hyun, Hらによる非特許文献1に記載されているとおり、トリメチレンカーボネート(TMC、1,3-ジオキサン-2-オン)の重合により、通常、亜鉛、錫およびアルカリ金属化合物等の有機金属化合物を含有する触媒を用いて製造してきた。また、TMCは、Shibasaki, Y.らによる非特許文献2および3に記載されているとおり、様々なアルコールおよびHC1開始剤系を介して重合できることが報告されている。これらの方法では、用いた触媒を除去する必要がある。得られるジオールを生物学用途に用いるときは特にその必要がある。

40

**【0003】**

Arigaらによる非特許文献4およびKricheldorfらによる非特許文献5に記載されているとおり、TMCのカチオン重合では、開始剤は、ポリマー端部に組み込まれる。

**【0004】**

触媒を含まないポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを、トリメチレンカーボ

50

ネート (TMC、1,3-ジオキサン-2-オン) の重合を介して、生成することが必要とされている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.: Vol. 44 (2006)

【非特許文献2】Macromol. Rapid Commun. 20, 532 (1999)

【非特許文献3】Macromolecules 2000, 33, 4316

【非特許文献4】Macromolecules 1997, 30, 737-744

【非特許文献5】J. Macromol. Sci. - Chem A26 (4), 631-644 (1989)

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

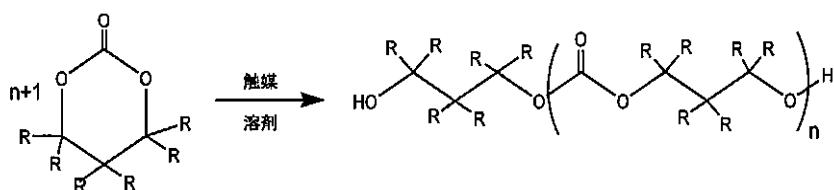
本発明の一態様は、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールを製造する方法であって、非置換または置換トリメチレンカーボネートを、触媒として酸性イオン交換樹脂と、1つ以上の溶剤の存在下で、溶剤の凝固点から摂氏約30度までの範囲内の温度で接触させて、ポリ(トリメチレンカーボネート)ジオールを含む反応混合物を形成することを含む、方法である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、非置換またはR置換トリメチレンカーボネート(TMC、1,3-ジオキサン-2-オン)から、溶剤の存在下で、酸性イオン交換樹脂を用いて、用いる溶剤の凝固点から室温(通常、摂氏約20~30度、典型的に、摂氏約25度)間の温度での重合により非置換またはR置換ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコール(PTMC)を製造する方法に関する。反応は、下式により表わすことができる。

【化1】



【0008】

上記の構造において、各R置換基は、独立に、H、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、特に、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>環状アルキル、特に、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>環状アルキル、C<sub>6</sub>~C<sub>25</sub>アリール、特に、C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>アリール、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アルカリール、特に、C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>アルカリール、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリールアルキル、特に、C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>アリールアルキルであり、各R置換基は、近接するR置換基と共に環状構造基を形成してよく、各nは、独立に2~100、特に、2~50である。各R置換基が、近接するR置換基と共に環状構造を形成する場合には、得られる環状構造基は、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンおよびシクロオクタンから選択することができる。

【0009】

トリメチレンカーボネートは、1,3-プロパンジオールから誘導することができる。TMCは、当業者に公知の様々な化学的または生化学的方法のいずれかにより調製され得る。TMCを調製する化学的な方法としては、これらに限られるものではないが、a) 1

10

20

30

40

50

， 3 - プロパンジオールとジエチルカーボネートの、亜鉛粉末、酸化亜鉛、錫粉末、ハロゲン化錫または有機錫の存在下での高温での反応、b ) 1 , 3 - プロパンジオールおよびホスゲンまたはビス - クロロギ酸の反応による、後に、熱および、任意で、触媒を用いて解重合されるポリカーボネート中間体の生成、c ) 拭取り式膜蒸発器における真空下でのポリ ( トリメチレンカーボネート ) の解重合、d ) 1 , 3 - プロパンジオールとウレアの、金属酸化物の存在下での反応、e ) トリエチルアミンの THF 中 1 , 3 - プロパンジオールおよびエチルギ酸クロロの溶液への滴下による付加および f ) 1 , 3 - プロパンジオールとホスゲンまたはジエチルカーボネートの反応が挙げられる。TMC 調製の生化学的方法としては、これらに限られるものではないが、a ) ジエチルカーボネートまたはジメチルカーボネートと、1 , 3 - プロパンジオールとの有機溶媒中でのリバーゼ触媒縮合、および b ) TMC を生成するポリ ( トリメチレンカーボネート ) のリバーゼ触媒解重合が挙げられる。1 , 3 - プロパンジオールおよび / または TMC は、新たな原料から生化学的に得ることができる ( 「生物学的に誘導された」 1 , 3 - プロパンジオール ) 。

