

【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27年3月12日(2015.3.12)

【公表番号】特表2014-508836(P2014-508836A)

【公表日】平成26年4月10日(2014.4.10)

【年通号数】公開・登録公報2014-018

【出願番号】特願2013-557642(P2013-557642)

【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27年1月22日(2015.1.22)

【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

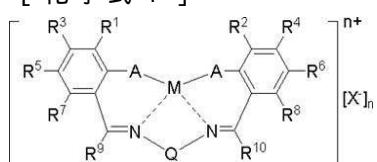
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1の錯体と複金属シアン化物(DMC)触媒を混用し、エポキシド化合物および二酸化炭素を共重合する、エーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【化学式1】



【前記化学式1中、

Mは、3価のコバルトまたは3価のクロムであり、

Aは、酸素または硫黄原子であり、

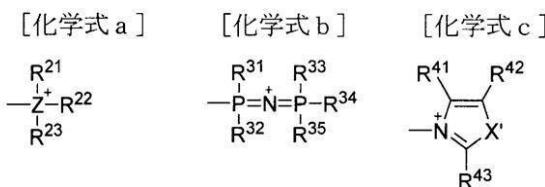
Qは、二つの窒素原子を連結するジラジカルであり、

R¹～R¹⁰は、互いに独立して、水素；ハロゲン；(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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；(C2-C20)アルケニル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子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；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C6-C20)アリール；(C6-C20)アリール(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(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(C1-C20)アルキルもしくは(C6-C20)アリールで置換された14族金属のメタロイドラジカルであり、

前記R¹～R¹⁰のうち2個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1個以上は、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で置換されており；



X' は、互いに独立して、ハロゲン化物アニオン； 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、ケイ素原子、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、ケイ素原子、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、ケイ素原子、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；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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、ケイ素原子、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、ケイ素原子、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；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(alkylsulfonate)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、ケイ素原子、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(amido)アニオン；(C6-C20)アリールアミド(amido)アニオン；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(amido)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、ケイ素原子、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、ケイ素原子、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であり、

Z は、窒素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、互いに独立して、(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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；(C2-C20)アルケニル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子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；(C6-C20)アリール(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C6-C20)アリール；(C6-C20)アリール(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C1-C20)アルキル；または(C1-C20)アルキルもしくは(C6-C20)アリールで置換された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2個または R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} のうち2個が互いに

連結されて環を形成してもよく；

R^{4-1} 、 R^{4-2} および R^{4-3} は、互いに独立して、水素；(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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；(C2-C20)アルケニル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子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；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C6-C20)アリール；(C6-C20)アリール(C1-C20)アルキル；または(C1-C20)アルキルもしくは(C6-C20)アリールで置換された14族金属のメタロイドラジカルであり、 R^{4-1} 、 R^{4-2} および R^{4-3} のうち2個は、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、 $R^{1-} \sim R^{1-0}$ 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に配位または脱配位してもよい。】

【請求項2】

前記エポキシド化合物は、ハロゲン、(C1-C20)アルコキシ、(C6-C20)アリールオキシまたは(C6-C20)アル(C1-C20)アルコキシで置換または非置換の(C2-C20)アルキレンオキシド；ハロゲン、(C1-C20)アルコキシ、(C6-C20)アリールオキシまたは(C6-C20)アル(C1-C20)アルコキシで置換または非置換の(C4-C20)シクロアルキレンオキシド；およびハロゲン、(C1-C20)アルコキシ、(C6-C20)アリールオキシ、(C6-C20)アル(C1-C20)アルコキシまたは(C1-C20)アルキルで置換または非置換の(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であることを特徴とする、請求項1に記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【請求項3】

