

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】令和6年2月20日(2024.2.20)

【国際公開番号】WO2021/176211
 【公表番号】特表2023-516667(P2023-516667A)
 【公表日】令和5年4月20日(2023.4.20)
 【年通号数】公開公報(特許)2023-074
 【出願番号】特願2022-552604(P2022-552604)
 【国際特許分類】
 C 0 8 G 6 4 / 1 8 (2 0 0 6 . 0 1)
 【 F I 】
 C 0 8 G 6 4 / 1 8

10

【手続補正書】
 【提出日】令和6年2月9日(2024.2.9)
 【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

20

【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】

一般的構造 $B - A - (B)_n$ の (ポリ) オールブロックコポリマーであって、ブロック A が、ポリカーボネートブロック、又はポリエステルブロックであり、 $n = t - 1$ であって、且つ $t =$ ブロック A の上の反応性末端残基の数であり、ブロック B が、ポリエーテルカーボネートブロックであり、コポリマー鎖末端の70%を越えるものが、一級ヒドロキシル基末端となっている、(ポリ) オールブロックコポリマー。

【請求項2】

前記コポリマー鎖末端の、75%超、より好ましくは80%超が、一級ヒドロキシル基末端となっている；及び/又は

ブロックA対ブロックBのmol/mol比が、(25:1) ~ (1:250)の範囲である；及び/又は

ブロックAの中に存在する前記カーボネートが、CO₂から誘導される；及び/又は
ブロックAが、アルキレンオキシド及びCO₂から誘導される；及び/又は

ブロックAが、アルキレンオキシドから部分的に誘導され、任意選択的に、前記アルキレンオキシドが、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換されたシクロヘキセンオキシド(たとえば、リモンオキシド、C₁₀H₁₆O、又は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、C₁₁H₂₂O)、アルキレンオキシド(たとえば、エチレンオキシド及び置換されたエチレンオキシド)、非置換若しくは置換されたオキシラン(たとえば、オキシラン、エピクロロヒドリン、2-(2-メトキシエトキシ)メチルオキシラン(MEMO)、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME2MO)、2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME3MO)、1,2-エポキシブタン、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルカーボネート、ビニル-シクロヘキセンオキシド、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、2,3-エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、2,3-エポキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、及び官能化された3,5-ジオキサエポキシドから選択される、請求項1に記載の(ポリ) オールブロックコポリマー。

30

40

50

【請求項 3】

ブロック A が、ポリアルキレンカーボネートブロック、より典型的にはアルキレンオキシド及び CO_2 から誘導されたものである；及び/又は

前記アルキレンオキシド及び CO_2 が、開始剤は一切含まない前記ブロックの中の残基の少なくとも 90% を与え、特に、前記ブロックの中の残基の少なくとも 95%、より特に、前記ブロックの中の残基の少なくとも 99%、最も特に、開始剤は一切含まない前記ブロックの中の残基の約 100% が、アルキレンオキシド及び CO_2 の残基であり；任意選択的に、

前記ブロック A のアルキレンオキシド残基が、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド残基、任意選択的に、それに加えて、他のアルキレンオキシド残基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の (ポリ) オールブロックコポリマー。

10

【請求項 4】

ブロック A の前記アルキレンオキシド残基の少なくとも 50% が、エチレンオキシド残基又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロック A の前記アルキレンオキシド残基の少なくとも 70% が、エチレンオキシド残基又はプロピレンオキシド残基であり、最も典型的には、ブロック A の前記アルキレンオキシド残基の少なくとも 90% が、エチレンオキシド残基又はプロピレンオキシド残基、特にこのレベルでは、エチレンオキシドである；及び/又は

ブロック A が、70 ~ 100% の間、より典型的には 80 ~ 100% の間、最も典型的には 90 ~ 100% の間のカーボネート結合を有しており、及び/又は、前記 (ポリ) オールブロックコポリマーの前記ポリカーボネートブロックの A が、少なくとも 76% のカーボネート結合、好ましくは少なくとも 80% のカーボネート結合、より好ましくは少なくとも 85% のカーボネート結合を有しており、及び/又は、ブロック A が、98% 未満のカーボネート結合、好ましくは 97% 未満のカーボネート結合、より好ましくは 95% 未満のカーボネート結合を有しており、及び/又は、任意選択的に、ブロック A が、75% ~ 99% の間のカーボネート結合、好ましくは 77% ~ 95% の間のカーボネート結合、より好ましくは 80% ~ 90% の間のカーボネート結合を有している；及び/又は

