

【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10月23日(2014.10.23)

【公表番号】特表2013-537245(P2013-537245A)

【公表日】平成25年9月30日(2013.9.30)

【年通号数】公開・登録公報2013-053

【出願番号】特願2013-527572(P2013-527572)

【国際特許分類】

C 0 8 G 64/34 (2006.01)

C 0 8 G 65/26 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 64/34

C 0 8 G 65/26

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月4日(2014.9.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 0 】

不飽和アルコールによる *tert*-ブタノール(比較例 7)の置換によってポリマー中に二酸化炭素がより高い含有量で組み込まれること(実施例 8 ~ 12)が、表 1 の結果から明らかである。3-メチル-1-ペンチン-3-オールを配位子として有する DMC 触媒によって、シアン化物不含の亜鉛塩のハロゲン化物が二酸化炭素の組み込みおよび二酸化炭素下での触媒の活性化に影響していることを実施例 10 ~ 12 が示す：*tert*-ブタノールを配位子として用いた場合と比較して組み込まれた CO₂ 含有量が著しく増加しており、二酸化炭素下での触媒の活性化に必要な時間が短くなっており、最良の結果は臭化亜鉛(実施例 12)により達成されている。最も高い 24 重量%の組み込まれた CO₂ 含有量は 3-メチル-1-ペンチン-3-オールおよび亜鉛塩として塩化亜鉛を用いて(実施例 10)達成された。不飽和アルコールの配位子はまた、二酸化炭素下での活性化中の温度ピークに達する待ち時間(時間 1)を有利に短縮する。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

〔1〕少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下で 1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からポリエーテルカーボネートポリオールを製造する方法であって、複金属シアン化物触媒は錯体形成性配位子として不飽和アルコールを含む、方法。

〔2〕少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下で 1 以上のアルキレンオキシド、二酸化炭素および 1 以上の H 官能性スターター物質の反応による上記〔1〕に記載の方法であって、複金属シアン化物触媒は錯体形成性配位子として不飽和アルコールを含む、方法。

〔3〕複金属シアン化物触媒は式 (R¹)(R²)(R³)C(OH) の不飽和アルコールを含み、R¹ は少なくとも 1 つの C = C および / または少なくとも 1 つの C - C 基を有する 2 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素であり、R² および R³ は互いに独立して水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、フェニルまたは少なくとも 1 つの C = C および / または少なくとも 1 つの C - C 基を有する 2 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基であることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

〔4〕複金属シアン化物触媒は、不飽和アルコールとして 3-ブテン-1-オール、3-ブチン-1-オール、2-プロペン-1-オール、2-プロピン-1-オール、2-メチ

ル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、3 - ブテン - 1 - オール、3 - ブチン - 1 - オール、3 - メチル - 1 - ペンテン - 3 - オールおよび 3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オールまたはその誘導体を含み、不飽和アルコール中の 1 以上の水素原子がハロゲン原子に置換されていることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

〔5〕複金属シアン化物触媒は、不飽和アルコールとして 2 - メチル - 3 - ブテン - 2 - オール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オールおよび 3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オールを含むことを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

〔6〕複金属シアン化物触媒は、不飽和アルコールとして 3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オールを含むことを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

〔7〕DMC 触媒を調製する手順において、

（i）第 1 工程において、シアン化物不含の金属塩の水溶液を金属シアン化物塩の水溶液と 1 以上の有機錯体形成性配位子の存在下で反応し、1 以上の不飽和アルコールがシアン化物不含の金属塩の水溶液中、金属シアン化物塩の水溶液中または両水溶液中のいずれかに含まれ、

（i i）第 2 工程において、固体を第 1 工程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、分離された固体を、少なくとも 1 つの不飽和アルコールの存在下または不存在下で有機錯体形成性配位子の水溶液で洗浄し、

（i v）得られた固体を次いで乾燥し、

第 1 工程においてまたは複金属シアン化物化合物の沈殿（第 2 工程）の直後に、1 以上の有機錯体形成性配位子を添加する、上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

