



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0149697
(43) 공개일자 2022년11월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/18 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01) *C08G 64/42* (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 64/183 (2013.01)
C08G 18/4261 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7032864
- (22) 출원일자(국제) 2021년03월02일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년09월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2021/050526
- (87) 국제공개번호 WO 2021/176212
 국제공개일자 2021년09월10일
- (30) 우선권주장
 2003002.9 2020년03월02일 영국(GB)

- (71) 출원인
에코닉 테크놀로지 엘티디
 영국 메이클즈필드 에스케이10 4티지 알덜리파크
 블락 19에스
- (72) 발명자
캠버 마이클
 영국 메이클즈필드 체셔 에스케이10 4티지 알덜리
 파크 블락 19에스 에코닉 테크놀로지 엘티디
- (74) 대리인
리엔톡특허법인

전체 청구항 수 : 총 99 항

(54) 발명의 명칭 **폴리올 블록 공중합체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, DMC 촉매와 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체 및 에틸렌 옥시드 및 선택적으로 하나 이상의 다른 알킬렌 옥시드를 반응시켜 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 여기서 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다. 본 발명은 또한, 상기 공중합체 및 이러한 공중합체를 포함하는 생성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/44 (2013.01)

C08G 18/4841 (2013.01)

C08G 64/34 (2013.01)

C08G 64/42 (2013.01)

C08G 65/2603 (2013.01)

C08G 65/2609 (2013.01)

C08G 65/2663 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법으로서, DMC 촉매와 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체 및 에틸렌 옥시드 및 선택적으로(optionally) 하나 이상의 다른 알킬렌 옥시드를 반응시켜 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제1 반응기에서의 제1 반응 및 제2 반응기에서의 제2 반응을 포함하는, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법으로서, 상기 제1 반응은, 출발물질 및 선택적으로 용매의 존재 하에 카보네이트 촉매와 CO₂ 및 알킬렌 옥시드를 반응시켜 폴리카보네이트 (폴리)올 공중합체를 제조하는 것이고, 상기 제2 반응은, DMC 촉매와 상기 제1 반응의 상기 폴리카보네이트 (폴리)올 공중합체, 에틸렌 옥시드 및 선택적으로 하나 이상의 다른 알킬렌 옥시드를 반응시켜 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 것이고, 상기 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 사전 활성화된 DMC 촉매에 첨가되는, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 상기 DMC 촉매, 에틸렌 옥시드 및 선택적으로 다른 알킬렌 옥시드 반응 혼합물에 첨가되는, 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 연속적으로 또는 반연속적으로 상기 DMC 촉매에 첨가되고, 바람직하게는 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 연속적으로 첨가되는, 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체의 적어도 별도의 부분이 상기 반응의 개시 후 첨가되는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 출발물질 화합물을 사용하거나, 또는 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체, 또는 상기 (폴리)올 블록 공중합체 생성물을 사용하여 사전 활성화되는, 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (폴리)올 블록 공중합체 사슬 말단의 > 75%, 보다 바람직하게는 >80%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된, 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 조 (crude) 반응 혼합물로서 상기 DMC 촉매와의 반응 내로 연속적으로 또는 반연속적으로 공급되고, 상기 반응은 사전 활성화된 DMC 촉매를 함유하는, 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 DMC 촉매와의 반응 내로 공급되는 상기 조 반응 혼합물이 소정량의 미반응 에틸렌 옥시드 및/또는 다른 알킬렌 옥시드 및/또는 출발물질을 포함하는, 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥시드가 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨(limonene) 옥시드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로히드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인텐 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드, 바람직하게는 프로필렌 옥시드로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌 옥시드에 더하여 하나 이상의 다른 알킬렌 옥시드가 상기 DMC 촉매와의 반응에 첨가되는 경우, 상기 에틸렌 옥시드 첨가는 상기 반응의 종료 부분에서 상기 다른 알킬렌 옥시드(들)에 대해 증가된 mol/mol인, 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매와의 반응이 실질적으로 CO_2 의 부재 하에 수행되는, 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 옥시드가 상기 DMC 촉매와의 반응에 첨가된 상기 알킬렌 옥시드의 5 내지 100% mol/mol, 보다 전형적으로 10 내지 100% mol/mol, 가장 전형적으로 첨가된 상기 알킬렌 옥시드의 10 내지 50% mol/mol, 및/또는 첨가된 상기 알킬렌 옥시드의 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30% mol/mol을 형성하는, 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기가 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 잔기 및 선택적으로 또한 다른 알킬렌 옥시드 잔기인, 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 50%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 90%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기, 특히 이러한 수준의 에틸렌 옥시드인, 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 다른 알킬렌 옥시드 잔기가 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로히드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에

폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인덴 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 옥시드 및/또는 선택적으로 알킬렌 옥시드 및/또는 DMC가 상기 DMC 촉매와의 반응에 연속적으로 또는 반연속적으로 첨가되는, 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매와의 상기 반응의 반응 온도가 약 50 내지 약 160℃ 범위, 바람직하게는 약 70 내지 약 140℃, 보다 바람직하게는 약 80 내지 약 130℃ 범위인, 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 에테르 결합을 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 24% 미만의 에테르 결합, 보다 전형적으로 20% 미만의 에테르 결합, 가장 전형적으로 15% 미만의 에테르 결합을 갖는, 제조 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 적어도 1%의 에테르 결합, 보다 전형적으로 적어도 3%의 에테르 결합, 가장 전형적으로 적어도 5%의 에테르 결합을 갖는, 제조 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체가 1% 내지 25%의 에테르 결합, 전형적으로 5% 내지 20%의 에테르 결합, 보다 전형적으로 10% 내지 15%의 에테르 결합을 갖는, 제조 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 상기 반응기에서 또는 별도로 사전 활성화되고, 선택적으로 상기 DMC 촉매가 출발물질 화합물을 사용하거나 또는 상기 폴리카보네이트 (폴리)올 (공)중합체 또는 상기 (폴리)올 블록 공중합체 생성물을 사용하여 사전 활성화되는, 제조 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 적어도 2개의 금속 중심 및 시아나이드 리간드에 더하여, 선택적으로 비화학량론적 양으로 하나 이상의 착화제, 물, 금속 염 및/또는 산 중 적어도 하나를 또한 포함하는, 제조 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 착화제, 물 및/또는 산 중 적어도 하나의 존재 하에 금속 염의 용액을 금속 시아나이드 염의 용액으로 처리함으로써 상기 DMC 촉매가 제조되며, 선택적으로 상기 금속 염은 화학식 $M'(X')_p$ 의 것이고, 여기서 M'는 Zn(II), Ru(II), Ru(III), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(VI), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)로부터 선택되고,

X'는 할라이드, 옥시드, 히드록시드, 술페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로부터 선택된 음이온이고,

p는 1 이상의 정수이고, p를 곱한 상기 음이온 상의 전하는 M'의 원자가를 만족시키고;

상기 금속 시아나이드 염은 화학식 $(Y)_qM''(CN)_b(A)_c$ 의 것이고, 여기서 M''는 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)로부터 선택되고,

Y는 양성자 또는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토금속 이온 (예컨대, K^+)이고,

A는 할라이드, 옥시드, 히드록시드, 술페이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로부터 선택된 음이온이고;

q 및 b는 1 이상의 정수이고;

c는 0 또는 1 이상의 정수일 수 있고;

상기 음이온 Y, CN 및 A 상의 전하에 각각 q, b 및 c를 곱한 합 (예를 들어, $Y \times q + CN \times b + A \times c$)은 M''의 원자가를 만족시키고;

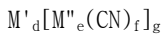
상기 적어도 하나의 착화제는 (폴리)에테르, 폴리에테르 카보네이트, 폴리카보네이트, 폴리(테트라메틸렌 에테르 디올), 케톤, 에스테르, 아마이드, 알콜, 우레아 또는 이들의 조합으로부터 선택되고,

선택적으로, 상기 적어도 하나의 착화제는 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, (메)에톡시 에틸렌 글리콜, 디메톡시에탄, tert-부틸 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디글라임, 트리글라임, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 이소부틸 알콜 및 sec-부틸 알콜, 3-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;

상기 산은 존재하는 경우, 화학식 H_rX'' 를 가지며, 여기서 X''는 할라이드, 술페이트, 포스페이트, 보레이트, 클로레이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로부터 선택된 음이온이고, r은 반대이온 X'' 상의 전하에 상응하는 정수인, 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 하기 화학식을 포함하는, 제조 방법:

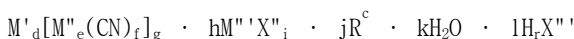


상기 식에서, M' 및 M''은 제24항에 정의된 바와 같고, d, e, f 및 g는 정수이고, 상기 DMC 촉매가 전기중성을 갖도록 선택되고,

선택적으로, d는 3이고, e는 1이고, f는 6이고, g는 2이다.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 하기 화학식을 포함하는, 제조 방법:



상기 식에서, M', M'', d, e, f 및 g는 제24항에 정의된 바와 같고, M'''은 M' 및/또는 M''이고, X''는 할라이드, 옥시드, 히드록시드, 술페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로부터 선택된 음이온이고, i는 1 이상의 정수이고, i를 곱한 상기 음이온 X'' 상의 전하는 M'''의 원자가를 만족시키고, h, j, k 및 l은 각각 독립적으로 0 또는 양수이고, r은 반대이온 X'' 상의 전하에 상응하는 정수이고, R^c는 착화제 또는 하나 이상의 착화제의 조합이다.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ (아연 헥사시아노코발테이트)를 기 재료 하는, 제조 방법.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 DMC 촉매가 아연 헥사시아노코발테이트이고, 상기 하나 이상

의 리간드가 알콜 및 폴리올로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 31

제26항에 있어서, 상기 하나 이상의 착화제가 디메톡시에탄, tert-부틸 알콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에테르카보네이트, 폴리(테트라메틸렌 글리콜), 폴리카보네이트로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 (폴리)올 공중합체가 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정 시 200 내지 4000 달톤 범위의 분자량 (Mn)을 갖는 저분자량 폴리카보네이트 (폴리)올 생성물인, 제조 방법.

청구항 33

제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리카보네이트 (폴리)올 공중합체가 일반적으로 교호 폴리카보네이트 (폴리)올인, 제조 방법.

청구항 34

제2항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 출발물질 화합물이 하기 화학식 (III)을 갖는, 제조 방법:



상기 식에서, Z는, 1개 이상, 전형적으로 2개 이상의 $-R^Z$ 기가 부착될 수 있는 임의의 기일 수 있고, 선택적으로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 시클로알킬렌, 시클로알케닐렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알케닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌으로부터 선택될 수 있거나, 또는 Z는 이들 기 중 임의의 것의 조합일 수 있고, 예를 들어 Z는 알킬아릴렌, 헤테로알킬아릴렌, 헤테로알킬헤테로아릴렌 또는 알킬헤테로아릴렌 기일 수 있고;

a는 적어도 1, 전형적으로 적어도 2인 정수이고, 선택적으로 a는 1 또는 2 내지 8의 범위이고, 선택적으로 a는 2 내지 6의 범위이고;

각각의 R^Z 는 -OH, -NHR', -SH, -C(O)OH, -P(O)(OR')(OH), -PR'(O)(OH)₂ 또는 -PR'(O)OH일 수 있고, 선택적으로 R^Z 는 -OH, -NHR' 또는 -C(O)OH로부터 선택되고, 선택적으로 각각의 R^Z 는 -OH, -C(O)OH 또는 이들의 조합 (예를 들어, 각각의 R^Z 는 -OH임)이고;

R'는 H, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬일 수 있고, 선택적으로 R'는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬이고;

Z'는 불안정한 수소 원자를 결합이 대체하는 점을 제외하고는 R^Z 에 상응한다.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 출발물질 화합물이 단관능성 출발물질, 예컨대 알콜, 페놀, 아민, 티올 및 카복실산, 예를 들어 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀-모노알콜, 예컨대 tert-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파길 알콜, 2-메틸-2-프로판올, 1-tert-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 페놀, 2-히드록시비페닐, 3-히드록시비페닐, 4-히드록시비페닐, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘 및 4-히드록시피리딘, 에틸렌, 프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 글리콜의 모노-에테르 또는 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르, 페놀, 예컨대 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀ 알킬 치환된 페놀, 예를 들어 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀, 단관능성 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산 및 아크릴산, 및 단관능성 티올, 예컨대 에탄티올, 프로판-1-티올, 프로판-2-티올, 부탄-1-티올, 3-메틸부탄-1-티올, 2-부텐-1-티올 및

티오페놀, 또는 아민, 예컨대 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘 및 모르폴린으로부터 선택되고; 및/또는 디올, 예컨대 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-디페놀, 1,3-디페놀, 1,4-디페놀, 네오펜틸 글리콜, 카테콜, 시클로헥센디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 최대 약 1500g/mol의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PPG 425, PPG 725, PPG 1000 등, 트리올, 예컨대 글리세롤, 벤젠트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 트리스(메틸알콜)프로판, 트리스(메틸알콜)에탄, 트리스(메틸알콜)니트로프로판, 트리메틸올프로판, 폴리에틸렌 옥시드 트리올, 폴리프로필렌 옥시드 트리올 및 폴리에스테르 트리올, 테트라올, 예컨대 갈락스[4]아렌, 2,2-비스(메틸알콜)-1,3-프로판디올, 에리트리톨, 4-OH 기를 갖는 펜타에리트리톨 또는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 폴리올, 예컨대 5개 이상의 -OH 기를 갖는 소르비톨 또는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 또는 에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 페닐디에탄올아민을 포함하는 혼합 관능기를 갖는 화합물로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 36

제2항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥시드가 비대칭이고, 상기 제1 반응이 40 내지 100%의 헤드 투 테일(head to tail) 결합, 바람직하게는 70% 초과, 80% 초과 또는 90% 초과와 헤드 투 테일 결합을 갖는 폴리카보네이트를 제조하는, 제조 방법.

청구항 37

제2항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반응이 20 bar 미만, 보다 바람직하게는 10 bar 미만, 가장 바람직하게는 8 bar 미만의 CO₂ 압력 하에 수행되는, 제조 방법.

청구항 38

제2항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, CO₂가 상기 제1 반응에서 연속적으로 첨가되는, 제조 방법.

청구항 39

제2항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반응이 배치식(batch), 반배치식(semi-batch) 또는 연속 공정인, 제조 방법.

청구항 40

제2항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기가 직렬로 위치하는, 제조 방법.

청구항 41

제2항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응기가 중첩되어(nested) 있는, 제조 방법.

청구항 42

제2항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 및 제2 반응기가 온도 및/또는 압력과 같은 상이한 반응 조건을 서로에 동시에 제공하기에 효과적인, 제조 방법.

청구항 43

제2항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법이 알킬렌 옥시드의 총량을 이용하고, 상기 알킬렌 옥시드의 총량의 약 1 내지 100%가 상기 제1 반응에서 혼합되고, 임의의 나머지는 상기 제2 반응에서 첨가되고; 선택적으로 약 5 내지 90%, 선택적으로 약 10 내지 90%, 선택적으로 약 20 내지 90%, 선택적으로 약 40 내지 90%, 선택적으로 약 40 내지 80%, 선택적으로 약 5 내지 50%가 상기 제1 반응에서 혼합되는, 제조 방법.

청구항 44

제4항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 상기 조 반응 혼합물 중에 존재하는, 제조 방법.

청구항 45

제4항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 상기 반응기 또는 제2 반응기에의 첨가 전에 상기 조 반응 혼합물로부터 제거된, 제조 방법.

청구항 46

제2항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반응기에서의 반응 온도가 약 0℃ 내지 250℃, 바람직하게는 약 40℃ 내지 약 160℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 120℃ 범위인, 제조 방법.

청구항 47

제2항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 76% 초과 카보네이트 결합을 갖는 폴리 카보네이트 사슬을 제조할 수 있는 촉매인, 제조 방법.

청구항 48

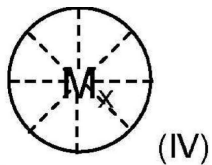
제2항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 페놀 또는 페놀레이트 리간드를 포함하는 금속 촉매인, 제조 방법.

청구항 49

제2항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 페놀 또는 페놀레이트 리간드를 포함하는 이중금속 착물인, 제조 방법.

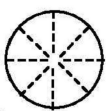
청구항 50

제2항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 하기 화학식 (IV)의 촉매인, 제조 방법:



상기 식에서, M은 M-(L)_x에 의해 표시되는 금속 양이온이고;

x는 1 내지 4의 정수이고,



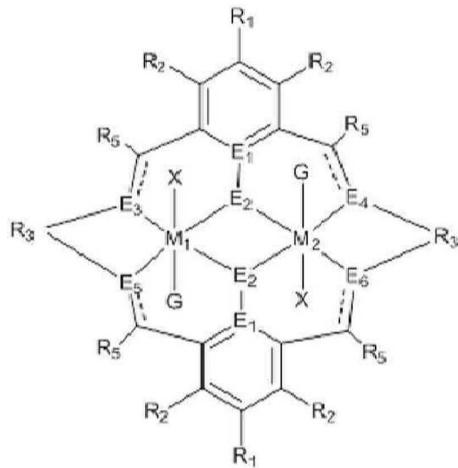
는 여러자리 리간드 또는 복수의 여러자리 리간드이고;

L은 배위 리간드이고;

v는, M의 원자가 및/또는 M의 바람직한 배위 기하구조를 만족시키는 정수이거나, 또는 상기 화학식 (IV)에 의해 표시되는 착물이 전체 중성 전하를 갖도록 하는 정수이다.

청구항 51

제2항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 하기 구조를 갖는, 제조 방법:



(V)

상기 식에서, M_1 및 M_2 는 Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂ 또는 Ti(IV)-(X)₂로부터 독립적으로 선택되고;

R_1 및 R_2 는 수소, 할라이드, 니트로 기, 니트릴 기, 이민, 아민, 에테르 기, 실릴 기, 실릴 에테르 기, 술폰시드 기, 술폰닐 기, 술폰네이트 기 또는 아세틸리드 기, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 알킬닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 지환족 또는 헤테로지환족 기로부터 독립적으로 선택되고;

R_3 은, 선택적으로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알킬닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알킬닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 시클로알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 알킬렌, 알케닐렌, 알킬닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알킬닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이 선택적으로 개재될 (interrupted) 수 있고;

R_5 는 H, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되고;

E_1 은 C이고, E_2 는 O, S 또는 NH이거나, 또는 E_1 은 N이고, E_2 는 O이고;

E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 N, NR_4 , O 및 S로부터 선택되며, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 N인 경우, ----- 는 ===== 이고, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 NR_4 , O 또는 S인 경우, ----- 는 ----- 이고;

R_4 는 H, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴, -알킬C(O)OR₁₉ 또는 -알킬C=N 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되고;

X는 OC(O)R_x, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)R_x, OR_x, 포스피네이트, 할라이드, 니트레이트, 히드록실, 카보네이트, 아미노, 아미도, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 각각의 X는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, X는 M_1 및 M_2 사이에 가교를 형성할 수 있고;

R_x는 독립적으로 수소, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 할로지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로아릴이고;

G는 부재하거나, 또는 루이스 염기(Lewis base)인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 52

제2항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카보네이트 촉매가 화학식 (IV)의 촉매, 금속 살렌(salen) 촉매, 금속 포르피린(porphyrin) 촉매, 금속 테트라아자 아놀렌(tetraaza annulene) 촉매 및 본원에 정의된 바와 같은 금속 베타-디이미네이트 촉매로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 53

제2항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 반응의 생성물이 에틸렌 옥사이드 및 선택적으로 알킬렌 옥사이드의 첨가 전에 상기 제2 반응에서 상기 DMC 촉매를 사전 활성화시키는 데 사용되는, 제조 방법.

청구항 54

제2항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 또는 제2 반응에 동일하거나 또는 상이한 알킬렌 옥사이드가 사용되는, 제조 방법.

청구항 55

제1항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (폴리)올 블록 공중합체를 단량체 또는 추가 중합체와 반응시켜 고급 중합체를 제조하는 단계를 포함하는 반응을 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 56

제55항에 있어서, 상기 단량체 또는 추가 중합체가 (폴리)이소시아네이트이고, 상기 반응의 생성물이 폴리우레탄인, 제조 방법.

