

【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】令和3年12月2日(2021.12.2)

【公表番号】特表2021-500447(P2021-500447A)
 【公表日】令和3年1月7日(2021.1.7)
 【年通号数】公開・登録公報2021-001
 【出願番号】特願2020-522960(P2020-522960)
 【国際特許分類】
 C 0 8 G 64/32 (2006.01)
 【F I】
 C 0 8 G 64/32

【手続補正書】
 【提出日】令和3年10月22日(2021.10.22)
 【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】

バイメタリック金属錯体触媒の存在下での二酸化炭素とエポキシドとの反応を含む重合プロセスを停止させる方法であって、前記触媒を失活させるのに有効な酸と前記触媒とを接触させることにより、前記触媒を失活させる工程を含む方法。

【請求項2】

バイメタリック金属錯体触媒の存在下での二酸化炭素とエポキシドとの反応を含む重合プロセスから形成されるポリマー生成物を精製する方法であって、

(i) 前記触媒を失活させるのに有効な酸と前記触媒とを接触させることにより、前記重合プロセスを停止させる工程、

(ii) 失活した前記触媒及びポリマー生成物を固相と接触させること及び/又は沈殿により、失活した前記触媒を前記ポリマー生成物から除去する工程、及び

(iii) 任意選択的に、失活した前記触媒をアニオンと接触させることにより、前記触媒を再活性化させる工程を含む方法。

【請求項3】

失活工程における酸対触媒のモル比は、失活反応のための酸対触媒のモル比の20:1以下であり、オプションで、失活工程における酸対触媒のモル比は、失活反応のための酸対触媒のモル比の10:1以下であり、及び/又は、前記酸は、前記重合プロセスを開始させるのに有効なアニオンを含有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

金属錯体触媒の存在下での二酸化炭素とエポキシドとの反応を含む重合プロセスを停止させる方法であって、前記重合プロセスを開始させるのに有効なアニオンを含有し前記触媒を失活させるのに有効な酸と前記触媒とを接触させることにより、前記触媒を失活させる工程を含み、失活工程における酸対触媒のモル比は、失活反応のための酸対触媒のモル比の20:1以下である、方法。

【請求項5】

金属錯体触媒の存在下での二酸化炭素とエポキシドとの反応を含む重合プロセスから形成されるポリマー生成物を精製する方法であって、

(i) 前記重合プロセスを開始させるのに有効で且つ前記触媒を失活させるのに有効であるアニオンを含有する酸と前記触媒とを接触させることにより、前記重合プロセスを停

止させる工程であって、失活工程における酸対触媒のモル比は、前記反応のための酸対触媒のモル比の20：1以下である、工程、

(ii) 失活した前記触媒及びポリマー生成物を固相と接触させること及び/又は沈殿により、失活した前記触媒を前記ポリマー生成物から除去する工程、及び

(iii) 任意選択的に、失活した前記触媒をアニオンと接触させることにより、前記触媒を再活性化させる工程を含み、

オプションで、失活工程における酸対触媒のモル比は、前記反応のための酸対触媒のモル比の10：1以下である、方法。

【請求項6】

前記酸はカルボン酸であり、

オプションで、前記酸は官能化カルボン酸であり、酸基に加えて、前記触媒の金属中心の1つ又は複数との安定な結合又は相互作用を形成するのに有効な1つ又は複数の他の官能基を含み、

オプションで、前記官能基は、-OH、-SO₃H、-P(O)(OH)₂、-N(R⁹)₂又は-COOHから選択され、R⁹は、独立に、水素、脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール又はヘテロアリール基から選択され、

オプションで、前記官能化カルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はヒドロキシカルボン酸である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

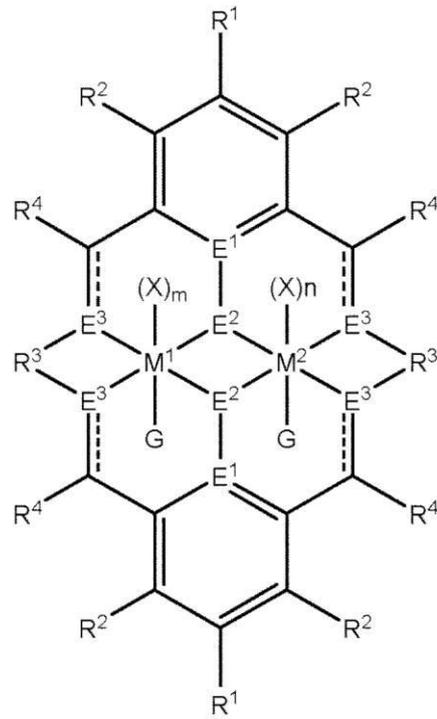
前記酸は、OC(O)CH₃、OC(O)CH₂CH₃、OC(O)(CH₂)₂CH₃、OC(O)(CH₂)₃CH₃、OC(O)(CH₂)₄CH₃、OC(O)(CH₂)₅CH₃、OC(O)(CH₂)₆CH₃、OC(O)C(CH₃)₃、OC(O)C₆H₅、OC(O)CCl₃及び/又はOC(O)CF₃から選択されるアニオン、最も好ましくはOC(O)CH₃を含有する、請求項1又は6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

