

(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
2013年8月1日(01.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/111839 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 41/03 (2006.01) C07C 43/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051515
- (22) 国際出願日: 2013年1月18日(18.01.2013)
- (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 2012-014870 2012年1月27日(27.01.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 瞳(SUZUKI, Hitomi); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号住友化学株式会社内 Chiba (JP). 吉井 政之(YOSHII, Masayuki); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号住友化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番
- (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, BN, 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, 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, PA, 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), ユーラシア (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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIPROPYLENE GLYCOL AND/OR TRIPROPYLENE GLYCOL

(54) 発明の名称: ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造する方法

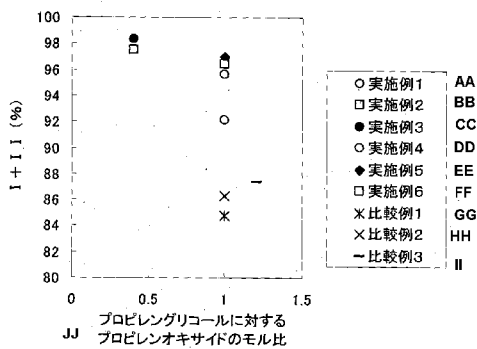


図 1

FIG. 1:
 AA Example 1
 BB Example 2
 CC Example 3
 DD Example 4
 EE Example 5
 FF Example 6
 GG Comparative example 1
 HH Comparative example 2
 II Comparative example 3
 JJ Molar ratio of propylene oxide to propylene glycol

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing dipropylene glycol and/or tripropylene glycol in a highly selective manner by reacting propylene glycol with propylene oxide in an amount of 0.01 to 1.0 equivalent relative to the molar number of the propylene glycol in the absence of any catalyst.

(57) 要約: 触媒の非存在下に、プロピレングリコールと、前記プロピレングリコールのモル数に対して0.01~1.0当量のプロピレンオキサイドとを反応させて、高選択的にジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造する方法が開示される。

WO 2013/111839 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明細書

ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造する方法

技術分野

[0001]

- 5 本発明は、プロピレンオキサイドとプロピレングリコールとを用いて、ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを高選択的に製造する方法に関する。

背景技術

[0002]

- 10 ジプロピレングリコールは、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂の原料、アクリル酸エステル原料、作動油、不凍液、セロファン用湿潤剤、油水相互溶解剤、印刷インキ用溶剤、化粧品原料、香料用溶剤、トイレットリー用溶剤等として使用され、また、トリプロピレングリコールは、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂の原料、アクリル酸エステル原料、水溶性油剤用溶剤、インキ用溶剤等として使用
- 15 される化合物である。ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールは、触媒の存在下、プロピレンオキサイドとプロピレングリコールとを原料として製造できることが知られている。触媒としては、水酸化カリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、ジメチルアミノエタノール等の有機アミン類が一般的に用いられている。例えば、特許文献1には、プロピレンオキサイドとプロピレングリコールとを触
- 20 媒の存在下に反応させることにより、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003]

- 25 [特許文献1] 中国実用新案201981142号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]

しかしながら、触媒を用いた場合、その触媒が高価であったり、その触媒の分離が必要であるために製造プロセスが複雑化したり、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコールなどのオリゴマーや、ポリプロピレングリコールのような重質副生物や、その他の副生物が多く生成するという問題があった。

本発明の課題は、触媒の非存在下に、プロピレンオキサイドと、プロピレングリコールとを原料としてジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを高選択的に製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

10 [0005]

本発明は、触媒の非存在下に、プロピレングリコールと、前記プロピレングリコールのモル数に対して0.01～1.0当量のプロピレンオキサイドとを反応させて、ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造する方法に係るものである。

15 発明の効果

[0006]

本発明の方法により、プロピレンオキサイドとプロピレングリコールとからジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを高選択的に製造することができる。

20 図面の簡単な説明

[0007]

[図1] 実施例1～6および比較例1～3におけるジプロピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール選択率〔II〕を示す図である。

発明を実施するための形態

25 [0008]

本発明の方法では、触媒の非存在下に、プロピレングリコールと、前記プロピレングリコールのモル数に対して、0.01～1.0当量のプロピレンオキサイドと

を反応させる。この方法によれば、触媒を用いることなく、プロピレングリコールとプロピレンオキサイドとから高選択的にジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造することができ、製造プロセスを簡略化することができる。

5. [0009]