청구항 57

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는 (폴리)올 블록 공중합체로서, 일반 구조식 B-A-(B)_n을 포함하며, 여기서 블록 A는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 블록이고, n=t-1이고, t=블록 A 상의 반응성 말단 잔기의 수이고, 블록 B는 폴리에테르 블록이고, 상기 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실기에 의해 종결된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 58

제1항 내지 제56항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 얻어지는 (폴리)올 블록 공중합체로서, 일반 구조식 B-A-(B)_n을 포함하며, 여기서 블록 A는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 블록이고, n=t-1이고, t=블록 A 상의 반응성 말단 잔기의 수이고, 블록 B는 폴리에테르 블록이고, 상기 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실기에 의해 종결된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 59

제57항 또는 제58항에 있어서, 상기 공중합체 사슬 말단의 > 75%, 보다 바람직하게는 > 80%가 1차 히드록실기에 의해 종결된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 60

제57항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서, 블록 A 대 블록 B의 mol/mol 비가 25:1 내지 1:250 범위인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 61

제57항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A 중에 존재하는 상기 카보네이트가 CO₂로부터 유도된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 62

제57항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 알킬렌 옥사이드 및 CO₂로부터 유도된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 63

제57항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 알킬렌 옥시드로부터 부분적으로 유도되고, 선택적으로 상기 알킬렌 옥시드가 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로히드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인덴 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 64

제57항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 폴리알킬렌카보네이트 블록이며, 보다 전형적으로 알킬렌 옥시드 및 CO_2 로부터 유도된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 65

제61항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥시드 및 CO_2 가 임의의 출발물질을 포함하지 않는 상기 블록 내의 잔기의 적어도 90%, 특히 상기 블록 내의 잔기의 적어도 95%, 보다 특히 상기 블록 내의 잔기의 적어도 99%를 제공하며, 가장 특히, 임의의 출발물질을 포함하지 않는 상기 블록 내의 잔기의 약 100%가 알킬렌 옥시드 및 CO_2 의 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 66

제62항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A 알킬렌 옥시드 잔기가 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 잔기 및 선택적으로 또한 다른 알킬렌 옥시드 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 67

제62항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 50%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 상기 블록 A의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 상기 블록 A의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 90%가 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기, 특히 이러한 수준의 에틸렌 옥시드인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 68

제57항 내지 제67항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 B가 10% 미만의 카보네이트 결합, 전형적으로 5% 미만의 카보네이트 결합, 보다 전형적으로 1% 미만의 카보네이트 결합, 가장 전형적으로 0% 미만의 카보네이트 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 69

제57항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 에테르 결합을 추가로 포함하는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 70

제57항 내지 제69항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 24% 미만의 에테르 결합, 보다 전형적으로 20% 미만의 에테르 결합, 가장 전형적으로 15% 미만의 에테르 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 71

제57항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 적어도 1%의 에테르 결합, 보다 전형적으로 적어도 3%의 에테르 결합, 가장 전형적으로 적어도 5%의 에테르 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 72

제57항 내지 제71항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 1% 내지 25%의 에테르 결합, 전형적으로 5% 내지 20%의 에테르 결합, 보다 전형적으로 10% 내지 15%의 에테르 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 73

제62항 내지 제72항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬렌 옥시드가 비대칭이고, 상기 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르가 40 내지 100%의 헤드 투 테일 결합, 바람직하게는 50% 초과와 헤드 투 테일 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 74

제57항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 A 블록이 높은 카보네이트 함량을 갖고, 상기 B 블록이 낮은 카보네이트 함량을 가지며, 예를 들어 상기 A 블록이 70% 초과와 카보네이트 결합을 갖고, 및/또는 예를 들어 상기 B 블록이 10% 미만의 카보네이트 결합, 전형적으로 5% 미만의 카보네이트 결합, 보다 전형적으로 1% 미만의 카보네이트 결합, 가장 전형적으로 0%의 카보네이트 결합을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 75

제57항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 B가 알킬렌 옥시드로부터 적어도 90% 유도되고, 전형적으로 적어도 95% 유도되고, 보다 전형적으로 적어도 99%, 가장 전형적으로 적어도 100% 유도되고, 선택적으로 상기 알킬렌 옥시드가 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, C₁₀H₁₆O 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, C₁₁H₂₂O), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로하이드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인덴 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 76

제75항에 있어서, 상기 에틸렌 옥시드 잔기가 상기 블록 B 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 5 내지 100%, 보다 전형적으로 10 내지 100%, 가장 전형적으로 상기 블록 B 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 10 내지 50%를 형성하고, 및/또는 상기 블록 B 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30%가 에틸렌 옥시드 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 77

제75항 또는 제76항에 있어서, 상기 블록 B의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 5%가 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 상기 블록 B의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 10%가 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 상기 블록 B의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 20%가 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 선택적으로, 상기 블록 B의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 50%가 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 특히 상기 블록 B의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70 또는 90%가 에틸렌 또는 프로필렌 옥시드 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 78

제57항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 말단 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%가 에틸렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 상기 말단 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 75%, 가장 전형적으로 적어도 80%가 에틸렌 옥시드 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

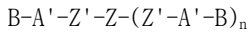
청구항 79

제57항 내지 제78항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에틸렌 옥시드 잔기가 상기 (폴리)올 블록 공중합체 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 0 내지 100%, 전형적으로 5 내지 70%, 보다 전형적으로 상기 (폴리)올 블록 공중합체

내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 10 내지 60%, 가장 전형적으로 상기 (폴리)올 블록 공중합체 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 10 내지 40%를 형성하고, 및/또는 상기 (폴리)올 블록 공중합체 내의 상기 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30%가 에틸렌 옥시드 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 80

제57항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (폴리)올 블록 공중합체의 상기 (폴리)블록 구조가 하기와 같이 정의되는, (폴리)올 블록 공중합체:

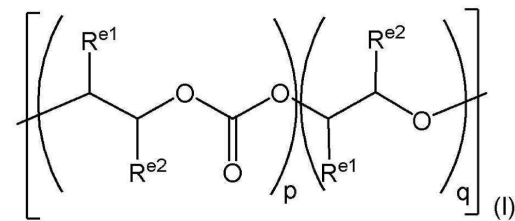


상기 식에서, $n = t-1$ 이고, t = 상기 블록 A 상의 말단 OH기 잔기의 수이고; 각각의 A'는 독립적으로 적어도 70%의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트 사슬이고, 각각의 B는 독립적으로 폴리에테르 사슬이고, $Z'-Z-(Z')$ _n은 출발물질 잔기이다.

청구항 81

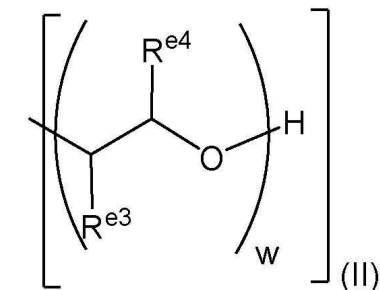
제80항에 있어서,

-A'-가 하기 구조를 갖고;



상기 식에서, $p:q$ 의 비는 적어도 7:3이고;

블록 B는 하기 구조를 갖고;



R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는 블록 A 및 B의 제조에 사용되는 상기 에폭시드의 성질에 따라 달라지는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 82

제81항에 있어서, 각각의 R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 또는 R^{e4} 가 독립적으로 H, 할로젠, 히드록실, 또는 선택적으로 치환된 알킬 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{-OR}_{20}$, $-\text{CH}_2\text{-OC(O)R}_{12}$ 또는 $-\text{CH}_2\text{-OC(O)OR}_{18}$), 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 선택되며, 바람직하게는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬로부터 선택된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 83

제81항 또는 제82항에 있어서, R^{e1} 및 R^{e2} , 또는 R^{e3} 및 R^{e4} 가 함께, 탄소 및 수소 원자 및 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 포화, 부분 불포화 또는 불포화 고리를 형성하는, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 84

제78항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 출발물질 잔기가 상기 출발물질 화합물의 성질에 따라 달라지고, 상기 출발물질 화합물이 하기 화학식 (III)을 갖는, (폴리)올 블록 공중합체:



상기 식에서, Z는, 1개 이상, 전형적으로 2개 이상의 $-R^Z$ 기가 부착될 수 있는 임의의 기일 수 있고, 선택적으로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 시클로알킬렌, 시클로알케닐렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알케닐렌, 아틸렌, 헤테로아틸렌으로부터 선택될 수 있거나, 또는 Z는 이들 기 중 임의의 것의 조합일 수 있고, 예를 들어 Z는 알킬아틸렌, 헤테로알킬아틸렌, 헤테로알킬헤테로아틸렌 또는 알킬헤테로아틸렌 기일 수 있고;

a는 적어도 1, 전형적으로 적어도 2인 정수이고, 선택적으로 a는 1 또는 2 내지 8의 범위이고, 선택적으로 a는 2 내지 6의 범위이고;

각각의 R^Z 는 $-OH$, $-NHR'$, $-SH$, $-C(O)OH$, $-P(O)(OR')(OH)$, $-PR'(O)(OH)_2$ 또는 $-PR'(O)OH$ 일 수 있고, 선택적으로 R^Z 는 $-OH$, $-NHR'$ 또는 $-C(O)OH$ 로부터 선택되고, 선택적으로 각각의 R^Z 는 $-OH$, $-C(O)OH$ 또는 이들의 조합 (예를 들어, 각각의 R^Z 는 $-OH$ 임)이고;

R' 는 H, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아틸, 헤테로아틸, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬일 수 있고, 선택적으로 R' 는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬이고;

Z는 불안정한 수소 원자를 결합이 대체하는 점을 제외하고는 R^Z 에 상응한다.

청구항 85

제84항에 있어서, 상기 출발물질 화합물이 단관능성 출발물질, 예컨대 알콜, 페놀, 아민, 티올 및 카복실산, 예를 들어 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 선형 또는 분지형 C_3 - C_{20} -모노알콜, 예컨대 tert-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파길 알콜, 2-메틸-2-프로판올, 1-tert-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 페놀, 2-히드록시비페닐, 3-히드록시비페닐, 4-히드록시비페닐, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘 및 4-히드록시피리딘, 에틸렌, 프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 글리콜의 모노-에테르 또는 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르, 페놀, 예컨대 선형 또는 분지형 C_3 - C_{20} 알킬 치환된 페놀, 예를 들어 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀, 단관능성 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산 및 아크릴산, 및 단관능성 티올, 예컨대 에탄티올, 프로판-1-티올, 프로판-2-티올, 부탄-1-티올, 3-메틸부탄-1-티올, 2-부텐-1-티올 및 티오펜올, 또는 아민, 예컨대 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘 및 모르폴린으로부터 선택되고; 및/또는 디올, 예컨대 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-디페놀, 1,3-디페놀, 1,4-디페놀, 네오펜틸 글리콜, 카테콜, 시클로헥센디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 최대 약 1500g/mol의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PPG 425, PPG 725, PPG 1000 등, 트리올, 예컨대 글리세롤, 벤젠트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 트리스(메틸알콜)프로판, 트리스(메틸알콜)에탄, 트리스(메틸알콜)니트로프로판, 트리메틸올 프로판, 폴리에틸렌 옥사이드 트리올, 폴리프로필렌 옥사이드 트리올 및 폴리에스테르 트리올, 테트라올, 예컨대 갈릭스[4]아렌, 2,2-비스(메틸알콜)-1,3-프로판디올, 에리트ρί톨, 4-OH 기를 갖는 펜타에리트ρί톨 또는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 폴리올, 예컨대 5개 이상의 -OH 기를 갖는 소르비톨 또는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 또는 에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 페닐디에탄올아민을 포함하는 혼합 관능기를 갖는 화합물로부터 선택된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 86

제57항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (폴리)올 분자량 (Mn)이 300 내지 20,000 Da 범위이고, 상기 블록 A의 분자량 (Mn)이 200 내지 4000 Da 범위이고, 상기 블록 B의 분자량 (Mn)이 100 내지 20,000 Da 범위이고, 보다 전형적으로 상기 블록 A의 분자량 (Mn)이 200 내지 2000 Da, 보다 전형적으로 200 내지 1000 Da, 가장 전형적으로 400 내지 800 Da이고, 및/또는 상기 블록 B의 분자량 (Mn)이 전형적으로 200 내지 10,000 Da, 보다 전형적으로 200 내지 5000 Da인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 87

제86항에 있어서, 상기 분자량 (Mn)이 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정된, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 88

제57항 내지 제87항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 A가 일반적으로 교호 폴리카보네이트 (폴리)올 잔기인, (폴리)올 블록 공중합체.

청구항 89

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항의 (폴리)올 블록 공중합체, 및 촉매, 발포제, 안정화제, 가소제, 충전제, 난연제 및 산화방지제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 조성물.

청구항 90

제89항에 있어서, (폴리)이소시아네이트를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 91

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항에 따른 폴리올 블록 공중합체 또는 제89항 또는 제90항에 따른 조성물 및 (폴리)이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 폴리우레탄.

청구항 92

제57항 내지 제87항 중 어느 한 항에 따른 (폴리)올 블록 공중합체 잔기를 포함하는 폴리우레탄.

청구항 93

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항에 따른 (폴리)올 블록 공중합체 또는 제89항에 따른 조성물과 과량의 (폴리)이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체.

청구항 94

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항에 따른 (폴리)올 블록 공중합체 잔기를 포함하는 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체.

청구항 95

제89항 또는 제90항에 있어서, 상기 (폴리)이소시아네이트 및 상기 폴리올 블록 공중합체 반응을 위한 촉매가 적합한 우레탄 촉매, 예컨대 3차 아민 화합물 및/또는 유기금속 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 96

제89항 또는 제90항에 있어서, 삼량체화 촉매가 존재하는 조성물.

청구항 97

제89항에 있어서, 상기 삼량체화 촉매의 존재 하에 폴리이소시아누레이트 고리 형성이 가능하도록 폴리올에 대해 과량의 (폴리)이소시아네이트, 보다 전형적으로 과량의 중합체 이소시아네이트가 존재하는 조성물.

청구항 98

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항의 (폴리)올 블록 공중합체를 포함하는 윤활제 조성물.

청구항 99

제57항 내지 제88항 중 어느 한 항의 (폴리)올 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 >70%의 1차 히드록실 말단기를 갖는 (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 제조 방법은, 일반적으로 2개의 개별 반응으로 수행되는 2단계 공정일 수 있다. 본 발명은 또한, 이러한 공중합체 또는 이들의 잔기를 포함하는 생성물 및 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 적용에 사용되는 폴리올은, 1차 히드록실 기와 이소시아네이트의 증가된 반응성 (반응성이 더 적은 2차 히드록실과 비교하여)으로 인하여 1차 히드록실 말단기를 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 폴리에테르 폴리올은 일반적으로, 소듐 또는 포타슘 히드록시드를 사용하는 염기성 촉매작용에 의해 또는 소위 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매를 사용하여 제조된다. 유리하게는, 히드록시드 촉매는 에틸렌 옥시드 (EO) 및 프로필렌 옥시드 (PO) 둘 모두와 반응할 수 있고, PO 기반 폴리올을 EO로 말단 캡핑하는 데 사용되어, 모든 1차 히드록실 말단기를 갖는 폴리올을 생성할 수 있다. 불행하게도, 히드록시드 촉매 공정은 중화, 여과 및 건조를 포함하는 긴 정제를 포함한다. 또한, 알칼리 촉매는 더 높은 분자량에서 불포화 비-히드록실 말단기의 형성을 촉진하여, 폴리올의 감소된 관능성 및 불량한 품질의 폴리우레탄을 낳는다. DMC 촉매는 더 높은 분자량에서도 매우 적은 양의 불포화 말단기를 갖는 폴리올을 생성하며, 임의의 정제를 요구하지 않는다. 그러나, DMC 촉매는 PO보다 EO와 반응성이 더 적으며, 100%의 1차 히드록실 말단기를 갖는 폴리올을 생성하기 위해 PO 폴리올을 EO로 효과적으로 말단 캡핑하지 않는다. 대신에, EO는 대부분 긴 폴리에틸렌 옥시드 사슬과 반응하여, 고분자량 성분 (이는 불량한 품질의 폴리우레탄 생성물을 낳음) 및 대부분 덜 반응성인 2차 히드록실 말단기를 갖는 PO 폴리올을 남긴다.

[0003] 낮은 불포화도, 목적하는 관능성 및 높은 비율의 1차 히드록실 말단기를 갖는 ~2000 분자량 (Mn) 초과 폴리올을 제조하기 위해, DMC 촉매를 사용하여 주로 PO 기반 폴리올을 제조한 다음, 히드록시드 촉매를 사용하여 이를 EO로 말단 캡핑하는 것 (이는 복잡한 정제 공정을 수반함)이 필요하였다. 이는 비효율적일 뿐만 아니라 고가이다.

[0004] DMC 촉매를 사용하여 1차 히드록실 말단기의 비율을 증가시키기 위해 다양한 방법, 예컨대 W02001044347 및 W02004111107에 개시된 것이 제시되었다. 이는 일반적으로, 주로 PO 공급물로 시작하고, 반응이 계속됨에 따라 공급물 중 EO의 비를 증가시키는 것을 포함한다. 이 방법에 의해 약 40 내지 60%의 1차 히드록실 함량이 입증되었다.

[0005] DMC 촉매는 에폭시드 및 이산화탄소와 함께 사용되어 소위 '폴리에테르 카보네이트' 폴리올을 제조할 수 있다는 것이 또한 알려져 있다. 다양한 방법은 W02008058913, W02008013731 및 US6762278에 개시된 것을 포함한다. 전형적으로, 이들 공정은 폴리올 내에서 균등한 중간 정도의 CO₂ 함량을 가능하게 하기 위해 높은 압력을 요구한다. 이들 폴리올은 주로 PO를 갖는 것으로 입증되었으며, 따라서 매우 낮은 (<5%) 1차 히드록실 함량을 갖는다.

[0006] US10174151은 DMC를 사용하여 폴리에테르 카보네이트 폴리올을 제조하는 방법을 개시하며, 여기서 폴리올은 먼저 CO₂ 및 PO를 사용하여 제조된 다음, 용매 (시클릭 프로필렌 또는 에틸렌 카보네이트) 중 DMC를 사용하여 EO/PO의 증가하는 비로 말단 캡핑된다. 이 방법에 의해 입증된 최대 1차 히드록실 함량은 65%이다.

[0007] Covestro로부터의 W02015059068 및 US2015/0259475는 출발물질 화합물의 존재 하에 CO₂ 및 알킬렌 옥시드로부터 폴리에테르 카보네이트 폴리올의 제조를 위한 DMC 촉매의 사용을 개시하고 있다. 폴리에테르 카보네이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및 폴리카보네이트를 포함하는 다수의 H-관능성 출발물질 화합물이 열거된다.

[0008] DMC 촉매는, 통상적으로 CO₂의 부재 (이는 초기에 폴리에테르를 생성함) 하에 사전 활성화 단계를 요구한다.

이어서, CO₂가 첨가되어 중합체 구조 내로 혼입된다. 이는, DMC 촉매 단독으로 상당한 CO₂ 함량을 갖는 저분자량 폴리올 (예를 들어, <1000 Mn)을 제조할 수 없으며, 폴리올의 CO₂ 함량은 2000 Mn과 같은 더 높은 중량에서도 제한됨을 의미한다. DMC 단독에 의해 제조된 폴리에테르카보네이트 폴리올은 일반적으로, 중합체 사슬의 중심에 에테르 결합이 풍부하고 히드록실 말단기를 향해 카보네이트 기가 더 풍부한 구조를 갖는다. 이는, 에테르 기가 카보네이트 결합보다 열 및 염기성 조건에 대해 실질적으로 더 안정하기 때문에 유리하지 않다.

[0009] WO2010062703은, 폴리카보네이트 블록 및 친수성 블록 (예를 들어, 폴리에테르)을 갖는 블록 공중합체의 제조를 개시하고 있다. 일반적으로, 양 말단에 폴리카보네이트 블록을 갖는 폴리에테르 블록을 갖는 다양한 구조가 기술된다. 일부 예는 폴리에테르 말단 블록을 갖는 폴리카보네이트 블록을 포함한다. 일부 예에서 교호 폴리카보네이트 블록을 제조하기 위해 제1 반응에서 카보네이트 촉매를 사용하고, 이어서 반응을 쉼시키고, 용매 및 미반응 단량체로부터 폴리올을 단리한 다음, DMC를 사용한 제2 배치(batch) 반응 (CO₂의 부재 하에)으로 친수성 올리고머, 예컨대 폴리(알킬렌 옥사이드)를 혼입하는 2 포트(pot) 제조가 기술된다. 일부 예는 에틸렌 옥사이드를 에테르 블록으로서 사용하지만, 1차 및 2차 히드록실 말단기의 비율은 결정되지 않았다. 상기 중합체는 향상된 오일 회수에서의 용도를 갖는다.

[0010] 폴리카보네이트 출발물질 및 DMC 촉매를 에폭시드 및 선택적으로 CO₂와 함께 사용함으로써, (폴리)올이 매우 높은 1차 히드록실 함량 (70% 초과, 심지어 80% 초과)의 1차 히드록실 말단기를 갖도록 제조될 수 있다는 것이 유리하게 밝혀졌다. 카보네이트 출발물질의 사용 (제1 반응 혼합물로부터 직접 또는 정제된 출발물질 재료의 사용)은 CO₂의 부재 하에 DMC 촉매를 사용한 균등한 말단 캡핑을 촉진하는 데 유리하다.

[0011] (폴리)올은 가변 CO₂ 함량, 낮은 불포화도, 높은 1차 히드록실 함량을 갖도록 제조될 수 있으며, 히드록시드 촉매에 사용되는 정제 공정을 요구하지 않는다. 따라서, 상기 공정은 금속 히드록시드 촉매, DMC 촉매 (단독)에 비해 유리하며, 감소된 탄소 발자국을 갖는 (폴리)올을 제조하기 위한 CO₂의 사용을 가능하게 하는 것에서 유리하다.

[0012] 유리하게는, 저분자량 폴리카보네이트 (폴리)올 출발물질은 단리될 필요가 없지만, 하나의 반응기에서 제조되고, 임의의 촉매, 미반응 단량체 또는 용매를 제거하지 않고 제2 반응기 내로 직접 옮겨질 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은, 폴리에테르 사슬의 말단 블록과 함께 높은 카보네이트 함량 사슬의 코어를 함유하는 폴리카보네이트 블록 폴리에테르 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 이러한 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄은, 에테르 말단 블록이 제공하는 더 높은 열 안정성을 여전히 유지하면서 높은 카보네이트 결합의 이점 (예를 들어, 증가된 강도, 증가된 내화학적, 가수분해 및 오일 들 모두에 대한 저항성 등)으로부터 이익을 얻는다. (폴리)올은 두 반응 모두에서 동일하거나 또는 유사한 에폭시드 반응물을 사용하여 유리하게 제조될 수 있다.

발명의 내용

[0014] 본 발명의 제1 측면에 따르면, DMC 촉매와 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체 및 에틸렌 옥사이드 및 선택적으로 하나 이상의 다른 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 단계를 포함하는, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법이 제공되며, 여기서 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다.

[0015] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 제1 반응기에서의 제1 반응 및 제2 반응기에서의 제2 반응을 포함하는, (폴리)올 블록 공중합체의 제조 방법이 또한 제공되며; 여기서 제1 반응은, 출발물질 및 선택적으로 용매의 존재 하에 카보네이트 촉매와 CO₂ 및 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 폴리카보네이트 공중합체를 제조하는 것이고, 제2 반응은, DMC 촉매와 제1 반응의 폴리카보네이트 공중합체, 에틸렌 옥사이드 및 선택적으로 하나 이상의 다른 알킬렌 옥사이드를 반응시켜, 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된 (폴리)올 블록 공중합체를 제조하는 것이다.

