

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7350721号
(P7350721)

(45)発行日 令和5年9月26日(2023.9.26)

(24)登録日 令和5年9月15日(2023.9.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G	65/28 (2006.01)	C 0 8 G	65/28
C 0 8 G	65/10 (2006.01)	C 0 8 G	65/10
C 0 9 K	23/42 (2022.01)	C 0 9 K	23/42
C 1 0 M	107/34 (2006.01)	C 1 0 M	107/34
C 1 0 N	20/04 (2006.01)	C 1 0 N	20:04

請求項の数 12 (全54頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-515169(P2020-515169)

(86)(22)出願日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(65)公表番号 特表2020-534401(P2020-534401)
A)

(43)公表日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/051004

(87)国際公開番号 WO2019/055742

(87)国際公開日 平成31年3月21日(2019.3.21)

審査請求日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(31)優先権主張番号 62/558,425

(32)優先日 平成29年9月14日(2017.9.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/558,416

(32)優先日 平成29年9月14日(2017.9.14)

最終頁に続く

(73)特許権者 502141050

ダウ グローバル テクノロジーズ エル
エルシーアメリカ合衆国 ミシガン州 48674
, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
ウェイ 2211

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ラグラマン、アルジュン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 界面活性剤および潤滑剤の製造プロセス

(57)【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤の製造方法であって、
 重合触媒の存在下で、低分子量開始剤をエチレンオキシドと反応させることであって、
 前記低分子量開始剤が、少なくとも 1 の公称ヒドロキシル官能価を有し、
 前記重合触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または 1 を有するル
 イス酸触媒であり、式中、M が、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、または
 エルビウムであり、R¹、R²、R³、および R⁴ が各々独立しており、
 R¹ が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、
 R² が、第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 1 のフルオロ / クロロ置換フ
 ェニル基を含み、
 R³ が、第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基または第 2 のフルオロ / クロロ置換フ
 ェニル基を含み、
 R¹ が、R² および R³ のうちの少なくとも 1 つとは異なり、
 任意選択の R⁴ が、官能基または官能性ポリマー基を含む、前記低分子量開始剤をエチ
 レンオキシドと反応させることと、

前記ルイス酸触媒の存在下で、前記低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均
 分子量を有するアルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤を形成することと、
 を含み、

R² が、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第 2 のフルオロアル

キル置換フェニル基である、または

R^2 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基および前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第3のフルオロアルキル置換フェニル基である、または

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ を有する、方法。

【請求項2】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または1を有し、式中、 R^2 が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第2のフルオロノクロロ置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。10

【請求項3】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または1を有し、式中、 R^2 が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第3のフルオロアルキル置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または1を有し、式中、 R^2 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基および前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第3のフルオロアルキル置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。20

【請求項5】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ を有し、式中、 R^2 が、前記第1のフルオロノクロロ置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロノクロロ置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロノクロロ置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ を有し、式中、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つが、モノフルオロノクロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、ジフルオロノクロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、トリフルオロノクロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、またはテトラフルオロノクロロ-フルオロアルキル置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。30

【請求項7】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または1を有し、式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 のうちの少なくとも1つが、3,4-または3,5-ビス(フルオロアルキル)置換フェニル基である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記ルイス酸触媒が、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。40

【請求項9】

R^4 が、3～10個の炭素原子を有する環状エーテルである、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

R^4 が、3～10個の炭素原子を有するケトンである、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤が、エチレンオキシドでキャップされたアルコールの実際の収率および前記エチレンオキシドでキャップされたアルコールの理論的収率に基づいて、少なくとも60%の収率を有する、請求項1～10に記載の方法。50

【請求項 1 2】

前記低分子量開始剤が、3,000未満の数平均分子量を有する第2級アルコールであり、前記アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤が、第2級アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤である、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

実施形態は、少なくともルイス酸触媒を使用してアルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤を製造する方法、少なくともルイス酸触媒を使用して調製されたアルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤、ならびに／または少なくともルイス酸触媒を使用して調製されたアルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤を含む製品／組成物に関する。 10

【背景技術】**【0002】**

ポリエーテルアルコール（すなわち、ポリオールおよびモノール）は、スターター化合物（開始剤とも称される）および触媒の存在下で、アルキレンオキシドを重合することによって生成される。スターター化合物は、アルキレンオキシドが反応して、ポリマー鎖の形成を開始することができる、1つ以上の官能基を有する。スターター化合物は、分子量に影響を与え、結果として得られるポリエーテルアルコールが有するヒドロキシル基の数を確立することができる。アルコールエトキシレートなどのポリエーテルアルコールは、例えば、界面活性剤および潤滑剤として有用であり得る。 20

【0003】

アルコールエトキシレートは、例えば、C₆ - C₂₄アルコールまたはそのようなアルコールと触媒の混合物であるスターター化合物の存在下で少なくともエチレンオキシドを重合することにより生成され得る。アルコールエトキシレート製品などの商業的に価値のあるポリエーテルアルコールを製造するために、様々な触媒およびプロセス技術が開発されてきた。

【0004】

ポリエーテルアルコールを形成するための触媒に関して、製造は、アルカリ金属触媒（KOH系触媒など）の代わりに二重金属シアン化物（DMC）触媒を使用する方向に向かっている。DMC触媒の不利な点は、米国特許第7,645,717号に教示されているように、それらがエチレンオキシドをスターター化合物上で効率的に重合できないことである。DMC触媒の不利な点は、米国特許第9,040,657号に教示されているように、それらが緩徐に活性化し得ることである。具体的には、DMC触媒を使用したポリエーテルポリオールの調製は、触媒誘導期間として知られる反応の段階で開始し得る。この反応の段階中、DMC触媒は、不活性な形態から、触媒が活性を維持する限りアルキレンオキシドを急速に重合する高度に活性な形態へと、原位置で転化されるようになると考えられている。この触媒誘導期間は、典型的には、アルキレンオキシドを反応器に最初に導入した後の不確定な期間である。重合プロセスの開始時に少量のアルキレンオキシドを導入し、次いでアルキレンオキシドの供給を継続するには、触媒が活性化される（例えば、反応器に充填された初期アルキレンオキシドの消費による反応器圧力の低下によって示される）まで待つののが一般的である。触媒が活性化されるまで、重合はほとんどまたは全く生じないため、長い活性化時間は、プロセスの生産性に直接的な悪影響を有する。時として、触媒が全く活性化されない場合がある。そのような触媒の活性化の失敗は、試行の断念をもたらし、プロセスは、最初からやり直される。したがって、活性化プロセスは、最良の状況下でもいくらかの生産性の損失をもたらし、最低の状況下では出発混合物のバッチ全体の損失を引き起こし得る。したがって、アルコキシ化反応の開始時の誘導期間の低減または排除が、非常に望ましいことが理解される。 30

【0005】

現在、塩基触媒重合（例えば、KOH重合）がアルコールの最も一般的に使用される

10

20

30

40

50

エトキシ化プロセスである。界面活性剤および潤滑剤製品を製造するためにアルコールをエトキシ化する際によく見られる1つの問題は、アルコールスター化化合物の転化が低いことである。アルコール転化が不十分であると、望ましくない未反応アルコール残留物が最終製品に多く残る。最終製品のアルコール残留物により、臭気の問題が生じたり、製品の性能に悪影響が及んだり、かつ／または極端な状況では最終製品が有用でなくなることがある。低いアルコールスター化は、ヒンダードアルコールをスター化化合物として使用する場合により問題となり得る。ヒンダードアルコールの例には、分岐第1級アルコールおよび線状もしくは分岐第2級アルコールが含まれる。第2級アルコールは、高品質のアルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤製品にするのが特に困難である。

10

【0006】

第2級アルコールエトキシレートは、例えば、複数の応用分野で、高性能の非イオン性界面活性剤および潤滑剤として有用であり得る。重合中にエチレンオキシドの開環から生成される第1級ヒドロキシル基に対して第2級アルコールのヒドロキシル基の反応性が比較的低いため、典型的には、塩基触媒エトキシ化プロセスの使用をもってして高品質の第2級アルコールエトキシレート製品を製造することはできない。第2級アルコールの製造に塩基触媒エトキシ化プロセスを使用すると、スター化化合物の大部分が望ましくなく未反応のままになり得、結果として得られるエトキシ化生成物の分子量分布が広くなり得る（例えば、高分子エトキシレート成分に基づく）。線状または分岐状第1級アルコールエトキシレートとは異なり、現在、第2級アルコールエトキシレート製品は、2段階のエトキシ化プロセスを使用して商業的に生産されている。第2級アルコールスター化化合物を、まずルイス酸触媒、例えば三フッ化ホウ素の存在下で少量のエチレンオキシドと接触させて、中間体として低EO付加物を得て、これから、第2の塩基触媒エトキシ化プロセスをとおして様々なグレードのエトキシ化生成物を生成する。2段階プロセスの複雑さにより、第2級アルコールエトキシレートの製造コストが上がり得る。したがって、1段階エトキシ化プロセスにより、高品質の第2級アルコールエトキシレート製品を製造できることが望ましい。

20

【0007】

DMC触媒は、第2級アルコールエトキシレート界面活性剤を作製するための1段階エトキシ化プロセスについて研究してきた（例えば、国際公開第WO2012/071149号を参照）。DMC触媒は、アルコールスター化の転化率を大幅に高めることができるが、DMCによるアルコール転化率は、商業的に採算の合う第2級アルコールエトキシレート界面活性剤を製造するには依然として十分でないことがある。加えて、DMCは、最終製品および／または最終製品を含む配合系のいずれかにおいて、濁りまたは沈殿の問題を引き起こす高分子量ポリエチレングリコール副産物を生じさせる傾向にある。

30

【0008】

三フッ化ホウ素のみのような従来のルイス酸触媒を使用してエポキシドを重合するとの欠点は、例えば、米国特許第6,624,321号で教示されているように、周知である。ルイス酸は、従来の塩基触媒と比較した場合、ヒンダードアルコールスター化転化を大幅に増大させ得る。しかしながら、エトキシ化触媒としての三フッ化ホウ素に関連する欠点は、ジオキサンの形成である。ジオキサンは、オキソニウム塩を介したポリエチレンオキシドの分解により形成されると考えられており、これにより、エトキシ化生成物の達成可能な分子量も制限される。三フッ化ホウ素などのある特定のルイス酸は、アルコールスター化化合物の構造に敏感であり得るので、結果として、触媒の分解、および腐食性の高いHF副産物の放出、および重合生成物の骨格へのフッ素原子の取り込みが生じ得る。これには高レベルの触媒充填が必要となり得、このことにより、最終的に、結果として得られる生成物から触媒を除去するために後の処理段階が必要となる。さらに、三フッ化ホウ素は、感湿性でもあり取り扱いが難しい危険性物質と見なされている。

40

【0009】

アルキレンオキシドの開環重合中のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒の

50

使用は、例えば、米国特許第6,531,566号に教示されている。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒は、三フッ化ホウ素などの従来のルイス酸に対するいくつかの利点を提供する。例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒は、腐食性ではなく、取り扱いが容易であり、明らかにより活性である。しかしながら、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒は、ポリオール骨格内でのアルデヒドおよびアセタール結合の形成につながる、望ましくない副反応をもたらす。

【0010】

D M C触媒およびトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランなどのルイス酸触媒を含む、高い第1級ヒドロキシル基含有量を有するポリオールを生成するための二重触媒パッケージの使用は、例えば、国際公開第2016/064698号に開示されている。D M C触媒は、高分子量セグメントの効率的な生成を可能にし、ルイス酸触媒は、第1級ヒドロキシル末端基の形成を可能にする。この方法は、ルイス酸ステップの滞留時間を最小限に抑え、それ故に、副産物の量を最小限に抑えることができる。10

【0011】

D M C触媒とK O H触媒との組み合わせを使用してE Oでキャップされたポリエーテルポリオールを生成する方法は、例えば、米国特許公開第2011/0230581号に教示されている。このプロセスでは、D M C触媒を利用してプロピレンオキシド(P O)を重合し、K O H触媒を利用してエチレンオキシド(E O)キャッピングを促進する。この技術は、反応速度が遅いことおよび結果として得られるポリエーテルポリオールの触媒除去または仕上げステップの必要性など、従来のK O H技術の全ての欠点に見舞われている。20

【0012】

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(ルイス酸)触媒とK O H触媒との組み合わせを使用してE Oでキャップされたポリエーテルポリオールを生成する方法は、例えば、米国特許第9,388,271号に教示されている。このプロセスでは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒を利用して、第1のステップでP Oを重合する。第1のステップ中、副産物の形成を最小限に抑えるために、オートクレーブ内の蒸気相が反応塔および蒸留塔を循環し、オートクレーブ反応器に戻る。第2のステップでは、K O H触媒を利用して、E OをP O鎖末端に重合する。このプロセスは複雑であり、K O H触媒残留物を除去するための仕上げステップ(複数可)が必要になり得る。30

【0013】

加えて、多くのポリエーテルは、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、または1,2-ブチレンオキシドとエチレンオキシドとのブロック共重合体である。そのような場合、アルカリ性水酸化物またはD M C触媒が使用されるとき、ポリプロピレンオキシドブロックまたはポリブチレンオキシドブロックの末端水酸化物は、第2級アルコールである。第2級アルコール開始剤のエトキシ化と同様に、アルカリ性水酸化物およびD M C触媒は、ポリオールポリエーテルの初期転化から第1級アルコールが創出されると、エトキシ化されていない分子よりも既にエトキシ化されている分子をさらにエトキシ化する選択性が高くなるので、ポリオールポリエーテルのバランスの取れたエトキシ化をもたらさない。これにより、ポリオールポリエーテルのエトキシ化の量において、ポリオールポリエーテルの一部にエトキシ化が全くないくらいまで、広い分散性が創出される。40

【0014】

したがって、触媒除去ステップを必要としない方法でのアルコールエトキシレート界面活性剤もしくは潤滑剤(第2級アルコールエトキシレート界面活性剤もしくは潤滑剤など)の効率的な製造に関して、および/または例えば、所望のエチレンオキシド系ポリエーテルアルコール生成物の収率を改善するための、ルイス酸触媒自体の選択性の変化に関して、改善が求められている。さらに、上記のとおり、現在のプロセス技術の問題を最小化および/または回避しながら、ヒンダードアルコール、例えば第2級アルコールに1段階エトキシ化プロセスを行って、有用なアルコールエトキシレート界面活性剤を生成することができる触媒に関して、改善が求められている。また、プロピレンオキシドおよび/50

またはブチレンオキシドで一触媒アルコキシ化を行って、ポリマー中間体を形成し、続いて、上記のとおり、現在のプロセス技術の問題を最小化および／または回避しながら、ポリマー中間体のエトキシ化を行って（例えば、ポリマー中間体が第2級アルコールなどのヒンダードアルコールである場合）、有用なアルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤を製造することができる触媒に関して、改善が求められている。

【発明の概要】

【0015】

実施形態は、アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤の製造方法を提供することにより実現され得り、本方法は、重合触媒の存在下で、低分子量開始剤をエチレンオキシドと反応させることを含み、低分子量開始剤は、少なくとも1の公称ヒドロキシル官能価を有し、重合触媒は、一般式 $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0$ または₁を有するルイス酸触媒であり、式中、Mは、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、R¹、R²、R³、およびR⁴は各々独立しており、R¹は、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、R²は、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ／クロロ置換フェニル基を含み、R³は、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ／クロロ置換フェニル基を含み、任意選択のR⁴は、官能基または官能性ポリマー基を含み、R¹は、R²およびR³のうちの少なくとも1つとは異なる。本方法は、ルイス酸触媒の存在下で、低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するアルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤を形成することをさらに含む。10

【発明を実施するための形態】

【0016】

エチレンオキシド（EO）は、アルコールエトキシレート界面活性剤および潤滑剤の製造において重要であり、かつ広く使用されているモノマーである。EO重合は、得られる第1級ヒドロキシル末端基により、アルコールの親水性および反応性を大幅に高める機会をもたらす。ある特定のポリエチレングリコールなどのEOのホモポリマーは、容易に結晶化し、かつ／または水との親和性が高いため、ある特定の用途では使用が限定され得る。ポリエチレングリコールの水に対する高い親和性は、例えば製品が環境の湿度に敏感である可能性があるため、得られる製品の特性に有害であり得る。短いEOセグメント（EOキャッピングと称される）をPOアルコールに付加することで形成されるブロック構造の使用は、加工性および水親和性に関連する困難を最小限に抑える可能性のある方法として提案されている。別のアプローチは、EOとPOとを共重合して（例えば、混合供給アルコール）、EOとPOとの統計的混合物で構成されるアルコールを形成することである。20

【0017】

現在、アルコールエトキシレートは、典型的にはKOH触媒重合技術を利用して工業規模で生産されている。また、多くの人々により、DMC触媒は、典型的には商業規模でEOを効率的に重合することができないことが見出されている。EOを重合するための従来のルイス酸の使用は、副反応のために好ましくない。例えば、これらの副反応は、小さな環状エーテルおよびアセトアルデヒドなどの揮発性の副産物をもたらし得る。その結果、反応の収率が大幅に低下し得る。加えて、十分に高い品質の製品を得るには、追加の精製ステップが必要となり得る。収率とは、本明細書ではパーセント収率を意味し、これは次の式に従って決定されるとおり、周知である。30

$$\text{収量 \%} = (\text{実収量}) / (\text{理論的収量}) \times 100$$

周知のとおり、実終了および理論的収量は、重量パーセントまたはモルパーセントに基づき得る。実際の収率%は無次元数である。

【0018】

さらに、国際公開第WO 2012/091968号で考査されているように、活性化時間を本質的に必要としない特定のルイス酸が、重合触媒として評価されている。しかしながら、いくつかのルイス酸は、急速に失活する可能性があり、高分子量ポリマーを生成40

10

20

30

40

50

すること、またはアルキレンオキシドからポリマーへの高転化率を得ることができない可能性がある。さらに、水酸化ナトリウムなどの大量のアルカリ触媒は、結果として得られる生成物の塩基含有量を低減するために、（例えば、米国特許第5,468,839号で考察されている）濾過および／または酸仕上げ／中和などの処理を必要とする可能性がある。十分に少ない量のルイス酸触媒および任意選択でDMC触媒の使用は、制御および／または選択性も同時に提供しながら、そのような処理に対する必要性を排除することができる。しかしながら、ある特定のルイス酸は、望ましくない副反応を促進する可能性がある。アルコール生成物中のある特定の副産物の存在により、結果として得られる生成物に対して追加の仕上げステップを実行することが必要となる可能性がある。

〔 0 0 1 9 〕

したがって、実施形態は、重合反応の正確な制御を依然として可能にしながら、望ましくない副産物を生成し、望ましい生成物の収率を減少させるものなどの副反応を最小化することに関して利点を提供し得る、ある特定のルイス酸触媒、およびそのようなルイス酸触媒を使用するプロセスに関する。ルイス酸とは、一対の非結合電子を受容することができる物質を意味する。換言すると、ルイス酸は、電子対受容体である。

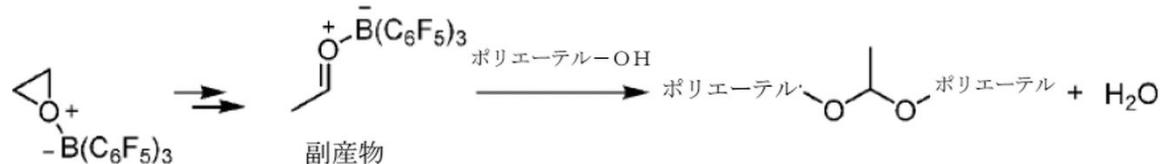
[0 0 2 0]

実施形態は、例えば、E Oでキャップされたポリエーテルアルコールおよび／またはE Oと別のアルキレンオキシドとの混合供給物を使用して調製されたポリエーテルアルコールの、望ましい高収率を有するアルコールエトキシレートの提供に關し得る。E Oでキャップされたアルコールとは、鎖の少なくとも一端にエチレンオキシドが付加されたポリエーテルアルコール鎖を意味する（例えば、エチレンオキシドのみで、プロピレンオキシドおよび1，2-ブチレンオキシドなどの任意の他のアルキレンオキシドの意図された付加を本質的に除外する）。E Oキャッピングは、ポリエーテルアルコール（例えば、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、および／または1，2-ブチレンオキシド由来のもの）に行われ得る。E Oキャッピングにより、第1級ヒドロキシル含有量が多い（例えば、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%など）アルコール生成物がもたらされ得る。混合供給プロセスの場合、E Oとプロピレンオキシドなどの別のアルキレンオキシドとの共重合をスターター化合物に行ってもよく、プロピレンオキシドの供給物のみにより調製されたものよりも第1級ヒドロキシル含有量が多いアルコール生成物がもたらされ得る。

[0 0 2 1]

ポリエーテルポリオールを形成するための重合プロセス中、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒などのいくつかのルイス酸触媒は、特定の副反応が(所望の結果に応じて)望ましくないレベルで生じ得るという不利な点を有し得る。そのような副反応の一例は、以下の模式図1に示される、アセトアルデヒドのトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン触媒支援型形成であり、これは、アルコールの存在下で生じる可能性があり、結果として得られるポリエーテルポリオールの所望の化学選択性の欠如につながる可能性がある。さらに、アセトアルデヒドまたは他の揮発性の副産物が大量に形成されると、収率が低下し得る。

【化 1】



模式図 1

(0 0 2 2)

さらに、アセタール連結を形成するための続くアセトアルデヒド-アルコールカップ

リングの反応により、カップリングが存在しない場合と比較して、二量体などのより高い分子量の種がもたらされる可能性があり、かつ／または特に商業規模で分子量制御を困難にし得る。また、カップリング反応から生じる水の副生成物により、潜在的に、モノマーが消費される可能性があり、ジオールの形成が生じ、かつ／またはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン触媒の触媒活性が改変され得る。

【0023】

したがって、例示的な実施形態では、ポリエーテルアルコール（エチレンオキシド系アルコール）を形成するための反応系は、副反応を最小化し、かつ任意選択で、DMC触媒と組み合わせることができる、ルイス酸触媒を（例えば、結果として得られるポリエーテルアルコールに濾過および酸仕上げ／中和が必要とされない少ない量で）使用する。例えば、フルオロアルキル置換フェニル基を有するトリアリールボラン触媒を使用することが提案されており、これにより、所望のEO系生成物の収率を改善するための副反応を選択的に最小化することに関する改善、ならびに／または重合反応（EOキャッピング反応など）の正確な制御が可能となり得る。

