



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월05일

(11) 등록번호 10-1426410

(24) 등록일자 2014년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 64/34* (2006.01) *C08G 64/02* (2006.01)  
*C08G 18/44* (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7028379  
(22) 출원일자(국제) 2009년09월08일  
심사청구일자 2011년06월28일  
(85) 번역문제출일자 2010년12월16일  
(65) 공개번호 10-2011-0048024  
(43) 공개일자 2011년05월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/056220  
(87) 국제공개번호 WO 2010/028362  
국제공개일자 2010년03월11일  
(30) 우선권주장  
61/095,178 2008년09월08일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2008081518 A\*  
KR100853358 B1\*  
US6870004 B1  
Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 7306-7309의  
보충자료(supporting information for this  
article) (2008. 08. 11.)  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**노보머, 인코포레이티드**  
미국 14850 뉴욕주 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950  
(72) 발명자  
**앨런 스콧 디.**  
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드  
**코츠 제프리 더블유.**  
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 41 항

심사관 : 성영환

(54) 발명의 명칭 **폴리카보네이트 폴리올 조성물 및 방법**

### (57) 요약

한 양태에서, 본원 명세서는 1) 영구 리간드 세트를 갖는 금속 배위 화합물과 중합 개시제인 하나 이상의 리간드를 포함하는 촉매 및 2) 중합을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 갖는 쇠 전이제를 포함하는, CO<sub>2</sub> 및 에폭사이드를 공중합하기 위한 중합 시스템을 포함한다. 제2 양태에서, 본원 명세서는 본 발명의 중합 시스템을 사용하여 폴리카보네이트 폴리올을 합성하는 방법을 포함한다. 제3 양태에서, 본원 명세서는 중합체 쇠가 높은 %의 -OH 말단 그룹과 높은 %의 카보네이트 결합을 가짐을 특징으로 하는 폴리카보네이트 폴리올 조성물을 포함한다. 상기 조성물은, 다수의 개별 폴리카보네이트 쇠에 결합된 임베딩(embedding)된 다관능성 잔기를 갖는 중합체 쇠를 함유함을 추가의 특징으로 한다.

(72) 발명자

**체리안 안나 이.**

미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드

**시모뉴 크리스 에이.**

미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드

**그리드네브 알렉세이 에이.**

미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드

**파머 제이 제이.**

미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 덴비 로드  
950 노보머 인코포레이티드

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

메탈로살레네이트 금속 착체 및

CO<sub>2</sub>와 에폭사이드의 공중합을 개시할 수 있는 다수의 부위를 갖는 쇠 전이제

를 포함하는, CO<sub>2</sub>와 에폭사이드를 공중합하여 지방족 폴리카보네이트 폴리올을 제공하기 위한 중합 시스템으로서,

상기 쇠 전이제가 화학식 Y-A-(Y)<sub>n</sub>의 구조를 갖고, 여기서,

각각의 -Y 그룹은 독립적으로 에폭사이드 CO<sub>2</sub> 공중합체의 쇠 성장을 개시할 수 있는 관능기이고, 각각의 Y 그룹은 동일하거나 상이할 수 있고,

-A-는 공유결합 또는 다가 잔기이고,

n은 1 내지 10의 정수이며,

상기 쇠 전이제가 금속 착체에 대해 50:1 내지 1,000:1의 몰 비로 존재하고, 상기 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 수 평균 분자량이 500g/mol 내지 15,000g/mol이고 이의 말단 그룹의 적어도 98%가 -OH 그룹임을 특징으로 하는 중합 시스템.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 메탈로살레네이트 금속 착체가 화학식 L<sub>p</sub>-M-(L<sub>1</sub>)<sub>m</sub>을 가지며, 여기서, L<sub>p</sub>는 영구 리간드 세트이고,

M은 금속 원자이고,

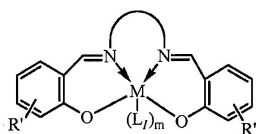
L<sub>1</sub>는 중합 개시제인 리간드이고,

m은 존재하는 개시 리간드의 수를 나타내는 0 내지 2의 정수임을 특징으로 하는 중합 시스템.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 메탈로살레네이트 금속 착체가 하기 화학식 I을 갖는 중합 시스템.

화학식 I

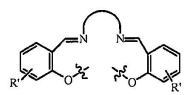


위의 화학식 I에서,

M은 금속 원자이고,

L<sub>1</sub>은 에폭사이드를 개환시킬 수 있는 친핵체이고,

m은 0 내지 2의 정수이고,



는 영구 리간드 세트이고,

는 두 개의 질소 원자를 공유결합으로 연결하는 비치환되거나 치환된 잔기이고,

각각의 R'는 독립적으로 페닐 환 상에 존재하거나 존재하지 않는 하나 이상의 치환기를 나타낸다.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

각각의 Y 그룹이 독립적으로 -OH, -C(O)OH, -C(OR<sup>y</sup>)OH, -OC(R<sup>y</sup>)OH, -NHR<sup>y</sup>, -NHC(O)R<sup>y</sup>, -NHC=NR<sup>y</sup>, -NR<sup>y</sup>C=NH, -NR<sup>y</sup>C(NR<sup>y</sup><sub>2</sub>)=NH, -NHC(NR<sup>y</sup><sub>2</sub>)=NR<sup>y</sup>, -NHC(O)OR<sup>y</sup>, -NHC(O)NR<sup>y</sup><sub>2</sub>, -C(O)NHR<sup>y</sup>, -C(S)NHR<sup>y</sup>, -OC(O)NHR<sup>y</sup>, -OC(S)NHR<sup>y</sup>, -SH, -C(O)SH, -B(OR<sup>y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>y</sup>)<sub>c</sub>(O)<sub>d</sub>H, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>y</sup>)<sub>c</sub>(O)<sub>d</sub>H, -N(R<sup>y</sup>)OH, -ON(R<sup>y</sup>)H, =NOH 및 =NN(R<sup>y</sup>)H로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서,

R<sup>y</sup>는 각각의 경우 독립적으로 -H이거나, C<sub>1-20</sub> 지방족, C<sub>1-20</sub> 헤테로지방족, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 6원 내지 12원 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비치환되거나 치환된 라디칼이고,

a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

c는 0, 1 또는 2이고, d는 0 또는 1이고,

a, b 및 c의 합은 1 또는 2이고,

상기 관능기 중의 어느 것에 결합된 산성 수소 원자가 금속 원자 또는 유기 양이온에 의해 대체될 수 있는, 중합 시스템.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 각각의 Y 그룹이 독립적으로 -OH 및 -C(O)OH로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, -A-가 C<sub>2-30</sub> 지방족, C<sub>2-30</sub> 헤테로지방족, 6원 내지 12원 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭, 5원 내지 12원 헤테로아릴, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리옥시메틸렌 및 이들 중의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비치환되거나 치환된 라디칼인, 중합 시스템.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, n이 1 내지 4인, 중합 시스템.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 쇠 전이제가 다가 알콜인, 중합 시스템.

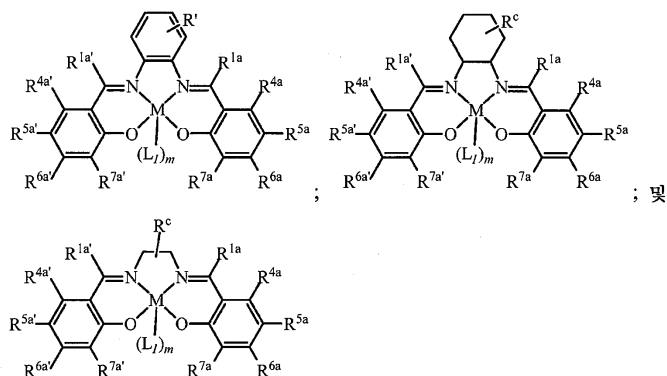
#### 청구항 9

제1항에 있어서, 쇠 전이제가 하이드록시산인, 중합 시스템.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 쇠 전이제가 폴리카복실산인, 중합 시스템.

#### 청구항 11



제2항에 있어서,  $L_p-M-(L_1)_m$ 이 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화학식을 갖고,

$R^c$ 는 각각의 경우 독립적으로 -H, 비치환되거나 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족, 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클, 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 둘 이상의  $R^c$  그룹은 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 비치환되거나 치환된 환을 형성할 수 있으며, 2개의  $R^c$  그룹이 동일한 탄소 원자에 결합되는 경우, 이들은, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 비치환되거나 치환된 3원 내지 8원 스피로사이클릭 환, 카보닐, 옥심, 하이드라존 및 이민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 잔기를 형성하고,

$R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 는 각각 독립적으로 수소,  $\text{---}(Z)_p$  그룹, 할로젠,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SR}^{13}$ ,  $-\text{S(O)}\text{R}^{13}$ ,  $-\text{S(O)}_2\text{R}^{13}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{C(O)}\text{R}^{13}$ ,  $-\text{OC(O)}\text{R}^{13}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^{13}$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{OR}^{10}$ ,  $-\text{OC(O)}\text{NR}^{11,12}$ ,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ,  $-\text{NR}^{11,12}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{C(O)}\text{R}^{13}$  또는  $-\text{NR}^{11}\text{C(O)}\text{OR}^{13}$ 이거나,  $C_{1-20}$  지방족,  $C_{1-20}$  헤테로지방족, 6원 내지 10원 아릴, 5원 내지 10원 헤테로아릴 및 3원 내지 7원 헤테로사이클릭으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비치환되거나 치환된 라디칼이고, 여기서,  $[R^{1a}$  및  $R^{4a}]$ ,  $[R^{1a'}$  및  $R^{4a'}]$ , 및  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개의 인접 그룹은 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 헤테로원자를 함유하거나 헤테로원자를 함유하지 않는 하나 이상의 비치환되거나 치환된 환을 형성할 수 있고,

$R^{1a}$  및  $R^{1a'}$ 가  $R^{4a}$  및  $R^{4a'}$ 와 상기 환을 형성하지 않는 경우,  $R^{1a}$  및  $R^{1a'}$ 는 수소이고,

$R'$ 는  $R^d$  또는  $\text{---}(Z)_p$  그룹이며, 여기서, 둘 이상의 인접한  $R'$  그룹은 함께, 0 내지 4개의 헤테로원자를 함유하는 비치환되거나 치환된 포화, 부분 불포화 또는 방향족 3원 내지 12원 환을 형성하고,

$R^d$ 는 비치환되거나 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족, 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클, 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$\text{---}(Z)_p$  그룹은 C, O, N, S 및 Si로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 공유 결합기 “ $\text{---}$ ”를 포함하고, “Z”는  $-\text{PPh}_2=\text{N}^+=\text{PPh}_3$ , 암모늄염, 포스포늄염, N-결합된 이미다졸륨, N-결합된 티아졸륨, N-결합된 옥사졸륨, N-결합된 피페리딘, N-결합된 피롤리딘, 구아니딘, 아민, 아미딘, 포스핀, 질소-함유 헤테로사이클, 아르소늄 염 및 비스포스핀 암모늄염으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 에폭사이드  $\text{CO}_2$  공중합에서 공촉매적 활성을 갖는 활성화 관능기이고,

p는  $\text{---}(Z)_p$  그룹 상에 존재하는 개별 활성화 관능기 Z의 수를 나타내는 1 내지 4의 정수이고

$R^{20}$ 은 각각의 경우 독립적으로 할로젠;  $-\text{OR}^{10}$ ;  $-\text{OC(O)}\text{R}^{13}$ ;  $-\text{OC(O)}\text{OR}^{13}$ ;  $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ;  $-\text{P}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ;  $-\text{P}(\text{R}^{11})_3=\text{N}^+=\text{P}(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ;  $-\text{As}^+(\text{R}^{11,12})\text{R}^{13}\text{X}^-$ ;  $-\text{OC(O)}\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{CN}$ ;  $-\text{CNO}$ ;  $-\text{C(O)}\text{R}^{13}$ ;  $-\text{C(O)}\text{OR}^{13}$ ;  $-\text{C(O)}\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{C(R}^{13})_2\text{H}_{(3-2)}$

$z$ );  $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ;  $-\text{NCO}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{SO}_2\text{R}^{13}$ ;  $-\text{S}(\text{O})_x\text{R}^{13}$ ;  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{N}_3$ ; 및  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{14}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$\text{R}^{21}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-(\text{CH}_2)_k\text{R}^{20}$  및  $-(\text{CH}_2)_k\text{Z}''-(\text{CH}_2)_k\text{R}^{20}$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$\text{X}^-$ 는 음이온이고,

$\text{Z}''$ 는  $-(\text{CH}=\text{CH})_a-$ ;  $-(\text{CH}\equiv\text{CH})_a-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{C}(=\text{NOR}^{11})-$ ;  $-\text{C}(=\text{NNR}^{11}\text{R}^{12})-$ ;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{OC}(\text{O})-$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ;  $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ;  $-\text{N}(\text{R}^{11})-$ ;  $-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{R}^{13})-$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}$ ;  $-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{R}^{13})\text{O}-$ ;  $-\text{NR}^{13}\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}\text{N}-$ ;  $-\text{S}(\text{O})_x-$ ; 폴리에테르; 및 폴리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 결합기이고,

$\text{R}^{10}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-\text{H}$ ; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_{1-12}$  지방족; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{13}$ ;  $-\text{Si}(\text{R}^{15})_3$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ; 및 하이드록실 보호 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$\text{R}^{11}$  및  $\text{R}^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $-\text{H}$ ; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$  지방족; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 2개 이상의  $\text{R}^{11}$  또는  $\text{R}^{12}$  그룹은 개재되는 원자들과 함께 비치환되거나 치환된 3원 내지 10원 환을 형성할 수 있고,

$\text{R}^{13}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-\text{H}$ ; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$  지방족; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 동일한 분자 상의 둘 이상의  $\text{R}^{13}$  그룹은 함께 환을 형성할 수 있고,

$\text{R}^{14}$ 는 각각의 경우 독립적으로 할로젠; 비치환되거나 치환된  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{12}$  지방족; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클;  $-\text{OR}^{10}$ ;  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{13}$ ;  $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{CN}$ ;  $-\text{CNO}$ ;  $-\text{C}(\text{R}^{13})_2\text{H}_{(3-z)}$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ;  $-\text{NR}^{11}\text{SO}_2\text{R}^{13}$ ;  $-\text{N}^+\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{X}^-$ ;  $-\text{P}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ;  $-\text{P}(\text{R}^{11})_3=\text{N}^+=\text{P}(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ;  $-\text{As}^+\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{X}^-$ ;  $-\text{NCO}$ ;  $-\text{N}_3$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{S}(\text{O})_x\text{R}^{13}$ ; 및  $-\text{SO}_2\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$\text{R}^{15}$ 는 각각의 경우 독립적으로 비치환되거나 치환된  $\text{C}_{1-12}$  지방족, 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 비치환되거나 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$a$ 는 1, 2, 3 또는 4이고,

$k$ 는 각각의 경우 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

$m$ 은 0이거나 1 내지 8의 정수이고,

$x$ 는 0, 1 또는 2이고,

$z$ 는 1, 2 또는 3인, 중합 시스템.

## 청구항 12

제11항에 있어서,  $\text{R}^{1a}$ ,  $\text{R}^{1a'}$ ,  $\text{R}^{4a}$ ,  $\text{R}^{4a'}$ ,  $\text{R}^{6a}$  및  $\text{R}^{6a'}$ 가 각각  $-\text{H}$ 인, 중합 시스템.

## 청구항 13

제11항에 있어서,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 가 각각 비치환되거나 치환된  $C_{1-12}$  지방족인, 중합 시스템.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,  $R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 가 각각 독립적으로 -H,  $-SiR_3$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

#### 청구항 15

제11항에 있어서,  $R^{7a}$ 가 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

#### 청구항 16

제11항에 있어서,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$  중의 하나 이상이  $\text{---}(Z)_p$  그룹인, 중합 시스템.

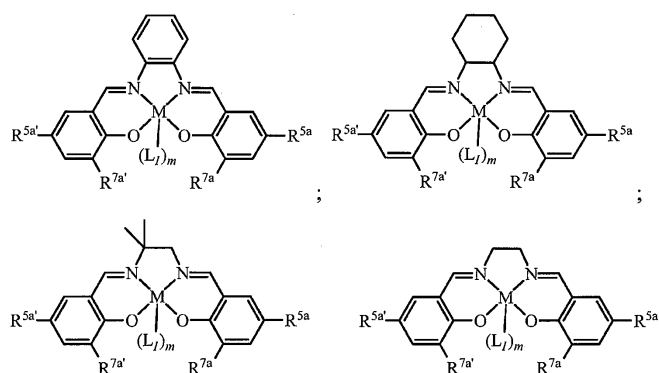
#### 청구항 17

제11항에 있어서,  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$ 가 각각  $\text{---}(Z)_p$  그룹인, 중합 시스템.

#### 청구항 18

제11항에 있어서,  $R^{5a}$ 가  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고,  $R^{5a'}$ 가  $C_{1-8}$  지방족인, 중합 시스템.

#### 청구항 19



제11항에 있어서,  $L_p-M-(L_I)_m$ 이 ; 및 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화학식을 갖는, 중합 시스템.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, -M-이 코발트인, 중합 시스템.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$ 가 각각  $\text{---}(Z)_p$  그룹인, 중합 시스템.

#### 청구항 22

제20항에 있어서,  $R^{5a}$ 가  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고,  $R^{5a'}$ 가  $C_{1-8}$  지방족인, 중합 시스템.

#### 청구항 23

제20항에 있어서,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 가 각각  $\text{---}(Z)_p$  그룹인, 중합 시스템.

#### 청구항 24

제20항에 있어서,  $R^{7a}$ 가  $\text{---}(Z)_p$  그룹이고,  $R^{7a'}$ 가  $C_{1-8}$  지방족인, 중합 시스템.

#### 청구항 25

제11항에 있어서,

$R^{4a}$ ,  $R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 가 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸 및  $-(\text{CH}_2)_{p1}\text{C}[(\text{CH}_2)_{p1}\text{R}^{22}]_2\text{H}_{(3-z)}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서,

$p1$ 는 0 내지 12의 정수이고,

$\text{R}^{22}$ 는 헤테로사이클, 아민, 구아니딘,  $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ,  $-\text{P}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ,  $-\text{P}(\text{R}^{11})_2=\text{N}^+=\text{P}(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$ ,  $-\text{As}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$  및 비치환되거나 치환된 피리디늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

#### 청구항 26

제25항에 있어서,

$R^{7a}$ 가 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

$R^{5a}$ 가  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

#### 청구항 27

삭제

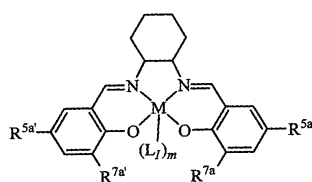
#### 청구항 28

삭제

#### 청구항 29

제1항에 있어서, 쇠 전이제가 금속 착체에 대해 50:1 내지 500:1의 몰 비로 존재하는, 중합 시스템.

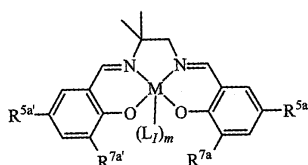
#### 청구항 30



제20항에 있어서,  $L_p\text{-M}-(L_1)_m$ 이

의 화학식을 갖는, 중합 시스템.

#### 청구항 31



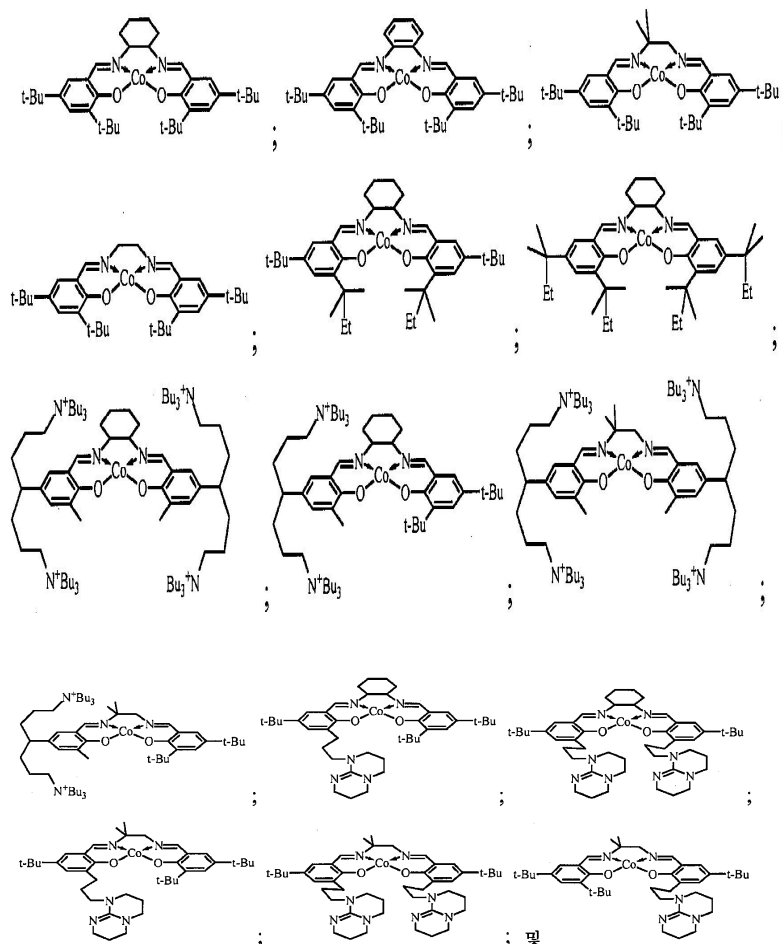
제20항에 있어서,  $L_p\text{-M}-(L_1)_m$ 이

의 화학식을 갖는, 중합 시스템.



### 청구항 32

제2항에 있어서,  $L_p-M$ 이



로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 중합 시스템.

### 청구항 33

제1항에 있어서, 아민, 구아니딘, 아미딘, 포스핀, 질소-함유 헤테로사이클, 암모늄염, 포스포늄염, 아르소늄염, 비스포스핀 암모늄염 및 이들 중 어느 것 둘 이상의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 공촉매를 추가로 포함하는, 중합 시스템.

### 청구항 34

a) 하나 이상의 에폭사이드를 포함하는 반응 혼합물을 이산화탄소의 존재하에 제1항 내지 제26항 및 제29항 내지 제33항 중의 어느 한 항에 따르는 중합 시스템과 접촉시키는 단계 (여기서, 금속 착체 대 에폭사이드의 몰비는 1:100 내지 1:1,000,000의 범위이다),

b) 지방족 폴리카보네이트 폴리올이 형성될 때까지 중합 반응을 진행시키는 단계 (여기서, 지방족 폴리카보네이트 폴리올 조성물에서 말단 그룹의 적어도 98%는 하이드록실 그룹이다) 및

c) 단계(b)의 중합을 종결시키는 단계

를 포함하는, 수 평균 분자량이 500g/mol 내지 15,000g/mol이고 말단 그룹의 적어도 98%가 -OH 그룹인 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성방법.

### 청구항 35

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

제34항에 있어서, 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 말단 그룹의 적어도 99%가 OH 그룹인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 38**

제34항에 있어서, 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 다분산도(PDI)가 1.6 미만인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 39**

제34항에 있어서, 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 다분산도(PDI)가 1.2 미만인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 40**

제34항에 있어서, 금속 착체 대 에폭사이드의 몰 비가 1:20,000 내지 1:100,000의 범위인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 41**

제34항에 있어서, 금속 착체에 의해 형성된 결합의 95% 내지 100%가 카보네이트 결합(linkage)인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 42**

제34항에 있어서, 폴리카보네이트 폴리올의 수 평균 분자량이 500g/mol 내지 5,000g/mol인, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 43**

제34항에 있어서, 에폭사이드가 프로필렌 옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드를 포함하는, 지방족 폴리카보네이트 폴리올의 합성 방법.

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

삭제

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

**청구항 66**

삭제

**청구항 67**

삭제

**청구항 68**

삭제

**청구항 69**

삭제

**청구항 70**

삭제

**청구항 71**

메탈로살레네이트 금속 착체 및

CO<sub>2</sub>와 에폭사이드의 공중합을 개시할 수 있는 다수의 부위를 갖는쇄 전이제

를 포함하는, CO<sub>2</sub>와 에폭사이드를 공중합하여 지방족 폴리카보네이트 폴리에올을 제공하기 위한 중합 시스템으로서,

상기쇄 전이제가 화학식 Y-A-(Y)<sub>n</sub>의 구조를 갖고, 여기서,

각각의 -Y 그룹은 독립적으로 에폭사이드 CO<sub>2</sub> 공중합체의쇄 성장을 개시할 수 있는 관능기이고, 각각의 Y 그룹은 동일하거나 상이할 수 있고,

-A-는 공유결합 또는 다가 잔기이고,

n은 1 내지 10의 정수이며,

상기쇄 전이제가 금속 착체에 대하여 1,000:1을 초과하는 몰 비로 존재하고, 상기 지방족 폴리카보네이트 폴리에올의 수 평균 분자량이 500g/mol 내지 15,000g/mol이고 이의 말단 그룹의 적어도 98%가 -OH 그룹임을 특징으로 하는 중합 시스템.

**청구항 72**

제1항에 있어서, 메탈로살레네이트 금속 착체가 코발트 살렌 착체인, 중합 시스템.

**청구항 73**

삭제

**청구항 74**

삭제

**청구항 75**

삭제

**청구항 76**

삭제

**청구항 77**

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

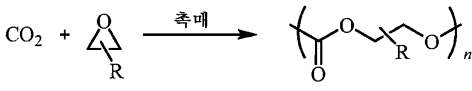
청구항 140

삭제

명세서



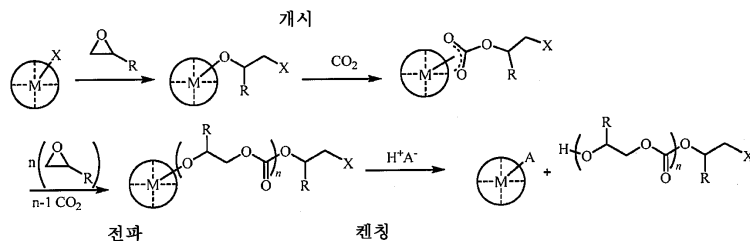
## 배경 기술

- [0001] 우선권 주장
- [0002] 본 출원은, 전문이 본원에 참조로 인용되어 있는, 2008년 9월 8일자로 출원된 미국 가특허원 제61/095,178호의 우선권을 주장한다.
- [0003] 배경
- [0004] 지방족 폴리카보네이트(APC)는 특히 가요성 우레탄 발포체, 우레탄 피복물, 경질 우레탄 발포체, 우레탄/우레아 탄성중합체 및 플라스틱, 접착제, 중합체성 피복물 및 계면활성제와 같은 공중합체를 제조하기 위한 폴리올 빌딩 블록(building block)으로서 유용하다. 이러한 APC의 예는 폴리(프로필렌 카보네이트)(PPC); 폴리(에틸렌 카보네이트)(PEC); 폴리(부틸렌 카보네이트)(PBC); 및 폴리(사이클로헥센 카보네이트)(PCHC) 뿐만 아니라 이들 중 둘 이상의 공중합체도 포함한다.
- [0005] 이들 적용에서 유용성을 가지려면, 모든 폴리카보네이트 공중합체 쇠 말단이 하이드록실 그룹으로 말단화되는 것이 바람직하다. 이러한 하이드록실 그룹은 가교결합반응을 위한 반응성 잔기로서 사용되거나 공중합체의 기타 블록이 구축될 수 있는 위치로서 작용한다. APC 상에 쇠 말단의 일부가 하이드록시 그룹이 아닌 경우 이는 상기 블록 공중합체의 불완전한 가교결합 또는 말단화를 일으키기 때문에 문제가 될 수 있다. 이러한 적용에서 사용하기 위한 지방족 폴리카보네이트 폴리올 수지에 대한 전형적인 설명은, 쇠 말단의 98% 이상 또는 일부 경우 99% 초과를 하이드록실 그룹으로 말단화하는 것이다. 또한, 이들 적용은 전형적으로 비교적 저분자량 올리고머(예: 수 평균 분자량( $M_n$ )이 약 500 내지 약 15,000g/mol인 중합체)를 요구한다. 상기 폴리올이 좁게 한정된 분자량 분포를 갖는 것이 또한 바람직하며, 예를 들면, 다분산도(polydispersity index: PDI)가 약 2 미만인 것이 바람직하지만, 훨씬 더 좁은 분포(즉, PDI <1.2)가 유리할 수 있다. 추가로, 특정 적용의 경우, 에테르 결합에 의한 오염이 적거나 전혀 없는 폴리올 폴리카보네이트가 바람직하다.
- [0006] 지방족 폴리카보네이트는 반응식 1에 나타낸 바와 같이 이산화탄소 및 에폭사이드의 공중합에 의해 편리하게 합성될 수 있다.
- [0007] 반응식 1
- [0008] 
- [0009] 최근, 이러한 합성에 사용되는 몇 가지 촉매 시스템, 즉 아연 또는 알루미늄 염을 기재로 하는 불균질 촉매 시스템, 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매, 및 전이 금속 또는 알루미늄의 배위 착체를 기재로 하는 균질 촉매가 있다.
- [0010] 불균질 아연 또는 알루미늄 염을 사용하는 촉매 시스템은 (예를 들면, 미국 특허 제3,900,424호 및 제3,953,383호에서) 1960년대에 이노우에(Inoue)에 의해 처음 기술된 것들이 전형적이다. 예를 들면, 문헌(참조: W. Kuran, et al. Chem. Macromol. Chem. Phys. 1976, 177, pp 11-20 and Gorecki, et al. J. Polym. Sci Part C 1985, 23, pp. 299-304)에 기재된 바와 같이, 이들 촉매에 대한 추가의 개선은 수년에 걸쳐서 이루어져 왔다. 그럼에도 불구하고, 이들 촉매 시스템은 일반적으로, 여러 적용에서 요구되는 낮은 분자량과 좁은 다분산도를 갖는 폴리올 수지를 제조하기에 적합하지 않다. 상기 촉매는 활성이 비교적 낮고, 다분산도가 넓은 고분자량 중합체를 생성시킨다. 추가로, 이들 촉매에 의해 생성된 폴리카보네이트는 상기 쇠 중에 상당 비율의 에테르 결합을 가지는데, 이는 특정 적용에서 바람직하지 않다.
- [0011] 에폭사이드와 CO<sub>2</sub>를 중합시키기 위한 촉매의 제2 부류는 이중 금속 시아나이드(DMC) 촉매이다. 이러한 촉매로는 미국 특허 제4,500,704호에서 크루퍼(Kruper) 및 스마트(Smart)에 의해 보고된 것들이 예시된다. 상기 이노우에형 촉매와 비교하면, 상기 DMC 시스템은 저분자량 중합체의 형성에 보다 더 적합하고, 하이드록실 말단 그룹을 갖는 쇠가 우세하다. 그러나, 이들 촉매는 높은 비율의 에테르 결합을 갖는 중합체를 생성시키며, 이들이 생성한 물질은 지방족 폴리카보네이트 자체로서보다는 폴리카보네이트-폴리에테르 공중합체로서 보다 적절하게 간주된다.
- [0012] 촉매의 보다 최근에 개발된 부류는 알루미늄 또는 다양한 전이 금속의 배위 착체, 특히 코발트, 크롬 및 망간의 착체를 기본으로 한다. 이러한 촉매의 예는 미국 특허 제6,870,004호 및 제7,304,172호에 기술된다. 일부 경

우, 이들 촉매 시스템은 고효율이고, 다분산도가 좁고 카보네이트 결합 퍼센트가 높으며 레지오선택도가 우수한 (예를 들면, 일치화된 에폭사이드를 혼입시키기 위한 높은 헤드-투-테일 비(head-to-tail ratio)를 갖는) 지방족 폴리카보네이트를 제공할 수 있다. 그러나, 표준 조건하에 높은 전환율에서, 이들 촉매는 다수의 폴리올 적용에 적합하지 않은 고분자량 중합체를 생성시킨다. 추가로, 이들 시스템을 사용하여 높은 퍼센트의 하이드록실 말단 그룹을 갖는 폴리카보네이트 폴리올을 합성하는 것은 실용적이지 못하다.

