

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 26 年 6 月 26 日 (2014.6.26)

【公表番号】特表 2013-527288 (P2013-527288A)

【公表日】平成 25 年 6 月 27 日 (2013.6.27)

【年通号数】公開・登録公報 2013-034

【出願番号】特願 2013-510573 (P2013-510573)

【国際特許分類】

C 0 8 G 65/28 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 65/28

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 5 月 12 日 (2014.5.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 9 0 】

表 1 の結果から、塩基の最小量は、塩基を添加することなく D M C 触媒に対して選択性の向上を得るのに必要であることが明らかである。例えば、塩基を添加しない選択性（実施例 8（比較））は、D M C 触媒の製造において  $K_3 [Co(CN)_6]$  1 モル当たり 0.2（実施例 12（比較））または 0.25（実施例 9（比較））塩基当量の添加により向上しない。 $K_3 [Co(CN)_6]$  1 モル当たり 0.25 塩基当量を超えるアルカリ度、例えば実施例 11 による  $K_3 [Co(CN)_6]$  1 モル当たり 0.37 塩基当量のみが、所望の直鎖ポリエーテルカーボネートポリオールを選択において向上した選択性である。他方、 $K_3 [Co(CN)_6]$  1 モル当たりの塩基当量の余りに高い量は、方法の経済性を低下させ、 $K_3 [Co(CN)_6]$  1 モル当たり 2.0 モル塩基当量のみ量も時間 1 を 120 分を超える時間へ延長する（実施例 14（比較））。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[ 1 ] 1 以上の H 官能性スターター物質、1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からの、少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下でのポリエーテルカーボネートポリオールの製造方法であって、複金属シアン化物触媒の製造に用いるシアン化物不含金属塩、金属シアン化物塩または前記塩のいずれもが、0.3 ~ 1.8 モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）のアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および / または金属酸化物を含有する、製造方法。

[ 2 ] D M C 触媒を、シアン化物不含金属塩の水溶液と金属シアン化物塩の水溶液とを 1 以上の有機錯体配位子の存在下で反応させることにより製造し、1 以上のアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および / または金属酸化物を、シアン化物不含金属塩の水溶液中に、金属シアン化物塩の水溶液中にまたは前記水溶液のいずれにも存在させ、用いるアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および / または金属酸化物の合計は、0.3 ~ 1.8 モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）であることを特徴とする、

[ 1 ] に記載の製造方法。

[ 3 ] D M C 触媒を、

( i ) 第 1 工程において、シアン化物不含金属塩の水溶液と金属シアン化物塩の水溶液とを 1 以上の有機錯体配位子の存在下で反応させ、1 以上のアルカリ金属水酸化物および / または金属炭酸塩および / または金属酸化物を、シアン化物不含金属塩の水溶液中に、金属シアン化物塩の水溶液中にまたは前記水溶液のいずれにも存在させ、用いるアルカリ金

属水酸化物および／または金属炭酸塩および／または金属酸化物の合計は、 $0.3 \sim 1.8$  モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）であり、

（ i i ）第 2 工程において、固体を（ i ）から得られた懸濁液から分離し、

（ i i i ）第 3 工程において、分離固体を、有機錯体配位子の水溶液で洗浄し、

（ i v ）次いで、得られる固体を乾燥させ、および

第 1 工程においてまたは複金属シアン化物化合物の製造直後に（第 2 工程）、1 以上の有機錯体配位子を添加すること

により製造する、[ 1 ] に記載の方法。

[ 4 ] 複金属シアン化物触媒の製造に用いるシアン化物不含金属塩、金属シアン化物塩または前記塩のいずれもが、アルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および／または金属酸化物の形態で  $0.6 \sim 1.6$  モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）含有する、[ 1 ] ～ [ 3 ] のいずれかに記載の方法。

[ 5 ] 用いるアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および／または金属酸化物は、元素の周期系の族 1 a および 2 a の金属の酸化物または水酸化物からなる群の少なくとも 1 つから選択される、[ 1 ] ～ [ 4 ] のいずれかに記載の方法。

[ 6 ] 用いるアルカリ金属水酸化物、金属酸化物および／または金属炭酸塩は、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムおよび酸化バリウムからなる群の少なくとも 1 つから選択される、[ 5 ] のいずれかに記載の方法。

[ 7 ] DMC 化合物を形成するために用いるシアン化物不含金属塩は、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 ）、チオシアネートコバルト（ I I ）、塩化ニッケル（ I I ）および硝酸ニッケル（ I I ）からなる群の少なくとも 1 つから選択される、[ 2 ] または [ 3 ] に記載の方法。

