【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5年5月9日(2023.5.9)

【国際公開番号】WO2020/222019
【公表番号】特表2022-531364(P2022-531364A)
【公表日】令和4年7月6日(2022.7.6)
【年通号数】公開公報(特許)2022-122
【出願番号】特願2021-564877(P2021-564877)
【国際特許分類】
C08G 64/18(2006.01)
C08G 65/32(2006.01)
C08G 18/44(2006.01)
C08G 18/10(2006.01)
【ＦＩ】
C08G 64/18
C08G 65/32
C08G 18/44
C08G 18/10

【手続補正書】
【提出日】令和5年4月26日(2023.4.26)
【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】
多反応器系においてポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって；前記系は、第１及び第２反応器を含み、前記第１反応器内で第１反応が行われ、前記第２反応器内で第２反応が行われ；前記第１反応は、ポリカーボネートポリオールコポリマーを生成するための、開始剤及び／又は溶媒の存在下における、カーボネート触媒と、CO_2及びエポキシドとの反応であり、前記第２反応は、ポリオールブロックコポリマーを生成するための、ＤＭＣ触媒と、前記第１反応のポリカーボネートポリオール化合物及びエポキシドとの反応であり、（ｉ）前記第１反応の生成物は、粗反応混合物として、前記第２反応器に供給され、（ｉｉ）前記エポキシド及び前記第１反応の前記ポリカーボネートポリオール化合物は、前記第２反応器に、連続方式若しくは半回分方式で供給され、並びに／又は（ｉｉｉ）前記第１反応の生成物は、前記第２反応に添加される時点で中性又はアルカリ性のｐＨを有する、プロセス。
【請求項２】
多反応器系においてポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって；前記系は、第１及び第２反応器を含み、前記第１反応器内で第１反応が行われ、前記第２反応器内で第２反応が行われ；前記第１反応は、ポリカーボネートポリオールを生成するための、多官能性開始剤及び任意選択的な溶媒の存在下における、カーボネート触媒と、CO_2及びエポキシドとの反応であり、前記第２反応は、ポリオールブロックコポリマーを生成するための、ＤＭＣ触媒と、前記第１反応の前記ポリカーボネートポリオール化合物及びエポキシドとの、半回分式又は連続式反応である、プロセス。
【請求項３】
請求項２に記載のポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、

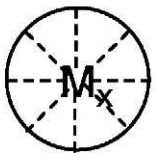
前記開始剤化合物は、式（ＩＩＩ）：
【化１】

$$Z\text{-}(R^Z)_a \quad (III)$$

（式中、
Ｚは、自身に結合している２以上の－Ｒ^{Z}基を有することができる任意の基とすることができ、任意選択的に置換されたアルキレン、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、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロシクロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレンから選択してもよく、又はＺは、これらの基の任意の組合せであってもよく、例えば、Ｚは、アルキルアリーレン基、ヘテロアルキルアリーレン基、ヘテロアルキルヘテロアリーレン基、又はアルキルヘテロアリーレン基であってもよく；
ａは、少なくとも２である整数であり、任意選択的に、ａは、２～８の範囲にあり、任意選択的に、ａは、２～６の範囲にあり；
Ｒ^{Z}は、それぞれ、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、－ＳＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ’）（ＯＨ）、－ＰＲ’（Ｏ）（ＯＨ）$_2$、又は－ＰＲ’（Ｏ）ＯＨであってもよく、任意選択的に、Ｒ^{Z}は、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、又は－Ｃ（Ｏ）ＯＨから選択され、任意選択的に、Ｒ^{z}は、それぞれ、－ＯＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、又はこれらの組合せであり（例えば、Ｒ^{z}はそれぞれ－ＯＨである）；
Ｒ’は、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、若しくはヘテロシクロアルキルであってもよく、任意選択的に、Ｒ’は、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキルである）
を有する、プロセス。
【請求項４】
前記ＤＭＣ触媒は、任意選択的に、前記第２反応器内で又は別個に予備活性化され、任意選択的に、前記ＤＭＣは、開始剤化合物と一緒に、又は第１若しくは第２反応の反応生成物と一緒に、又はポリカーボネートポリオールコポリマーと一緒に、又はポリオールブロックコポリマーと一緒に予備活性化される、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項５】
前記第１反応の生成物は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定された分子量（Ｍｎ）が２００～４０００ダルトンの範囲にある低分子量ポリカーボネートポリオール生成物である、請求項１～４のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項６】
前記第１反応の生成物は、前記第２反応器に粗反応混合物として供給され、前記第２反応器は、予備活性化されたＤＭＣ触媒を含む、請求項１～５のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項７】
前記ポリカーボネートコポリマーが、前記ＤＭＣ触媒との反応に粗反応混合物として供給され、前記反応は、予備活性化されたＤＭＣ触媒を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項８】
前記第１反応は、２０バール（２ＭＰａ）未満、より好ましくは１０バール（１ＭＰａ）未満、最も好ましくは８バール（０．８ＭＰａ）未満のＣＯ$_2$圧力下で実施される、請求項１～７のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項９】
前記第１反応は、回分式、半回分式、又は連続式プロセスである、請求項１～８のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１０】