[0013] 하이드록실 말단-그룹의 결여는, 촉매 착체의 금속 중심과 결합한 음이온(들)이 중합체 쇠 성장을 개시하는 동안 중합체 쇠에 공유결합된다는 사실에 기인한다. 이는 이들 반응에서 사용되는 임의로 존재하는 양이온성 공촉매와 결합된 음이온에도 사실로 적용된다. 이론에 얽매이거나 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 없지만, 반응식 2에 나타난 순서는 상기 촉매 착체(로 나타냄)와 결합된 음이온(-X로 나타냄)이 폴리카보네이트 쇠에 공유결합하는 이유를 보여주는 예측 가능한 반응 순서를 도시한 것이다.

[0014] 반응식 2



[0015] 이들 촉매에 전형적으로 사용되는 카운터이온 -X는 할라이드, 설포네이트, 페놀레이트, 카복실레이트 및 아지드를 포함한다. 이들 음이온 중의 하나가 에폭사이드 환을 개환할 때 중합이 개시되기 때문에, 각각의 중합체 쇠의 한쪽 말단(개시 말단)은 필수적으로 각각 비(non)-하이드록실 잔기(예: 할로젠, 알킬 설포네이트, 페닐에테르, 아실 그룹, 또는 아지드)로 캡핑된다.

[0017] 폴리올 수지를 생성하기 위해 이들 촉매 시스템을 사용하는 것을 선호하지 않는 기타 인자는, 이들이 높은 전환율로 취한 경우 고분자량 중합체를 생성한다는 사실이다. 전형적인 분자량은 20,000 내지 400,000g/mol의 범위이며, 이는 대부분의 폴리올 수지 적용에 바람직한 분자량 범위보다 훨씬 높은 값이다. 보다 낮은 분자량 물질을 생성하는 잠재적 방법은, 낮은 전환율에서 중합을 중지시키는 방법, 높은 촉매 농도를 사용하는 방법, 고분자량 중합체를 단쇄로 분해하는 방법 또는 알콜과 같은 쇠 전이제(CTA)를 중합 동안 사용하는 방법을 포함한다. 상기 반응을 낮은 전환율에서 중지시키거나 촉매 농도를 증가시키는 방법은, 가격면에서의 고려와, 조 중합체에서 촉매 유도된 오염물의 농도 증가에 의해 야기되는 정제에 있어서의 어려움 가중으로 인해 바람직하지 않다. 저분자량 수지를 생성하기 위해 보다 고분자량 중합체를 분해하면 다분산도가 증가하고 제조공정에 추가 단계가 부가되고 사이클릭 부산물로 오염된다. 쇠 전이제는 가격 또는 오염을 현저하게 증가시키지 않으면서 중합체의 분자량을 낮추는데 성공적으로 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 쇠 전이제에 의해 개시된 중합체 쇠가 비-하이드록실 잔기(즉, CTA로서 사용되는 알콜에 상응하는 에테르)로 캡핑된 하나의 말단을 여전히 가지므로 비-하이드록실 말단 그룹의 문제를 경감시키지 않는다.

[0018] 이와 같이, 카보네이트 함량이 높은 폴리카보네이트 폴리올을 효율적으로 생성할 수 있는 촉매 및 방법이 여전히 요구된다.

## 발명의 내용

[0019] 발명의 요약

[0020] 한 양태에서, 본 명세서는 1) 영구 리간드(permanent ligand) 세트를 갖는 금속 배위 화합물과 중합 개시제인 하나 이상의 리간드를 포함하는 금속 착체 및 2) 중합을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 갖는 쇠 전이제를 포함하는, CO<sub>2</sub> 및 에폭사이드를 공중합하기 위한 중합 시스템을 포함한다.

[0021] 일부 양태에서, 중합 개시제인 리간드는 중합을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 가지며, 이러한 변화는 극도로 높은 비율의 -OH 말단 그룹을 갖는 폴리카보네이트 폴리올을 유도한다. 특정 양태에서, 쇠 전이제, 및 중합 개시제인 리간드는 동일한 분자(또는 동일한 분자의 이온 형태)이다.

- [0022] 특정 양태에서, 중합 시스템은 공촉매를 추가로 포함한다. 일부 양태에서, 상기 공촉매는 양이온성 유기 분자이다. 특정 양태에서, 양이온성 공촉매의 전하의 균형을 맞추기 위해 존재하는 음이온은 또한 중합을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 갖는 중합 개시제이다. 특정 양태에서, 중합 개시제인 리간드, 및 공촉매의 카운터 이온은 동일한 분자이다. 특정 양태에서, 쇠 전이제, 중합 개시제인 리간드, 및 공촉매와 결합된 음이온은 동일한 분자(또는 동일한 분자의 이온 형태)이다.
- [0023] 일부 양태에서, 본원 명세서는 폴리카보네이트 폴리올의 합성방법을 포함한다. 일부 양태에서, 방법은 1) 하나 이상의 에폭사이드, 및 중합을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 갖는 하나 이상의 쇠 전이제를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계, 2) 상기 반응 혼합물을, 영구 리간드 세트를 갖는 금속 배위 화합물 및 중합 개시제인 하나 이상의 리간드를 포함하는 금속 착체와 접촉시키는 단계, 및 3) 형성된 폴리카보네이트 폴리올의 평균 분자량이 목적하는 값에 도달하도록 하기에 충분한 시간 기간 동안 중합 반응을 수행하는 단계를 포함한다. 일부 양태에서, 상기 방법은 상기 반응 혼합물을 공촉매와 접촉시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0024] 일부 양태에서, 본원 명세서는, 중합체 쇠가 높은 %의 -OH 말단 그룹과 높은 %의 카보네이트 결합을 가짐을 특징으로 하는 폴리카보네이트 폴리올 조성물을 포함한다. 이러한 조성물은, 중합체 쇠가 다수의 개별 폴리카보네이트 쇠에 결합된 다관능성 잔기를 내부에 함유함을 추가의 특징으로 한다. 특정 양태에서, 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 하기 특징 중의 하나 이상을 가짐을 추가의 특징으로 한다: 적어도 10:1의 카보네이트-대-에테르 결합비, 적어도 5:1의 헤드-투-테일 비, 또는 2 미만의 다분산도. 본 측면의 특정 양태에서, 중합체 조성물은, 중합체가 다수의 중합체 쇠 형태를 함유하고, 상기 중합체 쇠가 상기 쇠 내에 임베딩(embedding)된 상이한 다관능성 중합 개시제의 존재에 의해 구분되거나 상기 중합체 쇠 상에 존재하는 말단 그룹의 차이에 의해 구분됨을 추가의 특징으로 한다.
- [0025] 특정 양태에서, 본원 명세서의 폴리카보네이트 폴리올 조성물은, 이들이 둘 이상의 쇠 형태들의 혼합물을 함유하며, 쇠 형태가 상이한 쇠가 임베딩된 다관능성 중합 개시제 실체의 차이, 임베딩된 다관능성 중합 개시제의 부재 또는 특정 쇠 상의 비-하이드록실 말단 그룹의 존재에 의해 서로 구분됨을 추가의 특징으로 한다.
- [0026] 정의
- [0027] 특정 관능기 및 화학명의 정의는 이후 보다 상세하게 기술된다. 본 발명의 목적상, 상기 화학 원소는 원소주기율표에 따라 확인되며(참조: CAS version, Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed., inside cover), 특정 관능기는 일반적으로 상기 문헌에 기술된 바와 같이 정의된다. 추가로, 유기 화학의 일반 원리 뿐만 아니라 특정 관능성 잔기 및 반응성은, 각각의 전문이 본원에 참조로 인용되는 문헌에 기재되어 있다[참조: Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3<sup>rd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987].
- [0028] 본 발명의 특정 화합물은 하나 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있으므로, 다양한 입체이성체 형태, 예를 들면, 에난티오머 및/또는 부분입체이성체로 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명의 화합물 및 이의 조성물은 개별 에난티오머, 부분입체이성체 또는 기하이성체 형태일 수 있거나 입체이성체들의 혼합물 형태일 수 있다. 특정 양태에서, 본 발명의 화합물은 에난티오머적으로 순수한 화합물이다. 특정한 기타 양태에서, 에난티오머들 또는 부분입체이성체들의 혼합물이 제공된다.
- [0029] 추가로, 본원에 기술된 바와 같은 특정 화합물은 달리 언급되지 않는 한 Z 또는 E 이성체로서 존재할 수 있는 하나 이상의 이중결합을 가질 수 있다. 본 발명은 상기 화합물을 실질적으로 다른 이성체가 없는 개별 이성체로서, 또는 다양한 이성체들의 혼합물, 예를 들면, 에난티오머의 라세미 혼합물로서 포함한다. 상기 언급된 화합물 자체 이외에, 본 발명은 또한 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 포함한다.
- [0030] 본원에서 사용되는 용어 "이성체"는 기하이성체 및 입체이성체의 어느 것 및 모두를 포함한다. 예를 들면, "이성체"는 본 발명의 범위 내에 속하는 것으로서 시스- 및 트랜스-이성체, E- 및 Z-이성체, R- 및 S-에난티오머, 부분입체이성체, (D)-이성체, (L)-이성체, 이의 라세미 혼합물, 및 이의 기타 혼합물을 포함한다. 예를 들면, 입체 이성체가, 일부 양태에서, 실질적으로 하나 이상의 상응하는 입체 이성체 없이 제공될 수 있으며, 또한 "입체화학적으로 풍부한" 것으로 지칭될 수 있다.
- [0031] 특정 에난티오머가 바람직한 경우, 일부 양태에서, 실질적으로 반대 에난티오머 없이 제공될 수 있으며, 또한 "광학적으로 풍부한" 것으로 지칭될 수 있다. 본원에서 사용되는 "광학적으로 풍부한"은, 상기 화합물이 하나

의 에난티오머를 현저하게 높은 비율로 포함함을 의미한다. 특정 양태에서, 상기 화합물은 바람직한 에난티오머를 약 90중량% 이상으로 포함한다. 기타 양태에서, 상기 화합물은 바람직한 에난티오머를 약 95% 이상, 98% 이상 또는 99% 이상으로 포함한다. 바람직한 에난티오머는 키랄성 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 및 키랄성 염의 형성 및 결정화를 포함하여 당분야의 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 라세미 혼합물로부터 분리되거나 비대칭 합성에 의해 제조될 수 있다[참조: 예를 들면, Jacques, et al., Enantiomers, Racemates and Resolutions(Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S. H., et al., Tetrahedron 33:2725(1977); Eliel, E.L. Stereochemistry of Carbon Compounds(McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S. H. Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions p. 268(E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972)].

[0032] 본원에서 사용되는 용어 "할로" 및 "할로젠"은 불소(플루오로, -F), 염소(클로로, -Cl), 브롬(브로모, -Br) 및 요오드(요오도, -I)로부터 선택된 원자를 지칭한다.

[0033] 본원에서 사용되는 용어 "지방족" 또는 "지방족 그룹"은 직쇄(즉, 비분지), 분지쇄 또는 사이클릭(융합, 브릿징 및 스피로-융합 폴리사이클릭 포함)일 수 있는 탄화수소 잔기를 나타내고, 완전히 포화 상태일 수 있거나 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있지만, 방향족은 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 지방족 그룹은 1개 내지 30개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유하며, 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 4개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 양태에서, 지방족 그룹은 1개 내지 3개의 탄소 원자를 함유하며, 또 다른 양태에서, 지방족 그룹은 1개 또는 2개의 탄소 원자를 함유한다. 적합한 지방족 그룹은 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 알케닐 및 알키닐 그룹, 및 이들의 혼성물[예: (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬 또는(사이클로알킬)알케닐]을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0034] 본원에서 사용되는 용어 "불포화"는, 잔기가 하나 이상의 이중결합 또는 삼중결합을 가짐을 의미한다.

[0035] 단독으로 사용되거나 보다 큰 잔기의 일부로서 사용되는 용어 "지환족", "카보사이클", 또는 "카보사이클릭"은 3개 내지 12개의 구성원을 갖는 본원에 기술된 바와 같은 포화 또는 부분 불포화 사이클릭 지방족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환 시스템을 지칭하며, 상기 지방족 환 시스템은 상기 정의되고 본원에 기술된 바와 같이 임의로 치환된다. 지환족 그룹은 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥센틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 노르보닐, 아다만틸, 및 사이클로옥타디에닐을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 일부 양태에서, 상기 사이클로알킬은 3개 내지 6개의 탄소를 갖는다. 용어 "지환족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 또한 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 환에 융합된 지방족 환(예: 데카하이드로나프틸 또는 테트라하이드로나프틸)을 포함하며, 상기 라디칼 또는 결합 지점은 상기 지방족 환 상에 있다. 특정 양태에서, 용어 "3원 내지 8원 카보사이클"은 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클릭 환을 지칭한다. 특정 양태에서, 용어 "3원 내지 14원 카보사이클" 및 " $C_{3-14}$  카보사이클"은 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클릭 환, 또는 7원 내지 14원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클릭 환을 지칭한다. 특정 양태에서, 용어 " $C_{3-20}$  카보사이클"은 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클릭 환, 또는 7원 내지 20원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클릭 환을 지칭한다.

[0036] 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 단일 수소 원자를 제거함으로써 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 잔기로부터 유도된 포화, 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 달리 언급되지 않는 한, 알킬 그룹은 1개 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 5개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 4개의 탄소 원자를 함유하며, 또 다른 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 3개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 양태에서, 알킬 그룹은 1개 내지 2개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소-부틸, 2급-부틸, 2급-펜틸, 이소-펜틸, 3급-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2급-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 도데실 등을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0037] 본원에서 사용되는 용어 "알케닐"은 단일 수소 원자를 제거함으로써 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 잔기로부터 유도된 1가 그룹이다. 달리 언급되지 않는 한, 알케닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정



양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유하며, 또 다른 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 양태에서, 알케닐 그룹은 2개의 탄소 원자를 함유한다. 알케닐 그룹은, 예를 들면, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일 등을 포함한다.

[0038] 본원에서 사용된 용어 "알킬닐"은 단일 수소 원자를 제거함으로써 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 잔기로부터 유도된 1가 그룹을 지칭한다. 달리 명시하지 않는 한, 알킬닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소 원자를 함유하고, 일부 양태에서, 알킬닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유하며, 또 다른 양태에서, 알킬닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소 원자를 함유하고, 또 다른 양태에서, 알킬닐 그룹은 2개의 탄소 원자를 함유한다. 대표적인 알킬닐 그룹은 에티닐, 2-프로피닐(프로파길), 1-프로피닐 등을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0039] 단독으로 사용되거나 보다 큰 잔기(예: "아르알킬", "아르알콕시" 또는 "아릴옥시알킬")의 일부로서 사용되는 용어 "아릴"은 총 5개 내지 20개의 환원을 갖는 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 환 시스템을 지칭하며, 상기 시스템에서 하나 이상의 환은 방향족이고, 상기 시스템에서 각각의 환은 3개 내지 12개의 환원을 함유한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 환"과 혼용하여 사용될 수 있다. 본 발명의 특정 양태에서, "아릴"은 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라실 등을 포함하지만 이로써 제한되지 않으며 하나 이상의 치환기를 함유할 수 있는 방향족 환 시스템을 지칭한다. 본원에서 사용되는 용어 "아릴"의 범위 내에는, 방향족 환이 벤조푸라닐, 인다닐, 프탈이미딜, 나프티미딜, 페난트리이디닐 또는 테트라하이드로나프틸 등과 같은 하나 이상의 추가의 환에 융합된 그룹이 포함된다. 특정 양태에서, 용어 "6원 내지 10원 아릴" 및 " $C_{6-10}$  아릴"은 페닐 또는 8원 내지 10원 폴리사이클릭 아릴 환을 지칭한다. 특정 양태에서, 용어 "6원 내지 12원 아릴"은 페닐 또는 8원 내지 12원 폴리사이클릭 아릴 환을 지칭한다. 특정 양태에서, 용어 " $C_{6-14}$  아릴"은 페닐 또는 8원 내지 14원 폴리사이클릭 아릴 환을 지칭한다.

[0040] 단독으로 사용되거나 보다 큰 잔기(예: "헤테로아르알킬" 또는 "헤테로아르알콕시")의 일부로서 사용되는 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 5개 내지 14개의 환 원자, 바람직하게는 5개, 6개 또는 9개의 환 원자를 갖고 사이클릭 배열에 공유되는 6개, 10개 또는 14개의  $\pi$  전자를 가지며 탄소 원자 이외에 1개 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 그룹을 지칭한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소 또는 황을 지칭하며, 질소 또는 황의 임의의 산화 형태, 및 염기성 질소의 임의의 4급화 형태를 포함한다. 헤테로아릴 그룹은 티에닐, 푸라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 디아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피리딜, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 푸리닐, 나프티리디닐, 벤조푸라닐 및 프테리디닐을 포함하지만 이로써 제한되지 않는다. 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 또한 헤테로방향족 환이 하나 이상의 아릴, 지환족 또는 헤테로사이클릭 환에 융합되고, 상기 라디칼 또는 결합 지점이 상기 헤테로방향족 환 상에 있는 그룹을 지칭한다. 비제한적 예는 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 포함한다. 헤테로아릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로아릴"은 용어 "헤테로아릴 환", "헤테로아릴 그룹" 또는 "헤테로방향족"과 혼용하여 사용될 수 있으며, 이들 용어는 모두 임의로 치환된 환을 포함한다. 용어 "헤테로아르알킬"은 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 지칭하며, 상기 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다. 특정 양태에서, 용어 "5원 내지 10원 헤테로아릴"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 헤테로아릴 환, 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 8원 내지 10원 바이사이클릭 헤테로아릴 환을 지칭한다. 특정 양태에서, 용어 "5원 내지 12원 헤테로아릴"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 헤테로아릴 환, 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 8원 내지 12원 바이사이클릭 헤테로아릴 환이다.

[0041] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릭 라디칼", 및 "헤테로사이클릭 환"은 혼용하여 사용되며, 포화 또는 부분 불포화이고 탄소 원자 이외에 하나 이상, 바람직하게는 1개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 상기 정의한 바와 같은 안정한 5원 내지 7원 모노사이클릭 또는 7원 내지 14원 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 잔기이다. 헤테로사이클의 환 원자가 언급되어 사용되는 경우, 용어 "질소"는 치환된 질

소를 포함한다. 일례로서, 산소, 황 또는 질소로부터 선택된 0개 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 포화 또는 부분 불포화 환에서, 질소는 N(3,4-디하이드로-2H-피롤에서와 같이), NH(피롤리딘에서와 같이), 또는 <sup>+</sup>NR(N-치환된 피롤리딘에서와 같이)일 수 있다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 7원 헤테로사이클릭"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 7원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환을 지칭한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 8원 헤테로사이클"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환을 지칭한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 12원 헤테로사이클릭"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환, 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7원 내지 12원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 환을 지칭한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 14원 헤테로사이클"은 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환, 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 1개 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7원 내지 14원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 환을 지칭한다.

[0042] 헤테로사이클릭 환은 임의의 헤테로원자 또는 탄소 원자에서 이의 펜던트 그룹에 결합되어 안정한 구조를 생성시킬 수 있으며, 상기 환 원자들 중의 어느 것은 임의로 치환될 수 있다. 이러한 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클릭 라디칼의 예는 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리딘, 피롤리도닐, 피페리딘, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 디옥사닐, 디옥솔라닐, 디아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 모르폴리닐 및 퀴누클리디닐을 포함하지만 이로써 제한되지 않는다. 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릴 환", "헤테로사이클릭 그룹", "헤테로사이클릭 잔기" 및 "헤테로사이클릭 라디칼"은 본원에서 혼용해서 사용되며, 또한 헤테로사이클릭 환이 하나 이상의 아릴, 헤테로아릴 또는 지환족 환에 융합되고, 상기 라디칼 또는 결합 지점이 헤테로사이클릴 환 상에 있는 그룹(예: 인돌리닐, 3H-인돌릴, 크로마닐, 페난트리디닐 또는 테트라하이드로퀴놀리닐)을 지칭한다. 헤테로사이클릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤테로사이클릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 지칭하며, 상기 알킬 및 헤테로사이클릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다.

[0043] 본원에서 사용되는 용어 "부분 불포화"는 하나 이상의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하는 환 잔기를 지칭한다. 용어 "부분 불포화"는 다수의 불포화 부위를 갖는 환을 포함하지만, 본원에서 정의된 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴 잔기를 포함하지는 않는다.

[0044] 당분야의 숙련가라면, 본원에 기술된 화합물 및 합성방법이 다양한 보호 그룹을 이용할 수 있음을 이해할 것이다. 본원에서 사용되는 용어 "보호 그룹"은, 특정 관능성 잔기, 예를 들면, O, S 또는 N이 마스킹 또는 차단되어, 필요한 경우, 반응이 다관능성 화합물 중의 또 다른 반응성 부위에서 선택적으로 수행되도록 함을 의미한다. 적합한 보호 그룹은 당분야에 익히 공지되어 있으며, 전문이 본원에 참조로 인용되는 문헌에 상세하게 기술된 것들을 포함한다[참조: Protecting Groups in Organic Synthesis, T. W. Greene and P. G. M. Wuts, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, 1999]. 특정 양태에서, 보호 그룹은 우수한 수율로 선택적으로 반응하여, 계획된 반응에 대해 안정한 보호된 기질을 제공하며, 상기 보호 그룹은 용이하게 입수할 수 있는, 바람직하게는 기타 관능기를 공격하지 않는 무독성 시약에 의해 선택적으로 제거될 수 있는 것이 바람직하며, 상기 보호 그룹은 분리 가능한 유도체를 형성하고(보다 바람직하게는 새로운 입체 중심을 생성시키지 않음), 상기 보호 그룹은 추가의 반응 부위를 피하기 위해 최소한의 추가 관능기를 갖는 것이 바람직할 것이다. 본원에서 상세하게 기술한 바와 같이, 산소, 황, 질소, 및 탄소 보호 그룹이 사용될 수 있다. 비제한적 예로서, 하이드록실 보호 그룹은 메틸, 메톡실메틸(MOM), 메틸티오메틸(MTM), t-부틸티오메틸, (페닐디메틸실릴)메톡시메틸(SMOM), 벤질옥시메틸(BOM), p-메톡시벤질옥시메틸(PMBM), (4-메톡시페녹시)메틸(p-AOM), 구아이아콜메틸(GUM), t-부톡시메틸, 4-펜테닐옥시메틸(POM), 실록시메틸, 2-메톡시에톡시메틸(MEM), 2,2,2-트리클로로에톡시메틸, 비스(2-클로로에톡시)메틸, 2-(트리메틸실릴)에톡시메틸(SEMOR), 테트라하이드로피라닐(THP), 3-브로모테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로티오피라닐, 1-메톡시사이클로헥실, 4-메톡시테트라하이드로피라닐(MTHP), 4-메톡시테트라하이드로티오피라닐, 4-메톡시테트라하이드로티오피라닐 S,S-디옥사이드, 1-[(2-클로로-4-메틸)페닐]-4-메톡시피페리딘-4-일(CTMP), 1,4-디옥산-2-일, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오푸라닐, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-옥타하이드로-7,8,8-트리메틸-4,7-메타노벤조푸란-2-일, 1-에톡시에틸, 1-(2-클로로에톡시)에틸, 1-메틸-1-메톡시에틸, 1-메틸-1-벤질옥시에틸, 1-메틸-1-벤질옥시-2-플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 2-트

리메틸실릴에틸, 2-(페닐셀레닐)에틸, t-부틸, 알릴, p-클로로페닐, p-메톡시페닐, 2,4-디니트로페닐, 벤질, p-메톡시벤질, 3,4-디메톡시벤질, o-니트로벤질, p-니트로벤질, p-할로벤질, 2,6-디클로로벤질, p-시아노벤질, p-페닐벤질, 2-피콜릴, 4-피콜릴, 3-메틸-2-피콜릴 N-옥사이드, 디페닐메틸, p,p'-디니트로벤즈하이드릴, 5-디벤조수베릴, 트리페닐메틸, α-나프틸디페닐메틸, p-메톡시페닐디페닐메틸, 디(p-메톡시페닐)페닐메틸, 트리(p-메톡시페닐)메틸, 4-(4'-브로모페나실옥시페닐)디페닐메틸, 4,4',4"-트리스(4,5-디클로로프탈이미도페닐)메틸, 4,4',4"-트리스(레볼리노일옥시페닐)메틸, 4,4',4"-트리스(벤조일옥시페닐)메틸, 3-(이미다졸-1-일)비스(4',4''-디메톡시페닐)메틸, 1,1-비스(4-메톡시페닐)-1'-피레닐메틸, 9-안트릴, 9-(9-페닐)크산테닐, 9-(9-페닐-10-옥소)안트릴, 1,3-벤조디티올란-2-일, 벤즈이소티아졸릴 S,S-디옥사이드, 트리메틸실릴(TMS), 트리에틸실릴(TES), 트리아소프로필실릴(TIPS), 디메틸이소프로필실릴(IPDMS), 디에틸이소프로필실릴(DEIPS), 디메틸텍실실릴, t-부틸디메틸실릴(TBDMS), t-부틸디페닐실릴(TBDPS), 트리벤질실릴, 트리-p-크실릴실릴, 트리페닐실릴, 디페닐메틸실릴(DPMS), t-부틸메톡시페닐실릴(TBMPS), 포르메이트, 벤조일포르메이트, 아세테이트, 클로로아세테이트, 디클로로아세테이트, 트리클로로아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 메톡시아세테이트, 트리페닐메톡시아세테이트, 페녹시아세테이트, p-클로로페녹시아세테이트, 3-페닐프로피오네이트, 4-옥소펜타노에이트(레볼리네이트), 4,4-(에틸렌디티오)펜타노에이트(레볼리노일디티오아세탈), 피발로에이트, 아다만토에이트, 크로토네이트, 4-메톡시크로토네이트, 벤조에이트, p-페닐벤조에이트, 2,4,6-트리메틸벤조에이트(메시토에이트), 알킬메틸 카보네이트, 9-플루오레닐메틸 카보네이트(Fmoc), 알킬 에틸 카보네이트, 알킬 2,2,2-트리클로로에틸 카보네이트(Troc), 2-(트리메틸실릴)에틸 카보네이트(TMSEC), 2-(페닐설폰)에틸 카보네이트(Psec), 2-(트리페닐포스포)에틸 카보네이트(Peoc), 알킬 이소부틸 카보네이트, 알킬 비닐 카보네이트 알킬 알릴 카보네이트, 알킬 p-니트로페닐 카보네이트, 알킬 벤질 카보네이트, 알킬 p-메톡시벤질 카보네이트, 알킬 3,4-디메톡시벤질 카보네이트, 알킬 o-니트로벤질 카보네이트, 알킬 p-니트로벤질 카보네이트, 알킬 S-벤질 티오카보네이트, 4-에톡시-1-나프틸 카보네이트, 메틸 디티오카보네이트, 2-요오도벤조에이트, 4-아지도부티레이트, 4-니트로-4-메틸펜타노에이트, o-(디브로모메틸)벤조에이트, 2-포틸벤젠설포네이트, 2-(메틸티오메톡시)에틸, 4-(메틸티오메톡시)부티레이트, 2-(메틸티오메톡시메틸)벤조에이트, 2,6-디클로로-4-메틸페녹시아세테이트, 2,6-디클로로-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시아세테이트, 2,4-비스(1,1-디메틸프로필)페녹시아세테이트, 클로로디페닐아세테이트, 이소부티레이트, 모노석시노에이트, (E)-2-메틸-2-부테노에이트, o-(메톡시카보닐)벤조에이트, α-나프토에이트, 니트레이트, 알킬 N,N,N',N'-테트라메틸포스포로디아미데이트, 알킬 N-페닐카바메이트, 보레이트, 디메틸포스포노티오일, 알킬 2,4-디니트로페닐설포네이트, 설포에이트, 메탄설포네이트(메실레이트), 벤질설포네이트, 및 토실레이트(Ts)를 포함한다. 1,2- 또는 1,3-디올을 보호하기 위해, 상기 보호 그룹은 메틸렌 아세탈, 에틸리덴 아세탈, 1-t-부틸에틸리덴 케탈, 1-페닐에틸리덴 케탈, (4-메톡시페닐)에틸리덴 아세탈, 2,2,2-트리클로로에틸리덴 아세탈, 아세토나이드, 사이클로펜틸리덴 케탈, 사이클로헥실리덴 케탈, 사이클로헥틸리덴 케탈, 벤질리덴 아세탈, p-메톡시벤질리덴 아세탈, 2,4-디메톡시벤질리덴 케탈, 3,4-디메톡시벤질리덴 아세탈, 2-니트로벤질리덴 아세탈, 메톡시메틸렌 아세탈, 에톡시메틸렌 아세탈, 디메톡시메틸렌 오르토 에스테르, 1-메톡시에틸리덴 오르토 에스테르, 1-에톡시에틸리덴 오르토 에스테르, 1,2-디메톡시에틸리덴 오르토 에스테르, α-메톡시벤질리덴 오르토 에스테르, 1-(N,N-디메틸아미노)에틸리덴 유도체, α-(N,N'-디메틸아미노)벤질리덴 유도체, 2-옥사사이클로펜틸리덴 오르토 에스테르, 디-t-부틸실릴렌 그룹(DTBS), 1,3-(1,1,3,3-테트라이소프로필디실록사닐리덴) 유도체(TIPDS), 테트라-t-부톡시디실록산-1,3-디일리덴 유도체(TBDS), 사이클릭 카보네이트, 사이클릭 보로네이트, 에틸 보로네이트, 및 페닐 보로네이트를 포함한다. 아미노-보호 그룹은 메틸 카바메이트, 에틸 카바메이트, 9-플루오레닐메틸 카바메이트(Fmoc), 9-(2-설포)플루오레닐메틸 카바메이트, 9-(2,7-디브로모)플루오레닐메틸 카바메이트, 2,7-디-t-부틸-[9-(10,10-디옥소-10,10,10,10-테트라하이드로티오텍산틸)]메틸 카바메이트(DBD-Tmoc), 4-메톡시페나실 카바메이트(Phenoc), 2,2,2-트리클로로에틸 카바메이트(Troc), 2-트리메틸실릴에틸 카바메이트(Teoc), 2-페닐에틸 카바메이트(hZ), 1-(1-아다만틸)-1-메틸에틸 카바메이트(Adpoc), 1,1-디메틸-2-할로에틸 카바메이트, 1,1-디메틸-2,2-디브로모에틸 카바메이트(DB-t-BOC), 1,1-디메틸-2,2,2-트리클로로에틸 카바메이트(TCBOC), 1-메틸-1-(4-비페닐)에틸 카바메이트(Bpoc), 1-(3,5-디-t-부틸페닐)-1-메틸에틸 카바메이트(t-Bumeoc), 2-(2'- 및 4'-피리딜)에틸 카바메이트(Pyoc), 2-(N,N-디사이클로헥실카복사미도)에틸 카바메이트, t-부틸 카바메이트(BOC), 1-아다만틸 카바메이트(Adoc), 비닐 카바메이트(Voc), 알릴 카바메이트(Alloc), 1-이소프로필알릴 카바메이트(Ipaoc), 신나밀 카바메이트(Coc), 4-니트로신나밀 카바메이트(Noc), 8-퀴놀릴 카바메이트, N-하이드록시피페리딘 카바메이트, 알킬디티오 카바메이트, 벤질 카바메이트(Cbz), p-메톡시벤질 카바메이트(Moz), p-니토벤질 카바메이트, p-브로모벤질 카바메이트, p-클로로벤질 카바메이트, 2,4-디클로로벤질 카바메이트, 4-메틸설포닐벤질 카바메이트(Msz), 9-안트릴메틸 카바메이트, 디페닐메틸 카바메이트, 2-메틸티오에틸 카바메이트, 2-메틸설포닐에틸 카바메이트, 2-(p-톨루엔설폰)에틸 카바메이트, [2-(1,3-디티아닐)]메틸 카바메이트(Dmoc), 4-메틸티오펜 카바메이트(Mtpc), 2,4-디메틸티오펜 카바메이트(Bmpc), 2-포스포니

