

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6527080号
(P6527080)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 64/34 (2006.01)

C O 8 G 64/34

請求項の数 17 (全 74 頁)

(21) 出願番号	特願2015-514230 (P2015-514230)	(73) 特許権者	517433669
(86) (22) 出願日	平成25年5月24日 (2013.5.24)		サウジ アラムコ テクノロジーズ カン
(65) 公表番号	特表2015-517607 (P2015-517607A)		パニー
(43) 公表日	平成27年6月22日 (2015.6.22)		サウジアラビア王国 ダーラン 3 1 3 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/042712		1, ピー. オー. ボックス 6 2
(87) 国際公開番号	W02013/177546	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成25年11月28日 (2013.11.28)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成28年5月24日 (2016.5.24)	(74) 代理人	100113413
(31) 優先権主張番号	61/651, 254		弁理士 森下 夏樹
(32) 優先日	平成24年5月24日 (2012.5.24)	(74) 代理人	100181674
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 飯田 貴敏
		(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートポリオール組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C O₂ とエポキシドとの共重合のための重合系であって、

メタロサレネート金属錯体と、

エポキシドとC O₂ との共重合を開始することができる1個以上の部位を有する連鎖移動剤と、を含み、前記連鎖移動剤が、1個以上のマスクされたヒドロキシル基を含有し、前記マスクされたヒドロキシル基のうちの少なくとも1個が、潜在性ヒドロキシル基であり、

前記連鎖移動剤が、メタノール、*t*-ブタノール、アリルアルコール、およびベンジルアルコールからなる群から選択される、重合系。

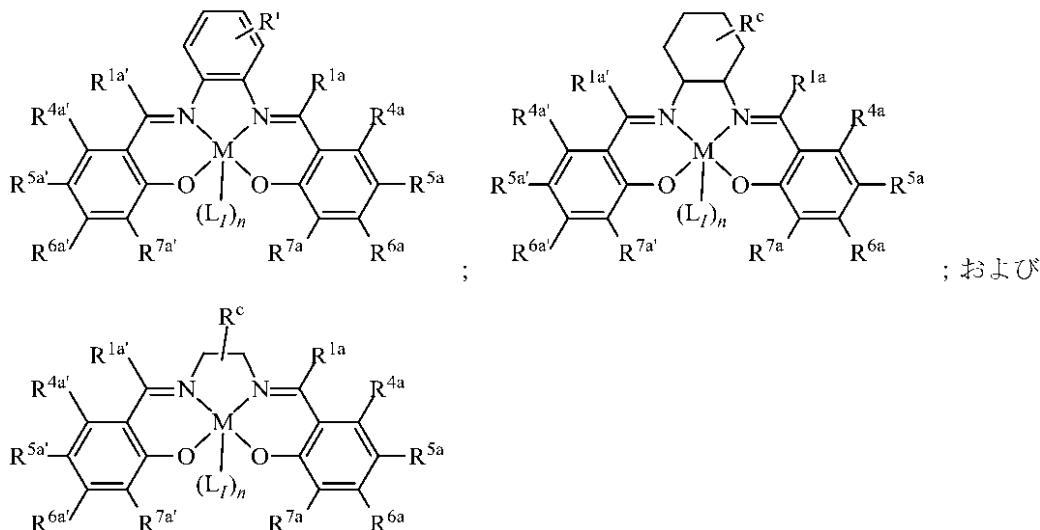
【請求項 2】

前記金属錯体が、コバルトメタロサレネートまたはクロムメタロサレネートである、請求項 1 に記載の重合系。

【請求項 3】

前記メタロサレネート金属錯体が、

【化 3 3 - 1】



10

からなる群から選択される式を有し、
式中、

M が Co であり、

L_1 は、エポキシドを開環することができる求核剤であり、

n は、0 ~ 2 の整数（境界値を含む）であり、

R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ がそれぞれ、独立して、水素、

【化 3 3 - 2】

— $(Z)_p$

基、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SR^{13}$ 、 $-S(O)R^{13}$ 、 $-S(O)_2R^{13}$ 、 $-NR^{11}C(O)R^{13}$ 、 $-OC(O)R^{13}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ 、 $-Si(R^{13})_3$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、 $-NR^{11}C(O)R^{13}$ 、および $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ であるか、または C_{1-20} 脂肪族、 C_{1-20} ヘテロ脂肪族、6 ~ 10 員のアリール、5 ~ 10 員のヘテロアリール、および 3 ~ 7 員の複素環式からなる群から選択される任意に置換されたラジカルであり、 $[R^{1a}$ および $R^{4a}]$ 、 $[R^{1a'}$ および $R^{4a'}]$ 、ならびに任意の 2 個の隣接する R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ 基が、介在原子と一緒に、任意に 1 個以上のヘテロ原子を含有する 1 個以上の任意に置換された環を形成することができ、

R^{1a} および $R^{1a'}$ が、 R^{4a} および $R^{4a'}$ と一緒にならない場合、水素であり、

R^c が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 R^{20} 、および R^{21} からなる群から選択され、2 個以上の R^c 基が、介在原子と一緒に、任意に置換された環を形成してもよく、2 個の R^c 基が同一の炭素原子に結合している場合、これらが、これらが結合している前記炭素原子と一緒に、任意に置換された 3 ~ 8 員のスピロ環式環、カルボニル、オキシム、ヒドラゾン、およびイミンからなる群から選択される部分を形成してもよく、

R^{10} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 $-S(O)_2R^{13}$ 、 $-Si(R^{15})_3$ 、 $-C(O)R^{13}$ 、およびヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

20

30

40

50

R^{11} および R^{12} が、各出現時に、独立して、-H、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、2 個以上の R^{11} または R^{12} 基が、任意に、介在原子と一緒に、任意に置換された 3 ~ 10 員の環を形成することができ、

R^{13} が、各出現時に、独立して、-H、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、同一の分子上の 2 個以上の R^{13} 基は、任意に、一緒になって、環を形成してもよく、

R^{14} が、各出現時に、独立して、

【化 3 2 - 3】



10

基、ハロゲン、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-N^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-NCO$ ； $-N_3$ ； $-NO_2$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ；および $-SO_2NR^{11}R^{12}$ からなる群から選択され、

20

R^{15} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、

R^{16} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ からなる群から選択され、

R^{17} が、各出現時に、独立して、-H、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、

30

R^{20} が、各出現時に、独立して、

【化 3 2 - 4】



基、ハロゲン、 $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-N^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NCO$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ； $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ； $-NO_2$ ； $-N_3$ ；および $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{14}]_z$ からなる群から選択され、

40

R^{21} が、各出現時に、独立して、

【化 3 2 - 5】



基、 $-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-C(R^{17})$

50

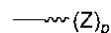
$z H_{(3-z)} ; - (CH_2)_k C(R^{17}) z H_{(3-z)} ; - (CH_2)_m - Z - (CH_2)_m C(R^{17}) z H_{(3-z)} ; - (CH_2)_k - Z - R^{16}$ からなる群から選択され、

X^- が、任意のアニオンであり、

Z が、 $-(CH=CH)_a-$; $-(CH-CH)_a-$; $-C(O)-$; $-C(=NO R^{11})-$; $-C(=NNR^{11}R^{12})-$; $-O-$; $-OC(O)-$; $-C(O)O-$; $-OC(O)O-$; $-N(R^{11})-$; $-N(C(O)R^{13})-$; $-C(O)NR^{13}-$; $-N(C(O)R^{13})O-$; $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$; $-S(O)_x-$; ポリエーテル、およびポリアミンからなる群から選択される二価リンカーであり、

各

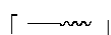
【化 3 2 - 6】



10

基が、C、O、N、S、および Si からなる群から選択される 1 個以上の原子を含有する共有結合リンカー

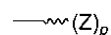
【化 3 2 - 7】



20

を含み、「Z」が、エポキシド CO_2 共重合において共触媒活性を有する活性化官能基であり、p が、所与の

【化 3 2 - 8】



基上に存在する個々の活性化官能基 Z の数を示す 1 ~ 4 の整数であり、

a が、1、2、3、または 4 であり、

k が、独立して、各出現時に、1 ~ 8 の整数（境界値を含む）であり、

m が、0 または 1 ~ 8 の整数（境界値を含む）であり

30

x が、0、1、または 2 であり、

z が、1、2、または 3 であり、

R^1 が、 R^d または

【化 3 3 - 3】



基であり、2 個以上の隣接する R^1 基が、一緒になって、0 ~ 4 個のヘテロ原子を含有する、任意に置換された飽和、部分不飽和、もしくは芳香族の 3 ~ 12 員の環を形成することができ、

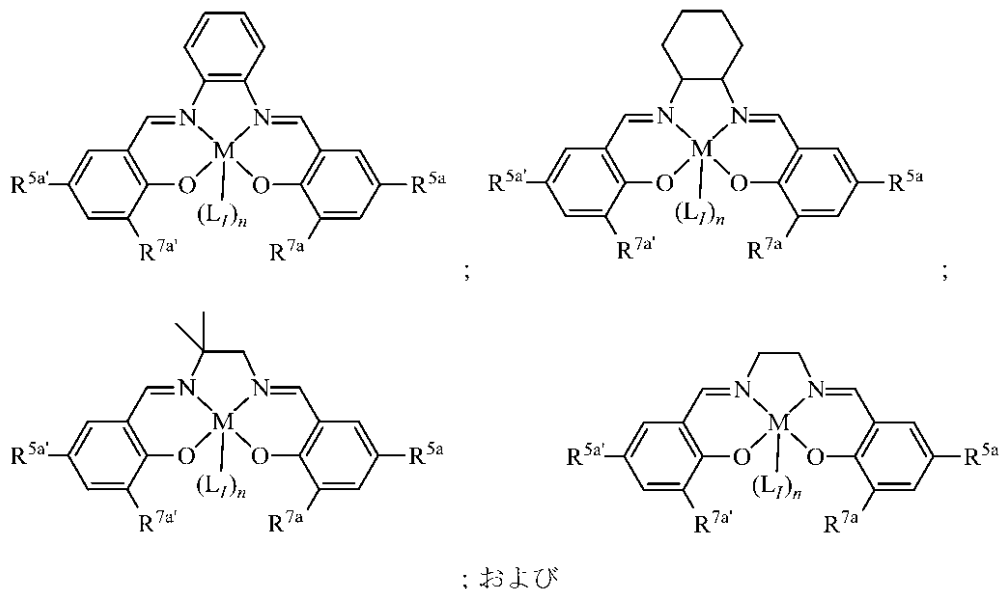
40

R^d が、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 R^{20} 、および R^{21} からなる群から選択されるか、

または

前記メタロサレネート金属錯体が、

【化 3 4】



10

からなる群から選択される式を有する、請求項 2 に記載の重合系。

20

【請求項 4】

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して少なくとも 100 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して少なくとも 1000 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 10 : 1 ~ 約 10000 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 50 : 1 ~ 約 5000 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 50 : 1 ~ 約 1000 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 20 : 1 ~ 約 500 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 100 : 1 ~ 約 250 : 1 のモル比で存在する、請求項 1 に記載の重合系。

30

40

【請求項 5】

二酸化炭素と共重合される前記エポキシドが、プロピレンオキシドである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の重合系。

【請求項 6】

- OH 末端基の割合が高い脂肪族ポリカーボネートポリオール合成のための方法であって、

a) 二酸化炭素の存在下で、1 個以上のエポキシドを含む反応混合物を、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の重合系と接触させるステップと、

b) 所望の分子量の脂肪族ポリカーボネートポリオールが形成されるまで、重合反応

50

を進行させるステップと、

c) 重合を終了させるステップと、

d) 1 個以上のマスクされたヒドロキシル基をアンマスクするのに好適な条件下で、前記脂肪族ポリカーボネートポリオールを処理するステップと、を含み、前記 1 個以上のマスクされたヒドロキシル基が、ヒドロキシル保護基または潜在性ヒドロキシル基であり、前記アンマスクすることは、アンマスクされたポリマー終端上に遊離ヒドロキシル基を有するポリカーボネートポリオールを提供する、方法。

【請求項 7】

前記保護基が、酸性条件下で除去されるか、

または

前記保護基が、熱的条件下で除去されるか、

または

前記保護基が、水素化条件下で除去されるか、

または

前記潜在性基が、酸性条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、熱的条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、水素化条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

形成された前記ポリカーボネートポリオールの末端基の少なくとも 90 % が、OH 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオールの末端基の少なくとも 95 % が、OH 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオールの末端基の少なくとも 97 % が、OH 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオールの末端基の少なくとも 98 % が、OH 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオールの末端基の少なくとも 99 % が、OH 基である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

形成された前記ポリカーボネートポリオールの PDI が、1.6 未満であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオールの PDI が、1.2 未満である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属錯体によって形成された結合の 80 % 超が、カーボネート結合であるか、

または

前記金属錯体によって形成された結合の 90 % 超が、カーボネート結合であるか、

または

前記金属錯体によって形成された結合の 95 % 超が、カーボネート結合である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ポリカーボネートポリオールが、約 300 g/mol ~ 約 20,000 g/mol の平均分子量数を有するか、

10

20

30

40

50

または

前記ポリカーボネートポリオールが、約 500 g/mol ~ 約 15,000 g/mol の平均分子量数を有する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

前記エポキシドがプロピレンオキシドを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 13】

約 5 % 未満の環状カーボネートが形成される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 14】

ヒドロキシル末端基を有する実質的にすべてのポリカーボネート鎖が、埋め込まれた連鎖移動剤を含まない、請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 15】

前記潜在性基が、酸性条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、熱的条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、水素化条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ポリカーボネートポリオールが、300 g/mol ~ 20,000 g/mol の平均分子量数を有する、請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記ポリカーボネートポリオールが、500 g/mol ~ 15,000 g/mol の平均分子量数を有する、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

本出願は、2012年5月24日に出願された米国特許出願第US61/651,254号の優先権を主張するものであり、それは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

30

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートポリオールは、とりわけ、可撓性ウレタンフォーム、ウレタンコーティング、硬化性ウレタンフォーム、ウレタン/尿素エラストマーおよびプラスチック、接着剤、ポリマーコーティング、ならびに界面活性剤等の共重合体の構築のための構成要素としての有用性を有することが知られている。現在の市販のポリカーボネートポリオールは、ポリマー鎖の各繰り返し単位がカーボネート結合を含有する完全な交互構造を有するものと、カーボネート結合とエーテル結合の混合物（より正確にはポリエーテルポリカーボネートと称される）を含有するものの2つに分けられる。前者が、1,4ブタンジオールまたは1,6ヘキサジオール等のジオールおよびホスゲン（またはその同等物）から得られ、かつ各カーボネート結合間に3個以上のCH₂基を有する一方で、後者は、各カーボネート結合間に2個の炭素鎖を有し、典型的に、二重金属シアン化物触媒を用いてエポキシドおよびCO₂から作製される。カーボネート結合を分離し、かつ完全な交互構造を有する2個の炭素原子を有するポリオールは市販されていない。エポキシドおよびCO₂から得られ、かつ完全な交互構造を有するポリオールは最近になってようやく作製されており、国際公開第2010/028362号に記載されている。そのようなポリオールの例として、ポリ（プロピレンカーボネート）（PPC）、ポリ（エチレンカーボネート）（PEC）、ポリ（ブチレンカーボネート）（PBC）、およびポリ（シクロヘキセンカーボネート）（PCHC）、ならびにこれらの2個以上の共重合体が挙げられる。

40

これらの用途において有用性を有するために、すべてのポリカーボネートポリマー鎖端

50

がヒドロキシル基で終結することが好ましい。そのようなヒドロキシル基は、架橋結合反応のための反応性部分として機能を果たすか、またはその上で共重合体の他のブロックを構築することができる部位として働く。不完全な架橋結合またはブロック共重合体の終結をもたらすため、APC上の鎖端の一部がヒドロキシ基でなければ問題になる。そのような用途において使用するための脂肪族ポリカーボネートポリオール樹脂の典型的な仕様は、少なくとも98%の鎖端、またはある場合には99%を超える鎖端がヒドロキシル基で終結することである。さらに、これらの用途は、典型的には、比較的低い分子量のオリゴマー（例えば、約500～約15,000 g/molの平均分子量数(M_n)を有するポリマー)を必要とする。また、ポリオールは狭義の分子量分布を有することが望ましく、例えば、約2未満の多分散性指数が望ましいが、さらにより狭い分布（すなわち、 $PDI < 1.2$ ）が有利であり得る。さらに、ある特定の用途において、エーテル結合の混入がほとんどまたは全くないポリオールポリカーボネートが望ましい。最近になって、連鎖移動剤とともに特定の触媒を用いることによって進展が見られたが、-OH末端基の割合が高いポリカーボネートポリオールの生成における新たな進展が必要とされる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2010/028362号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様では、本開示は、 CO_2 とエポキシドとの共重合のための重合系であって、1) 金属錯体と、2) エポキシドと CO_2 との共重合を開始することができる1個以上の部位を有する連鎖移動剤とを含み、その連鎖移動剤が1個以上のマスクされたヒドロキシル基を含有する、重合系を包含する。

【0005】

いくつかの実施形態では、本開示は、ポリカーボネートポリオールを合成するための方法を包含する。いくつかの実施形態では、方法は、

a) 二酸化炭素の存在下で、1個以上のエポキシドを含む反応混合物を、本明細書に記載の重合系と接触させるステップと、

b) 所望の分子量の脂肪族ポリカーボネートポリオールが形成されるまで、重合反応を進行させるステップと、

c) 重合を終了させるステップと、

d) 1個以上のマスクされたヒドロキシル基をアンマスクするのに好適な条件下で、脂肪族ポリカーボネートポリオールを処理するステップと、を含み、1個以上のマスクされたヒドロキシル基は、ヒドロキシル保護基または潜在性ヒドロキシル基である。

【0006】

いくつかの実施形態では、本方法は、反応混合物を共触媒と接触させることをさらに含む。

【0007】

いくつかの実施形態では、本開示は、ポリマー鎖が高い割合の-OH末端基を有することと特徴とし、ヒドロキシル末端基を有する実質的にすべてのポリカーボネート鎖が埋め込まれた連鎖移動剤を含まない、ポリカーボネートポリオール組成物を包含する。

【0008】

本開示は、とりわけ、1個以上のイソシアネートを提供されたポリカーボネートポリオールと反応させることによって形成されたポリウレタン組成物をさらに提供する。加えて、本開示は、提供されたポリオールまたはポリウレタンを含む製品を包含する。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

CO_2 とエポキシドとの共重合のための重合系であって、

10

20

30

40

50

永久配位子セットおよび重合開始剤である少なくとも 1 個の配位子を含む金属錯体と

、
エポキシドと CO_2 との共重合を開始することができる 1 個以上の部位を有する連鎖移動剤と、を含み、前記連鎖移動剤が、1 個以上のマスクされたヒドロキシル基を含有する、重合系。

(項目 2)

前記連鎖移動剤が、構造 $\text{Y} - \text{A} - (\text{Y})_{n'}$ を有し、式中、

各 - Y 基が、独立して、エポキシド CO_2 共重合体の連鎖成長を開始することができる官能基または保護されたヒドロキシル基であり、少なくとも 1 個の Y 基が、保護されたヒドロキシル基であり、保護されたヒドロキシル基である Y の数が、Y 基の総数よりも少なく、

- A - が、多価部分であり、

n' が、1 ~ 10 の整数 (境界値を含む) である、項目 1 に記載の重合系。

(項目 3)

各 Y 基が、独立して、 $-\text{OR}^{\text{P}^{\text{G}}}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{OR}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{OC}(\text{R}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{NHC}=\text{NR}^{\text{Y}}$ ； $-\text{NR}^{\text{Y}}\text{C}=\text{NH}$ ； $-\text{NR}^{\text{Y}}\text{C}(\text{NR}^{\text{Y}}_2)=\text{NH}$ ； $-\text{NHC}(\text{NR}^{\text{Y}}_2)=\text{NR}^{\text{Y}}$ ； $-\text{NHC}(\text{O})\text{OR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NR}^{\text{Y}}_2$ ； $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{OC}(\text{S})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ 、 $-\text{B}(\text{OR}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})_a(\text{R}^{\text{Y}})_b(\text{OR}^{\text{Y}})_c(\text{O})_d\text{H}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_a(\text{R}^{\text{Y}})_b(\text{OR}^{\text{Y}})_c(\text{O})_d\text{H}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{ON}(\text{R}^{\text{Y}})\text{H}$ ； $=\text{NOH}$ 、 $=\text{NN}(\text{R}^{\text{Y}})\text{H}$ からなる群から選択され、

式中、

R^{Y} の各出現が、独立して、 $-\text{H}$ であるか、または C_{1-20} 脂肪族、 C_{1-20} ヘテロ脂肪族、3 ~ 12 員の複素環式、および 6 ~ 12 員のアリールからなる群から選択される任意に置換されたラジカルであり、

$\text{R}^{\text{P}^{\text{G}}}$ の各出現が、独立して、ヒドロキシル保護基であり、単一の $\text{R}^{\text{P}^{\text{G}}}$ 部分が、複数のヒドロキシル基を保護し得、

a および b がそれぞれ、独立して、0 または 1 であり、

c が、0、1、または 2 であり、

d が、0 または 1 であり、

a、b、および c の合計が、1 または 2 であり、前記官能基のうちのいずれかに結合された酸性水素原子が、金属原子または有機カチオンで置き換えられ得る、項目 2 に記載の重合系。

(項目 4)

各 Y 基が、独立して、 $-\text{OR}^{\text{P}^{\text{G}}}$ 、 $-\text{OH}$ 、および $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ からなる群から選択される、項目 3 に記載の重合系。

(項目 5)

各 $-\text{OR}^{\text{P}^{\text{G}}}$ が、脂肪族エーテル、置換メチルエーテル、脂環式エーテル、アリールアルキルエーテル、シリルエーテル、ギ酸エステル、脂肪族エステル、アリールエステル、カルバメート、カーボネート、アセタール、ケタール、環状カーボネート、および環状ボロネートからなる群から選択される、項目 3 に記載の重合系。

(項目 6)

- A - が、直鎖または分枝鎖 C_{2-30} 脂肪族、直鎖または分枝鎖 C_{2-30} ヘテロ脂肪族、6 ~ 12 員のアリール、3 ~ 12 員の複素環式、5 ~ 12 員のヘテロアリール、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、およびこれらの 2 個以上の混合物からなる群から選択される任意に置換されたラジカルである、項目 3 に記載の重合系。

(項目 7)

n' が 1 ~ 4 であるか、または n' が 1 であるか、または n' が 2 であるか、または n

10

20

30

40

50

’ が 3 であるか、または n ’ が 4 である、項目 2 に記載の重合系。

(項目 8)

前記連鎖移動剤が多価アルコールであり、1 個以上のヒドロキシル基が保護されている、項目 1 または 2 に記載の重合系。

(項目 9)

前記連鎖移動剤がジオールであり、1 個のヒドロキシル基が保護されている、項目 1 または 2 に記載の重合系。

(項目 10)

前記ジオールが、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール、2 - ブチル - 2 - エチルプロパン - 1, 3 - ジオール、1, 5 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、2, 2, 4, 4 - テトラメチルシクロブタン - 1, 3 - ジオール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、および 1, 4 - シクロヘキサジエタノールからなる群から選択されるか、または

前記ジオールが、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、220 ~ 約 2000 g/mol の数平均分子量を有する高次のポリ(エチレングリコール)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、および 234 ~ 約 2000 g/mol の数平均分子量を有する高次のポリ(プロピレングリコール)からなる群から選択されるか、または

前記ジオールが、4, 4' - (1 - メチルエチリデン)ビス[シクロヘキサノール]、2, 2' - メチレンビス[フェノール]、4, 4' - メチレンビス[フェノール]、4, 4' - (フェニルメチレン)ビス[フェノール]、4, 4' - (ジフェニルメチレン)ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 2 - エタンジイル)ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 2 - シクロヘキサンジイル)ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 3 - シクロヘキサンジイル)ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 4 - シクロヘキサンジイル)ビス[フェノール]、4, 4' - エチリデンビス[フェノール]、4, 4' - (1 - フェニルエチリデン)ビス[フェノール]、4, 4' - プロピリデンビス[フェノール]、4, 4' - シクロヘキシリデンビス[フェノール]、4, 4' - (1 - メチルエチリデン)ビス[フェノール]、4, 4' - (1 - メチルプロピリデン)ビス[フェノール]、4, 4' - (1 - エチルプロピリデン)ビス[フェノール]、4, 4' - シクロヘキシリデンビス[フェノール]、4, 4' - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン - 3, 9 - ジイルジ - 2, 1 - エタンジイル)ビス[フェノール]、1, 2 - ベンゼンジメタノール、1, 3 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビス[フェノール]、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)]ビス[フェノール]、フェノールフタレイン、4, 4' - (1 - メチリデン)ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - (1 - メチルエチリデン)ビス[2 - (1 - メチルエチル)フェノール]、および 2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (1 - メチルエチル)フェノール]からなる群から選択されるか、または

前記ジオールが、1, 3 プロパンジオール、1, 4 ブタンジオール、ジプロピレングリコール、およびジエチレングリコールからなる群から選択される、項目 9 に記載の重合系。

(項目 11)

前記連鎖移動剤がヒドロキシ酸であり、前記ヒドロキシ酸の少なくとも 1 個のヒドロキシル基が保護されている、項目 1 または 2 に記載の重合系。

(項目 12)

前記ヒドロキシ酸が、 - ヒドロキシ酸であるか、または

前記ヒドロキシ酸が、グリコール酸、D L - 乳酸、D - 乳酸、L - 乳酸、クエン酸、およびマンデル酸からなる群から選択されるか、または

前記ヒドロキシ酸が、 - ヒドロキシ酸であるか、または

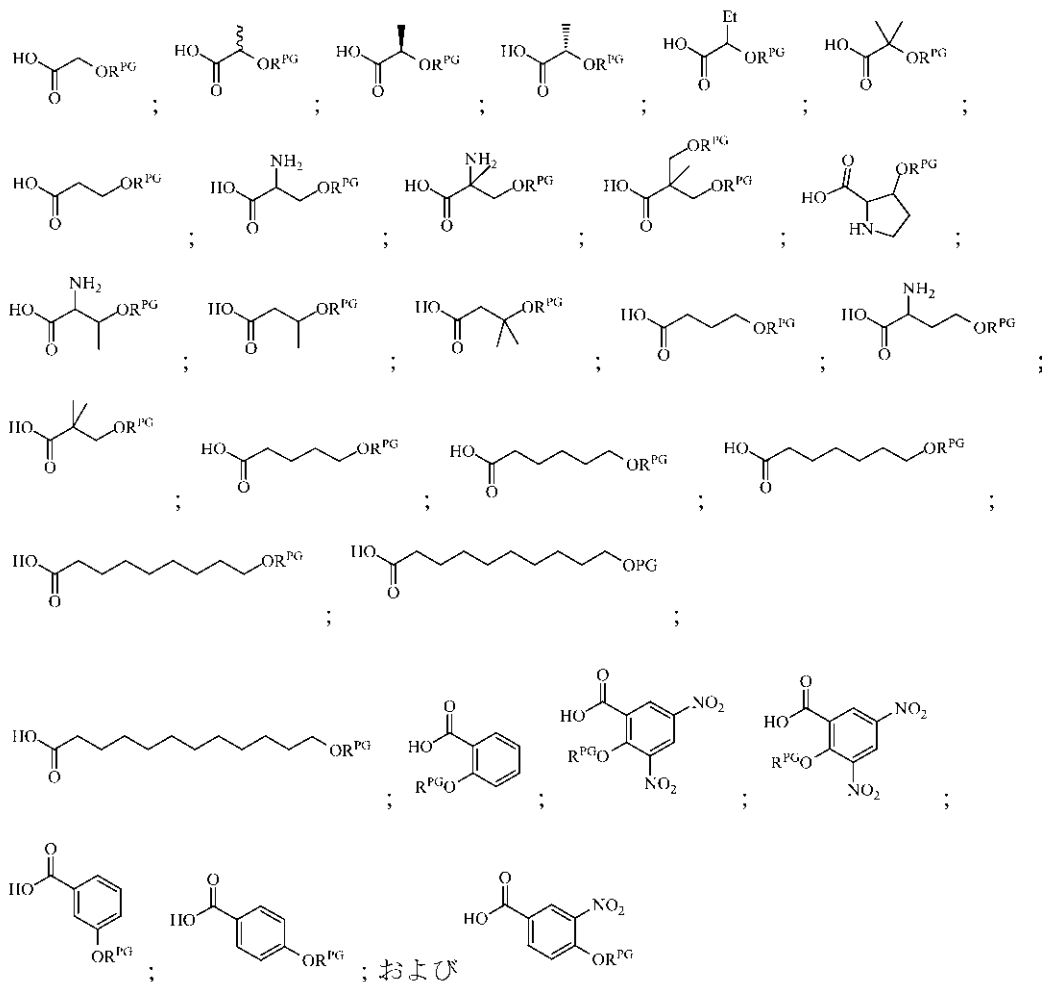
前記ヒドロキシ酸が、3 - ヒドロキシプロピオン酸、D L 3 - ヒドロキシ酪酸、D - 3 ヒドロキシ酪酸、L 3 - ヒドロキシ酪酸、D L - 3 - ヒドロキシ吉草酸、D - 3 - ヒドロキシ吉草酸、L - 3 - ヒドロキシ吉草酸、サリチル酸、およびサリチル酸の誘導体からなる群から選択されるか、または