前記第２反応は、連続式プロセス又は半回分式プロセスである、請求項１～９のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記第２反応器に供給される前記粗反応混合物は、ある量の未反応エポキシド及び／又は開始剤を含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１２】
前記カーボネート触媒は、前記粗反応混合物中に存在する、請求項１～１１のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１３】
前記カーボネート触媒は、前記第２反応器の添加される前に前記粗反応混合物から除去される、請求項１～１２のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１４】
前記第１反応器内の反応温度は、約０℃～２５０℃の範囲、好ましくは約４０℃～約１６０℃の範囲、より好ましくは約５０℃～１２０℃の範囲にある、請求項１～１３のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１５】
前記第２反応器内の反応温度は、約５０～約１６０℃の範囲、好ましくは約７０～約１４０℃の範囲、より好ましくは約８０～約１３０℃の範囲にある、請求項１～１４のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１６】
前記反応器は直列に配置されている、請求項１～１５のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１７】
前記第１及び第２反応器は、温度及び／又は圧力等の異なる反応条件を互いに同時に提供するのに有効である、請求項１～１６のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１８】
前記エポキシドは、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換シクロヘキセンオキシド（リモネンオキシド、$C_{10}H_{16}O$、又は２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、$C_{11}H_{22}O$等）、アルキレンオキシド（エチレンオキシド及び置換エチレンオキシド等）、無置換又は置換オキシラン（例えば、オキシラン、エピクロロヒドリン、２－（２－メトキシエトキシ）メチルオキシラン（ＭＥＭＯ）、２－（２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ）メチルオキシラン（ＭＥ２ＭＯ）、２－（２－（２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）メチルオキシラン（ＭＥ３ＭＯ）、１，２－エポキシブタン、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルカーボネート、ビニル－シクロヘキセンオキシド、３－フェニル－１，２－エポキシプロパン、２，３－エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、２，３－エポキシ－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、及び修飾された３，５－ジオキサエポキシドから選択される、請求項１～１７のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１９】
前記カーボネート触媒は、カーボネート結合を７６％超有するポリカーボネート鎖を生成することができる触媒である、請求項１～１８のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項２０】
前記カーボネート触媒は、フェノール又はフェノラート配位子を含む金属触媒である、請求項１～１９のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項２１】
前記カーボネート触媒は、式（ＩＶ）：

【化２】



(IV)

（式中、Ｍは、Ｍ－（Ｌ）$_{v}$で表される金属陽イオンであり；
ｘは、１～４の整数であり、

【化３】



は、１又は複数の多座配位子であり；
Ｌは、配位している配位子であり；
ｖは、Ｍの原子価及び／若しくはＭの好ましい配位構造を満たす整数であるか、又は上式（ＩＶ）で表される錯体の全体の電荷が中性になる整数である）
の触媒である、請求項１～２０のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２２】
前記ＤＭＣ触媒は、式：
Ｍ’$_{d}$［Ｍ’$_{e}$’（ＣＮ）$_{f}$］$_{g}$
（式中、Ｍ’はＺｎ（ＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｓｎ（ＩＩ）、Ｐｂ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｍｏ（ＩＶ）、Ｍｏ（ＶＩ）、Ａｌ（ＩＩＩ）、Ｖ（Ｖ）、Ｖ（ＶＩ）、Ｓｒ（ＩＩ）、Ｗ（ＩＶ）、Ｗ（ＶＩ）、Ｃｕ（ＩＩ）、及びＣｒ（ＩＩＩ）から選択され、かつＭ’’は、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩＩ）、Ｉｒ（ＩＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｒｈ（ＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＶ）、及びＶ（Ｖ）から選択され、ｄ、ｅ、ｆ、及びｇは、整数であり、前記ＤＭＣ触媒が電気的中性を有するように選択され、
任意選択的に、ｄは３であり、ｅは１であり、ｆは６であり、ｇは２である）
を含む、請求項１～２１のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２３】
前記ＤＭＣ触媒は、Ｚｎ$_{3}$［Ｃｏ（ＣＮ）$_{6}$］$_{2}$（亜鉛ヘキサシアノコバルト酸塩）をベースとする、請求項１～２２のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２４】
前記同一又は異なるエポキシドは、前記第１又は第２反応に使用される、請求項１～２３のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２５】
前記第１又は第２反応に使用される前記エポキシドは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、又はプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの混合物を含む、請求項１～２４のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２６】
前記第２反応は、ＣＯ$_{2}$の実質的な非存在下に実施される、請求項１～２５のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２７】
前記第２反応において生成する前記ポリオールブロックコポリマーは、ポリカーボネートブロックポリエーテルポリオールブロックコポリマーである、請求項１～２６のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項２８】

ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））及びポリエーテルブロックＢを含むポリオールブロックコポリマーであって、前記ポリオールブロックコポリマーは、ポリブロック構造：

Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－）$_n$Ｂ）

（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり；ｔ＝少なくとも２であり；

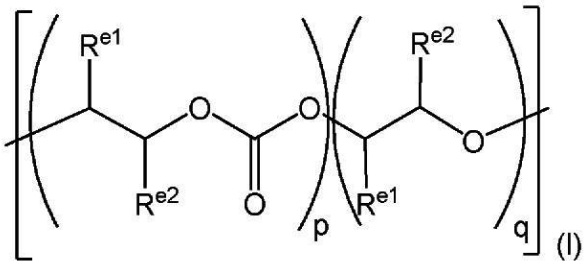
Ａ’は、それぞれ独立に、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖であり、Ｂは、それぞれ独立に、ポリエーテル鎖であり；Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’）$_n$は、開始剤の残基である）

を有する、ポリオールブロックコポリマー。

【請求項２９】

－Ａ’－は、次に示す構造：

【化４】

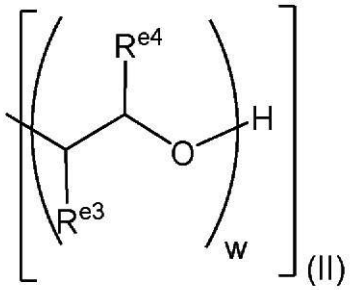


(I)

（式中、ｐ：ｑの比は少なくとも７：３である）を有し；

ブロックＢは、次に示す構造：

【化５】



(II)

を有し、R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}、及びR^{e4}は、ブロックＡ及びＢの調製に使用した前記エポキシドの性質に応じて異なる、請求項２８に記載のポリオールブロックコポリマー。

【請求項３０】

ブロックＡは、エーテル結合を更に含む、請求項２８～２９のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

【請求項３１】

ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも３０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも５０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも７５％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、最も典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも９０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基である、請求項２８～３０のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

【請求項３２】

ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも３０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも５

０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも７５％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、最も典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも９０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基である、請求項２８～３１のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

