

(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2004-514554  
(P2004-514554A)

(43) 公表日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int.CI. <sup>7</sup>	F 1		テーマコード (参考)
B 01 J 31/12	B 01 J 31/12	Z	4 G 06 9
C 07 C 41/03	C 07 C 41/03		4 H 00 6
C 07 C 43/13	C 07 C 43/13	D	4 H 03 9
// C 07 B 61/00	C 07 B 61/00	300	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2002-545827(P2002-545827)	(71) 出願人	591123001 ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・テクノロジー・コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成12年11月30日(2000.11.30)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成15年4月23日(2003.4.23)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2000/042398	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02002/043861	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成14年6月6日(2002.6.6)		
(81) 指定国	AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新規なアンチモン触媒組成物

## (57) 【要約】

式  $S_b F X_m Y_{4-m}$  で表される化合物又は化合物の混合物、式  $R-S_b F X_m Y_{4-m}$  で表されるその化合物の錯体又は錯化された化合物の混合物、あるいはこれらの化合物と錯体の混合物（ここで各式中、X はアニオン部分であり、Y は1つ又は複数の活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンであり、m は0 ~ 3 であり、又 R は溶媒和の分子として機能する1以上の活性水素含有化合物である。）を含む新規な活性触媒組成物。本触媒は、アルコキシル化反応を促進するのに有用である。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

式  $S_b F X_m Y_{4-m}$  で表される化合物又は化合物の混合物、式  $R-S_b F X_m Y_{4-m}$  で表されるその化合物の錯体又は錯化された化合物の混合物、あるいはそれらの化合物と錯体の混合物（ここで各式中、Xはアニオン部分であり、Yは1つ又は複数の活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンであり、mは0～3であり、又Rは溶媒和の分子として機能する1以上の中性活性水素含有化合物である。）を含む活性触媒組成物。

**【請求項 2】**

Xがフッ素、塩素、臭素、沃素、スルホン酸塩及びシアン化物又はそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の触媒組成物。10

**【請求項 3】**

Xがフッ素、又はフッ素と塩素との混合物である、請求項2に記載の触媒組成物。

**【請求項 4】**

Yが30個以下の炭素原子を含む第1級又は第2級分枝又は直鎖アルコールあるいはそれらの混合物の脱プロトン化から得られるアニオンである、請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項 5】**

式  $S_b(V)F X_4$ （式中、 $S_b(V)$ は+5酸化状態のアンチモンであり、又Xはアニオン部分である。）で表される少なくとも1つのフッ素を含む少なくとも1つの中性アンチモン前駆体化合物、又は式  $M^{n+}[S_b(V)F X_5]_n^{n-}$ （式中、 $M^{n+}$ は、水素、アンモニウム、アルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属からなる群から選択され、又nは1～4である。）で表されるその塩、あるいはその中性アンチモン前駆体化合物とその塩との混合物を、活性水素含有化合物と、その活性水素含有化合物の脱プロトン化を起こすのに十分な温度で接触させ、その脱プロトン化から得られるアニオンにより、Xで表される少なくとも1つのアニオンを置換する工程を含む活性触媒組成物の製造方法。20

**【請求項 6】**

その温度が少なくとも約100である。請求項5に記載の方法。

**【請求項 7】**

請求項5に記載の方法によって製造された活性触媒組成物。

**【請求項 8】**

活性水素含有有機化合物のアルコキシリ化方法であって、その有機化合物とエポキシドとを請求項1に記載の活性触媒組成物を含む触媒の存在下に反応させる工程を含む方法。30

**【請求項 9】**

その触媒が請求項3に記載の活性触媒組成物を含む、請求項8に記載の方法。

**【請求項 10】**

その反応が少なくとも約100の温度で実施される、請求項8に記載の方法。

**【請求項 11】**

その活性触媒組成物がその有機化合物の質量に基づいて0.1～500ppmの範囲のアンチモン濃度で存在する、請求項8に記載の方法。

**【請求項 12】**

その活性触媒組成物が約100ppm未満のアンチモン濃度で存在する、請求項11に記載の方法。40

**【請求項 13】**

その有機化合物が30個以下の炭素原子を含む第1級又は第2級の直鎖又は分枝鎖アルカノールである、請求項8に記載の触媒組成物。

**【請求項 14】**

そのアルカノールが1～6個の炭素原子を含む、請求項8に記載の方法。

**【請求項 15】**

そのエポキシドがアルキレンオキシドである、請求項8に記載の方法。

**【請求項 16】**

50

そのアルキレンオキシドがエチレンオキシドである、請求項 15 に記載の方法。

**【請求項 17】**

請求項 8 に記載の方法により製造したアルキレングリコールモノアルキルエーテル。

**【請求項 18】**

請求項 14 に記載の方法により製造したエチレングリコールモノアルキルエーテル。

**【請求項 19】**

(a) 式  $Sb(V)FX_4$  (式中、  $Sb(V)$  は +5 酸化状態のアンチモンであり、又  $X$  はアニオン部分である。) で表される少なくとも 1 つのフッ素を含む少なくとも 1 つの中性アンチモン前駆体化合物、又は式  $M^{n+} [Sb(V)FX_5]_{n'}^{n-}$  (式中、  $M^{n+}$  は水素、アンモニウム、アルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属からなる群から選択され、又  $n$  は 1 ~ 4 である。) により表されるその塩、あるいはその中性アンチモン前駆体化合物とその塩の混合物、の溶液を、脱プロトン化を起こすのに十分な温度に加熱された活性水素含有化合物を収容する反応器に添加する工程、10

(b) その反応器にエポキシドを添加する工程、

(c) その反応器内容物をアルコキシリ化生成物が生成するのに十分な時間、十分な温度に維持する工程、及び

(d) そのアルコキシリ化生成物の少なくとも一部を回収する工程、  
を含む活性水素含有有機化合物のアルコキシリ化方法。20

**【請求項 20】**

その反応器への触媒前駆体の添加前に、そのエポキシドをエトキシリ化される水素含有化合物と組合せる、請求項 19 に記載の方法。20

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**発明の分野**

本発明は、高活性アンチモン触媒組成物の製造、及びエポキシドと活性水素含有有機化合物又は活性水素含有無機化合物との選択的付加反応を含む化学反応における、例えばアルキレンオキシドを用いた低級アルコールのアルコキシリ化によるアルキレングリコールエーテルの製造におけるその触媒組成物の使用に関する。30

**【0002】**

**発明の背景**

エポキシドと活性水素含有有機化合物の付加反応を促進する触媒として多くの化合物が提案されている。例えば、塩基性であって、反応媒体中で可溶性である化合物、例えば周期律表 I 族のアルカリ金属、例えばナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムの可溶性塩基性塩、及び周期律表 I I 族のアルカリ土類金属、例えばカルシウム、ストロンチウム及びバリウムの可溶性塩基性塩を使用することが文献によく引用されている。アルカリ金属の水酸化物及びアルコキシドは、グリコールエーテルの商業生産に長く用いられている。一般に、これらの塩基性触媒は、副生成物の生成が受容可能な程度の低いけれど、受容可能な程度の活性を得るために十分な量で使用する場合、その選択性、即ち生成されるジ - 、トリ - 及びそれより高級のアルコキシレート(アルコキシリ化物)の量に比べた生成されるモノ - アルコキシレートの量、がやや不十分であり、その選択性が相当程度増加されて、生産の経済性が改善されることが望まれている。40

**【0003】**

反応混合物中で可溶性である強酸性の化合物がエポキシドとヒドロキシリ化化合物、例えばアルコール類との付加反応を触媒するのに使用できることもよく知られている。米国特許第 4,543,430 号明細書及びオーストラリア特許第 538,363 号明細書には、トリフリックアシド(triflic acid: トリフルオロメタンスルホン酸)及びトリフリックアシドの各種可溶性金属塩が、アルカノール及びエポキシドのアルコキシリ化反応の触媒として記載されている。

**【0004】**

アルコキシリ化反応を触媒するのに有用であるとして先行技術に開示された他の酸化合物50

には、ルイス酸又はフリーデルクラフト化合物が含まれる。例えば、英国特許第796,508号明細書、米国特許第3,359,331号明細書、米国特許第4,188,311号明細書、米国特許第4,983,778号明細書及び米国特許第5,057,628号明細書には、アンチモンハロゲン化物、特にSbCl<sub>5</sub>が有用なアルコキシリ化触媒として開示されている。米国特許第5,210,523号明細書には、アルコキシリ化反応における触媒として、所定のルイス酸と錯化されたSbBr<sub>5</sub>及びSbCl<sub>5</sub>を使用することが開示されている。

#### 【0005】

一般に、有用なアルコキシリ化触媒として先行技術に開示された酸化合物は、高活性であり、又狭い範囲のアルコキシリ化生成物を製造できるという優れた選択性を提供できることが知られている。しかしながら、腐蝕及び不安定であると言う問題により、多くのこれらの化合物の商業的利用が困難になっている。又グループとして、酸化合物は、アルコキシリ化触媒として使用される場合、副反応を促進し、受容不可能な程の量の所望しない副生成物を形成することになる傾向がある。したがって、産業界は、高活性と良好な選択性及び副生成物の最少生成の組み合わせが得られる、エポキシドと有機又は無機化合物、特にアルコールとの付加反応に用いる触媒を求め続けている。