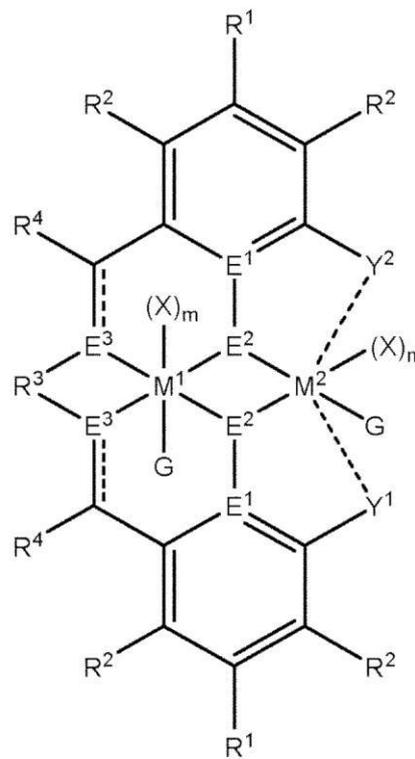
前記酸は、少なくとも2.5のpKaを有し、及び/又は、

前記金属錯体触媒は、式(I)又は式(II)：

【化 1】



式 (I),



式 (II)

のものであり、

式中、 R^1 及び R^2 は、独立に、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン基、
 $-NCR^{13}R^{14}$ 、アミン、エーテル $-OR^{15}$ 、 $-R^{16}OR^{17}$ 、エステル基 $-O$
 $C(O)R^{10}$ 若しくは $-C(O)OR^{10}$ 、アミド基 $-NR^9C(O)R^9$ 若しくは $-$
 $C(O)-NR^9(R^9)$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)R^{15}$ 、 $-OP(O)(OR^{18})$

(OR¹⁹)、-P(O)R²⁰R²¹、-P(O)(OR)(OR)、-OP(O)R(O R)、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィネート基若しくはアセチリド基又は任意選択的に置換されるアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、脂環族若しくはヘテロ脂環族基から選択され、

R³は、独立に、任意選択的に置換されるアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン又はシクロアルキレンから選択され、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン及びヘテロアルキニレンは、任意選択的に、アリール、ヘテロアリール、脂環族又はヘテロ脂環族が挟まれ得、

R⁴は、独立に、H又は任意選択的に置換される脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール若しくはアルキルアリールから選択され、

R⁹、R¹⁰、R¹³、R¹⁴、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰及びR²¹は、独立に、水素又は脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール若しくはヘテロアリール基から選択され、

E¹はCでE²はO、S若しくはNHであるか、又はE¹はNでE²はOであり、E³は、N、NR⁵、O又はSであり、E³がNである場合、

=====

は、

=====

であり、E³がNR⁵、O又はSである場合、

=====

は、

=====

であり、

R⁵は、独立に、H又は任意選択的に置換される脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール、-アルキルC(O)OR¹⁰、-アルキルニトリル若しくはアルキルアリールから選択され、

Xは、存在する場合、独立に、OC(O)R^x、OSO₂R^x、OSOR^x、OSO(R^x)₂、S(O)R^x、OR^x、ホスフィネート、ハライド、ナイトレート、ヒドロキシル、カーボネート、アミノ、ニトロ、アミド又は任意選択的に置換される脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール若しくはヘテロアリールから選択され、

m及びnは、m及びnの合計が0～5であるように、独立に、0～3の範囲から選択さ

れる整数であり、

R^x は、独立に、水素又は脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール若しくはヘテロアリール基から選択され、