【請求項３３】

請求項１～２７のいずれか一項に記載のプロセスにより製造されたポリオールブロックコポリマーと、（ポリ）イソシアネートとを反応させることにより生成するポリウレタン。

【請求項３４】

ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））（式中、Ａ’は、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖である）及びポリエーテルブロックＢを有するブロックコポリマー残基を含むポリウレタンであって、前記残基は、ポリブロック構造Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－）$_n$Ｂ（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり、Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’）$_t$は、開始剤の残基である）を有する、ポリウレタン。

【請求項３５】

ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））（式中、Ａ’は、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖である）及びポリエーテルブロックＢ（それぞれ、カーボネート結合を５０％以下及びエーテル結合を少なくとも５０％有する）を有するブロックコポリマー残基を含むイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーであって、前記残基は、ポリブロック構造Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－Ｂ）$_n$（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり、Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’）$_t$は、開始剤の残基である）を有する、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー。

【請求項３６】

請求項２８～３２のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマーを含む潤滑剤組成物。

【請求項３７】

請求項２８～３２のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマーを含む界面活性剤組成物。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０２３０

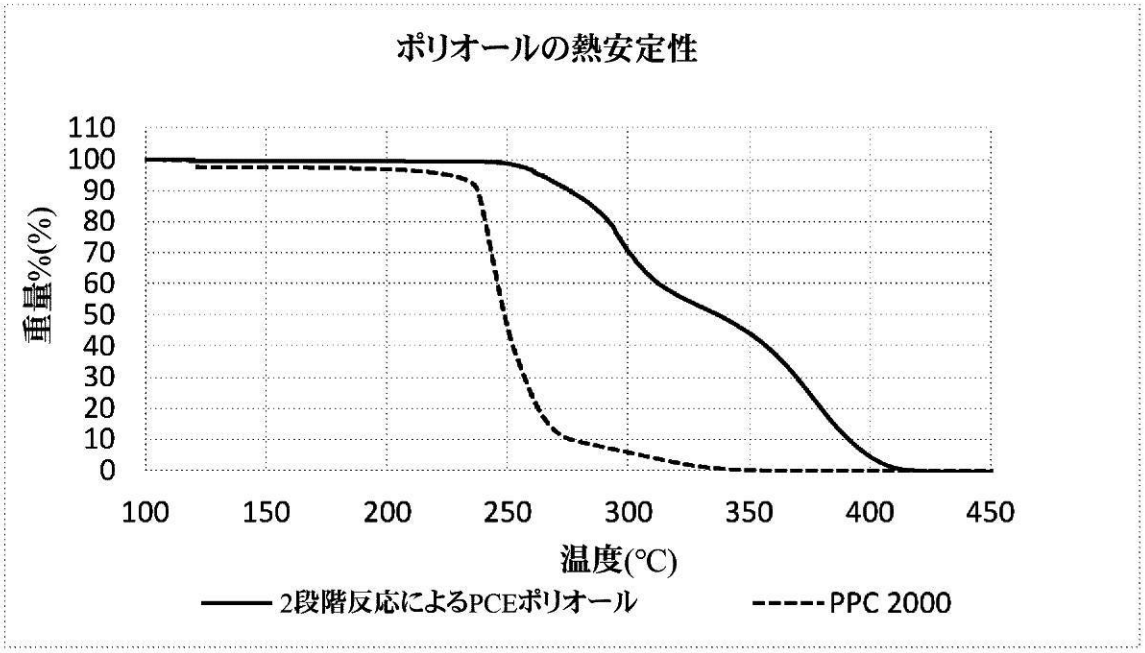
【補正方法】変更

【補正の内容】

【０２３０】

【表４】

図1:2段階反応により生成したブロックコポリマーポリオール対CO_2/エポキシドの共重合により生成した交互ポリカーボネートポリオールの熱安定性



以下に、上記実施形態から把握できる技術思想を付記として記載する。

［付記１］

多反応器系においてポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって；前記系は、第１及び第２反応器を含み、前記第１反応器内で第１反応が行われ、前記第２反応器内で第２反応が行われ；前記第１反応は、ポリカーボネートポリオールコポリマーを生成するための、開始剤及び／又は溶媒の存在下における、カーボネート触媒と、CO_2及びエポキシドとの反応であり、前記第２反応は、ポリオールブロックコポリマーを生成するための、ＤＭＣ触媒と、前記第１反応のポリカーボネートポリオール化合物及びエポキシドとの反応であり、（ｉ）前記第１反応の生成物は、粗反応混合物として、前記第２反応器に供給され、（ｉｉ）前記エポキシド及び前記第１反応の前記ポリカーボネートポリオール化合物は、前記第２反応器に、連続方式若しくは半回分方式で供給され、並びに／又は（ｉｉｉ）前記第１反応の生成物は、前記第２反応に添加される時点で中性又はアルカリ性のｐＨを有する、プロセス。

［付記２］

多反応器系においてポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって；前記系は、第１及び第２反応器を含み、前記第１反応器内で第１反応が行われ、前記第２反応器内で第２反応が行われ；前記第１反応は、ポリカーボネートポリオールを生成するための、多官能性開始剤及び任意選択的な溶媒の存在下における、カーボネート触媒と、CO_2及びエポキシドとの反応であり、前記第２反応は、ポリオールブロックコポリマーを生成するための、ＤＭＣ触媒と、前記第１反応の前記ポリカーボネートポリオール化合物及びエポキシドとの、半回分式又は連続式反応である、プロセス。

［付記３］

付記２に記載のポリオールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、前記開始剤化合物は、式（ＩＩＩ）：

