(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
2021年7月15日(15.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/140868 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 55/02 (2006.01)　*C08G 64/20* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)　*C08G 64/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/047341

(22) 国際出願日：　2020年12月18日(18.12.2020)

(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 2020-001547　2020年1月8日(08.01.2020)　JP

(71) 出願人:住友精化株式会社(**SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 中村　陽一 (**NAKAMURA, Yoichi**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 前田　宗輝 (**MAEDA, Hiroki**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人:特許業務法人三枝国際特許事務所(**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1－7－1 北浜コニシビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2021/140868 A1

(54) **Title:** ORGANOZINC CATALYST

(54) 発明の名称： 有機亜鉛触媒

(57) **Abstract:** Provided is a means for controlling the molecular weight of a polyalkylene carbonate, when reacting a carbon dioxide with an epoxide to obtain a polyalkylene carbonate. More specifically, provided is an organozinc catalyst which is obtained by reacting a zinc compound with an aliphatic carboxylic acid and has a water content of 10-10,000 ppm.

(57) 要約：二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを得るにあたり、ポリアルキレンカーボネートの分子量を制御する手段が提供される。より具体的には、亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸を反応させて得られる有機亜鉛触媒であって、含水率が１０～１００００ｐｐｍである、有機亜鉛触媒が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： 有機亜鉛触媒

技術分野

[0001] 本開示は、有機亜鉛触媒及び当該触媒を用いたポリアルキレンカーボネートの製造方法等に関する。なお、本明細書に記載される全ての文献の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

背景技術

[0002] 二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒する有機亜鉛触媒として、亜鉛化合物と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族モノカルボン酸とを反応させて得られる有機亜鉛化合物を用いることが開示されている（特許文献１及び２）。

[0003] また、二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応においては、当該反応系に水分が含まれていると、ポリアルキレンカーボネートを得る際の反応活性点に悪影響を及ぼすおそれのあることも開示されている。亜鉛化合物と脂肪族ジカルボン酸と脂肪族モノカルボン酸との反応において水が生成され得ることから、有機亜鉛触媒として当該反応液に含ませたまま、ポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒させるために用いる場合は、特に収率を高める観点から、使用に先立ち、予め共沸等の分離操作によりこれら水分等を除去しておくのが好ましいことも開示されている（特許文献１及び２）。

[0004] 一方で、触媒として用いられる有機亜鉛化合物が完全に乾燥している場合には、ポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒する活性を示さないか、又は活性が非常に低いことも開示されている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００７－３０２７３１号広報

特許文献2：国際公開第２０１１／１４２２５９号

特許文献3：国際公開第２０１１／１０７５７７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを得るにあたり、ポリアルキレンカーボネートの分子量を制御する方法を開発しようと検討を行った。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒する特定の有機亜鉛触媒の水分含有量が、得られるポリアルキレンカーボネートの分子量に関連する可能性を見出し、さらに改良を重ねた。

[0008] なお、触媒として用いられる有機亜鉛化合物が完全に乾燥している場合には、ポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒する活性を示さないか、又は活性が非常に低いことから、乾燥した有機亜鉛化合物には水を加えたうえで触媒として用いることが引用文献３に記載されているが、その添加水分量はせいぜい２ｐｐｍ程度である。

[0009] 本開示は例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項１．

亜鉛化合物及びカルボン酸を反応させて得られる有機亜鉛触媒であって、

含水率が１０～１００００ｐｐｍである、

有機亜鉛触媒。

項２．

亜鉛化合物及びジカルボン酸を反応させて得られる、項１に記載の有機亜鉛触媒。

項３．

亜鉛化合物、ジカルボン酸、及びモノカルボン酸を反応させて得られる、項１に記載の有機亜鉛触媒。

項４．

ジカルボン酸が、炭素数２～１５の脂肪族ジカルボン酸（好ましくは、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸及びセバシン酸からなる群より選択される少なくとも１種）である、項２又は３に記載の有機亜鉛触媒。