#### 【0006】

##### 発明の要約

本発明により、出願人は、所定のフッ素含有アンチモン化合物（及び／又はそのハロゲン塩、金属塩及びアンモニウム塩）を活性水素含有組成物と反応させた場合、広範囲の化学反応において有用な新規活性触媒組成物が得られたことを発見した。この得られた新規活性触媒組成物は、実験式SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>により表される化合物又は化合物の混合物（式中、mは0～3である。）、実験式R-SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>（式中、mは0～3である。）により表される、その化合物の錯体又はその化合物の混合物の錯体、あるいはそれらの組み合わせを含む。各式中、Xはアニオン部分であり、又Yは活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンである。この触媒が錯体又は錯体の混合物である場合、Rは、溶媒和分子として機能する1つ以上の中性活性水素含有化合物であり、又脱プロトン化してアニオンYを提供できる化合物を含むことができる。

#### 【0007】

新規活性触媒組成物は、化学反応を促進するのに一般的に有用であり、又広範囲の反応温度及び触媒濃度に亘って、エポキシドと活性水素含有有機又は無機化合物、特にアルカノールとの付加反応を触媒し、公知の触媒に対比して優れた選択性で、又不必要的副生成物の生成が極めて少なく、アルキル化生成物を高率で得ることができる。

#### 【0008】

##### 発明の詳細な説明

本発明の新規な活性触媒組成物は、実験式SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>により表される化合物又は化合物の混合物（式中、mは0～3である。）、実験式R-SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>（式中、mは0～3である。）により表される、その化合物の錯体又はその化合物の混合物の錯体、あるいはそれらの化合物と錯体との組み合わせを含む。各式中、Xはアニオン部分であり、又Yは活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンである。この触媒が錯体又は錯体の混合物である場合、Rは、溶媒和分子として機能する1つ以上の中性活性水素含有化合物であり、又脱プロトン化してアニオンYを提供できる化合物を含むことができる。Xの例として、フッ素、塩素、臭素、沃素、トシレート(tosylate)、ノシレート(nosylate)、メシレート(mesylate)、メタンスルホネート等を含むスルホン化物、シアノ化物又はそれらの混合物が含まれる。

#### 【0009】

本発明の新規触媒組成物は、式Sb(V)FX<sub>4</sub>により表される少なくとも1つのフッ素を含有する少なくとも1つのアンチモン前駆体化合物（以下、中性触媒前駆体という。）（式中、Sb(V)は+5の酸化状態のアンチモンであり、Xはアニオン部分であり、典

10

20

30

40

50

型的には、フッ素、塩素、臭素、沃素、トシレート、ノシレート、メシレート、メタンスルホネート等を含むスルホン化物、シアノ化物又はそれらの混合物が含まれる。)を含む群から選択される。)、又は式 $M^{n+} [Sb(V)Fx_5]_{n'}^{-}$ (以下、イオン性触媒前駆体という。)(式中、 $M^{n+}$ は、水素、アンモニウム、アルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属からなる群から選択される。)で表される少なくとも1つのその塩、又はその前駆体化合物及び塩(式中、 $n$ は1~4である。)と少なくとも1つの活性水素含有化合物(以下、HYと表す。)との混合物を適切な時間及び温度条件下に接触させて、活性水素含有化合物の脱プロトン化を起こし、HXの形成を介して、前駆体化合物中の少なくとも1つ、あるいはその全てのXをその脱プロトン化から得られるアニオンYで置換することにより製造される。特に有用な中性触媒前駆体化合物は、アンチモンペントフルオリド、並びにフッ素及び塩素の混合物を含有するアンチモンペントハライドである。イオン性触媒前駆体が使用される場合、 $M^{n+}(X^-)_n$ の解離を起こすために適切な時間及び温度条件により活性水素含有化合物の脱プロトン化を促進して、活性触媒組成物の製造を容易にする。特に有用なイオン性触媒前駆体化合物は、ハイドロジエンヘキサフルオロアンチモネート及びハイドロジエンヘキサフルオロアンチモネートヘキサハイドレートである。

10

20

30

## 【0010】

本発明の触媒組成物を製造するのに有用な活性水素含有化合物には、約20~約200の温度で、典型的には数秒から数日にわたる時間で触媒前駆体により脱プロトン化を行い、少なくとも1つのXを置換し得るアニオンを生成し得る全ての化合物が含まれる。更に本発明の触媒組成物を製造するのに有用な活性水素含有化合物は、又、1)触媒前駆体化合物又は錯体、及び/又は2)本発明の活性触媒組成物に対する溶媒和の分子(1又は複数)として機能し得る。本発明の活性触媒組成物製造用に適切な活性水素含有化合物には、例えば水、第1級、第2級、第3級アルコール及びチオール、カルボン酸、置換及び非置換フェノール及びチオフェノール、カテコール、ジオールのごとき二官能性化合物、ポリオール、及び第1級及び第2級アミン、置換及び非置換アリールアミン、多官能性アミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレンテトラアミン及びフェニレンジアミンを含む類似窒素含有化合物が含まれる。使用可能の他の水素含有化合物には、窒素及び酸素、又はイオウ及び酸素、又は窒素及びイオウを含む官能性化合物、例えば2-アミノエタノール及び2-アミノチオール及び他のエタノールアミンを含む、二官能性化合物が含まれる。多官能性で、活性触媒サイトと有効に相互作用する中性官能基を含む水素含有化合物、例えば2-アルコキシエタノール、2-(2-アルコキシエトキシ)エタノール及びオルソ-tert-アミノフェノール、も又使用できる。限定することを意図するのではない説明により、本発明の活性触媒化合物製造用の適切なアルコールには、30個以下の炭素原子を含む第1級、第2級の直鎖又は分枝鎖アルコール、シクロ脂肪族アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが含まれる。特に有用な触媒組成物は、30個以下の炭素原子を含む第1級及び第2級の直鎖及び分枝鎖アルコールを使用して得られる。更に、活性水素含有化合物は、本発明の触媒組成物により促進される活性水素含有化合物と同じであっても又は異なっていてもよい。

40

## 【0011】

本発明の触媒組成物は、前駆体化合物又は錯体を活性水素含有化合物とを接触させ、得られる混合物を、上昇温に十分な時間加熱して本発明の活性触媒組成物を形成することにより製造する。中性触媒前駆体については、この変態は、室温で短時間、つまり瞬間から数分の間に起こり得る。このイオン性触媒前駆体の変態を起こすに必要とされる時間と温度は、活性水素含有反応物の脱イオン化に先立って $M^{n+}(X^-)_n$ を脱イオン化するのに必要な追加工エネルギーのせいで中性触媒前駆体化合物に必要とされる時間と温度に対比して大きい。反応して本発明の触媒を形成する前駆体化合物及び錯体、並びに活性水素含有化合物が広範にわたるので、触媒の形成が起こる温度と時間は、前記の範囲内で相当変化する。しかしながら、当業者であれば、その反応の間に放出されるHXの量を測定することにより、成分の各組み合わせに係る適切な反応条件を最適化することは容易にできるで

50

あろう。

【0012】

本発明の触媒組成物は、非常に低濃度で使用されて化学反応を効率的に促進させることができるので、触媒組成物の製造に当って、低濃度の触媒前駆体を使用するので、非常に少ないHXが生成することとなる。したがって、例えばアルコキシリ化反応において、本発明の活性触媒組成物の形成中に放出されるHXの量は、アルコキシリ化反応において触媒活性があるという程多くはなく、又不必要な副生成物の形成を促進しないので、この活性触媒組成物は、HXの除去を必要とすることなく現場で有利に形成できる。

【0013】

所定の中性触媒前駆体化合物、例えばアンチモンテトラフルオリドは、その純粹形態で4量体性であり、非常に粘性がある。又、その中性触媒前駆体化合物は、非常に活性があり、適正な不活性溶媒に溶解するのに有利であり、これにより、前記4量体を、活性水素含有化合物に導入するに先立ってモノマーに解離可能にする。ペルフルオロ口化炭化水素、例えばペルフルオロアルカン、ペルフルオロデカリン及びペルフルオロベンゼンは、4量体をモノマーに分断し、これらの触媒前駆体とハロゲン交換せず、活性水素含有化合物から分離、除去され易い沸点範囲にあるので、溶媒として特に有用である。

【0014】

所定の前駆体化合物、例えばアンチモンペントフルオリドとの初期接触の際、過剰の反応と熱の発生を避けるために、活性水素含有化合物は、室温以下の温度、実用的であるならば-100程度に冷却されるべきである。初期接触後、触媒前駆体化合物、活性水素含有化合物及び不活性溶媒は、不活性溶媒を除去、回収するために減圧下に室温迄加熱され得る。得られた触媒前駆体化合物及び活性水素含有化合物の混合物は、その後室温を超えて加熱されて、本発明の活性触媒組成物を形成し続ける。イオン性触媒前駆体は、 $M^{n+}(X^-)_n$ の安定化のせいで单量体性であると考えられる。この理由により、イオン性触媒前駆体は、室温で活性水素含有化合物に直接添加できる。その後、本発明の活性触媒組成物を形成するための活性水素含有種と後に反応させる、中性触媒前駆体に類似する中間体種を与えるために、 $M^{n+}(X^-)_n$ の解離用の追加工エネルギーが必要とされる。