오에틸 카바메이트(Peoc), 2-트리페닐포스포니오이소프로필 카바메이트(Ppoc), 1,1-디메틸-2-시아노에틸 카바메이트, m-클로로-p-아실옥시벤질 카바메이트, p-(디하이드록시보틸)벤질 카바메이트, 5-벤즈이속사졸릴메틸 카바메이트, 2-(트리플루오로메틸)-6-크로모닐메틸 카바메이트(Tcroc), m-니트로페닐 카바메이트, 3,5-디메톡시벤질 카바메이트, o-니트로벤질 카바메이트, 3,4-디메톡시-6-니트로벤질 카바메이트, 페닐(o-니트로페닐)메틸 카바메이트, 페노티아지닐-(10)-카보닐 유도체, N'-p-톨루엔설폰아미노카보닐 유도체, N'-페닐아미노티오카보닐 유도체, t-아밀 카바메이트, S-벤질 티오카바메이트, p-시아노벤질 카바메이트, 사이클로부틸 카바메이트, 사이클로헥실 카바메이트, 사이클로펜틸 카바메이트, 사이클로프로필메틸 카바메이트, p-데실옥시벤질 카바메이트, 2,2-디메톡시카보닐비닐 카바메이트, o-(N,N-디메틸카복사미도)벤질 카바메이트, 1,1-디메틸-3-(N,N-디메틸카복사미도)프로필 카바메이트, 1,1-디메틸프로피닐 카바메이트, 디(2-피리딜)메틸 카바메이트, 2-푸라닐메틸 카바메이트, 2-요오도에틸 카바메이트, 이소보르닐 카바메이트, 이소부틸 카바메이트, 이소니코티닐 카바메이트, p-(p'-메톡시페닐아조)벤질 카바메이트, 1-메틸사이클로부틸 카바메이트, 1-메틸사이클로헥실 카바메이트, 1-메틸-1-사이클로프로필메틸 카바메이트, 1-메틸-1-(3,5-디메톡시페닐)에틸 카바메이트, 1-메틸-1-(p-페닐아조페닐)에틸 카바메이트, 1-메틸-1-페닐에틸 카바메이트, 1-메틸-1-(4-피리딜)에틸 카바메이트, 페닐 카바메이트, p-(페닐아조)벤질 카바메이트, 2,4,6-트리-t-부틸페닐 카바메이트, 4-(트리메틸암모늄)벤질 카바메이트, 2,4,6-트리메틸벤질 카바메이트, 포름아미드, 아세트아미드, 클로로아세트아미드, 트리클로로아세트아미드, 트리플루오로아세트아미드, 페닐아세트아미드, 3-페닐프로판아미드, 피콜린아미드, 3-피리딜카복사미드, N-벤조일페닐알라닐 유도체, 벤즈아미드, p-페닐벤즈아미드, o-니트로페닐아세트아미드, o-니트로페녹시아세트아미드, 아세트아세트아미드, (N'-디티오벤질옥시카보닐아미노)아세트아미드, 3-(p-하이드록시페닐)프로판아미드, 3-(o-니트로페닐)프로판아미드, 2-메틸-2-(o-니트로페녹시아)프로판아미드, 2-메틸-2-(o-페닐아조페녹시아)프로판아미드, 4-클로로부탄아미드, 3-메틸-3-니트로부탄아미드, o-니트로신나미드, N-아세틸메티오닌 유도체, o-니트로벤즈아미드, o-(벤조일옥시옥시메틸)벤즈아미드, 4,5-디페닐-3-옥사졸린-2-온, N-프탈아미드, N-디티아석신아미드(Dts), N-2,3-디페닐말레이미드, N-2,5-디메틸피롤, N-1,1,4,4-테트라메틸디실릴아자사이클로펜탄 부가물(STABASE), 5-치환된 1,3-디메틸-1,3,5-트리아자사이클로헥산-2-온, 5-치환된 1,3-디벤질-1,3,5-트리아자사이클로헥산-2-온, 1-치환된 3,5-디니트로-4-피리돈, N-메틸아민, N-알릴아민, N-[2-(트리메틸실릴)에톡시]메틸아민(SEM), N-3-아세톡시프로필아민, N-(1-이소프로필-4-니트로-2-옥소-3-피로올린-3-일)아민, 4급 암모늄 염, N-벤질아민, N-디(4-메톡시페닐)메틸아민, N-5-디벤조수베틸아민, N-트리페닐메틸아민(Tr), N-[(4-메톡시페닐)디페닐메틸]아민(MMTr), N-9-페닐플루오레닐아민(PhF), N-2,7-디클로로-9-플루오레닐메틸렌아민, N-페로세닐메틸아미노(Fcm), N-2-피콜릴아미노 N'-옥사이드, N-1,1-디메틸티오메틸렌아민, N-벤질리덴아민, N-p-메톡시벤질리덴아민, N-디페닐메틸렌아민, N-[(2-피리딜)메시틸]메틸렌아민, N-(N',N'-디메틸아미노메틸렌)아민, N,N'-이소프로필리덴디아민, N-p-니트로벤질리덴아민, N-살리실리덴아민, N-5-클로로살리실리덴아민, N-(5-클로로-2-하이드록시페닐)페닐메틸렌아민, N-사이클로헥실리덴아민, N-(5,5-디메틸-3-옥소-1-사이클로헥세닐)아민, N-보란 유도체, N-디페닐보란산 유도체, N-[페닐(펜타카보닐크롬- 또는 -텅스텐)카보닐]아민, N-구리 킬레이트, N-아연 킬레이트, N-니트로아민, N-니트로소아민, 아민 N-옥사이드, 디페닐포스포아미드(Dpp), 디메틸티오포스포아미드(Mpt), 디페닐티오포스포아미드(Ppt), 디알킬 포스포라미데이트, 디벤질 포스포라미데이트, 디페닐 포스포라미데이트, 벤젠설펜아미드, o-니트로벤젠설펜아미드(Nps), 2,4-디니트로벤젠설펜아미드, 펜타클로로벤젠설펜아미드, 2-니트로-4-메톡시벤젠설펜아미드, 트리페닐메틸설펜아미드, 3-니트로피리딘설펜아미드(Npys), p-톨루엔설펜아미드(Ts), 벤젠설펜아미드, 2,3,6-트리메틸-4-메톡시벤젠설펜아미드(Mtr), 2,4,6-트리메톡시벤젠설펜아미드(Mtb), 2,6-디메틸-4-메톡시벤젠설펜아미드(Pme), 2,3,5,6-테트라메틸-4-메톡시벤젠설펜아미드(Mte), 4-메톡시벤젠설펜아미드(Mbs), 2,4,6-트리메틸벤젠설펜아미드(Mts), 2,6-디메톡시-4-메틸벤젠설펜아미드(iMds), 2,2,5,7,8-펜타메틸크로만-6-설펜아미드(Pmc), 메탄설펜아미드(Ms),  $\beta$ -트리메틸실릴에탄설펜아미드(SES), 9-안트라센설펜아미드, 4-(4',8'-디메톡시나프틸메틸)벤젠설펜아미드(DNMBS), 벤질설펜아미드, 트리플루오로메틸설펜아미드, 및 페나실설펜아미드를 포함한다. 예시 보호 그룹이 본원에 상세하게 기재되어 있으나, 본 발명은 이들 보호 그룹에 국한되지 않는 것으로 이해될 것이며, 오히려 다양한 추가의 상응하는 보호 그룹이 상기 항목을 사용하여 용이하게 확인될 수 있고, 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 추가로, 다양한 보호 그룹이 그리니(Greene) 및 위츠(Wuts)에 의해 기술된다(상기 참조).

[0045] 본원에 기술된 바와 같이, 본 발명의 화합물은 "임의로 치환된" 잔기를 함유할 수 있다. 일반적으로, "용어" 임의로"가 앞에 붙어 있거나 붙어 있지 않은 용어 "치환된"은, 지정된 잔기의 하나 이상의 수소가 적합한 치환기로 대체됨을 의미한다. 달리 언급되지 않는 한, "임의로 치환된" 그룹은 상기 그룹의 각각의 치환 가능한 위치에 적합한 치환기를 가질 수 있고, 임의의 소정 구조에서 하나 이상의 위치가 특정 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 경우, 상기 치환기는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에



의해 예측되는 치환기의 조합은 안정하거나 화학적으로 실현 가능한 화합물을 형성시키는 것들이 바람직하다. 본원에서 사용되는 용어 "안정한"은, 화합물이 제조, 검측, 그리고 특정 양태에서, 회수, 정제, 및 본원에서 기술된 하나 이상의 목적의 용도를 위한 조건하에 실질적으로 변경되지 않는 화합물을 지칭한다.

[0046]

"임의로 치환된" 그룹의 치환 가능한 탄소 원자 상의 적합한 1가 치환기는 독립적으로 할로겐;  $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ ;  $R^\circ$  로 치환될 수 있는  $-CH=CHPh$ ;  $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$ ;  $-C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)SR^\circ$ ;  $-SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(O)C(O)R^\circ$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$ ;  $-C(NOR^\circ)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$ ;  $-S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$ ;  $-N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(NH)NR^\circ_2$ ;  $-P(O)_2R^\circ$ ;  $-P(O)R^\circ_2$ ;  $-OP(O)R^\circ_2$ ;  $-OP(O)(OR^\circ)_2$ ;  $SiR^\circ_3$ ;  $-(C_{1-4}$  직쇄 또는 분지쇄 알킬렌)O-N(R^\circ)\_2; 또는  $-(C_{1-4}$  직쇄 또는 분지쇄 알킬렌)C(O)O-N(R^\circ)\_2이고, 여기서, 각각의  $R^\circ$  은 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있으며, 독립적으로 수소,  $C_{1-8}$  지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이거나, 상기 정의에도 불구하고, 2개의  $R^\circ$  는 이들의 개재되는 원자(들)과 함께, 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 가지며 하기 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 3원 내지 12원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 환을 형성한다.

[0047]

$R^\bullet$  (또는 개재되는 원자들과 함께 2개의  $R^\bullet$  를 독립적으로 취하여 형성된 환) 상의 적합한 1가 치환기는 독립적으로 할로겐,  $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$ ;  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-N_3$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}SH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SiR^\bullet_3$ ,  $-OSiR^\bullet_3$ ,  $-C(O)SR^\bullet$ ,  $-(C_{1-4}$  직쇄 또는 분지쇄 알킬렌)C(O)OR^\bullet, 또는  $-SRR^\bullet$ 이고, 여기서, 각각의  $R^\bullet$  은 치환되지 않거나 "할로"가 앞에 붙은 경우 단지 하나 이상의 할로겐으로만 치환되며, 독립적으로  $C_{1-4}$  지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택된다.  $R^\circ$  의 포화 탄소 원자 상의 적합한 2가 치환기는  $=O$  및  $=S$ 를 포함한다.

[0048]

"임의로 치환된" 그룹의 포화 탄소 원자 상의 적합한 2가 치환기는 하기 예를 포함한다:  $=O$ ,  $=S$ ,  $=NNR^*$ ,  $=NNHC(O)R^*$ ,  $=NNHC(O)OR^*$ ,  $=NNHS(O)_2R^*$ ,  $=NR^*$ ,  $=NOR^*$ ,  $-O(C(R^*_2))_{2-3}O^-$  또는  $-S(C(R^*_2))_{2-3}S^-$ 이고,  $R^*$  는 각각 독립적으로 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는  $C_{1-6}$  지방족, 및 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택된다. "임의로 치환된 그룹"의 인근의 치환 가능한 탄소에 결합된 적합한 2가 치환기는  $-O(CR^*_2)_{2-3}O^-$  (여기서,  $R^*$  은 각각 독립적으로 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는  $C_{1-6}$  지방족, 및 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택된다)를 포함한다.

[0049]

$R^\bullet$  의 지방족 그룹 상의 적합한 치환기는 할로겐,  $-R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-OH$ ,  $-OR^\bullet$ ,  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OR^\bullet$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^\bullet$ ,  $-NR^\bullet_2$ , 또는  $-NO_2$  (여기서, 각각의  $R^\bullet$  은 치환되지 않거나 "할로"가 앞에 붙은 경우 하나 이상의 할로겐으로만 치환되고, 독립적으로  $C_{1-4}$  지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이다)을 포

함한다.

[0050] "임의로 치환된" 그룹의 치환 가능한 질소 상의 적합한 치환기는  $-R^+$ ,  $-NR_2^+$ ,  $-C(O)R^+$ ,  $-C(O)OR^+$ ,  $-C(O)C(O)R^+$ ,  $-C(O)CH_2C(O)R^+$ ,  $-S(O)_2R^+$ ,  $-S(O)_2NR_2^+$ ,  $-C(S)NR_2^+$ ,  $-C(NH)NR_2^+$ , 또는  $-N(R^+)S(O)_2R^+$ (여기서, 각각의  $R^+$ 는 독립적으로 수소, 하기 정의한 바와 같이 치환될 수 있는  $C_{1-6}$  지방족, 치환되지 않은  $-OPh$ , 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이거나, 상기 정의에도 불구하고, 2개의  $R^+$ 는 독립적으로, 이들의 개재되는 원자(들)과 함께, 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 3원 내지 12원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 환을 형성한다)를 포함한다.

[0051]  $R^+$ 의 지방족 그룹 상의 적합한 치환기는 독립적으로 할로젠,  $-R^\bullet$ ,  $-(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-OH$ ,  $-OR^\bullet$ ,  $-O(\text{할로}R^\bullet)$ ,  $-CN$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OR^\bullet$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^\bullet$ ,  $-NR_2^\bullet$ , 또는  $-NO_2$ (여기서, 각각의  $R^\bullet$ 는 치환되지 않거나 "할로"가 앞에 붙은 경우 하나 이상의 할로젠으로만 치환되고, 독립적으로  $C_{1-4}$  지방족,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , 또는 독립적으로 질소, 산소 또는 황으로부터 선택된 0개 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이다)을 포함한다.

[0052] 본원에서 사용되는 용어 "호변체"는 수소 원자의 하나 이상의 공식적인 이동 및 원자가에서의 하나 이상의 변화(예를 들면, 단일결합으로부터 이중결합으로의 변화, 삼중결합으로부터 단일결합으로의 변화, 또는 상기 변화의 반대로의 변화)를 일으키는 둘 이상의 상호 교환 가능한 화합물을 포함한다. 호변체의 정확한 비는 온도, 용매 및 pH를 포함하는 몇 가지 인자에 따라 좌우된다. 호변체화(즉, 상기 반응은 호변체 쌍을 제공한다)는 산 또는 염기에 의해 촉매될 수 있다. 예시되는 호변체화는 케토-대-에놀; 아미드-대-이미드; 락탐-대-락탐; 엔아민-대-이민; 및 엔아민-대-(상이한) 엔아민 호변체화를 포함한다.

[0053] 본원에서 사용되는 용어 "촉매"는 이의 존재가 화학반응의 속도 및/또는 정도를 증가시키지만 소모되지 않거나 영구적인 화학변화 자체를 일으키지는 않는 물질을 지칭한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 특정 양태의 상세한 설명

[0055] 1. 본 발명의 중합 시스템

[0056] 한 양태에서, 본 발명은  $CO_2$ 와 에폭사이드를 공중합시켜  $-OH$  말단 그룹의 비율이 높은 폴리카보네이트 폴리올 수지를 생성시키기 위한 중합 시스템을 제공한다. 중합 시스템은 1) 영구 리간드 세트 및 중합 개시제인 하나 이상의 리간드를 포함하는 금속 착체, 및 2) 중합체 쇄를 개시할 수 있는 다수의 부위를 갖는 쇄 전이제를 포함한다. 일부 양태에서, 중합 시스템은 공촉매를 추가로 포함한다. 특정 양태에서, 중합 개시제인 리간드는 다수의 중합 개시 부위를 갖는다.

[0057] I.a. 쇄 전이제

[0058] 본 발명에 적합한 쇄 전이제는 에폭사이드 및 이산화탄소의 공중합에서 쇄 성장을 개시할 수 있는 둘 이상의 부위를 갖는 임의의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 이러한 화합물은 상기 중합을 간섭하는 다른 관능기를 갖지 않는다.

[0059] 적합한 쇄 전이제는 넓게 정렬된 화학적 구조를 가질 수 있다. 일반적으로, 한 가지 요건은 쇄 전이제의 각 분자가 둘 이상의 폴리카보네이트 쇄를 개시할 수 있으며, 이는 에폭사이드 단량체를 개환시키거나 이산화탄소 분자와 반응시켜 중합체 쇄 성장을 유지할 수 있는 잔기를 수득하거나 이러한 방법을 조합시킴을 포함하는 몇 가지 메커니즘에 의해 발생할 수 있다. 일부 양태에서, 쇄 전이제는 이산화탄소 또는 에폭사이드와 독립적으로 반응할 수 있는 둘 이상의 관능기를 가질 수 있으며, 이들의 예는 이산(diacid), 글리콜, 디올, 트리올, 하이드록시산, 아미노산, 아미노 알콜, 디티올, 머캅토 알콜, 당류, 카테콜, 폴리에테르 등과 같은 분자들을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다. 일부 양태에서, 쇄 전이제는 하나 이상의 중합체 쇄를 개시하기 위해 자체적으로 여러번 반응할 수 있는 다중 활성 관능기를 포함할 수 있다. 후자의 예는 암모니아, 1급 아민 및 물과 같이 여러 번 반응할 수 있는 단일 원자를 갖는 관능기 뿐만 아니라 아미딘, 구아니딘, 우레아, 보론산 등과 같이 하

나 이상의 친핵성 원자를 갖는 관능기도 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0060] 특정 양태에서, 본원 명세서의 쇠 전이체는  $Y-A-(Y)_n$ 의 구조(여기서, 각각의  $-Y$  그룹은 독립적으로 에폭사이드  $CO_2$  공중합체의 쇠 성장을 개시할 수 있는 관능기이고, 각각의  $Y$  그룹은 동일하거나 상이할 수 있고,  $-A-$ 는 공유결합 또는 다가 화합물이고,  $n$ 은 1 내지 10의 정수이다)를 갖는다.

[0061] 일부 양태에서, 각각의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC=NR^Y$ ,  $-NR^YC=NH$ ,  $-NR^YC(NR^Y_2)=NH$ ,  $-NHC(NR^Y_2)=NR^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-NHC(O)NR^Y_2$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ,  $=NOH$  및  $=NN(R^Y)H$ 로 이루어진 그룹(여기서,  $R^Y$ 는 각각의 경우 독립적으로  $-H$ 이거나,  $C_{1-20}$  지방족,  $C_{1-20}$  헤테로지방족, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭, 및 6원 내지 12원 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고,  $a$  및  $b$ 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,  $c$ 는 0, 1 또는 2이고,  $d$ 는 0 또는 1이고,  $a$ ,  $b$  및  $c$ 의 합은 1 또는 2이다)으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 상기 관능기 중의 어느 것에 결합된 산성 수소 원자는 본 발명을 벗어나지 않으면서 금속 원자 또는 유기 양이온으로 대체될 수 있다(예를 들면,  $-C(O)OH$ 는 대신  $-C(O)O^-Na^+$ ,  $-C(O)O^-N^+(R^Y)_4$ ,  $-C(O)O^-(Ca^{2+})_{0.5}$ ,  $-C(O)O^-PPN^+$  또는  $-SH$ 일 수 있거나,  $-SNa^+$  등일 수 있다). 이러한 대안은 본원에 특정하게 포함되고, 이러한 염을 사용하는 대안 양태는 본원의 명세서 및 실시예에 의해 암시적으로 포함된다.

[0062] 일부 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 하이드록실 또는 하이드록시 염이다. 특정 양태에서, 각각의 하이드록실 그룹은 1급 또는 2급 알콜이다. 기타 양태에서, 하이드록실 그룹은 방향족 또는 헤테로 방향족 환에 결합된다. 특정 양태에서, 하이드록실 그룹은 페놀이다. 일부 양태에서, 하이드록실 그룹은 벤질성, 알릴성 또는 프로파길성이다. 기타 양태에서, 하이드록실 그룹은 탄수화물의 일부이다. 기타 양태에서, 하이드록실 그룹은 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리비닐 알콜 또는 하이드록시-관능화 또는 하이드록시-말단화 폴리올레핀과 같은 중합체 또는 올리고머의 일부이다.

[0063] 일부 양태에서, 쇠 전이체는 다가 알콜이다. 특정 양태에서, 다가 알콜은 디올이면서, 기타 양태에서, 다가 알콜은 트리올, 테트라올 또는 고급 폴리올이다. 특정 양태에서,  $n$ 은 1(즉, 2개의  $Y$  그룹이 존재한다)이고,  $Y$  그룹은 둘 다 하이드록실 그룹(즉, 쇠 전이체가 디올이다)이다. 일부 양태에서, 2개의 하이드록실 그룹은 인접한 탄소 상에 있다(즉, 쇠 전이체는 글리콜이다).

[0064] 일부 양태에서, 2개의 하이드록실 그룹은 인접하지 않은 탄소 상에 있다. 특정 양태에서, 2개의 하이드록실 그룹은 쇠의 반대쪽 말단 상에 있다(즉, 상기 쇠 전이체는  $\alpha-\omega$  디올이다). 특정 양태에서, 이러한  $\alpha-\omega$  디올은  $C_3$  내지  $C_{20}$  지방족 쇠를 포함한다(즉,  $-A-$ 는 임의로 치환된  $C_{3-20}$  지방족 쇠이다). 특정 양태에서, 이러한  $\alpha-\omega$  디올은 폴리에테르를 포함한다(즉,  $-A-$ 는 폴리에테르 쇠이다). 특정 양태에서, 이러한  $\alpha-\omega$  디올은 하이드록시-말단화 폴리올레핀을 포함한다(즉,  $-A-$ 는 폴리올레핀 쇠이다). 특정 양태에서, 이러한  $\alpha-\omega$  디올은 파라포름알데히드를 포함한다(즉,  $-A-$ 는 폴리옥시메틸렌 쇠이다).

[0065] 특정 양태에서,  $-A-$ 는 공유결합이다. 예를 들면,  $Y-A-(Y)_n$ 이 옥살산인 경우,  $-A-$ 는 공유결합이다.

[0066] 일부 양태에서, 디올의  $-OH$  그룹 1개는 페놀성이고, 나머지는 지방족이다. 기타 양태에서, 각각의 하이드록시 그룹은 페놀성이다. 특정 양태에서, 쇠 전이체는 임의로 치환된 카테콜, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논 유도체이다.

[0067] 일부 양태에서,  $Y$ -그룹이  $-OH$ 인 경우, 상기  $-OH$  그룹은 카보닐 그룹의 에놀 호변체이다. 일부 양태에서,  $Y$  그룹이  $-OH$ 인 경우, 상기  $-OH$  그룹은 카보닐 수화물 또는 헤미아세탈이다.

[0068]  $n$ 이 1인 기타 양태에서, 단지 하나의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 다른  $Y$  그룹은  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ,  $=NOH$  및  $=NN(R^Y)H$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서,  $n$ 은 1이고, 하나의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 다른  $Y$  그룹은  $-SH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^Y$ , 및

$-C(O)NHR^Y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서,  $n$ 은 1이고, 하나의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 다른  $Y$  그룹은  $-C(O)OH$ 이다.  $n$ 이 1인 기타 양태에서, 하나의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 다른  $Y$  그룹은  $-SH$ 이다.  $n$ 이 1인 기타 양태에서, 하나의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 하나의  $Y$  그룹은  $-NHR^Y$ 이다. 특정 양태에서,  $n$ 은 2이고, 각각의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이다(즉, 상기 쇠 전이체는 트리올이다).  $n$ 이 2인 특정 양태에서, 2개의  $Y$  그룹은  $-OH$ 이고, 제3  $Y$  그룹은  $-SH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^Y$  및  $-C(O)NHR^Y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.  $n$ 이 2인 기타 양태에서, 단지 하나의  $Y$  그룹이  $-OH$ 인 반면, 다른 2개의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-SH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-NHR^Y$ , 및  $-C(O)NHR^Y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0069] 일부 양태에서, 폴리알콜 쇠 전이체는 당 알콜, 탄수화물, 당류, 다당류, 전분, 전분 유도체, 리그닌, 리그난, 부분 가수분해된 트리글리세라이드 등과 같은 천연 물질 뿐만 아니라 이들 물질들 중의 어느 것의 공지된 유도체를 포함한다. 특정 양태에서, 쇠 전이체는 전분이다. 특정 양태에서, 쇠 전이체는 이소소르바이드이다.

[0070] 기타 양태에서, 쇠 전이체 중의 하나 이상의  $Y$  그룹은 아민이다. 일부 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 1급 아민이다. 기타 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 2급 아민이다. 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 아닐린 또는 아닐린 유도체이다. 일부 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 헤테로사이클의 일부인  $N-H$  그룹이다.

[0071] 특정 양태에서, 쇠 전이체는 폴리아민이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 디아민이다. 기타 양태에서, 쇠 전이체는 트리아민, 테트라아민 또는 고급 아민 올리고머이다.

[0072] 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 아민이고, 하나 이상의 추가의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ,  $=NOH$  및  $=NN(R^Y)H$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 아민이고, 하나 이상의 추가의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)OH$ , 및  $-C(O)NHR^Y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 아미노 알콜이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 아미노산이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 아미노 티올이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 아미노 아마이드이다.

[0073] 일부 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 카복실산 또는 이의 염이다. 일부 양태에서, 존재하는 모든  $Y$  그룹은 이의 카복실산 염인 반면, 기타 양태에서, 하나 이상의 카복실산  $Y$  그룹은 공중합을 개시할 수 있는 하나 이상의 기타 관능기와 함께 존재한다. 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 벤조산 유도체이다.

[0074] 특정 양태에서, 쇠 전이체는 이산, 삼산(triacid) 또는 이보다 고급의 다중산(polyacid)이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 이산이다. 특정 양태에서,  $n$ 은 1이고, 존재하는  $Y$  그룹은 둘 다 카복실산이다. 특정 양태에서, 이산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산이다. 특정 양태에서, 이산은 말레산, 석신산, 말론산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산 또는 아젤라산이다. 일부 양태에서, 쇠 전이체는 삼산이다. 특정 양태에서, 삼산은 시트르산, 이소시트르산, 시스- 또는 트랜스-아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카복실산 또는 트리메산이다.

[0075] 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 카복실산 또는 카복실레이트이고, 하나 이상의 추가의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ,  $=NOH$  및  $=NN(R^Y)H$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 하나 이상의  $Y$  그룹은 카복실산이고, 하나 이상의 추가의  $Y$  그룹은 독립적으로  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NHR^Y$  및  $-C(O)NHR^Y$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0076] 일부 양태에서, 쇠 전이체는 아미노산이다. 특정 양태에서, 아미노산 쇠 전이체는 천연 아미노산을 포함한다. 특정 양태에서, 아미노산 쇠 전이체 산은 펩티드를 포함한다. 일부 양태에서, 펩티드는 2개 내지 약 20개의 아미노산 잔기를 함유한다. 기타 양태에서, 상기 쇠 전이체는 티올산이다.

[0077] 일부 양태에서, 상기 쇠 전이체는 하이드록시산이다. 일부 양태에서, 하이드록시산은 알파-하이드록시산이다. 특정 양태에서, 알파-하이드록시산은 글리콜산, DL-락트산, D-락트산, L-락트산, 시트르산 및 만델산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 하이드록시산은 베타-하이드록시산이다. 특정 양태에서, 베타-하이드록시산은 3-하이드록시프로피온산, DL-3-하이드록시부티르산, D-3-하이드록시부티르산, L-3-하이드록시부티르산, DL-3-하이드록시 발레르산, D-3-하이드록시 발레르산, L-3-하이드록시 발레르산, 살리실산 및 살리실산

의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 하이드록시산은  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산이다. 특정 양태에서,  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산은 임의로 치환된  $C_{3-20}$  지방족  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서,  $\alpha$ - $\omega$  하이드록시산은 폴리에스테르 올리고머성 에스테르이다.

[0078] 일부 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹이 카복실 그룹인 경우, 쇠 전이제는 카복실레이트 염으로서 제공된다. 특정 양태에서, 카복실레이트염은 I족 또는 II족 금속염이다. 일부 양태에서, 카복실레이트염은 암모늄염이다. 특정 양태에서, 암모늄 양이온은  $NH_4^+$ 이다. 일부 양태에서, 암모늄 양이온은 양성자화 1급, 2급 또는 3급 아민이다. 일부 양태에서, 염은 4급 암모늄염이다. 일부 양태에서, 염의 4급 암모늄 양이온은 테트라메틸, 테트라부틸 또는 테트라헥실암모늄 암모늄이다. 특정 양태에서, 카복실레이트염은 포스포늄 카복실레이트이다.

[0079] 기타 양태에서, 쇠 전이제의 하나 이상의 Y 그룹은 티올이다. 일부 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 1급 티올이다. 기타 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 2급 또는 3급 티올이다. 특정 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 티오펜올 또는 티오펜올 유도체이다.

[0080] 특정 양태에서, 쇠 전이제는 폴리티올이다. 일부 양태에서, 쇠 전이제는 디티올이다. 일부 양태에서, 쇠 전이제는 트리티올, 고급 티올 올리고머이다.

[0081] 특정 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 티올이고, 하나 이상의 추가의 Y 그룹은 독립적으로 -OH, -C(O)OH, -C(OR<sup>y</sup>)OH, -OC(R<sup>y</sup>)OH, -NHR<sup>y</sup>, -NHC(O)R<sup>y</sup>, -NHC(O)OR<sup>y</sup>, -C(O)NHR<sup>y</sup>, -C(S)NHR<sup>y</sup>, -OC(O)NHR<sup>y</sup>, -OC(S)NHR<sup>y</sup>, -C(O)SH, -B(OR<sup>y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>y</sup>)<sub>c</sub>OH, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>y</sup>)<sub>c</sub>OH, -N(R<sup>y</sup>)OH, -ON(R<sup>y</sup>)H, =NOH 및 =NN(R<sup>y</sup>)H로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 티올이고, 하나 이상의 추가의 Y 그룹은 독립적으로 -OH, -NHR<sup>y</sup>, -C(O)OH, 및 -C(O)NHR<sup>y</sup>로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 쇠 전이제는 티오 알콜이다. 일부 양태에서, 쇠 전이제는 아미노 티올이다. 일부 양태에서, 쇠 전이제는 티올 카복실산이다.

[0082] 특정 양태에서, 쇠 전이제의 Y 그룹은 활성 NH-함유 관능기이다. 특정 양태에서, NH-함유 관능기의 질소 원자는 친핵체이다. 특정 양태에서, 활성 NH-함유 관능기는 C-결합된 아미드, N-결합된 아미드, O-결합된 카바메이트, N-결합된 카바메이트, 우레아, 구아니딘, 아미딘, 하이드라존 및 N- 또는 C-결합된 티오아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 하나 이상의 Y 그룹은 1급 아미드이다.

[0083] 특정 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은 단 하나의 쇠 전이제만을 포함하는 반면, 기타 양태에서, 둘 이상의 쇠 전이제의 혼합물이 사용된다.

