

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165198 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/02 (2006.01) C08G 65/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062958
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012)
- (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 2011-125629 2011 年 6 月 3 日(03.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 真司 (KATO Makoto) [JP/JP]; 〒1020073 東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号 住友精化株式会社内 Tokyo (JP). 井戸 亨 (IDO Toru) [JP/JP]; 〒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). 八軒 静香 (HACHIKEN Shizuka) [JP/JP]; 〒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: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番

1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYALKYLENE OXIDE PARTICLES AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: ポリアルキレンオキシド粒子及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a production method for polyalkylene oxide particles, comprising a step in which alkylene oxide is polymerized in a polymerization solution including a polymerization solvent and a catalyst dispersed in said polymerization solvent, and polyalkylene oxide particles are generated. The average particle diameter of the catalyst is no more than 25 μm .

(57) 要約: 本発明は、重合溶媒及び該重合溶媒中に分散した触媒を含む重合液中で、アルキレンオキシドを重合させて、ポリアルキレンオキシド粒子を生成させる工程を備える、ポリアルキレンオキシド粒子の製造方法に関する。触媒の平均粒子径は、25 μm 以下である。



WO 2012/165198 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアルキレンオキシド粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアルキレンオキシド粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアルキレンオキシドは、水溶性及び熱可塑性を有することから、製紙用粘剤、セラミックバインダー、重合安定助剤、及び医薬用製剤原料等の用途に使用されている。ポリアルキレンオキシドを製紙用粘剤等の増粘剤として使用する場合、粘度制御の観点から、一般に高い分子量を有するポリアルキレンオキシドが好まれる。高い分子量を有するポリアルキレンオキシドの製造方法としては、有機亜鉛化合物と脂肪族多価アルコールと一価アルコールとを反応させて得られる触媒を利用する方法が報告されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平5－17566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ポリアルキレンオキシドは、医薬用製剤等のバインダーとして用いられる場合にも、薬物等を含む製剤として体内に投与した際の放出制御の観点から、一般に高い分子量を有することが好まれる。しかし、特許文献1に記載の製造方法により得られたポリアルキレンオキシドは、例えば医薬用製剤等のバインダーとして用いる際、他の調剤成分の粉体と均一に混合しにくい場合があることがわかった。

[0005] そこで、本発明の目的は、粉体との混合の均一性に優れたポリアルキレンオキシド粒子、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、重合溶媒及び該重合溶媒中に分散した触媒を含む重合液中で、アルキレンオキシドを重合させて、ポリアルキレンオキシド粒子を生成させる工程（重合工程）を備える、ポリアルキレンオキシド粒子の製造方法に関する。上記触媒の平均粒子径は、 $25\mu\text{m}$ 以下である。
- [0007] 上記製造方法により得られたポリアルキレンオキシド粒子は、粉体との混合の均一性に優れる。
- [0008] 上記触媒は有機亜鉛触媒であることが好ましい。また、上記有機亜鉛触媒が、有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと反応させて粒子状の反応生成物を生成させる工程（反応工程）を含む方法により得ることのできる粒子状の反応生成物であることが好ましい。
- [0009] 重合液がこのような有機亜鉛触媒を含むことにより、ポリアルキレンオキシドの分子量をより高く制御することができる。
- [0010] 上記重合液は、アルキレンオキシド1モルに対して0.00005モル以上の上記触媒を含むことが好ましい。触媒の使用量が係る範囲であることにより、重合反応速度の低下を抑制し、重合時間をより短く制御することができる。
- [0011] 本発明は、上記製造方法により得ることのできるポリアルキレンオキシド粒子にも関する。本発明に係るポリアルキレンオキシド粒子は、 $150\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子を10質量%以上含有する。

発明の効果

- [0012] 本発明の製造方法により得ることのできるポリアルキレンオキシド粒子は、粉体との混合の均一性に優れる。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の実施形態について以下に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。
- [0014] 本実施形態に係るポリアルキレンオキシド粒子の製造方法は、重合溶媒及び該重合溶媒中に分散した触媒を含む重合液中で、アルキレンオキシドを重合させてポリアルキレンオキシド粒子を生成させる工程を備える。

