

【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 0 8 G 64/34 (2006.01)

C 0 7 F 15/06 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 64/34

C 0 7 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

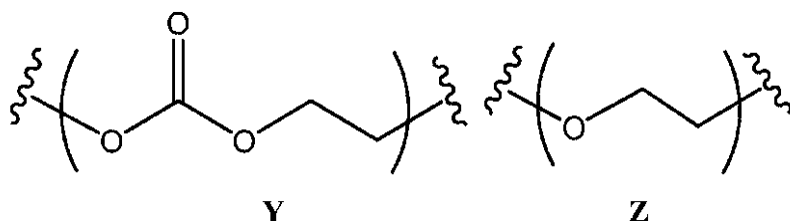
【補正の内容】

【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、

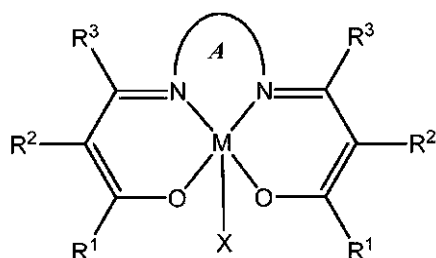
【化 1 0 1】



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 1 0 2】



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；

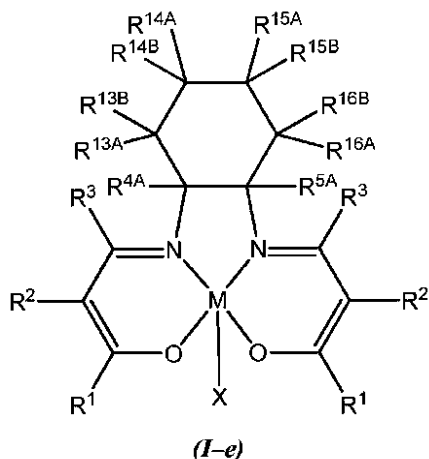
R^1 、 R^2 、および R^3 の各実例は、独立して、水素、ハロゲン、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、および必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択されるか、または R^1 と R^2 、もしくは R^2 と R^3 は結合して、必要に応じて置換されたアリール環もしくは必要に応じて置換されたヘテロアリール環を形成し；そして

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】



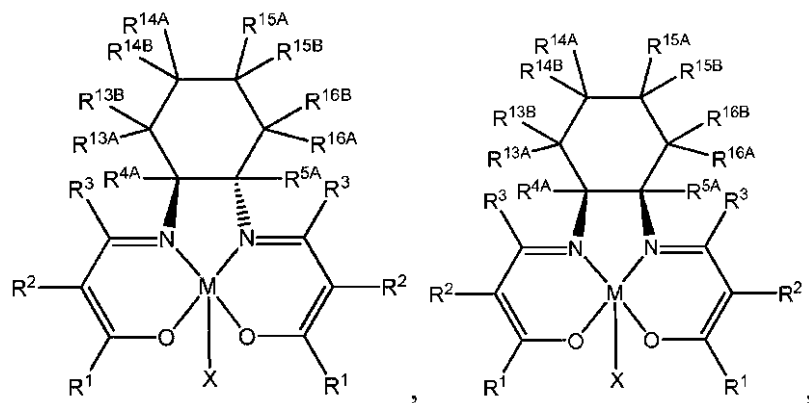
ここで：

R^{4A} 、 R^{5A} 、 R^{13A} 、 R^{13B} 、 R^{14A} 、 R^{14B} 、 R^{15A} 、 R^{15B} 、 R^{16A} および R^{16B} 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^{13A} と R^{13B} 、および / もしくは R^{14A} と R^{14B} 、および / もしくは R^{15A} と R^{15B} 、および / もしくは R^{16A} と R^{16B} は、必要に応じて結合されて、オキソ (=O) 基、オキシム (=NOR^a) 基、イミン (=NN(R^a)₂) 基、アルケニル (=C(R^b)₂) 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^a および R^b 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^a 基もしくは 2 つの R^b 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】

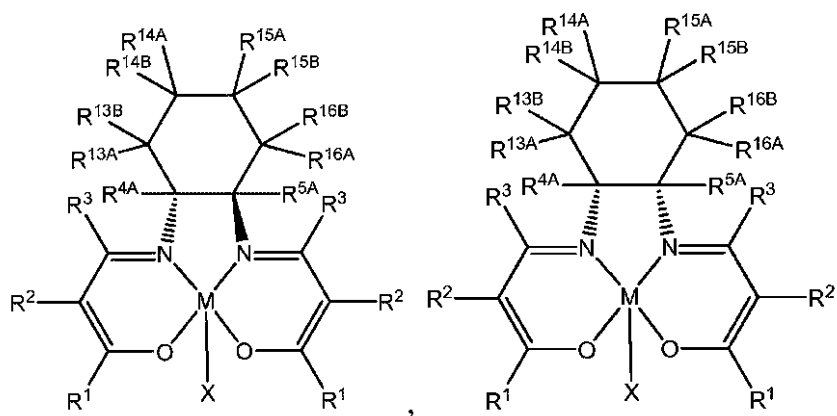
前記金属錯体は、以下の式のものもしくはこれらの混合物である、請求項 2 に記載の方法：

【化 1 0 4】



(I-f)

(I-g)



(I-h)

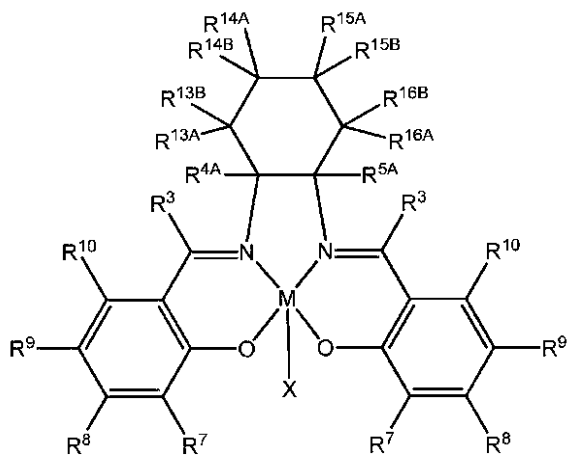
(I-i)

。

【請求項 4】

前記金属錯体は、以下の式のものであり：

【化 1 0 5】



(I-y)

ここで：

R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰は、独立して、水素、ハロゲン、-OR^c、-OC(=

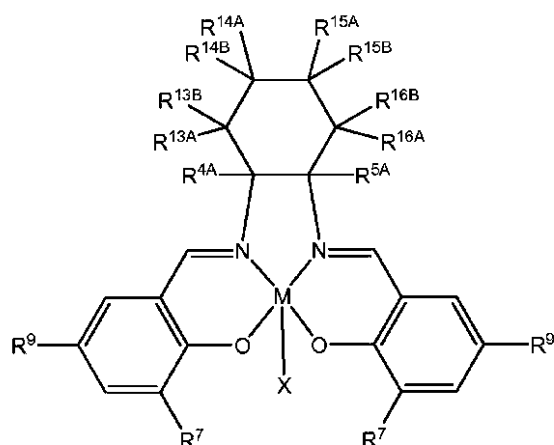
O 、 R^c 、 $-OC(=O)OR^c$ 、 $-OC(=O)N(R^d)_2$ 、 $-OSO_2R^d$ 、 $-C(=O)OR^c$ 、 $-C(=O)N(R^d)_2$ 、 $-CN$ 、 $-CNO$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(R^d)_2$ 、 $-N(R^d)C(=O)OR^c$ 、 $-N(R^d)C(=O)R^c$ 、 $-N(R^d)SO_2R^d$ 、 $-SO_2R^d$ 、 $-SOR^d$ 、 $-SO_2N(R^d)_2$ 、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、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】



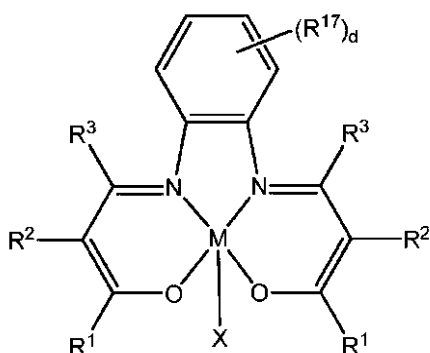
(I-z)

。

【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^{17} の各実例は、独立して、水素、ハロゲン、 $-OR^c$ 、 $-OC(=O)R^c$

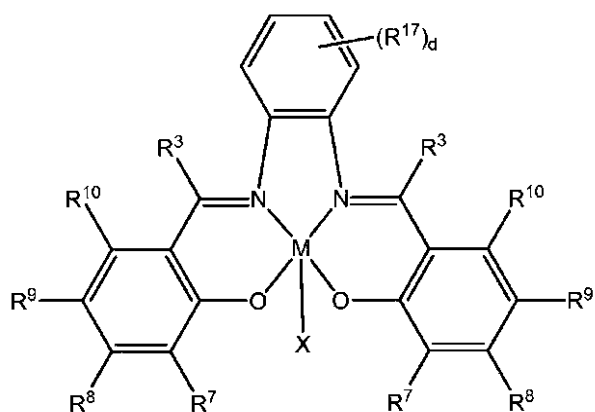
、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OR}^c$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^d)_2$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^d$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^d)_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CNO}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^d)_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^d)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^c$ 、 $-\text{N}(\text{R}^d)\text{C}(=\text{O})\text{R}^c$ 、 $-\text{N}(\text{R}^d)\text{SO}_2\text{R}^d$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^d$ 、 $-\text{SOR}^d$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^d)_2$ 、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2つの R^{1-7} 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】