20

前記ブロック A が、高いカーボネート含量を有し、前記ブロック B が、低いカーボネート含量を有し、たとえば、前記ブロック A が、70% より高いカーボネート結合を有し、及び/又は、たとえば、前記ブロック B が、50% 未満のカーボネート結合を有する；及び/又は

30

ブロック B の前記カーボネート残基が、 CO_2 から誘導される；及び/又は

ブロック B が、アルキレンオキシド及び CO_2 から誘導される；及び/又は

ブロック B が、部分的に、アルキレンオキシドから誘導され、任意選択的に、前記アルキレンオキシドが、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換されたシクロヘキセンオキシド (たとえば、リモネンオキシド、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 、又は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$)、アルキレンオキシド (たとえば、エチレンオキシド及び置換されたエチレンオキシド)、非置換若しくは置換されたオキシラン (たとえば、オキシラン、エピクロロヒドリン、2 - (2 - メトキシエトキシ) メチルオキシラン (MEMO)、2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) メチルオキシラン (ME2MO)、2 - (2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) エトキシ) メチルオキシラン (ME3MO)、1, 2 - エポキシブタン、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルカーボネート、ビニル - シクロヘキセンオキシド、3 - フェニル - 1, 2 - エポキシプロパン、2, 3 - エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、2, 3 - エポキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、及び官能化された 3, 5 - ジオキサエポキシドから選択される；及び/又は

40

ブロック B が、ポリアルキレンカーボネートブロックである；及び/又は

ブロック B が、エチレンオキシド残基及び任意選択的に他のアルキレンオキシド残基を含み、典型的には、アルキレンオキシド残基は、前記ブロックの中に少なくとも 90% の

50

非カーボネート官能基残基、特に、前記ブロックの中に少なくとも95%の非カーボネート官能基残基、より特に、前記ブロックの中に少なくとも99%の非カーボネート官能基残基を与え、最も特に、前記ブロックの中に約100%の非カーボネート官能基残基が、アルキレンオキシドの残基である；及び/又は

エチレンオキシド残基が、ブロックBの中の5~100%の前記アルキレンオキシド残基、より典型的には、ブロックBの中の10~100%、最も典型的には10~50%の前記アルキレンオキシド残基を形成し、及び/又は、ブロックBの中の少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、又は30%の前記アルキレンオキシド残基が、エチレンオキシド残基である；及び/又は

ブロックBが、アルキレンオキシド残基の混合物を含み、その他の非エチレンオキシド残基が、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、置換されたシクロヘキセンオキシド（たとえば、リモネンオキシド、 $C_{10}H_{16}O$ 、又は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $C_{11}H_{22}O$ ）、アルキレンオキシド（たとえば、エチレンオキシド及び置換されたエチレンオキシド）、非置換若しくは置換されたオキシラン（たとえば、オキシラン、エピクロロヒドリン、2-(2-メトキシエトキシ)メチルオキシラン(MEMO)、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME2MO)、2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)メチルオキシラン(ME3MO)、1,2-エポキシブタン、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルカーボネート、ビニル-シクロヘキセンオキシド、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、2,3-エポキシブタン、イソブチレンオキシド、シクロペンテンオキシド、2,3-エポキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、インデンオキシド、及び官能化された3,5-ジオキサエポキシドから選択される；及び/又は

ブロックBのアルキレンオキシド残基の少なくとも5%が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、より典型的には、ブロックBのアルキレンオキシド残基の少なくとも10%が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基、最も典型的には、ブロックBのアルキレンオキシド残基の少なくとも20%が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基であり、任意選択的に、ブロックBのアルキレンオキシド残基の少なくとも50%が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基、最も特に、ブロックBのアルキレンオキシド残基の少なくとも70%又は90%が、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド残基である；及び/又は

末端アルキレンオキシド残基の少なくとも70%が、エチレンオキシド残基であり、前記末端アルキレンオキシド残基の、より典型的には少なくとも75%、最も典型的には少なくとも80%が、エチレンオキシド残基である；及び/又は

