

【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26年10月2日(2014.10.2)

【公表番号】特表2013-537247(P2013-537247A)

【公表日】平成25年9月30日(2013.9.30)

【年通号数】公開・登録公報2013-053

【出願番号】特願2013-528129(P2013-528129)

【国際特許分類】

C 08 G 64/02 (2006.01)

【F I】

C 08 G 64/02

【手続補正書】

【提出日】平成26年8月18日(2014.8.18)

【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】

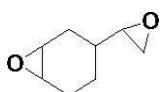
【請求項1】

金属触媒および鎖連結剤としてエポキシド官能基を二つ以上含む化合物の存在下で、エポキシド化合物および二酸化炭素を交互共重合する段階を含む、ポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

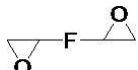
【請求項2】

エポキシド官能基を二つ以上含む化合物が、下記化学式4～化学式6から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。

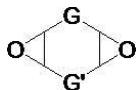
[化学式4]



[化学式5]



[化学式6]



[前記化学式5および6中、F、GおよびG'は、それぞれ独立して、化学結合、 $(CH_2)_m$ 、 $(CH_2OCH_2)_m$ または $(CH_2OCH_2)_mF'$ 、 $(CH_2OCH_2)_m$ であり；F'は、 $(CR^aR^b)_k$ であり；mおよびkは、それぞれ1～5の整数であり；R^aおよびR^bは、それぞれ独立して、水素または(C1-C10)アルキルである。]

【請求項3】

エポキシド官能基を二つ以上含む化合物以外に連鎖移動剤として下記化学式7の化合物をさらに含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の製造方法。

[化学式 7]

J (L H)_c

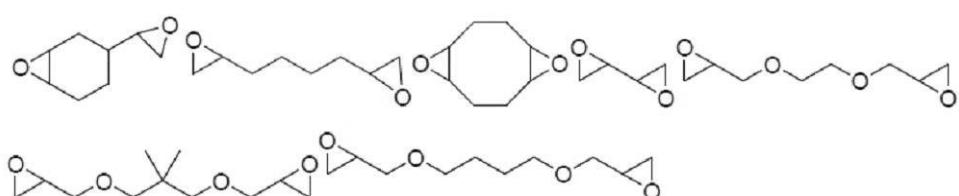
[前記化学式 7 中、 J は、エーテル基、エステル基、またはアミン基を含むかまたは含まない c 値の炭素数 1 ~ 60 のヒドロカルビルラジカルであり； L H は OH または CO₂H であり； c は 1 ~ 10 の整数であり、 c が 2 以上である場合、 L H は、互いに同一または異なっていてもよい。]

【請求項 4】

エポキシド官能基を二つ以上含む化合物以外に連鎖移動剤としてヒドロキシリル基またはカルボン酸基を末端基または側鎖に含む高分子化合物をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

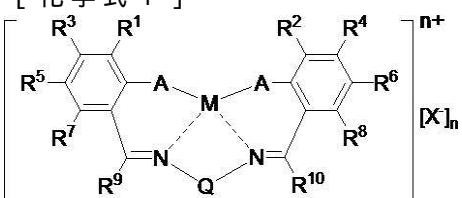
エポキシド官能基を二つ以上含む化合物が、下記化合物から選択され、二酸化炭素と交互共重合するエポキシド化合物が、プロピレンオキシドまたはエチレンオキシドであることを特徴とする、請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。



【請求項 6】

金属触媒が、下記化学式 1 で表される錯化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

[化学式 1]



[前記化学式 1 中、

M は、3 値コバルトまたは 3 値クロムであり；

A は、酸素原子または硫黄原子であり；

Q は、二つの窒素原子を連結するジラジカルであり；

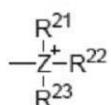
R¹ ~ R¹⁰ は、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；(C₁ ~ C₂₀) アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₁ ~ C₂₀) アルキル；(C₂ ~ C₂₀) アルケニル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₂ ~ C₂₀) アルケニル；(C₁ ~ C₂₀) アルキル (C₆ ~ C₂₀) アリール；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₁ ~ C₂₀) アルキル (C₆ ~ C₂₀) アリール；(C₆ ~ C₂₀) アリール (C₁ ~ C₂₀) アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₆ ~ C₂₀) アリール (C₁ ~ C₂₀) アルキル；(C₁ ~ C₂₀) アルコキシ；(C₆ ~ C₃₀) アリールオキシ；ホルミル；(C₁ ~ C₂₀) アルキルカルボニル；(C₆ ~ C₂₀) アリールカルボニル；またはヒドロカルビルで置換された第 14 族金属のメタロイドラジカルであり；

