

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年6月21日(2012.6.21)

【公表番号】特表2011-520013(P2011-520013A)

【公表日】平成23年7月14日(2011.7.14)

【年通号数】公開・登録公報2011-028

【出願番号】特願2011-508617(P2011-508617)

【国際特許分類】

C 08 G 64/34 (2006.01)

C 07 F 15/06 (2006.01)

【F I】

C 08 G 64/34

C 07 F 15/06

【手続補正書】

【提出日】平成24年4月25日(2012.4.25)

【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

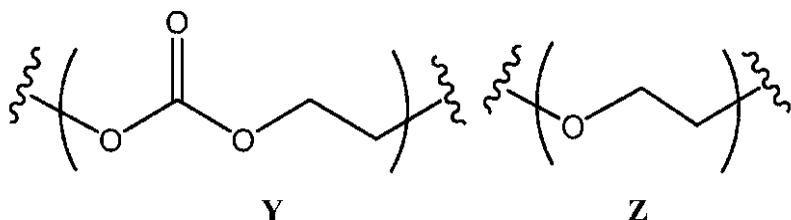
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ(エチレンカーボネート)ポリマーを合成する方法であって、ここで該ポリマーは、Y、および必要に応じてZから構成され、Yのパーセンテージは、Zのパーセンテージより大きく、

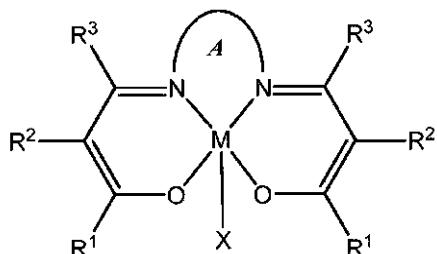
【化101】



該方法は、エチレンオキシドと二酸化炭素とを、金属錯体の存在下で反応させる工程を包含し、

該金属錯体は、以下の式のものであり：

【化102】



ここで：

Mは、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウムもしくはマンガンから選択される金属であり；

X は、存在しないか、求核性配位子であり；

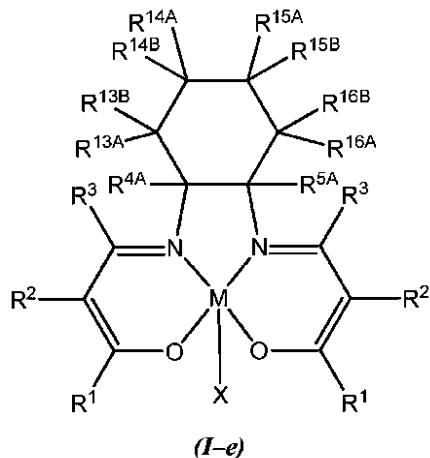
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup> の各実例は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、および必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択されるか、またはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、もしくはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup> は結合して、必要に応じて置換されたアリール環もしくは必要に応じて置換されたヘテロアリール環を形成し；そして

環A は、必要に応じて置換された5員環もしくは6員環を形成する、方法。

【請求項2】

前記金属錯体は、以下の式のものであり：

【化103】



ここで：

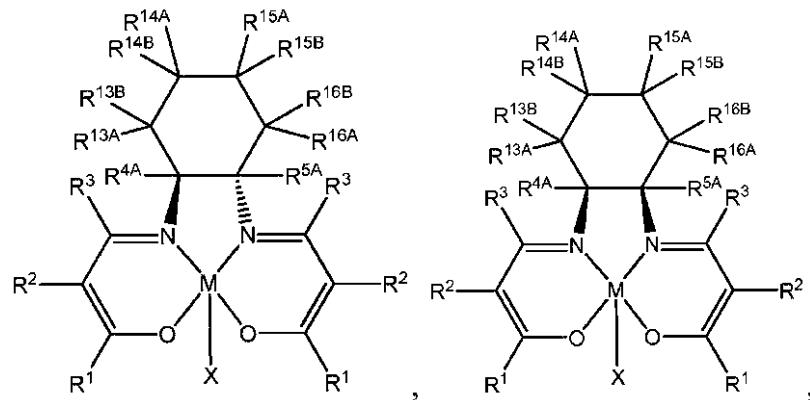
R<sup>4A</sup>、R<sup>5A</sup>、R<sup>13A</sup>、R<sup>13B</sup>、R<sup>14A</sup>、R<sup>14B</sup>、R<sup>15A</sup>、R<sup>15B</sup>、R<sup>16A</sup> および R<sup>16B</sup> は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；そして／または、必要に応じて、R<sup>13A</sup>とR<sup>13B</sup>、および／もしくはR<sup>14A</sup>とR<sup>14B</sup>、および／もしくはR<sup>15A</sup>とR<sup>15B</sup>、および／もしくはR<sup>16A</sup>とR<sup>16B</sup> は、必要に応じて結合されて、オキソ(=O)基、オキシム(=NOR<sup>a</sup>)基、イミン(=NN(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>)基、アルケニル(=C(R<sup>b</sup>)<sub>2</sub>)基、および／もしくは3員～6員のスピロ環式環を形成し、ここでR<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> の各実例は、独立して、水素もしくは必要に応じて置換された脂肪族であり、必要に応じて2つのR<sup>a</sup>基もしくは2つのR<sup>b</sup>基が結合して、5員～6員の環を形成する、

請求項1に記載の方法。

【請求項3】

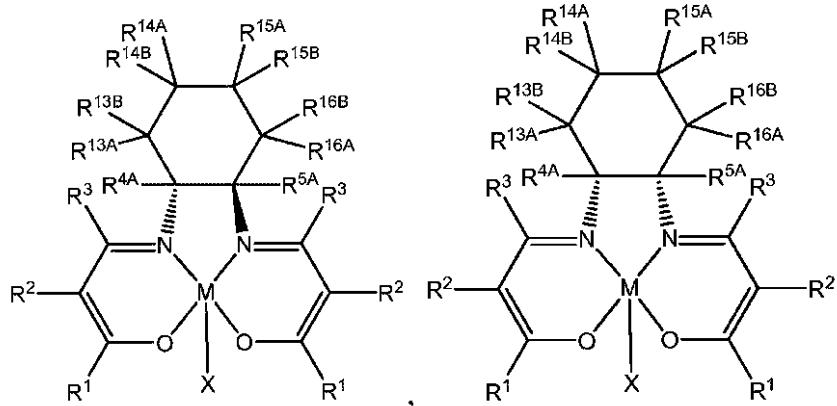
前記金属錯体は、以下の式のものもしくはこれらの混合物である、請求項2に記載の方法：

【化104】



(I-f)

(I-g)



(I-h)

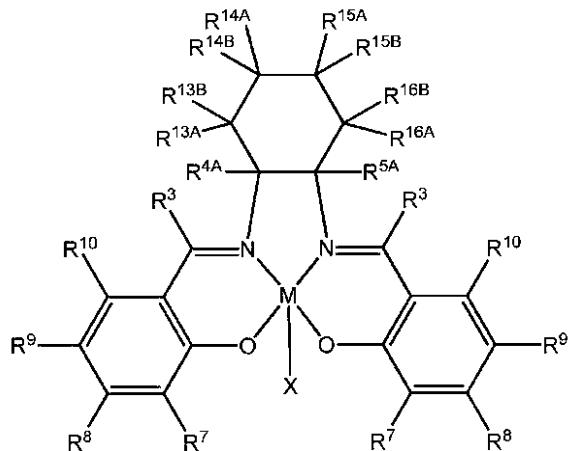
(I-i)

。

【請求項4】

前記金属錯体は、以下の式のものであり：

【化105】



(I-y)

ここで：

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、およびR<sup>10</sup>は、独立して、水素、ハロゲン、-OR<sup>c</sup>、-OC(=

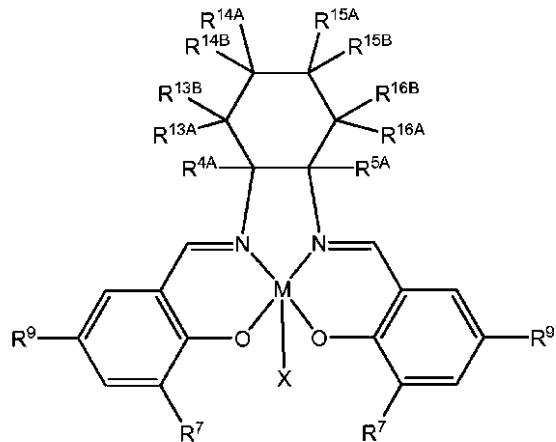
$O$  )  $R^c$  、 -  $O$   $C(=O)OR^c$  、 -  $O$   $C(=O)N(R^d)_2$  、 -  $OSO_2R^d$  、 -  $C(=O)OR^c$  、 -  $C(=O)N(R^d)_2$  、 -  $CN$  、 -  $CNO$  、 -  $NCO$  、 -  $N_3$  、 -  $NO_2$  、 -  $N(R^d)_2$  、 -  $N(R^d)C(=O)OR^c$  、 -  $N(R^d)C(=O)R^c$  、 -  $N(R^d)SO_2R^d$  、 -  $SO_2R^d$  、 -  $SOR^d$  、 -  $SO_2N(R^d)_2$  、 必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され、ここで  $R^c$  の各実例は、独立して、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールであり、 $R^d$  の各実例は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールであり；そして／または互いに隣り合っている  $R^7$  、  $R^8$  、  $R^9$  、および  $R^{10}$  から選択される 2 つの基は結合して、必要に応じて置換された 5 員環もしくは 6 員環を形成する、

請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属錯体は、以下の式のものである、請求項 4 に記載の方法：

【化 106】



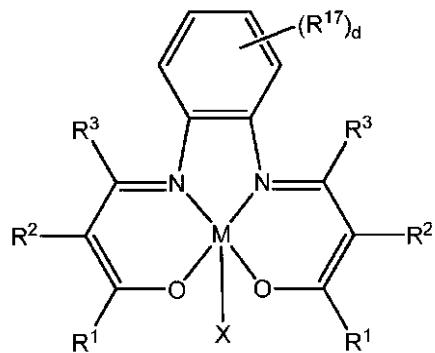
(I-z)