【化１４】

$$Z\text{-}(R^Z)_a \quad (III)$$

（式中、
Ｚは、自身に結合している２以上の－Ｒ^{Z}基を有することができる任意の基とすることができ、任意選択的に置換されたアルキレン、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、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロシクロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレンから選択してもよく、又はＺは、これらの基の任意の組合せであってもよく、例えば、Ｚは、アルキルアリーレン基、ヘテロアルキルアリーレン基、ヘテロアルキルヘテロアリーレン基、又はアルキルヘテロアリーレン基であってもよく；
ａは、少なくとも２である整数であり、任意選択的に、ａは、２～８の範囲にあり、任意選択的に、ａは、２～６の範囲にあり；
Ｒ^{Z}は、それぞれ、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、－ＳＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ’）（ＯＨ）、－ＰＲ’（Ｏ）（ＯＨ）$_2$、又は－ＰＲ’（Ｏ）ＯＨであってもよく、任意選択的に、Ｒ^{Z}は、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、又は－Ｃ（Ｏ）ＯＨから選択され、任意選択的に、Ｒ^{Z}は、それぞれ、－ＯＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、又はこれらの組合せであり（例えば、Ｒ^{Z}はそれぞれ－ＯＨである）；
Ｒ’は、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、若しくはヘテロシクロアルキルであってもよく、任意選択的に、Ｒ’は、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキルである）
を有する、プロセス。
［付記４］
前記ＤＭＣ触媒は、任意選択的に、前記第２反応器内で又は別個に予備活性化され、任意選択的に、前記ＤＭＣは、開始剤化合物と一緒に、又は第１若しくは第２反応の反応生成物と一緒に、又はポリカーボネートポリオールコポリマーと一緒に、又はポリオールブロックコポリマーと一緒に予備活性化される、付記１～３のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記５］
予備活性化されたＤＭＣ触媒に前記ポリカーボネートポリオールコポリマーが添加される、付記１～４のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記６］
前記ＤＭＣ触媒は、開始剤化合物若しくは前記ポリカーボネートポリオールコポリマーと一緒に、又は前記ポリオールブロックコポリマー生成物と一緒に予備活性化される、付記１～５のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記７］
前記第１反応の生成物は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定された分子量（Ｍｎ）が２００～４０００ダルトンの範囲にある低分子量ポリカーボネートポリオール生成物である、付記１～６のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記８］
前記第１反応は、略交互ポリカーボネートポリオール生成物を生成する、付記１～７のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記９］
前記エポキシドは非対称であり、前記反応は、頭－尾結合を４０～１００％、好ましくは頭－尾結合を７０％超、８０％超、又は９０％超有するポリカーボネートを生成する、付記１～８のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１０］
前記第１反応の生成物は、前記第２反応器に粗反応混合物として供給され、前記第２反応器は、予備活性化されたＤＭＣ触媒を含む、付記１～９のいずれか一項に記載のプロセ

ス。
［付記１１］
前記ポリカーボネートコポリマーが、前記ＤＭＣ触媒との反応に粗反応混合物として供給され、前記反応は、予備活性化されたＤＭＣ触媒を含む、付記１～１０のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１２］
前記第１反応は、２０バール（２ＭＰａ）未満、より好ましくは１０バール（１ＭＰａ）未満、最も好ましくは８バール（０．８ＭＰａ）未満のCO_2圧力下で実施される、付記１～１１のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１３］
前記CO_2は、前記第１反応において連続的に添加される、付記１～１２のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１４］
前記第１反応は、回分式、半回分式、又は連続式プロセスである、付記１～１３のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１５］
前記第２反応は、連続式プロセス又は半回分式プロセスである、付記１～１４のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１６］
前記第２反応器に供給される前記粗反応混合物は、ある量の未反応エポキシド及び／又は開始剤を含む、付記１～１５のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１７］
前記カーボネート触媒は、前記粗反応混合物中に存在する、付記１～１６のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１８］
前記カーボネート触媒は、前記第２反応器の添加される前に前記粗反応混合物から除去される、付記１～１７のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記１９］
前記第１反応器内の反応温度は、約０℃～２５０℃の範囲、好ましくは約４０℃～約１６０℃の範囲、より好ましくは約５０℃～１２０℃の範囲にある、付記１～１８のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２０］
前記第２反応器内の反応温度は、約５０～約１６０℃の範囲、好ましくは約７０～約１４０℃の範囲、より好ましくは約８０～約１３０℃の範囲にある、付記１～１９のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２１］
前記反応器は直列に配置されている、付記１～２０のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２２］
前記反応器は入れ子になっている、付記１～２０のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２３］
前記第１及び第２反応器は、温度及び／又は圧力等の異なる反応条件を互いに同時に提供するのに有効である、付記１～２２のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２４］
前記プロセスには、ある総量のエポキシドが用いられ、エポキシドの前記総量の約１～１００％は前記第１反応で混合され、任意の残部は前記第２反応で添加され；任意選択的に、約５～９０％、任意選択的に約１０～９０％、任意選択的に約２０～９０％、任意選択的に約４０～９０％、任意選択的に約４０～８０％、任意選択的に約５～５０％が前記第１反応で混合される、付記１～２３のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記２５］
前記エポキシドは、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エチレンオキシド、

プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換シクロヘキセンオキシド（リモネンオキシド、$C_{10}H_{16}O$、又は２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、$C_{11}H_{22}O$等）、アルキレンオキシド（エチレンオキシド及び置換エチレンオキシド等）、無置換又は置換オキシラン（例えば、オキシラン、エピクロロヒドリン、２－（２－メトキシエトキシ）メチルオキシラン（ＭＥＭＯ）、２－（２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ）メチルオキシラン（ＭＥ２ＭＯ）、２－（２－（２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）メチルオキシラン（ＭＥ３ＭＯ）、１，２－エポキシブタン、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルカーボネート、ビニル－シクロヘキセンオキシド、３－フェニル－１，２－エポキシプロパン、２，３－エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、２，３－エポキシ－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、及び修飾された３，５－ジオキサエポキシドから選択される、付記１～２４のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記２６］

前記第１反応におけるエポキシド全体の０．１～２０％は、１を超えるエポキシド部分を含むエポキシド基質、好ましくはビスエポキシドである、付記１～２５のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記２７］

前記カーボネート触媒は、カーボネート結合を７６％超有するポリカーボネート鎖を生成することができる触媒である、付記１～２６のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記２８］