前記(ポリ)オールブロックコポリマーの前記ポリエーテルカーボネートブロックBが、40%未満のカーボネート結合、好ましくは35%未満のカーボネート結合、より好ましくは30%未満のカーボネート結合を有し、及び/又はブロックBが、少なくとも5%のカーボネート結合、好ましくは少なくとも10%のカーボネート結合、より好ましくは少なくとも15%のカーボネート結合を有し、及び/又はブロックBが、1%~50%の間のカーボネート結合、好ましくは5%~45%の間のカーボネート結合、より好ましくは10%~40%の間のカーボネート結合を有する；及び/又は

前記(ポリ)オールブロックコポリマーの前記ポリエーテルカーボネートブロックBが、少なくとも60%のエーテル結合、好ましくは少なくとも65%のエーテル結合、より好ましくは少なくとも70%のエーテル結合を有し、及び/又は前記(ポリ)オールブロックコポリマーの前記ポリエーテルカーボネートブロックBが、95%未満のエーテル結合、好ましくは90%未満のエーテル結合、より好ましくは85%未満のエーテル結合を有し、及び/又はブロックBが、50%~99%の間のエーテル結合、好ましくは55%~95%の間のエーテル結合、より好ましくは60%~90%の間のエーテル結合を有する；及び/又は

前記(ポリ)オールブロックコポリマーのポリカーボネートブロックであるAが、エー

10

20

30

40

50

テル結合を更に含む；及び/又は

前記（ポリ）オールブロックコポリマーの前記ポリカーボネートブロック、Aが、24%未満のエーテル結合、好ましくは20%未満のエーテル結合、より好ましくは15%未満のエーテル結合、たとえば、10%未満、たとえば5%未満のエーテル結合を有し、ブロックAが、少なくとも1%のエーテル結合、たとえば少なくとも2%のエーテル結合、又は更には少なくとも5%のエーテル結合を有していてもよく、任意選択的に、ブロックAが、0%～25%の間のエーテル結合、好ましくは1%～20%の間のエーテル結合、より好ましくは1%～15%の間のエーテル結合を有していてもよい、請求項1～3のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマー。

【請求項5】

前記コポリマーの前記（ポリ）ブロック構造が、次式で定義される、請求項1～4のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマー：

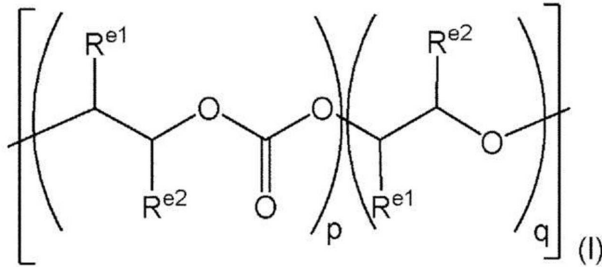


[式中、 $n = t - 1$ であって、且つ $t =$ ブロックAの上の末端OH基の残基の数であり；それぞれのA'が、独立して、少なくとも70%のカーボネート結合を有するポリカーボネート鎖であり、それぞれのBが、独立して、50～99%のエーテル結合及び少なくとも1%のカーボネート結合を有するポリエーテルカーボネート鎖であり、 $Z' - Z - (Z')_n$ が、開始剤残基である]。

【請求項6】

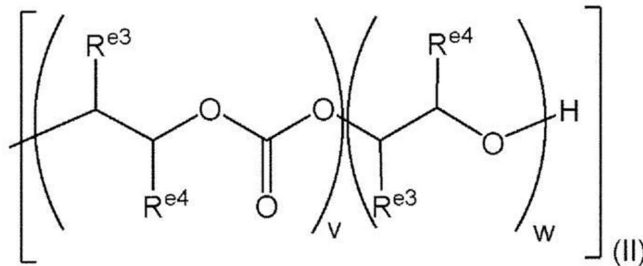
- A' - が、次の構造を有し：

【化1】



[式中、(p : q)の比率は、少なくとも(7 : 3)である]；
ブロックBが、次の構造を有し、

【化2】



[式中、 $w : v$ の比率は、1 : 1以上である]；

R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 及び R^{e4} が、ブロックA及びBを調製するために使用されたアルキレンオキシドの素性に依存し、任意選択的に、