【0015】

本発明の活性触媒組成物は、本発明の活性触媒組成物を製造するのに使用した上記列挙の活性水素含有化合物の全てを含む様々な種類の活性水素含有化合物のアルコキシリ化に使用され得る。そのような化合物には、アルコール、フェノール、カルボン酸、アミン及び水が含まれる。これに限定されることを意図しないで説明すると、本発明の方法を用いてアルコキシリ化され得るに適するアルコールには、炭素数30個以下の第1級、第2級の直鎖及び分枝鎖アルコール、シクロ脂肪族アルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、及び多価アルコール、例えばペントエリスリトール及びグリセロールが含まれる。1~15個の炭素原子を含む第1級及び第2級のアルコールのアルコキシリ化は、本発明のアルコキシリ化方法の好ましい実施形態を示す。低級第1級アルカノール、例えばエチレングリコールモノ第1級アルキルエーテルを製造するためのブタノールのエトキシリ化において、低級第2級アルコール、例えばエチレングリコールモノ第2級アルキルエーテルを製造するための4-メチルペンタン-2-オールのエトキシリ化において、エチレングリコールを製造するための水のエトキシリ化において、及び低級第1アルコール、例えばプロピレングリコールモノ第1級アルキルエーテルを製造するためのブタノールのプロポキシリ化において特に有用な結果が示されている。本発明の活性触媒組成物を用いた第2級アルコールのエトキシリ化は、現行技術に比べて、非常に高いエポキシド転化率及び1モルエトキシリ化物に対する高い選択性が得られる結果となることにおいて特に顕著である。

【0016】

アルキレンオキシドを含む多くのエポキシド、例えば脂肪族オレフィンの内部又は末端酸化物、及びエピクロロヒドリン酸化物が、本発明のアルコキシリ化方法において出発物質として使用できる。適切なエポキシドの例として、これに限定されないが、エチレンオキ

10

20

30

40

50

シド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、グリシドール、エピクロロヒドリン、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド及びスチレンオキシドが含まれる。本発明のアンチモン触媒を用いると、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物を用いたアルコキシル化反応において、特に有用な結果が得られる。

#### 【0017】

活性触媒組成物が高活性を有するので、アルコキシル化反応の如き化学反応を促進するために使用するその触媒量は、先行技術に開示されている触媒濃度に比べて少量とすることができる、又特定の触媒種、温度及び他の工程条件、反応物の比、並びに熟練工程オペレーターにより目標とされる活性、選択性及び不純度の所期バランスを含む数多くの要素に基づいて変わりうる。典型的には、アルコキシル化反応において、活性触媒組成物濃度は、アルコキシル化される活性水素含有化合物の質量に基づいてアンチモン $0.01\sim50,000\text{ ppm}$ の範囲内、より典型的にはアンチモン $0.1\sim500\text{ ppm}$ の範囲内にしうる。アンチモン $100\text{ ppm}$ 未満の活性触媒組成物濃度を使用したアルコキシル化反応において、優れた結果が得られている。10

#### 【0018】

本発明の方法の実施温度は、様々な要素、例えば装置状況、他の工程条件、例えば触媒濃度及び反応圧、並びに工程オペレーターの目標とする所期の活性及び選択性に基づいても変わりうる。許容可能の工程操作は、 $60\sim240$  の範囲内、より典型的には $100\sim200$  の範囲内の反応温度で実施できる。低温度、例えば $120$  あるいはそれ未満において、不必要的副生成物の生成が少なく、又反応温度が $180$  又はそれより高い温度に上がるに連れて実際に低下しうることが、本発明の活性触媒組成物の秀逸の特徴である。20

#### 【0019】

本発明の活性触媒組成物は、化学反応器に添加する前に製造できるし、あるいは化学反応器中でその場で形成できる。例えば、アルコキシル化反応において、エポキシド化合物の添加及び反応内容物の室温を超える加熱の前あるいは後に、反応器中のアルコキシル化されるべき活性水素含有化合物に触媒前駆体化合物溶液を添加して、その場で活性触媒組成物を形成できる。

#### 【0020】

典型的には、本発明の活性触媒組成物の形成に当って、効果的なアンチモン濃度が定量化されるように触媒前駆体ストック溶液を製造する。例えば、本発明の好ましい実施形態、ブタノールのアルコキシル化において、ブタノール中 $2200\text{ ppm}$ の $\text{SbF}_5$ 又は $3700\text{ ppm}$ の $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、前駆体ストック溶液に約 $1200\sim2200\text{ ppm}$ の効果的なアンチモン濃度を与える。これらのストック溶液は、その後、化合物対ストック溶液の質量比 $100:1$ において、活性水素含有化合物と混合されて、約 $12\sim13\text{ ppm}$ の効果的アンチモン濃度を与える。この前駆体ストック溶液は、典型的には、水素含有化合物化合物が活性触媒組成物の形成を促進するのに十分な温度に達したときに導入される。30

#### 【0021】

本発明の活性触媒組成物を用いてアルコールをエトキシル化する商業的方法の実施形態において、このアルコールは、 $5\sim40$  質量%エチレンオキシドと共に、予備ヒーター／内部冷却器に連続的に供給されうる。この流れは、触媒前駆体溶液の計量された連続流の添加に先立って加熱しても良い。触媒前駆体溶液の流速は、全反応器供給物が $5\sim100\text{ ppm}$ の効果的アンチモン濃度を含むように、所期の速度、選択性及び副生成物形成に基づいて制御される。反応器への導入の直前に予備加熱された温度で、アルコール／エチレンオキシドに触媒前駆体流を導入すると、活性触媒種の迅速な形成を促進することとなる。エトキシル化反応それ自身の発熱性により追加の熱が提供される。40

#### 【0022】

本発明の活性触媒組成物の製造及びアルコキシル化反応におけるその使用について、以下50

の実施例により更に説明する。

【0023】

実施例1

本発明の5つの触媒組成物を下記により製造した。

【0024】

触媒A

100mLのBuOHを窒素バージ下に三つ首丸底フラスコに導入し、-78℃に冷却した。その後、ペルフルオロヘキサン10mLに溶解した2.17gのSbF<sub>5</sub>を、隔壁を通してシリングにより添加した。その後、得られた溶液を室温に温まるようにし、ハロゲン化溶媒を除去、回収するために30mmHgの圧で1時間その状態に保持した。その後、真空と窒素バージが除去されて、その溶液をガラス瓶中にデカントして、0.1Mの触媒前駆体ストック溶液を得た。10

【0025】

本発明の活性触媒組成物を製造するために、1グラムの上記ストック溶液を9グラムのブタノールと混合して、この混合物を180℃に加熱した891グラムのブタノールに添加した。これにより、本発明の13ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒組成物が瞬時に形成された。

【0026】

触媒B

1グラムの前記ストック溶液を9グラムのブタノールと混合し、この混合物を140℃に加熱した891グラムのブタノールに添加した点は別として、触媒Aの製造方法を繰り返した。13ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒組成物が瞬時に形成された。20

【0027】

触媒C

1グラムの前記ストック溶液を9グラムのブタノールと混合し、この混合物を100℃に加熱した891グラムのブタノールに添加した点は別として、触媒Aの製造方法を繰り返した。13ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒組成物が瞬時に形成された。

【0028】

触媒D

100mLのBuOHを窒素バージ下に三つ首丸底フラスコに導入した。このフラスコを室温に保つと共に、3.5gのHSbF<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oを、隔壁を通してシリングにより添加した。その後、この溶液をガラス瓶中にデカントして、0.1Mのストック溶液を得た。30

【0029】

本発明の活性触媒組成物を製造するために、1グラムの前記ストック溶液を9グラムのブタノールと混合し、この混合物を180℃に加熱した891グラムのブタノールに添加し、これにより、13ppmのアンチモン濃度を有する本発明の活性触媒組成物が瞬時に形成された。

【0030】

触媒E

1グラムの前記ストック溶液を9グラムのブタノールと混合し、この混合物を140℃に加熱した891グラムのブタノールに添加した点は別として、触媒Dの製造方法を繰り返した。13ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒組成物が瞬時に形成された。40

【0031】

実施例2

機械攪拌器、冷却コイル、圧力変換器、蒸気及び液体相熱電対、及び様々なガス用及びサンプリング用開口を具備する2Lオートクレーブ反応器中に、891グラムのブタノールを装填した。装填した後、ブタノールを50psigの窒素により3度脱ガスし、10psigの窒素を反応器中に残した。この反応器内容物の温度を、その後、180℃の温度迄上げた。50

**【 0 0 3 2 】**

触媒前駆体ストック溶液を反応器に導入するために、液体触媒射出装置を使用した。この装置に、触媒Aを製造するのに使用された1 gの触媒前駆体ストック溶液を、9 gのブタノールと共に装填した。射出装置の内容物は、その後、180に加熱した反応器の内容物に導入されて、13 ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒を直ちに形成した。その後、90グラムのエチレンオキシドを反応器に押し入れるために400 psigの窒素で加圧したオキシド射出器を介して、反応器に装填した。この反応温度を180に維持した。

