

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-523887
(P2024-523887A)

(43)公表日 令和6年7月2日(2024.7.2)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 63/66 (2006.01)

C 0 8 G 63/66

4 J 0 2 9

C 0 8 L 101/16 (2006.01)

C 0 8 L 101/16

4 J 2 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全63頁)

(21)出願番号	特願2023-577530(P2023-577530)	(71)出願人	508020155
(86)(22)出願日	令和4年6月13日(2022.6.13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(85)翻訳文提出日	令和5年12月15日(2023.12.15)		ピア
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/065984		B A S F S E
(87)国際公開番号	WO2022/263355		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(87)国際公開日	令和4年12月22日(2022.12.22)		ィッヒスハーフェン・アム・ライン カ
(31)優先権主張番号	21180239.2		ールーボッシュェストラッセ 3 8
(32)優先日	令和3年6月18日(2021.6.18)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	f e n a m R h e i n , G e r m a
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		n y
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		110002572
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR		弁理士法人平木国際特許事務所
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(72)発明者	モルミュル, ヴェレナ
	最終頁に続く		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアルキレンオキシドエステルポリマー、その調製及び使用

(57)【要約】

重量平均分子量 M_w が500～50000g/molであり、多分散度PDが2～6であり、アルキレン基と互いに結合している10～560個のエーテル基及び2～51個のエステル基を含み、生分解性が従来のポリアルキレンオキシドポリマーよりも大幅に優れているポリアルキレンオキシドエステルポリマー、このようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーの調製及びその使用。

【選択図】 なし

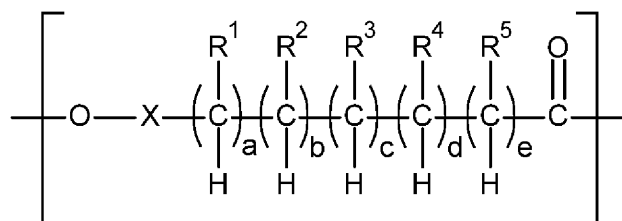
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量平均分子量 M_w が $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ であり、多分散度 PD が $2 \sim 6$ であり、アルキレン基と互いに結合している $10 \sim 560$ 個のエーテル基及び $2 \sim 51$ 個のエステル基を含む、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであって、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは：

A) $1 \sim 51$ 個の一般式 (I)：

【化 1】



10

(I)

(式中、

・ 左側の $-\text{O}-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{C}(\text{O})-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、

・ 右側の $-\text{C}(\text{O})-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

20

・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、

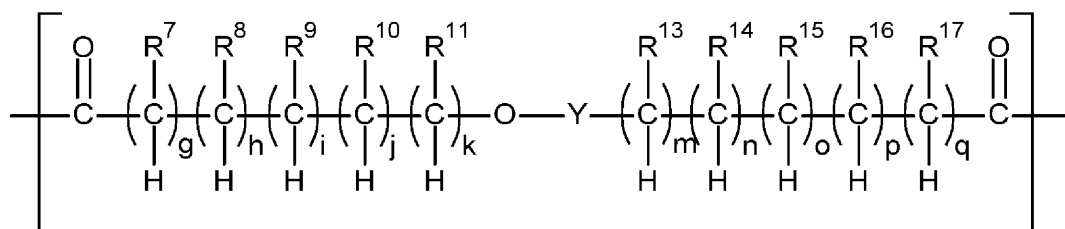
・ a 、 b 、 c 、 d 、 e は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $a \sim e$ の合計は $1 \sim 5$ であり、

・ X は、 $4 \sim 100$ 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖内に $2 \sim 6$ 個の炭素原子を含み、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2 個の水素原子又は 1 個の水素原子及び 1 個の $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む) の構造要素と、

30

B) $1 \sim 25$ 個の一般式 (II)：

【化 2】



(II)

40

(式中、

・ 左側の $-\text{C}(\text{O})-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、

・ 右側の $-\text{C}(\text{O})-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

・ R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、

・ g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $g \sim k$ の合計は $1 \sim 5$ であり、 $m \sim q$ の合計は $1 \sim 5$ であり、

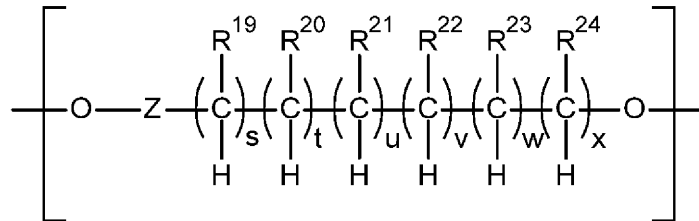
・ Y は、 $0 \sim 99$ 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を

50

表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個のC₁～₁₂アルキル基のいずれかを含む)の構造要素と、

C)式(I)及び(II)の構造要素の-CO-単位とエステル結合を形成するのに適した数の一般式(III)：

【化3】



10

(III)

(式中、

- ・ 左側の-O-単位は、前記ポリマーの隣接する単位の-CO-単位に結合してエステル単位を形成しており、

- ・ 右側の-O-単位は、前記ポリマーの隣接する単位の-CO-単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

20

- ・ R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴は、互いに独立に、水素原子又はC₁～₁₂アルキル基を表し、

- ・ s、t、u、v、w、xは、互いに独立に、0又は1の整数を表し、s～xの合計は2～6であり、

- ・ Zは、0～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個のC₁～₁₂アルキル基のいずれかを含む)のポリアルキレンオキシド単位と、

30

但し、前記エステル基の総数は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定した前記エステル基の最大数を超えない、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項2】

- ・ R¹が水素原子又はメチル基を表し、

- ・ R²、R³が水素原子を表し、

- ・ d、eが0であり、

- ・ aが1であり、

- ・ b、cが0又は1の整数を表し、b～cの合計が0又は2であり、

- ・ Xが、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2又は4個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、-O-単位に対しα位にある前記炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の1個又は3個の炭素原子は、それぞれ2個の水素原子を含み、各-O-単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない、

40

請求項1に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項3】

- ・ R¹が水素原子又はメチル基を表し、

- ・ b、c、d、eが0であり、

- ・ aが1であり、

50

・ X が、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない、

請求項1に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項4】

・ R^{13} 、 R^{19} が、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
 ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} が水素原子を表し、
 ・ g、h、p、q、v、w が0であり、
 ・ k、m、s、x が1であり、
 ・ i、j、n、o、t、u が、互いに独立に、0又は1の整数を表し、i～jの合計は0又は2であり、n～oの合計は0又は2であり、t～uの合計は0又は2であり、

・ Y が、3～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Z が、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2個又は4個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの1個又は3個の炭素原子は、それぞれ2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない、

請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項5】

・ R^{13} 、 R^{19} が、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
 ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} が水素原子を表し、
 ・ g、h、i、j、n、o、p、q、t、u、v、w が0であり、
 ・ k、m、s、x が1であり、
 ・ Y が、3～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Z が、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの炭素原子は、2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない、

請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項6】

エーテル基の数対エステル基の数の比は、4～100である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項7】

構造要素(I)の数対構造要素(II)の数の比は、0.5～8である、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項8】

構造要素(I)、(II)及び(III)は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量の80～100%を構成する、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製

するためのプロセスであって、

a) 構造要素 (I) を含み、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

b) 構造要素 (II) を含み、2 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

c) 構造要素 (III) を含み、2 個の 1 級 OH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

を含む混合物を、

50 ~ 250 °C の温度及び 0.1 kPa abs ~ 1 MPa abs の圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化することを含む、プロセス。

【請求項 10】

前記 OH 末端基の数対前記 COOH 末端基の数の比は、0.9 ~ 1.1 である、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記構成成分 a) ~ c) の混合物は、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、20 ~ 100 °C の温度及び 0.01 ~ 2 MPa abs の酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって製造され、前記酸化反応は、前記 OH 末端基の数対前記 COOH 末端基の数の比が 0.9 ~ 1.1 の範囲に達した後に停止される、請求項 9 ~ 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの、香料をカプセル化するための、又はブロックポリマーを調製するための構成単位としての、使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重量平均分子量 M_w が 500 ~ 50000 g/mol であり、多分散度 P_D が 2 ~ 6 であり、アルキレン基と互いに結合している 10 ~ 560 個のエーテル基及び 2 ~ 51 個のエステル基を含み、生分解性が従来のポリアルキレンオキシドポリマーよりも大幅に優れているポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関する。

【0002】

更に本発明は、このようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製するためのプロセス及びその使用にも関する。

【背景技術】

【0003】

ポリアルキレンオキシドは幅広い用途を有する重要なポリマーである。その中でもこれらは、溶媒、粘稠性向上剤、乳化剤、分散剤、保護コロイド、可塑剤、離型剤に加えて、接着剤やグラフトポリマーなどの多様なポリマーの製造における成分又は原料として使用されている。様々な技術的用途以外にも、これらは例えば、化粧品又は洗浄及び清掃 (washing and cleaning) 剤などの様々な消費者製品にも使用されている。

【0004】

しかし、この種の消費者製品は使用後に一定量が洗い流されてしまい、もしこれらに生分解性が付与されていない場合、或いは下水処理場で取り除かれなかった場合は、最終的に河川や海洋中でマイクロプラスチックとなる可能性がある。本発明の過程で、ポリアルキレンオキシドは、分子量が数百 g/mol ~ 最大数千 g/mol の範囲では生分解性が低下することが認められた。

【0005】

様々な国で、特に化粧品におけるマイクロプラスチックを禁止するための取り組みが既

10

20

30

40

50

に始まっている。こうした不溶性マイクロプラスチックの禁止に留まらず、消費者製品に使用される可溶性ポリマーに対する将来的な要件に関し、熱心な意見交換が行われている。したがって、この種の用途に用いるためのより高い生分解性を有する成分を見極めることが強く望まれている。ポリエチレングリコール骨格を有する、ラジカルにより生成したグラフトポリマーでさえも、ポリエチレングリコール骨格が上に述べた範囲内の分子量を有する場合、特に、分子量が数千 g/mol を超える場合は、廃水中においてごく限られた生分解性しか示さない。

【0006】

M_w が 600 g/mol である低分子量ポリエチレンオキシドは容易に生分解するが、一方で、 M_w が 6000 g/mol であるポリエチレンオキシドは不十分な生分解性しか示さない。BASF社のPluriol（登録商標）E 600に関する安全データシートの2021年1月5日付の改訂版2.0.では、 $M_w = 600 \text{ g/mol}$ のポリエチレングリコールのOECD 301Aに準拠して測定されたDOC値（溶存有機炭素）は70%を超えることが確認されている。それとは対照的に、 $M_w = 6000 \text{ g/mol}$ であるポリエチレングリコールの場合、BASF社のPluriol（登録商標）E 6000 Pelletに関する安全データシートの2018年8月10日付の改訂版2.0には、生分解性が不十分でしかないと述べられており、OECD 301Bに準拠する CO_2 の生成量は、理論値（60d）に対しわずか10～20%である。

10

【0007】

古典的なポリアルキレンオキシドは、両末端にOH基を有するオキシアルキレン基のポリマー鎖を含む。一方、先行技術においては、特定の特性を示し、特定の用途に用いることが可能な、官能基化された末端基を有するポリアルキレンオキシドも知られている。

20

【0008】

中国特許出願公開第110498915A号明細書には、エステル基で官能基化されたヒドロキシ化合物、例えば、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸メチルをエチレンオキシドと重合させることにより、オメガヒドロキシポリエチレンオキシドアルファエステル中間生成物とし、次いでこれを加水分解することにより、対応するオメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドとする、オメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドの調製が開示されている。このCOOH末端基は、例えば、生物学又は医療分野にそれらを使用することを目的として、修飾ポリエチレンオキシドを形成する際に、他の分子との反応部位としての役割を果たすと述べられている。

30

【0009】

米国特許第2,585,448号明細書には、OH末端基の一方又は両方が芳香族又は脂肪族カルボン酸でエステル化されたポリエチレンオキシドが記載されている。モノー及びジエステルが可塑剤として有用であると述べられている。

【0010】

他の文書は、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルに関するものである。オキソクラウンエーテルは、環内に少なくとも1個のエステル基を有する環状ポリアルキレンオキシドである。

【0011】

特開昭55-143981号明細書には、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルの調製が開示されている。ここに述べられているオキソクラウンエーテルは、2～9個のエーテル基及び1～2個のエステル基を有する環状エステルである。これらは、多段階合成により合成されており、ポリエチレンオキシドから出発して、これを金属ナトリウムを用いてポリエチレンオキシドのモノナトリウム塩に変換し、ブROMO酢酸ナトリウムを、臭化ナトリウムを脱離させながら添加し、更に、得られたカルボキシレート基に、塩化p-トルエンスルホニル（塩化トシルとも呼ばれる）を脱離基として添加し、 ω -ヒドロキシ- α -トシルエステルを、鑄型となる金属イオンの存在下に、トシル基を脱離させながら分子内環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルを得ている。オキソクラウンエーテルは、例えば、有機合成、分離、分析、生化学及び製

40

50

薬において、主にアルカリ金属及びアルカリ土類金属陽イオンの錯形成剤として使用されると述べられている。

【0012】

Y. Nakatsuji et al., Synthesis (1981) 42-44 にも、3～5個のエーテル基及び1個のエステル基を有するオキソクラウンエーテルの調製が記載されている。ポリエチレンオキシドを、金属ナトリウム及びブromo酢酸と反応させることにより、末端にメタンカルボキシレート基を有するポリエチレンオキシドが得られ、次いでこれがメタノールでエステル化される。得られたω-ヒドロキシ-α-メチルエステルは、次いで分子内エステル交換により直接環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルにされるか、又は鹼化することによって末端カルボン酸基及びOH基を有するポリエチレンオキシドとし、次いで脱水により分子内環化されるかのいずれかである。

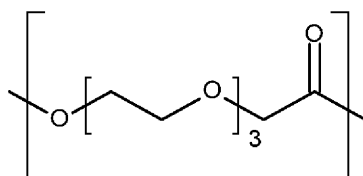
10

【0013】

L. van der Mee et al., J. Polymer Sci. Part A, Polymer Chem. 44 (7) (2006) 2166-2176には、トリエチレングリコールをブromo酢酸t-ブチルで臭化ナトリウムを脱離させながら変換し、得られたt-ブチルエステルを二塩化コバルトの存在下に環化させることによる、2-オキサ-12-クラウン-4-エーテルの調製が開示されている。更に著者らは、得られた2-オキサ-12-クラウン-4-エーテルを開環重合することと、2-オキサ-12-クラウン-4-エーテル及びω-ペンタデカノラク톤を、触媒としてのNovozym 435及びベンジルアルコールの存在下に共重合させることにより、

20

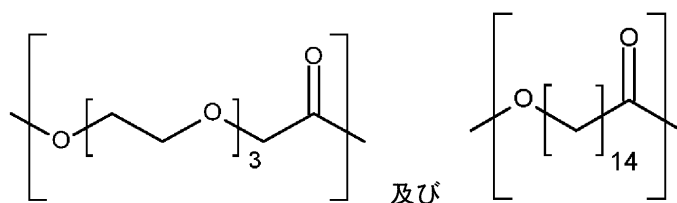
【化1】



単位又は

【化2】

30



単位の混合物のいずれかを含む線状ポリマーとすることと、を開示している。オキソクラウンエーテルは、親水性ポリエステルを合成するための非常に興味深いモノマーであると述べられている。

40

【0014】

末端基が官能基化されたポリアルキレンオキシド及びオキソクラウンエーテル以外にも、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドも、先行技術において知られている。

【0015】

米国特許出願公開第2011/0, 207, 634号明細書には、カルボキシレート末端基を有するポリアルキレンオキシドの調製が開示されており、このポリアルキレンオキシド鎖は正確に1個のエステル基を含むことができる。ポリマー鎖内にカルボキシレート末端基及び1個のエステル基を有するポリアルキレンオキシドは、OH末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド出発物質を、遷移金属触媒の存在下に、水素を脱離させな

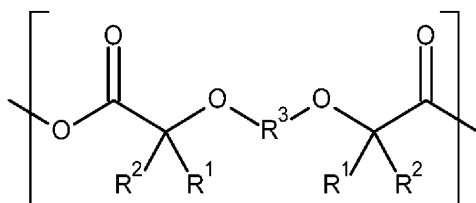
50

がら塩基と反応させることにより調製される。エーテルカルボキシレートは、低刺激性アニオン性界面活性剤に有用であると述べられている。

【0016】

国際公開第2001/012, 203号パンフレットは、動物組織間に用いられる滅菌済み癒着防止バリアとして有用な新しい種類の外科用ポリマーに関するものであり、これは、第1繰り返し単位：

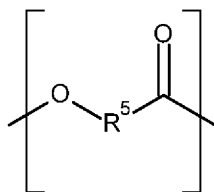
【化3】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立に、水素又は $C_1 \sim 8$ アルキル基であり、 R^3 は、 $C_2 \sim 12$ アルキレン基又は繰り返し単位が最大2000であるオキシアルキレン基である) と、繰り返し単位が最大2000であるオキシアルキレン基又は二価の単位：

【化4】



20

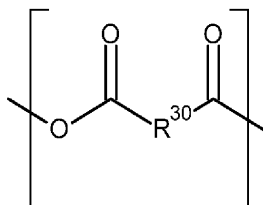
(式中、 R^5 は、最大17個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、3個の炭素原子及び1個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、3～7個の CH_2 基及び1個のケト基を有する特定のケト単位又は2～6個の CH_2 基及び1個の $-O-CO-$ 基を有する特定のアルキルエステル基である) のいずれかである第2繰り返し単位と、を有するポリオキサエステルから形成されている。