- [0015] アルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド及びエピクロルヒドリンからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。これらのアルキレンオキシドの中でも、得られるポリアルキレンオキシドの水に対する溶解性が高い点で、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドが好適に用いられる。これらのアルキレンオキシドは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0016] 重合溶媒は、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン及びシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素溶媒であってもよい。これらの重合溶媒の中でも、工業的に入手が容易である点、得られるポリアルキレンオキシドの融点より沸点が低く、重合反応後の除去が容易である点から、*n*-ヘキサン又は*n*-ペンタンが好適に用いられる。これらの重合溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0017] 重合溶媒の使用量は、重合熱を除去し、重合反応を制御しやすい点から、アルキレンオキシド100質量部に対して、200～10000質量部であることが好ましく、400～600質量部であることがより好ましい。
- [0018] 本実施形態における触媒は、通常、粒子状である。触媒の平均粒子径は、25 μm 以下であり、5～15 μm であることが好ましく、5～10 μm であることがより好ましい。触媒の平均粒子径が25 μm を超える場合、得られるポリアルキレンオキシド粒子の粒子径が大きくなる傾向がある。触媒の平均粒子径の値は、後述するレーザー回折法により測定される。
- [0019] 触媒は、高い分子量を有するポリアルキレンオキシドが得られる点から、有機亜鉛触媒であることが好ましい。触媒としての有機亜鉛触媒は、有機亜鉛化合物を、脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと反応させて粒子状の反応生成物を生成させる反応工程を含む方法により得ることのできる粒子状の反応生成物であることが好ましい。
- [0020] 有機亜鉛触媒を得るために用いられる有機亜鉛化合物は、例えば、一般式

ZnR_2 (Rは1価の有機基を表す。)で表される化合物である。Rとしては、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基及び炭素数4～6のシクロアルキル基等が挙げられる。有機亜鉛化合物の具体例としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ-n-プロピル亜鉛及びジ-n-ブチル亜鉛等のジアルキル亜鉛、ジフェニル亜鉛、並びにジシクロブチル亜鉛等が挙げられる。これらの有機亜鉛化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 有機亜鉛触媒として上述の粒子状の反応生成物を得るために用いられる脂肪族多価アルコールは、2以上の水酸基を有し、2以上の炭素数を有する脂肪族アルコールである。脂肪族多価アルコールは、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,3,4-ペンタントリオール、グリセリン及びペンタエリスリトールからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。脂肪族多価アルコールは、高い分子量を有するポリアルキレンオキシドが得られる点から、炭素数が4の脂肪族多価アルコールであることが好ましい。炭素数が4の脂肪族多価アルコールとしては、例えば1,3-ブタンジオール及び1,4-ブタンジオールが挙げられる。これらの脂肪族多価アルコールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 脂肪族多価アルコールの使用量は、有機亜鉛化合物1モルに対して、0.1～1.1モルであることが好ましく、0.3～0.9モルであることがより好ましい。脂肪族多価アルコールの使用量が、有機亜鉛化合物1モルに対して0.1モル未満である場合、重合反応速度が極端に低下して反応に時間がかかるおそれがあり、経済的に不利になる傾向がある。脂肪族多価アルコールの使用量が、有機亜鉛化合物1モルに対して1.1モルを超える場合、得られるポリアルキレンオキシド粒子が凝集して塊状化する可能性がある。

