

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6900194号  
(P6900194)

(45) 発行日 令和3年7月7日(2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月18日(2021.6.18)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>69/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 69/00
<b>CO8G</b>	<b>64/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 64/00
<b>CO8G</b>	<b>64/42</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 64/42
<b>CO8G</b>	<b>18/44</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/44

請求項の数 39 (全 94 頁)

(21) 出願番号	特願2016-560502 (P2016-560502)	(73) 特許権者	517433669
(86) (22) 出願日	平成27年4月3日(2015.4.3)		サウジ アラムコ テクノロジーズ カン
(65) 公表番号	特表2017-509772 (P2017-509772A)		パニー
(43) 公表日	平成29年4月6日(2017.4.6)		サウジアラビア王国 ダーラン 3131
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/024299		1, ピー. オー. ボックス 62
(87) 国際公開番号	W02015/154001	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成27年10月8日(2015.10.8)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成30年4月2日(2018.4.2)	(74) 代理人	100113413
(31) 優先権主張番号	61/974,500		弁理士 森下 夏樹
(32) 優先日	平成26年4月3日(2014.4.3)	(74) 代理人	100181674
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 飯田 貴敏
		(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

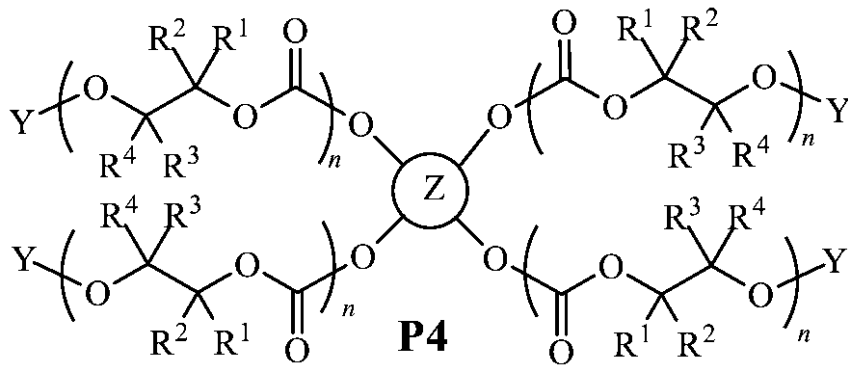
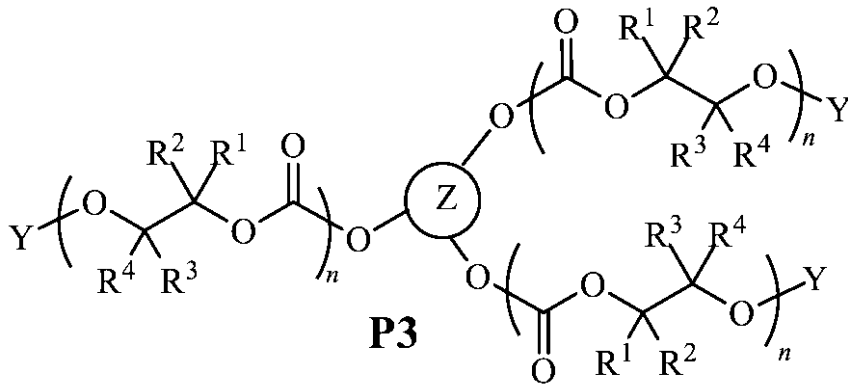
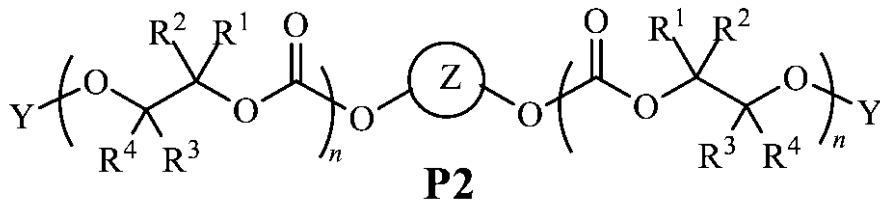
(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

P 2、P 3、P 4、P 5、P 6、および P 7 :

【化 2 2 3】

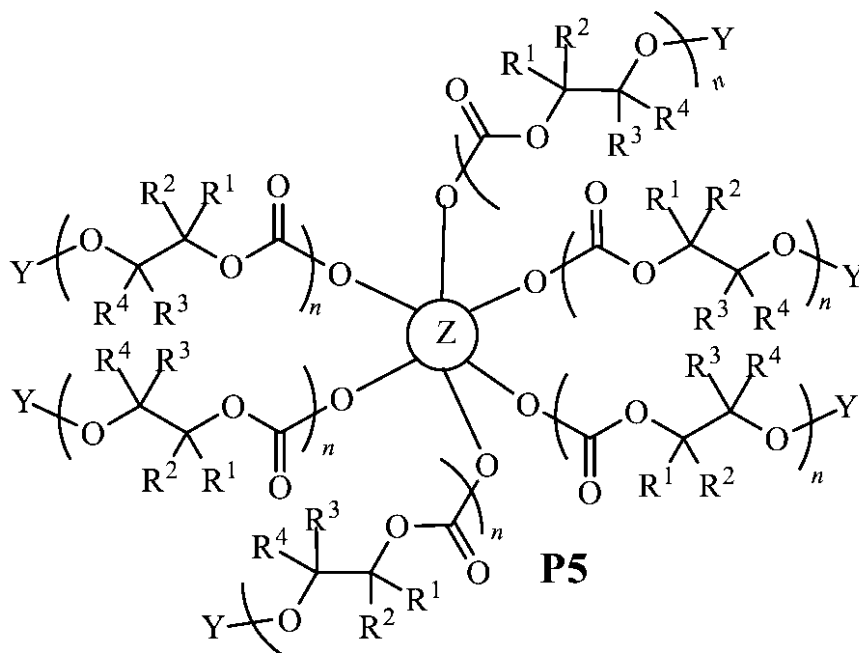


10

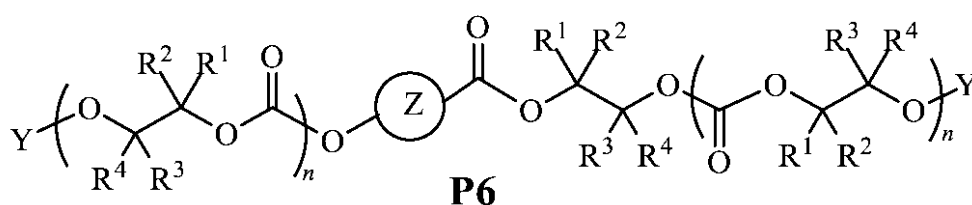
20

30

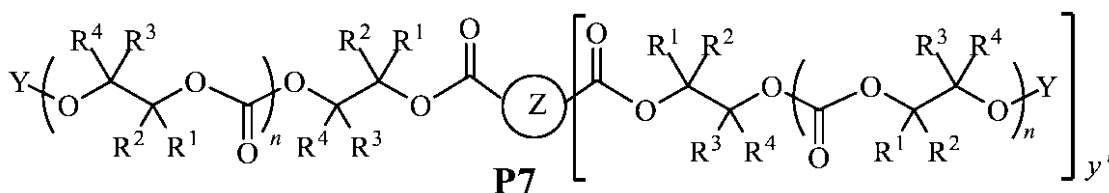
## 【化 2 2 4】



10



20



30

からなる群から選択される式のポリマー鎖を含む、脂肪族エポキシド - CO<sub>2</sub> ベースのポリカーボネートポリオール組成物であって、式中、

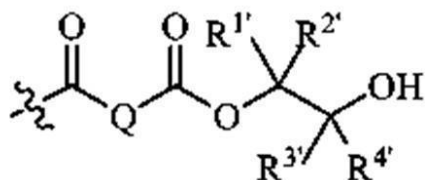
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ発生する際、-H、フッ素、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>-<sub>40</sub>脂肪族基、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>-<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族基、及び必要に応じて置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>のいずれか2つ以上が、必要に応じて介在する原子と一緒になっ

40

て、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要に応じて置換されている環を形成することができ、

部位 - Y は、式

## 【化 2 2 5】



50

を有し、

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  及び  $R^{4'}$  は、それぞれ発生する際、-H、フッ素、必要に応じて置換されている  $C_{1-40}$  脂肪族基、必要に応じて置換されている  $C_{1-20}$  ヘテロ脂肪族基、及び必要に応じて置換されているアール基からなる群から独立して選択され、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$  及び  $R^{4'}$  のいずれか 2 つ以上が、必要に応じて介在する原子と一緒にあって、1 つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する 1 つまたは複数の必要に応じて置換されている環を形成することができ、

各  $n$  は、前記組成物において平均 2 ~ 200 の範囲内であり、

Q は、環状酸無水物に由来する任意の二価の部位であり、

【化 2 1 7】



10

は、多価の部位であり；

$y'$  は、1 ~ 5 である、前記ポリカーボネートポリオール組成物。

【請求項 2】

【化 2 2 6】



20

は、炭素、窒素、リン、硫黄、及びホウ素からなる群から選択される 1 個または複数個の原子を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

【化 2 2 7】



は、1 個または複数個の炭素原子を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

【化 2 2 8】



30

は、

【化 2 2 9】



40

である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

【化 2 3 0】

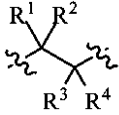


は、多官能性連鎖移動剤に由来する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

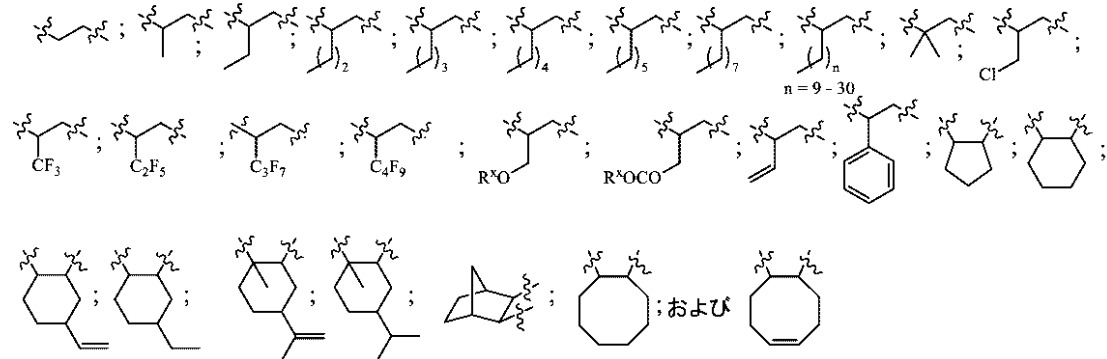
部位

## 【化 2 3 1】



は、それぞれ発生する際、

## 【化 2 3 2】



10

20

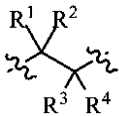
からなる群から独立して選択され、式中、各  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  または  $R^4$  は、必要に応じて置換されている脂肪族、必要に応じて置換されているヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されているアリール、及び必要に応じて置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択され、

各  $R^x$  は、必要に応じて置換されている脂肪族、必要に応じて置換されているヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されているアリール、及び必要に応じて置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

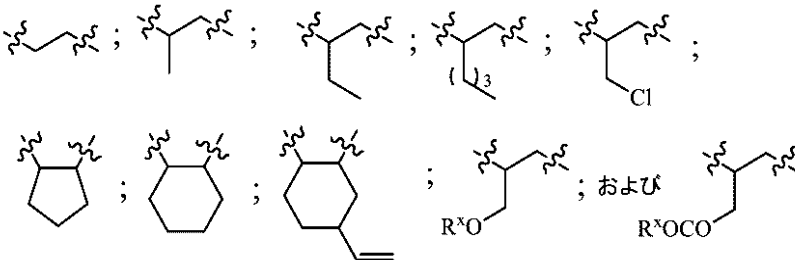
部位

## 【化 2 3 3】



は、それぞれ発生する際、

## 【化 2 3 4】



40

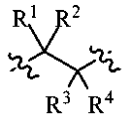
からなる群から独立して選択され、式中、各  $R^x$  は、必要に応じて置換されている脂肪族、必要に応じて置換されているヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されているアリール、及び必要に応じて置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択される、請求項 1 に記載の組成物。