前記ヒドロキシ酸が、 - ヒドロキシ酸であるか、または

前記ヒドロキシ酸が、任意に置換された C_{3-20} 脂肪酸 - ヒドロキシ酸およびポリエステルオリゴマーエステルからなる群から選択されるか、または

前記ヒドロキシ酸が、

【化 3 1】



からなる群から選択され、式中、各 R^{PG} が、独立して、前記ヒドロキシル保護基である、項目 1 1 に記載の重合系。

(項目 1 3)

前記金属錯体が、式 $L_p - M - (L_I)_n$ を有し、式中、 L_p が永久配位子セットであり、 M が金属原子であり、 L_I が重合開始剤である配位子であり、 n が 0 ~ 2 の整数 (境界値を含む) であり、存在する開始配位子の数を表し、

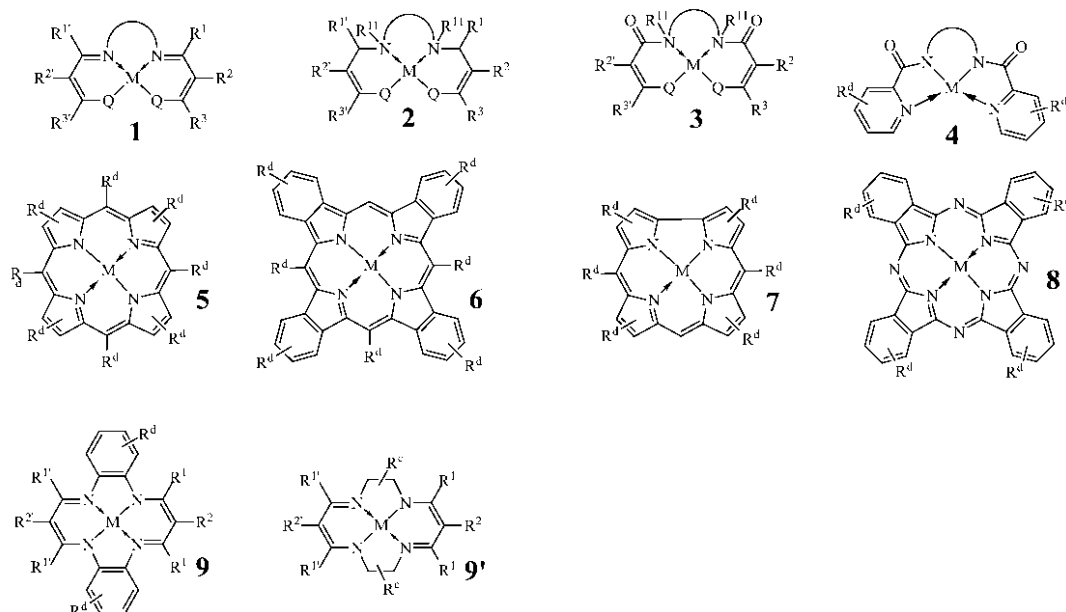
M が、Cr、Mn、V、Fe、Co、Mo、W、Ru、Al、およびNi からなる群から選択されるか、または

M がCrであるか、または M がMnであるか、または M がCoである、項目 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の重合系。

(項目 1 4)

前記金属錯体の $L_n - M$ 部分が、

【化 3 2 - 1】



からなる群から選択される式を有し、式中、

Q が、各出現時に、独立して、 O または S であり、

R¹ および R^{1'} が、独立して、-H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および R^{2'} からなる群から選択され、

R² および R^{2'} が、独立して、-H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、R¹⁴、R²⁰、および R²¹ からなる群から選択され、

R³ および R^{3'} が、独立して、-H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および R^{2'} からなる群から選択され、

R^c が、各出現時に、独立して、- H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、R²⁰、および R²¹ からなる群から選択され、2 個以上の R^c 基が、介在原子と一緒に becoming 1 個以上の任意に置換された環を形成してもよく、2 個の R^c 基が同一の炭素原子に結合している場合、これらが、これらが結合している前記炭素原子と一緒に becoming、任意に置換された 3 ~ 8 員のスピロ環式環、カルボニル、オキシム、ヒドラゾン、およびイミンからなる群から選択される部分を形成してもよく、

R^d が、各出現時に、独立して、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、R²⁰、および R²¹ からなる群から選択され、2 個以上の R^d 基が、介在原子と一緒にあって 1 個以上の任意に置換された環を形成してもよく、

【化 3 2 - 2】



が、2 個の窒素原子を共有結合する任意に置換された部分を表し、

$[R^2, \text{および} R^3], [R^2 \text{ および} R^3], [R^1 \text{ および} R^2]$ 、ならびに $[R^1, \text{および} R^2]$ のうちのいずれかが、任意に、介在原子と一緒になって 1 個以上の環

10

20

30

40

50

を形成してもよく、これらの環が、次いで、 R^{14} 、 R^{20} 、および R^{21} から選択される1個以上の基で置換されてもよく、

R^{14} が、各出現時に、独立して、

【化32-3】

— $\sim(Z)_p$

基、ハロゲン、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環；任意に置換された3～14員の複素環、 $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-N^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-NCO$ ； $-N_3$ ； $-NO_2$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ；および $-SO_2NR^{11}R^{12}$ からなる群から選択され、

R^{20} が、各出現時に、独立して、

【化32-4】

— $\sim(Z)_p$

基、ハロゲン、 $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-N^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NCO$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ； $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ； $-NO_2$ ； $-N_3$ ；および $-Si(R^{13})_{(3-z)}$ ； $[(CH_2)_kR^{14}]_z$ からなる群から選択され、

R^{21} が、各出現時に、独立して、

【化32-5】

— $\sim(Z)_p$

基、 $-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_kC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_m-Z-(CH_2)_mC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_k-Z-R^{16}$ からなる群から選択され、

X^- が、任意のアニオンであり、

Z が、 $-(CH=CH)_a-$ ； $-(CH-CH)_a-$ ； $-C(O)-$ ； $-C(=NO)R^{11}-$ ； $-C(=NNR^{11}R^{12})-$ ； $-O-$ ； $-OC(O)-$ ； $-C(O)O-$ ； $-OC(O)O-$ ； $-N(R^{11})-$ ； $-N(C(O)R^{13})-$ ； $-C(O)NR^{13}-$ ； $-N(C(O)R^{13})O-$ ； $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$ ； $-S(O)_x-$ ；ポリエーテル、およびポリアミンからなる群から選択される二価リンカーであり、

R^{10} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、任意に置換された3～14員の複素環、 $-S(O)_2R^{13}$ ； $-Si(R^{15})_3$ ； $-C(O)R^{13}$ 、およびヒドロシル保護基からなる群から選択され、

R^{11} および R^{12} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、任意に置換された3～14員の複素環

10

20

30

40

50

からなる群から選択され、2個以上の R^{11} または R^{12} 基が、任意に、介在原子と一緒に
 になって任意に置換された3～10員の環を形成することができ、

R^{13} が、各出現時に、独立して、-H、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、および任意に置換された3～14員の複素環からなる群から選択され、同一の分子上の2個以上の R^{13} 基は、任意に、一緒になって、環を形成してもよい。

R^{15} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、および任意に置換された3～14員の複素環からなる群から選択され、

R^{16} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、任意に置換された3～14員の複素環、および $-C(R^{17})_2H$ ($3-7$) からなる群から選択され、

R^{17} が、各出現時に、独立して、-H、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された3～14員の炭素環、および任意に置換された3～14員の複素環からなる群から選択され、

各

【化32-6】

$-\sim(Z)_p$

10

基が、C、O、N、S、およびSiからなる群から選択される1個以上の原子を含有する共有結合リンカー

【化32-7】

「 $-\sim$ 」

20

を含み、「Z」が、エポキシド CO_2 共重合において共触媒活性を有する活性化官能基であり、pが、所与の

【化32-8】

$-\sim(Z)_p$

30

基上に存在する個々の活性化官能基Zの数を示す1～4の整数であり、

aが、1、2、3、または4であり、

kが、独立して、各出現時に、1～8の整数（境界値を含む）であり、

mが、0または1～8の整数（境界値を含む）であり

qが、0または1～5の整数（境界値を含む）であり、

xが、0、1、または2であり、

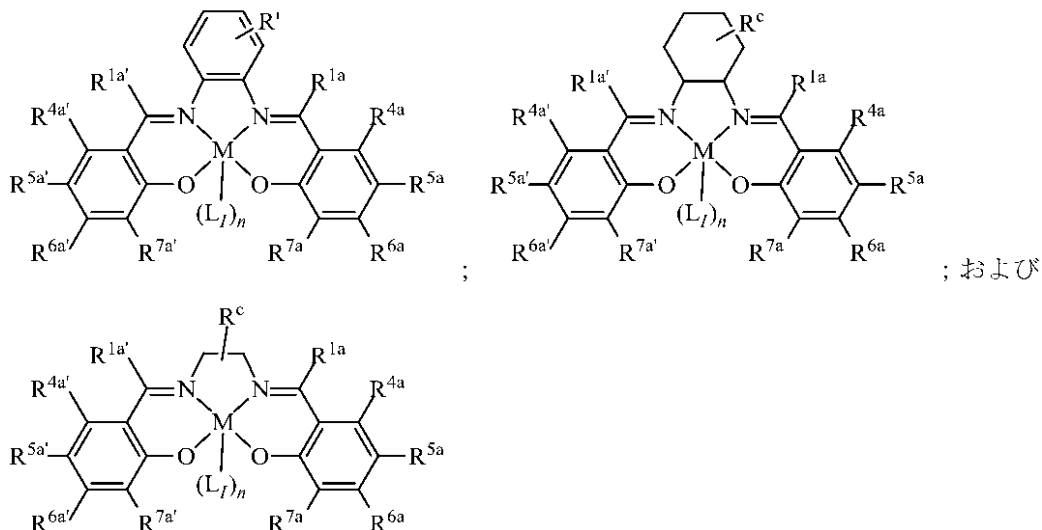
zが、1、2、または3である、項目13に記載の重合系。

(項目15)

$L_p - M - (L_T)_n$ が、

40

【化 3 3 - 1】



10

からなる群から選択される式を有し、
式中、

R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$
がそれぞれ、独立して、水素、

20

【化 3 3 - 2】

— $\sim(Z)_p$

基、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SR^{13}$ 、 $-S(O)R^{13}$ 、 $-S(O)_2R^{13}$ 、 $-NR^{11}C(O)R^{13}$ 、 $-OC(O)R^{13}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ 、 $-Si(R^{13})_3$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、 $-NR^{11}C(O)R^{13}$ 、および $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ であるか、または C_{1-20} 脂肪族、 C_{1-20} ヘテロ脂肪族、6～10員のアリール、5～10員のヘテロアリール、および 3～7員の複素環式からなる群から選択される任意に置換されたラジカルであり、 $[R^{1a}$ および $R^{4a}]$ 、 $[R^{1a'}$ および $R^{4a'}]$ 、ならびに任意の 2 個の隣接する R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ 基が、介在原子と一緒に、任意に 1 個以上のヘテロ原子を含有する 1 個以上の任意に置換された環を形成することができ、

30

R^{1a} および $R^{1a'}$ が、 R^{4a} および $R^{4a'}$ と一緒にならない場合、水素であり

— \sim
 R^d が、 R^d または

【化 3 3 - 3】

— $\sim(Z)_p$

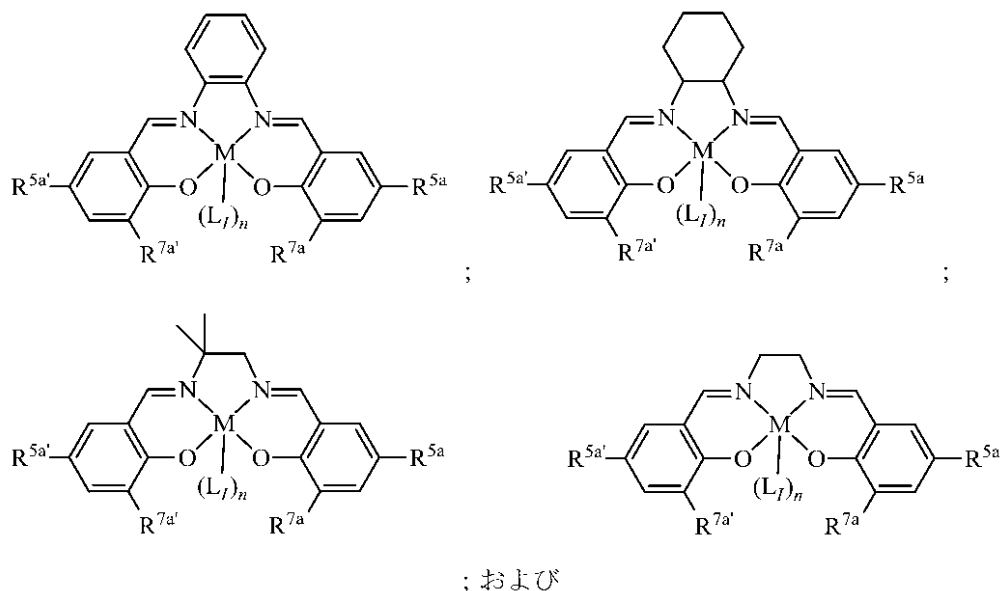
40

であり、2 個以上の隣接する R^d 基が、一緒に、0～4 個のヘテロ原子を含有する、任意に置換された飽和、部分不飽和、もしくは芳香族の 3～12員の環を形成することができ、

R^d が、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3～14員の炭素環、任意に置換された 3～14員の複素環、 R^{20} 、および R^{21} からなる群から選択されるか、

または
 $L_p - M - (L_I)_n$ が、

【化 3 4】



10

からなる群から選択される式を有する、項目 1 4 に記載の重合系。

20

(項目 1 6)

- M - が、コバルトである、項目 1 5 に記載の重合系。

(項目 1 7)

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して少なくとも 1 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して少なくとも 1 0 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 1 0 : 1 ~ 約 1 0 0 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

30

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 5 0 : 1 ~ 約 5 0 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 5 0 : 1 ~ 約 1 0 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 2 0 : 1 ~ 約 5 0 0 : 1 のモル比で存在するか、

40

または

前記連鎖移動剤が、前記金属錯体に対して約 1 0 0 : 1 ~ 約 2 5 0 : 1 のモル比で存在する、項目 1 に記載の重合系。

(項目 1 8)

前記マスクされたヒドロキシル基のうちの少なくとも 1 個が、潜在性ヒドロキシル基である、項目 1 に記載の重合系。

(項目 1 9)

前記連鎖移動剤が、ベンジル型アルコール官能性を含む、項目 1 に記載の重合系。

(項目 2 0)

前記連鎖移動剤が、メタノール、t - ブタノール、アリルアルコール、およびベンジル

50

アルコールからなる群から選択される、項目 1 に記載の重合系。

(項目 2 1)

- O H 末端基の割合が高い脂肪族ポリカーボネートポリオール₁の合成のための方法であって、

e) 二酸化炭素の存在下で、1 個以上のエポキシドを含む反応混合物を、項目 1 ~ 20 のいずれかに記載の重合系と接触させるステップと、

f) 所望の分子量の脂肪族ポリカーボネートポリオール₁が形成されるまで、重合反応を進行させるステップと、

g) 重合を終了させるステップと、

h) 1 個以上のマスクされたヒドロキシル基をアンマスクするのに好適な条件下で、前記脂肪族ポリカーボネートポリオール₁を処理するステップと、を含み、前記 1 個以上のマスクされたヒドロキシル基が、ヒドロキシル保護基または潜在性ヒドロキシル基である、方法。

10

(項目 2 2)

前記保護基が、酸性条件下で除去されるか、

または

前記保護基が、熱的条件下で除去されるか、

または

前記保護基が、水素化条件下で除去されるか、

または

前記潜在性基が、酸性条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、熱的条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにするか、

または

前記潜在性基が、水素化条件下で除去されて遊離ヒドロキシル基を明らかにする、項目 2 1 に記載の方法。

20

(項目 2 3)

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の末端基の少なくとも 90 % が、O H 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の末端基の少なくとも 95 % が、O H 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の末端基の少なくとも 97 % が、O H 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の末端基の少なくとも 98 % が、O H 基であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の末端基の少なくとも 99 % が、O H 基である、項目 2 1 に記載の方法。

30

40

(項目 2 4)

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の PDI が、1.6 未満であるか、

または

形成された前記ポリカーボネートポリオール₁の PDI が、1.2 未満である、項目 2 1 に記載の方法。

(項目 2 5)

前記金属錯体によって形成された結合の 80 % 超が、カーボネート結合であるか、

または

前記金属錯体によって形成された結合の 90 % 超が、カーボネート結合であるか、

50

<p>または</p> <p>前記金属錯体によって形成された結合の 95 % 超が、カーボネート結合である、項目 21 に記載の方法。</p>	
<p>(項目 26)</p> <p>前記ポリカーボネートポリオールが、約 300 g / mol ~ 約 20,000 g / mol の平均分子量数を有するか、</p>	
<p>または</p> <p>前記ポリカーボネートポリオールが、約 500 g / mol ~ 約 15,000 g / mol の平均分子量数を有する、項目 21 に記載の方法。</p>	
<p>(項目 27)</p> <p>前記エポキシドがプロピレンオキシドを含む、項目 21 に記載の方法。</p>	10
<p>(項目 28)</p> <p>約 5 % 未満の環状カーボネートが形成される、項目 21 に記載の方法。</p>	
<p>(項目 29)</p> <p>エポキシド C O₂ 共重合体を含むポリカーボネートポリオール組成物であって、前記共重合体が、</p> <p>約 400 ~ 約 20,000 の Mn を有し、</p> <p>90 % を超えるカーボネート結合を有し、</p> <p>前記末端基の少なくとも 90 % がヒドロキシル基であることを特徴とし、</p> <p>ヒドロキシル末端基を有する実質的にすべてのポリカーボネート鎖が、埋め込まれた連鎖移動剤を含まない、ポリカーボネートポリオール組成物。</p>	20
<p>(項目 30)</p> <p>92 % を超えるカーボネート結合を含むか、</p> <p>または</p> <p>95 % を超えるカーボネート結合を含むか、</p> <p>または</p> <p>97 % を超えるカーボネート結合を含むか、</p> <p>または</p> <p>99 % を超えるカーボネート結合を含む、項目 29 に記載のポリカーボネートポリオール組成物。</p>	30
<p>(項目 31)</p> <p>約 500 ~ 約 15,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 800 ~ 約 5,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 800 ~ 約 4,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 1,000 ~ 約 3,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 1,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 2,000 g / mol の Mn を有するか、</p> <p>または</p> <p>約 3,000 g / mol の Mn を有する、項目 29 に記載のポリカーボネートポリオール組成物。</p>	40
<p>(項目 32)</p> <p>1 個以上のイソシアネートと項目 29 ~ 31 のいずれかに記載の 1 個以上の脂肪族ポリカーボネートポリオールとの反応によって形成される、ポリウレタン組成物。</p>	
<p>(項目 33)</p> <p>項目 29 ~ 31 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネートポリオール組成物を含む、製</p>	50

品。

(項目34)

項目32に記載のポリウレタン組成物を含む、製品。

【0009】

定義

特定の官能基および化学用語の定義は、以下でより詳細に記載される。本発明の目的のために、化学元素は、Handbook of Chemistry and Physics 第75版の内表紙の元素周期表(CAS版)に従って同定され、特定の官能基は、概してそこに記載されるように定義される。さらに、有機化学の一般的原理、ならびに特定の官能部分および反応性は、Organic Chemistry, Thomas S. 10
Correll, 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, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987に記載され、これらの各々の全体の内容は、参照により本明細書に組み込まれる。 20

【0010】

本発明のある特定の化合物は、1個以上の不斉中心を含むことができ、故に、種々の立体異性体形態、例えば、エナンチオマーおよび/またはジアステレオマーとして存在することができる。したがって、本発明の化合物およびその組成物は、個々のエナンチオマー、ジアステレオマー、もしくは幾何異性体の形態であってもよく、または立体異性体の混合物の形態であってもよい。ある特定の実施形態では、本発明の化合物は、エナンチオピュアな化合物である。ある特定の他の実施形態では、エナンチオマーまたはジアステレオマーの混合物が提供される。

【0011】

さらに、本明細書に記載のある特定の化合物、別途指示されない限り、Z異性体またはE異性体のいずれかとして存在することができる1個以上の二重結合を有していてもよい。本発明は、実質的に他の異性体を含まない個別の異性体として、あるいは、種々の異性体の混合物、例えば、エナンチオマーのラセミ混合物としての化合物をさらに包含する。上述の化合物自体に加えて、本発明は、1個以上の化合物を含む組成物も包含する。 30

【0012】

本明細書で使用される場合、「異性体」という用語は、ありとあらゆる幾何異性体および立体異性体を含む。例えば、「異性体」は、本発明の範囲内に属するような、シス-およびトランス-異性体、E-およびZ-異性体、R-およびS-エナンチオマー、ジアステレオマー、(D)-異性体、(L)-異性体、それらのラセミ混合体、ならびにそれらの他の混合物を含む。例えば、立体異性体は、いくつかの実施形態において、1個以上の 40
対応する立体異性体を実質的に含まずに提供され得、「立体化学的に富化された」とも称され得る。

【0013】

特定のエナンチオマーが好ましい場合、いくつかの実施形態において、それは反対のエナンチオマーを実質的に含まずに提供され得、「光学的に富化された」とも称され得る。本明細書で使用される場合、「光学的に富化された」とは、化合物が著しく高い割合の1個のエナンチオマーから構成されることを意味する。ある特定の実施形態では、化合物は、少なくとも約90重量%の好ましいエナンチオマーから構成される。他の実施形態では、化合物は、少なくとも約95重量%、98重量%、または99重量%の好ましいエナンチオマーから構成される。好ましいエナンチオマーは、キラル高圧液体クロマトグラフィ 50

ー (HPLC) ならびにキラル塩の形成および結晶化を含む当業者に既知の任意の方法によってラセミ混合物から単離され得るか、または不斉合成によって調製され得る。例えば、Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981)、Wilén, S. H., et al., *Tetrahedron* 33: 2725 (1977)、Elieél, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962)、Wilén, S. H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p. 268 (E. L. Elieél, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972) を参照されたい。

10

【0014】

本明細書で使用される場合、「ハロ」および「ハロゲン」という用語は、フッ素 (フルオロ、-F)、塩素 (クロロ、-Cl)、臭素 (ブロモ、-Br)、およびヨウ素 (ヨード、-I) から選択される原子を指す。

【0015】

本明細書で使用される場合、「脂肪族」または「脂肪族基」という用語は、直鎖 (すなわち、非分枝鎖)、分枝鎖、または環状 (縮合、架橋、およびスピロ縮合多環式を含む) であってもよく、かつ、完全に飽和していてもよいが、または1個以上の不飽和単位を含有してもよいが、芳香族ではない、炭化水素部分を意味する。別途指定がない限り、脂肪族基は、1~30個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、脂肪族基は、1~12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、脂肪族基は、1~8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、脂肪族基は、1~6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、脂肪族基は、1~5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態では、脂肪族基は、1~4個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、脂肪族基は、1~3個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、脂肪族基は、1または2個の炭素原子を含有する。好適な脂肪族基には、直鎖または分枝鎖のアルキル、アルケニル、およびアルキニル基、ならびに (シクロアルキル) アルキル、(シクロアルケニル) アルキル、または (シクロアルキル) アルケニル等のそれらのハイブリッドが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0016】

本明細書で使用される場合、「不飽和」という用語は、ある部分が1個以上の二重結合または三重結合を有することを意味する。

【0017】

単独で、またはより大きい部分の一部として用いられる、「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」という用語は、3~12員を有する、本明細書に記載される飽和または部分不飽和の環状脂肪族の単環式または多環式の環系を指し、その脂肪族環系は、上で定義され、本明細書に記載されるように任意に置換される。脂環式基には、制限なく、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロヘプテニル、シクロオクチル、シクロオクテニル、ノルボルニル、アダマンチル、およびシクロオクタジエニルが挙げられる。いくつかの実施形態では、シクロアルキルは、3~6個の炭素を有する。「脂環式」、「炭素環」、または「炭素環式」という用語は、ラジカルまたは結合点が脂肪族環の上にあるデカヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチル等の、1個以上の芳香族環または非芳香族環に縮合された脂肪族環も含む。ある特定の実施形態では、「3~8員の炭素環」という用語は、3~8員の飽和または部分不飽和の単環式炭素環式環を指す。ある特定の実施形態では、「3~14員の炭素環」および「C₃₋₁₄炭素環」という用語は、3~8員の飽和もしくは部分不飽和の単環式炭素環式環、または7~14員の飽和もしくは部分不飽和の多環式炭素環式環を指す。ある特定の実施形態では、「C₃₋₂₀炭素環」という用語は、3~8員の飽和もしくは部分不飽和の単環式炭素環式環、または7~20員の飽和もしくは

40

50

は部分不飽和の多環式炭素環式環を指す。

【0018】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、1～6個の炭素原子を含有する脂肪族部分から得られる、飽和した直鎖または分枝鎖の炭化水素ラジカルを指す。別途指定がない限り、アルキル基は、1～12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルキル基は、1～8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルキル基は、1～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、アルキル基は、1～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態では、アルキル基は、1～4個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルキル基は、1～3個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルキル基は、1～2個の炭素原子を含有する。アルキルラジカルの例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*sec*-ブチル、*sec*-ペンチル、*iso*-ペンチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、ドデシル等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0019】

本明細書で使用される場合、「アルケニル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族部分から得られる一価の基を意味する。別途指定がない限り、アルケニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルケニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルケニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、アルケニル基は、2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態では、アルケニル基は、2～4個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルケニル基は、2～3個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルケニル基は、2個の炭素原子を含有する。アルケニル基には、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1-メチル-2-ブテン-1-イル等が挙げられる。

20

【0020】

本明細書で使用される場合、「アルキニル」という用語は、単一の水素原子を除去することにより、少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を有する直鎖または分枝鎖の脂肪族部分から得られる一価の基を指す。別途指定がない限り、アルキニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルキニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態では、アルキニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、アルキニル基は、2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態では、アルキニル基は、2～4個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルキニル基は、2～3個の炭素原子を含有し、さらに他の実施形態では、アルキニル基は、2個の炭素原子を含有する。代表的なアルキニル基には、エチニル、2-プロピニル(プロパルギル)、1-プロピニル等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0021】

単独で、または「アラルキル」、「アラルコキシ」、もしくは「アリーロキシアルキル」に見られるようなより大きい部分の一部として用いられる「アリール」という用語は、合計で5～20環員を有する単環式および多環式の環系を指し、その系内の少なくとも1個の環は芳香族であり、その系内の各々の環は3～12環員を含有する。「アリール」という用語は、「アリール環」という用語と同義に用いられ得る。本発明のある特定の実施形態では、「アリール」は、1個以上の置換成分を有し得るフェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラシル等を含むが、これらに限定されない、芳香族環系を指す。ベンゾフラニル、インダニル、フタルイミジル、ナフチミジル(*naphthimidyl*)、フェナントリイジニル(*phenantridinyl*)、またはテトラヒドロナフチル等の芳香族環が1個以上のさらなる環に縮合された基も「アリール」という用語の範囲内に含まれる。ある特定の実施形態では、「6～10員のアリール」および「C₆₋₁₀アリール」という用語は、フェニルまたは8～10員の多環式アリール環を指す。ある特定

40

50

の実施形態では、「6～12員のアリール」という用語は、フェニルまたは8～12員の多環式アリール環を指す。ある特定の実施形態では、「C₆₋₁₄アリール」という用語は、フェニルまたは8～14員の多環式アリール環を指す。