本発明において触媒とは、プロピレングリコールとプロピレンオキサイドとからジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを製造する反応に対して触媒作用をする物質を意味し、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム等のアルカリ金属酸化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等のアルカリ土類金属酸化物、酸化ランタン、酸化セリウム等の希土類金属酸化物、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属をアルミナ等の担体に担持した物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、アニリン、2-メチルアミノエタノール、ピリジン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、グアニジン、ジアンミン銀(I)水酸化物、テトラアンミン銅(II)水酸化物、水酸化トリメチルスルホニウム、水酸化ジフェニルヨードニウム、アルカリ金属イオン交換ゼオライト等の塩基触媒、硫酸、塩酸、りん酸、ホウ酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、クエン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、アルミナ、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化モリブデン等の金属酸化物、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$

、 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2-BeO 、 $\text{SiO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MoO}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2-WO_3 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 WO_3-TiO_2 等の複合酸化物、カオリン、雲母、アタパルガイト、モンモリロナイト等の粘土化合物、ZSM-5、モルデナイト、ベータ、Y型ゼオライト等のゼオライト、ペルフルオロスルホン酸ポリマー、イオン交換樹脂、モリブデン酸、バナジン酸、ニオブ酸、タングステン酸等の金属オキソ酸、ヘテロポリ酸、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、硫酸亜鉛、硫酸ニッケル、硫酸鉄、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸クロム、硫酸コバルト、希土類硫酸塩等の金属硫酸塩の水和物や無水物、りん酸鉄、りん酸ホウ素等のりん酸塩等の酸触媒、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

[0010]

15 本発明の方法において、プロピレングリコールと反応させるプロピレンオキサイドの量は、前記プロピレングリコールのモル数に対して、好ましくは0.01~1.0当量であり、より好ましくは0.05~1.0当量であり、さらに好ましくは0.1~1.0当量であり、最も好ましくは0.2~1.0当量である。プロピレングリコールのモル数に対して、プロピレンオキサイドの量が0.01当量未満で
20 あり、製造装置の大型化が必要となり、プロピレンオキサイドの量が1.0当量を超えると選択率が低下する。プロピレングリコールに対するプロピレンオキサイドの当量を1.0より小さくすることにより、ジプロピレングリコール及び/又はトリプロピレングリコールが高選択的に得られることに加え、工業的に有利な反応速度が得られ、生産性を高めることができる。

25 [0011]

本発明の方法において、プロピレングリコール転化率に対するプロピレンオキサイド転化率の比（プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコール転化率）は

、好ましくは1.4～30であり、より好ましくは1.5～6である。プロピレン
オキサイド転化率／プロピレングリコール転化率の値を1.4以上にするこ
とにより、高選択的にジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリ
5 率の値を30以下にすることにより、プロピレングリコールを有効に利用し
ながら、高選択的にジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリ
コールを得ることができる。

[0012]

本発明の方法において、プロピレンオキサイド転化率／プロピレングリ
10 転化率は、温度を高くすることによって小さくすることができる。プロ
ピレンオキサイド転化率／プロピレングリコール転化率は反応器に水を
供給することによっても大きくすることが出来るが、反応器に供給される
水の量は少ないほど良く、反応器に供給される水の量はプロピレング
15 リコールとプロピレンオキサイドと水の供給量の合計に対して、好ま
しくは11重量%以下であり、より好ましくは7重量%以下であり、さ
らに好ましくは550重量ppm以下である。下限値は特に制限されな
いが、好ましくは1重量ppm以上である。反応器に供給する水の種
20 類は、特に限定はされないが、例えば、蒸留水、純水、イオン交換水、
水蒸気の凝縮水等を挙げることができる。

[0013]

本発明の方法における反応温度は、好ましくは100～300℃であり、より
20 好ましくは150～250℃であり、さらに好ましくは180～220℃である。
反応温度を100℃以上にするこことにより、反応を顕著に促進するこ
とができ、300℃以下にするこことにより、熱源等の用役使用量を削減
することができる。

[0014]

本発明の方法における反応圧力は、好ましくは常圧～50MPa-Gであり、
25 より好ましくは常圧～20MPa-Gであり、さらに好ましくは0.1～20MPa
-Gである。

[0015]

本発明の方法に用いられる反応形式としては、いかなる形式でも用いることができる。例えば、反応操作としては回分式、半回分式及び連続式のうちいずれの方法でもよく、反応器としては、一段の槽型反応器、多段の槽型反応器、単管の管型反応器又は多数の管を並列に配列した管型反応器を用いることができる。反応温度を制御する方法としては、外部熱交換、自己熱交換、断熱等を挙げる事ができる。