10

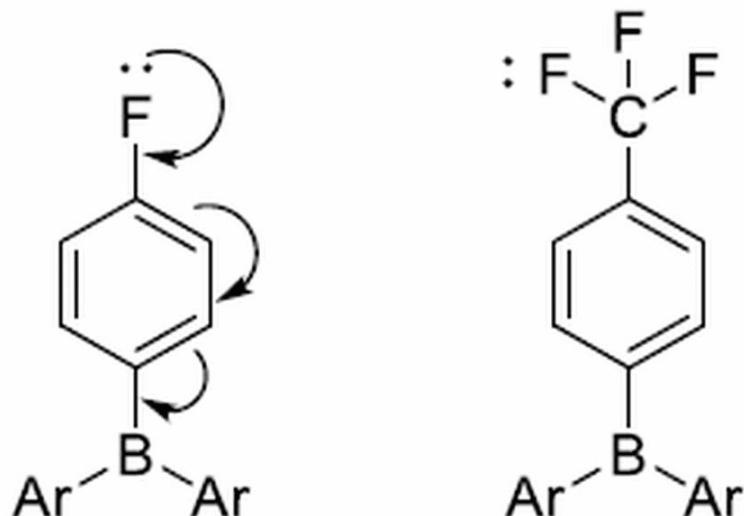
【0024】

具体的には、フルオロアルキル置換基を含有するトリアリールボラン触媒は、副反応を大幅に減少させ、骨格内のより少いアセタール結合をもたらし得ることが見出されている。フルオロアルキル基は、（ホウ素などの）金属活性中心に特有の特性を付与すると考えられている。例えば、パラ位のフッ素基のハメット定数（ σ ）は、 $\sigma_p = 0.06$ である一方で、パラ位のCF₃基のハメット定数は、0.54である。したがって、CF₃基は、特有の電子吸引基として作用してもよく、これは、F原子が環に供与することができないことに一部関係している。

20

【化2】

Fの電子が、環に供与 Fの電子が、環に供与す
することができる ることができない



30

【0025】

実施形態は、ポリエーテルアルコール（例えば、エチレンオキシド系アルコール）を高収率および低量の未反応スターター化合物で形成することに関する。ポリエーテルアルコールは、エトキシ化度が低くてもよい。エトキシ化度とは、スターター1モルあたりのEOのモル数を意味する。例えば、ポリエーテルアルコールは、エトキシ化度が、スターター1モルあたり1.2モル未満、2モル超、3モル超、5モル超などのEOであってもよい。ポリエーテルアルコールは、数平均分子量が比較的高くてよい（すなわち、500g/mol超、1000g/mol超、2,500g/mol超（2,600g/mol）

40

50

~12,000 g/mol、3,000 g/mol~6,000 g/molなど)。ポリエーテルアルコールは、特定の第1級ヒドロキシル基含有量を有してもよい(例えば、ヒドロキシル基の総数に基づいて、30%~90%)。例えば、ルイス酸触媒は、所望の第1級ヒドロキシル基含有量を達成するための手段として、得られるポリエーテルアルコールに対して所望の量のエチレンオキシドキャッピングを可能にするために使用されてもよい。特定の最終用途向けには、ある特定の第1級ヒドロキシル含有量値が求められ得る。

【0026】

例示的な実施形態によれば、ポリエーテルアルコールを形成するための触媒成分は、ルイス酸触媒および任意選択でDMC触媒を利用し得る。例えば、ルイス酸触媒をDMC触媒なしで使用してもよく、またはDMC触媒およびルイス酸触媒を同時にもしくは連続的に添加してもよい。例えば、DMC-ルイス酸二重触媒系では、重合方法には、最初にDMC触媒を添加し、後に別個に提供され、DMC触媒が添加された温度より低い温度で反応させるルイス酸触媒を添加することが含まれてもよい。ルイス酸触媒は、DMC触媒が活性であり得る温度範囲(例えば、125~160)よりも低い温度範囲(例えば、60~115)で活性であり得る。

【0027】

ポリエーテルアルコールには、複数のエーテル結合を有するポリオールが含まれる。例示的なポリエーテルアルコールには、ポリエーテルハイブリッドアルコール(ポリエーテルカーボネートアルコールおよびポリエーテルエステルアルコールなど)が含まれる。ポリエーテルアルコールは、少なくとも1つのアルキレンオキシドを含むアルキレンオキシド成分と、少なくとも1つの開始剤化合物(例えば、スター化化合物)を含む開始剤成分とを重合することによって生成される。開始剤化合物は、アルキレンオキシドが反応して、ポリマー鎖の形成を開始することができる、1つ以上の官能基を有する。開始剤化合物の主な機能は、疎水性、分子量制御を提供し、モノオールまたはポリオール生成物が有することになるヒドロキシル基の数を確立することである。ポリエーテルカーボネートは、二酸化炭素と、少なくとも1つのアルキレンオキシドと、開始剤化合物とを重合することによって生成することができる。ポリエーテルエステルは、少なくとも1つのアルキレンオキシドをカルボン酸開始剤と重合することによって生成することができる。

【0028】

ルイス酸触媒

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、一般式M(R¹)₁(R²)₁(R³)₁(R⁴)₀または₁を有し、式中、Mは、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、R¹は、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、R²は、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ置換フェニル基もしくはクロロ置換フェニル基(すなわち、第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基)を含み、R³は、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ置換フェニル基もしくはクロロ置換フェニル基(すなわち、第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基)を含み、任意選択のR⁴は、官能基または官能性ポリマー基である。一般式中、Mは、金属塩イオンとして存在しても、この式に一体的に結合した部分として存在してもよい。R¹、R²、R³、およびR⁴は各々、互いに独立しており、例えば、R¹のフルオロアルキル置換フェニル基は、R²のフルオロアルキル置換フェニル基と同じであっても、異なっていてもよい。しかし、R¹、R²、およびR³の各々が、全て同じ(例えば、同じフルオロアルキル置換フェニル基)ではないように、R¹は、R²およびR³のうちの少なくとも1つとは異なっているが、R¹は、R²またはR³と同じであっても、同じではなくてもよい。

【0029】

R¹は、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含んでも、本質的に第1のフルオロアルキル置換フェニル基からなってもよい。同様に、R²は、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含んでも、本質的に第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基からなってもよい。同様に、R³は、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフル

10

20

30

40

50

オロ / クロロ置換フェニル基を含んでも、本質的に第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ / クロロ置換フェニル基からなってもよい。同様に、R⁴は、官能基または官能性ポリマー基を含んでも、本質的に官能基または官能性ポリマー基からなつてもよい。

【0030】

R¹、R²、およびR³に関して、フルオロアルキル置換フェニル基とは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されているアルキル基である、フルオロアルキル基で置換された少なくとも1つの水素原子を含むフェニル基を意味する。例えば、フルオロアルキル基は、構造C_nH_mF_{2n+1-m}を有してもよく、式中、nは、1以上かつ5以下である。また、mは、全体として静電的に中性の化合物を提供するための電荷のバランスを反映する数であり、例えば、ゼロ、1、または1超であり得る。フルオロアルキル置換フェニルのフェニル基は、少なくとも1つのフルオロアルキル基に加えて、他の基、例えば、フェニル基の少なくとも1つの水素を置換するフッ素原子および/または塩素原子を含むように置換されてもよい。例えば、R¹、R²、またはR³は、フルオロ / クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基（1つのフルオロ基もしくはクロロ基および少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、ジフルオロ / クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基（2つのフルオロ基、2つのクロロ基、もしくはフルオロ基およびクロロ基ならびに少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、トリフルオロ / クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基（3つのフルオロ基、3つのクロロ基、もしくは合計が3になるフルオロ基およびクロロ基の組み合わせならびに少なくとも1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）、またはテトラフルオロ / クロロ - フルオロアルキル置換フェニル基（4つのフルオロ基、4つのクロロ基、もしくは合計が4になるフルオロ基およびクロロ基の組み合わせならびに1つのフルオロアルキル基が、フェニル基上で置換されることを意味する）であり得る。

10

【0031】

R²およびR³に関して、フルオロ置換フェニル基とは、フッ素原子で置換された少なくとも1つの水素原子を含むフェニル基を意味する。クロロ置換フェニル基とは、塩素原子で置換された少なくとも1つの水素原子を含むフェニル基を意味する。フルオロ / クロロ置換フェニル基のフェニル基は、他の基（フルオロ、クロロ、および/または水素の組み合わせを含み得るなど）で置換されてもよいが、いかなるフルオロアルキル基も排除する（例えば、上記の考察される構造C_nH_mF_{2n+1-m}を有する基を排除する）。したがって、フルオロ / クロロ置換フェニル基は、フェニル環上で置換される任意のフルオロアルキル基の排除によって、フルオロアルキル置換フェニル基とは区別される。

20

【0032】

任意選択のR⁴に関して、官能基または官能性ポリマー基は、ルイス酸触媒（例えば、ホウ素系ルイス酸触媒）と錯体を形成するルイス塩基であってもよく、かつ/またはルイス酸と配位結合を形成するのに利用できる少なくとも1つの電子対を含有する分子もしくは部分であってもよい。ルイス塩基は、ポリマールイス塩基であってもよい。官能基または官能性ポリマー基とは、以下、水、アルコール、アルコキシ（例には、直鎖状または分岐状エーテルおよび環状エーテルが含まれる）、ケトン、エステル、オルガノシロキサン、アミン、ホスフィン、オキシム、ならびにそれらの置換類似体のうちの少なくとも1つを含有する分子を意味する。アルコール、直鎖状または分岐状エーテル、環状エーテル、ケトン、エステル、アルコキシ、オルガノシロキサン、およびオキシムの各々は、2~20個の炭素原子、2~12個の炭素原子、2~8個の炭素原子、および/または3~6個の炭素原子を含み得る。

30

【0033】

例えば、官能基または官能性ポリマー基は、式(OYH)_nを有してもよく、式中、Oは、O酸素であり、Hは、水素であり、Yは、Hまたはアルキル基であり、nは、整数（例えば、1~100の整数）である。しかしながら、ホウ素系ルイス酸触媒などのルイ

40

50

ス酸触媒と組み合わせることができる他の既知の官能性ポリマー基が、使用されてもよい。例示的な環状エーテルには、テトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランが含まれる。ポリマールイス塩基は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびブチレンオキシドのポリマーに基づくポリオールおよびポリエーテルなどの2つ以上のルイス塩基官能基を含有する部分である。例示的なポリマールイス塩基には、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリブチレングリコールが含まれる。

【0034】

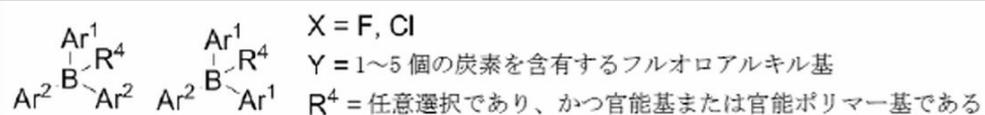
10

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、フェニル基上で置換された少なくとも1つのフルオロアルキル(Y)基を含む一方で、少なくとも2つの異なる置換基(すなわち、Ar¹およびAr²)ならびに任意選択で別のフェニル基上で置換された1つのフルオロまたはクロロ(X)である、以下の構造を有してもよい。

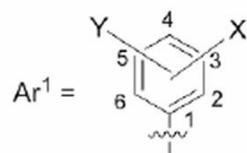
【0035】

さらに、ルイス酸触媒は、以下の構造を有してもよい。

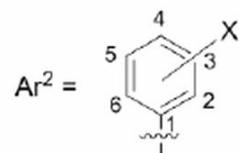
【化3】



20



Yは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる
Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる



30

Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

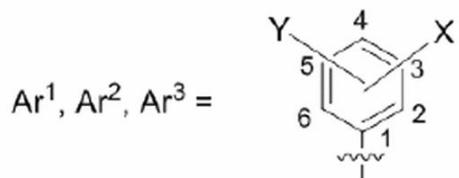
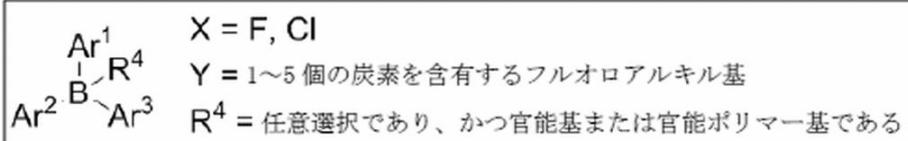
【0036】

さらに、ルイス酸触媒は、以下の構造を有してもよい。

40

50

【化4】



10

Yは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる
 Xは、2位、3位、4位、5位、もしくは6位、またはこれらの組み合わせに結合することができる