[0023] 有機亜鉛触媒として上述の粒子状の反応生成物を得るために用いられる一価アルコールは、1つの水酸基を有し、水酸基の活性水素以外の活性水素を

有しないアルコールである。一価アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール及び1-ブタノール等の第一級アルコール；2-プロパノール及び2-ブタノール等の第二級アルコール；t-ブタノール等の第三級アルコールからなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。一価アルコールは、これらの中でも、分子量が高いポリアルキレンオキシドが得られる点から、炭素数が1～6の一価アルコールであることが好ましい。炭素数が1～6の一価アルコールとしては、例えばエタノール、プロパノール及びブタノールが挙げられる。これらの一価アルコールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 一価アルコールの使用量は、有機亜鉛化合物1モルに対して、1モル以上であることが好ましく、2～15モルであることがより好ましく、4～12モルであることがさらに好ましい。一価アルコールの使用量が、有機亜鉛化合物1モルに対して1モル未満の場合、アルキレンオキシドの重合反応が円滑に進行し難くなる傾向がある。一価アルコールの使用量が、有機亜鉛化合物1モルに対して15モルを超える場合、後述するように未反応のアルコールを除去する際に、除去量が増えて、除去に要する時間が長くなる傾向がある。

[0025] 脂肪族多価アルコールに対する一価アルコールのモル比は、（一価アルコールのモル数／脂肪族多価アルコールのモル数）として算出される。このモル比は、2以上であることが好ましく、4～50であることがより好ましい。上記モル比が2未満である場合、アルキレンオキシドの重合反応が円滑に進行し難くなる傾向がある。上記モル比が50を超える場合、後述のように未反応のアルコールを除去する際に、除去に要する時間が長くなる傾向がある。上記モル比が増えるにつれて、得られる触媒の平均粒子径が大きくなる傾向がある。

[0026] 有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと反応させる方法は、特に限定されない。例えば、（1）有機亜鉛化合物を一価アルコールと反応させた後、生成物を脂肪族多価アルコールと反応させる方法、（2

）有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコールと反応させた後、生成物を一価アルコールと反応させる方法、（３）有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと同時に反応させる方法により、反応を行うことができる。これらの方法の中でも、操作が簡便である観点から、（３）有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと同時に反応させる方法が特に好適である。

[0027] 有機亜鉛化合物と脂肪族多価アルコール及び一価アルコールとの反応は、反応を円滑に行う観点から、通常、触媒調製用の溶媒を含む反応液中で、不活性ガス雰囲気下で行われる。

[0028] 触媒調製用の溶媒としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン及びシクロヘキサン等の炭化水素溶媒等が挙げられる。これらの触媒調製用の溶媒の中でも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、かつ安価である点から、*n*-ヘキサン又は*n*-ヘプタンが好適に用いられる。これらの触媒調製用の溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 不活性ガスとしては、得られる有機亜鉛触媒が失活しにくいガスであれば特に限定されず、例えば窒素、アルゴン及びヘリウムが挙げられる。

[0030] 有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと反応させる際、好ましくは、有機亜鉛化合物及び上記溶媒を含む反応液に対して、脂肪族多価アルコール及び一価アルコールが、これらの混合液として又は別々に供給される。脂肪族多価アルコール又は一価アルコールの反応系内（反応液）への供給（添加）速度は、１０ｇ／分以下であることが好ましく、２ｇ／分以下であることがより好ましい。供給速度が１０ｇ／分以下であることにより、得られる触媒の粒度分布をより狭く制御できる傾向がある。また、脂肪族多価アルコール又は一価アルコールを反応系内へ供給する際の反応系（反応液）の温度は、０～６０℃であることが好ましい。

[0031] 脂肪族多価アルコール及び一価アルコールを反応系内に供給した後、アルコールと有機亜鉛化合物との反応を進行させるために、反応系内の温度を変

更し、別の温度（反応温度）に調整してもよい。反応温度は、通常0～200℃であり、好ましくは20～200℃である。反応時間は、例えば0.5～10時間である。

[0032] 有機亜鉛化合物、脂肪族多価アルコール及び一価アルコールを含む反応液は、攪拌されることが好ましい。攪拌は、公知の方法により行うことができる。攪拌速度は高いことが好ましい。攪拌速度が高いことにより、得られる触媒の平均粒子径がより小さくなる傾向がある。