30

【0017】

米国特許第6, 147, 168号明細書、米国特許第6, 224, 894号明細書、欧州特許第0, 771, 832号明細書及び欧州特許第0, 771, 849号明細書には、国際公開第2001/012, 203号パンフレットに規定されている繰り返し単位と、追加の第3繰り返し単位、とりわけ、二価単位：

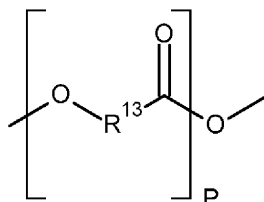
【化5】



40

(式中、 R^{30} は、二価のアルキレン、アリーレン又はアリールアルキレン基である) であるか又は二価単位：

【化 6】



（式中、 R^{13} は、最大 17 個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、3 個の炭素原子及び 1 個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、3～7 個の CH_2 基及び 1 個のケト基を有する特定のケト基又は 2～6 個の CH_2 基及び 1 個の $-O-CO-$ 基を有する特定のアルキルエステル基であり、 P は、ポリマーの数平均分子量が確実に 1,000,000 未満となるような整数である）であると述べられている第 3 繰り返し単位と、を含む、更なる外科用ポリマーが開示されている。

10

【0018】

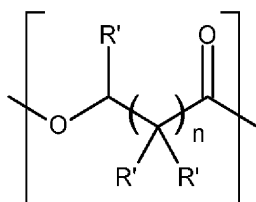
ここに引用した、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドに関する文書には、このような種類の官能基化されたポリアルキレンオキシドの具体的な用途、例えば、低刺激性アニオン性界面活性剤としてのその使用又は外科用器具の製造のための使用が述べられているが、環境問題、特にこの種のポリマーの生分解性については触れられていない。更に、これらの合成には、予め製造し、単離し、精製しておかなければならない少なくとも 2 種の単離された構成成分、例えば、ジカルボン酸及びジオールが必要であり、そのために製造が複雑化する。

20

【0019】

国際公開第 96/36656 号パンフレットでは、アルキレンオキシド単位及びラクトン単位をベースとする生分解性ポリアルキレンオキシドエステルコポリマーを扱っており、ラクトン単位は、式：

【化 7】



30

（式中、 R' は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又は単環式芳香族炭化水素基と定義され、 $n \geq 1$ である）の構造単位であり、ポリアルキレンオキシドエステルコポリマー内で他のラクトン単位又はポリアルキレンオキシド単位に結合している。

【0020】

欧州特許出願第 21182316.6 号明細書には、生分解性グラフトポリマーを調製するためのポリアルキレンオキシドエステルポリマーの使用であって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー上に、ビニルエステルモノマー及び任意選択的な他のビニルモノマーを重合させることにより得られるポリマーなどのポリマー側鎖をグラフトすることによる、使用が記載されている。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明の目的は、香料のカプセル化などのそれらの典型的な用途において、又はホームケア及び洗濯用途に使用するためのグラフトポリマーの調製において、ポリアルキレンオキシド、特に、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ-1,2-ブチレ

50

ンオキシド及びポリテトラヒドロフランを代替することが可能であり、ポリアルキレンオキシドをベースとする製品と同一又は少なくとも非常に類似した適用特性を有するが、生分解性がより優れている、新規な種類の化合物を見出すことにあった。更に、この新規な種類のポリマーは、製造が容易であり、したがって、特に、容易に入手可能な出発物質を主原料とするものとなる。最後に、これらは、その用途において安全且つ耐久性を有するものとなる。

【0022】

本発明の更なる目的は、このような新規な化合物を調製するためのプロセスであって、容易に入手可能な出発物質の使用に基づき、実施が容易であり、高収率を可能にし、特に、複雑な精製を行うことなく更に使用することが可能な純度でこの新規な化合物を生成する、プロセスを見出すことにあった。

10

【0023】

更に本発明の目的は、この新規な化合物の様々な用途における有用性を示すことにもあった。

【課題を解決するための手段】

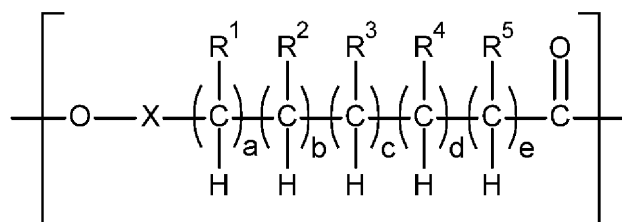
【0024】

驚くべきことに、本発明者らは、重量平均分子量 M_w が $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ であり、多分散度 PD が $2 \sim 6$ であり、アルキレン基と互いに結合している $10 \sim 560$ 個のエーテル基及び $2 \sim 51$ 個のエステル基を含み、

A) $1 \sim 51$ 個の一般式 (I) :

20

【化8】



(I)

(式中、

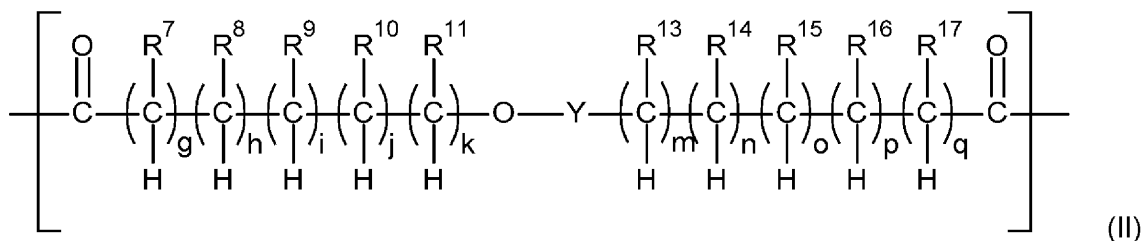
- ・ 左側の $-\text{O}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{CO}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、
 - ・ 右側の $-\text{CO}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
 - ・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、
 - ・ a 、 b 、 c 、 d 、 e は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $a \sim e$ の合計は $1 \sim 5$ であり、
 - ・ X は、 $4 \sim 100$ 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖 (direct chain) 内に $2 \sim 6$ 個の炭素原子を含み、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2 個の水素原子又は 1 個の水素原子及び 1 個の $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む) の構造要素と、
- B) $1 \sim 25$ 個の一般式 (II) :

30

40

50

【化 9】



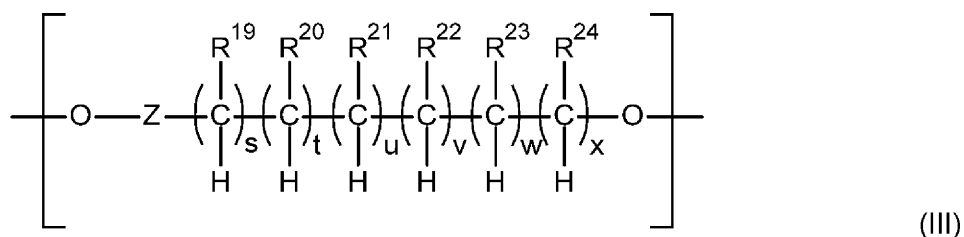
10

(式中、

- ・ 左側の $-\text{CO}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、
 - ・ 右側の $-\text{CO}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
 - ・ R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、
 - ・ g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q は、互いに独立に、0又は1の整数であり、 $g\sim k$ の合計は1～5であり、 $m\sim q$ の合計は1～5であり、
 - ・ Y は、0～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)の構造要素と、
- C) 式(I)及び(II)の構造要素の $-\text{CO}-$ 単位とエステル結合を形成するのに適した数の一般式(III)：

20

【化 10】



30

(式中、

- ・ 左側の $-\text{O}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{CO}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、
 - ・ 右側の $-\text{O}-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-\text{CO}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
 - ・ R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、
 - ・ s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $s\sim x$ の合計は2～6であり、
 - ・ Z は、0～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)のポリアルキレンオキシド単位と、
- を含み、

40

50

但し、エステル基の総数は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない、
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーを見出した。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、その重量平均分子量 M_w 、その多分散度 PD 、そのエーテル基の数、そのエステル基の数及び少なくとも1つの構造要素（Ⅰ）の存在によって特徴付けられる。

【0026】

M_w には、ポリマー全体の分子量に寄与する個々の鎖の質量が加味されており、より大きな分子はより小さな分子よりも質量が高いことが考慮されている。これは、液相－固相サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）を行い、参照セルに対する示差屈折率を検出することにより求められ、単位は既知の分子量のポリマーを用いて校正される。この測定の結果として、分離したポリマー分子の分布がクロマトグラムとして得られ、そこから各ポリマー分子の質量 M_i 及びそれらの個数 n_i を求めることができる。次いで、クロマトグラムの曲線の推移に基づき、一般式：

【数1】

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

を使用する計算法を用いて M_w が求められる。

【0027】

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の性能及びその結果の評価は当業者によく知られている。

【0028】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの重量平均分子量 M_w は、500～50000 g/mol である。重量平均分子量 M_w は、好ましくは ≥ 750 g/mol、より好ましくは ≥ 1000 g/mol、特に好ましくは ≥ 2000 g/mol、特に非常に好ましくは ≥ 3000 g/mol、最も好ましくは ≥ 4000 g/mol であり、且つ好ましくは ≤ 45000 g/mol、より好ましくは ≤ 40000 g/mol、特に好ましくは ≤ 35000 g/mol、特に非常に好ましくは ≤ 25000 g/mol、最も好ましくは ≤ 15000 g/mol である。

【0029】

重量平均分子量 M_w は分子量の平均値でしかなく、個々の分子のモル重量の分布に関する情報を持たないため、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを、更に多分散度 PD により規定する。多分散度 PD は、

【数2】

$$PD = \frac{M_w}{M_n}$$

と定義されており、式中の M_n は、通常の数平均、すなわち個々の分子の分子量の平均値を表す数平均分子量である。 M_n はまた、上に述べたサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によっても求められ、測定されたクロマトグラムの曲線から、一般式：

【数3】

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

を用いて算出される。

【0030】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度PDは、2～6、好ましくは ≥ 2.5 より好ましくは ≥ 3 であり、且つ好ましくは ≤ 5 である。

【0031】

数平均分子量 M_n は、好ましくは $250 \sim 20000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $\geq 500 \text{ g/mol}$ 、且つ特に好ましくは $\geq 1000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $\leq 15000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $\leq 10000 \text{ g/mol}$ である。

【0032】

驚くほど高い生分解性を可能にする本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの決定的に重要な特徴は、ポリアルキレンオキシドポリマー鎖内にエステル基が存在することである。それ自体でも少なくともかなりの生分解性を示すポリアルキレンオキシド単位が、エステル基と互いに結合している。ポリアルキレンオキシド単位自体はエーテル基及びアルキレン基を交互に含むので、本ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、アルキレン基と互いに結合しているエーテル基及びエステル基を含むポリマーと説明することもできる。念のため、「ポリアルキレンオキシド」という用語は、1個の炭素原子が $-O-CH_2-O-$ のように2つのエーテル基を連結しているアセタール単位もケタール単位も包含しないことを指摘しておく。これは、ポリアルキレンオキシドという用語の一般的な用法と一致しており、当業者に知られている。

【0033】

本文書に関連する「エーテル基」という用語は、その両側に炭素原子が結合している $-O-$ 単位であって、この炭素原子が、互いに独立に、酸化数が -2 、 -1 又は 0 であり、更に水素原子又は他の炭素原子に結合している、 $-O-$ 単位を規定するものであり、例えば、メチル基の場合は -2 であり、無置換アルキレン基の場合は -1 であり、アルファアルキル置換アルキレン基の場合は 0 である。これと同様に、「エステル基」という用語は、 $-CO-$ 単位であって、一方の側が、酸化数が -3 、 -2 、 -1 又は 0 である炭素原子に結合しており、例えば、メチル基の場合は -3 、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合している無置換アルキレン基の場合は -2 、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合若しくは更に $-O-$ 基に結合している無置換アルキレン基の場合は -1 、 $-O-$ 基に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合は 0 であり、もう一方の側が、 $-O-$ 単位に結合しており、この $-O-$ 単位の反対側は、今度は、酸化数が -2 、 -1 又は 0 である炭素原子に結合している、 $-CO-$ 単位を規定するものである。

【0034】

上に $10 \sim 560$ 個と規定したエーテル基の数及び上に $2 \sim 51$ 個と規定したエステル基の数は、個々のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子に関するものである。重量平均分子量 M_w が $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ であり、多分散度PDが $2 \sim 6$ であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーから構成される特定のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子のエーテル基及びエステル基の数は、多分散度PDに応じて個々の分布を示す。したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、通常、異なる数のエステル基及びエーテル基を有するポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子を含む。

【0035】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基及びエステル基の平均個数は、当業者の知識を用いて分析により決定することができる重量平均分子量 M_w 、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度PD及びエーテル基とエステル基との比に基づき求めることができる。

【0036】

式(I)、(II)及び(III)の構造要素は、規定の範囲内の総数のエーテル基及びエステル基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが形成されるような数のエ

ステル結合が形成されるように、特徴的に連結している。

【0037】

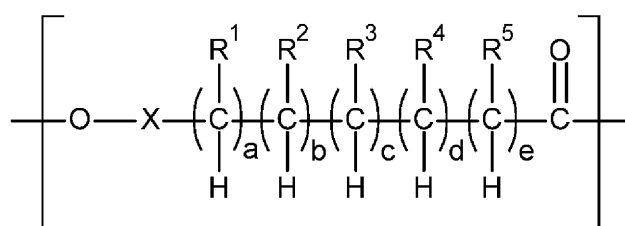
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基は、主として、このようなポリマーの末端を形成するのに適した任意の末端基とすることができる。好適な末端基の例は、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、1級、2級又は3級アミン基、分岐又は直鎖アルキル基、アラルキル基、芳香族基、ヒドロキシアルキル基、カルボニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、アミド基、ウレタン基、カルバミド基、キサントゲン酸基、ジチオカルバメート基又はカルバメート基である。しかしながら、通常、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、カルボキシ基、ヒドロキシアルキル基及びアルキル基が好ましく、特に $-OH$ 及び $-COOH$ が好ましい。

10

【0038】

既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、1～51個の一般式(I)：

【化11】



(I)

20

(式中、

- ・ 左側の $-O-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-CO-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、
- ・ 右側の $-CO-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-O-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、
- ・ a 、 b 、 c 、 d 、 e は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $a\sim e$ の合計は1～5であり、
- ・ X は、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個の $-O-$ 単位間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個の $-O-$ 単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $C_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)の構造要素を含む。

30

【0039】

式(I)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、 $C_{3\sim 12}$ アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましい $C_{1\sim 12}$ アルキル基は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシルである。好ましくは、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子を表し、 R^1 は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表す。より好ましくは、 R^1 は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

40

50

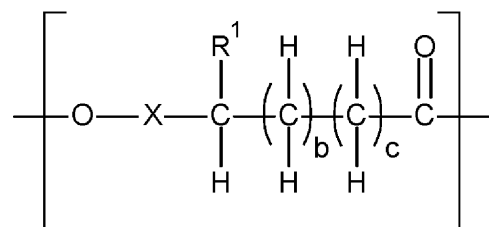
【0040】

添字 a、b、c、d、e は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、a～e の合計は 1～5 である。好ましくは、a、b、c は 1 であり、d、e は 0 である。より好ましくは、a は 1 であり、b、c、d、e は、0 である。

【0041】

式 (I) に基づく特に好ましい構造要素は、一般式 (I a) :

【化 12】



(Ia)

10

(式中、

・ R¹ は、水素原子又は C₁～₁₂ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル又は n-ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、n-プロピル又は n-デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

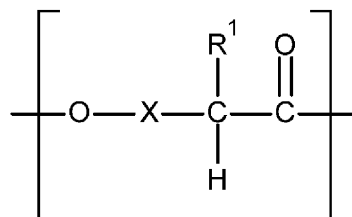
20

・ b、c は、0 又は 1 の整数を表し、b～c の合計は 0 又は 2 である) の要素である。

【0042】

式 (I a) に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式 (I b) :

【化 13】



(Ib)

30

(式中、

・ R¹ は、水素原子又は C₁～₁₂ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル又は n-ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、n-プロピル又は n-デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表す) の要素である。

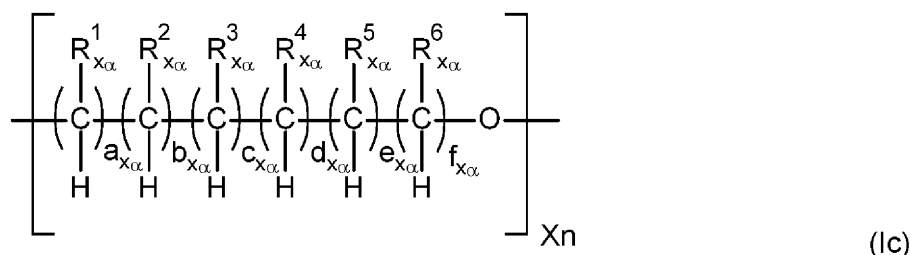
40

【0043】

(I) 中の単位 X は、4～100 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個の-O-単位間に直接結合している鎖内に 2～6 個の炭素原子を含み、これは C₂～₆ アルキレン単位と表すこともでき、2 個の-O-単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2 個の水素原子又は 1 個の水素原子及び 1 個の C₁～₁₂ アルキル基のいずれかを含む。好ましい単位 X は、一般式 (I c) :