前記 R¹ ~ R¹⁰ のうち二つが互いに連結されて環を形成してもよく；

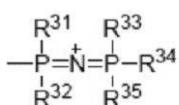
前記 R¹ ~ R¹⁰ および Q が含む水素のうち少なくとも一つ以上が、下記化学式 a 、化学式 b および化学式 c からなる群から選択されるカチオン基 (cationic group) で置換され

;

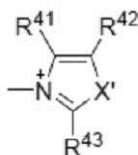
〔化学式a〕



〔化学式b〕



〔化学式c〕



X^- は、それぞれ独立して、ハロゲンアニオン； HCO_3^- ； BF_4^- ； ClO_4^- ； NO_3^- ； PF_6^- ；(C6 C20)アリールオキシアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C6 C20)アリールオキシアニオン；(C1 C20)アルキルカルボキシアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキルカルボキシアニオン；(C6 C20)アリールカルボキシアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C6 C20)アリールカルボキシアニオン；(C1 C20)アルコキシアニオン；(C1 C20)アルキルカーボネートアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキルカーボネートアニオン；(C6 C20)アリールカーボネートアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C6 C20)アリールカーボネートアニオン；(C1 C20)アルキルスルホネート(alkylsulfonate)アニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキルスルホネートアニオン；(C1 C20)アルキルアミド(amido)アニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキルアミドアニオン；(C6 C20)アリールアミドアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C6 C20)アリールアミドアニオン；(C1 C20)アルキルカルバメートアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキルカルバメートアニオン；(C6 C20)アリールカルバメートアニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、硫黄原子およびリン原子のうち一つ以上を含む(C6 C20)アリールカルバメートアニオン；

Z は、窒素原子またはリン原子であり；

R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は、それぞれ独立して、(C1 C20)アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキル；(C2 C20)アルケニル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む(C2 C20)アルケニル；(C1 C20)アルキル(C6 C20)アリール；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキル(C6 C20)アリール；(C6 C20)アリール(C1 C20)アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む(C6 C20)アリール(C1 C20)アルキル；またはヒドロカルビルで置換された第14族金属のメタロイドラジカルであり； R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち二つまたは R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} のうち二つが互いに連結されて環を形成してもよく；

R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、それぞれ独立して、水素；(C1 C20)アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む(C1 C20)アルキル；(C2 C20)アルケニル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンの

うち一つ以上を含む (C₂ C₂0) アルケニル； (C₁ C₂0) アルキル (C₆ C₂0) アリール；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₁ C₂0) アルキル (C₆ C₂0) アリール； (C₆ C₂0) アリール (C₁ C₂0) アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₆ C₂0) アリール (C₁ C₂0) アルキル；またはヒドロカルビルで置換された第14族金属のメタロイドラジカルであり；R⁴⁻¹、R⁴⁻² および R⁴⁻³ のうち二つは、互いに連結されて環を形成してもよく；

X' は、酸素原子、硫黄原子またはN R (ここで、R は、(C₁ C₂0) アルキル) であり；

n は、R¹ ~ R¹⁻⁰ および Q が含むカチオン基の総数に 1 を加えた整数であり；

X- は、M に配位してもよく；

イミンの窒素原子は、M から脱配位してもよい。】

【請求項 7】

エボキシド化合物が、ハロゲン、(C₁ C₂0) アルキルオキシ、(C₆ C₂0) アリールオキシまたは(C₆ C₂0) アル (C₁ C₂0) アルキル (aralkyl) オキシ置換基を含むかまたは含まない (C₂ C₂0) アルキレンオキシド；ハロゲン、(C₁ C₂0) アルキルオキシ、(C₆ C₂0) アリールオキシまたは(C₆ C₂0) アル (C₁ C₂0) アルキルオキシ置換基を含むかまたは含まない (C₄ C₂0) シクロアルキレンオキシド；およびハロゲン、(C₁ C₂0) アルキルオキシ、(C₆ C₂0) アリールオキシ、(C₆ C₂0) アル (C₁ C₂0) アルキルオキシまたは (C₁ C₂0) アルキル置換基を含むかまたは含まない (C₈ C₂0) スチレンオキシドからなる群から選択される一つ以上のものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