[0084] 특정 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은 쇠 전이제가 용해되는 용매를 포함한다. 특정 양태에서, 쇠 전이제는 에폭사이드 중의 가용성이 불량하지만, 에폭사이드와 상기 반응 혼합물에 첨가되는 또 다른 용매와의 혼합물에서 가용성이다. 특정 양태에서, 상기 중합 시스템에 첨가된 용매는 에스테르, 니트릴, 케톤, 방향족 탄화수소, 에테르, 아민 및 이들 둘 이상의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0085] 일부 양태에서, 중합 개시제는 하나 이상의 중합체 쇠를 개시하기 위해 자체적으로 여러 번 반응할 수 있는 다중 활성 관능기를 포함한다. 이러한 다중 활성 관능기의 한 서브세트는 동일한 원자에서 여러 번 반응한다. 이러한 그룹의 예는 암모니아, 1급 아민, 황화수소 및 물을 포함하지만 이로써 제한되지는 않으며, 이들은 전부 제1 첨가 후 친핵성으로 남아 있으므로 추가의 중합체 쇠를 개시하면서 다시 반응할 수 있다. 다중 활성 관능기의 또 다른 서브세트는 다중 쇠를 개시하기 위해 상기 관능기 중의 상이한 원자에서 반응할 수 있다. 이러한 그룹의 예는 구아니딘, 우레아, 보론산, 하이드록실 아민 및 아미딘을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다.

[0086] 일부 양태에서, 쇠 전이제는 단일 다중 활성 관능기를 함유할 수 있다. 일부 양태에서, 상기 쇠 전이제는 상술한 하나 이상의 Y-그룹 이외에 단일 다중 활성 관능기를 함유할 수 있다. 특정 양태에서, 쇠 전이제는 둘 이상의 다중 활성 관능기를 함유할 수 있다. 특정 양태에서, 쇠 전이제는 상술한 하나 이상의 Y 그룹과 조합해서 둘 이상의 다중 활성 관능기를 함유할 수 있다.

## [0087] I.b 금속 중심 촉매

[0088] 특정 양태에서, 제공된 금속 착체는 전이 금속 촉매이다. 따라서, 일부 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합을 촉매할 수 있는 전이 금속 촉매를 혼입시킨다. 특정 양태에서, 상기 중합 시스템은 미국 특허 제7,304,172호 및 제6,870,004호; PCT 출원 번호 WO 2008136591A1, WO 2008150033A1,



PCT/US09/042926 및 PCT/US09/054773; 및 중국 특허원 CN 200710010706 및 CN 200810229276에 기술된 촉매 중의 어느 것을 포함하며, 상기 문헌 각각의 전문은 본원에 참조로 인용된다.

[0089] 특정 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은  $L_p-M-(L_1)_m$ 으로 나타낸 금속 착체(여기서,  $L_p$ 는 영구 리간드 세트이고, M은 금속 원자이고,  $L_1$ 는 중합 개시제인 리간드이고, m은 존재하는 개시 리간드의 수를 나타내는 0 내지 2의 정수이다)를 포함한다.

### [0090] I.b.1 금속 원자

[0091] 일부 양태에서, 금속 원자 M은 주기율표의 3족 내지 13족으로부터 선택된다. 특정 양태에서, M은 주기율표의 5족 내지 12족으로부터 선택된 전이 금속이다. 일부 양태에서, M은 주기율표의 4족 내지 11족으로부터 선택된 전이 금속이다. 특정 양태에서, M은 주기율표의 5족 내지 10족으로부터 선택된 전이 금속이다. 특정 양태에서, M은 주기율표의 7족 내지 9족으로부터 선택된 전이 금속이다. 일부 양태에서, M은 Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al 및 Ni로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, M은 코발트, 크롬, 알루미늄, 티탄, 루테튬 및 망간으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속 원자이다. 일부 양태에서, M은 코발트이다. 일부 양태에서, M은 크롬이다. 일부 양태에서, M은 알루미늄이다.

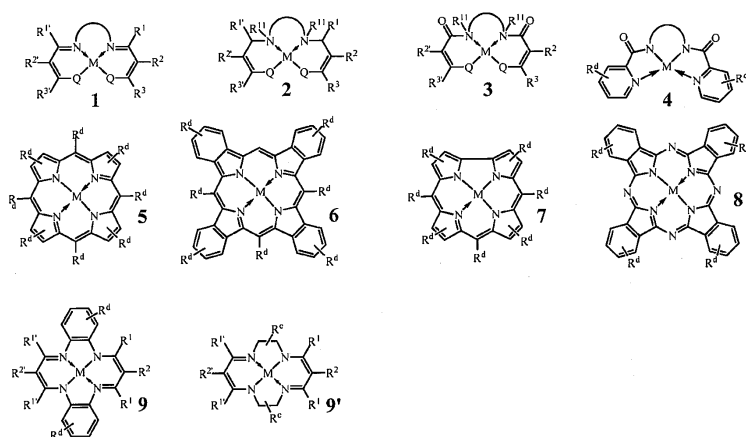
[0092] 특정 양태에서, 금속 착체는 아연, 코발트, 크롬, 알루미늄, 티탄, 루테튬, 또는 망간 착체이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 알루미늄 착체이다. 기타 양태에서, 금속 착체는 크롬 착체이다. 또 다른 양태에서, 금속 착체는 아연 착체이다. 특정한 기타 양태에서, 금속 착체는 티탄 착체이다. 또 다른 양태에서, 금속 착체는 루테튬 착체이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 망간 착체이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 코발트 착체이다. 금속 착체가 코발트 착체인 특정 양태에서, 상기 코발트 금속은 +3(즉, Co(III))의 산화 상태를 갖는다. 기타 양태에서, 상기 코발트 금속은 +2(즉, Co(II))의 산화 상태를 갖는다.

### [0093] I.b.2 영구 리간드 세트

[0094] 영구 리간드 세트 ' $L_p$ '는 촉매적 사이클을 통해 금속 중심과 배위 결합을 유지하는 하나 이상의 리간드를 포함한다. 이는 중합 개시제, 단량체 분자, 중합체 쇄, 및 촉매 사이클에 참여할 수 있는 용매 분자와 같은 기타 리간드와 대비되거나, 중합 조건하에 교환될 수 있다.

[0095] 특정 양태에서, 영구 리간드 세트는 촉매작용 동안 금속 중심과 결합 상태를 유지하는 단일 다좌 리간드를 포함한다. 일부 양태에서, 상기 영구 리간드 세트는 촉매작용 동안 금속 중심과 결합 상태를 유지하는 둘 이상의 리간드를 포함한다. 일부 양태에서, 금속 착체는 단일 4좌 리간드에 배위결합되는 금속 원자를 포함하는 반면, 기타 양태에서, 금속 착체는 다수의 개별 영구 리간드를 함유하는 킬레이트를 포함한다. 특정 양태에서, 금속 착체는 2개의 2좌 리간드를 함유한다. 일부 양태에서, 금속 착체는 3좌 리간드를 함유한다.

[0096] 다양한 양태에서, 본 발명의 금속 착체에 적합한 4좌 리간드는 살렌 유도체(1), 살렌 리간드의 유도체(2), 비스-2-하이드록시벤즈아미도 유도체(3), 트로스트 리간드의 유도체(4), 포르피린 유도체(5), 테트라벤조포르피린 리간드의 유도체(6), 코롤 리간드의 유도체(7), 프탈로시아니네이트 유도체(8), 및 디벤조테트라메틸테트라아자[14]아놀렌(tmtaa) 유도체(9 또는 9')를 포함할 수 있지만 이로써 제한되지는 않는다.



[0097]

[0098] 위의 화학식들에서,

- [0099] Q는 각각의 경우 독립적으로 0 또는 S이고,
- [0100]  $R^1$  및  $R^{1'}$ 는 독립적으로 -H; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0101]  $R^2$  및  $R^{2'}$ 는 독립적으로 -H; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클;  $R^{14}$ ;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0102]  $R^3$  및  $R^{3'}$ 는 독립적으로 -H; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0103]  $R^c$ 는 각각의 경우 독립적으로 -H; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 둘 이상의  $R^c$  그룹은 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있으며, 2개의  $R^c$  그룹이 동일한 탄소 원자에 결합되는 경우, 이들은, 이들이 결합된 탄소 원자와 함께, 임의로 치환된 3원 내지 8원 스피로사이클릭 환, 카보닐, 옥심, 하이드라존 및 이민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 잔기를 형성하고,
- [0104]  $R^d$ 는 각각의 경우 독립적으로 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클;  $R^{20}$ ; 및  $R^{21}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 둘 이상의  $R^d$  그룹은 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있고,
- [0105]  $\bigcap$ 는 2개의 질소 원자를 공유결합하는 임의로 치환된 잔기를 나타내고,
- [0106]  $[R^{2'} \text{ 및 } R^{3'}]$ ,  $[R^2 \text{ 및 } R^3]$ ,  $[R^1 \text{ 및 } R^2]$ , 및  $[R^{1'} \text{ 및 } R^{2'}]$  중의 어느 것은 임의로 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 환을 형성할 수 있으며, 상기 환은 다시  $R^{14}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있으며,
- [0107]  $R^{14}$ 는 각각의 경우 독립적으로 할로젠; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-N^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-NCO$ ;  $-N_3$ ;  $-NO_2$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ; 및  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0108]  $R^{20}$ 은 각각의 경우 독립적으로 할로젠;  $-OR^{10}$ ;  $-OC(O)R^{13}$ ;  $-OC(O)OR^{13}$ ;  $-N^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P^+(R^{11})_3X^-$ ;  $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ;  $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ;  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-CN$ ;  $-CNO$ ;  $-C(O)R^{13}$ ;  $-C(O)OR^{13}$ ;  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ;  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;  $-NR^{11}R^{12}$ ;  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ;  $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ;  $-NCO$ ;  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ;  $-S(O)_xR^{13}$ ;  $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ;  $-NO_2$ ;  $-N_3$ ; 및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{14}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0109]  $R^{21}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-(CH_2)_k-Z''-(CH_2)_kR^{20}$ ;  $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_kC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ;  $-(CH_2)_m-Z''-(CH_2)_mC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ; 및  $-(CH_2)_k-Z''-R^{16}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0110]  $X^-$ 는 임의의 음이온이고,
- [0111]  $Z''$ 는  $-(CH=CH)_a-$ ;  $-(CH\equiv CH)_a-$ ;  $-C(O)-$ ;  $-C(=NOR^{11})-$ ;  $-C(=NNR^{11}R^{12})-$ ;  $-O-$ ;  $-OC(O)-$ ;  $-C(O)O-$ ;  $-OC(O)O-$ ;

$-N(R^{11})-$ ;  $-N(C(O)R^{13})-$ ;  $-C(O)NR^{13}-$ ;  $-N(C(O)R^{13})O-$ ;  $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$ ;  $-S(O)_x-$ ; 폴리에테르; 및 폴리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 결합기이고,

[0112]  $R^{10}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클,  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$ ;  $-C(O)R^{13}$ ; 및 하이드록실 보호 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0113]  $R^{11}$  및  $R^{12}$ 는 각각의 경우 독립적으로  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 2개 이상의  $R^{11}$  또는  $R^{12}$  그룹은 임의로 개재되는 원자들과 함께 임의로 치환된 3원 내지 10원 환을 형성할 수 있고,

[0114]  $R^{13}$ 은 각각의 경우 독립적으로  $-H$ ; 임의로 치환된  $C_1$  내지  $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 동일한 분자 상의 둘 이상의  $R^{13}$  그룹은 임의로 함께 환을 형성할 수 있고,

[0115]  $R^{15}$ 는 각각의 경우 독립적으로 임의로 치환된  $C_{1-12}$  지방족, 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0116]  $a$ 는 1, 2, 3 또는 4이고,

[0117]  $k$ 는 각각의 경우 독립적으로 1 내지 8의 정수이고,

[0118]  $m$ 은 0이거나 1 내지 8의 정수이고,

[0119]  $q$ 는 0이거나 1 내지 5의 정수이고,

[0120]  $x$ 는 0, 1 또는 2이고,

[0121]  $z$ 는 1, 2 또는 3이다.

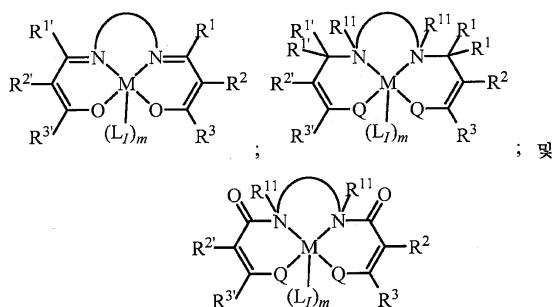
[0122] 특정 양태에서, 착체 1 내지 4 중의  $\bigcirc$ 는  $C_{3-14}$  카보사이클,  $C_{6-10}$  아릴 그룹, 3원 내지 14원 헤테로사이클, 및 5원 내지 10원 헤테로아릴 그룹; 폴리에테르 그룹, 및 임의로 치환된  $C_{2-20}$  지방족 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 하나 이상의 메틸렌 단위는 임의로 독립적으로  $-NR^y-$ ,  $-N(R^y)C(O)-$ ,  $-C(O)N(R^y)-$ ,  $-OC(O)N(R^y)-$ ,  $-N(R^y)C(O)O-$ ,  $-OC(O)O-$ ,  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-OC(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-C(=S)-$ ,  $-C(=NR^y)-$ ,  $-C(=NOR^y)-$  또는  $-N=N-$ 으로 대체된다.

[0123] 일부 양태에서, 금속 착체(1 내지 9') 상의 하나 이상의 치환기는 활성화 잔기  $\text{---}^Z$ (여기서, " $\text{---}$ "는 C, O, N, S 및 Si로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 공유 결합기를 나타내고, " $Z$ "는 에폭 사이드  $CO_2$  공중합에서 공촉매적 활성을 갖는 활성화 관능기이고,  $p$ 는 소정의 활성화 잔기 상에 존재하는 개별 활성화 관능기의 수를 나타내는 1 내지 4의 정수이다)이다.

[0124] 특정 양태에서, 상기 결합기 잔기 " $\text{---}$ "는 공계류 중인 PCT 출원 번호 PCT/US09/54773에 기술된 바와 같다. 일부 양태에서, 활성화 잔기 상에 존재하는 하나 이상의  $Z$  그룹(들)은 독립적으로  $PPN^+$  유도체( $-PR_2=N^+=PR_3$ ); 암 모늄염; 포스포늄염; 및 임의로 치환된 N-결합된 이미다졸륨, 티아졸륨 또는 옥사졸륨 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서,  $Z$  그룹은 임의로 치환된 N-결합된 피페리딘 또는 N-결합된 피롤리딘이다. 일부 양태에서,  $Z$  그룹은 임의로 치환된 구아니딘이다. 기타 양태에서,  $Z$  그룹은 PCT/US09/54773에 기술된 것들 중의 어느 것이다.



[0125] 일부 양태에서, 제공된 금속 착체들은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:



[0126]

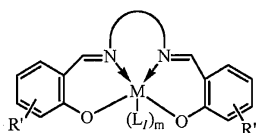
[0127] 위의 화학식들에서,

[0128]  $M, L_I, m, R^1, R^{1'}, R^2, R^{2'}, R^3, R^{3'}$  및  $R^{11}$ 은 상기 정의한 바와 같다.

[0129] 일부 양태에서, 영구 리간드 세트가 살렌 리간드이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 메탈로살레네이트이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 코발트 살렌 착체이다. 특정 양태에서, 금속 착체는 크롬 살렌 착체이다. 기타 양태에서, 금속 착체는 알루미늄 살렌 착체이다.

[0130] 특정 양태에서, 본 발명의 금속 착체는 화학식 I을 갖는다.

[0131] 화학식 I



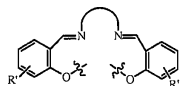
[0132]



[0133] 위의 화학식 I에서,

[0134] M은 금속 원자이고,

[0135] L<sub>1</sub>은 에폭사이드를 개환시킬 수 있는 친핵체이고,

[0136]  $m$ 은 0 내지 2의 정수이고,



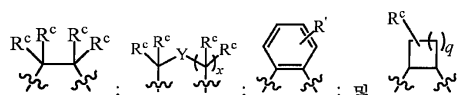
[0137]   는 영구 리간드 세트이고,





[0138]  $\cap$ 는 상기 정의한 바와 같고,

[0139] 각각의 R'는 독립적으로 페닐 환 상에 임의로 존재하는 하나 이상의 치환기를 나타낸다.

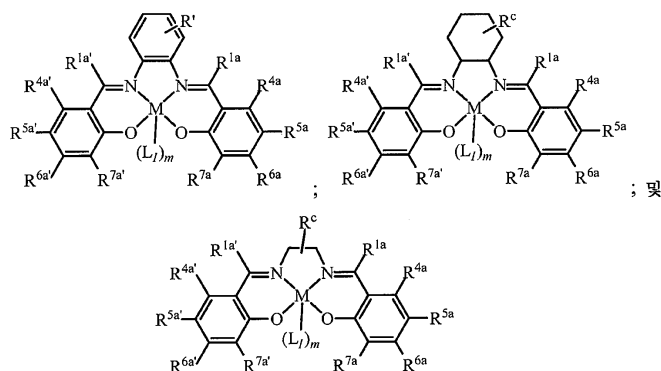
[0140] 특정 양태에서, 각각의 R'는 독립적으로 R<sup>d</sup> 그룹 또는  $\text{---}(\text{Z})_p$  그룹이며, 여기서, 둘 이상의 인접한 R' 그룹은 함께, 0 내지 4개의 헤테로원자를 함유하는 임의로 치환된 포화, 부분 불포화 또는 방향족 3원 내지 12원 환을 형성할 수 있다.

[0141] 특정 양태에서, 상기  $\cap$  잔기는



[0142]  ;  ;  ; 및  로 이루어진 그룹(여기서, R<sup>c</sup> 및 R'는 상기 정의한 바와 같고, Y는 -N(R<sup>11</sup>)-; -O-; -S(O)<sub>x</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-; -C(O)-; -C(=NOR<sup>10</sup>)-; -C(R<sup>c</sup>)<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>-; 폴리에테르; 임의로 치환된 3원 내지 8원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3원 내지 8원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2가 결합기이고, q는 0이거나 1 내지 5의 정수이고, x는 0, 1 또는 2이다)으로부터 선택된다.

[0143] 특정 양태에서, 제공된 금속 착체는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조를 갖는다:



[0144]

[0145] 위의 화학식들에서,

[0146] M, R<sup>C</sup>, R', L<sub>I</sub> 및 m은 상기 정의한 바와 같고,

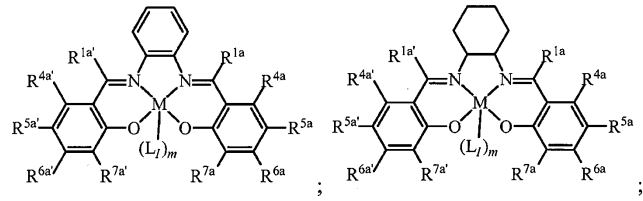
[0147] R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 각각 독립적으로 수소,  $\text{---(Z)}_p$  그룹, 할로젠, -NO<sub>2</sub>, -CN, -SR<sup>13</sup>, -S(O)R<sup>13</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>, -OC(O)R<sup>13</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, -NCO, -N<sub>3</sub>, -OR<sup>10</sup>, -OC(O)NR<sup>11,12</sup>, -Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>, -NR<sup>11,12</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup> 또는 -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>이거나, C<sub>1-20</sub> 지방족, C<sub>1-20</sub> 헤테로지방족, 6원 내지 10원 아릴, 5원 내지 10원 헤테로아릴 및 3원 내지 7원 헤테로사이클릭으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고, 여기서, [R<sup>1a</sup> 및 R<sup>4a</sup>], [R<sup>1a'</sup> 및 R<sup>4a'</sup>] 및 임의의 2개의 인접한 R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup> 그룹은 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 함유하는 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있고,

[0148] n은 0이거나 1 내지 8의 정수이고,

[0149] p는 0이거나 1 내지 4의 정수이다.

[0150] 일부 양태에서, R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6a'</sup>는 각각 -H이다. 일부 양태에서, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 각각 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 지방족이다. 일부 양태에서, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 각각 독립적으로 -H, -SiR<sub>3</sub>; 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6a'</sup>는 각각 -H이다. 일부 양태에서, R<sup>7a</sup>는 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, R<sup>5a</sup> 및 R<sup>7a</sup>는 독립적으로 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 하나 이상의 R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는  $\text{---(Z)}_p$  그룹이다. 일부 양태에서, R<sup>5a</sup> 및 R<sup>5a'</sup>는 각각  $\text{---(Z)}_p$  그룹이다. 일부 양태에서, R<sup>5a</sup>는  $\text{---(Z)}_p$  그룹이고, R<sup>5a'</sup>는 C<sub>1-8</sub> 지방족이다. 일부 양태에서, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 각각  $\text{---(Z)}_p$  그룹이다. 일부 양태에서, R<sup>7a</sup>는  $\text{---(Z)}_p$  그룹이고, R<sup>7a'</sup>는 C<sub>1-8</sub> 지방족이다.

[0151] 특정 양태에서, 제공된 금속 착체는

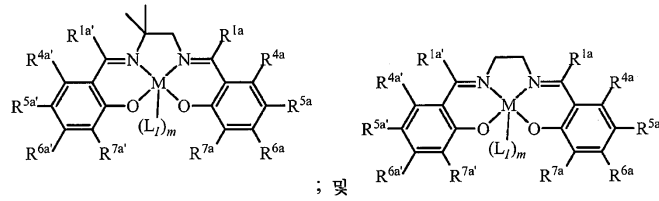


[0152]

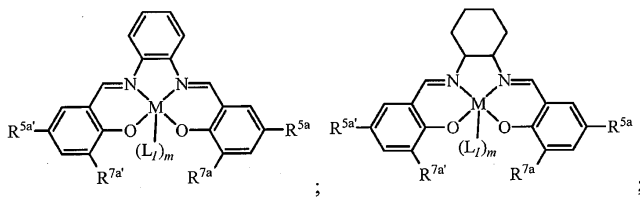
의한 바와 같다)으로부터 선택된 구조를 갖는다.

[0153]

특정 양태에서, 제공된 금속 착체는



로 이루어진 그룹(여기서, R<sup>1a</sup> 내지 R<sup>7a'</sup>는 상기 정



[0154]

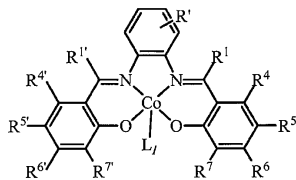
로 이루어진 그룹(여기서, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 상기 정의한 바와 같다)으로부터 선택된 구조를 갖는다. 특정 양태에서, 상기 착체의 살리알데히드 부분 상의 각각의 치환기 쌍은 동일하다(즉, R<sup>5a</sup> 및 R<sup>5a'</sup>는 동일하고, R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup>는 동일하다). 기타 양태에서, R<sup>5a</sup> 및 R<sup>5a'</sup> 또는 R<sup>7a</sup> 및 R<sup>7a'</sup> 중의 적어도 하나는 서로 상이하다.

[0155]

특정 양태에서, 금속 착체는 화학식 III을 갖는다.

[0156]

화학식 III



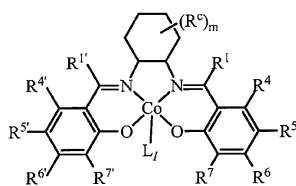
[0157]

[0158]

특정 양태에서, 금속 착체는 화학식 IV를 갖는다.

[0159]

화학식 IV

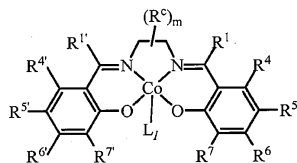


[0160]

[0161]

특정 양태에서, 금속 착체는 화학식 V를 갖는다.

[0162] 화학식 V



[0163]

[0164] 위의 화학식 III 내지 V에서,

[0165]  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $L_1$ ,  $m$  및  $q$ 는 상술한 바와 같고,

[0166]  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H;  $R^{20}$ ;  $R^{21}$ ; 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족; 임의로 치환된 3원 내지 14원 카보사이클; 및 임의로 치환된 3원 내지 14원 헤테로사이클로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,

[0167]  $[R^1$  및  $R^4]$ ,  $[R^{1'}$  및  $R^{4'}]$  및 임의의 2개의 인접한  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$  그룹은 임의로 개재되는 원자들과 함께 임의로 하나 이상의  $R^{20}$  그룹으로 치환된 하나 이상의 환을 형성할 수 있다.

[0168] 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0169] 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(R^{13})_3$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z (R^{13})_{(3-z)}$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸,  $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_p \text{C}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z \text{H}_{(3-z)}$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서,  $p$ 는 0 내지 12의 정수이고,  $R^{22}$ 는 헤테로사이클, 아민, 구아니딘,  $-\text{N}^+(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{P}^+(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{P}(R^{11})_2 = \text{N}^+ = \text{P}(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{As}^+(R^{11})_3 X^-$  및 임의로 치환된 피리디늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0170] 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^7$ 은 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^{5'}$ 는  $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0171] 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 양태에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 상기 착체가 화학식 IV의 메탈로살레네이트 착체인 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0172] 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 양태에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(R^{13})_3$ ;  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ ; 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸 및  $-(\text{CH}_2)_p \text{C}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z \text{H}_{(3-z)}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0173] 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 양태에서,  $R^7$ 은 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^{5'}$ 는  $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

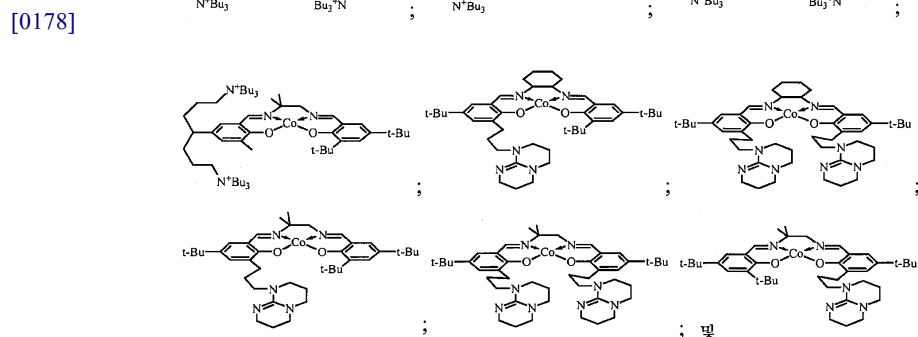
[0174] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 특정 양태에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 금속 착체가 화학식 V

의 메탈로살레네이트 착체인 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0175] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 특정 양태에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{21}]_z(\text{R}^{13})_{(3-z)}$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸,  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0176] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 특정 양태에서,  $R^7$ 은 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^5$ 는  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

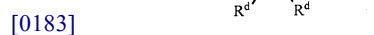
[0177] 일부 양태에서, 금속 착체는  $L_p\text{-M}-(L_1)_m$ 의 구조를 갖고, 여기서,  $L_p\text{-M}$ 은



[0180] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0181] 기타 양태에서, 영구 리간드 세트는 포르피린 환을 포함하고,  $L_p\text{-M}$ 은 화학식 XLVIII의 구조를 갖는다.

[0182] 화학식 XLVIII



[0184] 위의 화학식 XLVIII에서,

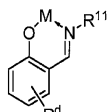
[0185] M,  $L_1$ ,  $R^c$  및  $R^d$ 는 상기 정의한 바와 같고,

[0186] 임의의 2개의 인접한  $R^c$  또는  $R^d$  그룹은 함께 하나 이상의  $R^{20}$  그룹으로 임의로 치환된 하나 이상의 환을 형성할 수 있다.

[0187] 영구 리간드 세트가 포르피린 환을 포함하는 특정 양태에서, M은 코발트; 크롬; 알루미늄; 티탄; 루테튬; 및 망

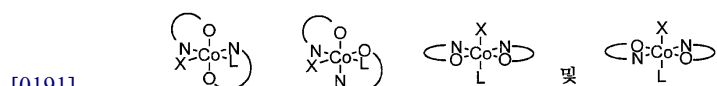
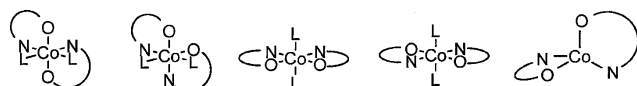
간으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속 원자이다.

[0188] 상기 언급한 바와 같이, 본원의 일부 양태에서, 상기 영구 리간드 세트는 다수의 별개의 리간드를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 상기 영구 리간드 세트는 2개의 2좌 리간드를 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 2좌 리간드는



[0189] 의 구조(여기서,  $R^d$  및  $R^{11}$ 은 상기 정의한 바와 같다)를 가질 수 있다. 이러한 2개의 리간드를 갖는 금속 착체는 몇 가지 기하학적 구조 중의 하나를 채택할 수 있고, 본원 명세서에는 모든 가능한 기하학적 구조 중의 어느 것을 갖는 착체 뿐만 아니라 둘 이상의 기하이성체의 혼합물도 포함한다.

[0190] 특정 양태에서, 2개의 2좌 리간드를 포함하는 금속 착체는



[0191] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 구조(여기서, 각각

의  $\text{N}$   $\text{O}$ 는 리간드 를 나타낸다)를 가질 수 있다.

### [0192] I.a.3 개시 리간드

[0193] 상술한 금속 원자 및 영구 리간드 세트 이외에, 본 발명의 중합 시스템에 적합한 금속 착체는 임의로 하나 이상의 개시 리간드  $-L_1$ 를 포함한다. 일부 양태에서, 이들 리간드는 중합 개시체로서 작용하고, 성장하는 중합체쇄의 일부가 된다. 특정 양태에서, 1개의 개시 리간드가 존재한다(즉,  $m = 1$ ). 기타 양태에서, 2개의 개시 리간드가 존재한다(즉,  $m = 2$ ). 특정 양태에서, 개시 리간드가 존재하지 않을 수 있다(즉,  $m = 0$ ). 특정 양태에서, 금속 착체를 개시 리간드 없이 반응 혼합물에 첨가할 수 있지만, 1개 또는 2개의 개시 리간드를 포함하는 종을 동일계내에서 형성할 수 있다.

[0194] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는 임의의 음이온이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는 친핵체이다. 일부 양태에서, 개시 리간드  $-L_1$ 는 에폭사이드를 개환시킬 수 있는 친핵체이다. 일부 양태에서, 중합 개시체  $L_1$ 는 아지드, 할라이드, 알킬 설편네이트, 카복실레이트, 알콕사이드 및 페놀레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0195] 일부 양태에서, 개시 리간드는  $-OR^x$ ,  $-SR^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-OC(O)OR^x$ ,  $-OC(O)N(R^x)_2$ ,  $-NR^xC(O)R^x$ ,  $-CN$ , 할로(예:  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$ , 및  $-OSO_2R^x$ 를 포함하지만 이로써 제한되지 않으며, 여기서, 각각의  $R^x$ 는 독립적으로 수소, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택되고, 2개의  $R^x$  그룹은 함께 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 임의로 함유하는 임의로 치환된 환을 형성할 수 있다.

[0196] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 불소화 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 불소화 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다)이다.

[0197] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족이다)이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 알킬 또는 플루오로알킬이다)이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)CH_3$  또는  $-OC(O)CF_3$ 이다.

[0198] 추가로, 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴, 플루오로아릴 또는 헤테로아릴이다)

이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아틸이다)이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)R^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다)이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC(O)C_6H_5$  또는  $-OC(O)C_6F_5$ 이다.

[0199] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OR^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아틸 및 임의로 치환된 헤테로아틸로부터 선택된다)이다.

[0200] 예를 들면, 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OR^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아틸이다)이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OR^x$ (여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다)이다. 일부 양태에서,  $-L_1$ 는 2,4-디니트로페놀레이트 음이온이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OC_6H_5$ 이다.

[0201] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는 할로이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-Br$ 이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-Cl$ 이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-I$ 이다.

[0202] 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-O(SO_2)R^x$ 이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OTs$ 이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OSO_2Me$ 이다. 특정 양태에서,  $-L_1$ 는  $-OSO_2CF_3$ 이다.

[0203] 일부 양태에서, 금속 착체  $L_p-M-(L_1)_m$ 은 하나 이상의 개시 리간드  $-L_1$ 를 포함하며, 각각의 리간드는 둘 이상의 중합체 쇄를 개시시킬 수 있음을 특징으로 한다. 일부 양태에서, 상기 개시 리간드는 쇄 전이체로서 적합한 것으로서 위에서 기술된 분자 중의 어느 것이다. 특정 양태에서, 개시 리간드는 상술한 쇄 전이체 중의 어느 것으로부터 유도된 음이온이다.

