

【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24年6月21日(2012.6.21)

【公開番号】特開2010-18801(P2010-18801A)

【公開日】平成22年1月28日(2010.1.28)

【年通号数】公開・登録公報2010-004

【出願番号】特願2009-161158(P2009-161158)

【国際特許分類】

C 08 C 19/08 (2006.01)

【F I】

C 08 C 19/08

【手続補正書】

【提出日】平成24年5月2日(2012.5.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニトリルゴムを触媒系と接触させて反応させる、ニトリルゴムの分子量を低下させるための方法であって、前記触媒系が、周期律表の遷移族6または8の金属をベースとした錯体触媒であって、前記金属にカルベン様の方式で結合された少なくとも1個の配位子を有するメタセシス触媒、およびさらに少なくとも1種の一般式(Ζ)の化合物を含むことを特徴とする、方法。

B F_m X_n * D_v (Ζ)

〔式中、

mが、1、2または3であり、

nが、0、1または2であると同時に、

m + n = 3であり、そして

vが、1、2、3、4または5であり、

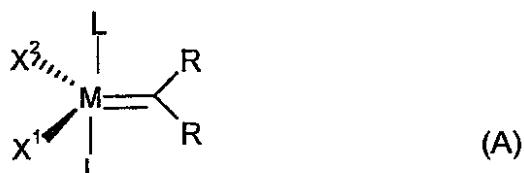
Xが、塩素、臭素、ヨウ素、-ORまたは-NR₂基であるが、ここでR基はそれぞれ、互いに独立して、1~33個の炭素原子を有し、場合によっては1~15個のさらなるヘテロ原子を有していてもよい直鎖状、分岐状、脂肪族、環状、複素環状または芳香族基であり、そして

Dが、少なくとも1対の自由電子対を有する化合物であって、Dが好ましくは酸素、硫黄、窒素、リン、ヒ素およびアンチモンからなる群から選択される少なくとも1種のヘテロ原子を含む】

【請求項2】

一般式(Α)の化合物を触媒として使用する、請求項1に記載の方法。

【化1】



〔式中、

M が、オスミウムまたはルテニウムであり、

X¹ および X² が同一であっても異なっていてもよく、2 個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

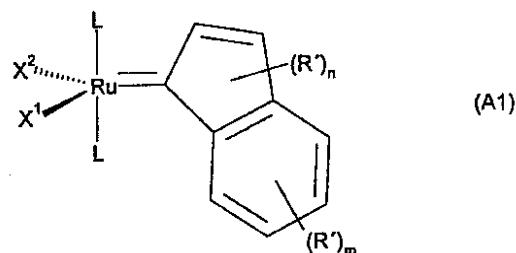
L が、同一であるかまたは異なった配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体を表し、

前記 R 基が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、アルキル、好ましくは C₁ ~ C₃ - アルキル、シクロアルキル、好ましくは C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、アルケニル、好ましくは C₂ ~ C₂₀ - アルケニル、アルキニル、好ましくは C₂ ~ C₂₀ - アルキニル、アリール、好ましくは C₆ ~ C₂₄ - アリール、カルボキシレート、好ましくは C₁ ~ C₂₀ - カルボキシレート、アルコキシ、好ましくは C₁ ~ C₂₀ - アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくは C₂ ~ C₂₀ - アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくは C₂ ~ C₂₀ - アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくは C₆ ~ C₂₄ - アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくは C₂ ~ C₂₀ - アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくは C₁ ~ C₃₀ - アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくは C₁ ~ C₃₀ - アルキルチオ、アリールチオ、好ましくは C₆ ~ C₂₄ - アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくは C₁ ~ C₂₀ - アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくは C₁ ~ C₂₀ - アルキルスルフィニルであるが、ここで、それらの基がすべて、場合によっては、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、好ましくはフッ素または塩素、アルコキシ、アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、二つの R 基が、それらが結合されている共通の C 原子を含んで橋かけされて環状基（本質的に脂肪族または芳香族であってよい）を形成してもよいし、場合によっては置換されていてもよく、1 個または複数のヘテロ原子を含むこともできる】

【請求項 3】

一般式 (A1) の触媒が使用される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【化 2】



【式中、

X¹、X² および L が、一般式 (A) におけるのと、同じ一般的の意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有していてよく、

n が、0、1 または 2 であり、

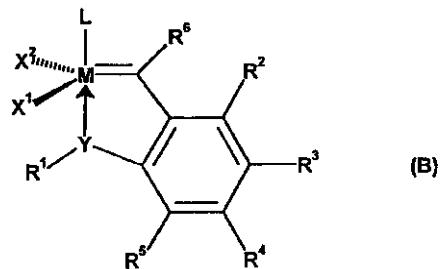
m が、0、1、2、3 または 4 であり、そして

R' 基が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい】

【請求項 4】

一般式 (B) の触媒が使用される、請求項 1 に記載の方法。

【化3】



[式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
 Yが、酸素(O)、硫黄(S)、N-R¹基またはP-R¹基であり、
 X¹およびX²が、同一であっても異なっていてもよい配位子であり、
 R¹が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、
 アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキ
 ルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィ
 ニル基であるが、それらはすべて、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、
 アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよく、
 R²、R³、R⁴およびR⁵が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素または
 有機もしくは無機基であり、