50

【化 1 4】



(式中、

10

・ α は、各繰り返し単位の連続番号 (running count) を規定する 1 ~ Xn の添字を表し、

・ $R^1_{x\alpha}$ 、 $R^2_{x\alpha}$ 、 $R^3_{x\alpha}$ 、 $R^4_{x\alpha}$ 、 $R^5_{x\alpha}$ 、 $R^6_{x\alpha}$ は、互いに独立に、且つ α が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、

・ $a_{x\alpha}$ 、 $b_{x\alpha}$ 、 $c_{x\alpha}$ 、 $d_{x\alpha}$ 、 $e_{x\alpha}$ 、 $f_{x\alpha}$ は、互いに独立に、且つ α が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、0 又は 1 の整数を表し、 $a_{x\alpha} \sim f_{x\alpha}$ の合計は 2 ~ 6 であり、

・ Xn は、4 ~ 100 の整数を表す) で表すことができる。

20

【0044】

例えば $R^1_{x\alpha}$ などの基及び例えば $a_{x\alpha}$ などの添字に含まれる小文字 x は、これらが単位 X に関連していることを示している。繰り返し単位の数である Xn の大文字 X も同じことを示している。更に、例えば $R^1_{x\alpha}$ などの基及び例えば $a_{x\alpha}$ などの添字に含まれる小文字 α は、基及び添字がそれぞれ独自の子番号 (sub-number) を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位 X 内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が 1 であるアルキレンオキシド単位の R^1_{x1} 基は水素原子となり得、一方、連続番号が 2 であるアルキレンオキシド単位の R^1_{x2} はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が 1 であるアルキレンオキシド単位の添字 c_{x1} は 0 となり得、一方、連続番号が 2 であるアルキレンオキシド単位の c_{x2} は 1 となり得、他も同様である。

30

【0045】

式 (Ic) 中の $R^1_{x\alpha}$ 、 $R^2_{x\alpha}$ 、 $R^3_{x\alpha}$ 、 $R^4_{x\alpha}$ 、 $R^5_{x\alpha}$ 、 $R^6_{x\alpha}$ 基中の $C_{1\sim 12}$ アルキル基は直鎖であってもよく、 $C_{3\sim 12}$ アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましい $C_{1\sim 12}$ アルキル基は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシルである。好ましくは、 $R^2_{x\alpha}$ 、 $R^3_{x\alpha}$ 、 $R^4_{x\alpha}$ 、 $R^5_{x\alpha}$ 及び $R^6_{x\alpha}$ は、水素原子を表し、 $R^1_{x\alpha}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表す。より好ましくは、 $R^1_{x\alpha}$ は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

40

【0046】

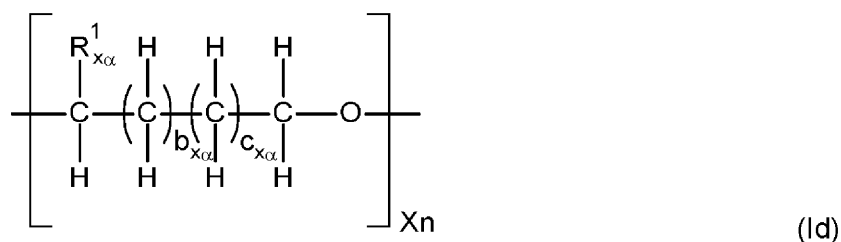
添字 $a_{x\alpha}$ 、 $b_{x\alpha}$ 、 $c_{x\alpha}$ 、 $d_{x\alpha}$ 、 $e_{x\alpha}$ 、 $f_{x\alpha}$ は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $a_{x\alpha} \sim f_{x\alpha}$ の合計は 2 ~ 6 である。好ましくは、 $a_{x\alpha}$ 、 $b_{x\alpha}$ 、 $c_{x\alpha}$ 、 $f_{x\alpha}$ は 1 であり、 $d_{x\alpha}$ 、 $e_{x\alpha}$ は 0 である。より好ましくは、 $a_{x\alpha}$ 、 $f_{x\alpha}$ は 1 であり、 $b_{x\alpha}$ 、 $c_{x\alpha}$ 、 $d_{x\alpha}$ 、 $e_{x\alpha}$ は 0 である。

【0047】

50

特に好ましい単位 X は、一般式 (I d) :

【化 1 5】



10

式中、

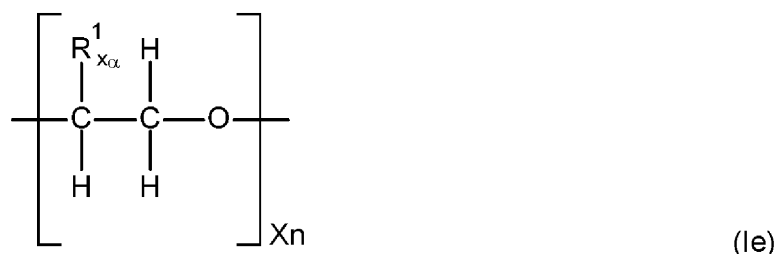
- ・ $R^1_{x\alpha}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、
- ・ $b_{x\alpha}$ 、 $c_{x\alpha}$ は、0 又は 1 の整数を表し、 $b \sim c$ の合計は 0 又は 2 であり、
- ・ Xn は、4 ~ 100 の整数を表す) の単位である。

20

【0048】

式 (I d) に基づく更に特に好ましい単位 X は、一般式 (I e) :

【化 1 6】



30

(式中、

- ・ $R^1_{x\alpha}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
- ・ Xn は、4 ~ 100 の整数を表す) の単位である。

【0049】

式 (I c) 中の繰り返し単位の数 Xn は、4 ~ 100 の整数である。これは、好ましくは ≥ 5 、より好ましくは ≥ 8 特に好ましくは ≥ 10 であり、且つ好ましくは ≤ 75 、より好ましくは ≤ 50 である。

40

【0050】

単位 X 中のアルキレンオキシド単位は、異なる基 $R^1_{x\alpha} \sim R^6_{x\alpha}$ という点で、及び異なる添字 $a_{x\alpha} \sim f_{x\alpha}$ という点で、単位 X と同一であってもよいし、又は互いに異なってもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式 (I c) において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字 $x\alpha$ を用いて、各基の子番号を例えば $R^1_{x\alpha}$ のように指定し、各添字の子番号を例えば $a_{x\alpha}$ のように指定することを既に明示した。

【0051】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素 (I) についても

50

、1つを超える要素（I）が存在する場合は、他の1つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の1つ若しくは複数と異なってもよいことを強調して明記する。

【0052】

構造要素（I）の異なる部分、例えば、基、添字及び単位Xは、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落は、これらの部分の特定の好ましい組合せに関する。

【0053】

特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

- ・ R^1 が水素原子又はメチル基を表し、
 - ・ R^2 、 R^3 が水素原子を表し、
 - ・ d、e が0であり、
 - ・ a が1であり、
 - ・ b、c が0又は1の整数を表し、b～cの合計は0又は2であり、
 - ・ Xが、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2又は4個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の1個又は3個の炭素原子は、それぞれ2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない、
- 構造要素（I）を含む。

10

20

【0054】

これは特に、構造要素（I）が C_2 -単位のみから形成されているか、 C_4 -単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各 C_2 -単位及び C_4 -単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び1個のメチル基のいずれかが結合することができる。 C_2 -単位又は C_4 -単位中にメチル基が存在する場合、これは、 $-O-$ 単位に対し α 位の炭素原子に結合しており、各 $-O-$ 単位の α 位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない。

【0055】

この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式（I）内のプロピレンオキシドをベースとする $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及びテトラヒドロフランをベースとする $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位においては、構造要素（I）が、要素（I）の境界領域に、メチル基を有しない1又は複数の C_2 -をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、重合を完了させるためにエチレンオキシドを供給して両末端に C_2 -をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位（I）を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及び $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位が、 $-CH_2-CH_2-O-$ 単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及び $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位から $-CH_2-CH_2-O-$ 単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、「不純（dirty）構造」と呼ばれることもある。

30

40

【0056】

他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

- ・ R^1 が水素原子又はメチル基を表し、

50

- ・ b 、 c 、 d 、 e が 0 であり、
- ・ a が 1 であり、
- ・ X が、4 ～ 100 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個のエーテル基間に直接結合している鎖内に 2 個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある炭素原子のうちの 1 個は、2 個の水素原子を含むか又は 1 個の水素原子及び 1 個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は 2 個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位 of α 位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、1 を超えない、構造要素 (I) を含む。

【0057】

10

これは特に、構造要素 (I) がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとする C_2 -単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。

【0058】

以下に示す非環状ポリアルキレンオキシドエステルポリマー A) ～ D) が特に好ましく、その基及び添字は式 (I) 及び (Ic) に関連する。

【0059】

【表 1】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}, f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1_{x\alpha}, R^6_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}, c_{x\alpha}, d_{x\alpha}, e_{x\alpha}$	は	0
	X_n	は	4 - 100

20

30

【0060】

40

50

【表 2】

B)	M _w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R ¹	は	H
	b, c, d, e	は	0
	a _{Xα} , f _{Xα}	は	1
	R ¹ _{Xα}	は	H 又はメチル
	R ⁶ _{Xα}	は	H
	b _{Xα} , c _{Xα} , d _{Xα} , e _{Xα}	は	0
	Xn	は	4 - 100

10

20

【 0 0 6 1 】

【表 3】

C)	M _w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R ¹	は	H
	b, c, d, e	は	0
	a _{Xα} , f _{Xα}	は	1
	R ¹ _{Xα}	は	H 又はエチル
	R ⁶ _{Xα}	は	H
	b _{Xα} , c _{Xα}	は	両方共 0 又は両方共 1 のいずれか
	R ² _{Xα} , R ³ _{Xα}	は	H
	d _{Xα} , e _{Xα}	は	0
	Xn	は	4 - 100

30

40

【 0 0 6 2 】

50

【表 4】

D)	M _w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R ¹ , R ² , R ³	は	H
	d, e	は	0
	a _{Xα} , b _{Xα} , c _{Xα} , f _{Xα}	は	1
	R ¹ _{Xα} , R ² _{Xα} , R ³ _{Xα} , R ⁶ _{Xα}	は	H
	d _{Xα} , e _{Xα}	は	0
	X _n	は	4 - 100

【0063】

上にB)として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、X単位の2つの境界又はその付近にあるR¹_{Xα}基は、好ましくはHであり、一方、単位X中の残りのR¹_{Xα}基は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

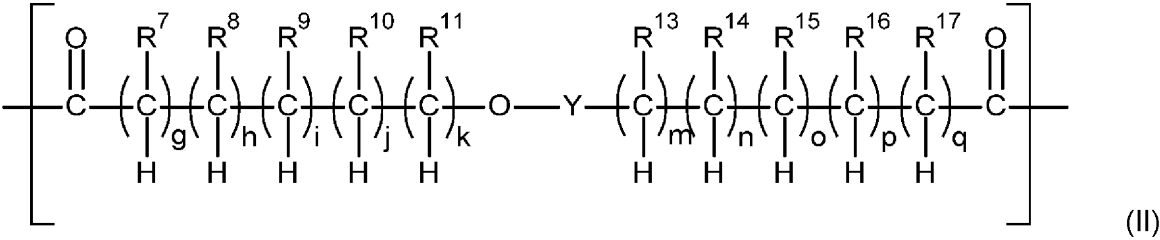
【0064】

上にC)として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、X単位の2つの境界又はその付近にある添字b_{Xα}及びc_{Xα}は、好ましくは0であり、一方、単位X中の残りのb_{Xα}及びc_{Xα}は、好ましくは1である。これは、典型的には、1, 2-ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【0065】

既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、更に、1～25個の一般式(II)：

【化17】



(式中、

- ・ 左側の-CO-単位は、ポリマーの隣接する単位の-O-単位に結合してエステル単位を形成しており、
- ・ 右側の-CO-単位は、ポリマーの隣接する単位の-O-単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
- ・ R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷は、互い

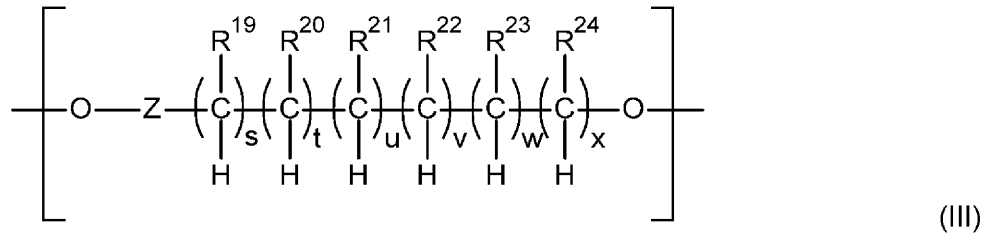
に独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、

・ $g, h, i, j, k, m, n, o, p, q$ は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $g \sim k$ の合計は1～5であり、 $m \sim q$ の合計は1～5であり、

・ Y は、0～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $C_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)の構造要素と、

式(I)及び(II)の構造要素の $-CO-$ 単位とエステル結合を形成するのに適した数の、一般式(III)：

【化18】



(式中、

・ 左側の $-O-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-CO-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、

・ 右側の $-O-$ 単位は、ポリマーの隣接する単位の $-CO-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

・ $R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、

・ s, t, u, v, w, x は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $s \sim x$ の合計は2～6であり、

・ Z は、0～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $C_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)のポリアルキレンオキシド単位と、

を含み、
但し、式(I)の構造要素と合わせたエステル基の総数は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない。

【0066】

構造要素(II)の各端は、例えば、構造要素(I)の $-O-$ 単位を含む側、構造要素(III)、他の任意のポリアルキレンオキシドの $-O-$ 単位を含む側、又は構造要素(I)、(II)若しくは(III)のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素、に結合することができる。言うまでもなく、(II)の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。同様に、構造要素(III)の各端は、例えば、構造要素(I)の $-CO-$ 単位を含む側、構造要素(II)、他の任意のポリアルキレンオキシドの $-CO-$ 単位を含む側、又は構造要素(I)、(II)若しくは(III)のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素に結合することができる。言うまでもなく、(III)の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。

【0067】

式(II)中の $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ 基は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表す。アルキル基は直鎖

であってもよく、 $C_3 \sim 12$ アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましい $C_1 \sim 12$ アルキル基は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシルである。好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、水素原子を表し、 R^{13} は、水素原子又は $C_1 \sim 12$ アルキル基を表す。より好ましくは、 R^{13} は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

10

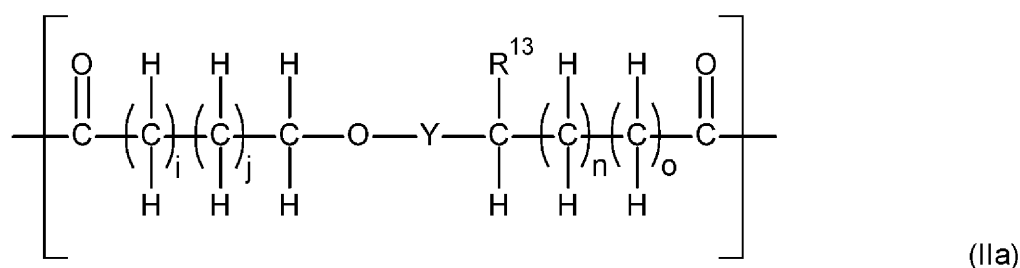
【0068】

式(II)中の添字 g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $g \sim k$ の合計は1～5であり、 $m \sim q$ の合計は1～5である。好ましくは、 i 、 j 、 k 、 m 、 n 、 o は1であり、 g 、 h 、 p 、 q は0である。より好ましくは、 k 、 m は1であり、 g 、 h 、 i 、 j 、 n 、 o 、 p 、 q は0である。

【0069】

式(II)に基づく特に好ましい構造要素は、一般式(IIa)：

【化19】



20

(式中、

・ R^{13} は、水素原子又は $C_1 \sim 12$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

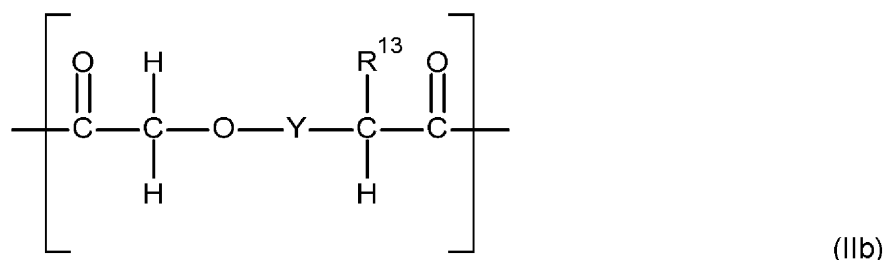
30

・ i 、 j 、 n 、 o は、0又は1の整数を表し、 $i \sim j$ の合計は0又は2であり、 $n \sim o$ の合計は0又は2である)の要素である。

【0070】

式(IIa)に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式(IIb)：

【化20】



40

(式中、

・ R^{13} は、水素原子又は $C_1 \sim 12$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、

50

メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル又は*n*-ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、*n*-プロピル又は*n*-デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表す)の要素である。