前記カーボネート触媒は、フェノール又はフェノラート配位子を含む金属触媒である、付記１～２７のいずれか一項に記載のプロセス。

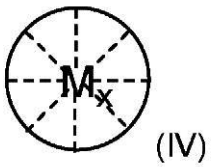
［付記２９］

前記カーボネート触媒は、フェノール又はフェノラート配位子を含む二核金属錯体である、付記１～２８のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３０］

前記カーボネート触媒は、式（ＩＶ）：

【化１５】

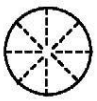


(IV)

（式中、Ｍは、$M-(L)_v$で表される金属陽イオンであり；

ｘは、１～４の整数であり、

【化１６】



は、１又は複数の多座配位子であり；

Ｌは、配位している配位子であり；

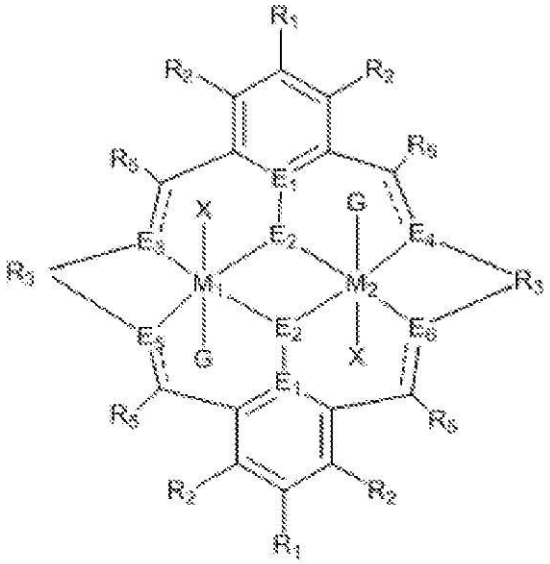
ｖは、Ｍの原子価及び／若しくはＭの好ましい配位構造を満たす整数であるか、又は上式（ＩＶ）で表される錯体の全体の電荷が中性になる整数である）

の触媒である、付記１～２９のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３１］

前記カーボネート触媒は、次に示す構造：

【化１７】



(V)

（式中、M_1及びM_2は、Ｚｎ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｃｕ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｇ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｔｉ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｃｏ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｍｎ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｎｉ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｆｅ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｃａ（ＩＩ）、Ｇｅ（ＩＩ）、Ａｌ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｔｉ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｖ（ＩＩＩ）－Ｘ、Ｇｅ（ＩＶ）－（Ｘ）$_2$、又はＴｉ（ＩＶ）－（Ｘ）$_2$から独立に選択され；

R_1及びR_2は、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、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たアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、脂環式基、若しくはヘテロ脂環式基から独立に選択され；

R_3は、任意選択的に置換されたアルキレン、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独立に選択され、ここで、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には、アリール、ヘテロアリール、脂肪族環、又はヘテロ脂肪族環が任意選択的に介在していてもよく；

R_5は、Ｈ又は任意選択的に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、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独立に選択され；

E_1はＣであり、且つE_2はＯ、Ｓ、若しくはＮＨであるか、又はE_1はＮであり、且つE_2はＯであり；

E_3、E_4、E_5、及びE_6は、Ｎ、NR_4、Ｏ、及びＳから選択され、E_3、E_4、E_5、又はE_6がＮである場合、

【化１８】

は、

【化１９】

であり、E_3、E_4、E_5、又はE_6がNR_4、Ｏ、又はＳである場合、

【化２０】

は、

【化２１】

であり；

R_4は、Ｈ、又は任意選択的に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、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）OR_{19}、若しくは－アルキルＣ≡Ｎ、若しくはアルキルアリールから独立に選択され；

Ｘは、ＯＣ（Ｏ）R_x、OSO_2R_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、アミド、又は任意選択的に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、アリール、若しくはヘテロアリールから独立に選択され、Ｘは、それぞれ、同一であっても異なっていてもよく、Ｘは、M_1及びM_2の間に架橋を形成していてもよく；

R_xは、独立に、水素又は任意選択的に置換された脂肪族、ハロ脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、アリール、アルキルアリール、若しくはヘテロアリールであり；

Ｇは、存在しないか又はルイス塩基である中性若しくは陰イオン性供与性配位子から独立に選択される）

を有する、付記１～３０のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３２］

前記カーボネート触媒は、本明細書において定義する式（ＩＶ）の触媒、金属サレン触媒、金属ポルフィリン触媒、金属テトラアザアヌレン触媒、及び金属β－ジイミナート触媒から選択される、付記１～３０のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３３］

前記ＤＭＣ触媒は、少なくとも２個の金属中心及びシアニド配位子に加えて：１種若しくは複数種の錯化剤、水、金属塩、及び／又は酸の少なくとも１種も、任意選択的に非化学量論的な量で含む、付記１～３２のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３４］

前記ＤＭＣ触媒は、金属塩の溶液を、金属シアン化物塩の溶液で、錯化剤、水、及び／又は酸の少なくとも１種の存在下に処理することにより調製され、任意選択的に、前記金属塩は、式Ｍ’（Ｘ’）$_p$（式中、Ｍ’は、Ｚｎ（ＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩ）、Ｒｕ（ＩＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｓｎ（ＩＩ）、Ｐｂ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｍｏ（ＩＶ）、Ｍｏ（ＶＩ）、Ａｌ（ＩＩＩ）、Ｖ（Ｖ）、Ｖ（ＶＩ）、Ｓｒ（ＩＩ）、Ｗ（ＩＶ）、Ｗ（ＶＩ）、Ｃｕ（ＩＩ）、及びＣｒ（ＩＩＩ）から選択され、

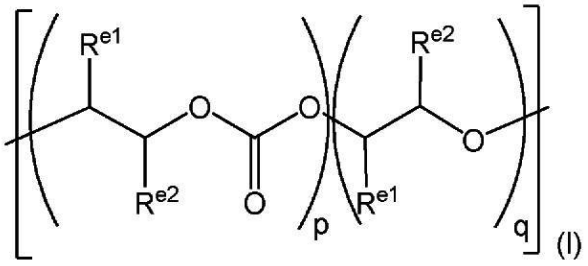
Ｘ’は、ハロゲン化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、及び硝酸イオンから選択される陰イオンであり、