[0033] 上記触媒は、触媒調製用の溶媒、未反応の脂肪族多価アルコール及び一価アルコール等に分散した分散液の状態で得られる。未反応のアルコールは、重合反応を円滑に行う観点から、分散液から除去されることが好ましい。触媒の失活を抑制する観点から、分散媒として実質的に触媒調製用の溶媒のみを含む分散液の状態で、触媒が重合反応に供されることが好ましい。

[0034] 重合液は、アルキレンオキシド1モルに対して、触媒を0.00005モル以上含むことが好ましく、0.0001～0.0006モル含むことがより好ましい。触媒の含有量が、アルキレンオキシド1モルに対して0.00005モル未満の場合、重合反応速度が極端に低下して重合時間が長くなる可能性がある。

[0035] 重合溶媒及び該重合溶媒中に分散した触媒を含む重合液中で、アルキレンオキシドを重合させる方法は、特に限定されない。例えば、重合反応容器に重合溶媒及び触媒を加え、さらにアルキレンオキシドを加えて重合液を調製し、不活性ガス雰囲気下、重合液を攪拌しながらアルキレンオキシドを重合させることができる。重合反応は、重合反応効率を向上させる点、及び得られるポリアルキレンオキシド粒子の塊状化を防ぐ点から、通常、重合液を攪拌しながら行われる。

[0036] 重合反応で用いられる上記不活性ガスは、触媒が失活しにくいガスであれば特に限定されない。例えば窒素、アルゴン及びヘリウムが挙げられる。重合反応の重合温度（重合液の温度）は、通常5～100℃であり、好ましくは20～50℃である。重合反応の時間は、通常0.5～10時間である。

[0037] 重合反応終了後、例えば、ろ過により取り出した生成物を乾燥することにより、ポリアルキレンオキシド粒子の粉体を得られる。

[0038] かくして得られるポリアルキレンオキシド粒子は、通常、粒子径の異なる複数の粒子（一次粒子）から構成される。特に、本実施形態のポリアルキレンオキシド粒子は、小さい粒子径の粒子の含有量が多い点に一つの特徴を有している。係るポリアルキレンオキシド粒子は、粉体との混合における均一性に優れるため、特に各種粉体のバインダー等として好適に使用される。

[0039] 具体的には、ポリアルキレンオキシド粒子は、150 μm 未満の粒子径を有する粒子を、ポリアルキレンオキシド粒子の全量を基準として、10質量%以上含有していることが好ましく、20質量%以上含有していることがより好ましく、30質量%以上含有していることがさらに好ましく、40質量%以上含有していることが特に好ましい。150 μm 未満の粒子径を有する粒子の含有量の上限は、特に制限がなく、100質量%であってもよい。ポリアルキレンオキシド粒子における150 μm 未満の粒子径を有する粒子の上記質量百分率の値（粒度分布）は、後述する網目通過式分級法により測定することができる。上記粒子径は、ポリアルキレンオキシド粒子の1次粒子径に相当する場合が多い。

[0040] 本実施形態のポリアルキレンオキシド粒子の製造工程において特定の平均粒子径を有する触媒を使用することにより、得られるポリアルキレンオキシド粒子の粒度分布において、小さい粒子の割合が増加する。その結果、ポリアルキレンオキシド粒子を他の粉体と混合したときの均一性が向上する。

実施例

[0041] 以下に、本発明を製造例、実施例及び比較例に基づいてさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0042] [評価方法]

製造例で得られた触媒及び実施例で得られたポリアルキレンオキシド粒子を、以下の方法に従って評価した。

[0043] (1) 触媒の平均粒子径

触媒の平均粒子径は下記レーザー回折法により測定される。

キャリアとしてヘキサンを使用して、触媒スラリーを作製した。レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製、型番：SALD-7100）に上記触媒スラリーを循環させ、触媒の平均粒子径を測定した。