[0204] 일부 양태에서, 중합 개시제  $-L_1$ 는 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ (여기서,  $-Q'$ -는 카복시 또는 알콕시 그룹이고,  $-A'$ -는 공유결합 또는 다가 잔기이고, 각각의  $Z'$ 는 독립적으로 중합체 쇄를 개시할 수 있는 관능기이고,  $n$ 은 1 내지 10의 정수이다)의 화합물을 포함한다.

[0205] 중합 개시제가 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ 의 화합물을 포함하는 특정 양태에서, 각각의  $-Z'$ 는 독립적으로  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^y)OH$ ,  $-OC(R^y)OH$ ,  $-NHR^y$ ,  $-NHC(O)R^y$ ,  $-NHC=NR^y$ ,  $-NR^yC=NH$ ,  $-NR^yC(NR^y_2)=NH$ ,  $-NHC(NR^y_2)=NR^y$ ,  $-NHC(O)OR^y$ ,  $-NHC(O)NR^y_2$ ,  $-C(O)NHR^y$ ,  $-C(S)NHR^y$ ,  $-OC(O)NHR^y$ ,  $-OC(S)NHR^y$ ,  $-SH$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(OH)_d$ ,  $-OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(OH)_d$ ,  $-N(R^y)OH$ ,  $-ON(R^y)H$ ,  $=NOH$  및  $=NN(R^y)H$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 관능기이고,  $R^y$ 는 각각의 경우 독립적으로  $-H$ 이거나  $C_{1-20}$  지방족,  $C_{1-20}$  헤테로지방족, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 6원 내지 12원 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이고,  $a$  및  $b$ 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,  $c$ 는 0, 1 또는 2이고,  $d$ 는 0 또는 1이고,  $a$ ,  $b$  및  $c$ 의 합은 1 또는 2이고,  $-A'$ -는 a)  $C_2-C_{20}$  지방족, b)  $C_3-C_{20}$  카보사이클, c) 3원 내지 12원 헤테로사이클, d) 당류, e) 올리고당, f) 당류 및 g) 중합체 쇄로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 (a) 내지 (g) 중의 어느 것은 하나 이상의  $R^{20}$ 로 임의로 치환된다.

[0206] 중합 개시제가 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ 의 화합물을 포함하는 특정 양태에서, 각각의  $-Z'$ 는 독립적으로  $-OH$  및  $-C(O)OH$ -로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0207] 일부 양태에서,  $-A'$ -는 공유결합이다.

[0208] 중합 개시제가 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ 의 화합물을 포함하는 특정 양태에서,  $-A'$ -는  $C_{2-20}$  지방족 그룹이고,  $n$ 은 1 내지 5의 정수이다.

[0209] 중합 개시제가 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ 의 화합물을 포함하는 특정 양태에서,  $-A'$ -는  $C_{2-12}$  지방족 그룹이고,  $n$ 은 1 내지 3의 정수이다.

[0210] 중합 개시제가 화학식  $-Q'-A'-(Z')_n$ 의 화합물을 포함하는 특정 양태에서,  $Q'$ 는  $-OC(O)-$ 이고,  $-A'$ -는  $C_{2-20}$  지방

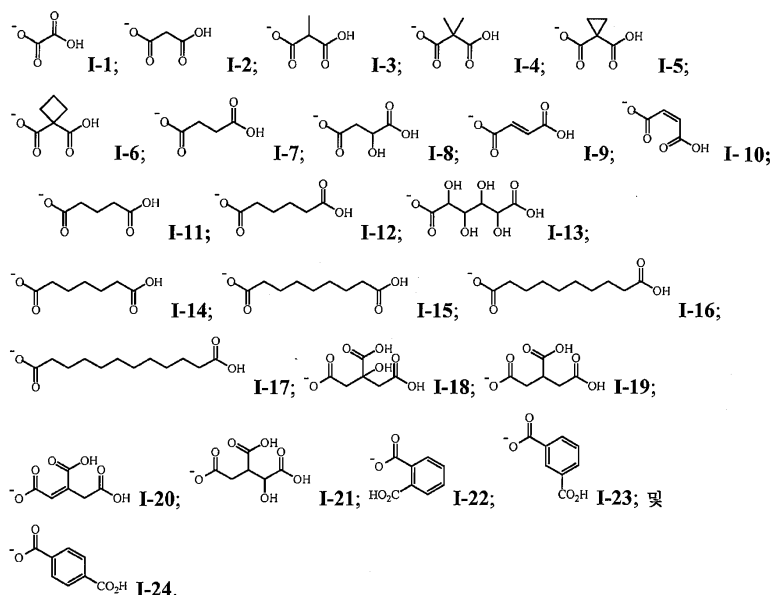
족 그룹이고, Z'는 -OH이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0211]

중합 개시제가 금속 원자와 배위결합할 수 있는 하나 이상의 부위를 갖는 특정 양태에서, 단일 중합 개시제는 다수의 금속 착체(각각의 금속 착체는 하나의 금속 원자와 하나의 영구 리간드 세트를 포함한다)에 의해 공유될 수 있다. 예를 들면,  $L_1$ 가 이산인 경우, 상기 이산의 각각의 카복실 그룹은 별개의 금속 착체[즉, 화학식  $L_p-M-O_2C-A'-CO_2-M-L_p$ (여기서, A', M 및  $L_p$ 는 상기 정의한 바와 같다)를 갖는 이량체성 또는 슈도이량체성 착체]의 금속 원자에 배위결합될 수 있다. 유사하게는, 삼산은 1개, 2개 또는 3개의 금속 중심에 배위결합될 수 있고, 하이드록시산, 디알콕사이드, 아미노산 또는 기타 다관능성 화합물은 둘 이상의  $L_p-M$  그룹과 배위결합될 수 있다.

[0212]

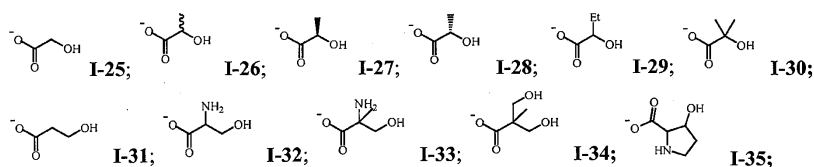
특정 양태에서, 개시 리간드는 2개 내지 4개의 카복실 그룹을 갖는 폴리카복실산이다. 특정 양태에서, 개시 리간드는  $C_{2-20}$  이산이다. 특정 양태에서, 개시 리간드는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0213]

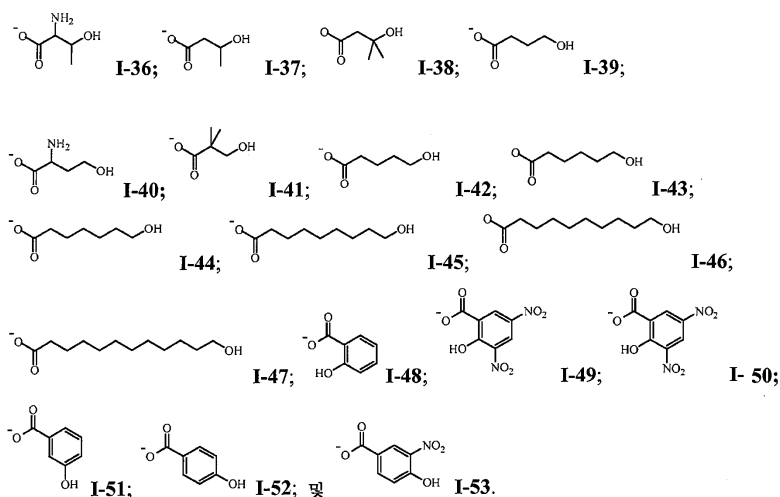
[0214]

특정 양태에서, 다수의 중합체 개시 부위를 갖는 개시 리간드는 하이드록시산일 수 있다. 특정 양태에서, 하이드록시산은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0215]

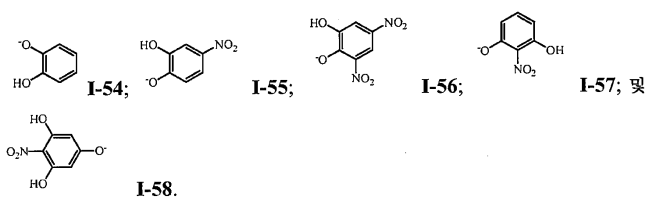




[0216]

[0217]

특정 양태에서, 다수의 중합 개시 부위를 갖는 중합 개시제는 다가 페놀 유도체이다. 특정 양태에서, 중합 개시제는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:



[0218]

[0219]

일부 양태에서, 개시 리간드는 폴리알콜이다. 특정 양태에서, 폴리알콜은 디올이다. 적합한 디올은 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-디올, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 1,4-사이클로헥산디에탄올을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0220]

일부 양태에서, 개시 리간드는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 펜타에틸렌 글리콜, 고급 폴리(에틸렌 글리콜), 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 및 고급 폴리(프로필렌 글리콜)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물로부터 유도된 알콕사이드이다. 일부 양태에서, 고급 폴리(에틸렌 글리콜) 화합물은 수 평균 분자량이 220 내지 약 2000g/mol인 것이다. 일부 양태에서, 고급 폴리(프로필렌 글리콜) 화합물은 수 평균 분자량이 234 내지 약 2000g/mol인 화합물이다.

[0221]

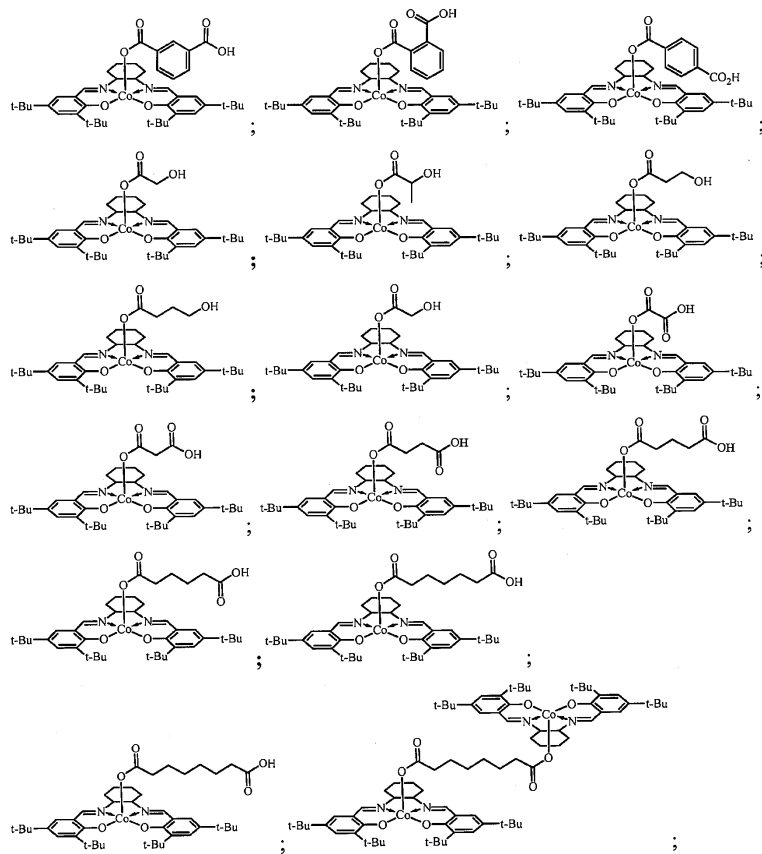
일부 양태에서, 적합한 디올은 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[사이클로헥산올], 2,2'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-(페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(디페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(1,2-에탄디일)비스[페놀], 4,4'-(1,2-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,3-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,4-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-에틸리덴비스[페놀], 4,4'-(1-페닐에틸리덴)비스[페놀], 4,4'-프로필리덴비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리덴비스[페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[페놀], 4,4'-(1-메틸프로필리덴)비스[페놀], 4,4'-(1-에틸프로필리덴)비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리덴비스[페놀], 4,4'-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸-3,9-디일디-2,1-에탄디일)비스[페놀], 1,2-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스[페놀], 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스[페놀], 페놀프탈레인, 4,4'-(1-메틸리덴)비스[2-메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-(1-메틸에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(1-메틸에틸)페놀]을 포함한다.

[0222]

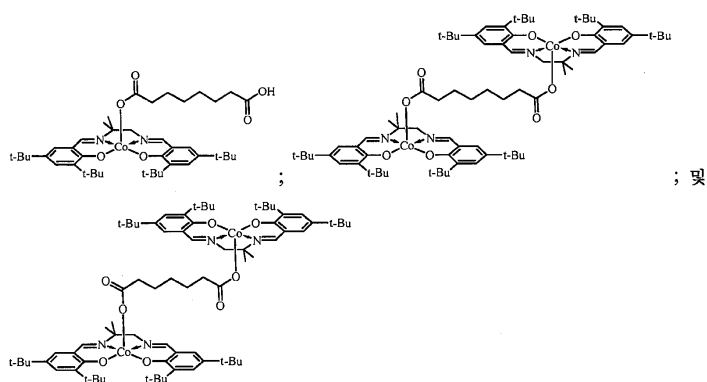
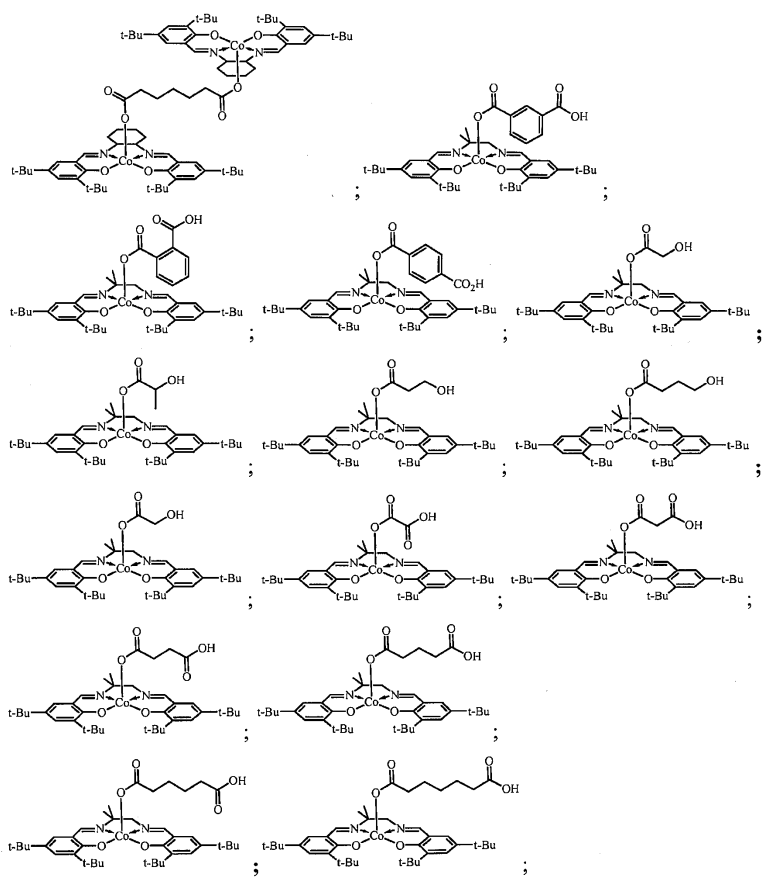
일부 양태에서, 폴리올은 트리올이다. 적합한 트리올은 분자량이 500 미만인 지방족 트리올, 예를 들면, 트리메틸올에탄; 트리메틸올프로판; 글리세롤; 1,2,4-부탄트리올; 1,2,6-헥산트리올; 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트; 헥사하이드로-1,3,5-트리스(하이드록시에틸)-s-트리아진; 6-메틸헵탄-1,3,5-트리올; 폴리프로필렌 옥사이드 트리올; 및 폴리에스테르 트리올을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다.

[0223] 특정 양태에서, 폴리올은 테트라올이다. 적합한 테트라올의 예는 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 2,2'-디하이드록시메틸-1,3-프로판디올 및 2,2'-(옥시디메틸렌) 비스-(2-에틸-1,3-프로판디올)을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0224] 특정 양태에서, 금속 배위 착체는 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된다:

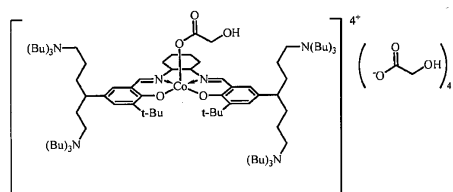


[0225]

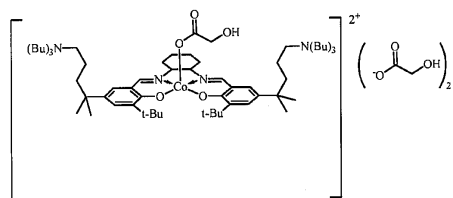


[0228] 일부 양태에서, 금속 배위 착체는 화학식 XLIX 내지 LIV의 화합물들로부터 선택된다:

[0229] 화학식 XLIX

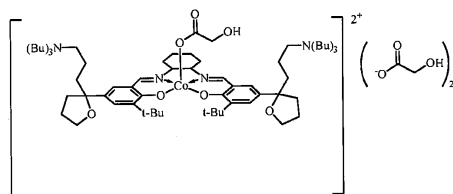


[0231] 화학식 L



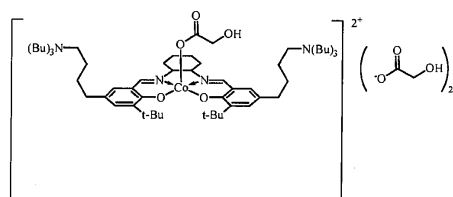
[0232]

[0233] 화학식 LI



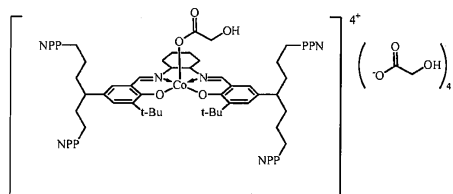
[0234]

[0235] 화학식 LII



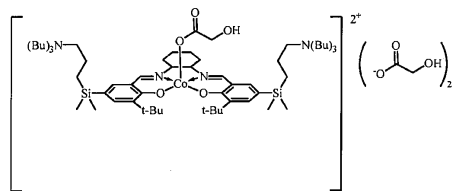
[0236]

[0237] 화학식 LIII



[0238]

[0239] 화학식 LIV



[0240]

[0241] 일부 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은 하나 이상의 공촉매를 추가로 포함한다. 일부 양태에서, 공촉매는 아민, 구아니딘, 아미딘, 포스핀, 질소-함유 헤테로사이클, 암모늄염, 포스포늄염, 아르소늄 염, 비스포스핀 암모늄염, 및 이들 중 어느 것 둘 이상의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0242] 공촉매가 '오늄'염인 양태에서, 상기 염의 전하 균형을 맞추기 위해 음이온이 필수적으로 존재한다. 특정 양태에서, 이는 염의 음이온이다. 특정 양태에서, 상기 음이온은 친핵체이다. 일부 양태에서, 상기 음이온은 에폭사이드를 개환시킬 수 있는 친핵체이다. 일부 양태에서, 상기 음이온은 아지드, 할라이드, 알킬 설포네이트, 카복실레이트, 알콕사이드 및 페놀레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0243] 일부 양태에서, 이온성 공촉매는  $-OR^x$ ,  $-SR^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-OC(O)OR^x$ ,  $-OC(O)N(R^x)_2$ ,  $-NR^xC(O)R^x$ ,  $-CN$ , 할로(예:  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$  및  $-OSO_2R^x$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 음이온을 포함하고, 여기서, 각각의  $R^x$ 는 독립적으로 수소, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치환된 헤테

로아틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 2개의  $R^x$  그룹은 함께 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 임의로 함유하는 임의로 치환된 환을 형성할 수 있다.

[0244] 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 불소화 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 불소화 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

[0245] 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 알킬 및 플루오로알킬이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)CH_3$  또는  $-OC(O)CF_3$ 이다.

[0246] 추가로, 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴, 플루오로아릴 또는 헤테로아릴이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)R^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC(O)C_6H_5$  또는  $-OC(O)C_6F_5$ 이다.

[0247] 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다.

[0248] 예를 들면, 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 아릴이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OR^x$ 이고, 여기서,  $R^x$ 는 임의로 치환된 페닐이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OC_6H_5$  또는  $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ 이다.

[0249] 특정 양태에서, 공촉매 음이온은 할로이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-Br$ 이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-Cl$ 이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-I$ 이다.

[0250] 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-O(SO_2)R^x$ 이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OTs$ 이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OSO_2Me$ 이다. 특정 양태에서, 공촉매 음이온은  $-OSO_2CF_3$ 이다. 일부 양태에서, 공촉매 음이온은 2,4-디니트로페놀레이트 음이온이다.

[0251] 특정 양태에서, 본 발명의 중합 시스템은 카운터이온이 둘 이상의 부위에서 중합을 개시할 수 있음을 특징으로 하는, 카운터이온을 갖는 양이온성 공촉매를 포함한다. 일부 양태에서, 카운터이온은 개시 리간드( $L_1$ )로서 적합한 것으로서 위에서 기술된 분자 중의 어느 것이다. 특정 양태에서, 음이온은 상기 정의한 쉘 전이제의 어느 것으로부터 유도된다.

[0252] 일부 양태에서, 이온성 공촉매의 음이온은  $-Q'-A'(Z')_n$ 의 음이온(여기서,  $-Q'$ -는 카복시 또는 알콕시 그룹이고,  $-A'$ -는 공유결합 또는 다가 잔기이고, 각각의  $Z'$ 는 독립적으로 중합체 쉘을 개시할 수 있는 관능기이고,  $n$ 은 1 내지 10의 정수이다)을 포함한다.

[0253] 이온성 공촉매의 음이온이 다관능성 화합물인 특정 양태에서, 다관능성 화합물은 하나 이상의 양이온성 공촉매에 대한 카운터이온이거나 공촉매 양이온과 금속 착체 둘 다와 결합할 수 있다. 예를 들면, 공촉매가 암모늄 염이고 카운터이온이 이산인 경우, 상기 이산은 이중으로 탈양성자화될 수 있으며 아마도 2개의 암모늄 양이온  $N^+R_4-O_2C-A'-CO_2-N^+R_4$ 와 결합할 수 있다. 유사하게는, 2개의  $PPN^+$  양이온은 단일 이산과 결합할 수 있다. 대안으로, 상기 이산은 공촉매 양이온 및 금속 착체  $N^+R_4-O_2C-A'-CO_2-M^+-L_p$  둘 다와 결합할 수 있다. 다수의 이러한 변형이 가능하다는 점이 당분야의 숙련자들에게 명백하고, 기술된 이온성 화합물 및 배위 착체가 평형이 이를 수 있다는 점도 이해될 것이다. 이와 같이, 중합 반응 동안 상이한 시점에서 존재하는 활성 종들은 변할 수 있다. 일부 경우, 다관능성 화합물의 모노 염을 제조하는 공지된 방법을 사용하여 중합 시스템의 화학양론에 영향을 미칠 수 있다.

[0254] 특정 양태에서, 양이온성 공촉매의 전하 균형을 맞추기 위해 존재하는 음이온, 및 금속 착체 상의 개시 리간드는 동일한 화합물이라도 선택된다. 특정 양태에서, 개시 리간드, 양이온성 공촉매 상에 존재하는 카운터이온,

및 쇠 전이제를 동일한 분자이도록 선택한다. 예를 들면, 이러한 양태 중의 한 예에서, 글리콜산이 쇠 전이제로서 사용되는 경우, 상기 금속 착체는 개시 리간드  $L_1$ 로서 글리콜레이트를 포함하도록 선택될 것이고, 글리콜레이트 카운터이온(예: 테트라부틸암모늄 글리콜레이트)을 포함하는 양이온성 공촉매가 공촉매로서 사용될 수 있다. 본 발명의 이러한 양태는, 사실상 모든 쇠들이 동일한 화학적 구성을 가지므로 고도로 균질한 폴리카보네이트 폴리를 조성물을 제공한다. 이러한 조성물 및 이를 제조하는 방법의 세부사항은 이후 보다 상세하게 기술된다.

[0255] **Ic. 중합 시스템의 화학양론**

[0256] 중합 시스템의 각각의 성분을 상세하게 기술하면서, 이제 이들 성분들의 상대 비에 관심을 둔다. 특정 양태에서, 금속 착체  $L_p-M-(L_1)_m$  및 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$ 은 에폭사이드 단량체의 전환을 최대화하면서 목적하는 분자량의 폴리카보네이트 폴리를 달성하도록 선택된 소정의 비로 존재한다. 양태들에서, 공촉매가 존재하는 경우, 금속 착체, 공촉매 및 쇠 전이제 사이의 비는 에폭사이드 단량체의 전환을 최대화하고 목적하는 분자량의 폴리카보네이트 폴리를 달성하도록 선택된다.

[0257] 일부 양태에서, 금속 착체 및 쇠 전이제는 약 1:10 내지 약 1:1000 범위의 몰 비로 존재한다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 1:50 내지 약 1:500의 범위이다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 1:50 내지 약 1:250의 범위이다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 1:20 내지 약 1:100의 범위이다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 1:100 내지 약 1:250의 범위이다. 일부 양태에서, 금속 착체 및 쇠 전이제는 1:1000 보다 큰 몰 비로 존재한다. 일부 양태에서, 금속 착체 및 쇠 전이제는 1:1000 미만의 몰 비로 존재한다.

[0258] 일부 양태에서, 금속 착체 및 공촉매는 약 0.1:1 내지 약 1:10 범위의 몰 비로 존재한다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 0.5:1 내지 약 5:1의 범위이다. 기타 양태에서, 상기 비는 약 1:1 내지 약 4:1의 범위이다. 특정 양태에서, 상기 금속 착체와 공촉매의 비는 약 1:1이다. 기타 양태에서, 금속 착체와 공촉매의 몰 비는 약 1:2이다.

[0259] **II. 폴리카보네이트 폴리를 조성물**

[0260] 상술한 바와 같이 높은 카보네이트 결합 함량, 높은 비율의 하이드록실 말단 그룹 및 낮은 분자량(예를 들면, 약 20kg/mol 미만)의 특징들이 조합된 지방족 폴리카보네이트 폴리를 수지를 제조하기 위해 이용가능한 이전의 방법은 없다. 한 측면에서, 본 발명은 이들 신규한 물질을 포함한다.

[0261] 일부 양태에서, 본 발명은 중합체 쇠의 카보네이트 함량이 90%를 초과하고 말단 그룹의 90% 이상이 하이드록실 그룹임을 특징으로 하는 분자량이 약 400 내지 약 20,000인 에폭사이드  $CO_2$  공중합체를 포함한다.

[0262] 특정 양태에서, 본 발명의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체의 폴리카보네이트 쇠의 카보네이트 결합 함량은 90% 이상이다. 일부 양태에서, 결합의 92% 이상이 카보네이트 결합이다. 특정 양태에서, 결합의 95% 이상이 카보네이트 결합이다. 특정 양태에서, 결합의 97% 이상이 카보네이트 결합이다. 일부 양태에서, 결합의 98% 이상이 카보네이트 결합이다. 일부 양태에서, 결합의 99% 이상이 카보네이트 결합이다. 일부 양태에서, 필수적으로 모든 결합이 카보네이트 결합이다(즉,  $^1H$  또는  $^{13}C$  NMR 분광법과 같은 전형적인 방법에 의해 필수적으로 오직 카보네이트 결합만이 검출되었다).

[0263] 특정 양태에서, 본 발명의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체의 폴리카보네이트 쇠의 에테르 결합 함량은 10% 미만이다. 일부 양태에서, 결합의 8% 미만이 에테르 결합이다. 특정 양태에서, 결합의 5% 미만이 에테르 결합이다. 특정 양태에서, 결합의 3% 이하가 에테르 결합이다. 일부 양태에서, 결합의 2% 미만이 에테르 결합이다. 일부 양태에서, 결합의 1% 미만이 에테르 결합이다. 일부 양태에서, 필수적으로 결합 중에 에테르 결합은 없다(즉,  $^1H$  또는  $^{13}C$  NMR 분광법과 같은 전형적인 방법에 의해 필수적으로 어떠한 에테르 결합도 검출되지 않았다).

[0264] 일부 양태에서, 본 발명의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체는 수 평균 분자량이 약 400 내지 약 400,000g/mol의 범위이다. 일부 양태에서, 본 발명의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체는 수 평균 분자량이 약 400 내지 약 20,000g/mol의 범위이다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는  $M_n$ 이 약 500 내지 약 5,000g/mol이다. 기타 양태에서, 상기 공중합체는  $M_n$ 이 약 800 내지 약 4,000g/mol이다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는  $M_n$ 이 약 1,000 내지 약 3,000g/mol이다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는  $M_n$ 이 약 1,000g/mol이다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는

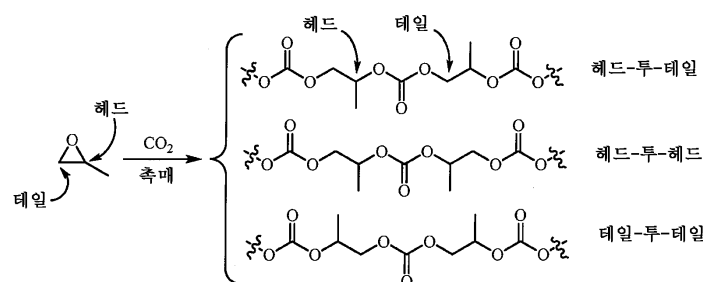
$M_n$ 이 약 2,000g/mol이다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는  $M_n$ 이 약 3,000g/mol이다. 특정 양태에서, 본 발명의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체는 약 10개 내지 약 200개의 반복 단위를 갖는다. 기타 양태에서, 상기 공중합체는 약 20개 내지 약 100개의 반복 단위를 갖는다.

[0265] 일부 양태에서, 본 발명의  $CO_2$  에폭사이드 공중합체는  $CO_2$  및 에폭사이드의 한 형태로부터 형성된다. 기타 양태에서, 상기 공중합체는 둘 이상의 형태의 에폭사이드를 혼입한다. 일부 양태에서, 상기 공중합체는 한 에폭사이드를 주로 혼입하고 하나 이상의 추가의 에폭사이드를 소량으로 혼입한다. 둘 이상의 에폭사이드가 존재하는 특정 양태에서, 상기 공중합체는 상기 쇄 내부의 에폭사이드 잔기의 위치에 대해 랜덤하다. 둘 이상의 에폭사이드가 존재하는 기타 양태에서, 상기 공중합체는 상이한 에폭사이드의 혼입에 대해 테이퍼드(tapered) 공중합체이다. 둘 이상의 에폭사이드가 존재하는 일부 양태에서, 상기 공중합체는 상이한 에폭사이드의 혼입에 대해 블록 공중합체이다.

[0266] 특정 양태에서, 상기 중합체 쇄는 임베딩된 중합 개시제를 함유할 수 있거나, 비-폴리카보네이트 세그먼트를 갖는 블록 공중합체일 수 있다. 이들 양태의 특정 예에서, 상기 중합체 쇄의 지정된 총 카보네이트 함량은 상술한 지정된 카보네이트 함량 제한보다 더 낮을 수 있다. 이들 경우에서, 상기 카보네이트 함량은 중합체 조성물의 에폭사이드  $CO_2$  공중합체성 부분만을 지칭한다. 환언하면, 본 발명의 중합체는 이의 내부에 엠베딩되거나 이에 첨부된 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리에테르-폴리카보네이트 잔기를 함유할 수 있다. 이러한 잔기에 서 비-카보네이트 결합은 상술한 상기 카보네이트 및 에테르 결합 한정에 포함되지 않는다.

[0267] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 좁은 다분산도를 가짐을 추가의 특징으로 한다. 특정 양태에서, 제공된 중합체 조성물의 PDI는 2 미만이다. 일부 양태에서, 상기 PDI는 1.5 미만이다. 기타 양태에서, 상기 PDI는 약 1.4 미만이다. 특정 양태에서, 상기 PDI는 약 1.2 미만이다. 기타 양태에서, 상기 PDI는 약 1.1 미만이다. 특정 양태에서, 상기 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 단정(unimodal) 분자량 분포를 가짐을 추가의 특징으로 한다.