【0071】

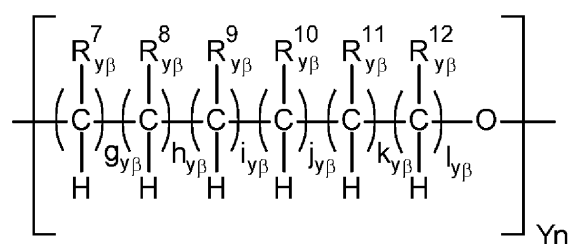
式(II)中の単位Yは、0～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個の-O-単位間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、これはC₂～C₆アルキレン単位と表すこともでき、2個の-O-単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個のC₁～C₁₂アルキル基のいずれかを含む。

10

【0072】

好ましい単位Yは、一般式(IIc)：

【化21】



20

(式中、

- ・ β は、各繰り返し単位の連続番号を規定する1～Ynの添字を表し、
- ・ $R_{y\beta}^7$ 、 $R_{y\beta}^8$ 、 $R_{y\beta}^9$ 、 $R_{y\beta}^{10}$ 、 $R_{y\beta}^{11}$ 、 $R_{y\beta}^{12}$ は、互いに独立に、且つ β が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はC₁～C₁₂アルキル基を表し、
- ・ $g_{y\beta}$ 、 $h_{y\beta}$ 、 $i_{y\beta}$ 、 $j_{y\beta}$ 、 $k_{y\beta}$ 、 $l_{y\beta}$ は、互いに独立に、且つ β が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、0又は1の整数を表し、 $g_{y\beta} \sim l_{y\beta}$ の合計は2～6であり、
- ・ Ynは、0～99の整数を表す)で表すことができる。

30

【0073】

式(IIc)中の例えば $R_{y\beta}^7$ などの基及び例えば $g_{y\beta}$ などの添字に含まれる小文字yは、これらが単位Yに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるYnの大文字Yも同じことを示唆している。更に、例えば $R_{y\beta}^7$ などの基及び例えば $g_{y\beta}$ などの添字の小文字 β は、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Y内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示している。例えば、連続数が1であるアルキレンオキシド単位の R_{y1}^7 基は水素原子となり得、一方、連続数が2であるアルキレンオキシド単位の R_{y2}^7 はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が1であるアルキレンオキシド単位の添字 i_{y1} は0となり得、一方、連続番号が2であるアルキレンオキシド単位の i_{y2} は1となり得、他も同様である。

40

【0074】

式(IIc)中の $R_{y\beta}^7$ 、 $R_{y\beta}^8$ 、 $R_{y\beta}^9$ 、 $R_{y\beta}^{10}$ 、 $R_{y\beta}^{11}$ 、 $R_{y\beta}^{12}$ 基中のC₁～C₁₂アルキル基は、直鎖であってもよく、C₃～C₁₂の場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいC₁～C₁₂アルキル基は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル及び*n*-ドデシルで

50

ある。好ましくは、 $R^8_{y\beta}$ 、 $R^9_{y\beta}$ 、 $R^{10}_{y\beta}$ 、 $R^{11}_{y\beta}$ 、 $R^{12}_{y\beta}$ は、水素原子を表し、 $R^7_{y\beta}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表す。より好ましくは、 $R^7_{y\beta}$ は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

【0075】

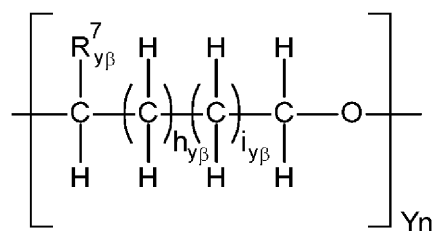
式(IIc)中の添字 $g_{y\beta}$ 、 $h_{y\beta}$ 、 $i_{y\beta}$ 、 $j_{y\beta}$ 、 $k_{y\beta}$ 、 $l_{y\beta}$ は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $g_{y\beta} \sim l_{y\beta}$ の合計は2～6である。好ましくは、 $g_{y\beta}$ 、 $h_{y\beta}$ 、 $i_{y\beta}$ 、 $l_{y\beta}$ は1であり、 $j_{y\beta}$ 、 $k_{y\beta}$ は0である。より好ましくは、 $g_{y\beta}$ 、 $l_{y\beta}$ は1であり、 $h_{y\beta}$ 、 $i_{y\beta}$ 、 $j_{y\beta}$ 、 $k_{y\beta}$ は0である。

10

【0076】

特に好ましい単位Yは、一般式(II d)：

【化22】



20

(II d)

(式中、

- $R^7_{y\beta}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

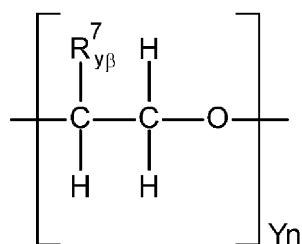
30

- $h_{y\beta}$ 、 $i_{y\beta}$ は、0又は1の整数を表し、 $h_{y\beta} \sim i_{y\beta}$ の合計は0又は2であり、
- Yn は、0～99の整数を表す)の単位である。

【0077】

式(II d)に基づく更に特に好ましい単位Yは、一般式(II e)：

【化23】



40

(II e)

(式中、

- $R^7_{y\beta}$ は、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エ

50

チル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

・ Y_n は、 $0 \sim 99$ の整数を表す)の単位である。

【0078】

式(IIc)中の繰り返し単位の数 Y_n は $0 \sim 99$ の整数である。これは、好ましくは ≥ 1 、より好ましくは ≥ 3 、特に好ましくは ≥ 7 、特に非常に好ましくは ≥ 9 であり、且つ好ましくは ≤ 74 、より好ましくは ≤ 49 である。

【0079】

単位 Y 中のアルキレンオキシド単位は、異なる基 $R^{7y\beta} \sim R^{12y\beta}$ という点で、及び異なる添字 $g_{y\beta} \sim l_{y\beta}$ という点で、単位 Y 内で同一であってもよいし、又は互いに異なってもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式(IIc)において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字 $y\beta$ を用いて、各基の子番号を例えば $R^{7y\beta}$ のように指定し、各添字の子番号を例えば $g_{y\beta}$ のように指定することを既に明示した。

【0080】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素(II)についても、1つを超える要素(II)が存在する場合は、他の1つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の1つ若しくは複数と異なってもよいことを強調して明記する。

【0081】

式(III)中の R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1 \sim 12}$ アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、 $C_{3 \sim 12}$ アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましい $C_{1 \sim 12}$ アルキル基は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシルである。好ましくは、式(III)中の R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、水素原子を表し、 R^{19} は、水素原子又は $C_{1 \sim 12}$ アルキル基を表す。より好ましくは、 R^{19} は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

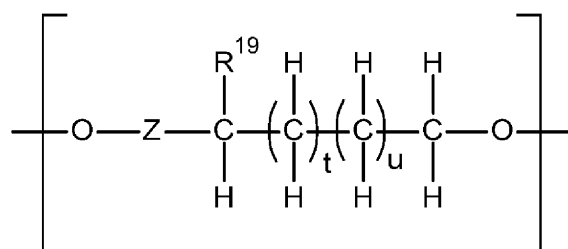
【0082】

式(III)中の添字 s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 x の合計は2～6である。好ましくは、 s 、 t 、 u 、 x は1であり、 v 、 w は0である。より好ましくは、 s 、 x は1であり、 t 、 u 、 v 、 w は0である。

【0083】

式(III)に基づく特に好ましい構造要素は、一般式(IIIa)：

【化24】



(IIIa)

(式中、

・ R^{19} は、水素原子又は $C_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、

10

20

30

40

50

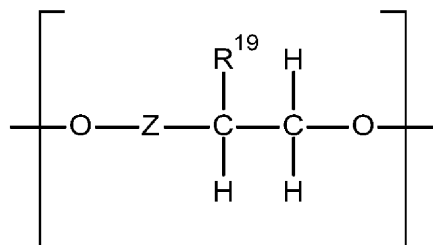
メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル又は*n*-ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、*n*-プロピル又は*n*-デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

・ *t*、*u*は、0又は1の整数を表し、*t*～*u*の合計は0又は2である)の要素である。

【0084】

式(IIIa)に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式(IIIb)：

【化25】



(IIIb)

10

(式中、

・ R^{19} は、水素原子又は $\text{C}_1 \sim 12$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル又は*n*-ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、*n*-プロピル又は*n*-デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表す)の要素である。

20

【0085】

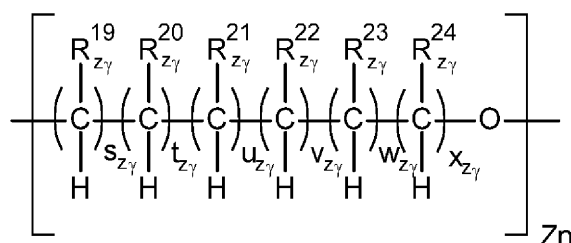
(III)中の単位Zは、0～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個の-O-単位間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、これは $\text{C}_2 \sim 6$ アルキレン単位と表すこともでき、2個の-O-単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $\text{C}_1 \sim 12$ アルキル基のいずれかを含む。

30

【0086】

好ましい単位Zは、一般式(IIIc)：

【化26】



(IIIc)

40

(式中、

・ γ は、各繰り返し単位の連続番号を規定する1～Znの添字を表し、
・ $\text{R}_{z\gamma}^{19}$ 、 $\text{R}_{z\gamma}^{20}$ 、 $\text{R}_{z\gamma}^{21}$ 、 $\text{R}_{z\gamma}^{22}$ 、 $\text{R}_{z\gamma}^{23}$ 、 $\text{R}_{z\gamma}^{24}$ は、互いに独立に、且つ γ が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又は $\text{C}_1 \sim 12$ アルキル基を表し、

・ $\text{s}_{z\gamma}$ 、 $\text{t}_{z\gamma}$ 、 $\text{u}_{z\gamma}$ 、 $\text{v}_{z\gamma}$ 、 $\text{w}_{z\gamma}$ 、 $\text{x}_{z\gamma}$ は、互いに独立に、且つ γ が各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、0又は1の整数を表し、 $\text{s}_{z\gamma} \sim \text{x}_{z\gamma}$ の合計

50

は 2 ～ 6 であり、

・ Z_n は、0 ～ 100 の整数を表す) で表すことができる。

【0087】

式 (I I I c) 中の例えば R^{19}_{zy} などの基及び例えば s_{zy} などの添字に含まれる小文字 z は、これらが単位 Z に関連していることを示している。繰り返し単位の数である Z_n の大文字 Z も同じことを示唆している。更に、例えば R^{19}_{zy} などの基及び例えば s_{zy} などの添字の小文字 y は、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位 Z 内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示している。例えば、連続数が 1 であるアルキレンオキシド単位の R^{19}_{z1} 基は水素原子となり得、一方、連続数が 2 であるアルキレンオキシド単位の R^{19}_{z2} はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が 1 であるアルキレンオキシド単位の添字 u_{z1} は 0 となり得、一方、連続番号が 2 であるアルキレンオキシド単位の u_{z2} は 1 となり得、他も同様である。

10

【0088】

式 (I I I c) 中の R^{19}_{zy} 、 R^{20}_{zy} 、 R^{21}_{zy} 、 R^{22}_{zy} 、 R^{23}_{zy} 、 R^{24}_{zy} 基中の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は直鎖であってもよく、 $C_3 \sim C_{12}$ アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましい $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル及び n -ドデシルである。好ましくは、 R^{20}_{zy} 、 R^{21}_{zy} 、 R^{22}_{zy} 、 R^{23}_{zy} 、 R^{24}_{zy} は水素原子を表し、 R^{19}_{zy} は、水素原子又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を表す。より好ましくは、 R^{19}_{zy} は、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

20

【0089】

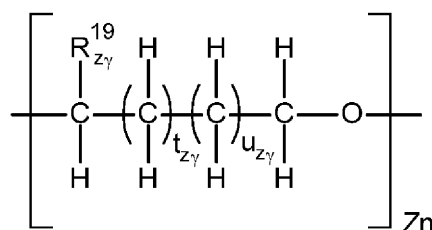
式 (I I I c) 中の添字 s_{zy} 、 t_{zy} 、 u_{zy} 、 v_{zy} 、 w_{zy} 、 x_{zy} は、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $s_{zy} \sim x_{zy}$ の合計は 2 ～ 6 である。好ましくは、 s_{zy} 、 t_{zy} 、 u_{zy} 、 x_{zy} は 1 であり、 v_{zy} 、 w_{zy} は 0 である。より好ましくは、 s_{zy} 、 x_{zy} は 1 であり、 t_{zy} 、 u_{zy} 、 v_{zy} 、 w_{zy} は 0 である。

30

【0090】

特に好ましい単位 Z は、一般式 (I I I d) :

【化 27】



40

(式中、

・ R^{19}_{zy} は、水素原子又は $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、

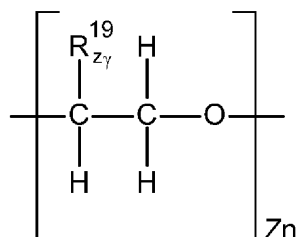
50

- ・ t_{zy} 、 u_{zy} は、0 又は 1 の整数を表し、 $t_{zy} \sim u_{zy}$ の合計は 0 又は 2 であり、
- ・ Z_n は、0 ～ 100 の整数を表す) の単位である。

【0091】

式 (III d) に基づく特に好ましい単位 Z は、一般式 (III e) :

【化 28】



10

(IIIe)

(式中、

- ・ R^{19}_{zy} は、水素原子又は $C_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル又は n -ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、 n -プロピル又は n -デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチルを表し、最も好ましくは水素原子を表し、
- ・ Z_n は、0 ～ 100 の整数を表す) の単位である。

20

【0092】

式 (III c) 中の繰り返し単位の数 Z_n は、0 ～ 100 の整数である。これは、好ましくは ≥ 2 、より好ましくは ≥ 4 、特に好ましくは ≥ 8 、特に非常に好ましくは ≥ 10 であり、且つ好ましくは ≤ 75 、より好ましくは ≤ 50 である。

【0093】

単位 Z 中のアルキレンオキシド単位は、異なる基 $R^{19}_{zy} \sim R^{24}_{zy}$ という点で、及び異なる添字 $s_{zy} \sim x_{zy}$ という点で、単位 Z 内で同一であってもよいし、又は互いに異なってもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式 (III c) において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字 zy を用いて、各基の子番号を例えば R^{19}_{zy} のように指定し、各添字の子番号を例えば s_{zy} のように指定することを既に明示した。

30

【0094】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素 (III) についても、1 つを超える要素 (III) が存在する場合は、他の 1 つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の 1 つ若しくは複数と異なってもよいことを強調して明記する。

【0095】

構造要素 (II) 及び (III) の異なる部分、例えば、基、添字並びに単位 X 及び Y は、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落は、これらの部分の特定の好ましい組合せに関する。

40

【0096】

特に好ましくは、構造要素 (I)、(II) 及び (III) を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

- ・ R^{13} 、 R^{19} が、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
- ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} が水素原子を表し、
- ・ g 、 h 、 p 、 q 、 v 、 w が 0 であり、
- ・ k 、 m 、 s 、 x が 1 であり、
- ・ i 、 j 、 n 、 o 、 t 、 u が、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $i \sim j$ の合計は

50

0又は2であり、 $n \sim o$ の合計は0又は2であり、 $t \sim u$ の合計は0又は2であり、

・ Yが、3～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Zが、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2個又は4個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの1個又は3個の炭素原子はそれぞれ2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない。

【0097】

これは特に、構造要素(II)及び(III)が C_2 -単位のみから形成されているか、 C_4 -単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各 C_2 -単位及び C_4 -単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び1個のメチル基のいずれかが結合することができる。 C_2 -単位又は C_4 -単位中にメチル基が存在する場合、これは、 $-O-$ 単位に対し α 位の炭素原子に結合しており、各 $-O-$ 単位の α 位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、1を超えない。

【0098】

この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式(II)及び(III)内のプロピレンオキシドをベースとする $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及びテトラヒドロフランをベースとする $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位においては、構造要素(II)及び(III)が、各要素の境界領域に、メチル基を有しない1又は複数の C_2 -をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、エチレンオキシドを供給して重合を完了させることによって両末端に C_2 -をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位(II)及び(III)を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及び $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位が、 $-CH_2-CH_2-O-$ 単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ $-CHCH_3-CH_2-O-$ 単位及び $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 単位から $-CH_2-CH_2-O-$ 単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、「不純構造」と呼ばれることもある。

【0099】

他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、構造要素(I)、(II)及び(III)を含み、

- ・ R^{13} 、 R^{19} は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
- ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} は水素原子を表し、
- ・ g 、 h 、 i 、 j 、 n 、 o 、 p 、 q 、 t 、 u 、 v 、 w は0であり、
- ・ k 、 m 、 s 、 x は1であり、
- ・ Yは、3～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Zは、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの炭素原子は、2個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、

1を超えない。

【0100】

これは特に、構造要素（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとする C_2 -単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。

【0101】

特に、重量平均分子量 M_w がより低い、1000 g/mol未満などのポリアルキレンオキシドエステルポリマーの場合、ポリマーがこれに替えて環状構造を有することもあるが、全体としては、非環状構造を有する。