10

## 【 0010 】

好ましくは、反応物質として、または反応物質の成分として用いる 1 , 3 - プロパンジオールの純度は、ガスクロマトグラフィー分析により求めると、約 99 重量 % を超える、より好ましくは、約 99.9 重量 % を超える。1 , 3 - プロパンジオールは以下の特徴を有するのが好ましい。

( 1 ) 紫外線吸収が、220 nm で約 0.200 未満、250 nm で約 0.075 nm 未満、275 nm で約 0.075 未満、および / または

20

( 2 ) CIE LAB 「 b \* 」 明度が、約 0.15 未満 ( ASTM D 6290 ) 、270 nm での吸光度が約 0.075 未満、および / または

( 3 ) 過酸化物組成物が、約 10 ppm 未満、および / または

( 4 ) 合計有機不純物 ( 1 , 3 - プロパンジオール以外の有機化合物 ) の濃度が、ガスクロマトグラフィーにより測定すると、約 400 ppm 未満、より好ましくは、約 300 ppm 未満、さらにより好ましくは、約 150 ppm 未満である。

20

## 【 0011 】

PTMC G は、公知の方法を用いて分離することができる。

## 【 0012 】

本明細書に開示された方法は、触媒として酸性イオン交換樹脂を用いる。本方法に用いるのに好適なイオン交換樹脂は、数多くの供給源から入手可能である。触媒を、通常、反応物質に添加して、反応混合物を形成する。以下の実施例に示すとおり、都合よく、少量のこれらの触媒で、約 25 時間以内に高変換率が得られる。

30

## 【 0013 】

本方法に用いるのに好適な酸性イオン交換樹脂触媒としては、スルホン化テトラフルオロエチレンコポリマー、例えば、Nafion ( 登録商標 ) SAC - 13 または NAFION ( 登録商標 ) NR50 ( テトラフルオロエチレン / パーフルオロ ( 4 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 7 - オクテン - 1 - スルホン酸 ) コポリマー、E . I . DuPont de Nemours Company ( Wilmington , DE ) より入手可能なイオノマー、およびジビニルベンゼンで架橋したポリ ( スチレンスルホン酸 ) 、例えば、DOWEX ( 登録商標 ) 50WX8 - 200 、DOWEX ( 登録商標 ) Marathon C 、DOWEX ( 登録商標 ) HCR - W2 、DIATION ( 登録商標 ) SK1B 、DIATION ( 登録商標 ) PK228 、Purolite ( 登録商標 ) C - 100 、IONAC ( 登録商標 ) C - 250 、Amberlyst ( 商標 ) 70 および Monoplus S 100H の水素形態が例示される。

40

## 【 0014 】

好ましいのは、スルホン化テトラフルオロエチレンコポリマー、例えば、NAFION ( 登録商標 ) NR50 ( テトラフルオロエチレン / パーフルオロ ( 4 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 7 - オクテン - 1 - スルホン酸 ) コポリマー、E . I . DuPont de Nemours and Company ( Wilmington , DE ) より入手可能

50

なイオノマーおよびAcros Organics N.V. (Fair Lawn, NJ)より入手可能なDOWEX(登録商標)50WX8-200イオン交換樹脂である。

#### 【0015】

本方法では、1つ以上の溶剤を用いる。通常、反応物質および/または触媒と実質的に非反応性(すなわち、成分と反応して反応を妨げる部分を形成しない)である限りは、任意の溶剤を用いることができる。本明細書に記載した方法に有用な溶剤としては、これらに限られるものではないが、塩化メチレン、トルエンおよびジオキサンが例示される。以下の実施例に示すとおり、少量の溶剤で、通常、高変換速度が得られる。

