

【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17年9月29日(2005.9.29)

【公開番号】特開2002-338681(P2002-338681A)

【公開日】平成14年11月27日(2002.11.27)

【出願番号】特願2002-129937(P2002-129937)

【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 65/26

【F I】

C 0 8 G 65/26

【手続補正書】

【提出日】平成17年4月22日(2005.4.22)

【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】

a) 少なくとも1つの複金属シアン化物化合物

b) ポリエーテル、胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドではない、
少なくとも1つの有機錯体配位子

c) 少なくとも1つのポリエーテル

d) 胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドの少なくとも1つを含んで
なる複金属シアン化物触媒。

【請求項2】

更に水および/または水溶性金属塩を含む請求項1に記載の複金属シアン化物触媒。

【請求項3】

複金属シアン化物化合物がヘキサシアノコバルト(III)酸亜鉛である請求項1に記載
の複金属シアン化物触媒。

【請求項4】

有機錯体配位子がアルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、尿
素、ニトリル、スルフィド及び/またはそれらの混合物である請求項1に記載の複金属シ
アン化物触媒。

【請求項5】

有機錯体配位子がtert-ブタノールである請求項1に記載の複金属シアン化物触媒。

【請求項6】

複金属シアン化物触媒が、複金属シアン化物触媒全量に対して、ポリエーテルc)と、
胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドd)との混合物を約80重量%ま
で含む請求項1に記載の複金属シアン化物触媒。

【請求項7】

成分d)がコール酸、グリココール酸、タウロコール酸、デオキシコール酸、グリコデ
オキシコール酸、タウロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、グリコケノデオキシ
コール酸、タウロケノデオキシコール酸、リトコール酸、ヒオコール酸、ヒオデオキシコ
ール酸のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、メチルエステル又はエチルエステル若
しくはそれらの混合物である請求項1に記載の複金属シアン化物触媒。

【請求項8】

(a) 水溶液中で、胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステル、胆汁酸アミド又はポリエーテ

ルではない、有機錯体配位子 (iii) の存在下に、少なくとも1つの金属塩 (i) と、少なくとも1つの金属シアン化物塩 (ii) とを反応させて懸濁体を形成させる工程並びに、(b) 少なくとも1つのポリエーテルと、少なくとも1つの胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドにより懸濁体を処理する工程を含んでなる請求項1に記載の複金属シアン化物触媒の製造方法。

【請求項9】

工程 (b) の後に、(c) 懸濁体より触媒を単離し、(d) 単離された触媒を洗浄し、(e) 単離された触媒を乾燥する工程を更に含む請求項8に記載の複金属シアン化物触媒の製造方法。

【請求項10】

活性水素含有出発化合物にアルキレンオキシドを重付加することによりポリエーテルポリオールを製造する方法であって、アルキレンオキシドの重付加を請求項1～7のいずれかに記載の複金属シアン化物触媒の存在下で行う方法。

【請求項11】

請求項10に記載の方法により製造されたポリエーテルポリオール。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明のDMC触媒は、

a) 少なくとも1つのDMC化合物

b) ポリエーテル、胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドではない、
少なくとも1つの有機錯体配位子

c) 少なくとも1つのポリエーテル

d) 胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドの少なくとも1つを含んでなる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

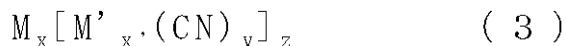
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明で、好ましいDMC化合物 a) は式 (3) で示される：