**【 0 0 3 3 】**

この反応運転時間は、本実施例では、4.92分であると決定された反応半減期時間(reaction half life time)の6倍であった。反応半減期は、エチレンオキシド及び触媒を反応器中に添加した後に得た最高圧の1/2に反応器内の圧力が低下したときの時間を計測することにより決定する。反応を停止するために、反応器の加熱器を切り、冷却コイルに一杯に水を流すことにより、反応混合物を室温を持っていくことを開始した。反応器が冷却したら、その内容物をタール塗り半ガロンジャグに排出して、GC分析用にサンプルを採取した。183.92グラムのグリコールエーテルを得た。

**【 0 0 3 4 】**

選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

**【 0 0 3 5 】****実施例3**

反応器に添加された触媒前駆体溶液の量が、反応器中の触媒濃度6 ppmとなる点は別として、実施例2を繰り返した。182.84グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

**【 0 0 3 6 】****実施例4**

反応器の内容物が140に加熱されて、その反応が、140で行われる点は別として、実施例2を繰り返した。180.59グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

**【 0 0 3 7 】****実施例5**

反応器の内容物が100に加熱されて、その反応が、100で行われる点は別として、実施例2を繰り返した。186.96グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

**【 0 0 3 8 】****実施例6**

液体触媒射出器に、触媒Dを製造するために使用された前駆体ストック溶液1グラムとブタノール9グラムを装填した点は別として、実施例2を繰り返した。反応器に添加された所定量の触媒前駆体溶液は、反応器中に13 ppmの触媒濃度を生成した。173.59グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

**【 0 0 3 9 】****実施例7**

反応器の内容物が140に加熱されて、その反応が、140で行われる点は別として、実施例6を繰り返した。183.16グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【0040】

## 実施例8

反応器中の16ppm濃度の触媒としてトリフリックアシド(HOTf)を用いて、実施例7を繰り返した。216.78グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

## 【0041】

## 実施例9

その反応が、100で行われた点は別として、実施例8を繰り返した。216.40グラムのグリコールエーテル製品が得られた。選択性及び副生成物の結果は、反応器の内容物のGC分析結果に基づいており、表1に示す。

## 【0042】

## 【表1】

表1

実施例	触媒濃度	反応温度	半減期	選択性 (1)	副生成物 (2)
2	13ppm	180°C	4.92分	15.36	0.10%
3	6ppm	180°C	19.91分	16.07	0.088%
4	13ppm	140°C	9.90分	14.72	0.18%
5	13ppm	100°C	13.3分	10.0	0.42%
6	13ppm	180°C	7.75分	15.95	0.012%
7	13ppm	140°C	27.66分	14.61	0.16%
8	16ppm	180°C	4.0分	8.9	1.56%
9	16ppm	100°C	40.15分	7.4	0.31%

(1) 1モル付加物対2モル付加物の比

(2) 製品の質量%としての副生成物

## 【0043】

表1のデータによると、実施例2～7により示される本発明の触媒組成物は、表8及び9に示されたトリフリックアシド、公知の強プロトン性酸アルコキシリ化触媒に対比して、活性において等しいか優れていて、はるかに選択性が良く、高反応温度において不必要的副生成物の形成がかなり少ない特性を有することを明白にしている。

## 【0044】

## 実施例10

機械攪拌器、冷却コイル、圧力変換器、蒸気及び液体相熱電対、及び様々なガス用及びサンプリング用開口を具備する2Lオートクレーブ反応器中に、891グラムのブタノールを装填した。装填した後、ブタノールを50psigの窒素により3度脱ガスし、10psigの窒素を反応器中に残した。この反応器内容物の温度を、その後、120の温度迄上げた。

## 【0045】

実施例2で使用した液体触媒射出装置に $1 \times 10^{-2}$ M水溶性HSbF<sub>6</sub>を10g装填した。この装置の内容物は、その後、120に加熱した反応器の内容物に導入されて、13ppmのアンチモン濃度を有する活性触媒を形成した。その後、90グラムのエチレンオキシドを反応器に押し入れるために400psigの窒素で加圧したオキシド射出器を

10

20

30

40

50

介して、反応器に装填した。この反応温度を 120 に維持した。

【0046】

この反応運転時間は、本実施例では、3.09分であると決定された反応半減期時間 (reaction half life time) の6倍であった。反応の停止に当って、加熱器を切り、冷却コイルに一杯に水を流すことにより、反応混合物を室温に持っていくことを開始した。反応器が冷却したら、その内容物をタール塗り半ガロンジャグに排出して、GC分析用にサンプルを採取した。エチレングリコール製品への転化率は、エチレンオキシドを基準として100%であった。グリコール製品981グラムを得た。エチレングリコール対ジエチレングリコールの比として測定した製品選択性は、11.8となり、その製品は測定可能な不必要的副生成物はなかった。

10

【0047】

触媒射出器及び反応器中のブタノールを4-メチルペンタン-2-オールに変えた点は除いて、実施例2を繰り返した。74グラムのエチレンオキシドを反応器に添加した。この反応運転時間は、本実施例において16.83分と決定された反応半減期時間の6倍であった。154.99グラムのグリコールエーテル製品を製造した。モノエチレングリコールエーテル対ジエチレングリコールエーテルの比として計測される選択性は、3.1であると決定された。

【0048】

実施例12

エチレンオキシドを119グラムのプロピレンオキシドに代えて、加熱する前のブタノール891グラムを有する反応器に添加した点は除いて実施例2を繰り返した。この反応運転時間は、67分であった。186.19グラムのグリコールエーテル製品を得た。モノプロピレングリコールエーテル対ジプロピレングリコールエーテルの比として測定された取得製品の選択性は、15と決定された。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 June 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/43861 A1**(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **B01J 27/12.** (74) Agent: PACCIONE, Stanley, J.; Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, 39-Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

(21) International Application Number: PCT/US00/42398

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ,

(22) International Filing Date:  
30 November 2000 (30.11.2000)

BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,

(25) Filing Language: English

DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

(26) Publication Language: English

IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

(71) Applicant (for all designated States except US): UNION CARBIDE CHEMICALS &amp; PLASTICS [US/US]; Technology Corporation, 39-Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,

(72) Inventors; and

RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,

(75) Inventors/Applicants (for US only): BEDARD, Thomas, Craig [US]; 1909 Hudson Street, Charleston, WV 25302 (US); KEEN, Brian, Terry [US]; 1528 Autumn Road, Charleston, WV 25314 (US); SLEADD, Bradley, Allen [US]; 604 Cross Lanes Drive #7, Nitro, WV 25143 (US).

UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,

KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,

IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI,

CG, CL, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:  
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

**WO 02/43861 A1**

(54) Title: NOVEL ANTIMONY CATALYST COMPOSITIONS

(57) Abstract: Novel active catalyst compositions comprising a compound or mixture of compounds represented by the formula  $\text{SbFX}_m\text{Y}_{4-m}$ ? a complex of such a compound or mixture of such compounds being represented by the formula  $\text{R}_n\text{SbFX}_m\text{Y}_{4-m}$ ? or a combination of such compounds and complexes where in each formula, X is an anionic moiety, Y is an anion or anions resulting from the deprotonation of an active hydrogen-containing compound(s), m is 0 to 3 and R is one or more active hydrogen containing compound acting as molecules of solvation. The catalyst compositions are useful to promote alkoxylation reactions.

**NOVEL ANTIMONY CATALYST COMPOSITIONS****Field of the Invention**

This invention relates to the preparation of highly active antimony catalyst compositions and the use of such catalyst compositions in chemical reactions including the selective addition reaction of an epoxide with an active hydrogen containing organic or inorganic compound, for example in the production of alkylene glycol ethers by the alkoxylation of lower alcohols with an alkylene oxide, to produce alkoxylated products.

**Background of the Invention**

A variety of compounds have been proposed as catalysts for promoting addition reactions of epoxides and organic compounds containing active hydrogen. For example, the use of compounds which are basic in nature and are soluble in the reaction medium such as soluble basic salts of the alkali metals of Group I of the Periodic Table, e.g. sodium, potassium, rubidium and cesium, and of the alkaline earth metals of Group II of the Periodic Table, e.g. calcium, strontium and barium are well documented in the literature. Alkali metal hydroxides and alkoxides have long been used in the commercial production of glycol ethers. In general, these basic catalysts provide acceptably low by-product formation but when used in amounts sufficient to provide acceptable activity, the selectivity, i.e. the amount of mono-alkoxylate produced as compared to the di-, tri- and higher alkoxylates produced, is somewhat deficient and could desirably be increased to improve process economics.

It is also well known that compounds having a strong acidic nature which are soluble in the reaction mixture can be used to

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 2 -

catalyze the addition reaction of epoxides and hydroxylated compounds such as alcohols. For example, triflic acid and various soluble metal salts of triflic acid are described as catalysts for the alkoxylation reaction of alkanols and epoxides in U.S. Patent No. 4,543,430 and Australian Patent No. 538,363.

Other acid compounds disclosed in the prior art as being useful to catalyze alkoxylation reactions include certain Lewis acid or Friedel-Crafts compounds. For example, in United Kingdom Patent 796,508 and in U.S. Patent Nos 3,359,331; 4,188,311; 4,983,778 and 5,057,628, antimony halides, in particular SbCl<sub>5</sub> are disclosed as being useful alkoxylation catalysts. U.S. Patent No. 5,210,523 discloses the use of SbBr<sub>5</sub> and SbCl<sub>5</sub> complexed with certain Lewis bases as catalysts in alkoxylation reactions.