それぞれの R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 、又は R^{e4} が、独立して、H、ハロゲン、ヒドロキシル、又は任意選択的に置換されたアルキル（たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $-CH_2C_1$ 、 $-CH_2-OR_{20}$ 、 $-CH_2-OC(O)R_{12}$ 、又は $-CH_2-OC(O)OR_{18}$ ）、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアルキル、又はヘテロアルケニルから選択され、

10

20

30

40

50

好ましくは、H、又は任意選択的に置換されたアルキルから選択される；及び/又は、 R^{e1} 及び R^{e2} 、又は R^{e3} 及び R^{e4} が、合体して、飽和、部分的な飽和又は不飽和の、炭素及び水素原子、並びに任意選択的に1個又は複数のヘテロ原子を含む環を形成する、請求項5に記載の(ポリ)オールブロックコポリマー。

【請求項7】

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

【化3】



10

[式中、Zは、自身に結合している1個又は複数個の、通常は2個以上の $-R^Z$ 基を有することができる任意の基とすることができ、任意選択的に置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、ヘテロシクロアルキレン、ヘテロシクロアルケニレン、アリーレン、ヘテロアリーレンから選択してもよく、又はZは、これらの基の任意の組合せであってもよく、例えば、Zは、アルキルアリーレン基、ヘテロアルキルアリーレン基、ヘテロアルキルヘテロアリーレン基、又はアルキルヘテロアリーレン基であってもよく；

aは、少なくとも1、典型的には少なくとも2である整数であり、任意選択的に、aは、1又は2～8の範囲にあり、任意選択的に、aは、2～6の範囲にあり；

R^Z は、それぞれ、 $-OH$ 、 $-NHR'$ 、 $-SH$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-P(O)(OR')$ 、 $-PR'(O)(OH)_2$ 、又は $-PR'(O)OH$ であってもよく、任意選択的に、 R^Z は、 $-OH$ 、 $-NHR'$ 、又は $-C(O)OH$ から選択され、任意選択的に、 R^Z は、それぞれ、 $-OH$ 、 $-C(O)OH$ 、又はこれらの組合せであり(例えば、 R^Z はそれぞれ $-OH$ である)；

R' は、H又は任意選択的に置換されたアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、若しくはヘテロシクロアルキルであってもよく、任意選択的に、 R' は、H又は任意選択的に置換されたアルキルであり；

Z'は、反応活性度の高い水素原子を結合に置き換えたことを除いて R^Z に相当する]を有し、任意選択的に、

aが、少なくとも2の整数である、あるいは任意選択的に、前記開始剤化合物は、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、及びカルボン酸等の単官能性開始剤、例えば、アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、1-及び2-プロパノール、1-及び2-ブタノール、直鎖若しくは分岐 $C_3 \sim C_{20}$ モノアルコール、例えば、tert-ブタノール、3-ブテン-1-オール、3-ブチン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、プロパルギルアルコール、2-メチル-2-プロパノール、1-tert-ブトキシ-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、フェノール、2-ヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシビフェニル、4-ヒドロキシビフェニル、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、及び4-ヒドロキシピリジン、エチレン、プロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレングリコールのモノエーテル若しくはエステル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテル、フェノール類、例えば、直鎖若しくは分岐 $C_3 \sim C_{20}$ アルキル置換フェノール、例えば、ノニルフェノール若しくはオクチルフェノール、単官能性カルボン酸類、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸、脂肪酸類、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、及びアクリル酸、並びに単官能性チオール類、例えば、エタンチオール、プ

40

50

ロパン - 1 - チオール、プロパン - 2 - チオール、ブタン - 1 - チオール、3 - メチルブタン - 1 - チオール、2 - ブテン - 1 - チオール、及びチオフェノール、若しくはアミン類、例えば、ブチルアミン、tert - ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、アニリン、アジリジン、ピロリジン、ピペリジン、及びモルホリンから選択され；並びに/又はジオール類、例えば、1, 2 - エタンジオール(エチレングリコール)、1 - 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1 - 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 2 - ジフェノール、1, 3 - ジフェノール、1, 4 - ジフェノール、ネオペンチルグリコール、カテコール、シクロヘキサセンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、Mnが約1500 g/mol以下のポリプロピレングリコール(PPG)若しくはポリエチレングリコール(PEG)、例えば、PPG425、PPG725、PPG1000、トリオール類、例えば、グリセロール、ベンゼントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、トリス(メチルアルコール)プロパン、トリス(メチルアルコール)エタン、トリス(メチルアルコール)ニトロプロパン、トリメチロールプロパン、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリプロピレンオキシドトリオール、及びポリエステルトリオール、テトラオール類、例えば、カリックス[4]アレイン、2, 2 - ビス(メチルアルコール) - 1, 3 - プロパンジオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、若しくは4個の-OH基を有するポリアルキレングリコール(PEG又はPPG)、ポリオール類、例えば、ソルビトール若しくは5個以上の-OH基を有するポリアルキレングリコール(PEG又はPPG)、若しくはエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、及びフェニルジエタノールアミンなどの混合官能基を有する化合物から選択される、請求項5又は請求項6に記載の(ポリ)オールブロックコポリマー。