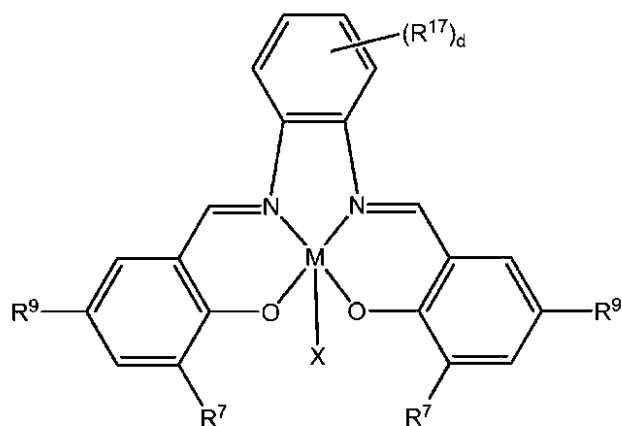
(I-ji)

。

【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 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 kcal/mol より大きい、請求項 14 に記載の方法。

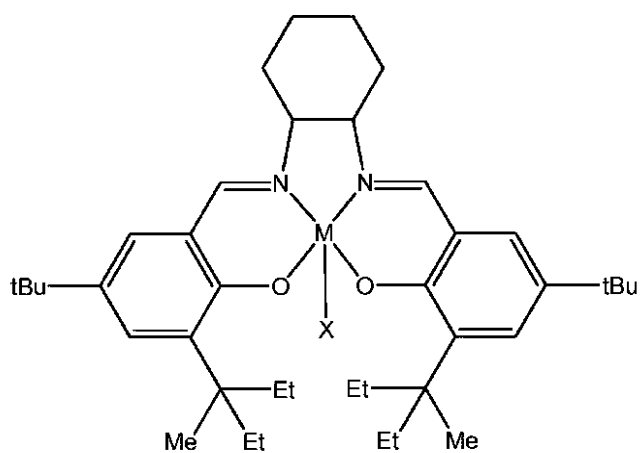
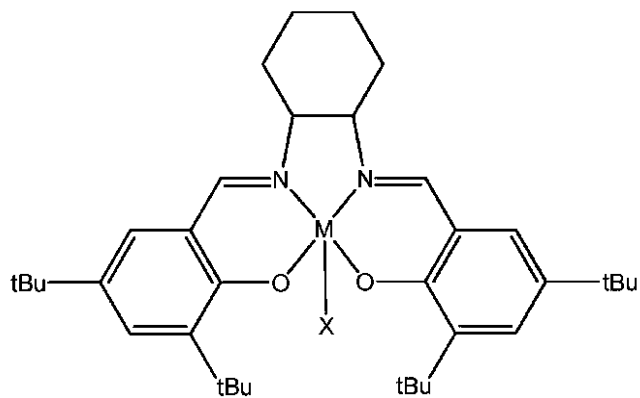
【請求項 16】

前記 R^9 の A 値は、約 0 ~ 約 2.5 kcal/mol の間である、請求項 9 に記載の方法。

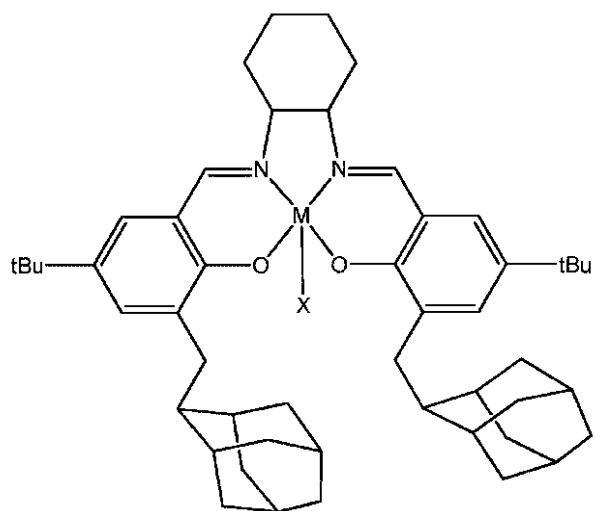
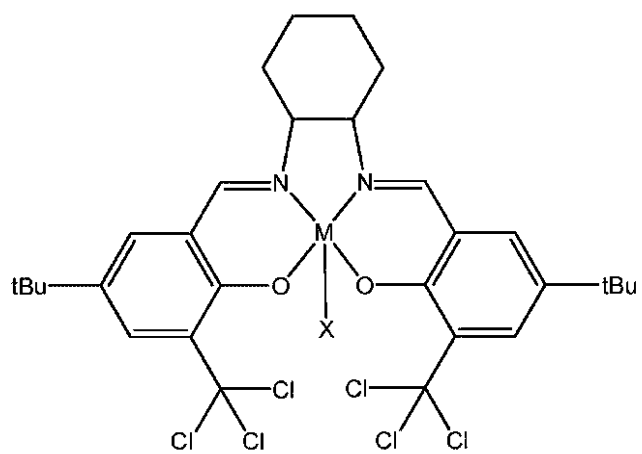
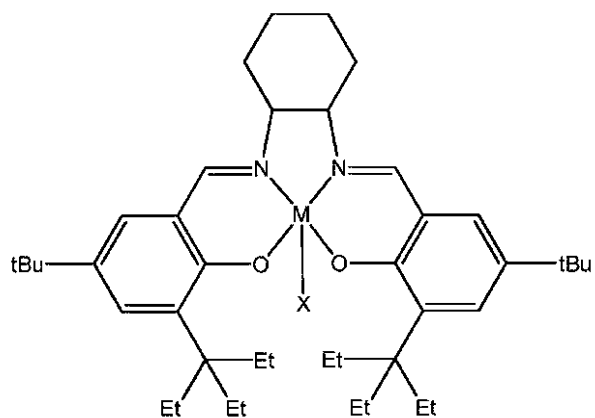
【請求項 17】

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：

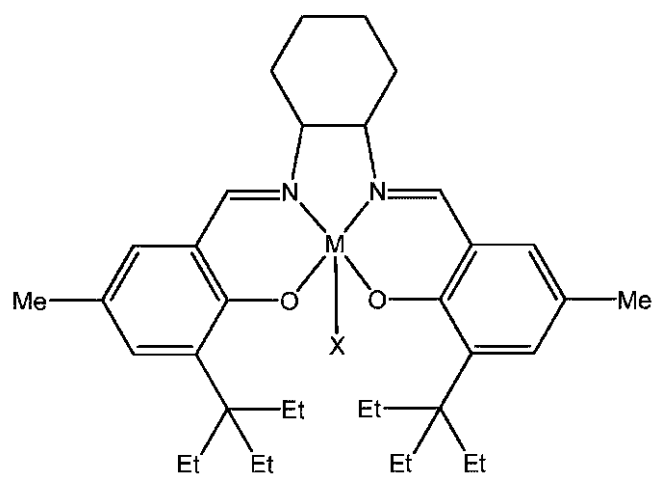
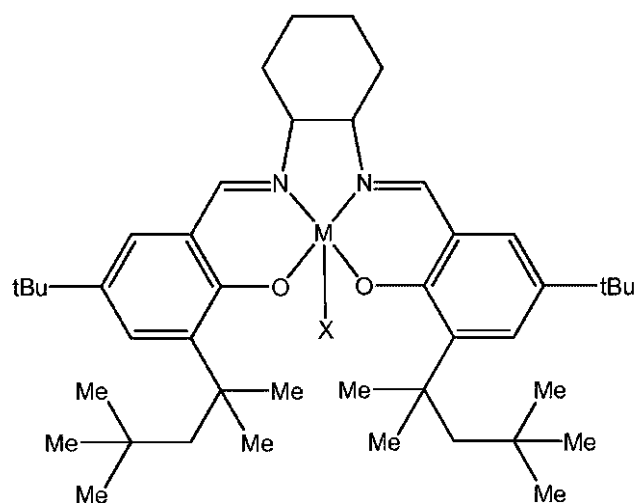
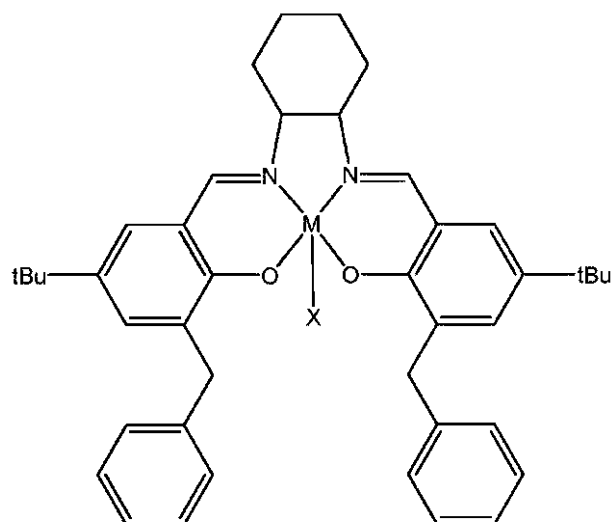
【化 1 1 0】