[0016]

本発明の方法において、前記反応の工程の後に、反応混合物からジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを分離する回収工程を設けることができる。ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールの回収方法としては、例えば、蒸留、分縮、抽出等が挙げられる。ジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールは、両化合物を含む混合物として回収しても良く、各々を分離して回収しても良い。回収方法として蒸留を用いる場合、特に限定はされないが、蒸留塔の温度は通常0～300℃、好ましくは10～250℃であり、蒸留塔内の圧力は通常-0.1～20MPa-G、好ましくは-0.09～10MPa-Gであり、蒸留塔の段数は通常1～100段、好ましくは10～30段である。

[0017]

本発明の方法に用いられるプロピレンオキサイドとしては、いかなる方法で製造されたプロピレンオキサイドでも良く、プロピレンと塩素水溶液とを反応させて得られた混合物を塩基で脱塩化水素して得られたプロピレンオキサイド、エチルベンゼンを酸化して得られたエチルベンゼンヒドロパーオキサイドとプロピレンとを触媒の存在下に反応させて得られたプロピレンオキサイド、イソプロピルベンゼンを酸化して得られたイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイドとプロピレンとを触媒の存在下に反応させて得られたプロピレンオキサイド、イソブタンを酸化して得られたtert-ブチルヒドロパーオキサイドとプロピレンとを触媒の存在下に反応させて得られたプロピレンオキサイド、過酸化水素とプロピレンとを触媒

の存在下に反応させて得られたプロピレンオキサイド等を使用することができる。

[0018]

本発明の方法に用いられるプロピレングリコールとしては、いかなる方法で製造されたプロピレングリコールでも良く、プロピレンオキサイドと水とを触媒の非存在下又は存在下に反応させて得られたプロピレングリコール、プロピレンカーボネートとメタノールとを反応させて得られたプロピレングリコール、グリセリンを触媒の存在下に水素化分解して得られたプロピレングリコール、コーンスターチから糖化されて得られたブドウ糖を水素化して得られた生成物を触媒の存在下に水素化分解して得られたプロピレングリコール等を使用することができる。

10 [0019]

実施例

以下に実施例により本発明を説明する。

なお、実施例中の転化率、選択率は以下の式によって算出した。

15 プロピレンオキサイド転化率 = プロピレンオキサイドの消費モル数 / 仕込みのプロピレンオキサイドのモル数 × 100 (%)

プロピレングリコール転化率 = プロピレングリコールの消費モル数 / 仕込みのプロピレングリコールのモル数 × 100 (%)

20 ジプロピレングリコール選択率 [I] = {ジプロピレングリコールの生成モル数 × 2 / (プロピレンオキサイドの消費モル数 + プロピレングリコールの消費モル数)} × 100 (%)

トリプロピレングリコール選択率 [II] = {トリプロピレングリコールの生成モル数 × 3 / (プロピレンオキサイドの消費モル数 + プロピレングリコールの消費モル数)} × 100 (%)

25 ジプロピレングリコールに対する副生物の割合 [III] = {100 - ([I] + [II])} / [I]

トリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [IV] = {100 - ([I] + [II])} / [II]

ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕
〕 = { 100 - (〔I〕 + 〔I I〕) } / (〔I〕 + 〔I I〕)

ここで、副生成物とは、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール
以外の生成物を意味する。

5 [0020]

[実施例1]

オートクレーブに、プロピレングリコール79g、プロピレンオキサイド61g
(プロピレングリコール1モルに対して、1.0モル)を導入して混合液を得、窒
素ガスによりオートクレーブ内の雰囲気十分に置換した。液温度が220℃とな
10 るように前記混合液を加熱した後、オートクレーブ内を窒素で5MPa-Gに加圧
し、攪拌しながら60分間反応させ、プロピレンオキサイド転化率52%、プロピ
レングリコール転化率34% (プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコー
ル転化率=1.5)である反応液を得た。前記反応液をガスクロマトグラフィーに
15 より分析したところ、ジプロピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリ
コール選択率〔I I〕は、92%であった。主な副生物はテトラプロピレングリ
コールであり、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合〔I I I〕は0.12
、トリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔I V〕は0.31、ジプロピ
レングリコール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.
09であった。

20 [0021]

[実施例2]

オートクレーブに、プロピレングリコール107g、プロピレンオキサイド33
g (プロピレングリコール1モルに対して、0.4モル)を導入し、反応させた以
外は、実施例1と同様に操作を実施し、プロピレンオキサイド転化率58%、プロ
25 ピレングリコール転化率15% (プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリ
コール転化率=3.5)である反応液を得た。プロピレンオキサイドとプロピレング
リコールの混合液中の水分濃度は550重量ppmであった。ジプロピレングリコ