【0102】

既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、10～560個のエーテル基及び2～51個のエステル基を含む。疑義を避けるために、上に述べたエーテル基及びエステル基の量は、式（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）の構造要素内に存在する各基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー全体に関するものであることを強調しておく。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、エーテル基を、好ましくは ≥ 15 、より好ましくは ≥ 20 、特に好ましくは ≥ 30 個含み、且つ好ましくは ≤ 500 、より好ましくは ≤ 400 、特に好ましくは ≤ 350 個含む。これは、エステル基を、好ましくは ≥ 3 、より好ましくは ≥ 4 、特に好ましくは ≥ 5 個含み、且つ好ましくは ≤ 41 、より好ましくは ≤ 31 、特に好ましくは ≤ 21 、特に非常に好ましくは ≤ 15 個含む。

10

【0103】

エーテル基の数対エステル基の数の比は、好ましくは4～100、より好ましくは ≥ 5 、特に好ましくは ≥ 10 、特に非常に好ましくは ≥ 15 、且つ好ましくは ≤ 75 、より好ましくは ≤ 50 、特に好ましくは ≤ 40 、特に非常に好ましくは ≤ 35 である。

20

【0104】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、構造要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）に加えて、その両末端にある、1種若しくは複数種の更なるアルキレンオキシド要素又は1種若しくは複数種の他の構造要素を含む各末端基によって、完全に形成することができる。好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、その要素の端部に-O-単位及び-CO-単位を有する更なるアルキレンオキシドを含み、他の要素の-CO-単位及び-O-単位と一緒にエーテル基を形成している。

30

【0105】

構造要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）と一緒に又は他の構造要素と一緒にエステル基を形成する構造要素は、このような構造要素の1つの末端側に、少なくとも1個の-O-単位又は少なくとも1個の-CO-単位のいずれかを含む。その場合、-O-単位及び-CO-単位は、形式上、エステル単位を形成する。このような更なるアルキレンオキシド単位の構造要素は、好ましくは、このような構造要素の末端に、2個の-CO-単位又は2個の-O-単位のいずれかを含む。エステル基は、形式上、1個の-O-単位及び1個の-CO-単位を必要とするので、その末端に-O-単位及び1個の-CO-単位を有する構造要素の数は、有利には均衡がとれていることになる。

【0106】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（Ⅰ）の数は、1～51個、好ましくは ≥ 2 、より好ましくは ≥ 3 、特に好ましくは ≥ 4 、特に非常に好ましくは ≥ 5 個であり、且つ好ましくは ≤ 41 、より好ましくは ≤ 31 、特に好ましくは ≤ 21 、特に非常に好ましくは ≤ 15 、最も好ましくは ≤ 9 個である。

40

【0107】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（ⅠⅠ）の数は、1～25個、好ましくは ≥ 2 、より好ましくは ≥ 3 、特に好ましくは ≥ 4 、特に非常に好ましくは ≥ 5 、最も好ましくは ≥ 6 個であり、且つ好ましくは ≤ 23 、より好ましくは ≤ 22 、特に好ましくは ≤ 20 、特に非常に好ましくは ≤ 17 個である。要素（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）の総数は、エステル基の総数がポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定されたエス

50

テル基の最大数を超えないように適合される。

【0108】

要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）からエステル基を形成させるには、1つの要素の端に位置する－Ｏ－単位及び他の要素の端に位置する－ＣＯ－単位が必要であるため、好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーを形成する要素内のこのような－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の総数を、意図された量のエステル基が形成されるように調整する。余剰となり得る－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、ポリマーの末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。要素（Ⅰ）中の－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の数は既に均衡がとれており、要素（ⅠⅠ）は－ＣＯ－単位のみを提供するので、要素（ⅠⅠⅠ）は、好ましくは、式（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数で存在する。より好ましくは、要素（ⅠⅠ）の数及び要素（ⅠⅠⅠ）の数の比は、 $0.8 \sim 1.2$ 、特に好ましくは ≥ 0.9 、特に非常に好ましくは ≥ 0.95 であり、且つ特に好ましくは ≤ 1.1 、特に非常に好ましくは ≤ 1.05 、最も好ましくは1である。余剰の－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。

10

【0109】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、有利には、モノマーのエステル化により生成するので、容易に入手可能なモノマーを使用することが好ましい。好適なモノマーは、特に、既に構造要素（Ⅰ）を含むモノマーであり、例えば、この要素（Ⅰ）のモノマーは、一端に－Ｏ－単位の前駆体としてのヒドロキシ基を含み、一端に－ＣＯ－単位の前駆体としてのカルボン酸、カルボン酸アルキルエステル又はカルボキシレート（例えば、－ＣＯＯＮａなど）基を含む。たとえ要素（Ⅰ）のモノマーを、高純度で大量に調製することができたとしても、要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）のモノマーの混合物を得る方が容易である。したがって、このような混合物をベースとするポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）を含む。このようなモノマー混合物の組成物をベースとする場合、構造要素（Ⅰ）の数対構造要素（ⅠⅠ）の数の比が $0.5 \sim 8$ であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましく、 $0.7 \sim 6$ の比がより好ましく、 $0.85 \sim 4.7$ の比が特に好ましい。

20

【0110】

既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、末端基以外にも、（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素又は更に異なる構造要素も含むことができる。（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素は、例えば、2つのエーテル基間の直接結合している鎖内に6個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有する要素であり得る。他の構造要素は、例えば、構造要素（ⅠⅠⅠ）以外のジオール、構造要素（ⅠⅠ）以外のジカルボン酸、又は構造要素（Ⅰ）以外のアルファーヒドロキシオメガカルボン酸、例えば、セバシン酸又はテレフタル酸をベースとするものであってもよい。一般に、構造要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 M_n の $50 \sim 100\%$ 、好ましくは $70 \sim 100\%$ 、より好ましくは $80 \sim 100\%$ 、特に好ましくは $90 \sim 100\%$ 、特に非常に好ましくは $95 \sim 100\%$ 、最も好ましくは $98 \sim 100\%$ を構成する。構造要素の性質、したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの組成は、例えば、エステル結合を加水分解し、構造単位を、ガスクロマトグラフィー、ＨＰＬＣ、ＮＭＲその他同種のものなどの慣用されている分析方法を用いて決定することができる。

30

40

【0111】

ポリマーの両側に末端基が存在するため、たとえポリマーが（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）以外の要素を含まなくても、構造要素（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）の量は、通常、少なくともポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 M_n の 100% よりも僅かに少なくなる。しかしながら、特に－ＯＨ基が末端基として存在する場合は、水素原子の分子質量がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量と比較して非常

50

に小さいという数量的な効果のため、分析測定の精度を考慮すれば、100%の値を達成することができる。

【0112】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中に要素(I)、(II)及び(III)以外の要素が存在してもよいが、好ましくは、要素(I)、(II)及び(III)に加えて2つの末端基のみが含まれる。

【0113】

構造要素(I)、(II)及び(III)をベースとする特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーA)～D)は、次に示すポリマーであり、これらの基及び添字は、式(I)、(Ic)、(II)、(IIc)、(III)及び(IIIIc)に関連する：

10

【0114】

20

30

40

50

【表 5】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{X\alpha}$, $f_{X\alpha}$	は	1
	$R^1_{X\alpha}$, $R^6_{X\alpha}$	は	H
	$b_{X\alpha}$, $c_{X\alpha}$, $d_{X\alpha}$, $e_{X\alpha}$	は	0
	X_n	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11} , R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7_{y\beta}$, $R^{12}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Y_n	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19} , R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	S_{Zl} , X_{Zl}	は	1
	R^{19}_{Zl} , R^{24}_{Zl}	は	H
	t_{Zl} , u_{Zl} , v_{Zl} , w_{Zl}	は	0
	Z_n	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステル ポリマーの数平均分子量 M_n を 基準とする(I)+(II)+(III)の分子量 の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は -COOH

10

20

30

40

【 0 1 1 5 】

50

【表 6】

B)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}, f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1_{x\alpha}$	は	H 又はメチル
	$R^6_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}, c_{x\alpha}, d_{x\alpha}, e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}, l_{y\beta}$	は	1
	$R^7_{y\beta}$	は	H 又はメチル
	$R^{12}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}, i_{y\beta}, j_{y\beta}, k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	S_{Zl}, X_{Zl}	は	1
	R^{19}_{Zl}	は	H 又はメチル
	R^{24}_{Zl}	は	H
	$t_{Zl}, u_{Zl}, v_{Zl}, w_{Zl}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 M_n を基準とする(I)+(II)+(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は -COOH

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

50

【表 7】

C)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{X\alpha}, f_{X\alpha}$	は	1
	$R^1_{X\alpha}$	は	H 又はエチル
	$R^6_{X\alpha}$	は	H
	$b_{X\alpha}, c_{X\alpha}, d_{X\alpha}, e_{X\alpha}$	は	0
	X_n	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}, l_{y\beta}$	は	1
	$R^7_{y\beta}$	は	H 又はエチル
	$R^{12}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}, i_{y\beta}, j_{y\beta}, k_{y\beta}$	は	0
	Y_n	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$S_{Z\gamma}, X_{Z\gamma}$	は	1
	$R^{19}_{Z\gamma}$	は	H 又はエチル
	$R^{24}_{Z\gamma}$	は	H
	$t_{Z\gamma}, u_{Z\gamma}, v_{Z\gamma}, w_{Z\gamma}$	は	0
	Z_n	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステル ポリマーの数平均分子量 M_n を 基準とする(I)+(II)+(III)の分子量 の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は -COOH

10

20

30

40

【 0 1 1 7 】

【表 8】

D)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R^1, R^2, R^3	は	H
	d, e	は	0
	$a_{x\alpha}, b_{x\alpha}, c_{x\alpha}, f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1_{x\alpha}, R^2_{x\alpha}, R^3_{x\alpha}, R^6_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}, e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	i, j, k, m, n, o	は	1
	$R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$	は	H
	g, h, p, q	は	0
	$g_{y\beta}, h_{y\beta}, i_{y\beta}, l_{y\beta}$	は	1
	$R^7_{y\beta}, R^8_{y\beta}, R^9_{y\beta}, R^{12}_{y\beta}$	は	H
	$j_{y\beta}, k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, t, u, x	は	1
	$R^{19}, R^{20}_{z\gamma}, R^{21}_{z\gamma}, R^{24}$	は	H
	v, w	は	0
	$s_{z\gamma}, t_{z\gamma}, u_{z\gamma}, x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}_{z\gamma}, R^{20}_{z\gamma}, R^{21}_{z\gamma}, R^{24}_{z\gamma}$	は	H
	$v_{z\gamma}, w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステル ポリマーの数平均分子量 M_n を 基準とする(I)+(II)+(III)の分子量 の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は -COOH

10

20

30

40

【0118】

上にB)として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、X、Y及びZ単位の2つの境界又はその付近にある $R^1_{x\alpha}$ 、 $R^7_{y\beta}$ 及び $R^{19}_{z\gamma}$ 基は、好ましくはHであり、一方、X、Y及びZ単位中の残りの $R^1_{x\alpha}$ 、 $R^7_{y\beta}$ 及び $R^{19}_{z\gamma}$ は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【0119】

上にC)として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、X、Y及びZ単位の2つの境界又はその付近にある $R^1_{x\alpha}$ 、 $R^7_{y\beta}$ 及び $R^{19}_{z\gamma}$ 基は、好まし

50

くはHであり、一方、X、Y及びZ単位中の残りの $R^{1x\alpha}$ 、 $R^{7y\beta}$ 及び $R^{19z\gamma}$ は、好ましくはエチルである。これは、典型的には、1, 2-ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【0120】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド、n-ブチレンオキシド又はポリテトラヒドロフランブロックポリマーなどの従来のポリアルキレンオキシドポリマーの適用特性と同等であるか又はそれよりも良好でさえある適用特性を有することを特徴とするが、生分解性はより優れている。通常、多くのポリマーは、分子量が増加するにつれて生分解性が低下する。これは従来のポリアルキレンオキシドポリマーにも当てはまる。例えば、重量平均分子量 M_w が6000 g/mol以上である従来の高分子量ポリエチレンオキシドポリマーを自然に分解させるのは難しい。驚くべきことに、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、例えば、ポリエチレンオキシドポリマーの場合は10000 g/molを超えるような高い重量平均分子量 M_w を有していても、非常に優れた生分解性を示す。それにも関わらず、これらは、香料のカプセル化などのその用途において、又はホームケア及び洗濯用途に使用するためのグラフトポリマーの調製において、従来のポリアルキレンオキシドポリマーを容易に代替することができる。

10

【0121】

生分解性は、有機物質が、微生物由来の酵素の作用により分解されてより単純な物質になる能力である。この分解過程で酸素が消費され、二酸化炭素が発生する。どちらも決められた試験により測定することができる。世界中で受け入れられている試験がOECD 301化学品テストガイドラインとして発行されている。具体的な試験方法に応じて、標準化された条件下で分解する間の溶存有機炭素(DOC)、二酸化炭素発生又は酸素消費が経時的に測定される。

20

【0122】

OECDの測定に基づくと、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、たとえ重量平均分子量 M_w が20000 g/molであってさえも、通常、1ヵ月以内に70~90%が生分解されることが可能であり、一方、従来のポリアルキレンオキシドポリマーは、20%未満の値又はそれどころか10%未満の値にしか到達しない。

30

【0123】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、ポリマーを構築する各構造要素のブロックをエステル化することにより容易に調製することができ、一方、エステル化されるブロックは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基となることが意図されている場合は、ブロック内に少なくとも1個のエステル化可能な末端基を含み、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの内側の基となることが意図されている場合は、ブロック内に2個のエステル化可能な末端基を含む。原則として、エステル化可能な末端基としては、基本的にエステル化可能な基として通常知られている基を使用することができる。しかしながら、後に-COO-エステル基の-O-部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、-OHであり、後に-COO-エステル基の-CO-部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、-COOH、例えば、-COOCH₃基などの-COOR (Rは1~12個のC原子を有する炭化水素基である) 又は陽イオンが好ましくはナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属であるカルボキシレートであり、好ましくは-COOH及び-COONaである。

40

【0124】

完全を期すために、原則として、50000 g/molを超える、例えば、100000 g/mol又はそれさえも超える重量平均分子量 M_w を有するポリアルキレンオキシドエステルポリマーも、対応するブロックをエステル化することにより容易に調製できることを明記しておく。

【0125】

50

このことに関連して、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製するためのプロセスであって、

a) 構造要素 (I) を含み、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

b) 構造要素 (II) を含み、2 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

c) 構造要素 (III) を含み、2 個の 1 級 OH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

を 50 ~ 250 °C の温度及び 0.1 kPa abs ~ 1 MPa abs の圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化する、プロセスが見出された。

10

【0126】

前段落で上に述べた a) ~ c) に基づくポリアルキレンオキシドは容易に合成することができる。可能なものの一つは、上に述べた a) ~ c) に基づく各種ポリアルキレンオキシドを別々に調製し、それを意図された混合比で混合することである。

【0127】

構造要素 (III) を含み、2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリアルキレンオキシドは、当業者に知られている方法によって容易に調製することができる。

【0128】

構造要素 (I) を含み、1 個の 1 級 OH 末端基及び 1 個の COOH 末端基を有するポリアルキレンオキシドは、様々な方法で合成することができる。可能なものの一つは、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化し、1 個の 1 級 OH 末端基及び 1 個の COOH 末端基を有するポリアルキレンオキシド成分 (これを「モノ酸」と称する) を、例えば、真空蒸留によって 2 個の OH 末端基を有する未変換のポリアルキレンオキシド (「ジオール」と称する) 及び 2 個の COOH 末端基を有する完全に酸化されたポリアルキレンオキシド (「ジ酸」と称する) から分離することである。他の可能性は、例えば、金属ナトリウム及びプロモ酢酸をポリアルキレンオキシドに加え、得られたカルボン酸ナトリウム末端基を処理して対応するカルボン酸末端基とすることにより、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有する特定のポリアルキレンオキシドを合成するものである。しかしながら、どちらの方法も、真空蒸留や複雑な合成ステップがあるため、そのプロセスステップという意味では複雑であるものの、構造単位 (I) の含有量が高いポリアルキレンオキシドエステルポリマーが望まれる場合は妥当であり得る。

20

30

【0129】

構造要素 (II) を含み、2 個の COOH 末端基を有するポリアルキレンオキシドは、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを完全に酸化することによるか、又は 2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化し、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有する部分酸化されたポリアルキレンオキシド (「モノ酸」) 及び未変換のポリアルキレンオキシド (「ジオール」) から、例えば真空蒸留によって分離することにより、容易に調製することができる。

【0130】

上に述べた a) ~ c) に基づくポリアルキレンオキシドを調製するための他の可能な好ましい方法は、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化することによって、構成成分 a) ~ c) の混合物を直接製造することである。このような部分酸化を更に以下に説明する。説明の完全を期すために、構成成分 a) ~ c) の混合物は、言うまでもなく、個々の構成成分を混合することによっても調製することができることを述べておく。

40

【0131】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエステル基は、通常、エステル化可能な末端基を有するポリアルキレンオキシドブロックのエステル化によって形成され、各エステル基を得るためには、-OH 基などの 1 個の -O- 含有末端基と、-COOH 基などの 1 個の -CO- 含有末端基とが必要であるため、これらの量は等しいか又はほぼ等しいこと

50

が好ましい。しかしながら、一方の種類が少し過剰である場合、これは、(I)、(II)及び(III)以外の、 $-O-$ 基又は $-CO-$ 基に連結することができる要素に吸収されることができる。更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの2つの末端基が、このような基の2つに結合することもできる。このことに基づけば、OH末端基の数対COOH末端基の数の比は、好ましくは0.9~1.1、より好ましくは ≥ 0.95 、特に好ましくは ≥ 0.98 、更に特に好ましくは ≥ 0.99 であり、且つより好ましくは ≤ 1.05 、特に好ましくは ≤ 1.02 、更に特に好ましくは ≤ 1.01 である。