#### 【0016】

本明細書に開示した方法は、周囲温度、通常、摂氏約20~30度で実施されるが、用いる溶剤の凝固点ほどの低い温度でも行うことができる。反応物質を併せて添加したら、任意の通常の方法により混合してよい。本方法は、バッチ、半バッチまたは連続モードで行うことができ、通常、不活性雰囲気中(すなわち、窒素下)で実施される。

10

#### 【0017】

反応物質を、触媒と、1つ以上の溶剤の存在下で接触させたら、反応を所望の時間続ける。通常、少なくとも6パーセントのTMCを重合すると、約6時間後、所望のポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールが得られ、約75パーセントを超える変換率が、約25時間以内に達成される。以下の実施例に示すとおり、溶剤および触媒ならびにその量の選択により、100パーセントの変換率を達成することができる。溶剤および触媒ならびにその量の選択は、当業者の理解の範囲内である。

20

#### 【0018】

さらに、また、所望の重合度nは、溶剤および触媒ならびにその量の選択により達成することができる。以下の実施例に示すとおり、塩化メチレンおよびNAFION(登録商標)NR50コポリマーを用いると、nが約12のジオールオリゴマーが得られ、DOWEX(登録商標)50WX8-200イオン交換樹脂を用いると、nが約2.5のジオールオリゴマーが得られる。通常、nは2~100であり、本発明においては、特に2~50である。

20

#### 【0019】

得られるポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールは、濃縮後ろ過をはじめとするろ過等の任意の便利な手段により、未反応の出発材料および触媒から分離することができる。

30

#### 【0020】

以下の実施例に示すとおり、用いる触媒は、何回も(すなわち、NAFION(登録商標)NR50コポリマーについては少なくとも12サイクル)再利用することもでき、それでも、所望の生成物に対して、反応物質の約100パーセントの変換率を与える。

#### 【0021】

本明細書に開示した方法によって、選択した溶剤および/または触媒、ならびに用いるこれらの材料の量に基づいて、重合度を選択することができる。本方法から得られる材料の特性を、粘度をはじめとして変えることができるため、これは有利である。ジオールは、生体材料、工業用ポリマー、パーソナルケア材料、コーティング、潤滑剤およびポリカーボネート/ポリウレタン(TPU)をはじめとする製品に広く用いることができる。

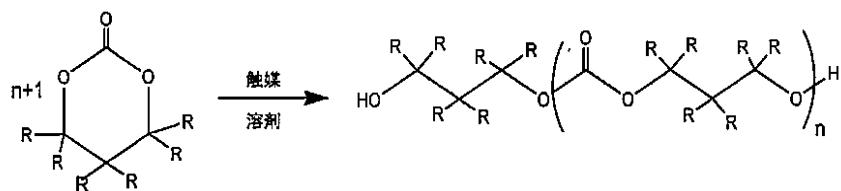
40

#### 【実施例】

#### 【0022】

以下の実施例で行われる方法は、下式で表わすことができる。

## 【化2】



## 【0023】

## 実施例1

10

本実施例は、Nafion（登録商標）NR50コポリマーを触媒として用いるポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造を示すものである。

## 【0024】

TMC(10.00g、0.098モル)、塩化メチレン(25g)およびNafion（登録商標）NR50(2.5g)を、攪拌器を備えた丸底フラスコに窒素下で入れた。反応混合物を室温で攪拌した。6時間後、一定分量を採り、減圧下で濃縮した。プロトンNMR分析によれば、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールへの約31%の変換が示された。24時間後、反応液を追加の塩化メチレンで希釈し、Nafion（登録商標）をろ去した。ろ液を減圧下で濃縮した。この材料のプロトンNMR分析によれば、約100%の変換率、n=約12を示した。

20

## 【0025】

## 実施例2～4

これらの実施例は、Nafion（登録商標）NR50コポリマーを触媒として用いたポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造に対する溶剤量の影響を示すものである。

## 【0026】

TMC(10.00g、0.098モル)およびNafion（登録商標）NR50コポリマー(2.5g)を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、塩化メチレン25mLを添加し、2番目のフラスコに、塩化メチレン50mLを添加し、3番目のフラスコに、塩化メチレン100mLを添加した。反応混合物を室温で攪拌した。17時間および25時間後に一定分量を採り、減圧下で濃縮し、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

30

## 【0027】

## 【表1】

実施例	塩化メチレン(mL)	変換率(17Hr)(%)	変換率(25Hr)(%)	n(25Hr)
2	25	91.00	98.2	12.0
3	50	64.84	84.07	9.85
4	100	23.57	41.62	5.83