[0016] 전형적으로, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 사전 활성화된 DMC 촉매에 첨가된다.

[0017] 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 연속적으로 또는 반연속적으로 DMC 촉매에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 연속적으로 첨가된다. 반연속적으로는, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올이 적어도 2개의 부분으로 첨가되는 것을 의미하며, 여기

서 적어도 하나의 부분은 반응의 개시 후에 첨가된다. 바람직하게는, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올은 여러 부분으로 첨가된다.

- [0018] 전형적으로, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체의 적어도 일부분은 반응의 개시 후에 첨가된다.
- [0019] 전형적으로, DMC 촉매는 출발물질 화합물을 사용하여, 또는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체, 또는 (폴리)올 블록 공중합체 생성물을 사용하여 사전 활성화된다.
- [0020] 바람직하게는, 공중합체 사슬 말단의 > 75%, 보다 바람직하게는 >80%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다.
- [0021] 바람직하게는, 중합체 사슬은 균등하게 말단 캡핑된다. 균등하게 말단 캡핑된다는 것은, 평균적으로 중합체 사슬의 75% 초과가 EO 잔기로 말단 캡핑되고, 보다 전형적으로 중합체 사슬의 85% 초과가 EO 잔기로 말단 캡핑되고, 가장 전형적으로 중합체 사슬의 적어도 90%가 EO 잔기로 말단 캡핑됨을 의미한다.
- [0022] 본원에서 "제1 반응"을 지칭하는 경우, 본 발명의 제2 측면에 따른 제1 반응을 의미한다.
- [0023] 별도의 반응 및 반응기에 성분을 첨가하는 것이 또한 가능하다. 유리하게는, 이는, 촉매의 활성을 증가시키는 것이 가능하고, 이는 하나의 반응의 시작 시 재료의 모두가 제공되는 공정과 비교하여 보다 효율적인 공정을 낼 수 있음을 의미한다. 반응 전체에 걸쳐 존재하는 성분 중 일부의 다량은 촉매의 효율을 감소시킬 수 있다. 별도의 반응기에서 이 재료를 반응시키는 것은 촉매의 이러한 감소된 효율을 방지하기 위해 사용될 수 있고, 및/또는 촉매 활성을 최적화하기 위해 사용될 수 있다. 각각의 반응기의 반응 조건은 각각의 촉매에 대한 반응을 최적화하도록 맞춤화될 수 있다.
- [0024] 또한, 반응의 시작 시 각각의 성분의 총량을 로딩하지 않고, 제1 반응을 위한 촉매를 제2 반응을 위한 촉매에 대해 별도의 반응기에 갖는 것은 보다 균등한 촉매작용 및 보다 균일한 중합체 생성물을 제공할 수 있다. 또한, 더 좁은 분자량 분포, 카보네이트 결합에 대한 에테르 사슬을 따른 목적하는 비 및 분포, 및/또는 개선된 (폴리)올 안정성을 갖는 중합체가 가능하다.
- [0025] 전형적으로, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 조(crude) 반응 혼합물로서 연속적으로 또는 반연속적으로 DMC 촉매와의 반응 내로 공급될 수 있으며, 여기서 상기 반응기 또는 제2 반응기는 사전 활성화된 DMC 촉매를 함유한다. 이는, 폴리카보네이트 (폴리)올이 DMC 활성화 동안 사용되는 고온에 노출되는 경우 분해될 수 있기 때문에 유리하다. DMC 활성화 후 (폴리)올을 첨가하는 것은 시클릭 카보네이트 부산물로의 현저한 분해 없이 블록 공중합체 (폴리)올의 효율적인 형성을 가능하게 한다.
- [0026] 선택적으로, 반응기 또는 제2 반응기 내로 공급되는 조 반응 혼합물은 소정량의 미반응 에틸렌 옥사이드 및/또는 다른 알킬렌 옥사이드 및/또는 출발물질을 포함할 수 있고, 바람직하게는 CO₂를 포함하지 않을 수 있다.
- [0027] 조 반응 혼합물은 제2 반응의 규모, 제2 반응에서 촉매의 반응성 및/또는 최종 생성물의 분산도를 제어하기 위한 임의의 적합한 속도에서 첨가될 수 있다.
- [0028] 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 연속 또는 반연속 방식으로 첨가된다. 바람직하게는, 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올 (공)중합체는 DMC 촉매와의 반응에 연속적으로 첨가된다. 이는, 최적의 수의 에틸렌 옥사이드 잔기가 성장하는 중합체 사슬의 양 말단 상에서 유리한 길이로 중합될 수 있도록 폴리카보네이트/폴리에스테르 출발물질의 제어된 첨가를 허용한다. 따라서, 이는 균등하게 말단 캡핑된 (폴리)올 블록 공중합체를 제공한다.
- [0029] 알킬렌 옥사이드는 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 치환된 시클로헥센 옥사이드 (예컨대, 리모넨(limonene) 옥사이드, C₁₀H₁₆O 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, C₁₁H₂₂O), 알킬렌 옥사이드 (예컨대, 에틸렌 옥사이드 및 치환된 에틸렌 옥사이드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로하이드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥사이드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥사이드, 시클로펜텐 옥사이드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌, 인텐 옥사이드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드, 바람직하게는 프로필렌 옥사이드로부터 선택될 수 있다.
- [0030] 하나 이상의 다른 알킬렌 옥사이드가 에틸렌 옥사이드에 더하여 제1 측면에 따른 반응 또는 제2 측면의 제2 반응에 첨가되는 경우, 에틸렌 옥사이드 첨가는 반응의 종료 부분에서 다른 알킬렌 옥사이드(들)에 대해 증가된 mol/mol 일

수 있다. 유리하게는, 이는 (폴리)올의 1차 히드록실 말단 컵핑을 제공한다.

- [0031] 본 발명의 제1 측면에 따른 반응은 실질적으로 CO₂의 부재 하에 수행된다.
- [0032] 본 발명의 제2 측면과 관련하여, 전형적으로 제1 반응으로부터의 임의의 잔류 CO₂는, 제2 반응이 CO₂ 없이 수행 되도록 제2 반응의 개시 전에 제1 반응의 조 반응 생성물로부터 제거될 수 있지만, 소량의 CO₂가 제1 반응의 미사용 시약으로서 제2 반응 혼합물 중에 존재할 수 있음을 알 것이다. 대안적으로, 제1 반응으로부터의 미사용 CO₂의 압력을 사용하여, 제1 반응 혼합물을 제2 반응을 위한 제2 반응기로 옮겨, 반응기 2에서 CO₂로부터 일부 초기 압력을 생성할 수 있지만, 반응 2에 추가의 CO₂는 첨가되지 않는다.
- [0033] 전형적으로, 제1 반응 혼합물은 제2 반응에의 첨가 전에 반응 혼합물의 중량 기준으로 5% 미만, 바람직하게는 2.5% 미만, 예컨대 1.0% 미만, 0.5% 미만 또는 0.1% 미만의 CO₂를 함유한다. 전형적으로, 제2 반응은 CO₂의 독립적인 첨가 없이 수행된다. 제2 반응에서 제조된 폴리에테르 블록은 1% 미만의 카보네이트 결합, 바람직하게는 0.5% 미만의 카보네이트 결합, 보다 바람직하게는 0.1% 미만의 카보네이트 결합을 가질 수 있다. 바람직하게는, 제2 반응에서 제조된 폴리에테르 블록은 카보네이트 결합이 실질적으로 없다. 따라서, 전형적으로 제2 반응은 실질적으로 CO₂의 부재 하에 수행된다.
- [0034] 따라서, 실질적으로 CO₂의 부재는, 반응이 제2 반응에서 총 반응물, 촉매 및 생성물의 중량 기준으로 4 중량% 미만, 바람직하게는 2 중량% 미만, 예컨대 1.0 중량% 미만, 0.5 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만의 CO₂의 존재 하에 수행됨을 의미한다.
- [0035] 전형적으로, 에틸렌 옥시드는 본 발명의 제1 측면의 반응 또는 제2 측면의 제2 반응에 첨가된 알킬렌 옥시드의 5 내지 100% mol/mol, 보다 전형적으로 10 내지 100% mol/mol, 가장 전형적으로 첨가된 알킬렌 옥시드의 10 내지 50% mol/mol, 및/또는 첨가된 알킬렌 옥시드의 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30% mol/mol을 형성한다.
- [0036] 폴리카보네이트 (폴리)올 내의 알킬렌 옥시드 잔기는 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 잔기, 및 선택적으로 또한 다른 에폭시드 잔기일 수 있다.
- [0037] 전형적으로, 폴리카보네이트 (폴리)올의 알킬렌 잔기의 적어도 50%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 90%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기, 특히 이러한 수준의 에틸렌 옥시드이다.
- [0038] 다른 알킬렌 옥시드 잔기는 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, C₁₀H₁₆O 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, C₁₁H₂₂O), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로하이드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인텐 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 에틸렌 옥시드 및/또는 선택적으로 알킬렌 옥시드 및/또는 DMC는 본 발명의 제1 측면의 반응 또는 제2 측면에 따른 제2 반응기에 연속적으로 또는 반연속적으로 첨가될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 제2 측면은 우세하게 에테르 결합이 성장하는 중합체 사슬에 첨가되는 반응에 관한 것임을 알 것이다. 별도의 반응을 갖는 것은 제1 반응이 반응에서의 제2 단계 전에 진행되도록 한다. 알킬렌 옥시드, 카보네이트 촉매, 출발물질 화합물 및 이산화탄소의 혼합은 많은 수의 카보네이트 결합을 갖는 중합체의 성장을 허용할 수 있다. 그 후, CO₂의 부재 하에 DMC 촉매에 생성물을 첨가하는 것은, 성장하는 중합체 사슬에 에테르 결합을 첨가함으로써 반응이 진행되도록 허용한다. 에테르 결합은 카보네이트 결합보다 열적으로 더 안정하고, PU 형성에 사용되는 아민 촉매와 같은 염기에 의한 분해 경향이 더 적다. 따라서, 적용은, 중합체 사슬의 말단에서 제2 반응의 생성물로부터의 에테르 결합을 통해 (폴리)올의 안정성을 유지하면서 제1 반응으로부터 도입되

는 높은 카보네이트 결합의 이익 (예컨대, 증가된 강도, 내화학적, 오일 및 가수분해 저항성 둘 모두 등)을 얻는다.

- [0041] 별도의 반응 및 반응기에 성분을 첨가하는 것은 촉매의 활성을 증가시키는 데 유용할 수 있으며, 하나의 반응의 시작 시 재료의 모두가 제공되는 공정과 비교하여 보다 효율적인 공정을 낳을 수 있다. 반응 전체에 걸쳐 존재하는 성분 중 일부의 다량은 촉매의 효율을 감소시킬 수 있다. 별도의 반응기에서 이 재료를 반응시키는 것은 촉매의 이러한 감소된 효율을 방지할 수 있고, 및/또는 촉매 활성을 최적화할 수 있다. 각각의 반응기의 반응 조건은 각각의 촉매에 대한 반응을 최적화하도록 맞춤화될 수 있다.
- [0042] 또한, 반응의 시작 시 각각의 성분의 총량을 로딩하지 않고, 제1 반응을 위한 촉매를 제2 반응을 위한 촉매에 대해 별도의 반응기에 갖는 것은 균등한 촉매작용 및 보다 균일한 중합체 생성물을 낳을 수 있다. 이는 차례로, 더 좁은 분자량 분포, 카보네이트 결합에 대한 에테르 사슬을 따른 목적하는 비 및 분포, 및/또는 개선된 (폴리)올 안정성을 갖는 중합체를 낳을 수 있다.
- [0043] 제1 측면에 따른 반응 또는 제2 측면의 제2 반응의 반응 온도는 약 50 내지 약 160°C 범위, 바람직하게는 약 70 내지 약 140°C, 보다 바람직하게는 약 80 내지 약 130°C 범위일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 (폴리)올 블록 공중합체는, 출발물질 화합물 및 제1 반응을 위한 카보네이트 촉매의 존재 하에 적합한 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소; 및 이어서, 제2 반응에서 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매의 존재 하에 에틸렌 옥시드 및 선택적으로 하나 이상의 적합한 알킬렌 옥시드로부터 제조될 수 있다.
- [0045] DMC 촉매는, 적어도 2개의 금속 중심 및 시아나이드 리간드를 포함하는 복잡한 화합물이다. DMC 촉매는 하나 이상의 착화제, 물, 금속 염 및/또는 산 (예를 들어, 비화학량론적 양으로) 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.
- [0046] 적어도 2개의 금속 중심 중 처음 2개는 M' 및 M"에 의해 표시될 수 있다.
- [0047] M'는 Zn(II), Ru(II), Ru(III), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(VI), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) 및 Cr(III)로부터 선택될 수 있고, 선택적으로 M'는 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)로부터 선택되고, 선택적으로 M'는 Zn(II)이다.
- [0048] M"는 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) 및 V(V)로부터 선택되고, 선택적으로 M"는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택되고, 선택적으로 M"는 Co(II) 및 Co(III)로부터 선택된다.
- [0049] M' 및 M"에 대한 상기 선택적인(optional) 정의가 조합될 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 선택적으로 M'는 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)로부터 선택될 수 있고, M"는 선택적으로 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, M'는 선택적으로 Zn(II)일 수 있고, M"는 선택적으로 Co(II) 및 Co(III)로부터 선택될 수 있다.
- [0050] 추가의 금속 중심(들)이 존재하는 경우, 추가의 금속 중심은 M' 또는 M"의 정의로부터 추가로 선택될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 공정에 사용될 수 있는 DMC 촉매의 예는 US 3,427,256, US 5,536,883, US 6,291,388, US 6,486,361, US 6,608,231, US 7,008,900, US 5,482,908, US 5,780,584, US 5,783,513, US 5,158,922, US 5,693,584, US 7,811,958, US 6,835,687, US 6,699,961, US 6,716,788, US 6,977,236, US 7,968,754, US 7,034,103, US 4,826,953, US 4,500,704, US 7,977,501, US 9,315,622, EP-A-1568414, EP-A-1529566 및 WO 2015/022290 (이의 전체 내용은, 특히 이들이 본원에 정의된 바와 같은 블록 공중합체의 제조 또는 본원에 정의된 바와 같은 반응을 위한 DMC 촉매에 관한 것인 한, 본원에 참조로 통합됨)에 기술된 것을 포함한다.
- [0052] DMC 촉매는 하기를 포함할 수 있음을 알 것이다:
- [0053] $M'_d[M''_e(CN)_f]_g$
- [0054] 상기 식에서, M' 및 M"는 상기 정의된 바와 같고, d, e, f 및 g는 정수이고, DMC 촉매가 전기중성을 갖도록 선택된다. 선택적으로, d는 3이다. 선택적으로, e는 1이다. 선택적으로, f는 6이다. 선택적으로, g는 2이다. 선택적으로, M'는 Zn(II), Fe(II), Co(II) 및 Ni(II)로부터 선택되고, 선택적으로 M'는 Zn(II)이다. 선택적으로, M"는 Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) 및 Ni(II)로부터 선택되고, 선택적으로 M"는 Co(II) 또는 Co(III)이다.

- [0055] 이러한 선택적인 특징 중 임의의 것이 조합될 수 있으며, 예를 들어 d는 3이고, e는 1이고, f는 6이고, g는 2이고, M'는 Zn(II)이고, M''는 Co(III)임을 알 것이다.
- [0056] 상기 화학식의 적합한 DMC 촉매는 아연 헥사시아노코발테이트(III), 아연 헥사시아노페레이트(III), 니켈 헥사시아노페레이트(II) 및 코발트 헥사시아노코발테이트(III)를 포함할 수 있다.
- [0057] DMC 촉매 분야에서 많은 발전이 있었고, 당업계의 통상의 기술자는, DMC 촉매가 상기 화학식에 더하여, 촉매의 활성을 향상시키기 위한 추가의 첨가제를 포함할 수 있다는 것을 알 것이다. 따라서, 상기 화학식은 DMC 촉매의 "코어"를 형성할 수 있지만, DMC 촉매는 화학량론적 또는 비화학량론적 양의 하나 이상의 추가 성분, 예컨대 적어도 하나의 착화제, 산, 금속 염 및/또는 물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0058] 예를 들어, DMC 촉매는 하기 화학식을 가질 수 있다:
- [0059] $M'_d[M''_e(CN)_f]_g \cdot hM''X''_i \cdot jR^c \cdot kH_2O \cdot lH_rX''$
- [0060] 상기 식에서, M', M'', X'', d, e, f 및 g는 상기 정의된 바와 같다. M''은 M' 및/또는 M''일 수 있다. X''는 할라이드, 옥시드, 히드록시드, 술페이트, 카보네이트, 시아나이드, 옥살레이트, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 카복실레이트 및 니트레이트로부터 선택된 음이온이고, 선택적으로 X''는 할라이드다. i는 1 이상의 정수이고, i를 곱한 음이온 X'' 상의 전하는 M''의 원자가를 만족시킨다. r은 반대이온 X'' 상의 전하에 상응하는 정수이다. 예를 들어, X''가 Cl⁻인 경우, r은 1일 것이다. l은 0 또는 0.1 내지 5의 수이다. 선택적으로, l은 0.15 내지 1.5이다.
- [0061] R^c는 착화제 또는 하나 이상의 착화제의 조합이다. 예를 들어, R^c는 (폴리)에테르, 폴리에테르 카보네이트, 폴리카보네이트, 폴리(테트라메틸렌 에테르 디올), 케톤, 에스테르, 아마이드, 알콜 (예를 들어, C₁₋₈ 알콜), 우레아 등, 예컨대 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, (메)에톡시 에틸렌 글리콜, 디메톡시에탄, tert-부틸 알콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디글라임, 트리글라임, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 이소부틸 알콜, sec-부틸 알콜, 3-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3-메틸-1-헵틴-3-올 또는 이들의 조합일 수 있으며, 예를 들어 R^c는 tert-부틸 알콜, 디메톡시에탄 또는 폴리프로필렌 글리콜일 수 있다.
- [0062] 상기 나타난 바와 같이, 하나 초과 착화제가 본 발명에 사용되는 DMC 촉매 중에 존재할 수 있다. 선택적으로, R^c의 착화제 중 하나는 중합체 착화제일 수 있다. 선택적으로, R^c는 중합체 착화제 및 비-중합체 착화제의 조합일 수 있다. 선택적으로, 착화제 tert-부틸 알콜 및 폴리프로필렌 글리콜의 조합이 존재할 수 있다.
- [0063] 물, 착화제, 산 및/또는 금속 염이 DMC 촉매 중에 존재하지 않는 경우, h, j, k 및/또는 l은 각각 0일 것임을 알 것이다. 물, 착화제, 산 및/또는 금속 염이 존재하는 경우, h, j, k 및/또는 l은 양수이고, 예를 들어 0 내지 20일 수 있다. 예를 들어, h는 0.1 내지 4일 수 있다. j는 0.1 내지 6일 수 있다. k는 0 내지 20, 예를 들어 0.1 내지 10, 예컨대 0.1 내지 5일 수 있다. l은 0.1 내지 5, 예컨대 0.15 내지 1.5일 수 있다.
- [0064] 중합체 착화제는 선택적으로 폴리에테르, 폴리카보네이트 에테르 및 폴리카보네이트로부터 선택된다. 중합체 착화제는 DMC 촉매의 약 5 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로, 선택적으로 DMC 촉매의 약 10 중량% 내지 약 70 중량%의 양으로, 선택적으로 DMC 촉매의 약 20 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0065] DMC 촉매는 적어도 2개의 금속 중심 및 시아나이드 리간드에 더하여, 또한 하나 이상의 착화제, 물, 금속 염 및/또는 산 중 적어도 하나를 선택적으로 비화학량론적 양으로 포함할 수 있다.
- [0066] 예시적인 DMC 촉매는 화학식 $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot hZnCl_2 \cdot kH_2O \cdot j[(CH_3)_3COH]$ 의 것이며, 상기 식에서 h, k 및 j는 상기 정의된 바와 같다. 예를 들어, h는 0 내지 4 (예를 들어, 0.1 내지 4)일 수 있고, k는 0 내지 20 (예를 들어, 0.1 내지 10)일 수 있고, j는 0 내지 6 (예를 들어, 0.1 내지 6)일 수 있다. 상기 제시된 바와 같이, DMC 촉매는 복잡한 구조이며, 따라서, 추가 성분을 포함하는 상기 화학식은 제한적인 것으로 의도되지 않는다. 대신에, 당업계의 통상의 기술자는 이러한 정의가 본 발명에 사용될 수 있는 DMC 촉매를 완전하게 포괄하지 않는다는 것을 알 것이다.
- [0067] DMC 촉매는 사전 활성화될 수 있다. 이러한 사전 활성화는 하나 또는 둘 모두의 촉매를 알킬렌 옥시드 (및 선택적으로 다른 성분)와 혼합함으로써 달성될 수 있다. DMC 촉매의 사전 활성화는, 반응의 안전한 제어 (미반응

단량체 함량의 제어되지 않은 증가 방지)를 가능하게 하고 예측불가능한 활성화 기간을 제거하기 때문에 유용하다. 선택적으로, DMC 촉매는 반응기 2에서 또는 별도로 사전 활성화될 수 있다. 선택적으로, DMC 촉매는 출발물질 화합물을 사용하거나 또는 제1 또는 제2 반응의 반응 생성물을 사용하여 사전 활성화될 수 있다. DMC 촉매가 제1 반응의 반응 생성물을 사용하여 사전 활성화되는 경우, 이는 제1 반응의 반응 생성물의 일부 또는 전부를 사용하여 사전 활성화될 수 있다. DMC 촉매는, 반응기 내로 첨가될 수 있거나 또는 이전 반응으로부터의 남은 생성물, 소위 '반응 힐(reaction heel)'일 수 있는 (폴리)올 블록 공중합체 생성물을 사용하여 사전 활성화될 수 있다.