In general, the acid compounds disclosed in the prior art as useful alkoxylation catalysts are recognized as being highly active and providing excellent selectivity in producing a narrow range of alkoxylation products. However, corrosion and instability problems make many of these compounds difficult to use commercially and as a group, acid compounds, when used as alkoxylation catalysts, tend to promote side reactions leading to unacceptable levels of undesirable by-products being formed. Accordingly, industry continues to seek catalysts for the addition reaction of epoxides and organic or inorganic compounds, especially alcohols, that will provide a combination of high activity, good selectivity and minimal by-product formation.

#### Summary of the Invention

According to the present invention, applicants have discovered that novel active catalyst compositions useful in a wide range of chemical reactions are obtained when certain fluorine containing

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 3 -

antimony compounds (and/or their hydrogen, metal and ammonium salts) are reacted with active hydrogen-containing compounds. The resulting novel active catalyst compositions comprise a compound or mixture of compounds represented by the empirical formula



wherein m is 0 to 3, a complex of such a compound or mixture of such compounds being represented by the empirical formula



wherein m is 0 to 3, or a combination thereof. In each formula, X is an anionic moiety and Y is an anion or anions resulting from the deprotonation of an active hydrogen-containing compound(s). When the catalyst is a complex or mixture of complexes, R is one or more neutral active hydrogen containing compound(s) acting as molecules of solvation and may include the compound(s) capable of being deprotonated to provide the anion Y.

The novel active catalyst compositions are useful generally in promoting chemical reactions and are uniquely effective in catalyzing the addition reaction of an epoxide and an organic or inorganic compound containing an active hydrogen, in particular alkanols, over a wide range of reaction temperatures and catalyst concentrations to obtain alkoxylation products at a high rate with excellent selectivity and remarkably low unwanted by-product formation compared to previously known catalysts.

#### Description of the Invention

The novel active catalyst compositions of the present invention comprise a compound or mixture of compounds represented by the empirical formula

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 4 -



where m is 0 to 3, a complex of such a compound or mixture of complexed compounds being represented by the empirical formula

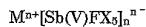


where m is 0 to 3, or a combination of such compounds and complexes. In each formula, X is an anionic moiety and Y is an anion or anions resulting from the deprotonation of an active hydrogen-containing compound(s). When the catalyst is a complex or mixture of complexes, R is one or more neutral active hydrogen containing compound(s) acting as molecules of solvation and may include the compound(s) capable of being deprotonated to provide the anion Y. Examples of X include fluorine, chlorine, bromine, iodine, sulfonates including tosylate, nosylate, mesylate, methane sulfonate and the like, cyanides, or mixtures thereof

The novel catalyst compositions of the present invention are prepared by contacting at least one antimony precursor compound containing at least one fluorine, represented by the formula



and henceforth referred to as neutral catalyst precursors, wherein Sb(V) is antimony in a +5 oxidation state, X is an anionic moiety typically selected from the group comprising fluorine, chlorine, bromine, iodine, a sulfonate such as tosylate, nosylate, mesylate, methane sulfonate and the like, and a cyanide, or mixture thereof, or at least one salt thereof represented by the formula



and henceforth referred to as ionic catalyst precursors, where M<sup>n+</sup> is selected from the group of hydrogen, ammonium, alkali, alkali earth and transition metals, or mixtures of such precursor compound and salt, where n is 1-4, with at least one active hydrogen containing

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 5 -

compound, here represented by HY, under appropriate conditions of time and temperature to cause deprotonation of the active hydrogen containing compound and replacement of at least one, and up to all, of X in the precursor compound(s), via formation of HX, with anion Y resulting from such deprotonation. Particularly useful neutral catalyst precursor compounds are antimony pentafluoride and antimony pentahalides containing a mixture of fluoride and chloride. When ionic catalyst precursors are used, appropriate conditions of time and temperature to cause the dissociation of  $M^{n+}(X)_n$  may precede the deprotonation of the active hydrogen containing compound to facilitate preparation of the active catalyst composition. Particularly useful ionic catalyst precursor compounds are hydrogen hexafluoroantimonate and hydrogen hexafluoroantimonate hexahydrate.

The active hydrogen containing compounds useful in preparing the catalyst compositions of the present invention include all compounds which are capable of undergoing deprotonation by the catalyst precursors at temperatures of from about 20°C to about 200°C at times typically ranging from a few seconds to several days to yield an anion capable of replacing at least one X. Additionally, the active hydrogen containing compounds useful in preparing the catalyst compositions of the present invention may also act as a molecule or molecules of solvation to 1) the catalyst precursor compound or complex, and/or 2) the active catalyst composition of the present invention. Suitable active hydrogen containing compounds useful in the preparation of the active catalyst compositions of the present invention include, for example, water, primary, secondary and tertiary alcohols and thiols, carboxylic acids, substituted and unsubstituted phenols and thiophenols, bifunctional compounds such as catechols, diols, polyols and the analogous nitrogen containing compounds including primary

and secondary amines, substituted and unsubstituted aryl amines, multifunctional amines such as ethylenediamine, diethylenetriamine, and phenylenediamine. Other hydrogen containing compounds which may be used include bifunctional compounds containing both nitrogen and oxygen or sulfur and oxygen or nitrogen and sulfur, for example 2-aminoethanol and 2-aminothiol and other ethanolamines. Hydrogen containing compounds which are multifunctional and contain neutral functionalities which may interact beneficially with the active catalyst site may also be used, for example 2-alkoxyethanols, 2-(2-alkoxyethoxy)ethanols, *ortho*-alkoxyphenols, 2-(2-*tert*-aminoethoxy)ethanols and *ortho*-*tert*-aminophenols. By way of illustration which is not intended to be limiting, suitable alcohols which may be useful in the preparation of the active catalyst compositions of the present invention include primary and secondary straight and branched chain alcohols containing up to 30 carbon atoms, cycloaliphatic alcohols, glycols, polyethylene glycols, polypropylene glycols and polyhydric alcohols such as pentaerythritol and glycerol. Particularly useful catalyst compositions can be obtained using primary and secondary straight and branched chain alcohols containing up to 30 carbon atoms. Furthermore, the active hydrogen containing compound may be the same as or different from the active hydrogen containing compound which is reacted with an epoxide in the alkoxylation reactions being promoted by the catalyst compositions of the present invention.

The catalyst compositions of the present invention are prepared by contacting the precursor compound or complex with the active hydrogen containing compound and heating the resulting mixture to an elevated temperature for sufficient time to form the active catalyst composition of the present invention. For neutral catalyst precursors, this transformation may be effected in short time periods, i.e.,

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 7 -

instantaneously to several minutes, at room temperature. The time and temperature required to effect this transformation for the ionic catalyst precursors may be greater than the time and temperature requirements for the neutral catalyst precursors due to the additional energy necessary to dissociate  $M^{n+}(X)_n$  prior to the deprotonation of the active hydrogen containing reactant. Because of the variety of precursor compounds and complexes and active hydrogen containing compounds which may be reacted to produce the catalysts of the present invention, the temperature at which and time for which formation of the catalyst will occur will vary considerably within the ranges previously set forth. However, those of ordinary skill in the art will readily be able to optimize the appropriate reaction condition for each combination of constituents by observing the quantity of HX liberated during the reaction.

Because the catalyst compositions of the present invention may be used in very low concentrations to effectively promote chemical reactions, low concentrations of catalyst precursors may be used in the preparation of the catalyst compositions resulting in very little HX being produced. Thus, for example in an alkoxylation reaction, the active catalyst composition may advantageously be formed *in situ* without the need to remove HX, since the amount of HX which is liberated during formation of the active catalyst composition of the present invention is not sufficient to be catalytically active in the alkoxylation reaction and does not promote formation of unwanted byproducts.

Certain neutral catalyst precursor compounds such as antimony pentafluoride are tetrameric in their pure form and very viscous. They are also extremely active and are advantageously dissolved in a suitable inert solvent which allows the tetramer to dissociate into

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 8 -

monomers prior to introduction to the active hydrogen containing compounds. Perfluorinated hydrocarbons, such as perfluoroalkanes, perfluorodecalin, and perfluorobenzene are particularly useful as solvents since they break up the tetramer into its monomers, they do not undergo halogen exchange with these catalyst precursors and they provide a range of boiling points which are amenable to separation and removal from the active hydrogen containing compounds.

To avoid excessive reaction and heat generation upon initial contact with certain precursor compounds such as antimony pentafluoride, the active hydrogen containing compound should be cooled to a temperature below room temperature and as low as -100 °C if practical. After initial contact, the mixture of catalyst precursor compound, active hydrogen containing compound and inert solvent may be warmed to room temperature under vacuum in order to remove and recover the inert solvent. The resultant mixture of catalyst precursor compound and active hydrogen containing compound may then be heated to above room temperature to continue the formation of an active catalyst composition of the present invention. The ionic catalyst precursors are thought to be monomeric by virtue of stabilization by  $M^{n+}(X)_n$ . For this reason, they may be added directly to the active hydrogen containing compounds at room temperature. Additional energy is then required for the dissociation of  $M^{n+}(X)_n$  to give an intermediate species resembling the neutral catalyst precursors which then react with the active hydrogen containing species to form the active catalyst compositions of the present invention.