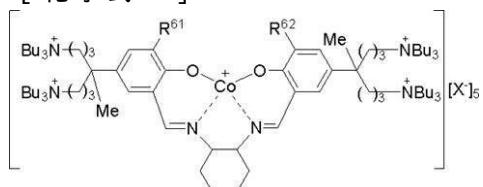
前記化学式1中、Mは、3価のコバルトであり、Aは、酸素であり、Qは、トランス-1,2-シクロヘキシレン、フェニレンまたはエチレンであり、 R^{1-} と R^{2-} は、互いに同一または異なる第1級(C1-C20)アルキルであり、 $R^{3-} \sim R^{1-0}$ は、互いに独立して、水素または-[Y R^{5-1} _{3-a}{(C R^{5-2} _a R^{5-3})_bN⁺ R^{5-4} R^{5-5} R^{5-6} }_a]であり、Yは、CまたはS_iであり、 R^{5-1} 、 R^{5-2} 、 R^{5-3} 、 R^{5-4} 、 R^{5-5} および R^{5-6} は、互いに独立して、水素；ハロゲン；(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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；(C2-C20)アルケニル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、硫黄原子およびリン原子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；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C6-C20)アリール；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(C6-C20)アリール；(C6-C20)アリール(C1-C20)アルキル；ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、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(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(C1-C20)アルキルもしくは(C6-C20)アリールで置換された14族金属のメタロイドラジカルであり、 R^{5-4} 、 R^{5-5} および R^{5-6} のうち2個が互いに連結されて環を形成してもよく；aは、1~3の整数であり、bは、1~20の整数であり、nは、 $R^{3-} \sim R^{1-0}$ が含む第4級アンモニウム塩の総数に1を加えた値で、4以上の整数であり、ただし、aが1である場合、 R^{3-} ~

$R^{1\sim 0}$ のうち少なくとも 3 個は - [$YR^{5\sim 1}_{3-a}\{(CR^{5\sim 2}R^{5\sim 3})_bN^+R^{5\sim 4}R^{5\sim 5}R^{5\sim 6}\}_a$] であり、 a が 2 である場合、 $R^{3\sim 1\sim 0}$ のうち少なくとも 2 個は、 - [$YR^{5\sim 1}_{3-a}\{(CR^{5\sim 2}R^{5\sim 3})_bN^+R^{5\sim 4}R^{5\sim 5}R^{5\sim 6}\}_a$] であり、 a が 3 である場合、 $R^{3\sim 1\sim 0}$ のうち少なくとも 1 個は - [$YR^{5\sim 1}_{3-a}\{(CR^{5\sim 2}R^{5\sim 3})_bN^+R^{5\sim 4}R^{5\sim 5}R^{5\sim 6}\}_a$] であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【請求項 4】

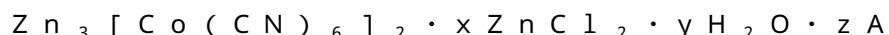
前記化学式 1 の錯体は下記化学式 2 で表される錯体であり、複金属シアン化物(DMC)触媒は下記化学式 3 で表される錯体であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【化学式 2】



[前記化学式 2 中、 $R^{6\sim 1}$ および $R^{6\sim 2}$ は、互いに独立して、メチルまたはエチルであり、 X^- は、互いに独立して、ナイトレート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もよく、それぞれのアニオンは、コバルトに配位または脱配位してもよい。]

【化学式 3】



[前記化学式 3 中、A は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステル、アミド、ニトリル、硫酸基を含む炭化水素であり、x は、0.001 ~ 3.0 の有理数であり、y は、0.1 ~ 10 の有理数であり、z は、0.01 ~ 10 の有理数である。]

【請求項 5】

前記化学式 3 の錯体において、A は、tert-ブチルアルコールであることを特徴とする、請求項 4 に記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【請求項 6】

前記エポキシド化合物は、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 ~ 5 のいずれかに記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【請求項 7】

前記化学式 1 の錯体と複金属シアン化物(DMC)は、95 : 5 ~ 5 : 95 の重量比で混用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。

【請求項 8】

前記化学式 1 の錯体と複金属シアン化物(DMC)は、3 : 7 ~ 7 : 3 の重量比で混用されることを特徴とする、請求項 7 に記載のエーテル結合単位体を含有するポリ(アルキレンカーボネート)の製造方法。