50

## 【請求項 8】

部位

## 【化 2 3 5】



は、それぞれ発生する際、

## 【化 2 3 6】



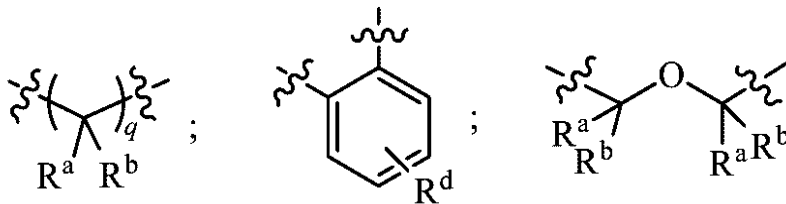
10

である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

Q は：

## 【化 2 3 7】



20

からなる群から選択される必要に応じて置換されている二価の部位であり、式中、

$R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ、-H、ハロゲン、必要に応じて置換されている  $C_{1-8}$  脂肪族、及び必要に応じて置換されている  $C_{1-8}$  ヘテロ脂肪族からなる群から独立して選択され、2つ以上の  $R^a$  及び / または  $R^b$  基（同じまたは異なる炭素原子のいずれにあっても）が、介在する原子と一緒にあって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する、1つまたは複数の必要に応じて置換されている、必要に応じて不飽和の環を形成してよく、同じ炭素原子にあるまたは隣接する炭素原子にある2つの  $R^a$  及び  $R^b$  基が、必要に応じて一緒にあって、アルケン、または、同じ炭素原子にある場合には、カルボニル基を形成してよく、

30

$q$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$R^d$  は、それぞれ発生する際、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>、または  $C_{1-20}$  脂肪族、窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1 ~ 4個のヘテロ原子を有する  $C_{1-20}$  ヘテロ脂肪族、6 ~ 10員アリール、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1 ~ 4個のヘテロ原子を有する5 ~ 10員ヘテロアリール、ならびに窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1 ~ 2個のヘテロ原子を有する4 ~ 7員複素環式からなる群から選択される必要に応じて置換されている基からなる群から独立して選択され、2つ以上の  $R^d$  基が、結合している炭素原子及び任意の介在する原子と一緒にあって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要に応じて置換されている環を形成してよい、

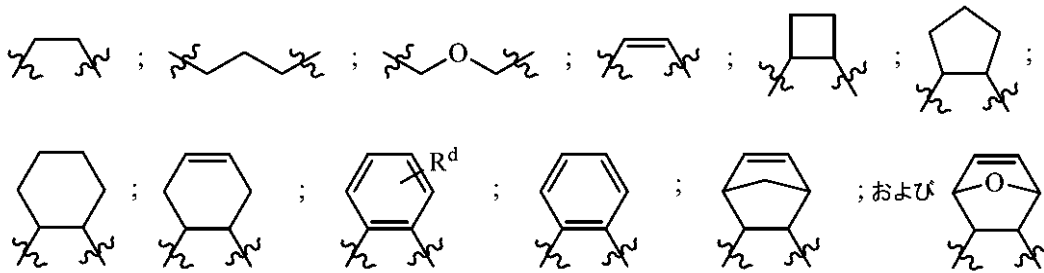
40

請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

Q は：

## 【化238】



10

からなる群から選択される必要に応じて置換されている二価の部位であり、式中、

$R^d$  は、必要に応じて存在するが、存在する場合は、それぞれ発生する際、ハロゲン、  
 -OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、  
 -CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>、またはC<sub>1</sub>-<sub>20</sub>脂肪族、  
 窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1~4個のヘテロ原子を有する  
 C<sub>1</sub>-<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族、6~10員アリアル、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して  
 選択される1~4個のヘテロ原子を有する5~10員ヘテロアリアル、ならびに窒素、  
 酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1~2個のヘテロ原子を有する4~7  
 員複素環式からなる群から選択される必要に応じて置換されている基からなる群から独立  
 して選択され、2つ以上の $R^d$ 基が、結合している炭素原子及び任意の介在する原子と一  
 緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要  
 に応じて置換されている環を形成してよい、

20

請求項1に記載の組成物。

## 【請求項11】

Qは

## 【化239】



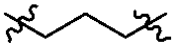
である、請求項1に記載の組成物。

30

## 【請求項12】

Qは

## 【化240】

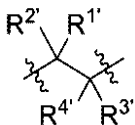


である、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項13】

部位

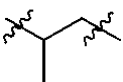
## 【化241】



40

は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖においてそれぞれ発生する際、

## 【化242】



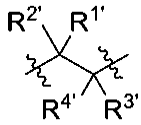
50

である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

部位

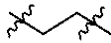
【化 2 4 3】



10

は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖においてそれぞれ発生する際、

【化 2 4 4】

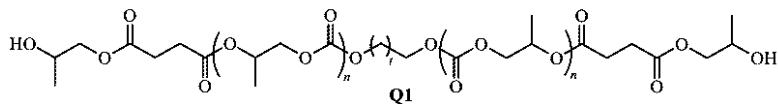


である、請求項 1 に記載の組成物。

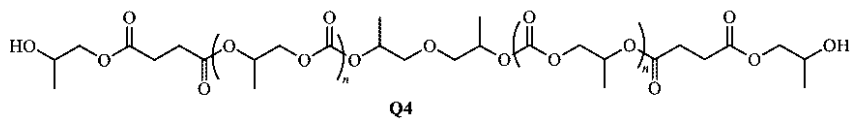
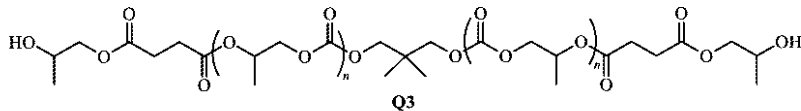
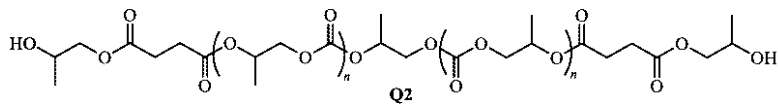
【請求項 1 5】

Q 1、Q 2、Q 3、Q 4、Q 5、Q 6、Q 7、Q 8、

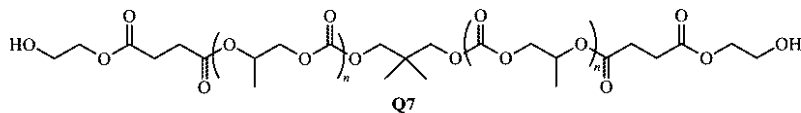
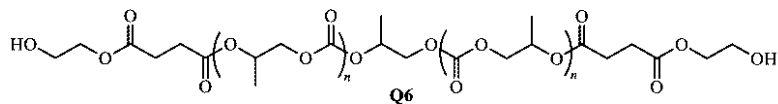
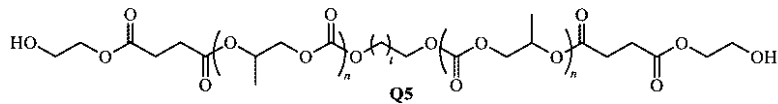
【化 2 4 5】



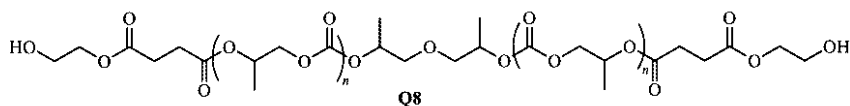
20



30



40



及びこれらのいずれか 2 種以上の混合物からなる群から選択される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含み、式中、各 n は、前記組成物において平均 2 ~ 200 の範囲内であり、t は 0 ~ 10 である、請求項 1 に記載の組成物。

50

## 【請求項 16】

前記組成物は、

500 g/mol ~ 3,000 g/mol の平均分子量数、1.25 未満の多分散指数、少なくとも 95% のカーボネート連結部、及び少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 ~ Q8 のいずれかのポリ(プロピレンカーボネート)；

500 g/mol の平均分子量数、1.25 未満の多分散指数、少なくとも 95% のカーボネート連結部、及び少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 ~ Q8 のいずれかのポリ(プロピレンカーボネート)；

1,000 g/mol の平均分子量数、1.25 未満の多分散指数、少なくとも 95% のカーボネート連結部、及び少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 ~ Q8 の

10

いずれかのポリ(プロピレンカーボネート)；または

3,000 g/mol の平均分子量数、1.25 未満の多分散指数、少なくとも 95% のカーボネート連結部、及び少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q1 ~ Q8 の

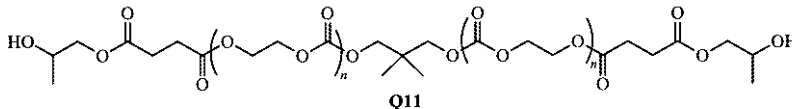
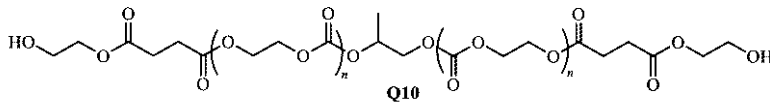
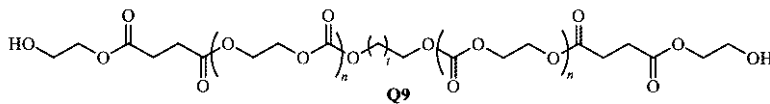
いずれかのポリ(プロピレンカーボネート)を含む、請求項 15 に記載の組成物。

## 【請求項 17】

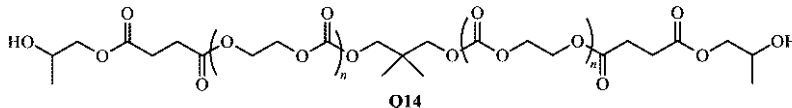
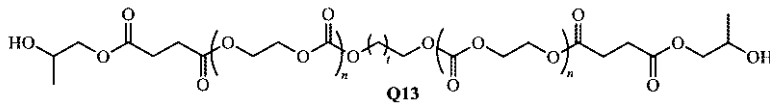
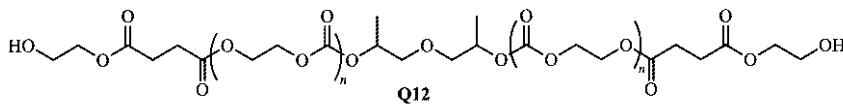
Q9、Q10、Q11、Q12、Q13、Q14、

20

## 【化 246】



30



40

及びこれらのいずれか 2 種以上の混合物からなる群から選択される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含み、式中、各 n は、前記組成物において平均 2 ~ 200 の範囲内であり、t は 0 ~ 10 である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 18】

前記組成物は、

500 g/mol ~ 3,000 g/mol の平均分子量数、1.25 未満の多分散指数、少なくとも 95% のカーボネート連結部、及び少なくとも 98% の -OH 末端基を有する式 Q9 ~ Q14 のいずれかのポリ(エチレンカーボネート)；

50

500 g/molの平均分子量数、1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q9~Q14のいずれかのポリ(エチレンカーボネート)；

1,000 g/molの平均分子量数、1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q9~Q14のいずれかのポリ(エチレンカーボネート)；

2,000 g/molの平均分子量数、1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q9~Q14のいずれかのポリ(エチレンカーボネート)；または

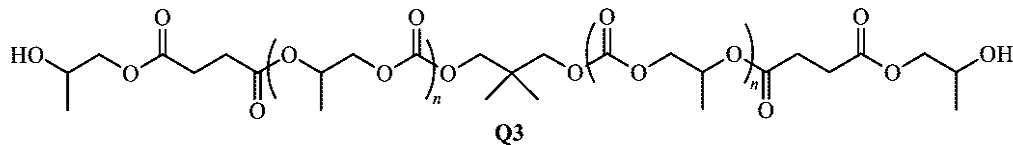
3,000 g/molの平均分子量数、1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q9~Q14のいずれかのポリ(エチレンカーボネート)

を含む、請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

式：

【化247】



10

20

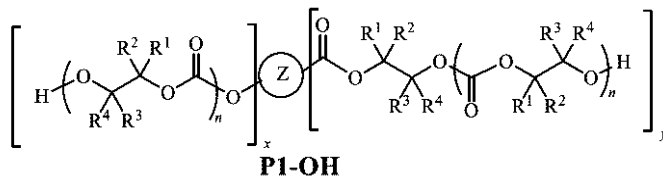
によって表される脂肪族ポリカーボネートポリオールを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項20】