。

【請求項 6】

前記金属錯体は、以下の式のものであり：

【化 107】



(I-o)

ここで  $R^{1-7}$  の各実例は、独立して、水素、ハロゲン、-  $OR^c$  、 -  $OOC(=O)R^c$

、 - O C ( = O ) O R<sup>c</sup>、 - O C ( = O ) N ( R<sup>d</sup> )<sub>2</sub>、 - O S O<sub>2</sub> R<sup>d</sup>、 - C ( = O ) O R<sup>c</sup>、 - C ( = O ) N ( R<sup>d</sup> )<sub>2</sub>、 - C N、 - C N O、 - N C O、 - N<sub>3</sub>、 - N O<sub>2</sub>、 - N ( R<sup>d</sup> )<sub>2</sub>、 - N ( R<sup>d</sup> ) C ( = O ) O R<sup>c</sup>、 - N ( R<sup>d</sup> ) C ( = O ) R<sup>c</sup>、 - N ( R<sup>d</sup> ) S O<sub>2</sub> R<sup>d</sup>、 - S O<sub>2</sub> R<sup>d</sup>、 - S O R<sup>d</sup>、 - S O<sub>2</sub> N ( R<sup>d</sup> )<sub>2</sub>、 必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され、ここで R<sup>c</sup> の各実例は、独立して、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールであり、 R<sup>d</sup> の各実例は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールであり；そして／または互いに隣り合っている 2 つの R<sup>1~7</sup> 基が結合して、必要に応じて置換された 5 員環もしくは 6 員環を形成し；そして

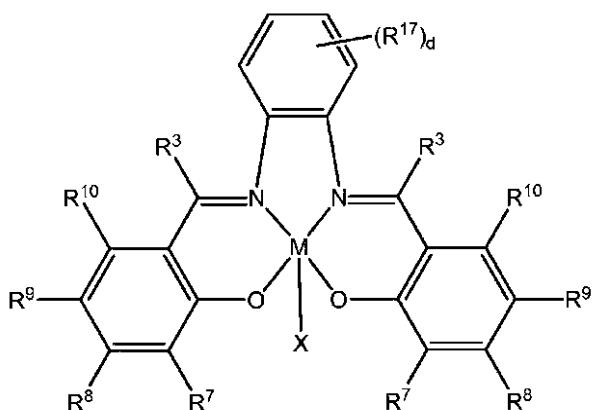
d は、0 ~ 4 である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属錯体は、以下の式のものである、請求項 6 に記載の方法：

【化 108】



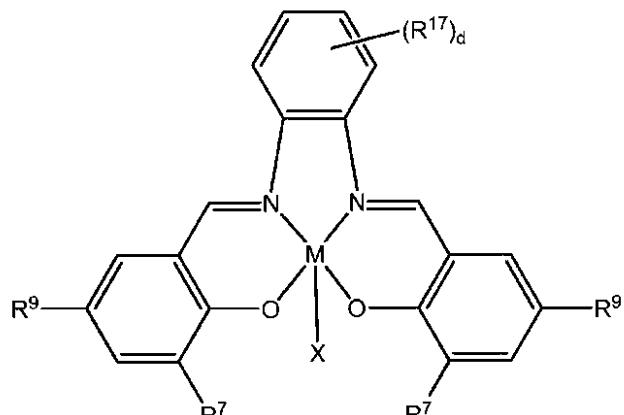
(I-ji)

。

【請求項 8】

前記金属錯体は、以下の式のものである、請求項 7 に記載の方法：

【化 109】



(I-kk)

。

**【請求項 9】**

- (a)  $R^7$  は、必要に応じて置換された  $C_{1-10}$  脂肪族基である、あるいは、  
(b)  $R^9$  は、必要に応じて置換された  $C_{1-10}$  脂肪族基である、あるいは、  
(c) 前記  $R^7$  の A 値は、前記  $R^9$  の A 値より大きい、あるいは、  
(d) 前記  $R^7$  の A 値は、約  $2.5 \text{ kcal/mol}$  より大きい、

請求項 4、5、7、もしくは 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

$R^7$  は、必要に応じて置換された  $C_{1-10}$  アルキル基である、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

$R^7$  は、メチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、アミル、トリチル、アダマンチル、テキシル、ベンジルおよびクミルから選択される、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

$R^9$  は、必要に応じて置換された  $C_{1-10}$  アルキル基である、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 13】**

$R^9$  は、メチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、アミル、トリチル、アダマンチル、テキシル、ベンジルおよびクミルから選択される、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記  $R^7$  の A 値は、前記  $R^9$  の A 値より少なくとも 1.5 倍大きい、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記  $R^7$  の A 値は、約  $2.5 \text{ kcal/mol}$  より大きい、請求項 14 に記載の方法。

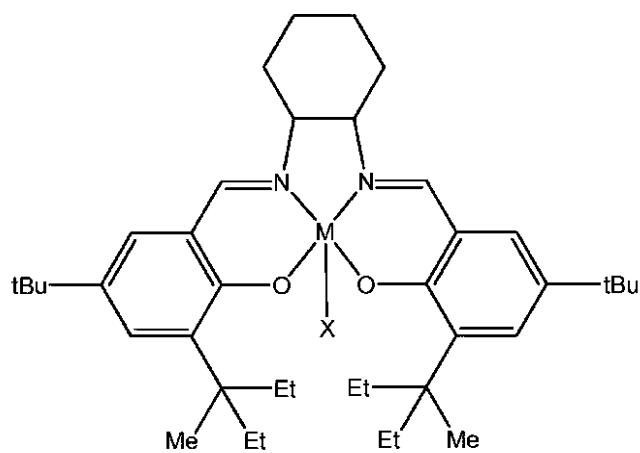
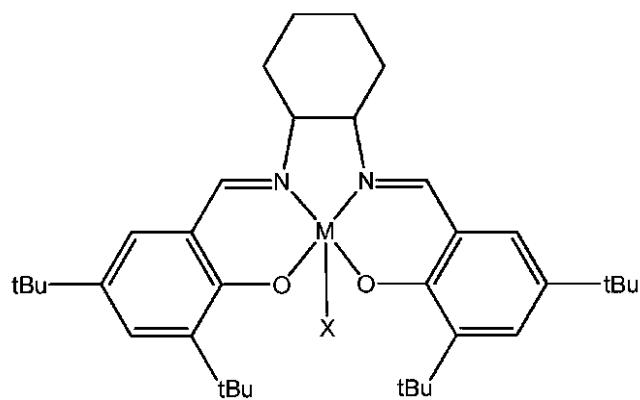
**【請求項 16】**

前記  $R^9$  の A 値は、約  $0 \sim 2.5 \text{ kcal/mol}$  の間である、請求項 9 に記載の方法。

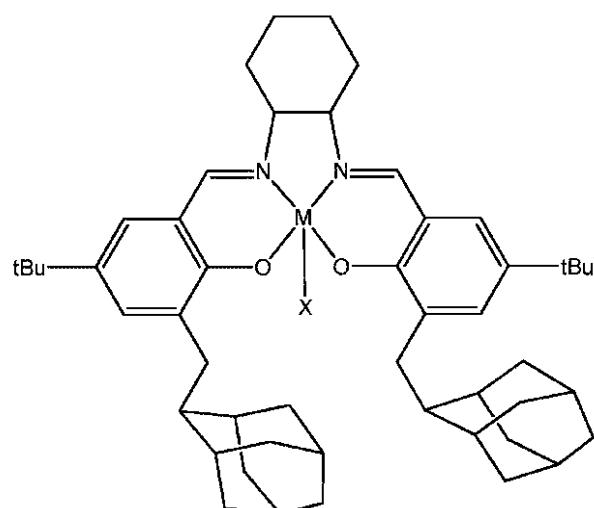
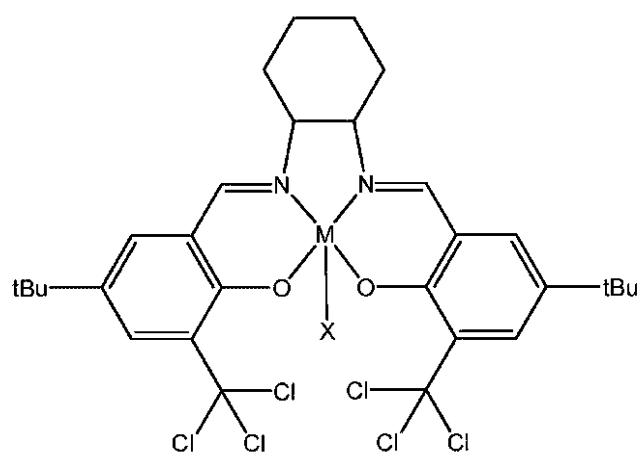
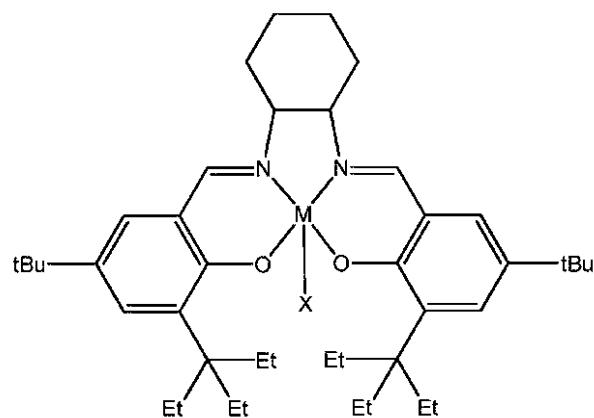
**【請求項 17】**