項５．

ジカルボン酸が、炭素数２～１５の脂肪族ジカルボン酸（好ましくは、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸及びセバシン酸からなる群より選択される少なくとも１種）であり、

モノカルボン酸が、炭素数１～１５の脂肪族モノカルボン酸（好ましくは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、及びトリフルオロ酢酸からなる群より選択される少なくとも１種）である、

項３に記載の有機亜鉛触媒。

項６．

亜鉛化合物が、酸化亜鉛及び／又は水酸化亜鉛である、項１～５のいずれかに記載の有機亜鉛触媒。

項７．

少なくとも酸化亜鉛及びグルタル酸を反応させて得られる、項１に記載の有機亜鉛触媒。

項８．

二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒するための、項１～７のいずれかに記載の有機亜鉛触媒。

項９．

項１～８のいずれかの有機亜鉛触媒存在下で二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを生成させることを含み、

用いる有機亜鉛触媒の含水率を指標として、生成するポリアルキレンカーボネートの分子量を制御する方法。

発明の効果

[0010] 二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを生

成させるに当たり、得られるポリアルキレンカーボネートの分子量を制御することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１～６で実施した重合の結果（有機亜鉛触媒含水率とポリプロピレンカーボネートの分子量の関係）をグラフとして示す。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示に包含される各実施形態について、さらに詳細に説明する。本開示は、特定の有機亜鉛触媒、及び当該触媒下で行うポリアルキレンカーボネート生成方法等を好ましく包含するが、これらに限定されるわけではなく、本開示は本明細書に開示され当業者が認識できる全てを包含する。

[0013] 本開示に包含される有機亜鉛触媒は、亜鉛化合物及びカルボン酸を反応させて得られる有機亜鉛触媒であって、含水率が１０～１００００ｐｐｍである、触媒である。以下、本開示に包含される当該触媒を「本開示の有機亜鉛触媒」又は「本開示の触媒」ということがある。

[0014] 上記の通り、本開示の触媒は、亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸を反応させて得られる。言い換えれば、本開示の触媒は、亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸の反応物と言うこともできる。

[0015] 当該亜鉛化合物としては、無機亜鉛化合物が好ましい。無機亜鉛化合物としては、例えば、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩素酸亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、または水酸化亜鉛が好ましく挙げられ、酸化亜鉛及び水酸化亜鉛がより好ましい。亜鉛化合物は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0016] 脂肪族カルボン酸としては、少なくとも脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましい。また、脂肪族モノカルボン酸、及び脂肪族トリカルボン酸を用いることもできる。脂肪族カルボン酸は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。中でも、脂肪族ジカルボン酸を用いるか、あるいは脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族モノカルボン酸を用いることが好ましい。なお、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族モノカルボン酸を用いる場合には、

脂肪族モノカルボン酸は、該脂肪族ジカルボン酸に対するモル比率が０．０００１～０．１程度又は０．０００１～０．０５程度となるように用いることが好ましい。

[0017] 脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数２～１５（２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、又は１５）の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、より具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸及びセバシン酸等が挙げられる。また、脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数１～１５（１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、又は１５）の脂肪族モノカルボン酸が好ましく、より具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、及びトリフルオロ酢酸等が挙げられる。脂肪族トリカルボン酸としては、炭素数３～１５（３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、又は１５）の脂肪族トリカルボン酸が好ましく、より具体的には、例えば、トリカルバリル酸、及び３，３’，３’’－ニトリロトリプロピオン酸等が挙げられる。脂肪族カルボン酸のなかでも、特にマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ギ酸、酢酸、及びプロピオン酸が好ましい。

[0018] 亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸の使用割合としては、例えば、亜鉛化合物１モルに対して、脂肪族カルボン酸０．１～１．５モル程度が好ましく、０．５～１．２モル程度がより好ましく、０．８～１．０モル程度がさらに好ましい。

[0019] 亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸の反応としては、公知の反応を用いることができ、例えば上記特許文献１又は２に記載の反応条件を用いることができる。また、より具体的には、例えば、反応溶媒としては、特に限定されるものではなく、種々の有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系炭化水素溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアル

コール系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、及び、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、並びに、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等が挙げられる。中でも、反応を円滑に進める観点から、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。

[0020] 反応溶媒の使用量は、特に制限されるものではないが、反応を円滑にさせる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、例えば亜鉛化合物１００質量部に対して５００～１００００質量部であることが好ましい。

[0021] 反応温度は、特に限定されないが、例えば、０～１１０℃であるのが好ましく、２０～１００℃であるのがより好ましく、５０～８０℃がさらに好ましい。反応温度が０℃以上であることで、反応がより効率よく進行し得る。また、反応温度が１１０℃以下であることで、副反応がより起こり難くなり、収率の低下が抑制され得る。反応時間は、反応温度により異なるために一概には言えないが、例えば１～２０時間である。

[0022] また、反応は、不活性ガス（例えば窒素）雰囲気下で行うことが好ましい。

[0023] 特に制限される訳ではないが、本開示の触媒の特に好ましい一形態として、少なくとも酸化亜鉛及びグルタル酸を反応させて得られる有機亜鉛触媒が挙げられる。当該有機亜鉛触媒には、例えば、亜鉛化合物としては酸化亜鉛のみを反応させたもの、及び脂肪族カルボン酸としてはグルタル酸のみを反応させたものや、酸化亜鉛およびグルタル酸のみを反応させたものが、好ましく包含される。

[0024] 本開示の触媒は、前述の通り、含水率が１０～１００００ｐｐｍである。当該範囲の下限は、例えば２０、３０、４０、５０、６０、７０、８０、９０、又は１００ｐｐｍであってもよい。また、当該範囲の上限は、例えば９

０００、８０００、７０００、６０００、５０００、４０００、３０００、２０００、又は１８００ｐｐｍであってもよい。例えば、当該範囲は好ましくは１０～５０００ｐｐｍであり、より好ましくは２０～３０００ｐｐｍである。

なお、当該含水率は、触媒中の水分を気化して、当該水分をカール・フィッシャー法により測定して得られる値である。触媒中の水分気化のために水分気化装置(例えば、平沼産業製、製品名「EV-6」)を用いることができる。また、カール・フィッシャー法による測定には、カール・フィッシャー水分計(例えば、平沼産業製、製品名「AQ-300」)を用いることができる。

[0025] 本開示の触媒は、二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応（共重合反応）を触媒するために好ましく用いられる。また、本開示は、本開示の触媒下に、二酸化炭素とエポキシドとを反応（共重合反応）させてポリアルキレンカーボネートを製造する方法も好ましく包含する。

[0026] エポキシドとしては、特に限定されるものではないが、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－ブテンオキシド、イソブチレンオキシド、１－ペンテンオキシド、２－ペンテンオキシド、１－ヘキセンオキシド、１－オクテンオキシド、１－デセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキサンオキシド、３－フェニルプロピレンオキシド、３，３，３－トリフルオロプロピレンオキシド、３－ナフチルプロピレンオキシド、３－フェノキシプロピレンオキシド、３－ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、アリルグリシジルエーテル、３－ビニルオキシプロピレンオキシドおよび３－トリメチルシリルオキシプロピレンオキシド等が挙げられる。中でも、高い反応性を有する観点から、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが好ましい。これらのエポキシドは、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0027] 二酸化炭素の使用圧力は、特に限定されないが、通常、０．１～２０ＭＰ

ａであることが好ましく、０．１～１０ＭＰａであることがより好ましく、０．１～５ＭＰａであることがさらに好ましい。二酸化炭素は、一括で供給してもよいし、間欠的に、もしくは、連続的に供給してもよい。

[0028] 前記有機亜鉛触媒の使用量は、例えばエポキシド１００質量部に対して０．００１～５０質量部であることが好ましく、０．０１～４０質量部であることがより好ましく、０．１～３０質量部であることがさらに好ましい。