ポリカーボネートポリオールを含む組成物を製造する方法であって、前記方法が、

i) 式P1-OH

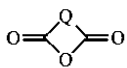
【化248】



30

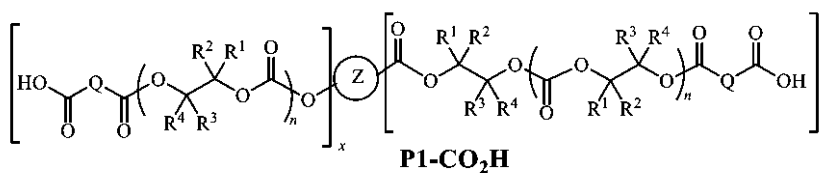
のポリカーボネートポリオールを、式

【化249】



を有する環状無水物と反応させて、式P1-CO<sub>2</sub>H

【化250】



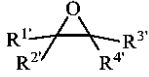
40

のポリカーボネートポリオールをもたらすステップと、

ii) このポリオールを、式

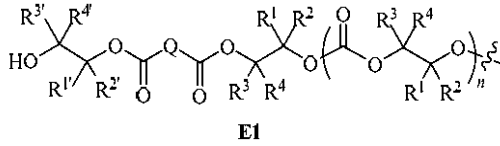
50

## 【化 2 5 1】



のエポキシドとさらに反応させて、式 E 1

## 【化 2 6 7】



10

を有する末端基を有するポリマーを得るステップと、  
を含み、

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ発生する際、-H、フッ素、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>~40脂肪族基、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>~20ヘテロ脂肪族基、及び必要に応じて置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>のいずれか2つ以上が、介在する原子と必要に応じて一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要に

20

に応じて置換されている環を形成することができ、  
R<sup>1</sup>'、R<sup>2</sup>'、R<sup>3</sup>'及びR<sup>4</sup>'は、それぞれ発生する際、-H、フッ素、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>~40脂肪族基、必要に応じて置換されているC<sub>1</sub>~20ヘテロ脂肪族基、及び必要に応じて置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、R<sup>1</sup>'、R<sup>2</sup>'、R<sup>3</sup>'及びR<sup>4</sup>'のいずれか2つ以上が、介在する原子と必要に応じて一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要に

に応じて置換されている環を形成することができ、

nは、前記組成物において平均で2~200の範囲内であり、

Qは、必要に応じて置換されている二価の部位であり、

## 【化 2 6 8】



30

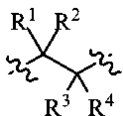
は、多価の部位であり；

x及びyはそれぞれ独立して、0~6の整数であり、xとyとの合計が2~6である、前記方法。

## 【請求項 2 1】

部位

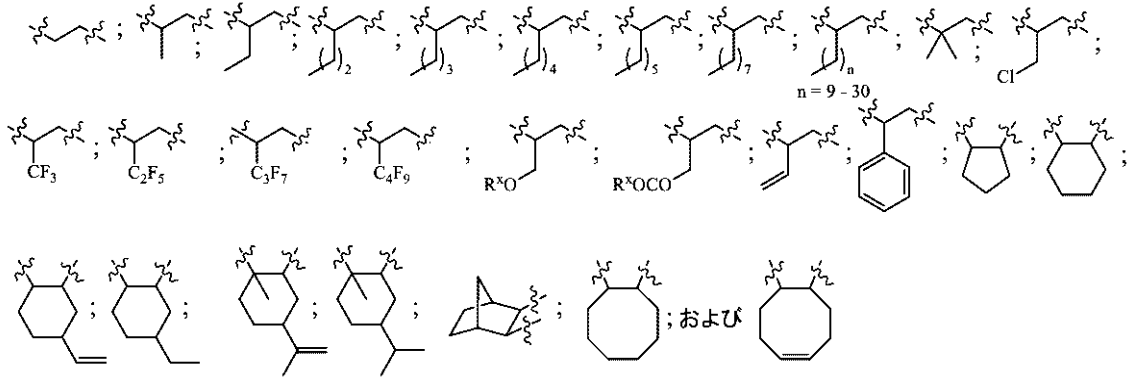
## 【化 2 5 2】



40

は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖においてそれぞれ発生する際、

## 【化 2 5 3】



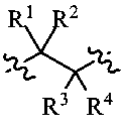
10

からなる群から独立して選択され、式中、各  $R^x$  は、必要に応じて置換されている脂肪族、必要に応じて置換されているヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されているアリール、及び必要に応じて置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択される、請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 2 2】

部位

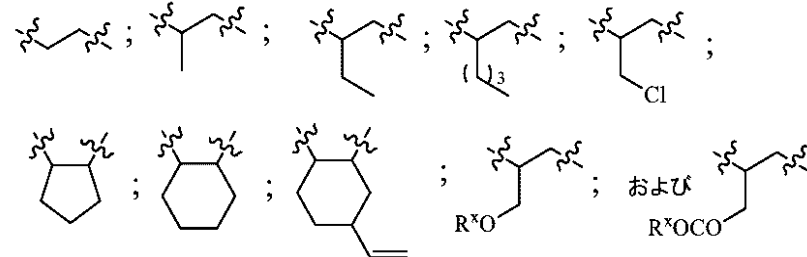
## 【化 2 5 4】



20

は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖においてそれぞれ発生する際、

## 【化 2 5 5】



30

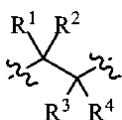
からなる群から独立して選択され、式中、各  $R^x$  は、必要に応じて置換されている脂肪族、必要に応じて置換されているヘテロ脂肪族、必要に応じて置換されているアリール、及び必要に応じて置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択される、請求項 20 に記載の方法。

40

## 【請求項 2 3】

部位

## 【化 2 5 6】



は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖においてそれぞれ発生する際、

## 【化 2 5 7】

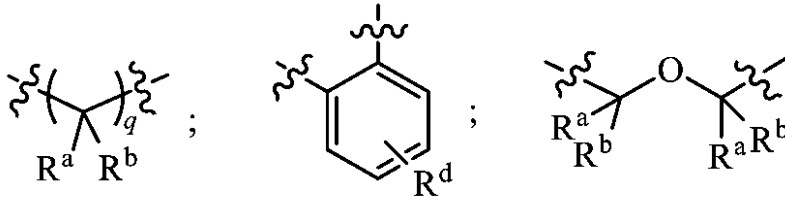


である、請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 2 4】

Q は：

## 【化 2 5 8】



10

からなる群から選択される必要に応じて置換されている二価の部位であり、式中、

$R^a$  及び  $R^b$  は、それぞれ、 $-H$ 、ハロゲン、必要に応じて置換されている  $C_{1-8}$  脂肪族、及び必要に応じて置換されている  $C_{1-8}$  ヘテロ脂肪族からなる群から独立して選択され、2つ以上の  $R^a$  及び/または  $R^b$  基（同じまたは異なる炭素原子のいずれにあっても）が、介在する原子と一緒にあって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する、1つまたは複数の必要に応じて置換されている、必要に応じて不飽和の環を形成してよく、同じ炭素原子にあるまたは隣接する炭素原子にある2つの  $R^a$  及び  $R^b$  基が、必要に応じて一緒にあって、アルケン、または、同じ炭素原子にある場合には、カルボニル基を形成してよく、

20

$q$  は、1 ~ 10 の整数であり、

$R^d$  は、それぞれ発生する際、ハロゲン、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2NR_2$ 、 $-CNO$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-SiR_3$ 、または  $C_{1-20}$  脂肪族、窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1 ~ 4個のヘテロ原子を有する  $C_{1-20}$  ヘテロ脂肪族、6 ~ 10員アリール、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1 ~ 4個のヘテロ原子を有する5 ~ 10員ヘテロアリール、ならびに窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1 ~ 2個のヘテロ原子を有する4 ~ 7員複素環式からなる群から選択される必要に応じて置換されている基からなる群から独立して選択され、2つ以上の  $R^d$  基が、結合している炭素原子及び任意の介在する原子と一緒にあって、1つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する1つまたは複数の必要に応じて置換されている環を形成してよい、

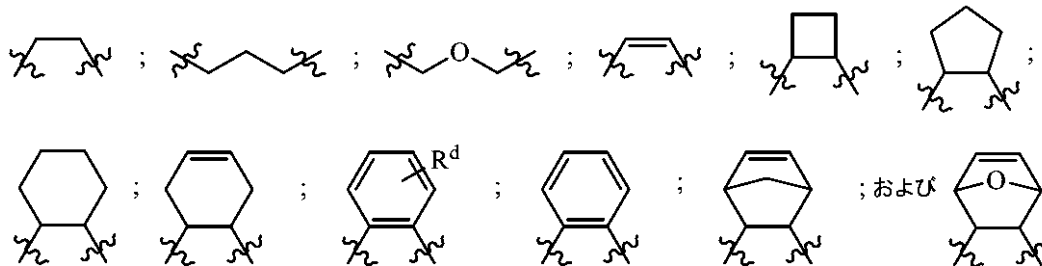
30

請求項 20 に記載の方法。

## 【請求項 2 5】

Q は：

## 【化 2 5 9】



40

からなる群から選択される必要に応じて置換されている二価の部位であり、式中、

50

$R^d$  は、必要に応じて存在するが、存在する場合は、それぞれ発生する際、ハロゲン、  
 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2NR_2$   
 $-CNO$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-SiR_3$ 、または  $C_{1-20}$  脂肪族  
 窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される 1~4 個のヘテロ原子を有す  
 $C_{1-20}$  ヘテロ脂肪族、6~10 員アリアル、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立し  
 て選択される 1~4 個のヘテロ原子を有する 5~10 員ヘテロアリアル、ならびに窒素、  
 酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される 1~2 個のヘテロ原子を有する 4~7  
 員複素環式からなる群から選択される必要に応じて置換されている基からなる群から独立  
 して選択され、2 つ以上の  $R^d$  基が、結合している炭素原子及び任意の介在する原子と一  
 緒になって、1 つまたは複数のヘテロ原子を必要に応じて含有する 1 つまたは複数の必要  
 に応じて置換されている環を形成してよい、

10

請求項 20 に記載の方法。

【請求項 26】

Q は：

【化 260】



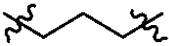
である、請求項 20 に記載の方法。

20

【請求項 27】

Q は：

【化 261】



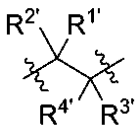
である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

部位

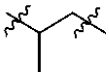
30

【化 262】



は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖内にそれぞれ発生する際、

【化 263】



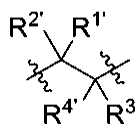
40

である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 29】

部位

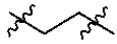
【化 264】



50

は、前記脂肪族ポリカーボネート鎖内にそれぞれ発生する際、

【化 2 6 5】



である、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 3 0】

ステップ i ) において、1 種または複数種の触媒の使用をさらに含む、請求項 2 0 に記載の方法。

10

【請求項 3 1】

ステップ i i ) において、1 種または複数種の触媒の使用をさらに含む、請求項 2 0 または 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

少なくとも 1 種の触媒が、( サルシ ( s a l c y ) ) M X ( サルシ = N , N ' - ビス ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチリデン ) - 1 , 2 ジアミノシクロヘキサン ; M = A l , C o , C r , M n ; X = ハライドまたはカルボキシレート )、グルタル酸亜鉛、T P P M - X ( T P P = テトラフェニルポルフィリン ; M = A l , C o , C r ; X = ハライドまたはアルコキシド )、酢酸 ( - ジイミネート ) 亜鉛からなる群から選択される、請求項 3 1 に記載の方法。

20

【請求項 3 3】

少なくとも 1 種の触媒が、コバルト ( I I I ) サルシ ( サルシ = N , N ' - ビス ( 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルサリチリデン ) ) である、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

Q が、

【化 2 6 6】



である、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 3 5】

前記環状無水物は、コハク酸無水物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 6】

請求項 1 に記載の組成物を含む組成物であって、請求項 1 に記載の組成物と架橋剤との反応から形成される、前記組成物。

【請求項 3 7】

前記架橋剤は、ポリウレタン接着剤の生成に好適なイソシアネート試薬である、請求項 3 6 に記載の組成物。

【請求項 3 8】

前記イソシアネート試薬は、脂肪族ジイソシアネート、シクロ脂肪族ジイソシアネート、及び芳香族ジイソシアネートからなる群から選択される、請求項 3 7 に記載の組成物。

40

【請求項 3 9】

前記組成物は、ポリウレタンである、請求項 3 6 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本願は、全内容が参考により本明細書に組み込まれる、2 0 1 4 年 4 月 3 日に提出された米国仮特許出願第 6 1 / 9 7 4 , 5 0 0 号の優先権を主張する。