前記金属錯体は、以下の式のうちのいずれかから選択される、請求項 1 に記載の方法：

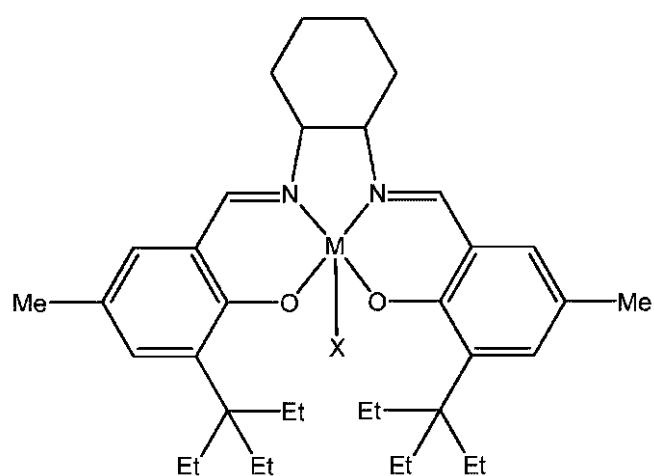
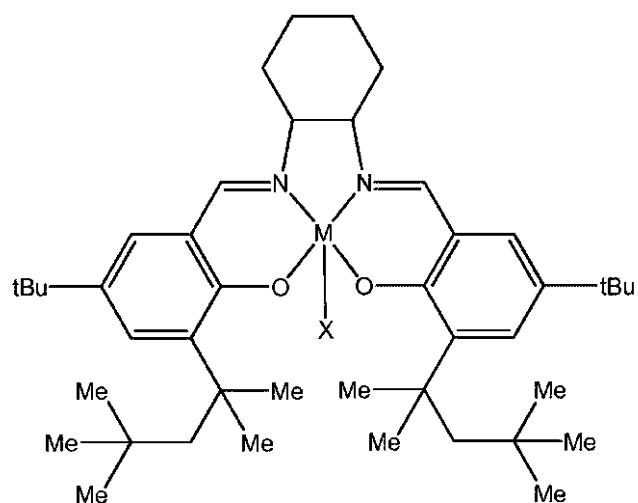
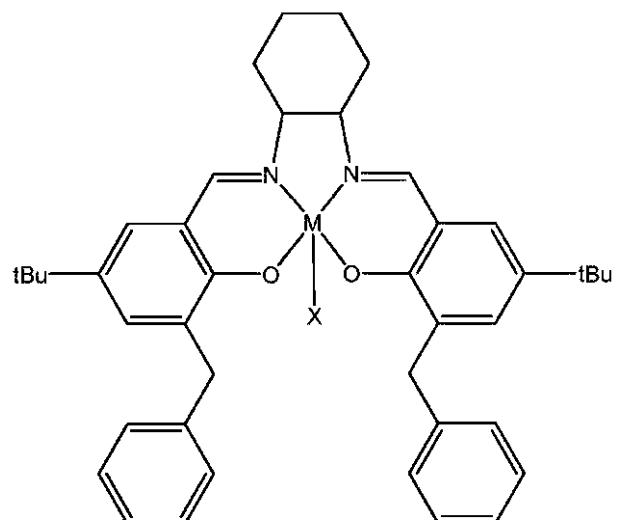
【化 1 1 0】



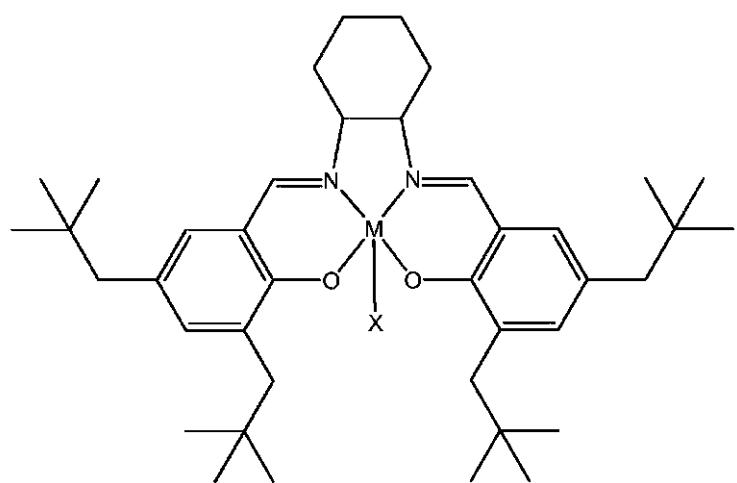
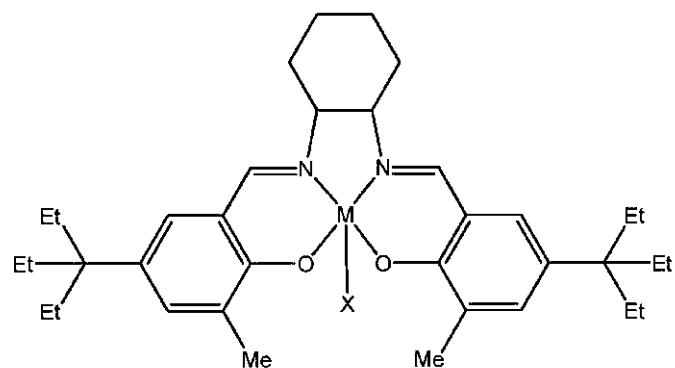
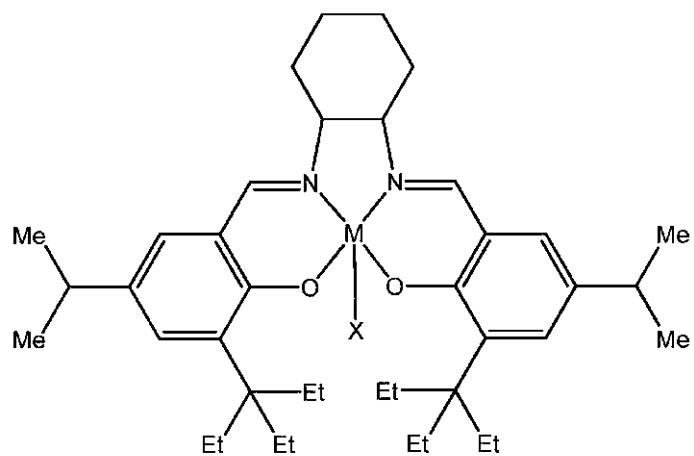
【化 1 1 1】