The active catalyst composition of the present invention may be used in the alkoxylation of a wide variety of compounds containing active hydrogen including all of those listed above for use in preparing

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 9 -

the active catalyst compositions of the present invention. Such compounds may include alcohols, phenols, carboxylic acids, amines and water. By way of illustration which is not intended to be limiting, suitable alcohols which may be alkoxylated using the process of the present invention include primary and secondary straight and branched chain alcohols containing up to 30 carbon atoms, cycloaliphatic alcohols, glycols, polyethylene glycols, polypropylene glycols and polyhydric alcohols such as pentaerythritol and glycerol. Alkoxylation of primary and secondary alcohols containing 1 to 15 carbon atoms represent a preferred embodiment of the alkoxylation process of the present invention. Particularly useful results have been demonstrated in the ethoxylation of a lower primary alkanol such as butanol to prepare ethylene glycol mono-primary alkyl ethers, ethoxylation of a lower secondary alcohol such as 4-methylpentan-2-ol to prepare ethylene glycol mono-secondary alkyl ethers, ethoxylation of water to prepare ethylene glycols, and the propoxylation of a lower primary alcohol such as butanol to prepare propylene glycol mono-primary alkyl ethers. The ethoxylation of secondary alcohols using the active catalyst composition of the present invention is particularly significant in that it results in much higher epoxide conversion and higher selectivity for the one mole ethoxylate than currently practiced technology.

Numerous epoxides including alkylene oxides, for example, oxides of internal and terminal aliphatic olefins, and oxides of epichlorohydrin may be used as a starting material in the alkoxylation process of the present invention. Examples of suitable epoxides include, without limitation, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxides, glycidol, epichlorohydrin, cyclohexene oxide, cyclopentene oxide and styrene oxide. With the antimony catalysts of the present invention, particularly useful results are achieved in alkoxylation

reactions using ethylene oxide, propylene oxide and mixtures of ethylene oxide and propylene oxide.

Because of its high activity, the amount of active catalyst composition used to promote chemical reactions such as alkoxylation reactions, can be small relative to catalyst concentrations disclosed in prior art, and will vary depending on a number of factors including the particular catalyst species, temperature and other process conditions, the ratio of reactants and the desired balance of activity, selectivity and impurity formation sought by the skilled process operator.

Typically, in alkoxylation reactions the concentration of active catalyst composition present may be in the range of 0.01 to 50,000 ppm antimony, based on the weight of the active hydrogen containing compound being alkoxylated, and more typically in the range of 0.1 to 500 ppm antimony. Excellent results have been obtained in alkoxylation reactions using active catalyst composition concentrations of less than 100 ppm antimony.

The temperature at which the process of the present invention may be carried out will also vary depending on a variety of factors such as equipment considerations, other process conditions such as catalyst concentration and reactor pressure and the desired activity and selectivity targeted by the process operator. Acceptable process operations may be conducted at a reactor temperature in the range of 60 to 240 °C., more typically in the range of 100 to 200 °C. It is a unique feature of the active catalyst compositions of the present invention that the production of unwanted by-products is low at low temperatures e.g., 120°C or less and may actually decrease as the reaction temperature is increased to a temperature of 180 °C or higher.

The active catalyst compositions of the present invention may be prepared before addition to a chemical reactor or may be formed *in situ* in such reactor. For example, in an alkoxylation reaction, the active

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 11 -

catalyst composition may be formed in situ by adding a solution of catalyst precursor compound to the active hydrogen containing compound to be alkoxylated in the reactor before or after addition of an epoxide compound and heating the reactor contents above room temperature.

Typically, catalyst precursor stock solutions will be prepared such that the effective antimony concentration, upon formation of the active catalyst composition of the present invention, is quantifiable. For example, in a preferred embodiment of the invention - the ethoxylation of butanol - 2200 ppm SbF<sub>5</sub> or 3700 ppm HSbF<sub>6</sub> • 6H<sub>2</sub>O in butanol give precursor stock solutions with an effective antimony concentration of ca. 1200-1300 ppm. These stock solutions are then mixed with the active hydrogen containing compound in a 100:1 compound to stock solution weight ratio, giving an effective antimony concentration of ca. 12-13 ppm. The precursor stock solutions are typically introduced when the hydrogen containing compound has reached a temperature sufficient to promote formation of the active catalyst composition.

In an embodiment of a commercial process for the ethoxylation of alcohols using the active catalyst compositions of the present invention, the alcohol may be continuously fed to a preheater/intercooler along with 5- 40 wt. % ethylene oxide. This stream would be preheated prior to the addition of a metered continuous stream of catalyst precursor solution; the flow rate of the catalyst precursor solution would be controlled such that the total reactor feed would contain an effective antimony concentration of 5-100 ppm, depending upon the desired rate, selectivity and byproduct formation. Introduction of the catalyst precursor stream to the alcohol/ethylene oxide at the preheated temperature just prior to introduction to the reactor promotes immediate formation of the active catalytic species. Additional heat is provided by the exothermic nature of the ethoxylation reaction itself.

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 12 -

Preparation of the active catalyst compositions of the present invention and their use in alkoxylation reactions is further illustrated by the following examples.

EXAMPLE 1

Five active catalyst compositions of the present invention were prepared as follows:

CATALYST A

100 mL of BuOH was introduced to a 3-necked round bottomed flask under nitrogen purge and was cooled to -78°C. 2.17 g of SbF<sub>5</sub> dissolved in 10 mL of perfluorohexane was then added via syringe through a septum. The resulting solution was then allowed to warm to room temperature and remain there for one hour under a pressure of 30 mm of Hg in order to remove and recover the halogenated solvent. Vacuum and nitrogen purge were then removed and the solution was decanted into a glass bottle giving a 0.1 M stock solution of catalyst precursor.

To prepare an active catalyst composition of the present invention, 1 gram of the above stock solution was mixed with 9 grams of butanol and the mixture was added to 891 grams of butanol which had been heated to 180°C, whereby an active catalyst composition of the present invention having a concentration of 13 ppm antimony was formed instantaneously.

CATALYST B

The process for preparing CATALYST A was repeated except that the 1 gram of stock solution was mixed with 9 grams of butanol and the mixture was added to 891 grams of butanol which had been

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 13 -

heated to 140°C. An active catalyst composition having a concentration of 13 ppm antimony was formed instantaneously.

#### CATALYST C

The process for preparing CATALYST A was repeated except that the 1 gram of stock solution was mixed with 9 grams of butanol and the mixture was added to 891 grams of butanol which had been heated to 100°C. An active catalyst composition having a concentration of 13 ppm antimony was formed instantaneously.

#### CATALYST D

100 mL of BuOH was introduced to a 3-necked round bottom flask under nitrogen purge. While maintaining the flask at room temperature 3.5 g of H<sub>3</sub>SbF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O was added via syringe through a septum. The solution was then decanted into a glass bottle giving a 0.1 M stock solution.

To prepare the active catalyst composition of the present invention, 1 gram of the stock solution was mixed with 9 grams of butanol and the mixture was added to 891 grams of butanol which had been heated to 180°C, whereby an active catalyst composition of the present invention having a concentration of 13 ppm antimony was formed instantaneously.

#### CATALYST E

The process for preparing CATALYST D was repeated except that the 1 gram of stock solution was mixed with 9 grams of butanol and the mixture was added to 891 grams of butanol which had been heated to 140°C. An active catalyst composition having a concentration of 13 ppm antimony was formed instantaneously.

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 14 -

**EXAMPLE 2**

To a 2L autoclave reactor equipped with a mechanical impeller, cooling coil, pressure transducer, vapor and liquid phase thermocouples, and various gas and sampling ports, 891 grams of butanol was charged. Once charged, the butanol was degassed with 50 psig of N<sub>2</sub> three times and 10 psig of N<sub>2</sub> was left in the reactor. The reactor contents were then brought up to a temperature of 180°C.

A liquid catalyst injection device was used to introduce catalyst precursor stock solution into the reactor. This device was charged with 1 g of the catalyst precursor stock solution used to prepared CATALYST A together with 9 g of butanol. The contents of the injection device were then introduced to the contents of the reactor which had been heated to a temperature of 180°C resulting in the immediate formation of active catalyst having a concentration of 13 ppm antimony. 90 grams of ethylene oxide were then charged to the reactor via the oxide injector which was pressurized with 400 psig of N<sub>2</sub> to force the ethylene oxide into the reactor. The reaction temperature was maintained at 180 ° C.

The reaction run time was six times the reaction half life time which, in this example, was determined to be 4.92 minutes. The reaction half life is determined by measuring the time it takes for the pressure in the reactor to drop to one-half of the highest pressure achieved after addition of ethylene oxide and catalyst to the reactor. To shut down the reaction, the reactor heaters were turned off and full water flow to the cooling coils was initiated bringing the reaction mixture to room temperature. Once the reactor had cooled the contents were drained into a tared half gallon jug and a sample was removed for GC analysis. 183.92 grams of glycol ether product were obtained.