【0 0 0 2】

50

本発明は、改善された熱的及び化学的安定性を有する新規の脂肪族ポリカーボネート（APC）組成物、ならびにこれら新規の材料を作製、配合、かつ使用する方法に関する。また、新規のAPC組成物から作製されたフィルム及び高次ポリマー、ならびにこれら組成物でコーティングされた、これら組成物から作製された、またはこれら組成物を組み込んだ物品も提供する。

【背景技術】

【0003】

二酸化炭素と、エポキシド、例えばUS 8,247,520に記載されているものとの共重合に由来する脂肪族ポリカーボネートポリオールは、熱硬化性用途での使用に有望な材料として近年登場している。用途として、ポリウレタンフォーム（WO 2012/071505）、熱可塑性ポリウレタン（WO 2013/138161）、接着剤（WO 2013/158621）、コーティング（WO 2012/071505）、SPURシーラント（WO 2013/163442）、及び複合体（WO 2012/040454）が挙げられる。

10

【0004】

CO<sub>2</sub>ベースのポリオールは、これらの用途において価値のある特徴を付与する。具体的な用途に応じて、これらのポリオールの組み込みは、向上した強度、高い硬度、良好な接着性、及びUV耐性を付与することができる。しかし、これらの新しいポリオールを熱硬化性配合物に組み込むことは、ある特定の課題を提示する可能性がある。これらの課題の中には、粘度が高いこと、他のポリオールとの相溶性が変化しやすいこと、ある特定のウレタン触媒への感度、及び長時間の加熱に対する安定性が限定されてしまうことがある。

20

【0005】

CO<sub>2</sub>とエポキシドとの共重合に由来する高分子量の脂肪族ポリカーボネートの熱的な不安定性に対処するために相当な努力がなされてきた。しかし、この問題に対処する全てのかかる方法は、架橋またはエンドキャップ反応に左右される。かかる戦略は、熱硬化性用途のためのポリオールに適用され得ないが、これは、かかるポリオールの-OH末端基が、これらの用途における使用に必要とされる特徴であり、また、エンドキャップまたは架橋が、ポリマー鎖の末端の-OH基を除去またはマスキングするからである。

30

【0006】

同様に、本発明者らは、種々の末端基変性による脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物を開示している。かかる末端基変性は、ビニル基（WO 2013/022932）、エポキシド（WO 2012/094619）、シラン（WO 2013/163442）、イソシアネート（WO 2013/138161）及び種々の極性基（WO 2012/154849）などの新しい官能基を導入する。これらの変性のいくつかも、ポリオールが高温で環状カーボネートに分解する傾向を偶然にも減少させるが、これらの変性された組成物は、鎖末端がもはや-OH基でないため、厳密な意味ではもはやポリオールでない。

このように、改善された安定性を有するが、ウレタン及び関連する熱硬化性用途にとって望ましい-OH末端基の官能性を保持する脂肪族ポリカーボネートポリオールが依然として必要とされている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第8,247,520号明細書

【特許文献2】国際公開第2012/071505号

【特許文献3】国際公開第2013/138161号

【特許文献4】国際公開第2013/158621号

【特許文献5】国際公開第2013/163442号

【特許文献6】国際公開第2012/040454号

【特許文献7】国際公開第2013/022932号

50

【特許文献 8】国際公開第 2012/094619 号

【特許文献 9】国際公開第 2012/154849 号

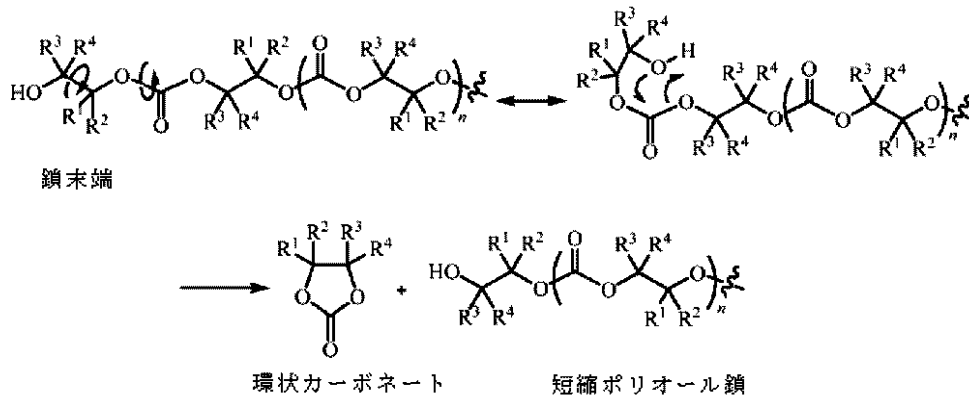
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

理論に拘束されることなく、または理論により本発明の範囲が限定されることなく、エポキシド - CO<sub>2</sub> ベースの脂肪族ポリカーボネートポリオールで直面する安定性の課題は、これらのポリカーボネートが鎖末端から「解凍」されて安定な 5 員環環状カーボネートを形成する能力から生ずるとされている。

【化 1】



10

20

【0009】

とりわけ、本発明は、鎖末端から分解して環状カーボネートを形成しない CO<sub>2</sub> ベースのポリカーボネートポリオールを包含する。重要なことには、本発明のポリオール組成物は、熱硬化性用途にとって望ましい -OH 末端基の官能性を保持する。

【0010】

この問題を解決するための種々のアプローチを考慮する際、いくつかの戦略を考慮したところ、好適でないことが判明した。例えば、ポリカーボネートポリオールをさらなるエポキシドによって単純に処理することは、良好な解決策であるようであった。この戦略は、分解を防止することができるが、エポキシドエンドキャップの際に形成される新たな鎖末端が、さらなるエポキシドと反応してポリエーテルを生成し得るため、問題が生じる。このように、ポリカーボネート鎖の全ての鎖末端がポリエーテル末端基を生成することもなく誘導体化されることを確実にすることは可能ではない。これにより、混合物が形成され、結果的に、誘導体化されたポリマーの分子量が比較的大きく増大し、また、エーテル結合がポリマー鎖に導入されるが、これらは、望ましくない場合がある。

30

【0011】

末端基のアシル化は、(例えば、カプロラクトンまたは  $\epsilon$ -ブチロラクトンの添加により)実施されてもよいが、該プロセスは、鎖末端におけるオリゴマーの形成が不可避となる方法で進行する。さらに、大部分のアシル化条件は、エポキシド - CO<sub>2</sub> ベースのポリカーボネートの迅速な分解を引き起こす。酸無水物によるキャッピングは、高分子量ポリマーに対して実施されているが、この結果、(酢酸無水物が使用されるとき)未反応性末端基が生じるか、または環状無水物の場合には -CO<sub>2</sub>H 末端基が生じる。いずれの場合にも、得られる材料は、ウレタン用途に好適でない。

40

【0012】

この背景に対して、本発明は、エポキシド / CO<sub>2</sub> ベースのポリオールの熱的及び化学的不安定性に対する効率的な解決策を提供する。重要なことには、本発明の組成物は、明確に定義された構造の -OH 末端基のみを有し、鎖末端におけるオリゴマー化をほとんどまたは全く含有しない。これらの材料を作製するのに使用される本発明の方法は、容易に入手可能な試薬を利用し、熱硬化性用途に好適である安定なポリオールを結果として生じ

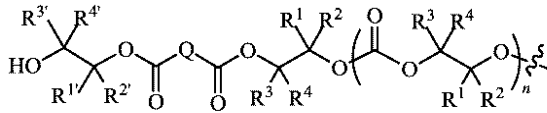
50

させる。

【0013】

ある特定の実施形態において、提供されるポリオール組成物は、式E1：

【化2】



E1

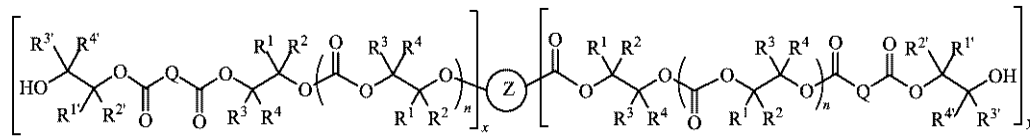
に従った鎖末端を有し、式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、及び $R^{4'}$ は、以下で定義されるものであり、また本明細書におけるクラス及びサブクラスにあり、 $-Q-$ は、酸無水物に由来する二価の部位である。

10

【0014】

ある特定の実施形態において、提供されるポリオール組成物は、式P1：

【化3】



P1

20

を有するポリマー鎖を含み、式中、 $Q$ は、以上で定義されているものであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、

【化4】



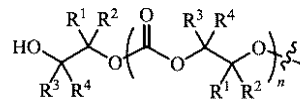
、 $x$ 、 $y$ 、及び $n$ のそれぞれは、以下に記載されているものであり、また本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

【0015】

別の態様において、本発明は、式E1の鎖末端を含むポリカーボネートを生成する方法を包含する。ある特定の実施形態において、かかる方法は、式

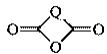
30

【化5】



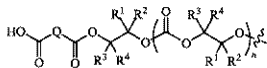
の末端基を含むポリカーボネートポリオールと、式

【化6】



を有する環状酸無水物とを反応させて、式

【化7】



を有する鎖末端を含むポリカーボネートポリオールを付与するステップと、さらに、このポリオールを、式

【化8】



のエポキシドによってさらに処理して、式E1を有する末端基を含むポリマー組成物を生じさせるステップと、を含む。

50

## 【0016】

別の態様において、本発明は、式P1のポリマーと架橋剤との反応から生じる高次ポリマーを包含する。ある特定の実施形態において、かかる架橋剤は、ポリイソシアネート、メラミン、フェノールホルムアルデヒド樹脂などを含む。

## 【0017】

別の態様において、本発明は、式P1のポリオールに由来する熱硬化性ポリマーを含む製造物品を包含する。

## 【0018】

定義

具体的な官能基及び化学用語の定義をより詳細に以下に記載する。本発明では、化学元素は、CAS version, Handbook of Chemistry and Physics 第75版の内側カバーの元素周期表に従って同定され、具体的な官能基は、概して本明細書に記載されているように定義されている。加えて、有機化学の一般原則、ならびに具体的な官能性部位及び反応性は、Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3<sup>rd</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987に記載されており、それぞれの全内容が、参照により本明細書に組み込まれている。

## 【0019】

本発明のある特定の化合物は、1つまたは複数の不斉中心を含むことができ、そのため、種々の立体異性体、例えば、エナンチオマー及び/またはジアステレオマーで存在することができる。このように、本発明の化合物及びその組成物は、個々のエナンチオマー、ジアステレオマー、もしくは幾何異性体の形態であってよい、または立体異性体の混合物の形態であってよい。ある特定の実施形態において、本発明の化合物は、エナンチオピュアな化合物である。ある特定の実施形態において、エナンチオマーまたはジアステレオマーの混合物が提供される。

## 【0020】

さらに、ある特定の化合物は、本明細書に記載されているように、別途示さない限り、ZまたはE異性体のいずれかとして存在し得る1つまたは複数の二重結合を有してよい。本発明は、該化合物を、他の異性体を実質的に含まない個々の異性体として、代替的には、種々の異性体の混合物、例えば、エナンチオマーのラセミ混合物として付加的に包含する。上記の化合物自体に加えて、本発明はまた、1つまたは複数の化合物を含む組成物も包含する。

## 【0021】

本明細書において使用されているとき、用語「異性体」は、ありとあらゆる幾何異性体及び立体異性体を含む。例えば、「異性体」は、シス-及びトランス-異性体、E-及びZ-異性体、R-及びS-エナンチオマー、ジアステレオマー、(D)-異性体、(L)-異性体、これらのラセミ混合物、及びこれらの他の混合物を、本発明の範囲内にあるものとして含む。例えば、いくつかの実施形態において、1つまたは複数の対応する立体異性体を実質的に含まない立体異性体が提供されてよく、この立体異性体は「立体化学的に濃縮されている」と称されてもよい。

## 【0022】

特定のエナンチオマーが好ましいとき、いくつかの実施形態において、特定のエナンチオマーは、反対のエナンチオマーを実質的に含まずに提供されてよく、「光学的に濃縮さ

10

20

30

40

50

れている」と称されてもよい。「光学的に濃縮されている」とは、本明細書において使用されているとき、化合物またはポリマーが、有意により高い割合の1つのエナンチオマーで構成されていることを意味する。ある特定の実施形態において、化合物は、少なくとも約90重量%の好ましいエナンチオマーで構成されている。他の実施形態において、化合物は、少なくとも約95%、98%、または99重量%の好ましいエナンチオマーで構成されている。好ましいエナンチオマーは、キラル高速液体クロマトグラフィー（HPLC）ならびにキラル塩の形成及び結晶化を含む当業者に公知の任意の方法によってラセミ混合物から単離されてもよいが、または不斉合成によって調製されてもよい。例えば、Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., et al., *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p.268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972) を参照されたい。