[0268] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 C2 대칭이 아닌 에폭사이드로부터 유도된 반복 단위를 함유한다. 이들 경우, 상기 에폭사이드는 몇 가지 배향 중의 한 배향으로 성장하는 중합체 쇄 내로 혼입될 수 있다. 이러한 경우 인접한 단량체의 쇄 형성의 레지오케미스트리(regiochemistry)는 조성물의 헤드-투-테일 비를 특징으로 한다. 본원에서 사용되는 용어 "헤드-투-테일(head-to-tail)"은 프로필렌 옥사이드에 대해 하기 도면에서 나타낸 바와 같이 중합체 쇄 중의 치환된 에폭사이드의 쇄 형성의 레지오케미스트리를 지칭한다:



[0269]

[0270] 특정 양태에서, 본원 명세서는 인접한 에폭사이드 단량체 단위들 사이의 결합의 평균 약 80% 이상이 헤드-투-테일 결합임을 특징으로 하는 폴리카보네이트 폴리올을 조성물을 포함한다. 특정 양태에서, 인접한 에폭사이드 단량체 단위 사이의 결합의 평균 85% 이상이 헤드-투-테일 결합이다. 특정 양태에서, 인접한 에폭사이드 단량체 단위들 사이의 결합의 평균 90% 이상이 헤드-투-테일 결합이다. 특정 양태에서, 인접한 에폭사이드 단량체 단위 사이의 결합의 95% 이상이 헤드-투-테일 결합이다. 특정 양태에서, 인접한 에폭사이드 단량체 단위 사이의 결합의 99% 이상이 헤드-투-테일 결합이다.

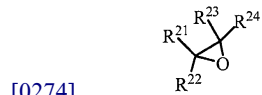
[0271] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 키랄성 중심을 함유하는 에폭사이드로부터 유도된 반복 단위를 함유한다. 이들 경우, 상기 에폭사이드는 인접한 단량체 단위에 대해 정의된 배향으로 상기 성장하는 중합체 쇄 내에 혼입시킬 수 있다. 특정 양태에서, 상기 인접한 입체 중심은 중합체 쇄 내에서 랜덤하게 배열된다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 어택틱이다. 기타 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 60% 이상이 동일한 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 75% 이상이 동일한 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 85% 이상이 동일한 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 95% 이상이 동일한 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카



보네이트 폴리올은 이소택틱이다. 기타 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 60% 이상이 상반된 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 75% 이상이 상반된 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 85% 이상이 상반된 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 인접한 단량체 단위의 약 95% 이상이 상반된 입체화학을 갖는다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 신디오택틱이다.

[0272] 키랄성 에폭사이드가 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올 조성물 내로 혼입되는 특정 양태에서, 상기 중합체는 엔란티오머-풍부이다. 키랄성 에폭사이드가 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올 조성물에 혼입되는 기타 양태에서, 상기 중합체는 엔란티오머-풍부가 아니다.

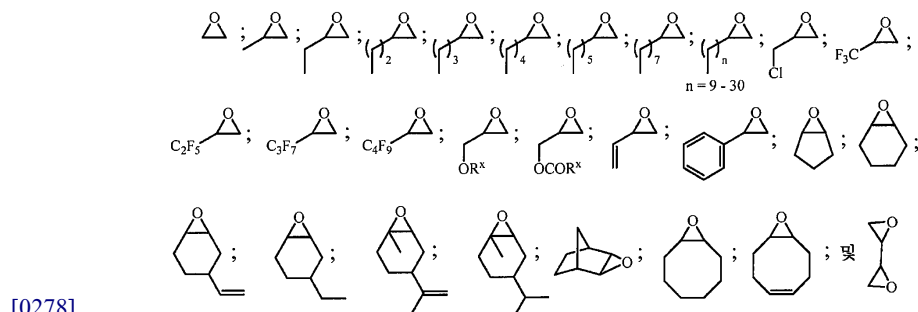
[0273] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올 내로 혼입된 에폭사이드 단량체는 하기 화학식의 구조를 갖는다:



[0275] 위의 화학식에서,

[0276] R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 각각 독립적으로 -H; 및 C<sub>1-30</sub> 지방족, C<sub>6-14</sub> 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로부터 선택된 임의로 치환된 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup> 중의 임의의 둘 이상은 개재되는 원자들과 함께 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 임의로 치환된 3원 내지 12원 환을 형성한다.

[0277] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은



로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 에폭사이드(여기서, 각각의 R<sup>x</sup>는 독립적으로 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 플루오로알킬, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다)를 혼입한다.

[0279] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 기타 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 기타 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(사이클로헥센 카보네이트)를 포함한다. 기타 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(에피클로로하이드린 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 글리시딜 에테르 또는 글리시딜 에스테르를 혼입한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 페닐 글리시딜 에테르를 혼입한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 t-부틸 글리시딜 에테르를 혼입한다.

[0280] 일부 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 폴리(프로필렌-코-에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 약 0.1 내지 약 10%의 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드를 혼입시킨 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에테르를 혼입시킨 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에스테르를 혼입시킨 폴리(프로필렌 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에테르를 혼입시킨 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 약 0.1 내지 약 10%의 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드를 혼입시킨 폴리(에틸렌 카보네이트)를 포함한다.



[0281] 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올로 혼입된 에폭사이드 단량체는 에폭사이드화 수지 또는 오일과 같은 천연 물질로부터 유도된 에폭사이드를 포함한다. 이러한 에폭사이드의 예는 에폭사이드화 대두유, 에폭사이드화 아마인유, 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, 에폭사이드화 PGDO, 메틸 에폭시 소이에이트, 부틸 에폭시 소이에이트, 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, 메틸 에폭시 린시테이트, 부틸 에폭시 린시테이트 및 옥틸 에폭시 린시테이트를 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 이들 물질 및 유사한 물질은 상표명 Vikoflex<sup>R</sup> 하에 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc.)로부터 시판 중이다. 이러한 시판 중인 Vikoflex<sup>R</sup> 물질의 예는 Vikoflex 7170 에폭사이드화 대두유, Vikoflex 7190 에폭사이드화 아마인유, Vikoflex 4050 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, Vikoflex 5075 에폭사이드화 PGDO, Vikoflex 7010 메틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7040 부틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7080 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, Vikoflex 9010 메틸 에폭시 린시테이트, Vikoflex 9040 부틸 에폭시 린시테이트, 및 Vikoflex 9080 옥틸 에폭시 린시테이트를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 에폭사이드화 지방산을 혼입한다.

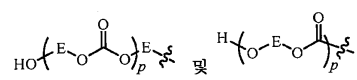
[0282] 본 발명의 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 알파 올레핀으로부터 유도된 에폭사이드를 혼입한다. 이러한 에폭사이드의 예는 C<sub>10</sub> 알파 올레핀, C<sub>12</sub> 알파 올레핀, C<sub>14</sub> 알파 올레핀, C<sub>16</sub> 알파 올레핀, C<sub>18</sub> 알파 올레핀, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> 알파 올레핀, C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> 알파 올레핀 및 C<sub>30+</sub> 알파 올레핀으로부터 유도된 것들을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 이들 물질 및 유사한 물질들이 상표명 Vikolox<sup>R</sup> 하에 아르케마 인코포레이티드로부터 시판 중이다. 시판 중인 Vikolox<sup>R</sup> 물질은 하기 표 4에 나타난 것들을 포함한다. 특정 양태에서, 알파 올레핀으로부터 유도되는 제공된 지방족 폴리카보네이트는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 헥센 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드를 포함하지만 이로써 제한되지는 않는 기타 보다 간단한 에폭사이드 단량체를 혼입시킨 헤테로중합체이다. 이들 헤테로중합체는 랜덤 공중합체, 테이퍼드 공중합체 및 블록 공중합체를 포함할 수 있다.

표 4

상표명	화학식	최소 옥시란
Vikolox 10	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	9.0%
Vikolox 12	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	7.8%
Vikolox 14	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	6.8%
Vikolox 16	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	6.0%
Vikolox 18	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	5.4%
Vikolox 20-24	C <sub>20-24</sub> H <sub>40-48</sub> O	4.4%
Vikolox 24-28	C <sub>24-28</sub> H <sub>48-56</sub> O	3.25%
Vikolox 30+	C <sub>30+</sub> H <sub>60</sub> O	2.25%

[0283]

[0284] 특정 양태에서, 본원 명세서는 다수의 중합체 쇠 형태를 포함하는 지방족 폴리카보네이트 조성물을 포함한다. 특정 양태에서, 이들 상이한 쇠 형태는 하나 이상의 형태의 개시 잔기로부터 유도된다. 이들 조성물은 이후 보다 상세하게 기술된다. 각각의 경우, 상기 폴리카보네이트 쇠는 CO<sub>2</sub>와 하나 이상의 에폭사이드의 교호 공중합으로부터 야기되는 하나 이상의 중합체성 단위를 함유한다. 본 발명의 조성물에 존재할 수 있는 몇 가지 쇠 형태에 따르는 설명에서, 이들 교호 공중합체성 단위는 -T라고 하고, 각각의 -T는 독립적으로



로 이루어진 그룹[여기서, E는 하나의 에폭사이드로부터(E가 한 가지 형태의 에폭사이드로부터 유도된 단량체 단위를 나타낼 수 있는 경우) 또는 두 가지 이상의 형태의 에폭사이드의 혼합물로부터 유도되는 임의로 치환된 C<sub>2</sub> 단위이고, p는 약 5 내지 약 10,000의 범위이다]으로부터 선택된 화학식을

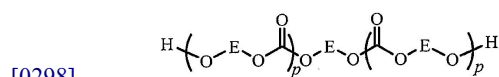


같다)을 갖는다.

[0295] 형태  $P^1$ 의 쇠는 상술한 바와 같은 다관능성 개시 리간드  $L_1$ 로부터 유도할 수 있다. 상기 개시 리간드가 화학식  $Q'-A'-(Z')_n$ 을 갖는 특정 양태에서, 이러한 쇠는 화학식  $T-Q'-A'(Z'-T)_n$ (여기서,  $Q'$ ,  $A'$ ,  $Z'$  및  $n$ 은 상기 개시 리간드의 설명에서 상기 정의한 바와 같고, 각각의  $-T$ 는  $Q'$  또는  $Z'$  그룹에 공유결합된 지방족 폴리카보네이트 쇠이고, 여기서,  $-T$ 는 상기 정의한 바와 같다)을 갖는다.

[0296] 추가로, 형태  $P^1$ 의 쇠는 공촉매 상에 존재하는 음이온으로부터 발생할 수 있다. 음이온이 상술한 바와 같이 화학식  $Q'-A'-(Z')_n$ 을 갖는 특정 양태에서, 이러한 쇠는 화학식  $T-Q'-A'(Z'-T)_n$ (여기서,  $Q'$ ,  $A'$ ,  $Z'$  및  $n$ 은 상기 공촉매 음이온의 설명에서 상기 정의한 바와 같고, 각각의  $-T$ 는  $Q'$  또는  $Z'$  그룹에 공유결합된 지방족 폴리카보네이트 쇠이고, 여기서,  $-T$ 는 상기 정의한 바와 같다)을 갖는다.

[0297]  $P^1$  쇠의 추가의 카테고리는 반응 혼합물에 존재하는 물로부터 발생할 수 있다. 일부 상황에서, 중합 조건하에, 상기 물은 에폭사이드를 개환시켜 상기 반응 혼합물에 존재하는 하나 이상의 에폭사이드에 상응하는 글리콜을 형성시킬 것이다. 특정 양태에서, 상기 글리콜(또는 하나 이상의 형태의 에폭사이드가 존재하는 경우 글리콜의 혼합물)은 하기 구조를 갖는 형태  $P^{1a}$ 의 쇠를 형성시킬 것이다.



[0299] 위의 화학식에서,

[0300]  $-E-$ 는 에폭사이드로부터 유도된 임의로 치환된  $C_2$  단위이고,  $E$ 는 단일 형태의 에폭사이드로부터 유도되거나 둘 이상의 형태의 에폭사이드의 혼합물로부터 유도된 단량체 단위를 나타낼 수 있고,

[0301]  $p$ 는 약 5 내지 약 10,000의 범위이다.

[0302] 일부 양태에서, 쇠  $P^1$ 의 이들 공급원 각각은 상이한 구조를 가질 수 있으며, 상기 조성물은 몇 가지 형태의  $P^1$  쇠(예를 들면, 쇠 전이제로부터 유도된 형태  $P^1$ , 다관능성 개시 리간드로부터 유도된 형태  $P^{1'}$ , 및 공촉매 상에 존재하는 다관능성 음이온으로부터 유도된 형태  $P^{1''}$ )를 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 상기 쇠 전이제, 개시 리간드 및 공촉매 음이온은 동일한 구조를 가질 수 있다(또는, 동일한 구조의 이온 형태일 수 있다). 이들 경우, 상기 중합체 조성물은 한 가지 형태의  $P^1$  쇠만을 포함할 수 있거나, 물이 존재하는 경우, 어느 정도 양의  $P^{1a}$ 와 함께 단일 형태의  $P^1$  쇠의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 상기 반응 혼합물에 존재하는 에폭사이드에 상응하는 글리콜은 쇠 전이제로서 사용될 수 있으며, 이 경우 쇠 전이제로부터 발생하는 중합체 쇠  $P^1$ 과 물로부터 발생하는  $P^{1a}$ 가 구분될 것이다. 특정 양태에서, 물은 상기 중합 혼합물로부터 철저히 배제될 수 있으며, 이 경우 형태  $P^{1a}$ 의 쇠는 실질적으로 부재할 것이다.

[0303] 추가로, 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 형태  $P^2$ 의 중합체 쇠를 포함한다. 이들 쇠는 단 하나의 OH 말단 그룹을 갖는다. 형태  $P^2$ 의 쇠는 금속 착체 상에 존재하는 일관능성 개시 리간드로부터 발생하거나 이온성 공촉매 상에 존재하는 일관능성 음이온으로부터 발생할 수 있다. 특정한 경우, 이러한 쇠는 또한 상기 반응 혼합물 중에 불순물로서 존재하는 알콜 또는 할라이드 이온과 같은 불요(spurious) 공급원으로부터 발생할 수도

있다. 특정 양태에서, 형태  $P^2$ 의 쇠는  $X-E-O-C(=O)-O-E-O-C(=O)-O-E-O-C(=O)-O-E-O$  및  $X-C(=O)-O-E-O-C(=O)-O-E-O-C(=O)-O-E-O$ 로 이루어진 그룹(여기서,  $X$ 는 하나의 중합체 쇠를 개시할 수 있는 음이온의 결합된 형태(bound form)이고;  $E$ 는 에폭사이드로부터 유도된 임의로 치환된  $C_2$  단위이고,  $E$ 는 한 가지 형태의 에폭사이드로부터 또는 두 가지 이상의 형태의 에폭사이드의 혼합물로부터 유도된 단량체 단위를 나타낼 수 있으며,  $p$ 는 약 5 내지 약 10,000의 범위이다)으로부터 선택된 화학식을 갖는다.

[0304] 형태  $P^2$ 의 중합체 쇠의 특정 양태에서,  $X$ 는 할로젠 원자, 아지드, 에스테르 그룹, 에테르 그룹 또는 설폰산 에

스테르 그룹을 포함한다.

[0305] 일부 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 상기 쇠 말단의 90% 이상이 -OH임을 특징으로 한다. 특정 양태에서, 중합체 조성물 중의 쇠의 90% 이상은 형태  $P^1$ 이다. 특정 양태에서, 형태  $P^1$ 의 쇠는 필수적으로 모두 동일하다. 기타 양태에서, 두가지 이상의 상이한 형태의  $P^1$  쇠가 존재한다. 특정 양태에서, 몇 가지 형태의  $P^1$  쇠가 존재하지만, 상기  $P^1$  쇠의 적어도 80%가 한 가지 구조이며, 보다 적은 양의 하나 이상의  $P^1$  쇠 형태가 나머지 20%를 구성한다.

[0306] 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 형태  $P^1$ 의 쇠를 95% 이상 포함한다. 기타 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 형태  $P^1$ 의 쇠를 97% 이상 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 형태  $P^1$ 의 쇠를 99% 이상 포함한다.

[0307] 특정 양태에서, 상기 쇠 말단의 90% 이상이 -OH 그룹임을 특징으로 하는 본 발명의 중합체 조성물은, 예를 들면, 셋 이상의 중합체 쇠를 개시할 수 있는 쇠 전이체가 사용되는 경우에서와 같이, 형태  $P^1$ 의 쇠를 90% 미만 갖는 혼합물을 포함할 수 있음을 주목해야 한다. 예를 들면, 트리올이 상기 쇠 전이체로서 사용되는 경우, 상기 쇠의 80%가 트리올(쇄당 3-OH 말단 그룹)에 의한 개시로부터 생성되고 쇠의 나머지 20%가 하나의 -OH 말단 그룹만을 갖는 경우, 전체로서의 상기 조성물은 여전히 90%를 초과하는 OH 말단 그룹(92.3%)을 함유할 것이다.

[0308] 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 디올 쇠 전이체로부터 유도된 형태  $P^1$ 의 쇠를 포함한다. 특정 양태에서, 이들 쇠는 화학식 
$$\text{H}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{H}$$
 (여기서, E 및 p는 상기 정의한 바와 같고, -A-는  $\text{C}_{2-30}$  지방족,  $\text{C}_{2-30}$  헤테로지방족, 6원 내지 12원 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다)을 갖는다.

[0309] 기타 양태에서, -A-는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리옥시메틸렌 및 이들 중의 둘 이상의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체이다.

[0310] 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 하이드록시산 쇠 전이체로부터 선택된 형태  $P^1$ 의 쇠를 포함한다. 특정 양태에서, 이들 쇠는 화학식 
$$\text{H}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{H}$$
 (여기서, E 및 p는 상기 정의한 바와 같고, -A-는  $\text{C}_{2-30}$  지방족,  $\text{C}_{2-30}$  헤테로지방족, 6원 내지 12원 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다)을 갖는다.

[0311] 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 이산 쇠 전이체로부터 선택된 형태  $P^1$ 의 쇠를 포함한다. 특정 양태에서, 이들 쇠는 화학식 
$$\text{H}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{H}$$
 (여기서, E 및 p는 상기 정의한 바와 같고, -A-는 공유결합이거나  $\text{C}_{2-30}$  지방족,  $\text{C}_{2-30}$  헤테로지방족, 6원 내지 12원 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다)을 갖는다.

[0312] 특정 양태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 삼관능성 쇠 전이체로부터 선택된 형태  $P^1$ 의 쇠를 포함한다. 특정 양태에서, 이들 쇠는 화학식 
$$\text{H}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-(\text{O})_z-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-(\text{O})_z-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}-\text{E}-\text{O})_p-\text{H}$$
 (여기서, E 및 p는 상기 정의한 바와 같고, 각각의 z는 독립적으로 0 또는 1이고, -A-는  $\text{C}_{3-30}$  지방족,  $\text{C}_{2-30}$  헤테로지방족, 6원 내지 12원 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클릭 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의로 치환된 라디칼이다)을 갖는다.

[0313] 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기 폴리카보네이트 폴리올 중합체 중의 어느 것을 가교결합시켜 제조한 물질들을 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 가교결합된 물질들은 폴리우레탄을 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 폴

리우레탄은 열가소성 물질, 발포체, 피복물 및 접착제를 포함한다.

### III. 폴리카보네이트 폴리올의 제조방법

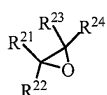
제3 양태에서, 본 발명은 폴리카보네이트 폴리올의 제조방법을 포함한다.

일부 양태에서, 상기 방법은 a) 하나 이상의 에폭사이드 및 하나 이상의 쇠 전이제(이는 CO<sub>2</sub> 에폭사이드 공중합체의 쇠 성장을 지지할 수 있는 다수의 부위를 갖는다)를 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; b) 상기 반응 혼합물과 금속 착체(이는 영구 리간드 세트를 갖는 금속 배위 화합물 및 중합 개시제인 하나 이상의 리간드를 포함한다)를 이산화탄소의 존재하에 접촉시키는 단계; c) 목적하는 분자량의 중합체가 형성될 때까지 중합 반응을 진행시키는 단계; 및 d) 상기 중합을 종결시키는 단계를 포함한다.

#### III.a. 에폭사이드

일부 양태에서, 단계(a)에서 제공된 에폭사이드 단량체는 본 중합체 조성물에 대해 위에서 기술한 에폭사이드 중의 어느 것을 포함한다.

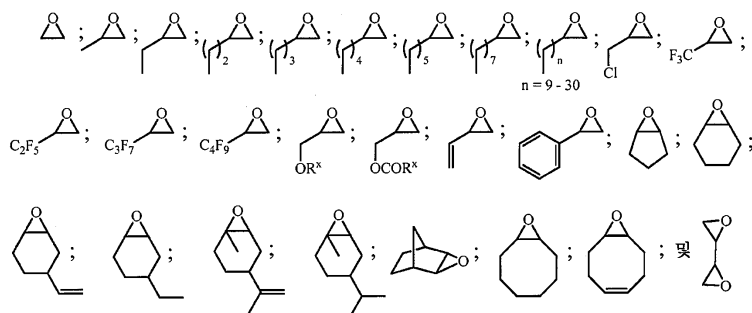
일부 양태에서, 상기한 방법의 단계(a)에서 제공된 에폭사이드 단량체는 하기 화학식의 구조를 갖는다:



위의 화학식에서,

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup>는 각각 독립적으로 -H; 및 C<sub>1-30</sub> 지방족, C<sub>6-14</sub> 아릴, 3원 내지 12원 헤테로사이클 및 5원 내지 12원 헤테로아릴로부터 선택된 임의로 치환된 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> 및 R<sup>24</sup> 중의 임의의 둘 이상은 개재되는 원자들과 함께 임의로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 하나 이상의 임의로 치환된 3원 내지 12원 환을 형성한다.

특정 양태에서, 반응 혼합물은



으로 이루어진 그룹(여기서, 각각의 R<sup>x</sup>는 독립적으로 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴 및 임의로 치환된 헤테로아릴로부터 선택된다)으로부터 선택된 하나 이상의 에폭사이드를 포함한다.

특정 양태에서, 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드를 포함한다. 기타 양태에서, 반응 혼합물은 프로필렌 옥사이드를 포함한다. 기타 양태에서, 반응 혼합물은 사이클로헥센 옥사이드를 포함한다. 기타 양태에서, 반응 혼합물은 에피클로로하이드린을 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 글리시딜 에테르 또는 글리시딜 에스테르를 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 페닐 글리시딜 에테르를 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 t-부틸 글리시딜 에테르를 포함한다.

특정 양태에서, 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드를 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 프로필렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드와 함께 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 프로필렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에테르와 함께 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 프로필렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에스테르와 함께 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에테르와 함께 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에스테르와 함께 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 글리시딜 에스테르와 함께 포함한다.



합물은 에틸렌 옥사이드를 약 0.1 내지 약 10%의 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 에폭사이드와 함께 포함한다.

[0327] 특정 양태에서, 반응 혼합물은 에폭사이드화 수지 또는 오일과 같은 천연 물질로부터 유도된 에폭사이드를 포함한다. 이러한 에폭사이드의 예는 에폭사이드화 대두유, 에폭사이드화 아마인유, 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, 에폭사이드화 PGDO, 메틸 에폭시 소이에이트, 부틸 에폭시 소이에이트, 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, 메틸 에폭시 린시데이트, 부틸 에폭시 린시데이트 및 옥틸 에폭시 린시데이트를 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 이들 물질 및 유사한 물질은 상표명 Vikoflex<sup>R</sup> 하에 아르케마 인코포레이티드로부터 시판 중이다. 이러한 시판 중인 Vikoflex<sup>R</sup> 물질의 예는 Vikoflex 7170 에폭사이드화 대두유, Vikoflex 7190 에폭사이드화 아마인유, Vikoflex 4050 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, Vikoflex 5075 에폭사이드화 PGDO, Vikoflex 7010 메틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7040 부틸 에폭시 소이에이트, Vikoflex 7080 에폭사이드화 옥틸 소이에이트, Vikoflex 9010 메틸 에폭시 린시데이트, Vikoflex 9040 부틸 에폭시 린시데이트, 및 Vikoflex 9080 옥틸 에폭시 린시데이트를 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 폴리카보네이트 폴리올은 에폭사이드화 지방산을 혼입한다.

[0328] 본 발명의 특정 양태에서, 반응 혼합물은 알파 올레핀으로부터 유도된 에폭사이드를 혼입한다. 이러한 에폭사이드의 예는 C<sub>10</sub> 알파 올레핀, C<sub>12</sub> 알파 올레핀, C<sub>14</sub> 알파 올레핀, C<sub>16</sub> 알파 올레핀, C<sub>18</sub> 알파 올레핀, C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> 알파 올레핀, C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> 알파 올레핀 및 C<sub>30+</sub> 알파 올레핀으로부터 유도된 것들을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다. 이들 물질 및 유사한 물질들이 상표명 Vikolox<sup>R</sup> 하에 아르케마 인코포레이티드로부터 시판 중이다. 시판 중인 Vikolox<sup>R</sup> 물질은 상기 표 4에 나타난 것들을 포함한다. 특정 양태에서, 알파 올레핀을 포함하는 반응 혼합물은 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 헥센 옥사이드, 사이클로헥센 옥사이드 및 사이클로헥센 옥사이드를 포함하지만 이로써 제한되지는 않는 기타 보다 간단한 에폭사이드 단량체를 또한 포함한다.

### [0329] III.b. 쇄 전이제

[0330] 특정 양태에서, 상기 방법의 단계(a)에서 제공된 쇄 전이제는 위에서 기술한 쇄 전이제 중의 어느 것 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물이다.

[0331] 일부 양태에서, 상기 방법의 단계(a)에서 제공된 쇄 전이제는 하나 이상의 다가 알콜을 포함한다. 특정 양태에서, 다가 알콜은 디올이다. 특정 양태에서, 디올은 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2,2,4,4-테트라메틸사이클로부탄-1,3-디올, 1,3-사이클로헥탄디올, 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로헥산디메탄올, 1,3-사이클로헥산디메탄올, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 1,4-사이클로헥산디에탄올을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

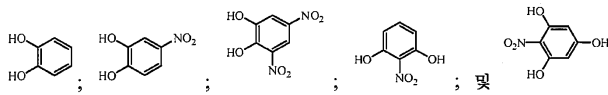
[0332] 기타 예는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 고급 폴리(에틸렌 글리콜)(예: 수 평균 분자량이 220 내지 약 2000g/mol인 것들), 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 및 고급 폴리(프로필렌 글리콜)(예: 수 평균 분자량이 234 내지 약 2000g/mol인 것)과 같은 폴리알킬렌 글리콜을 포함한다.

[0333] 특정 양태에서, 디올 쇄 전이제는 하이드록실-말단화 폴리올레핀을 포함한다. 이러한 물질은 상표명 Krasol<sup>R</sup> 하에 사르토머 인코포레이티드(Sartomer Inc.)가 판매하는 중합체들을 포함한다. 기타 양태에서, 디올 쇄 전이제는 미쓰비시 케미칼 캄파니(Mitsubishi Chemical Co.)로부터의 Polytail<sup>R</sup> H 또는 Polytail<sup>R</sup> HA와 같은 하이드록실-말단화 폴리이소부틸렌(PIB-디올 및 -트리올)을 포함할 수 있다.

[0334] 단계(a)에서 제공될 수 있는 적합한 디올의 또 다른 예는 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[사이클로헥산올], 2,2'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-메틸렌비스[페놀], 4,4'-(페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(디페닐메틸렌)비스[페놀], 4,4'-(1,2-에탄디일)비스[페놀], 4,4'-(1,2-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,3-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-(1,4-사이클로헥산디일)비스[페놀], 4,4'-에틸리덴비스[페놀], 4,4'-(1-페닐에틸리덴)비스[페놀], 4,4'-프로필리덴비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리덴비스[페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[페놀], 4,4'-(1-메틸프로필리덴)비스[페놀], 4,4'-(1-에틸프로필리덴)비스[페놀], 4,4'-사이클로헥실리덴비스[페놀], 4,4'-(2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸-3,9-디일디-2,1-에탄디일)비스[페놀], 1,2-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스[페놀], 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스[페놀]

놀], 페놀프탈레인, 4,4'-(1-메틸리덴)비스[2-메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-(1-메틸에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(1-메틸에틸)페놀]을 포함한다.

[0335] 특정 양태에서, 단계(a)에서 제공된 쇠 전이제는 다가 페놀 유도체이다. 특정 양태에서, 중합 개시제는



로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0336] 일부 양태에서, 상기 방법의 단계(a)에서 쇠 전이제로서 제공된 다가 알콜은 트리올, 테트라올 또는 고급 폴리올이다. 적합한 트리올은 트리메틸올에탄; 트리메틸올프로판; 글리세롤; 1,2,4-부탄트리올; 1,2,6-헥산트리올; 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트; 헥사하이드로-1,3,5-트리스(하이드록시에틸)-s-트리아진; 6-메틸헵탄-1,3,5-트리올; 폴리프로필렌 옥사이드 트리올; 및 폴리에스테르 트리올과 같은 분자량 500 미만의 지방족 트리올을 포함할 수 있지만, 이로써 제한되지는 않는다.

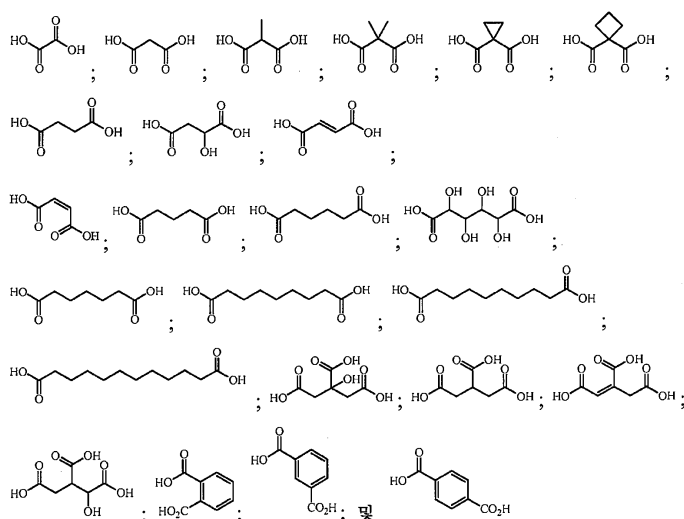
[0337] 특정 양태에서, 폴리올은 테트라올이다. 적합한 테트라올의 예는 에리트리톨, 펜타에리트리톨; 2,2'-디하이드록시메틸-1,3-프로판디올; 및 2,2'-(옥시디메틸렌) 비스-(2-에틸-1,3-프로판디올)을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

[0338] 또 다른 양태에서, 폴리올은 탄수화물이다. 적합한 탄수화물의 예는 당 알콜, 단당류, 이당류, 올리고당류 및 다당류 및 고급 올리고머(예: 전분 및 전분 유도체)를 포함한다.

[0339] 일부 양태에서, 디올 중의 한 -OH 그룹은 페놀성이고 나머지는 지방족이다. 기타 양태에서, 각각의 하이드록시 그룹은 페놀성이다. 특정 양태에서, 상기 쇠 전이제는 임의로 치환된 카테콜, 레조르시놀 또는 하이드로퀴논 유도체이다.

[0340] Y-그룹이 -OH인 일부 양태에서, 상기 -OH 그룹은 카보닐 그룹의 에놀 호변체이다. Y 그룹이 -OH인 일부 양태에서, 상기 -OH 그룹은 카보닐 수화물 또는 헤미아세탈이다.