10

20

【請求項8】

前記(ポリ)オールの分子量(Mn)は、300~20,000Daの範囲にあり、任意選択的にブロックAの分子量(Mn)は、200~4000Daの範囲にあり、任意選択的にブロックBの分子量(Mn)は、100~20,000Daの範囲にあり、より典型的には、ブロックAの分子量(Mn)は、200~2000Daの範囲、より典型的には200~1000Daの範囲、最も典型的には400~800Daの範囲にあり、及び/又はブロックBの分子量(Mn)は、典型的には200~10,000Daであり、より典型的には200~5000Daであり、任意選択的に、

30

前記分子量(Mn)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定されたものである；及び/又は

エチレンオキシド残基が、前記(ポリ)オールブロックコポリマー中にアルキレンオキシド残基の0~100%、前記(ポリ)オールブロックコポリマー中にアルキレンオキシド残基の典型的には5~70%、より典型的には10~60%、最も典型的には、前記(ポリ)オールブロックコポリマー中にアルキレンオキシド残基の10~40%を形成し、及び/又は、前記(ポリ)オールブロックコポリマー中で、そのアルキレンオキシド残基の少なくとも5%、10%、15%、20%、25%、又は30%が、エチレンオキシド残基である；及び/又は

40

ブロックAは、略交互ポリカーボネート(ポリ)オール残基である、請求項1~7のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマー。

【請求項9】

請求項1~8のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマーと、触媒、発泡剤、安定剤、可塑剤、充填剤、難燃剤、及び酸化防止剤から選択される1種又は複数種の添加剤とを含み、任意選択的に(ポリ)イソシアネートを更に含む組成物。

【請求項10】

ポリウレタンであって、請求項1~8のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロック

50

コポリマー、又は請求項 9 に記載の組成物と、(ポリ)イソシアネートとを反応させることにより製造され、任意選択的に、イソシアネート末端となっている、ポリウレタン。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロックコポリマー残基を含む、ポリウレタン。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロックコポリマー、又は請求項 9 に記載の組成物と、過剰の(ポリ)イソシアネートとの反応生成物を含む、イソシアネート末端のポリウレタンプレポリマー。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロックコポリマー残基を含む、イソシアネート末端のポリウレタンプレポリマー。

10

【請求項 1 4】

前記(ポリ)イソシアネートと前記(ポリ)オールブロックコポリマーとの反応のための前記触媒が、適切なウレタン触媒たとえば、第三級アミン化合物及び/又は有機金属化合物を含む；又は

三量化触媒が存在する；又は

前記三量化触媒の存在下にポリイソシアネート環の形成が可能となるように、ポリオールに対し過剰の(ポリ)イソシアネート、より典型的には、過剰のポリメリックイソシアネートが存在する、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマーを含む潤滑剤組成物。

20

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマーを含む界面活性剤組成物。

【請求項 1 7】

(ポリ)オールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、DMC 触媒を、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック A に従ったポリカーボネート又はポリエステル(ポリ)オール(コ)ポリマー、CO₂、エチレンオキシド及び任意選択的に 1 種又は複数のその他のアルキレンオキシドと反応させて、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマーを製造することを含む、プロセス。

30

【請求項 1 8】

第 1 の反応器における第 1 の反応及び第 2 の反応器における第 2 の反応を含む、(ポリ)オールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、前記第 1 の反応が、開始剤及び任意選択的に溶媒の存在下で、カーボネート触媒を、CO₂ 及びアルキレンオキシドと反応させて、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック A に従うポリカーボネート(ポリ)オールコポリマーを製造する反応であり、前記第 2 の反応が、DMC 触媒を、第 1 の反応のポリカーボネート(ポリ)オールコポリマー、CO₂、エチレンオキシド及び任意選択的に 1 種又は複数のその他のアルキレンオキシドと反応させて、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の(ポリ)オールブロックコポリマーを製造する反応である、プロセス。