40

## 【0028】

## 実施例5

本実施例は、Dowex（登録商標）50×8-200(Dowex（登録商標）50

50

W - 水素)イオン交換樹脂を触媒として用いるポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造を示すものである。

【0029】

TMC(10.00g、0.098モル)、トルエン(25g)およびDowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂(Dowex(登録商標)50W-Water)(2.5g)を、攪拌器を備えた丸底フラスコに窒素下で入れた。反応混合物を室温で攪拌した。6時間後、一定分量を取り、減圧下で濃縮した。プロトンNMR分析によれば、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールへの約83%の変換が示された。24時間後、反応液を追加の塩化メチレンで希釈し、Dowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂(Dowex(登録商標)50W-Water)をろ去した。ろ液を減圧下で濃縮した。この材料のプロトンNMR分析によれば、約100%の変換率、n=約3.8を示した。

10

【0030】

実施例6~8

これらの実施例は、Dowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂(Dowex(登録商標)50W-Water)触媒を用いるポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造に対する溶剤量の影響を示すものである。

【0031】

TMC(10.00g、0.098モル)およびDowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂(Dowex(登録商標)50W-Water)(2.5g)を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、塩化メチレン25mLを添加し、2番目のフラスコに、塩化メチレン50mLを添加し、3番目のフラスコに、塩化メチレン100mLを添加した。反応混合物を室温で攪拌した。17時間後に一定分量を取り、減圧下で濃縮し、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

20

【0032】

【表2】

実施例	塩化メチレン(mL)	N(17Hr)
6	25	2.64
7	50	2.47
8	100	2.10

30

【0033】

実施例9~11

これらの実施例は、Nafion(登録商標)NR50コポリマーを触媒として用いたポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造に対する触媒量の影響を示すものである。

【0034】

TMC(10.00g、0.098モル)および塩化メチレン(25mL)を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、Nafion(登録商標)0.5gを添加し、2番目のフラスコに、Nafion(登録商標)1.0gを添加し、3番目のフラスコに、Nafion(登録商標)2.00gを添加した。反応混合物を室温で攪拌した。約6時間および約22時間後に一定分量を取り、減圧下で濃縮し

40

50

、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

【0035】

【表3】

実施例	Nafion <sup>®</sup> NR50 (g)	変換率 (6 Hr) (%)	変換率 (22 Hr) (%)	N (25 Hr)
9	0.50	5.88	59.38	12.02
10	1.00	11.81	73.41	14.48
11	2.00	25.07	100	12.80

10

【0036】

実施例12～14

これらの実施例は、Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50×8-200イオン交換樹脂 (Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50W-水素) を触媒として用いるポリ (トリメチレンカーボネート) グリコールの製造に対する触媒量の影響を示すものである。

20

【0037】

TMC (10.00g、0.098モル) および塩化メチレン (25mL) を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50×8-200イオン交換樹脂 (Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50W-水素) を0.5gを添加し、2番目のフラスコに、Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50×8-200イオン交換樹脂 (Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50W-水素) 1.0gを添加し、3番目のフラスコに、Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50×8-200イオン交換樹脂 (Dowex<sup>®</sup> (登録商標) 50W-水素) 2.00gを添加した。反応混合物を室温で攪拌した。約5時間および約2時間後に一定分量を採り、減圧下で濃縮し、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

30

【0038】

【表4】

実施例	Dowex <sup>®</sup> 50×8-200 イオン交換樹脂 (Dowex <sup>®</sup> 50W-水素) (g)	変換率 (5 Hr) (%)	変換率 (22 Hr) (%)	N (25 Hr)
12	0.50	13.2	47.93	5.24
13	1.00	20.06	92.19	4.84
14	2.00	47.92	98.20	2.97

40

【0039】

実施例15～17

これらの実施例は、Nafion<sup>®</sup> (登録商標) NR50コポリマーを触媒として用いるポリ (トリメチレンカーボネート) グリコールの製造に対する触媒量の影響を示すもので

50

ある。トルエンを溶剤として用いた。

【0040】

TMC (10.00 g、0.098モル) およびトルエン (25 mL) を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、Nafion (登録商標) コポリマー0.5 g を添加し、2番目のフラスコに、Nafion (登録商標) コポリマー1.0 g を添加し、3番目のフラスコに、Nafion (登録商標) コポリマー2.00 g を添加した。反応混合物を室温で攪拌した。約4時間および約20時間後に一定分量を取り、減圧下で濃縮し、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