10

## 【0023】

用語「エポキシド」は、本明細書において使用されているとき、置換または非置換オキシランを指す。かかる置換オキシランとして、一置換オキシラン、二置換オキシラン、三置換オキシラン、及び四置換オキシランが挙げられる。かかるエポキシドは、本明細書に定義されているようにさらに任意選択で置換されていてよい。ある特定の実施形態において、エポキシドは、単一のオキシラン部位を含む。ある特定の実施形態において、エポキシドは、2つ以上のオキシラン部位を含む。

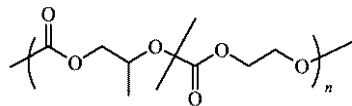
20

## 【0024】

用語「ポリマー」は、本明細書において使用されているとき、高い相対分子質量の分子を指し、その構造は、低い相対分子質量の分子に実際にまたは概念的に由来する複数の繰り返し単位を含む。ある特定の実施形態において、ポリマーは、CO<sub>2</sub>及びエポキシド（例えば、ポリ（エチレンカーボネート）に由来する実質的に交互の単位から構成されている。ある特定の実施形態において、本発明のポリマーは、2つ以上の異なるエポキシドモノマーを組み込んだコポリマー、ターポリマー、ヘテロポリマー、ブロックコポリマー、またはテーパードヘテロポリマーである。かかる高次ポリマーの構造表示に対して、スラッシュによって分離される異なるモノマー単位またはポリマーブロックの鎖状化を示す慣例が本明細書において使用されてよい。

30

## 【化9】



これらの構造は、別途特定しない限り、表示されている異なるモノマー単位を任意の割合で組み込んだコポリマーも包含するものと解釈されるべきである。この表示はまた、ランダム、テーパード、ブロックコポリマー、及びこれらのいずれか2つ以上の組み合わせを表すことも意味しており、また、別途特定しない限り、これらの全てが示唆されている。

40

## 【0025】

用語「ハロ」及び「ハロゲン」は、本明細書において使用されているとき、フッ素（フルオロ、-F）、塩素（クロロ、-Cl）、臭素（ブromo、-Br）、及びヨウ素（ヨード、-I）から選択される原子を指す。

## 【0026】

用語「脂肪族」または「脂肪族基」は、本明細書において使用されているとき、直鎖（すなわち、非分岐状）、分岐状、または環状（縮合、橋かけ、及びスピロ縮合多環式を含

50

む)であってよく、かつ完全に飽和されていても、1つまたは複数の不飽和単位を含有していてもよいが、芳香族ではない炭化水素部位を表す。別途特定しない限り、脂肪族基は、1~40個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、脂肪族基は、1~20個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、脂肪族基は、3~20個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、脂肪族基は、1~12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、脂肪族基は、1~6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1~5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1~4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、脂肪族基は、1または2個の炭素原子を含有する。好適な脂肪族基として、限定されないが、線状または分岐状の、アルキル、アルケニル、及びアルキニル基、ならびにこれらのハイブリッド、例えば、(シクロアルキル)アルキル、(シクロアルケニル)アルキル、または(シクロアルキル)アルケニルが挙げられる。

10

**【0027】**

用語「ヘテロ脂肪族」は、本明細書において使用されているとき、1個または複数個の炭素原子が独立して、酸素、硫黄、窒素、またはリンからなる群から選択される1個または複数個の原子で置き換えられている脂肪族基を指す。ある特定の実施形態において、1~6個の炭素原子は独立して、酸素、硫黄、窒素、またはリンの1個または複数個で置き換えられている。ヘテロ脂肪族基は、置換または非置換、分岐状または非分岐状、環状または非環状であってよく、飽和、不飽和、または部分不飽和基を含む。

20

**【0028】**

本明細書において使用されているとき、用語「二価の部位」は、本明細書に定義されている二価の脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、または複素環式基を指す。

**【0029】**

用語「不飽和」は、本明細書において使用されているとき、部位が、1つまたは複数の二重または三重結合を有することを意味する。

**【0030】**

用語「シクロ脂肪族」、「炭素環」、または「炭素環式」は、単独でまたはより大きな部位の一部として使用されているとき、本明細書に記載されているように、3~12員を有する飽和または部分不飽和の環状脂肪族単環式または多環式環系を指すが、この場合、該脂肪族環系は、以上で定義され、かつ本明細書に記載されているように任意選択で置換されているものである。シクロ脂肪族基として、限定されることなく、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロヘプテニル、シクロオクチル、シクロオクテニル、ノルボルニル、アダマンチル、及びシクロオクタジエニルが挙げられる。いくつかの実施形態において、シクロアルキルは、3~6個の炭素を有する。用語「シクロ脂肪族」、「炭素環」、または「炭素環式」はまた、1つまたは複数の芳香族または非芳香族環に縮合されている脂肪族環、例えば、デカヒドロナフチルまたはテトラヒドロナフチルを指すが、この場合、結合のラジカルまたは点は、脂肪族環にあるものである。

30

40

**【0031】**

用語「アルキル」は、本明細書において使用されているとき、単一の水素原子の除去により1~6個の炭素原子を含有する脂肪族部位に由来する飽和の、直鎖状または分岐鎖状の炭化水素ラジカルを指す。別途特定しない限り、アルキル基は、1~12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルキル基は、1~8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルキル基は、1~6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキル基は、1~5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキル基は、1~4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキル基は、1~3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキ

50

ル基は、1～2個の炭素原子を含有する。アルキルラジカルの例として、限定されないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、sec-ブチル、sec-ペンチル、イソ-ペンチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル、n-ウンデシル、ドデシルなどが挙げられる。

【0032】

用語「アルケニル」は、本明細書において使用されているとき、単一の水素原子の除去により少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖状または分岐鎖状の脂肪族部位に由来する一価の基を示す。別途特定しない限り、アルケニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルケニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルケニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2～3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルケニル基は、2個の炭素原子を含有する。アルケニル基として、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、1-メチル-2-ブテン-1-イルなどが挙げられる。

10

【0033】

用語「アルキニル」は、本明細書において使用されているとき、単一の水素原子の除去により少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する直鎖状または分岐鎖状の脂肪族部位に由来する一価の基を指す。別途特定しない限り、アルキニル基は、2～12個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルキニル基は、2～8個の炭素原子を含有する。ある特定の実施形態において、アルキニル基は、2～6個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～5個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～4個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2～3個の炭素原子を含有し、いくつかの実施形態において、アルキニル基は、2個の炭素原子を含有する。代表的なアルキニル基として、限定されないが、エチニル、2-プロピニル(プロパルギル)、1-プロピニルなどが挙げられる。

20

【0034】

用語「アルコキシ」は、本明細書において使用されているとき、以上で定義されているように、酸素原子によって親分子に結合したアルキル基を指す。アルコキシの例として、限定されないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシ、ネオペントキシ、及びn-ヘキソキシが挙げられる。

30

【0035】

用語「アシル」は、本明細書において使用されているとき、カルボニル含有官能基、例えば、 $-C(=O)R'$ を指すが、この場合、 $R'$ は、水素、もしくは任意選択で置換されている脂肪族、ヘテロ脂肪族、複素環式、アリール、ヘテロアリール基であるか、または(例えば、水素もしくは脂肪族、ヘテロ脂肪族、アリール、またはヘテロアリール部位で)置換されている酸素もしくは窒素含有官能基(例えば、カルボン酸、エステル、またはアミド官能基を形成する)である。用語「アシルオキシ」は、本明細書において使用されているとき、酸素原子によって親分子に結合したアシル基を指す。

40

【0036】

用語「アリール」は、「アラルキル」、「アラルコキシ」、または「アリールオキシアルキル」のように、単独でまたはより大きな部位の一部として使用されているとき、合計5～20環員を有する単環式及び多環式環系を指すが、この場合、系における少なくとも1つの環が芳香族であり、系における各環が、3～12環員を含有する。用語「アリール」は、用語「アリール環」と互換的に使用されてよい。本発明のある特定の実施形態において、「アリール」は、限定されないが、フェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラシルなどを含み、1つまたは複数の置換基を有することができる芳香族環系を指す。芳香族環が1つまたは複数のさらなる環、例えば、ベンゾフラニル、インダニル、フタルイミジ

50

ル、ナフタチミジル、フェナントリジニル、またはテトラヒドロナフチルなどに縮合しており、かつ結合のラジカルまたは点のアリール環に存在する基もまた、本明細書において使用されているとき、用語「アリール」の範囲内に含まれる。ある特定の実施形態において、用語「6～10員アリール」及び「C<sub>6-10</sub>アリール」は、フェニルまたは8～10員多環式アリール環を指す。

#### 【0037】

単独でまたはより大きな部位の一部として使用されている用語「ヘテロアリール」及び「ヘテロアル-」、例えば、「ヘテロアラルキル」、または「ヘテロアラルコキシ」は、5～14個の環原子、好ましくは5、6、または9個の環原子を有する、環状アレイにおいて共有されている6、10、または14個の電子を有する、かつ、炭素原子に加えて、1～5個のヘテロ原子を有する基を指す。用語「ヘテロ原子」は、窒素、酸素、または硫黄を指し、窒素または硫黄の任意の酸化形態、及び塩基性窒素の任意の四級化形態を含む。ヘテロアリール基として、限定されることなく、チエニル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、インドリジニル、プリニル、ナフチリジニル、ベンゾフラニル、及びプテリジニルが挙げられる。用語「ヘテロアリール」及び「ヘテロアル-」は、本明細書において使用されているとき、ヘテロ芳香族環が1つまたは複数のアリール、シクロ脂肪族、またはヘテロシクリル環に縮合されている基も含むが、この場合、結合ラジカルまたは点は、ヘテロ芳香族環にある。非限定例として、インドリル、イソインドリル、ベンゾチエニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、4H-キノリジニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、及びピリド[2,3-b]-1,4-オキサジン-3(4H)-オンが挙げられる。ヘテロアリール基は、単または二環式であってよい。用語「ヘテロアリール」は、用語「ヘテロアリール環」、「ヘテロアリール基」、または「ヘテロ芳香族」と互換的に使用されてよく、かかる用語のいずれもが、任意選択で置換されている環を含む。用語「ヘテロアラルキル」は、ヘテロアリールで置換されているアルキル基を指し、この場合、アルキル及びヘテロアリール部は、独立して、任意選択で置換されている。ある特定の実施形態において、用語「5～10員ヘテロアリール」は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員ヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～10員二環式ヘテロアリール環を指す。ある特定の実施形態において、用語「5～12員ヘテロアリール」は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する5～6員ヘテロアリール環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する8～12員二環式ヘテロアリール環を指す。

#### 【0038】

本明細書において使用されているとき、用語「ヘテロ環」、「ヘテロシクリル」、「複素環式ラジカル」、「ヘテロシクリル」、「ヘテロシクリル環」、「複素環式基」、「複素環式部位」、及び「複素環式環」は、互換的に使用されており、また、飽和しているかまたは部分不飽和であるかのいずれかであり、かつ以上で定義されているように、炭素原子に加えて1個または複数個、好ましくは1～4個のヘテロ原子を有する安定な5～7員単環式または7～14員多環式複素環式部位を指す。ヘテロ環の環原子を参照して使用されているとき、用語「窒素」は、置換された窒素を含む。例として、酸素、硫黄、または窒素から選択される0～3個のヘテロ原子を有する飽和または部分不飽和環において、窒素は、(3,4-ジヒドロ-2H-ピロリルの)N、(ピロリジニルのように)NH、または(N-置換ピロリジニルのように)<sup>+</sup>NRであってよい。いくつかの実施形態において、用語「3～7員複素環式」は、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～

10

20

30

40

50

2個のヘテロ原子を有する3～7員飽和または部分不飽和単環式複素環式環を指す。いくつかの実施形態において、用語「3～12員複素環式」は、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する3～8員飽和もしくは部分不飽和単環式複素環式環、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する7～12員飽和もしくは部分不飽和多環式複素環式環を指す。