[ 8 ] 用いる金属シアン化物塩は、カリウムヘキサシアノコバルテート（ I I I ）、ヘキサシアノ鉄酸塩カリウム（ I I ）、ヘキサシアノ鉄酸塩カリウム（ I I I ）、カルシウムヘキサシアノコバルテート（ I I I ）およびリチウムヘキサシアノコバルテート（ I I I ）からなる群の少なくとも 1 つから選択される、[ 2 ] または [ 3 ] に記載の方法。

[ 9 ] （ ） H 官能性スターター物質または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物を反応容器に入れ、必要に応じて、水および／または他の易揮発性化合物を、高温および／または減圧（「乾燥」）により除去し、DMC 触媒を、H 官能性スターター物質へ、または少なくとも 2 つの H 官能性スターター物質の混合物へ、乾燥前または乾燥後に添加し、

（ ） 活性化のために、

（ 1 ）第 1 活性化工程において、1 以上のアルキレンオキシドの第 1 部分量（活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準）を、工程（ ）から得られる混合物へ添加し、次いで待ち時間を、引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク（「ホットスポット」）および／または反応器中の圧力低下が起こるまで観測し、

（ 2 ）第 2 活性化工程において、先行する活性化工程において達した温度ピーク後に、1 以上のアルキレンオキシドの第 2 部分量（活性化および共重合に用いるアルキレンオキシドの量の全量を基準）を、先行する活性化工程から得られる混合物へ添加し、次いで待ち時間を、引き続きの発熱化学反応により生じる温度ピーク（「ホットスポット」）および／または反応器中の圧力低下が起こるまで観測し、

（ ） 1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素を、工程（ ）から得られる混合物へ添加すること（「共重合」）

を特徴とする、[ 1 ] ～ [ 8 ] のいずれかに記載の方法。

[ 10 ] アルキレンオキシドおよび二酸化炭素の共重合を、 $1 \sim 200$  バールの圧力下で行うことを特徴とする、[ 1 ] ～ [ 9 ] のいずれかに記載の方法。

[ 11 ] アルキレンオキシドおよび二酸化炭素の共重合（工程（ ））を、 $60 \sim 150$  の温度範囲で行うことを特徴とする、[ 1 ] ～ [ 10 ] のいずれかに記載の方法。

[ 1 2 ] 管状反応器、攪拌容器または環式反応器中で行う、[ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の方法。

[ 1 3 ] 工程 ) において、1 以上の H 官能性スターター化合物を、反応の間に反応器中へ連続的に計量投入することの特徴とする、攪拌容器中で行う [ 1 ] ~ [ 1 1 ] のいずれかに記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 以上の H 官能性スターター物質、1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からの、少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下でのポリエーテルカーボネートポリオール製造方法であって、複金属シアン化物触媒の製造に用いるシアン化物不含金属塩、金属シアン化物塩または前記塩のいずれもが、0.3 ~ 1.8 モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）のアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および/または金属酸化物を含有する、製造方法。

【請求項 2】

D M C 触媒を、シアン化物不含金属塩の水溶液と金属シアン化物塩の水溶液とを 1 以上の有機錯体配位子の存在下で反応させることにより製造し、1 以上のアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および/または金属酸化物を、シアン化物不含金属塩の水溶液中に、金属シアン化物塩の水溶液中にまたは前記水溶液のいずれにも存在させ、用いるアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および/または金属酸化物の合計は、0.3 ~ 1.8 モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）であることを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

D M C 触媒を、

( i ) 第 1 工程において、シアン化物不含金属塩の水溶液と金属シアン化物塩の水溶液とを 1 以上の有機錯体配位子の存在下で反応させ、1 以上のアルカリ金属水酸化物および/または金属炭酸塩および/または金属酸化物を、シアン化物不含金属塩の水溶液中に、金属シアン化物塩の水溶液中にまたは前記水溶液のいずれにも存在させ、用いるアルカリ金属水酸化物および/または金属炭酸塩および/または金属酸化物の合計は、0.3 ~ 1.8 モル塩基当量（触媒の合成に用いる金属シアン化物塩の 1 モルを基準）であり、

( i i ) 第 2 工程において、固体を ( i ) から得られた懸濁液から分離し、

( i i i ) 第 3 工程において、分離固体を、有機錯体配位子の水溶液で洗浄し、

( i v ) 次いで、得られる固体を乾燥させ、および

第 1 工程においてまたは複金属シアン化物化合物の製造直後に（第 2 工程）、1 以上の有機錯体配位子を添加すること

により製造する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

用いるアルカリ金属水酸化物、金属炭酸塩および/または金属酸化物は、元素の周期系の族 1 a および 2 a の金属の酸化物または水酸化物からなる群の少なくとも 1 つから選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。