【0041】

【表5】

実施例	Nafion <sup>®</sup> NR50 (g)	変換率 (4 Hr) (%)	変換率 (20 Hr) (%)	N (20 Hr)
15	0.50	約0	24.3	9.88
16	1.00	7.86	39.42	12.66
17	2.00	17.03	75.51	12.82

10

20

【0042】

実施例18～20

これらの実施例は、Nafion (登録商標) NR50コポリマーを触媒として用いるポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造に対する触媒量の影響を示すものである。ジオキサンを溶剤として用いた。

【0043】

TMC (10.00 g、0.098モル) およびジオキサン (25 mL) を、攪拌器を備えた3つの丸底フラスコに窒素下で入れた。1番目のフラスコに、Nafion (登録商標) 0.5 g を添加し、2番目のフラスコに、Nafion (登録商標) コポリマー1.0 g を添加し、3番目のフラスコに、Nafion (登録商標) コポリマー2.00 g を添加した。反応混合物を室温で攪拌した。約4時間および約20時間後に一定分量を取り、減圧下で濃縮し、プロトンNMRにより分析した。以下の表に結果の一覧を示す。

30

【0044】

【表6】

実験	Nafion <sup>®</sup> NR50 (g)	変換率 (6 Hr) (%)	変換率 (22 Hr) (%)	N (22 Hr)
18	0.50	約0	21.89	-
19	1.00	約0	47.32	-
20	2.00	17.35	88.24	9.57

40

【0045】

50

## 実施例 20 および 21 ( A ~ J )

以下の実施例は、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造において触媒として用いる Nafion (登録商標) NR50 コポリマーの再利用を示すものである。

## 【0046】

## 実施例 20

塩化トリメチレン (136.0 g) を含有し、塩化メチレンで 400 mL まで希釈された原液を調製した。これは、3.33 M 溶液であった。

## 【0047】

## 実施例 21 A

Nafion (登録商標) コポリマー触媒サイクル：ナンバー 1

上記の原液(実施例 20、30 mL)を、シリンジを介して、Nafion (登録商標) NR50 (2.0 g) を含む、攪拌器を備えた、オープン乾燥した 100 mL の丸底フラスコに、窒素下で添加した。反応混合物を室温で攪拌した。3.5 および 22 時間後に一定分量を採り、減圧で濃縮し、NMR により分析した。22 時間後、反応混合物をろ過し、回収した Nafion (登録商標) 触媒を塩化メチレン (2 × 約 50 mL) で洗った。ろ液を減圧下で濃縮し、窒素下で乾燥した。

## 【0048】

## 実施例 21 B

Nafion (登録商標) コポリマー触媒サイクル：ナンバー 2

回収した触媒を、攪拌器を備えた、オープン乾燥した 100 mL の RB フラスコに、窒素下で入れた。この材料に、上記の原液 (30 mL) を、シリンジを介して、添加した。反応混合物を室温で攪拌した。6 および 22 時間後に一定分量を採り、減圧で濃縮し、NMR により分析した。22 時間後、反応混合物をろ過し、回収した Nafion (登録商標) 触媒を塩化メチレン (2 × 約 50 mL) で洗った。この回収した触媒を次のサイクルに用いた。ろ液を減圧下で濃縮し、窒素下で乾燥した。

## 【0049】

## 実施例 21 C ~ J

Nafion (登録商標) コポリマー触媒サイクル：3 ~ 10

ナンバー 2 の上記の手順の後、サイクルを連続数続け、プロトン NMR により材料を分析した。以下の表にその結果の一覧を示す。

## 【0050】

10

20

30

【表7】

実施例	サイクル ナンバー	時間 (Hr)	変換率 (%)	時間 (Hr)	変換率 (%)	n (最終)
21A	1	3.3	14.31	22	98.21	13.42
21B	2	6.0	47.20	22	97.75	22.54
21C	3	6.0	67.09	22	99.06	21.77
21D	4	6.0	67.09	71	約100	22.85
21E	5	6.0	79.20	24	約100	15.80
21F	6	-	-	23	約100	19.53
21G	7	6.0	79.37	23	約100	17.41
21H	8	6.0	72.04	23	約100	19.96
21I	9	6.0	75.47	73	約100	18.88
21J	10	6.0	77.53	22	約100	13.65