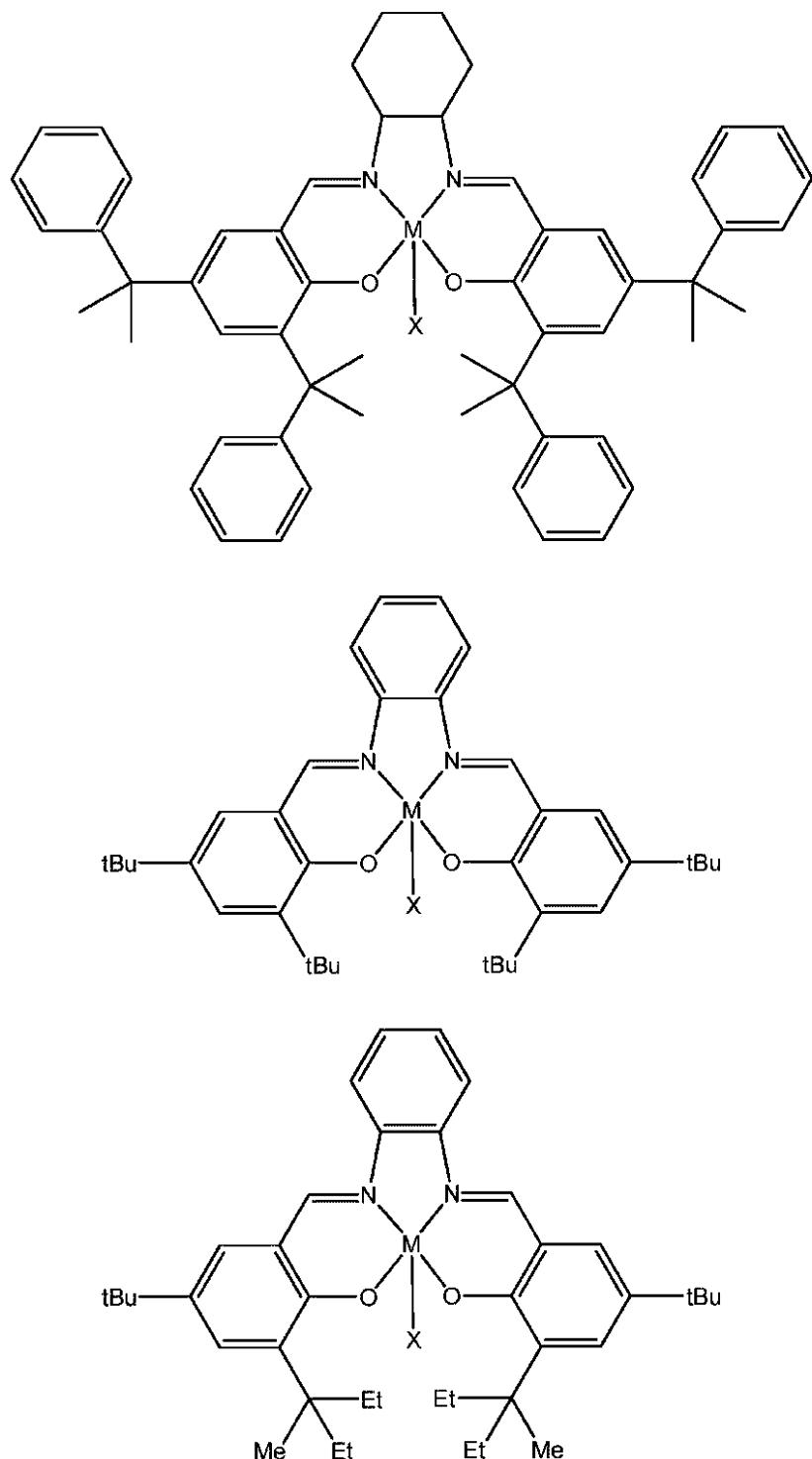
【化 1 1 2 】



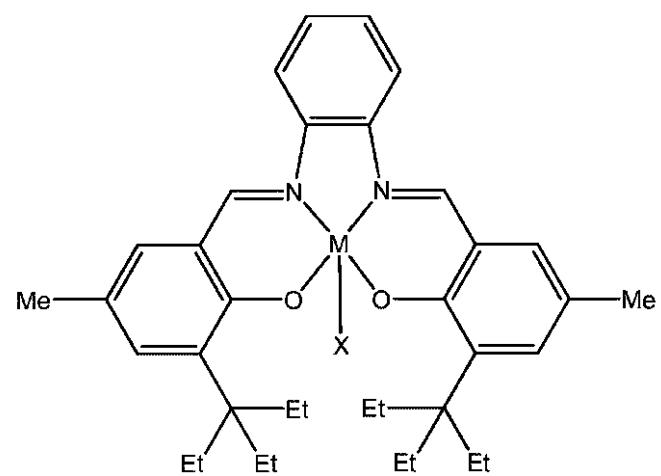
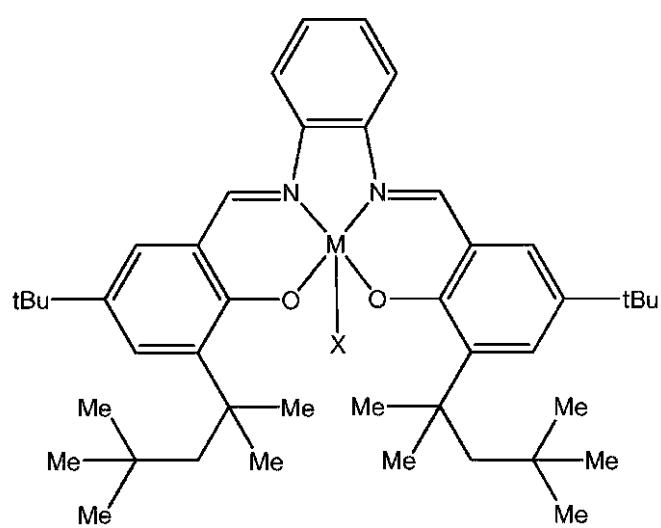
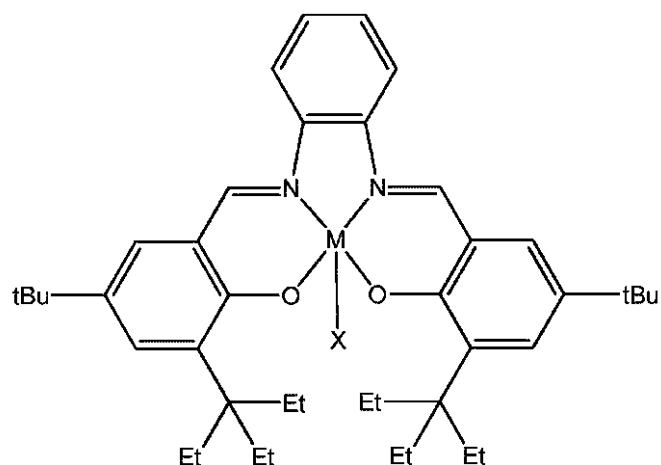
【化 1 1 3】



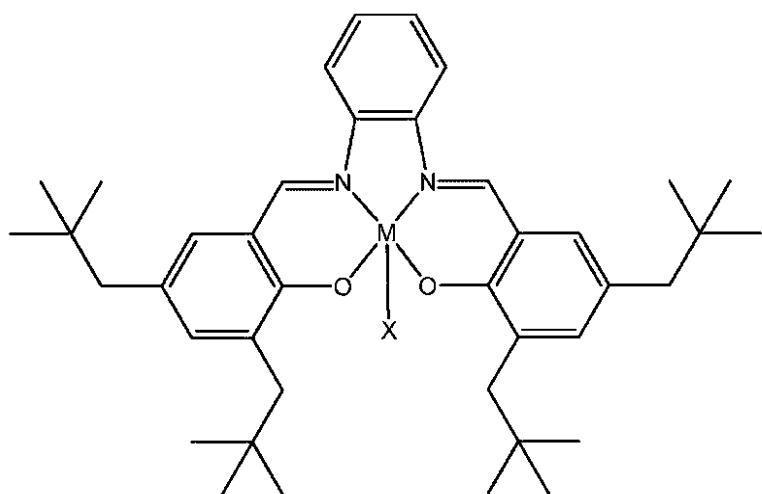
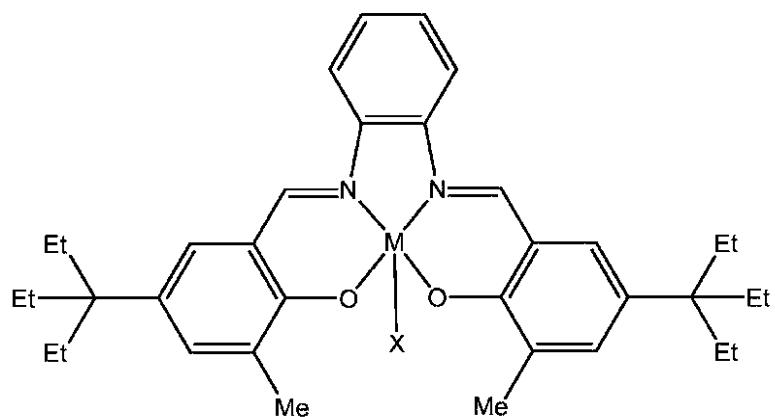
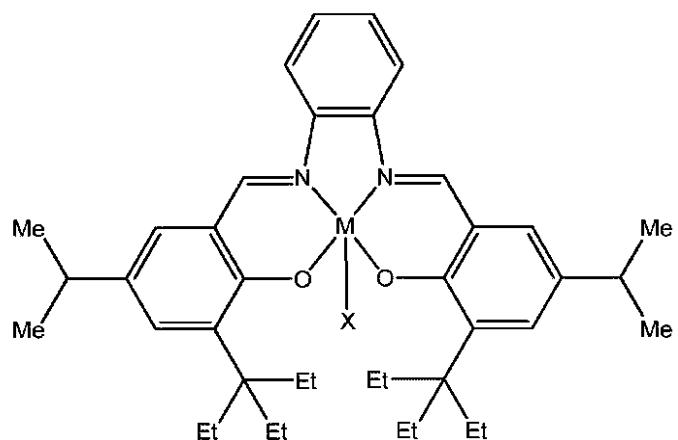
【化 1 1 4】



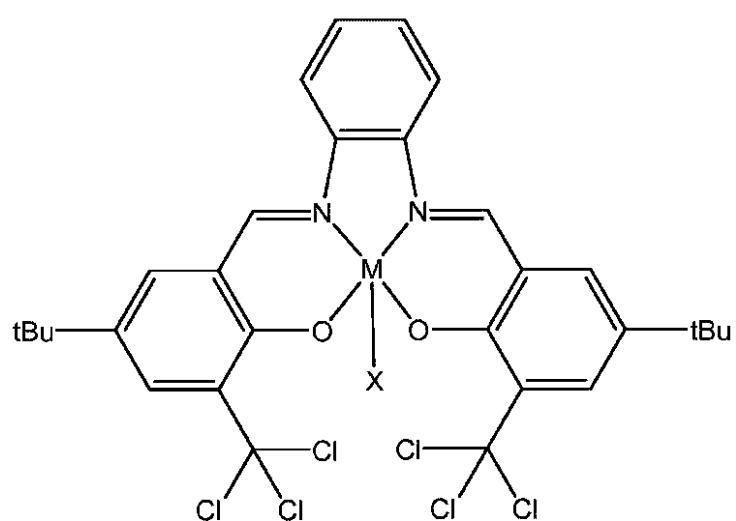
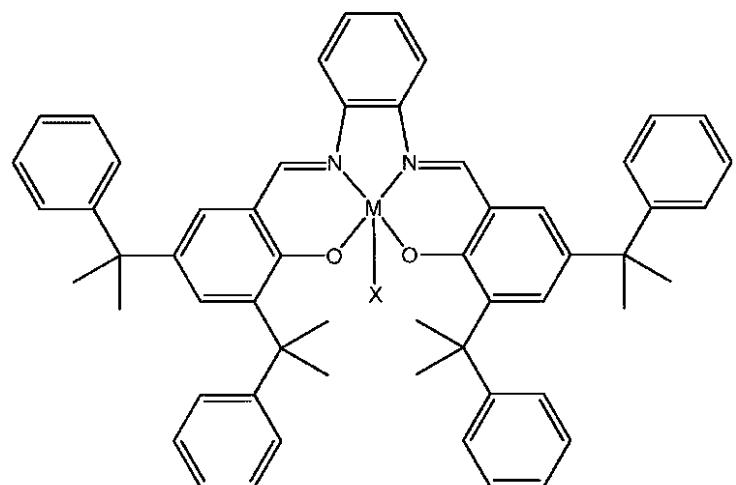
【化 1 1 5】