40

【請求項 1 9】

複数の反応器システムの中で、(ポリ)オールブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、前記システムには、第 1 及び第 2 の反応器が含まれ、第 1 の反応が、前記第 1 の反応器の中で実施され、第 2 の反応が、前記第 2 の反応器の中で実施されるが；前記第 1 の反応が、開始剤及び任意選択的に溶媒の存在下で、カーボネート触媒を、CO₂ 及びアルキレンオキシドと反応させて、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の開始剤残基末端のブロック A に従うポリカーボネート(ポリ)オールコポリマーを製造する反応であり、前記第 2 の反応が、DMC 触媒を、前記第 1 の反応のポリカーボネート(ポリ)オール化合物、CO₂、エチレンオキシド及び任意選択的に 1 種又は複数のその他のアルキ

50

レンオキシドと反応させて、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマーを製造する反応である、プロセス。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロックコポリマーを、モノマー又はさらなるポリマーと反応させて、分子量のより高いポリマーを製造する反応を含む反応を更に含み、任意選択的に、

前記モノマー又はさらなるポリマーが、（ポリ）イソシアネートであり、前記反応の生成物がポリウレタンである、請求項 17 ~ 19 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記 DMC 触媒が、任意選択的に、前記反応器中又は別途に事前活性化され、任意選択的に前記 DMC が、開始剤化合物を用いて、又は請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック A に従った前記ポリカーボネート若しくはポリエステル（ポリ）オール（コ）ポリマーを用いて事前活性化されるか、又は請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマーを用いて事前活性化される；及び/又は

1 種又は複数のその他のアルキレンオキシドが、エチレンオキシドに加えて、請求項 17 若しくは 20 の前記反応、又は請求項 18 ~ 20 のいずれか一項に記載の第 2 の反応に添加される場合に、前記反応の終端において、前記エチレンオキシドの添加を、前記他のアルキレンオキシドよりも、mol/mol で多くする；及び/又は

エチレンオキシドが、請求項 17 若しくは 20 の前記反応、又は請求項 18 ~ 20 のいずれか一項に記載の第 2 の反応に添加される前記アルキレンオキシドの、5 ~ 100 % (mol/mol)、より典型的には、10 ~ 100 %、最も典型的には添加される前記アルキレンオキシドの 10 ~ 50 % (mol/mol)、及び/又は添加される前記アルキレンオキシドの、少なくとも 5 %、10 %、15 %、20 %、25 %、又は 30 % (mol/mol) を形成する、請求項 17 ~ 20 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 22】

非対称アルキレンオキシドが添加された場合に、前記反応が、40 ~ 100 % の間の頭 - 尾結合、好ましくは 70 % 超、80 % 超、又は 90 % 超の頭 - 尾結合を有するポリカーボネートを形成させることが可能である、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック A に従う前記ポリカーボネート又はポリエステル（ポリ）オールコポリマーが、前記 DMC 触媒との前記反応のために、粗反応混合物として、前記反応器、又は第 2 の反応器に、任意選択的に、連続的又は半連続的に供給され、前記反応器又は第 2 の反応器が、事前活性化された DMC 触媒を含む、請求項 17 ~ 22 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記第 1 の反応は、20 バール (2 MPa) 未満、より好ましくは 10 バール (1 MPa) 未満、最も好ましくは 8 バール (0.8 MPa) 未満の CO₂ 圧力下で実施される；及び/又は

前記第 2 の反応は、60 バール (6 MPa) 未満、好ましくは 20 バール (2 MPa) 未満、より好ましくは 10 バール (1 MPa) 未満、最も好ましくは 5 バール (0.5 MPa) 未満の CO₂ 圧力下で実施される；及び/又は

CO₂ は、前記第 1 の反応に連続的に、好ましくは開始剤の存在下に添加される；及び/又は

前記第 1 の反応は、回分式、半回分式、又は連続式プロセスとすることができる；及び/又は

前記第 2 の反応は、連続式プロセス又は半回分式プロセスとすることができる、請求項 17 ~ 23 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記反応器又は第 2 の反応器に供給される前記粗反応混合物は、ある量の未反応アルキ