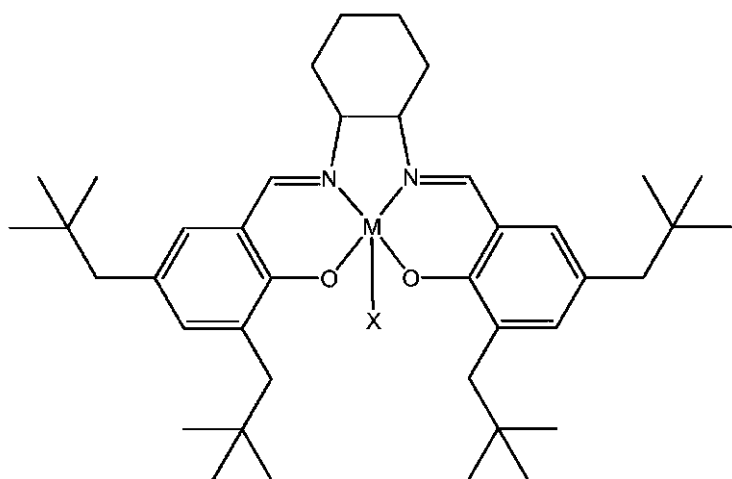
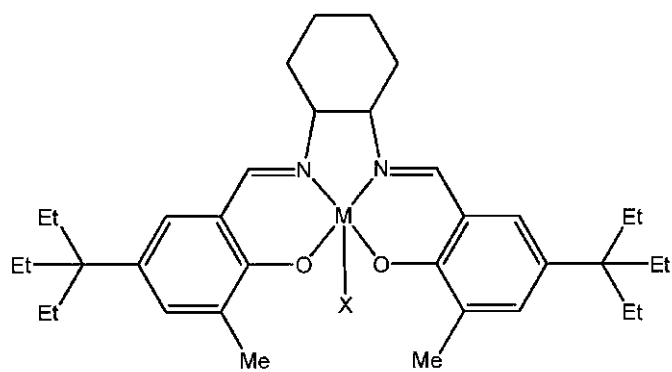
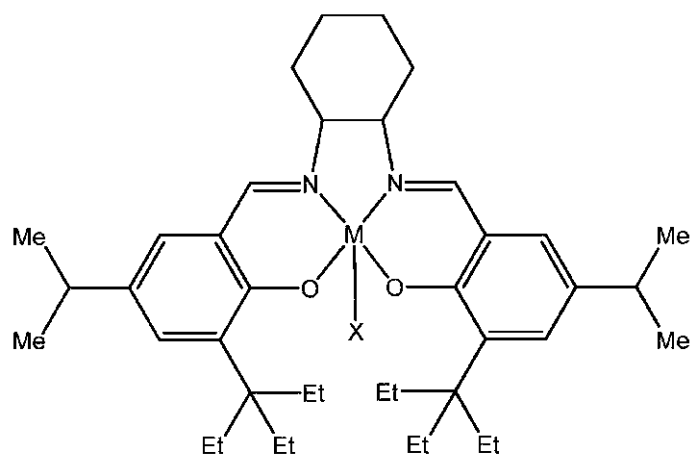
【化 1 1 1】



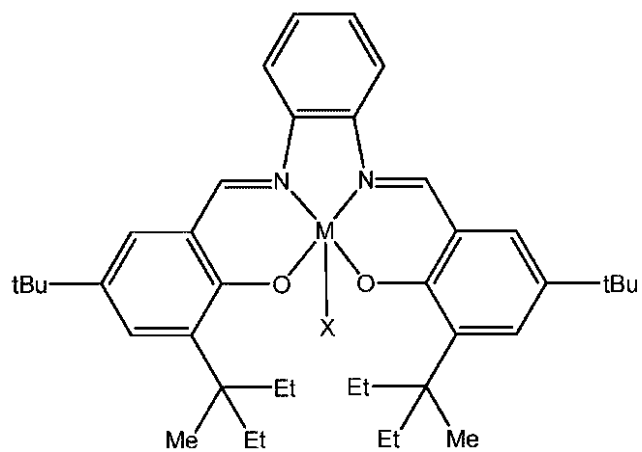
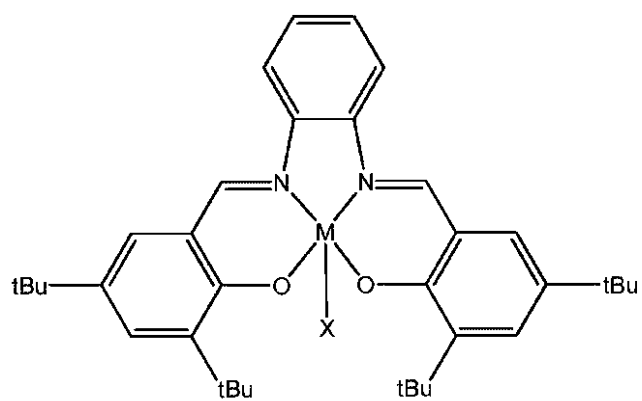
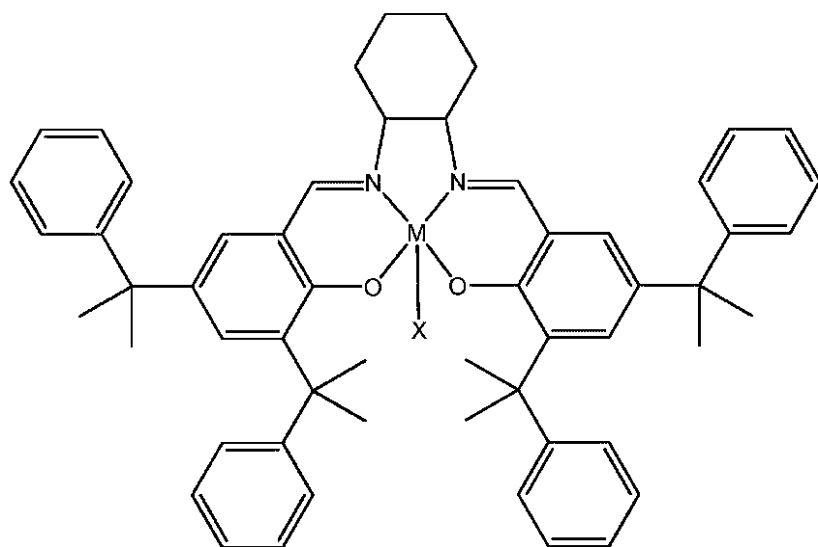
【化 1 1 2】



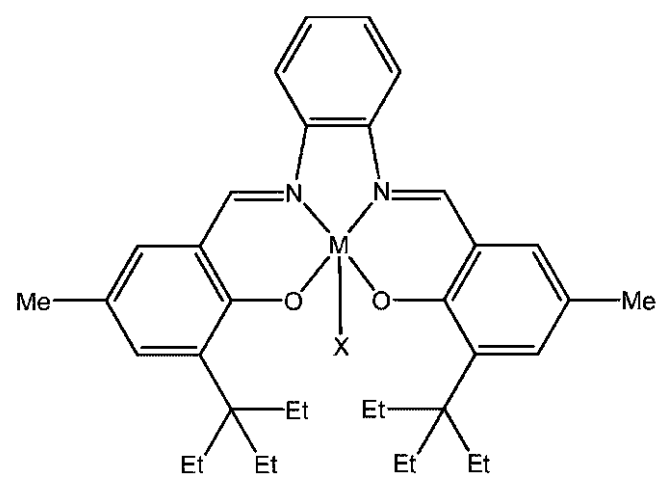
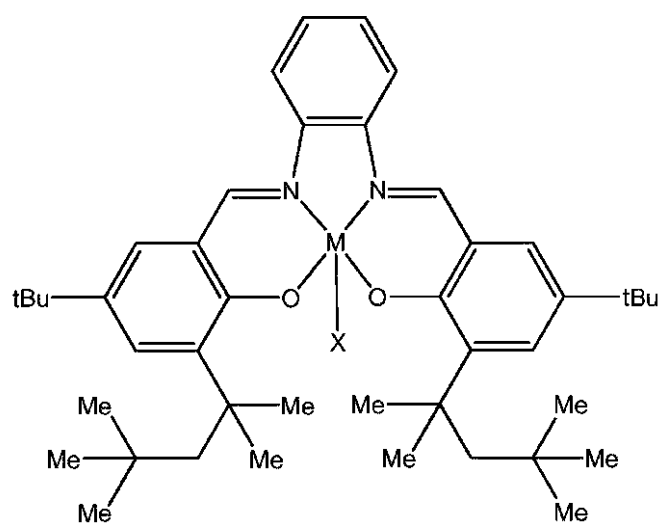
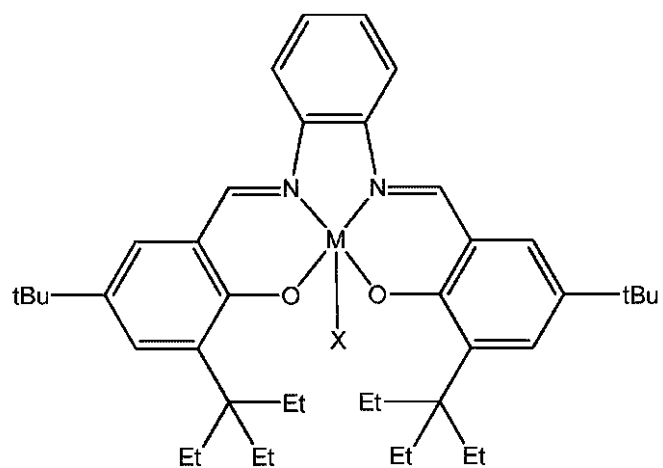
【化 1 1 3】