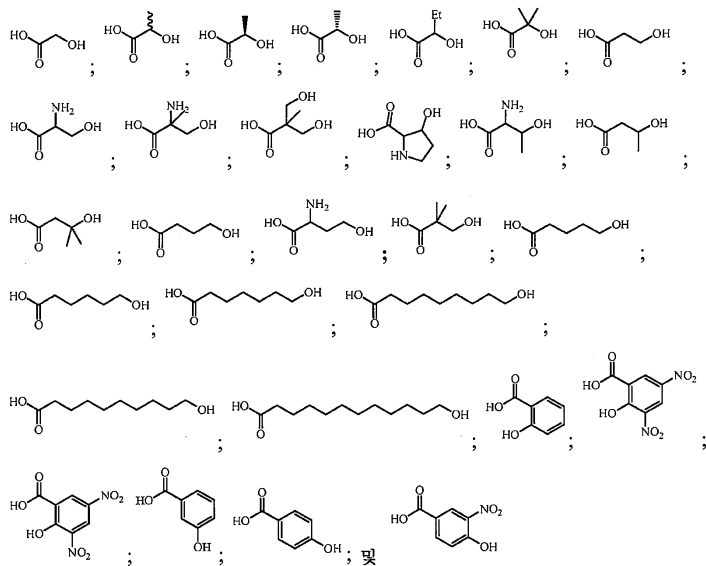
[0341] 특정 양태에서, 단계(a)에서 제공된 쇠 전이제는 하이드록시산을 포함한다. 특정 양태에서, 쇠 전이제는 이산을 포함한다. 특정 양태에서, 쇠 전이제는



[0342] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물을 포함한다.

[0343] 특정 양태에서, 이산 쇠 전이제는 카복시 말단화 폴리올레핀 중합체를 포함한다. 특정 양태에서, 카복시 말단화 폴리올레핀은 닛폰 소다 캄파니 리미티드(Nippon Soda Co. Ltd.)에 의해 제조된 NISSO-PB C-시리즈 수지와 같은 물질들을 포함한다.

[0344] 특정 양태에서, 제공된 쇠 전이제는 하이드록시산이다. 특정 양태에서, 하이드록시산은



[0345]

로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0346]

제공된 쇠 전이체가 산성 관능기를 포함하는 특정 양태에서, 상기 화합물은 염으로서 제공된다. 특정 양태에서, 카복실성 쇠 전이체는 암모늄염으로서 제공된다.

[0347]

### III.c. 중합 촉매

[0348]

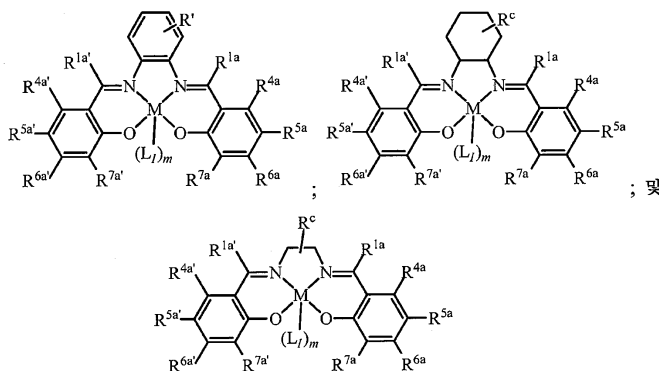
일부 양태에서, 제공된 금속 착체는 중합 촉매이다. 특정 양태에서, 반응 혼합물을 상술한 방법의 단계(b)에서 접촉시키는 중합 촉매는 본원에서 기술한 촉매 중의 임의의 하나 이상을 포함한다.

[0349]

특정 양태에서, 단계(b)의 금속 착체는 화학식  $L_p-M-(L_1)_m$  (여기서,  $L_p$ 는 영구 리간드 세트이고, M은 금속 원자이고,  $L_1$ 는 중합 개시제인 리간드이고, m은 존재하는 개시 리간드의 수를 나타내는 0 내지 2의 정수이다)을 갖는다.

[0350]

특정 양태에서, 상기 방법의 단계(b)에서 사용되는 금속 착체는 화학식



[0351]

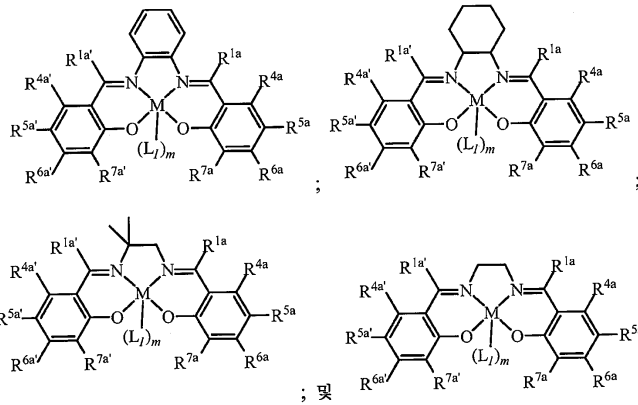
로 이루어진 그룹(여기서, M,  $R^c$ ,  $R'$ ,  $L_1$ , m,  $R^{4a}$ ,

$R^{4a'}$ ,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{6a}$ ,  $R^{6a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 는 상기 정의한 바와 같다)으로부터 선택된 구조를 갖는다.

[0352]

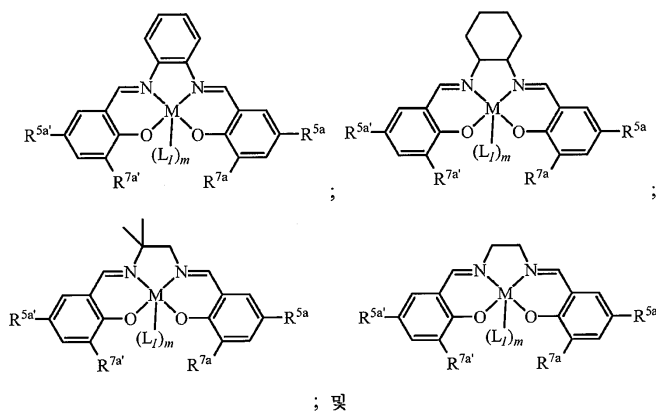
특정 양태에서, 단계(b)에서 사용된 금속 착체는





[0353] 의한 바와 같다)으로부터 선택된 구조를 갖는다. 로 이루어진 그룹(여기서,  $R^{1a}$  내지  $R^{7a'}$ 는 상기 정

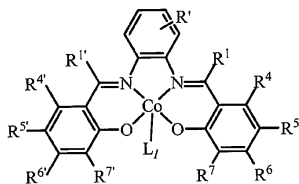
[0354] 특정 양태에서, 단계(b)에서 사용되는 금속 착체는



[0355] 으로 이루어진 그룹(여기서,  $R^{5a}$ ,  $R^{5a'}$ ,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 는 상기 정의한 바와 같다)으로부터 선택된 구조를 갖는다. 특정 양태에서, 상기 착체의 살리알데히드 부분 상의 각각의 치환기 쌍은 동일하다(즉,  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$ 는 동일하고,  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$ 는 동일하다). 기타 양태에서,  $R^{5a}$  및  $R^{5a'}$  또는  $R^{7a}$  및  $R^{7a'}$  중의 적어도 하나는 서로 상이하다.

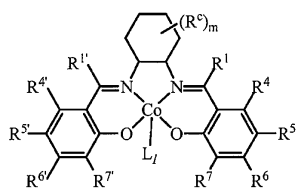
[0356] 특정 양태에서, 단계(b)에서 사용된 금속 착체는 화학식 III을 갖는다.

[0357] 화학식 III



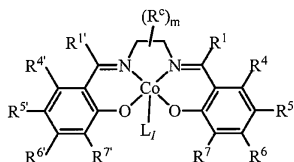
[0358] 특정 양태에서, 단계(b)에서 사용된 금속 착체는 화학식 IV를 갖는다.

[0360] 화학식 IV



[0361] 특정 양태에서, 단계(b)에서 사용된 금속 착체는 화학식 V를 갖는다.

[0363] 화학식 V



[0364]

[0365] 위의 화학식 III 내지 V에서,

[0366]  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $L_1$ ,  $m$ ,  $q$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 상술한 바와 같고,

[0367]  $[R^1$  및  $R^4]$ ,  $[R^{1'}$  및  $R^{4'}]$  및 임의의 2개의 인접한  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$  그룹은 임의로 개재되는 원자들과 함께 하나 이상의  $R^{20}$  그룹으로 임의로 치환된 하나 이상의 환을 형성할 수 있다.

[0368] 제공된 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0369] 제공된 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 방법에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(R^{13})_3$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z (R^{13})_{(3-z)}$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸,  $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_p \text{C}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z \text{H}_{(3-z)}$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서,  $p$ 는 0 내지 12의 정수이고,  $R^{22}$ 는 헥테로사이클, 아민, 구아니딘,  $-\text{N}^+(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{P}^+(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{P}(R^{11})_2 = \text{N}^+ = \text{P}(R^{11})_3 X^-$ ,  $-\text{As}^+(R^{11})_3 X^-$  및 임의로 치환된 피리디늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0370] 제공된 금속 착체가 화학식 III을 갖는 특정 방법에서,  $R^7$ 은 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^5$ 는  $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0371] 제공된 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 방법에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 상기 착체가 화학식 IV의 메탈로살레네이트인 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0372] 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 방법에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(R^{13})_3$ ;  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ ; 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실, 트리틸 및  $-(\text{CH}_2)_p \text{C}[(\text{CH}_2)_p R^{22}]_z \text{H}_{(3-z)}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0373] 금속 착체가 화학식 IV를 갖는 특정 방법에서,  $R^7$ 은 -H; 메틸; 에틸; n-프로필; i-프로필; n-부틸; 2급-부틸; t-부틸; 이소아밀; t-아밀; 텍실; 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^5$ 는  $-(\text{CH}_2)_p \text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$  및  $-\text{Si}(R^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k R^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

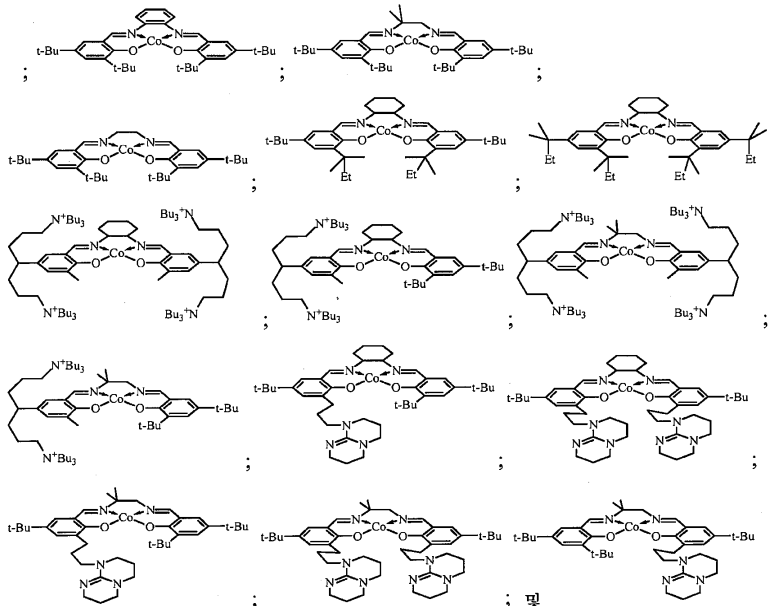
[0374] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 방법에서,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^6$  및  $R^{6'}$ 는 각각 -H이다. 금속 착체가 화학식 V의 메탈로살레네이트 착체인 특정 양태에서,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 임의로 치환된  $C_1$ - $C_{12}$  지방족이다.

[0375] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 특정 방법에서,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^5$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^7$  및  $R^{7'}$ 는 각각 독립적으로 -H,  $-\text{Si}(R^{13})_3$ ,  $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k R^{21}]_z (R^{13})_{(3-z)}$ , 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-

아밀, 텍실, 트리틸,  $-(CH_2)_pCH_{(3-z)}[(CH_2)_pR^{22}]_z$  및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0376] 금속 착체가 화학식 V를 갖는 특정 방법에서,  $R^7$ 은 -H, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, 2급-부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀, 텍실 및 트리틸로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,  $R^5$ 는  $-(CH_2)_pCH_{(3-z)}[(CH_2)_pR^{22}]_z$  및  $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{22}]_z$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0377] 일부 양태에서, 금속 착체는  $L_p-M-(L_1)_m$ 의 구조를 갖고, 여기서,  $L_p-M$ 은



[0378]

[0379] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0380] 중합시 금속 착체의 농도는 에폭사이드에 비해 낮은 수준으로 유지하는 것이 일반적으로 바람직하다. 특정 양태에서, 금속 착체 대 에폭사이드의 몰 비는 약 1:100 내지 약 1:1,000,000의 범위이다. 특정 양태에서, 상기 비는 약 1:5,000 내지 약 1:500,000의 범위이다. 일부 양태에서, 상기 비는 약 1:10,000 내지 약 1:200,000의 범위이다. 기타 양태에서, 상기 비는 약 1:20,000 내지 약 1:100,000의 범위이다.

### [0381] III.d. 공촉매

[0382] 일부 양태에서, 본 발명의 방법은 하나 이상의 공촉매의 사용을 포함한다. 일부 양태에서, 공촉매는 단계(b)에 존재한다. 특정 양태에서, 공촉매는 본 발명의 중합 시스템의 설명에서 상술한 공촉매 중 중의 임의의 하나 이상이다. 특정 양태에서, 공촉매는 아민, 구아니딘, 아미딘, 포스핀, 질소-함유 헤테로사이클, 암모늄염, 포스포늄염, 아르소늄염, 비스포스핀 암모늄염, 및 상기한 것 중의 임의의 둘 이상의 조합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 공촉매는 상기 금속 착체의 영구 리간드 세트에 공유결합된다.

[0383] '오퍼'염인 공촉매를 포함하는 방법의 양태에서, 상기 염의 전하 균형을 맞추기 위해 음이온이 필수적으로 존재한다. 특정 양태에서, 이는 임의의 음이온이다. 특정 양태에서, 음이온은 친핵체이다. 일부 양태에서, 음이온은 에폭사이드를 개환시킬 수 있는 친핵체이다. 일부 양태에서, 음이온은 아지드, 할라이드, 알킬 설포네이트, 카복실레이트, 알콕사이드 및 페놀레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 방법은 금속 착체 상의 개시 리간드 및 양이온성 공촉매의 전하 균형을 맞추기 위해 존재하는 음이온이 동일한 분자이도록 선택된 촉매 및 공촉매를 포함한다.

### [0384] III.e. 반응 조건

[0385] 특정 양태에서, 상기 방법들 중의 어느 것의 단계들은 추가로 하나 이상의 용매를 포함한다. 특정한 기타 양태에서, 상기 중합 단계는 용매의 첨가 없이 순수한 에폭사이드 중에서 수행된다.

[0386] 중합 용매가 존재하는 특정 방법에서, 상기 용매는 유기 용매이다. 특정 양태에서, 상기 용매는 탄화수소이다. 특정 양태에서, 상기 용매는 방향족 탄화수소이다. 특정 양태에서, 상기 용매는 지방족 탄화수소이다. 특정

양태에서, 상기 용매는 할로겐화 탄화수소이다.

- [0387] 특정 양태에서, 상기 용매는 에테르이다. 특정 양태에서, 상기 용매는 에스테르이다. 특정 양태에서, 상기 용매는 케톤이다.
- [0388] 특정한 양태에서, 적합한 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 프로필렌 카보네이트, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸 설펝사이드, 니트로메탄, 카프롤락톤, 1,4-디옥산 및 1,3-디옥산을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다.
- [0389] 특정한 기타 양태에서, 적합한 용매는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 프로필렌 옥사이드, 테트라하이드로푸란, 모노글라임 트리글라임, 프로피오니트릴, 1-니트로프로판, 사이클로헥사논을 포함하지만 이로써 제한되지는 않는다.
- [0390] 특정 양태에서, 상기 방법 중의 어느 것은 약 0.5M 내지 약 20M의 농도의 양으로 존재하는 지방족 옥사이드를 포함하거나 순수한(neat) 농도의 지방족 옥사이드를 포함한다. 특정 양태에서, 지방족 옥사이드는 약 0.5 내지 약 2M의 양으로 존재한다. 특정 양태에서, 지방족 옥사이드는 약 2 내지 약 5M의 양으로 존재한다. 특정 양태에서, 지방족 옥사이드는 약 5 내지 약 20M의 양으로 존재한다. 특정 양태에서, 지방족 옥사이드는 약 20M의 양으로 존재한다. 특정 양태에서, 액체 지방족 옥사이드는 반응 용매를 포함한다.
- [0391] 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 800psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 500psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 400psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 300psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 200psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 100psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi 내지 약 80psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 30psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 50psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, CO<sub>2</sub>는 약 100psi의 압력으로 존재한다. 특정 양태에서, 상기 CO<sub>2</sub>는 초임계 상태이다.
- [0392] 상기 방법의 특정 양태에서, 상기 반응은 약 0℃ 내지 약 150℃의 온도에서 수행한다. 특정 양태에서, 상기 반응은 약 23℃ 내지 약 100℃의 온도에서 수행한다. 특정 양태에서, 상기 반응은 약 23℃ 내지 약 80℃의 온도에서 수행한다. 특정 양태에서, 상기 반응은 약 23℃ 내지 약 50℃의 온도에서 수행한다.
- [0393] 특정 양태에서, 상기 방법 중의 어느 것의 중합 단계는 사이클릭 카보네이트를 부산물로서 약 20% 미만의 양으로 생성한다. 특정 양태에서, 사이클릭 카보네이트는 부산물로서 약 15% 미만의 양으로 생성된다. 특정 양태에서, 사이클릭 카보네이트는 부산물로서 약 10% 미만의 양으로 생성된다. 특정 양태에서, 사이클릭 카보네이트는 부산물로서 약 5% 미만의 양으로 생성된다. 특정 양태에서, 사이클릭 카보네이트는 부산물로서 약 1% 미만의 양으로 생성된다. 특정 양태에서, 상기 반응은 (예를 들면, <sup>1</sup>H-NMR 및/또는 액체 크로마토그래피(LC)에 의해 검출되는 바와 같이) 어떠한 검출 가능한 부산물도 생성하지 않는다.
- [0394] 특정 양태에서, 중합 시간은 약 30분 내지 약 48시간의 범위이다. 일부 양태에서, 상기 반응은 24시간 미만 동안 수행되도록 한다. 일부 양태에서, 상기 반응은 12시간 미만 동안 수행되도록 한다. 일부 양태에서, 상기 반응은 약 4시간 내지 약 12시간 동안 수행되도록 한다.
- [0395] 특정 양태에서, 중합 반응은 형성된 중합체의 수 평균 분자량이 약 500 내지 약 400,000g/mol이 될 때까지 수행되도록 한다. 특정 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 500 내지 40,000g/mol 값에 도달되도록 한다. 기타 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 500 내지 20,000g/mol 값에 도달되도록 한다. 특정 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 500 내지 10,000g/mol 값에 도달되도록 한다. 기타 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 500 내지 5,000g/mol 값에 도달되도록 한다. 기타 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 500 내지 2,500g/mol 값에 도달되도록 한다. 기타 양태에서, 상기 수 평균 분자량이 1,000 내지 5,000g/mol 값에 도달되도록 한다.
- [0396] 특정 양태에서, 제공된 방법은 상기 반응을 샘플링하고 소정의 시점에서 상기 중합체의 분자량을 측정하는 단계를 추가로 포함한다. 특정 양태에서, 상기 샘플링 및 분자량 측정은 2회 이상의 간격으로 수행된다. 특정 양태에서, 시간 경과에 따른 분자량 증가의 플롯이 작성되고, 상기 방법은 상기 플롯으로부터 목적하는 분자량의 중합체가 존재하게 되는 시간을 측정하는 단계를 추가로 포함한다. 특정 양태에서, 상기 중합이 종결되는 시점은 상기 방법에 의해 측정된다.

- [0397] 특정 양태에서, 상기 제공된 에폭사이드의 약 20 내지 약 100%가 소모될 때까지 중합 반응이 수행된다. 특정 양태에서, 상기 전환율은 약 40% 내지 약 90%이다. 특정 양태에서, 상기 전환율은 50% 이상이다. 기타 양태에서, 상기 전환율은 60% 이상, 80% 이상 또는 85% 이상이다. 특정 양태에서, 제공된 에폭사이드의 80% 이상이 중합체로 전환된다.
- [0398] 특정 양태에서, 상기 방법은 상기 촉매, 상기 쇠 전이제 및 상기 에폭사이드 기체가 제공되는 비를 선택하는 단계를 추가로 포함한다. 특정 양태에서, 이들 비는 높은 에폭사이드 전환율을 제공하면서 선택된 기간 내에 목적하는 분자량의 폴리올을 제공하도록 선택된다. 일부 양태에서, 이러한 비의 선택은 다음과 같은 하위 단계들을 포함한다: i) 반응이 수행될 시간의 바람직한 기간을 선택한다; ii) 상기 중합 반응이 수행될 것으로 선택된 시간의 기간을 상기 반응 조건하의 상기 촉매의 전환 빈도와 곱한다; iii) 상기 곱셈 결과를 에폭사이드의 목적하는 몰% 전환율과 곱한다; iv) 상기 곱셈 결과의 역수(inverse)를 상기 반응에 사용된 촉매 대 에폭사이드의 비로서 사용한다. 일부 양태에서, 쇠 전이제 대 촉매의 비는 추가의 하기 단계들에 의해 측정한다: v) 상기 단계(iii)로부터의 값을 수집하여 상기 결과를 폴리카보네이트의 반복 단위의 분자량과 곱한다; vi) 폴리올에 대한 목적하는 분자량을 선택하고 단계(v)로부터의 결과를 상기 수로 나눈다; 및 vii) 촉매 분자당 생성된 쇠의 수를 단계(vi)의 결과로부터 빼고 상기 결과를 단계(1)에서 사용된 쇠 전이제 대 촉매의 비로서 취한다.
- [0399] 상술한 방법의 단계들을 분명하게 하기 위해, 하기 예가 제공된다: TOF가  $1000\text{h}^{-1}$ 이고 촉매 분자당 2개의 중합체 쇠를 생성시키는 촉매를 사용하는 프로필렌 옥사이드와  $\text{CO}_2$ 의 공중합에서,  $M_n$ 이  $2,000\text{g/mol}$ 인 중합체가 생성될 것이며, 상기 제공된 에폭사이드의 80%가 10시간의 반응 시간 동안 전환되는 것이 바람직하며, 요구되는 비들을 수득하기 위해 하기 단계들을 수행할 수 있다:
- [0400] 첫째, 상기 선택된 시간 간격으로서 10시간을 취하는 단계와 상기 선택된 10시간의 간격을  $1000\text{h}^{-1}$ 의 TOF와 곱하는 단계(ii)를 수행하여 촉매 분자당 10,000회 전환하고, 이어서 상기 수를 목적하는 80% 전환율과 곱한(단계(iii)) 다음, 역수를 구해(단계(vi)), 1:8,000의 촉매 대 에폭사이드 비에 상응하는  $1.25 \times 10^{-4}$ 의 값을 제공한다.
- [0401] 단계(iv)에서 쇠 전이제 하중의 측정과는 별도로, 단계(iii)의 결과를 상기 폴리카보네이트의 반복 단위의 분자량(이 경우,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = 102\text{g/mol}$ )과 곱하고 이를 상기 목적하는  $M_n$  2,000으로 나누어 408의 값을 구한다. 촉매당 2개의 쇠를 이로부터 빼면 쇠 전이제 대 촉매 비는 406:1이 된다. 그러므로, 이러한 예의 경우, 촉매 대 에폭사이드 대 쇠 전이제의 몰 비는 약 1:8,000:406이어야 한다.
- [0402] 상술한 방법은 특정 측면에서 간략화됨을 이해할 것이다. 예를 들면, 기술된 계산은, 상기 반응 속도가 중합 기간 전반에 걸쳐서 선형인 것으로 추정한다. 기술된 계산은 또한, 상기 쇠 개시제의 질량이 상기 중합체 쇠의 분자량에 추가된다는 기여를 무시한다. 특정 양태에서, 특히 폴리에테르와 같은 중합체성 쇠 전이제가 사용되거나 매우 저분자량 올리고머가 생성되는 양태에서, 상기 중합체의  $M_n$ 에 대한 상기 개시제 질량의 기여는 유의적일 수 있다. 당분야의 숙련가라면, 추가의 쇠 전이제가 이러한 효과를 고려하여 첨가될 수 있다는 점과 보다 특정하게는 상술한 계산이 이러한 효과를 고려하여 변형될 수 있다는 점을 이해할 것이다. 유사하게는, 보다 상세한 동역학적 데이터를 사용하여, 반응이 진행됨에 따른 시간 경과에 대한 반응 속도의 변화를 고려할 수 있다. 에폭사이드의 혼합물이 존재하는 경우, 상기 반복단위의 분자량은 상기 혼합물에 존재하는 에폭사이드의 분자량의 계량된 평균을 사용함으로써 근사화될 수 있다. 이는, (예를 들면, NMR 분광계를 사용함으로써) 상이한 단량체의 혼입 몰%를 측정하기 위해 유사한 조건하에 제조된 공중합체를 분석함으로써 추가로 정련될 수 있는데, 그 이유는 모든 에폭사이드가 동일한 효율을 갖는 중합체 내로 혼입되지 않을 수 있기 때문이다. 이들 및 기타 변형은 당분야의 숙련가에 의해 용이하게 이해될 것이며, 특정하게는 본원에 제공된 방법에 의해 포함된다.
- [0403] 특정 양태에서, 쇠 전이제 대 촉매의 비가 증가함에 따라 일부 촉매의 교체(turnover) 빈도가 감소되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과는 약 100:1보다 더 높은 비에서 특히 두드러질 수 있다. 이러한 경우, 상술한 방법은 소정의 시간 간격에서 예측되는  $M_n$  및 단량체 전환율을 제공하지 않을 수 있다. 이러한 경우, 상술한 계산을 수행하기 전 다양한 쇠 전이제 비에서 촉매의 TOF를 측정하는 것이 필요할 수 있다. 일반적으로, 이러한 경우는 사용된 촉매 대 쇠 전이제 비에서 촉매 활성의 저하에 비례하는 양에 의해 길어지는 반응 간격을 필요로 하거나, 일부 양태에서, 상기 촉매 하중은 보충량에 의해 증가된다.
- [0404] 상기 언급한 바와 같이, 상술한 방법의 반응 혼합물에 존재하는 물은 쇠 전이제로도 작용할 수 있다. 특정 양



태에서, 상술한 계산은 상기 반응의 물 함량을 측정하는 방법(바람직하게는, 반응 용기에 에폭사이드, 쇠 전이제 및 사용될 임의의 용매를 충전한 후이지만 촉매는 첨가되기 전에 측정)을 추가로 포함한다. 이어서, 촉매에 대한 물의 물 당량을 계산하고, 이에 따라 쇠 전이제 대 촉매의 비가 감소될 수 있다. 이러한 방법이 수행되지 않고 상당량의 물이 존재하는 경우,  $M_n$ 은 소정의 전환율%에서 예상되는 것보다 더 낮을 것이다.

#### [0405] IV. 고급 중합체

[0406] 본 발명은 상기 기술된 폴리카보네이트 폴리올로부터 유도된 고급 중합체를 포함한다. 특정 양태에서, 이러한 고급 중합체는 상기 폴리올을 적합한 가교결합제와 반응시켜 형성한다. 특정 양태에서, 하이드록실 그룹에 대해 반응성인 관능기를 포함하는 가교결합제는, 예를 들면, 에폭시 및 이소시아네이트 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 이러한 가교결합제는 폴리이소시아네이트이다.

[0407] 일부 양태에서, 이관능성 또는 다관능성 이소시아네이트는 디이소시아네이트, 디이소시아네이트의 비우레트 및 시아누레이드, 및 폴리올에 대한 디이소시아네이트의 부가물로부터 선택된다. 적합한 디이소시아네이트는 일반적으로 4개 내지 22개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 디이소시아네이트는 전형적으로 지방족, 지환족 및 방향족 디이소시아네이트, 예를 들면 1,4-디이소시아네이토부탄, 1,6-디이소시아네이토헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,2,4-트리메틸헥산, 1,6-디이소시아네이토-2,4,4-트리메틸헥산, 1,2-, 1,3- 및 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 2,4- 및 2,6-디이소시아네이토-1-메틸사이클로헥산, 4,4'-비스(이소시아네이토사이클로헥실)메탄, 이소포론 디이소시아네이트(=1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸사이클로헥산), 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌-p-크실릴렌 디이소시아네이트(=1,4-비스(2-이소시아네이토프로프-2-일)벤젠), 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 바람직하게는 1,6-디이소시아네이토헥산 디이소시아네이토헥산 및 이소포론 디이소시아네이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0408] 특정 양태에서, 가교결합 화합물은 지방족 디이소시아네이트의 시아누레이드 및 비우레트를 포함한다. 특정 양태에서, 가교결합 화합물은 이소포론 디이소시아네이트의 디이소시아네이트 및 비우레트, 및 1,6-디이소시아네이토헥산의 이소시아네이트 및 비우레트이다. 폴리올에 대한 디이소시아네이트의 부가물의 예는 글리세롤, 트리메틸올에탄 및 트리메틸올프로판에 대한 상술한 디이소시아네이트의 부가물, 예를 들면, 트리메틸올프로판에 대한 톨릴렌 디이소시아네이트의 부가물, 또는 트리메틸프로판 및/또는 글리세롤에 대한 1,6-디이소시아네이토헥산 또는 이소포론 디이소시아네이트의 부가물이다.

[0409] 일부 양태에서, 사용된 폴리이소시아네이트는, 예를 들면, 방향족 폴리이소시아네이트(예: 톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 또는 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트), 지방족 폴리이소시아네이트(예: 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트 또는 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트), 지환족 폴리이소시아네이트(예: 이소포론 디이소시아네이트) 또는 이들의 개질된 생성물일 수 있다.

[0410] 일부 양태에서, 폴리이소시아네이트의 개질된 생성물은 저분자량 디올과 저분자량 트리올의 반응 생성물인 예비중합체 개질된 생성물, 물과의 반응 생성물인 비우레트 생성물, 또는 이소시아네이트 골격을 갖는 삼량체이다.

[0411] 이소시아네이트 그룹 말단화 예비중합체는 폴리올 조성물에 화학양론적 과량의 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 생성될 수 있다. 이는 60 내지 100℃의 온도에서 1 내지 30시간 동안 용매의 존재 또는 부재하에 무수 질소 스트림 중에서 임의로 우레탄 형성 촉매의 존재하에 상기 폴리올 조성물을 폴리이소시아네이트와 열적으로 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 일부 양태에서, 우레탄-형성 촉매는 주석, 납 또는 티탄의 유기 금속 화합물이다. 일부 양태에서, 우레탄 형성 촉매는 디부틸틴 디라우레이드, 디부틸틴 디옥토에이트 또는 제1 주석 옥토에이트와 같은 유기 주석 화합물이다.

[0412] 본 발명의 이소시아네이트 그룹 말단화 예비중합체는 당분야에 공지된 용도로 사용될 수 있으며 당분야의 숙련자들에게 익숙하다. 일부 양태에서, 공기 중의 수분과의 반응에 의해 경화되는 습기 경화성 조성물, 폴리아민, 폴리올 또는 저분자량 폴리올과 같은 경화제와 반응하는 투-파트 경화성 조성물, 캐스팅 폴리우레탄 탄성중합체, 또는 기타 용도에 사용될 수 있다.

[0413] 본 발명은 또한 상기 폴리올 조성물을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 수득한 폴리우레탄 수지를 제공한다. 이러한 폴리우레탄 수지는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있고, 폴리아민 또는 저분자량 폴리올과 같은 경

화제, 또는 상술한 우레탄 형성 촉매가 임의로 사용될 수 있다.