10

20

30

40

50

レンオキシド及び／又はCO₂及び／又は開始剤を含む；及び／又は
 前記カーボネート触媒は、前記粗反応混合物中に存在する、もしくは前記カーボネート
 触媒は、前記反応器又は第2の反応器に添加される前に前記粗反応混合物から除去される
 、請求項2.3～2.4のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項26】

前記第1の反応器内の反応温度は、約0～250の範囲、好ましくは約40～約
 160の範囲、より好ましくは約50～120の範囲にある；及び／又は
 前記反応器又は第2の反応器内の反応温度は、約50～約160の範囲、好ましくは
 約70～約140の範囲、より好ましくは約70～約110の範囲にある；及び／又は

前記反応器は直列に配置されているか、又は前記反応器は入れ子になっており、任意選
 択的に、前記第1及び第2の反応器は、温度及び／又は圧力等の異なる反応条件を互いに
 同時に提供するのに有効である；及び／又は

前記粗反応混合物は、前記反応器又は第2の反応器に添加される前に酸で安定化される
 ；及び／又は

前記プロセスには、ある総量のアルキレンオキシドが用いられ、アルキレンオキシドの
 前記総量の約1～100%は前記第1の反応で混合され、任意の残部は前記第2の反応で
 添加され；任意選択的に、約5～90%、任意選択的に約10～90%、任意選択的に約
 20～90%、任意選択的に約40～90%、任意選択的に約40～80%、任意選択的
 に約5～50%が前記第1の反応で混合される；及び／又は

前記第1の反応におけるアルキレンオキシド全体の0.1～20%は、1を超えるエポ
 キシド部分を含むアルキレンオキシド基質、好ましくはビスエポキシドである；及び／又
 は

前記カーボネート触媒は、カーボネート結合を76%超有するポリカーボネート鎖を生
 成することができる触媒である；及び／又は

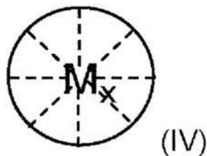
前記カーボネート触媒は、フェノール又はフェノラート配位子を含む金属触媒である；
 及び／又は

前記カーボネート触媒は、フェノール又はフェノラート配位子を含む二核金属錯体であ
 る、請求項1.7～2.5のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項27】

前記カーボネート触媒は、式(IV)：

【化4】



(式中、Mは、M-(L)_vで表される金属陽イオンであり；

xは、1～4の整数であり、

【化5】



は、1又は複数の多座配位子であり；

Lは、配位している配位子であり；

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

10

20

30

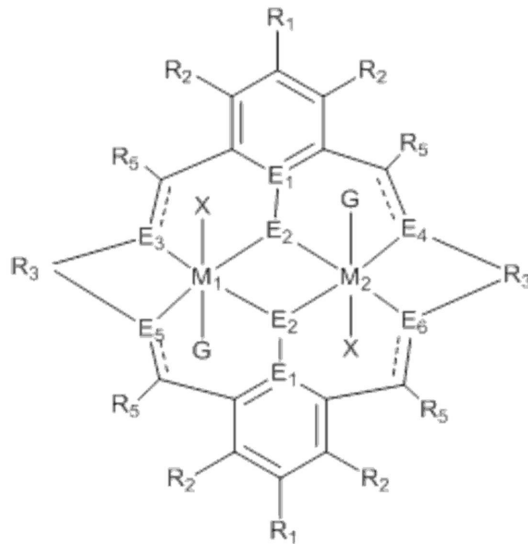
40

50

又は

前記カーボネート触媒は、次に示す構造：

【化6】



(V)

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

R_1 及び R_2 は、水素、ハライド、ニトロ基、ニトリル基、イミン、アミン、エーテル基、シリル基、シリルエーテル基、スルホキシド基、スルホニル基、スルフィネート基、若しくはアセチリド基、又は任意選択的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、脂環式基、若しくはヘテロ脂環式基から独立に選択され；

R_3 は、任意選択的に置換されたアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、ヘテロアルキニレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、又はシクロアルキレンから独立に選択され、ここで、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニレン、及びヘテロアルキニレンには、アリール、ヘテロアリール、脂肪族環、又はヘテロ脂肪族環が任意選択的に介在していてもよく；

R_5 は、 H 又は任意選択的に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、アリール、ヘテロアリール、アルキルヘテロアリール、若しくはアルキルアリールから独立に選択され；