【0037】

一方、例示的な構造について、 Ar^1 は、セット1の構造と称される以下のものから選択される。

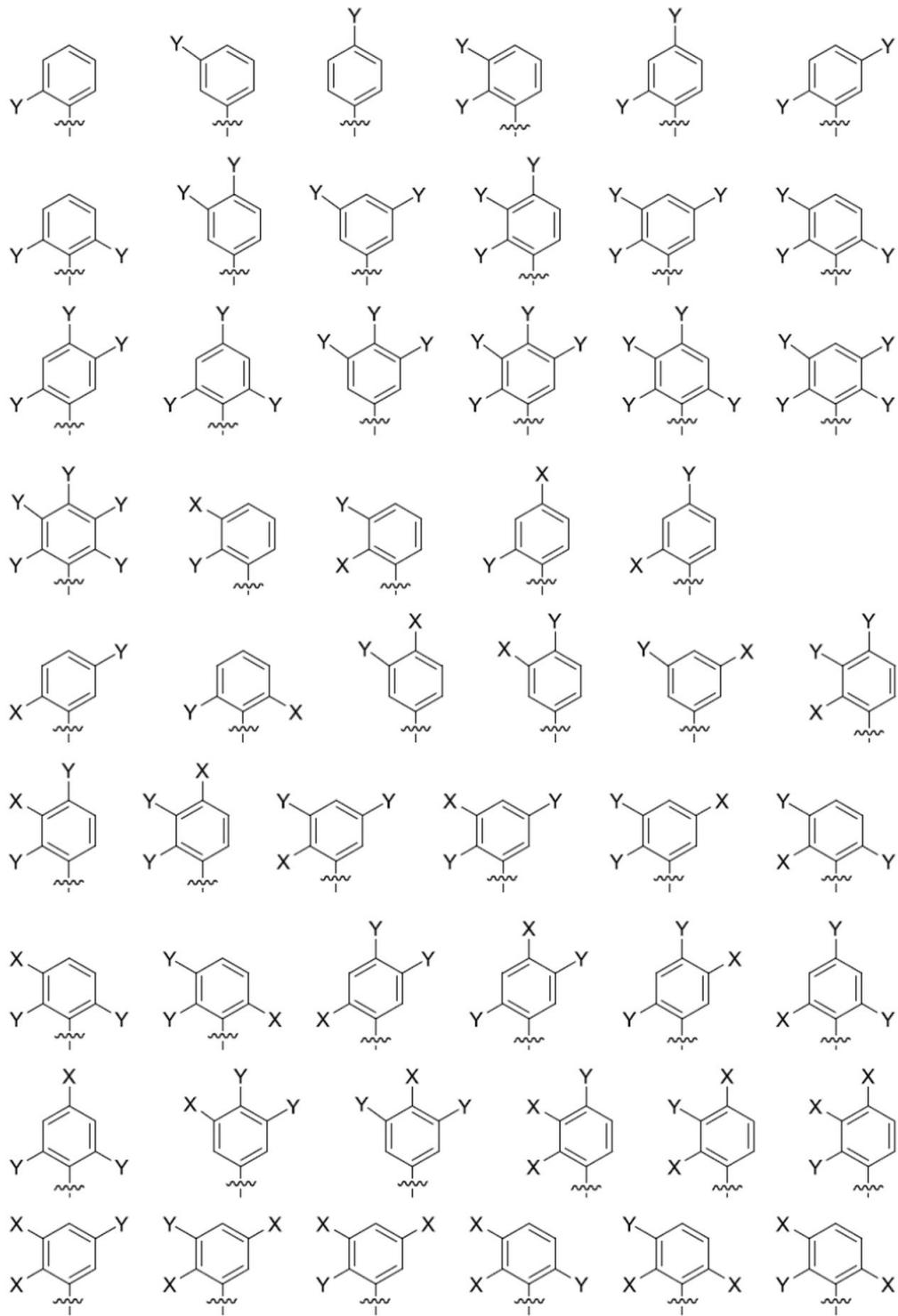
20

30

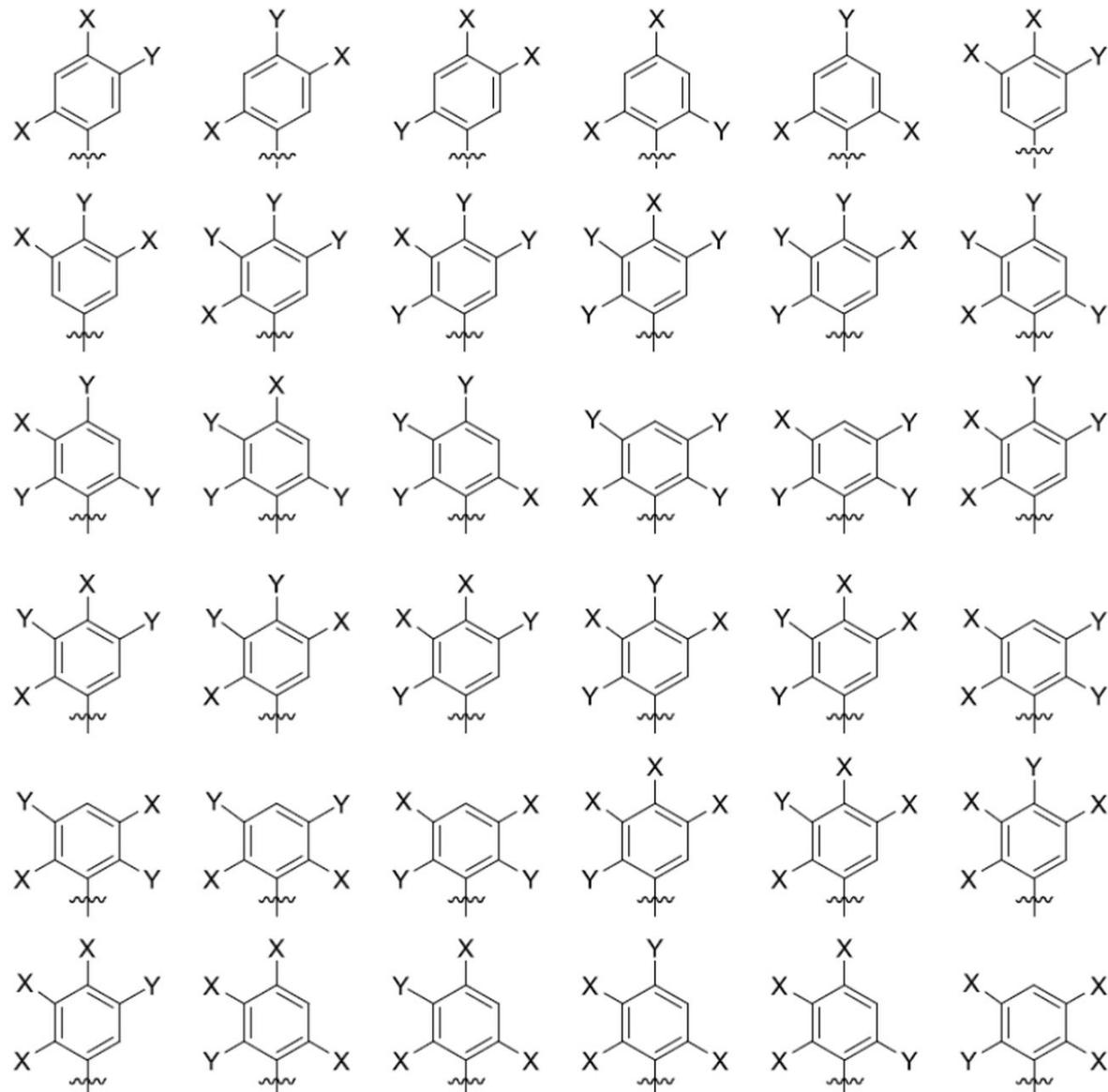
40

50

【化 5 - 1】



【化 5 - 2】



10

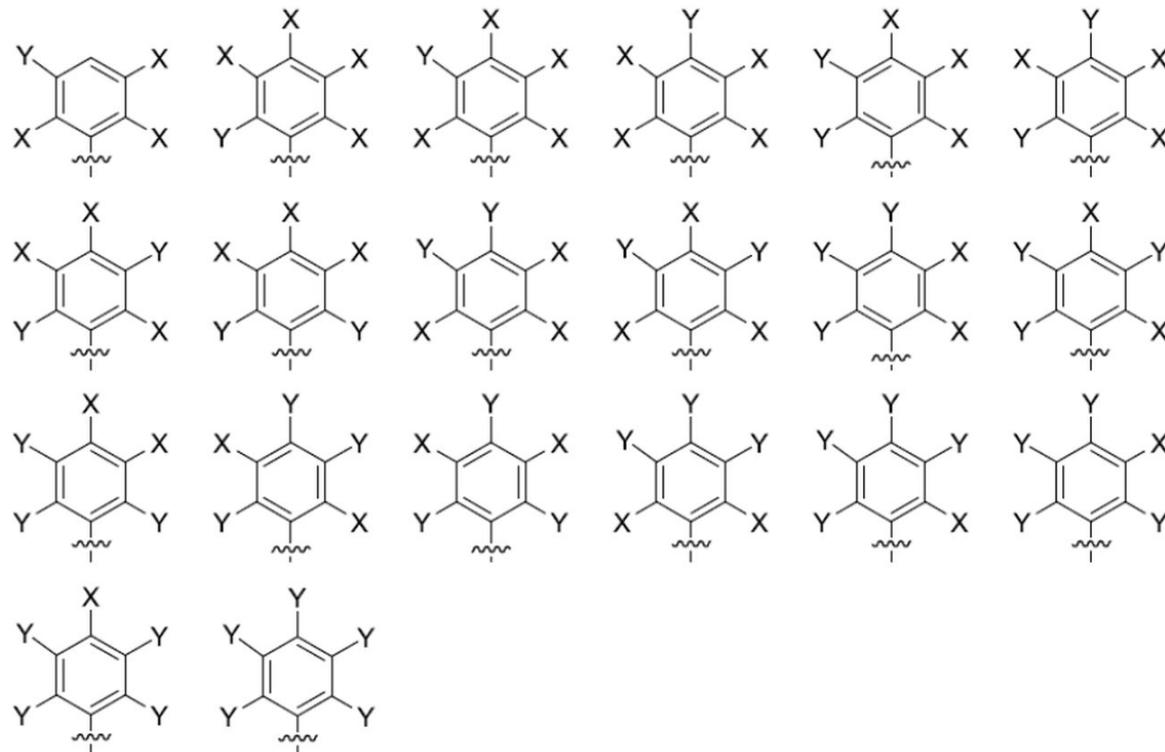
20

30

40

50

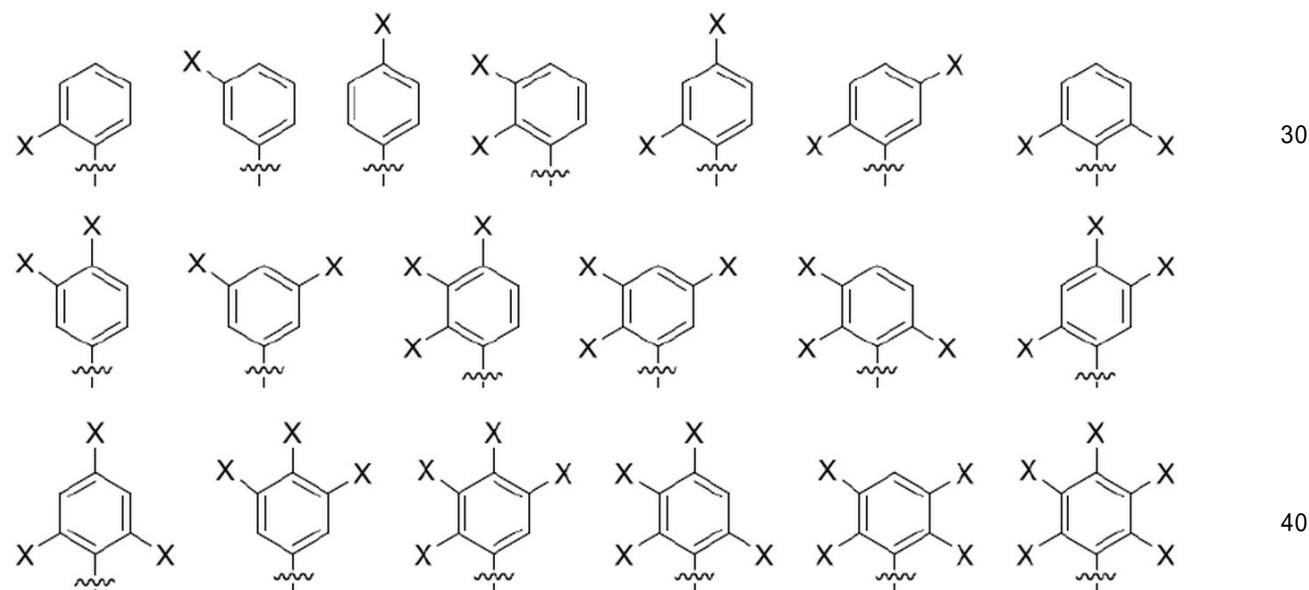
【化 5 - 3】



【0038】

一方、例示的な構造について、 $A r^2$ は、セット 2 の構造と称される以下のものから選択される。

【化 6】



【0039】

例示的な実施形態によれば、ルイス酸触媒は、一般式 $B (R^1)_1 (R^2)_1 (R^3)_1 (R^4)_0$ または $_1$ を有するホウ素系ルイス酸触媒であり、式中、 R^1 は、第 1 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造からの任意の構造）であり、 R^2 は、第 2 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造からの任意の構造）または第 1 のフルオロノクロロ置換フェニル基（例えば、セット 2 の構造からの任意の構造）であり、 R^3 は、第 3 のフルオロアルキル置換フェニル基（例えば、セット 1 の構造

からの任意の構造)または第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基(例えば、セット2の構造からの任意の構造)であり、任意選択のR⁴は、官能基または官能ポリマー基である。例示的な実施形態では、R¹またはR²またはR³のうちの少なくとも1つは、3,4-または3,5-ビス(フルオロアルキル)置換フェニル基(例えば、3,4-または3,5-ビス(トリフルオロメチル)置換フェニル基)である。例えば、R⁴は、3~10個の炭素原子を有する環状エーテルである。

【0040】

Mがホウ素であるルイス酸触媒の例示的な構造を、以下に示す。

【表1-1】

塩基性触媒構造 $\text{Ar}^1=\text{R}^1, \text{R}^2, \text{または} \text{R}^3$ $\text{Ar}^2=\text{R}^1, \text{R}^2, \text{または} \text{R}^3$ $\text{Ar}^3=\text{R}^1, \text{R}^2, \text{または} \text{R}^3$ B=ホウ素 これらの構造のいずれも、任意選択のR=R ⁴ を含むことができる	$\begin{array}{c} \text{Ar}^1 \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{Ar}^2 \\ \\ \text{Ar}^3 \end{array}$
例示的な構造1	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造2	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造3	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$
例示的な構造4	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造5	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造6	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造7	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$
例示的な構造8	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 = \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{F}_3\text{C} \end{array}$ $\text{Ar}^3 = \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$ $\text{R}^4 = \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array}$

10

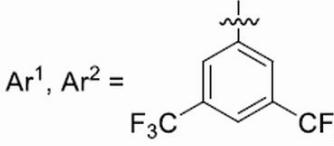
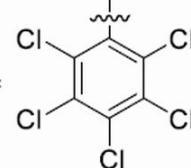
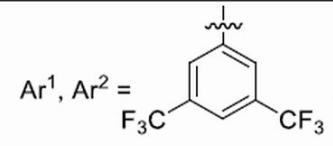
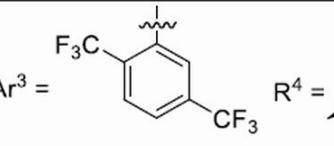
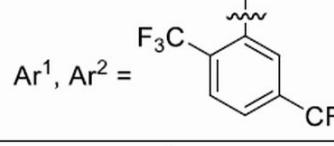
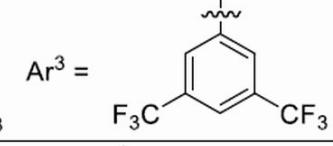
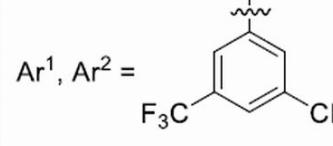
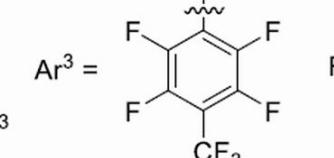
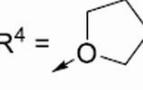
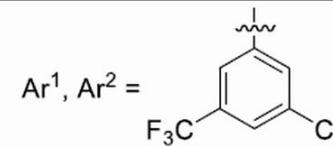
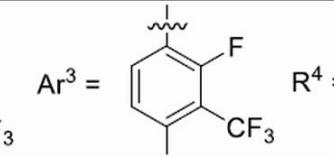
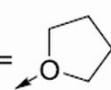
20

30

40

50

【表 1 - 2】

例示的な構造 9	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ 	$\text{Ar}^3 =$ 	
例示的な構造 10	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ 	$\text{Ar}^3 =$ 	$\text{R}^4 =$ 
例示的な構造 11	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ 	$\text{Ar}^3 =$ 	
例示的な構造 12	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ 	$\text{Ar}^3 =$ 	$\text{R}^4 =$ 
例示的な構造 13	$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2 =$ 	$\text{Ar}^3 =$ 	$\text{R}^4 =$ 

【0041】

上記のものは、ホウ素を含む例示的な構造を示しているが、アルミニウム、インジウム、ビスマス、および／またはエルビウムなどの他の金属を含む類似の構造が使用されてもよい。さらに、例示的な実施形態は、例えば、上記の触媒構造のうちの1つ以上を使用する、触媒のブレンドを利用してもよい。

【0042】

この理論によって拘束されることを意図するものではないが、特定の R^4 は、例えば、重合反応に利用される場合に触媒活性を有意に損なうことなく、触媒の有効期間の改善を補助することができる。例えば、M、 R^1 、 R^2 、および R^3 を含む触媒は、任意選択の R^4 を有する形態（形態 M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁ (R^4)₁）、または任意選択の R^4 を有しない形態（形態 M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁）で存在してもよい。任意選択の R^4 は、M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁ (R^4)₁ から段階的に解離して、M = B について以下に示される、遊離 M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁ をもたらしてもよく、この遊離 M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁ が、アルコキシ化／重合プロセスのための触媒であってもよく、かつ／または M (R^1)₁ (R^2)₁ (R^3)₁ (R^4)₁ から協奏プロセスまたは他の単一ステッププロセスでアルキレンオキシドとともに解離して、アルコキシ化／重合プロセスのための触媒をもたらしてもよい。

【0043】

例えば、M、 R^1 、 R^2 、および R^3 を含む触媒は、以下に示されるように、任意選択の R^4 基を伴うおよび伴わない形態で存在し得る。

10

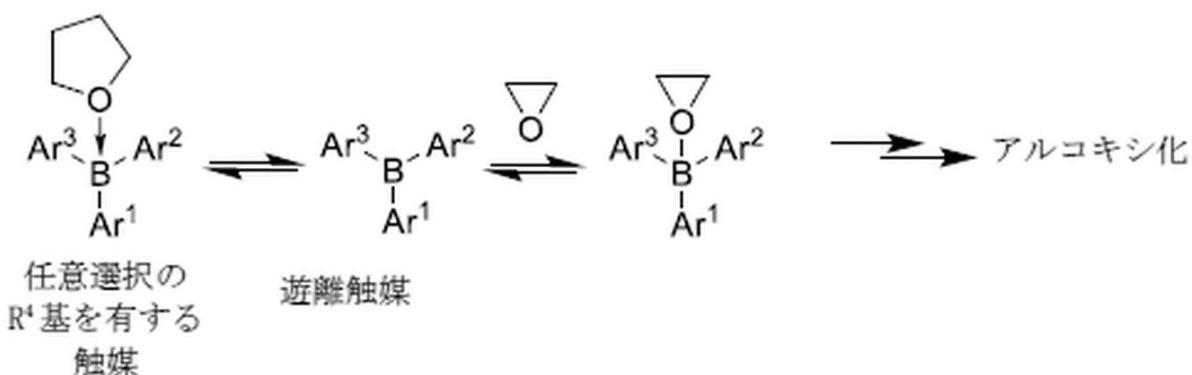
20

30

40

50

【化7】



【0044】

R⁴基が、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、およびエルビウムの中心を偶発的な分解反応から保護する能力は、中心の利用可能体積の減少に関連している可能性がある。中心の利用可能体積は、溶媒のような小分子との相互作用に利用できるホウ素原子などの原子の周りの体積として定義される。

【表2】

触媒	ホウ素の利用可能体積(%)
	27
	10

【0045】

例えば、触媒活性を損なうことなく、触媒の貯蔵安定性の増加を補助することができ

20

30

40

50

る好適な R⁴ 基には、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、メチル第3級ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、酢酸イソプロピル、および酢酸イソブチルが含まれる。

【0046】

例示的な実施形態で使用されるルイス酸触媒は、1つ以上のルイス酸触媒（例えば、各々が一般式 B (R¹)₁ (R²)₁ (R³)₁ (R⁴)₀ または₁ を有する）と、任意選択で少なくとも1つの他の触媒（ポリエーテルポリオールを生成するための当該技術分野で既知の触媒など）とを含む、ブレンド触媒であってもよい。ブレンド触媒は、任意選択で、一般式を有するルイス酸触媒が、ブレンド触媒の総重量の少なくとも25重量%、少なくとも50重量%、少なくとも70重量%、少なくとも75重量%、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも99重量%などを占める、他の触媒を含んでもよい。

【0047】

D M C 触媒

触媒成分は、任意選択で、D M C 触媒を含んでもよい。例示的な D M C 触媒および D M C 触媒を生成する方法は、例えば、米国特許第3,278,457号、同第3,278,458号、同第3,278,459号、同第3,404,109号、同第3,427,256号、同第3,427,334号、同第3,427,335号、および同第5,470,813号に記載されている。例示的な種類の D M C 触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルタート触媒錯体である。m D M C 触媒錯体は、D M C 触媒を形成する方法を修正したものを使用して調製することができる。D M C 触媒、例えば、当該技術分野で既知のものが、ルイス酸触媒を含む触媒系で使用されてもよい。D M C 触媒は、提供される第1または第2の触媒であってもよい。

【0048】

例えば、D M C 触媒は、式1によって表すことができる。



式中、MおよびM³は各々、金属であり、M¹は、Mとは異なる遷移金属である。X¹は、M¹イオンと配位するシアン化物以外の基を表す。M²は、遷移金属である。X²は、M²イオンと配位するシアン化物以外の基を表す。X¹またはX²は各々独立して、ハロゲン、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩、または塩素酸塩であり得る。例示的な実施形態では、X¹およびX²は、同じものであり、かつ塩化物である。A¹は、アニオンを表し、b、c、およびdは、静電的に中性の錯体を反映する数であり、rは、4~6であり、tは、0~2であり、xおよびyは、金属塩M³×A_yの電荷のバランスをとる整数であり、nは、ゼロまたは正の整数である。例えば、nは、0.01~20である。前述の式は、多くの場合にD M C 触媒錯体内に存在するt-ブタノールなどの中性錯化剤の存在は反映していない。

【0049】

式(I)を参照すると、MおよびM³各々、Zn²⁺、Fe²⁺、Co⁺²⁺、Ni²⁺、Mo⁴⁺、Mo⁶⁺、Al⁺³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Sr²⁺、W⁴⁺、W⁶⁺、Mn²⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、La³⁺、およびCr³⁺から（例えば、からなる群から）独立して選択される金属イオンである。例示的な実施形態は、少なくともZn²⁺を含む。さらに、M¹およびM²は各々、Fe³⁺、Fe²⁺、Co³⁺、Co²⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Ir³⁺、Ni²⁺、Rh³⁺、Ru²⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Ni²⁺、Pd²⁺、およびPt²⁺から（例えば、からなる群から）独立して選択される金属イオンである。上述のもののうち、プラス3の酸化状態にあるものが、M¹およびM²の金属に使用されてもよい。例示的な実施形態には、Co⁺³および/またはFe⁺³が含まれる。

【0050】

好適なアニオンAには、ハロゲン化物（塩化物、臭化物、およびヨウ化物など）、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、シアン化物、シュウ酸塩、チオシアン酸塩、イソシアン酸塩、過

10

20

30

40

50

塩素酸塩、イソチオシアノ酸塩、アルカンスルホン酸塩（メタンスルホン酸塩など）、アリエンスルホン酸塩（p-トルエンスルホン酸塩など）、トリフルオロメタンスルホン酸塩（トリフレート）、ならびにC₁~C₄カルボン酸塩が含まれるが、これらに限定されない。例示的な実施形態は、塩化物イオンを含む。

【0051】

式(I)を参照すると、rは、4、5、または6の整数である。例示的な実施形態では、rは、4または6である。さらに、tは、0~2の整数であり、例示的な実施形態では、tは、0である。r+tの合計は、6に等しくてもよい。

【0052】

例示的な実施形態では、DMC触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒錯体である。DMC触媒は、t-ブタノールと錯化されてもよい。例示的な実施形態で使用されるDMC触媒は、1つ以上のDMC触媒を含むブレンド触媒であってもよい。ブレンド触媒は、任意選択で、DMC触媒が、ブレンド触媒の総重量の少なくとも75重量%を占める、非DMC触媒を含んでもよい。ブレンド触媒は、二重触媒系で後に添加されるルイス酸触媒のいずれも排除することができる。

10

【0053】

触媒成分の使用

ルイス酸触媒が使用される実施形態では、低いヒドロキシル当量のスターター化合物のアルコキシ化は、1つ以上のアルキレンオキシドの重合によって、スターター化合物から最終ポリエーテルアルコールへと直接進んでもよい。さらに、重合反応中のルイス酸触媒の使用は、最終生成物中の多分散性の増加および/またはアセタール含有量の増加につながる特定の副反応を低減することができる。

20

【0054】

開始剤とも称されるスターター化合物は、3,000g/mol未満（例えば、2,000g/mol未満、1,000g/mol未満、500g/mol未満、250g/mol未満など）などの低分子量および少なくとも1の公称ヒドロキシル官能価を有する。開始剤は、重合反応においてアルコキシ化されるいずれかの有機化合物である。開始剤は、12個以上ほど多くのヒドロキシル基を含有してもよい。例えば、開始剤はジオールまたはトリオールであってもよい。スターター化合物/開始剤の混合物が使用されてもよい。開始剤は、ポリエーテル生成物のものよりも少ないヒドロキシル当量を有し、例えば、333g/mol当量未満、300g/mol当量未満、30~300g/mol当量、30~250g/mol当量、50~250g/mol当量のヒドロキシル当量を有してもよい。スターター化合物は、線状または分岐状であってもよい。スターター化合物は、第1級および/または第2級ヒドロキシル基（複数可）を含んでもよい。

30

【0055】

例示的な開始剤化合物には、第2級アルコールなどの少なくとも1つの線状または分岐状アルコールが含まれるが、これらに限定されない。例示的な開始剤化合物には、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、トリプロピレンギリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカナー、テトラデカノール、ペンタデカノール、デキサデカノール、トリデシル、および重合生成物のものよりも小さい（例えば、3000g/mol未満の）数平均分子量を有するもののうちのいずれかが含まれるが、これらに限定されない。例示的な開始剤化合物には、例えば、2-デカノール、3-デカノール、4-デカノール、および5-デカノールなどのその変種が含まれる。他の例示的な開始剤化合物には、リメチル(trimethyl)ノナノール、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、および/またはデシル分岐第2級アルコールが含まれる。他の例示的な開始剤化合物には、高度に分岐したトリプロピレン、テトラプロピレン、ジブチレン、トリブチレン

40

50

、および／またはジヘキセンの加水分解から誘導される第2級アルコールが含まれる。例示的な実施形態では、スターター化合物には、米国特許第4,927,954号に記載されているものなどの方法に従って製造された線状または分岐状の第2級アルコールが含まれてもよい。例えば、開始剤化合物には、少なくとも1つの界面活性剤C8-C16範囲線状または分岐状第2級アルコール、例えば、2,6,8-トリメチル-4-ノナノール、2-オクタノール、または線状もしくは分岐状C11-C15(例えば、C12-C14)第2級アルコール(またはそのこれらの混合物)が含まれてもよい。

【0056】

スターター化合物／開始剤は、(例えば、別のスターター化合物／開始剤と重合される)プロピレンオキシド、エチレンオキシド、および／またはブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを使用して形成された、低分子量ポリエーテルアルコールであってもよい。スターター化合物は、ジオールまたはトリオールであってもよい。例えば、スターター化合物は、333g/mol当量未満および／または300g/mol当量未満のヒドロキシル官能ベースの当量を有する全プロピレンオキシドベースのジオールまたはトリオールである。別の例では、スターター化合物は、333g/mol当量未満および／または300g/mol当量未満のヒドロキシル官能ベースの当量を有する全エチレンオキシドベースのジオールまたはトリオールである。

【0057】

ルイス酸触媒が使用される場合、反応器の温度は、DMC触媒が使用される場合と比較して、少なくとも20低減させることができる。例えば、DMC触媒の使用のための温度は、125～160であり得る(例えば、アルキレンオキシド供給物が反応器に徐々に／緩徐に添加される間、およびスターター化合物がDMC触媒と混合された後)。ルイス酸触媒の使用のための温度は、25～115および／または60～115であり得る(例えば、EOでキャップされたアルコールを形成するために、エチレンオキシドが反応器に添加される間)。例示的な実施形態では、活性DMC触媒および活性ルイス酸を含有する混合物の相対的寄与を制御することで、ルイス酸によるオキシランの鎖末端への付加の支配が可能になり得る。

【0058】

例示的な実施形態では、ポリエーテルアルコールがプロピレンオキシド系開始剤(例えば、ポリオキシプロピレンスターター化合物)から誘導される場合、重合プロセス中、エチレンオキシドを反応混合物に添加して、開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するポリエーテルアルコールを形成してもよい。

【0059】

重合反応は、遭遇される圧力および温度に好適な任意の種類の容器内で実行することができる。連続的または半連続的プロセスでは、容器は、反応中にアルキレンオキシドおよび追加の開始剤化合物を導入することができる1つ以上の入口を有してもよい。連続プロセスでは、反応容器は、部分重合した反応混合物の一部分を引き出すことができる少なくとも1つの出口を含有する必要がある。出発材料を注入するための単一または複数の点を有する管状反応器、ループ反応器、および連続攪拌タンク反応器(CSTR)は全て、連続または半連続操作に好適な種類の容器である。例示的なプロセスは、米国特許公開第2011/0105802号に考察されている。

【0060】

結果として得られるポリエーテルアルコール生成物は、例えば、フラッシングプロセスおよび／またはストリッピングプロセスでさらに処理されてもよい。例えば、触媒残留物が生成物中に保持されていることがあっても、ポリエーテルアルコールを処理して、触媒残留物を低減し得る。アルコールをストリッピングすることによって、水分を除去してもよい。実施形態によれば、エチレンオキシドから誘導されるポリエーテルアルコールは、50ppm～1000ppm(例えば、100ppm～500ppmおよび／または100ppm～250ppm)の(最終ポリオキシプロピレンアルコール中、ppmでの)ルイス酸触媒濃度を有し得る。

10

20

30

40

50

【0061】

重合反応は、ポリエーテル生成物の数平均分子量と開始剤化合物の数平均分子量との比として定義される「構築比」によって特徴付けてもよい。この構築比は、160ほど高くあってもよいが、より一般的には2.5～約65の範囲内であり、さらにより一般的には2.5～約50の範囲内である。ポリエーテル生成物が85～400のヒドロキシル当量を有する場合、構築比は、典型的には、約2.5～約15または約7～約11の範囲内である。