[0029] 前記共重合反応に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、種々の有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、具体的には、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類系溶媒等が挙げられる。

[0030] 前記溶媒の使用量は、特に制限されるものではないが、反応を円滑にさせる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、例えばエポキシド１００質量部に対して１００～１００００質量部であることが好ましい。また、溶媒を使用しなくてもよい。

[0031] なお、当該ポリアルキレンカーボネートの製造方法は、これら用いる溶媒の種類および使用量により、溶液重合および沈澱重合といった異なる重合形態となるが、いずれの重合形態であっても共重合反応は問題なく進行し、それらの反応効率は非常に高い。

[0032] 当該共重合反応の反応温度は、特に限定されないが、例えば２０～１００℃であるのが好ましく、４０～８０℃であるのがより好ましい。反応時間は、反応温度により異なるために一概には言えないが、例えば、２～４０時間である。

[0033] 前記有機亜鉛触媒と二酸化炭素とエポキシドとの混合方法は、特に限定されるものではないが、混合の容易さから、例えば前記有機亜鉛触媒とエポキシドとを混合した後に二酸化炭素を添加する方法がある。

[0034] また、かくして得られるポリアルキレンカーボネートは、例えば、ろ過あるいは希酸水溶液や希アルカリ水溶液を用いた洗浄により触媒等を除去した後、必要に応じて再沈殿した後に、減圧乾燥法等を用いて乾燥することにより単離することができる。

[0035] またさらに、本開示は、前記有機亜鉛触媒存在下で二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを生成させることを含み、用いる前記有機亜鉛触媒の含水率を指標として、生成するポリアルキレンカーボネートの分子量を制御する方法をも好ましく包含する。

[0036] 本発明者らは、前記有機亜鉛触媒存在下で二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを生成させるにあたり、当該有機亜鉛触媒の含水率が１０～１００００ｐｐｍ（好ましくは例えば１０～５０００ｐｐｍであり、より好ましくは例えば２０～３０００ｐｐｍ）の範囲であれば、当該含水率と得られるポリアルキレンカーボネートの分子量とに、相関関係が存在することを見いだした。

[0037] このため、前記有機亜鉛触媒の含水率を調整することにより、製造するポリプロピレンカーボネートの分子量をコントロールすることができる。また、前記有機亜鉛触媒の含水率は、乾燥処理を調節（例えば乾燥処理時間を調節）することによって、適宜調整することが可能である。

[0038] 当該方法においては、例えば製造するポリプロピレンカーボネートの分子量が１００００～４００００程度（好ましくは２００００～３５０００程度）である場合に、特に前記有機亜鉛触媒の含水率と強く相関することから、当該範囲の分子量のポリプロピレンカーボネートを製造する場合において、当該方法を用いることが特に好ましい。

[0039] なお、本明細書において「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term ”comprising” includes ”consisting essent

ially of” and ”consisting of.”）。また、本開示は、本明細書に説明した構成要件を任意の組み合わせを全て包含する。

[0040] また、上述した本開示の各実施形態について説明した各種特性（性質、構造、機能等）は、本開示に包含される主題を特定するにあたり、どのように組み合わせられてもよい。すなわち、本開示には、本明細書に記載される組み合わせ可能な各特性のあらゆる組み合わせからなる主題が全て包含される。

実施例

[0041] 以下、例を示して本開示の実施形態をより具体的に説明するが、本開示の実施形態は下記の例に限定されるものではない。

[0042] 各分析は以下の方法で行った。

＜亜鉛触媒の含水率測定＞

実施例および製造例に記載する亜鉛触媒の含水率については水分気化装置(平沼産業製、製品名「EV-6」)およびカール・フィッシャー水分計(平沼産業製、製品名「AQ-300」)を用いて測定した。具体的には亜鉛触媒0.5gを量り取り、水分気化装置へ導入し、気化した水分をカール・フィッシャー水分計に導入した。セルのみを水分気化装置に導入した測定値(ブランク測定値)を差し引いて亜鉛触媒内の含水率を算出した。