ール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール選択率〔II〕は、97%であった。
ジプロピレングリコールに対する副生物の割合〔III〕は0.04、トリプロ
ピレングリコールに対する副生物の割合〔IV〕は0.20、ジプロピレングリ
5 ール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.03であっ
た。

[0022]

[実施例3]

液温度を180℃とし、45分間反応させた以外は、実施例2と同様に操作を
実施し、プロピレンオキサイド転化率50%、プロピレングリコール転化率11%（
10 プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコール転化率=4.6）である反応
液を得た。ジプロピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール選
択率〔II〕は、98%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり
、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合〔III〕は0.02、トリプロ
ピレングリコールに対する副生物の割合〔IV〕は0.13、ジプロピレングリ
15 ール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.02であっ
た。

[0023]

[実施例4]

液温度を200℃とした以外は、実施例1と同様に操作を実施し、プロピレンオ
20 キサイド転化率49%、プロピレングリコール転化率27%（プロピレンオキサ
イド転化率/プロピレングリコール転化率=1.8）である反応液を得た。ジプロ
ピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール選択率〔II〕は、96
%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり、ジプロピレング
リコールに対する副生物の割合〔III〕は0.06、トリプロピレングリコールに
25 に対する副生物の割合〔IV〕は0.21、ジプロピレングリコール及びトリプロ
ピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.05であった。

[0024]

[実施例 5]

オートクレーブに、プロピレングリコール75 g、プロピレンオキサイド57 g (プロピレングリコール1モルに対して、1.0モル)、水8.8 gを導入して混合液を得た。前記混合液中の水の量は、該混合液の全量に対して6.3重量%と算出された。窒素ガスによりオートクレーブ内の雰囲気十分に置換した。液温度が220℃となるように前記混合液を加熱した後、オートクレーブ内を窒素で5 MPa-Gに加圧し、攪拌しながら120分間反応させ、プロピレンオキサイド転化率59%、プロピレングリコール転化率20% (プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコール転化率=3.0) である反応液を得た。前記反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、ジプロピレングリコール選択率 [I] + トリプロピレングリコール選択率 [II] は、97%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合 [III] は0.04、トリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [IV] は0.12、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [V] は0.03であった。

[0025]

[実施例 6]

オートクレーブに、プロピレングリコール71 g、プロピレンオキサイド54 g (プロピレングリコール1モルに対して、1.0モル)、水15 gを導入して混合液を得、15分間反応させた以外は、実施例5と同様に操作を実施し、プロピレンオキサイド転化率67%、プロピレングリコール転化率2.5% (プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコール転化率=27) である反応液を得た。前記混合液中の水の量は、該混合液の全量に対して11重量%と算出された。ジプロピレングリコール選択率 [I] + トリプロピレングリコール選択率 [II] は、96%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合 [III] は0.05、トリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [IV] は0.17、ジプロピレングリコール及びトリプロピ

レングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.04であった。

[0026]

[比較例1]

オートクレーブに、プロピレングリコール79g、プロピレンオキサイド61g
5 (プロピレングリコール1モルに対して、1.0モル)、55%水酸化カリウム水
溶液2.6gを導入して混合液を得、液温度が90℃となるように前記混合液を加
熱した後、オートクレーブ内を窒素で2MPa-Gに加圧し、15分間反応させた
以外は実施例1と同様に操作を実施し、プロピレンオキサイド転化率56%である
10 反応液を得た。ジプロピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール
選択率〔II〕は、85%であった。主な副生物はポリプロピレングリコールであ
り、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合〔III〕は0.22、トリプ
ロピレングリコールに対する副生物の割合〔IV〕は1.1、ジプロピレングリコ
ール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.18であっ
た。

15 [0027]

[比較例2]

オートクレーブに、プロピレングリコール79g、プロピレンオキサイド61g
(プロピレングリコール1モルに対して、1.0モル)、濃硫酸0.1gを導入し
て混合液を得、液温度が90℃となるように前記混合液を加熱した後、オートク
20 レーブ内を窒素で2MPa-Gに加圧し、15分間反応させた以外は実施例1と同様
に操作を実施し、プロピレンオキサイド転化率59%である反応液を得た。ジプロ
ピレングリコール選択率〔I〕+トリプロピレングリコール選択率〔II〕は、8
6%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり、ジプロピレング
リコールに対する副生物の割合〔III〕は0.23、トリプロピレングリコール
25 に対する副生物の割合〔IV〕は0.51、ジプロピレングリコール及びトリプロ
ピレングリコールに対する副生物の割合〔V〕は0.16であった。