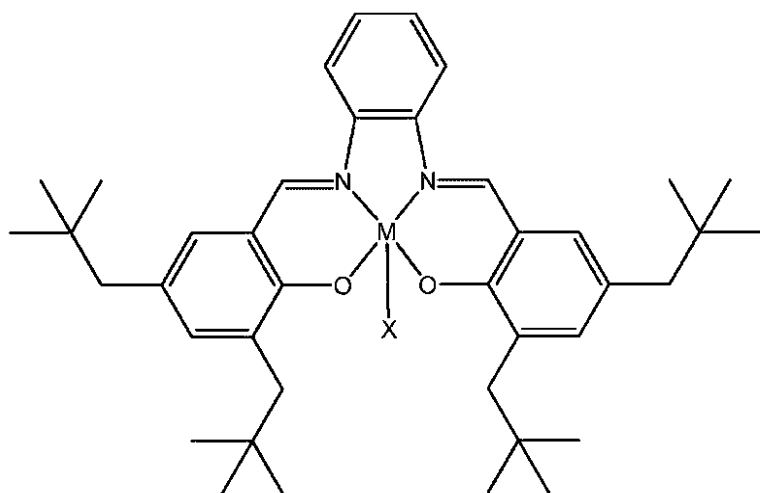
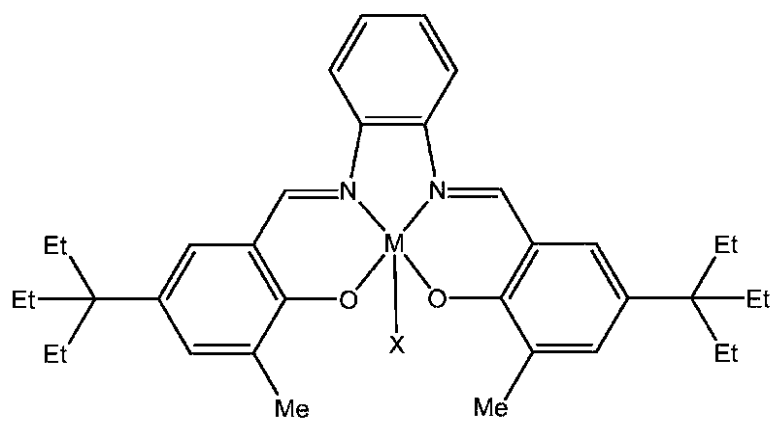
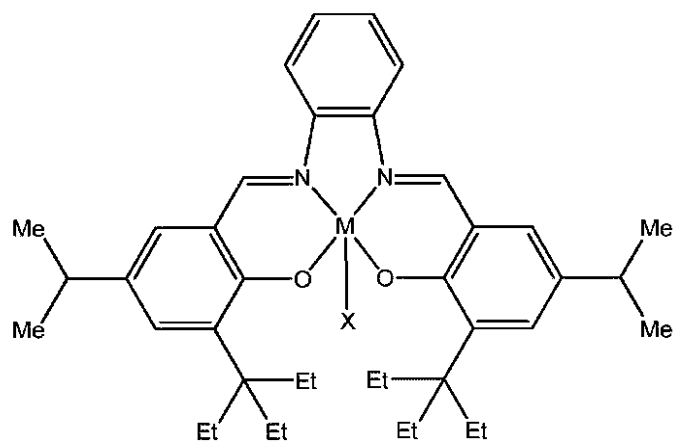
【化 1 1 4】



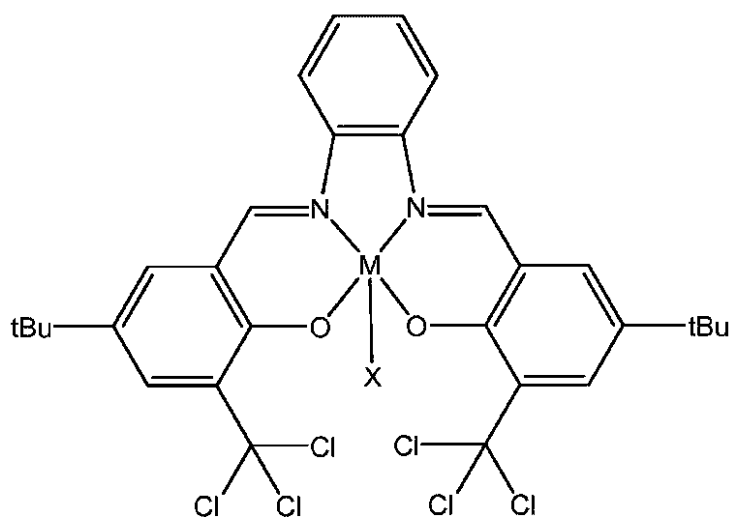
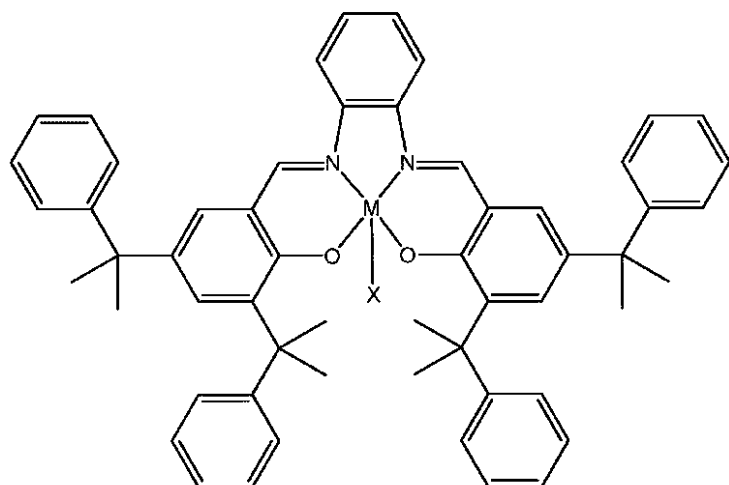
【化 1 1 5】



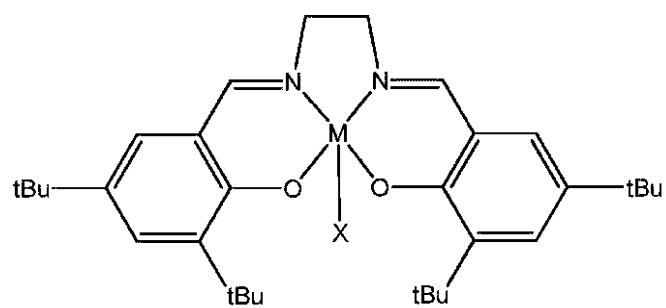
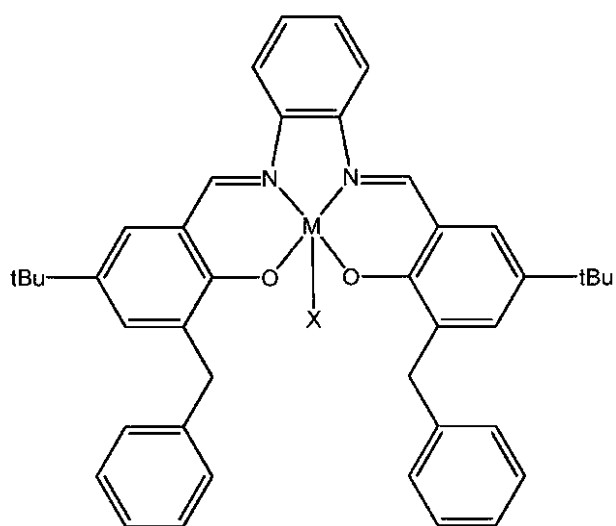
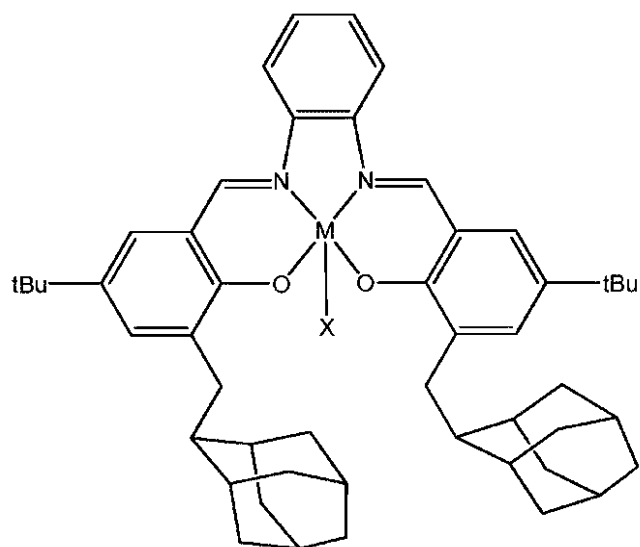
【化 1 1 6】