[0043] 水分計分析条件

・発生液 ：Sigma-Aldrich製「ハイドラナール　クーロマットAK」

・対極液 ：Sigma-Aldrich製「ハイドラナール　クーロマットCG-K」

・水分気化装置温度：120℃

・待機時間 ：5分

・分析時間 ：30分

[0044] ＜ポリアルキレンカーボネートの分子量測定＞

各実施例および製造例に記載するポリアルキレンカーボネートの重量平均分子量についてはゲル・パーミエーション・クロマトグラフ測定装置(Waters

製、製品名「waters2695」セパレーションモジュール)を用い、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。サンプルは、ポリマー濃度0.3質量%のN,N-ジメチルホルムアミド溶液として、測定装置へ導入した。

[0045] GPC測定条件

・カラム　　：昭和電工製「Shodex OHpak SB-804 HQ」、「Shodex OHpak SB-805」を順次接続したもの

・カラム温度　：40℃

・展開溶媒　　：5mmol/L LiBr-N,N-ジメチルホルムアミド溶液

・流速　　：1.0mL/min

・検出器　　：示差屈折計

・標準試料　　：ポリスチレン

[0046] ［実施例１］　有機亜鉛触媒の製造

冷却管・温度計および撹拌機を備え付けた１．５Ｌ容セパラブルフラスコに、酸化亜鉛８１ｇ（１．００ｍｏｌ）、グルタル酸１３２ｇ（１．００ｍｏｌ）、トルエン１０００ｇを仕込んだ。次いで、窒素雰囲気下で６０℃まで昇温し、同温度で８時間撹拌して反応させた。その後、室温まで冷却し、吸引濾過を行い、亜鉛触媒３１０ｇ（含水率２００００ｐｐｍ、以下、未乾燥亜鉛触媒と記す）を得た。

この未乾燥亜鉛触媒５０ｇを９０℃、７．５ｍｍＨｇで１Ｈｒ乾燥させることで、含水率が１１０８ｐｐｍの亜鉛触媒３０ｇを取得した。

続いて、撹拌機、ガス導入管および温度計を備えた１Ｌ容のオートクレーブの系内をあらかじめ窒素雰囲気に置換した後、上記の亜鉛触媒１０ｇ（０．０５ｍｏｌ）、酢酸エチル５００ｇ、プロピレンオキシド５８ｇ（１．００ｍｏｌ）を仕込んだ。６０℃に昇温し、反応系内が１．０ＭＰａとなるまで二酸化炭素を充填し、消費される二酸化炭素を補給しながら１２時間重合反応を行った。その後、オートクレーブを冷却して脱圧し、白色ポリマーの酢酸エチルスラリーを得た。これを濾過し、減圧乾燥してポリプロピレンカー

ボネート８０ｇ（収率７８％、分子量Ｍｗ２７７０００）を得た。

[0047] ［実施例２］

実施例１の未乾燥亜鉛触媒５０ｇを９０℃、７．５ｍｍＨｇ　で２Ｈｒ乾燥させることで、含水率が６９６ｐｐｍの触媒２９ｇを取得した。この触媒を用いて、実施例１と同様の操作で重合を行い、ポリプロピレンカーボネート８４ｇ（収率８２％、分子量Ｍｗ２６１０００）を得た。

[0048] ［実施例３］

実施例１の未乾燥亜鉛触媒５０ｇを９０℃、７．５ｍｍＨｇで４Ｈｒ乾燥させることで、含水率が５１３ｐｐｍの触媒３０ｇを取得した。この触媒を用いて、実施例１と同様の操作で重合を行い、ポリプロピレンカーボネート８６ｇ（収率８４％、分子量Ｍｗ２５１０００）を得た。

[0049] ［実施例４］

実施例１の未乾燥亜鉛触媒５０ｇを９０℃、７．５ｍｍＨｇで８Ｈｒ乾燥させることで、含水率が４０８ｐｐｍの触媒２９ｇを取得した。この触媒を用いて、実施例１と同様の操作で重合を行い、ポリプロピレンカーボネート８８ｇ（収率８６％、分子量Ｍｗ２４８０００）を得た。