【0022】

単独で、またはより大きい部分、例えば、「ヘテロアラルキル」もしくは「ヘテロアラルコキシ」の一部として用いられる「ヘテロアリール」および「ヘテロア - (heteroar -)」という用語は、5～14個の環原子、好ましくは5個、6個、または9個の環原子を有する基；環状のアレイにおいて共有される6個、10個、または14個の電子を有する基；および炭素原子に加えて、1～5個のヘテロ原子を有する基を指す。「ヘテロ原子」という用語は、窒素、酸素、または硫黄を指し、窒素または硫黄の任意の酸化形態、および塩基性窒素の任意の四級化形態を含む。ヘテロアリール基には、制限なく、チエニル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリジニル、プリニル、ナフチリジニル、ベンゾフラニル、およびプテリジニルが挙げられる。本明細書で使用される場合、「ヘテロアリール」および「ヘテロア - (heteroar -)」という用語は、ラジカルまたは結合点が芳香族複素環上にある、芳香族複素環が1個以上のアリール、脂環式、またはヘテロシクリル環に縮合された基も含む。非限定的な例として、インドリル、イソインドリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、4H - キノリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、およびピリド[2,3-b]-1,4 - オキサジン - 3(4H) - オンが挙げられる。ヘテロアリール基は、単環式または二環式であってもよい。「ヘテロアリール」という用語は、「ヘテロアリール環」、「ヘテロアリール基」、または「ヘテロ芳香族」という用語と同義に用いられてもよく、これらの用語のいずれも任意に置換された環を含む。「ヘテロアラルキル」という用語は、アルキルおよびヘテロアリール部分が独立して、任意に置換されたヘテロアリールによって置換されたアルキル基を指す。ある特定の実施形態では、「5～10員のヘテロアリール」という用語は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員のヘテロアリール環、または独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～10員の二環式ヘテロアリールを指す。ある特定の実施形態では、「5～12員のヘテロアリール」という用語は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員のヘテロアリール環、または独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～12員の二環式ヘテロアリール環を指す。

【0023】

本明細書で使用される場合、「複素環」、「ヘテロシクリル」、「複素環式ラジカル」、および「複素環式環」という用語は、同義に用いられ、飽和または部分不飽和のいずれかであり、炭素原子に加えて、上で定義されるように1個以上の、好ましくは1～4個のヘテロ原子を有する、安定した5～7員の単環式または7～14員の多環式の複素環式部分を指す。複素環の還原子に関連して使用される場合、「窒素」という用語は、置換された窒素を含む。一例として、酸素、硫黄、または窒素から選択される0～3個のヘテロ原子を有する飽和または部分不飽和の環において、窒素は、N(3,4 - ジヒドロ - 2H - ピロリル等)、NH(ピロリジニル等)、または⁺NR(N - 置換ピロリジニル等)であり得る。いくつかの実施形態では、「3～7員の複素環式」という用語は、独立して、窒素、酸素、または硫黄から選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～7員の飽和または部分不飽和の単環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態では、「3～8員の複素環」という用語は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～8員の飽和または部分不飽和の単環式複素環式環を指す。いくつかの実

施形態では、「3～12員の複素環式」という用語は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～8員の飽和または部分不飽和の単環式複素環式環、あるいは独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～3個のヘテロ原子を有する7～12員の飽和または部分不飽和の多環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態では、「3～14員の複素環」という用語は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～8員の飽和または部分不飽和の単環式複素環式環、あるいは独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から選択される1～3個のヘテロ原子を有する7～14員の飽和または部分不飽和の多環式複素環式環を指す。

【0024】

複素環式環は、任意のヘテロ原子または炭素原子においてそのペンダント基に結合し、これによって安定した構造をもたらすことができ、この環原子のいずれかは、任意に置換され得る。そのような飽和または部分不飽和の複素環式ラジカル例には、制限なく、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピロリドニル、ピペリジニル、ピロリニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、オキサゾリジニル、ピペラジニル、ジオキサニル、ジオキサラニル、ジアゼピニル、オキサゼピニル、チアゼピニル、モルホリニル、およびキヌクリジニルが挙げられる。「複素環」、「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリル環」、「複素環式基」、「複素環式部分」、および「複素環式ラジカル」という用語は、本明細書において同義に用いられ、インドリニル、3H-インドリル、クロマニル、フェナントリジニル、またはテトラヒドロキノリニル等のヘテロシクリル環が1個以上のアリアル環、ヘテロアリアル環、または脂環式環に縮合している基を含み、ラジカルまたは結合点は、ヘテロシクリル環上にある。ヘテロシクリル基は、単環式または二環式であってもよい。「ヘテロシクリルアルキル」という用語は、ヘテロシクリルで置換されたアルキル基を指し、アルキルおよびヘテロシクリル部分は、独立して、任意に置換される。

【0025】

本明細書で使用される場合、「部分不飽和」という用語は、少なくとも1個の二重結合または三重結合を含む環部分を指す。「部分不飽和」という用語は、複数の不飽和の部位を有する環を包含するよう意図されるが、本明細書において定義される場合、アリアルまたはヘテロアリアル部分を含むようには意図されていない。

【0026】

当業者であれば、本明細書に記載の化合物および合成方法が、様々な保護基を利用し得ることを理解するであろう。「保護基」という用語は、本明細書で使用される場合、特定の官能基部分、例えば、O、S、またはNがマスクされるか、または遮断され、必要に応じて、多官能基化合物の別の反応部位において、反応が選択的に行われることを可能にすることを意味する。好適な保護基が、当分野で周知であり、その全体が本明細書に参照により組み込まれる、Protecting Groups in Organic Synthesis, T.W. Greene and P.G.M. Wuts, 3rd edition, John Wiley & Sons, 1999に詳細に記載されているものを含む。ある特定の実施形態では、保護基が、好収率で選択的に反応することによって、計画された反応に対して安定性のある保護された基質が得られ、その保護基は、他の官能基を攻撃しない、容易に入手可能であり好ましくは無毒性の試薬によって選択的に除去可能であることが好ましく、その保護基は分離可能な誘導体を形成し（より好ましくは、新しい不斉中心を生成することなく）、またその保護基は、最小の追加の官能性を有することによって、さらなる反応の部位を回避することが好ましい。本明細書に詳しく記載されているように、酸素、硫黄、窒素、および炭素保護基が利用され得る。ヒドロキシル保護基の非限定的な例として、メチル、メトキシメチル(MOM)、メチルチオメチル(MTM)、t-ブチルチオメチル、(フェニルジメチルシリル)メトキシメチル(SMOM)、ベンジルオキシメチル(BOM)、p-メトキシベンジルオキシメチル(PMBM)、(4-メトキシフェノキシ)メチル(p-AOM)、グアヤコールメチル(GUM)、t

- ブトキシメチル、4 - ペンテニルオキシメチル (POM)、シロキシメチル、2 - メトキシエトキシメチル (MEM)、2, 2, 2 - トリクロロエトキシメチル、ビス (2 - クロロエトキシ) メチル、2 - (トリメチルシリル) エトキシメチル (SEMOR)、テトラヒドロピラニル (THP)、3 - プロモテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、1 - メトキシシクロヘキシル、4 - メトキシテトラヒドロピラニル (MTHP)、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル S, S - ジオキシド、1 - [(2 - クロロ - 4 - メチル) フェニル] - 4 - メトキシピペリジン - 4 - イル (CTMP)、1, 4 - ジオキサン - 2 - イル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフラニル、2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7, 7a - オクタヒドロ - 7, 8, 8 - トリメチル - 4, 7 - メタノベンゾフラン - 2 - イル、1 - エトキシエチル、1 - (2 - クロロエトキシ) エチル、1 - メチル - 1 - メトキシエチル、1 - メチル - 1 - ベンジルオキシエチル、1 - メチル - 1 - ベンジルオキシ - 2 - フルオロエチル、2, 2, 2 - トリクロロエチル、2 - トリメチルシリルエチル、2 - (フェニルセレニル) エチル、t - ブチル、アリル、p - クロロフェニル、p - メトキシフェニル、2, 4 - ジニトロフェニル、ベンジル、p - メトキシベンジル、3, 4 - ジメトキシベンジル、o - ニトロベンジル、p - ニトロベンジル、p - ハロベンジル、2, 6 - ジクロロベンジル、p - シアノベンジル、p - フェニルベンジル、2 - ピコリル、4 - ピコリル、3 - メチル - 2 - ピコリル N - オキシド、ジフェニルメチル、p, p' - ジニトロベンズヒドリル、5 - ジベンゾスベリル、トリフェニルメチル、 - ナフチルジフェニルメチル、p - メトキシフェニルジフェニルメチル、ジ (p - メトキシフェニル) フェニルメチル、トリ (p - メトキシフェニル) メチル、4 - (4' - プロモフェナシルオキシフェニル) ジフェニルメチル、4, 4', 4'' - トリス (4, 5 - ジクロロフタルイミドフェニル) メチル、4, 4', 4'' - トリス (レプリノイルオキシフェニル) メチル、4, 4', 4'' - トリス (ベンゾイルオキシフェニル) メチル、3 - (イミダゾール - 1 - イル) ビス (4', 4'' - ジメトキシフェニル) メチル、1, 1 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 1' - ピレニルメチル、9 - アントリル、9 - (9 - フェニル) キサンテニル、9 - (9 - フェニル - 10 - オキソ) アントリル、1, 3 - ベンゾジチオラン - 2 - イル、ベンゾイソチアゾリル S, S - ジオキシド、トリメチルシリル (TMS)、トリエチルシリル (TES)、トリイソプロピルシリル (TIPS)、ジメチルイソプロピルシリル (IPDMS)、ジエチルイソプロピルシリル (DEIPS)、ジメチルテキシルシリル、t - ブチルジメチルシリル (TBDMS)、t - ブチルジフェニルシリル (TBDPS)、トリベンジルシリル、トリ - p - キシリルシリル、トリフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル (DPMS)、t - ブチルメトキシフェニルシリル (TBMPs)、ホルメート、ベンゾイルホルメート、アセテート、クロロアセテート、ジクロロアセテート、トリクロロアセテート、トリフルオロアセテート、メトキシアセテート、トリフェニルメトキシアセテート、フェノキシアセテート、p - クロロフェノキシアセテート、3 - フェニルプロピオネート、4 - オキソペンタノエート (レプリネート)、4, 4 - (エチレンジチオ) ペンタノエート (レプリノイルジチオアセタール)、ピバロエート、アダマントエート、クロトネート、4 - メトキシクロトネート、ベンゾエート、p - フェニルベンゾエート、2, 4, 6 - トリメチルベンゾエート (メシトエート)、アルキルメチルカーボネート、9 - フルオレニルメチルカーボネート (Fmoc)、アルキルエチルカーボネート、アルキル 2, 2, 2 - トリクロロエチルカーボネート (Troc)、2 - (トリメチルシリル) エチルカーボネート (TMSEC)、2 - (フェニルスルホニル) エチルカーボネート (Psec)、2 - (トリフェニルホスホニオ) エチルカーボネート (Peoc)、アルキルイソブチルカーボネート、アルキルビニルカーボネートアルキルアリルカーボネート、アルキル p - ニトロフェニルカーボネート、アルキルベンジルカーボネート、アルキル p - メトキシベンジルカーボネート、アルキル 3, 4 - ジメトキシベンジルカーボネート、アルキル o - ニトロベンジルカーボネート、アルキル p - ニトロベンジルカーボネート、アルキル S - ベンジルチオカーボネート、4 - エトキシ - 1 - ナフチルカーボネート、メチルジチオカーボネート、2 - ヨードベンゾエート、4 - アジドブチレート、4 - ニトロ - 4 - メチルペン

10

20

30

40

50

タノエート、*o* - (ジブロモメチル)ベンゾエート、2 - ホルミルベンゼンスルホネート、2 - (メチルチオメトキシ)エチル、4 - (メチルチオメトキシ)ブチレート、2 - (メチルチオメトキシメチル)ベンゾエート、2, 6 - ジクロロ - 4 - メチルフェノキシアセテート、2, 6 - ジクロロ - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノキシアセテート、2, 4 - ビス(1, 1 - ジメチルプロピル)フェノキシアセテート、クロロジフェニルアセテート、イソブチレート、モノスクシノエート、(E) - 2 - メチル - 2 - ブテノエート、*o* - (メトキシカルボニル)ベンゾエート、*o* - ナフトエート、ニトレート、アルキルN, N, N', N' - テトラメチルホスホロジアミデート、アルキルN - フェニルカルバメート、ボレート、ジメチルホスフィノチオイル、アルキル2, 4 - ジニトロフェニルスルフェネート、スルフェート、メタンスルホネート(メシレート)、ベンジルスルホネート、およびトシレート(Ts)が挙げられる。1, 2 - または1, 3 - ジオールを保護するための保護基として、メチレンアセタール、エチリデンアセタール、1 - t - ブチルエチリデンケタール、1 - フェニルエチリデンケタール、(4 - メトキシフェニル)エチリデンアセタール、2, 2, 2 - トリクロロエチリデンアセタール、アセトニド、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、シクロヘプチリデンケタール、ベンジリデンアセタール、p - メトキシベンジリデンアセタール、2, 4 - ジメトキシベンジリデンケタール、3, 4 - ジメトキシベンジリデンアセタール、2 - ニトロベンジリデンアセタール、メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンオルトエステル、1 - メトキシエチリデンオルトエステル、1 - エトキシエチリジンオルトエステル、1, 2 - ジメトキシエチリデンオルトエステル、*o* - メトキシベンジリデンオルトエステル、1 - (N, N - ジメチルアミノ)エチリデン誘導体、*o* - (N, N' - ジメチルアミノ)ベンジリデン誘導体、2 - オキサシクロペンチリデンオルトエステル、ジ - t - ブチルシリレン基(DTBS)、1, 3 - (1, 1, 3, 3 - テトライソプロピルジシロキサニリデン)誘導体(TIPDS)、テトラ - t - ブトキシジシロキサン - 1, 3 - ジイリデン誘導体(TBDS)、環状カーボネート、環状ボロネート、エチルボロネート、およびフェニルボロネートが挙げられる。アミノ保護基として、メチルカルバメート、エチルカルバマンテ、9 - フルオレニルメチルカルバメート(Fmoc)、9 - (2 - スルホ)フルオレニルメチルカルバメート、9 - (2, 7 - ジブromo)フルオロエニルメチルカルバメート、2, 7 - ジ - t - ブチル - [9 - (10, 10 - ジオキソ - 10, 10, 10, 10 - テトラヒドロチオキサントール)]メチルカルバメート(DBD-Tmoc)、4 - メトキシフェナシルカルバメート(Phenoc)、2, 2, 2 - トリクロロエチルカルバメート(Troc)、2 - トリメチルシリルエチルカルバメート(Teoc)、2 - フェニルエチルカルバメート(hZ)、1 - (1 - アダマンチル) - 1 - メチルエチルカルバメート(Adpoc)、1, 1 - ジメチル - 2 - ハロエチルカルバメート、1, 1 - ジメチル - 2, 2 - ジブromoエチルカルバメート(DB - t - BOC)、1, 1 - ジメチル - 2, 2, 2 - トリクロロエチルカルバメート(TCBOC)、1 - メチル - 1 - (4 - ビフェニル)エチルカルバメート(Bpoc)、1 - (3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 1 - メチルエチルカルバメート(t - Bumecoc)、2 - (2' - および4' - ピリジル)エチルカルバメート(Pyoc)、2 - (N, N - ジシクロヘキシルカルボキサミド)エチルカルバメート、t - ブチルカルバメート(BOC)、1 - アダマンチルカルバメート(Adoc)、ビニルカルバメート(Voc)、アリルカルバメート(Alloc)、1 - イソプロピルアリルカルバメート(Ipoc)、シンナミルカルバメート(Coc)、4 - ニトロシンナミルカルバメート(Noc)、8 - キノリルカルバメート、N - ヒドロキシピペリジニルカルバメート、アルキルジチオカルバメート、ベンジルカルバメート(Cbz)、p - メトキシベンジルカルバメート(Moz)、p - ニトベンジルカルバメート、p - ブromoベンジルカルバメート、p - クロロベンジルカルバメート、2, 4 - ジクロロベンジルカルバメート、4 - メチルスルフィニルベンジルカルバメート(Msz)、9 - アントリルメチルカルバメート、ジフェニルメチルカルバメート、2 - メチルチオエチルカルバメート、2 - メチルスルホニルエチルカルバメート、2 - (p - トルエンスルホニル)エチルカルバメート、[2 -

10

20

30

40

50

(1 , 3 - ジチアニル)] メチルカルバメート (D m o c) 、 4 - メチルチオフェニルカルバメート (M t p c) 、 2 , 4 - ジメチルチオフェニルカルバメート (B m p c) 、 2 - ホスホニオエチルカルバメート (P e o c) 、 2 - トリフェニルホスホニオイソプロピルカルバメート (P p o c) 、 1 , 1 - ジメチル - 2 - シアノエチルカルバメート、 m - クロロ - p - アシルオキシベンジルカルバメート、 p - (ジヒドロキシボリル) ベンジルカルバメート、 5 - ベンジソキサゾリル (b e n z i s o x a z o l y l) メチルカルバメート、 2 - (トリフルオロメチル) - 6 - クロモニルメチルカルバメート (T c r o c) 、 m - ニトロフェニルカルバメート、 3 , 5 - ジメトキシベンジルカルバメート、 o - ニトロベンジルカルバメート、 3 , 4 - ジメトキシ - 6 - ニトロベンジルカルバメート、フェニル (o - ニトロフェニル) メチルカルバメート、フェノチアジニル - (10) - カルボニル誘導体、 N ' - p - トルエンシルホニルアミノカルボニル誘導体、 N ' - フェニルアミノチオカルボニル誘導体、 t - アミルカルバメート、 S - ベンジルチオカルバメート、 p - シアノベンジルカルバメート、シクロブチルカルバメート、シクロヘキシルカルバメート、シクロペンチルカルバメート、シクロプロピルメチルカルバメート、 p - デシロキシベンジルカルバメート、 2 , 2 - ジメトキシカルボニルビニルカルバメート、 o - (N , N - ジメチルカルボキサミド) ベンジルカルバメート、 1 , 1 - ジメチル - 3 - (N , N - ジメチルカルボキサミド) プロピルカルバメート、 1 , 1 - ジメチルプロピニルカルバメート、ジ (2 - ピリジル) メチルカルバメート、 2 - フラニルメチルカルバメート、 2 - ヨードエチルカルバメート、イソボルニルカルバメート、イソブチルカルバメート、イソニコチニルカルバメート、 p - (p ' - メトキシフェニルアゾ) ベンジルカルバメート、 1 - メチルシクロブチルカルバメート、 1 - メチルシクロヘキシルカルバメート、 1 - メチル - 1 - シクロプロピルメチルカルバメート、 1 - メチル - 1 - (3 , 5 - ジメトキシフェニル) エチルカルバメート、 1 - メチル - 1 - (p - フェニルアゾフェニル) エチルカルバメート、 1 - メチル - 1 - フェニルエチルカルバメート、 1 - メチル - 1 - (4 - ピリジル) エチルカルバメート、フェニルカルバメート、 p - (フェニルアゾ) ベンジルカルバメート、 2 , 4 , 6 - トリ - t - ブチルフェニルカルバメート、 4 - (トリメチルアンモニウム) ベンジルカルバメート、 2 , 4 , 6 - トリメチルベンジルカルバメート、ホルムアミド、アセトアミド、クロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、トリフルオロアセトアミド、フェニルアセトアミド、 3 - フェニルプロパンアミド、ピコリンアミド、 3 - ピリジルカルボキサミド、 N - ベンゾイルフェニルアラニル誘導体、ベンズアミド、 p - フェニルベンズアミド、 o - ニトロフェニルアセトアミド、 o - ニトロフェノキシアセトアミド、アセトアセトアミド、 (N ' - ジチオベンジルオキシカルボニルアミノ) アセトアミド、 3 - (p - ヒドロキシフェニル) プロパンアミド、 3 - (o - ニトロフェニル) プロパンアミド、 2 - メチル - 2 - (o - ニトロフェノキシ) プロパンアミド、 2 - メチル - 2 - (o - フェニルアゾフェノキシ) プロパンアミド、 4 - クロロブタンアミド、 3 - メチル - 3 - ニトロブタンアミド、 o - ニトロシンナミド、 N - アセチルメチオニン誘導体、 o - ニトロベンズアミド、 o - (ベンゾイルオキシメチル) ベンズアミド、 4 , 5 - ジフェニル - 3 - オキサゾリン - 2 - オン、 N - フタルイミド、 N - ジチアスクシンイミド (D t s) 、 N - 2 , 3 - ジフェニルマレイミド、 N - 2 , 5 - ジメチルピロール、 N - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチルジシリルアザシクロペンタン付加体 (S T A B A S E) 、 5 - 置換 1 , 3 - ジメチル - 1 , 3 , 5 - トリアザシクロヘキサン - 2 - オン、 5 - 置換 1 , 3 - ジベンジル - 1 , 3 , 5 - トリアザシクロヘキサン - 2 - オン、 1 - 置換 3 , 5 - ジニトロ - 4 - ピリドン、 N - メチルアミン、 N - アリルアミン、 N - [2 - (トリメチルシリル) エトキシ] メチルアミン (S E M) 、 N - 3 - アセトキシプロピルアミン、 N - (1 - イソプロピル - 4 - ニトロ - 2 - オキソ - 3 - ピロリン - 3 - イル) アミン、四級アンモニウム塩、 N - ベンジルアミン、 N - ジ (4 - メトキシフェニル) メチルアミン、 N - 5 - ジベンゾスベリルアミン、 N - トリフェニルメチルアミン (T r) 、 N - [(4 - メトキシフェニル) ジフェニルメチル] アミン (M M T r) 、 N - 9 - フェニルフルオレニルアミン (P h F) 、 N - 2 , 7 - ジクロロ - 9 - フルオレニルメチレンアミン、 N - フェロセニルメチルアミノ (F c m) 、 N - 2

10

20

30

40

50

- ピコリルアミノ N' - オキシド、N - 1, 1 - ジメチルチオメチレンアミン、N - ベンジリデンアミン、N - p - メトキシベンジリデンアミン、N - ジフェニルメチレンアミン、N - [(2 - ピリジル)メシチル]メチレンアミン、N - (N', N' - ジメチルアミノメチレン)アミン、N, N' - イソプロピリデンジアミン、N - p - ニトロベンジリデンアミン、N - サリチリデンアミン、N - 5 - クロロサリチリデンアミン、N - (5 - クロロ - 2 - ヒドロキシフェニル)フェニルメチレンアミン、N - シクロヘキシリデンアミン、N - (5, 5 - ジメチル - 3 - オキソ - 1 - シクロヘキセニル)アミン、N - ボラン誘導体、N - ジフェニルボリン酸誘導体、N - [フェニル(ペンタカルボニルクロム - またはタングステン)カルボニル]アミン、N - 銅キレート、N - 亜鉛キレート、N - ニトロアミン、N - ニトロソアミン、アミン N - オキシド、ジフェニルホスフィンアミド (D p p)、ジメチルチオホスフィンアミド (M p t)、ジフェニルチオホスフィンアミド (P p t)、ジアルキルホスホルアミデート、ジベンジルホスホルアミデート、ジフェニルホスホルアミデート、ベンゼンスルフェンアミド、o - ニトロベンゼンスルフェンアミド (N p s)、2, 4 - ジニトロベンゼンスルフェンアミド、ペンタクロロベンゼンスルフェンアミド、2 - ニトロ - 4 - メトキシベンゼンスルフェンアミド、トリフェニルメチルスルフェンアミド、3 - ニトロピリジンスルフェンアミド (N p y s)、p - トルエンスルホンアミド (T s)、ベンゼンスルホンアミド、2, 3, 6, - トリメチル - 4 - メトキシベンゼンスルホンアミド (M t r)、2, 4, 6 - トリメトキシベンゼンスルホンアミド (M t b)、2, 6 - ジメチル - 4 - メトキシベンゼンスルホンアミド (P m e)、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 4 - メトキシベンゼンスルホンアミド (M t e)、4 - メトキシベンゼンスルホンアミド (M b s)、2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルホンアミド (M t s)、2, 6 - ジメトキシ - 4 - メチルベンゼンスルホンアミド (i M d s)、2, 2, 5, 7, 8 - ペンタメチルクロマン - 6 - スルホンアミド (P m c)、メタンスルホンアミド (M s)、- トリメチルシリルエタンスルホンアミド (S E S)、9 - アントラセンスルホンアミド、4 - (4', 8' - ジメトキシナフチルメチル)ベンゼンスルホンアミド (D N M B S)、ベンジルスルホンアミド、トリフルオロメチルスルホンアミド、ならびにフェナシルスルホンアミドが挙げられる。例示的な保護基が本明細書に詳しく記載されているが、本発明は、これらの保護基に限定されずとは意図されず、むしろ、様々なさらなる同等の保護基が、上記基準を用いて容易に特定でき、本発明の方法において利用できることを理解される。さらに、Green e and W u t s (前掲) によって様々な保護基が記載されている。

【0027】

本明細書に記載されるように、本発明の化合物は、「任意に置換された」部分を含有し得る。一般的に、「置換されている」という用語は、「任意に」という用語が前に付いているかいないかにかかわらず、指定した部分の1個以上の水素が好適な置換基で置き換えられていることを意味する。別途指示がない限り、「任意に置換された」基は、基の置換可能な各位置で好適な置換基を有することができ、任意の所与の構造体の1個を超える位置が、特定された基から選択される1個を超える置換基で置換され得る場合、置換基は、すべての位置で、同一であるか、または異なるかのいずれかであってよい。本発明で想定される置換基の組合せは、安定した、または化学的に実現可能な化合物をもたらすものが好ましい。本明細書で使用される場合、「安定した」という用語は、これらの生成、検出、および特定の実施形態では、これらの回収、精製ならびに本明細書に開示されている1個以上の目的のための使用を可能とする条件に曝された場合、実質的に変化しない化合物を指す。

【0028】

「任意に置換された」基の置換可能な炭素原子上の好適な一価の置換基は、独立して、ハロゲン；- (CH₂)₀₋₄R°；- (CH₂)₀₋₄OR°；- O - (CH₂)₀₋₄C(O)OR°；- (CH₂)₀₋₄CH(OR°)₂；- (CH₂)₀₋₄SR°；R°で置換されていてもよい - (CH₂)₀₋₄Ph；R°で置換されていてもよい - (CH₂)₀₋₄O(CH₂)₀₋₁Ph；R°で置換されていてもよい - CH=CHPh

; -NO₂; -CN; -N₃; -(CH₂)₀₋₄N(R°)₂; -(CH₂)₀₋₄N(R°)C(O)R°; -N(R°)C(S)R°; -(CH₂)₀₋₄N(R°)C(O)NR°₂; -N(R°)C(S)NR°₂; -(CH₂)₀₋₄N(R°)C(O)OR°; -N(R°)N(R°)C(O)R°; -N(R°)N(R°)C(O)NR°₂; -N(R°)N(R°)C(O)OR°; -(CH₂)₀₋₄C(O)R°; -C(S)R°; -(CH₂)₀₋₄C(O)OR°; -(CH₂)₀₋₄C(O)N(R°)₂; -(CH₂)₀₋₄C(O)SR°; -(CH₂)₀₋₄C(O)OSiR°₃; -(CH₂)₀₋₄OC(O)R°; -OC(O)(CH₂)₀₋₄SR°、SC(S)SR°; -(CH₂)₀₋₄SC(O)R°; -(CH₂)₀₋₄C(O)NR°₂; -C(S)NR°₂; -C(S)SR°; -SC(S)SR°、-(CH₂)₀₋₄OC(O)NR°₂; -C(O)N(OR°)R°; -C(O)C(O)R°; -C(O)CH₂C(O)R°; -C(NOR°)R°; -(CH₂)₀₋₄SSR°; -(CH₂)₀₋₄S(O)₂R°; -(CH₂)₀₋₄S(O)₂OR°; -(CH₂)₀₋₄OS(O)₂R°; -S(O)₂NR°₂; -(CH₂)₀₋₄S(O)R°; -N(R°)S(O)₂NR°₂; -N(R°)S(O)₂R°; -N(OR°)R°; -C(NH)NR°₂; -P(O)₂R°; -P(O)R°₂; -OP(O)R°₂; -OP(O)(OR°)₂; SiR°₃; -(C₁₋₄直鎖もしくは分枝鎖アルキレン)O-N(R°)₂; または-(C₁₋₄直鎖もしくは分枝鎖アルキレン)C(O)O-N(R°)₂であり、式中、各R°は、以下に定義される通り置換されていてもよく、独立して、水素、C₁₋₈脂肪族、-CH₂Ph、-O(CH₂)₀₋₁Ph、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員の飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環であり、あるいは、上記の定義にかかわらず、独立して出現する2個のR°が、それらの介在原子(複数可)と一緒に、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子(以下に定義される通り置換されていてもよい)を有する、3~12員の飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環の単環式もしくは多環式の環を形成する。