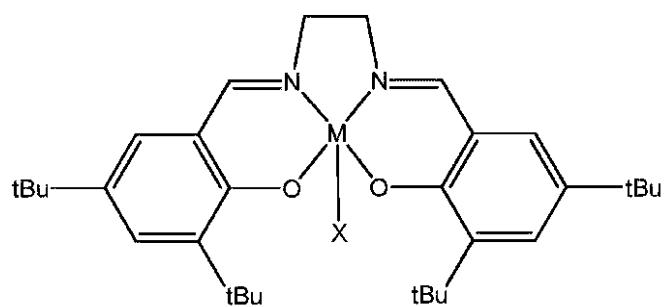
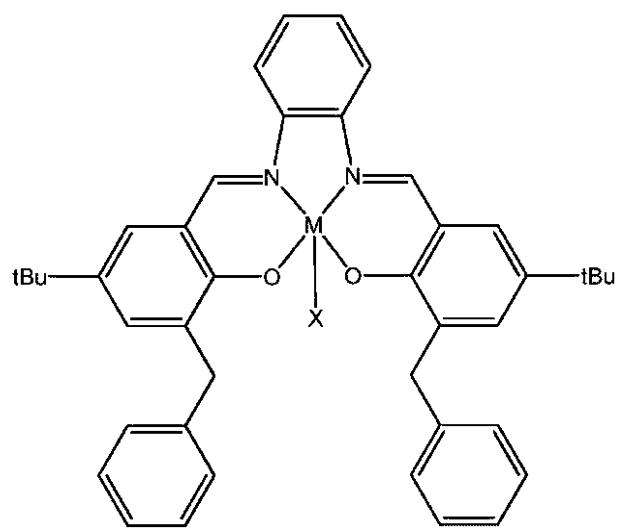
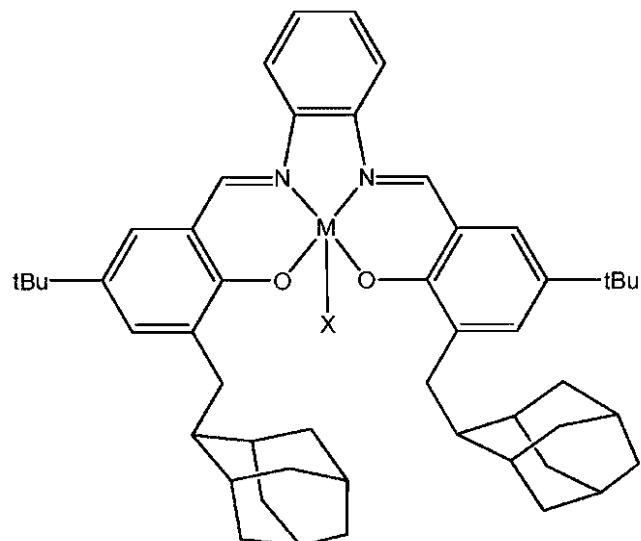
【化 1 1 6】



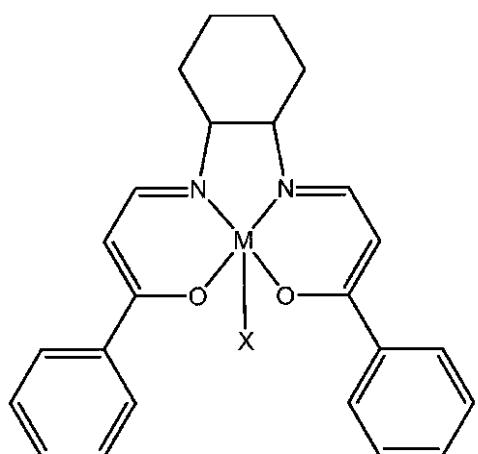
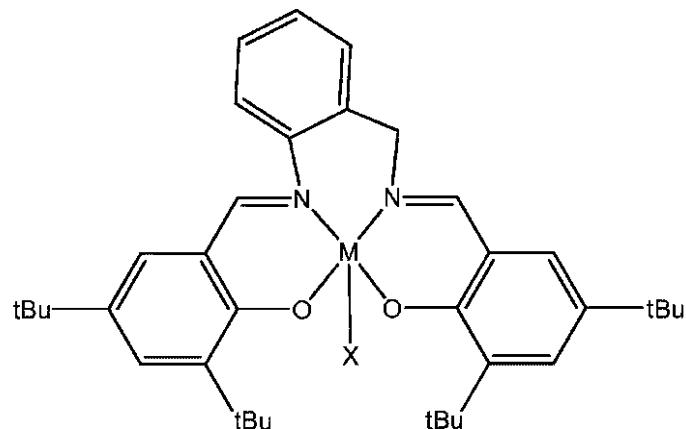
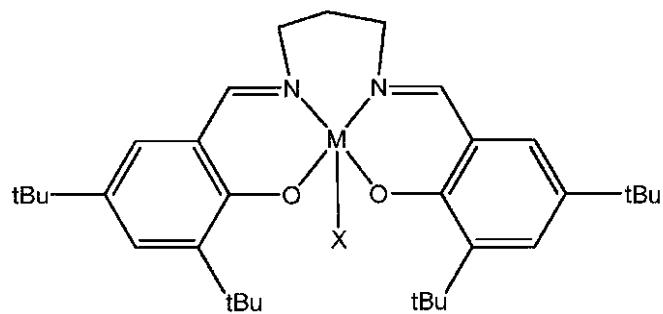
【化 1 1 7 】



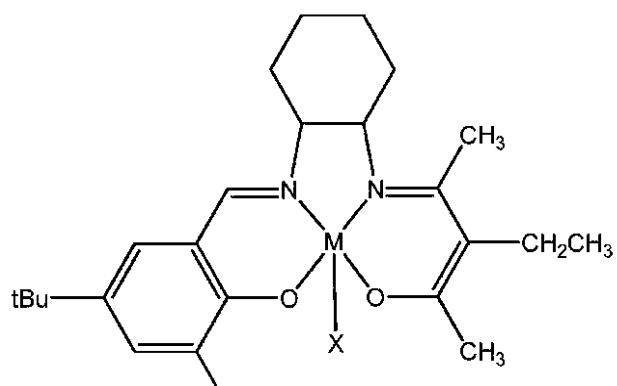
【化 1 1 8】



【化 1 1 9】



【化 1 2 0】



および

【請求項 1 8】

Mはコバルトである、あるいは、

Xは、存在しないか、または-OR<sup>x</sup>、-SR<sup>x</sup>、-O(C=O)R<sup>x</sup>、-O(C=O)OR<sup>x</sup>、-O(C=O)N(R<sup>x</sup>)<sub>2</sub>、-N(R<sup>x</sup>)(C=O)R<sup>x</sup>、-NC、-CN、ハロ、-N<sub>3</sub>、-O(SO<sub>2</sub>)R<sup>x</sup>および-O-OPR<sup>x</sup>からなる群から選択され、ここで各R<sup>x</sup>は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリールおよび必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択される、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

Xは、-OC(=O)C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>、-O(C=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-OC(=O)CF<sub>3</sub>、-O(C=O)CH<sub>3</sub>、-NC、-CN、-N<sub>3</sub>、-Cl、もしくは-Brである、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

Xは、-OC(=O)C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>である、請求項18に記載の方法。

【請求項21】

前記反応は、助触媒をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項22】

前記助触媒は塩である、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

前記塩は、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、もしくはアルソニウム塩である、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記アンモニウム塩は、(n-Bu)<sub>4</sub>NC1、(n-Bu)<sub>4</sub>NBr、(n-Bu)<sub>4</sub>NN<sub>3</sub>、ビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウムクロリド([PPN]Cl)、[PPN]Br、もしくは[PPN]N<sub>3</sub>である、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記ポリマーは、約85%より大きいYを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項26】

前記ポリマーは、約90%より大きいYを有する、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記ポリマーは、約95%より大きいYを有する、請求項25に記載の方法。

【請求項28】

前記ポリマーは、約99%より大きいYを有する、請求項25に記載の方法。

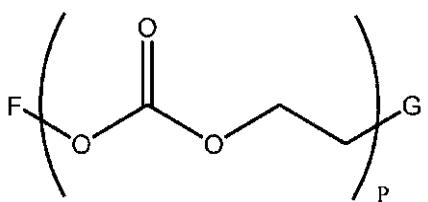
【請求項29】

前記ポリマーは、100%のYおよび0%のZである、請求項25に記載の方法。

【請求項30】

前記ポリマーは、以下の式のものであり：

【化121】

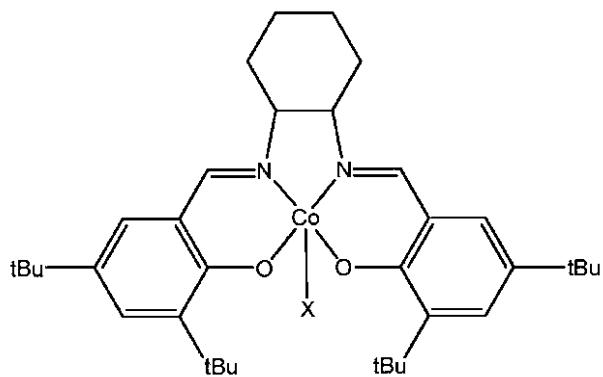


Pは、両端を含めて、約10～約15,000の間の整数であり；そして各FおよびGは、独立して、適切な末端基である、請求項1に記載の方法。

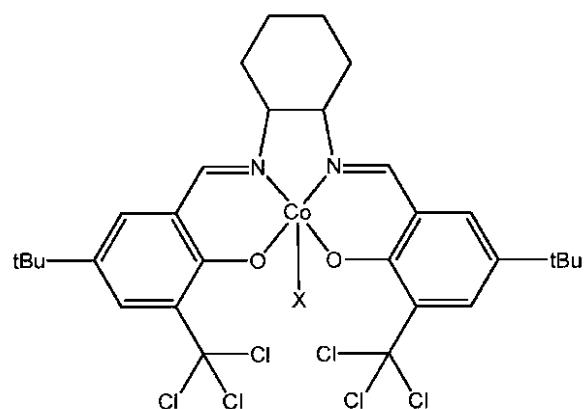
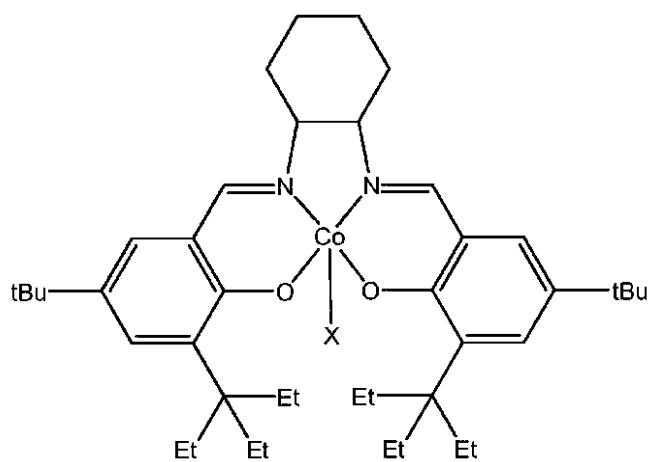
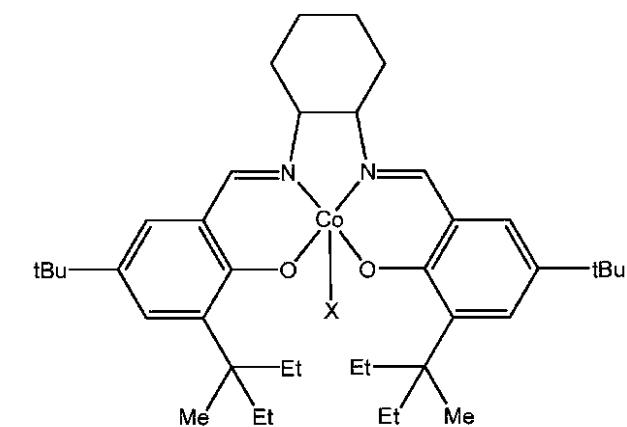
【請求項31】