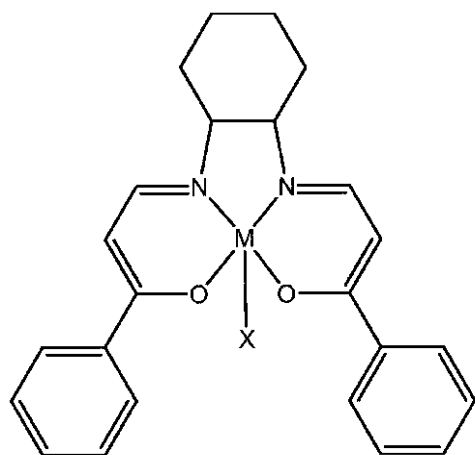
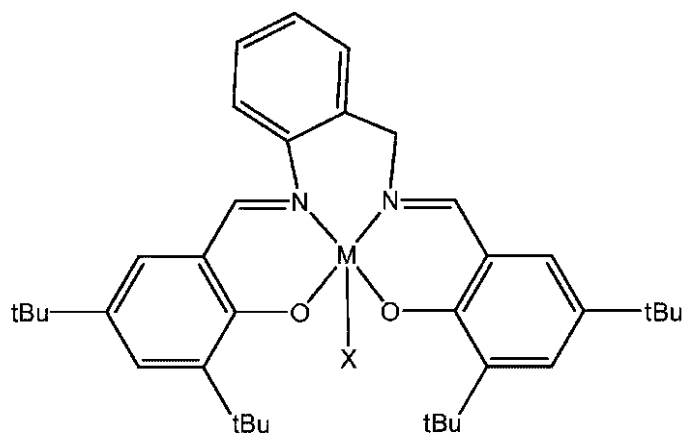
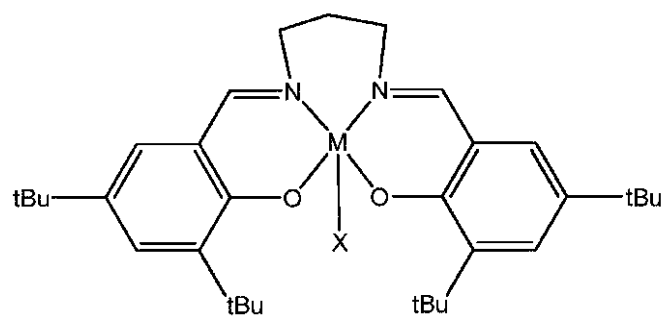
【化 1 1 7】



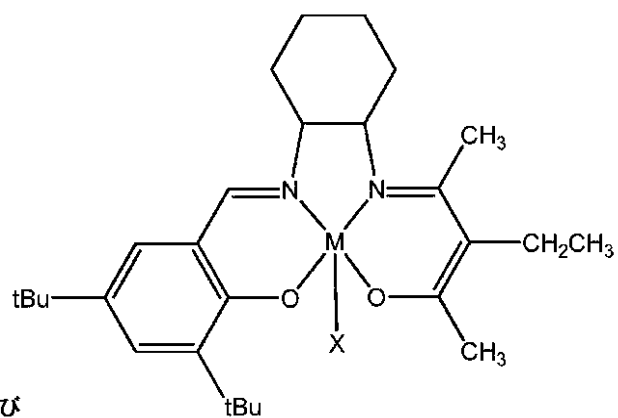
【化 1 1 8】



【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 $-OR^x$ 、 $-SR^x$ 、 $-O(C=O)R^x$ 、 $-O(C=O)OR^x$ 、 $-O(C=O)N(R^x)_2$ 、 $-N(R^x)(C=O)R^x$ 、 $-NC$ 、 $-CN$ 、ハロ、 $-N_3$ 、 $-O(SO_2)R^x$ および $-OPR^x_3$ からなる群から選択され、ここで各 R^x 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、 $-OC(=O)C_6F_5$ 、 $-OC(=O)C_6H_5$ 、 $-OC(=O)CF_3$ 、 $-O(C=O)CH_3$ 、 $-NC$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-Cl$ 、もしくは $-Br$ である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

Xは、 $-OC(=O)C_6F_5$ 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、 $(n-Bu)_4NCl$ 、 $(n-Bu)_4NBr$ 、 $(n-Bu)_4NN_3$ 、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 $[PPN]N_3$ 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。

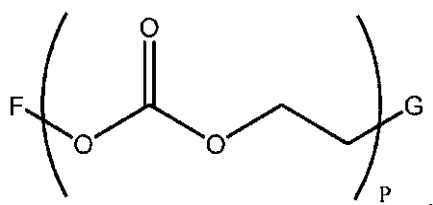
【請求項 29】

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】

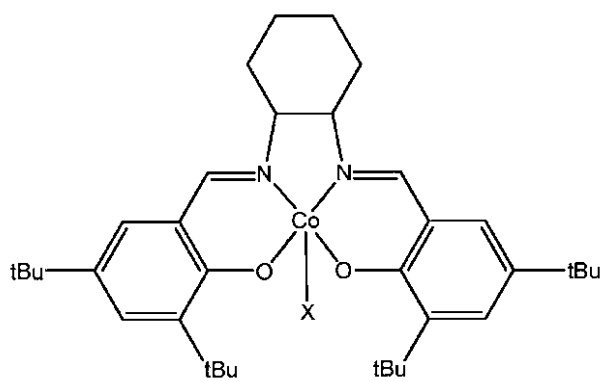


Pは、両端を含めて、約 10 ~ 約 15,000 の間の整数であり；そして各 F および G は、独立して、適切な末端基である、請求項 1 に記載の方法。

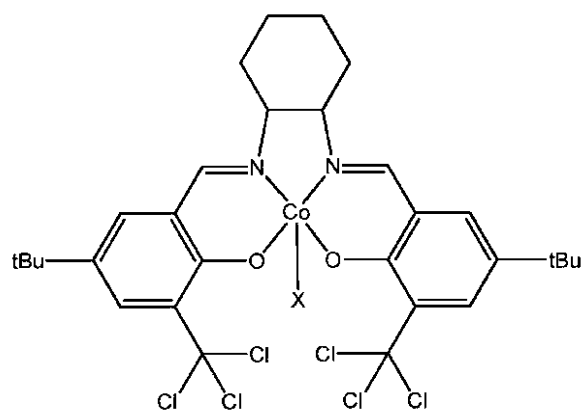
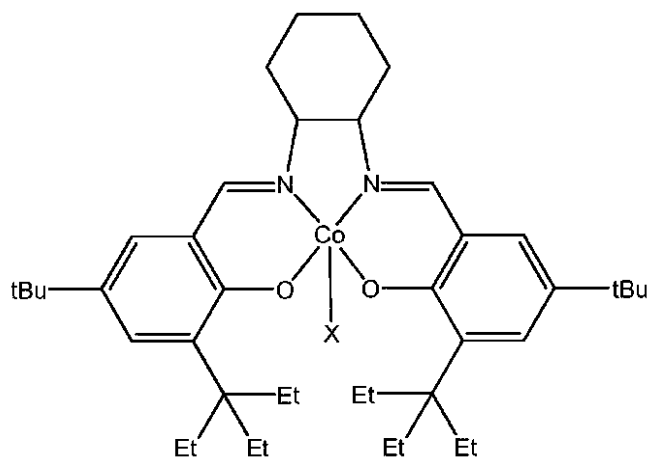
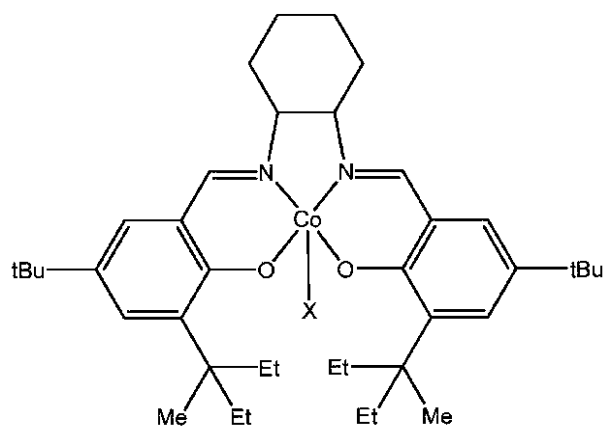
【請求項 31】