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 15 -

Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 3

Example 2 was repeated except that the quantity of catalyst precursor solution added to the reactor yeilded a concentration of catalyst in the reactor of 6 ppm. 182.84 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 4

Example 2 was repeated except that the contents of the reactor were heated to 140°C and the reaction was run at a temperature of 140 °C. 180.59 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 5

Example 2 was repeated except that the contents of the reactor were heated to 100°C and the reaction was run at a temperature of 100 °C. 186.96 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 6

Example 2 was repeated except that the liquid catalyst injection device was charged with 1 gram of the precursor stock solution used to prepare CATALYST D together with 9 grams of butanol. The quantity of catalyst precursor solution added to the reactor yeilded a

concentration of catalyst in the reactor of 13 ppm. 173.59 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 7

Example 6 was repeated except that the contents of the reactor were heated to 140°C and the reaction was run at a temperature of 140 °C. 183.16 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 8

Example 7 was repeated using triflic acid (HOTf) as the catalyst at a concentration of 16 ppm in the reactor. 216.78 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

EXAMPLE 9

Example 8 was repeated except that the reaction was carried out at a temperature of 100°C. 216.40 grams of glycol ether product were obtained. Selectivity and by-product results are based on the results of the GC analysis of the reactor contents and are reported in Table 1.

**Table 1**

Exam	Catalyst Conc.	Reaction Temp.	Half Life	Selectivity (1)	By-products (2)
2	13ppm	180°C	4.92 min	15.36	0.10 %
3	6ppm	180°C	19.91 min	16.07	0.088 %
4	13ppm	140°C	9.90 min	14.72	0.18 %
5	13ppm	100°C	13.3 min	10.0	0.42 %
6	13ppm	180°C	7.75 min	15.95	0.012%
7	13ppm	140°C	27.66 min	14.61	0.16%
8	16ppm	180°C	4.0 min	8.9	1.56%
9	16ppm	100°C	40.15 min	7.4	0.31%

(1) Ratio of one mole adduct to two mole adduct. (2) By-products as wt. % of products.

The data in Table 1 clearly shows that the catalyst compositions of the present invention represented by Examples 2 to 7 exhibit equal or better activity and far superior selectivity with significantly less unwanted by-product formation at higher reaction temperatures when compared to triflic acid, a known strong protic acid alkoxylation catalyst, represented in Examples 8 and 9.

#### EXAMPLE 10

To a 2L autoclave equipped with a mechanical impeller, cooling coil, pressure transducer, vapor and liquid phase thermocouples, and various gas and sampling ports, 891 grams of water was charged. Once charged, the water was degassed with 50 psig of N<sub>2</sub> three times and 10 psig of N<sub>2</sub> was left in the reactor. The reactor contents were then brought up to a temperature of 120°C.

The catalyst injection device used in Example 2 was charged with 10 g of 1x10<sup>-2</sup> M aqueous H<sub>3</sub>SbF<sub>6</sub>. The contents of the device were

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 18 -

introduced to the contents of the reactor which had been heated to 120°C to provide an active catalyst composition having a concentration of 13 ppm antimony. 90 grams of ethylene oxide was then charged to the reactor via the oxide injector which was pressurized with 400 psig of N<sub>2</sub> to force the ethylene oxide into the reactor. The reaction temperature was maintained at 120°C.

The reaction run time was six times the reaction half life time which in this example was determined to be 3.09 minutes. On shut down the heaters were turned off and full water flow to the cooling coils was initiated to bring the reaction mixture to room temperature. Once the reactor had cooled, the contents were drained into a tared half gallon jug and a sample was removed for GC analysis. Conversion to ethylene glycol products was 100% based on ethylene oxide. 981 grams of glycol products were obtained. Product selectivity measured as the ratio of ethylene glycol to diethylene glycol was determined to be 11.8 and the product had no detectable unwanted by-products.

#### EXAMPLE 11

Example 2 was repeated except that 4-methylpentan-2-ol was substituted for butanol in the catalyst injector device and the reactor. 74 grams of ethylene oxide were added to the reactor. The reaction run time was six times the reaction half life time which in this example was determined to be 16.83 minutes. 154.99 grams of glycol ether product were produced. Selectivity measured as the ratio of monoethylene glycol ether to diethylene glycol ether was determined to be 3.1.

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 19 -

**EXAMPLE 12**

Example 2 was repeated except that 119 grams of propylene oxide was used in place of the ethylene oxide and was added to the reactor with 891 grams of butanol prior to heat up. The reaction run time was 67 minutes. 186.19 grams of glycol ether product was obtained. Selectivity of the product obtained, measured as the ratio of monopropylene glycol ether to dipropylene glycol ether was determined to be 15.

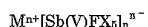
What is claimed is:

1. An active catalyst composition comprising a compound or mixture of compounds represented by the formula:  
 $SbFX_m Y_{4-m}$   
a complex of such a compound or mixture of complexed compounds being represented by the formula  
 $R-SbFX_m Y_{4-m}$   
or a combination of such compounds and complexes where in each formula, X is an anionic moiety, Y is an anion or anions resulting from the deprotonation of an active hydrogen containing compound(s), m is 0 to 3 and R is one or more neutral active hydrogen containing compound acting as molecules of solvation.
2. The catalyst composition of claim 1 wherein X is selected from the group consisting of fluorine, chlorine, bromine, iodine, sulfonates and cyanides or mixtures thereof.
3. The catalyst composition of claim 2 wherein X is fluorine or a mixture of fluorine and chlorine.
4. The catalyst composition of claim 1 wherein Y is an anion resulting from the deprotonation of a primary or secondary branched or straight chain alcohol containing up to 30 carbon atoms or mixtures thereof.
5. A process for preparing an active catalyst composition which comprises contacting at least one neutral antimony precursor

compound containing at least one fluorine, represented by the formula



wherein Sb(V) is antimony in a +5 oxidation state and X is an anionic moiety, or a salt thereof represented by the formula



where  $\text{M}^{n+}$  is selected from the group of hydrogen, ammonium, alkali, alkali earth and transition metals and n is 1-4, or mixtures of such neutral antimony precursor compound(s) and salts thereof, with an active hydrogen containing compound, at a temperature sufficient to cause deprotonation of the active hydrogen containing compound and replacement of at least one anion represented by X with an anion resulting from such deprotonation.

6. The process of claim 5 wherein the temperature is at least about 100°C.
7. An active catalyst composition prepared by the process of claim 5.
8. A process for the alkoxylation of organic compounds containing an active hydrogen, said process comprising reacting said organic compound with an epoxide in the presence of a catalyst comprising the active catalyst composition of claim 1.
9. The process of claim 8 wherein said catalyst comprises the active catalyst composition of claim 3.

WO 02/43861

PCT/US00/42398

- 22 -

10. The process of claim 8 wherein the reaction is carried out at a temperature of at least about 100°C.
11. The process of claim 8 wherein said active catalyst composition is present in a concentration in the range of 0.1 to 500 ppm antimony based on the weight of said organic compound.
12. The process of claim 11 wherein said active catalyst composition is present in a concentration of less than about 100 ppm antimony.
13. The process of claim 8 wherein said organic compound is a primary or secondary straight or branched chain alkanol containing up to 30 carbon atoms.
14. The process of claim 8 wherein said alkanol contains from 1 to 6 carbon atoms.
15. The process of claim 8 wherein said epoxide is an alkylene oxide.
16. The process of claim 15 wherein said alkylene oxide is ethylene oxide.
17. An alkylene glycol monoalkyl ether prepared by the process of claim 8.
18. An ethylene glycol monoalkyl ether prepared by the process of claim 14.

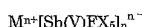
- 23 -

19. A process for alkoxylation of organic compounds containing an active hydrogen which comprises

(a) adding a solution of at least one neutral antimony precursor compound containing at least one fluorine represented by the formula



wherein Sb(V) is antimony in a +5 oxidation state, X is an anionic moiety or a salt thereof represented by the formula



where  $\text{M}^{n+}$  is selected from the group of hydrogen, ammonium, alkali, alkali earth and transition metals and n is 1-4, or mixtures of such neutral antimony precursor compound(s) and salts thereof, to a reactor containing an active hydrogen containing compound(s) heated to a temperature sufficient to cause deprotonation of said hydrogen containing compound,

(b) adding an epoxide to the reactor

(c) maintaining the reactor contents at a sufficient temperature for sufficient time to produce an alkoxylate product, and

(d) recovering at least some of the alkoxylate product.

20. The process of claim 19 wherein the epoxide is combined with the hydrogen containing compound to be ethoxylated before addition of the catalyst precursor to the reactor.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 June 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/043861 A1(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: B01J 27/12, C07C 41/03

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EL, ES, H, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, L, I, R, I, S, T, I, U, I, V, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US00/42398

(22) International Filing Date:  
30 November 2000 (30.11.2000)

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BJ, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GW, MT, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Publication Language: English

Published:  
with international search report

(71) Applicant (for all designated States except US): UNION

CARBIDE CHEMICALS &amp; PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION [US/US]; 39-Old Ridgebury Road, Danbury, CT 06817-0001 (US).