10

20

30

40

50

## 【0051】

## 実施例22A～E

以下の実施例は、ポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールの製造におけるDowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂触媒の再利用を示すものである。

## 【0052】

## 実施例22A

Dowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂触媒サイクル：ナンバー1

TMC(10.00g、0.098モル)、塩化メチレン(25g)およびDowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂(2.5g)を、攪拌器を備えた丸底フラスコに窒素下で入れた。反応混合物を室温で攪拌した。17時間後、一定分量を採り、減圧下で濃縮した。プロトンNMR分析によれば、約97.54%の変換、n=約2.64が示された。反応混合物をろ過し、ろ液を追加の塩化メチレンで洗った。

## 【0053】

## 実施例22B

Dowex(登録商標)50×8-200イオン交換樹脂触媒サイクル：ナンバー2

上記の実施例22Aから回収した触媒を、攪拌器を備えた、オープン乾燥した100mLの丸底フラスコに、窒素下で添加した。この材料に、トリメチレンカーボネート(10.00g、0.098モル)および塩化メチレン(25g)を添加した。反応物を室温で週末中攪拌した。約70時間後に一定分量を採り、減圧下で濃縮した。プロトンNMR分析によれば、約98.43%、n=約7.6を示した。

## 【0054】

## 実施例22C～E

Dowex (登録商標) 50×8-200イオン交換樹脂触媒サイクル：ナンバー3～5  
ナンバー2（実施例22B）の上記の手順の後、サイクルを連続数続け、プロトンNMRにより材料を分析した。以下の表にその結果の一覧を示す。

【0055】

【表8】

実施例	サイクル	時間 (Hr)	変換率 (%)	時間 (Hr)	変換率 (%)	n(最終)
22A	1			17	87.54	2.64
22B	2			約70	98.43	7.60
22C	3	6.0	30.72	22	74.62	2.88
22D	4	6.0	11.27	22	46.54	1.22
22E	5	6.0	8.72	22	38.25	2.12

10

20

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/084684
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G64/02 C08G64/30
---

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) C08G
---

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data
---------------------------------------

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/64771 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 7 September 2001 (2001-09-07) examples 1,3; tables 1,3	8
X	HANS R. KRICHELDORF* AND BETTINA WEECEN-SCHULZ: "Polymers of Carbonic Acid. XIV. High Molecular Weight Poly(trimethylene carbonate) by Ringopening Polymerization with Butyltin Chlorides as Initiators" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A POLYMER CHEMISTRY, vol. 33, 1995, pages 2193-2201, XP002516181 abstract; tables I-VI	8

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
--	--

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*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)
- \*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

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*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

- \*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.

- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
20 February 2009	06/03/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lohner, Pierre

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/084684

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 600 417 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; DAICEL CHEM [JP]) 8 June 1994 (1994-06-08) page 3, line 54 – line 55; claims 1,6 page 4, line 25 – line 26 page 6, line 5 page 6, line 22 page 6, line 23 page 6, line 26	1-8
A	JYUHOU MATSUO, FUMIO SANDA, TAKESHI ENDO: "Cationic ring-opening polymerization behavior of an aliphatic seven-membered cyclic carbonate, 1,3-dioxepan-2-one" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 199, 1998, pages 97-102, XP002515982	

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (April 2005)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/084684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0164771	A 07-09-2001	AU 5617701 A	CA 2401493 A1	12-09-2001
		CN 1449422 A	EP 1259559 A2	07-09-2001
		JP 2003532750 T	JP 7010920 A	15-10-2003
		MX PA02008406 A		27-11-2002
EP 0600417	A 08-06-1994	CA 2110359 A1	JP 7010920 A	05-11-2003
				12-02-2003
				02-06-1994
				13-01-1995

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,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,K  
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT  
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロバート・ディコージモ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19317-9720. チャッズフォード. マスターズウェイ 1  
607

(72)発明者 ネヴィル・エヴァートン・ドライズデイル

アメリカ合衆国デラウェア州 19702. ニューアーク. ウエルシュトラクトロード 227

(72)発明者 ハリー・バブ・スンカーラ

アメリカ合衆国デラウェア州 19707. ホケシン. フリッツコート 3

F ターム(参考) 4J029 AA09 AB05 AC01 AE06 AE11 AE17 AE18 HC06 JE051 KA01