ポリ(エチレンカーボネート)ポリマーを合成する方法であって、該方法は、エチレンオキシドと二酸化炭素とを、コバルト錯体の存在下で反応させる工程を包含し、ここで該コバルト錯体は、以下の式のもののうちのいずれか1つであり：

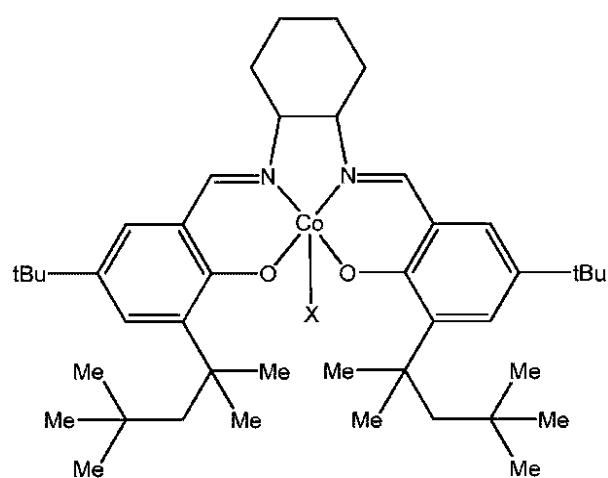
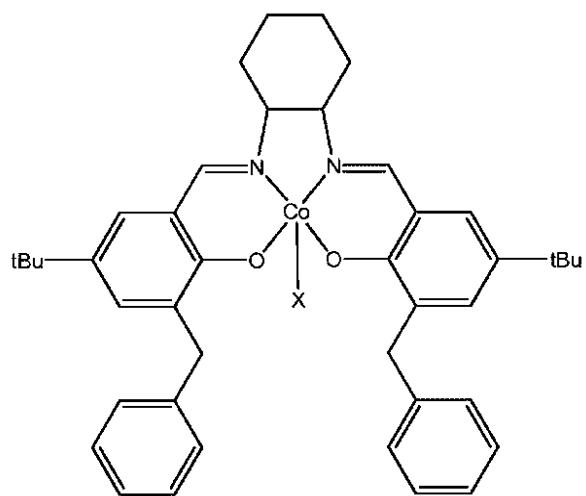
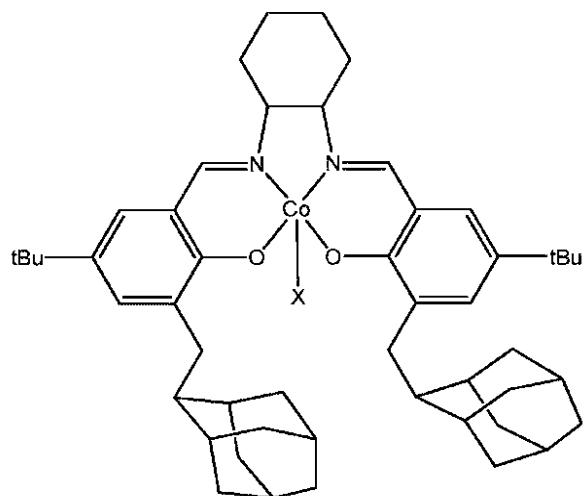
【化 1 2 2】



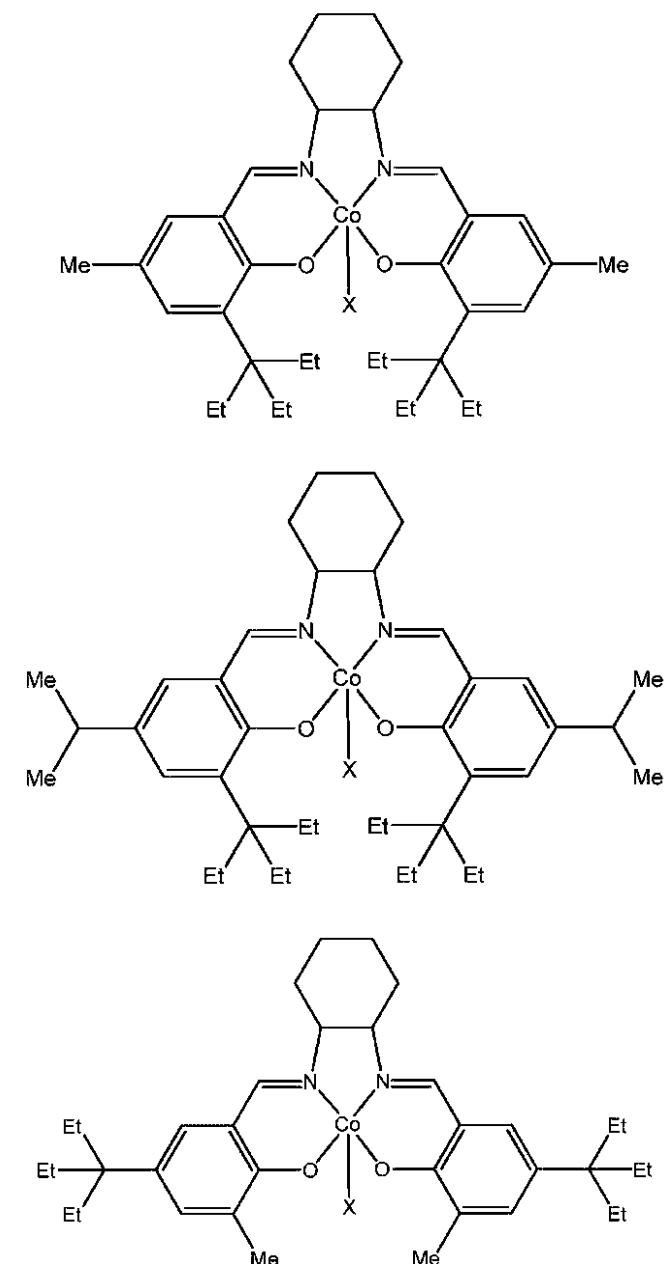
【化 1 2 3】



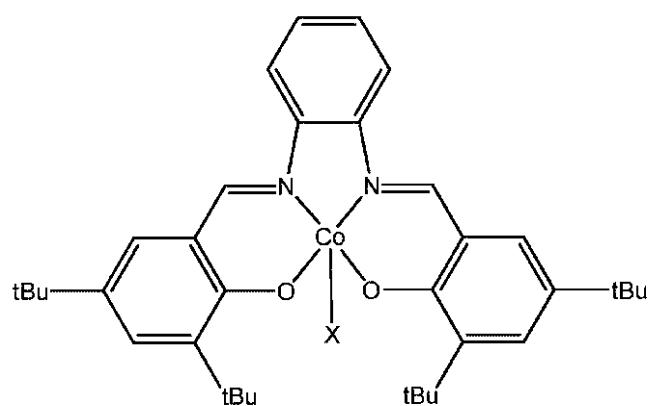
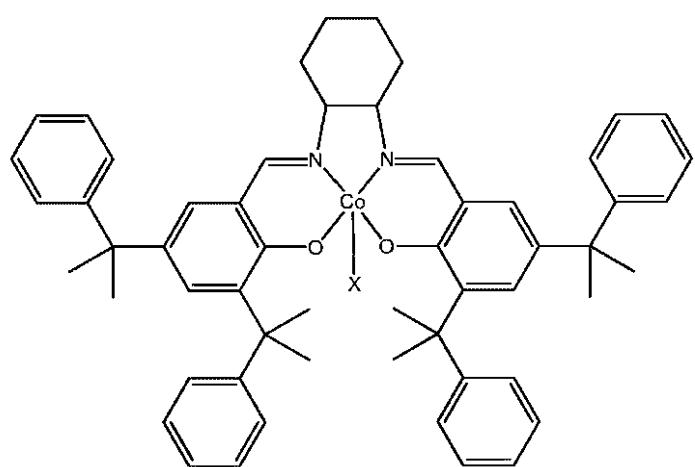
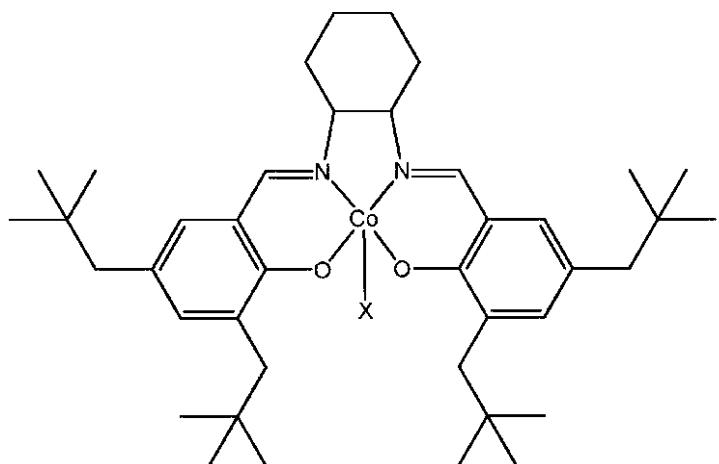
【化 1 2 4】