【0039】

複素環式環は、安定な構造を結果として生じる任意のヘテロ原子または炭素原子におけるそのペンダント基に結合されていてもよく、該環原子のいずれかが、任意選択で置換されていてよい。かかる飽和または部分不飽和複素環式ラジカルの例として、限定されることなく、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチエニル、ピロリジニル、ピロリドニル、ピペリジニル、ピロリニル、テトラヒドロキノリニル、テトラヒドロイソキノリニル、デカヒドロキノリニル、オキサゾリジニル、ピペラジニル、ジオキサニル、ジオキサソラニル、ジアゼピニル、オキサアゼピニル、チアアゼピニル、モルホリニル、及びキヌクリジニルが挙げられる。ヘテロ環式環はまた、ヘテロシクリル環が1つまたは複数のアリアル、ヘテロアリアル、またはシクロ脂肪族環に縮合されている基、例えば、インドリニル、3H-インドリル、クロマニル、フェナントリジニル、またはテトラヒドロキノリニルも含み、この場合、結合ラジカルまたは点は、ヘテロシクリル環にある。ヘテロシクリル基は、単または二環式であってよい。用語「ヘテロシクリルアルキル」は、ヘテロシクリルで置換されているアルキル基を指し、この場合、アルキル及びヘテロシクリル部は、独立して、任意選択で置換されている。

【0040】

本明細書において使用されているとき、用語「部分不飽和」は、少なくとも1つの二重または三重結合を含む環部位を指す。用語「部分不飽和」は、複数の不飽和部位を有する環を包含することを意図するが、限定されないが、本明細書において定義されているように、アリアルまたはヘテロアリアル部位を含むことは意図しない。

【0041】

本発明の化合物は、本明細書に記載されているように、「任意選択で置換されている」部位を含有してよい。一般に、用語「置換されている」は、用語「任意選択で」が前に付いているかどうかに関わらず、表記した部位の1個または複数個の水素が好適な置換基で置き換えられていることを意味する。別途示さない限り、「任意選択で置換されている」基は、該基のそれぞれ置換可能な位置に好適な置換基を有してよく、任意の所与の構造において1超の位置が特定の基から選択される1超の置換基で置換され得るとき、該置換基は、あらゆる位置において同じであっても異なってもよい。本発明によって想定される置換基の組み合わせは、好ましくは、安定なまたは化学的に実現可能な化合物を結果的に形成するものである。用語「安定な」は、本明細書において使用されているとき、本明細書に開示されている目的の1つまたは複数のための生成、検出、ならびに、ある特定の実施形態においては、回収、精製、及び使用を可能にする条件に置かれたときに実質的に変化しない化合物を指す。

【0042】

「任意選択で置換されている」基の置換可能な炭素原子の好適な一価の置換基は、独立して、ハロゲン； $-(CH_2)_{0-4}R$ ； $-(CH_2)_{0-4}OR$ ； $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}CH(OR)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}SR$ ； $R$ で置換されていてよい $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ； $R$ で置換されていてよい $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ ； $R$ で置換されていてよい $-CH=CHPh$ ； $-NO_2$ ； $-CN$ ； $-N_3$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)R$ ； $-N(R)C(S)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)NR_2$ ； $-N(R)C(S)NR_2$ ； $-(CH_2)_{0-4}N(R)C(O)OR$ ； $-N(R)N(R)C(O)R$ ； $-N(R)N(R)C(O)NR_2$ ； $-N(R)N(R)C(O)OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)R$ ； $-C(S)R$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR$ ； $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R)$

$2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR$ ;  $-SC(S)SR$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR_2$ ;  $-C(S)NR_2$ ;  $-C(S)SR$ ;  $-SC(S)SR$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR_2$ ;  $-C(O)N(OR)R$ ;  $-C(O)C(O)R$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R$ ;  $-C(NOR)R$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R$ ;  $-S(O)_2NR_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R$ ;  $-N(R)S(O)_2NR_2$ ;  $-N(R)S(O)_2R$ ;  $-N(OR)R$ ;  $-C(NH)NR_2$ ;  $-P(O)_2R$ ;  $-P(O)R_2$ ;  $-OP(O)R_2$ ;  $-OP(O)(OR)_2$ ;  $SiR_3$ ;  $-(C_{1-4}$  直鎖状もしくは分岐状のアルキレン)  $O-N(R)_2$ ; または  $-(C_{1-4}$  直鎖状もしくは分岐状のアルキレン)  $C(O)O-N(R)_2$  であり、この場合、各  $R$  は、以下に定義されているように置換されていてよく、また、独立して、水素、 $C_{1-8}$  脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される  $0-4$  個のヘテロ原子を有する  $5-6$  員飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環であるか、または、上記定義にもかかわらず、 $R$  の  $2$  つの独立した発生が、介在する原子（複数可）と一緒にあって、以下に定義されているように置換されていてよい、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される  $0-4$  個のヘテロ原子を有する  $3-12$  員飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環の単もしくは多環式環を形成する。

10

20

## 【0043】

$R$ （または、 $R$  の  $2$  つの独立した発生を、介在する原子と一緒にすることにより形成される環）における好適な一価の置換基は、独立して、ハロゲン、 $-(CH_2)_{0-2}R$ 、 $-(ハロR)$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}OR$ 、 $-(CH_2)_{0-2}CH(OR)_2$ ;  $-O(ハロR)$ 、 $-CN$ 、 $-N_3$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)R$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-2}SR$ 、 $-(CH_2)_{0-2}SH$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NHR$ 、 $-(CH_2)_{0-2}NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SiR_3$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-C(O)SR$ 、 $-(C_{1-4}$  直鎖状または分岐状のアルキレン)  $C(O)OR$ 、または  $-SSR$  であり、ここで、各  $R$  は、非置換であるか、または、「ハロ」が前に付く場合、 $1$  つまたは複数のハロゲンのみで置換されており、独立して、 $C_{1-4}$  脂肪族、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される  $0-4$  個のヘテロ原子を有する  $5-6$  員飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環から選択される。 $R$  の飽和炭素原子における好適な二価の置換基として、 $=O$  及び  $=S$  が挙げられる。

30

## 【0044】

「任意選択で置換されている」基の飽和炭素原子における好適な二価の置換基として、以下： $=O$ 、 $=S$ 、 $=NNR^*_2$ 、 $=NNHC(O)R^*$ 、 $=NNHC(O)OR^*$ 、 $=NNHS(O)_2R^*$ 、 $=NR^*$ 、 $=NOR^*$ 、 $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$ 、または  $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$  が挙げられるが、ここで、それぞれ独立して発生した  $R^*$  は、水素、以下に定義されているように置換されていてよい  $C_{1-6}$  脂肪族、または、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される  $0-4$  個のヘテロ原子を有する非置換の  $5-6$  員飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環から選択される。「任意選択で置換されている」基の近接する置換可能な炭素に結合している好適な二価の置換基として、 $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$  が挙げられ、ここで、それぞれの独立した発生した  $R^*$  は、水素、以下に定義されているように置換されていてよい  $C_{1-6}$  脂肪族、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される  $0-4$  個のヘテロ原子を有する非置換の  $5-6$  員飽和、部分不飽和、もしくはアリアル環から選択される。

40

## 【0045】

$R^*$  の脂肪族基における好適な置換基として、ハロゲン、 $-R$ 、 $-(ハロR)$ 、 $-$

50

OH、-OR、-O(ハロR)、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NR<sub>2</sub>、または-NO<sub>2</sub>が挙げられ、ここで、各Rは、非置換であるか、または、「ハロ」が前に付く場合、1つまたは複数のハロゲンのみで置換されており、独立して、C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>脂肪族、-CH<sub>2</sub>Ph、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。

【0046】

「任意選択で置換されている」基の置換可能な炭素原子における好適な置換基として、-R<sup>†</sup>、-NR<sub>2</sub><sup>†</sup>、-C(O)R<sup>†</sup>、-C(O)OR<sup>†</sup>、-C(O)C(O)R<sup>†</sup>、-C(O)CH<sub>2</sub>C(O)R<sup>†</sup>、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>†</sup>、-S(O)<sub>2</sub>NR<sub>2</sub><sup>†</sup>、-C(S)NR<sub>2</sub><sup>†</sup>、-C(NH)NR<sub>2</sub><sup>†</sup>、または-N(R<sup>†</sup>)S(O)<sub>2</sub>R<sup>†</sup>が挙げられ、ここで、各R<sup>†</sup>は、独立して、水素、以下に定義されているように置換されていてよいC<sub>1</sub>-<sub>6</sub>脂肪族、非置換の-OPh、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する非置換の5~6員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環であるか、または、上記定義にもかかわらず、独立して発生した2つのR<sup>†</sup>が、介在する原子(複数可)と一緒にあって、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する、非置換の3~12員飽和、部分不飽和、もしくはアリールの単もしくは二環式環を形成する。

10

【0047】

R<sup>†</sup>の脂肪族基における好適な置換基は、独立して、ハロゲン、-R、-(ハロR)、-OH、-OR、-O(ハロR)、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NR<sub>2</sub>、または-NO<sub>2</sub>であり、ここで、各Rは、非置換であるか、または、「ハロ」が前に付く場合、1つまたは複数のハロゲンのみで置換されており、独立して、C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>脂肪族、-CH<sub>2</sub>Ph、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>0-1</sub>Ph、または窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される0~4個のヘテロ原子を有する5~6員飽和、部分不飽和、もしくはアリール環である。

20

【0048】

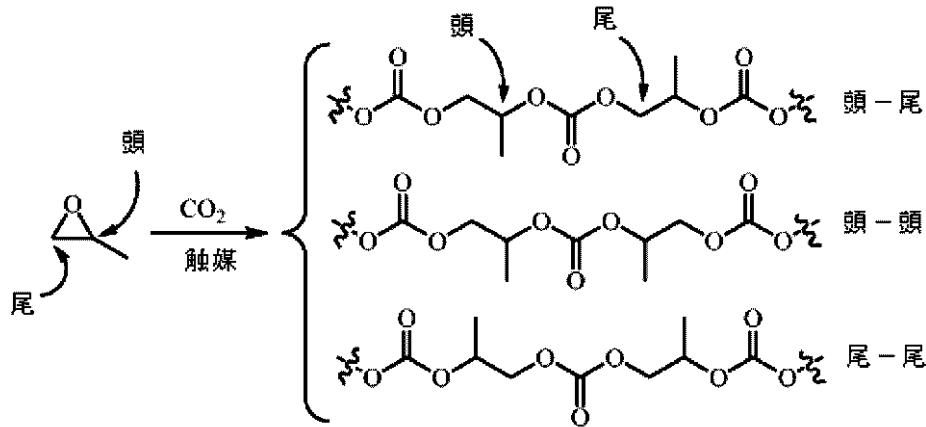
置換基が本明細書において記載されているとき、用語「ラジカル」または「任意選択で置換されているラジカル」が使用されることがある。この文脈において、「ラジカル」は、置換基が結合している構造に結合するための利用可能な位置を有する部位または官能基を意味する。一般に、結合点は、置換基が置換基というよりもむしろ独立した中性分子であるとき、水素原子を有する。そのため、この文脈における用語「ラジカル」または「任意選択で置換されているラジカル」は、「基」または「任意選択で置換されている基」と互換性がある。

30

【0049】

本明細書において使用されているとき、「用語頭-尾」または「HT」は、ポリマー鎖における隣接する繰り返し単位の位置化学を指す。例えば、ポリ(プロピレンカーボネート)(PPC)の文脈において、用語「頭-尾」は、以下に表示する3つの位置化学的可能性に基づく。

## 【化10】



10

用語、頭 - 尾比 (H : T) は、全ての他の位置化学的可能性の合計に対する頭 - 尾連結部の割合を指す。ポリマー構造の表示に関して、モノマー単位の具体的な位置化学的配向は、本明細書におけるポリマー構造の表示において示されてよいが、これは、ポリマー構造を示されている位置化学的配置に限定することは意図しておらず、しかし、別途特定しない限り、表示されているもの、反対の位置化学、ランダム混合物、イソタクチック材料、シンジオタクチック材料、ラセミ材料、及び/またはエナンチオ濃縮された材料、ならびにこれらのいずれかの組み合わせを含む全ての位置化学的配置を包含すると解釈されるべきである。

