

【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4月3日(2014.4.3)

【公表番号】特表2013-519770(P2013-519770A)

【公表日】平成25年5月30日(2013.5.30)

【年通号数】公開・登録公報2013-027

【出願番号】特願2012-553314(P2012-553314)

【国際特許分類】

C 0 8 G 64/34 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 64/34

【手続補正書】

【提出日】平成26年2月14日(2014.2.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 5】

【表1】

実施例	金属塩 [ミリモル]	金属塩 [ミリモル Co] -	時間 1 CO ₂ 組み込み [wt. %]	選択性環式 /直鎖 [mg KOH/g]	OH 値 [mg KOH/g]	多分散性
1 (比較)	-	-	33	19.9	0.21	67.2 1.45
2	塩化カルシウム	0.44	1.67	27	21.3	0.14 65.5 1.48
3	塩化カルシウム	1.27	4.82	49	23.1	0.14 63.3 1.72
4	塩化マグネシウム	0.44	1.67	24	21.6	0.14 65.5 1.48
5	塩化マグネシウム	1.48	5.62	58	23.3	0.14 67.4 1.72
6	ステアリン酸マグネシウム	0.44	1.67	18	21.4	0.14 64.5 1.61
7	ステアリン酸アルミニウム	0.44	1.67	19	23.1	0.15 63.3 1.86
8	酢酸マグネシウム	0.44	1.67	16	20.7	0.14 62.2 1.43
9	ステアリン酸カルシウム	0.44	1.67	15	20.3	0.12 62.9 1.31
10	ステアリン酸カルシウム	0.67	2.54	15	20.2	0.10 64.3 1.37
11 (比較)	ステアリン酸亜鉛	0.44	1.67	55	19.0	0.23 66.4 1.47
12 (比較)	酸化亜鉛	0.44	1.67	34	20.0	0.19 67.9 1.52
13 (比較)	塩化亜鉛	0.44	1.67	59	18.6	0.26 71.0 1.40
14 (比較)	塩化アルミニウム	0.44	1.67	165	CO ₂ 下で 2 時間以内に活性化せず	P0 の累積、従つて試験終了
15 (比較)	過塩素酸マグネシウム	0.44	1.67	80		
16 (比較)	硫酸マグネシウム	0.44	1.67	22	19.5	0.21 68.5 1.36
17 (比較)	硫酸ナトリウム	0.44	1.67	27	19.7	0.18 68.4 1.38
18 (比較)	ステアリン酸	0.44	1.67	29	20.4	0.20 65.5 1.42
19 (比較)	ナトリウムフェノラート	0.44	1.67	CO ₂ 不含条件下で 70 分以内に活性化せず		
20 (比較)	テトラフェニルホスホニウム フェノラート	0.44	1.67	29	20.0	0.20 65.5 1.28
21 (比較)	塩化リチウム	0.44	1.67	140 分以内に CO ₂ 下で活性化せず		
22 (比較)	ステアリン酸ナトリウム	0.44	1.67	2 時間以内に CO ₂ 下で活性化せず		
23 (比較)	ジステアリン酸錫	0.44	1.67	2 時間以内に CO ₂ 下で活性化せず		

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、複金属シアン化物触媒の存在下でのおよび少なくとも 1 つの金属塩の存在下での、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、金属塩および 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、

() 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、該アルキレンオキシドの部分量の添加を、必要に応じてCO₂の存在下で行ってよく、

(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、該アルキレンオキシドの部分量の添加を、必要に応じてCO₂の存在下で行ってよく、および

() 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し(「共重合」)、

金属塩として、アルカリ土類ハライド、アルカリ土類カルボキシレートおよびアルミニウムカルボキシレートからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を用いることを特徴とする、方法。

[2] 共重合を、50～110バールの全圧(絶対)下で行う、[1]に記載の方法。

[3] 活性化のために、

(3) 第3活性化工程または更なる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、工程(2)を1～5回繰り返し、前記アルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらの部分量の添加をCO₂の不存在下で行う、

[1]に記載の方法。

[4] (4) 更なる活性化工程または更なる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、工程(3)を1～5回繰り返し、前記アルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらの部分量の添加をCO₂の存在下で行う、

[3]に記載の方法。

[5] () 複金属シアン化物触媒、少なくとも1つの金属塩および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、

() 活性化のため、

(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、アルキレンオキシドの部分量の添加をCO₂の不存在下で行い、