[0044] （２） ポリアルキレンオキシド粒子の粒度分布及び質量平均粒子径

ポリアルキレンオキシド粒子の粒度分布及び質量平均粒子径は下記網目通過式分級法により測定及び算出される。

ポリアルキレンオキシド粒子 100 g と、滑剤として非晶質シリカ（株式会社トクヤマ製、トクシールNP）2 g とを混合した。

JIS Z 8801-1 標準篩として、目開き 500 μm の篩、目開き 300 μm の篩、目開き 250 μm の篩、目開き 180 μm の篩、目開き 150 μm の篩、目開き 106 μm の篩、及び目開き 75 μm の篩を上からこの順で受皿の上に重ね合わせた。

最上段に配置された目開き 500 μm の篩に、ポリアルキレンオキシド粒子と非晶質シリカとの混合物を入れた。篩をロータップ式振とう器を用いて 20 分間振とうさせることにより、混合物を分級した。

分級後、各篩上に残ったポリアルキレンオキシド粒子の質量を測定し、各質量の全量に対する質量百分率を計算した。目開きの大きい篩から順に質量百分率を積算し、篩の目開きと、篩上に残ったポリアルキレンオキシド粒子の質量百分率の積算値（積算質量百分率）との関係を、対数確率紙にプロットした。紙面上のプロットを直線で結び、積算質量百分率が 50 質量%のときの篩の目開きの値を、ポリアルキレンオキシド粒子の質量平均粒子径とした。

また、目開き 106 μm の篩、目開き 75 μm の篩及び受皿上に残ったポリアルキレンオキシド粒子の質量百分率の合計値を、150 μm 未満の粒子径を有する粒子の質量百分率として算出した。

[0045] （３） ポリアルキレンオキシド粒子の粉体混合性

ポリ瓶に、ポリアルキレンオキシド粒子 20 g と青色 1 号（ダイワ化成株

式会社製) 100 mg とを加え、これらをクロスロータリー混合機(株式会社明和工業製)を用いて30分間混合した。

得られた混合物を、任意の4ヶ所から200 mg ずつ測り取り、それぞれを500 g の水に溶解させた。4つの溶解液をそれぞれ光路長1 cm の石英セルに入れ、分光光度計(島津製作所社製、型番: UV-3150)により波長629 nm における吸光度を測定した。

4つの吸光度測定値及びそれらの平均値から、以下の数式に基づいてそれぞれの測定値の誤差率を算出した。得された誤差率から、ポリアルキレンオキシド粒子と粉体との混合における均一度(粉体混合性)を、以下の基準にしたがって評価した。

$$\text{誤差率} = |\text{吸光度測定値} - \text{平均値}| / \text{平均値} \times 100 \quad (\%)$$

A: 4つのうち最も大きい誤差率が10%未満

B: 4つのうち最も大きい誤差率が10%以上15%未満

C: 4つのうち最も大きい誤差率が15%以上25%未満

D: 4つのうち最も大きい誤差率が25%以上

[0046] [製造例1: 触媒A]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機としての翼径53 mm の4枚の(45度傾斜)パドル翼を有する攪拌翼が装着された、内径80 mm、容積500 mL のフラスコを準備した。

[0047] フラスコ内を窒素で置換した後、該フラスコ内にn-ヘキサン(住友化学株式会社製、高純度工業用)56.3 g、及び高沸点の脂肪族炭化水素(新日本石油株式会社製、商品名: 0号ソルベント)9.9 gを加え、さらにジエチル亜鉛(日本アルキルアルミ株式会社製)9.9 g(80ミリモル)を加えた。フラスコ内の反応液を10℃に冷却し、先端周速0.97 m/秒(攪拌回転速度350 rpm)で攪拌した。

[0048] 次に、1, 4-ブタンジオール6.5 g(72ミリモル)とエタノール17.6 g(382ミリモル)との混合液の全量を、滴下ロートを用いて0.5 g/分の添加速度で、上記フラスコ内に添加した。添加終了後、フラス