【0132】

各ポリアルキレンオキシドブロックのエステル化は、一般に、工業的に知られている、例えば、米国特許第6,310,235号明細書又は米国特許第5,324,853号明細書に記載されている方法により実施することができる。この誘導源(educt)は、エステル化触媒の存在下にエステル化され、好ましくは、この誘導源は、OH末端基の数対COOH末端基の数が目標の範囲内になるように提供される。

【0133】

通常、様々な種類のエステル化触媒を使用することができる。これらは酸性触媒、両性触媒及び塩基性触媒に大別することができる。酸性触媒の代表的なものとして、鉱酸、例えば、硫酸及びリン酸並びに有機スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸(trifluoromethanesulfonic acid)が挙げられる。更なる酸性触媒は、酸性固体、例えば、ゼオライト、特にTi-ゼオライト、種々の酸化物、混合金属酸化物、硫酸化酸化物、酸性イオン交換樹脂、プロトン性ヘテロポリオキソアニオン(protonic heteropolyoxoanion)、ヘテロポリオキソアニオンの塩、酸性粘土及びリン酸塩とすることもできる。代表的な塩基性触媒は、例えば、ZnO、La₂O₃、ThO₂、ZrO₂、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、塩基性ゼオライト及びVerkade塩基又はグアニジンのような固体超塩基である。可能な両性触媒としては、亜鉛(II)、スズ(II)及びスズ(IV)の酸化物が挙げられる。更に、元素周期律表の第4族の金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ti(VI)及びZr(IV)などのTi及びZr化合物、例えば、元素周期律表の第3族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Sc(III)化合物又は元素周期律表の第5族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Al(III)化合物も有用である。しかしながら、元素周期律表の第12及び15族の金属陽イオン、例えば、Sn(IV)、Sn(II)、Zn(II)及びBi(III)を含む触媒も挙げられる。対応する陰イオンは、通常、アルコキシレート、例えば、イソプロポキシレート及びイソブチレート、アルカノエート、アラルキルカルボキシレート、ハロゲン、サルフェート、有機スルホネート、例えば、p-トルエンスルホネート若しくはメタンスルホネート、アミドメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホンイミドから選択することができる。

【0134】

エステル化触媒は、通常、エステル化される化合物全体を基準として0.02~10重量%の範囲、好ましくは ≥ 0.05 重量%、より好ましくは ≥ 0.1 重量%、且つ好ましくは ≤ 5 重量%、より好ましくは ≤ 2 重量%の慣用量で使用される。

【0135】

エステル化は、溶媒の非存在下又は存在下に行うことができる。溶媒の存在下を実施される場合、反応条件下で不活性な有機溶媒を使用することが好ましい。そのようなものとして、例えば、脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香族及び置換芳香族炭化水素又はエーテルが挙げられる。好ましくは、溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びこれらの混合物から選択される。水と共沸混合物を形成する好適な溶媒は、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、アルキル芳香族化合物、トルエン又はキシレンである。好適な高沸

点を有するハロゲン化合物も有用である。

【0136】

エステル化は、50～250℃、好ましくは $\geq 70^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\geq 80^\circ\text{C}$ 、且つ好ましくは $\leq 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 200^\circ\text{C}$ の温度で実施される。エステル化触媒が有機酸又は鉱酸である場合、エステル化は、通常、50～160℃の範囲の温度で実施される。エステル化触媒が金属含有触媒である場合、エステル化は、通常、80～250℃の範囲の温度で実施される。圧力に関しては、エステル化は、真空から大気圧を超える圧力までの0.1kPa abs～1MPa absの範囲の幅広い圧力範囲で実施することができる。好ましくは、これは、 $\leq 0.5\text{MPa abs}$ 、より好ましくは $\leq 0.2\text{MPa abs}$ で実施される。

10

【0137】

エステル化は、不活性気体の非存在下又は存在下に実施することができる。不活性気体とは、一般に、決められた反応条件下で、反応に関与する出発物質、試薬、溶媒又は結果として得られる生成物との反応に一切関わらない気体を意味すると理解される。

【0138】

エステル化プロセスを実施するのに適した反応器は、原則として、エステル化に適したあらゆる反応器である。その例として攪拌槽が挙げられる。

【0139】

エステル化には、通常、1～24時間の反応時間、より典型的には2～12時間が必要であり、これは主として誘導源の性質、触媒の種類及び量並びに反応温度に依存する。

20

【0140】

得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、必須ではないが、通常は、意図された純度に応じてワークアップに付される。ワークアップを行う場合は、通常、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー以外の構成成分、特にエステル化触媒が除去される。一般に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーがエステル化触媒を含まないことは、製品の品質にとって重要である。不均一触媒は、通常、濾過又は遠心分離のような物理的方法により除去することができる。均一触媒は、通常、固定イオン交換装置を用いて除去することができる。

【0141】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量は、エステル化される化合物のOH末端基対COOH末端基の比によって容易に調節することができる。簡単に言うと、この比が正確に1：1である比から外れるほど、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に形成されるエステル基が少なくなる。実際、これは例えば、ジオール構成成分又はジ酸構成成分、理想的には、この誘導源のうちの1種を反応混合物に添加することによって実施することができる。しかしながら、他のモノオール又はモノカルボン酸を添加してもこの目的は果たせる。

30

【0142】

他のポリアルキレンオキシド化合物でエステル化されないポリアルキレンオキシド化合物の末端基は、通常、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基を形成する。したがって、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった-OH末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの-OH末端基になり、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった-COOH、-COOR又は-COOM末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの-COOH、-COOR又は-COOM末端基となる（Rは、通常、1～12個のC原子を有する炭化水素基、例えば、メチル基であり、Mは、通常、アルカリ金属、例えば、ナトリウム又はカリウムである）。

40

【0143】

説明の完全を期すために、構造要素（I）、（II）、（III）を含むブロック以外に、エステル化可能な末端基を有する他の要素も、特にこのような他の要素も含むことになっているポリアルキレンオキシドエステルポリマーを製造しようとする場合は、存在させることができることを述べておく。この種の他の要素の例が、2個のエーテル基間に直

50

接結合している鎖内に 6 個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有するポリアルキレンオキシド要素である。

【0144】

既に上に述べたように、いわゆる「モノ酸」、「ジ酸」及び「ジオール」を含む構成成分 a) ~ c) の混合物は、2 個の 1 級 OH 末端基を有す対応するポリアルキレンオキシド（「ジオール」）を部分酸化することによって容易に製造することができる。こうすることにより、構造要素（I）をより高い含有量で含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが求められている場合は、それ以外の構成成分（いわゆる「ジ酸」及び「ジオール」）の少なくとも一部を分離することにより、構造要素（I）を含み、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有するポリアルキレンオキシド（いわゆる「モノ酸」）又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物をより高い含有量で得る方法も可能になり、したがって、自由度が高くなる。

10

【0145】

好ましいプロセスにおいて、エステル化に使用される構成成分 a) ~ c) の混合物は、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、20 ~ 100 °C の温度及び 0.01 ~ 2 MPa の酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって製造され、この酸化反応は、OH 末端基の数対 COOH 末端基の数の比が 0.9 ~ 1.1 の範囲に到達した後に停止される。完全を期するために、たとえこのような部分酸化によって上に述べた意図された比の範囲が達成されなかったとしても、OH 末端基対 COOH 末端基の比を調整するために、この組成物に他のポリアルキレンオキシドをブレンドすることも当然のことながら可能であることを述べておく。

20

【0146】

部分酸化の出発物質として使用される 2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドは、当該技術分野において知られている方法によって容易に調製することができる。OH 末端基から COOH 末端基へ酸化するためには 1 級 OH 基が存在することが必要である。例えば、ポリエチレンオキシドは、有利には、エチレンオキシドを重合させることによって調製することができる。同様に、ポリプロピレンオキシド及びポリ-1, 2-ブチレンオキシドは、有利には、それぞれプロピレンオキシド及び 1, 2-ブチレンオキシドを重合させることによって調製することができるが、一方の末端に 2 級 OH 基が存在するため、通常、重合終了時にエチレンオキシドを末端に共重合させることによって外側の領域にエチレンオキシド単位が形成され、一方で、内側の領域はそれぞれプロピレンオキシド及び 1, 2-ブチレンオキシド単位を含むものとなる。更に、ポリテトラヒドロフランは、有利には、テトラヒドロフランを重合させることによって調製することができる。

30

【0147】

部分酸化プロセスは、水の存在下を実施される。水は、-OH 末端基から -COOH 末端基への酸化を様々な形で促進する。例えば、懸濁触媒を使用する場合、水は、反応混合物中におけるその懸濁を向上させ、更に、反応混合物の粘度も低下させる。液相中の水の含有量は、好ましくは 50 ~ 95 重量%、好ましくは ≥ 60 重量%、好ましくは ≤ 90 重量%、より好ましくは ≤ 80 重量%に維持される。

40

【0148】

部分酸化プロセスに使用される触媒は、活性成分として白金、パラジウム又は金、好ましくは白金を含む不均一触媒である。通常、活性金属は担体上に固定される。担体として様々な異なる材料を使用することができる。その例として、無機酸化物、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化ケイ素、無機ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム又は炭が挙げられる。言うまでもなく、異なる担体の混合物を使用することも可能である。担体として炭を使用することが好ましい。

【0149】

活性成分として白金を含む好ましい触媒は、概して、白金を、各場合の不均一触媒の総

50

質量を基準として 0.1 重量%～10 重量%、好ましくは ≥ 0.5 重量%、より好ましくは ≥ 1 重量%、更に好ましくは ≥ 4 重量%、且つ好ましくは ≤ 8 重量%、より好ましくは ≤ 6 重量% 含む。より好ましくは、炭上に白金を 1～10 重量%、特に 4～10 重量% 含む不均一触媒が使用される。

【0150】

使用される触媒は、白金、パラジウム又は金以外に更なる金属も含むことができる。「更なる金属」という用語は、スカンジウム（原子番号 21）から始まりポロニウム（原子番号 84）で終わる元素周期律表の第 3～16 族の第 4～6 周期の金属を意味すると理解される。好ましくは、更なる金属の総含有量は、白金の質量を基準として、0～100 重量%、好ましくは 0～30 重量%、より好ましくは 0～10 重量%、更に好ましくは 0～1 重量%、特に 0～0.1 重量% である。特に、カドミウム、鉛及びビスマスの総含有量は、白金の質量を基準として、好ましくは 0～1 重量%、より好ましくは 0～0.5 重量%、特に好ましくは 0～0.1 重量%、更に好ましくは 0～0.05 重量%、特に 0～0.01 重量% である。したがって、触媒は、好ましくは、更なる金属を意図的に添加することなく調製される。

10

【0151】

担持された不均一触媒は、様々な幾何学形状及び大きさで、例えば、粉末又は成形物として使用することができる。粉体触媒は、例えば、懸濁方式で作用させることができる。固定床方式の場合は、成形物、例えば、ペレット、円柱体、中空円筒体、球体又は押出物又は錠剤を使用することが好ましい。その場合、成形物は、通常、公知の方法により反応器内に固定される。触媒成形物の場合、その平均粒子径は、好ましくは 1～10 mm である。

20

【0152】

しかしながら、好ましくは、粉体形態の触媒が使用される。この場合、粉体触媒は、反応器内に懸濁されている。反応系から流出させないように、本明細書においては、通常、懸濁触媒を保持するためにフィルタが使用される。慣用されているフィルタの一例が、クロスフローフィルタである。

【0153】

触媒粒子の幾何学的形状及び大きさに関わらず、白金は、概して、x 線回折により測定された平均径が 0.1～50 nm である粒子の形態にある。しかしながら、それよりも小さい又は大きい粒子であってもよい。

30

【0154】

担持された不均一触媒の製造においては、一般に、米国特許第 2020/017,745 号明細書に記載されているものなどの好適な方法によって、白金が担体に適用される。

【0155】

担持された不均一触媒は、一般に、DIN ISO 9277:2014-01 に従い測定された BET 表面積が、 $\geq 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 且つ $\leq 10000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。担体として炭素を使用した場合、BET 表面積は、好ましくは、 $\geq 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 且つ $\leq 10000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。

【0156】

好ましい白金系触媒は、通常、部分酸化されるポリアルキレンオキシド 1 g 当たり、白金の量が 0.1～50 mg、好ましくは $\geq 1 \text{ mg}$ 且つ好ましくは $\leq 20 \text{ mg}$ となるように適用される。

40

【0157】

ポリアルキレンオキシド供給原料の水溶液中の pH は中性なので、酸化開始時の pH は、通常、7 又は 7 付近である。COOH 基が形成された結果として、pH が徐々に低下し、したがって、酸化終了に近づくにつれて、一般に、1 又は 3 の値になる。

【0158】

しかしながら、部分酸化は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの塩基の存在下に実施することもできる。塩基性条件とすることによって酸化能力が高くなり、カルボン

50

酸の代わりにカルボン酸塩（カルボキシレート）が形成される。エステル化プロセスの説明において既に上に述べたように、カルボキシレートもそのままエステル化に使用することができる。

【0159】

塩基性化合物が存在しない場合は、直接カルボン酸が形成される。それにより、（i）追加の化学物質（塩基及び外部からの酸）の使用並びに（ii）塩基及び外部からの酸から形成された塩の廃棄が省ける。

【0160】

部分酸化プロセスに使用される酸化媒体は分子状酸素である。酸素は純粋な形態とするか又は他の気体で希釈するかのいずれかで、例えば、空気又は O_2/N_2 混合物の形態で添加される。好ましくは、気体状酸素の含有量を、 ≥ 90 体積%、より好ましくは ≥ 95 体積%、更に好ましくは ≥ 99 体積%、特に ≥ 99.5 体積%として使用される。非常に高濃度の又は純粋な酸素を使用することにより、オフガスを比較的少量に維持することが可能になる。

10

【0161】

酸素の反応器内での分散を促進するために、微細な気泡の形態で、例えば、フリットを通過させて計量供給すると有利である。

【0162】

酸化における酸素分圧は、 $0.01 \sim 2 \text{ MPa}$ 、好ましくは $\geq 0.02 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $\geq 0.05 \text{ MPa}$ 、且つ好ましくは $\leq 1 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $\leq 0.3 \text{ MPa}$ である。

20

【0163】

酸化は、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $\geq 30^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\geq 40^\circ\text{C}$ 、且つ好ましくは $\leq 80^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\leq 70^\circ\text{C}$ の温度で実施される。

【0164】

部分酸化プロセスの実施に好適な反応器は、原則として、発熱性気体／液体反応の実施に適したあらゆる反応器である。その例として、攪拌槽、トリクルベッド反応器及び気泡塔反応器が挙げられる。反応熱を除去するために、反応器は、通常、冷却装置を備えている。反応器の種類及び触媒の性質に応じて、冷却装置は、有利には、反応器内部に冷却要素を備えるか又は反応器外部の外部回路に冷却要素を備える。例えば、攪拌槽は、好ましくは内部冷却要素を備え、一方、気泡塔には、例えば、外部回路に冷却要素を組み込む方がより有利である。

30

【0165】

触媒が成形物の形態にある場合、これは、通常、反応器内に固定床の形態で固定される。この目的には、トリクルベッド反応器が特に有用な選択肢であり、その場合、触媒は、床形態で導入することができる。しかしながら、触媒成形物を攪拌槽型反応器で使用することも可能である。その場合、触媒成形物を、仕切りの中、例えば、ワイヤーかご内に固定すると有利である。

【0166】

粉末状触媒の好ましい使用に関しては、反応混合物中に懸濁した形態が有利である。この目的に好ましい反応器は、例えば、攪拌槽又は気泡塔である。粉末状触媒の沈降を防止するために、液体反応混合物に応じた混合を行うことが必要である。攪拌槽では、これは通常、攪拌機を使用することによって達成される。気泡塔の場合、混合は、通常、輸送ポンプを備える外部回路を介して達成される。原則として、気泡塔は、液体回路に関しては、上昇方向又は降下方向のどちらで運転することもできるが、通常、下降方向がより有利である。

40

【0167】

部分酸化プロセスにおいては、半連続式又は連続式運転が可能である。どちらの場合においても、酸素は、所望の分圧を確保するために、反応器に連続的に又は少なくとも断続的に供給されるが、連続的に供給することが好ましい。

50

【0168】

半連続式運転においては、反応を開始する前に、反応器にまず触媒と一緒に全量の水性反応体混合物が投入され、酸化反応を行う間は、新たな反応体は供給されず、液体反応混合物の抜き出しも行われない。反応器は酸化反応終了後まで空にならない。

【0169】

連続式運転においても、同様に、液体反応混合物が触媒と一緒に反応器内に存在するが、少量の液体反応物を常時抜き出し、対応する量の水性反応物を供給する。ここで懸濁触媒が使用された場合、液体反応混合物は、有利には、濾過器具、例えば、クロスフローフィルタを用いて反応器から除去される。