【化4】



(式中、Mは式(1)で定義した金属であり、M'は式(2)で定義した金属であり、x, x', y, zはDMC化合物の電気的中性を保つように選ばれる整数である。好ましくはx=3, x'=1, y=6, z=2であり、M=Zn(II)、Fe(II)、Co(II)またはNi(II)であり、M'=Co(III)、Fe(III)、Cr(III)またはIr(III)である。)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明で有用な有機錯体配位子 b) は既知であり、以下に記述する参考文献に記載されている：US 5 1 5 8 9 2 2、US 3 4 0 4 1 0 9、US 3 8 2 9 5 0 5、US 3 9 4 1 8 4 9、EP 7 0 0 9 4 9、EP 7 6 1 7 0 8、JP 4 1 4 5 1 2 3、US 5 4 7 0 8 1 3、EP 7 4 3 0 9 3 並びに WO 9 7 / 4 0 0 8 6。本発明で有用な有機錯体配位子は、DMC 化合物 a) と錯体を形成することのできる酸素、窒素、リンまたは硫黄のようなヘテロ原子を含む水溶性有機化合物である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明で有用な好ましい有機錯体配位子の例は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、尿素、ニトリル、スルフィドまたはそれらの混合物である。より好ましい有機錯体配位子は、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-ブタノールまたは tert-ブタノールのような水溶性脂肪族アルコールである。tert-ブタノールが特に好ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

本発明の DMC 触媒は通常、水溶液中において、金属塩、好ましくは式 (1) のものと、金属シアン化物塩、好ましくは式 (2) のものとを、ポリエーテル、胆汁酸、胆汁酸塩、胆汁酸エステルまたは胆汁酸アミドではない、有機錯体配位子の存在下、反応させることによって製造される。この場合、化学量論過剰 (金属シアン化物塩に対して少なくとも 50 モル %) で使用する金属塩 (例えば塩化亜鉛) と、金属シアン化物塩 (例えばヘキサシアノコバルト酸カリウム) を水溶液中で、有機錯体配位子 b) (例えば tert-ブタノール) の存在下でまず反応させ、DMC 化合物 a) (例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛) と、水と、過剰の金属塩と、有機錯体配位子 b) を含む懸濁体を形成する。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

有機錯体配位子 b) は、金属塩水溶液中および / または金属シアン化物塩水溶液中に存在するか、または DMC 化合物の析出後の懸濁体に直接加えられる。水溶液と有機錯体配位子 b) の混合物は、激しく攪拌するのが好ましい。形成された懸濁液は、その後、錯化成分 c) と d) の混合物で処理される。錯化成分 c) と d) の混合物が、水と有機錯体配位子 b) の混合物中で好ましく用いられる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

【実施例】

触媒の調製

実施例 A

ポリエーテルと胆汁酸塩を含むDMC触媒の製造(触媒A)

ヘキサシアノコバルト酸カリウム4g(12mmol)を蒸留水70mlに溶かした水溶液に、塩化亜鉛12.5g(91.5mmol)を蒸留水20mlに溶かした水溶液を加え、懸濁状態になるまで激しく攪拌(24,000rpm)した。その直後にtert-ブタノール50gと蒸留水50gの混合液を先の懸濁液に加え、混合物を10分間激しく攪拌(24,000rpm)した。さらに、数平均分子量が2000のポリプロピレングリコール(以下ポリプロピレングリコール2000と記載する)0.5gとコール酸ナトリウム塩0.5gとtert-ブタノール1gと蒸留水100gの混合物をこれに加え、3分間攪拌(1,000rpm)した。生成した固体をろ過により単離した後、これをtert-ブタノール70gと蒸留水30gとポリプロピレングリコール2000 0.5gとコール酸ナトリウム塩0.5gの混合物と共に10分間攪拌(10,000rpm)し、再度ろ過した。最後に、その固体をtert-ブタノール100gとポリプロピレングリコール2000 0.25gとコール酸ナトリウム塩0.25gの混合物と共に再度10分間攪拌(10,000rpm)した。得られた固体をろ過後、常圧下50℃で恒量に達するまで乾燥した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

錯化成分として、ポリプロピレングリコール2000およびコール酸ナトリウム塩を両方用いた触媒Aは、ポリプロピレングリコール2000のみを用いた触媒Bやコール酸ナトリウム塩のみを用いた触媒Cのいずれよりも明らかに高活性であった。