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：

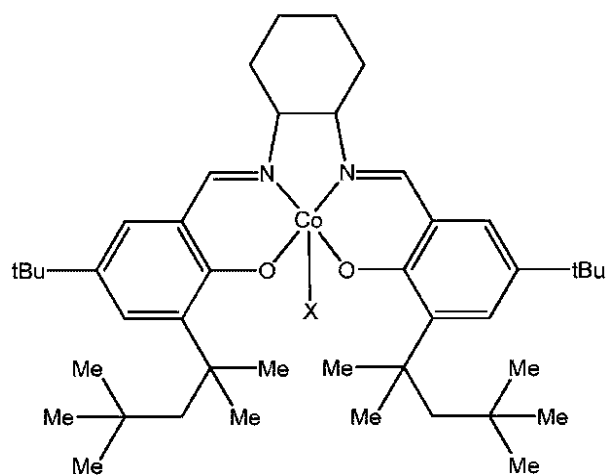
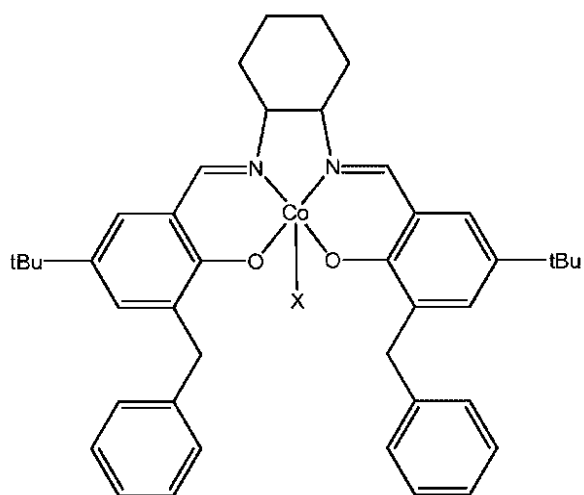
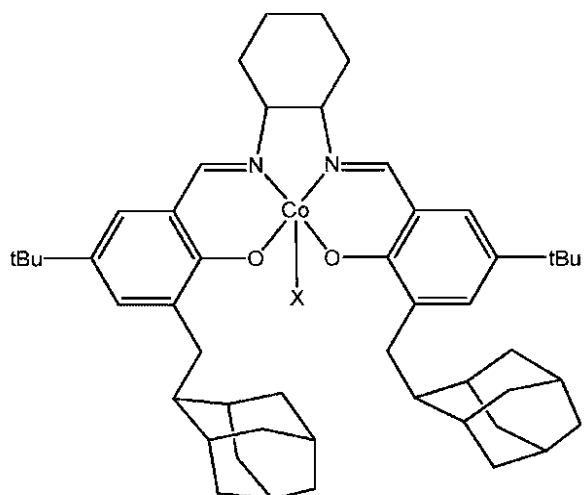
【化 1 2 2】



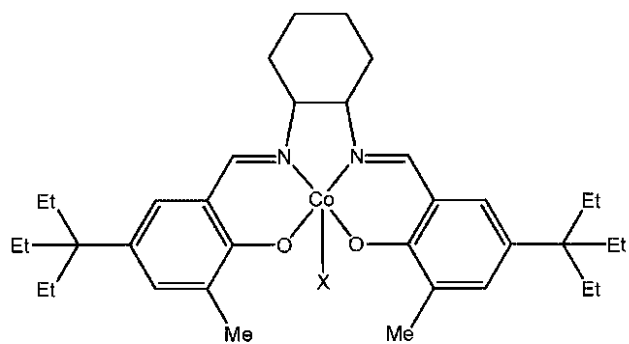
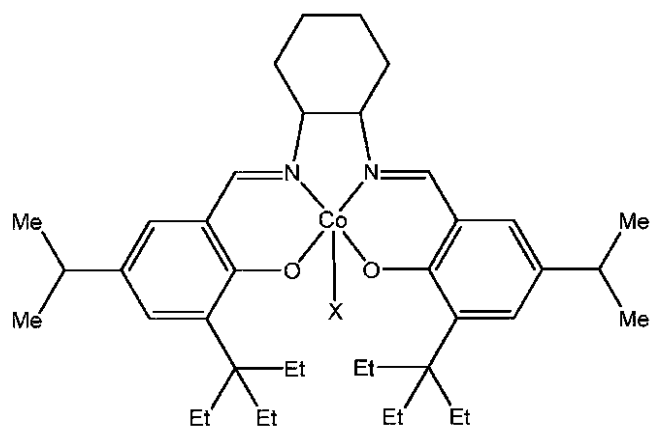
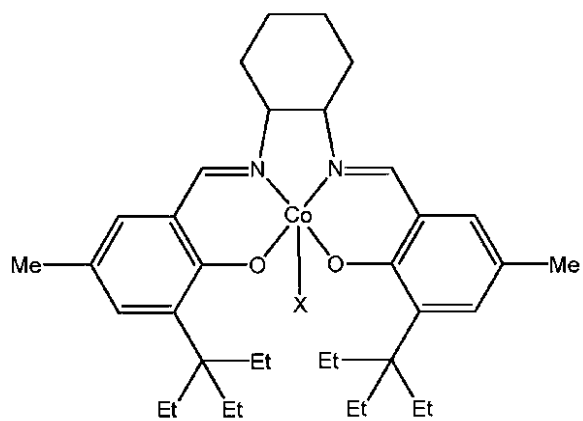
【化 1 2 3】



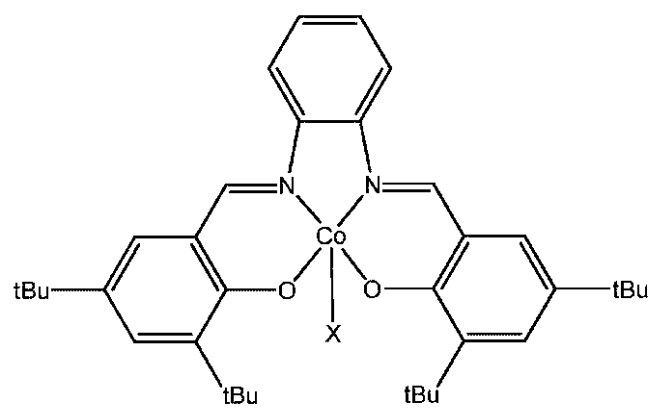
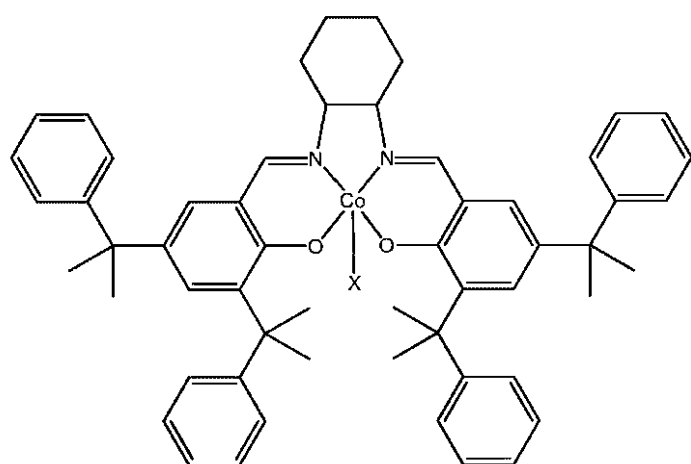
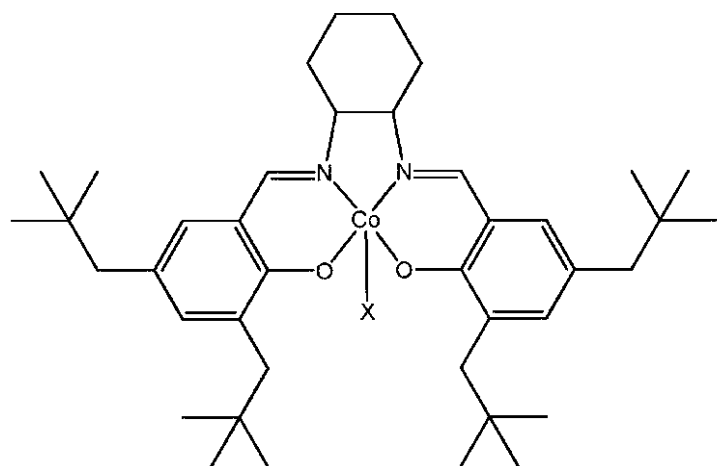
【化 1 2 4】