各 G は、独立に、存在しないか、又はルイス塩基である中性若しくはアニオン性のドナー配位子であり、

Y^1 及び Y^2 は、存在する場合、独立に、金属 M^2 に孤立電子対を与えることが可能である中性又はアニオン性のドナー基であり、

M^1 及び M^2 は、独立に、 $Zn(II)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Mg(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ti(II)$ 、 $V(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Co(III)$ 、 $Mn(III)$ 、 $Ni(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Ca(II)$ 、 $Ge(II)$ 、 $Al(III)$ 、 $Ti(III)$ 、 $V(III)$ 、 $Ge(IV)$ 、 $Y(III)$ 、 $Sc(III)$ 又は $Ti(IV)$ から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記固相は、無機固相又はイオン交換樹脂であり、オプションで、前記イオン交換樹脂は酸性イオン交換樹脂である、請求項 2 又は 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

失活した前記触媒は、1 つ又は複数の沈殿剤の添加により粗ポリマー生成物から沈殿させられるか、又は自動的に沈殿する、請求項 2 又は 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記アニオンは酸から誘導され、オプションで、前記アニオンは 1 つ又は複数のカルボン酸から誘導される、請求項 2 又は 5 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記アニオンは、官能化カルボン酸、官能性カルボン酸の金属塩、又はそれらの組合せから誘導され、官能化カルボン酸は、前記酸に加えて、前記触媒の金属中心の 1 つ又は複数との安定な結合又は相互作用を形成するのに有効な 1 つ又は複数の他の官能基を含み、官能性カルボン酸の金属塩は、前記触媒の金属中心の 1 つ又は複数との安定な結合又は相互作用を形成するのに有効な 1 つ又は複数の他の官能基を含み、

オプションで、前記官能基は、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-N(R^9)_2$ 又は $-COOH$ から選択され、 R^9 は、独立に、水素、脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環族、ヘテロ脂環族、アリール又はヘテロアリール基から選択され、

オプションで、前記官能化カルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はヒドロキシカルボン酸である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記アニオンは、少なくとも 2 . 5 の pK_a を有する酸から誘導される、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記アニオンは、前記重合プロセスのための開始剤として機能することが可能であり、オプションで、前記アニオンは、 $OC(O)CH_3$ 、 $OC(O)CH_2CH_3$ 、 $OC(O)(CH_2)_2CH_3$ 、 $OC(O)(CH_2)_3CH_3$ 、 $OC(O)(CH_2)_4CH_3$ 、 $OC(O)(CH_2)_5CH_3$ 、 $OC(O)(CH_2)_6CH_3$ 、 $OC(O)C(CH_3)_3$ 、 $OC(O)C_6H_5$ 、 $OC(O)CCl_3$ 及び / 又は $OC(O)CF_3$ から選択され、最も好ましくは $OC(O)CH_3$ である、請求項 1 , 2 又は 5 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記酸はトリメシン酸を含まない、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒を失活させるのに使用される酸は固体の担体上に存在しており、前記固体の担体は、失活した触媒をポリマー生成物から除去する工程のための固相として機能する、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

バイメタリック金属錯体触媒の存在下での二酸化炭素とエポキシドとの反応を含む重合プロセスから形成されるポリマー生成物を精製する方法であって、

(i) 前記触媒を失活させるのに有効な酸と前記触媒とを接触させることにより、前記重合プロセスを停止させる工程、

(i i) 失活した前記触媒及びポリマー生成物を固相と接触させること及び / 又は沈殿により、失活した前記触媒を前記ポリマー生成物から除去する工程、及び

(i i i) 任意選択的に、失活した前記触媒をアニオンと接触させることにより、前記触媒を再活性化させる工程を含み、前記触媒を失活させるのに使用される酸は固体の担体上に存在しており、前記固体の担体は、失活した触媒をポリマー生成物から除去する工程のための前記固相として機能する、方法。

【請求項 18】

失活工程及び除去工程が同時に行われる、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法

【請求項 19】

前記固相は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、モレキュラーシーブ、ゼオライト、クレ-又はそれらの誘導体若しくは組み合わせから任意に選択される無機固相であり、好ましくはシリカ、ケイ酸マグネシウム又はアルミナであり、オプションで、前記無機固相は、例えばヒドロキシル、カルボン酸、カルボキシレート、スルホン酸、スルホネート、ホスフェート、チオール及び又はアミン官能基のような、失活した触媒の 1 つ又は複数の金属中心と安定な結合を形成するのに有効な官能基で表面官能化されており、より好ましくは、前記無機固相は、スルホン酸、スルホネート、カルボン酸及び / 又はカルボキシレート官能基を含む、最も好ましくはスルホネート又はカルボン酸官能基を含む、請求項 2 , 3 又は 5 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。