【0062】

例示的な実施形態は、依然として高分子量ポリオール（例えば、ポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシド／エチレンオキシドポリオール、ポリエチレンオキシド／ブチレンオキシドポリオールなど）を受け取りながら、結果として得られるポリエーテルポリオール中で、結果として得られるポリオール鎖内の炭素の総モル数に基づいて、より低いアセタール含有量（例えば、5.0 mol %未満、4.0 mol %未満、3.0 mol %未満、1.5 mol %未満、1.0 mol %未満、0.8 mol %未満、0.5 mol %未満など）を達成することができる重合触媒として、1つ以上の特定のルイス酸触媒を使用して、ポリエーテルポリオールを調製することに関する。10

【0063】

例示的な実施形態は、高収率、例えば、得られたアルコール生成物の総重量に基づいて、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%の収率で、EOでキャップされたポリエーテルアルコールを調製することに関する。20

【0064】

例示的な実施形態は、ルイス酸触媒の使用により、所望のポリエーテルポリオール生成物または中間体の形成に対する活性化障壁と比較して、望ましくない生成物であるアルデヒドの形成に対するより高い活性化障壁をもたらすことができるよう、重合触媒として1つ以上の特定のルイス酸触媒を使用することに関する。したがって、重合プロセス中に、望ましくない生成物と比較して、所望の生成物または中間生成物の形成を優遇することができる。例えば、アルデヒド形成に対する活性化障壁は、3.5 kcal/mol超、5.0 kcal/mol超、6.0 kcal/mol超、および／または8.0 kcal/mol超であり得る。アルデヒド形成に対する活性化障壁は、30 kcal/mol未満および／または20 kcal/mol未満であり得る。30

【0065】

アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤は、様々な用途に使用され得る。アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤は、様々な用途に使用するためのブレンドされた組成物中の添加剤であってもよい。例えば、アルコールエトキシレート界面活性剤は、家庭用クリーナーの洗浄および湿潤特性を増大させるため

、産業用および施設用洗浄製品の配合を強化するため、農業用配合物、繊維加工、製紙、油田作業などにおけるエマルジョン重合に所望の機械特性および／または貯蔵安定性を与えるために使用される。アルコールエトキシレート潤滑剤は、例えば、増粘剤として、潤滑、泡制御、熱伝達、可塑剤、溶剤などのために、多数の産業用途に使用され得る。アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤は、例えば開始剤を有する第2級アルコールを使用して調製される、第2級アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤である。アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤は、線状または分岐状であってもよい。40

【0066】

全ての部およびパーセンテージは、特に示されない限り、重量による。全ての分子量値は、特に示されない限り、数平均分子量に基づく。

【実施例】**【0067】**

様々な実施例、比較例、ならびに実施例および比較例で使用される材料に関して、お50

よその特性、特徴、パラメータなどを以下に提供する。

【0068】

触媒合成

触媒合成の一般的な生成は、以下のとおりである。特に明記されない限り、化学物質の全ての実験手順および操作は、窒素バージしたグローブボックス内またはシュレンクライン上で実行する。全てのバルク反応溶媒（トルエン、ジエチルエーテル、ヘキサン、テトラヒドロフラン（THF））は、アルミナおよびQ5反応性スカベンジャーのカラムを通過させることによって乾燥させる。他の全ての溶媒は、1 d r i c h から無水等級で購入し、使用前に活性化3分子ふるい上で保管する。Cambridge Isotope Laboratories, Inc. から得たNMR溶媒（CDCl₃およびC₆D₆）は、分子ふるいで乾燥させるか、またはC₆D₆の場合、Na/K合金を使用して乾燥させる。さらに、1-ブロモ-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン、1-ブロモ-3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン、1-ブロモ-2,6-ジフルオロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロ-4,6-ジフルオロベンゼン、1-ブロモ-2,4,6-トリフルオロベンゼン、1-ブロモ-2-フルオロ-3-トリフルオロメチルベンゼン、1-ブロモ-2-フルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼン、1-ブロモ-2,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、および1-ブロモ-2,4-ジフルオロ-3-トリフルオロメチルベンゼンは、Oakwood Chemical から購入し、受け取ったままで使用する。1-ブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルベンゼンは、Alfa Aesar から購入し、受け取ったままで使用する。また、n-ブチルリチウム（ヘキサン中公称1.6または2.5Mの溶液）、トリイソプロピルボレート、三塩化ホウ素（トルエン中1.0Mの溶液）、クロロトリメチルシラン、ヘキサクロロベンゼン、および無水HC1（ジエチルエーテル中2.0Mの溶液）は、Sigma-Aldrich から得、受け取ったままで使用する。さらに、指示薬として1,10-フェナントロリンを有するトルエン中1.00Mのデカノールを使用して、n-ブチルリチウム（ヘキサン中1.6または2.5Mの溶液）を使用前に滴定する。ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)クロロボラン(Samigullin et al., Organometallics, 2014, 33, 3564-3569)は、文献の手順に従って調製する。

【0069】

多核NMRスペクトル（¹H、¹¹B、¹³C、¹⁹F）は、以下の機器、Varian MR-400またはVarian VNMR S-500のうちの1つで収集する。¹Hおよび¹³C NMR化学シフトは、残留溶媒ピークに対する百万分率で参照される。¹H-C₆D₆では7.15 ppm、CDCl₃では7.25 ppm、¹³C-C₆D₆では128.00 ppm、およびCDCl₃では77.00 ppm。ホウ素-11NMR化学シフトは、BF₃(Et₂O)(0 ppm)に対して外部参照され、¹⁹F NMR化学シフトは、CFCl₃(0 ppm)に対して外部参照される。ドライアイスまたは氷が唯一の冷却手段である場合を除いて、準周囲反応温度は、微細なJKEMセンサーPTFEワイヤK36INJを有する、Extech Instruments Easy View(商標)10 Dual KモデルEA10 温度計を使用して測定する。

【0070】

触媒の出発材料を、以下のように調製する。

出発材料質、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボランを、模式図2に従って調製する。

10

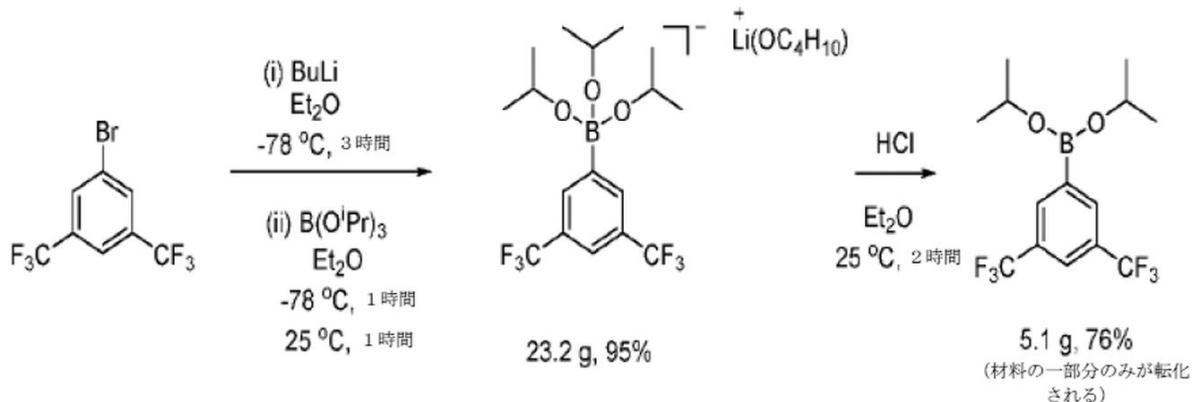
20

30

40

50

【化 8】



模式図 2

【0071】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200mL)中1-ブロモ-3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(18.5g, 63.2mmol)の冷(-78°C、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(23.0mL、ヘキサン中2.61M, 60.0mmol)を攪拌しながら添加する。反応混合物を-78°Cで3時間攪拌し、その時間内に沈殿が形成される。エーテル(20mL)中トリイソプロピルボレート(11.9g, 63.1mmol)を、反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を-78°Cで1時間攪拌し、次いで周囲温度まで温める。反応混合物をさらに1時間攪拌して、わずかに濁った溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサンで粉碎し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)トリイソプロポキシボレートを無色の粉末として得る。収量: 23.2g (95%)。

【0072】

第2の段階では、塩化水素溶液(12.3mL、エーテル中2M, 24.6mmol)を、ジエチルエーテル(100mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)トリイソプロポキシボレート(第1の段階で調製、8.00g, 19.6mmol)の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を2時間攪拌し、次いで濾過する。揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボランを油として得る。収量: 5.10g (76%)。

【0073】

出発材料、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを、模式図3に従って調製する。

10

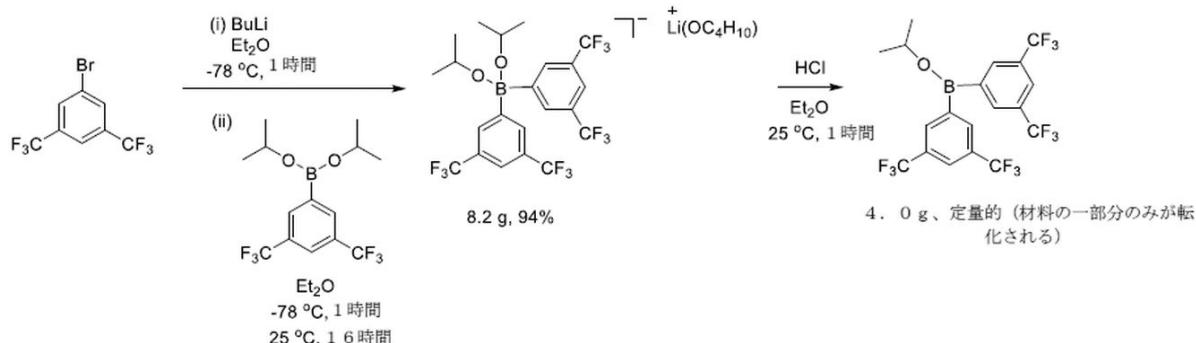
20

30

40

50

【化9】



模式図3

10

【0074】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル（200 mL）中1-ブロモ-3,5-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン（4.26 g、14.5 mmol）の冷（-78、CO₂（s）浴）溶液に、n-ブチルリチウム（5.3 mL、ヘキサン中2.6 M、60 mmol）を攪拌しながら添加する。反応混合物を-78で1時間攪拌し、この時間内に沈殿物が形成される。エーテル（15 mL）中（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボラン（4.82 g、14.1 mmol）を、冷反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を-78で1時間攪拌し（沈殿物が依然として存在する）、次いで周囲温度まで温める。反応混合物を一晩攪拌して、透明な溶液を得る。揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体をヘキサン中に溶解させ、結果として得られる溶液を濾過し、週末にかけて冷凍庫（-33）内に置く。この時間内に大量の結晶性材料が形成される。上清をデカントし、揮発物を減圧下で除去して、無色の結晶性材料を得る。リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチルフェニル）ジイソプロポキシボレートの収量：8.23 g（94%）。

20

【0075】

第2の段階では、塩化水素溶液（5.5 mL、エーテル中2 M、11 mmol）を、ジエチルエーテル（100 mL）中リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ジイソプロポキシボレート（第1の段階で調製、5.00 g、7.86 mmol）の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を1時間攪拌し、揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を再度減圧下で除去して、ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボランを無色の粉末として得る。収量：3.98 g（102%、生成物は残留溶媒を含有）。

30

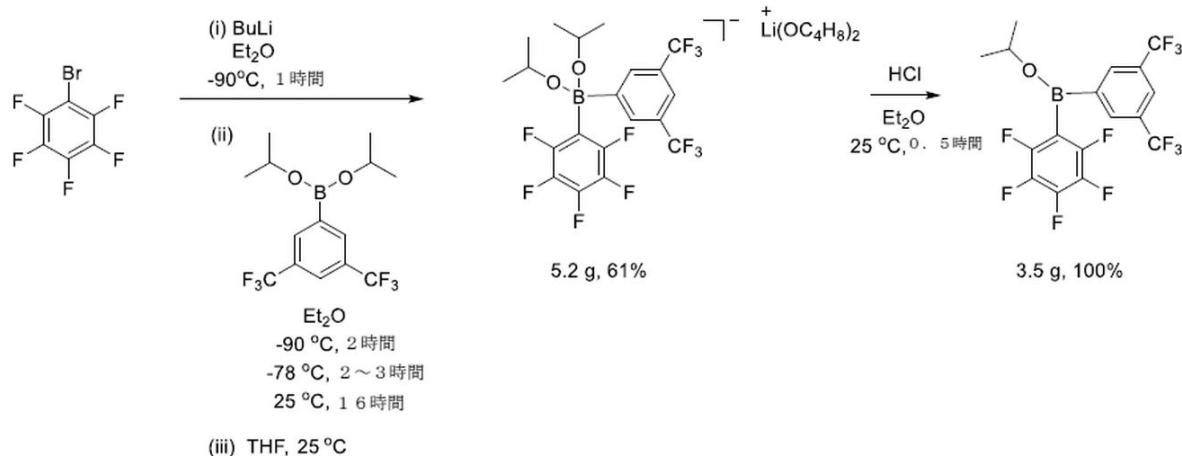
【0076】

出発材料、（2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル）（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）-（イソプロポキシ）ボランを、模式図4に従って調製する。

40

50

【化 1 0 】



模式図 4

【 0 0 7 7 】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200mL)中1-ブロモ-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン(4.47g、16.5mmol)の冷(-95~-93°C)、CO₂(s)、次いでN₂(1)、メタノール浴)溶液に、n-ブチルリチウム(6.0mL、ヘキサン中2.6M、16mmol)を攪拌しながら添加する。反応混合物を-90°Cで1時間攪拌し、この時間内に少量の沈殿物が形成される。エーテル(15mL)中(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロキシボラン(5.00g、14.6mmol)を、緩徐に添加する。反応混合物を-90°Cで2時間攪拌し、次いで-78°Cまで温め、さらに2~3時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで温め、一晩攪拌して、透明な溶液を得る。揮発物を減圧下で除去して、茶色がかった黄色の油を得る。油性残留物をヘキサンで抽出し、濾過する。揮発物を減圧下でヘキサン溶液から除去して、茶色がかった黄色の油を得る。ヘキサン(50mL)を添加して、油を溶解させる。THF(5mL)を溶液に添加し、揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサン中に溶解させ、溶液を冷凍庫(-33°C)内に一晩置き、この時間内に固体結晶材料が形成される。結晶性材料から上清を排出させ、材料をヘキサンで洗浄する。真空中で乾燥させた後、リチウムビス(テトラヒドロフラネート)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロキシボレートを灰白色の茶色がかった微結晶性固体として分離する。収量: 5.24g(61%)。

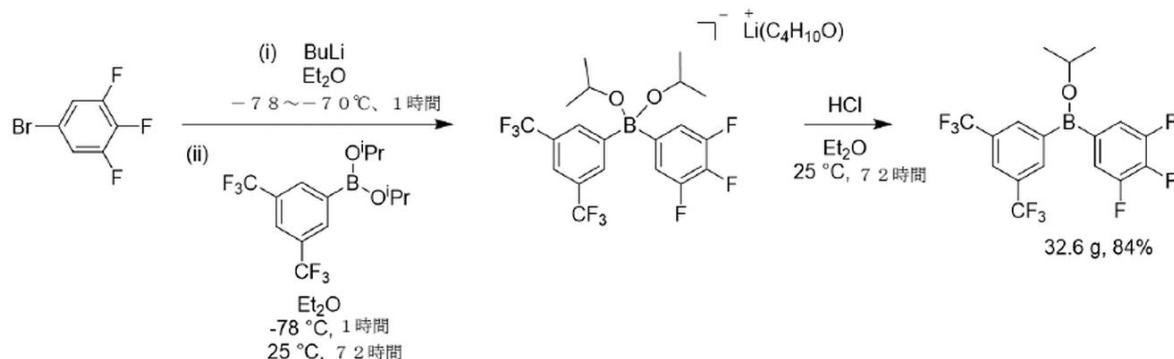
[0 0 7 8]

第2の段階では、塩化水素溶液(6.0mL、エーテル中2M、12mmol)を、ジエチルエーテル(75mL)中リチウムビス(テトラヒドロフラネート)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレート(第1の段階で調製、5.11g、7.73mmol)の溶液に周囲温度で添加する。添加時に直ちに沈殿物が形成され得る。反応混合物を約30分間攪拌する。次いで、反応混合物をごくわずかな減圧下で一晩攪拌して、揮発物を除去する。白色の固体が形成される。白色の固体をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を除去して、(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを白色の固体として得る。収量：3.46g(10%)。

[0 0 7 9]

出発材料、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,4,5-トリフルオロフェニル)イソプロポキシボランを、模式図5に従って調製する。

【化11】



模式図5

【0080】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(300mL)中1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン(27.6g、131mmol)の冷(-78、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(37.2mL、ヘキサン中2.53M、94.1mmol)を攪拌しながら添加する。添加は、反応混合物の温度が-73~-70の範囲内に維持されるような速度で行う。反応混合物を-78で1時間攪拌し、沈殿物の形成が認められる。エーテル(15mL)中(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボラン(32.2g、94.1mmol)を、冷反応混合物に緩徐に添加する。週末にかけて、反応混合物を周囲温度まで攪拌しながら温め、わずかに濁った溶液を得る。溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、ペースト状の結晶のように見える固体を得、この固体は、多核NMR分光法によってリチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,4,5-トリフルオロフェニル)ジイソプロポキシボレートであると特徴付けられる。この固体を、それ以上のいかなる精製もすることなく、次の段階で使用する。

【0081】

第2の段階では、第1の段階の生成物をジエチルエーテル(150mL)中に溶解させ、塩化水素溶液(50mL、ジエチルエーテル中2M、100mmol)を添加し、大量の沈殿物が形成される。反応混合物を週末にわたって攪拌する。反応混合物を濾過する。揮発物を減圧下で濾液から除去する。結果として得られる残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下で除去して、明るい濃橙色の油を得、この油は、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,4,5-トリフルオロフェニル)イソプロポキシボランとして特徴付けられる。収量：32.6g(84%)。

【0082】

出発材料、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを、模式図6に従って調製する。

10

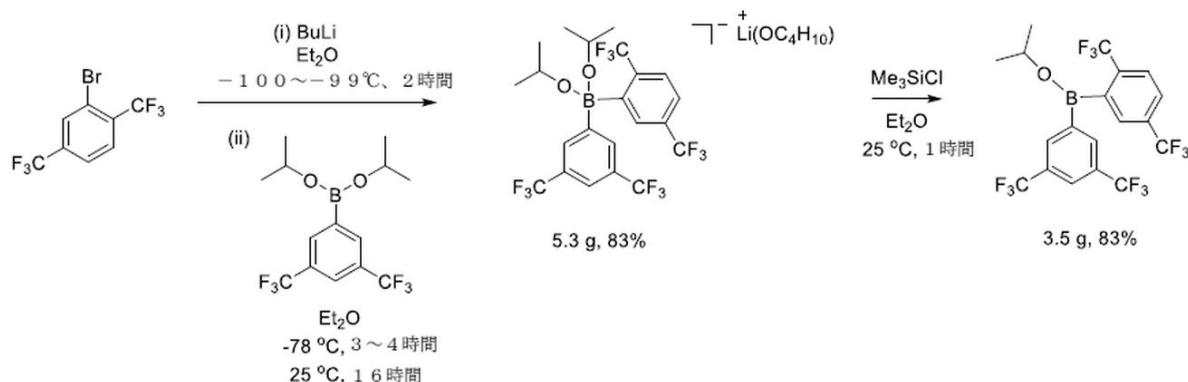
20

30

40

50

【化12】



模式図6

【0083】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(150mL)中1-ブロモ-2,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.00g, 10.2mmol)の冷(-101 ~ -99°C, CO₂(s)、次いでN₂(1)、メタノール浴)溶液に、n-ブチルリチウム(4.0mL、ヘキサン中2.5M, 10mmol)を攪拌しながら添加する。反応混合物を約-100°Cで2時間攪拌し、次いで-78°Cまで温める。エーテル(10mL)中(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボラン(3.51g, 10.3mmol)を、反応混合物に緩徐に添加し、反応混合物を周囲温度まで攪拌しながら一晩温める。淡黄色のほぼ透明な溶液から揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える黄色の固体を得る。黄色の固体をヘキサン中に溶解させ、濾過し、窒素流下で濃縮する。無色の結晶が溶液から沈殿し、これらを濾過によって分離する。結晶のNMR分析は、純粋な所望の化合物を示す。第1の収穫物からの無色の結晶の収量: 3.32g。結晶からの上清溶液を冷凍庫内に一晩置く。結晶性物質が形成される。上清をピペットで取り出し、廃棄する。結晶性残留物を減圧下で乾燥させる: 2.02g。生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレートの総収量は、5.34g(83%)である。

第2の段階では、クロロトリメチルシラン(2.0mL, 16mmol)を、エーテル(10mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレート(3.32g, 5.21mmol)の溶液に添加し、沈殿物が急速に形成される。反応混合物を一晩攪拌する。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、反応が完了したことを示す。リチウム(ジエチルエーテラート)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ジイソプロポキシボレート(2.02g, 3.18mmol)の第2のバッチを、2.0mLのクロロトリメチルシランで同様に処理し、3時間攪拌する。この第2の段階の第2の反応混合物を濾過し、第1の反応生成物と組み合わせる。混合物から揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下、40°Cで一晩除去して、生成物、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランを黄色の油(3.47g, 83.4%)として得る。