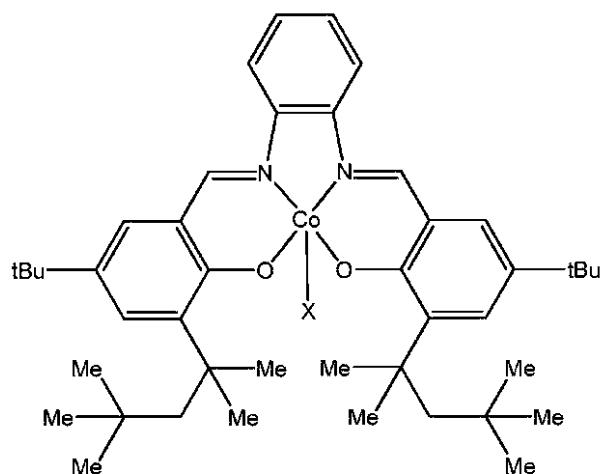
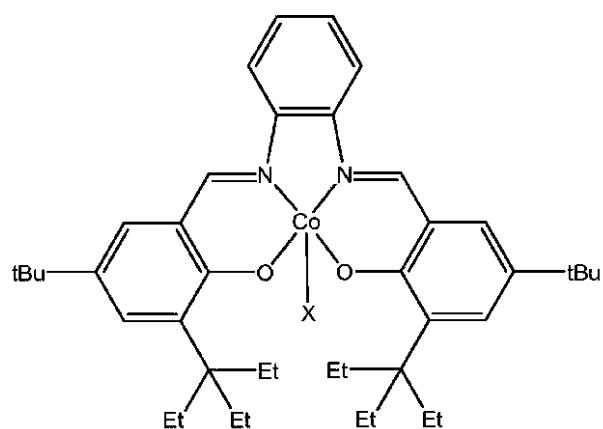
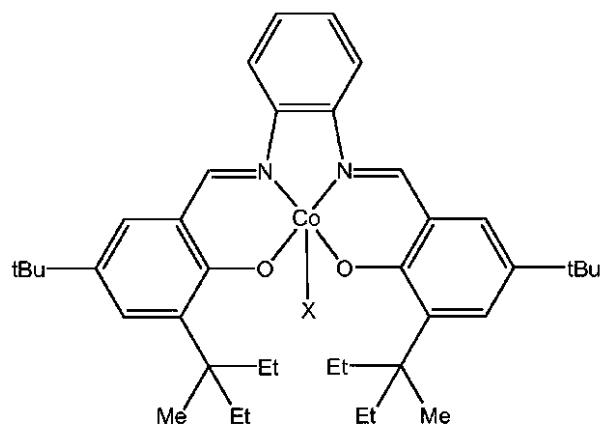
【化 1 2 5】



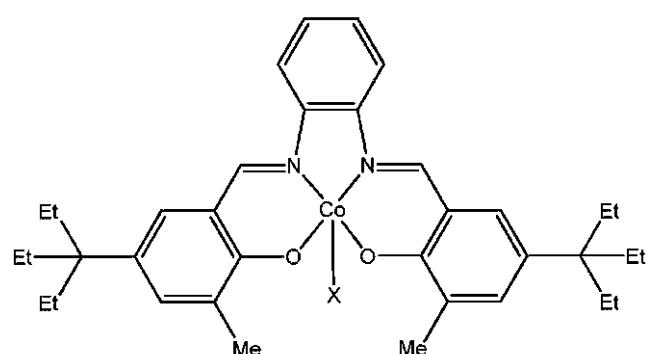
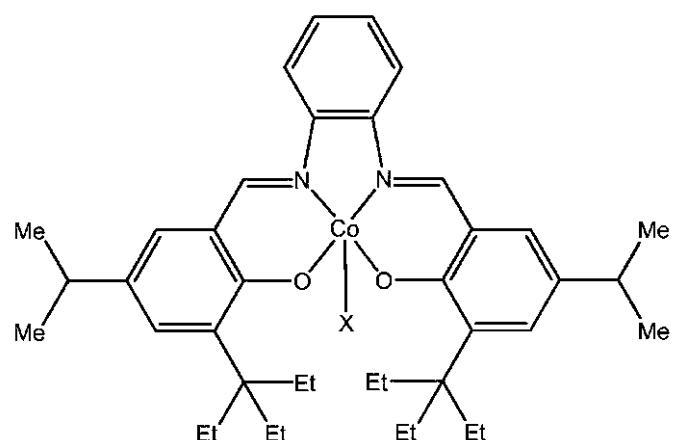
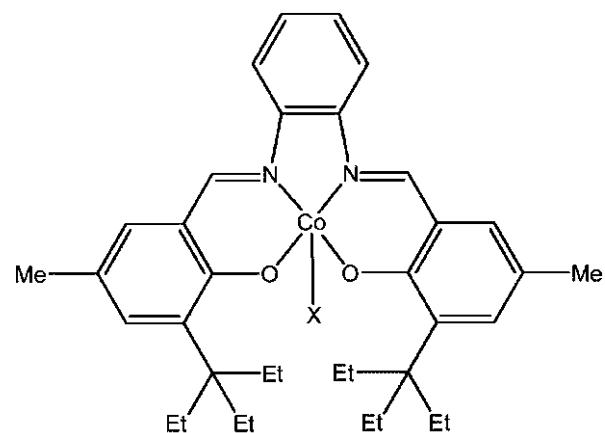
【化 1 2 6】