[0050] ［実施例５］

実施例１の未乾燥亜鉛触媒５０ｇを７０℃、７．５ｍｍＨｇで４Ｈｒ乾燥させることで、含水率が１６００ｐｐｍの触媒３０ｇを取得した。この触媒を用いて、実施例１と同様の操作で重合を行い、ポリプロピレンカーボネート８３ｇ（収率８１％、分子量Ｍｗ３１２０００）を得た。

[0051] ［実施例６］

実施例１の未乾燥亜鉛触媒５０ｇを１２０℃、７．５ｍｍＨｇで４Ｈｒ乾燥させることで、含水率が７１ｐｐｍの触媒２９ｇを取得した。この触媒を用いて、実施例１と同様の操作で重合を行い、ポリプロピレンカーボネート８３ｇ（収率８１％、分子量Ｍｗ２２００００）を得た。

[0052] 実施例１～６で実施した重合の結果（亜鉛触媒含水率、ポリプロピレンカーボネートの分子量、及びポリプロピレンカーボネート収率）を次の表１に

まとめた。表１のポリマーはポリプロピレンカーボネートのことを示す。また、有機亜鉛触媒含水率とポリプロピレンカーボネートの分子量の関係をグラフとして図１に示す。

[0053] [表1]

	亜鉛触媒含水率	ポリプロピレンカーボネートの分子量Mw	ポリマー収率
	[ppm]	[-]	[%]
実施例1	1108	277000	78
実施例2	696	261000	82
実施例3	513	251000	84
実施例4	408	248000	86
実施例5	1600	312000	81
実施例6	71	220000	81

[0054] 当該結果から、触媒に含まれる含水率が高くなると、ポリマーの分子量も高くなる傾向が見られた。通常、反応系中の含水率が多くなると分子量が小さくなるが、触媒に取り込まれている水については逆の傾向であった。また、このことを利用すれば触媒の含水率を制御することによって重合時のポリマーの分子量の制御が可能となることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 亜鉛化合物及び脂肪族カルボン酸を反応させて得られる有機亜鉛触媒であって、
含水率が１０～１００００ｐｐｍである、
有機亜鉛触媒。

[請求項2] 亜鉛化合物及び脂肪族ジカルボン酸を反応させて得られる、請求項１に記載の有機亜鉛触媒。

[請求項3] 亜鉛化合物、脂肪族ジカルボン酸、及び脂肪族モノカルボン酸を反応させて得られる、請求項１に記載の有機亜鉛触媒。

[請求項4] 脂肪族ジカルボン酸が、炭素数２～１５の脂肪族ジカルボン酸である、請求項２又は３に記載の有機亜鉛触媒。

[請求項5] 脂肪族ジカルボン酸が、炭素数２～１５の脂肪族ジカルボン酸であり、
脂肪族モノカルボン酸が、炭素数１～１５の脂肪族モノカルボン酸である、
請求項３に記載の有機亜鉛触媒。