【0084】

触媒試料を、以下のように調製する。

触媒1は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図7に従って調製する。

20

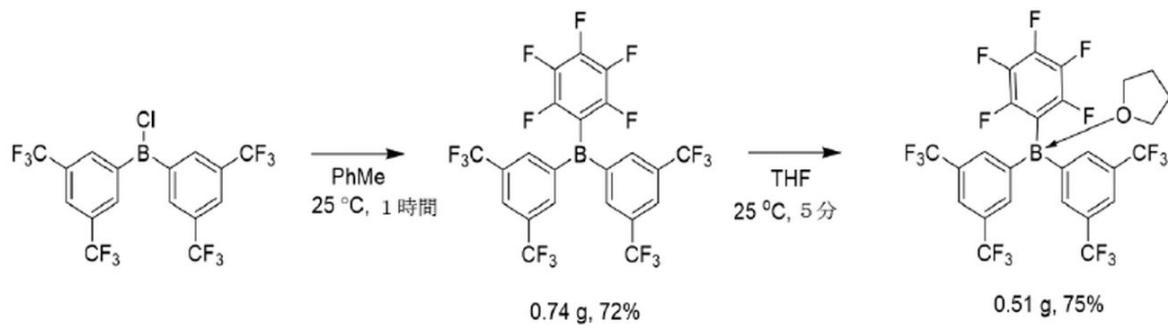
30

40

40

50

【化13】



10

模式図7

【0085】

具体的には、第1の段階では、N₂バージしたグローブボックス内で、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)クロロボラン(0.80 g, 1.7 mmol)を、110 mLのガラス瓶内の20 mLのトルエン中に溶解させる。テフロンでコーティングされた攪拌棒を追加する。20 mLのガラスバイアル内で、Zn(C₆F₅)₂(0.34 g, 0.85 mmol)を、10 mLのトルエン中に溶解させる。亜鉛化合物を含有する溶液を、攪拌しながらボラン溶液に添加する。添加の完了時に白色の固体が沈殿する。反応混合物を室温で1時間攪拌する。反応混合物のアリコートを取り出し、濾過し、¹⁹F-NMR分光法によって分析する。スペクトルは、所望の生成物を形成する反応が存在することを確認する。反応混合物を使い捨てのPTFEフリットを通して濾過して、固体分を除去する。次いで、濾液をポンプで乾燥させて、白色の固体を得る。固体を、材料を溶液にするのに必要な最小量のトルエン中に溶解させ、溶液を、使い捨てのPTFEフリットを通して再度濾過する。トルエン溶液をグローブボックス冷凍庫(-40)内に一晩置き、その時間内に微細な針状の結晶が沈殿する。結晶を濾過によって収集し、冷ペンタン(-40)で洗浄し、真空下で1時間乾燥させる。ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボランの総収量: 0.74 g (72%)。

20

【0086】

第2の段階では、N₂バージしたグローブボックス内で、0.61 g (1.0 mmol)のビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボラン(段階1で調製)を、110 mLのガラス瓶内に秤量し、50 mLのTHF中に溶解させる。THFを攪拌しながら真空下で除去して、白色の油性固体を得る。固体を40 mLのペンタンで粉碎して、白色の固体を得る。白色の固体は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)ボランのTHF付加物として特徴付けられる。収量: 0.51 g (75%)。

30

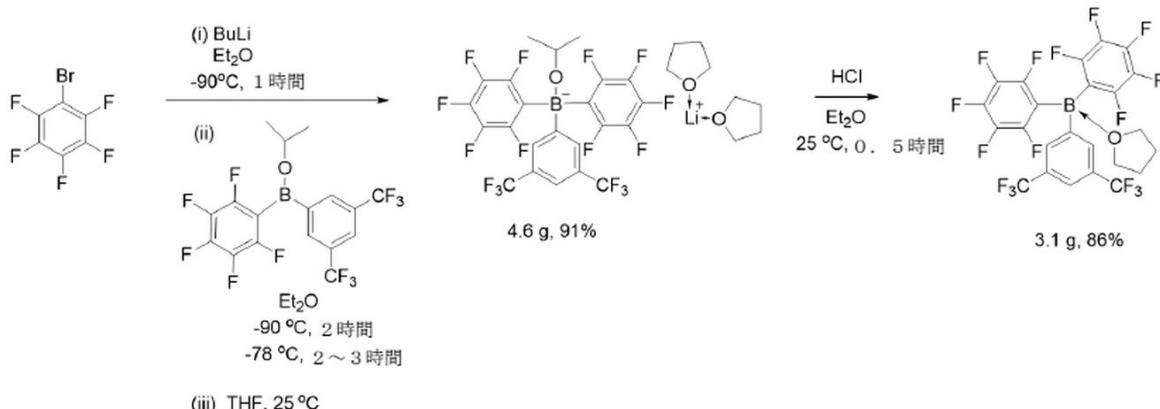
【0087】

触媒2は、ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図8に従って調製する。

40

50

【化14】



模式図8

【0088】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル（200 mL）中1-ブロモ-2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼン（1.68 g, 6.80 mmol）、CO₂（s）、次いでN₂（1）、メタノール浴）溶液に、n-ブチルリチウム（2.5 mL、ヘキサン中2.6 M、6.5 mmol）を攪拌しながら添加する。反応混合物を-90°Cで1時間攪拌し、この時間内に少量の沈殿物が形成される。次に、エーテル（15 mL）中（2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル）（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボラン（3.00 g, 6.67 mmol）を、冷反応混合物に緩徐に添加する。反応混合物を-90°Cで2時間攪拌し、次いで-78°Cまで温め、さらに2~3時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで温める。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、大量の小さな結晶を含有する油性沈殿物を得る。結晶をTHF（10 mL）中に溶解させ、揮発物を減圧下で除去して、黄色の油を得る。油をヘキサンで粉碎するが、油の全てが溶解するわけではない。ヘキサン溶液を油画分からデカントする。揮発物をヘキサン溶液および油画分から除去して、油画分から白色の結晶性固体（2.23 g）およびヘキサン可溶性画分から茶色がかった固体（2.42 g）を得る。多核NMR分光法によれば、油分画からの白色の固体は、純粋な形態の所望の生成物、リチウムビス（テトラヒドロフラネート）ビス（2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル）-（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボレートである。多核NMR分光法によれば、茶色がかった固体は、いくらかの汚染物質が存在する所望の生成物である。茶色がかった固体をヘキサンで2回洗浄して、ほぼ白色の固体（2.35 g）を得、これは、NMR分光法によって、所望の生成物、リチウムビス（テトラヒドロフラネート）ビス（2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル）（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボレートとして特徴付けられる。総収量：4.58 g（91%）。

【0089】

第2の段階では、ジエチルエーテル（75 mL）中リチウムビス（テトラヒドロフラネート）ビス（2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル）（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボレート（4.40 g, 5.73 mmol）に、エーテル中塩化水素溶液（4.0 mL、2.0 M、8.0 mmol）を添加し、徐々に沈殿物が形成されるのを観察する。反応混合物を約30分間攪拌し、次いで反応混合物をごくわずかな減圧下で一晩攪拌して、揮発物を除去し、白色の固体を得る。¹H NMR分光法によれば、単離した材料にイソプロポキシ基が依然として存在することを示すことができる（出発材料が依然として存在する）。白色の残留物をエーテル中に溶解させ、追加の塩化水素溶液（2.0 mL、4.0 mmol）を添加し、微量の固体形成のみが観察される。反応物を30分間攪拌し、全ての揮発物を減圧下で除去する。¹H NMR分光

10

20

30

40

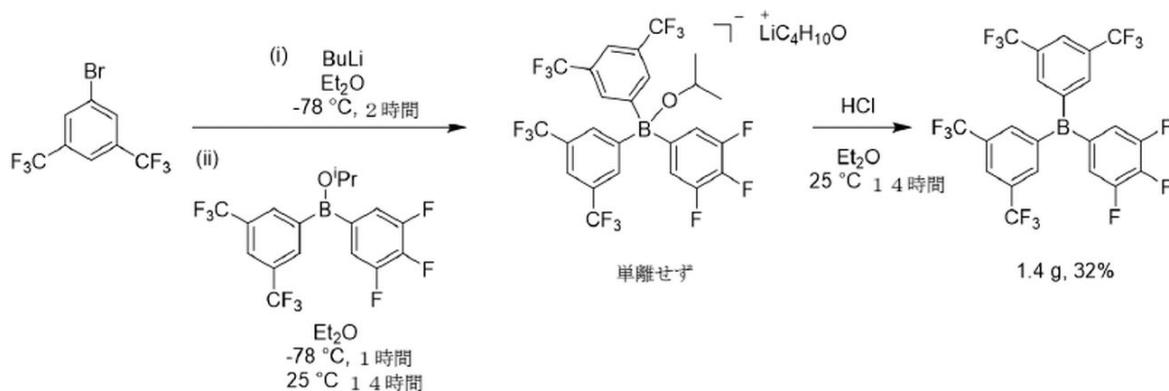
50

法によれば、所望の生成物を汚染する出発材料がはるかに少ないことを示すことができる。次に、反応混合物からの残留物を THF (10 mL) 中に溶解させ、揮発物を再度減圧下で除去する。トルエン (50 mL) を添加し、溶液を濾過して、LiCl を除去し、溶液から揮発物を緩徐な速度で一晩除去する。朝までには、揮発物は観察されなくなり、白色の粉末が残り、この粉末は、¹H および ¹⁹F NMR 分光法によって、所望の生成物、ビス(2,3,4,5,6-ペントフルオロフェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボランの THF 付加物であると決定される。白色の粉末の収量：3.09 g (86%)。

【0090】

触媒 3 は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボランであり、これを、以下の模式図 9 に従って調製する。

【化15】



模式図 9

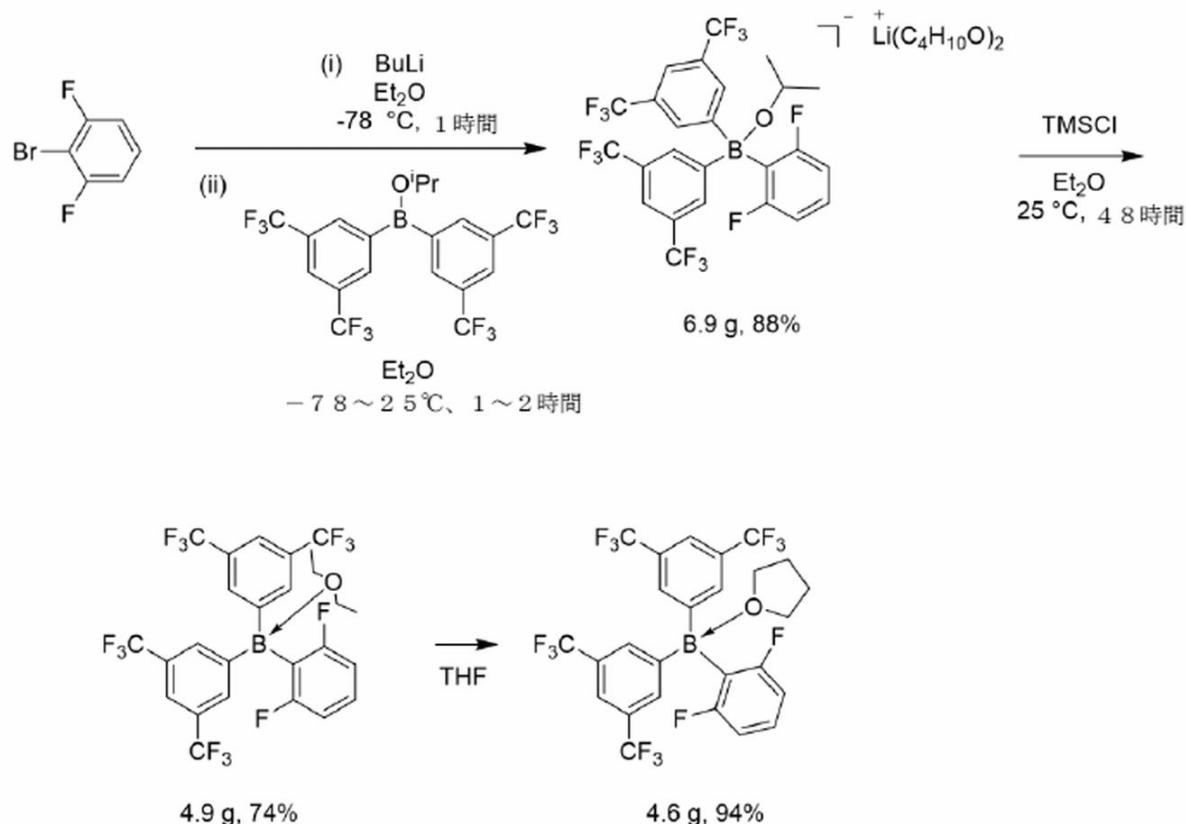
【0091】

第 1 の段階では、ジエチルエーテル (150 mL) 中 1-ブロモ-3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (2.77 g, 9.45 mmol) の冷 (-75, CO₂ (s) 浴) 溶液に、n-ブチルリチウム (3.5 mL, ヘキサン中 2.5 M, 8.7 mmol) を搅拌しながら緩徐に滴加する。反応混合物を -78 で 2 時間搅拌し、沈殿物の形成を観察する。エーテル (15 mL) 中 (3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル) (3,4,5-トリフルオロフェニル)イソプロポキシボラン (3.27 g, 7.89 mmol) を緩徐に添加する。反応混合物を 1 時間搅拌し、次いで透明になった溶液から冷浴を除去して、混合物を周囲温度まで温め、一晩放置する。次に、HCl 溶液 (5.0 mL、ジエチルエーテル中 2 M, 10 mmol) を周囲温度で添加し、反応混合物を一晩搅拌し、濾過し、揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる固体を ¹H NMR 分光法によって分析し、いくつかのイソプロポキシボラン出発材料を依然として含有することが見出され得る。固体をジエチルエーテル中に溶解させ、追加の HCl 溶液 (2.0 mL, 4.0 mmol) を添加する。次に、反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、油性固体を得る。残留物を高温ヘキサンで抽出し、濾過し、黄色の溶液を冷凍庫 (-35) 内に一晩置き、固体の形成を観察する。上清を排出させ、固体を減圧下で乾燥させる。ベージュ色の固体 (ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン) の収量：1.44 g (32%)。

【0092】

触媒 4 は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)ボランの THF 付加物であり、これを、以下の模式図 10 に従って調製する。

【化16】



模式図10

【0093】

具体的には、第1段階では、ジエチルエーテル(100mL)中1-ブロモ-2,6-ジフルオロベンゼン(1.46g、7.56mmol)の冷(-78、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(3.0mL、ヘキサン中2.5M、7.4mmol)を緩徐に滴加する。反応混合物を-78で1時間攪拌する。次いで、エーテル(10mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(3.69g、7.44mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を周囲温度まで温める間に、沈殿物が形成される。反応混合物が室温に達するまでには、沈殿物は溶解して、透明な溶液が得られ、これを数時間攪拌する。溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体を最小の沸騰エーテル中に溶解させ、溶液を冷凍庫内に置く。一晩冷却した後、形成された結晶から上清をデカントする。結晶を減圧下で乾燥させる。リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレートの結晶の収量: 6.9g (88%)。

【0094】

第2の段階では、リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレート(5.85g、10.6mmol)を、エーテル(150mL)中に溶解させる。次いで、クロロトリメチルシラン(3.0mL、24mmol)を周囲温度で添加する。15分以内に沈殿物が形成され始める。反応混合物を週末にわたって攪拌する。月曜日までには、揮発物が蒸発する(密閉されていない容器)。無色の固体をエーテルで抽出し、濾過する。揮発物を減圧下で除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)ボランのジエチルエーテル付加物を無色の固体(4.9グラム(74%))として得る。NMRスペクトルは、清潔な生成物を示すが、これは、モノエーテラート錯体に必要なエーテルの約86%しか有しない。生成物をエーテル中に溶

10

20

30

40

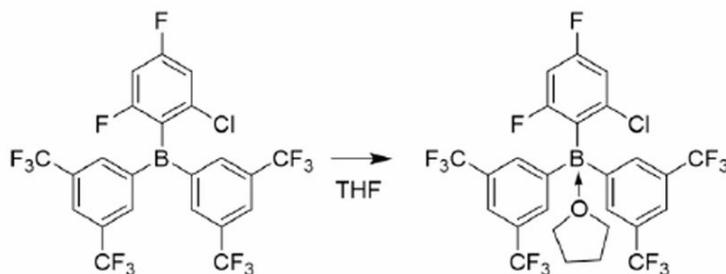
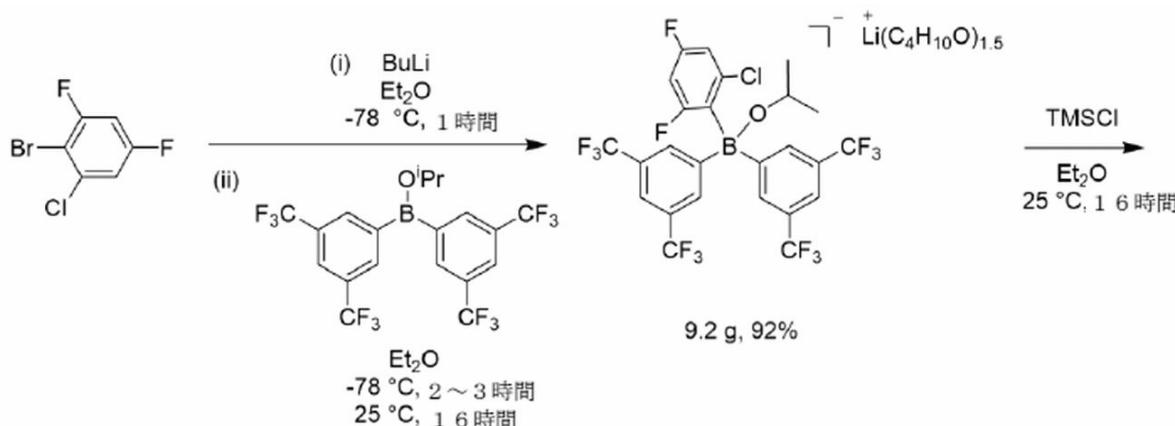
50

解させて、濁った溶液を得る。次いで、THF(6mL)を添加し、溶液は透明になる。揮発物を減圧下で除去して、ガラス状の固体を得る。固体をベンゼンで抽出し、濾過し、揮発物を減圧下で除去して、白色の固体を得る。ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,6-ジフルオロフェニル)ボランのTHF付加物の収量は、4.6g(94%)である。

【0095】

触媒5は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオロフェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図11に従って調製する。

【化17】



3.6 g, 99%
(材料の一部のみが転化される)

2. 2 g、定量的収量 (材料の一部分のみ
が転化される)

30

模式図11

【0096】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(150mL)中1-ブロモ-2-クロロ-4,6-ジフルオロベンゼン(3.03g、13.3mmol)の冷(-78°C、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.2mL、ヘキサン中2.5M、13mmol)を緩徐に滴加する。反応混合物を-78°Cで1時間攪拌する。次いで、エーテル(15mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.50g、13.1mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を数時間攪拌し、次いで周囲温度まで攪拌しながら一晩温める。揮発物を減圧下で除去して、固体を得る。固体をヘキサンで粉碎し、濾過する。固体をヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥させて、9.2g(92%)のリチウム(ジエチルエーテラート)1.5ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオロフェニル)イソプロポキシボレートの収量を得る。

【0097】

第2の段階では、クロロトリメチルシラン(1.1mL、0.94グラム、8.7mmol)を、ジエチルエーテル(100mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)1.5ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオ

40

50

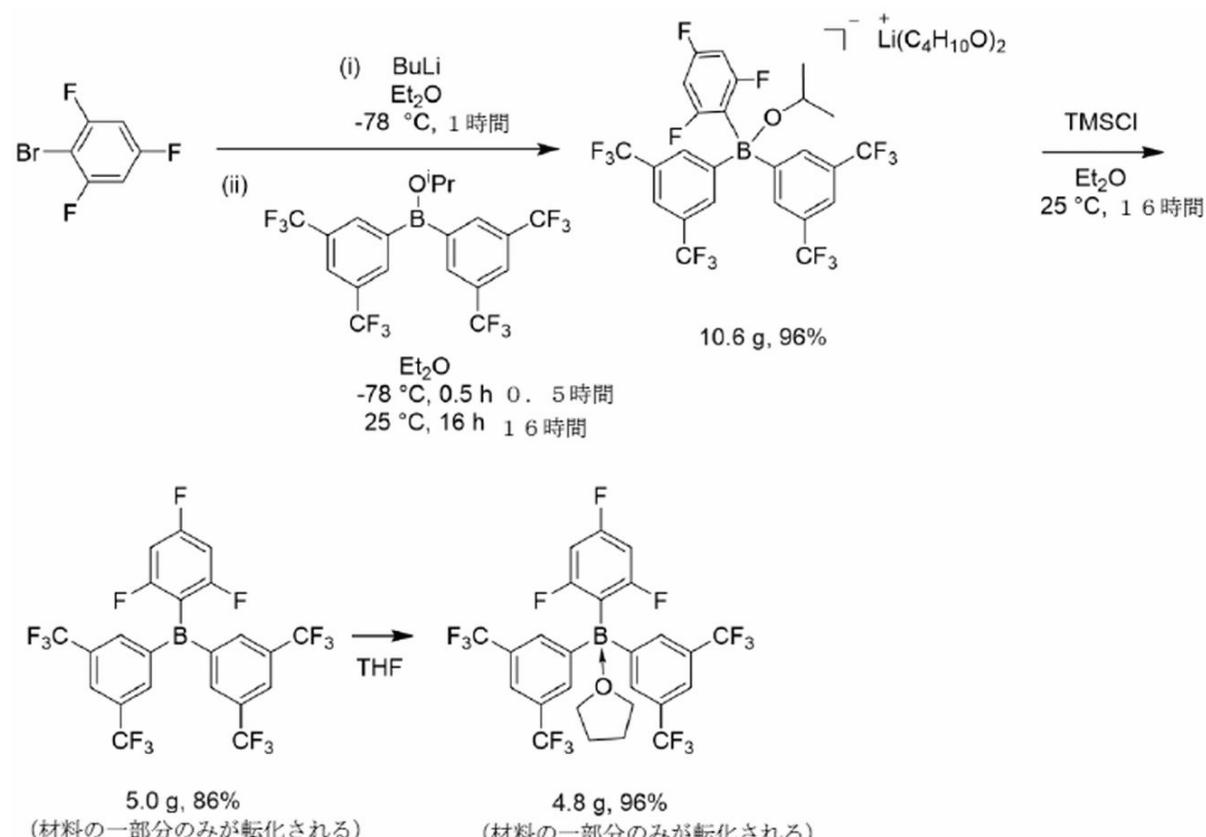
ロフェニル)イソプロポキシボレート(段階1で調製、4.73g、6.21mmol)の溶液に緩徐に滴加する。1時間以内に沈殿物が形成され始める。反応混合物を一晩攪拌する。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、ペースト状の固体含有残留物(4.0g)を得る。残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、無色の固体(3.60g(99.1%))を得る。固体は、約1.5gおよび2.0gの2つの部分に分けられる。次いで、THF(8mL)をエーテル中2.0gの部分の溶液に添加する。揮発物を減圧下で除去し、結果として得られる固体をエーテル(25mL)中に溶解させる。揮発物を再度減圧下で除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-クロロ-4,6-ジフルオロフェニル)ボランのTHF付加物を結晶性固体(2.2g、収量は定量的)として得る。