【0029】

R°上の好適な一価の置換基(または独立して出現する2個のR°がそれらの介在原子と一緒に形成される環)は、独立して、ハロゲン、-(CH₂)₀₋₂R°、-(ハロR°)、-(CH₂)₀₋₂OH、-(CH₂)₀₋₂OR°、-(CH₂)₀₋₂CH(OR°)₂; -O(ハロR°)、-CN、-N₃、-(CH₂)₀₋₂C(O)R°、-(CH₂)₀₋₂C(O)OH、-(CH₂)₀₋₂C(O)OR°、-(CH₂)₀₋₄C(O)N(R°)₂; -(CH₂)₀₋₂SR°、-(CH₂)₀₋₂SH、-(CH₂)₀₋₂NH₂、-(CH₂)₀₋₂NHR°、-(CH₂)₀₋₂NR°₂、-NO₂、-SiR°₃、-OSiR°₃、-C(O)SR°、-(C₁₋₄直鎖もしくは分枝鎖アルキレン)C(O)OR°、または-SSR°であり、式中、各R°は、非置換であるか、または「ハロ」が前に付いている場合、1個以上のハロゲンのみで置換されており、独立して、C₁₋₄脂肪族、-CH₂Ph、-O(CH₂)₀₋₁Ph、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員の飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環から選択される。R°の飽和した炭素原子上の好適な二価の置換基は、=Oおよび=Sを含む。

【0030】

「任意に置換された」基の飽和した炭素原子上の好適な二価の置換基には、=O、=S、=NNR°^{*}₂、=NNHC(O)R°^{*}、=NNHC(O)OR°^{*}、=NNHS(O)₂R°^{*}、=NR°^{*}、=NOR°^{*}、-O(C(R°^{*}₂))₂₋₃O-、または-S(C(R°^{*}₂))₂₋₃S-が挙げられ、式中、独立して出現する各R°^{*}は、水素、C₁₋₆脂肪族(以下に定義される通り置換されていてもよい)、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する非置換の5~6員の飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環から選択される。「任意に置換された」基の隣接する置換可能な炭素に結合している好適な二価の置換基には、-O(C(R°^{*}₂))₂₋₃O-が挙げられ、式

中、独立して出現する各 R^* は、水素、 C_{1-6} 脂肪族（以下に定義される通り置換されていてもよい）、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する非置換の 5 ~ 6 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリール環から選択される。

【0031】

R^* の脂肪族基上の好適な置換基には、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(\text{ハロ}R)$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-O(\text{ハロ}R)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、または $-NO_2$ が挙げられ、式中、各 R は、非置換であるか、または、「ハロ」が前に付いている場合、1 個以上のハロゲンのみで置換されており、独立して、 C_{1-4} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。

10

【0032】

「任意に置換された」基の置換可能な窒素上の好適な置換基には、 $-R^+$ 、 $-NR_2^+$ 、 $-C(O)R^+$ 、 $-C(O)OR^+$ 、 $-C(O)C(O)R^+$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^+$ 、 $-S(O)_2R^+$ 、 $-S(O)_2NR_2^+$ 、 $-C(S)NR_2^+$ 、 $-C(NH)NR_2^+$ 、または $-N(R^+)S(O)_2R^+$ が挙げられ、式中、各 R^+ は、独立して、水素、 C_{1-6} 脂肪族（以下に定義される通り置換されていてもよい）、非置換の $-OPh$ 、または非置換の窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリール環であるか、あるいは、上記の定義にかかわらず、独立して出現する 2 個の R^+ は、それらの介在原子（複数可）と一緒に、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する非置換の 3 ~ 12 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリールの単環式もしくは二環式の環を形成する。

20

【0033】

R^+ の脂肪族基上の好適な置換基は、独立して、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(\text{ハロ}R)$ 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-O(\text{ハロ}R)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、または $-NO_2$ であり、式中、各 R は、非置換であるかまたは、「ハロ」が前に付いている場合、1 個もしくは複数のハロゲンでのみで置換されており、独立して、 C_{1-4} 脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員の飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。

30

【0034】

本明細書で使用される場合、「互変異性体」という用語は、少なくとも 1 個の水素原子の正式な移動および少なくとも 1 個の結合価の変化（例えば、一重結合から二重結合、三重結合から一重結合、または逆もまた同様）から生じる 2 個以上の相互変換可能な化合物を含む。互変異性体の正確な比率は、温度、溶媒、および pH を含むいくつかの要素に依存する。互変異性化（すなわち、互変異性体のペアを提供する反応）は、酸または塩基で触媒されてもよい。例示的な互変異性化として、ケトからエノール、アミドからイミド、ラクタムからラクチム、エナミンからイミン、およびエナミンから（異なる）エナミンへの互変異性化が挙げられる。

40

【0035】

本明細書で使用される場合、「触媒」という用語は、それ自体は、消費されず、または永久的な化学変化の対象とはならない一方で、その存在により、化学反応の速度および/または程度を増加させる物質を指す。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図 1】図 1 A および B は、ヒドロキシル末端基を有するポリプロピレンカーボネートを産生するための脱保護を経るマスクされたヒドロキシル基の例を示す。ポリマー生成物は、連鎖移動剤の残留物を有する（図 1 A）か、または純粋なポリカーボネート（図 1 B）

50

のいずれかである。

【発明を実施するための形態】

【0037】

I. 本発明の重合系

一態様において、本発明は、-OH末端-基が高い割合を占めるポリカーボネートポリオール樹脂を生成するための、CO₂とエポキシドとの共重合のための重合系を提供する。ある特定の実施形態では、重合系は、1) 永久配位子セットおよび重合開始剤である少なくとも1個の配位子を含む金属錯体と、2) エポキシドとCO₂との共重合を開始することができる1個以上の部位を有する連鎖移動剤とを含み、その連鎖移動剤は、1個以上のマスクされたヒドロキシル基を含有する。いくつかの実施形態では、重合系は、共触媒をさらに含む。ある特定の実施形態では、重合開始剤である配位子は、複数のポリマー開始部位を有する。

10

【0038】

I. a. 連鎖移動剤

本発明に適した連鎖移動剤には、エポキシドと二酸化炭素との共重合における連鎖成長を開始することができる1個以上の部位を有する任意の化合物が挙げられ、連鎖移動剤は、1個以上のマスクされたヒドロキシル基を含有する。そのような化合物は、重合を妨害する他の官能基を有さないことが好ましい。

【0039】

本明細書で使用される場合、「マスクされたヒドロキシル基」という用語は、好適な条件に曝されると、ヒドロキシル基に変換されるか、またはヒドロキシル基をアンマスクする化学部分を指す。いくつかの実施形態では、マスクされたヒドロキシル基は、保護基を有するヒドロキシル基である。ある特定の実施形態では、そのようなマスクされたヒドロキシル基は、遊離ヒドロキシル基を提供するのに好適な脱保護条件下でアンマスクされる。

20

【0040】

本発明は、1個以上の保護されたヒドロキシル基を有する連鎖移動剤が、連鎖移動剤のポリマー内への重合および取り込みに続いて、遊離ヒドロキシル基を明らかにするために脱保護され得るという認識を包含する。いくつかの実施形態では、遊離ヒドロキシル基は、ポリマー鎖端に位置する。そのような一例として、1個のヒドロキシル基上に保護基を有するエチレングリコールの使用は、プロピレンオキシドとCO₂との重合における連鎖移動剤としてのHO(CH₂)₂OR^{PG}は、一端上に保護されたエチレングリコール基を有するポリプロピレンカーボネート(PPC)を提供する。保護基の除去は、この終端上に遊離ヒドロキシル基を有するPPCを提供する。(重合の完了時に、他の終端もまた、同様に遊離ヒドロキシル基を有することが理解される。)図1Aを参照されたい。

30

【0041】

他の実施形態では、マスクされたヒドロキシル基は、連鎖移動剤のポリマー内への取り込み後により容易に認識される。そのようなマスクされたヒドロキシル基は、「潜在性」ヒドロキシル基と称されてもよい。例えば、プロピレンオキシドとCO₂との重合における連鎖移動剤として試薬「HO-R^{PG}」を用いて、その一端上に「-OR^{PG}」基を有するポリプロピレンカーボネート(PPC)を提供する。脱保護が遊離ヒドロキシル基をもたらすように、ここで酸素原子は「潜在性」ヒドロキシル基である。(重合の完了時に、他の終端もまた、同様に遊離ヒドロキシル基を有することが理解される。)図1Bを参照されたい。保護基の除去は、この終端上に遊離ヒドロキシル基を有するPPCを提供する。さらに、結果として生じるポリカーボネートポリマーは、すべてのヒドロキシル末端基を有し、埋め込まれた連鎖移動剤またはエポキシド(複数可)およびCO₂以外のモノマーに由来する他の断片を有さない、「純粋なポリカーボネート」である。そのような純粋なポリカーボネートは、新規の組成物である。

40

【0042】

いくつかの実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、ベンジルアルコール、メタノール

50

、*t*-ブタノール、およびアリルアルコールからなる群から選択される連鎖移動剤を用いて形成される。いくつかの実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、カルボン酸官能性を有する連鎖移動剤を用いて形成され、結果として生じるエステルは、ポリマー終端上の遊離ヒドロキシル基を残すように加水分解される。

【0043】

保護されたヒドロキシル基と潜在性ヒドロキシル基との区別は、主に、アンマスクされているヒドロキシル基が重合反応に関与するそれ自体を有するかどうかによって理解されよう。さもなければ、その概念は、図1に例示されるようにほぼ同一である。

【0044】

一般的に、提供される重合系において使用するための本明細書に記載のすべての連鎖移動剤に関して、すべての連鎖移動剤は、明記されているかどうかに関わらず、1個以上のマスクされたヒドロキシル基を有する。

【0045】

好適な連鎖移動剤は、広範な化学構造を有し得る。一般的に、唯一の必要条件は、連鎖移動剤の各分子が、1個以上のポリカーボネート鎖を開始することができることであり、これは、以下を含むいくつかの機序により起こり得る：エポキシドモノマーの開環、二酸化炭素分子と反応させて、ポリマー連鎖成長を持続することができる部分を生成すること、またはこれらの組合せ。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、独立して、二酸化炭素またはエポキシドと反応することができる2個以上の官能基を有することができ、これらの例として、分子に限らないが、例えば二酸、グリコール、ジオール、トリオール、ヒドロキシ酸、アミノ酸、アミノアルコール、ジチオール、メルカプトアルコール、サッカライド、カテコール、ポリエーテル等が挙げられる。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、それ自体が複数回反応することによって、1個を超えるポリマー鎖を開始することができる多重活性官能基を含んでいてもよい。後者の例として、アンモニア、一級アミン、および水等の複数回反応することができる単一原子を有する官能基、ならびにカーボネート、アミンジン(aminidine)、グアニジン、ホスフェート、尿素、ボロン酸等の1個を超える求核性原子を有する官能基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0046】

ある特定の実施形態では、本開示の連鎖移動剤は、構造 $Y-A-(Y)_{n'}$ を有し、式中、

各-Y基が、独立して、エポキシド CO_2 共重合体の連鎖成長を開始することができる官能基または保護されたヒドロキシル基であり、少なくとも1個のY基が、保護されたヒドロキシル基であり、保護されたヒドロキシル基を含むY基の数が、Y基の総数未満であり、

- A - が、共有結合または多価化合物であり、
- n' が、1 ~ 10の整数(境界値を含む)である。

【0047】

いくつかの実施形態では、各Y基が、独立して、 $-OR^{PG}$ 、 $-OH$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(OR^Y)OH$ 、 $-OC(R^Y)OH$ 、 $-NHR^Y$ 、 $-NHC(O)R^Y$ 、 $-NHC=NR^Y$ ； $-NR^YC=NH$ ； $-NR^YC(NR^Y_2)=NH$ ； $-NHC(NR^Y_2)=NR^Y$ ； $-NHC(O)OR^Y$ 、 $-NHC(O)NR^Y_2$ ； $-C(O)NHR^Y$ 、 $-C(S)NHR^Y$ 、 $-OC(O)NHR^Y$ 、 $-OC(S)NHR^Y$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)SH$ 、 $-B(OR^Y)OH$ 、 $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$ 、 $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(OH)_d$ 、 $-N(R^Y)OH$ 、 $-ON(R^Y)H$ ； $=NOH$ 、 $=NN(R^Y)H$ からなる群から選択され、式中、

R^Y の各出現が、独立して、 $-H$ 、または C_{1-20} 脂肪族、 C_{1-20} ヘテロ脂肪族、3 ~ 12員の複素環式、および6 ~ 12員のアリアルからなる群から選択される任意に置換されたラジカルであり、

R^{PG} の各出現が、独立して、ヒドロキシル保護基であり、単一の R^{PG} 部分が、複数のヒドロキシル基を保護し得、

- a および b がそれぞれ、独立して、0 または 1 であり、
 c が、0、1、または 2 であり、
 d が、0 または 1 であり、
 a、b、および c の合計が、1 または 2 である。

【0048】

ある特定の実施形態では、-A- は、共有結合である。例えば、 $Y-A-(Y)_n$ がシュウ酸であるとき、-A- は、共有結合である。

【0049】

いくつかの実施形態では、-A- は、直鎖または分枝鎖 C_{2-30} 脂肪族、直鎖または分枝鎖 C_{2-30} ヘテロ脂肪族、6 ~ 12 員のアリール、3 ~ 12 員の複素環式、5 ~ 12 員のヘテロアリール、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、およびこれらの 2 個以上の混合物からなる群から選択される任意に置換されたラジカルである。

【0050】

ヒドロキシル保護基は、上に定義され、本明細書のクラスおよびサブクラスにおいて記載される任意の好適な保護基である。いくつかの実施形態では、ヒドロキシル保護基は、エーテルである。いくつかの実施形態では、ヒドロキシル保護基は、エステルである。いくつかの実施形態では、保護されたヒドロキシル基は、脂肪族炭素に結合する。いくつかの実施形態では、保護されたヒドロキシル基は、アリール炭素に結合する。いくつかの実施形態では、保護基は、連鎖移動剤、例えば、1, 2 - または 1, 3 - ジオールの 1 個を超えるヒドロキシル基を保護する。

【0051】

いくつかの実施形態では、各 -OR^PG は、脂肪族エーテル、置換メチルエーテル、脂環式エーテル、アリールアルキルエーテル、シリルエーテル、ギ酸エステル、脂肪族エステル、アリールエステル、カーボネート、カルバメート、アセタール、ケタール、環状カーボネート、および環状ボロネートからなる群から選択される。

【0052】

ある特定の実施形態では、各 -OR^PG は、メチルエーテル、メトキシメチルエーテル (MOM)、メチルチオメチルエーテル (MTM)、2 - メトキシエトキシメチルエーテル (MEM)、ビス (2 - クロロエチオキシ) メチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル (THP)、テトラヒドロチオピラニルエーテル、4 - メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、テトラヒドロチオフラニルエーテル、1 - エトキシエチルエーテル、1 - メチル - 1 - メトキシエーテルエーテル、2 - (フェニルセレニル) エチルエーテル、t - ブチルエーテル、アリルエーテル、ベンジルエーテル、o - ニトロベンジルエーテル、トリフェニルメチルエーテル、- ナフチルジフェニルメチルエーテル、p - メトキシフェニルジフェニルメチルエーテル、9 - (9 - フェニル - 10 - オキソ) アントリルエーテル (トリタイロン (tritylone))、トリメチルシリルエーテル (TMS)、イソプロピルジメチルシリルエーテル、t - ブチルジメチルシリルエーテル (TBDMs)、t - ブチルジフェニルシリルエーテル、トリベンジルシリルエーテル、およびトリイソプロピルシリルエーテルからなる群から選択される。

【0053】

いくつかの実施形態では、各 -OR^PG は、ギ酸エステル、アセテートエステル、トリクロロアセテートエステル、フェノキシアセテートエステル、イソブチレートエステル、ピバロエートエステル、アダマントエートエステル、ベンゾエートエステル、2, 4, 6 - トリメチルベンゾエート (メシトエート) エステル、メチルカーボネート、2, 2, 2 - トリクロロエチルカーボネート、アリルカーボネート、p - ニトロフェニルカーボネート、ベンジルカーボネート、p - ニトロベンジルカーボネート、ベンジルカーボネート、N - フェニルカルバメート、ニトレートエステル、および 2, 4 - ジニトロフェニルスルフェネートエステルからなる群から選択される。

【0054】

いくつかの実施形態では、各 -OR^{P G} は、メチレンジオキシ誘導体、エチリデンアセタール、アセトニド、ベンジリデンアセタール、p - メトキシベンジリデンアセタール、メトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンジオキシ誘導体、環状カーボネート、および環状ボロネートからなる群から選択される。

【0055】

いくつかの実施形態では、上記官能基のうちのいずれかに結合された酸性水素原子は、本発明から逸脱することなく、金属原子または有機カチオンで置き換えられ得（例えば、-C(O)OH は、代わりに -C(O)O⁻Na⁺、-C(O)O⁻N⁺(R)₄、-C(O)O⁻(Ca²⁺)_{0.5}、-C(O)O⁻PPN⁺、または -SH であってもよく、-S⁻Na⁺ 等であってもよい）、そのような代替案は、特に本明細書に含まれ、そのような塩を用いる代替の実施形態は本明細書における開示および実施例によって暗に包含される。

【0056】

ある特定の実施形態では、各 Y 基が、独立して、-OR^{P G}、-OH、および -C(O)OH からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、1 個以上の Y 基は、ヒドロキシルまたはヒドロキシ塩である。ある特定の実施形態では、各ヒドロキシル基は、一級または二級アルコールである。他の実施形態では、ヒドロキシル基は、芳香族または芳香族複素環に結合される。ある特定の実施形態では、ヒドロキシル基は、フェノールである。いくつかの実施形態では、ヒドロキシル基は、ベンジル性、アリル性、またはプロパルギル性である。他の実施形態では、ヒドロキシル基は、炭水化物の一部である。他の実施形態では、ヒドロキシル基は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、またはヒドロキシ官能化もしくはヒドロキシ末端ポリオレフィン等のポリマーまたはオリゴマーの一部である。

【0057】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は多価アルコールであり、1 個以上のヒドロキシル基が保護されている。ある特定の実施形態では、多価アルコールはジオールであり、一方、他の実施形態では、多価アルコールはトリオール、テトラオール、またはより高次のポリオールである。ある特定の実施形態では、n' は 1 であり（すなわち、2 個の Y 基が存在する）、一方の Y 基は保護されたヒドロキシル基である。いくつかの実施形態では、2 個のヒドロキシル基は隣接した炭素上にあり（すなわち、連鎖移動剤はグリコールである）、一方または両方のヒドロキシルが保護されている。

【0058】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール、2 - ブチル - 2 - エチルプロパン - 1, 3 - ジオール、1, 5 - ヘキサンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、2, 2, 4, 4 - テトラメチルシクロブタン - 1, 3 - ジオール、1, 3 - シクロペンタンジオール、1, 2 - シクロヘキサンジオール、1, 3 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、および 1, 4 - シクロヘキサンジエタノールからなる群から選択される。

【0059】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、好ましくは 220 ~ 約 2000 g/mol の数平均分子量を有するジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、高次のポリ（エチレングリコール）、好ましくは 234 ~ 約 2000 g/mol の数平均分子量を有するジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、および高次のポリ（プロピレングリコール）から選択される。

【 0 0 6 0 】

いくつかの実施形態では、2個のヒドロキシル基は隣接していない炭素上にあり、一方または両方のヒドロキシルが保護されている。ある特定の実施形態では、2個のヒドロキシル基は鎖の反対端上にあり（すなわち、連鎖移動剤は - ジオールである）、一方または両方のヒドロキシルが保護されている。ある特定の実施形態では、かかる - ジオールは、 $C_3 - C_{20}$ 脂肪族鎖を含む（すなわち、- A - は、任意に置換された $C_3 - C_{20}$ 脂肪族鎖である）。ある特定の実施形態では、かかる - ジオールはポリエーテルを含む（すなわち、- A - はポリエーテル鎖である）。ある特定の実施形態では、かかる - ジオールは、ヒドロキシ末端ポリオレフィンを含む（すなわち、- A - は、ポリオレフィン鎖である）。ある特定の実施形態では、かかる - ジオールは、パラホルムアルデヒドを含む（すなわち、- A - は、ポリオキシメチレン鎖である）。

10

【 0 0 6 1 】

ある特定の実施形態では、ジオール連鎖移動剤は、ヒドロキシ末端ポリオレフィンを含む。そのような物質には、Sartomer Inc. から、Krasol（登録商標）という商品名で販売されているポリマーを含む。他の実施形態では、ジオール連鎖移動剤には、Mitsubishi Chemical CoからのPolytail（登録商標）HまたはPolytail（登録商標）HA等のヒドロキシ末端ポリイソブチレン（PIB-ジオールおよび-トリオール）を含むことができる。他の例には、ヒドロキシ末端ポリブタジエネルスチレン（polybutadienelstyrene）（HTBS）を含む。

20

【 0 0 6 2 】

好適なジオールのさらに他の例には、4, 4' - (1 - メチルエチリデン) ビス[シクロヘキサノール]、2, 2' - メチレンビス[フェノール]、4, 4' - メチレンビス[フェノール]、4, 4' - (フェニルメチレン) ビス[フェノール]、4, 4' - (ジフェニルメチレン) ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 2 - エタンジイル) ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 2 - シクロヘキサンジイル) ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 3 - シクロヘキサンジイル) ビス[フェノール]、4, 4' - (1, 4 - シクロヘキサンジイル) ビス[フェノール]、4, 4' - エチリデンビス[フェノール]、4, 4' - (1 - フェニルエチリデン) ビス[フェノール]、4, 4' - プロピリデンビス[フェノール]、4, 4' - シクロヘキシリデンビス[フェノール]、4, 4' - (1 - メチルエチリデン) ビス[フェノール]、4, 4' - (1 - メチルプロピリデン) ビス[フェノール]、4, 4' - (1 - エチルプロピリデン) ビス[フェノール]、4, 4' - シクロヘキシリデンビス[フェノール]、4, 4' - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン - 3, 9 - ジイルジ - 2, 1 - エタンジイル) ビス[フェノール]、1, 2 - ベンゼンジメタノール、1, 3 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノール、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビス[フェノール]、4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン)] ビス[フェノール]、フェノールフタレイン、4, 4' - (1 - メチリデン) ビス[2 - メチルフェノール]、4, 4' - (1 - メチルエチリデン) ビス[2 - (1 - メチルエチル) フェノール]、2, 2' - メチレンビス[4 - メチル - 6 - (1 - メチルエチル) フェノール]が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 3 】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、単一保護された1, 3プロパンジオール、1, 4ブタンジオール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、およびイソソルビドから選択される。

【 0 0 6 4 】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、多価フェノール誘導体である。

【 0 0 6 5 】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤として提供される多価アルコールは、トリオール、テトラオール、または高次のポリオールである。好適なトリオールには、トリメチロー

50

ルエタン等の500未満の分子量を有する脂肪族トリオール；トリメチロールプロパン；グリセロール；1, 2, 4-ブタントリオール；1, 2, 6-ヘキサントリオール；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート；ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(ヒドロキシエチル)-s-トリアジン；6-メチルヘプタン-1, 3, 5-トリオール；ポリプロピレンオキシドトリオール；およびポリエステルトリオールが挙げられ得るが、これらに限定されない。

【0066】

ある特定の他の実施形態では、ポリオールはテトラオールである。好適なテトラオールの例には、エリトリトール、ペンタエリトリトール；2, 2'-ジヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール；および2, 2'-(オキシジメチレン)ビス-(2-エチル-1, 3-プロパンジオール)が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0067】

なお他の実施形態では、ポリオールは炭水化物である。好適な炭水化物の例には、糖アルコール、モノサッカライド、ジサッカライド、オリゴサッカライド、およびポリサッカライド、ならびにデンプンおよびデンプン誘導体等のより高次のオリゴマーが挙げられる。

【0068】

いくつかの実施形態では、ジオールの一方の-OH基はフェノール性であり、他方は脂肪族であり、-OH基の一方が保護されている。他の実施形態では、各ヒドロキシ基は、フェノール性である。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、任意に置換されたカテコール、レゾルシノール、またはヒドロキノン誘導体である。

20

【0069】

いくつかの実施形態では、Y-基が-OHである場合、-OH基は、カルボニル基のエノール互変異性体である。いくつかの実施形態では、Y基が-OHである場合、-OH基は、カルボニル水和物またはヘミアセタールである。

【0070】

いくつかの実施形態では、n'は、1~4である。いくつかの実施形態では、n'は、1である。いくつかの実施形態では、n'は、2である。いくつかの実施形態では、n'は、3である。いくつかの実施形態では、n'は、4である。いくつかの実施形態では、n'は、5である。

30

【0071】

他の実施形態では、n'が1である場合、Y基の1個のみが-OR^{P G}であり、他のY基は、-OH、-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、=NN(R^Y)Hからなる群から選択される。特定の実施形態では、n'が1であり、1個のY基が-OR^{P G}であり、他のY基は、-OH、-SH、-C(O)OH、-NHR^Y、および-C(O)NHR^Yからなる群から選択される。ある特定の実施形態では、n'が1であり、1個のY基が-OR^{P G}であり、他のY基が-OHである。ある特定の実施形態では、n'が1であり、1個のY基が-OR^{P G}であり、他のY基が-C(O)OHである。他の実施形態では、n'が1である場合、1個のY基が-OR^{P G}であり、他のY基が-SHである。他の実施形態では、n'が1である場合、1個のY基が-OR^{P G}であり、1個のY基が-NHR^Yである。ある特定の実施形態では、n'が2であり、1または2個のY基が-OR^{P G}である(すなわち、連鎖移動剤がトリオールである)。いくつかの実施形態では、n'が2である場合、2個のY基が-OR^{P G}であり、第3のY基が、-OH、-SH、-C(O)OH、-NHR^Y、および-C(O)NHR^Yからなる群から選択される。他の実施形態では、n'が2である場合、Y基の1個のみが-OR^{P G}であり、一方、他2個のY基が、独立して、-OH、-SH、-C(O)OH、-NHR^Y、および-C

40

50

(O)NHR^Y からなる群から選択される。

【0072】

いくつかの実施形態では、ポリアルコール連鎖移動剤は、糖アルコール、炭水化物、サッカライド、ポリサッカライド、デンプン、デンプン誘導体、リグニン、リグナン、部分加水分解トリグリセリド等、ならびにこれらの物質のいずれかの既知の誘導体といった天然に生じる物質を包含する。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、デンプンを含む。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、イソソルビドを含む。

【0073】

他の実施形態では、連鎖移動剤の少なくとも1個のY基は、アミンである。いくつかの実施形態では、少なくとも1個のY基は、一級アミンである。他の実施形態では、少なくとも1個のY基は、二級アミンである。ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基は、アニリンまたはアニリン誘導体である。いくつかの実施形態では、少なくとも1個のY基は、複素環の一部であるN-H基である。

10

【0074】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、ポリアミンを含む。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、ジアミンを含む。他の実施形態では、連鎖移動剤は、トリアミン、テトラアミン、またはより高次のアミノオリゴマーを含む。

【0075】

ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基がアミンであり、1個以上の追加のY基が、独立して、 $-OR^{PG}$ 、 $-OH$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(OR^Y)OH$ 、 $-OC(R^Y)OH$ 、 $-NHC(O)R^Y$ 、 $-NHC(O)OR^Y$ 、 $-C(O)NHR^Y$ 、 $-C(S)NHR^Y$ 、 $-OC(O)NHR^Y$ 、 $-OC(S)NHR^Y$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)SH$ 、 $-B(OR^Y)OH$ 、 $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ 、 $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ 、 $-N(R^Y)OH$ 、 $-ON(R^Y)H$ ； $=NOH$ 、 $=NN(R^Y)H$ からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基がアミンであり、1個以上の追加のY基が、独立して、 $-OR^{PG}$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)OH$ 、および $-C(O)NHR^Y$ からなる群から選択される。

20

【0076】

いくつかの実施形態では、少なくとも1個のY基は、カルボン酸またはその塩である。いくつかの実施形態では、存在するすべてのY基は、そのカルボン酸塩であり、一方他の実施形態では、1個以上のカルボン酸Y基は、共重合を開始することができる1個以上の他の官能基とともに存在する。ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基は、安息香酸誘導体である。

30

【0077】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、二酸、三酸、またはより高次のポリ酸である。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、二酸である。ある特定の実施形態では、n'が1であり、存在する両方のY基がカルボン酸である。ある特定の実施形態では、二酸は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸である。ある特定の実施形態では、二酸は、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、またはアゼライン酸である。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、三酸である。ある特定の実施形態では、三酸は、クエン酸、イソクエン酸、シス-もしくはトランス-アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、またはトリメシン酸である。

40

【0078】

ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基がカルボン酸またはカルボキシレートであり、1個以上の追加のY基が、独立して、 $-OH$ 、 $-OR^{PG}$ 、 $-C(OR^Y)OH$ 、 $-OC(R^Y)OH$ 、 $-NHR^Y$ 、 $-NHC(O)R^Y$ 、 $-NHC(O)OR^Y$ 、 $-C(O)NHR^Y$ 、 $-C(S)NHR^Y$ 、 $-OC(O)NHR^Y$ 、 $-OC(S)NHR^Y$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)SH$ 、 $-B(OR^Y)OH$ 、 $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ 、 $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ 、 $-N(R^Y)OH$ 、 $-ON(R^Y)H$ ； $=NOH$ 、 $=NN(R^Y)H$ からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、少