(48) Date of publication of this corrected version:  
28 August 2003(72) Inventors: and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): BEDARD, Thomas, Craig [US/US]; 1999 Hudson Street, Charleston, WV 25302 (US). KEEN, Brian, Terry [US/US]; 1528 Autumn Road, Charleston, WV 25314 (US). SLEADD, Bradley, Allen [US/US]; 604 Cross Lanes Drive #7, Nitro, WV 25143 (US).(15) Information about Correction:  
see PCT Gazette No. 35/2003 of 28 August 2003, Section II

(74) Agent: RUHR, Paula Sanders; The Dow Chemical Company, Intellectual Property Section, P.O. Box 1967, Midland, Michigan 48641-1967 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/043861 A1

(54) Title: NOVEL ANTIMONY CATALYST COMPOSITIONS

(57) Abstract: Novel active catalyst compositions comprising a compound or mixture of compounds represented by the formula  $\text{Sb}_m\text{X}_n\text{Y}_{4-m}$  a complex of such a compound or mixture of such compounds being represented by the formula  $\text{R.Sb}_m\text{X}_n\text{Y}_{4-m}$  or a combination of such compounds and complexes where in each formula, X is an anionic moiety, Y is an anion or anions resulting from the deprotonation of an active hydrogen-containing compound(s), m is 0 to 3 and R is one or more active hydrogen containing compound acting as molecules of solvation. The catalyst compositions are useful to promote alkoxylation reactions.

**【手続補正書】**

【提出日】平成14年10月21日(2002.10.21)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

**【0004】**

アルコキシリ化反応を触媒するのに有用であるとして先行技術に開示された他の酸化物には、ルイス酸又はフリーデルクラフト化合物が含まれる。例えば、英國特許第796,508号明細書、米国特許第3,359,331号明細書、米国特許第4,188,311号明細書、米国特許第4,983,778号明細書及び米国特許第5,057,628号明細書には、アンチモンハロゲン化物、特にSbCl<sub>5</sub>が有用なアルコキシリ化触媒として開示されている。米国特許第5,210,323号明細書には、アルコキシリ化反応における触媒として、所定のルイス酸と錯化されたSbBr<sub>5</sub>及びSbCl<sub>5</sub>を使用することが開示されている。

**【手続補正書】**

【提出日】平成15年2月6日(2003.2.6)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

**【請求項1】**

式SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>で表される化合物又は化合物の混合物、式R-SbFX<sub>m</sub>Y<sub>4-m</sub>で表されるその化合物の錯体又は錯化された化合物の混合物、あるいはこれらの化合物と錯体の混合物(ここで各式中、Xはアニオン部分であり、Yは1つ又は複数の活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンであり、mは0~3であり、又Rは溶媒和の分子として機能する1以上の中性活性水素含有化合物である。)を含む活性触媒組成物であって、少なくとも約100℃の温度で製造された活性触媒組成物。

**【請求項2】**

Xがフッ素、塩素、臭素、沃素、スルホン酸塩及びシアン化物又はそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項3】**

Xがフッ素、又はフッ素と塩素との混合物である、請求項2に記載の触媒組成物。

**【請求項4】**

Yが30個以下の炭素原子を含む第1級又は第2級の分枝又は直鎖アルコールあるいはこれらの混合物の脱プロトン化から得られるアニオンである、請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項5】**

式Sb(V)FX<sub>4</sub>(式中、Sb(V)は+5酸化状態のアンチモンであり、又Xはアニオン部分である。)で表される少なくとも1つのフッ素を含む少なくとも1つの中性アンチモン前駆体化合物、又は式M<sup>n+</sup>[Sb(V)FX<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>(式中、M<sup>n+</sup>は、水素、アンモニウム、アルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属からなる群から選択され、又nは1~4である。)で表されるその塩、あるいはその中性アンチモン前駆体化合物とその塩との混合物を、活性水素含有化合物と、その活性水素含有化合物の脱プロトン化を起こすのに十分な少なくとも約100℃の温度で接触させ、その脱プロトン化から得られるアニオンYにより、Xで表される少なくとも1つのアニオンを置換する工程を含む活性触媒

組成物の製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載の方法によって製造された活性触媒組成物であって、式  $SbFx_mY_{4-m}$  で表される化合物又は化合物の混合物、式  $R-SbFx_mY_{4-m}$  で表されるその化合物の錯体又は錯化された化合物の混合物、あるいはそれらの化合物と錯体の混合物（ここで各式中、X はアニオン部分であり、Y は 1 つ又は複数の活性水素含有化合物の脱プロトン化から得られるアニオン又は複数のアニオンであり、m は 0 ~ 3 であり、又 R は溶媒和の分子として機能する 1 以上の中性活性水素含有化合物である。）を含む活性触媒組成物。

**【請求項 7】**

活性水素含有有機化合物のアルコキシリ化方法であって、その有機化合物とエポキシドとを請求項 1 に記載の活性触媒組成物を含む触媒の存在下に反応させる工程を含む方法。

**【請求項 8】**

その触媒が請求項 3 に記載の活性触媒組成物を含む、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

その反応が少なくとも約 100 °C の温度で実施される、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 10】**

その活性触媒組成物がその有機化合物の質量に基づいて 0.1 ~ 500 ppm の範囲のアンチモン濃度で存在する、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 11】**

その活性触媒組成物が約 100 ppm 未満のアンチモン濃度で存在する、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

その有機化合物が 30 個以下の炭素原子を含む第 1 級又は第 2 級の直鎖又は分枝鎖アルカノールである、請求項 7 に記載の触媒組成物。

**【請求項 13】**

そのアルカノールが 1 ~ 6 個の炭素原子を含む、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 14】**

そのエポキシドがアルキレンオキシドである、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 15】**

そのアルキレンオキシドがエチレンオキシドである、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 16】**

アルキレングリコールモノアルキルエーテル対ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルの選択性比が 10.0 より大きく、又副生成物濃度が 0.42 質量 % 未満である、請求項 7 に記載の方法により製造したアルキレングリコールモノアルキルエーテル。

**【請求項 17】**

エチレングリコールモノアルキルエーテル対ジエチレングリコールモノアルキルエーテルの選択性比が 10.0 より大きく、又副生成物濃度が 0.42 質量 % 未満である、請求項 13 に記載の方法により製造したエチレングリコールモノアルキルエーテル。

**【請求項 18】**

(a) 式  $Sb(V)Fx_4$  (式中、Sb(V) は +5 酸化状態のアンチモンであり、又 X はアニオン部分である。) で表される少なくとも 1 つのフッ素を含む少なくとも 1 つの中性アンチモン前駆体化合物、又は式  $M^{n+} [Sb(V)Fx_5]_{n-}$  (式中、 $M^{n+}$  は、水素、アンモニウム、アルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属からなる群から選択され、又 n は 1 ~ 4 である。) により表されるその塩、あるいはその中性アンチモン前駆体化合物とその塩の混合物、の溶液を、脱プロトン化を起こすのに十分な少なくとも約 100 °C の温度に加熱された活性水素含有化合物を収容する反応器に添加する工程、

(b) その反応器にエポキシドを添加する工程、

(c) その反応器内容物をアルコキシリ化生成物が生成するのに十分な時間、十分な温度に維持する工程、及び

(d) そのアルコキシリ化生成物の少なくとも一部を回収する工程、  
を含む活性水素含有有機化合物のアルコキシリ化方法。

【請求項 19】

その反応器への触媒前駆体の添加前に、そのエポキシドをエトキシリ化される水素含有化合物と組合せる、請求項 18 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/US 00/42398
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J27/12 C07C41/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C07C		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 453 967 A (HOECHST AG) 30 October 1991 (1991-10-30)	
A	US 3 925 194 A (RODEWALD PAUL G ET AL) 9 December 1975 (1975-12-09) -----	
A	US 5 910 616 A (BELTER RANDOLPH K ET AL) 8 June 1999 (1999-06-08) -----	
A	US 5 292 986 A (ABBOTT RONALD G) 8 March 1994 (1994-03-08) -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not cited as being of particular relevance		
*B* earlier document but published on or after the International filing date		
*L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)		
*C* 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		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
5 October 2001	16/10/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3010, Fax. 31 651 890 n,	Authorized officer Thion, M	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			Int'l Application No PCT/US 00/42398	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0453967	A 30-10-1991	DE 4012725 A1 AU 7515591 A BR 9101578 A CA 2040834 A1 EP 0453967 A1 JP 4224540 A	24-10-1991 24-10-1991 10-12-1991 22-10-1991 30-10-1991 13-08-1992	
US 3925194	A 09-12-1975	US 3925251 A US 8418153 I5	09-12-1975 28-01-1975	
US 5910616	A 08-06-1999	NONE		
US 5292986	A 08-03-1994	NONE		

Form PCT/ISA210 (patent family search) (July 1992)

---

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ベダード, トマス クレイグ

アメリカ合衆国, ウエスト バージニア 25302, チャールストン, ハドソン ストリート  
1909

(72)発明者 キーン, ブライアン テリー

アメリカ合衆国, ウエスト バージニア 25314, チャールストン, オータム ロード 15  
28

(72)発明者 スリード, ブラッドリー アレン

アメリカ合衆国, ウエスト バージニア 25143, ニトロ, クロース レーンズ ドライブ  
604 #7

F ターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA21C BA27A BA27B BA36C BB08C BC26A BC26B BC26C

BD15C BE06A BE06B BE06C BE22A BE43A BE45A BE45B BE46A CB25

CB71 FA01 FB05 FC02 FC07

4H006 AA01 AA02 AB84 AC41 AC43 BA13 BA37 BD60 GN06 GP01

GP10

4H039 CA60 CA61 CF90