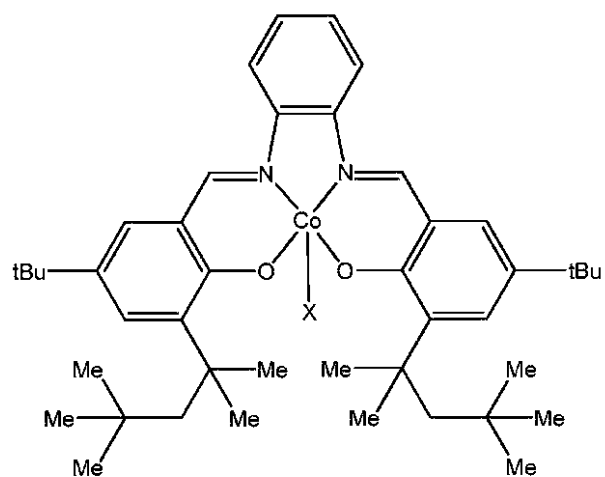
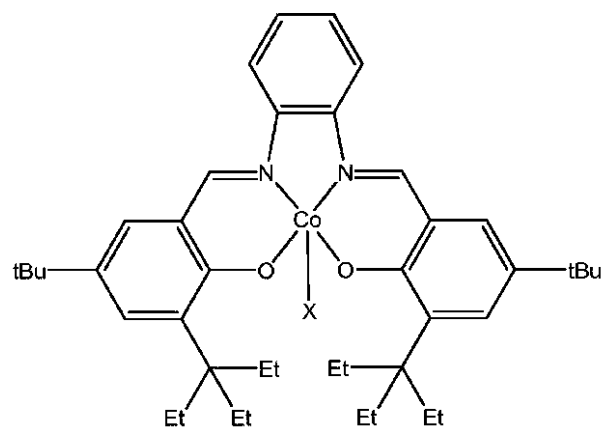
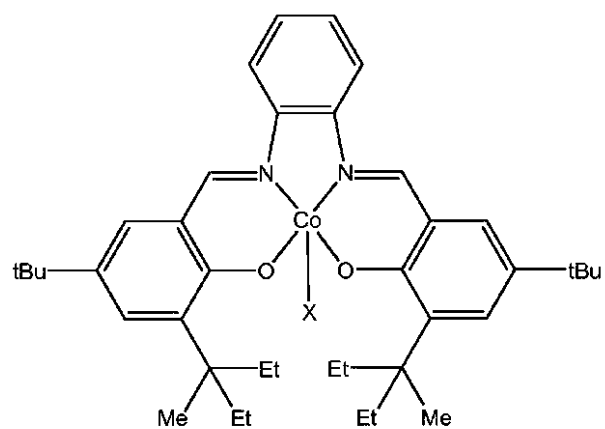
【化 1 2 5】



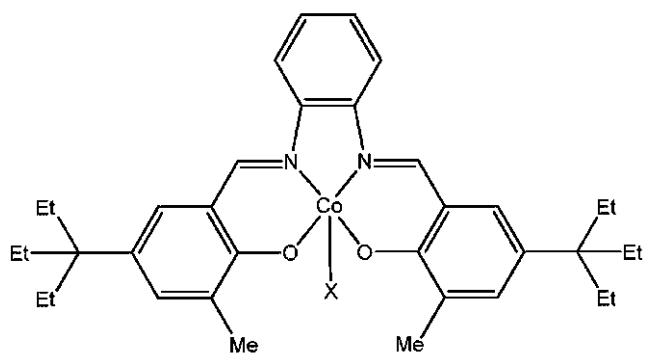
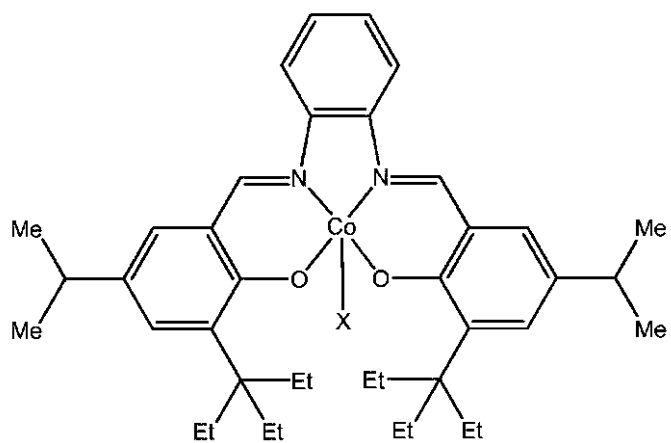
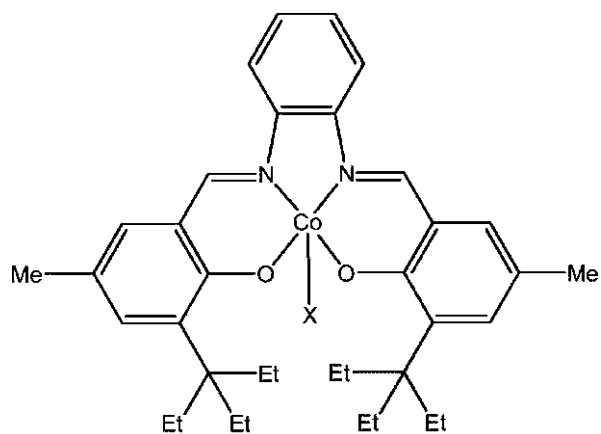
【化 1 2 6】



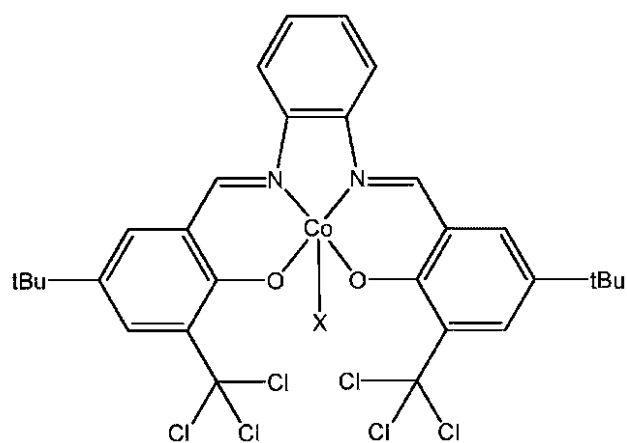
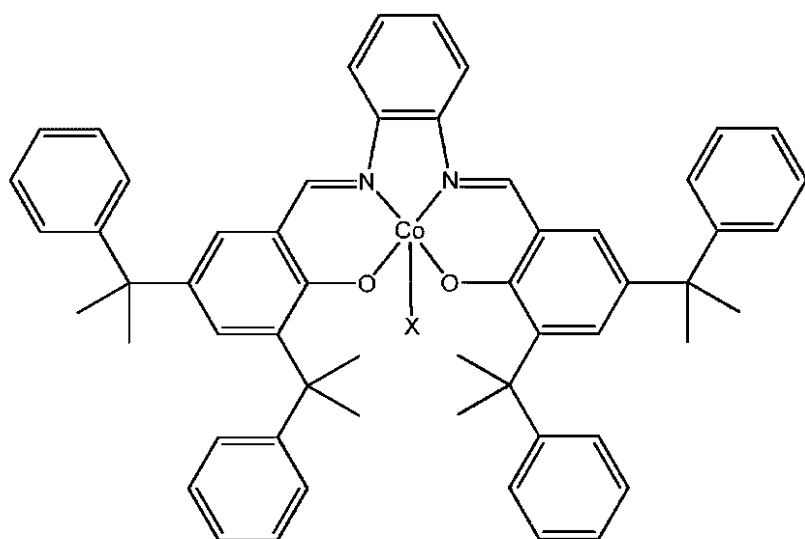
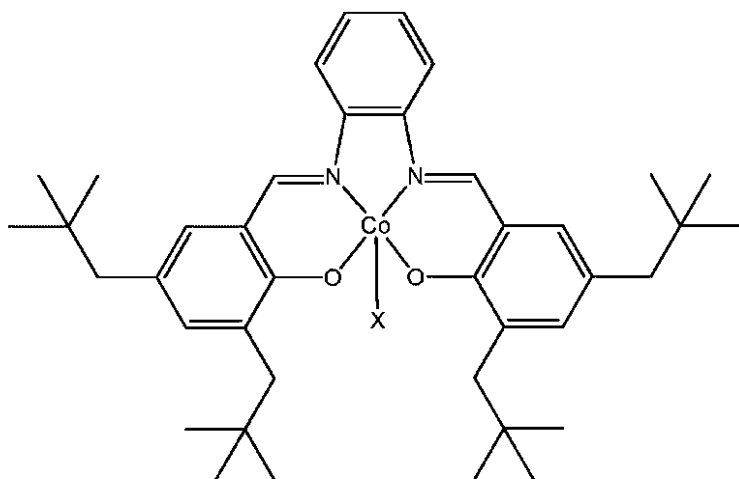
【化 1 2 7】