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

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

【化7】

は

【化 8】

=====

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

【化 9】

=====

は

【化 10】

=====

であり；

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

X は、 $OC(O)R_x$ 、 OSO_2R_x 、 $OSOR_x$ 、 $OSO(R_x)_2$ 、 $S(O)R_x$ 、 OR_x 、ホスフィネート、ハライド、ナイトレート、ヒドロキシル、カーボネート、アミノ、アミド、又は任意選択的に置換された脂肪族、ヘテロ脂肪族、脂環式、ヘテロ脂環式、アリール、若しくはヘテロアリールから独立に選択され、 X は、それぞれ、同一であっても異なってもよく、 X は、 M_1 及び M_2 の間に架橋を形成していてもよく；

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

G は、存在しないか又はルイス塩基である中性若しくは陰イオン性供与性配位子から独立に選択される)を有する、請求項17~26のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項28】

前記カーボネート触媒は、本明細書において定義する式(IV)の触媒、金属サレン触媒、金属ポルフィリン触媒、金属テトラアザヌレン触媒、及び金属-ジイミナート触媒から選択される、請求項17~26のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項29】

前記DMC触媒は、少なくとも2個の金属中心及びシアニド配位子に加えて：1種若しくは複数種の錯化剤、水、金属塩、及び/又は酸の少なくとも1種も、任意選択的に非化学量論的な量で含む；及び/又は

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

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

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

10

20

30

40

50

で、連続若しくは半連続式で供給され、任意選択的に、前記第 1 の反応の生成物が、未反応のアルキレンオキシド及び / 又はカーボネート触媒を含む；及び / 又は

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のブロック A に従う前記ポリカーボネート若しくはポリエステル（ポリ）オールコポリマー、又は請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマーが、アルキレンオキシド及び CO_2 の添加より前に、前記反応器又は第 2 の反応器の中で、前記 DMC 触媒を事前活性化させるのに使用される；及び / 又は

前記第 1 又は第 2 の反応において、同一又は異なったアルキレンオキシドが使用される；及び / 又は

前記第 1 又は第 2 の反応に使用される前記アルキレンオキシドは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、又はプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの混合物を含む；及び / 又は

前記ポリカーボネート又はポリエステル（ポリ）オール（コ）ポリマーが、DMC、 CO_2 、エチレンオキシド、及び任意選択的に他のアルキレンオキシドの反応混合物に添加される；及び / 又は

前記ポリカーボネート又はポリエステル（ポリ）オール（コ）ポリマーが、前記 DMC 触媒に、連続的又は半連続的に添加され、好ましくは前記ポリカーボネート又はポリエステル（ポリ）オール（コ）ポリマーが、連続的に添加される；及び / 又は

前記ポリカーボネート又はポリエステル（ポリ）オール（コ）ポリマーの少なくとも独立した 1 回分が、反応開始後に添加される、請求項 17 ~ 28 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 30】

請求項 17 ~ 29 のいずれか一項に記載のプロセスによって、得ることが可能であるか、又は得られる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の（ポリ）オールブロックコポリマー。

【請求項 31】

前記ポリウレタンが、ソフトフォーム、軟質フォーム、インテグラルスキンフォーム、高レジリエンスフォーム、粘弾性若しくはメモリーフォーム、半硬質フォーム、硬質フォーム（たとえば、ポリウレタン（PUR）フォーム、ポリイソシアヌレート（PIR）フォーム、及び / 又はスプレーフォーム）、エラストマー（たとえば、キャストエラストマー、熱可塑性エラストマー（TPU）、又はマイクロセルラーエラストマー）、接着剤（たとえば、ホットメルト接着剤、感圧接着剤、又は反応性接着剤）、シーラント又はコーティング（たとえば、水系又は溶媒分散体（PUD）、二成分コーティング、一成分コーティング、無溶媒コーティング）の形態にあり、任意選択的に、

前記ポリウレタンが、押出成形法、金型成形法、射出成形法、スプレー法、発泡法、鋳造法及び / 又は加硫法を含むプロセスを介して成形され、さらに任意選択的に、前記ポリウレタンが、「ワンポット」プロセス又は「プレポリマー」プロセスを介して成形される、請求項 10 又は 11 に記載のポリウレタン。

10

20

30

40

50