[0028]

〔比較例 3〕

オートクレーブに、プロピレングリコール 7.2 g、プロピレンオキサイド 6.8 g (プロピレングリコール 1 モルに対して、1.25 モル) を導入した後、120 分間反応させた以外は、実施例 1 と同様に操作を実施し、プロピレンオキサイド転化率 5.4%、プロピレングリコール転化率 4.1% (プロピレンオキサイド転化率 / プロピレングリコール転化率 = 1.3) である反応液を得た。ジプロピレングリコール選択率 [I] + トリプロピレングリコール選択率 [II] は、8.7%であった。主な副生物はテトラプロピレングリコールであり、ジプロピレングリコールに対する副生物の割合 [III] は 0.22、トリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [IV] は 0.43、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコールに対する副生物の割合 [V] は 0.15 であった。

産業上の利用可能性

〔0029〕

本発明の方法により、プロピレンオキサイドとプロピレングリコールとからジプロピレングリコール及び／又はトリプロピレングリコールを高選択的に製造することができる。

請求の範囲

- [1] 触媒の非存在下に、プロピレングリコールと、前記プロピレングリコールのモル数に対して0.01~1.0当量のプロピレンオキサイドとを反応させて、ジプロピレングリコール及び/又はトリプロピレングリコールを製造する方法。
- 5 [2] プロピレングリコール転化率に対するプロピレンオキサイド転化率の比（プロピレンオキサイド転化率/プロピレングリコール転化率）を1.4~30の範囲にする請求項1に記載の方法。
- [3] 反応温度が100~300℃である請求項1又は2に記載の方法。

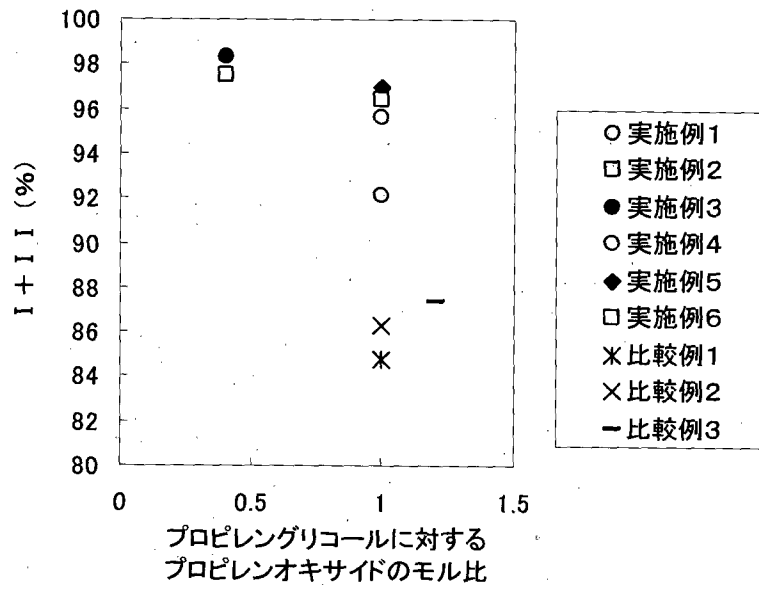


図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C41/03(2006.01) i, C07C43/13(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)

C07C41/03, C07C43/13

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 201981142 Y (TONGLING JINTAI CHEM IND CO., LTD.), 21 September 2011 (21.09.2011), paragraphs [0004] to [0010] (Family: none)	1-3
Y	JP 60-126241 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 05 July 1985 (05.07.1985), claims; page 1, lower right column, lines 9 to 18 (Family: none)	1-3

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
07 February, 2013 (07.02.13)

Date of mailing of the international search report
19 February, 2013 (19.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C41/03(2006.01)i, C07C43/13(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 (IPC))

Int.Cl. C07C41/03, C07C43/13

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

CA/REGISTRY (STN)

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
Y	CN 201981142 Y (TONGLING JINTAI CHEM IND CO LTD) 2011.09.21 [0004]-[0010] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 60-126241 A (三井東圧化学株式会社) 1985.07.05 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第9-18行 (ファミリーなし)	1-3

☐ 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

「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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.02.2013

国際調査報告の発送日

19.02.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

爾見 武志

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

9547