ｐは、１以上の整数であり、前記陰イオンの電荷にｐを乗じるとＭ’の原子価を満たす）を有し；前記金属シアン化物塩は、式（Ｙ）$_q$Ｍ’’（ＣＮ）$_b$（Ａ）$_c$（式中、Ｍ’’はＦｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩＩ）、Ｉｒ（ＩＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｒｈ（ＩＩ

Ｉ）、Ｒｕ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＶ）、及びＶ（Ｖ）から選択され、
Ｙは、プロトン又はアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオン（$Ｋ^{+}$等）であり、
Ａは、ハロゲン化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、及び硝酸イオンから選択される陰イオンであり；
ｑ及びｂは、１以上の整数であり；
ｃは、０又は１以上の整数であってもよく；
陰イオンＹ、ＣＮ、及びＡの電荷にｑ、ｂ、及びｃをそれぞれ乗じたものの合計（例えば、Ｙ×ｑ＋ＣＮ×ｂ＋Ａ×ｃ）は、Ｍ’’の原子価を満たす）を有し；
前記少なくとも１種の錯化剤は、（ポリ）エーテル、ポリエーテルカーボネート、ポリカーボネート、ポリ（テトラメチレンエーテルジオール）、ケトン、エステル、アミド、アルコール、尿素、又はこれらの組合せから選択され、
任意選択的に、前記少なくとも１種の錯化剤は、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、（メ）エトキシエチレングリコール、ジメトキシエタン、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジグリム、トリグリム、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、及びｓｅｃ－ブチルアルコール、３－ブテン－１－オール、２－メチル－３－ブテン－２－オール、２－メチル－３－ブチン－２－オール、３－メチル－１－ペンチン－３－オール、又はこれらの組合せから選択され；
前記酸が存在する場合、式$Ｈ_{ｒ}Ｘ’’’$（式中、Ｘ’’’は、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン、塩素酸イオン、炭酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、及び硝酸イオンから選択される陰イオンであり、ｒは、対イオンＸ’’’の電荷に対応する整数である）を有する、付記１～３３のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記３５］
前記ＤＭＣ触媒は、式：
$Ｍ’_{ｄ}[Ｍ’’_{ｅ}(ＣＮ)_{ｆ}]_{ｇ}$
（式中、Ｍ’及びＭ’’は、付記２９に定義した通りであり、ｄ、ｅ、ｆ、及びｇは、整数であり、前記ＤＭＣ触媒が電気的中性を有するように選択され、
任意選択的に、ｄは３であり、ｅは１であり、ｆは６であり、ｇは２である）
を含む、付記１～３４のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記３６］
前記ＤＭＣ触媒は、式：
$Ｍ’_{ｄ}[Ｍ’’_{ｅ}(ＣＮ)_{ｆ}]_{ｇ}・ｈＭ’’’_{ｉ}Ｘ’’’_{ｊ}・Ｒ^{ｃ}・ｋＨ_{2}Ｏ・ｌＨ_{ｒ}Ｘ’’’$
（式中、Ｍ’、Ｍ’’、ｄ、ｅ、ｆ、及びｇは、付記２９に定義した通りであり、Ｍ’’’は、Ｍ’及び／又はＭ’’であり、Ｘ’’’は、ハロゲン化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、シアン化物イオン、シュウ酸イオン、チオシアン酸イオン、イソシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、カルボン酸イオン、及び硝酸イオンから選択される陰イオンであり、ｉは、１以上の整数であり、前記陰イオンＸ’’’の電荷にｉを乗じたものがＭ’’’の原子価を満たし、ｈ、ｊ、ｋ、及びｌは、それぞれ独立に、０又は正の数であり、ｒは、対イオンＸ’’’の電荷に対応する整数であり、$Ｒ^{ｃ}$は、錯化剤又は１種若しくは複数種の錯化剤の組合せである）を含む、付記１～３５のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記３７］
前記ＤＭＣ触媒は、$Ｚｎ_{3}[Ｃｏ(ＣＮ)_{6}]_{2}$（亜鉛ヘキサシアノコバルト酸塩）をベースとする、付記１～３６のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記３８］
前記ＤＭＣ触媒は、亜鉛ヘキサシアノコバルト酸塩であり、前記１種又は複数種の配位子は、アルコール及びポリオールから選択される、付記１～３７のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記３９］
前記１種又は複数種の錯化剤は、ジメトキシエタン、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルカーボネート、ポリ（テトラメチレングリコール）、ポリカーボネートから選択される、付記３４に記載のプロセス。
［付記４０］
前記第１反応の生成物が前記第２反応器に一度に又は連続方式若しくは不連続方式、好ましくは連続方式で供給される、付記１～３９のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４１］
前記第１反応の前記生成物は、前記第２反応において、エポキシドを添加する前に、前記ＤＭＣ触媒の予備活性化に使用される、付記１～４０のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４２］
前記同一又は異なるエポキシドは、前記第１又は第２反応に使用される、付記１～４１のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４３］
前記第１又は第２反応に使用される前記エポキシドは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、又はプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの混合物を含む、付記１～４２のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４４］
前記第２反応器において使用される前記エポキシドは、プロピレンオキシドである、付記１～４３のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４５］
前記第２反応は、CO_2の実質的な非存在下に実施される、付記１～４４のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４６］
前記第２反応において生成する前記ポリオールブロックコポリマーは、ポリカーボネートブロックポリエーテルポリオールブロックコポリマーである、付記１～４５のいずれか一項に記載のプロセス。
［付記４７］
ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））及びポリエーテルブロックＢを含むポリオールブロックコポリマーであって、前記ポリオールブロックコポリマーは、ポリブロック構造：
Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－$_n$Ｂ）
（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり；ｔ＝少なくとも２であり；
Ａ’は、それぞれ独立に、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖であり、Ｂは、それぞれ独立に、ポリエーテル鎖であり；Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’$_n$は、開始剤の残基である）
を有する、ポリオールブロックコポリマー。
［付記４８］
－Ａ’－は、次に示す構造：