50

なくとも 1 個の Y 基がカルボン酸であり、1 個以上の追加の Y 基が、独立して、 $-OR^P$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NHR^Y$ 、および $-C(O)NHR^Y$ からなる群から選択される。

【0079】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、マスクされたヒドロキシル基を含有するアミノ酸である。ある特定の実施形態では、かかるアミノ酸連鎖移動剤は、天然に生じるアミノ酸を含む。ある特定の実施形態では、アミノ酸連鎖移動剤は、ペプチドを含む。いくつかの実施形態では、ペプチドは、2 ~ 約 20 個のアミノ酸残基を含有する。他の実施形態では、連鎖移動剤は、チオール酸である。

【0080】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤はヒドロキシ酸であり、ヒドロキシ酸の少なくとも 1 個のヒドロキシル基が保護されている。いくつかの実施形態では、ヒドロキシ酸は、 $-$ ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態では、ヒドロキシ酸は、グリコール酸、DL-乳酸、D-乳酸、L-乳酸、クエン酸、およびマンデル酸からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、ヒドロキシ酸は、 $-$ ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態では、ヒドロキシ酸は、3-ヒドロキシプロピオン酸、DL-3-ヒドロキシ酪酸、D-3-ヒドロキシ酪酸、L-3-ヒドロキシ酪酸、DL-3-ヒドロキシ吉草酸、D-3-ヒドロキシ吉草酸、L-3-ヒドロキシ吉草酸、サリチル酸、およびサリチル酸の誘導体からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、ヒドロキシ酸は、 $-$ ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態では、 $-$ ヒドロキシ酸は、任意に置換された C₃₋₂₀ 脂肪族 $-$ ヒドロキシ酸からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、 $-$ ヒドロキシ酸は、ポリエステルオリゴマーエステルである。

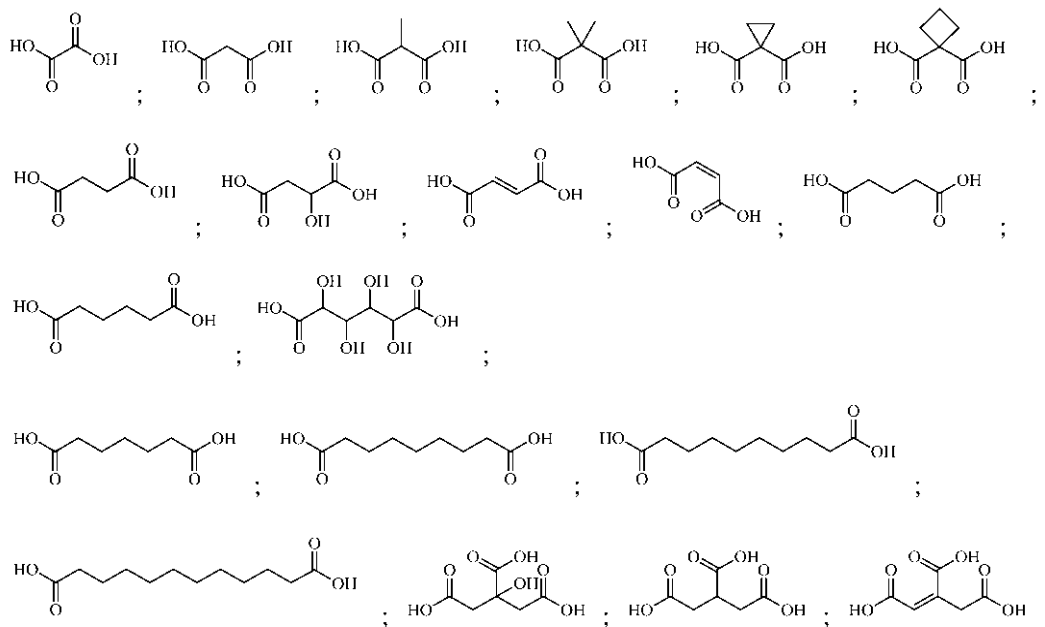
【0081】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、エポキシドと二酸化炭素との共重合における連鎖成長を開始する 1 個以上のカルボン酸基を含み、結果として生じるエステル基は、遊離ヒドロキシル基にポリマー鎖端を提供する重合に続いて、加水分解され得る。いくつかの実施形態では、ポリカルボン酸は連鎖移動剤として用いられ、加水分解に続いて、結果として生じるポリマー鎖の分子量は、加水分解前後のポリマー鎖の比率に応じて、相応に低い。

【0082】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、ポリカルボン酸である。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、二酸を含む。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、

【化 1 - 1】



10

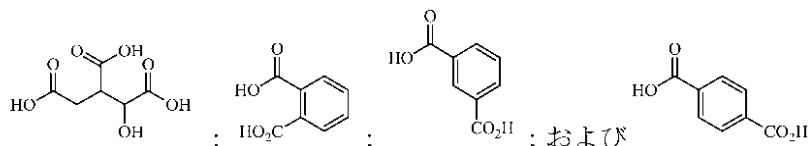
20

30

40

50

【化 1 - 2】



からなる群から選択される化合物を含む。

【0083】

ある特定の実施形態では、二酸連鎖移動剤は、カルボキシ末端ポリオレフィンポリマーを含む。ある特定の実施形態では、カルボキシ末端ポリオレフィン、Nippon Soda Co., Ltd. が生産している NISSO-PB C-シリーズ樹脂等の物質を含む。

10

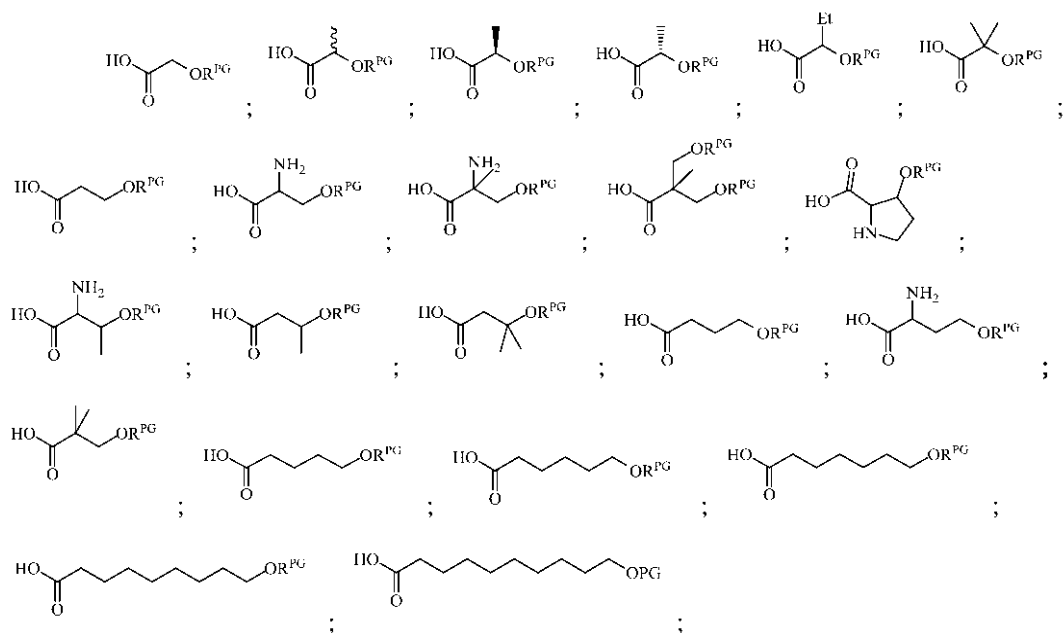
【0084】

いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、およびアゼライン酸からなる群から選択される。

【0085】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態では、ヒドロキシ酸は、

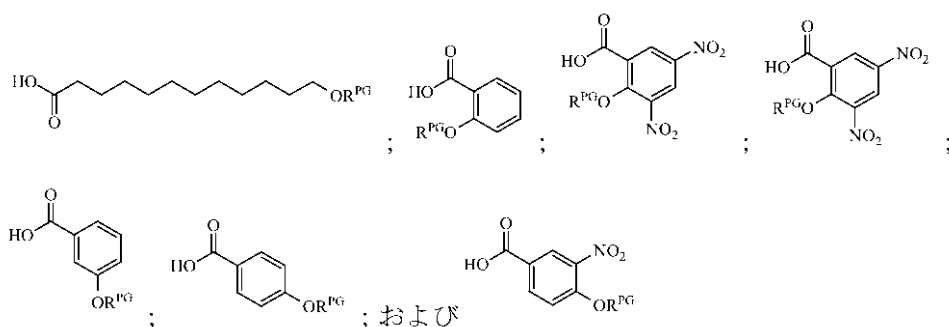
【化 2 - 1】



20

30

【化 2 - 2】



40

からなる群から選択され、

式中、各 R^{PG} は、独立して、ヒドロキシル保護基である。

50

【0086】

ある特定の実施形態では、提供される連鎖移動剤が酸性官能基を含む場合、化合物は塩として提供される。ある特定の実施形態では、カルボキシ連鎖移動剤は、アンモニウム塩として提供される。

【0087】

いくつかの実施形態では、1個以上のY基がカルボキシル基である場合、連鎖移動剤は、カルボキシレート塩として提供される。ある特定の実施形態では、カルボキシレート塩は、IまたはII族の金属塩である。いくつかの実施形態では、カルボキシレート塩は、アンモニウム塩である。ある特定の実施形態では、アンモニウムカチオンは、 NH_4^+ である。いくつかの実施形態では、アンモニウムカチオンは、プロトン化された一級、二級、または三級アミンである。いくつかの実施形態では、塩は、四級アンモニウム塩である。いくつかの実施形態では、塩の四級アンモニウムカチオンは、テトラメチル、テトラブチル、またはトラヘキシルアンモニウムアンモニウムである。ある特定の実施形態では、カルボキシレート塩は、ホスホニウムカルボキシレートである。

10

【0088】

他の実施形態では、連鎖移動剤の少なくとも1個のY基は、チオールである。いくつかの実施形態では、少なくとも1個のY基は、一級チオールである。他の実施形態では、少なくとも1個のY基は、二級または三級チオールである。ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基は、チオフェノールまたはチオフェノール誘導体である。

【0089】

20

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、少なくとも1個のマスクされたヒドロキシル基を有するポリチオールである。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、ジチオールである。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、トリチオールまたはより高次のチオールオリゴマーである。

【0090】

ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基がチオールであり、1個以上の追加のY基は、独立して、 $-\text{OR}^{\text{PG}}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{OR}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{OC}(\text{R}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{OR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{OC}(\text{S})\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{SH}$ 、 $-\text{B}(\text{OR}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})_{\text{a}}(\text{R}^{\text{Y}})_{\text{b}}(\text{OR}^{\text{Y}})_{\text{c}}\text{OH}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_{\text{a}}(\text{R}^{\text{Y}})_{\text{b}}(\text{OR}^{\text{Y}})_{\text{c}}\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{\text{Y}})\text{OH}$ 、 $-\text{ON}(\text{R}^{\text{Y}})\text{H}$ ； $=\text{NOH}$ 、 $=\text{NN}(\text{R}^{\text{Y}})\text{H}$ からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、少なくとも1個のY基がチオールであり、1個以上の追加のY基は、独立して、 $-\text{OR}^{\text{PG}}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NHR}^{\text{Y}}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、および $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{\text{Y}}$ からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、保護されたヒドロキシル基を有するチオアルコールである。

30

【0091】

ある特定の実施形態では、連鎖移動剤のY基は、活性NH含有官能基である。ある特定の実施形態では、NH含有官能基の窒素原子は、求核性である。ある特定の実施形態では、活性NH含有官能基は、C結合アミド、N結合アミド、O結合カルバメート、N結合カルバメート、尿素、グアニジン、アミジン、ヒドラゾン、およびN-またはC結合チオアミドからなる群から選択される。ある特定の実施形態では、1個以上のY基は、一級アミドである。

40

【0092】

ある特定の実施形態では、本発明の重合系は、連鎖移動剤を1個しか含まないが、一方他の実施形態では、2個以上の連鎖移動剤の混合物が使用される。

【0093】

ある特定の実施形態では、本発明の重合系は、連鎖移動剤が溶解している溶媒を含む。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、エポキシドにおける可溶性に乏しいが、エポキシドと反応混合物に加えた別の溶媒との混合物には可溶性である。ある特定の実施形態では、

50

は、重合系に加える溶媒は、エステル、ニトリル、ケトン、芳香族炭化水素、エーテル、アミンおよびこれらのうちの2つ以上の組合せからなる群から選択される。

【0094】

いくつかの実施形態では、単一の多重活性の官能基を含有し得る。いくつかの実施形態では、連鎖移動剤は、上に記載の1個以上のY-基に加えて、単一の多重活性官能基を含有し得る。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、2個以上の多重活性官能基を含有し得る。ある特定の実施形態では、連鎖移動剤は、2個以上の多重活性官能基を、本明細書で上に記載されている1個以上のY基と組み合わせて含有し得る。

【0095】

I. b 金属中心の触媒

いくつかの実施形態では、本発明の重合系は、二酸化炭素とエポキシドとの共重合を触媒することができる遷移金属錯体を組み込んでいる。ある特定の実施形態では、重合系は、そのそれぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許番号第7,304,172号および同第6,870,004号において、PCT公開番号第WO2008136591A1号、同第WO2008150033A1号、同第WO2009137540号、同第WO2010028362号、同第WO2010022388号、および同第WO2012037282号において、ならびに中国特許出願番号第CN200710010706号および同第CN200810229276号において開示される触媒のいずれかを含む。

【0096】

ある特定の実施形態では、本発明の重合系は、 $L_p - M - (L_I)_n$ で示された金属錯体を含み、式中、 L_p は、永久配位子セットであり、Mは、金属原子であり、 L_I は、重合開始剤である配位子であり、nは、存在する開始配位子の数を表す0~2の整数(境界値を含む)である。

【0097】

I. b. 1 金属原子

上に記載のように、二酸化炭素とエポキシドとの共重合を触媒する金属錯体は、本発明によって使用され得る。いくつかの実施形態では、金属原子Mは、周期表の3~13族(境界値を含む)から選択される。ある特定の実施形態では、Mは、周期表の5~12族(境界値を含む)から選択される遷移金属である。いくつかの実施形態では、Mは、周期表の4~11族(境界値を含む)から選択される遷移金属である。ある特定の実施形態では、Mは、周期表の5~10族(境界値を含む)から選択される遷移金属である。ある特定の実施形態では、Mは、周期表の7~9族(境界値を含む)から選択される遷移金属である。いくつかの実施形態では、Mは、Cr、Mn、V、Fe、Co、Mo、W、Ru、Al、およびNiからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、Mは、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、およびマンガンからなる群から選択される金属原子である。いくつかの実施形態では、Mは、コバルトである。いくつかの実施形態では、Mは、クロムである。いくつかの実施形態では、Mは、アルミニウムである。

【0098】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、亜鉛、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、またはマンガン錯体である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、アルミニウム錯体である。他の実施形態では、金属錯体は、クロム錯体である。さらに他の実施形態では、金属錯体は、亜鉛錯体である。ある特定の他の実施形態では、金属錯体は、チタン錯体である。なお他の実施形態では、金属錯体は、ルテニウム錯体である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、マンガン錯体である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、コバルト錯体である。ある特定の実施形態では、金属錯体がコバルト錯体である場合、コバルト金属は、+3の酸化状態を有する(すなわち、 $Co(III)$)。他の実施形態では、コバルト金属は、+2の酸化状態を有する(すなわち、 $Co(II)$)。

【0099】

I. b. 2 永久配位子セット

永久配位子セット 'L_p' は、触媒のサイクルを通して、金属中心に配位したままである 1 個以上の配位子を含む。これは、例えば触媒のサイクルに関与し得る、または重合条件下で交換され得る重合開始剤、モノマー分子、ポリマー鎖、および溶媒分子等の他の配位子とは対照的である。

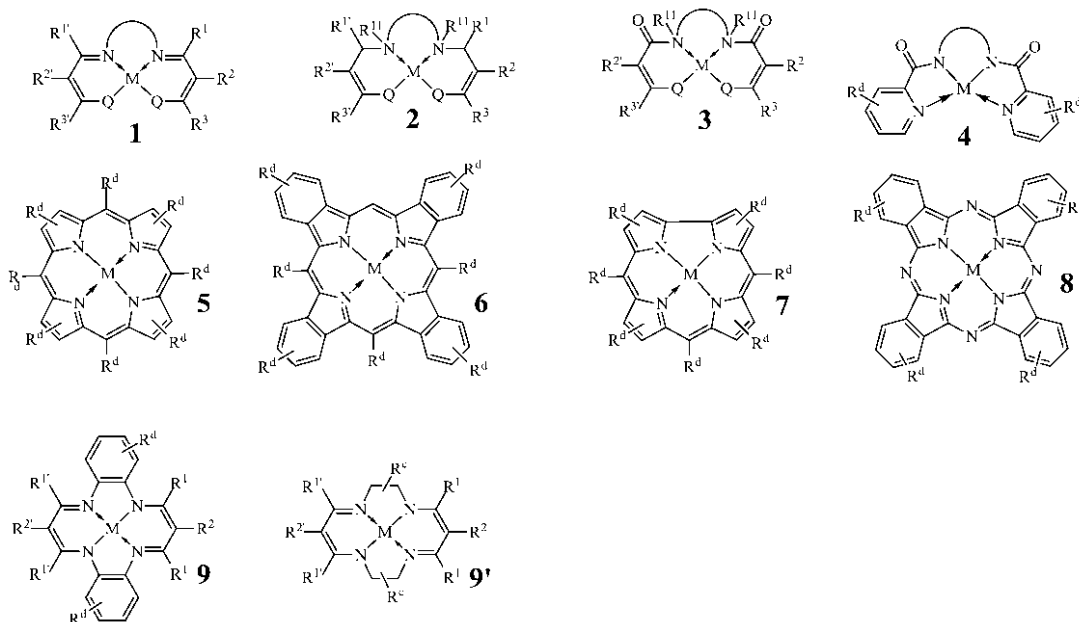
【0100】

ある特定の実施形態では、永久配位子セットは、触媒作用の間、金属中心に結合したままである単一の多座配位子を含む。いくつかの実施形態では、永久配位子セットは、触媒作用の間、金属中心に結合したままである 2 個以上の配位子を含む。いくつかの実施形態では、金属錯体は、単一の四座配位子に配位している金属原子を含み、一方、他の実施形態では、金属錯体は、個々の永久配位子を複数含有するキレートを含む。ある特定の実施形態では、金属錯体は、2 個の二座配位子を含有する。いくつかの実施形態では、金属錯体は、三座配位子を含有する。

【0101】

様々な実施形態では、本発明の金属錯体に適した四座配位子として、サレン誘導体 1、サラン配位子の誘導体 2、ビス - 2 - ヒドロキシベンズアミド誘導体 3、Trost 配位子の誘導体 4、ポルフィリン誘導体 5、テトラベンゾポルフィリン配位子の誘導体 6、コロール配位子の誘導体 7、フタロシアニネート誘導体 8、およびジベンゾテトラメチルテトラアザ [14] アヌレン (tmtaa) 誘導体 9 または 9' を挙げることができるが、これらに限定されない。

【化 3 - 1】



式中、

Q が、各出現時に、独立して、O または S であり、

R¹ および R^{1'} が、独立して、- H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および R^{2 1} からなる群から選択され、

R² および R^{2'} が、独立して、- H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、R^{1 4}、R^{2 0}、および R^{2 1} からなる群から選択され、

R³ および R^{3'} が、独立して、

- H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および R^{2 1} からなる群から選択され、

R^c が、各出現時に、独立して、- H、任意に置換された C₁ - C₁₂ 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、R^{2 0}、およ

び R^{21} からなる群から選択され、2 個以上の R^c 基が、介在原子と一緒にあって 1 個以上の任意に置換された環を形成してもよく、2 個の R^c 基が同一の炭素原子に結合している場合、これらが、これらが結合している炭素原子と一緒にあって、任意に置換された 3 ~ 8 員のスピロ環式環、カルボニル、オキシム、ヒドラゾン、およびイミンからなる群から選択される部分を形成してもよく、

R^d が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 R^{20} 、および R^{21} からなる群から選択され、2 個以上の R^d 基が、介在原子と一緒にあって 1 個以上の任意に置換された環を形成してもよく、

【化 3 - 2】

10

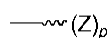


が、2 個の窒素原子を共有結合する任意に置換された部分を表し、

$[R^{2'} \text{ および } R^{3'}]$ 、 $[R^2 \text{ および } R^3]$ 、 $[R^1 \text{ および } R^2]$ 、ならびに $[R^{1'} \text{ および } R^{2'}]$ のうちのいずれかが、任意に、介在原子と一緒にあって 1 個以上の環を形成してもよく、これらの環が、次いで、 R^{14} 、 R^{20} 、および R^{21} から選択される 1 個以上の基で置換されてもよく、

R^{14} が、各出現時に、独立して、

【化 3 - 3】



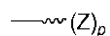
20

基、ハロゲン、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環；任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-N^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-NCO$ ； $-N_3$ ； $-NO_2$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ；および $-SO_2NR^{11}R^{12}$ からなる群から選択され、

30

R^{20} が、各出現時に、独立して、

【化 3 - 4】

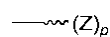


基；ハロゲン； $-OR^{10}$ ； $-OC(O)R^{13}$ ； $-OC(O)OR^{13}$ ； $-N^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3X^-$ ； $-P(R^{11})_3=N^+=P(R^{11})_3X^-$ ； $-As^+R^{11}R^{12}R^{13}X^-$ ； $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-CN$ ； $-CNO$ ； $-C(O)R^{13}$ ； $-C(O)OR^{13}$ ； $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ； $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ； $-NR^{11}R^{12}$ ； $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ； $-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ； $-NCO$ ； $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ； $-S(O)_xR^{13}$ ； $-S(O)_2NR^{11}R^{12}$ ； $-NO_2$ ； $-N_3$ ；および $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_kR^{14}]_z$ からなる群から選択され、

40

R^{21} が、各出現時に、独立して、

【化 3 - 5】



基； $-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-(CH_2)_k-Z'$ ； $-(CH_2)_kR^{20}$ ； $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_kC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_m-Z'$ ； $-(CH_2)_mC(R^{17})_zH_{(3-z)}$ ； $-(CH_2)_k-Z'$ ； $-R^{16}$ からなる群から選択され、

50

X^- が、任意のアニオンであり、
 $Z^{+'}$ が、 $-(CH=CH)_a-$;
 $-(CH_2CH_2)_a-$; $-C(O)-$; $-C(=NOR^{11})-$; $-C(=NNR^{11}R^{12})-$; $-O-$; $-OC(O)-$; $-C(O)O-$; $-OC(O)O-$; $-N(R^{11})-$; $-N(C(O)R^{13})-$; $-C(O)NR^{13}-$; $-N(C(O)R^{13})O-$; $-NR^{13}C(O)R^{13}N-$; $-S(O)_x-$; ポリエーテル ; およびポリアミンからなる群から選択される二価リンカーであり、

R^{10} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、 $-S(O)_2R^{13}$; $-Si(R^{15})_3$; $-C(O)R^{13}$ 、およびヒドロキシル保護基からなる群から選択され、

10

R^{11} および R^{12} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、2 個以上の R^{11} または R^{12} 基が、任意に、介在原子と一緒に任意に置換された 3 ~ 10 員の環を形成することができ、

R^{13} が、各出現時に、独立して、 $-H$ 、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、同一の分子上の 2 個以上の R^{13} 基は、任意に、一緒になって、環を形成してもよい。

R^{15} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、

20

R^{16} が、各出現時に、独立して、任意に置換された C_{1-12} 脂肪族、任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環、任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環、および $-C(R^{17})_zH_{(3-z)}$ からなる群から選択され、

R^{17} が、各出現時に、独立して、 $-H$; 任意に置換された C_{1-12} 脂肪族 ; 任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環 ; および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、

各

【化 3 - 6】

30

$$\sim(Z)_p$$

基が、 C 、 O 、 N 、 S 、および Si からなる群から選択される 1 個以上の原子を含有する共有結合リンカー

【化 3 - 7】

$$[\sim]$$

を含み、「 Z 」が、エポキシド CO_2 共重合において共触媒活性を有する活性化官能基であり、 p が、所与の

【化 3 - 8】

40

$$\sim(Z)_p$$

基上に存在する個々の活性化官能基 Z の数を示す 1 ~ 4 の整数であり、

a が、1、2、3、または 4 であり、

k が、独立して、各出現時に、1 ~ 8 の整数 (境界値を含む) であり、

m が、0 または 1 ~ 8 の整数 (境界値を含む) であり、

q が、0 または 1 ~ 5 の整数 (境界値を含む) であり、

x が、0、1、または 2 であり、

z が、1、2、または 3 である。

【0 1 0 2】

50

錯体 1 ~ 4 のある特定の実施形態では、
【化 3 - 9】

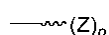


は、 C_{3-14} 炭素環、 C_{6-10} アリール基、3 ~ 14 員の複素環および 5 ~ 10 員のヘテロアリール基、ポリエーテル基、または任意に置換された C_{2-20} 脂肪族基からなる群から選択され、ここで、1 個以上のメチレン単位は、任意におよび独立して、 $-NR^y-$ 、 $-N(R^y)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^y)-$ 、 $-OC(O)N(R^y)-$ 、 $-N(R^y)C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=NR^y)-$ 、 $-C(=NOR^y)-$ 、または $-N=N-$ で置き換えられる。

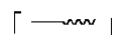
10

【0103】

いくつかの実施形態では、金属錯体 1 ~ 9' 上の置換基の 1 個以上は、活性化部分
【化 3 - 10】



であり、式中、
【化 3 - 11】



20

は、C、O、N、S、および Si からなる群から選択される 1 個以上の原子を含有する共有結合リンカーを表し、「Z」は、エポキシド CO_2 共重合において共触媒活性を有する活性化官能基であり、p は、所与の活性化部分上に存在する個々の活性化官能基の数を示す 1 ~ 4 の整数である。

【0104】

いくつかの実施形態では、活性化部分上に存在する 1 個以上の Z 基（複数可）は、独立して、PPN⁺ 誘導体 ($-PR_2=N^+=PR_3$)、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、または、任意に置換された N 結合イミダゾリウム、チアゾリウム、もしくはオキサゾリウム基からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、Z 基は、任意に置換された N 結合ピペリジンまたは N 結合ピロリジンである。

30

【0105】

いくつかの実施形態では、Z 基は、任意に置換されたグアニジンである。他の実施形態では、Z 基は、国際公開第 2010022388 号に記載のもののうちのいずれかである。ある特定の実施形態では、Z-基は、アミジンおよびアミジニウム、グアニジン、グアニジニウム、任意に置換されたピリジニウム、またはアルソニウム基である。

【0106】

ある特定の実施形態では、リンカー

【化 3 - 12】



は、結合を含み得る。この場合、カチオン性の官能基 Z は、配位子に直接結合する。配位子が終了し、テザーが開始する部位を任意に決める必要性を避けるため、Z 基が典型的には配位子の親構造の一部とみなされる原子に直接結合する場合、リンカー

40

【化 3 - 13】



が結合を含むとみなされることが理解される。ある特定の実施形態では、

【化 3 - 14】



が、結合を含む場合、b は 1 である。

【0107】

ある特定の実施形態では、各リンカー

50

【化 3 - 1 5】

は、少なくとも 1 個の炭素原子ならびに N、O、S、Si、B、および P からなる群から選択される任意に 1 個以上の原子を含む 1 ~ 30 個の原子を含有する。

【0108】

ある特定の実施形態では、リンカーは、任意に置換された C_{2-30} 脂肪族基であり、ここで、1 個以上のメチレン単位は、任意におよび独立して、 $-C_y-$ 、 $-NR^y-$ 、 $-N(R^y)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^y)-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=NR^y)-$ 、または $-N=N-$ で置き換えられ、式中、

10

各 $-C_y-$ は、独立して、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 4 個のヘテロ原子を有する任意に置換された 5 ~ 8 員の二価の飽和、部分不飽和、またはアリール環であるか、あるいは窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 0 ~ 5 個のヘテロ原子を有する任意に置換された 8 ~ 10 員の二価の飽和、部分不飽和、またはアリール二環式環であり、

各 R^y は、独立して、 $-H$ 、または C_{1-6} 脂肪族、フェニル、3 ~ 7 員の飽和もしくは部分不飽和炭素環式環、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 2 個のヘテロ原子を有する 3 ~ 7 員の飽和もしくは部分不飽和単環式複素環式環、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する 5 ~ 6 員のヘテロアリール環、および 8 ~ 10 員のアリールからなる群から選択される任意に置換されたラジカルである。