コ内を30℃まで昇温して、ジエチル亜鉛を1, 4-ブタンジオール及びエタノールと1時間反応させ、次に、50℃まで昇温して1時間反応を行った。

[0049] その後、フラスコ内を140℃まで昇温して、未反応のアルコールをn-ヘキサンと共に系外に留去した。冷却後、フラスコ内の反応液をn-ヘキサン400mlで希釈し、有機亜鉛触媒（触媒A）を3質量%含む分散液302gを得た。得られた触媒Aの平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0050] [製造例2：触媒B]

先端周速を0.97m/秒（攪拌回転速度350rpm）から1.94m/秒（攪拌回転速度700rpm）に変更した以外は、製造例1と同様の操作を行い、有機亜鉛触媒（触媒B）を3質量%含む分散液302gを得た。得られた触媒Bの平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0051] [製造例3：触媒C]

エタノールの使用量を17.6g（382ミリモル）から22.8g（495ミリモル）に変更した以外は、製造例2と同様の操作を行い、有機亜鉛触媒（触媒C）を3質量%含む分散液302gを得た。得られた触媒Cの平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0052] [製造例4：触媒D]

先端周速を0.97m/秒（攪拌回転速度350rpm）から3.33m/秒（攪拌回転速度1200rpm）に変更し、エタノールの使用量を17.6g（382ミリモル）から29.0g（629ミリモル）に変更した以外は、製造例1と同様の操作を行い、有機亜鉛触媒（触媒D）を3質量%含む分散液302gを得た。得られた触媒Dの平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0053] [製造例5：触媒E]

先端周速を0.97m/秒（攪拌回転速度350rpm）から0.55m/秒（攪拌回転速度200rpm）に変更した以外は、製造例1と同様の操作を行い、有機亜鉛触媒（触媒E）を3質量%含む分散液302gを得た。

得られた触媒Eの平均粒子径の測定結果を表1に示す。

[0054] [表1]

		触媒製造条件				平均粒子径 [μm]
		先端周速 [m/秒]	アルコール比	添加速度 [g/分]	系内温度 [$^{\circ}\text{C}$]	
製造例1	触媒A	0.97	5.3	0.5	10	25
製造例2	触媒B	1.94	5.3	0.5	10	10
製造例3	触媒C	1.94	6.9	0.5	10	20
製造例4	触媒D	3.33	8.7	0.5	10	18.5
製造例5	触媒E	0.55	5.3	0.5	10	35

[0055] 表1において、アルコール比とは、脂肪族多価アルコール（1，4－ブタンジオール）に対する一価アルコール（エタノール）のモル比を表す。添加速度とは、脂肪族多価アルコールと一価アルコールの混合液の系内（フラスコ内）への供給（添加）速度を表す。系内温度とは、脂肪族多価アルコールと一価アルコールの混合液を系内へ供給する際の系内（反応液）の温度を表す。

[0056] [実施例1]

滴下ロート、窒素ガス導入管、及び翼径47mmのいかり型パドル翼を有する攪拌翼を装着した、内径94mm、容積1Lの耐圧反応容器を準備した。

[0057] 耐圧反応容器内を窒素で置換した後、該反応容器内に重合溶媒のn－ヘキサン（住友化学株式会社製、高純度工業用）345gを加え、さらに攪拌下で製造例1で得られた触媒Aの分散液を3.1g加え、均一に分散させて、重合液を調製した。

[0058] 次に、重合液にエチレンオキシド84g（1.91モル）を添加した。その後、重合液を30 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温して、エチレンオキシドを6時間重合させた。

[0059] 重合反応終了後、生成物を、ろ過によりn－ヘキサンから分離してから、40 $^{\circ}\text{C}$ で5時間減圧乾燥することにより、ポリエチレンオキシド粒子80.