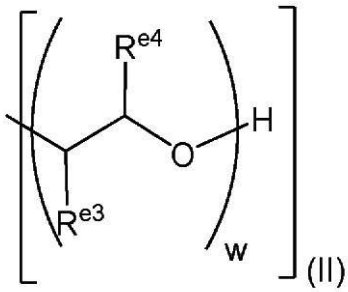
【化２２】



（式中、ｐ：ｑの比は少なくとも７：３である）を有し；

ブロックＢは、次に示す構造：

【化２３】



を有し、R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}、及びR^{e4}は、ブロックＡ及びＢの調製に使用した前記エポキシドの性質に応じて異なる、付記４７に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記４９］

R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}、又はR^{e4}は、それぞれ独立に、Ｈ、ハロゲン、ヒドロキシル、又は任意選択的に置換されたアルキル（メチル、エチル、プロピル、ブチル、$-CH_2Cl$、$-CH_2-OR_{20}$、$-CH_2-OC(O)R_{12}$、又は$-CH_2-OC(O)OR_{18}$等）、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキル、若しくはヘテロアルケニルから選択され、好ましくは、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキルから選択される、付記４７又は４８に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記５０］

R^{e1}及びR^{e2}又はR^{e3}及びR^{e4}は、一緒になって、炭素原子及び水素原子を含み、任意選択的に、１個又は複数個のヘテロ原子を含む、飽和、部分不飽和、又は不飽和環を形成している、付記４７～４９のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記５１］

前記開始剤の残基は、前記開始剤化合物の性質に依存し、前記開始剤化合物は、式（ＩＩＩ）：

【化２４】

（式中、Ｚは、自身に結合している２以上の$-R^Z$基を有することができる任意の基とすることができ、任意選択的に置換されたアルキレン、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、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロシクロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレンから選択してもよく、又はＺは、これらの基の任意の組合せであってもよく、例えば、Ｚは、アルキルアリーレン基、ヘテロアルキルアリーレン基、ヘテロアルキルヘテロアリーレン基、又はアルキルヘテロアリーレン基であってもよく；

ａは、少なくとも２である整数であり、任意選択的に、ａは、２～８の範囲にあり、任

意選択的に、ａは、２～６の範囲にあり；
　R^zは、それぞれ、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、－ＳＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、－Ｐ（Ｏ）（ＯＲ’）（ＯＨ）、－ＰＲ’（Ｏ）（ＯＨ）２、又は－ＰＲ’（Ｏ）ＯＨであってもよく、任意選択的に、Ｒｚは、－ＯＨ、－ＮＨＲ’、又は－Ｃ（Ｏ）ＯＨから選択され、任意選択的に、R^zは、それぞれ、－ＯＨ、－Ｃ（Ｏ）ＯＨ、又はこれらの組合せであり（例えば、R^zはそれぞれ－ＯＨである）；
　Ｒ’は、Ｈ、又は任意選択的に置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、若しくはヘテロシクロアルキルであってもよく、任意選択的に、Ｒ’は、Ｈ又は任意選択的に置換されたアルキルであり；
　Ｚ’は、反応活性度の高い水素原子を結合に置き換えたことを除いてR^zに相当する）
　を有する、付記４７～５０のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。
［付記５２］
　前記開始剤化合物は、ジオール類、例えば、１，２－エタンジオール（エチレングリコール）、１－３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１－３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－ジフェノール、１，３－ジフェノール、１，４－ジフェノール、ネオペンチルグリコール、カテコール、シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、Ｍｎが約１５００ｇ／ｍｏｌ以下のポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）若しくはポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、例えば、ＰＰＧ４２５、ＰＰＧ７２５、ＰＰＧ１０００等、トリオール類、例えば、グリセロール、ベンゼントリオール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，６－ヘキサントリオール、トリス（メチルアルコール）プロパン、トリス（メチルアルコール）エタン、トリス（メチルアルコール）ニトロプロパン、トリメチロールプロパン、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリプロピレンオキシドトリオール、及びポリエステルトリオール、テトラオール類、例えば、カリックス［４］アレーン、２，２－ビス（メチルアルコール）－１，３－プロパンジオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、若しくは４個の－ＯＨ基を有するポリアルキレングリコール（ＰＥＧ又はＰＰＧ）、ポリオール類、例えば、ソルビトール若しくは５個以上の－ＯＨ基を有するポリアルキレングリコール（ＰＥＧ又はＰＰＧ）、又はエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、フェニルジエタノールアミン等の混合官能基を有する化合物から選択される、付記５１に記載のポリオールブロックコポリマー。
［付記５３］
　前記ポリオールの分子量（Ｍｎ）は、３００～２０，０００Ｄａの範囲にあり、ブロックＡの分子量（Ｍｎ）は、２００～４０００Ｄａの範囲にあり、ブロックＢの分子量（Ｍｎ）は、１００～２０，０００Ｄａの範囲にあり、より典型的には、ブロックＡの分子量（Ｍｎ）は、２００～２０００Ｄａの範囲、より典型的には、２００～１０００Ｄａの範囲、最も典型的には４００～８００Ｄａの範囲にあり、及び／又はブロックＢの分子量（Ｍｎ）は、典型的には、２００～１０，０００Ｄａであり、より典型的には、２００～５０００Ｄａである、付記４７～５２のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。
［付記５４］
　前記分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定されたものである、付記５３に記載のポリオールブロックコポリマー。
［付記５５］
　ブロックＡは、カーボネート結合を、少なくとも７６％、より典型的には少なくとも８０％、最も典型的には少なくとも８５％有する、付記４７～５４のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。
［付記５６］

ブロックＡは、カーボネート結合を、９８％未満、より典型的には、カーボネート結合を９７％未満、最も典型的には、カーボネート結合を９５％未満有する、付記４７～５５のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記５７］

ブロックＡは、カーボネート結合を７５％～９９％、より典型的には、カーボネート結合を７７％～９５％、最も典型的には、カーボネート結合を８０～９０％有する、付記４７～５６のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記５８］