【0170】

部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、いずれにせよ、1個の1級OH及び1個のCOOH末端基を有するポリアルキレンオキシドを含むことになっているため、酸化反応は、一部の1級OH基が未酸化のままであり、他が既にCOOH基に酸化されているような形で実施しなくてはならない。これは、部分酸化されたポリアルキレンオキシドが所望の量で存在する程度まで酸化が行われたら酸化反応を停止することによって容易に達成することができる。分子量が数百g/molしかない低分子量ポリアルキレンオキシドを除いて、1級OH基がCOOH基に酸化される確率は、ポリアルキレンオキシドの他の末端基が既に酸化されているか否かとは無関係である。酸化の最初は、1個の1級OH及び1個のCOOH末端基を有するポリアルキレンオキシド（「モノ酸」と称する）が主に生成する。その量が増加するにつれて他方のOH基も酸化される確率も上昇するため、2個のCOOH末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と称する）も形成される。

【0171】

半連続式運転の場合、更なる酸化を停止させる最も簡単な手法は、酸素の供給を適時に停止することである。少なくとも、反応器内に存在する酸素は消費されることになる。このような酸素供給の停止と組み合わせることができる追加の操作は、例えば、反応器内の酸素の一部を置き換えるために不活性気体を追加で供給すること、酸素分圧が自然に低下するように反応器内の全圧を低下させること、又は反応液を、例えば冷却装置を介して反応器から抜き出すことによって冷却することである。しかしながら、最も有効な手段は、酸素供給を停止することである。

【0172】

酸化反応の進行には何時間も要し、「モノ酸」が高濃度で存在する時間範囲が十分に長い場合、このような酸化反応の進行の邪魔は非常に容易に制御することができる。部分酸化反応を停止すべき時間範囲は様々な方法で決定することができる。まず、温度、酸素分圧、触媒の性質及び量などの規定の条件下における部分酸化の所要時間を、酸化を異なる時間で停止し、反応生成物の組成を分析する予備試験により決定することができる。次いで、目的の組成を得るために必要な酸化時間を推定することができる。部分酸化を制御するための他の可能性として、酸化により吸収される酸素の指標として、反応器に供給する酸素の量を測定することが挙げられる。次いで、誘導源であるポリアルキレンオキシド中に存在するOH基の量及びそれをCOOH基に酸化する化学量論量により酸化の程度を計算することができる。他の方法は、経時的に試料を採取し、それらを例えば滴定し、既に形成されたCOOH基の指標として酸価を測定することにより分析することである。最後に重要なことであるが、導電率、誘電率又はインピーダンスの測定などの物理的測定をその場で行うことも挙げられ、これらは言うまでもなく、事前に校正しておくことが必要である。

【0173】

連続式運転の場合、酸化の程度は、反応条件下における混合物の反応器内の滞留時間によって容易に調整することができる。

【0174】

既に上に述べたように、酸化反応には多くの時間を要する。50%前後のOH基を部分酸化する場合の通常の反応時間は、3～20時間前後、好ましくは ≥ 4 時間、より好まし

10

20

30

40

50

くは ≥ 5 時間、好ましくは ≤ 18 時間、より好ましくは ≤ 15 時間である。

【0175】

説明の完全を期すために、主反応としてのOH基からCOOH基への酸化以外に、程度は少ないが酸化による分解も起こることを述べておく必要がある。このような酸化分解においては、少量のアルキレンオキシド単位が完全に酸化される可能性がある。それに起因して、部分酸化されたアルキレンオキシドの内側の鎖長が部分酸化を行う前の誘導源であるアルキレンオキシドと比較して、長さがわずかに短くなることが避けられない。

【0176】

反応終了後、反応混合物は、通常、反応器から除去され、触媒から分離される。懸濁触媒を使用する場合は、濾過により除去することが賢明である。或いは、反応終了後に懸濁触媒を反応器の底に沈降させて、上澄み液を除去することも可能である。遠心分離を用いて触媒を分離することも可能である。除去された触媒は、一般に、更なるワークアップを行うことなく再使用することができる。水又は水の少なくとも大部分は、通常、蒸留、例えば薄膜蒸発装置によって除去される。部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、次いでエステル化ステップに使用することができる。

【0177】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、従来のポリアルキレンオキシドポリマーの用途においてこれらを幅広く代替することができる。

【0178】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの好ましい用途として、香料のカプセル化及びブロックポリマーを調製するための構成単位としてのその使用が挙げられる。

【0179】

香料は、香料濃度を高くすると匂いが非常にきつくなることが多いため、空気中に放出される濃度が低くなるように、その蒸気圧を下げることを目的として、及び香料が放出される時間、したがって製品が香る時間を長くすることを目的として、カプセル化されることが多い。カプセル化は、香料を、大抵は溶融ポリマーである液体中に混合した後、この混合物を固化させることによって実施されることが多い。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを用いることにより、分子量がより低いポリマーを用いた場合でさえも、製品が香る持続時間をより長くすることが可能になる。

【0180】

ブロックポリマーは、異なる構造単位、特にポリマーの種類が異なる構造単位のブロックを含むポリマーである。ブロックポリマーの重要な群の一つは、異なるポリマー単位の連続するブロックが形成されるように、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基を、モノマー性又はポリマー性化合物と反応させることによって形成されるポリマーである。ブロックポリマーの他の重要な群は、グラフトポリマーである。グラフトポリマーは、ポリマー主鎖上に側鎖を有するポリマーである。ポリマー主鎖は骨格とも称される。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、この種のグラフトポリマーの調製に好ましく使用される。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーには、従来のポリアルキレンオキシドポリマーと類似の又は同一の側鎖形成性モノマーを容易にグラフトすることができる。特に、酢酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ビニルアルキレート又はビニルピロリドンなどのビニル基をベースとするモノマーをグラフトすることにより製造されるグラフトポリマーは、ホームケア製品及び洗濯用途に重要なグラフトポリマーである。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとするグラフトポリマーは、最初に既に引用した欧州特許出願により詳細に記載されている。

【0181】

このようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを含む生成物又はこのようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを用いて生成させた生成物は、従来のポリアルキレンオキシドポリマーを含む類似の生成物又はこれを用いて生成させた類似の生成物よりも生分解性が大幅に優れる。

【0182】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ-1,2-ブチレンオキシド及びポリテトラヒドロフランの典型的な用途、例えば、香料のカプセル化において、並びにホームケア及び洗濯用途に使用するためのグラフトポリマーの調製において、これらを代替することが可能な、新規な種類のポリマーであるポリアルキレンオキシドエステルポリマーの一部の適用特性は、従来のポリアルキレンオキシドよりも向上していることさえある。この新規な種類のポリマーの最大の利点は、環境保護への寄与に重要となり得る生分解性が大幅に向上していることにあり、特にその理由は、このポリアルキレンオキシドエステルポリマーが、ホームケア及び洗濯用途において、従来のポリアルキレンオキシドを容易に代替できることにある。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーはその用途において安全であり、且つ耐久性がある。

10

【0183】

更に本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、容易に入手可能な出発物質から2段階プロセスで容易に高収率で製造することができる。

【実施例】

【0184】

K値の測定

K値は、希釈されたポリマー溶液の相対粘度を測定することにより決定され、平均分子量の相対的な尺度となる。特定のポリマーに関し、ポリマーの平均分子量が高くなると、K値も上昇する傾向にある。エステル化された混合物のK値を、“Cellulose chemie”, 1932, 13, 58に記載されているH. Fikentscherの方法により、3重量%のNaCl溶液中、23℃で、ポリマー濃度をポリマー1重量%として決定した。

20

【0185】

M_n 、 M_w 及びPDの決定

エステル化された混合物の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 及び多分散度 M_w/M_n を、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により、テトラヒドロフラン中で決定した。移動相(溶出液)として、ジエタノールアミン0.035mol/Lを含むテトラヒドロフランを使用した。エステル化されたポリマーのテトラヒドロフラン中の濃度を2.0mg/mLとした。これを濾過(孔径0.2 μ m)した後、この溶液100 μ LをSECシステムに注入した。分離には4本の異なるカラム(60℃に加熱)を使用した(SDV プレカラム、SDV 1000A、SDV 100000A、SDV 1000000A)。SECシステムは流量を1mL/分として運転した。検出システムとしてDRI Agilent 1100を使用した。校正には分子量 M_n が106~1378000g/molのポリ(エチレングリコール)(PEG)標準物質(PL)を使用した。

30

【0186】

OECD 301B 分解試験の説明

生分解を、OECD 301B manometric respirometry法を用いて3連で試験した。30mg/mLの被験物質を、Mannheim(Germany)の廃水処理場から採取した水に接種し、密閉フラスコ内で25℃で28日間インキュベートする。この期間内に消費された酸素を、OxiTop C(WTW)を使用してフラスコ内の圧力変化として測定する。発生したCO₂をNaOH溶液を用いて吸収させる。被験物質が生分解性される間に微生物集団によって消費された酸素の量を、ブランクを用いて補正した後、理論的酸素要求量(「ThOD」)に対する百分率で表す。

40

【0187】

実施例1~10

実施例1~10において、2個の1級OH末端基を有するポリアルキレンオキシド(「ジオール」と称する)を酸化することにより、少なくとも2個のCOOH末端基を有するポリアルキレンオキシド(「ジ酸」と称する)並びに1個の1級OH及び1個のCOOH末端基を有するポリアルキレンオキシド(「モノ酸」と称する)と、更に、任意選択的に

50

、その残りである2個の1級OH末端基を有するポリアルキレンオキシドとを含む混合物を得た。この混合物は次に示すように調製した。

【0188】

炭上白金（C上5.0重量%Pt、水分含有量：59.7重量%、283g、Pt29.2mmol）を2個の1級OH末端基を含むポリアルキレンオキシド（詳細は表1参照）及び水（詳細は表1参照）の混合物中に懸濁させ、52℃に加熱し、800rpmで攪拌した。混合物を攪拌しながら、酸素をガラスフリットを備えたガラス管を介して通気（20nL/h）し、温度を60℃まで上昇させた。酸素供給及び温度を表1に記載した時間維持し、次いで酸素供給を停止し、混合物を室温まで冷却した。濾過して液相から固体を分離し、濾過ケーキを温水500mLで洗浄した。洗浄水を濾液と混合した。液体混合物から薄膜蒸発装置（全体の高さ：87.2cm、直径：3.54cm、液膜の高さ（wiped height）：43cm、供給量：4.0mL/分、44℃、1.8kPa abs、600rpm）を用いて水を蒸発させることにより除去した。薄膜蒸発装置の残留液（sump product）を分析した。水酸基価を測定することによりOH基の含有量を求め、酸価を測定することによりCOOH基の含有量を求めた。この酸価から部分酸化におけるポリアルキレンオキシドの転化率を導いた。

10

【0189】

M_w値が200g/molである低分子量ポリアルキレンオキシドをベースとする、部分酸化された混合物については、ジオール、モノ酸及びジ酸の分布をガスクロマトグラフィーにより測定した。そのために、部分酸化されたポリアルキレンオキシドの乾燥試料0.1gをN-メチル-N-(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド1gと一緒に80℃に加熱し、この温度を1時間維持した。次いで、結果として生成した混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。400g/mol以上であるポリアルキレンオキシドをベースとする他の混合物については、分布は、各OH基がジオールの一部であるか又はモノ酸の一部であるかに関わらず等しい確率で酸化されると仮定して、OH基及びCOOH基の総含有量から算出した。それぞれの値を表1に示す。

20

【0190】

実施例11～21及び22

実施例11～21は、実施例1～10により得られた酸化されたポリアルキレンオキシド混合物のエステル化及びそれにより得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性の決定に関する。実施例22は、従来のポリエチレンオキシド（「PEG」）の生分解性を決定する比較例である。

30

【0191】

実施例11～21において、実施例1～10に記載した酸化手順により得られたポリアルキレンオキシド混合物98gを、以下、誘導源混合物と称し（詳細は表2a及び2b参照）、水2gをエステル化触媒（詳細は表2a及び2b参照）と混合し、表2a及び2bに記載されている期間にわたり1kPa absの減圧下で加熱し、温度を125℃から開始してゆっくりと昇温し、145℃で終了した。

【0192】

次いで、得られたエステル化された混合物を分析し、K値、数平均モル質量M_n及び分子量分布M_wを上に記載したように求めた。生分解性を、上に記載したOECD 301B分解試験により決定した。

40

【0193】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基及びエーテル基の平均数を、各ポリアルキレンオキシドエステルポリマー及び先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドの推定平均分子量から推定した。各ポリアルキレンオキシドエステルポリマーについては、分子規模で見た平均分子量の良好な指標である数平均分子量M_nを用いた。先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドに関しては、これに替えて、分子平均分子量（molecular average molecular weight）M_wを用いることができる。その理由は、ポリエチレンオキシドは、典型

50

的には多分散度 $P D$ が低く、1 を僅かに上回るので、 M_w 及び M_n がごく僅かしか違わないためである。

【0194】

部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化された $O H$ 基の比が 50 % 前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基の数を以下のように推定した。まず、構造単位の個数を、（1）2 個の末端基を考慮し、 $18 \text{ g} / \text{mol}$ を補正したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 M_n を、（2）エステル化された構造要素の平均分子量で除することにより推定した。後者は、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量 M_w から、エステル化により水が分離することを考慮して $18 \text{ g} / \text{mol}$ を引き、1 構造要素当たり対応する $-CH_2-$ 単位から算術平均で 1 個の $-CO-$ 単位が形成されることを考慮し、 $16 \text{ g} / \text{mol}$ を足して $2 \text{ g} / \text{mol}$ を引くことにより求めた。式（I）の構造要素の場合は、1 構造要素当たり正確に 1 個であり、式（II）及び（III）の構造要素の組合せの場合は、2 個及び 0 個であり、平均するとやはり 1 個になる。次に、実施例のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの各エステル基が 2 個の構造要素を連結させ、それにより、エステル基の数よりも構造要素の数が 1 個多くなることを考慮して、構造単位の数から 1 を引く。

10

【0195】

上に述べた推算を実施例 12 に関し具体的に説明する。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 M_n は $2400 \text{ g} / \text{mol}$ であったため、 $2382 \text{ g} / \text{mol}$ という値が得られる。エステル化に用いた構造要素の平均分子量は $(400 - 4) \text{ g} / \text{mol} = 396 \text{ g} / \text{mol}$ であった。ここから、構造単位の平均個数は $2382 / 396 = 6.0$ となり、したがって、エステル基の平均数は 5.0 となる。或いはこれは数式：

20

【数 4】

$$\frac{(2400-18)}{(400-4)} - 1 = 5.0$$

で表せる。

【0196】

部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化された $O H$ 基の比が 50 % 前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエーテル基の数を以下のように推定した。まず、（1）形式上は重合時にポリエチレンオキシド 1 分子当たり 1 個の水分子が付加されることによって末端基が形成されることを考慮し、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量 M_w から $18 \text{ g} / \text{mol}$ を引いてから、（2） $-CH_2CH_2-O-$ 単位の分子量である $44 \text{ g} / \text{mol}$ で除することにより、使用したポリエチレンオキシドのエチレンオキシド単位の数を求めた。次に、各ポリエチレンオキシドのエーテル基の数がエチレンオキシド単位の数よりも 1 個少ないことを考慮して、エチレンオキシド単位の数から 1 を引く。その結果が、ポリエチレンオキシドのエーテル基の平均数である。次に、更にこの数に、上に記載したように求めたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の数を乗じる。

30

40

【0197】

上に述べた推算を実施例 12 に関し具体的に説明する。使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量 M_w は $400 \text{ g} / \text{mol}$ であったため、 $382 \text{ g} / \text{mol}$ という値が得られる。これを $44 \text{ g} / \text{mol}$ で除することにより、 $-CH_2CH_2-O-$ 単位の数は 8.7 個となり、結果的に、ポリエチレンオキシド中のエーテル単位の平均数は 7.7 となる。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の平均数を上で 6.0 と見積もったので、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基の平均数は 46 となる。或いは数式：

【数 5】

50

$$\left[\frac{400-18}{44} - 1 \right] \times \frac{2400-18}{400-4} = 46$$

で表せる。

【0198】

完全に酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたOH基の割合が95～100%前後であるものに関する）の使用に基づく、したがって、ジオールを第2構成成分として添加することが必要であった実施例の場合も、エステル基及びエーテル基の数の推定は、上に記載した方法と同様の方法で行ったが、その主要な違いは、計算に使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量 M_w を、酸化に使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量 M_w とジオール構成成分として使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量 M_w との算術平均値としたことである。この手法は、両方の構造単位がポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に均等に分布しているという単純化された仮定に基づいている。

10

【0199】

この修正推定を、 $M_w = 600 \text{ g/mol}$ であるポリエチレンオキシドがほぼ完全に酸化され、ジオール構成成分として $M_w = 1500 \text{ g/mol}$ であるポリエチレンオキシドを使用した実施例14に関し具体的に説明する。このエステル基の推定に関する式は以下の通りであり、

20

【数6】

$$\frac{4100-18}{[(600+1500) \times 0.5] - 4} - 1 = 2.9$$

エーテル基の推定に関する式は以下の通りである。

【数7】

$$\left\{ \frac{[(600+1500) \times 0.5] - 18}{44} - 1 \right\} \times \frac{4100-18}{[(600+1500) \times 0.5] - 4} = 88$$

30

【0200】

実施例11～21で得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーはいずれも、重量平均分子量 M_w が4050から18300 g/mol にさえ及んでいたが、生分解性は、28日後における CO_2 生成の理論値に対する測定値が73～89%の範囲にあった。 $M_w = 8720 \text{ g/mol}$ である従来のポリエチレンオキシドは、 M_w 値が10000 g/mol を十分に下回るにも関わらず、28日以内の CO_2 生成により測定した生分解性は、それよりも非常に劣る16%の値しか示さないこととは対照的である。