5 gを得た。得られたポリエチレンオキシド粒子の収率は、エチレンオキシドに対して99.3質量%であった。得られたポリエチレンオキシド粒子について、質量平均粒子径及び粉体混合性の評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

[0060] [実施例2]

触媒Aの分散液を触媒Bの分散液に変更した以外は、実施例1と同様にし、ポリエチレンオキシド粒子80.7 gを得た。得られたポリエチレンオキシド粒子の収率は、エチレンオキシドに対して99.6質量%であった。得られたポリエチレンオキシド粒子について、質量平均粒子径及び粉体混合性の評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

[0061] [実施例3]

触媒Aの分散液を触媒Cの分散液に変更した以外は、実施例1と同様にし、ポリエチレンオキシド粒子80.3 gを得た。得られたポリエチレンオキシド粒子の収率は、エチレンオキシドに対して99.1質量%であった。得られたポリエチレンオキシド粒子について、質量平均粒子径及び粉体混合性の評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

[0062] [実施例4]

触媒Aの分散液を触媒Dの分散液に変更した以外は、実施例1と同様にし、ポリエチレンオキシド粒子80.8 gを得た。得られたポリエチレンオキシド粒子の収率は、エチレンオキシドに対して99.7質量%であった。得られたポリエチレンオキシド粒子について、質量平均粒子径及び粉体混合性の評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

[0063] [比較例1]

触媒Aの分散液を触媒Eの分散液に変更した以外は、実施例1と同様にし、ポリエチレンオキシド粒子80.4 gを得た。得られたポリエチレンオキシド粒子の収率は、エチレンオキシドに対して99.3質量%であった。得られたポリエチレンオキシド粒子について、質量平均粒子径及び粉体混合性の評価を行った。評価結果を表2及び表3に示す。

[0064] [表2]

	触媒種	各篩上の粒子の質量百分率[質量%](粒度分布)								質量 平均 粒子径 [μm]
		目開き 500 μm	目開き 300 μm	目開き 250 μm	目開き 180 μm	目開き 150 μm	目開き 106 μm	目開き 75 μm	受皿	
実施例1	触媒A	6.0	2.4	4.7	38.9	5.9	12.1	13.2	16.8	183
実施例2	触媒B	4.4	5.6	2.7	10.1	8.4	15.7	45.7	7.4	104
実施例3	触媒C	1.5	2.3	1.4	16.0	37.7	27.4	9.7	4.0	156
実施例4	触媒D	0.4	1.0	0.3	1.3	43.6	28.3	15.2	9.9	144
比較例1	触媒E	8.1	37.9	15.6	23.1	5.5	2.1	2.3	5.4	286

[0065] [表3]

	触媒種	629nm 吸光度(誤差率[%])				粉体 混合性
		1	2	3	4	
実施例1	触媒A	0.241(0.1)	0.252(4.5)	0.258(6.9)	0.214(11.3)	B
実施例2	触媒B	0.274(2.9)	0.243(8.7)	0.268(0.7)	0.280(5.2)	A
実施例3	触媒C	0.281(7.5)	0.243(7.1)	0.264(1.0)	0.258(1.3)	A
実施例4	触媒D	0.269(0.0)	0.284(5.6)	0.247(8.2)	0.276(2.6)	A
比較例1	触媒E	0.284(15.2)	0.308(24.9)	0.180(27.0)	0.214(13.2)	D

[0066] 表2より、実施例で得られたポリアルキレンオキシド粒子に関しては、大きい粒子の割合が少なく、質量平均粒子径が適度に小さいことがわかる。また、表3より、実施例で得られたポリアルキレンオキシド粒子は、粉体混合性に優れることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合溶媒及び該重合溶媒中に分散した触媒を含む重合液中で、アルキレンオキシドを重合させて、ポリアルキレンオキシド粒子を生成させる工程を備え、
前記触媒の平均粒子径が $2.5\ \mu\text{m}$ 以下である、
ポリアルキレンオキシド粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記触媒が有機亜鉛触媒である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記有機亜鉛触媒が、有機亜鉛化合物を脂肪族多価アルコール及び一価アルコールと反応させて粒子状の反応生成物を生成させる工程を含む方法により得ることのできる粒子状の反応生成物である、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記重合液が、前記アルキレンオキシド1モルに対して0.00005モル以上の前記触媒を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] $150\ \mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子を10質量%以上含有し、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法により得ることのできるポリアルキレンオキシド粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/02 (2006.01) i, C08G65/12 (2006.01) i