10

【0098】

触媒6は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図12に従って調製する。

【化18】



模式図12

【0099】

具体的には、第1の段階では、N₂パージしたグローブボックス内で、3.00グラム(14.2mmol)の1-ブロモ-2,4,6-トリフルオロベンゼンを、500mLのシュレンクフラスコ内の200mLのジエチルエーテルと組み合わせる。テフロンでコーティングされた攪拌棒を無色の溶液に追加し、グローブボックスから取り出す前にフラスコをゴム製セプタムで密閉する。ドラフト内で、フラスコを窒素ラインに接続し、ドライアイス/アセトン浴(-78)に20分間置いて、冷却する。ヘキサン中n-ブチルリチウムの2.5Mの溶液(5.8mL、14mmol)を、シリンジを介して冷溶液に添加する。反応混合物を-78で1時間攪拌する。25mLのジエチルエーテル中7.05g(14.2mmol)のビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボランをグローブボックス内で調製し、シリンジ内に吸い上げる。-78

30

40

50

の冷アリールリチウム溶液を含有するフラスコに、溶液を緩徐に注入する。次いで、反応混合物を室温まで攪拌しながら一晩緩徐に温める。翌朝、形成される少量の沈殿物から溶液を濾過する。揮発物を減圧下で除去して、淡黄色の固体を得る。固体をヘキサン(2 × 100 mL)で抽出し、結果として得られる混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、灰白色の固体を得る。固体をヘキサンで粉碎し、固体を濾別し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、白色の固体、リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)イソプロポキシボレート(収量: 10.6 g (96%))を得る。

第2の段階では、N₂バージしたグローブボックス内で、段階1からの8.00 g (10.2 mmol)のリチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)イソプロポキシボレートを、100 mLのジエチルエーテル中に溶解させて、無色の溶液を形成する。クロロトリメチルシラン(3.2 mL、2.7 g、25 mmol)を、室温の溶液に攪拌しながら添加する。混合物を室温で一晩攪拌し、大量の沈殿物が形成される。反応混合物のアリコートを取り出し、¹⁹F NMR分光法によって分析して、反応が完了したことを確認する。反応混合物をセライトで濾過して、LiClを除去し、揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼンに抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、白色の粉末を得る。多核NMR分光法は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボランの純粋な形態での形成を確認する。収量: 4.99 g (86%)。

第3の段階では、N₂バージしたグローブボックス内で、段階2からの4.45 g (7.82 mmol)のビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボランを、エーテル(20 mL)中に溶解させ、THF(2 mL)を添加する。揮発物を減圧下で除去して、生成物を白色の固体として得る。白色の固体は、多核NMR分光法によってビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボランのモノTHF付加物として特徴付けられる。収量: 4.81 g (96%)。

【0100】

触媒7は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図13に従って調製する。

10

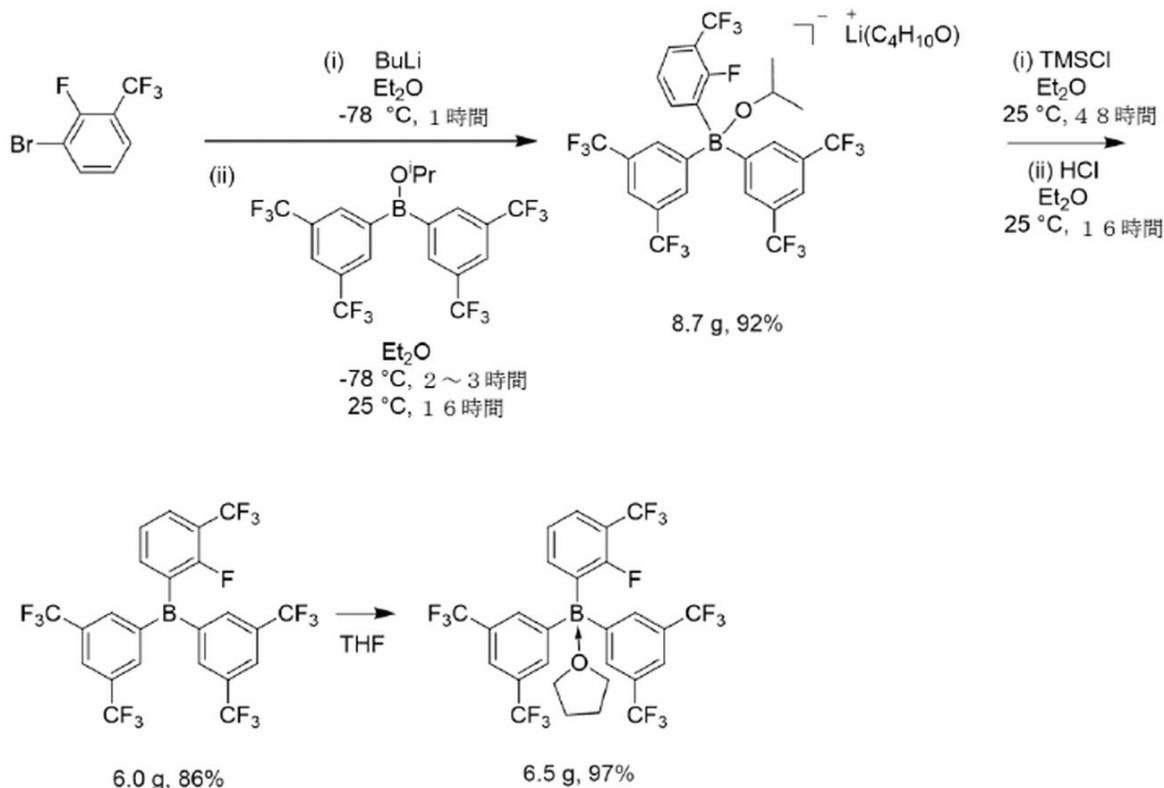
20

30

40

50

【化19】



模式図13

【0101】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200mL)中1-ブロモ-2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.11g、12.8mmol)の冷(-78°C、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.0mL、ヘキサン中2.5M、13mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78°Cで1時間攪拌する。次いで、エーテル(15mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.34g、12.8mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78°Cで数時間攪拌する。溶液を周囲温度まで攪拌しながら一晩温めて、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、白色の固体を得る。固体をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で緩徐に除去して、大きな結晶を得る。上清を排出させ、結晶を少量のヘキサン(5mL)で洗浄し、揮発物を減圧下で除去して、生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートを、大きな無色の結晶として、8.67g(92%)の収量で得る。

【0102】

第2の段階では、エーテル(100mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(段階1からのもの、8.67グラム、11.6mmol)の溶液に、クロロトリメチルシラン(2.0mL、1.7g、15.8mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、追加のクロロトリメチルシラン(1.0mL、7.9mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、HCl溶液(2.0mL、エーテル中2M、4.0mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。NMR分析は、反応が完了したことを示す。反応混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、濃黄色の油を得る。油をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で緩徐に除去して、遊離ボラン、

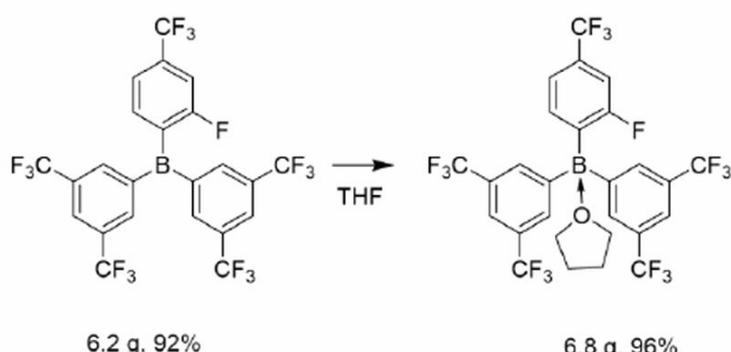
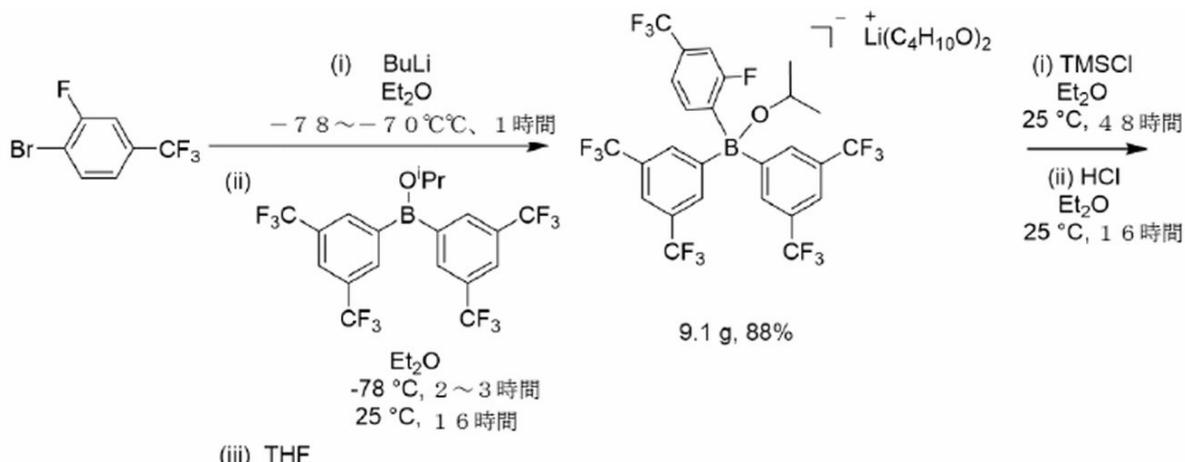
40
50

ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン(6.0 g, 86%)を得る。ボランをジエチルエーテル(10 mL)中に溶解させ、テトラヒドロフラン(10 mL)を添加し、揮発物を除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物を6.5 g(97%)の収量で得る。

【 0 1 0 3 】

触媒 8 は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図14に従って調製する。

【化 2 0】



模式圖 1-4

[0 1 0 4]

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(200mL)中1-ブロモ-2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン(3.08g、12.7mmol)の冷(-78°C、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.0mL、ヘキサン中2.54M、12.7mmol)を急速に添加する。反応混合物を-78°Cで1時間攪拌する。エーテル(15mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.29g、12.7mmol)を緩徐に添加して、無色の溶液を得る。反応混合物を数時間攪拌し、次いで周囲温度まで温める。温度が約-50°Cに達するまでには、溶液は淡黄色に変わる。溶液を一晩攪拌して、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、濁った淡黄色の油を得る。油をヘキサンで抽出し、濾過し、揮発物を除去して、濁った淡黄色の油を得る。リチウムビス(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートの収量は、9.13グラム(88%)である。THF(10mL)を添加して、油を溶解させ、リチウムビス(テ

トライドロフラネート)ボレートを形成させる。揮発物を減圧下で一晩除去して、ビス(テトライドロフラネート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(9.1g、88%)を得る。

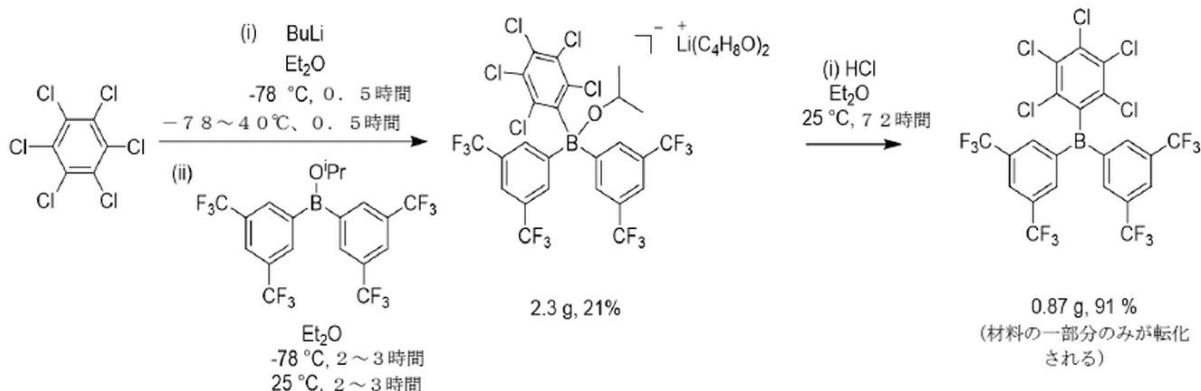
【0105】

第2の段階では、エーテル(100mL)中ビス(テトライドロフラネート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(9.1g、11mmol)の溶液に、クロロトリメチルシラン(2.0mL、1.7グラム、15.8mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、追加のクロロトリメチルシラン(1.0mL、7.9mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。アリコートのNMR分析は、不完全な反応を示し、HCl溶液(2.0mL、エーテル中2M、4.0mmol)を添加し、混合物を一晩攪拌する。揮発物を反応混合物から除去し、結果として得られる残留物をベンゼンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、淡黄色の固体を得る。黄色の固体をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、揮発物を減圧下で緩徐に除去して、大きな結晶性塊を得る。結晶をヘキサン(20mL)で65まで加熱する。混合物を冷却させる。黄色の上清を廃棄し、固体を減圧下で乾燥させて、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン(6.22g、92%)を得る。ボラン(6.22g)をジエチルエーテル(10mL)中に溶解させ、テトライドロフラン(10mL)を添加し、揮発物を除去して、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物を淡ベージュ色の結晶性生成物として得る。収量: 6.76g (96%)。

【0106】

触媒9は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル)ボランであり、これを、以下の模式図15に従って調製する。

【化21】



模式図15

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(150mL)中ヘキサクロロベンゼン(3.61g、12.7mmol)の冷(-78、CO₂(s)浴)溶液に、n-ブチルリチウム(5.0mL、2.5M、13mmol)を急速に滴加する。反応混合物を-78で30分間攪拌し、次いで-40まで温める。明るい黄色の溶液を得る。反応混合物を再度-78まで冷却し、ジエチルエーテル(15mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(6.29g、12.7mmol)の溶液を緩徐に添加する。反応混合物を-78で2~3時間攪拌し、次いで周囲温度まで温め、さらに2~3時間攪拌する。反応混合物を使い捨てのPTFEフリットを通して濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる黄色の残留物を熱

10

20

30

40

50

ヘキサンで抽出し、濾過して、黄色の溶液を得る。黄色の溶液を周囲温度まで冷却し、少量の橙色の油が沈殿する。油から溶液をデカントし、冷凍庫（-33）内に一晩置いて、さらに多くの橙色の油および淡黄色の結晶を得る。油および結晶から上清溶液をデカントし、油／固体混合物を減圧下で乾燥させる。結晶を乾燥した油から物理的に分離し、これは、所望の生成物、リチウムビス（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）イソプロポキシボレートとして特徴付けられる。収量：2.34g（21%）。

第2の段階では、HCl溶液（1.3mL、ジエチルエーテル中2.0M、2.6mmol）を、ジエチルエーテル（20mL）中リチウムビス（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）イソプロポキシボレート（1.3g、1.4mmol）に周囲温度で添加する。白色の沈殿物が、添加の完了時に直ちに形成される。週末にかけて、反応混合物を周囲温度で攪拌する。反応混合物から揮発物を減圧下で除去し、結果として得られる淡黄色の残留物をヘキサン（30mL）で洗浄し、混合物を使い捨てのPTFEフリットを通して濾過する。フリット上に残っている残留物をエーテルで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を除去して、ごく淡黄色の固体を得る。固体を温（45）ヘキサン（100mL）で抽出し、混合物を濾過して、黄色の溶液を得る。黄色の溶液を冷凍庫（-33）内で一晩冷却して、小さな無色のブロック状の結晶を得る。結晶から上清溶液をデカントし、結晶を減圧下で乾燥させて、0.79gのビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,3,4,5,6-ペンタクロロフェニル）ボランを得る。上清溶液を濃縮し、冷凍庫内で一晩冷却して、0.082グラムの追加の生成物を得る。総収量：0.87g（91%）。

10

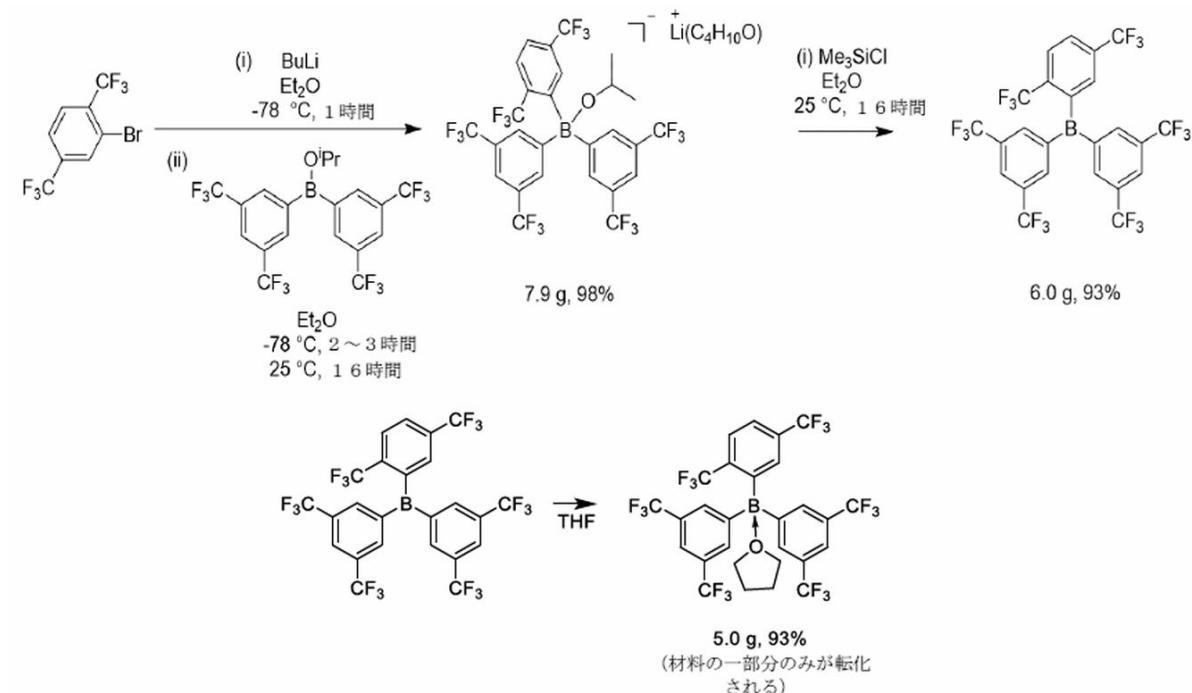
20

20

【0107】

触媒10は、ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図16に従って調製する。

【化22】



模式図16

【0108】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル（200mL）中1-ブロモ-2,

50

5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (3 . 0 0 g、 1 0 . 2 m m o l) の冷 (- 7 8 、 CO₂ (s) 浴) 溶液に、 n - プチルリチウム (4 . 0 m L、 ヘキサン中 2 . 5 M 、 1 0 m m o l) を緩徐に添加する。反応混合物を - 7 8 で 1 時間攪拌する。エーテル (1 8 m L) 中ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボラン (5 . 0 4 g、 1 0 . 2 m m o l) を反応混合物に緩徐に添加し、溶液を - 7 8 で数時間攪拌する。反応混合物を周囲温度まで攪拌しながら一晩温めて、わずかに黄色の透明な溶液を得る。反応混合物から揮発物を除去して、黄色の油を得る。油をベンゼンで抽出する。不溶性のものはない。ベンゼン溶液から揮発物を除去して、生成物、リチウム (デイチルエーテラート) ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレートを黄色の油として得る。收量 : 7 . 8 8 g (9 8 %)。

【 0 1 0 9 】

第 2 の段階では、リチウム (デイチルエーテラート) ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) イソプロポキシボレート (7 . 8 8 g、 9 . 9 7 m m o l) をエーテル (1 5 0 m L) 中に溶解させる。クロロトリメチルシラン (2 . 6 m L、 2 0 m m o l) を添加する。反応混合物を一晩攪拌して、無色の沈殿物を有する黄色の溶液を得る。揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサン (1 0 0 m l) で抽出する。混合物を濾過し、揮発物を減圧下で濃縮する。溶液を冷凍庫 (- 3 3) 内で一晵冷却する。沈殿物を濾別し、減圧下で乾燥させて、生成物、ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランを白色の粉末として得る。收量 : 6 . 0 2 g (9 3 %)。

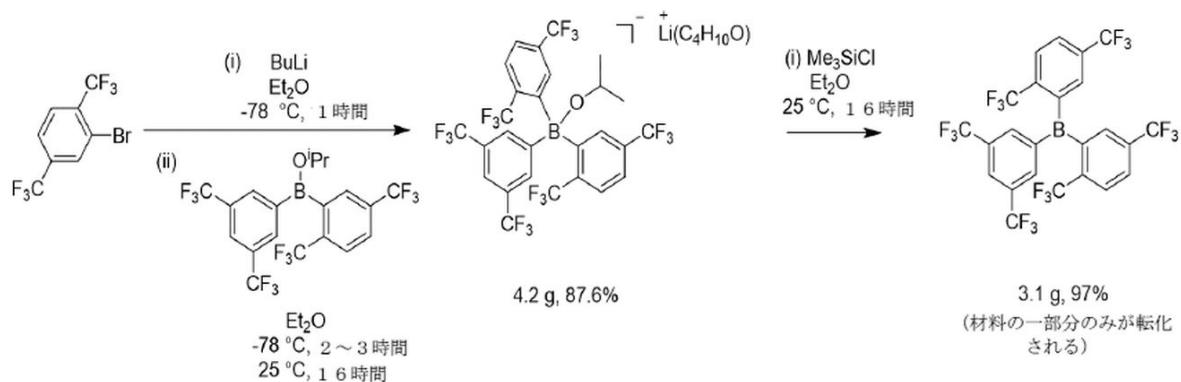
【 0 1 1 0 】

第 3 の段階では、ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボラン (4 . 8 3 g) をエーテル (5 0 m L) 中に溶解させ、 THF (6 m L) を添加する。溶液から揮発物を減圧下で緩徐に除去して、生成物、ビス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランの THF 付加物を白色の固体 (5 . 0 g、 9 3 %) として得る。THF 錯体を完全な真空に供することで、配位した THF 分子が簡単に除去される。