- [0414] 폴리우레탄의 제조시, 본 발명의 폴리올은 선행 기술에서 완전히 기술된 통상적인 기술을 사용하여 폴리이소시아네이트와 반응할 수 있다. 상기 생성물이 균질 또는 마이크로셀룰라(microcellular) 탄성중합체, 가요성 또는 경질 발포체, 접착제, 피복물 또는 기타 형태인지에 따라, 상기 반응 혼합물은 쇠 연장제(예: 1,4-부탄디올 또는 하이드라진), 촉매(예: 3급 아민 또는 주석 화합물), 계면활성제(예: 실록산-옥시알킬렌 공중합체), 발포제(예: 물 및 트리클로로플루오로메탄), 가교결합제(예: 트리에탄올아민), 충전제, 안료, 난연제 등과 같은 기타 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0415] 상기 폴리올 수지의 이소시아네이트 반응성 그룹과 상기 가교결합제의 이소시아네이트 그룹과의 반응을 촉진시키기 위해, 예를 들면, 디부틸틴 디라우레이트, 주석(II) 옥토에이트, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]-옥탄, 또는 아민(예: 트리에틸아민)과 같은 공지된 촉매를 사용할 수 있다. 이들은 전형적으로, 상기 가교결합제의 중량을 기준으로 하여  $10^{-5}$  내지  $10^{-2}$  g의 양으로 사용된다.
- [0416] 가교결합 밀도는 폴리이소시아네이트의 관능성과 폴리이소시아네이트 대 폴리올 수지의 몰 비를 변경시키거나 이소시아네이트 그룹에 대해 반응성인 일관능성 화합물(예: 1가 알콜, 예를 들면, 에틸헥산을 또는 프로필헥산을)을 추가로 사용함으로써 조절될 수 있다.
- [0417] 가교결합체는 일반적으로 NCO:OH 당량 비 0.5 대 2, 바람직하게는 0.75 대 1.5, 가장 바람직하게는 0.8 대 1.2에 상응하는 양으로 사용된다.
- [0418] 적합한 가교결합체는 분자내에 둘 이상의 에폭사이드 그룹을 갖는 에폭시 화합물, 및 예비 연장에 의해 형성된 이들의 연장 생성물[예를 들면, 문헌(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000, Electronic Release, in the chapter "Epoxy Resins")에 기술된 바와 같은 에폭시 수지용 예비중합체]이다. 분자내에 둘 이상의 에폭사이드 그룹을 갖는 에폭시 화합물은 특히 하기 예들을 포함한다:
- [0419] (i) 둘 이상의 카복실 그룹을 갖는 화합물(예: 지방족 또는 방향족 폴리카복실산)을 에피클로로하이드린 또는 베타-메틸에피클로로하이드린과 반응시켜 수득할 수 있는 폴리글리시딜 및 폴리( $\beta$ -메틸글리시딜)에스테르. 상기 반응은 염기의 존재하에 바람직하게 수행된다. 적합한 지방족 폴리카복실산은 옥살산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 이량체화 또는 삼량체화 리놀렌산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산 또는 4-메틸헥사하이드로프탈산이다. 적합한 방향족 폴리카복실산은, 예를 들면, 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산이다.
- [0420] (ii) 예를 들면, 비환식(acyclic) 알콜[예: 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리(옥시에틸렌) 글리콜, 프로판-1,2-디올, 폴리(옥시프로필렌) 글리콜, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 펜탄-1,5-디올, 헥산-1,6-디올, 헥산-2,4,6-트리올, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨]; 또는 사이클릭 알콜[예: 1,4-사이클로헥산디메탄올, 비스(4-하이드록시사이클로헥실)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판]로부터 유도되거나 N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린 또는 p,p-비스(2-하이드록시에틸아미노)디페닐메탄과 같은 방향족 환을 포함하는 폴리글리시딜 또는 폴리( $\beta$ -메틸글리시딜)에테르. 상기 글리시딜 에테르는 또한 모노사이클릭 페놀[예: 레조르시놀 또는 하이드로퀴논] 또는 폴리사이클릭 페놀[예: 비스(4-하이드록시페닐)메탄, 4,4'-디하이드록시비페닐, 비스(4-하이드록시페닐)설펜, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-하이드록시페닐)프로판]로부터 유도되거나 알데히드(예: 포름알데히드, 아세트알데히드, 클로랄 또는 푸르푸랄)를 페놀(예: 페놀, 4-클로로페놀, 2-메틸페놀, 4-3급-부틸페놀 또는 비스페놀)과 축합시켜 수득할 수 있는 노볼락으로부터 유도될 수 있다.
- [0421] (iii) 에피클로로하이드린과 둘 이상의 아민 수소 원자를 갖는 아민(예: 아닐린, n-부틸아민, 비스(4-아미노페닐)메탄, m-크실릴렌디아민 또는 비스(4-메틸아미노페닐)메탄)과의 반응 생성물을 탈염화수소반응시켜 수득할 수 있는 폴리(N-글리시딜) 화합물. 상기 폴리(N-글리시딜) 화합물은 또한 트리글리시딜 이소시아누레이트; 알킬렌우레아(예: 에틸렌우레아 또는 1,3-프로필렌우레아)의 N,N'-디글리시딜 유도체; 및 상기 디글리시딜 유도체, 또는 하이드란토인(예: 5,5-디메틸하이드란토인)을 포함한다.
- [0422] (iv) 디티올(예: 에탄-1,2-디티올) 또는 비스(4-머캅토메틸페닐)에테르로부터 유도된 디-S-글리시딜 유도체와 같은 폴리(S-글리시딜) 화합물.
- [0423] (v) 비스(2,3-에폭시사이클로펜틸) 에테르, 2,3-에폭시사이클로펜틸 글리시딜 에테르, 1,2-비스(2,3-에폭시사이

클로펜틸옥시)에탄 또는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3',4'-에폭시사이클로헥산카복실레이트와 같은 지환족 에폭시 화합물; 또는 리모넨 디에폭사이드와 같은 혼합된 지환족-지방족 에폭시 화합물.

[0424] 일부 양태에서, 본원 명세서는 (메트)아크릴로일 및/또는 비닐 방향족 단위를 포함하는 경화(stiffening) 중합체를 추가로 포함하는 본 발명의 폴리올 수지로 형성된 고급 중합체를 포함한다. 상기 경화 중합체는 (메트)아크릴성 단량체 또는 비닐방향족 단량체를 자유 라디칼 중합시킴으로써 수득할 수 있다. 적합한 단량체의 예는 스티렌, 바람직하게는  $C_{1-4}$  알킬 라디칼로 환-알킬화된 스티렌, 예를 들면,  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 알킬 라디칼의 탄소수가 1 내지 4인 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 특히 메틸 메타크릴레이트이다. 유리 전이 온도가  $+20^{\circ}\text{C}$  이상, 바람직하게는  $+50^{\circ}\text{C}$  이상인 중합체 또는 공중합체를 생성시키는 단량체 및 단량체 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0425] 상기 경화 중합체는, (메트)아크릴성 단량체 또는 비닐방향족 단량체와는 별도로, 다양한 단량체를 포함할 수 있다. 상기 (메트)아크릴성 단량체 또는 비닐방향족 단량체는 일반적으로 구성 단량체의 20중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상, 특히 70중량% 이상을 구성한다.

[0426] 상기 포함되는 고급 중합체 조성물은 충전제, 희석제 또는 안정화제와 같은 통상적인 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

[0427] 적합한 충전제는, 예를 들면, 실리카, 콜로이드성 실리카, 탄산칼슘, 카본 블랙, 이산화티탄, 운모 등이다.

[0428] 적합한 희석제는, 예를 들면, 폴리부텐, 액체 폴리부타디엔, 수소화 폴리부타디엔, 파라핀유, 나프테네이트, 에택틱 폴리프로필렌, 디알킬 프탈레이트, 반응성 희석제, 예를 들면, 알콜 및 올리고이소부텐이다.

[0429] 적합한 안정화제는, 예를 들면, 2-벤조티아졸릴 설파이드, 벤조티아졸, 티아졸, 디메틸 아세틸렌디카복실레이트, 디에틸 아세틸렌디카복실레이트, BHT, 부틸하이드록시아니솔 또는 비타민 E이다.

[0430] 본 발명의 폴리올로부터 수득할 수 있는 추가의 고급 중합체성 물질은 상기 폴리올의 에틸렌성 불포화 유도체를 중합시켜 제조한 비닐형 중합체를 포함한다. 이러한 유도체는, 예를 들면, 상기 폴리올을 에틸렌성 불포화 카복실산(예: 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산) 또는 이의 에스테르 형성 유도체와 반응시켜 수득할 수 있다.

[0431] 상기 폴리올의 에틸렌성 불포화 유도체를 형성하는 또 다른 유용한 방법은 상기 폴리올을 유기 폴리이소시아네이트, 예를 들면 상기 언급된 것들과 반응시킨 다음, 수득된 이소시아네이트 그룹 말단화 생성물을 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트(예: 2-하이드록시에틸 또는 2-하이드록시프로필 화합물)와 반응시키는 것이다. 대안으로, 상기 폴리올은 디이소시아네이트를 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 반응시켜 수득한 이소시아네이트-아크릴레이트와 반응시킬 수 있다.

[0432] 상기 불포화 폴리올의 에틸렌성 불포화 유도체는 바람직하게는 아크릴로니트릴, 스티렌, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트와 같은 공단량체의 존재하에 비닐중합용으로 선행 기술에서 충분히 기술된 바 있는 조건을 사용하여 중합될 수 있다. 유용한 성형된 플라스틱 제품이 이러한 방식으로 제조될 수 있다.

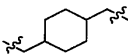
[0433] 본 발명의 폴리올로부터 수득할 수 있는 추가의 고급 중합체성 물질은, 상기 폴리올의 에폭시 유도체로부터 통상적인 방식으로 제조된 에폭시 수지를 포함한다. 이러한 유도체는, 예를 들면, 상기 폴리올을 염기의 존재하에 에피클로로하이드린과 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[0434] 제공된 폴리카보네이트 폴리올 및/또는 폴리우레탄 조성물을 포함하여 제조된 제품은 당분야에 기술된 공지된 방법 및 절차를 사용하여 제조할 수 있다. 당분야의 숙련가라면 본원 명세서를 숙지한 후 익히 공지된 프로토크 및 기술을 사용하여 상기 제품을 제조할 수 있을 것이다.

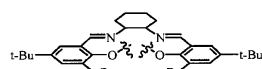
## [0435] 실시예

### [0436] 실시예 1

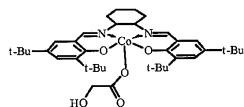
[0437] 본 실시예는, 공촉매  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $\text{Y-A-(Y)}_n$  및 촉매  $\text{L}_p\text{-M-(L)}_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템을

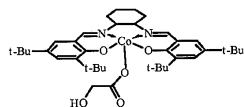
[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의  $-\text{Y}$ 는  $-\text{OH}$ 이고,  $-\text{A}-$ 는  이고,  $-\text{L}_p$ 는 살시(salicy) 리간드



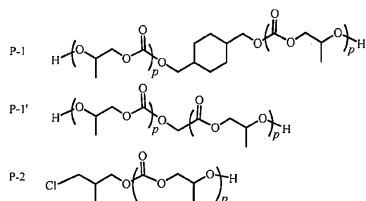


이고, -M-은 Co(III)이고, -L<sub>1</sub>는 쉘 전이제 -Q'-A'(Z')<sub>n</sub>(여기서, Q'는 COO<sup>-</sup>이고, -A-는 -CH<sub>2</sub>-이고, Z'는 -OH이고, n은 1이다]의 사용을 예시한다.



[0438] 24mg의 화학식  의 촉매 E1(0.04mmol), 0.45g(3.1mmol)의 1,4-사이클로헥산디메탄올, 및 20mg(0.04mmol)의 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>를 피셔-포터(Fisher-Potter) 병 속에 진공하에 둔다. 상기 병을 질소로 충전하고, 20ml의 프로필렌 옥사이드를 첨가하였다. 상기 병을 100psi CO<sub>2</sub>로 가압하였다. 30℃에서 41시간 후, 상기 병을 개방하고, 상기 중합체를 메탄올에 부어 분리시켰다. GPC 분석 결과, M<sub>n</sub> = 4460이고 M<sub>w</sub> = 4610이며 PDI = 1.035인 중합체가 형성되었다. 상기 중합체는 카보네이트 함량이 > 97%이다.

[0439] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쉘, 즉 사이클로헥산디메탄올에 의한 개시로부터 발생하는 쉘 P<sup>1</sup>, 글리콜산(L<sub>1</sub>)에 의한 개시로부터 발생하는 쉘 P<sup>1'</sup> 및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쉘 P<sup>2</sup>로 이루어진다:



[0440]

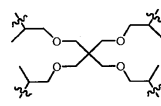
[0441] 위의 화학식들에서,

[0442] 각각의 p는 평균 약 20 내지 21이다.

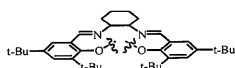
[0443] 이러한 특정한 조성물에서, P<sup>1</sup> 대 P<sup>1'</sup> 대 P<sup>2</sup>의 비는 약 89:1:1이다. 상기 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 약 99%의 OH 말단 그룹을 함유한다.

[0444] 실시예 2

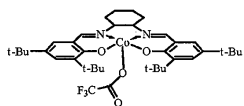
[0445] 본 실시예는, 공촉매 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>를 사용하여 쉘 전이제 Y-A-(Y)<sub>n</sub> 및 촉매 L<sub>p</sub>-M-(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>을 갖는 본 발명의 중합 시스템

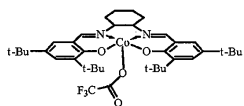


[여기서, n은 3이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는  이고, -L<sub>p</sub>는 살시 리간드



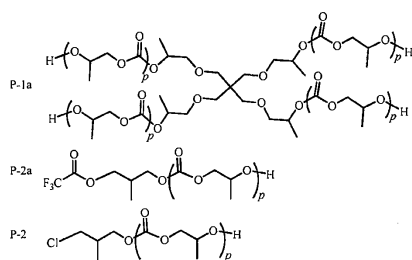
이고, -M-은 Co(III)이고, -L<sub>1</sub>는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.



[0446] 51mg의 화학식  의 촉매 E2(0.07mmol), 0.5g(1.4mmol)의 프로폭실화 펜타에리트리톨, 및 41mg(0.08mmol)의 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>를 피셔-포터 병 속에 진공하에 둔다. 상기 병을 질소로 충전하고, 20ml의 프로필렌 옥사이드를 첨가하였다. 상기 병을 100psi CO<sub>2</sub>로 가압하였다. 30℃에서 22시간 후, 상기 병을 개방하고, 상기 중합체를 메탄올에 부어 분리시켰다. GPC 분석 결과, M<sub>n</sub> = 13660이고 M<sub>w</sub> = 15420이며 PDI = 1.129인 중합체가 형성되었다. 상기 중합체는 카보네이트 함량이 > 97%이다.

[0447] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쉘, 즉 프로폭실화 펜타에리트리톨에 의한 개시로부터 발생하는 쉘 P<sup>1a</sup>, 트리플루오로아세테이트(L<sub>1</sub>)에 의한 개시로부터 발생하는 쉘 P<sup>2a</sup> 및

PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:



[0448]

위의 화학식들에서,

[0449]

각각의 p는 평균 약 30 내지 32이다.

[0450]

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 20:1:1이다. 상기 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 약 97%의 OH 말단 그룹을 함유한다.

[0451]

실시예 3

[0452]

실시예 3은  $M_n$ 이 530g/mol인 폴리(카프롤락톤) 디올이 쇠 전이제로서 사용된다는 점을 제외하고는 실시예 2와 유사한 조건하에 수행하였다.

[0453]

실시예 4

[0454]

실시예 4는  $M_n$ 이 400g/mol인 폴리(에틸렌 글리콜)이 쇠 전이제로서 사용된다는 점을 제외하고는 실시예 3과 유사한 조건하에 수행하였다.

[0455]

실시예 5

[0456]

실시예 5는  $M_n$ 이 760g/mol인 폴리(프로필렌 글리콜)이 쇠 전이제로서 사용된다는 점을 제외하고는 실시예 3과 유사한 조건하에 수행하였다.

[0457]

실시예 6

[0458]

실시예 6은 1,2-사이클로헥산 디올이 쇠 전이제로서 사용된다는 점을 제외하고는 실시예 3과 유사한 조건하에 수행하였다.

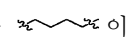
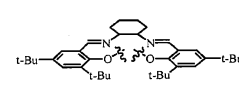
[0459]

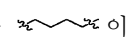
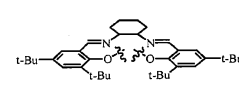
실시예 7

[0460]

본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템을

[0461]

[여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는  이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드  이고, -M-은 Co(III)이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

[여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는  이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드  이고,

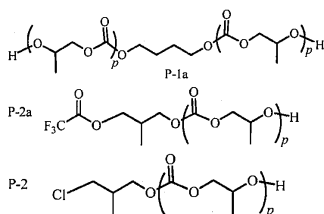
-M-은 Co(III)이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

[0462]

오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol) 및 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol)을 충전하였다. 상기 용기를 질소로 퍼징하고, 1,4-부탄디올(0.073g, 0.8mmol)을 무수 THF(0.5mL) 중의 용액으로서 첨가하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 2.6g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 4072g/mol이고 PDI가 1.04이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는 -OH 말단 그룹을 갖는다.

[0463]

이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇠, 즉 1,4-부탄디올에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:



[0464]

[0465]

[0466]

[0467]

[0468]


[0469]

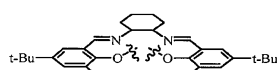
위의 화학식들에서,

각각의 p는 평균 약 20이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

#### 실시예 8

본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템 [여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는 이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드



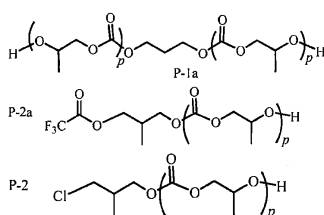
이고, -M-은 Co(III)이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

[0470]

오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol) 및 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol)을 충전하였다. 상기 용기를 질소로 퍼징하고, 1,3-프로판디올(0.061g, 0.8mmol)을 무수 THF(0.5mL) 중의 용액으로서 첨가하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 2.7g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 4336g/mol이고 PDI가 1.04이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는 -OH 말단 그룹을 갖는다.

[0471]

이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇠, 즉 1,3-프로판디올에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:



[0472]

[0473]

[0474]

[0475]

[0476]

[0477]


위의 화학식들에서,

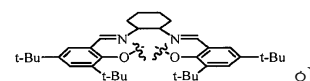
각각의 p는 평균 약 21이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

#### 실시예 9

본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템

[여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는 이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드 이고, -M-은 Co(III)이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

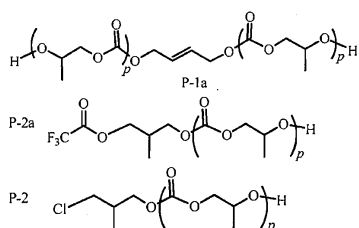


[0478]

오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol) 및 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol)을 충전하였다. 상기 용

기를 질소로 퍼징하고, 1,4-부텐 디올(0.079g, 0.8mmol)을 무수 THF(0.5mL) 중의 용액으로서 첨가하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 1.5g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 2431g/mol이고 PDI가 1.06이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는 -OH 말단 그룹을 갖는다.

[0479] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇄, 즉 1,4-부텐디올에 의한 개시로부터 발생하는 쇄  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇄  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇄  $P^2$ 로 이루어진다:



[0480]


[0481] 위의 화학식들에서,

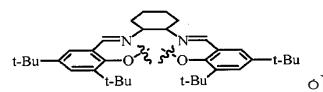
[0482] 각각의  $p$ 는 평균 약 12이다.

[0483] 이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

[0484] 실시예 10

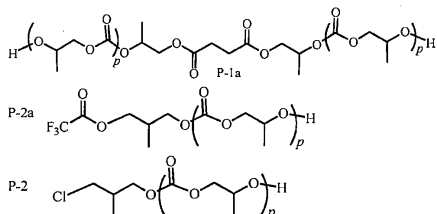
[0485] 본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇄 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템을

[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의  $-Y$ 는  $-CO_2H$ 이고,  $-A-$ 는  이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드이고,  $-M-$ 은  $Co(III)$ 이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.



[0486] 오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol), 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol), 석신산(0.095g, 0.8mmol) 및 0.5mL의 THF를 충전하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 3.0g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 13,933g/mol이고 PDI가 1.04이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는 -OH 말단 그룹을 갖는다.

[0487] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇄, 즉 석신산에 의한 개시로부터 발생하는 쇄  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇄  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇄  $P^2$ 로 이루어진다:



[0488]


[0489] 위의 화학식들에서,

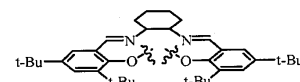
[0490] 각각의  $p$ 는 평균 약 68이다.

[0491] 이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

[0492] 실시예 11

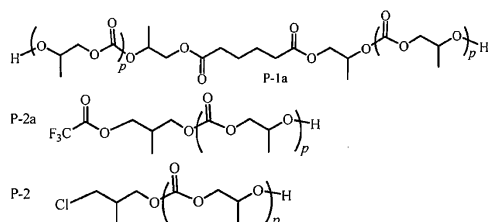
[0493] 본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_I)_n$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템

[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의  $-Y$ 는  $-CO_2H$ 이고,  $-A-$ 는  이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드 이고,  $-M-$ 은  $Co(III)$ 이고,  $-L_I$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.



[0494] 오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol), 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol), 아디프산(0.12g, 0.8mmol) 및 0.5mL의 THF를 충전하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 퀀칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 3.0g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 13,933g/mol이고 PDI가 1.04이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는  $-OH$  말단 그룹을 갖는다.

[0495] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇠, 즉 아디프산에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_I$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{2a}$  및  $PPN$  공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:



[0496]


[0497] 위의 화학식들에서,

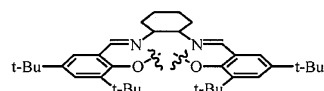
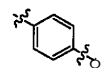
[0498] 각각의  $p$ 는 평균 약 68이다.

[0499] 이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

[0500] 실시예 12

[0501] 본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_I)_n$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템

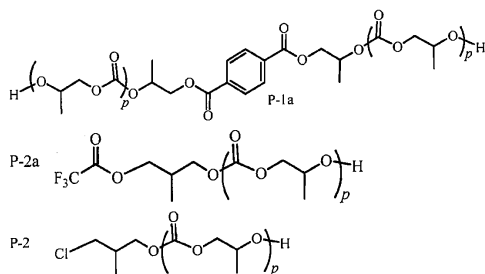
[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의  $-Y$ 는  $-CO_2H$ 이고,  $-A-$ 는  이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드 이고,  $-M-$ 은  $Co(III)$ 이고,  $-L_I$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.



[0502] 오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol), 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol), 테레프탈산(0.13g, 0.8mmol) 및 0.5mL의 THF를 충전하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 퀀칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 1.52g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 13,621g/mol이고 PDI가 1.35이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는  $-OH$  말단 그룹을 갖는다.

[0503] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇠, 즉 테레프탈산에 의한 개시

로부터 발생하는 쇠  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:



위의 화학식들에서,

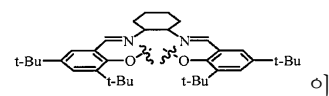
각각의  $p$ 는 평균 약 68이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

### 실시예 13

본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템

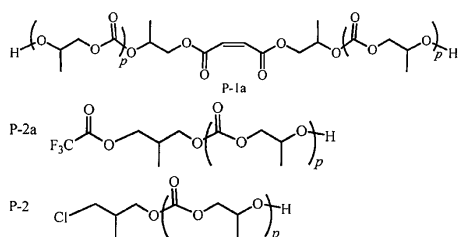
[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의  $-Y$ 는  $-CO_2H$ 이고,  $-A-$ 는  $-C(=O)-$ 이고,  $-L_p$ 는 살시 리간드



고,  $-M-$ 은  $Co(III)$ 이고,  $-L_1$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol), 9.2mg의  $PPN^+Cl^-$ (0.016mmol), 말레산(0.095g, 0.8mmol) 및 0.5mL의 THF를 충전하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 3.3g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는  $M_n$ 이 5919g/mol이고 PDI가 1.03이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는  $-OH$  말단 그룹을 갖는다.

이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇠, 즉 말레산에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{1a}$ , 트리플루오로아세테이트( $L_1$ )에 의한 개시로부터 발생하는 쇠  $P^{2a}$  및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇠  $P^2$ 로 이루어진다:




위의 화학식들에서,

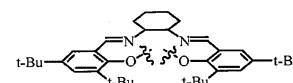
각각의  $p$ 는 평균 약 29이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 50:1:1이다.

### 실시예 14

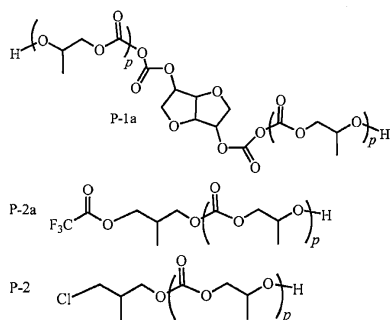
본 실시예는, 공촉매  $PPN^+Cl^-$ 를 사용하여 쇠 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_1)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템

[여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는  이고, -L<sub>p</sub>는 살시 리간드 이고, -M-은 Co(III)이고, -L<sub>1</sub>는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.



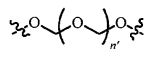
[0518] 오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol) 및 9.2mg의 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>(0.016mmol)을 충전하였다. 상기 용기를 질소로 피징하고 이소소르바이드(0.12g, 0.8mmol)를 무수 THF(0.5mL) 중의 용액으로서 첨가하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 1.53g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는 M<sub>n</sub>이 2342g/mol이고 PDI가 1.05이다. 상기 중합체는 검측 가능한 에테르 결합을 함유하지 않으며 98%를 초과하는 -OH 말단 그룹을 갖는다.

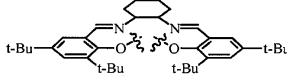
[0519] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇄, 즉 이소소르바이드에 의한 개시로부터 발생하는 쇄 P<sup>1a</sup>, 트리플루오로아세테이트(L<sub>1</sub>)에 의한 개시로부터 발생하는 쇄 P<sup>2a</sup> 및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇄 P<sup>2</sup>로 이루어진다:



[0520] 위의 화학식들에서,  
 [0521] 각각의 p는 평균 약 11이다.  
 [0523] 이러한 특정한 조성물에서, P<sup>1a</sup> 대 P<sup>2a</sup> 대 P<sup>2</sup>의 비는 약 50:1:1이다.

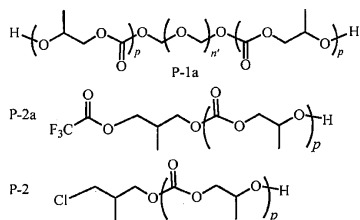
#### [0524] 실시예 15

[0525] 본 실시예는, 공촉매 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>를 사용하여 쇄 전이제 Y-A-(Y)<sub>n</sub> 및 촉매 L<sub>p</sub>-M-(L<sub>1</sub>)<sub>n</sub>을 갖는 본 발명의 중합 시스템 [여기서, n은 1이고, 각각의 -Y는 -OH이고, -A-는  (여기서, n'는 10 내지 30이고, 평균 분자량은

600g/mol이다)이고, -L<sub>p</sub>는 살시 리간드  이고, -M-은 Co(III)이고, -L<sub>1</sub>는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

[0526] 오븐 건조된 유리 용기에 11.5mg의 촉매 E2(0.016mmol), 9.2mg의 PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>(0.016mmol), 파라포름알데히드(24mg, 0.04mmol) 및 무수 THF(0.5mL)를 충전하였다. 이어서, 프로필렌 옥사이드(4.5mL, 64mmol)를 첨가하였다. 상기 반응 용기를 300psig 무수 이산화탄소 기체로 가압하고, 30℃에서 3시간 동안 교반하였다. 상기 반응을 산으로 켄칭시키고, 25mL 아세톤으로 희석하고 농축시켜 1.0g의 조 중합체를 수득하였다. 상기 중합체는 M<sub>n</sub>이 13,262g/mol이고 PDI가 1.18이다.

[0527] 이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 세 가지 형태의 중합체 쇄, 즉 파라포름알데히드에 의한 개시로부터 발생하는 쇄 P<sup>1a</sup>, 트리플루오로아세테이트(L<sub>1</sub>)에 의한 개시로부터 발생하는 쇄 P<sup>2a</sup> 및 PPN 공촉매 상의 클로라이드 카운터이온으로부터 발생하는 쇄 P<sup>2</sup>로 이루어진다:



[0528]

[0529]

[0530]

[0531]

[0532]

[0533]

[0534]

위의 화학식들에서,

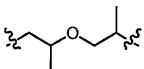
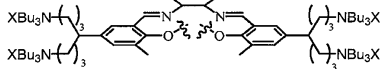
$n'$ 는 10 내지 30이고,

각각의  $p$ 는 평균 약 60이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^{1a}$  대  $P^{2a}$  대  $P^2$ 의 비는 약 2:1:1이다.

실시예 16

본 실시예는,쇄 전이제  $Y-A-(Y)_n$  및 촉매  $L_p-M-(L_I)_m$ 을 갖는 본 발명의 중합 시스템[여기서,  $n$ 은 1이고, 각각의

$-Y$ 는  $-OH$ 이고,  $-A-$ 는  (이성체들의 혼합물)이고,  $-L_p$ 는  (여기서, 각각의  $X$ 는 트리플루오로아세테이트이다)이고,  $-M-$ 은  $Co(III)$ 이고,  $-L_I$ 는 트리플루오로아세테이트이다]의 사용을 예시한다.

[0535]

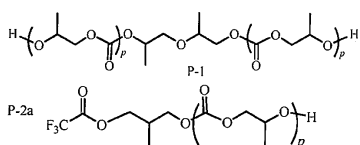
글러브박스에서, 촉매(5.4mg, 1.0당량)를 오븐 건조된 20ml 유리 라이너에 충전하였다. 상기 라이너를 스테인레스 스틸 고압 반응기 내에 삽입하였다. 상기 시스템을  $N_2$ 로 5회 퍼징하고  $CO_2$ 로 2회 퍼징하였다.  $CO_2$ 의 포지티브 흐름하에서, 프로필렌 옥사이드(5ml, 25,000당량) 중의 디프로필렌 글리콜(75  $\mu$ L)의 용액을 상기 반응 용기에 충전하였다. 상기 반응을 50℃로 가열한 다음, 이산화탄소(300psi)로 가압하고 교반하였다.

[0536]

6시간 후, 상기 반응을 배기하고 산성 메탄올(0.2ml)로 켄칭시켰다. 상기 반응을 실온으로 냉각시키고, 생성된 중합체를 아세톤(5ml)으로 희석하고 호일 팬에 옮겼다. 상기 미반응 프로필렌 옥사이드 및 아세톤을 증발에 의해 제거하여 2.19g의 회백색 중합체( $M_w = 5,600$ ,  $M_w/M_n = 1.03$ )를 수득하였다.

[0537]

이와 같이 수득된 폴리카보네이트 폴리올 조성물은 주로 두 가지 형태의 중합체쇄, 즉 디소프로필렌 글리콜에 의한 개시로부터 발생하는쇄  $P^1$ , 및 트리플루오로아세테이트( $L_I$  및  $X$ 로부터)에 의한 개시로부터 발생하는쇄  $P^2$ 로 이루어진다:



[0538]

[0539]

[0540]

[0541]

[0542]

[0543]

위의 화학식들에서,

각각의  $p$ 는 평균 약 27이다.

이러한 특정한 조성물에서,  $P^1$  대  $P^2$ 의 비는 약 4:1이다.

기타 양태

앞에서 본 발명의 특정한 비제한적 양태들을 기술하였다. 따라서, 본원에 기술된 본 발명의 양태는 본 발명의 원리 적용을 예시한 것에 불과함을 이해할 것이다. 상기 예시된 양태들의 세부사항에 대한 본원에서의 언급이 특허청구범위를 제한하지 않으며, 특허청구범위 자체가 본 발명의 본질로서 간주되는 특징들을 기술한다.