[0068] 폴리카보네이트 에테르 (폴리)올의 형성 방법에 사용될 수 있는 출발물질 화합물은 하기 화학식 (III)을 가질 수 있다:



[0069] Z는, 1개 이상의 $-R^Z$ 기가 부착될 수 있는, 바람직하게는 2개 이상의 $-R^Z$ 기가 부착될 수 있는 임의의 기일 수 있다. 따라서, Z는, 선택적으로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 시클로알킬렌, 시클로알케닐렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로시클로알케닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌으로부터 선택될 수 있거나, 또는 Z는 이들 기 중 임의의 것의 조합, 예컨대 알킬아릴렌, 헤테로알킬아릴렌, 헤테로알킬헤테로아릴렌 또는 알킬헤테로아릴렌 기일 수 있고, 선택적으로 Z는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고;

[0071] a는 적어도 1, 전형적으로 적어도 2인 정수이고, 선택적으로 a는 1 또는 2 내지 8의 범위이고, 선택적으로 a는 2 내지 6의 범위이고;

[0072] 각각의 R^Z 는 $-OH$, $-NHR'$, $-SH$, $-C(O)OH$, $-PR'(O)(OH)_2$, $-P(O)(OR')(OH)$ 또는 $-PR'(O)OH$ 로부터 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 R^Z 는 $-OH$, $-C(O)OH$ 또는 $-NHR'$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 각각의 R^Z 는 $-OH$, $-C(O)OH$ 또는 이들의 조합 (예를 들어, 각각의 R^Z 는 $-OH$ 임)일 수 있고;

[0073] R' 는 H, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬일 수 있고, 선택적으로 R' 는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬이다.

[0074] a가 적어도 2의 정수인 출발물질 화합물을 사용함으로써, 반응 생성물의 임의의 추가 가공 없이 폴리카보네이트 폴리아올이 제1 단계에서 제조될 수 있다. 임의의 경우에, 본 발명은 추가 가공 또는 단리 없이 제1 반응의 조반응 생성물이 제2 반응에 첨가되도록 하여, 효율을 개선하고, 반응이 연속 반응으로서 실행되도록 하여, 반응 조건의 안전성 및 제어성 둘 모두를 개선한다.

[0075] 본 발명의 폴리카보네이트 (폴리)올의 형성 방법에 사용될 수 있는 출발물질 화합물은 히드록실 기 ($-OH$), 티올 ($-SH$), 적어도 하나의 N-H 결합을 갖는 아민 ($-NHR'$), 적어도 하나의 P-OH 결합을 갖는 기 (예를 들어, $-PR'(O)OH$, $PR'(O)(OH)_2$ 또는 $-P(O)(OR')(OH)$) 또는 카복실산 기 ($-C(O)OH$)로부터 선택된 적어도 하나의 기, 바람직하게는 적어도 2개의 기를 포함한다.

[0076] 출발물질이 다관능성 출발물질 화합물인 경우, 출발물질 화합물은 히드록실 기 ($-OH$), 티올 ($-SH$), 적어도 하나의 N-H 결합을 갖는 아민 ($-NHR'$), 적어도 하나의 P-OH 결합을 갖는 기 (예를 들어, $-PR'(O)OH$, $PR'(O)(OH)_2$ 또는 $-P(O)(OR')(OH)$) 또는 카복실산 기 ($-C(O)OH$)로부터 선택된 적어도 2개의 기를 포함한다.

[0077] Z' 는, 불안정한 수소 원자를 결합이 대체한다는 점을 제외하고는 R^Z 에 상응한다. 따라서, 각각의 Z' 의 종류 (identity)는 출발물질 화합물에서 R^Z 의 정의에 따라 달라진다. 따라서, 각각의 Z' 는 $-O-$, $-NR'-$, $-S-$, $-C(O)O-$, $-P(O)(OR')O-$, $-PR'(O)(O)-_2$ 또는 $-PR'(O)O-$ (여기서, R' 는 H, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬일 수 있고, 바람직하게는 R' 는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬일 수 있음)일 수 있고, 바람직하게는 Z' 는 $-C(O)O-$, $-NR'-$ 또는 $-O-$ 일 수 있고, 보다 바람직하게는 각각의 Z' 는 $-O-$, $-C(O)O-$ 또는 이들의 조합일 수 있고, 보다 바람직하게는 각각의 Z' 는 $-O-$ 일 수 있다는 것을 알 것이다.

[0078] 하나 초과인 출발물질 화합물이 각각의 반응에 존재할 수 있다. 제1 및 제2 반응을 위한 출발물질 화합물은 동

일하거나 또는 상이할 수 있다. 2종의 상이한 출발물질 화합물이 존재하는 경우, 제2 반응에 2종의 출발물질 화합물이 존재할 수 있고, 여기서 제1 반응에서의 출발물질 화합물은 제1 출발물질 화합물이고, 제2 반응은, 제2 출발물질 화합물 및 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매 및 선택적으로 용매 및/또는 알킬렌 옥시드를 포함하는 제2 반응기에 제1 조 반응 혼합물을 첨가하는 단계를 포함한다. 본 발명의 제2 반응은 제1 반응 후 적어도 약 1분, 선택적으로 적어도 약 5분, 선택적으로 적어도 약 15분, 선택적으로 적어도 약 30분, 선택적으로 적어도 약 1시간, 선택적으로 적어도 약 2시간, 선택적으로 적어도 약 5시간에 수행될 수 있다. 연속 반응에서 이들 기간은 제1 반응기에 단량체를 첨가한 후부터 제2 반응기 내로 단량체 잔기를 옮기기까지의 평균 기간이라는 것을 알 것이다.

- [0079] 중합체인 경우 출발물질 화합물은 적어도 약 200 Da 또는 최대 약 1000 Da의 분자량 (Mn)을 가질 수 있다.
- [0080] 예를 들어, 약 200 내지 1000 Da, 선택적으로 약 300 내지 700 Da, 선택적으로 약 400 Da의 분자량을 갖는다.
- [0081] 출발물질 화합물 또는 각각의 출발물질 화합물은 전형적으로 하나 이상의 R² 기, 선택적으로 2개 이상, 선택적으로 3개 이상, 선택적으로 4개 이상, 선택적으로 5개 이상, 선택적으로 6개 이상, 선택적으로 7개 이상, 선택적으로 8개 이상의 R² 기를 가지며, 특히 R²는 히드록실이다.
- [0082] 상기 특징 중 임의의 것이 조합될 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, a는 1 또는 2 내지 8일 수 있고, 각각의 R^Z는 -OH, -C(O)OH 또는 이들의 조합일 수 있고, Z는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택될 수 있다.
- [0083] 어느 하나의 반응을 위한 예시적인 출발물질 화합물은 단관능성 출발물질 물질, 예컨대 알콜, 페놀, 아민, 티올 및 카복실산; 예를 들어 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀-모노알콜, 예컨대 tert-부탄올, 3-부텐-1-올, 3-부틴-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 프로파르길 알콜, 2-메틸-2-프로판올, 1-tert-부톡시-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 4-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올; 페놀, 2-히드록시비페닐, 3-히드록시비페닐, 4-히드록시비페닐, 2-히드록시피리딘, 3-히드록시피리딘 및 4-히드록시피리딘, 에틸렌, 프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 글리콜의 모노-에테르 또는 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노-메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르, 페놀, 예컨대 선형 또는 분지형 C₃-C₂₀ 알킬 치환된 페놀, 예를 들어 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀, 단관능성 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산 및 아크릴산, 및 단관능성 티올, 예컨대 에탄티올, 프로판-1-티올, 프로판-2-티올, 부탄-1-티올, 3-메틸부탄-1-티올, 2-부텐-1-티올 및 티오펜올, 또는 아민, 예컨대 부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 아닐린, 아지리딘, 피롤리딘, 피페리딘 및 모르폴린을 포함하고; 및/또는 디올, 예컨대 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 (프로필렌 글리콜), 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-디페놀, 1,3-디페놀, 1,4-디페놀, 네오펜틸 글리콜, 카테콜, 시클로헥센디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 최대 약 1500g/mol의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PPG 425, PPG 725, PPG 1000 등, 트리올, 예컨대 글리세롤, 벤젠트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,6-헥산트리올, 트리스(메틸알콜)프로판, 트리스(메틸알콜)에탄, 트리스(메틸알콜)니트로프로판, 트리메틸올 프로판, 폴리에틸렌 옥시드 트리올, 폴리프로필렌 옥시드 트리올 및 폴리에스테르 트리올, 테트라올, 예컨대 칼릭스[4]아렌, 2,2-비스(메틸알콜)-1,3-프로판디올, 에리트리톨, 펜타에리트리톨 또는 4-OH 기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 폴리올, 예컨대 소르비톨 또는 5개 이상의 -OH 기를 갖는 폴리알킬렌 글리콜 (PEG 또는 PPG), 또는 에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민 및 페닐디에탄올아민을 포함하는 혼합 관능기를 갖는 화합물로부터 선택된다.
- [0084] 예를 들어, 출발물질 화합물은 단관능성 알콜, 예컨대 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-헥산올, 1-옥탄올, 1-데칸올, 1-도데칸올, 페놀, 예컨대 노닐-페놀 또는 옥틸 페놀 또는 단관능성 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 지방산, 예컨대 스테아르산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 벤조산, 아크릴산일 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 출발물질 화합물은 디올, 예컨대 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 (프로필렌 글리콜), 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올,

1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-디페놀, 1,3-디페놀, 1,4-디페놀, 네오펜틸 글리콜, 카테콜, 시클로헥센디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 폴리(카프로락톤) 디올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 최대 약 1500g/mol의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PPG 425, PPG 725, PPG 1000 등일 수 있다. 출발물질 화합물은 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,12-도데칸디올, 폴리(카프로락톤) 디올, PPG 425, PPG 725 또는 PPG 1000일 수 있음을 알 것이다. 바람직하게는, 출발물질 화합물은 디올, 예컨대 1,2-에탄디올 (에틸렌 글리콜), 1,3-프로판디올 (프로필렌 글리콜), 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,2-디페놀, 1,3-디페놀, 1,4-디페놀, 네오펜틸 글리콜, 카테콜, 시클로헥센디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 폴리(카프로락톤) 디올, 디프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 최대 약 1500g/mol의 Mn을 갖는 폴리프로필렌 글리콜 (PPG) 또는 폴리에틸렌 글리콜 (PEG), 예컨대 PPG 425, PPG 725, PPG 1000 등일 수 있다. 출발물질 화합물이 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,12-도데칸디올, 폴리(카프로락톤) 디올, PPG 425, PPG 725 또는 PPG 1000일 수 있다는 것을 알 것이다.

- [0086] 추가의 예시적인 출발물질 화합물은 이산(diacid), 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸이산(undecanedioic acid), 도데칸이산(dodecanedioic acid) 또는 혼합 관능기를 갖는 다른 화합물, 예컨대 락트산, 글리콜산, 3-히드록시프로판산, 4-히드록시부탄산, 5-히드록시펜탄산을 포함할 수 있다.
- [0087] 출발물질 화합물 대 카보네이트 촉매 (존재하는 경우)의 비는 약 1000:1 내지 약 1:1, 예를 들어 약 750:1 내지 약 5:1, 예컨대 약 500:1 내지 약 10:1, 예를 들어 약 250:1 내지 약 20:1, 또는 약 125:1 내지 약 30:1, 또는 약 50:1 내지 약 20:1의 양일 수 있다. 이들 비는 몰비이다. 이들 비는 공정에 사용된 카보네이트 촉매의 총량에 대한 출발물질의 총량의 비이다. 이들 비는 재료의 첨가 과정 동안 유지될 수 있다.
- [0088] 조 반응 혼합물은, 전형적으로 제2 반응에서의 반응 혼합물의 첨가 전에 단리되지 않은 반응 생성물을 의미한다. 바람직하게는, 상기 반응 혼합물은 제2 반응에 이의 첨가 전에 추가 가공 단계를 겪지 않는다.
- [0089] 제1 반응의 생성물은 저분자량 폴리카보네이트 (폴리)올일 수 있다. 폴리카보네이트 (폴리)올의 바람직한 분자량 (Mn)은 (폴리)올 블록 공중합체의 바람직한 전체 분자량에 따라 달라진다. 폴리카보네이트 (폴리)올의 분자량 (Mn)은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정 시 약 200 내지 약 4000 Da, 약 200 내지 약 2000 Da, 약 200 내지 약 1000 Da, 또는 약 400 내지 약 800 Da 범위일 수 있다.
- [0090] 제1 반응은 일반적으로 교호 폴리카보네이트 (폴리)올 생성물을 제조할 수 있다.
- [0091] 제1 반응의 생성물은 사전 활성화된 DMC 촉매를 함유하는 별도의 반응기 내로 공급될 수 있다. 제1 생성물은 조 반응 혼합물로서 별도의 반응기 내로 공급될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 제2 측면의 제1 반응은 20 bar 미만, 바람직하게는 10 bar 미만의 CO₂ 압력, 보다 바람직하게는 8 bar 미만의 CO₂ 압력 하에 수행될 수 있다. 본 발명의 제2 반응은 60 bar 미만의 CO₂ 압력, 바람직하게는 20 bar 미만, 보다 바람직하게는 10 bar 미만, 가장 바람직하게는 5 bar 미만의 CO₂ 압력 하에 수행될 수 있다.
- [0093] CO₂는 바람직하게는 출발물질의 존재 하에 본 발명의 제2 측면의 제1 반응에서 연속적으로 첨가될 수 있다.
- [0094] 제1 반응은 약 1 bar 내지 약 60 bar, 선택적으로 약 1 bar 내지 약 40 bar, 선택적으로 약 1 bar 내지 약 20 bar, 선택적으로 약 1 bar 내지 약 15 bar, 선택적으로 약 1 bar 내지 약 10 bar, 선택적으로 약 1 bar 내지 약 5 bar의 이산화탄소 압력에서 수행될 수 있다.
- [0095] 제2 반응은 감압 하에 또는 불활성 기체, 예컨대 N₂ 또는 Ar 하에 수행될 수 있다. 제1 반응으로부터 남아있는 임의의 잔류 CO₂는, 반응 혼합물을 가스 스트리핑(striping)함으로써 또는 반응 혼합물에 진공을 적용함으로써 스트리핑될 수 있다. 상기 논의된 바와 같이, CO₂의 잔류량이 제1 반응으로부터의 반응 혼합물 중에 존재할 수 있지만, 제2 반응에의 첨가 전의 반응 혼합물의 중량 기준으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 2.5 중량% 미만, 1.0 중량% 미만, 0.5 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만일 것이다. 제2 반응 동안 추가의 CO₂는 첨가되지 않는다. 제1 반응의 생성물은 제1 반응으로부터의 미사용 CO₂의 압력 하에 제2 반응으로 옮겨질 수 있지만, 제2 반응기에서 추가의 CO₂는 첨가되지 않는다.

- [0096] 이러한 상대적으로 낮은 CO₂ 압력 하에 수행되는 제1 반응 공정 및 연속적으로 첨가되는 CO₂는 낮은 압력 하에 높은 CO₂ 함량을 갖는 (폴리)올을 제조할 수 있다. CO₂는 표준 방법을 통해 제1 반응기 내로, 예컨대 헤드스페이스(headspace) 내로 직접 도입되거나, 또는 유입관, 가스공급 링(gassing ring) 또는 중공 샤프트 교반기와 같은 표준 방법을 통해 반응 액체 내로 직접 도입될 수 있다. 혼합은 단일 교반기 또는 다중 단계로 구성된 교반기와 같은 상이한 구성의 교반기를 사용함으로써 최적화될 수 있다.
- [0097] 제1 반응은 배치식, 반배치식(semi-batch) 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 배치식 공정에서, 모든 카보네이트 촉매, 알킬렌 옥시드, CO₂, 출발물질 및 선택적으로 용매는 반응 시작 시 존재한다. 반배치식 또는 연속 반응에서, 카보네이트 촉매, 알킬렌 옥시드, CO₂, 출발물질 및/또는 용매 중 하나 이상은 연속 또는 불연속 방식으로 반응기 내로 첨가된다.
- [0098] DMC를 포함하는 반응 또는 제2 반응은 연속 공정으로서 수행된다. 연속 공정에서, DMC 촉매, 알킬렌 옥시드, 출발물질 및/또는 용매 중 하나 이상은 연속 방식으로 반응 내로 첨가된다.
- [0099] 선택적으로, 조 반응 혼합물 공급물은 소정량의 카보네이트 촉매를 포함할 수 있다. 선택적으로, 카보네이트 촉매는 제2 반응기에의 첨가 전에 제거되었을 수 있다.
- [0100] 제1 반응의 폴리카보네이트 생성물은 조 생성물로서 지칭될 수 있다.
- [0101] 제1 반응의 폴리카보네이트 생성물은 연속 또는 반연속 방식으로 제2 반응 내로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 제1 반응의 생성물은 연속적으로 제2 반응기 내로 공급된다. 제1 반응의 생성물은, 선택적으로 미반응 에틸렌 옥시드 및/또는 다른 알킬렌 옥시드 및/또는 카보네이트 촉매를 함유하는 제2 반응기 내로 공급된다. 이는, DMC 촉매에 대한 출발물질로서 반응 1의 생성물의 연속적인 첨가가 반응기 2에서의 DMC 촉매를 보다 제어된 방식으로 작용하도록 하기 때문에 유리하다. 이는 반응기 2에서 DMC 촉매의 비활성화를 방지할 수 있다. 반응 1의 폴리카보네이트는 DMC 활성화 전에 제2 반응기 내로 공급될 수 있고, DMC 활성화 동안 사용될 수 있다. DMC 촉매는 또한, 반응기 내로 첨가될 수 있거나 또는 이전 반응으로부터의 남은 생성물, 소위 '반응 힐'일 수 있는 (폴리)올 블록 공중합체를 사용하여 사전 활성화될 수 있다.
- [0102] 제1 반응기에서의 반응 온도는 약 0°C 내지 250°C, 바람직하게는 약 40°C 내지 약 160°C, 보다 바람직하게는 약 50°C 내지 120°C 범위일 수 있다.
- [0103] 제2 반응기에서의 반응 온도는 약 50 내지 약 160°C 범위, 바람직하게는 약 70 내지 약 140°C, 보다 바람직하게는 약 80 내지 약 130°C 범위일 수 있다.
- [0104] 2개의 반응기는 직렬로 위치할 수 있거나 또는 반응기는 중첩될(nested) 수 있다. 각각의 반응기는 개별적으로 교반 탱크 반응기, 루프 반응기, 튜브 반응기 또는 다른 표준 반응기 설계일 수 있다.
- [0105] 제1 반응은, 조 반응 혼합물을 제2 반응물 및 반응기 내로 연속적으로 공급하는 하나 초과 반응기에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 반응 2는 연속 방식으로 실행된다.
- [0106] 제1 반응의 생성물은 제2 반응기에서 차후의 사용을 위해 저장될 수 있다.
- [0107] 유리하게는, 두 반응은 각각에 대한 최적의 조건을 얻기 위해 독립적으로 실행될 수 있다. 2개의 반응기가 중첩되는 경우, 이들은 상이한 반응 조건을 서로에 동시에 제공하는 데 효과적일 수 있다.
- [0108] 선택적으로, 폴리카보네이트 (폴리)올은 제2 반응기에 첨가하기 전에 산에 의해 안정화되지 않았을 수 있다.
- [0109] 폴리카보네이트 (폴리)올이 제2 반응기에의 첨가 전에 산에 의해 안정화되는 경우, 산은 무기산 또는 유기산일 수 있다. 이러한 산은 인산 유도체, 술폰산 유도체 (예를 들어, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산), 카복실산 (예를 들어, 아세트산, 포름산, 옥살산, 살리실산), 무기산 (예를 들어, 염산, 브롬화수소산, 아이오딘화수소산), 질산 또는 탄산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 산은 이온 교환 수지와 같은 산성 수지의 일부일 수 있다. 산성 이온 교환 수지는, 강산성 부위 (예를 들어, 술폰산 부위) 또는 약산성 부위 (예를 들어, 카복실산 부위)와 같은 산성 부위를 특징으로 하는 중합체 매트릭스 (예컨대, 폴리스티렌 또는 폴리메타크릴산)의 형태일 수 있다. 예시적인 이온 교환 수지는 Amberlyst 15, Dowex Marathon MSC 및 Amberlite IRC 748을 포함한다.
- [0110] 본 발명의 제1 및 제2 반응은 용매의 존재 하에 수행될 수 있지만, 또한 상기 공정은 또한 용매의 부재 하에 수행될 수 있음을 알 것이다. 용매가 존재하는 경우, 이는 톨루엔, 헥산, t-부틸 아세테이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디옥산, 디클로로벤젠, 메틸렌 클로라이드, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보

네이트, 아세톤, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 테트라히드로푸란 (THF) 등일 수 있다. 용매는 톨루엔, 헥산, 아세톤, 에틸 아세테이트 및 n-부틸 아세테이트일 수 있다.

[0111] 용매는 재료 중 하나 이상을 용해시키는 작용을 할 수 있다. 그러나, 용매는 또한 담체로서 작용할 수 있으며, 현탁액 중에 재료 중 하나 이상을 현탁시키는 데 사용될 수 있다. 용매는 본 발명의 공정의 단계 동안 재료 중 하나 이상의 침가를 돕기 위해 요구될 수 있다.

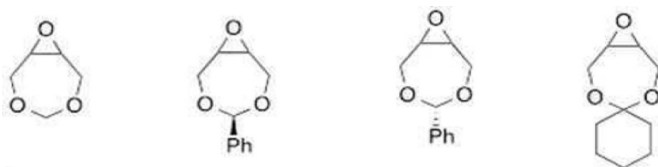
[0112] 상기 공정은 용매의 총량을 이용할 수 있으며, 여기서 용매의 총량의 약 1 내지 100%가 제1 반응에서 혼합될 수 있고, 나머지는 제2 반응에서 첨가될 수 있고; 선택적으로 약 1 내지 75%, 선택적으로 약 1 내지 50%, 선택적으로 약 1 내지 40%, 선택적으로 약 1 내지 30%, 선택적으로 약 1 내지 20%, 선택적으로 약 5 내지 20%가 제1 반응에서 혼합된다.