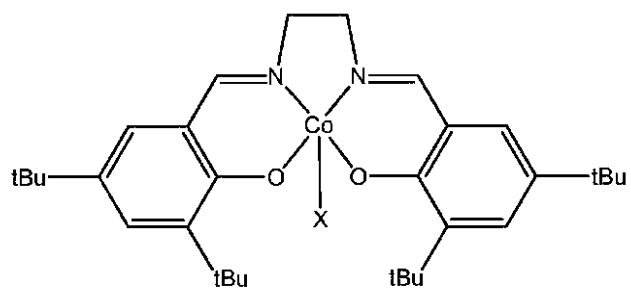
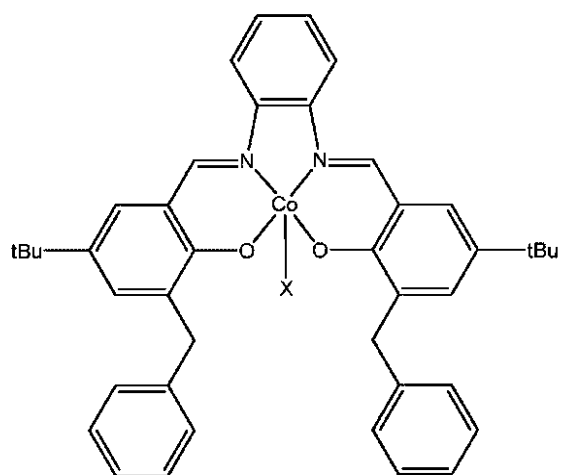
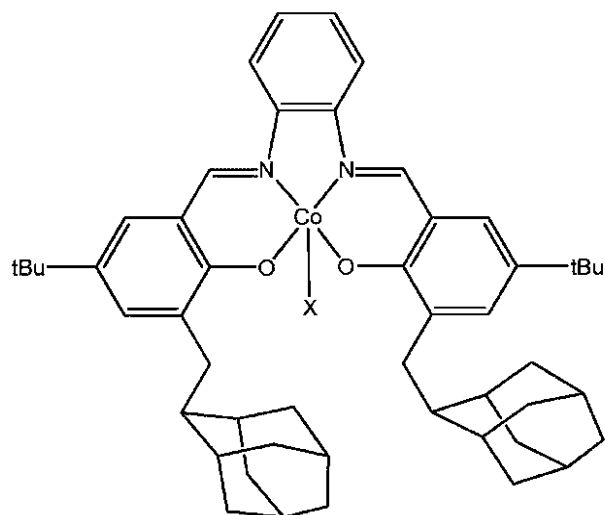
【化 1 2 8】



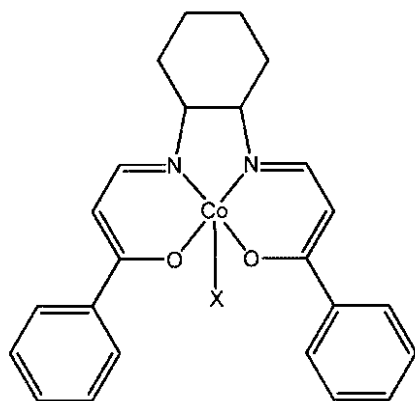
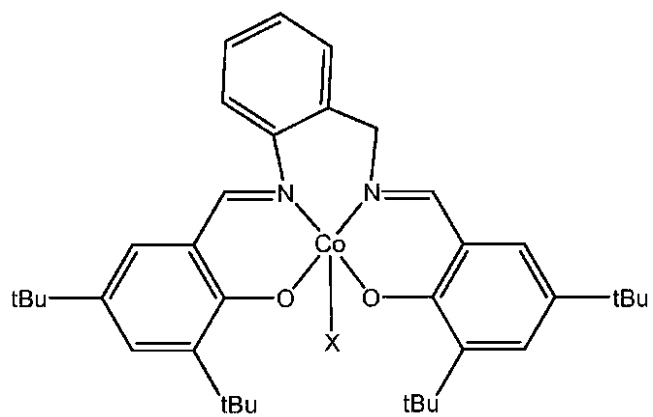
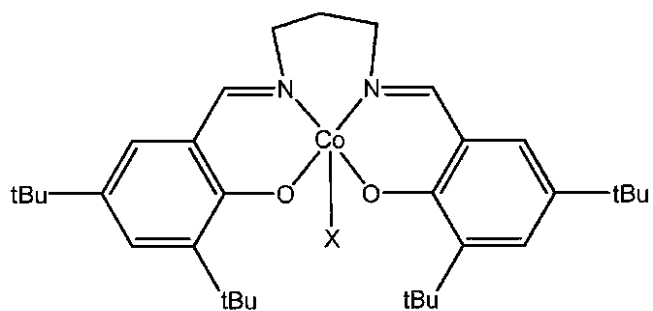
【化 1 2 9】



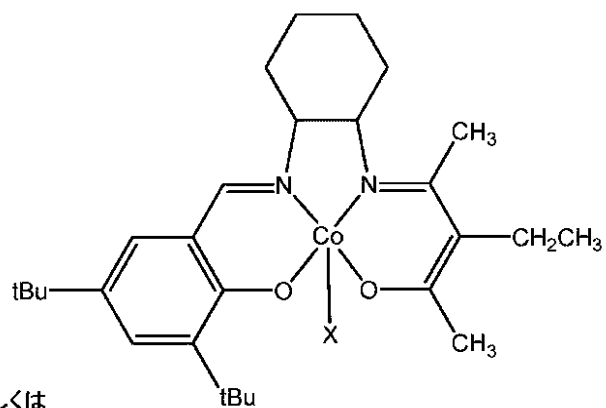
【化 1 3 0】



【化 1 3 1】



【化 1 3 2】



もしくは

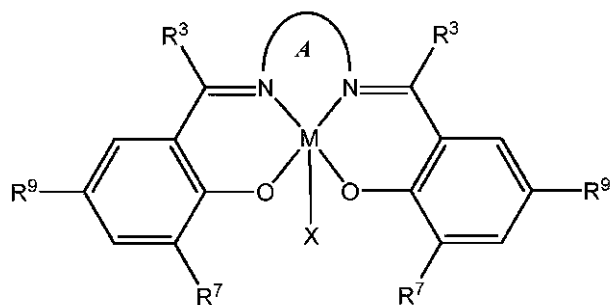
,

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って：

【化 1 3 3】



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；

R³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；

R⁷およびR⁹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；

R⁷およびR⁹の少なくとも1つは、以下：- [C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺、- C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃、- CH(CH₂CH₃)C₆H₅、- CH(C₆H₅)CH=CH₂、- C(CH₃)₂CH₂CH₃、1-メチル-シクロヘキシル、シクロヘキシル、および- C(CH₃)₂Phからなる群から選択され；

R⁹は、R⁷が- [C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺である場合、- [C(CH₃)₂CH₂CH₂N(Bu)₃]⁺以外のものであり；

R⁹は、R⁷が- CH(CH₂CH₃)C₆H₅である場合、水素以外のものであり；

R⁹は、R⁷が- C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃である場合、- C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷が- CH(C₆H₅)CH=CH₂である場合、- C(CH₃)₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷が- C(CH₃)₂CH₂CH₃である場合、- C(CH₃)₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷が- C(CH₃)₂CH₂CH₃である場合、- C(CH₃)₂CH₂CH₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷が1-メチル-シクロヘキシルである場合、- C(CH₃)₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷が1-メチル-シクロヘキシルである場合、- C(CH₃)₂CH₂CH₃以外のものであり；

R⁹は、R⁷がシクロヘキシルである場合、- CH₃以外のものであり；そして、

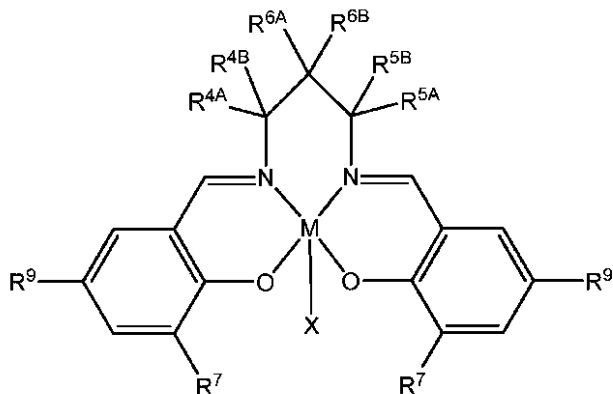
R⁹は、R⁷が- C(CH₃)₂Phである場合、- C(CH₃)₂Ph以外のものである、

金属錯体。

【請求項 33】

以下の式の金属錯体であって：

【化 1 3 6】



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；

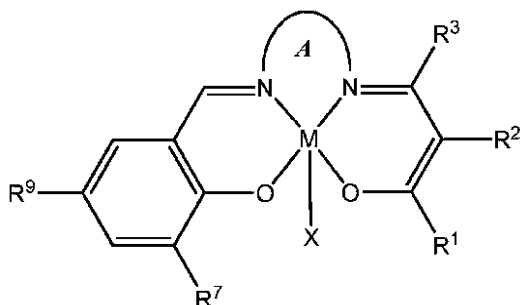
R⁷ および R⁹ は、独立して、水素、必要に応じて置換された脂肪族、必要に応じて置換されたヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されたアリール、必要に応じて置換されたヘテロアリールから選択され；そして

R^{4A}、R^{4B}、R^{5A}、R^{5B}、および R^{6A}、R^{6B} 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^{4A} と R^{4B}、および / もしくは R^{5A} と R^{5B}、および / もしくは R^{6A} と R^{6B} は、必要に応じて結合されて、オキソ (= O) 基、オキシム (= NOR^a) 基、イミン (= NN(R^a)₂) 基、アルケニル (= C(R^b)₂) 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^a および R^b 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^a 基もしくは 2 つの R^b 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 3 4】

以下の式の金属錯体であって：

【化 1 3 7】



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；

R¹、R²、R³ 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；

R⁷ および R⁹ 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。