〔8〕第 1 工程においてまたは複金属シアン化物化合物の沈殿（第 2 工程）の直後に、1 以上の有機錯体形成性配位子および 1 以上の不飽和アルコールを添加する、上記〔7〕に記載の方法。

〔9〕DMC 化合物を形成するために用いるシアン化物不含の金属塩は、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（II）、臭化鉄（II）、塩化鉄（II）、塩化コバルト（II）、チオシアン酸コバルト（II）、塩化ニッケル（II）および硝酸ニッケル（II）からなる群の少なくとも 1 つから選択される、上記〔7〕に記載の方法。

〔10〕DMC 化合物を形成するために用いるシアン化物不含の金属塩は、塩化亜鉛、臭化亜鉛または塩化亜鉛と臭化亜鉛の混合物である、上記〔7〕に記載の方法。

〔11〕用いる金属シアン化物塩は、ヘキサシアノコバルト（III）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（II）酸カリウム、ヘキサシアノ鉄（III）酸カリウム、ヘキサシアノコバルト（III）酸カルシウムおよびヘキサシアノコバルト（III）酸リチウムからなる群の少なくとも 1 つから選択される、上記〔7〕に記載の方法。

〔12〕（ ）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、必要に応じてまず反応容器に入れ、適切な場合には、水および / または他の易揮発性化合物を除去し（「乾燥」）、DMC 触媒、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乾燥前または乾燥後に添加し、

（ ）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に添加する（「共重合」）

ことを特徴とする上記〔2〕に記載の方法。

〔13〕（ ）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まず反応容器に入れ、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」）、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一の部分量（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（ ）から得られた混合物へ添加し、該アルキレンオキシドの部分量の添加は、必要に応じて、CO₂ 存在

下で行うことが可能であるが、 CO_2 不存在下で行うことが好ましく、引き続き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をいずれの場合にも待ち、

（ 2 ）第 2 活性化工程において、先行する活性化工程で温度ピークに達した後に、1 以上のアルキレンオキシドの第二の部分量（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は、必要に応じて、 CO_2 存在下で行うことが可能であるが、 CO_2 不存在下で行うことが好ましく、引き続き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をいずれの場合にも待ち、

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

ことを特徴とする上記〔 2 〕に記載の方法。

〔 1 4 〕DMC 触媒はヘキサニトロメタレート単位「 $\text{M}^2(\text{NO}_2)_6$ 」³・（ M^2 は 3 価の遷移金属イオン）を含まない、上記〔 1 〕～〔 1 3 〕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】

少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下で 1 以上のアルキレンオキシドおよび二酸化炭素からポリエーテルカーボネートポリオールを製造する方法であって、複金属シアン化物触媒は錯体形成性配位子として不飽和アルコールを含む、方法。

【請求項 2】

少なくとも 1 つの複金属シアン化物触媒の存在下で 1 以上のアルキレンオキシド、二酸化炭素および 1 以上の H 官能性スターター物質の反応による請求項 1 に記載の方法であって、複金属シアン化物触媒は錯体形成性配位子として不飽和アルコールを含む、方法。

【請求項 3】

DMC 触媒を調製する手順において、

（ i ）第 1 工程において、シアン化物不含の金属塩の水溶液を金属シアン化物塩の水溶液と 1 以上の有機錯体形成性配位子の存在下で反応し、1 以上の不飽和アルコールがシアン化物不含の金属塩の水溶液中、金属シアン化物塩の水溶液中または両水溶液中のいずれかに含まれ、

（ i i ）第 2 工程において、固体を第 1 工程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、分離された固体を、少なくとも 1 つの不飽和アルコールの存在下または不存在下で有機錯体形成性配位子の水溶液で洗浄し、

（ i v ）得られた固体を次いで乾燥し、

第 1 工程においてまたは複金属シアン化物化合物の沈殿（第 2 工程）の直後に、1 以上の有機錯体形成性配位子を添加する、請求項 1 または 2 に記載の方法。