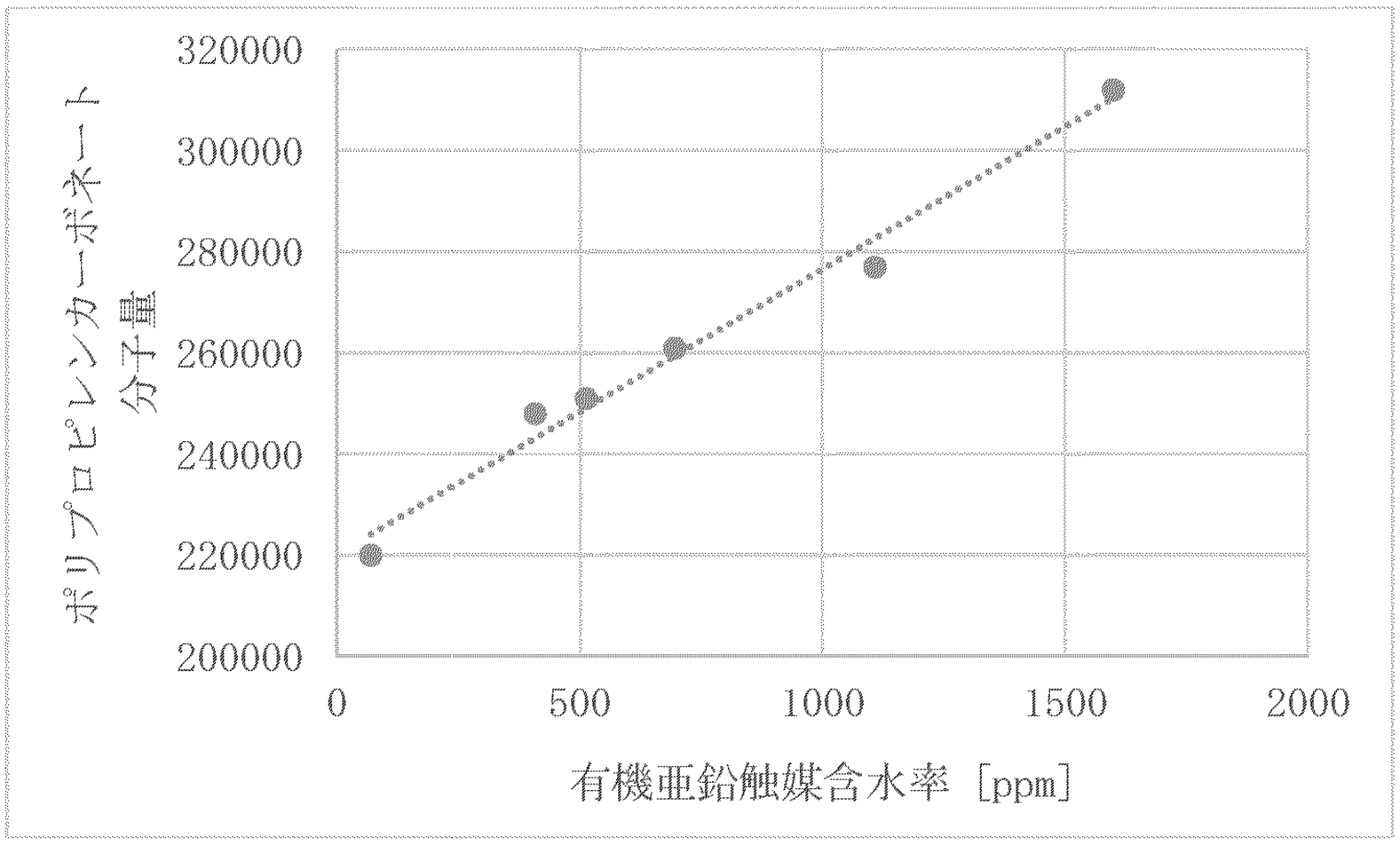
[請求項6] 亜鉛化合物が、酸化亜鉛及び／又は水酸化亜鉛である、請求項１～５のいずれかに記載の有機亜鉛触媒。

[請求項7] 少なくとも酸化亜鉛及びグルタル酸を反応させて得られる、請求項１に記載の有機亜鉛触媒。

[請求項8] 二酸化炭素とエポキシドとからポリアルキレンカーボネートを得る反応を触媒するための、請求項１～７のいずれかに記載の有機亜鉛触媒。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかの有機亜鉛触媒存在下で二酸化炭素とエポキシドとを反応させてポリアルキレンカーボネートを生成させることを含み、
用いる有機亜鉛触媒の含水率を指標として、生成するポリアルキレンカーボネートの分子量を制御する方法。

[図1]


320000
300000
280000
260000
240000
220000
200000
ポリプロピレンカーボネート
分子量
0
500
1000
1500
2000
有機亜鉛触媒含水率 [ppm]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/047341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C 55/02(2006.01)i; C07F 3/06(2006.01)i; C08G 64/20(2006.01)i; C08G 64/32(2006.01)i
FI: C08G64/32; C07F3/06; C07C55/02; C08G64/20
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)
C07C55/02; C07F3/06; C08G64/20; C08G64/32