化学式 7 の J (LH)_c 化合物が、アジピン酸 (HO₂C (CH₂)₄ CO₂H)、トリカルバリル酸 (C₃H₅(CO₂H)₃) または 1, 2, 3, 4 ブタンテトラカルボン酸 (C₄H₆(CO₂H)₄) から選択されることを特徴とする、請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

ヒドロキシルまたはカルボン酸基を末端基または側鎖に含む高分子化合物が、ポリ (エチレングリコール) モノオールまたはポリ (エチレングリコール) ジオール、ポリ (プロピレングリコール) モノオール、ポリ (プロピレングリコール) ジオール及びこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

M は、3価コバルトであり；

A は、酸素であり；

Q は、トランス 1, 2 シクロヘキシレン、フェニレンまたはエチレンであり；

R¹ および R² は、互いに同一または異なる第一級 (C₁ C₂0) アルキルであり；

R³ ~ R¹⁻⁰ は、それぞれ独立して、水素または - [Y R⁵⁻¹_{3-a} { (C R⁵⁻² R⁵⁻³)_b N⁺ R⁵⁻⁴ R⁵⁻⁵ R⁵⁻⁶ }_a] であり；

Y は、C または S i であり；

R⁵⁻¹、R⁵⁻²、R⁵⁻³、R⁵⁻⁴、R⁵⁻⁵ および R⁵⁻⁶ は、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；(C₁ C₂0) アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₁ C₂0) アルキル；(C₂ C₂0) アルケニル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₂ C₂0) アルケニル；(C₁ C₂0) アルキル (C₆ C₂0) アリール；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₁ C₂0) アルキル (C₆ C₂0) アリール；(C₆ C₂0) アリール (C₁ C₂0) アルキル；ハロゲン、窒素、酸素、珪素、硫黄およびリンのうち一つ以上を含む (C₆ C₂0) アリール (C₁ C₂0) アルキル

ル；(C1 C20)アルコキシ；(C6 C30)アリールオキシ；ホルミル；(C1 C20)アルキルカルボニル；(C6 C20)アリールカルボニル；またはヒドロカルビルで置換された第14族金属のメタロイドラジカルであり、R⁵⁴、R⁵⁵およびR⁵⁶のうち二つが互いに連結されて環を形成していてもよく；

aは、1～3の整数であり、bは、1～20の整数であり；

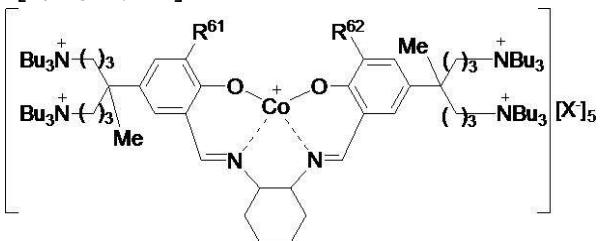
nは、R³～R¹⁰が含む第四級アンモニウム塩の総数に1を加えた値である4以上の整数であり；

ただし、aが1である場合、R³～R¹⁰のうち少なくとも三つ以上は、[YR⁵₁₂{(CR⁵₂R⁵₃)_bN⁺R⁵₄R⁵₅R⁵₆}]であり、aが2である場合、R³～R¹⁰のうち少なくとも二つ以上は、[YR⁵₁{(CR⁵₂R⁵₃)_bN⁺R⁵₄R⁵₅R⁵₆}]₂]であり、aが3である場合、R³～R¹⁰のうち一つ以上は、[Y{(CR⁵₂R⁵₃)_bN⁺R⁵₄R⁵₅R⁵₆}]₃]であることを特徴とする、請求項6～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

触媒として下記化学式3の錯化合物を用いることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

[化学式3]



[前記化学式3中、R⁶¹およびR⁶²は、それぞれ独立して、メチルまたはエチルであり；X⁻は、それぞれ独立して、ナイトレートアニオンまたはアセテートアニオンであり；イミンの窒素は、コバルトに配位または脱配位していてもよく、それぞれのX⁻は、コバルトに配位していてもよい。]

【請求項12】

二酸化炭素と交互共重合するエポキシド化合物が、プロピレンオキシドまたはエチレンオキシドであることを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の製造方法。