【 0 1 1 1 】

触媒 1 1 は、 (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ビス (2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ボランであり、これを、以下の模式図 1 7 に従って調製する。

【 化 2 3 】



模式図 1 7

【 0 1 1 2 】

具体的には、第 1 の段階では、ジエチルエーテル (1 5 0 m L) 中 1 - プロモ - 2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (1 . 8 0 g、 6 . 1 4 m m o l) の冷 (- 7 8 、 CO₂ (s) 浴) 溶液に、 n - プチルリチウム (2 . 4 m L、 ヘキサン中 2 . 5 M

10

20

30

40

50

、
6 . 1 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78で1時間攪拌する。エーテル(18mL)中(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(3.02g、6.09mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を-78で数時間攪拌する。溶液を周囲温度まで攪拌しながら一晩温めて、わずかに黄色の透明な溶液を得る。反応混合物から揮発物を除去して、黄色の油を得る。油をベンゼンで抽出する。濾別される不溶性のものはない。ベンゼン溶液から揮発物を除去して、生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートを黄色の油として得る。収量は、4.21g(87.6%)である。

10

【0113】

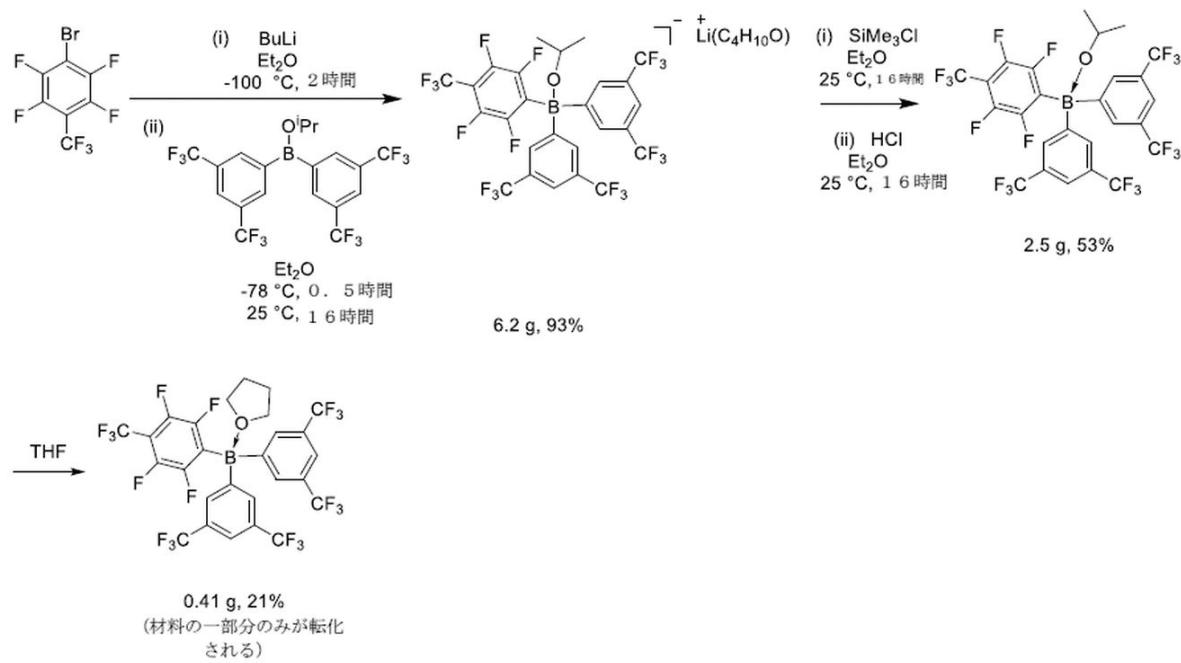
第2の段階では、クロロトリメチルシリラン(1.1mL、10mmol)を、ジエチルエーテル(150mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(3.92g、4.95mmol)の溶液に攪拌しながら添加する。15分以内に沈殿物が溶液中に観察される。反応混合物を一晩攪拌する。混合物を濾過し、揮発物を減圧下で除去して、無色の固体(3.26g)を得る。生成物をヘキサンで抽出し、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、生成物、(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ビス(2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボランを蒼白色の固体として得る。収量：3.11g(97%)。

20

【0114】

触媒12は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図18に従って調製する。

【化24】



30

模式図18

【0115】

具体的には、第1の段階では、ジエチルエーテル(100mL)中1-ブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン(2.26g、7.61mmol)の冷(-101 ~ -99、CO₂(s)、次いでN₂(1)、メタノール浴)溶液に、n-ブチルリチウム(3.0mL、2.5M、7.6mmol)を攪拌

50

しながら添加する。反応混合物を約 -100 度で 2 時間攪拌し、次いで -78 度まで温める。エーテル(10 mL)中ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボラン(3.78 g, 7.61 mmol)を緩徐に添加する。反応混合物を周囲温度まで攪拌しながら一晩温める。淡黄色(ほぼ透明)の溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、結晶のように見える固体を得る。固体をヘキサンで洗浄し、混合物を濾過し、固体を減圧下で乾燥させる。無色の固体生成物、リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレートの収量は、6.16 g(93%)である。

【0116】

10

第2の段階では、クロロトリメチルシラン(2.0 mL, 18 mmol)を、ジエチルエーテル(100 mL)中リチウム(ジエチルエーテラート)ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)イソプロポキシボレート(6.16 g, 7.10 mmol)に攪拌しながら添加する。反応混合物を一晩攪拌する。NMR分析は、反応が生じなかったことを示す。エーテル中塩化水素溶液(7.0 mL, 14 mmol)を添加し、反応混合物を一晩攪拌する。混合物を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去する。結果として得られる残留物をトルエン中に溶解させ、溶液を濾過し、濾液から揮発物を減圧下で除去して、4.50 gの粗生成物を得る。無色のペースト状の固体をヘキサン中に懸濁させ、混合物を濾過し、固体を減圧下で乾燥させて、生成物、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのイソプロパノール付加物を無色の粉末として得る。収量：2.45 g(53%)。

20

【0117】

第3の段階では、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのイソプロパノール付加物(1.81 g, 2.54 mmol)を、エーテル(40 mL)中に溶解させる。THF(10 mL)を溶液に添加する。溶液を緩徐に蒸発させて、大きな結晶を得る。上清を除去し、ごく淡黄色の結晶をヘキサンで洗浄し、結晶を減圧下で乾燥させる(1.08 g)。X線結晶学によって、結晶は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのイソプロパノール付加物であると分析する。上清およびヘキサン洗浄液を濃縮して、結晶の第2の収穫物(0.42 g)を得る。結晶の第2の収穫物を、第1の収穫物と同じ様式で洗浄し、乾燥させる。NMR分析は、配位したイソプロパノールおよびごくわずかなTHFの存在を示す。結晶の第2の収穫物にTHFを添加し、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が6.4:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(2回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が14:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(3回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が23:1であることを示す。固体をTHF中に溶解(4回目)させ、揮発物を減圧下で除去する。固体をTHF中に溶解(5回目)させ、揮発物を減圧下で除去して、生成物、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物を無色の粉末(0.41 g(収量21%))として得る。NMR分析は、THF/イソプロパノールのモル比が41:1であることを示し、これは、十分に純粋であると見なされる。

30

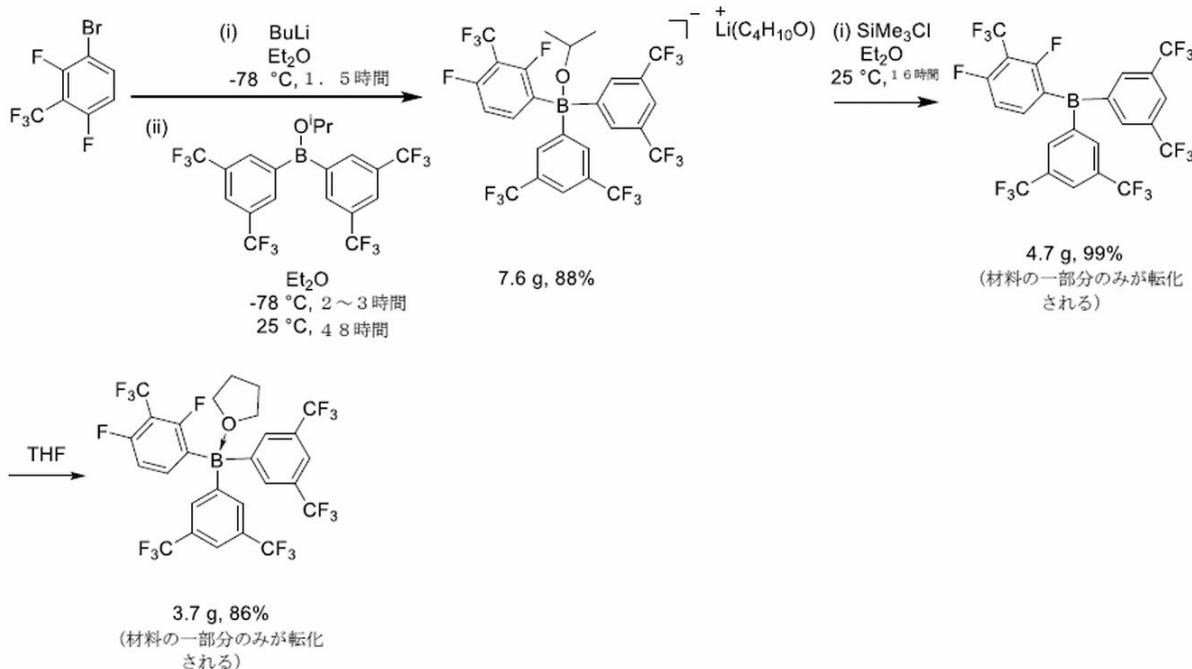
【0118】

40

触媒13は、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物であり、これを、以下の模式図19に従って調製する。

50

【化 2 5】



模式図 19

10

20

【0 1 1 9】

具体的には、第1段階では、ジエチルエーテル（200 mL）中1-ブロモ-2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼン（2.98 g、11.4 mmol）の冷（-78、CO₂（s）浴）溶液に、n-ブチルリチウム（4.5 mL、ヘキサン中2.5 M、11 mmol）を緩徐に添加する。反応混合物を-78で1.5時間攪拌する。ジエチルエーテル（15 mL）中ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）イソプロポキシボラン（5.66 g、11.4 mmol）を緩徐に添加する。反応混合物を-78で数時間攪拌する。週末にかけて、溶液を周囲温度まで攪拌しながら温めて、わずかに濁った黄色の溶液を得る。反応混合物を濾過し、揮発物を除去して、白色の固体を得る。固体をヘキサン中に懸濁させ、混合物を濾過し、フリット上の固体をヘキサンで洗浄する。フリット上に収集された白色の固体（5.97 g）および洗浄液から、揮発物を減圧下で除去する。洗浄液から揮発物を除去するにつれて、大きな結晶が形成される。NMR分析によれば、フリット上に収集された白色固体は、非常に純粋な所望の生成物、リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル）イソプロポキシボレートである一方で、洗浄液から得られた結晶は、ほぼ純粋な生成物である。洗浄液からの結晶をヘキサンで60まで加熱し（結晶の約半分が溶解する）、冷凍庫内に一晩置く。上清を排出させ、固体を減圧下で乾燥させて、第2の収穫物（1.66 g）を得る。無色の生成物、リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル）イソプロポキシボレートの総収量は、7.63 g（88%）である。

30

【0 1 2 0】

第2の段階では、クロロトリメチルシラン（2.0 mL、16 mmol）を、エーテル（150 mL）中リチウム（ジエチルエーテラート）ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル）イソプロポキシボレート（5.80 g、7.65 mmol）の溶液に攪拌しながら添加する。反応混合物を一晩攪拌する。揮発物を減圧下で除去する。残留物をベンゼン/エーテルの混合物（1:1）で抽出する。スラリーを濾過し、揮発物を減圧下で除去して、生成物、ビス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）（2,4-ジフルオロ-3-

40

50

トリフルオロメチル)フェニル)ボランを、無色の粉末として得る。収量：4.67g(99%)。

【0121】

第3の段階では、ビス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)(2,4-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニル)ボラン(3.84g、6.21mmol)を、エーテル(50mL)中に溶解させ、THF(8mL)を添加する。溶液から揮発物を減圧下で除去する。残留物をヘキサンで粉碎し、混合物を濾過し、フリット上の固体から揮発物を減圧下で除去して、生成物を白色の固体(3.034g)として得る。ヘキサン洗浄液から追加の生成物(0.65g)を得る。合計：3.68g(86%)。

【0122】

触媒Aは、FABと称されるトリス(ペントフルオロフェニル)ボランであり、(Boulder Scientificから入手可能)から入手可能である。

【0123】

触媒Bは、BF₃とも称される三フッ化ホウ素ジエチルエーテルである(Sigma-Aldrichから入手可能)。

【0124】

触媒Cは、KOHとも称される含水量10%で得られる水酸化カリウムである(Sigma-Aldrichから入手可能)。

【0125】

触媒Dは、トリス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボランのTHF付加物である。

【0126】

アルコールの調製

アルコールの調製には、以下の材料が主に使用される。

スターー1、2,6,8-トリメチル-4-ノナノールであるスターー化合物(Sigma-Aldrich Corporationから入手可能)。

溶媒、ヒドロキシル官能基を有しないグリコールジエーテル(The Dow Chemical CompanyからPROGLYDE(商標)DMMとして入手可能)。

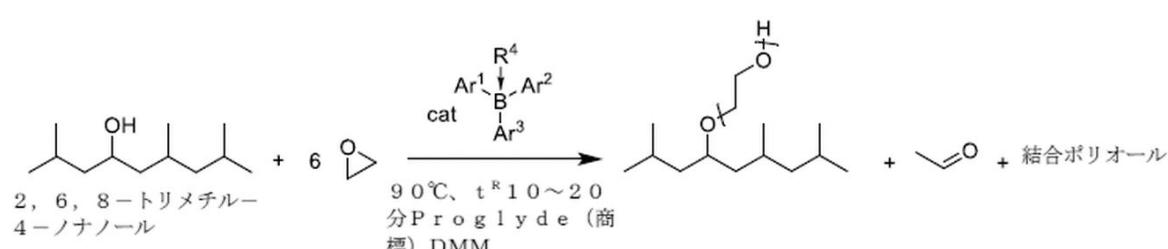
添加剤、リン酸を含む酸性化剤。

ケイ酸マグネシウム、塩(Sigma-Aldrich Corporationから入手可能)。

【0127】

具体的には、以下の反応は、上記に考察される触媒1~13を使用し、例示的な模式図20に以下に示される様式で、表1に提供される条件を考慮して、連続流反応器内で実行され得る。

【化26】



10

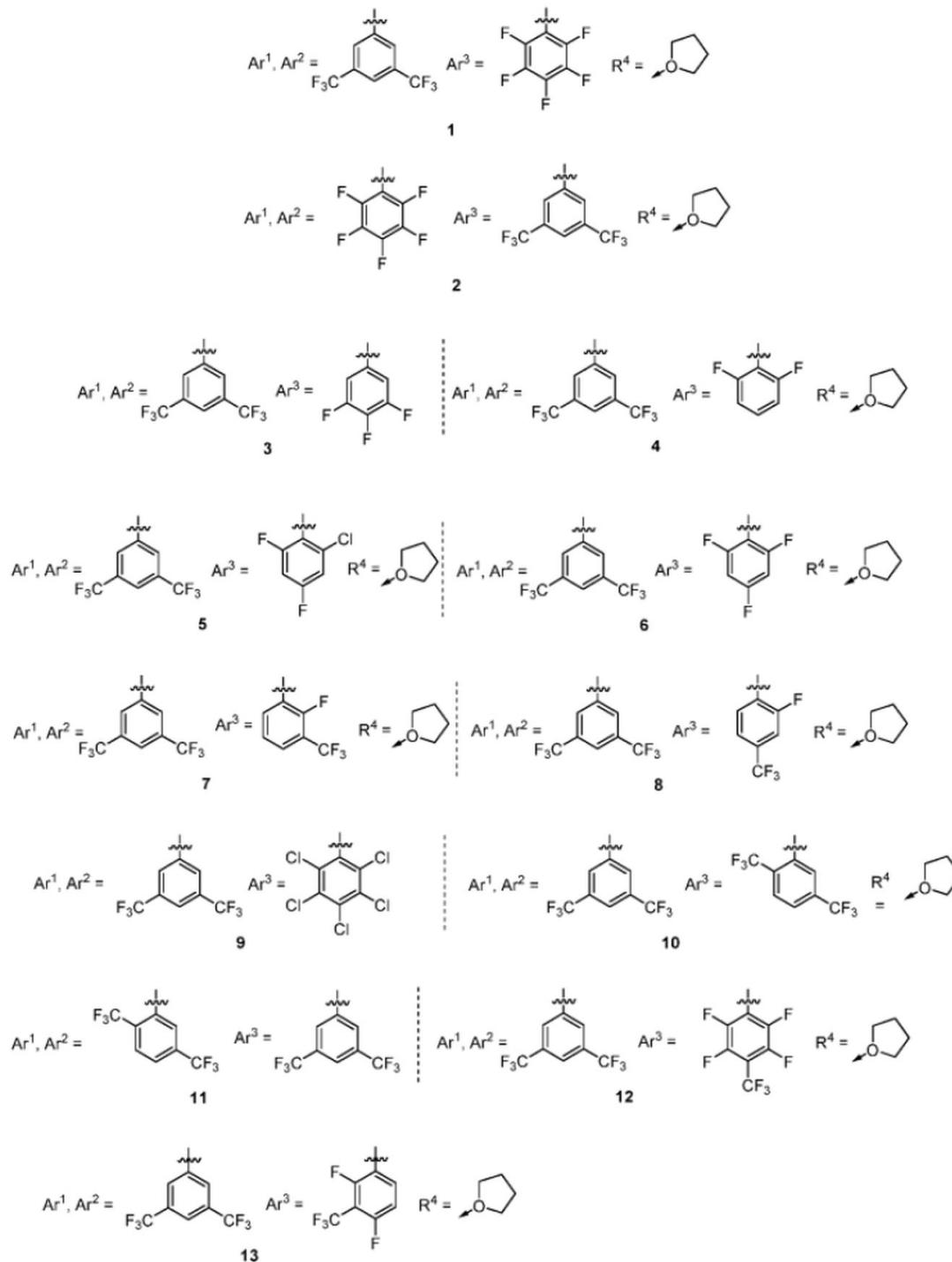
20

30

40

50

【化 2 7】



模式図 2 0

40

【0 1 2 8】

実施例 1 ~ 20 ならびに比較例 B および C のアルコールを、以下の表 1 に概説する条件に従って、開始剤としてスター 1、モノマーとしてエチレンオキシド (EO)、および溶媒を使用して調製し得る。表 1 を参照して、EO 結合エンタルピーおよびアルデヒドに対する活性化障壁を、以下で考察する計算法に従って決定する。

50

【表3】

表1

	触媒	触媒濃度 (ppm)	時間 (分)	温度 (°C)	EO結合 エンタルピー (kcal/mol)	アルデヒドに対する活性化障壁 (kcal/mol)
比較例 A	-	-	10	90	該当せず	該当せず
比較例 B	A	1000	10	90	-12.2	3.2
比較例 C			20			
実施例 1	1	1000	10	90	-12.6	5.0
実施例 2			20			
実施例 3	2	1000	10	90	-12.9	3.8
実施例 4			20			
実施例 5	3	1000	10	90	-11.3	7.3
実施例 6			20			
実施例 7	4	1000	10	90	-11.4	6.7
実施例 8			20			
実施例 9	5	1000	10	90	-10.1	6.1
実施例 10			20			
実施例 11	6	1000	10	90	-10.9	6.0
実施例 12			20			
実施例 13	7	1000	10	90	-12.7	6.3
実施例 14			20			
実施例 15	8	1000	10	90	-14.6	6.4
実施例 16			20			
実施例 17	10	1000	10	90	-9.5	9.0
実施例 18			20			
実施例 19	13	1000	10	90	-12.5	5.7
実施例 20			20			

【0129】

比較例 A は、触媒なしで実行され得る陰性対照である。この例は、開始剤とエチレンオキシドとを、管状反応器内で、90 °C で 10 分間混合することによって実行され得る。

【0130】

実施例 1 ~ 20 ならびに比較例 B および C のアルコール試料は、Vapourtec Inc. から入手可能なマイクロ反応器である連続流反応器内で調製し得る。それらの例については、純粋な EO モノマーを、50 psig で圧力シリンダーを介してポンプに供給する。溶媒を入れた溶媒貯槽を、別のポンプに接続し得る。2 mL の注入ループを利用して、特定の触媒と開始剤との溶液（ジプロピレングリコールジメチルエーテル中 60 重量% の P390 として）を系に導入し得る。流量を制御することによって、触媒およびスターターを規定の流量で流系に導入する。EO モノマーおよび開始剤 - 触媒 - 溶媒の溶液を、混合ユニットで組み合わせ、2 mL のステンレス鋼コイル状反応器に供給する。250 psig に設定した背圧調節器を使用して、系の圧力を制御し、EO が液相に留まるように補助する。連続圧力反応器に、0.1 mL / 分の開始剤 - 触媒 - 溶媒の混合物を充填し得る。エチレンオキシドを、0.1 mL / 分の一定の供給速度で反応器に供給し得る。

10

20

30

40

50

開始剤 - 触媒 - 溶媒の混合物が試料ループに導入された後、最初の 5 . 1 3 mL の生成物混合物を、3重量%の水酸化カリウム水溶液からなる洗浄機に方向転換させ得る。次に、3 . 0 4 mL の生成物混合物を収集し、MALDI分光分析によって分析し得る。