20

## 【0050】

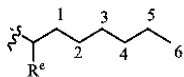
本明細書において使用されているとき、用語「アルコキシ化された」は、分子における1種または複数種の官能基（通常は、官能基はアルコール、アミン、またはカルボン酸であるが、これらに厳密に限定されない）が、ヒドロキシ末端アルキル鎖に付加されていることを意味する。アルコキシ化された化合物は、単一のアルキル基を含んでいてよいが、またはオリゴマー部位、例えば、ヒドロキシ末端ポリエーテルであってよい。アルコキシ化された材料は、エポキシドによる官能基の処理によって親化合物から得てもよい。

## 【0051】

本明細書において使用されているとき、句「近くの炭素原子におけるR基と一緒に、任意選択で置換されている環を形成する」は、このように記載されている可変の化学基が、定義されている可変の化学基が結合している原子の付近の炭素原子における別の可変の化学基（R基）に（直接結合によってか、または1個または複数個の原子を介してかのいずれかで）結合され得ることを意味する（例えば、可変の化学基は、隣接する炭素原子においてR基に（すなわち、R基が結合している原子に直接結合している炭素原子に）結合され得るか、または、可変の化学基は、可変の化学基が結合している原子から2～6個の原子分離した炭素原子においてR基に結合され得る）。例えば、語句「近くの炭素原子におけるR基と一緒に、任意選択で置換されている環を形成する」は、構造：

30

## 【化11】



40

におけるR<sup>e</sup>を記載するのに使用され、R<sup>e</sup>は、該構造において1～6で標識された炭素原子のいずれかに結合しているR基と結合され得る。

## 【0052】

別途特定しない限り、「1つ(a)」、「1つ(an)」、「その(the)」、及び「少なくとも1つ(at least one)」は、互換的に使用され、1または1を超えることを意味する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0053】

50

【図1】実施例1のステップ1aの生成物の<sup>1</sup>H-NMRを示す。

【図2】式Q3のポリカーボネート組成物の<sup>1</sup>H-NMRを示す。

【図3】式Q3の脂肪族ポリカーボネート組成物における熱安定性研究の結果の比較を示す。

【図4】トリメチルアミンの存在下での脂肪族ポリカーボネート組成物の安定性の比較を示す。

【図5】図5は、ジブチルアミンの存在下での脂肪族ポリカーボネート組成物の安定性の比較を示す。

【発明を実施するための形態】

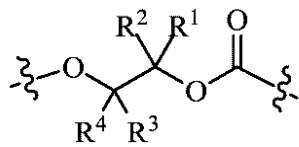
【0054】

10

I. ポリオール組成物

本発明は、とりわけ、新規の脂肪族ポリカーボネートポリオールを提供する。これらの材料は、式：

【化12】



に従った繰り返し単位を有するポリマー鎖を含み、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、ポリマー鎖においてそれぞれ発生する際、-H、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のいずれか2つ以上が、介在する原子と任意選択で一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成してよい。

20

【0055】

ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオールは、1つまたは複数のエポキシド及び二酸化炭素に由来するコポリマーを組み込む。ある特定の実施形態において、コポリマーは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2ブテンオキシド、1,2ヘキセンオキシド、高次オレフィン（例えば、 $C_{6-40}$ オレフィン）のオキシド、ブタジエンモノエポキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシドールのエーテルまたはエステル、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3ビニルシクロヘキセンオキシド、3-エチルシクロヘキセンオキシド、及びこれらのいずれか2つ以上の組み合わせに由来する。

30

【0056】

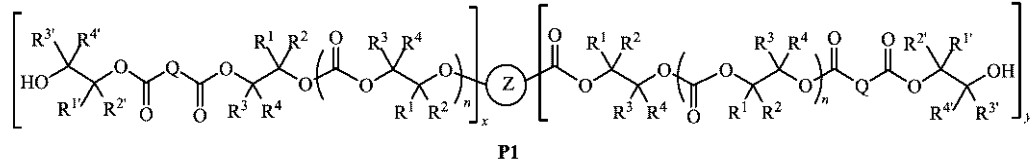
ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオールは、プロピレンオキシドに由来するコポリマーを組み込む。ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオールは、プロピレンオキシド及び1つまたは複数のさらなるエポキシドに由来するコポリマーを組み込む。ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオールは、エチレンオキシドに由来するコポリマーを組み込む。ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオールは、エチレンオキシド及び1つまたは複数のさらなるエポキシドに由来するコポリマーを組み込む。

40

【0057】

別の実施形態において、本発明によって包含される脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物は、式P1：

## 【化13】



を有するポリマー鎖を含み、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のそれぞれは、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにあり、

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、及び $R^{4'}$ は、それぞれ発生する際、-H、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ のいずれか2つ以上が、介在する原子と任意選択で一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成してよく、

$n$ は、組成物において平均約2～約200の範囲内であり、

$Q$ は、環状酸無水物に由来する任意の二価の部位であり、

## 【化14】



は、多価の部位であり、

$x$ 及び $y$ は、それぞれ独立して、0～6の整数であり、 $x$ と $y$ との合計は、2～6ある。

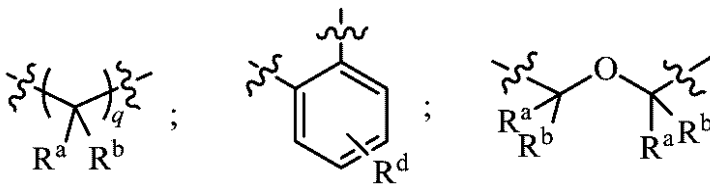
## 【0058】

ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、 $Q$ は、任意選択で置換されている二価の部位である。ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、 $Q$ は、1つまたは複数のメチレン単位が任意選択で、かつ独立して、 $-NR^y-$ 、 $-N(R^y)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^y)-$ 、 $-OC(O)N(R^y)-$ 、 $-N(R^y)C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=NR^y)-$ 、 $-C(=NOR^y)-$ 、または $-N=N-$ で置き換えられている、飽和または不飽和の、直鎖状または分岐状の $C_{2-30}$ 脂肪族基、 $C_{7-12}$ アリールアルキル、6～10員アリール、窒素、酸素、または硫黄から独立して選択される1～4個のヘテロ原子を有する5～10員ヘテロアリール、窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1～2個のヘテロ原子を有する4～7員複素環式からなる群から選択される任意選択で置換されている二価の部位であり、それぞれ発生する $R^y$ が、独立して、水素、または任意選択で置換されている $C_{1-6}$ 脂肪族基である。

## 【0059】

ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、 $Q$ は：

## 【化15】



からなる群から選択される任意選択で置換されている二価の部位であり、式中、

$R^a$ 及び $R^b$ は、それぞれ、-H、ハロゲン、任意選択で置換されている $C_{1-8}$ 脂肪族、及び任意選択で置換されている $C_{1-8}$ ヘテロ脂肪族からなる群から独立して選択され、2つ以上の $R^a$ 及び/または $R^b$ 基(同じまたは異なる炭素原子のいずれにあっても)が、介在する原子と一緒に、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する、1つまたは複数の任意選択で置換されている、任意選択で不飽和の環を形成してよく、同じ炭素原子にあるまたは隣接する炭素原子にある2つの $R^a$ 及び $R^b$ 基が、任意選択で

10

20

30

40

50

一緒になって、アルケン、または、同じ炭素原子にある場合には、カルボニル基（例えば、オキソ）を形成してよく、

q は、1 ~ 10 の整数であり、

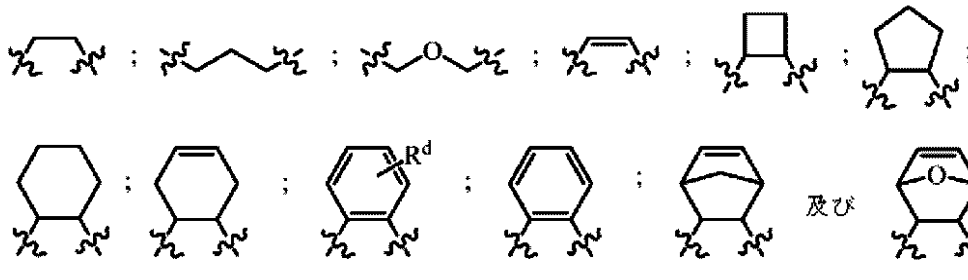
R<sup>d</sup> 基は、任意選択で存在するが、存在する場合は、それぞれ発生する際、ハロゲン、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>、またはC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>脂肪族、窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1~4個のヘテロ原子を有するC<sub>1</sub>~<sub>20</sub>ヘテロ脂肪族、6~10員アリアル、窒素、酸素、もしくは硫黄から独立して選択される1~4個のヘテロ原子を有する5~10員ヘテロアリアル、ならびに窒素、酸素、及び硫黄からなる群から独立して選択される1~2個のヘテロ原子を有する4~7員複素環式からなる群から選択される任意選択で置換されている基からなる群から選択され、2つ以上のR<sup>d</sup>基が、結合している炭素原子及び任意の介在する原子と一緒にあって、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成してよい。

10

【0060】

ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、

【化16】



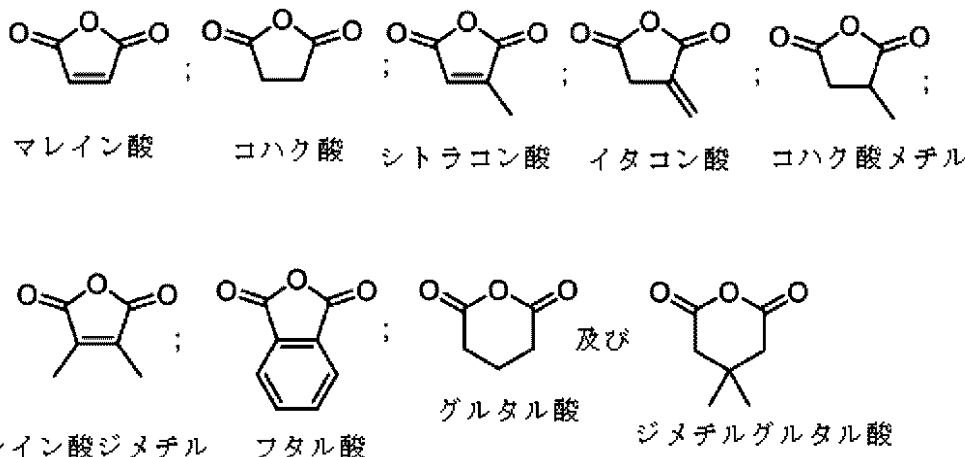
20

からなる群から選択され、式中、R<sup>d</sup>は、以上で定義されている通りである。

【0061】

ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、

【化17】



30

からなる群から選択される環状酸無水物に由来する二価の部位である。例えば、以下のセクションIIを参照されたい。

【0062】

ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、コハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、メチルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、ジメチルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式P1のポリマー鎖では、Qは、フェニルコハク酸無水物に由

50

来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、オクタデセニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ヘキサデセニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、エイコソデセニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、2 - メチレンコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、n - オクテニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ノネニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、テトラプロペニルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、14 ドデシルコハク酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、グルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、3 - メチルグルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、フェニルグルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ジグリコール酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、2 - エチル 3 - メチルグルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、3 , 3 - ジメチルグルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、2 , 2 - ジメチルグルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、3 , 3 - テトラメチレングルタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、フタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、4 - メチルフタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、4 - t - ブチルフタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、テトラヒドロフタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ヘキサヒドロフタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、マレイン酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、2 - メチルマレイン酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、1 - シクロペンテン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ジメチルマレイン酸無水物に由来する二価の部位である。ある特定の  
 実施形態において、式 P 1 のポリマー鎖では、Q は、ジフェニルマレイン酸無水物に由来する二価の部位である。

【 0 0 6 3 】

ある特定の実施形態において、本明細書に記載されている脂肪族ポリカーボネート鎖内に埋め込まれた多価の部位

【化 1 8】

(Z)

は、エポキシド / CO<sub>2</sub> 共重合が起こり得る 2 つ以上の部位を有する多官能性連鎖移動剤に由来する。ある特定の実施形態において、多価の部位

【化 1 9】

(Z)

10

20

30

40

50

は、炭素、窒素、リン、硫黄、及びホウ素からなる群から選択される 1 個または複数個の原子を含む。ある特定の実施形態において、

【化 2 0】

(Z)

は、1 個または複数個の炭素原子を含む。ある特定の実施形態において、

【化 2 1】

(Z)

は、リン原子を含む。ある特定の実施形態において、

【化 2 2】

(Z)