[0113] 카보네이트 촉매의 총량이 낮아서, 본 발명의 제1 반응이 낮은 촉매 로딩량에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 카보네이트 촉매의 촉매 로딩량은 약 1:500-100,000 [총 카보네이트 촉매]:[총 에폭시드], 예컨대 약 1:750-50,000 [총 카보네이트 촉매]:[총 에폭시드] 범위, 예를 들어 약 1:1,000-20,000 [총 카보네이트 촉매]:[총 에폭시드] 범위, 예를 들어 약 1:10,000 [총 카보네이트 촉매]:[총 에폭시드] 범위일 수 있다. 상기 비는 몰비이다. 이들 비는 제1 반응에 사용된 에폭시드의 총량에 대한 카보네이트 촉매의 총량의 비이다.

[0114] 상기 공정은 알킬렌 옥시드의 총량을 이용할 수 있으며, 제1 반응에서 알킬렌 옥시드 총량의 약 1 내지 95%가 혼합될 수 있다. 알킬렌 옥시드의 나머지는 제2 반응에서 첨가될 수 있고; 선택적으로 제1 반응에서 약 5 내지 90%, 선택적으로 약 10 내지 90%, 선택적으로 약 20 내지 90%, 선택적으로 약 40 내지 90%, 선택적으로 약 40 내지 80%, 선택적으로 약 5 내지 50%가 제1 반응에서 혼합된다.

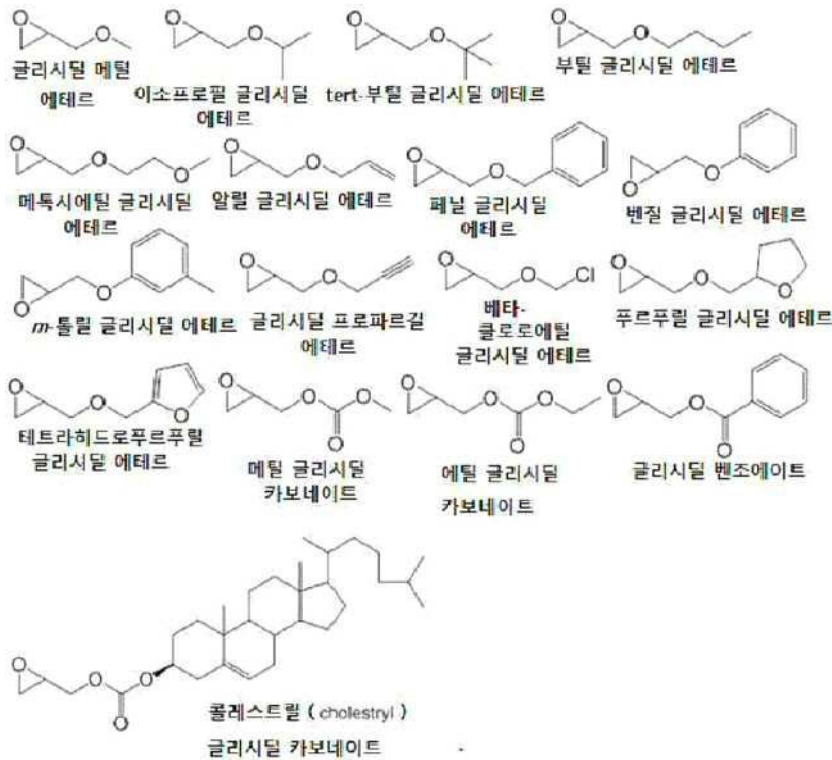
[0115] 제2 반응에서의 에틸렌 옥시드에 더하여, 에틸렌 옥시드는 또한 제1 반응에 존재할 수 있고, 추가의 알킬렌 옥시드가 선택적으로 제1 또는 제2 반응에 존재할 수 있다. 에틸렌 옥시드에 더하여 제1 반응 및 제2 반응을 위한 예시적인 추가 알킬렌 옥시드는 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 시클로헥센 옥시드, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 및 글리시딜 카보네이트를 포함한다. 제2 반응에 사용되는 알킬렌 옥시드(들)는 제1 반응에 사용되는 알킬렌 옥시드(들)와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 따라서, 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 혼합물이 반응 중 하나 또는 둘 모두에 존재할 수 있다. 예를 들어, 제1 반응은 프로필렌 옥시드를 포함할 수 있고, 제2 반응은 에틸렌 옥시드를 포함할 수 있거나, 또는 두 반응 모두 에틸렌 옥시드를 포함할 수 있거나, 또는 하나 또는 둘 모두의 반응은 알킬렌 옥시드의 혼합물, 예컨대 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 프로필렌 옥시드는 하나 또는 두 반응 모두에서 사용된다.

[0116] 본 발명에 사용될 수 있는 알킬렌 옥시드의 예는 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, C₁₀H₁₆O 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, C₁₁H₂₂O), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로하이드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인텐 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 관능화된 3,5-디옥사에폭시드의 예는 하기를 포함한다:



[0117]

[0118] 에폭시드 모이어티는 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 또는 글리시딜 카보네이트일 수 있다. 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르, 글리시딜 카보네이트의 예는 하기를 포함한다:



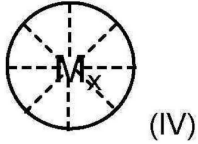
- [0119]
- [0120] 상기 언급된 바와 같이, 에폭시드 기체는 하나 초과와 에폭시드 모이어티를 함유할 수 있으며, 즉 이는 비스-에폭시드, 트리스-에폭시드 또는 다중-에폭시드 함유 모이어티일 수 있다. 하나 초과와 에폭시드 모이어티를 포함하는 화합물의 예는 비스-에폭시부탄, 비스-에폭시옥탄, 비스-에폭시데칸, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카복실레이트를 포함한다. 하나 초과와 에폭시드 모이어티를 갖는 하나 이상의 화합물의 존재 하에 수행되는 반응은 생성된 중합체에서 가교를 낳을 수 있음이 이해될 것이다.
- [0121] 선택적으로, 제1 반응에서 총 알킬렌 옥시드의 0.1 내지 20%는 하나 초과와 에폭시드 모이어티를 함유하는 알킬렌 옥시드 기체일 수 있다. 바람직하게는, 다중-에폭시드 기체는 비스-에폭시드이다.
- [0122] 당업계의 통상의 기술자는, 알킬렌 옥시드가 "친환경" 또는 재생가능한 자원으로부터 얻어질 수 있다는 것을 알 것이다. 알킬렌 옥시드는 표준 산화 화학을 사용하여 얻어진 (폴리)불포화 화합물, 예컨대 지방산 및/또는 테르펜(terpene)으로부터 유도된 것으로부터 얻어질 수 있다.
- [0123] 알킬렌 옥시드 모이어티는 -OH 모이어티 또는 보호된 -OH 모이어티를 함유할 수 있다. -OH 모이어티는 임의의 적합한 보호기에 의해 보호될 수 있다. 적합한 보호기는 메틸 또는 다른 알킬 기, 벤질, 알릴, tert-부틸, 테트라히드로피라닐 (THP), 메톡시메틸 (MOM), 아세틸 (C(O)알킬), 벤질 (C(O)Ph), 디메톡시트리틸 (DMT), 메톡시메톡시메틸 (MEM), p-메톡시벤질 (PMB), 트리틸, 실릴 (예컨대, 트리메틸실릴 (TMS), t-부틸디메틸실릴 (TBDMS), t-부틸디페닐실릴 (TBDPS), 트리-이소-프로필실릴옥시메틸 (TOM) 및 트리이소프로필실릴 (TIPS)), (4-메톡시페닐)디페닐메틸 (MMT), 테트라히드로푸라닐 (THF) 및 테트라히드로피라닐 (THP)을 포함한다.
- [0124] 알킬렌 옥시드는 선택적으로 적어도 98%, 선택적으로 >99%의 순도를 갖는다. 본 발명의 카보네이트 촉매는, 76% 초과와 카보네이트 결합, 바람직하게는 80% 초과와 카보네이트 결합, 보다 바람직하게는 85% 초과와 카보네이트 결합, 가장 바람직하게는 90% 초과와 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트 (폴리)올을 제조하는 촉매일 수 있다.
- [0125] 사용된 알킬렌 옥시드가 비대칭 (예를 들어, 프로필렌 옥시드)인 경우, 촉매는 높은 비율의 헤드 투 테일(head to tail) 결합, 예컨대 70% 초과, 80% 초과 또는 90% 초과와 헤드 투 테일 결합을 갖는 폴리카보네이트 (폴리)올을 제조할 수 있다. 대안적으로, 촉매는, 입체선택성을 갖지 않는 폴리카보네이트 (폴리)올을 제조하여, 약 50%의 헤드 투 테일 결합을 갖는 (폴리)올을 제조할 수 있다.
- [0126] 카보네이트 촉매는 불균질하거나 또는 균질할 수 있다.

[0127] 카보네이트 촉매는 단일금속, 이중금속 또는 다중금속 균질 착물일 수 있다.

[0128] 카보네이트 촉매는 페놀 또는 페놀레이트 리간드를 포함할 수 있다.

[0129] 전형적으로, 카보네이트 촉매는 페놀 또는 페놀레이트 리간드를 포함하는 이중금속 착물일 수 있다. 2종의 금속은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[0130] 카보네이트 촉매는 하기 화학식 (IV)의 촉매일 수 있다:



[0131]

[0132] 상기 식에서,

[0133] M은 $M-(L)_v$ 에 의해 표시되는 금속 양이온이고;

[0134] x는 1 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 x는 1 또는 2이고;



[0135] 는 여러자리 리간드 또는 복수의 여러자리 리간드이고;

[0136] L은 배위 리간드이며, 예를 들어 L은 중성 리간드 또는 음이온성 리간드, 바람직하게는 알킬렌 옥시드를 개환할 수 있는 것일 수 있고;

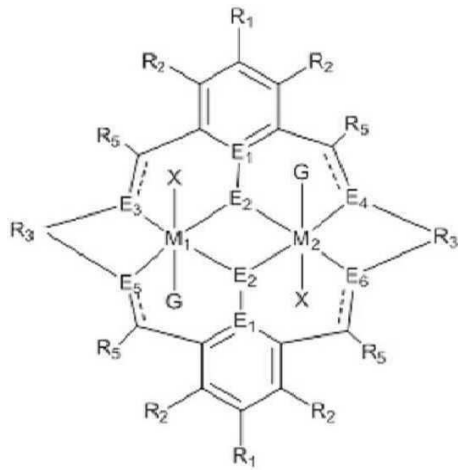
[0137] v는, 각각의 M의 원자가 및/또는 각각의 M의 선호되는 배위 기하구조를 독립적으로 만족시키는 정수이거나, 또는 상기 화학식 (IV)에 의해 표시되는 착물이 전체 중성 전하를 갖도록 하는 정수이다. 예를 들어, 각각의 v는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3일 수 있으며, 예를 들어 v는 1 또는 2일 수 있다. $v > 1$ 인 경우, 각각의 L은 상이할 수 있다.

[0138] 용어 여러자리 리간드는 두자리, 세자리, 네자리 및 더 높은 자리 리간드를 포함한다. 각각의 여러자리 리간드는 거대고리 리간드 또는 개방 리간드일 수 있다.


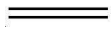
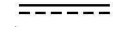
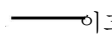
[0139] 이러한 촉매는 W02010022388 (금속 살렌(salen) 및 유도체, 금속 포르피린(porphyrin), 코롤(corrole) 및 유도체, 금속 테트라아자 아놀렌(tetraaza annulene) 및 유도체), W02010028362 (금속 살렌 및 유도체, 금속 포르피린, 코롤 및 유도체, 금속 테트라아자 아놀렌 및 유도체), W02008136591 (금속 살렌), W02011105846 (금속 살렌), W02014148825 (금속 살렌), W02013012895 (금속 살렌), EP2258745A1 (금속 포르피린 및 유도체) JP2008081518A (금속 포르피린 및 유도체), CN101412809 (금속 살렌 및 유도체), W02019126221 (금속 아미노트 리페놀 착물), US9018318 (금속 베타-디이미네이트 착물), US6133402A (금속 베타-디이미네이트 착물) 및 US8278239 (금속 살렌 및 유도체) (이의 전체 내용은, 특히 이들이 블록 A에 따른 폴리카보네이트 폴리올 공중합체를 제조하기 위한, 출발물질 및 선택적으로 용매의 존재 하의 CO_2 및 알킬렌 옥시드의 반응을 위한 적합한 카보네이트 촉매에 관한 것인 한, 본원에 참조로 통합됨)에서의 것을 포함한다.

[0140] 이러한 촉매는 또한 W02009/130470, W02013/034750, W02016/012786, W02016/012785, W02012037282 및 W02019048878A1 (이의 전체 내용은, 특히 이들이 블록 A에 따른 폴리카보네이트 폴리올 공중합체를 제조하기 위한, 출발물질 및 선택적으로 용매의 존재 하의 CO_2 및 알킬렌 옥시드의 반응을 위한 적합한 카보네이트 촉매에 관한 것인 한, 본원에 참조로 통합됨)에서의 것 (모두 이중금속 페놀레이트 착물)을 포함한다.

[0141] 카보네이트 촉매는 하기 구조를 가질 수 있다:



(V)

- [0142]
- [0143] 상기 식에서,
- [0144] M_1 및 M_2 는 Zn(II), Cr(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Ti(II), V(II), Cr(III)-X, Co(III)-X, Mn(III)-X, Ni(III)-X, Fe(III)-X, Ca(II), Ge(II), Al(III)-X, Ti(III)-X, V(III)-X, Ge(IV)-(X)₂, Y(III)-X, Sc(III)-X 또는 Ti(IV)-(X)₂로부터 독립적으로 선택되고;
- [0145] R_1 및 R_2 는 수소, 할라이드, 니트로 기, 니트릴 기, 이민, 아민, 에테르, 실릴 기, 실릴 에테르 기, 술폰시드 기, 술포닐 기, 술포네이트 기 또는 아세틸리드 기, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 지환족 또는 헤테로지환족 기로부터 독립적으로 선택되고;
- [0146] R_3 은, 선택적으로 치환된 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌, 헤테로알키닐렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 시클로알킬렌으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 알킬렌, 알케닐렌, 알키닐렌, 헤테로알킬렌, 헤테로알케닐렌 및 헤테로알키닐렌은 아릴, 헤테로아릴, 지환족 또는 헤테로지환족이 선택적으로 개재될 (interrupted) 수 있고;
- [0147] R_5 는 H, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되고;
- [0148] E_1 은 C이고, E_2 는 O, S 또는 NH이거나, 또는 E_1 은 N이고, E_2 는 O이고;
- [0149] E_3 , E_4 , E_5 및 E_6 은 N, NR_4 , O 및 S로부터 선택되며, 여기서 E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 N인 경우, 은 이고, E_3 , E_4 , E_5 또는 E_6 이 NR_4 , O 또는 S인 경우, 은 이고;
- [0150] R_4 는 H, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 헤테로아릴, 알킬헤테로아릴, -알킬C(O)OR₁₉ 또는 -알킬C≡N 또는 알킬아릴로부터 독립적으로 선택되고;
- [0151] X는 OC(O)R_x, OSO₂R_x, OSOR_x, OSO(R_x)₂, S(O)R_x, OR_x, 포스피네이트, 포스포네이트, 할라이드, 니트레이트, 히드록실, 카보네이트, 아미노, 니트로, 아미도, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 각각의 X는 동일하거나 또는 상이할 수 있고, X는 M_1 및 M_2 사이에 가교를 형성할 수 있고;
- [0152] R_x는 독립적으로 수소, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 할로지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴, 알킬아릴 또는 헤테로아릴이고;
- [0153] G는 부재하거나, 또는 루이스 염기(Lewis base)인 중성 또는 음이온성 공여체 리간드로부터 독립적으로 선택되고;

- [0154] 기 R₁ 및 R₂의 발생 각각은 동일하거나 또는 상이할 수 있고, R₁ 및 R₂는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0155] 재료가 첨가되는 속도는, (발열) 반응의 온도가 선택된 온도를 초과하지 않도록 (즉, 임의의 과도한 열이 발생되어 온도가 대략 일정하게 유지되도록 하기에 충분히 천천히 재료가 첨가되도록) 선택될 수 있다. 재료가 첨가되는 속도는, 에폭시드 농도가 선택된 에폭시드 농도를 초과하지 않도록 선택될 수 있다.
- [0156] 상기 공정은 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.0 내지 1.8, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.5, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.3의 다분산도를 갖는 (폴리)올을 제조할 수 있다.
- [0157] 상기 공정은, 본 발명의 제1 측면의 블록 공중합체와 단량체 또는 추가 단량체를 반응시켜 고급 중합체를 제조하는 제3 반응을 추가로 포함할 수 있다.
- [0158] 단량체 또는 추가 중합체는 (폴리)이소시아네이트일 수 있고, 제3 반응의 생성물은 폴리우레탄일 수 있다.
- [0159] 상기 공정은, 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매, 에폭시드, 출발물질 및 선택적으로 용매를 혼합하여, 사전 활성화된 혼합물을 형성하는 단계, 및 사전 활성화된 혼합물을 제1 반응의 조 반응 혼합물 전에 또는 후에 제2 반응기에 첨가하여 제2 반응 혼합물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 그러나, 이는 사전 활성화된 혼합물이 조 반응 혼합물과 동시에 첨가되도록 연속적으로 일어날 수 있다. 사전 활성화된 혼합물은 또한, DMC 촉매, 에폭시드, 출발물질 및 선택적으로 용매를 혼합함으로써 제2 반응기에서 형성될 수 있다. 사전 활성화는 약 50℃ 내지 160℃, 바람직하게는 약 70℃ 내지 140℃, 보다 바람직하게는 약 90℃ 내지 140℃의 온도에서 일어날 수 있다. 사전 활성화된 혼합물은 조 반응 혼합물과 접촉하기 전에 약 50 내지 160℃, 선택적으로 약 70 내지 140℃의 온도에서 혼합될 수 있다.
- [0160] 전체 반응 공정에서, 상기 카보네이트 촉매의 양 및 상기 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매의 양은 서로에 대해 약 300:1 내지 약 1:100, 예를 들어 약 120:1 내지 약 1:75, 예컨대 약 40:1 내지 약 1:50, 예를 들어 약 30:1 내지 약 1:30, 예컨대 약 20:1 내지 약 1:1, 예를 들어 약 10:1 내지 약 2:1, 예를 들어 약 5:1 내지 약 1:5의 사전결정된 중량비로 존재할 수 있다. 본 발명의 공정은 임의의 규모로 수행될 수 있다. 상기 공정은 산업적 규모로 수행될 수 있다. 당업계의 통상의 기술자에 의해 이해될 바와 같이, 촉매 반응은 일반적으로 발열 반응이다. 소규모 반응 동안 열의 발생은, 온도에서의 임의의 증가가 예를 들어 빙조의 사용에 의해 비교적 용이하게 제어될 수 있기 때문에, 문제가 되지 않을 것이다. 더 큰 규모의 반응, 특히 산업적 규모의 반응의 경우, 반응 동안 열의 발생은 문제가 될 수 있고, 잠재적으로 위험할 수 있다. 따라서, 재료의 점진적인 첨가는 촉매 반응의 속도가 제어되도록 할 수 있으며, 과도한 열의 축적을 최소화할 수 있다. 반응 속도는, 예를 들어 첨가 동안 재료의 유량을 조정함으로써 제어될 수 있다. 따라서, 본 발명의 공정은, 큰 산업적 규모의 촉매 반응에 적용되는 경우, 특정한 이점을 갖는다.
- [0161] 온도는 본 발명의 공정의 과정 동안 증가하거나 또는 감소할 수 있다.
- [0162] 상기 카보네이트 촉매의 양 및 상기 이중 금속 시아나이드 (DMC) 촉매의 양은 어떠한 카보네이트 촉매 및 DMC 촉매가 사용되는지에 따라 달라질 것이다.
- [0163] 본 발명의 제1 측면의 방법의 생성물은 (폴리)올 블록 공중합체이다.
- [0164] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 일반 구조식 B-A-(B)_n의, 본 발명의 제1 또는 제2 측면의 방법에 의해 얻어질 수 있는 (폴리)올 블록 공중합체가 제공되며, 여기서 블록 A는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르이고, n=t-1이고, t = 블록 A 상의 반응성 말단 잔기의 수이고, 블록 B는 폴리에테르 블록이고, 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다.
- [0165] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 일반 구조식 B-A-(B)_n의, 본 발명의 제1 또는 제2 측면의 방법에 의해 얻어지는 (폴리)올 블록 공중합체가 제공되며, 여기서 블록 A는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 블록이고, n=t-1이고, t = 블록 A 상의 반응성 말단 잔기의 수이고, 블록 B는 폴리에테르 블록이고, 공중합체 사슬 말단의 > 70%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다.
- [0166] 바람직하게는, 공중합체 사슬 말단의 > 75%, 보다 바람직하게는 > 80%가 1차 히드록실 기에 의해 종결된다.
- [0167] 블록 A 대 블록 B의 mol/mol 비는 25:1 내지 1:250 범위일 수 있다. 전형적으로, 블록 A 대 블록 B의 중량비는 50:1 내지 1:100 범위이다.
- [0168] 블록 A 중에 존재하는 카보네이트는 CO₂로부터 유도될 수 있다. 전형적으로, 블록 A는 알킬렌 옥시드 및 CO₂로

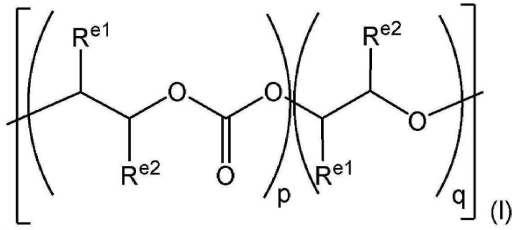
부터 유도된다.