【0131】

表1の温度は、反応器内の温度である。時間は滞留時間であり、これは以下のように定義される。

【数1】

$$\text{滞留時間} = \frac{\text{反応器体積}}{(\text{ポンプAの流量} + \text{ポンプBの流量})}$$
10

ポンプAおよびBの流量が0 . 1 mL / 分である場合、

【数2】

$$\text{滞留時間} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.1 + 0.1) \text{ mL / 分}} = 10 \text{ 分}$$
20

ポンプAおよびBの流量が0 . 0 5 mL / 分である場合、

【数3】

$$\text{滞留時間} = \frac{2 \text{ mL}}{(0.05 + 0.05) \text{ mL / 分}} = 20 \text{ 分}$$
30

【0132】

重合反応で達成される数平均分子量 (M_n) は、形成される揮発性副産物(例えば、アセトアルデヒド)の量に依存し得る。例えば、揮発性副産物のレベルがより高いと、 M_n は理論的 M_n よりも大幅に低くなり得る。逆に、揮発性副産物のレベルが低いと、理論的 M_n に近い M_n の達成が支援され得る。理論的 M_n に近い M_n を達成することが望ましくあり得る。

【0133】

PDIは、重量平均分子量 (M_w) 対数平均分子量 (M_n) の比として定義される。PDIは、アセタール結合の程度の尺度を表すことがあるが、これは、この反応により分子量が実質的に2倍になる可能性があるためである。したがって、同様の M_n 値でPDIを比較することで、異性化およびアセタール化と比較した、アルコキシ化(意図された反応)に対する触媒の選択性の尺度を提供することができる。より高い化学選択性には、より低いPDIが好ましい可能性がある。

【0134】

EO結合エンタルピーを、遊離触媒 (R^4 が存在しない場合) および EO からなる静止状態に対して計算する。より高い活性には、有利な結合(より大きな負の値、例えば、-9 . 0 kcal / mol 超、-10 . 0 kcal / mol 超など) が好ましい。表1を参照すると、触媒1および2の計算は、有利な活性が実現されるような有利なEO結合工

40

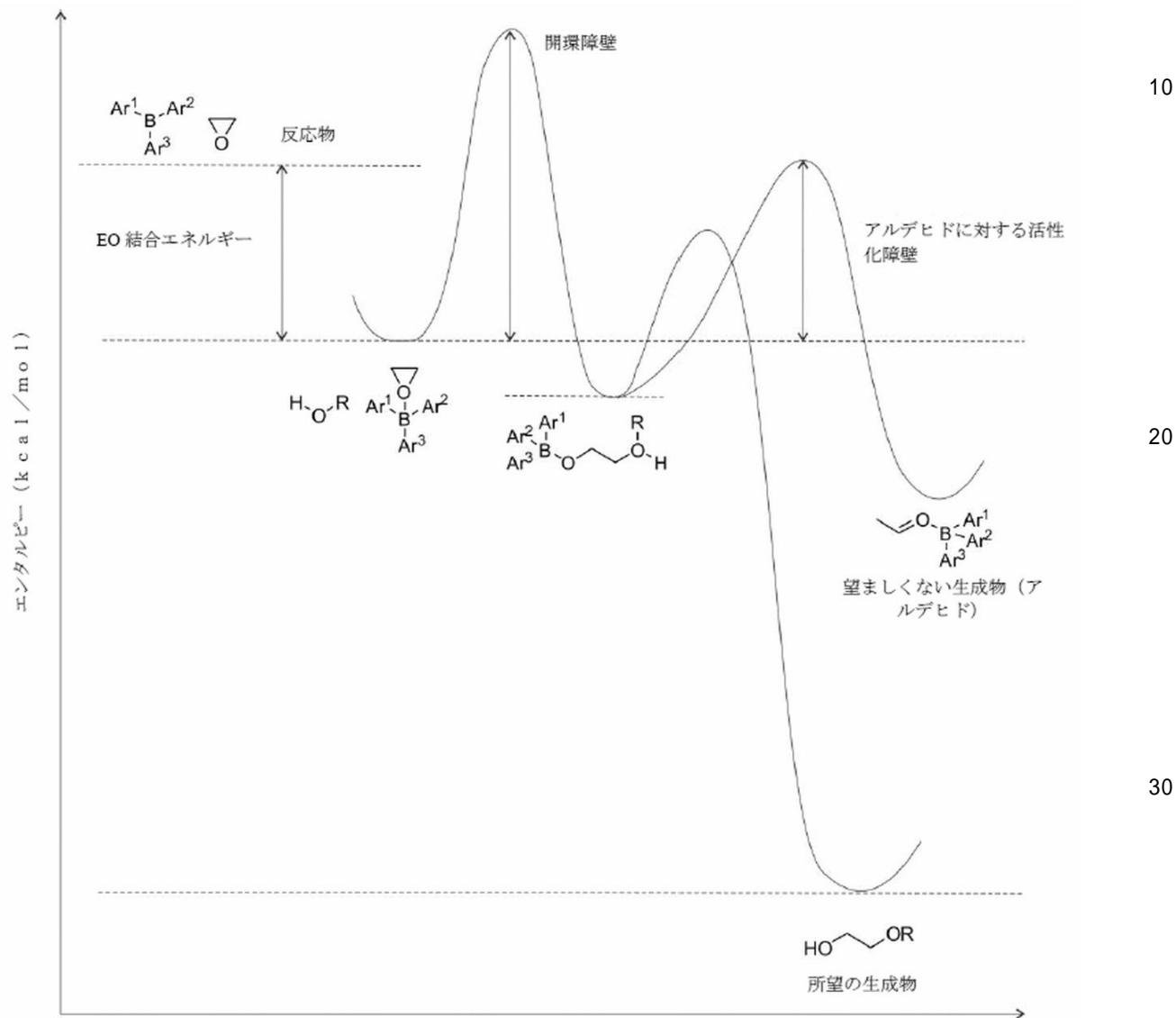
50

ンタルピーを提供することが理解される。活性の別の尺度は、以下に示される開環障壁である。より高い活性には、より低い開環障壁が好ましい。

【0135】

以下に示されるように、アルデヒドに対する活性化障壁が、形成されるアルデヒドおよびアセタールの量を決定する。より低いレベルのアルデヒドおよびその後のアセタール形成には、より高い活性化障壁が好ましい。

【表4】



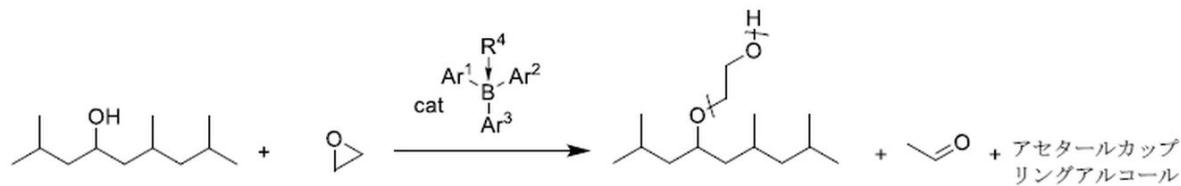
【0136】

実施例1～20ならびに比較例BおよびCを参照すると、（所望のEO含有量ポリエーテルポリオールに対する活性化障壁と比較した）望ましくない生成物に対する活性化障壁は、触媒Aと比較して、触媒1～8、10、および13に対して有意により高い可能性があることが見出される。したがって、触媒Aと比較して、触媒1～8、10、および13の構造により、所望の生成物の増加した収率が可能になることが予想外に見出される。

【0137】

加えて、実施例21および22ならびに比較例D～Gを、模式図21に従い、以下に指定される触媒を使用し、スターターアルキルおよびEOを使用して、セミバッチプロセスで実行する。

【化28】



【0138】

表2を参照すると、Theo Mnは、次のように定義される理論的数平均分子量を指す。

【数4】

$$Mn = \frac{\text{開始剤の質量} + \text{モノマー(複数可)の質量}}{\text{開始剤のモル}}$$

【0139】

表2を参照すると、GPC Mnは、GPCで測定した数平均分子量を指し、ジオキサンは、生成物中の1,4-ジオキサンの量を指し、未反応SMは、GPCクロマトグラムのスター-1に対応するピーク面積の割合を指し、二量体は、GPC Mnの2倍である分子量に対応するピーク面積の割合を指す。GPC Mn、未反応SM、ジオキサン、および二量体は、以下で考察する分析方法に従って決定される。

【表5】

表2

	Init	Mon	触媒	温度 (°C)	Theo Mn	GPC Mn	未反 応 SM	ジオキ サン (ppm)	二量体
比較例D	スター-1	EO	B	50	450	562	5.9	16796	-
比較例E	スター-1	EO	C	120	362	1034	16.6	307	-
比較例F	スター-1	EO	A	50	443	431	5.2	2629	14
比較例G	スター-1	EO	D	50	486	415	4.72	687	8
実施例21	スター-1	EO	6	50	444	400	4.52	553	3
実施例22	スター-1	EO	8	50	447	426	3.84	657	3

【0140】

セミバッチプロセスには、空気圧駆動インペラ、熱電対、冷却水コイル、窒素ラインに接続している浸漬管（外径1/4”インチ）、四方向Swagelok接続具を使用するモノマー供給ラインおよび通気孔、ならびにアルミニウム製の加熱ブロックを使用する。スター-1は、蒸留により水が100 ppm未満となるまで乾燥させ、窒素下で貯蔵して、比較例FおよびG、ならびに実施例21および22に使用した。

【0141】

比較例Dでは、2Lの圧力反応器に101.36gのスター-1を入れた。反応器

10

20

30

40

50

を密閉し、圧力をチェックし、窒素でバージした後、ヘッドスペースポートを開き、シリンジを使用して0.65gの触媒Bを添加した。システムを密閉し、143.6gのEOを1g/分の添加速度で添加するために50まで加熱した。50で1時間保持した後、混合物を30に冷却し、収集した(242.4g、98.95%)。透明な溶液を10.0gのケイ酸マグネシウムおよび2.06gの水と混合し、真空濾過して、218.81gの透明な濾液を生成した。

【0142】

比較例Eでは、250mLの丸底フラスコに、136.32gのスターー1、1.30gの触媒C、および0.5mLの水を入れた。溶液を8トルの真空下で最高111のポット温度まで加熱し、最高96のヘッド温度で17.23gの留出物を収集した。塩基含有量を1.04重量%と測定した(触媒Cとして)。2Lの圧力反応器にこの溶液89.88gを入れ、反応器を密閉し、圧力をチェックし、窒素でバージした後、128.6gのEOを2g/分の添加速度で添加するために120まで加熱した。反応生成物を一定の圧力になるまで120で1時間保持した後、80に冷却して213.45gを取り出した。温かい液体生成物を10.0gのケイ酸マグネシウムおよび2.0gの水と混合し、真空濾過して、冷却すると固化した186.84gの明褐色の生成物を得て、これを冷却して固化させた。

【0143】

比較例Fでは、スターー1(51.35g)を、正の窒素圧下でシリンジを介して乾燥反応器に移し、反応器を攪拌しながら50まで加熱した。触媒A(72.6mg)を1mLの乾燥THFに溶解させ、シリンジを介して反応器に移した。3サイクルのパッド/デパッドを使用して、触媒添加後の反応器内の不活性環境を確保した。エチレンオキシド(72.751g)を0.75g/分で反応器の表面下に供給した。酸化物の供給が完了したら、反応器を塞ぎ、10分間に0.3psi未満の定圧変化が観察されるまで消化させた。その後、反応器を通気し、生成物を収集した(111.09g、89.5%)。

【0144】

比較例Gでは、スターー1(52.2g)を、正の窒素圧下でシリンジを介して乾燥反応器に移し、反応器を攪拌しながら50まで加熱した。触媒2(71.8mg)を1mLの乾燥THFに溶解させ、シリンジを介して反応器に移した。3サイクルのパッド/デパッドを使用して、触媒添加後の反応器内の不活性環境を確保した。エチレンオキシド(74.4g)を0.75g/分で反応器の表面下に供給した。酸化物の供給が完了したら、反応器を塞ぎ、10分間に0.3psi未満の定圧変化が観察されるまで消化させた。その後、反応器を通気し、生成物を収集した(107.7g、84.0%)。

【0145】

実施例21では、スターー1(51.6g)を、正の窒素圧下でシリンジを介して乾燥反応器に移し、反応器を攪拌しながら50まで加熱した。触媒6(72.5mg)を1mLの乾燥THFに溶解させ、シリンジを介して反応器に移した。3サイクルのパッド/デパッドを使用して、触媒添加後の反応器内の不活性環境を確保した。エチレンオキシド(73.0g)を0.75g/分で反応器の表面下に供給した。酸化物の供給が完了したら、反応器を塞ぎ、10分間に0.3psi未満の定圧変化が観察されるまで消化させた。その後、反応器を通気し、生成物を収集した(108.4g、87.1%)。

【0146】

実施例22では、スターー1(51.9g)を、正の窒素圧下でシリンジを介して乾燥反応器に移し、反応器を攪拌しながら50まで加熱した。触媒8(71.8mg)を1mLの乾燥THFに溶解させ、シリンジを介して反応器に移した。3サイクルのパッド/デパッドを使用して、触媒添加後の反応器内の不活性環境を確保した。エチレンオキシド(73.4g)を0.75g/分で反応器の表面下に供給した。酸化物の供給が完了したら、反応器を塞ぎ、10分間に0.3psi未満の定圧変化が観察されるまで消化させた。その後、反応器を通気し、生成物を収集した(117.1g、93.4%)。

【0147】

10

20

30

40

50

表2を参照すると、触媒6および8を使用する場合、触媒Cを使用する場合と比較して、残留出発物質が少ないことがわかる。その結果、GPCで測定した実際の数平均分子量は、比較例Eと比較して、実施例21および22の理論数平均分子量に大幅に近づく。触媒6および8を用いて形成された生成物のジオキサン含有量は、触媒AおよびBを用いて形成された生成物のジオキサン含有量と比較して、大幅に減少する。実施例21および22の二量体ピークの面積は、比較例FおよびGで観察された二量体ピークの面積よりも顕著に小さい。

【0148】

ポリエーテルアルコールの調製のためのプロセスは、参考により組み込まれる国際公開第WO 2016 / 064698号と類似した連続二重触媒プロセスを使用する連続または半バッチプロセスで実行することができる。10

【0149】

実施例に関して使用される分析方法を以下に記載する。

【0150】

セミバッチ生成物のM_nの決定：ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析を、数平均分子量(M_n)の決定に使用し、これを、直列に接続した4つのPLgel有機GPCカラム(3 μm、Agilent Inc.)および溶離液としてテトラヒドロフランを使用して、1.0 mL/分の流量で実行する。カラム温度は、40 °である。VORANOL(商標)CP6001、VORANOL(商標)210、230-660、および230-056Nを、標準として使用する。20

【0151】

GC-FID-MSDによる残留出発物質およびジオキサン含有量の決定：ポリオール試料をジクロロベンゼンで重量により1:4に希釈して、試料を調製した。同時の炎イオン化検出および質量選択検出(GC-FID-MSD)を用いたガスクロマトグラフィー法を開発した。この方法は、標準FIDを備えた7890A Agilent GCおよびTriple-Axis Detector(350 °対応)を備えたAgilent 5975C不活性MSDで用いられるAgilent HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)を使用する。カラム流出液をFIDとMSDとに分割した。MSDを通る真空流量は、流量が0.75 mL/分となるように流量制限ライン(0.45 m × 0.1 mm × 0 μm)を介して制御する。残りの流出液は、1.75 mL/分で無制限にFIDに送られる。定量値はFIDクロマトグラムに基づき、ピークの特定を成分のMSスペクトルから導き、これはNIST MSDライブラリーと一致した。30

【0152】

アルデヒドに対する結合エンタルピーおよび活性化障壁の決定のための計算方法論：B3LYP/6-31+g**レベルで密度汎関数理論(DFT)を使用して、基底状態および遷移状態の全ての種の構造を最適化する(例えば、Becke, A. D., J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648、Lee, C. et al., Phys. Rev. B 1988, 37, 785、およびMiehlich, B. et al. Chem. Phys. Lett. 1989, 157, 200、Ditchfield, R. et al., J. Chem. Phys. 1971, 54, 724、Hehre, W. J. et al., J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257、およびGordon, M. S. Chem. Phys. Lett. 1980, 76, 163を参照されたい)。ジエチルエーテル(=4.2)を選択される媒質として使用した分極連続体モデル(CPCM)などの導体を使用することによって、誘電体媒質の効果を含めた。GrimmaeのD3バージョンをBecke-Johnson減衰とともに使用することによって、分散相互作用を含めた。基底状態の幾何学に対して振動解析を実行し、虚振動数の欠如を使用して、ポテンシャルエネルギー面(PES)の極小値を確認した。遷移状態の幾何学に対する同じ分析は、1つの虚振動数を示した。後者の場合、GaussViewプログラムを使用して、振動モードを虚振動数で視覚化して、原子が所望の反応座標に沿って移動することを確保した。基底状態および遷移状態の両方の幾何学について、振動分析を使用し4050

て、ゼロ点エネルギーを電子エネルギーに増大させることによって、298Kでのエンタルピー(H_{298})を計算した。G09のプログラム組を使用して、全ての計算を実行した。エチレンオキシド(EO)との計算した結合エンタルピー(BH)、および開環配座のアルデヒドを形成する水素化物シフト(H_3^{\ddagger})を、表1に列挙する。ボラン触媒の高い活性には、強い結合エンタルピー(大きな-v_e数)が必要であることが仮定される。加えて、高い化学選択性につながるアセタール形成を避けるために、高い H_3^{\ddagger} が望ましい。

【0153】

自由(または利用可能)体積の計算決定:上記の方法を使用して、遊離触媒(触媒が任意選択のR⁴ルイス塩基に結合していない場合)または配位錯体(触媒が任意選択のR⁴ルイス塩基に結合している場合)の最適化された幾何学を得た後、半径3.0の球をB原子の周囲に置く(この球の体積を、V1として示す)。その後、球を他の原子上に置き、これらの球の半径を、それぞれの原子のファンデルワールス半径になるように選択する。他の原子上の球によって遮蔽されるBを中心とする球の体積を、モンテカルロ積分技術を使用して計算する。遮蔽された体積を、V2として表す。自由体積(FV)を、以下の等式を使用して計算する。

$$FV = 1 - (V2 / V1)$$

FV記述子は、0~1で変動する。この技術は、Pipeline Pilotツールキットを使用して実装する。この手順は、結合解離傾向を理解するために文献で使用されている。

本発明は以下の態様を包含する。

〔1〕

アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤の製造方法であって、重合触媒の存在下で、低分子量開始剤をエチレンオキシドと反応させることであって、前記低分子量開始剤が、少なくとも1の公称ヒドロキシル官能価を有し、前記重合触媒が一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有するルイス酸触媒であり、式中、Mが、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、またはエルビウムであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 が各々独立しており、 R^1 が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基を含み、 R^2 が、第2のフルオロアルキル置換フェニル基または第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、 R^3 が、第3のフルオロアルキル置換フェニル基または第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基を含み、任意選択の R^4 が、官能基または官能性ポリマー基を含み、 R^1 が、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つとは異なる、反応させることと、

前記ルイス酸触媒の存在下で、前記低分子量開始剤の数平均分子量よりも大きい数平均分子量を有するアルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤を形成することと、を含む、方法。

〔2〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^2 が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

〔3〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^2 が、第1のフルオロアルキル置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第3のフルオロアルキル置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

〔4〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^2 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロアルキル置換フェニル

10

20

30

40

50

基および前記第2のフルオロアルキル置換フェニル基とは異なる前記第3のフルオロアルキル置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

〔5〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^2 が、前記第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基であり、 R^3 が、前記第1のフルオロ/クロロ置換フェニル基と同じである前記第2のフルオロ/クロロ置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

〔6〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つが、フルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、ジフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、トリフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基、またはテトラフルオロ/クロロ-フルオロアルキル置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

10

〔7〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₀または1を有し、式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 のうちの少なくとも1つが、3,4-または3,5-ビス(フルオロアルキル)置換フェニル基である、〔1〕に記載の方法。

〔8〕

前記ルイス酸触媒が、一般式M(R^1)₁(R^2)₁(R^3)₁(R^4)₁を有する、〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の方法。

20

〔9〕

R^4 が、3～10個の炭素原子を有する環状エーテルである、〔8〕に記載の方法。

〔10〕

R^4 が、3～10個の炭素原子を有するケトンである、〔8〕に記載の方法。

〔11〕

前記アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤が、エチレンオキシドでキャップされたアルコールの実際の収率および前記エチレンオキシドでキャップされたアルコールの理論的収率に基づいて、少なくとも60%の収率を有する、〔1〕～〔10〕に記載の方法。

30

〔12〕

前記低分子量開始剤が、3,000g/mol未満の数平均分子量を有する第2級アルコールであり、前記アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤が、第2級アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤である、〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の方法。

〔13〕

〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の方法を使用して調製されたアルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤。

〔14〕

〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の方法を使用して調製された前記アルコールエトキシレート界面活性剤または潤滑剤を含む、組成物。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 10N	30/02 (2006.01)	F I	C 10N	30:02
C 10N	30/18 (2006.01)		C 10N	30:18

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/559,793

(32)優先日 平成29年9月18日(2017.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/559,803

(32)優先日 平成29年9月18日(2017.9.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(31)優先権主張番号 62/635,649

(32)優先日 平成30年2月27日(2018.2.27)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230

(72)発明者 ヒース、ウィリアム エイチ .

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230

(72)発明者 フック、ブルース ディー .

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230

(72)発明者 ユー、ウォンリン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レーク ジャクソン , エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 230

(72)発明者 ムコーパデヤイ、スクリット

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド , ビルディング 1776

(72)発明者 スピニ 、ヒーサー エイ .

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド , ビルディング 1776

(72)発明者 ウィルソン、デイビット アール .

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド , ビルディング 1776

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01340780 (EP, A1)

米国特許出願公開第2013/0231508 (US, A1)

特表2014-506238 (JP, A)

特開2014-129519 (JP, A)

特表2017-531719 (JP, A)

米国特許出願公開第2017/0240702 (US, A1)

特開2002-187951 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 08 G、C 08 K、C 08 L