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)

C08G65/00-67/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2002-105195 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0008] to [0012], [0029], [0061] to [0065]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2002-105196 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0008] to [0012], [0023], [0061] to [0065]; examples (Family: none)	1-5

☒ 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
30 July, 2012 (30.07.12)Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/51610 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 October 1999 (14.10.1999), claims; page 4, line 9 to page 8, line 5; page 16, lines 24 to 29; page 27, line 21 to page 30, line 2; examples & US 6084059 A & EP 990657 A1 & DE 69910931 T2	1-5
X	JP 62-232433 A (Union Carbide Corp.), 12 October 1987 (12.10.1987), claims; page 8, lower right column, line 5 to page 9, lower left column, line 20; page 10, lower left column, line 1 to page 11, lower left column, line 6; page 12, lower right column, lines 7 to 10; page 13, upper right column, line 1 to lower left column, line 10; page 13, lower right column, lines 16 to 19; examples & JP 6-55811 B & JP 5-310908 A & EP 239973 A2 & AU 7077287 A & BR 8701434 A	1-5
X A	JP 2002-121276 A (NOF Corp.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims; paragraphs [0003], [0008] (Family: none)	5 1-4
A	JP 53-27319 A (Meisei Chemical Works, Ltd.), 08 August 1978 (08.08.1978), claims; page 1, left column, line 22 to right column, line 21 (Family: none)	1-5
A	JP 5-17566 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 26 January 1993 (26.01.1993), claims & US 5326852 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G65/02 (2006.01)i, C08G65/12 (2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08G65/00-67/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2002-105195 A（株式会社日本触媒）2002.04.10, 特許請求の範囲, 【0008】～【0012】, 【0029】, 【0061】～【0065】, 実施例（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2002-105196 A（株式会社日本触媒）2002.04.10, 特許請求の範囲, 【0008】～【0012】, 【0023】, 【0061】～【0065】, 実施例（ファミリーなし）	1-5
X	WO 99/51610 A1（株式会社日本触媒）1999.10.14, 請求の範囲, 第	1-5

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

阪野 誠司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 8 7 1

C (続き) . 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
	4 頁第 9 行～第 8 頁第 5 行, 第 1 6 頁第 2 4 ～ 2 9 行, 第 2 7 頁第 2 1 行～第 3 0 頁第 2 行, 実施例 & US 6084059 A & EP 990657 A1 & DE 69910931 T2	
X	JP 62-232433 A (ユニオン、カーバイド、コーポレーション) 1987.10.12, 特許請求の範囲, 第 8 頁右下欄第 5 行～第 9 頁左下欄第 2 0 行, 第 1 0 頁左下欄第 1 行～第 1 1 頁左下欄第 6 行, 第 1 2 頁右下欄第 7 ～ 1 0 行, 第 1 3 頁右上欄第 1 行～左下欄第 1 0 行, 第 1 3 頁右下欄第 1 6 ～ 1 9 行, 実施例 & JP 6-55811 B & JP 5-310908 A & EP 239973 A2 & AU 7077287 A & BR 8701434 A	1-5
X A	JP 2002-121276 A (日本油脂株式会社) 2002.04.23, 特許請求の範囲, 【0 0 0 3】, 【0 0 0 8】 (ファミリーなし)	5 1-4
A	JP 53-27319 A (明成化学工業株式会社) 1978.08.08, 特許請求の範囲, 第 1 頁左欄第 2 2 行～右欄第 2 1 行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-17566 A (住友精化株式会社) 1993.01.26, 特許請求の範囲 & US 5326852 A	1-5