20

【0109】

ある特定の実施形態では、リンカー

【化 3 - 1 6】

は、ハロゲン、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SR^y$ 、 $-S(O)R^y$ 、 $-S(O)_2R^y$ 、 $-NR^yC(O)R^y$ 、 $-OC(O)R^y$ 、 $-CO_2R^y$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-OR^4$ 、 $-OC(O)N(R^y)_2$ 、 $-N(R^y)_2$ 、 $-NR^yC(O)R^y$ 、および $-NR^yC(O)OR^y$ からなる群から選択される 1 個以上の部分で置換された C_4-C_{12} 脂肪族基であり、各 R^y および R^4 は、独立して上に定義され、本明細書のクラスおよびサブクラスにおいて記載される。

30

【0110】

ある特定の実施形態では、リンカー

【化 3 - 1 7】

は、任意に置換された C_3-C_{30} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカーは、任意に置換された C_4-C_{24} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_4-C_{20} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_4-C_{12} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカーは、任意に置換された C_4-C_{10} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカーは、任意に置換された C_4-C_8 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_4-C_6 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_6-C_{12} 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_8 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_7 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_6 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_5 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_4 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、任意に置換された C_3 脂肪族基である。ある特定の実施形態では、リンカー部分中の脂肪族基は、任意に置換された直鎖アルキル鎖である。ある特定の実施形態では、脂肪族基は、任意

40

50

に置換された分枝鎖アルキル鎖である。いくつかの実施形態では、リンカー部分は、 $-C(R^{\circ})_2-$ で置き換えられた1個以上のメチレン基を有する C_4-C_{20} アルキル基である、式中、 R° は、上で定義されるものである。ある特定の実施形態では、リンカー

【化3-18】

~~~~~

は、1個以上の $C_1-C_4$ アルキル置換炭素原子を含む4~30個の炭素を有する二価脂肪族基からなる。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、1個以上のジェムジメチル置換炭素原子を含む4~30個の炭素を有する二価脂肪族基からなる。

【0111】

ある特定の実施形態では、リンカー

【化3-19】

~~~~~

は、飽和もしくは部分不飽和炭素環式、アリール、複素環式、またはヘテロアリールからなる群から選択される1個以上の任意に置換された環状要素を含む。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、置換された環状要素からなり、いくつかの実施形態では、環状要素は、リンカー部分の他の部分を含む1個以上の非環ヘテロ原子または任意に置換された脂肪族基を有するリンカーの一部である。

【0112】

いくつかの実施形態では、リンカー部分は、原子が、金属錯体の金属原子の近くに位置するカチオン性の官能基内で（全体的にまたは共鳴構造を通してのいずれかで）陽性を帯びることを可能にするのに十分な長さである。ある特定の実施形態では、リンカー部分は、原子が、約6 内、約5 内、約4 内、約3.5 内、または約3 内に位置するカチオン性の官能基で陽性を帯びることを可能にするのに十分な長さである。ある特定の実施形態では、構造的制約は、金属錯体の金属中心の近くの1個以上のカチオン官能基の配置および配向を制御するためにリンカー部分に組み込まれる。ある特定の実施形態では、そのような構造的制約は、環式部分、二環式部分、架橋環式部分、および三環式部分からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、そのような構造的制約は、非環式の立体相互作用の結果である。ある特定の実施形態では、リンカー部分中のシン-ペンタン、ゴーシュ-ブタン、および/またはアリル歪みによる立体相互作用は、リンカーおよび1

個以上のカチオン基の配向に影響する構造的制約をもたらす。ある特定の実施形態では、構造的制約は、シス二重結合、トランス二重結合、シスアレン、トランスアレン、および三重結合からなる群から選択される。いくつかの実施形態では、構造的制約は、スプリロ環式環、ジェムジメチル基、ジェムジエチル基、およびジェムジフェニル基等のジェミナルに二置換された基を含む置換された炭素からなる群から選択される。ある特定の実施形態では、構造的制約は、スルホキシド、アミド、およびオキシム等のヘテル原子含有官能基からなる群から選択される。

【0113】

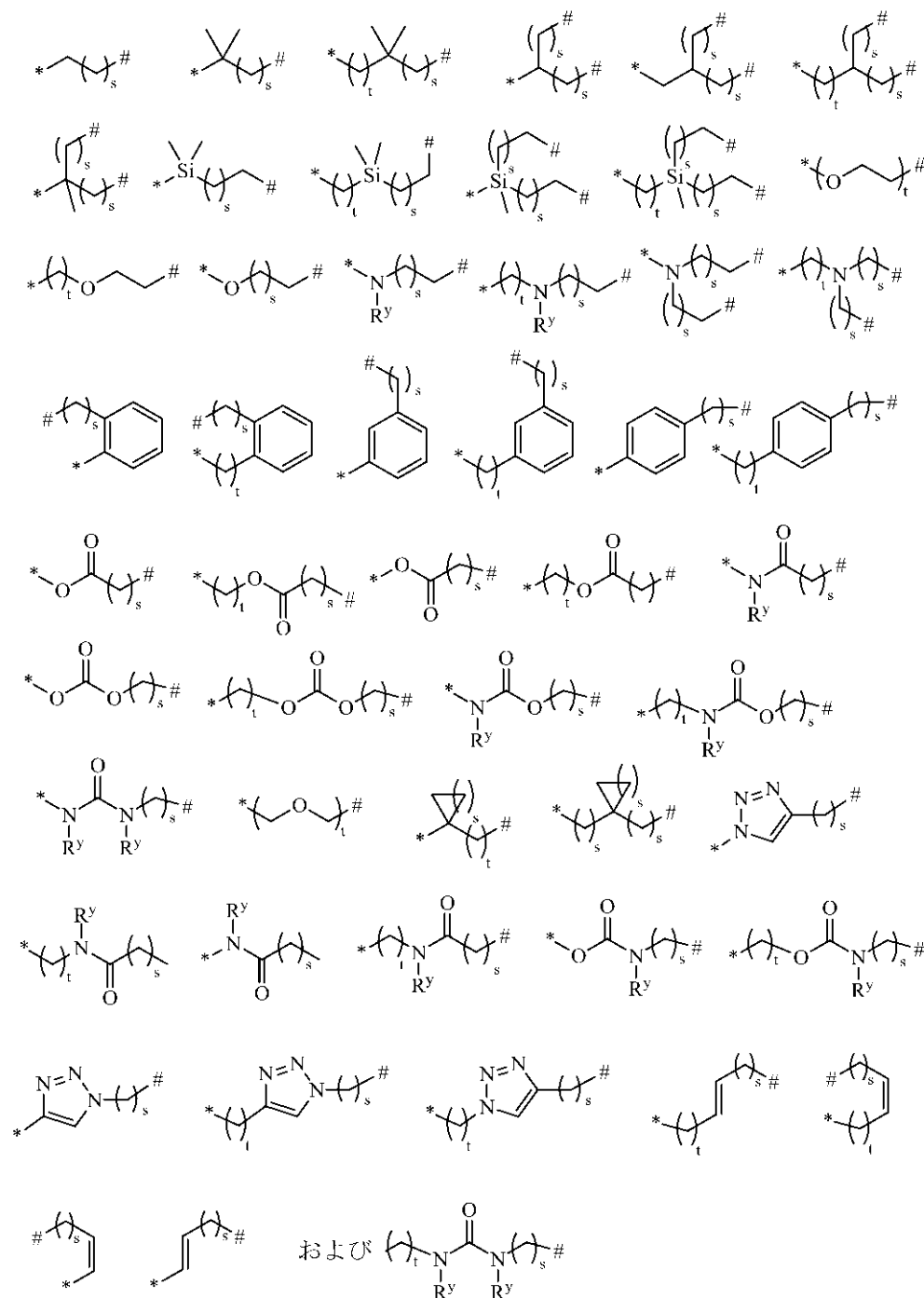
ある特定の実施形態では、リンカー部分は、

10

20

30

【化 4】



からなる群から選択され、式中、各 s は、独立して、0 ~ 6 であり、 t は、0 ~ 4 であり、 R^y は、上に定義され、本明細書のクラスおよびサブクラスにおいて記載されるものであり、 $*$ は、配位子への結合部位を表し、各 $\#$ は、Z 基の結合部位を表す。

【0114】

いくつかの実施形態では、 s は、0 である。いくつかの実施形態では、 s は、1 である。いくつかの実施形態では、 s は、2 である。いくつかの実施形態では、 s は、3 である。いくつかの実施形態では、 s は、4 である。いくつかの実施形態では、 s は、5 である。いくつかの実施形態では、 s は、6 である。

【0115】

いくつかの実施形態では、 t は、1 である。いくつかの実施形態では、 t は、2 である。いくつかの実施形態では、 t は、3 である。いくつかの実施形態では、 t は、4 である。

10

20

30

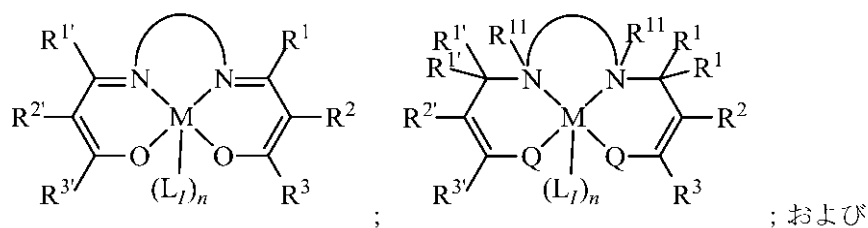
40

50

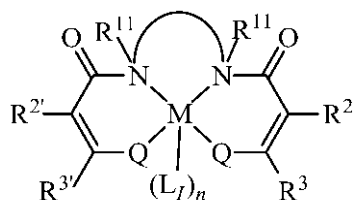
【 0 1 1 6 】

いくつかの実施形態では、提供される金属錯体は、

【化 5】



10



からなる群から選択される構造を有し、
式中、

M、 L_1 、n、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、および R^{11} は、上で
定義される通りである。 20

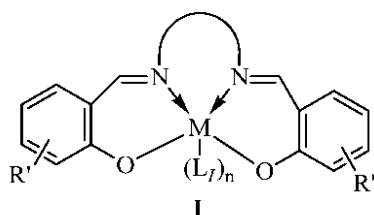
【 0 1 1 7 】

いくつかの実施形態では、永久配位子セットは、サレン配位子である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、メタロサレネートである。ある特定の実施形態では、金属錯体は、コバルトサレン錯体である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、クロムサレン錯体である。他の実施形態では、金属錯体は、アルミニウムサレン錯体である。

【 0 1 1 8 】

ある特定の実施形態では、本発明の金属錯体は、式：

【化 6 - 1】



30

を有し、
式中、

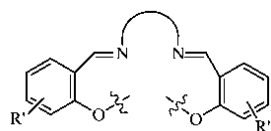
Mは、金属原子であり、

40

L_1 は、エポキシドを開環することができる求核剤であり、

nは、0 ~ 2 の整数（境界値を含む）であり、

【化 6 - 2】



は、永久配位子セットであり、
式中、

50

【化 6 - 3】



は、以前に定義された通りであり、各 R' は、フェニル環上に任意に存在する 1 個以上の置換基を独立して表す。

【0 1 1 9】

ある特定の実施形態では、各 R' は、独立して、 R^d 基または

【化 6 - 4】



10

基であり、式中、2 個以上の隣接する R' 基は、一緒になって、0 ~ 4 個のヘテロ原子を含有する任意に置換された飽和、部分不飽和、または芳香族 3 ~ 12 員の環を形成することができる。

【0 1 2 0】

ある特定の実施形態では、

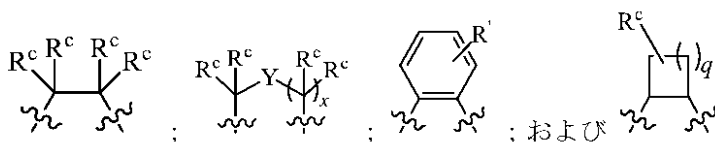
【化 6 - 5】



部分は、

20

【化 6 - 6】



からなる群から選択され、式中、

R^c および R' は、以前に定義された通りであり、

Y は、 $-N(R^{11})-$; $-O-$; $-S(O)_x-$; $-(CH_2)_k-$; $-C(O)-$; $-C(=NOR^{10})-$; $-C(R^c)_xH_{2-x}-$; ポリエーテル ; 任意に置換された 3 ~ 8 員の炭素環 ; および任意に置換された 3 ~ 8 員の複素環からなる群から選択される二価リンカーであり、

30

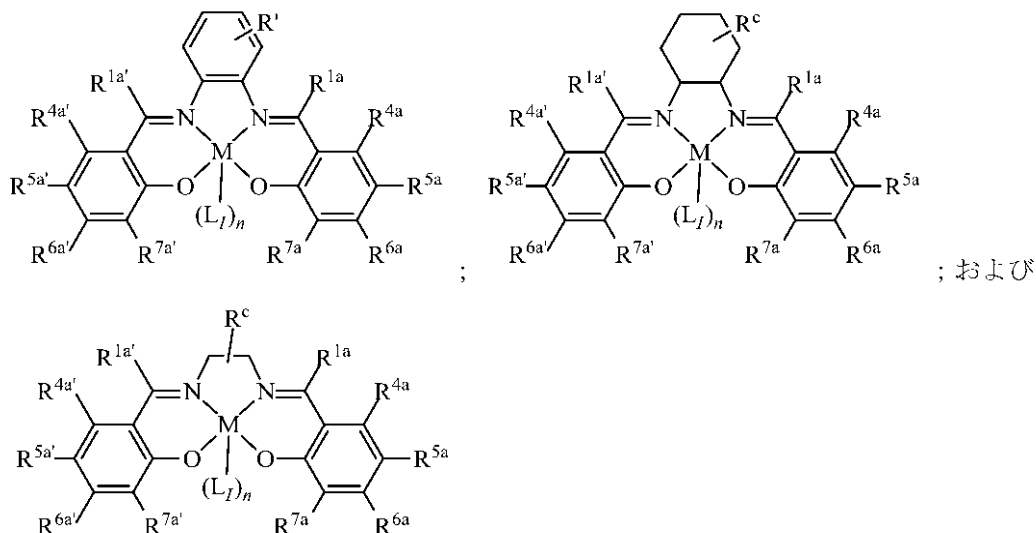
q は、0 または 1 ~ 5 の整数 (境界値を含む) であり、

x は、0、1、または 2 である、

【0 1 2 1】

ある特定の実施形態では、提供される金属錯体は、

【化 7 - 1】



10

からなる群から選択される構造を有し、

式中、

M、 R^c 、 R' 、 L_I 、および n は、上で定義された通りであり、

R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$

20

はそれぞれ、独立して、水素、

【化 7 - 2】

— $(Z)_p$

基、ハロゲン。- NO_2 、- CN 、- SR^{13} 、- $S(O)R^{13}$ 、- $S(O)_2R^{13}$ 、- $NR^{11}C(O)R^{13}$ 、- $OC(O)R^{13}$ 、- CO_2R^{13} 、- NCO 、- N_3 、- OR^{10} 、- $OC(O)NR^{11}R^{12}$ 、- $Si(R^{13})_3$ 、- $NR^{11}R^{12}$ 、- $NR^{11}C(O)R^{13}$ 、および - $NR^{11}C(O)OR^{13}$ であるか、または C_{1-20} 脂肪族； C_{1-20} ヘテロ脂肪族；6～10員のアリール；5～10員のヘテロアリール；および 3～7員の複素環式からなる群から選択される任意に置換されたラジカルであり、式中、 $[R^{1a}$ および $R^{4a}]$ 、 $[R^{1a'}$ および $R^{4a'}]$ 、ならびに任意の 2 個の隣接する R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ 基は、介在原子と一緒にあって、1 個以上のヘテロ原子を任意に含有する 1 個以上の任意に置換された環を形成することができ、

30

n は、0 または 1～8 の整数（境界値を含む）であり、

p は、0 または 1～4 の整数（境界値を含む）である。

【0122】

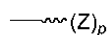
いくつかの実施形態では、 R^{1a} 、 $R^{1a'}$ 、 R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{6a} 、および $R^{6a'}$ はそれぞれ、-H である。いくつかの実施形態では、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ はそれぞれ、任意に置換された C_{1-20} 脂肪族である。いくつかの実施形態では、 R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{6a} 、 $R^{6a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ はそれぞれ、独立して、-H、- SiR_3 ；メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、イソアミル、 t -アミル、テキシル、およびトリチルからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、 R^{1a} 、 $R^{1a'}$ 、 R^{4a} 、 $R^{4a'}$ 、 R^{6a} 、および $R^{6a'}$ はそれぞれ、-H である。いくつかの実施形態では、 R^{7a} は、-H；メチル；エチル； n -プロピル； i -プロピル； n -ブチル； sec -ブチル； t -ブチル；イソアミル； t -アミル；テキシル；およびトリチルからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、 R^{5a} および R^{7a} は、独立して、-H；メチル；エチル； n -プロピル； i -プロピル； n -ブチル； sec -ブチル； t -ブチル；イソアミル； t -アミル；テキシル；およびトリチルからなる群から選択

40

50

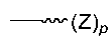
される。ある特定の実施形態では、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ の1個以上は、

【化7-3】



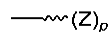
基である。いくつかの実施形態では、 R^{5a} および $R^{5a'}$ はそれぞれ、

【化7-4】



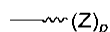
基である。いくつかの実施形態では、 R^{5a} は、

【化7-5】



基であり、 $R^{5a'}$ は、 C_{1-8} 脂肪族である。いくつかの実施形態では、 R^{7a} および $R^{7a'}$ はそれぞれ、

【化7-6】



基である。いくつかの実施形態では、 R^{7a} は、

【化7-7】

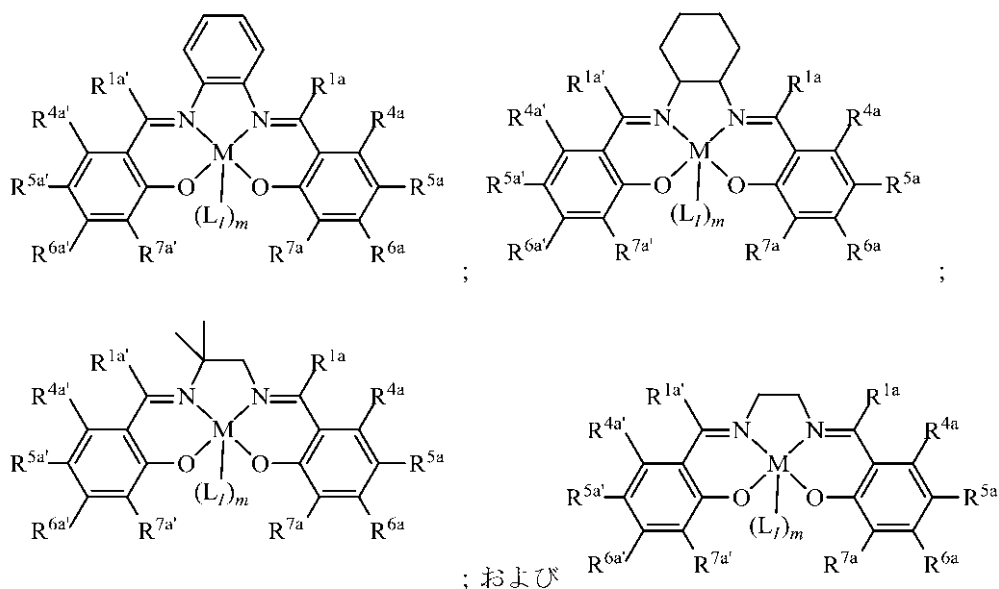


基であり、 $R^{7a'}$ は、 C_{1-8} 脂肪族である。

【0123】

ある特定の実施形態では、提供される金属錯体は、

【化8】



からなる群から選択される構造を有し、

式中、 $R^{1a} \sim R^{7a'}$ は、上で定義された通りである。

【0124】

ある特定の実施形態では、提供される金属錯体は、

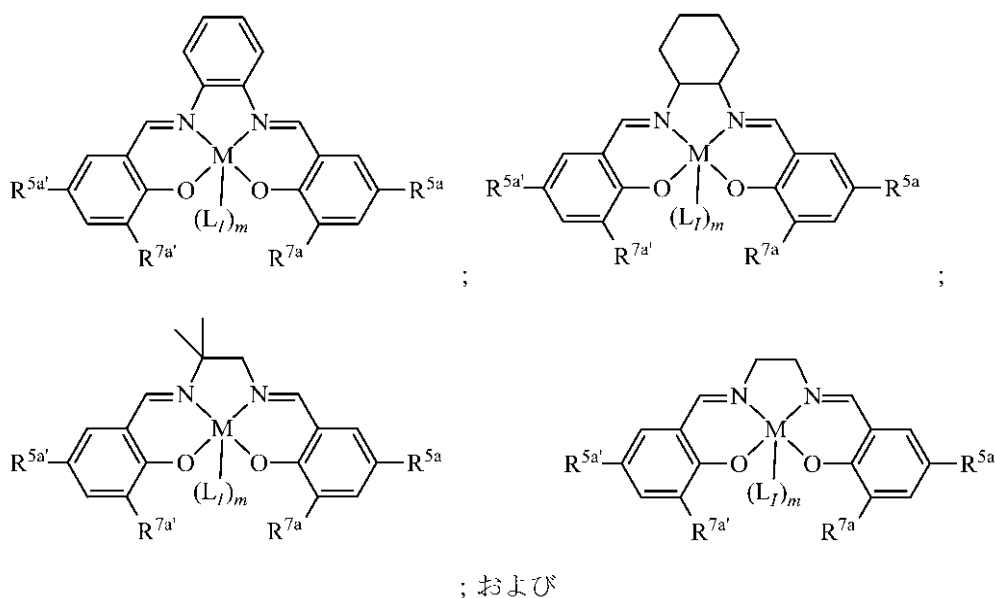
10

20

30

40

【化 9】



10

からなる群から選択される構造を有し、

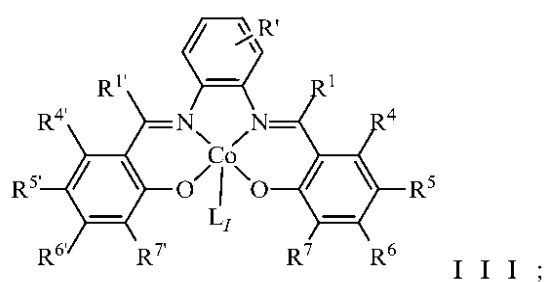
式中、 R^{5a} 、 $R^{5a'}$ 、 R^{7a} 、および $R^{7a'}$ は、上で定義された通りである。ある特定の実施形態では、上記錯体のサリカルデヒド (salicylaldehyde) 部分上の置換基の各対は、同じである (すなわち、 R^{5a} および $R^{5a'}$ は同じであり、 R^{7a} および $R^{7a'}$ は同じである)。他の実施形態では、 R^{5a} および $R^{5a'}$ または R^{7a} および $R^{7a'}$ のうちの少なくとも 1 個は、互いに異なる。

20

【0125】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 III :

【化 10】



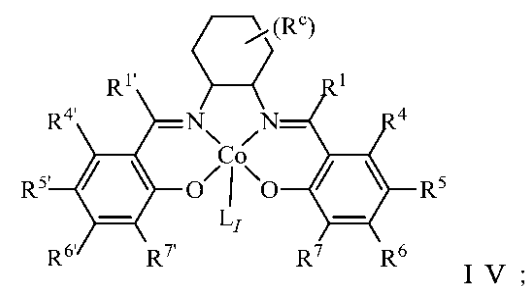
30

を有する。

【0126】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 IV :

【化 11】



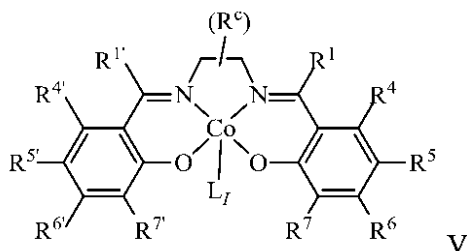
40

を有する。

【0127】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 V :

【化 1 2】



を有し、

式中、

R^c 、 R^d 、 L_I 、および q は、上に記載のものであり、

R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、独立して、 $-H$ ； $-R^{20}$ ； $-R^{21}$ ；任意に置換された $C_1 - C_{12}$ 脂肪族；任意に置換された 3 ~ 14 員の炭素環；および任意に置換された 3 ~ 14 員の複素環からなる群から選択され、

式中、 $[R^1$ および $R^4]$ 、 $[R^{1'}$ および $R^{4'}]$ 、ならびに任意の 2 個の隣接する R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ 基は、任意に、介在原子と一緒に、1 個以上の R^{20} 基で任意に置換された 1 個以上の環を形成することができる。

【0128】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 III を有し、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^6 、および $R^{6'}$ はそれぞれ、 $-H$ である。ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 III を有し、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、任意に置換された $C_1 - C_{12}$ 脂肪族である。

【0129】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 III を有し、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、独立して、 $-H$ 、 $-Si(R^{13})_3$ ； $-Si[(CH_2)_k R^{22}]_z (R^{13})_{(3-z)}$ ；メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、イソアミル、 t -アミル、テキシル、トリチル、 $-C(CH_3)Ph_2$ 、 $-(CH_2)_p C[(CH_2)_p R^{22}]_z H_{(3-z)}$ 、および $-Si(R^{13})_{(3-z)} [(CH_2)_k R^{22}]_z$ からなる群から選択され、式中、 p は、0 ~ 12 の整数（境界値を含む）であり、 R^{22} は、複素環；アミン；グアニジン； $-N^+(R^{11})_3 X^-$ ； $-P^+(R^{11})_3 X^-$ ； $-P(R^{11})_2 = N^+ = P(R^{11})_3 X^-$ ； $-As^+(R^{11})_3 X^-$ 、および任意に置換されたピリジニウムからなる群から選択される。

【0130】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 III を有し、 R^7 は、 $-H$ ；メチル；エチル； n -プロピル； i -プロピル； n -ブチル； sec -ブチル； t -ブチル；イソアミル； t -アミル；テキシル；およびトリチルからなる群から選択され、 R^5 は、 $-(CH_2)_p CH_{(3-z)} [(CH_2)_p R^{22}]_z$ 、および $-Si(R^{13})_{(3-z)} [(CH_2)_k R^{22}]_z$ からなる群から選択される。

【0131】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 IV を有し、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^6 、および $R^{6'}$ はそれぞれ、 $-H$ である。ある特定の実施形態では、錯体は、式 IV のメタロサレネート錯体であり、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、任意に置換された $C_1 - C_{12}$ 脂肪族である。

【0132】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式 IV を有し、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、独立して、 $-H$ 、 $-Si(R^{13})_3$ ； $-Si(R^{13})_{(3-z)} [(CH_2)_k R^{22}]_z$ ；メチル、エチル、 n -プロピル

10

20

30

40

50

、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、イソアミル、*t*-アミル、テキシル、トリチル、 $-(CH_2)_p C[(CH_2)_p R^{22}]_z H_{(3-z)}$ からなる群から選択される。

【0133】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式IVを有し、 R^7 は、 $-H$ ；メチル；エチル；*n*-プロピル；*i*-プロピル；*n*-ブチル；*sec*-ブチル；*t*-ブチル；イソアミル；*t*-アミル；テキシル；およびトリチルからなる群から選択され、 R^5 は、 $-(CH_2)_p CH_{(3-z)}[(CH_2)_p R^{22}]_z$ 、および $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_k R^{22}]_z$ からなる群から選択される。

【0134】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式Vを有し、 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^6 、および $R^{6'}$ はそれぞれ、 $-H$ である。ある特定の実施形態では、錯体は、式Vのメタロサレネート錯体であり、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、任意に置換された $C_1 - C_{12}$ 脂肪族である。

【0135】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式Vを有し、 R^4 、 $R^{4'}$ 、 R^5 、 $R^{5'}$ 、 R^6 、 $R^{6'}$ 、 R^7 、および $R^{7'}$ はそれぞれ、独立して、 $-H$ 、 $-Si(R^{13})_3$ ； $-Si[(CH_2)_k R^{21}]_z (R^{13})_{(3-z)}$ ；メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、イソアミル、*t*-アミル、テキシル、トリチル、 $-(CH_2)_p CH_{(3-z)}[(CH_2)_p R^{22}]_z$ 、および $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_k R^{22}]_z$ からなる群から選択される。

【0136】

ある特定の実施形態では、金属錯体は、式Vを有し、 R^7 は、 $-H$ ；メチル；エチル；*n*-プロピル；*i*-プロピル；*n*-ブチル；*sec*-ブチル；*t*-ブチル；イソアミル；*t*-アミル；テキシル；およびトリチルからなる群から選択され、 R^5 は、 $-(CH_2)_p CH_{(3-z)}[(CH_2)_p R^{22}]_z$ 、および $-Si(R^{13})_{(3-z)}[(CH_2)_k R^{22}]_z$ からなる群から選択される。