ブロックＢは、カーボネート結合を１％未満含む、付記４７～５７のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記５９］

ブロックＡは、エーテル結合を更に含む、付記４７～５８のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６０］

ブロックＡは、エーテル結合を２４％未満、より典型的には、エーテル結合を２０％未満、最も典型的には、エーテル結合を１５％未満有する、付記５９に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６１］

ブロックＡは、エーテル結合を少なくとも１％、より典型的には、エーテル結合を少なくとも３％、最も典型的には、エーテル結合を少なくとも５％有する、付記５９又は６０に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６２］

ブロックＡは、エーテル結合を１％～２５％、典型的には、エーテル結合を５％～２０％、より典型的には、エーテル結合を１０％～１５％有する、付記５９～６１のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６３］

前記エポキシドは、非対称であり、前記ポリカーボネートは、頭－尾結合を４０～１００％、好ましくは、頭－尾結合を５０％超有する、付記５９～６２のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６４］

ブロックＡのエポキシド全体の０．１～２０％は、１を超えるエポキシド部分を含むエポキシド基質、好ましくはビスエポキシドである、付記５９～６２のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６５］

ブロックＡは、略交互ポリカーボネートポリオール残基である、付記４７～６４のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６６］

ブロックＡ対ブロックＢのｍｏｌ／ｍｏｌ比は、２５：１～１：２５０の範囲にある、付記４７～６５のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６７］

ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも３０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも５０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも７５％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、最も典型的には、ブロックＡの前記エポキシド残基の少なくとも９０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基である、付記４７～６６のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６８］

ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも３０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも５

０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも７５％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、最も典型的には、ブロックＢの前記エポキシド残基の少なくとも９０％は、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基である、付記４７～６７のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマー。

［付記６９］

前記第２反応において生成する前記ポリオールブロックコポリマーは、付記４７～６８のいずれか一項に記載のものである、付記１～４６のいずれか一項に記載のプロセス。

［付記７０］

付記１～４６のいずれか一項に記載のプロセスにより製造されたポリオールブロックコポリマーと、（ポリ）イソシアネートとを反応させることにより生成するポリウレタン。

［付記７１］

ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））（式中、Ａ’は、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖である）及びポリエーテルブロックＢを有するブロックコポリマー残基を含むポリウレタンであって、前記残基は、ポリブロック構造Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－$_n$Ｂ）（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり、Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’$_n$）は、開始剤の残基である）を有する、ポリウレタン。

［付記７２］

前記残基は、付記４７～６８のいずれか一項に定義した特徴の任意の１又は複数を含む、付記７１に記載のポリウレタン。

［付記７３］

付記１～４７のいずれか一項に記載のプロセスに従い調製されたブロックコポリマーと、過剰の（ポリ）イソシアネートとの反応生成物を含む、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー。

［付記７４］

ポリカーボネートブロックＡ（－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－A_n’－））（式中、Ａ’は、カーボネート結合を少なくとも７０％有するポリカーボネート鎖である）及びポリエーテルブロックＢ（それぞれ、カーボネート結合を５０％以下及びエーテル結合を少なくとも５０％有する）を有するブロックコポリマー残基を含むイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーであって、前記残基は、ポリブロック構造Ｂ－Ａ’－Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’－Ａ’－Ｂ）$_n$（式中、ｎ＝ｔ－１であり、ｔ＝前記ブロックＡ上の末端ＯＨ基残基の数であり、Ｚ’－Ｚ－（Ｚ’$_n$）は、開始剤の残基である）を有する、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー。

［付記７５］

前記残基は、付記４７～６８のいずれか一項に定義した特徴の任意の１又は複数を含む、付記７４に記載のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー。

［付記７６］

前記ポリウレタンは、ソフトフォーム、軟質フォーム、インテグラルスキンフォーム、高弾性フォーム、粘弾性又はメモリーフォーム、半硬質フォーム、硬質フォーム（ポリウレタン（ＰＵＲ）フォーム、ポリイソシアヌレート（ＰＩＲ）フォーム、及び／又はスプレーフォーム等）、エラストマー（注型エラストマー、熱可塑性エラストマー（ＴＰＵ）、又はマイクロセルラーエラストマー等）、接着剤（ホットメルト接着剤、感圧接着剤、又は反応型接着剤等）、シーラント又はコーティング（水系又は溶剤系分散液（ＰＵＤ）、二液型コーティング、一液型コーティング、無溶剤コーティング等）の形態にある、付記７０～７２のいずれか一項に記載のポリウレタン。

［付記７７］

前記ポリウレタンは、押出、金型成形、射出成形、吹付け、発泡、注型、及び／又は硬化を含むプロセスを介して形成される、付記７６に記載のポリウレタン。

［付記７８］

前記ポリウレタンは、「ワンポット」又は「プレポリマー」法を介して形成される、付記７６又は７７に記載のポリウレタン。

［付記７９］

付記４７～６８のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマーと、触媒、発泡剤、安定剤、可塑剤、充填剤、難燃剤、及び酸化防止剤から選択される１種又は複数種の添加剤とを含む組成物。

［付記８０］

（ポリ）イソシアネートを更に含む、付記８０に記載の組成物。

［付記８１］

前記（ポリ）イソシアネートと前記ポリオールブロックコポリマーとの反応のための前記触媒は、３級アミン化合物及び／又は有機金属化合物等の好適なウレタン触媒を含む、付記８０又は８１に記載の組成物。

［付記８２］

三量化触媒が存在する、付記８１又は８２に記載の組成物。

［付記８３］

前記三量化触媒の存在下にポリイソシアヌレート環の形成が可能となるように、ポリオールに対し過剰の（ポリ）イソシアネート、より典型的には、過剰のポリメリックイソシアネートが存在する、付記８１に記載の組成物。

［付記８４］

付記４７～６８のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマーを含む潤滑剤組成物。

［付記８５］

付記４７～６８のいずれか一項に記載のポリオールブロックコポリマーを含む界面活性剤組成物。