- [0169] 블록 A는 알킬렌 옥시드로부터 부분적으로 유도될 수 있고, 선택적으로 알킬렌 옥시드는 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로히드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 1,2- 및 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인텐 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택된다.
- [0170] 전형적으로, 블록 A는 폴리알킬렌카보네이트 블록이며, 보다 전형적으로 알킬렌 옥시드 및 CO_2 로부터 유도된다. 알킬렌 옥시드 및 CO_2 는 임의의 출발물질을 포함하지 않는 블록 내의 잔기의 적어도 90%, 특히 상기 블록 내의 잔기의 적어도 95%, 보다 특히 상기 블록 내의 잔기의 적어도 99%를 제공할 수 있으며, 가장 특히, 임의의 출발물질을 포함하지 않는 블록 내의 잔기의 약 100%가 알킬렌 옥시드 및 CO_2 의 잔기이다. 가장 전형적으로, 블록 A는 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 잔기 및 선택적으로 다른 알킬렌 옥시드 잔기, 예컨대 부틸렌 옥시드, 글리시딜 에테르, 글리시딜 에스테르 및 글리시딜 카보네이트를 포함한다. 전형적으로, 블록 A의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 50%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 블록 A의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 블록 A의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 90%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기, 특히 이러한 수준의 에틸렌 옥시드이다.
- [0171] 전형적으로, 블록 A의 카보네이트는 CO_2 로부터 유도되며, 즉 카보네이트는 CO_2 잔기를 포함한다. 전형적으로, 블록 A는 70 내지 100%의 카보네이트 결합, 보다 전형적으로 80 내지 100%, 가장 전형적으로 90 내지 100%의 카보네이트 결합을 갖는다. (폴리)올 블록 공중합체의 폴리카보네이트 블록 A는 적어도 76%의 카보네이트 결합, 바람직하게는 적어도 80%의 카보네이트 결합, 보다 바람직하게는 적어도 85%의 카보네이트 결합을 가질 수 있다. 블록 A는 98% 미만의 카보네이트 결합, 바람직하게는 97% 미만의 카보네이트 결합, 보다 바람직하게는 95% 미만의 카보네이트 결합을 가질 수 있다. 선택적으로, 블록 A는 75% 내지 99%의 카보네이트 결합, 바람직하게는 77% 내지 95%의 카보네이트 결합, 보다 바람직하게는 80% 내지 90%의 카보네이트 결합을 갖는다.
- [0172] 놀랍게도, 본 발명의 블록 A는 B 블록에서 보다 많은 1차 히드록실 말단의 혼입을 용이하게 하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 각각의 B 블록에 연결된 블록 A는 놀랍게도, 알킬렌 옥시드와 반응하여 (폴리)올 블록 공중합체가 > 70%의 1차 히드록실 말단, 전형적으로 > 75%, 보다 바람직하게는 > 80%의 1차 히드록실 말단을 갖도록 적합화된다.
- [0173] 전형적으로, 블록 B는 에틸렌 옥시드 및 선택적으로 다른 알킬렌 옥시드 잔기를 포함한다. 전형적으로, 에틸렌 옥시드 잔기는 블록 B 내의 에폭시드 잔기의 5 내지 100%, 보다 전형적으로 10 내지 100%, 가장 전형적으로 에폭시드 잔기의 10 내지 50%를 형성한다. 전형적으로, 블록 B는 적어도 에틸렌 및 프로필렌 옥시드 잔기의 혼합물이다. 전형적으로, 블록 B의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 50%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 블록 B의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 70%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기이고, 가장 전형적으로 블록 B의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 90%는 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드 잔기, 특히 이러한 수준의 에틸렌 옥시드이다. 일반적으로, 1차 히드록실 말단을 형성하기 위해, 적어도 말단 에폭시드 잔기는 에틸렌 옥시드 잔기이다. 전형적으로, 말단 에폭시드 잔기의 적어도 70%는 에틸렌 옥시드 잔기이고, 보다 전형적으로 말단 에폭시드 잔기의 적어도 75%, 가장 전형적으로 적어도 80%는 에틸렌 옥시드 잔기이다. 적은 비율의 다른 에폭시드가 1차 히드록실 말단을 형성하는 것이 또한 가능하지만, 이러한 1차 히드록실 배열은 방해받지 않은 메틸렌 탄소에서 선택적인 개환으로 인하여 이례적이다.
- [0174] 일반적으로, 하나 초과와 알킬렌 옥시드가 사용되는 경우, 블록 B 내의 에틸렌 옥시드 잔기의 >50%는 A 블록 말단보다 공중합체 말단에 더 가까운 공중합체 사슬 내로 혼입되며, 보다 전형적으로 에틸렌 옥시드 잔기의 > 60%, 가장 전형적으로 적어도 70%가 이와 같이 혼입된다.
- [0175] 선택적으로, 블록 B는 오직 에테르 결합을 포함한다. 전형적으로, 블록 B는 알킬렌 옥시드로부터 적어도 90% 유도되고, 전형적으로 적어도 95% 유도되고, 보다 전형적으로 적어도 99%, 가장 전형적으로 100% 유도되고, 선택적으로 알킬렌 옥시드는 시클로헥센 옥시드, 스티렌 옥시드, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌

옥시드, 치환된 시클로헥센 옥시드 (예컨대, 리모넨 옥시드, $C_{10}H_{16}O$ 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, $C_{11}H_{22}O$), 알킬렌 옥시드 (예컨대, 에틸렌 옥시드 및 치환된 에틸렌 옥시드), 비치환 또는 치환된 옥시란 (예컨대, 옥시란, 에피클로로하이드린, 2-(2-메톡시에톡시)메틸 옥시란 (MEMO), 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME2MO), 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)메틸 옥시란 (ME3MO)), 1,2-에폭시부탄, 글리시딜 에테르, 비닐-시클로헥센 옥시드, 3-페닐-1,2-에폭시프로판, 1,2- 및 2,3-에폭시부탄, 이소부틸렌 옥시드, 시클로펜텐 옥시드, 2,3-에폭시-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌, 인텐 옥시드 및 관능화된 3,5-디옥사에폭시드로부터 선택된다.

- [0176] 전형적으로, 블록 B는 10% 미만의 카보네이트 결합, 전형적으로 5% 미만의 카보네이트 결합, 보다 전형적으로 1% 미만의 카보네이트 결합, 가장 전형적으로 0%의 카보네이트 결합을 갖는다.
- [0177] (폴리)올 블록 공중합체의 폴리카보네이트 블록 A는 에테르 결합을 또한 포함할 수 있다. 블록 A는 24% 미만의 에테르 결합, 바람직하게는 20% 미만의 에테르 결합, 보다 바람직하게는 15% 미만의 에테르 결합, 예컨대 10% 미만, 예를 들어 5% 미만의 에테르 결합을 가질 수 있다. 블록 A는 적어도 1%의 에테르 결합, 예컨대 적어도 2%의 에테르 결합 또는 심지어 적어도 5%의 에테르 결합을 가질 수 있다. 선택적으로, 블록 A는 0% 내지 25%의 에테르 결합, 바람직하게는 1% 내지 20%의 에테르 결합, 보다 바람직하게는 1% 내지 15%의 에테르 결합을 가질 수 있다.
- [0178] A 블록은 높은 카보네이트 함량을 가질 수 있고, B 블록은 낮은 카보네이트 함량을 가질 수 있고, 예를 들어 A 블록은 70% 초과, 카보네이트 결합을 가질 수 있고, 및/또는 예를 들어 B 블록은 10% 미만의 카보네이트 결합, 전형적으로 5% 미만의 카보네이트 결합, 보다 전형적으로 1% 미만의 카보네이트 결합, 가장 전형적으로 0%의 카보네이트 결합을 가질 수 있다.
- [0179] 선택적으로, 본 발명의 블록 A는 일반적으로 교호 폴리카보네이트 (폴리)올 잔기일 수 있다.
- [0180] 알킬렌 옥시드가 비대칭인 경우, 폴리카보네이트는 0 내지 100%의 헤드 투 테일 결합, 바람직하게는 40 내지 100%의 헤드 투 테일 결합, 보다 바람직하게는 50 내지 100%를 가질 수 있다. 폴리카보네이트는 약 1:2:1의 헤드 투 헤드, 테일 투 테일 및 헤드 투 테일 결합의 통계적 분포를 가질 수 있거나 (이는 에폭시드의 비입체선택적 개환을 나타냄), 또는 이는 우선적으로 약 50% 초과, 선택적으로 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과 또는 90% 초과,의 헤드 투 테일을 이룰 수 있다.
- [0181] 전형적으로, 에틸렌 옥시드 잔기는 (폴리)올 블록 공중합체 내의 알킬렌 옥시드 잔기의 0 내지 100%, 전형적으로 (폴리)올 블록 공중합체 내의 알킬렌 옥시드 잔기의 5 내지 70%, 보다 전형적으로 10 내지 60%, 가장 전형적으로 (폴리)올 블록 공중합체 내의 알킬렌 옥시드 잔기의 10 내지 40%를 형성하고, 및/또는 (폴리)올 블록 공중합체 내의 알킬렌 옥시드 잔기의 적어도 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30%가 에틸렌 옥시드 잔기이다.
- [0182] 출발물질을 갖는 본 발명의 제3 측면의 A 블록은 $-A'-Z'-Z-(Z'-A')_n-$ 으로서 정의될 수 있다.
- [0183] 따라서, 공중합체의 (폴리)올 블록 구조는 하기와 같이 정의될 수 있다:
- [0184] $B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)_n$
- [0185] 상기 식에서, $n = t-1$ 이고, $t =$ 블록 A 상의 말단 OH 기 잔기의 수이고; 각각의 A'는 독립적으로 적어도 70%의 카보네이트 결합을 갖는 폴리카보네이트 사슬이고, 각각의 B는 독립적으로 폴리에테르 사슬이고, $Z'-Z-(Z')_n$ 은 출발물질 잔기이다. (폴리)올은 적어도 70%의 1차 히드록실 말단기를 갖는다.
- [0186] 의심을 피하기 위해, $t=1$ 인 경우, $n=0$ 이고, 폴리블록 구조는 $-B-A'-Z'-Z-$ 이고, 청구된 바와 같은 "1차 히드록실 기에 의해 종결된 공중합체 사슬 말단의 %"는 이와 같이 종결된 OH 관능성 사슬 말단의 백분율을 지칭한다.

[0187] 폴리카보네이트 블록은 하기 구조를 가질 수 있는 -A'-를 포함한다:

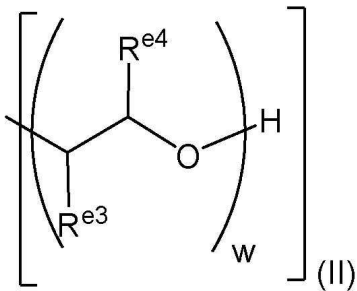


[0188]

[0189] 상기 식에서, p:q의 비는 적어도 7:3이고;

[0190] R^{e1} 및 R^{e2}는 블록 A를 제조하는 데 사용되는 에폭시드의 성질에 따라 달라진다.

[0191] 폴리에테르 블록 B는 하기 구조를 가질 수 있다:



[0192]

[0193] 상기 식에서,

[0194] R^{e3} 및 R^{e4}는 블록 B를 제조하는 데 사용되는 에폭시드의 성질에 따라 달라진다.

[0195] 각각의 R^{e1}, R^{e2}, R^{e3} 또는 R^{e4}는 H, 할로젠, 히드록실, 또는 선택적으로 치환된 알킬 (예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, -CH₂Cl, -CH₂-OR₂₀, -CH₂-OC(O)R₁₂ 또는 -CH₂-OC(O)OR₁₈), 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알킬 또는 헤테로알케닐로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0196] R^{e1} 및 R^{e2}, 또는 R^{e3} 및 R^{e4}는 함께, 탄소 및 수소 원자 및 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 포화, 부분 불포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0197] 상기 제시된 바와 같이, R^{e1}, R^{e2}, R^{e3} 및 R^{e4}의 성질은 반응에 사용된 알킬렌 옥시드에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 알킬렌 옥시드가 시클로헥센 옥시드 (CHO)인 경우, R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 함께 6원 알킬 고리 (예를 들어, 시클로헥실 고리)를 형성할 것이다. 알킬렌 옥시드가 에틸렌 옥시드인 경우, R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 H일 것이다. 알킬렌 옥시드가 프로필렌 옥시드인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 H일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 메틸일 것이다 (또는 알킬렌 옥시드가 중합체 주쇄 내로 첨가되는 방법에 따라, R^{e1} (또는 R^{e3})은 메틸일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 H일 것이다). 알킬렌 옥시드가 부틸렌 옥시드인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 H일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 에틸일 것이다 (또는 그 반대). 알킬렌 옥시드가 스티렌 옥시드인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 수소일 수 있고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 페닐일 수 있다 (또는 그 반대). 알킬렌 옥시드가 글리시딜 에테르인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 에테르 기 (-CH₂-OR₂₀)일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 H일 것이다 (또는 그 반대). 알킬렌 옥시드가 글리시딜 에스테르인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 에스테르 기 (-CH₂-OC(O)R₁₂)일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 H일 것이다 (또는 그 반대). 알킬렌 옥시드가 글리시딜 카보네이트인 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})은 카보네이트 기 (CH₂-OC(O)OR₁₈)일 것이고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 H일 것이다 (또는 그 반대).

- [0198] 알킬렌 옥시드의 혼합물이 사용되는 경우, R^{e1} 및/또는 R^{e2} (또는 R^{e3} 및/또는 R^{e4})의 각각의 경우는 동일하지 않을 수 있으며, 예를 들어 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 혼합물이 사용되는 경우, R^{e1} (또는 R^{e3})는 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있고, R^{e2} (또는 R^{e4})는 독립적으로 수소 또는 메틸일 수 있다는 것을 또한 알 것이다.
- [0199] 따라서, R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴로부터 선택될 수 있거나, 또는 R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 함께 시클로헥실 고리를 형성할 수 있으며, 바람직하게는 R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 또는 페닐로부터 선택될 수 있거나, 또는 R^{e1} 및 R^{e2} (또는 R^{e3} 및 R^{e4})는 함께 시클로헥실 고리를 형성할 수 있다.
- [0200] Z 및 Z'의 종류는 출발물질 화합물의 성질에 따라 달라질 것이다.
- [0201] 출발물질 화합물은 상기 정의된 바와 같은 하기 화학식 (III)의 것일 수 있다.
- [0202] 바람직하게는, (폴리)올 블록 공중합체는 약 300 내지 20,000 Da 범위, 보다 바람직하게는 약 400 내지 8000 Da 범위, 가장 바람직하게는 약 500 내지 6000 Da 범위의 분자량 (Mn)을 갖는다.
- [0203] (폴리)올 블록 공중합체의 폴리카보네이트 블록 A는 바람직하게는 약 200 내지 4000 Da 범위, 보다 바람직하게는 약 200 내지 2000 Da, 가장 바람직하게는 약 200 내지 1000 Da, 특히 약 400 내지 800 Da 범위의 분자량 (Mn)을 갖는다.
- [0204] (폴리)올 블록 공중합체의 폴리에테르 블록 B는 바람직하게는 약 100 내지 20,000 Da, 보다 바람직하게는 약 200 내지 10,000 Da, 가장 바람직하게는 약 200 내지 5000 Da 범위의 분자량 (Mn)을 갖는다.
- [0205] 대안적으로, 폴리에테르 블록 B 및 따라서 또한 (폴리)올 블록 공중합체는 고분자량을 가질 수 있다. 폴리에테르 블록 B는 적어도 약 25,000 달톤, 예컨대 적어도 약 40,000 달톤, 예를 들어 적어도 약 50,000 달톤, 또는 적어도 약 100,000 달톤의 분자량 (Mn)을 가질 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 형성된 고분자량 (폴리)올 블록 공중합체는 약 100,000 달톤 초과 분자량을 가질 수 있다.
- [0206] 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체의 Mn 및 따라서 PDI는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, GPC는 2개의 Agilent PLgel μ -m 혼합 D 컬럼을 직렬로 갖는 Agilent 1260 Infinity GPC 기계를 사용하여 측정될 수 있다. 샘플은 좁은 폴리스티렌 표준물 (예를 들어, 405 내지 49,450 g/mol의 Mn 범위를 갖는, Agilent Technologies에 의해 공급되는 폴리스티렌 저 이지바이얼(polystyrene low EasiVials))에 대해 1mL/min의 유량으로 THF 중 실온 (293K)에서 측정될 수 있다. 선택적으로, 샘플은 Agilent Technologies에 의해 공급되는 폴리에틸렌 글리콜 이지바이얼과 같은 폴리(에틸렌 글리콜) 표준물에 대해 측정될 수 있다.
- [0207] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 (폴리)올 블록 공중합체를 포함하는 조성물이 또한 제공된다. 조성물은 또한 당업계에 알려져 있는 것들로부터의 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제는 촉매, 발포제, 안정화제, 가소제, 충전제, 난연제, 소포제 및 산화방지제를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0208] 충전제는 미세알 충전제 또는 중합체 충전제, 예를 들어 스티렌-아크릴로니트릴 (SAN) 분산 충전제로부터 선택될 수 있다.
- [0209] 발포제는 화학적 발포제 또는 물리적 발포제로부터 선택될 수 있다. 화학적 발포제는 전형적으로 (폴리)이소시아네이트와 반응하며, CO₂와 같은 휘발성 화합물을 방출한다. 물리적 발포제는 전형적으로 이들의 낮은 비점으로 인하여 발포체의 형성 동안 증발된다. 적합한 발포제는 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있을 것이며, 첨가되는 발포제의 양은 일상적인 실험의 문제일 수 있다. 하나 이상의 물리적 발포제가 사용될 수 있거나 또는 하나 이상의 화학적 발포제가 사용될 수 있으며, 또한 하나 이상의 물리적 발포제가 하나 이상의 화학적 발포제와 함께 사용될 수 있다.
- [0210] 화학적 발포제는 물 및 포름산을 포함한다. 둘 모두 (폴리)이소시아네이트의 일부와 반응하여, 발포제로서 작용할 수 있는 이산화탄소를 생성한다. 대안적으로, 이산화탄소는 발포제로서 직접 사용될 수 있으며, 이는, 목적하는 경우 물이 다른 발포제와 함께 또는 단독으로 사용될 수 있는 경우, 부반응을 피하고 우레아 가교 형성을 낮추는 이점을 갖는다.

- [0211] 전형적으로, 본 발명에 사용하기 위한 물리적 발포제는 아세톤, 이산화탄소, 선택적으로 치환된 탄화수소 및 클로로/플루오로카본으로부터 선택될 수 있다. 클로로/플루오로카본은 히드로클로로플루오로카본, 클로로플루오로카본, 플루오로카본 및 클로로카본을 포함한다. 플루오로카본 발포제는 전형적으로 디플루오로메탄, 트리플루오로메탄, 플루오로에탄, 1,1-디플루오로에탄, 1,1,1-트리플루오로에탄, 테트라플루오로에탄, 디플루오로클로로에탄, 디클로로모노-플루오로메탄, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 1,1-디플루오로-1,2,2-트리클로로에탄, 클로로펜타플루오로에탄, 테트라플루오로프로판, 펜타플루오로프로판, 헥사플루오로프로판, 헵타플루오로프로판, 펜타플루오로부탄으로 이루어지는 군으로부터 선택된다.
- [0212] 올레핀 발포제, 즉 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 (LBA), 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로-프로프-1-엔 (HF0-1234ze), 2,3,3,3-테트라플루오로-프로펜 (HF0-1234yf), 시스-1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 (HF0-1336mzz)이 혼입될 수 있다.
- [0213] 전형적으로, 물리적 발포제로서 사용하기 위한 비할로겐화 탄화수소는 부탄, 이소부탄, 2,3-디메틸부탄, n- 및 i-펜탄 이성질체, 헥산 이성질체, 헵탄 이성질체, 및 시클로펜탄, 시클로헥산 및 시클로헵탄을 포함하는 시클로알칸으로부터 선택될 수 있다. 보다 전형적으로, 물리적 발포제로서 사용하기 위한 비할로겐화 탄화수소는 시클로펜탄, 이소-펜탄 및 n-펜탄으로부터 선택될 수 있다.
- [0214] 전형적으로, 하나 이상의 발포제가 존재하는 경우, 이들은 총 체계의 약 0 내지 약 10부, 보다 전형적으로 2 내지 6부의 양으로 사용된다. 물이 또 다른 발포제와 함께 사용되는 경우, 2종의 발포제의 비는 광범위하게, 예를 들어 총 발포제 중 1 내지 99 중량부의 물, 바람직하게는 25 내지 99 중량부의 물로 달라질 수 있다.
- [0215] 바람직하게는, 발포제는 시클로펜탄, 이소-펜탄, n-펜탄으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 발포제는 n-펜탄이다.
- [0216] 전형적인 가소제는 숙시네이트 에스테르, 아디페이트 에스테르, 프탈레이트 에스테르, 디이소옥틸프탈레이트 (DIOP), 벤조에이트 에스테르 및 N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-아미노에탄 술폰산 (BES)으로부터 선택될 수 있다.
- [0217] 전형적인 난연제는 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있을 것이며, 포스포아미데이트, 9,10-디히드로-9-옥사-포스포페난트렌-10-옥시드 (DOPO), 클로린화 포스페이트 에스테르, 트리스(2-클로로이소프로필)포스페이트 (TCPP), 트리에틸 포스페이트 (TEP), 트리스(클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트, 2,2-비스(클로로메틸)-1,3-프로필렌 비스(디(2-클로로에틸) 포스페이트), 트리스(1,3-디클로로프로필) 포스페이트, 테트라키스(2-클로로에틸) 에틸렌 디포스페이트, 트리크레실 포스페이트, 크레실 디페닐 포스페이트, 디암모늄 포스페이트, 멜라민, 멜라민 피로포스페이트, 우레아 포스페이트, 알루미늄, 보론산, 다양한 할로겐화 화합물, 안티몬 옥시드, 클로렌딕산(chlorendic acid) 유도체, 인 함유 폴리올, 브로민 함유 폴리올, 질소 함유 폴리올 및 클로린화 파라핀으로부터 선택될 수 있다. 난연제는 총 혼합물의 0 내지 60부의 양으로 존재할 수 있다.
- [0218] 본 발명의 조성물은 또한 (폴리)이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다.
- [0219] 전형적으로, (폴리)이소시아네이트는 분자당 2개 이상의 이소시아네이트 기를 포함한다. 바람직하게는, (폴리)이소시아네이트는 디이소시아네이트이다. 그러나, (폴리)이소시아네이트는 고급 (폴리)이소시아네이트, 예컨대 트리아이소시아네이트, 테트라이소시아네이트, 이소시아네이트 중합체 또는 올리고머 등일 수 있다. (폴리)이소시아네이트는 지방족 (폴리)이소시아네이트 또는 지방족 (폴리)이소시아네이트의 유도체 또는 올리고머일 수 있거나, 또는 방향족 (폴리)이소시아네이트 또는 방향족 (폴리)이소시아네이트의 유도체 또는 올리고머일 수 있다. 전형적으로, (폴리)이소시아네이트 성분은 2 이상의 관능기(functionality)를 갖는다. 일부 구현예에서, (폴리)이소시아네이트 성분은 주어진 적용을 위한 특정한 관능기를 달성하도록 제제화된 디이소시아네이트 및 고급 이소시아네이트의 혼합물을 포함한다.
- [0220] 일부 구현예에서, 이용되는 (폴리)이소시아네이트는 2 초과와 관능기를 갖는다. 일부 구현예에서, 이러한 (폴리)이소시아네이트는 2 내지 5, 보다 전형적으로 2 내지 4, 가장 전형적으로 2 내지 3의 관능기를 갖는다.
- [0221] 사용될 수 있는 적합한 (폴리)이소시아네이트는 방향족, 지방족 및 지환족 폴리이소시아네이트 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 폴리이소시아네이트는 1,3-비스(이소시아네이트도메틸)벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트도메틸)시클로헥산 (H6-XDI), 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,2-시클로헥실 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아