【0137】

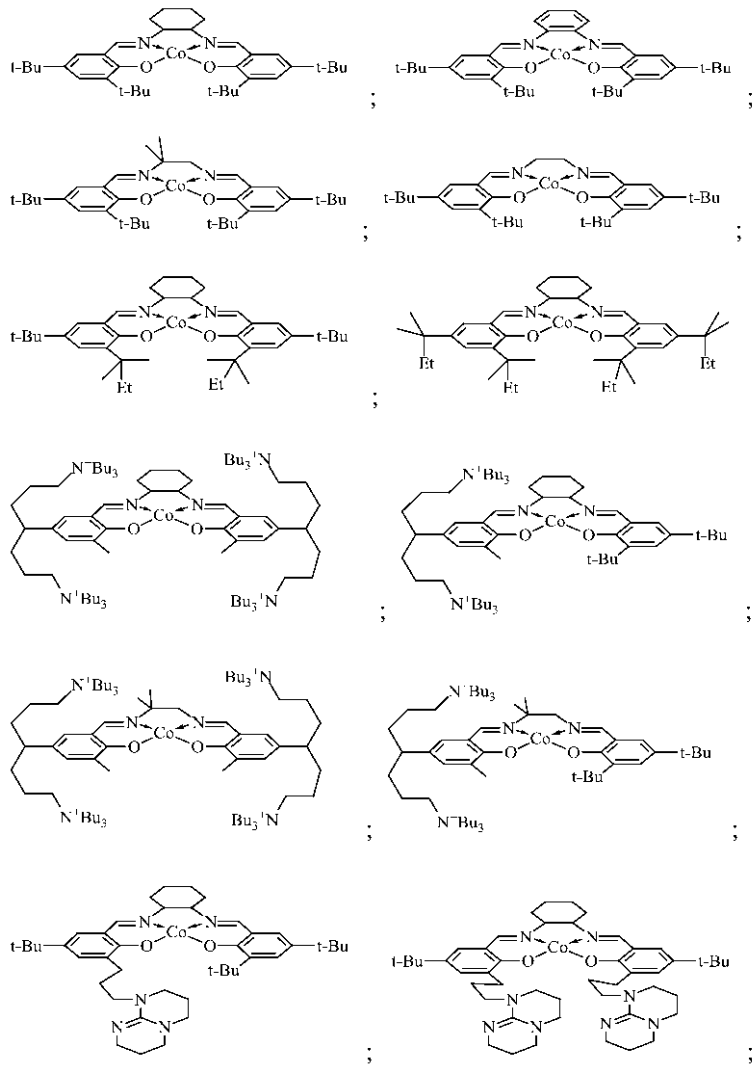
いくつかの実施形態では、金属錯体は、構造 $L_p - M - (L_I)_n$ を有し、ここで、 $L_p - M$ は、

10

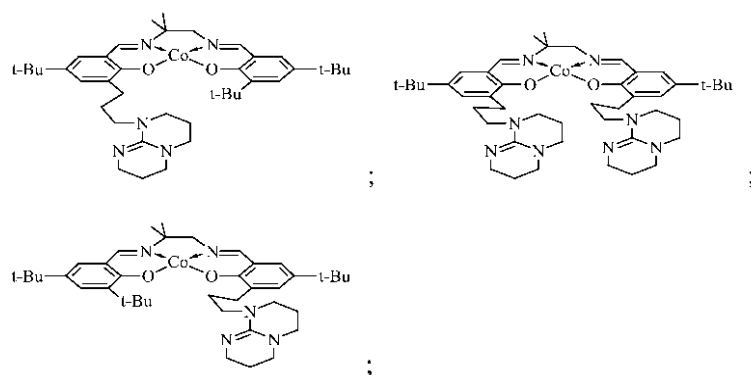
20

30

【化 1 3 - 1】



【化 1 3 - 2】

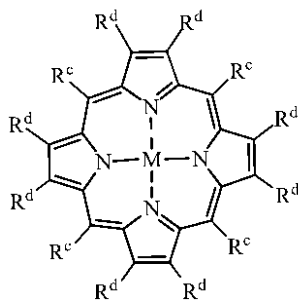


からなる群から選択される。

【 0 1 3 8】

他の実施形態では、永久配位子セットは、ポルフィリン環を含み、L_p - Mは、構造：

【化 1 4】



XLVIII

10

を有し、

式中、

M、L_I、R^c、およびR^dは、上で定義された通りであり、任意の2個の隣接するR^cまたはR^d基は、一緒になって、1個以上のR²⁰基で任意に置換された1個以上の環を形成することができる。

【0139】

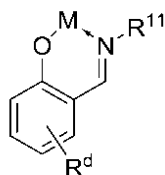
ある特定の実施形態では、永久配位子セットがポルフィリン環を含む場合、Mは、コバルト、クロム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、およびマンガンからなる群から選択される金属原子である。

【0140】

20

上述のように、本明細書のいくつかの実施形態では、永久配位子セットは、複数の分散した配位子を含み得る。ある特定の実施形態では、永久配位子セットは、2個の二座配位子を含む。ある特定の実施形態では、そのような二座配位子は、構造

【化 1 5】



30

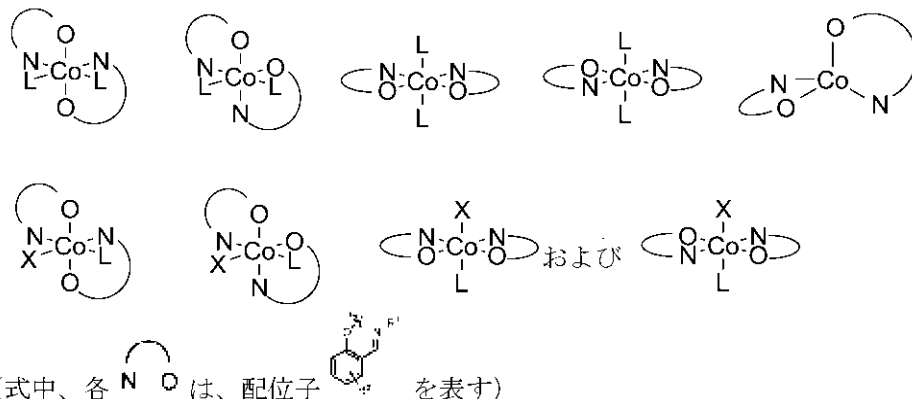
を有してもよく、

式中、R^dおよびR¹¹は、本明細書で上に定義された通りである。2個のそのような配位子を有する金属錯体は、いくつかの配置のうちの1つをとることができ、本開示は、可能な配置のいずれかを有する錯体、ならびに2個以上の幾何異性体の混合物を包含する。

【0141】

ある特定の実施形態では、2個の二座配位子を含む金属錯体は、

【化 1 6】



40

(式中、各  は、配位子  を表す)

からなる群から選択される構造を有し得る。

【0142】

50

I . a . 3 開始配位子

本明細書で上に記載の金属原子および永久配位子セットに加えて、本発明の重合系に適した金属錯体は、1個以上の開始配位子 - L_I を任意に含む。いくつかの実施形態では、重合開始剤として働き、成長するポリマー鎖の一部となる。ある特定の実施形態では、1個の開始配位子が存在する（すなわち、 $n = 1$ ）。他の実施形態では、2個の開始配位子が存在する（すなわち、 $n = 2$ ）。ある特定の実施形態では、開始配位子は、存在しなくてもよい（すなわち、 $n = 0$ ）。ある特定の実施形態では、金属錯体は、開始配位子なしで反応混合物に加えられてもよいが、1個または2個の開始配位子を含む種をその場で形成し得る。ある特定の実施形態では、開始配位子は、マスクされたヒドロキシル基を含有する。

10

【0143】

ある特定の実施形態では、 $-L_I$ は、任意のアニオンである。ある特定の実施形態では、 $-L_I$ は、求核剤である。いくつかの実施形態では、開始配位子 - L_I は、エポキシドを開環することができる求核剤である。いくつかの実施形態では、重合開始剤 L_I は、アジド、ハライド、アルキルスルホネート、カルボキシレート、アルコキシド、およびフェノレートからなる群から選択される。

【0144】

いくつかの実施形態では、開始配位子には、 $-OR^x$ 、 $-SR^x$ 、 $-OC(O)R^x$ 、 $-OC(O)OR^x$ 、 $-OC(O)N(R^x)_2$ 、 $-NR^xC(O)R^x$ 、 $-CN$ 、ハロ（例えば、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-Cl$ ）、 $-N_3$ 、および $-OSO_2R^x$ が挙げられるが、これらに限定されず、式中、各 R^x は、独立して、水素、任意に置換された脂肪族、任意に置換されたヘテロ脂肪族、任意に置換されたアリール、および任意に置換されたヘテロアリールから選択され、2個の R^x 基は、一緒になって、1個以上の追加のヘテロ原子を任意に含有する任意に置換された環を形成することができる。

20

【0145】

いくつかの実施形態では、金属錯体 $L_p - M - (L_I)_n$ は、各配位子が2個以上のポリマー鎖を開始することができることを特徴とする1個以上の開始配位子 - L_I を含む。いくつかの実施形態では、開始配位子は、連鎖移動剤に適していると上に記載されている分子のいずれかである。ある特定の実施形態では、開始配位子は、本明細書で上に記載の連鎖移動剤のうちのいずれかに由来するアニオンである。

30

【0146】

いくつかの実施形態では、本発明の重合系は、少なくとも1個の共触媒をさらに含む。いくつかの実施形態では、共触媒は、アミン、グアニジン、アミジン、ホスフィン、窒素含有複素環、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、ビスホスフィンアンモニウム塩、および上記のうちの任意の2個以上の組合せからなる群から選択される。ある特定の実施形態では、共触媒は、金属錯体の永久配位子セットに共有結合する。

【0147】

ある特定の実施形態では、重合系は、金属錯体上の開始配位子およびカチオン性共触媒の電荷の平衡を保つために存在するアニオンが同じ分子であるように、触媒および共触媒を含む。

40

【0148】

共触媒が「オニウム」塩である実施形態では、塩の電荷の平衡を保つために必ずアニオンが存在する。ある特定の実施形態では、これは任意のアニオンである。ある特定の実施形態では、アニオンは求核剤である。いくつかの実施形態では、アニオンは、エポキシドを開環することができる求核剤である。いくつかの実施形態では、アニオンは、アジド、ハライド、アルキルスルホネート、カルボキシレート、アルコキシド、およびフェノレートからなる群から選択される。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、マスクされたヒドロキシル基を含有する。

【0149】

いくつかの実施形態では、イオン性共触媒は、 $-OR^x$ 、 $-SR^x$ 、 $-OC(O)R^x$

50

、 $-OC(O)OR^x$ 、 $-OC(O)N(R^x)_2$ 、 $-NR^xC(O)R^x$ 、 $-CN$ 、ハロ（例えば、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-Cl$ ）、 $-N_3$ 、および $-OSO_2R^x$ から選択されるアニオンを含み、式中、各 R^x は、独立して、水素、任意に置換された脂肪族、任意に置換されたヘテロ脂肪族、任意に置換されたアリール、および任意に置換されたヘテロアリールから選択され、2個の R^x 基は、一緒になって、1個以上の追加のヘテロ原子を任意に含有する任意に置換された環を形成することができる。

【0150】

ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換された脂肪族、フッ化脂肪族、任意に置換されたヘテロ脂肪族、任意に置換されたアリール、フッ化アリール、および任意に置換されたヘテロアリールから選択される。

10

【0151】

ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換された脂肪族である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたアルキルおよびフルオロアルキルである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)CH_3$ または $-OC(O)CF_3$ である。

【0152】

さらに、ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたアリール、フルオロアリール、またはヘテロアリールである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたアリールである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)R^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたフェニルである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC(O)C_6H_5$ または $-OC(O)C_6F_5$ である。

20

【0153】

ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OR^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換された脂肪族、任意に置換されたヘテロ脂肪族、任意に置換されたアリール、および任意に置換されたヘテロアリールから選択される。

【0154】

例えば、ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OR^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたアリールである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OR^x$ であり、式中、 R^x は、任意に置換されたフェニルである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OC_6H_5$ または $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ である。

30

【0155】

ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、ハロである。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-Br$ である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-Cl$ である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-I$ である。

【0156】

ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-O(SO_2)R^x$ である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OTs$ である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OSO_2Me$ である。ある特定の実施形態では、共触媒アニオンは、 $-OSO_2CF_3$ である。いくつかの実施形態では、共触媒アニオンは、2,4-ジニトロフェノレートアニオンである。

40

【0157】

ある特定の実施形態では、本発明の重合系は、2つ以上の部位での重合を開始することができることを特徴とする対イオンを有するカチオン性共触媒を含む。いくつかの実施形態では、対イオンは、開始配位子(L_T)に適していると上で記載された分子のいずれかである。ある特定の実施形態では、アニオンは、本明細書で上に記載されている連鎖移動剤のうちのいずれかに由来するものである。

50

【 0 1 5 8 】

I c . 重合系の化学量論

重合系の成分のそれぞれを詳細に記載したので、ここでは、これらの成分の相対比に注目する。ある特定の実施形態では、金属錯体 $L_p - M - (L_I)_n$ および連鎖移動剤 $Y - A - (Y)_n$ は、所望の分子量のポリカーボネートポリオールを実現しながら、エポキシシドモノマーの変換を最大にするように選択された定義比率で存在する。共触媒が存在する実施形態では、金属錯体と、共触媒と、連鎖移動剤との間の比率は、所望の分子量のポリカーボネートポリオールを実現しながら、エポキシシドモノマーの変換を最大にするように選択される。

【 0 1 5 9 】

いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、1 : 10 を超えるモル比で存在する。いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、1 : 100 を超えるモル比で存在する。いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、1 : 1000 を超えるモル比で存在する。いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、約 1 : 10 ~ 約 1 : 1000 の範囲のモル比で存在する。いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、約 1 : 10 ~ 約 1 : 10000 の範囲のモル比で存在する。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 1000 ~ 約 1 : 5000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 1000 ~ 約 1 : 3000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 1000 ~ 約 1 : 2000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 2000 ~ 約 1 : 4000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 50 ~ 約 1 : 5000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 250 ~ 約 1 : 1000 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 50 ~ 約 1 : 500 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 20 ~ 約 1 : 500 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 50 ~ 約 1 : 250 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 20 ~ 約 1 : 100 の間である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 100 ~ 約 1 : 250 の間である。いくつかの実施形態では、金属錯体および連鎖移動剤は、1 : 1000 未満のモル比で存在する。

【 0 1 6 0 】

いくつかの実施形態では、金属錯体および共触媒は、約 0 . 1 : 1 ~ 約 1 : 10 の範囲のモル比で存在する。ある特定の実施形態では、比率は、約 0 . 5 : 1 ~ 約 5 : 1 である。他の実施形態では、比率は、約 1 : 1 ~ 約 4 : 1 である。ある特定の実施形態では、金属錯体と共触媒間の比率は、約 1 : 1 である。他の実施形態では、金属錯体と共触媒間のモル比は、約 1 : 2 である。

【 0 1 6 1 】

重合において金属錯体の濃度をエポキシシドと比べて低レベルに維持することが一般に望ましい。ある特定の実施形態では、金属錯体対エポキシシドのモル比は、約 1 : 100 ~ 約 1 : 1 , 000 , 000 の範囲である。ある特定の実施形態では、比率は、約 1 : 5 , 000 ~ 約 1 : 500 , 000 の範囲である。いくつかの実施形態では、比率は、約 1 : 10 , 000 ~ 約 1 : 200 , 000 の範囲である。他の実施形態では、比率は、約 1 : 20 , 000 ~ 約 1 : 100 , 000 の範囲である。

【 0 1 6 2 】

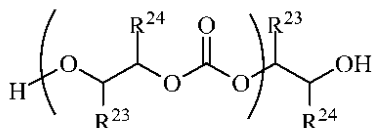
I I . ポリカーボネートポリオール組成物

上に記載のように、今まで、カーボネート結合の高い含有量、ヒドロキシル末端基の高い割合、および低分子量（例えば、約 20 kg / mol 未満）という特徴を兼ね備え、ヒドロキシル末端基を有する実質的にすべてのポリカーボネート鎖が埋め込まれた連鎖移動剤を含まない脂肪族ポリカーボネートポリオール樹脂を生成するために利用可能な方法は存在しなかった。一態様では、本発明は、これらの新規の物質を包含する。

【 0 1 6 3 】

ある特定の実施形態では、そのような物質は、構造：

【化 17】



に従い、

式中、 R^{23} および R^{24} のそれぞれは、独立して、 $-\text{H}$ ；ならびに C_{1-30} 脂肪族； C_{6-14} アリール；3～12員の複素環、および5～12員のヘテロアリールから選択される任意に置換された基からなる群から選択され、 R^{23} および R^{24} の任意の2個以上は、介在原子と一緒に、1個以上のヘテロ原子を任意に含有する1個以上の任意に置換された3～12員の環を形成することができる。

10

【0164】

本明細書で使用される場合、「実質的にすべて」という用語は、ほぼすべて、または測定可能な範囲すべてを意味する。いくつかの実施形態では、「実質的にすべて」は、少なくとも95%、少なくとも96%、少なくとも97%、少なくとも98%、少なくとも99%、または少なくとも99.9%を指す。

【0165】

いくつかの実施形態では、本発明は、ポリマー鎖が90%超のカーボネート含有量を有し、末端基の少なくとも90%がヒドロキシル基であることを特徴とし、ヒドロキシル末端基を有する実質的にすべてのポリカーボネート鎖が埋め込まれた連鎖移動剤を含まない、約400～約20,000の分子量数を有するエポキシド CO_2 共重合体を包含する。いくつかの実施形態では、ポリカーボネートポリオール末端基の少なくとも95%は、 OH 基である。いくつかの実施形態では、ポリカーボネートポリオール末端基の少なくとも97%は、 OH 基である。いくつかの実施形態では、ポリカーボネートポリオール末端基の少なくとも98%は、 OH 基である。いくつかの実施形態では、ポリカーボネートポリオール末端基の少なくとも99%は、 OH 基である。

20

【0166】

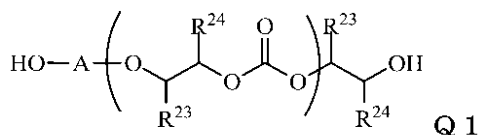
ある特定の実施形態では、本発明は、カーボネートの一端に結合する断片を有し、その断片もまたヒドロキシル基を含む、ヒドロキシル末端脂肪族ポリカーボネート鎖を含む主題の新規組成物を含む。

30

【0167】

ある特定の実施形態では、そのような物質は、構造Q1：

【化 18】



に従い、

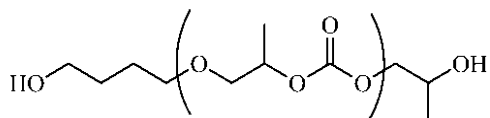
式中、 $-\text{A}-$ 、 R^{23} 、および R^{24} のそれぞれは、上記ならびに本明細書のクラスおよびサブクラスにおいて定義される通りである。

40

【0168】

例えば、本発明のポリマーがプロピレンオキシドと、連鎖移動剤としてモノ- OH -保護1,4-ブタンジオールを有する CO_2 との共重合によって作製される場合、結果として生じる式Q1のポリマーに関して、 R^{23} は $-\text{H}$ であり得、 R^{24} は $-\text{CH}_3$ であり得（または逆もまた同様）、 $-\text{A}-$ は $-(\text{CH}_2)_4-$ であり得、ポリマーは構造：

【化 19】



を有するであろう。

【0169】

本発明によって包含される他のポリマーは、上に記載の連鎖移動剤 $Y-A-(Y)_n$ の存在下における、本明細書に記載のエポキシドのうちの任意の1個以上と CO_2 との共重合から得られる類似の物質を考慮することによって、理解され得る。本発明は、これらの組み合わせのすべて、ならびに個々のおよび組み合わせた変形を企図する。

10

【0170】

ある特定の実施形態では、本発明のエポキシド CO_2 共重合体のポリカーボネート鎖のカーボネート結合含有量は、少なくとも90%である。いくつかの実施形態では、92%を超える結合がカーボネート結合である。ある特定の実施形態では、結合の少なくとも95%がカーボネート結合である。ある特定の実施形態では、結合の少なくとも97%がカーボネート結合である。いくつかの実施形態では、98%を超える結合がカーボネート結合であり、いくつかの実施形態では、結合の少なくとも99%がカーボネート結合である。いくつかの実施形態では本質的にすべての結合が、カーボネート結合である（すなわち、 1H または ^{13}C NMR分光法等の典型的な方法により検出可能なカーボネート結合しか本質的には存在しない）。

20

【0171】

ある特定の実施形態では、本発明のエポキシド CO_2 共重合体のポリカーボネート鎖のエーテル結合含有量は、10%未満である。いくつかの実施形態では、結合の8%未満が、エーテル結合である。ある特定の実施形態では、結合の5%未満が、エーテル結合である。ある特定の実施形態では、結合の3%以下が、エーテル結合である。いくつかの実施形態では、結合の2%未満がエーテル結合であり、いくつかの実施形態では、結合の1%未満がエーテル結合である。いくつかの実施形態では、本質的にどの結合もエーテル結合ではない（すなわち、 1H または ^{13}C NMR分光法等の典型的な方法で検出可能なエーテル結合は本質的に存在しない）。

30

【0172】

いくつかの実施形態では、本発明のエポキシド CO_2 共重合体は、約400～約400,000 g/molの範囲の平均分子量数を有する。いくつかの実施形態では、本発明のエポキシド CO_2 共重合体は、約300～約20,000 g/molの範囲の平均分子量数を有する。いくつかの実施形態では、本発明のエポキシド CO_2 共重合体は、約400～約20,000 g/molの範囲の平均分子量数を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約500～約15,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約500～約5,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約500～約1,500 g/molの M_n を有する。他の実施形態では、共重合体は、約800～約4,000 g/molの M_n を有する。他の実施形態では、共重合体は、約800～約5,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約1,000～約3,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約700 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約1,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約2,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約3,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約4,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約5,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約6,000 g/molの M_n を有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約7,000 g/molの M_n を有する。

40

50

molのMnを有する。いくつかの実施形態では、共重合体は、約8,000g/molのMnを有する。ある特定の実施形態では、本発明のエポキシドCO₂共重合体は、約10～約200の繰り返し単位を有する。他の実施形態では、共重合体は、約20～約100の繰り返し単位を有する。

【0173】

いくつかの実施形態では、本発明のCO₂エポキシド共重合体は、CO₂および1種類のエポキシドから形成される。他の実施形態では、共重合体は、2つ以上の種類のエポキシドを組み込む。いくつかの実施形態では、共重合体は、1個のエポキシドと共により少ない量の1個以上の追加のエポキシドを主に組み込む。ある特定の実施形態では、2個以上のエポキシドが存在する場合、共重合体は、鎖内のエポキシド部分の位置に関してランダムである。他の実施形態では、2個以上のエポキシドが存在する場合、共重合体は、異なるエポキシドの取り込みに関してテーパー共重合体である。いくつかの実施形態では、2個以上のエポキシドが存在する場合、共重合体は、異なるエポキシドの取り込みに関してブロック共重合体である。

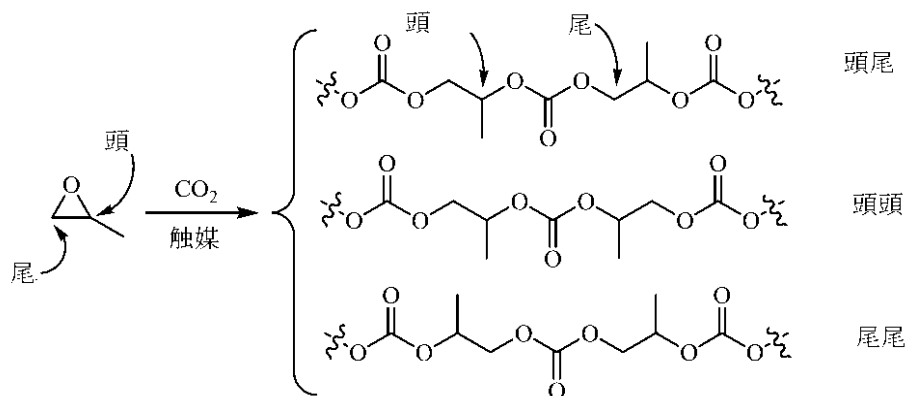
【0174】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、狭い多分散性を有することをさらに特徴とする。ある特定の実施形態では、提供されるポリマー組成物のPDIは、2未満である。いくつかの実施形態では、PDIは、1.6未満である。いくつかの実施形態では、PDIは、1.5未満である。他の実施形態では、PDIは、約1.4未満である。ある特定の実施形態では、PDIは、約1.2未満である。他の実施形態では、PDIは、約1.1未満である。ある特定の実施形態では、ポリカーボネートポリオール組成物は、単峰形分子量分布を有することをさらに特徴とする。

【0175】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、C₂対称ではないエポキシド由来の繰り返し単位を含有する。これらの場合、いくつかの配向のうちの1つで、エポキシドを成長するポリマー鎖に組み込むことができる。このような場合において隣接するモノマーが鎖を形成する場合の位置化学は、組成物の頭尾比によって特徴付けられる。本明細書で使用される場合、「頭尾」という用語は、プロピレンオキシドに対して以下の図に示されているように、ポリマー鎖における置換されたエポキシドの鎖形成の位置化学を指す。

【化20】



【0176】

ある特定の実施形態では、本開示は、平均して、隣接するエポキシドモノマー単位間の約80%を超える結合が、頭尾結合であることを特徴とする、ポリカーボネートポリオール組成物を包含する。ある特定の実施形態では、平均して、隣接するエポキシドモノマー単位間の85%を超える結合が、頭尾結合である。ある特定の実施形態では、平均して、隣接するエポキシドモノマー単位間の90%を超える結合が、頭尾結合である。ある特定の実施形態では、隣接するエポキシドモノマー単位間の95%を超える結合が、頭尾結合

である。ある特定の実施形態では、隣接するエポキシドモノマー単位間の 99% を超える結合が、頭尾結合である。

【0177】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、キラル中心を含有するエポキシド由来の繰り返し単位を含有する。これらの場合、隣接するモノマー単位に対して定義された配向において、エポキシドを成長するポリマー鎖に組み込むことができる。ある特定の実施形態では、隣接する立体中心は、ポリマー鎖内でランダムに配置される。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、アタクチックである。他の実施形態では、約 60% を超える隣接するモノマー単位は、同じ立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 75% を超える隣接するモノマー単位は、同じ立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 85% を超える隣接するモノマー単位は、同じ立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 95% を超える隣接するモノマー単位は、同じ立体化学を有する。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、アイソタクチックである。他の実施形態では、約 60% を超える隣接するモノマー単位は、反対の立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 75% を超える隣接するモノマー単位は、反対の立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 85% を超える隣接するモノマー単位は、反対の立体化学を有する。ある特定の実施形態では、約 95% を超える隣接するモノマー単位は、反対の立体化学を有する。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、シンジオタクチックである。

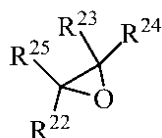
【0178】

ある特定の実施形態では、キラルなエポキシドが本発明のポリカーボネートポリオール組成物に組み込まれる場合、ポリマーは、エナンチオを豊富に含む。他の実施形態では、キラルなエポキシドが本発明のポリカーボネートポリオール組成物に組み込まれる場合、ポリマーは、エナンチオを豊富に含まない。

【0179】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールに組み込まれるエポキシドモノマーは、構造：

【化21】



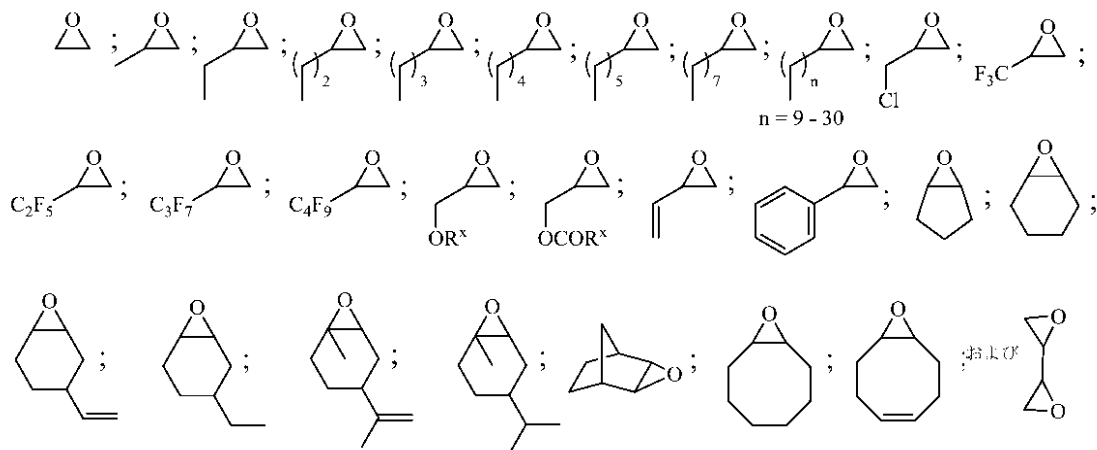
を有し、

式中、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、および R^{25} はそれぞれ、独立して、-H；ならびに C_{1-30} 脂肪族； C_{6-14} アリール；3～12員の複素環、および5～12員のヘテロアリールから選択される任意に置換された基からなる群から選択され、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、および R^{25} のうちの任意の2個以上は、介在原子と一緒にあって、1個以上のヘテロ原子を任意に含有する1個以上の任意に置換された3～12員の環を形成することができる。