【0201】

実施例23～29

40

実施例23～29では、実施例16～21により得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの、香りの担体としての特性を調査し、従来のPEG 9000試料と比較した。

【0202】

各ポリマー（詳細は表3参照）9gを60℃で溶融させ、ミント香料混合物（沸点：207～228℃）1gと混合した。溶融混合物をコールドプレート上に滴下することにより重量40mg前後のペレットを得た。ペレット調製直後のミント香料の含有量の理論値は10重量%であり、これをガスクロマトグラフィー分析でも測定した。次いでペレットを全て一緒に40℃の乾燥棚で12週間保管し、ミント香料の含有量を再びガスクロマトグラフィー分析により測定した。結果を表3に示す。

50

【0203】

この実験から、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを用いて調製したペレット内のミント香料の量は依然として2.3～3.0重量%の範囲内にあり、一方、従来のPEG 9000ポリマーの場合は2.2重量%しかないことが分かる。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーがより多量の香料を保持することにより、定められた持続時間に対し使用する香料の量を減らすこと又は香料ペレットの持続時間をより長くすることのいずれかが可能となる。

【0204】

それに加えて、使用したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性は、従来のPEG 9000ポリマーよりもはるかに優れており、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解度は73～79%と高く、従来のPEG 9000ポリマーは16%と非常に低い。

【0205】

10

20

30

40

50

表 1

実施例 1～10

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ポリアルキレンオキシドの種類 ^{#1} 及び分子平均分子量 M _w [g/mol]		EO 200	EO 400	EO 600	EO 600	EO 1000	EO 1000	EO 1500	EO 1500	EO 2000	EO 2000
		3-4	8	12	12	21	21	33	33	44	44
		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
		3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
水の量 [g]											
酸化時間 [h]		6	6,5	35	8,5	45	10	62	11	85	12,5
生成物中のジ酸モノ酸比 [%]	ジ酸	30	25	94	26	97	25	96	24	98	24
	モノ酸	37	50	5.8	50	3.1	50	3.9	50	2.0	50
	ジオール ^{#2}	28	25	0.1	24	0.0	25	0.0	26	0.0	27
酸化された OH 基の比 [%] ^{#2}		48.8	49.7	97.0	51.5	98.4	49.8	98.0	49,4	99.0	48.5
物理的性状		液体	液体	液体	液体	固体	ペースト	固体	固体	固体	固体
水酸基価 [mg KOH/g]		231.0	117.1	< 2	79.1	< 2	48.0	2.3	32	< 2	22.7
酸価 [mg KOH/g]		268.3	136.8	173.8	91.7	106.2	54.4	70.2	37.1	51.8	26.0

^{#1} EO = ポリエチレンオキシド/EOPOEO = -CH₂CH₂OH 末端基を有するポリプロピレンオキシド

^{#2} モノ-及ジ酸の割合に基づき算出

表 2a

実施例 11～20

分類 ^{#1}	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
誘導源混合物	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.
エステル化触媒 ^{#2,3}	0.2 wt.% 触媒 1	0.3 wt.% 触媒 2	0.15 wt.% 触媒 3	0.2 wt.% 触媒 3	0.1 wt.% 触媒 1	0.25 wt.% 触媒 2	0.3 wt.% 触媒 2	0.2 wt.% 触媒 1	0.15 wt.% 触媒 1	0.2 wt.% 触媒 3
更なるジオール ^{#4}	---	---	550 g PEG 600	370 g PEG 1500	---	234 g PEG 400	---	565 g PEG 1500	---	290 g PEG 1000
反応時間[h]	5.5	6	8.5	10	8.0	5.0	5.5	8	5	7
K 値	9.9	13.6	23.3	26.6	26.7	28.6	30.5	32	29	33.5
物理的性状	液体	液体	液体	ペースト	液体	ペースト	固体	固体	固体	固体
M _n [g/mol]	1580	2400	3600	4100	4350	3700	4230	5150	4940	6400
M _w [g/mol]	4050	5450	10 600	13 600	14 820	14 470	13 700	16 850	16 100	18 300
PD (= M _w /M _n)	2.56	2.27	2.94	3.32	3.41	3.91	3.24	3.27	3.26	2.86
ポリマー内のエーテル基 の平均数 ^{#5}	25	46	73	88	89	77	90	112	108	139
ポリマー内のエステル基 の平均数 ^{#5}	7.0	5.0	5.0	2.9	6.3	4.3	3.2	2.4	2.3	3.3
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解 [%] ^{#6}	89	86.5	80.6	82.6	83.5	79	75	73	76	74

#1 inv.=発明品/ comp.=比較品

#3 wt. % 誘導源の混合物及び水の総和に対する

#5 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出

#6 百分率の値は、理論値に対する CO₂ の生成に関する

#2 触媒 1 = チタン酸テトライソブチル / 触媒 2 = メタンスルホン酸 / 触媒 3 = オクタン酸亜鉛

#4 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

表 2b 実施例 21～22

分類 ^{#1}	実施例 21	実施例 22
誘導源混合物 ^{#4}	inv.	comp.
エステル化触媒 ^{#2,3}	実施例 10 0.2 wt.% 触媒 1	PEG 9000 ---
更なるジオール ^{#4}	---	---
反応時間 [h]	4.5	---
K 値	30.4	25.4
物理的性状	固体	固体
M _n [g/mol]	5400	6830
M _w [g/mol]	16 630	8720
PD (= M _w /M _n)	3.08	1.28
ポリマー内のエーテル基の 平均数 ^{#5}	119	203
ポリマー内のエステル基の 平均数 ^{#5}	1.7	---
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解 [%] ^{#6}	79	16

^{#1} inv. = 発明品/ comp. = 比較品
^{#3} wt. % 誘導源の混合物及び水の総和に対する
^{#5} 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出
^{#6} 百分率の値は、理論値に対する CO₂ の生成に関する

^{#2} 触媒 1 = チタン酸テトライソブチル / 触媒 2 = メタンスルホン酸 / 触媒 3 = オクタン酸亜鉛
^{#4} PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

表 3 実施例 23～29

分類 ^{#1}	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	comp.
担体ポリマー ^{#2}	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	PEG 9000
M _n [g/mol]	3700	4230	5150	4940	6400	5400	6830
保管前のミント香料 含有率の理論値 [wt. %]	10	10	10	10	10	10	10
保管前のミント香料 含有率の実測値 [wt. %]	9.3	9.4	9.4	9.2	9.3	9.5	9.2
保管後のミント香料 含有率の実測値 [wt. %]	2.3	2.6	2.6	2.9	2.7	3.0	2.2
OECD 301B に準ずる 28 日後の担体ポリマーの 生分解 [%]	79	75	73	76	74	79	16

#1 inv.=発明品/ comp.=比較品

#2 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

【手続補正書】

【提出日】令和5年12月20日(2023.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

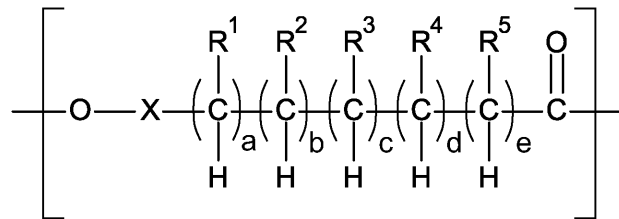
【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量 M_w が $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ であり、多分散度 PD が $2 \sim 6$ であり、アルキレン基と互いに結合している $10 \sim 560$ 個のエーテル基及び $2 \sim 51$ 個のエステル基を含む、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであって、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは：

A) $1 \sim 51$ 個の一般式 (I)：

【化1】



(式中、

・ 左側の $-\text{O}-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{C}-\text{O}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、

・ 右側の $-\text{C}-\text{O}-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

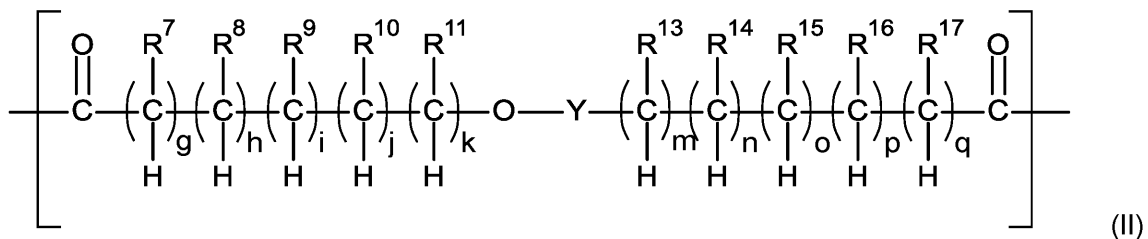
・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、互いに独立に、水素原子又は $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基を表し、

・ a 、 b 、 c 、 d 、 e は、互いに独立に、0 又は1の整数を表し、 $a \sim e$ の合計は $1 \sim 5$ であり、

・ X は、 $4 \sim 100$ 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖内に $2 \sim 6$ 個の炭素原子を含み、2 個の $-\text{O}-$ 単位間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2 個の水素原子又は1 個の水素原子及び1 個の $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む) の構造要素と、

B) $1 \sim 25$ 個の一般式 (II)：

【化2】



(式中、

・ 左側の $-\text{C}-\text{O}-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-\text{O}-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、

10

20

30

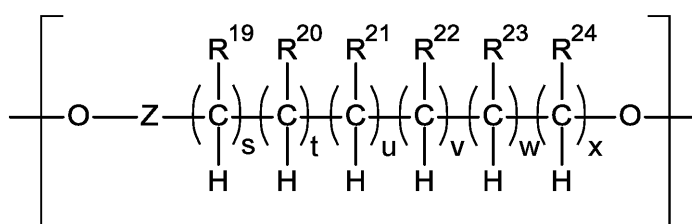
40

50

- ・ 右側の $-CO-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-O-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
 - ・ R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、
 - ・ g 、 h 、 i 、 j 、 k 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $g\sim k$ の合計は1～5であり、 $m\sim q$ の合計は1～5であり、
 - ・ Y は、0～99個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $C_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)の構造要素と、
- C) 式(I)及び(II)の構造要素の $-CO-$ 単位とエステル結合を形成するのに適した数の一般式(III)：

10

【化3】



(III)

20

(式中、

- ・ 左側の $-O-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-CO-$ 単位に結合してエステル単位を形成しており、
- ・ 右側の $-O-$ 単位は、前記ポリマーの隣接する単位の $-CO-$ 単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
- ・ R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} は、互いに独立に、水素原子又は $C_{1\sim 12}$ アルキル基を表し、
- ・ s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x は、互いに独立に、0又は1の整数を表し、 $s\sim x$ の合計は2～6であり、
- ・ Z は、0～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の $C_{1\sim 12}$ アルキル基のいずれかを含む)のポリアルキレンオキシド単位と、

30

但し、前記エステル基の総数は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定した前記エステル基の最大数を超えない、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項2】

40

- ・ R^1 が水素原子又はメチル基を表し、
- ・ R^2 、 R^3 が水素原子を表し、
- ・ d 、 e が0であり、
- ・ a が1であり、
- ・ b 、 c が0又は1の整数を表し、 $b\sim c$ の合計が0又は2であり、
- ・ X が、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個のエーテル基間に直接結合している鎖内に2又は4個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、 $-O-$ 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの1個は、2個の水素原子を含むか又は1個の水素原子及び1個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の1個又

50

は 3 個の炭素原子は、それぞれ 2 個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1 を超えない、
請求項 1 に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 3】

- ・ R^{13} が水素原子又はメチル基を表し、
- ・ b 、 c 、 d 、 e が 0 であり、
- ・ a が 1 であり、
- ・ X が、4 ～ 100 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個のエーテル基間に直接結合している鎖内に 2 個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、
-O- 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの 1 個は、2 個の水素原子を含むか又は 1 個の水素原子及び 1 個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は 2 個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1 を超えない、

10

請求項 1 に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 4】

- ・ R^{13} 、 R^{19} が、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
- ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} が水素原子を表し、
- ・ g 、 h 、 p 、 q 、 v 、 w が 0 であり、
- ・ k 、 m 、 s 、 x が 1 であり、
- ・ i 、 j 、 n 、 o 、 t 、 u が、互いに独立に、0 又は 1 の整数を表し、 $i \sim j$ の合計は 0 又は 2 であり、 $n \sim o$ の合計は 0 又は 2 であり、 $t \sim u$ の合計は 0 又は 2 であり、
- ・ Y が、3 ～ 99 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、 Z が、4 ～ 100 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個のエーテル基間に直接結合している鎖内に 2 個又は 4 個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、
-O- 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの 1 個は、2 個の水素原子を含むか又は 1 個の水素原子及び 1 個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの 1 個又は 3 個の炭素原子は、それぞれ 2 個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1 を超えない、

20

30

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 5】

- ・ R^{13} 、 R^{19} が、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
- ・ R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{24} が水素原子を表し、
- ・ g 、 h 、 i 、 j 、 n 、 o 、 p 、 q 、 t 、 u 、 v 、 w が 0 であり、
- ・ k 、 m 、 s 、 x が 1 であり、
- ・ Y が、3 ～ 99 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、 Z が、4 ～ 100 個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2 個のエーテル基間に直接結合している鎖内に 2 個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、
-O- 単位に対し α 位にある前記炭素原子のうちの 1 個は、2 個の水素原子を含むか又は 1 個の水素原子及び 1 個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの炭素原子は、2 個の水素原子を含み、各 $-O-$ 単位の α 位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、1 を超えない、

40

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 6】

エーテル基の数対エステル基の数の比は、4 ～ 100 である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 7】

構造要素 (I) の数対構造要素 (II) の数の比は、0.5 ～ 8 である、請求項 1 ～ 6

50

のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 8】

構造要素 (I)、(II) 及び (III) は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量の 80～100% を構成する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマー。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製するためのプロセスであって、

a) 構造要素 (I) を含み、1 個の 1 級 OH 及び 1 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

10

b) 構造要素 (II) を含み、2 個の COOH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

c) 構造要素 (III) を含み、2 個の 1 級 OH 末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

を含む混合物を、

50～250℃の温度及び 0.1 kPa abs～1 MPa abs の圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化することを含む、プロセス。

【請求項 10】

前記 OH 末端基の数対前記 COOH 末端基の数の比は、0.9～1.1 である、請求項 9 に記載のプロセス。

20

【請求項 11】

前記構成成分 a)～c) の混合物は、2 個の 1 級 OH 末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、20～100℃の温度及び 0.01～2 MPa abs の酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって製造され、前記酸化反応は、前記 OH 末端基の数対前記 COOH 末端基の数の比が 0.9～1.1 の範囲に達した後に停止される、請求項 9～10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの、香料をカプセル化するための、ブロックポリマーを調製するための構成単位としての、又は ホームケア及び洗濯用途に使用するための使用。

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/065984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. **C08G63/672 C08G63/78 C08G63/664 C08G65/324 C08G63/60**
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LARS VAN DER MEE ET AL: "Oxo-crown-ethers as comonomers for tuning polyester properties", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US, vol. 44, no. 7, 1 April 2006 (2006-04-01), pages 2166-2176, XP002635692, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/POLA.21329 [retrieved on 2006-02-14] the whole document -----	1-12
A	EP 2 611 853 A1 (BASF SE [DE]) 10 July 2013 (2013-07-10) example 1 -----	1-12
A	EP 3 502 162 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 26 June 2019 (2019-06-26) table 1 ----- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 2022

Date of mailing of the international search report

13/09/2022

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/065984

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/36656 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]; NACE VAUGHN MARK [US]) 21 November 1996 (1996-11-21) Examples; claim 1 -----	1-12

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					International application No	
Information on patent family members					PCT/EP2022/065984	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 2611853	A1	10-07-2013	BR 112013003891	A2	12-07-2016	
			CN 103154084	A	12-06-2013	
			EP 2611853	A1	10-07-2013	
			JP 5731651	B2	10-06-2015	
			JP 2013536286	A	19-09-2013	
			KR 20130102051	A	16-09-2013	
			RU 2013112098	A	27-09-2014	
			SG 188244	A1	30-04-2013	
			US 2013211041	A1	15-08-2013	
			WO 2012022048	A1	23-02-2012	
EP 3502162	A1	26-06-2019	CN 111479846	A	31-07-2020	
			EP 3502162	A1	26-06-2019	
			EP 3728397	A1	28-10-2020	
			US 2020317860	A1	08-10-2020	
			WO 2019121205	A1	27-06-2019	
WO 9636656	A1	21-11-1996	AT 201221	T	15-06-2001	
			AU 5666996	A	29-11-1996	
			DE 69612848	T2	30-08-2001	
			DK 0826012	T3	27-08-2001	
			EP 0826012	A1	04-03-1998	
			ES 2156278	T3	16-06-2001	
			TW 338050	B	11-08-1998	
			US 5525702	A	11-06-1996	
			WO 9636656	A1	21-11-1996	

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 エクスレ, ペーター

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 シェイド, クリスティアン

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 ヒュッファー, シュテファン

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 ヴァイス, トーマス

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン, カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

F ターム (参考) 4J029 AA02 AA03 AB01 AB04 AE18 BF23 BF25 CF07 ED04 HA01

HB01 JE182 JF181 JF321

4J200 AA02 AA03 BA11 BA21 DA17 DA24 EA11