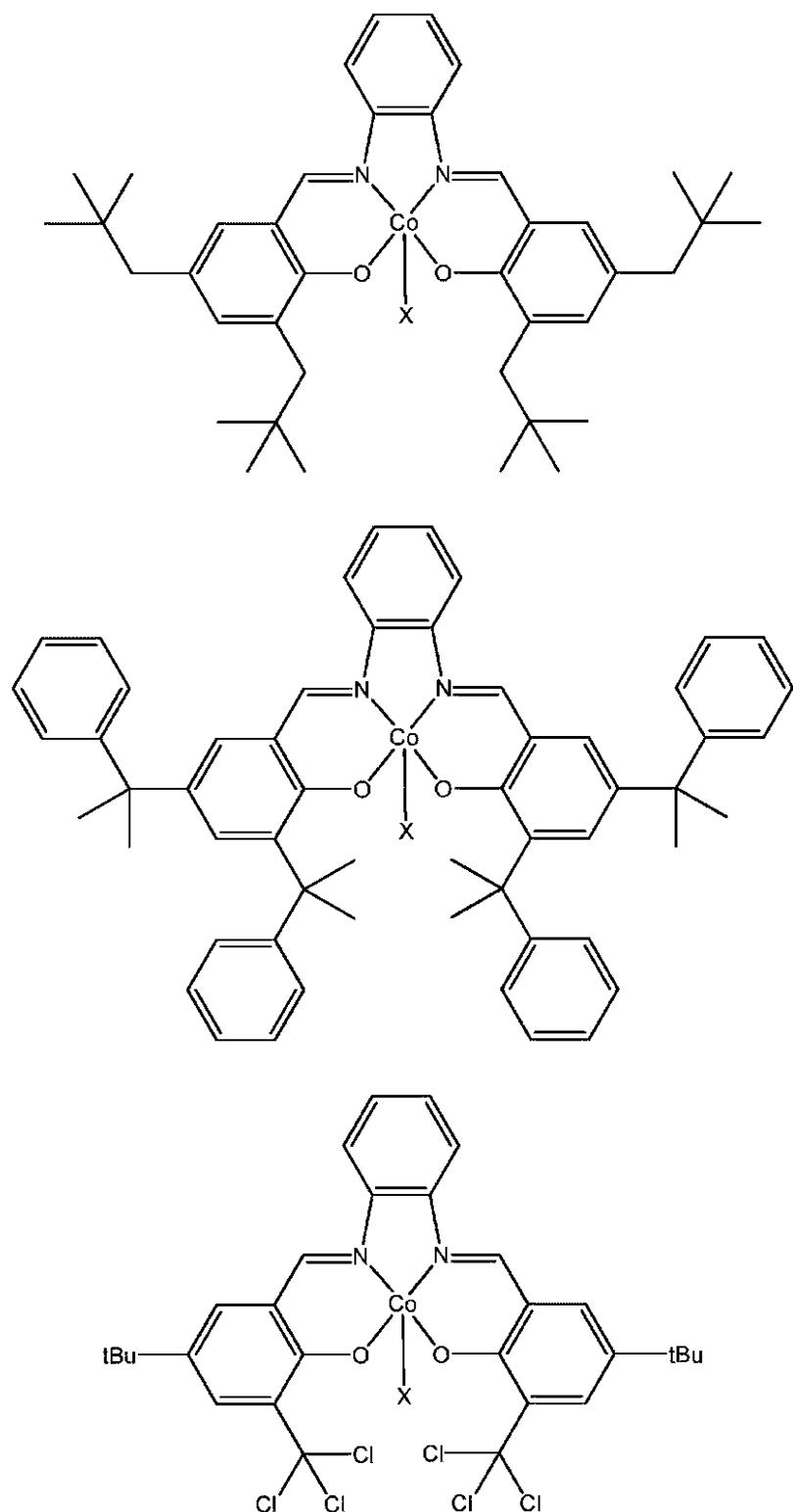
【化 1 2 7】



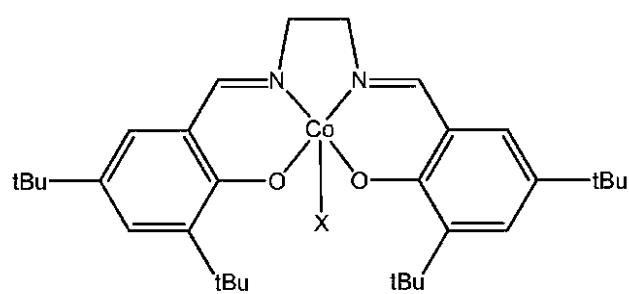
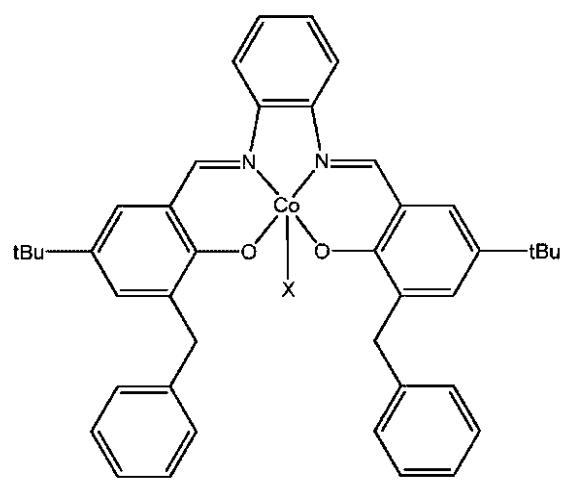
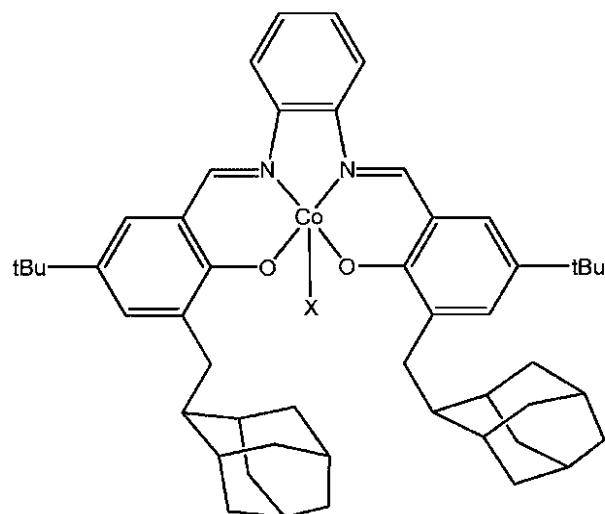
【化 1 2 8】



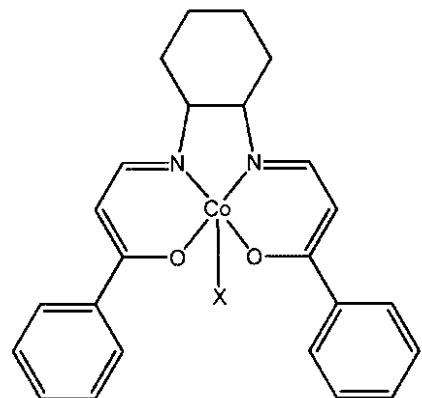
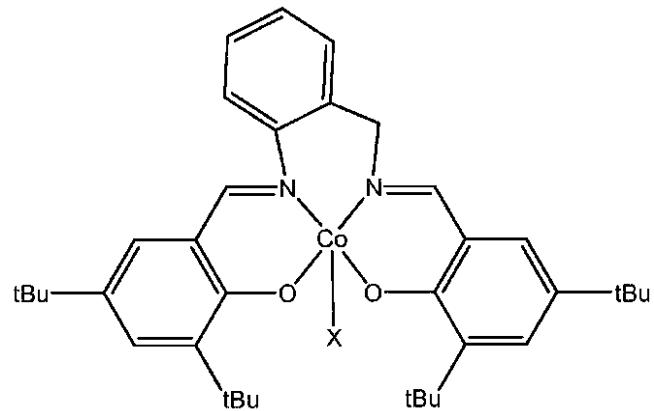
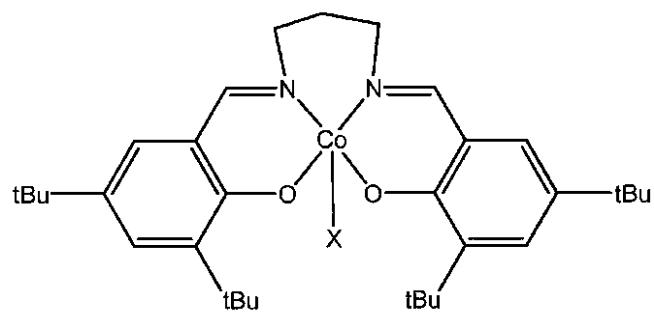
【化 1 2 9】



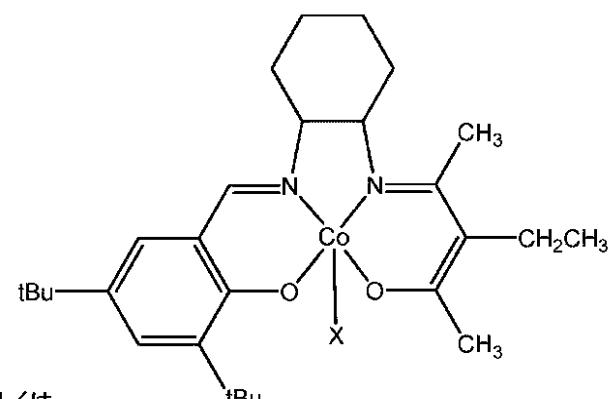
【化 1 3 0】



【化 1 3 1】



【化 1 3 2】



もしくは

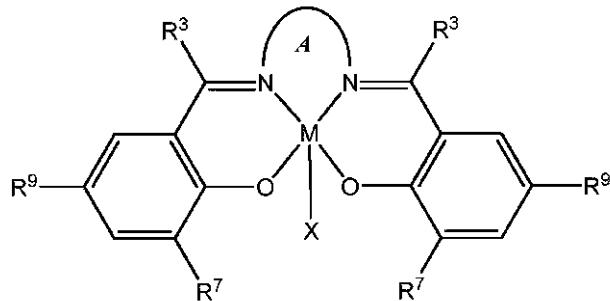
,

ここで X は、存在しないか、または求核性配位子である、方法。

【請求項 3 2】

以下の式の金属錯体であつて：

## 【化133】



ここで

Mは、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウムもしくはマンガンから選択される金属であり；

Xは、存在しないか、または求核性配位子であり；

R<sup>3</sup>は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、および必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；

環Aは、必要に応じて置換されたシクロヘキシル環もしくはフェニル環を形成し；

R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；

R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>の少なくとも1つは、以下：- [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、- CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH=CH<sub>2</sub>、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、1-メチル-シクロヘキシル、シクロヘキシル、および- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Phからなる群から選択され；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>である場合、- [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Bu)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>である場合、水素以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>である場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH=CH<sub>2</sub>である場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が1-メチル-シクロヘキシルである場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>以外のものであり；

R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>がシクロヘキシルである場合、- CH<sub>3</sub>以外のものであり；そして、

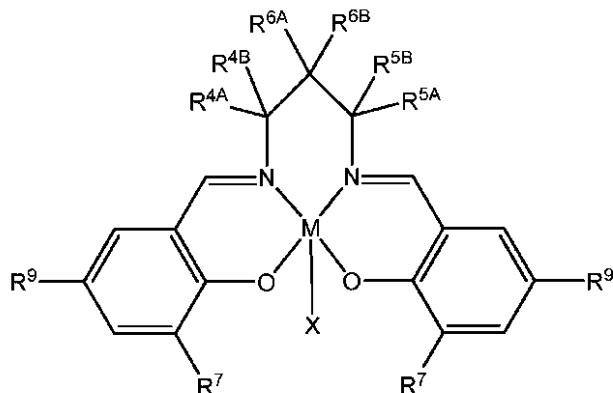
R<sup>9</sup>は、R<sup>7</sup>が- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Phである場合、- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph以外のものである、

金属錯体。

## 【請求項33】

以下の式の金属錯体であって：

## 【化136】



ここで：

Mは、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウムもしくはマンガンから選択される金属であり；

Xは、存在しないか、または求核性配位子であり；

R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；そして

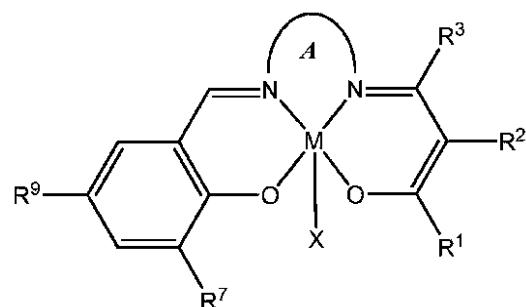
R<sup>4A</sup>、R<sup>4B</sup>、R<sup>5A</sup>、R<sup>5B</sup>、およびR<sup>6A</sup>、R<sup>6B</sup>は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され、そして/またはR<sup>4A</sup>とR<sup>4B</sup>、および/もしくはR<sup>5A</sup>とR<sup>5B</sup>、および/もしくはR<sup>6A</sup>とR<sup>6B</sup>は、必要に応じて結合されて、オキソ(=O)基、オキシム(=NOR<sup>a</sup>)基、イミン(=NN(R<sup>a</sup>)<sub>2</sub>)基、アルケニル(=C(R<sup>b</sup>)<sub>2</sub>)基、および/もしくは3員～6員のスピロ環式環を形成し、ここでR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>の各実例は、独立して、水素もしくは必要に応じて置換された脂肪族であり、ここで必要に応じて2つのR<sup>a</sup>基もしくは2つのR<sup>b</sup>基が結合されて、3員～6員の環を形成する、

金属錯体。

## 【請求項34】

以下の式の金属錯体であって：

## 【化137】



ここで：

Mは、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウムもしくはマンガンから選択される金属であり；

Xは、存在しないか、または求核性配位子であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、および必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；

R<sup>7</sup>およびR<sup>9</sup>は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロ

アリールから選択され；そして  
環Aは、必要に応じて置換されたシクロヘキシルもしくはフェニル環を形成する、  
金属錯体。