【0180】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、

【化 2 2】



10

からなる群から選択される 1 個以上のエポキシドを組み込み、式中、各 R^x は、独立して、任意に置換された脂肪族、任意に置換されたヘテロ脂肪族、任意に置換されたアリールフルオロアルキル、および任意に置換されたヘテロアリールから選択される。

【0181】

ある特定の実施形態では、エポキシドは、エチレンオキシドである。他の実施形態では、エポキシドは、プロピレンオキシドである。他の実施形態では、エポキシドは、シクロヘキセンオキシドである。他の実施形態では、エポキシドは、エピクロロヒドリンである。ある特定の実施形態では、選択されるエポキシドモノマーは、グリシジルエーテルまたはグリシジルエステルを含む。ある特定の実施形態では、選択されるエポキシドモノマーは、フェニルグリシジルエーテルを含む。ある特定の実施形態では、選択されるエポキシドモノマーは、t-ブチルグリシジルエーテルを含む。ある特定の実施形態では、選択されるエポキシドモノマーは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを含む。

20

【0182】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリ(エチレンカーボネート)を含む。他の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリ(プロピレンカーボネート)を含む。他の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリ(シクロヘキセンカーボネート)を含む。他の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリ(エピクロロヒドリンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、グリシジルエーテルまたはグリシジルエステルを組み込む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、フェニルグリシジルエーテルを組み込む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、t-ブチルグリシジルエーテルを組み込む。

30

【0183】

ある特定の実施形態では、エポキシドは、エポキシ化樹脂または油等の天然に生じる物質に由来する。そのようなエポキシドの例には、Epoxidized Soybean Oil; Epoxidized Linseed Oil; Epoxidized Octyl Soyate; Epoxidized PGDO; Methyl Epoxy Soyate; Butyl Epoxy Soyate; Epoxidized Octyl Soyate; Methyl Epoxy Linseedate; Butyl Epoxy Linseedate; および Octyl Epoxy Linseedate が挙げられるが、これらに限定されない。これらおよび同様の物質は、Arkema Inc. から、Vikoflex (登録商標) という商品名で市販されている。そのような市販の Vikoflex (登録商標) 物質の例には、Vikoflex 7170 Epoxidized Soybean Oil、Vikoflex 7190 Epoxidized Linseed、Vikoflex 4050 Epoxidized Octyl Soyate、Vikoflex 5075 Epoxidized

40

50

PGDO、Vikoflex 7010 Methyl Epoxy Soyate、Vikoflex 7040 Butyl Epoxy Soyate、Vikoflex 7080 Epoxidized Octyl Soyate、Vikoflex 9010 Methyl Epoxy Linseedate、Vikoflex 9040 Butyl Epoxy Linseedate、およびVikoflex 9080 Octyl Epoxy Linseedateが挙げられる。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、エポキシ化脂肪酸を組み込む。

【0184】

ある特定の実施形態では、エポキシドは、オレフィンから得られる。そのようなエポキシドの例には、 C_{10} オレフィン、 C_{12} オレフィン、 C_{14} オレフィン、 C_{16} オレフィン、 C_{18} オレフィン、 $C_{20} - C_{24}$ オレフィン、 $C_{24} - C_{28}$ オレフィン、および $C_{30} +$ オレフィンから得られるものが挙げられるが、これらに限定されない。これらおよび同様の物質は、Arkema Inc. から、Vikolox (登録商標) という商品名で市販されている。ある特定の実施形態では、オレフィンを含むエポキシド混合物には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロペンタンオキシド、およびシクロヘキセンオキシドが挙げられるが、これらに限定されない他の単純なエポキシドモノマーも含む。

【0185】

いくつかの実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、ポリ(プロピレン-コ-エチレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%の $C_4 - C_{30}$ エポキシドを組み込むポリ(プロピレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%のグリシジルエーテルを組み込むポリ(プロピレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%のグリシジルエステルを組み込むポリ(プロピレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%のグリシジルエーテルを組み込むポリ(エチレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%のグリシジルエステルを組み込むポリ(エチレンカーボネート)を含む。ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、約0.1~約10%の $C_4 - C_{30}$ エポキシドを組み込むポリ(エチレンカーボネート)を含む。

【0186】

ある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールに組み込まれるエポキシドモノマーには、エポキシ化樹脂または油等の天然に生じる物質に由来するエポキシドを含む。本発明のある特定の実施形態では、本発明のポリカーボネートポリオールは、オレフィンから得られるエポキシドを組み込む。

【0187】

別の態様では、本発明は、上記のポリカーボネートポリオールポリマーのいずれかを架橋結合することによって作製された物質を包含する。ある特定の実施形態では、そのような架橋結合した物質は、ポリウレタンを含む。ある特定の実施形態では、そのようなポリウレタンは、熱可塑性プラスチック、フォーム、コーティング剤、および接着剤を包含する。

【0188】

III. ポリカーボネートポリオールを作製する方法

第3の態様では、本発明は、ポリカーボネートポリオールを生成するための方法を包含する。

【0189】

いくつかの実施形態では、本方法は、

a) 二酸化炭素の存在下で、1個以上のエポキシドを含む反応混合物を、本明細書に記載の重合系と接触させるステップと、

10

20

30

40

50

b) 所望の分子量の脂肪族ポリカーボネートポリオールが形成されるまで、重合反応を進行させるステップと、

c) 重合を終了させるステップと、

d) 1 個以上のマスクされたヒドロキシル基をアンマスクするのに好適な条件下で、脂肪族ポリカーボネートポリオールを処理するステップと、を含み、1 個以上のマスクされたヒドロキシル基は、ヒドロキシル保護基または潜在性ヒドロキシル基である。

【0190】

III. a. エポキシド

いくつかの実施形態では、ステップ (a) で提供されるエポキシドモノマーは、主題のポリマー組成物に関して本明細書で上に記載したエポキシドのいずれかを含む。

10

【0191】

III. b. 連鎖移動剤

ある特定の実施形態では、上記方法のステップ (a) の重合系において提供される連鎖移動剤は、本明細書で上に記載される連鎖移動剤のいずれか、またはこれらのうちの 2 つ以上の混合物である。

【0192】

III. b. 1. マスクされたヒドロキシル基の除去

上に記載のように、ある特定の実施形態では、マスクされたヒドロキシル基は、保護されたヒドロキシル基である。保護基のための脱保護化学は、当該技術分野で既知であり、当業者によく知られている。いかなる特定の理論に束縛されるものではないが、特定の脱保護条件、例えば、温熱性、水素化、酸性条件、またはそれらの組み合わせが、ポリカーボネートにおいては有利であると考えられている。いくつかの実施形態では、当業者は、ポリカーボネートポリマーの完全性を維持しながら脱保護が実現され得るように、適切な保護基を選択するであろう。

20

【0193】

いくつかの実施形態では、保護基は、酸性条件下で除去される。いくつかの実施形態では、酸性条件は、水性である。いくつかの実施形態では、酸性条件は、非水性である。いくつかの実施形態では、酸性条件は、無機酸、有機酸、および/または Lewis 酸を含む。いくつかの実施形態では、酸性条件は、熱を含む。

【0194】

いくつかの実施形態では、保護基は、熱的条件下で除去される。いくつかの実施形態では、熱的条件は、溶媒還流温度まで加熱することを含む。いくつかの実施形態では、熱的条件は、50 以上まで加熱することを含む。いくつかの実施形態では、熱的条件は、75 以上まで加熱することを含む。いくつかの実施形態では、熱的条件は、100 以上まで加熱することを含む。いくつかの実施形態では、熱的条件は、150 以上まで加熱することを含む。

30

【0195】

いくつかの実施形態では、保護基は、水素化条件下で除去される。いくつかの実施形態では、水素化条件は、水素ガスおよび Raney ニッケルを含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、水素ガスおよび白金を含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、水素ガスおよびパラジウムを含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、水素ガスおよび Lindlar 触媒を含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、水素ガスおよびロジウムを含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、熱を含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、酸性 pH を含む。いくつかの実施形態では、水素化条件は、ヒドラジンを含む。

40

【0196】

いくつかの実施形態では、保護基を除去するための上記の条件は、潜在性ヒドロキシル基を曝露するために有用である。他の実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、従来の保護基と考えられ得るものを除去することによってではなく、むしろ官能基をヒドロキシル基に変換することによって曝露される。ヒドロキシル基へのそのような変換は当該技術分

50

野で既知であり、当該技術分野で既知の任意の利用可能な技術が、潜在性ヒドロキシル基に適用することができる。例えば、前掲の March を参照されたい。

【0197】

ある特定の実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、アルキルハライド、カルボキシルエステル、無機エステル、オルトエステル、またはスルホンエステルの加水分解によって作製される。ある特定の実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、水素化リチウムアルミニウムまたは別の好適な還元剤を用いたカルボキシルエステルの還元により作製される（前掲の March を参照されたい）。いくつかの実施形態では、潜在性ヒドロキシル基は、アルケンまたはボランの酸化により作製される（前掲の March を参照されたい）。

10

【0198】

III. c. 重合触媒

いくつかの実施形態では、提供される金属錯体は、重合触媒である。ある特定の実施形態では、上に記載の方法のステップ (a) の重合系において、反応混合物を接触させられる重合触媒として、本明細書で以前に記載した触媒のいずれか 1 個以上が挙げられる。

【0199】

III. d. 共触媒

いくつかの実施形態では、本発明の方法は、少なくとも 1 個の共触媒の使用を含む。いくつかの実施形態では、共触媒は、ステップ (b) において存在する。ある特定の実施形態では、共触媒は、本発明の重合系の記述において、上に記載の共触媒の種のうちのいずれか 1 個以上である。

20

【0200】

III. e. 反応条件

ある特定の実施形態では、上記方法のうちのいずれかのステップは、1 個以上の溶媒をさらに含む。ある特定の他の実施形態では、重合ステップは、溶媒の添加なしで、未希釈のエポキシド中で実施される。

【0201】

ある特定の方法において、重合溶媒が存在する場合、溶媒は、有機溶媒である。ある特定の実施形態では、溶媒は、炭化水素である。ある特定の実施形態では、溶媒は、芳香族炭化水素である。ある特定の実施形態では、溶媒は、脂肪族炭化水素である。ある特定の実施形態では、溶媒は、ハロゲン化炭化水素である。

30

【0202】

ある特定の実施形態では、溶媒は、エーテルである。ある特定の実施形態では、溶媒は、エステルである。ある特定の実施形態では、溶媒は、ケトンである。

【0203】

ある特定の実施形態では、好適な溶媒には、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2 - ジクロロエタン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、カプロラクトン、1, 4 - ジオキサン、および 1, 3 - ジオキサンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0204】

ある特定の他の実施形態では、好適な溶媒には、メチルアセテート、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、プロピレンオキシド、トレトラヒドロフラン、モノグリムトリグリム (Monoglyme Triglyme)、プロピオニトリル、1 - ニトロプロパン、シクロヘキサノンが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0205】

ある特定の実施形態では、上記方法のいずれかは、約 0.5 M ~ 約 20 M の間の濃度の量で存在する脂肪族オキシドまたは未希釈の濃度の脂肪族オキシドを含む。ある特定の実施形態では、脂肪族オキシドは、約 0.5 M ~ 約 2 M の量で存在する。ある特定の実施形態では、脂肪族オキシドは、約 2 M ~ 約 5 M の量で存在する。ある特定の実施形態では、脂肪族オキシドは、約 5 M ~ 約 20 M の量で存在する。ある特定の実施形態では、脂肪族

50

オキシドは、約 20 M の量で存在する。ある特定の実施形態では、液体の脂肪族オキシドは、反応溶媒を含む。

【0206】

ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 800 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 500 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 400 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 300 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 200 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 100 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i ~ 約 80 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 30 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 50 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、約 100 p s i の圧力で存在する。ある特定の実施形態では、CO₂ は、超臨界である。

10

【0207】

上記方法のある特定の実施形態では、反応は、約 0 ~ 約 150 の温度で行われる。ある特定の実施形態では、反応は、約 23 ~ 約 100 の温度で行われる。ある特定の実施形態では、反応は、約 23 ~ 約 80 の温度で行われる。ある特定の実施形態において、約 23 ~ 約 50 の温度で行われる反応。

【0208】

20

ある特定の実施形態では、上記方法のうちのいずれかの重合ステップは、約 20 % 未満の量で、副産物として環状カーボネートを生成する。ある特定の実施形態では、環状カーボネートは、約 15 % 未満の量で副産物として生成される。ある特定の実施形態では、環状カーボネートは、約 10 % 未満の量で副産物として生成される。ある特定の実施形態では、環状カーボネートは、約 5 % 未満の量で副産物として生成される。ある特定の実施形態では、環状カーボネートは、約 1 % 未満の量で副産物として生成される。ある特定の実施形態では、反応は、(例えば、¹H - NMR および / または液体クロマトグラフィー (LC) によって検出可能されるような) いかなる検出可能な副産物も生成しない。

【0209】

ある特定の実施形態では、重合時間は、約 30 分 ~ 約 48 時間である。いくつかの実施形態では、24 時間未満、反応を処理することができる。いくつかの実施形態では、12 時間未満、反応を進行することができる。いくつかの実施形態では、約 4 ~ 約 12 時間、反応を処理することができる。

30

【0210】

ある特定の実施形態では、重合反応は、形成されたポリマーの数平均分子量が、ポリカーボネートポリオール組成物に関して本明細書に記載される平均分子量になるまで、進行させることができる。

【0211】

ある特定の実施形態では、提供される方法は、反応をサンプリングするステップと、所与の時点でのポリマーの分子量を決定するステップとをさらに含む。ある特定の実施形態では、このサンプリングおよび分子量決定は、2 つ以上の時間の間隔をおいて実施される。ある特定の実施形態では、経時的に増加する分子量のプロットを構成し、この方法は、所望の分子量のポリマーが存在する時点はこのプロットから決定するステップをさらに含む。ある特定の実施形態では、重合が終了する時点は、この方法によって決定される。

40

【0212】

ある特定の実施形態では、重合反応は、提供されたエポキシドの約 20 % ~ 約 100 % が消費されるまで進行する。ある特定の実施形態では、変換は、約 40 % ~ 約 90 % である。ある特定の実施形態では、変換は、少なくとも 50 % である。他の実施形態では、変換は、少なくとも 60 %、少なくとも 80 %、または少なくとも 85 % である。ある特定の実施形態では、提供されたエポキシドの少なくとも 80 % が、ポリマーに変換される。

50

【 0 2 1 3 】

I V . より高次のポリマー

本開示は、本明細書で上に記載のポリカーボネートポリオールから得られるより高次のポリマーを包含する。ある特定の実施形態では、そのような高次のポリマーは、ポリオールと好適な架橋結合剤とを反応させることによって形成される。本発明のポリオールを用いて作製され得る高次のポリマー、ならびに好適な試薬、条件、処理方法、および配合の例は、国際公開第 2 0 1 1 / 1 6 3 2 5 0 号に開示されている。

【 0 2 1 4 】

ある特定の実施形態では、ヒドロキシル基に対して反応性の官能基を含むクロスリンカーが、例えば、エポキシおよびイソシアネート基から選択される。ある特定の実施形態では、そのような架橋結合剤は、ポリイソシアネートである。

10

【 0 2 1 5 】

いくつかの実施形態では、二官能性またはより高い官能性のイソシアネートは、ジ - イソシアネート、ジイソシアネートのビウレットおよびシアヌレート、ならびにポリオールへのジイソシアネート付加体から選択される。好適なジイソシアネートは、一般的に 4 ~ 2 2 個の炭素原子を有する。ジイソシアネートは、典型的には、脂肪族、脂環式、および芳香族ジイソシアネート、例えば 1 , 4 - ジイソシアナトブタン、1 , 6 - ジイソシアナトヘキサン、1 , 6 - ジイソシアナト - 2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン、1 , 6 - ジイソシアナト - 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサン、1 , 2 - 、 1 , 3 - 、および 1 , 4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、2 , 4 - および 2 , 6 - ジイソシアナト - 1 - メチルシクロヘキサン、4 , 4 ' - ビス (イソシアナトシクロヘキシル) メタン、イソホロンジイソシアネート (= 1 - イソシアナト - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン) 、 2 , 4 - および 2 , 6 - トリレンジイソシアネート、テトラメチレン - p - キシリレンジイソシアネート (= 1 , 4 - ビス (2 - イソシアナトプロップ - 2 - イル) ベンゼン) 、 4 , 4 ' - ジイソシアナトジフェニルメタン、好ましくは 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンジイソシアナトヘキサン、ならびにイソホロンジイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される。

20

【 0 2 1 6 】

ある特定の実施形態では、架橋化合物は、脂肪族ジイソシアネートのシアヌレートおよびビウレットを含む。ある特定の実施形態では、架橋化合物は、イソホロンジイソシアネートのジ - イソシアヌレートおよびビウレット、ならびに 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンのイソシアネートおよびビウレットを含む。ポリオールへのジイソシアネートの付加体の例は、グリセロール、トリメチロールエタン、およびトリメチロールプロパンへの上述のジイソシアネートの付加体、例えば、トリメチロールプロパンへのトリレンジイソシアネートの付加体、またはトリメチルプロパンおよび / もしくはグリセロールへの 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサンもしくはイソホロンジイソシアネートの付加体である。

30

【 0 2 1 7 】

いくつかの実施形態では、使用されるポリイソシアネートは、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、もしくはポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、もしくはテトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、またはそれらの修飾生成物であり得る。

40

【 0 2 1 8 】

いくつかの実施形態では、ポリイソシアネートの修飾生成物は、低分子量ジオールと低分子量トリオールの反応生成物であるプレポリマー修飾生成物、水との反応生成物であるビュレット生成物、またはイソシアヌレート骨格を有する三量体である。

【 0 2 1 9 】

イソシアネート基末端プレポリマーは、化学量論的に過剰な量のポリイソシアネートを

50

ポリオール組成物と反応させることによって生成され得る。それは、溶媒の存在下でまたは不在下で、および任意にウレタン形成触媒の存在下で、乾燥窒素流中で、ポリオール組成物とポリイソシアネートとを60～100の温度で1～30時間かけて熱的に反応させることによって生成され得る。いくつかの実施形態では、ウレタン形成触媒は、スズ、鉛、またはチタンの有機金属化合物である。いくつかの実施形態では、ウレタン形成触媒は、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクタート、または第一スズオクタート等の有機スズ化合物である。

【0220】

本発明のイソシアネート基末端プレポリマーは、当分野では既知であり、当業者によく知られた用途のために用いることができる。いくつかの実施形態では、それは、空気中の水分との反応により硬化する湿気硬化性組成物、ポリアミン、ポリオール、もしくは低分子量ポリオール等の硬化剤と反応する2液硬化性組成物、注型ポリウレタンエラストマー、または他の用途のために使用することができる。

10

【0221】

本発明はまた、上記ポリオール組成物とポリイソシアネートとの反応によって得られるポリウレタン樹脂を提供する。そのようなポリウレタン樹脂は、既知の方法で生成することができ、ポリアミンもしくは低分子量ポリオール等の硬化剤、または上述のウレタン形成触媒を任意に使用してもよい。

【0222】

ポリウレタンの生成において、先行技術において十分に記載されている従来の技法を用いて、本発明のポリオールをポリイソシアネートと反応させてもよい。生成物が、均質性もしくは微孔性のエラストマー、可撓性もしくは硬化性フォーム、接着剤、コーティング剤、または他の形態にされるかに応じて、反応混合物は、従来の他の添加剤、鎖増量剤、例えば、1,4-ブタンジオールもしくはヒドラジン、触媒、例えば、三級アミンもしくはスズ化合物、界面活性剤、例えば、シロキサン-オキシアルキレン共重合体、発泡剤、例えば、水およびトリクロロフルオロメタン、架橋剤、例えば、トリエタノールアミン、充填剤、顔料、難燃剤等を含含有してもよい。

20

【0223】

ポリオール樹脂のイソシアネート反応基とクロスリンカーのイソシアネート基との間の反応を促進するために、既知の触媒、例えば、ジブチルスズジラウレート、スズ(II)オクタート、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]-オクタン、またはトリエチルアミン等のアミンを使用することができる。これらは、典型的には、クロスリンカーの重量に基づいて、 10^{-5} ～ 10^{-2} gの量で使用される。

30

【0224】

架橋密度は、ポリイソシアネートの官能性、ポリオール樹脂に対するポリイソシアネートのモル比を変えることにより、または一価アルコール、例えば、エチルヘキサノールもしくはプロピルヘプタノール等のイソシアネート基に対して反応性の単官能性化合物をさらに使用することにより、制御することができる。

【0225】

クロスリンカーは、一般的に、0.5～2、好ましくは0.75～1.5、および最も好ましくは0.8～1.2のNCO:OHの当量比に対応する量で使用される。

40

【0226】

好適な架橋剤はまた、分子内に少なくとも2個のエポキシド基を有するエポキシ化合物、および予備的伸長により形成されるその伸長産物(エポキシ樹脂に対するプレポリマー、例えばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第6版、2000年、「Epoxy Resins」の章の「Electronic Release」に記載のもの)でもある。分子内に少なくとも2個のエポキシド基を有するエポキシ化合物は、特に、以下を含む。

(i) 脂肪族または芳香族ポリカルボン酸等の少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリンまたは-メチルエピクロロヒドリンを反応させるこ

50

とによって得ることができるポリグリシジルおよびポリ(-メチルグリシジル)エステル。反応は、塩基の存在下で生じることが好ましい。好適な脂肪族ポリカルボン酸は、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、二量体化もしくは三量体化したリノレン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸である。好適な芳香族ポリカルボン酸は、例えば、フタル酸、イソフタル酸、またはテレフタル酸である。

(i i) ポリグリシジルまたはポリ(-メチルグリシジル)エーテル、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール等の非環式アルコールから得られるもの；または1,4-シクロヘキサジメタノール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、もしくは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の環式アルコールから得られるもの；またはN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンもしくはp,p-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン等の芳香族環を含むもの。グリシジールエーテルはまた、レゾルシノールもしくはヒドロキノンの単環式フェノール、またはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の多環式フェノール、またはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラールもしくはフルフラール等のアルデヒドをフェノール、4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、もしくはビスフェノール等のフェノールで凝縮することによって得られるノボラックから得ることもできる。

(i i i) エピクロロヒドリンの反応生成物を、アニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、m-キシリレンジアミン、またはビス(4-メチルアミノフェニル)メタン等の少なくとも2個のアミン水素原子を有するアミンで、脱塩化水素化することによって得られるポリ(N-グリシジル)化合物。ポリ(N-グリシジル)化合物にはまた、トリグリシジルイソシアヌレート、エチレン尿素もしくは1,3-プロピレン尿素等のアルキレン尿素のN,N'-ジグリシジル誘導体、およびジグリシジル誘導体、または5,5-ジメチルヒダントイン等のヒダントインも挙げられる。

(i v) エタン-1,2-ジチオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテル等のジチオールから得られるジ-S-グリシジル誘導体等のポリ(S-グリシジル)化合物。

(v) ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジールエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタンもしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；またはリモネンジエポキシド等の混合脂環式-脂肪族エポキシ化合物。

【 0 2 2 7 】

いくつかの実施形態では、本開示は、(メタ)アクリロイルおよび/またはビニル芳香族単位を含む硬化ポリマーをさらに含む、本発明のポリオール樹脂を用いて形成された高次のポリマーを包含する。硬化は、(メタ)アクリル系モノマーまたはビニル芳香族モノマーをフリーラジカル重合化することによって得ることができる。好適なモノマーの例は、スチレン、好ましくはC₁₋₄アルキルラジカルを有する、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、またはメタクリルアミド等の環アルキレート化スチレン、アルキルアクリレート、およびアルキルラジカル内に1から4個の炭素原子を有するメタクリレート、特にメチルメタクリレートである。+20より高い、および好ましくは+50より高いガラス転移温度を有するポ

10

20

30

40

50

リマーまたは共重合体を生じさせるモノマーおよびモノマー混合物を用いることが好ましい。

【0228】

(メタ)アクリルモノマーまたはビニル芳香族モノマーに加えて、硬化ポリマーには、様々なモノマーを含み得る。(メタ)アクリルモノマーまたはビニル芳香族モノマーは、一般的に、構成モノマーの少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも50重量%、特に少なくとも70重量%を構成する。

【0229】

包含される高次のポリマー組成物は、充填剤、希釈剤、または安定剤等の通例の補助剤をさらに含んでもよい。

10

【0230】

好適な充填剤は、例えば、シリカ、コロイド性シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、二酸化チタン、雲母等である。

【0231】

好適な希釈剤は、例えば、ポリブテン、液体ポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテネネート(naphthenate)、アタクチックなポリプロピレン、フタル酸ジアルキル、反応性希釈剤、例えば、アルコールおよびオリゴイソブテンである。

【0232】

好適な安定剤は、例えば、2-ベンゾチアゾリルスルフィド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンEである。

20

【0233】

本発明のポリオールから得ることができるさらなる高次のポリマー物質として、ポリオールのエチレン性不飽和誘導体を重合化することによって作製されるビニル類ポリマーが挙げられる。そのような誘導体は、例えば、ポリオールを、エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびイタコン酸またはそれらのエステル形成誘導体と反応させることによって得ることができる。

【0234】

ポリオールのエチレン性不飽和誘導体を形成する別の有用な方法は、そのポリオールを、有機ポリイソシアネート、例えば、上述のものと反応させ、次いで、得られたイソシアネート基末端生成物を、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレート、例えば、2-ヒドロキシエチルまたは2-ヒドロキシプロピル化合物と反応させることである。あるいは、ポリオールを、ジイソシアネートをヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートと反応させることによって得られるイソシアナト-アクリレートと反応させてもよい。

30

【0235】

好ましくは、アクリロニトリル、スチレン、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、またはメチルメタクリレート等のモノマーの存在下で、先行技術においてビニル重合に関して十分に記載されている条件を用いて、フッ化ポリオールのエチレン性不飽和誘導体を重合してもよい。有用なプラスチック成型品は、このように作製してもよい。

40

【0236】

本発明のポリオールから得られるさらなる高次のポリマー物質として、ポリオールのエポキシ誘導体から、従来の方法で調製されるエポキシ樹脂が挙げられる。そのような誘導体は、例えば、塩基の存在下、ポリオールをエピクロロヒドリンと反応させることによって得ることができる。

【0237】

提供されるポリカーボネートポリオールおよび/またはポリウレタン組成物を含む製品は、当分野において記載の既知の方法および手順を用いて作製することができる。当業者であれば、本開示を読んだ後、周知のプロトコルおよび技法を用いてそのような製品を製

50

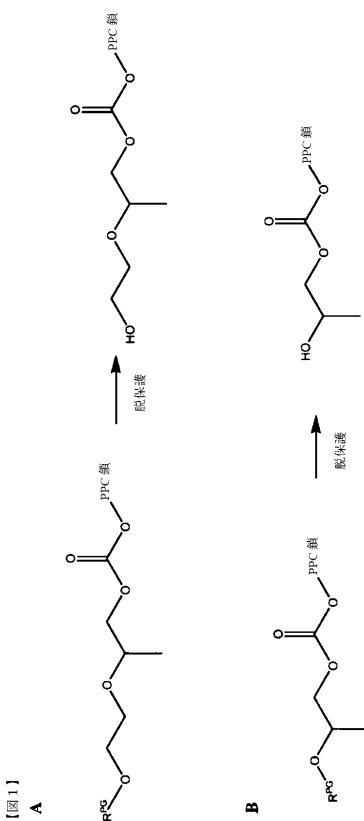
造することができる。

【 0 2 3 8 】

他の実施形態

前述されているものは、本発明のある非限定的な実施形態の記述である。したがって、本明細書に記載の本発明の実施形態は、本発明の原理の応用を単に例示したものにすぎないことを理解されたい。例示された実施形態の詳細への本明細書での参照は、特許請求の範囲を制限することを意図せず、請求項自体が、本発明に必要不可欠とみなされている特徴を列挙するものである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 ファーマー, ジェイ ジェイ.
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, スー
ト 198, ノボマー, インコーポレイテッド 気付

審査官 松元 洋

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0218127(US, A1)
特表2012-502143(JP, A)
特開2008-081518(JP, A)
特表2013-523971(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 64/00 - 64/42
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus(JDreamIII)