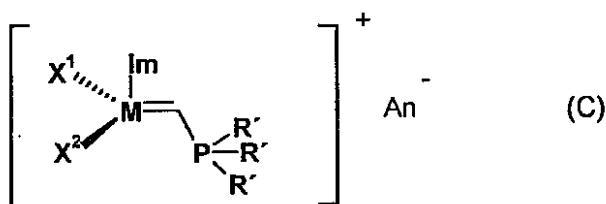
R⁶が、水素またはアルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基であり、そし
 て

Lが、請求項2において言及された式(A)中の配位子Lと同じ意味合いを有する配位子
 である]

【請求項5】

一般式(C)の触媒を使用する、請求項1に記載の方法。

【化4】



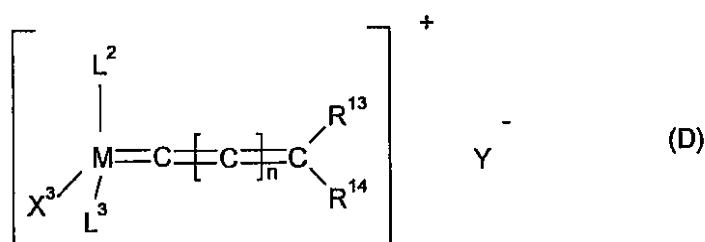
[式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
 X¹およびX²が同一であっても異なっていてもよく、アニオン性配位子であり、
 R'基は同一であっても異なっていてもよいが、有機基であり、
 Imが、置換または非置換のイミダゾリジン基であり、そして
 Anが、アニオンである]

【請求項6】

一般式(D)の触媒を使用する、請求項1に記載の方法。

【化5】



[式中、

M が、ルテニウムまたはオスミウムであり、

R¹~³ および R¹~⁴ がそれぞれ、互いに独立して、水素、C₁~C₂₀ - アルキル、C₂~C₂₀ - アルケニル、C₂~C₂₀ - アルキニル、C₆~C₂₄ - アリール、C₁~C₂₀ - カルボキシレート、C₁~C₂₀ - アルコキシ、C₂~C₂₀ - アルケニルオキシ、C₂~C₂₀ - アルキニルオキシ、C₆~C₂₄ - アリールオキシ、C₂~C₂₀ - アルコキシカルボニル、C₁~C₂₀ - アルキルチオ、C₁~C₂₀ - アルキルスルホニル、またはC₁~C₂₀ - アルキルスルフィニルであり、

X³ が、アニオン性配位子であり、

L² が、電荷を有さない - 結合された配位子であって、単環式であっても多環式であってもよく、

L³ が、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3個までのアミノアルキル、アンモニオアルキル、アルコキシアルキル、アルコキシカルボニルアルキル、ヒドロカルボニルアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはケトアルキル基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスフィンアミン、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテル、およびピリジンからなる群からの配位子であり、

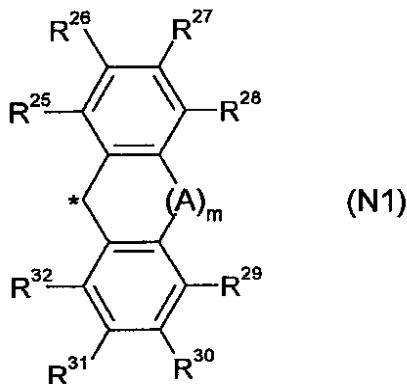
Y⁻ が、非配位アニオンであり、そして

n が、0、1、2、3、4 または 5 である】

【請求項 7】

前記触媒系が、少なくとも1種の一般式 (Z) の化合物および一般的な構造要素 (N1) を有する触媒 (N) を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【化6】



[式中、「*」を付けた炭素原子は、1個または複数の二重結合を介して基本触媒骨格に結合され、

および

R²~⁵ ~ R³~² が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素、ハロゲン、ヒドロキシル、アルデヒド、ケト、チオール、C₂F₃、ニトロ、ニトロソ、シアノ、チオシアノ、イソシアナト、カルボジイミド、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、アミノ、アミド、イミノ、シリル、スルホネート(-SO₃⁻)、-OSO₃⁻、-PO₃⁻ もしくはOPO₃⁻、またはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、ジアルキルアミノ、アルキルシリルまたはアルコキシシリルであるが、ここで、これらの基はすべて、場合によっては、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、R²~⁵ ~ R³~² からなる基からの2個の直接隣接している基が、それらが結合されている環の炭素を含めて橋かけされて、環状基、好ましくは芳香族系を形成することも可能であるし、あるいはそれに代わる方法として、R⁸ が、ルテニウム - またはオスミウム - カルベン錯体触媒の別の配位子に

橋かけされていてもよく、

m が、0 または 1 であり、そして

A が、酸素、硫黄、 $C(R^{3\ 3}R^{3\ 4})$ 、 $N - R^{3\ 5}$ 、 $- C(R^{3\ 6}) = C(R^{3\ 7})$ -
- $C(R^{3\ 6})(R^{3\ 8}) - C(R^{3\ 7})(R^{3\ 9})$ - であるが、ここで $R^{3\ 3} \sim R^{3\ 9}$ は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ $R^{2\ 5} \sim R^{3\ 2}$ 基と同じ意味合いを有することができる]

【請求項 8】

前記一般式 (Z) の化合物において、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-ブロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはトルエンスルホン酸であり、 $v = 1, 2$ または 3 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記一般式 (Z) における $B F_m X_n$ が、 $B F_3$ 、 $B F_2 C l$ 、 $B F C l_2$ 、 $B F_2 B r$ 、 $B F B r_2$ 、 $B F_2 (O C_2 H_5)$ 、 $B F (O C_2 H_5)_2$ 、 $B F_2 (C H_3)$ または $B F (C H_3)_2$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。