아네이트, 1,6-헥사메틸아민디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 (TMDI), 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 4,4' 메틸렌-비스(시클로헥실 이소시아네이트) (H12MDI), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (MDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 트리페닐메탄-4,4',4"트라이소시아네이트, 이소시아네이트오메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트 (TIN), m-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), p-테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 트리스(p-이소시아네이트오메틸)티오술페이트, 트리메틸헥산 디이소시아네이트, 라이신 디이소시아네이트, m-자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), p-자일릴렌 디이소시아네이트 (XDI), 1,3,5-헥사메틸 메시틸렌 트라이소시아네이트, 1-메톡시페닐-2,4-디이소시아네이트, 톨루엔-2,4,6-트라이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4' -디페닐 디이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐 메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택될 수 있다. 또한, (폴리)이소시아네이트는 이들 이소시아네이트 중 임의의 것의 중합체 버전으로부터 선택될 수 있으며, 이들은 높거나 또는 낮은 관능가를 가질 수 있다. 바람직한 중합체 이소시아네이트는 MDI, TDI 및 중합체 MDI로부터 선택될 수 있다.

[0222] 본 발명의 제6 측면에 따르면, 본 발명의 제1 또는 제2 측면의 방법의 폴리올 블록 공중합체 생성물 및 (폴리)이소시아네이트의 반응으로부터 제조된 폴리우레탄이 또한 제공된다. 폴리우레탄은 또한, 본 발명의 제1 측면의 생성물을 포함하는 조성물 및 (폴리)이소시아네이트의 반응으로부터 제조될 수 있다. 폴리우레탄은 연결 발포체, 가요성 발포체, 일체형 스킨 발포체(integral skin foam), 고탄력성 발포체, 점탄성 또는 메모리 발포체, 반경질 발포체(semi-rigid foam), 경질 발포체 (예컨대, 폴리우레탄 (PUR) 발포체, 폴리이소시아누레이트 (PIR) 발포체 및/또는 스프레이 발포체), 엘라스토머 (예컨대, 캐스트 엘라스토머(cast elastomer), 열가소성 엘라스토머 (TPU) 또는 초미세 엘라스토머(microcellular elastomer)), 접착제 (예컨대, 핫멜트 접착제(hot melt adhesive), 감압 접착제 또는 반응성 접착제), 실란트 또는 코팅 (예컨대, 수계 또는 용매 분산액 (PUD), 2성분 코팅, 1성분 코팅, 무용제 코팅)의 형태일 수 있다. 폴리우레탄은 압출, 성형, 사출 성형, 분무, 발포, 주조 및/또는 경화를 포함하는 공정을 통해 형성될 수 있다. 폴리우레탄은 '원 포트(one pot)' 또는 '예비중합체(pre-polymer)' 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0223] 제6 측면의 폴리우레탄은 또한 하나 이상의 사슬 연장제를 포함할 수 있으며, 이는 전형적으로 저분자량 폴리올, 폴리아민, 또는 당업계에 알려져 있는 아민 및 히드록실 관능기 둘 모두를 갖는 화합물이다. 이러한 사슬 연장제는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올, 네오헵틸 글리콜, 트리메톡시프로판 (TMP), 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 디아민, 예컨대 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, N-메틸프로필렌-1,3-디아민, 2,4-톨릴렌디아민, 2,6 톨릴렌디아민 및 디에탄올아민을 포함한다.

[0224] 본 발명의 제7 측면에 따르면, 본 발명의 제3 측면에 따른 블록 공중합체 잔기를 포함하는 폴리우레탄이 또한 제공된다. 제7 측면의 폴리우레탄의 블록 공중합체 잔기는 본 발명의 제3 측면의 생성물과 관련하여 상기 정의된 바와 같은 임의의 하나 이상의 특징을 포함할 수 있다.

[0225] 본 발명의 제8 측면에 따르면, 본 발명의 제1 또는 제2 측면에 따른 방법의 폴리올 블록 공중합체 생성물 및 과량의 (폴리)이소시아네이트, 예컨대 OH 기 1몰당 적어도 >1몰의 이소시아네이트 기의 반응 생성물을 포함하는 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체가 또한 제공된다. 이소시아네이트 말단 예비중합체는 하나 이상의 사슬 연장제 (예컨대, 물, 디올, 트리올, 디아민 등) 및/또는 추가의 폴리이소시아네이트 및/또는 다른 첨가제와의 반응을 통해 폴리우레탄으로 형성될 수 있다.

[0226] 본 발명의 제9 측면에 따르면, 본 발명의 제3 측면에 따른 블록 공중합체 잔기를 포함하는 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체가 제공된다.

[0227] 제7 측면의 이소시아네이트 말단 폴리우레탄 예비중합체는 본 발명의 제3 측면의 생성물과 관련하여 상기 정의된 바와 같은 임의의 하나 이상의 특징을 포함할 수 있다.

[0228] 본 발명의 제1 측면의 방법의 폴리올 블록 공중합체 생성물에 첨가될 수 있는 촉매는 (폴리)이소시아네이트 및 폴리올의 반응을 위한 촉매일 수 있다. 이들 촉매는 적합한 우레탄 촉매, 예컨대 3차 아민 화합물 및/또는 유기금속 화합물을 포함한다.

[0229] 선택적으로, 삼량체화 촉매가 사용될 수 있다. 삼량체화 촉매가 존재하는 경우 폴리이소시아누레이트 고리 형성이 가능하도록, 폴리올에 대해 과량의 (폴리)이소시아네이트, 또는 보다 바람직하게는 과량의 중합체 이소시

아네이트가 존재할 수 있다. 이들 촉매 중 임의의 것은 하나 이상의 다른 삼량체화 촉매와 함께 사용될 수 있다.

[0230] 본 발명의 제10 측면에 따르면, 본 발명의 제3 측면에 따른 (폴리)올 블록 공중합체를 포함하는 순환제 조성물이 제공된다.

[0231] 본 발명의 제11 측면에 따르면, 본 발명의 제 3 측면에 따른 (폴리)올 블록 공중합체를 포함하는 계면활성제 조성물이 제공된다.

[0232] 정의

[0233] 본 발명의 목적을 위해, 지방족 기는 직쇄 (즉, 비분지), 분지형 또는 시클릭일 수 있는 탄화수소 모이어티이고, 완전히 포화되거나 또는 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있지만, 이는 방향족은 아니다. 용어 "불포화"는 1개 이상의 이중 및/또는 삼중 결합을 갖는 모이어티를 의미한다. 따라서, 용어 "지방족"은 알킬, 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 알키닐 또는 시클로알케닐 기, 및 이들의 조합을 포함하도록 의도된다.

[0234] 지방족 기는 선택적으로 C₁₋₃₀ 지방족 기, 즉 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 또는 30개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기이다. 선택적으로, 지방족 기는 C₁₋₁₅지방족, 선택적으로 C₁₋₁₂지방족, 선택적으로 C₁₋₁₀지방족, 선택적으로 C₁₋₈지방족, 예컨대 C₁₋₆지방족 기이다. 적합한 지방족 기는 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 및 알키닐 기, 및 이들의 혼합물, 예컨대 (시클로알킬)알킬 기, (시클로알케닐)알킬 기 및 (시클로알킬)알케닐 기를 포함한다.

[0235] 본원에 사용된 용어 "알킬"은 지방족 모이어티로부터의 1개의 수소 원자의 제거에 의해 유도된 포화 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알킬 기는 선택적으로 "C₁₋₂₀ 알킬 기", 즉 1 내지 20개의 탄소를 갖는 직쇄 또는 분지쇄인 알킬 기이다. 따라서, 상기 알킬 기는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자를 갖는다. 선택적으로, 알킬 기는 C₁₋₁₅ 알킬, 선택적으로 C₁₋₁₂ 알킬, 선택적으로 C₁₋₁₀ 알킬, 선택적으로 C₁₋₈ 알킬, 선택적으로 C₁₋₆ 알킬 기이다. 구체적으로, "C₁₋₂₀ 알킬 기"의 예는 메틸 기, 에틸 기, n-프로필 기, 이소-프로필 기, n-부틸 기, 이소-부틸 기, sec-부틸 기, tert-부틸 기, sec-펜틸, 이소-펜틸, n-펜틸 기, 네오펜틸, n-헥실 기, sec-헥실, n-헵틸 기, n-옥틸 기, n-노닐 기, n-데실 기, n-운데실 기, n-도데실 기, n-트리데실 기, n-테트라데실 기, n-펜타데실 기, n-헥사데실 기, n-헵타데실 기, n-옥타데실 기, n-노나데실 기, n-에이코실 기, 1,1-디메틸프로필 기, 1,2-디메틸프로필 기, 2,2-디메틸프로필 기, 1-에틸프로필 기, n-헥실 기, 1-에틸-2-메틸프로필 기, 1,1,2-트리메틸프로필 기, 1-에틸부틸 기, 1-메틸부틸 기, 2-메틸부틸 기, 1,1-디메틸부틸 기, 1,2-디메틸부틸 기, 2,2-디메틸부틸 기, 1,3-디메틸부틸 기, 2,3-디메틸부틸 기, 2-에틸부틸 기, 2-메틸펜틸 기, 3-메틸펜틸 기 등을 포함한다.

[0236] 본원에 사용된 용어 "알케닐"은 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이어티로부터의 1개의 수소 원자의 제거에 의해 유도된 기를 나타낸다. 본원에 사용된 용어 "알키닐"은 적어도 1개의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 모이어티로부터의 1개의 수소 원자의 제거로부터 유도된 기를 지칭한다. 알케닐 및 알키닐 기는 각각 선택적으로 "C₂₋₂₀알케닐" 및 "C₂₋₂₀알키닐", 선택적으로 "C₂₋₁₅ 알케닐" 및 "C₂₋₁₅ 알키닐", 선택적으로 "C₂₋₁₂ 알케닐" 및 "C₂₋₁₂ 알키닐", 선택적으로 "C₂₋₁₀ 알케닐" 및 "C₂₋₁₀ 알키닐", 선택적으로 "C₂₋₈ 알케닐" 및 "C₂₋₈ 알키닐", 선택적으로 "C₂₋₆ 알케닐" 및 "C₂₋₆ 알키닐" 기이다. 알케닐 기의 예는 에테닐, 프로페닐, 알릴, 1,3-부타디에닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일, 알릴, 1,3-부타디에닐 및 알레닐을 포함한다. 알키닐 기의 예는 에티닐, 2-프로피닐 (프로파르길) 및 1-프로피닐을 포함한다.

[0237] 본원에 사용된 용어 "시클로지방족", "카보사이클" 또는 "카보시클릭"은, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 부분 불포화 시클릭 지방족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 (예컨대, 융합된, 브릿징 및 스피로-융합된) 고리 시스템, 즉 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자를 갖는 지환족 기를 지칭한다. 선택적으로, 지환족 기는 3 내지 15개, 선택적으로 3 내지 12개, 선택적으로 3 내지 10개, 선택적으로 3 내지 8개의 탄소 원자, 선택적으로 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 용어 "시클로지방족", "카보사이클" 또는 "카보시클릭"은 또한 테트라히드로나프틸 고리와 같은 1개 이상의 방향족 또는 비방향족 고리에 융합된 지방족 고리를 포함하며, 여기서 부착 지점은 지방족 고리 상에 있다. 카보시클릭 기는 폴리시클릭, 예를 들어 비시클릭 또는 트리시클릭일 수 있다. 지환족 기는 하나 이상의 연결 또는 비

연결 알킬 치환기, 예컨대 $-CH_2-$ 시클로헥실을 보유하는 지환족 고리를 포함할 수 있다는 것을 알 것이다. 구체적으로, 카보사이클의 예는 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 비사이클[2,2,1]헵탄, 노르보렌, 페닐, 시클로헥센, 나프탈렌, 스피로[4.5]데칸, 시클로헵탄, 아다만탄 및 시클로옥탄을 포함한다.

[0238] 헤테로지방족 기 (헤테로알킬, 헤테로알케닐 및 헤테로알키닐을 포함함)는 1개 이상의 헤테로원자를 추가로 함유하는, 상술한 바와 같은 지방족 기이다. 따라서, 헤테로지방족 기는 선택적으로 2 내지 21개의 원자, 선택적으로 2 내지 16개의 원자, 선택적으로 2 내지 13개의 원자, 선택적으로 2 내지 11개의 원자, 선택적으로 2 내지 9개의 원자, 선택적으로 2 내지 7개의 원자를 함유하며, 여기서 적어도 1개의 원자는 탄소 원자이다. 선택적인 헤테로원자는 O, S, N, P 및 Si로부터 선택된다. 헤테로지방족 기가 2개 이상의 헤테로원자를 갖는 경우, 헤테로원자는 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 헤테로지방족 기는 치환 또는 비치환된 분지형 또는 비분지형 시클릭 또는 시클릭일 수 있고, 포화, 불포화 또는 부분 불포화 기를 포함한다.

[0239] 지환족 기는, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 부분 불포화 시클릭 지방족 모노시클릭 또는 폴리시클릭 (융합된, 브릿징 및 스피로-융합된) 고리 시스템, 즉 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20개의 탄소 원자를 갖는 지환족 기이다. 선택적으로, 지환족 기는 3 내지 15개, 선택적으로 3 내지 12개, 선택적으로 3 내지 10개, 선택적으로 3 내지 8개의 탄소 원자, 선택적으로 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 용어 "지환족"은 시클로알킬, 시클로알케닐 및 시클로알키닐 기를 포함한다. 지환족 기는 하나 이상의 연결 또는 비연결 알킬 치환기, 예컨대 $-CH_2-$ 시클로헥실을 갖는 지환족 고리를 포함할 수 있음을 알 것이다. 구체적으로, C_{3-20} 시클로알킬 기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 아다만틸 및 시클로옥틸을 포함한다.

[0240] 헤테로지환족 기는, 탄소 원자에 더하여, 선택적으로 O, S, N, P 및 Si로부터 선택된 1개 이상의 고리 헤테로원자를 갖는, 상기 정의된 바와 같은 지환족 기이다. 헤테로지환족 기는 선택적으로 1 내지 4개의 헤테로원자 (이는 동일하거나 또는 상이할 수 있음)를 함유한다. 헤테로지환족 기는 선택적으로 5 내지 20개의 원자, 선택적으로 5 내지 14개의 원자, 선택적으로 5 내지 12개의 원자를 함유한다.

[0241] 아릴 기 또는 아릴 고리는 5 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 고리 시스템이며, 상기 시스템에서 적어도 1개의 고리는 방향족이고, 상기 시스템에서 각각의 고리는 3 내지 12개의 고리원을 함유한다. 용어 "아릴"은 단독으로, 또는 "아르알킬", "아르알콕시" 또는 "아릴옥시알킬"에서와 같이 보다 큰 모이어티의 부분으로서 사용될 수 있다. 아릴 기는 선택적으로 " C_{6-12} 아릴 기"이고, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12개의 탄소 원자에 의해 구성된 아릴 기이고, 축합된 고리 기, 예컨대 모노시클릭 고리 기 또는 비시클릭 고리 기 등을 포함한다. 구체적으로, " C_{6-10} 아릴 기"의 예는 페닐 기, 비페닐 기, 인데닐 기, 안트라실 기, 나프틸 기 또는 아줄레닐 기 등을 포함한다. 축합된 고리, 예컨대 인단, 벤조푸란, 프탈이미드, 페난트리딘 및 테트라히드로 나프탈렌이 또한 아릴 기에 포함된다는 것을 주목해야 한다.

[0242] 단독으로 또는 또 다른 용어 (예컨대, "헤테로아르알킬" 또는 "헤테로아르알콕시")의 부분으로서 사용되는 용어 "헤테로아릴"은, 5 내지 14개의 고리 원자, 선택적으로 5, 6 또는 9개의 고리 원자를 갖고; 시클릭 배열(array)에 공유된 6, 10 또는 14개의 π 전자를 갖고; 탄소 원자에 더하여 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 기를 지칭한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소 또는 황을 지칭하며, 질소 또는 황의 임의의 산화된 형태 및 질소의 임의의 4급화된 형태를 포함한다. 용어 "헤테로아릴"은 또한, 헤테로아릴 고리가 1개 이상의 아릴, 시클로지방족 또는 헤테로시클릭 고리에 융합된 기를 포함하며, 여기서 라디칼 또는 부착 지점은 헤테로방향족 고리 상에 있다. 예는 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라히드로퀴놀리닐, 테트라히드로이소퀴놀리닐 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 포함한다. 따라서, 헤테로아릴 기는 모노시클릭 또는 폴리시클릭일 수 있다.

[0243] 용어 "헤테로아르알킬"은 알킬 및 헤테로아릴 부분이 독립적으로 선택적으로 치환된, 헤테로아릴에 의해 치환된 알킬 기를 지칭한다.

[0244] 본원에 사용된 용어 "헤테로사이클", "헤테로시클릴", "헤테로시클릭 라디칼" 및 "헤테로시클릭 고리"는 상호교환가능하게 사용되며, 상기 정의된 바와 같은, 포화, 부분 불포화 또는 방향족이며, 탄소 원자에 더하여 1개 이상, 선택적으로 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 안정한 5원 내지 7원 모노시클릭 또는 7원 내지 14원 비시클릭 헤테로시클릭 모이어티를 지칭한다. 헤테로사이클의 고리 원자와 관련하여 사용되는 경우, 용어 "질소"는 치환

된 질소를 포함한다.