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 2016-535134 A (LG CHEM, LTD.) 10 November 2016 (2016-11-10) claims, paragraphs [0001], [0007]-[0008], [0018]-[0025], [0046]-[0057]	1-8
X	JP 2008-095090 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraphs [0060], [0073]-[0074]	1-2, 4, 6-8
X	US 2013/0331544 A1 (THE UNIVERSITY OF SYDNEY) 12 December 2013 (2013-12-12) paragraphs [0107], [0142]-[0143]	1-2, 4, 6-8
X	US 2003/0134740 A1 (GUANGZHOU INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 July 2003 (2003-07-17) paragraphs [0020], [0022], table 1	1-2, 4, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 application or patent 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 February 2021 (26.02.2021)	09 March 2021 (09.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/047341

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 2012-520333 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 06 September 2012 (2012-09-06) entire text	1-9
A	JP 2014-009282 A (ZEON CORP.) 20 January 2014 (2014-01-20) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/047341

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-535134 A	10 Nov. 2016	US 2016/0272760 A1 claims, paragraphs [0001], [0011]-[0012], [0024]-[0036], [0071]-[0097] EP 3048129 A1 CN 105764954 A	
JP 2008-095090 A	24 Apr. 2008	(Family: none)	
US 2013/0331544 A1	12 Dec. 2013	(Family: none)	
US 2003/0134740 A1	17 Jul. 2003	CN 1377732 A	
JP 2012-520333 A	06 Sep. 2012	US 2012/0041223 A1 entire text EP 2230228 A1 CN 102356062 A	
JP 2014-009282 A	20 Jan. 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/047341

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 55/02(2006.01)i; C07F 3/06(2006.01)i; C08G 64/20(2006.01)i; C08G 64/32(2006.01)i
FI: C08G64/32; C07F3/06; C07C55/02; C08G64/20

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））

C07C55/02; C07F3/06; C08G64/20; C08G64/32

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　１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２１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 2016-535134 A (エルジー・ケム・リミテッド) 10.11.2016 (2016-11-10) 特許請求の範囲, 段落[0001], [0007]-[0008], [0018]-[0025], [0046]-[0057]	1-8
X	JP 2008-095090 A (三井化学株式会社) 24.04.2008 (2008-04-24) 段落[0060], [0073]-[0074]	1-2,4,6-8
X	US 2013/0331544 A1 (THE UNIVERSITY OF SYDNEY) 12.12.2013 (2013-12-12) 段落[0107], [0142]-[0143]	1-2,4,6-8
X	US 2003/0134740 A1 (GUANGZHOU INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17.07.2003 (2003-07-17) 段落[0020], [0022], TABLE1	1-2,4,6-8
A	JP 2012-520333 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 06.09.2012 (2012-09-06) 全文	1-9
A	JP 2014-009282 A (日本ゼオン株式会社) 20.01.2014 (2014-01-20) 全文	1-9

☐ 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
"A"　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"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
"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）
"O"　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P"　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"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
"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
"&"　同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.02.2021	09.03.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	権限のある職員（特許庁審査官） 飛彈　浩一　4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/047341

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-535134 A	10.11.2016	US 2016/0272760 A1 特許請求の範囲，段落[0001]，[0011]-[0012]，[0024]-[0036]，[0071]-[0097] EP 3048129 A1 CN 105764954 A	
JP 2008-095090 A	24.04.2008	（ファミリーなし）	
US 2013/0331544 A1	12.12.2013	（ファミリーなし）	
US 2003/0134740 A1	17.07.2003	CN 1377732 A	
JP 2012-520333 A	06.09.2012	US 2012/0041223 A1 全文 EP 2230228 A1 CN 102356062 A	
JP 2014-009282 A	20.01.2014	（ファミリーなし）	