(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、アルキレンオキシドの部分量の添加をCO₂の不存在下で行い、

(3) 第3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、工程(2)を正確に1回繰り返し、アルキレンオキシドの前記部分量の添加またはこれらの部分量の添加をCO₂の不存在下で行い、

(4) 更なる活性化工程においてまたは複数の更なる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、工程(3)を正確に1回繰り返し、アルキレンオキシドの前記部分量の添加またはこれらの部分量の添加をCO₂の存在下で行い、

() 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(「共重合」)、

[4]に記載の方法。

[6] () 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、水および/または他の易揮発性化合物を、高温および/または減圧により除去し(「乾燥」)、複金属シアン化物触媒および/または少なくとも1つの金属塩を、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する、

[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7] 工程 1～4に用いる1以上のアルキレンオキシドの部分量は、いずれの場合に

も 2 . 0 ~ 1 5 . 0 重量 % (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)である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の方法。

[8] 用いる金属塩の量は、0 . 0 2 ~ 1 0 . 0 [ミリモル金属塩] / [ミリモルCo]である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の方法。

[9] 金属塩として、0 . 8 ~ 4 . 0 [ミリモル金属塩] / [ミリモルCo] の量でのマグネシウムハライド、アルカリ土類カルボキシレートおよび / またはアルミニウムカルボキシレートを用いる、[1] ~ [8] のいずれかに記載の方法。

[10] カルシウムカルボキシレートを、金属塩として用いる、[1] ~ [8] のいずれかに記載の方法。

[11] 用いるH官能性スターター物質は、水、アルコール、アミン、チオール、アミノアルコール、チオアルコール、ヒドロキシエステル、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール、ポリエチレンイミン、ポリエーテルアミン、ポリテトラヒドロフラン、ポリエーテルチオール、ポリアクリレートポリオール、ヒマシ油、リシノール酸のモノグリセリドまたはジグリセリド、脂肪酸のモノグリセリド、脂肪酸の化学変性モノグリセリド、ジグリセリドおよび / またはトリグリセリド、および1分子当たり平均少なくとも2個のOH基を含有するC₁ ~ C₄-アルキル脂肪酸エステルから選択される、[1] ~ [10] のいずれかに記載の方法。

[12] 用いる複金属シアン化物触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート(III)、亜鉛ヘキサシアノイリデート(II)、亜鉛ヘキサシアノ鉄酸塩(II)およびコバルト(II)ヘキサシアノコバルテート(II)からなる群から選択される少なくとも1つの複金属シアン化物化合物を含有する、[1] ~ [11] のいずれかに記載の方法。

[13] 用いる複金属シアン化物触媒は、脂肪族エーテル、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、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-オキセタン-メタノールからなる群から選択される少なくとも1つの有機錯体配位子を更に含有する、[12] に記載の方法。

[14] 管状反応器、攪拌容器または環式反応器中で行う、[1] ~ [13] のいずれかに記載の方法。

[15] [1] ~ [14] のいずれかに記載の方法により得られるポリエーテルカーボネートポリオール。

【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、複金属シアン化物触媒の存在下でのおよび少なくとも1つの金属塩の存在下での、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、金属塩および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、

() 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、該アルキレンオキシドの部分量の添加を、必要に応じてCO₂の存在下で行ってよく、

(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、該アルキレンオキシドの部分量の添加を、必要に応じて CO_2 の存在下で行ってよく、および
() 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し（「共重合」）、

金属塩として、アルカリ土類ハライド、アルカリ土類カルボキシレートおよびアルミニウムカルボキシレートからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を用いることを特徴とする、方法。

【請求項 2】

活性化のために、

(3) 第 3 活性化工程または更なる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、工程(2)を 1 ~ 5 回繰り返し、前記アルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらの部分量の添加を CO_2 の不存在下で行う、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

(4) 更なる活性化工程または更なる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、工程(3)を 1 ~ 5 回繰り返し、前記アルキレンオキシドの部分量の添加またはこれらの部分量の添加を CO_2 の存在下で行う、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

用いる複金属シアン化物触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート(III)、亜鉛ヘキサシアノイリデート(III)、亜鉛ヘキサシアノ鉄酸塩(III)およびコバルト(I)ヘキサシアノコバルテート(II)からなる群から選択される少なくとも 1 つの複金属シアン化物化合物を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法により得られるポリエーテルカーボネートポリオール。