- [0245] 지환족, 헤테로지환족, 아릴 및 헤테로아릴 기의 예는 시클로헥실, 페닐, 아크리딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티오펜, 벤조사졸, 벤조티아졸, 카바졸, 신놀린, 디옥신, 디옥산, 디옥솔란, 디티안, 디티아진, 디티아졸, 디티올란, 푸란, 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 인돌, 인돌린, 인돌리진, 인다졸, 이소인돌, 이소퀴놀린, 이속사졸, 이소티아졸, 모르폴린, 나프티리딘, 옥사졸, 옥사디아졸, 옥사티아졸, 옥사티아졸리딘, 옥사진, 옥사디아진, 페나진, 페노티아진, 페녹사진, 프탈라진, 피페라진, 피페리딘, 프테리딘, 퓨린, 피란, 피라진, 피라졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 피리다진, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리딘, 피롤린, 퀴놀린, 퀴놀살린, 퀴나졸린, 퀴놀리진, 테트라히드로푸란, 테트라진, 테트라졸, 티오펜, 티아디아진, 티아디아졸, 티아 트리아졸, 티아진, 티아졸, 티오모르폴린, 티아나프탈렌, 티오피란, 트리아진, 트리아졸 및 트리티안을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0246] 용어 "할라이드", "할로" 및 "할로겐"은 상호교환가능하게 사용되며, 본원에 사용 시, 플루오린 원자, 클로린 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등, 선택적으로 플루오린 원자, 브로민 원자 또는 클로린 원자, 선택적으로 플루오린 원자를 의미한다.
- [0247] 할로알킬 기는 선택적으로 "C₁₋₂₀ 할로알킬 기", 선택적으로 "C₁₋₁₅ 할로알킬 기", 선택적으로 "C₁₋₁₂ 할로알킬 기", 선택적으로 "C₁₋₁₀ 할로알킬 기", 선택적으로 "C₁₋₈ 할로알킬 기", 선택적으로 "C₁₋₆ 할로알킬 기"이며, 각각, 적어도 1개의 할로겐 원자, 선택적으로 1, 2 또는 3개의 할로겐 원자(들)로 치환된, 상술한 바와 같은 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₅ 알킬, C₁₋₁₂ 알킬, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₈ 알킬 또는 C₁₋₆ 알킬 기이다. 용어 "할로알킬"은 플루오린화 또는 클로린화 기, 예컨대 퍼플루오린화 화합물을 포함한다. 구체적으로, "C₁₋₂₀ 할로알킬 기"의 예는 플루오로메틸 기, 디플루오로메틸 기, 트리플루오로메틸 기, 플루오로에틸 기, 디플루오로에틸 기, 트리플루오로에틸 기, 클로로메틸 기, 브로모메틸 기, 아이오도메틸 기 등을 포함한다.
- [0248] 본원에 사용된 용어 "아실"은 화학식 -C(O)R (여기서, R은 수소, 또는 선택적으로 치환된 지방족, 아릴 또는 헤테로시클릭 기임)을 갖는 기를 지칭한다.
- [0249] 알콕시 기는 선택적으로 "C₁₋₂₀ 알콕시 기", 선택적으로 "C₁₋₁₅ 알콕시 기", 선택적으로 "C₁₋₁₂ 알콕시 기", 선택적으로 "C₁₋₁₀ 알콕시 기", 선택적으로 "C₁₋₈ 알콕시 기", 선택적으로 "C₁₋₆ 알콕시 기"이고, 각각 앞서 정의된 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₅ 알킬, C₁₋₁₂ 알킬, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₈ 알킬 또는 C₁₋₆ 알킬 기에 결합된 옥시 기이다. 구체적으로, "C₁₋₂₀ 알콕시 기"의 예는 메톡시 기, 에톡시 기, n-프로폭시 기, 이소-프로폭시 기, n-부톡시 기, 이소-부톡시 기, sec-부톡시 기, tert-부톡시 기, n-펜틸옥시 기, 이소-펜틸옥시 기, sec-펜틸옥시 기, n-헥실옥시 기, 이소-헥실옥시 기, n-헥실옥시 기, n-헵틸옥시 기, n-옥틸옥시 기, n-노닐옥시 기, n-데실옥시 기, n-운데실옥시 기, n-도데실옥시 기, n-트리데실옥시 기, n-테트라데실옥시 기, n-펜타데실옥시 기, n-헥사데실옥시 기, n-헵타데실옥시 기, n-옥타데실옥시 기, n-노나데실옥시 기, n-에이코실옥시 기, 1,1-디메틸프로폭시 기, 1,2-디메틸프로폭시 기, 2,2-디메틸프로폭시 기, 2-메틸부톡시 기, 1-에틸-2-메틸프로폭시 기, 1,1,2-트리메틸프로폭시 기, 1,1-디메틸부톡시 기, 1,2-디메틸부톡시 기, 2,2-디메틸부톡시 기, 2,3-디메틸부톡시 기, 1,3-디메틸부톡시 기, 2-에틸부톡시 기, 2-메틸펜틸옥시 기, 3-메틸펜틸옥시 기 등을 포함한다.
- [0250] 아릴옥시 기는 선택적으로 "C₅₋₂₀ 아릴옥시 기", 선택적으로 "C₆₋₁₂ 아릴옥시 기", 선택적으로 "C₆₋₁₀ 아릴옥시 기"이고, 각각 앞서 정의된 C₅₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₂ 아릴 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기에 결합된 옥시 기이다.
- [0251] 알킬티오 기는 선택적으로 "C₁₋₂₀ 알킬티오 기", 선택적으로 "C₁₋₁₅ 알킬티오 기", 선택적으로 "C₁₋₁₂ 알킬티오 기", 선택적으로 "C₁₋₁₀ 알킬티오 기", 선택적으로 "C₁₋₈ 알킬티오 기", 선택적으로 "C₁₋₆ 알킬티오 기"이고, 각각 앞서 정의된 C₁₋₂₀ 알킬, C₁₋₁₅ 알킬, C₁₋₁₂ 알킬, C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₈ 알킬 또는 C₁₋₆ 알킬 기에 결합된 티오 (-S-) 기이다.
- [0252] 아릴티오 기는 선택적으로 "C₅₋₂₀ 아릴티오 기", 선택적으로 "C₆₋₁₂ 아릴티오 기", 선택적으로 "C₆₋₁₀ 아릴티오 기"이고, 각각 앞서 정의된 C₅₋₂₀ 아릴, C₆₋₁₂ 아릴 또는 C₆₋₁₀ 아릴 기에 결합된 티오 (-S-) 기이다.
- [0253] 알킬아릴 기는 선택적으로 "C₆₋₁₂ 아릴 C₁₋₂₀ 알킬 기", 선택적으로 "C₆₋₁₂ 아릴 C₁₋₁₆ 알킬 기", 선택적으로 "C₆₋₁₂ 아

릴 C₁₋₆ 알킬 기"이고, 상기 정의된 바와 같은 알킬 기에 임의의 위치에서 결합된, 상기 정의된 바와 같은 아릴 기이다. 분자에 대한 알킬아릴 기의 부착 지점은 알킬 부분을 통한 것일 수 있으며, 따라서 선택적으로, 알킬 아릴 기는 -CH₂-Ph 또는 -CH₂CH₂-Ph이다. 알킬아릴 기는 또한 "아르알킬"로서 지칭될 수 있다.

[0254] 실릴 기는 선택적으로 기 -Si(R₅)₃이며, 여기서 각각의 R₅는 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로 지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 선택적으로, 각각의 R₅는 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴이다. 선택적으로, 각각의 R₅는 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 기이다.

[0255] 실릴 에테르 기는 선택적으로 기 OSi(R₆)₃이며, 여기서 각각의 R₆은 독립적으로 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 각각의 R₆은 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, 각각의 R₆은, 선택적으로 치환된 페닐, 또는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 (예컨대, n-부틸 (nBu) 또는 tert-부틸 (tBu))로부터 선택된 선택적으로 치환된 알킬 기이다. 예시적인 실릴 에테르 기는 OSi(Me)₃, OSi(Et)₃, OSi(Ph)₃, OSi(Me)₂(tBu), OSi(tBu)₃ 및 OSi(Ph)₂(tBu)를 포함한다. 니트릴 기 (이는 또한 시아노 기로서 지칭됨)은 기 CN이다.

[0256] 이민 기는 기 -CRNR, 선택적으로 -CHNR₇이며, 여기서 R₇은 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기이다. R₇은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₇은 메틸, 에틸 또는 프로필로부터 선택된 알킬 기이다.

[0257] 아세틸리드 기는 삼중 결합 -C≡C-R₉를 함유하며, 선택적으로 여기서 R₉는 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, R₉가 알킬인 경우, 삼중 결합은 알킬 사슬을 따른 임의의 위치에 존재할 수 있다. R₉는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₉는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0258] 아미노 기는 선택적으로 -NH₂, -NHR₁₀ 또는 -N(R₁₀)₂이며, 여기서 R₁₀은 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 실릴 기, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. 아미노기가 N(R₁₀)₂인 경우, 각각의 R₁₀ 기는 동일하거나 또는 상이할 수 있음을 알 것이다. 각각의 R₁₀은 독립적으로 비치환된 지방족, 지환족, 실릴 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₁₀은 메틸, 에틸, 프로필, SiMe₃ 또는 페닐이다.

[0259] 아미도 기는 선택적으로 -NR₁₁C(O)- 또는 -C(O)-NR₁₁-이며, 여기서 R₁₁은 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R₁₁은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₁₁은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. 아미도 기는 수소, 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기에 의해 종결될 수 있다.

[0260] 본원에서 달리 정의되지 않는 한, 에스테르 기는 선택적으로 -OC(O)R₁₂- 또는 -C(O)OR₁₂-이며, 여기서 R₁₂는 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R₁₂는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₁₂는 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. 에스테르 기는 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기에 의해 종결될 수 있다. R₁₂가 수소인 경우, -OC(O)R₁₂- 또는 -C(O)OR₁₂-에 의해 정의된 기는 카복실산 기일 것이라는 것을 알 것이다.

[0261] 술폭시드는 선택적으로 -S(O)R₁₃이고, 술포닐 기는 선택적으로 -S(O)₂R₁₃이며, 여기서 R₁₃은 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R₁₃은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R₁₃은 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0262] 카복실레이트 기는 선택적으로 -OC(O)R₁₄이며, 여기서 R₁₄는 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R₁₄는 비치환된 지방족, 지환족 또

는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{14} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 (예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0263] 아세트아미드는 선택적으로 $MeC(O)N(R_{15})_2$ 이며, 여기서 R_{15} 는 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{15} 는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{15} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다.

[0264] 포스포네이트 기는 선택적으로 $-OP(O)(R_{16})_2$ 또는 $-P(O)(OR_{16})(R_{16})$ 이며, 여기서 각각의 R_{16} 은 수소, 또는 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기로부터 독립적으로 선택된다. R_{16} 은 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있으며, 이는 지방족, 지환족, 아릴 또는 C_{1-6} 알콕시에 의해 선택적으로 치환된다. 선택적으로, R_{16} 은, 선택적으로 치환된 아릴 또는 C_{1-20} 알킬, 선택적으로, C_{1-6} 알콕시 (선택적으로, 메톡시)에 의해 선택적으로 치환된 페닐, 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬 (예컨대, 헥실, 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 스테아릴)이다. 포스포네이트 기는 선택적으로 $-P(O)(OR_{16})_2$ 이며, 여기서 R_{16} 은 상기 정의된 바와 같다. R_{16} 중 어느 하나 또는 둘 모두가 기 $-P(O)(OR_{16})_2$ 에 대해 수소인 경우, $-P(O)(OR_{16})_2$ 에 의해 정의된 기는 포스포산 기일 것임을 알 것이다.

[0265] 술포네이트 기는 선택적으로 $-S(O)OR_{17}$ 또는 $-OS(O)R_{17}$ 이며, 여기서 R_{17} 은 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 할로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{17} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{17} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필 또는 페닐이다. R_{17} 이 수소인 경우, $-S(O)OR_{17}$ 에 의해 정의된 기는 술포산 기일 것임을 알 것이다.

[0266] 카보네이트 기는 선택적으로 $-OC(O)OR_{18}$ 이며, 여기서 R_{18} 은 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{18} 은 선택적으로 치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{18} 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 (예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸, 시클로헥실, 벤질 또는 아다만틸이다. R_{17} 이 수소인 경우, $-OC(O)OR_{18}$ 에 의해 정의된 기는 탄산 기일 것이라는 것을 알 것이다.

[0267] 카보네이트 관능기는 $-OC(O)O-$ 이며, 적합한 공급원으로부터 유도될 수 있다. 일반적으로, 이는 CO_2 로부터 유도된다.

[0268] -알킬 $C(O)OR_{19}$ 또는 -알킬 $C(O)R_{19}$ 기에서, R_{19} 는 수소, 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{19} 는 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{19} 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 (예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0269] 에테르 기는 선택적으로 $-OR_{20}$ 이며, 여기서 R_{20} 은 상기 정의된 바와 같은 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다. R_{20} 은 비치환된 지방족, 지환족 또는 아릴일 수 있다. 선택적으로, R_{20} 은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 (예를 들어, n-부틸, 이소부틸 또는 tert-부틸), 페닐, 펜타플루오로페닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 트리플루오로메틸 또는 아다만틸이다.

[0270] 상기 기 중 임의의 것이 루이스 염기 G에 존재하는 경우, 원자가를 완성하기 위해 하나 이상의 추가 R 기가 적절하게 존재할 수 있음을 알 것이다. 예를 들어, 아미노 기의 문맥에서, 추가 R 기가 존재하여 $RNHR_{10}$ 을 제공할 수 있으며, 여기서 R은 수소, 상기 정의된 바와 같은 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기이다. 선택적으로, R은 수소, 또는 지방족, 지환족 또는 아릴이다.

- [0271] 본원에 사용된 용어 "선택적으로 치환된"은, 선택적으로 치환된 모이어티에서의 수소 원자 중 1개 이상이 적합한 치환기에 의해 대체된 것을 의미한다. 달리 명시하지 않는 한, "선택적으로 치환된" 기는 상기 기의 각각의 치환가능한 위치에 적합한 치환기를 가질 수 있으며, 임의의 주어진 구조에서 하나 초과와 위치가 명시된 기로부터 선택된 하나 초과와 치환기로 치환될 수 있는 경우, 치환기는 모든 위치에서 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 본 발명에 의해 구성되는 치환기의 조합은 선택적으로, 안정한 화합물의 형성을 낳는 조합이다. 본원에 사용된 용어 "안정한"은, 화학적으로 실현가능하며, 실온, 즉 이들의 검출, 단리 및/또는 화학적 합성에서의 사용을 가능하게 하는 온도 (16 내지 25°C)에서 충분히 길게 존재할 수 있는 화합물을 지칭한다.
- [0272] 본 발명에 사용하기 위한 선택적인 치환기는 할로젠, 히드록시, 니트로, 카복실레이트, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 헤테로아릴옥시, 알킬아릴, 아미노, 아미도, 이민, 니트릴, 실릴, 실릴 에테르, 에스테르, 술폭시드, 술포닐, 아세틸리드, 포스피네이트, 술포네이트 또는 선택적으로 치환된 지방족, 헤테로지방족, 지환족, 헤테로지환족, 아릴 또는 헤테로아릴 기 (예를 들어, 할로젠, 히드록시, 니트로, 카보네이트, 알콕시, 아릴옥시, 알킬티오, 아릴티오, 아미노, 이민, 니트릴, 실릴, 술폭시드, 술포닐, 포스피네이트, 술포네이트 또는 아세틸리드에 의해 선택적으로 치환됨)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0273] 화학식 (V)에서, 기 X 및 G가 단일 M₁ 또는 M₂ 금속 중심과 회합되는 것으로서 예시되어 있지만, 하나 이상의 X 및 G 기가 M₁ 및 M₂ 금속 중심 사이에 가교를 형성할 수 있음을 알 것이다.
- [0274] 본 발명의 목적을 위해, 알킬렌 옥시드 기체는 제한되지 않는다. 따라서, 용어 알킬렌 옥시드는 에폭시드 모이어티를 포함하는 임의의 화합물 (즉, 치환 또는 비치환된 옥시란 화합물)에 관한 것이다. 치환된 옥시란은 일치환된 옥시란, 이치환된 옥시란, 삼치환된 옥시란 및 사치환된 옥시란을 포함한다. 알킬렌 옥시드는 단일 옥시란 모이어티를 포함할 수 있다. 알킬렌 옥시드는 2개 이상의 옥시란 모이어티를 포함할 수 있다.
- [0275] 용어 "알킬렌 옥시드"는 하나 이상의 알킬렌 옥시드를 포함하도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 즉, 용어 "알킬렌 옥시드"는 단일 알킬렌 옥시드, 또는 2종 이상의 상이한 알킬렌 옥시드의 혼합물을 지칭한다. 예를 들어, 알킬렌 옥시드 기체는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 혼합물, 시클로헥센 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 혼합물, 에틸렌 옥시드 및 시클로헥센 옥시드의 혼합물, 또는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및 시클로헥센 옥시드의 혼합물일 수 있다.
- [0276] 용어 폴리에테르카보네이트 블록 폴리에테르 (폴리)올은 일반적으로, 하나의 또는 각각의 말단에서 -OH, -SH 및 /또는 -NHR' 기 (C-OH, P-OH, -C(O)OH 등의 모이어티를 포함함)로 실질적으로 종결된 중합체를 지칭한다. R'는 H, 또는 선택적으로 치환된 알킬, 헤테로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬일 수 있으며, 선택적으로 R'는 H 또는 선택적으로 치환된 알킬이다.
- [0277] 예로서, 중합체의 적어도 약 90%, 적어도 약 95%, 적어도 약 98% 또는 적어도 약 99%가 각각의 말단에서 -OH 기로 종결될 수 있다. 당업계의 통상의 기술자는, 중합체가 선형인 경우 이는 양 말단에서 -OH 기로 캡핑될 수 있음을 알 것이다. 중합체가 분지형인 경우, 분지 각각은 -OH 기로 캡핑될 수 있다. 이러한 중합체는 일반적으로 폴리우레탄과 같은 고급 중합체의 제조에 유용하다. 사슬은 관능기 (예를 들어, -OH 및 -SH) 기의 혼합물을 포함할 수 있거나, 또는 동일한 관능기 (예를 들어, 전체-OH 기)를 함유할 수 있다.
- [0278] 본원에 사용된 용어 "연속"은 재료의 첨가 방식으로서 정의될 수 있거나 또는 전체로서의 반응 방법의 성질을 지칭할 수 있다.
- [0279] 첨가의 연속 방식의 관점에서, 관련 재료는 반응 과정 동안 계속적으로 또는 지속적으로 첨가된다. 이는, 예를 들어 일정한 유량으로 또는 가변 유량으로 재료 스트림을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 즉, 하나 이상의 재료가 본질적으로 논스톱(non-stop) 방식으로 첨가된다. 그러나, 재료의 논스톱 첨가는 실제적인 고려사항을 위해, 예를 들어 이들 재료가 첨가되는 재료의 용기를 재충전하거나 또는 교체하기 위해 잠시 중단될 필요성이 있을 수 있음이 주목된다.
- [0280] 전체 반응이 연속적이라는 점에서, 반응은 수일, 수주, 수개월 등과 같은 장기간에 걸쳐 수행될 수 있다. 이러한 연속 반응에서, 반응 재료는 연속적으로 재충전될(topped-up) 수 있고, 및/또는 반응의 생성물이 제거될(tapped-off) 수 있다. 촉매는 반응 동안 소모되지 않을 수 있지만, 제거(tapping-off)가 존재하는 촉매의 양을 고갈시킬 수 있기 때문에 촉매는 임의의 경우에 재충전(topping-up)을 요구할 수 있다는 것을 알 것이다.
- [0281] 연속 반응은 재료의 연속 첨가를 이용할 수 있다.

- [0282] 연속 반응은 재료의 반연속적 (즉, 배치식 또는 반배치식) 첨가를 이용할 수 있다.
- [0283] 본원에 사용된 용어 직렬은, 조 반응 혼합물이 제1 반응기로부터 제2 반응기로 유동할 수 있도록 2개 이상의 반응기가 연결되는 경우를 지칭한다.
- [0284] 본원에 사용된 용어 중첩은, 2개 이상의 반응기가 하나가 다른 반응기 내에 위치하도록 구성되는 경우를 지칭한다. 예를 들어, 본 발명에서, 제2 반응기가 제1 반응기 내부에 위치하는 경우, 두 반응기 모두의 조건이 다른 반응기에 영향을 줄 수 있다.
- [0285] "반응의 종료 부분"은, 중합체 사슬 내로 혼입될 총 단량체의 50%가 성장하는 중합체 사슬 내로 혼입된 후, 바람직하게는 상기 총 단량체의 75%가 성장하는 중합체 사슬 내로 혼입된 후, 보다 바람직하게는 상기 총 단량체의 90%가 성장하는 중합체 사슬 내로 혼입된 후, 가장 바람직하게는 상기 총 단량체의 95%가 성장하는 중합체 사슬 내로 혼입된 후의 총 반응 시간을 의미한다.
- [0286] "반응의 개시 후"는 반응이 시작된 후 임의의 시간을 의미한다.
- [0287] 용어 "(공)중합체"는 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르 (폴리)올과 관련하여 사용된다. 괄호는, 화합물이 폴리카보네이트 (폴리)올인 경우, 상기 화합물이 이산화탄소 및 에폭시드 잔기 둘 모두의 존재로 인하여 공중합체일 수 있음을 나타내기 위해 사용되는 반면, 화합물이 폴리에스테르 폴리올인 경우, 상기 화합물이 오직 하나의 단량체가 사용된 경우 (예를 들어, 개환 중합을 통해)의 단독중합체일 수 있음을 나타내기 위해 사용된다.
- [0288] 본원에 사용된 용어 "(폴리)올"은 폴리올 또는 모노올을 의미하며, 따라서 하나 이상의 히드록실 기를 포함하고 전형적으로 다른 관능기를 포함하지 않는 유기 화합물, 예컨대 모노올, 디올 또는 트리올을 지칭한다.
- [0289] 방법
- [0290] *겔 투과 크로마토그래피*
- [0291] GPC 측정은 Agilent PLgel 혼합-D 칼럼이 장착된 Agilent 1260 Infinity 기계를 사용하여 THF 중에서 좁은 다분산도의 폴리(에틸렌 글리콜) 또는 폴리스티렌 표준물에 대해 수행되었다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0292] 실시예
- [0293] 실시예 1:
- [0294] 헥산디올 (2.9 g), 촉매 (1) (0.2 g) 및 EO (30 mL)를 100mL 반응기 내로 첨가하였다. 용기를 75°C로 가열하고, CO₂를 사용하여 20 bar로 가압하고, 16시간 동안 교반한 후, 이를 냉각시키고, 배기시켰다. 이는 약 1100 g/mol의 폴리에틸렌 카보네이트 폴리올을 생성하였다. 반응기의 내용물을 PO (6 mL) 및 EtOAc (20 mL)의 첨가와 함께 슈링크(Schlenk) 튜브 내로 옮겼다.
- [0295] 별도의 100 mL 반응기에서, 9.2 mg의 DMC 촉매 및 PPG400 (0.4 mL)을 첨가하였다. 에틸 아세테이트 (15 mL)를 용기 내로 주입하였다. 용기를 130°C로 가열하였다. 2 x 0.5 g의 PO를 첨가하여 DMC 촉매의 활성을 확인하였다.
- [0296] 반응기를 1 bar의 N₂ 압력 하에 85°C로 냉각시켰다. 이어서, 제1 반응 혼합물을 HPLC 펌프를 통해 첨가하였다. 첨가는 1시간에 걸쳐 발생하였다. 0.5시간에 걸친 EO (9 mL)의 첨가 전에 반응을 3시간 동안 지속하였다. 반응기가 10°C 미만으로 냉각되고, 압력이 해제되기 전에, 반응을 추가 16시간 동안 실행하였다. NMR 및 GPC를 즉시 측정하였다.
- [0297] 최종 폴리올은 1500 g/mol의 Mn 및 15 중량%의 CO₂ 함량을 가졌다.