は、ポリマー鎖を含む。ある特定の実施形態において、

【化 2 3】

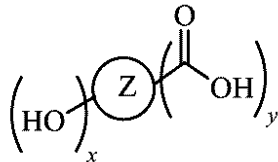
(Z)

は、全体が参照により本明細書に組み込まれる、公開されている PCT 出願 WO 2010 / 028362 に例示されている多官能性連鎖移動剤のいずれかに由来する。

【0064】

ある特定の実施形態において、多官能性連鎖移動剤は、式：

【化 2 4】



を有し、式中、

【化 2 5】

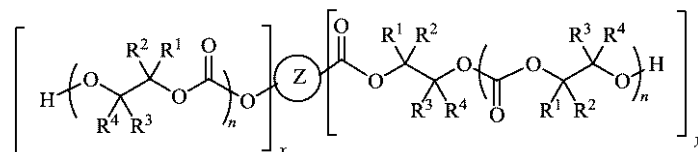
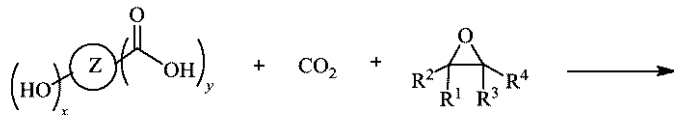
(Z)

、x、及びyは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0065】

ある特定の実施形態において、本明細書における本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、スキーム 2：

【化 2 6】



**P1-OH**

スキーム 2

に示すように、かかる多官能性連鎖移動剤の存在下での 1 つまたは複数のエポキシドと二

10

20

30

40

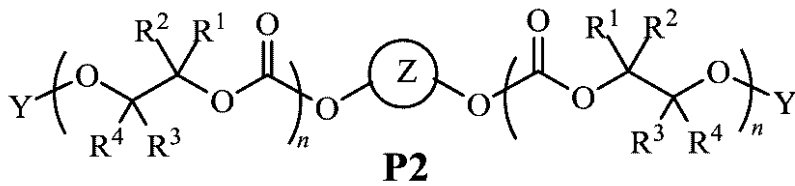
50

酸化炭素との共重合に由来する。

【0066】

ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 2 :

【化 2 7】



10

を有する鎖を含み、

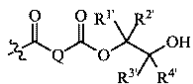
式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、

【化 2 8】



及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されており、部位 - Y は、式

【化 2 9】



20

を有し、式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、及び Q は、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

【0067】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖が構造 P 2 を有する場合、部位

【化 3 0】



30

は、二価アルコールに由来する。このような場合、部位

【化 3 1】



は、二価アルコールの炭素含有骨格を表すが、

【化 3 2】



に隣接する 2 個の酸素原子は、ジオールの - OH 基に由来する。例えば、二価アルコールがエチレングリコールに由来する場合、

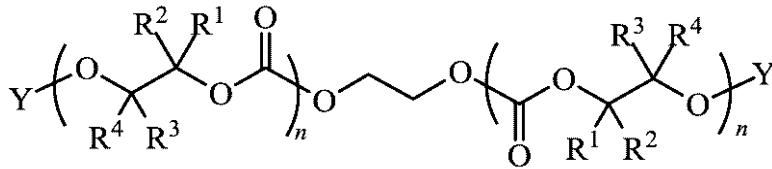
40

【化 3 3】



は、 $-CH_2CH_2-$  であり、P 2 は、以下の構造 :

【化34】



を有する。

【0068】

ある特定の実施形態において、

10

【化35】

(Z)

が二価アルコールに由来する場合、二価アルコールは、 $C_{2-40}$ ジオールを含む。ある特定の実施形態において、二価アルコールは、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、イソソルビド、グリセロールモノエステル、グリセロールモノエーテル、トリメチロールプロパンモノエステル、トリメチロールプロパンモノエーテル、ペンタエリスリトールジエステル、ペンタエリスリトールジエーテル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された誘導体からなる群から選択される。

20

【0069】

ある特定の実施形態において、

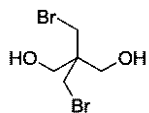
30

【化36】

(Z)

は、式：

【化37】



を有する二価アルコールに由来する。

【0070】

ある特定の実施形態において、

40

【化38】

(Z)

が二価アルコールに由来する場合、二価アルコールは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、高次ポリ(エチレングリコール)、例えば、220~約2000 g/molの数平均分子量を有するもの、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及び高次ポリ(プロピレングリコール)、例えば、234~約2000 g/molの数平均分子量を有するものからなる群から選択される。

【0071】

50

ある特定の実施形態において、

【化 3 9】

(Z)

が二価アルコールに由来する場合、二価アルコールは、二酸、ジオール、またはヒドロキシ酸からなる群から選択される化合物のアルコキシ化された誘導体を含む。ある特定の実施形態において、アルコキシ化された誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

【 0 0 7 2 】

ある特定の実施形態において、

10

【化 4 0】

(Z)

が二価アルコールに由来する場合、二価アルコールは、ポリマージオールを含む。ある特定の実施形態において、ポリマージオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル-コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリカーボネート-コポリエステル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された類縁体からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、ポリマージオールは、約 2000 g/mol 未満の平均分子量を有する。

【 0 0 7 3 】

20

ある特定の実施形態において、

【化 4 1】

(Z)

は、2 を超えるヒドロキシ基を含む多価アルコールに由来する。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、部位

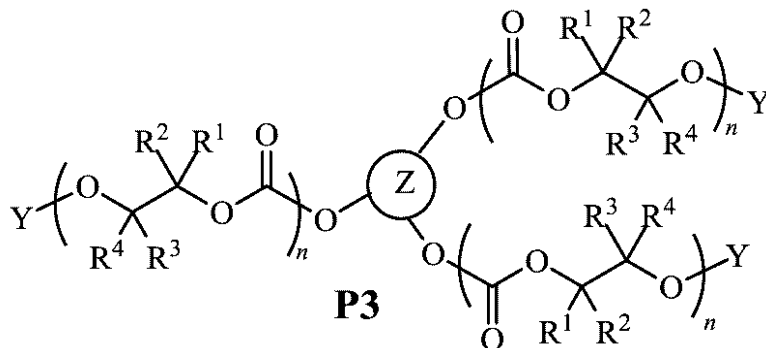
【化 4 2】

(Z)

がトリオールに由来する脂肪族ポリカーボネート鎖を含む。ある特定の実施形態において、かかる脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 3 :

30

【化 4 3】



40

を有し、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、

【化 4 4】

(Z)

及び  $n$  は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【 0 0 7 4 】

50

ある特定の実施形態において、

【化 4 5】

②

がトリオールに由来する場合、トリオールは、グリセロール、1, 2, 4 - ブタントリオール、2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールヘキサン、1, 4 - シクロヘキサントリメタノール、ペンタエリスリトールモノエステル、ペンタエリスリトールモノエーテル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された類縁体からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、アルコキシ化された誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

10

【0075】

ある特定の実施形態において、

【化 4 6】

②

は、三官能性カルボン酸または三官能性ヒドロキシ酸のアルコキシ化された誘導体に由来する。ある特定の実施形態において、アルコキシ化ポリマー性誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

【0076】

20

ある特定の実施形態において、

【化 4 7】

②

がポリマトリオールに由来する場合、ポリマトリオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル - コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリカーボネート - コポリエステル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された類縁体からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、アルコキシ化されたポリマトリオールは、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

【0077】

30

ある特定の実施形態において、

【化 4 8】

②

は、4つのヒドロキシ基を含む多価アルコールに由来する。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、部位

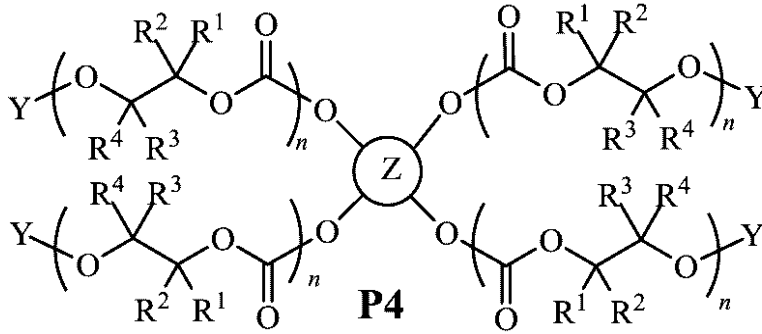
【化 4 9】

②

がテトラオールに由来する脂肪族ポリカーボネート鎖を含む。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P 4 :

40

【化50】



を有する鎖を含み、  
 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、

【化51】

②、

及び $n$ は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0078】

ある特定の実施形態において、

【化52】

②

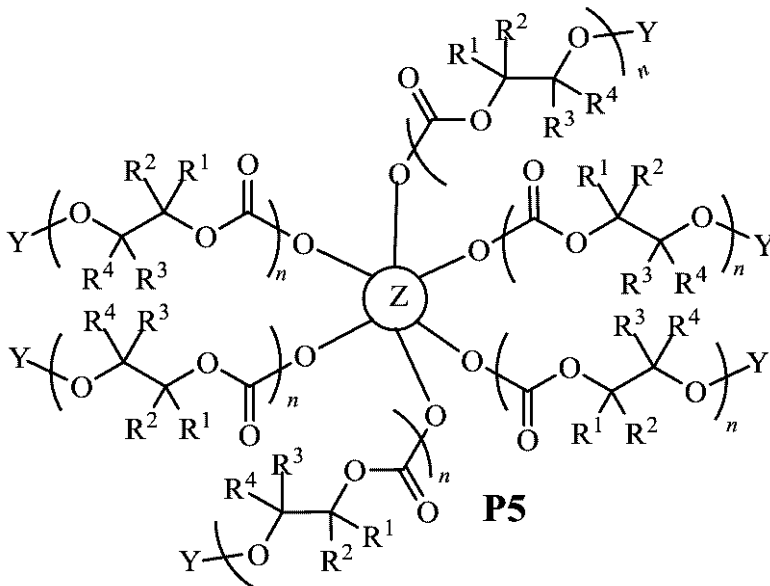
は、4を超えるヒドロキシ基を含む多価アルコールに由来する。ある特定の実施形態において、

【化53】

②

は、6つのヒドロキシ基を含む多価アルコールに由来する。ある特定の実施形態において、多価アルコールは、ジペンタエリスリトールまたはそのアルコキシ化された類縁体である。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造P5：

【化54】



を有する鎖を含み、  
 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、

10

20

30

40

50

【化55】

(Z)、

及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0079】

ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートは、高次官能性鎖（例えば、式P3～P5の1つまたは複数のポリカーボネート）と組み合わされた二官能性鎖（例えば、式P2のポリカーボネート）の組み合わせを含む。

【0080】

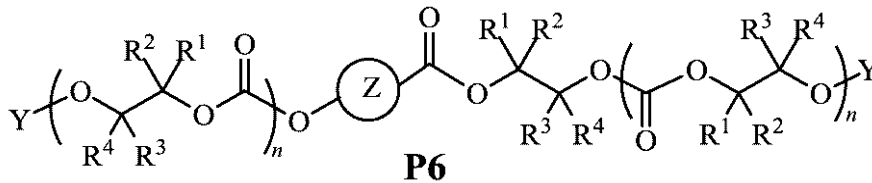
ある特定の実施形態において、

【化56】

(Z)

は、ヒドロキシ酸に由来する。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造P6：

【化57】



を有する鎖を含み、

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y、

【化58】

(Z)、

及びnは、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0081】

このような場合、

【化59】

(Z)

は、ヒドロキシ酸の炭素含有骨格を表すが、

【化60】

(Z)

に隣接するエステル及びカーボネート連結部は、-CO<sub>2</sub>H基、及びヒドロキシ酸のヒドロキシ基に由来する。例えば、

【化61】

(Z)

が3-ヒドロキシプロパン酸に由来する場合、

【化62】

(Z)

は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、かつP6は、以下の構造：

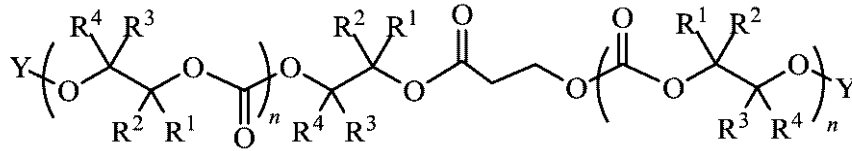
10

20

30

40

## 【化63】



を有することになる。

## 【0082】

ある特定の実施形態において、

## 【化64】

(Z)

は、任意選択で置換されている  $C_{2-40}$  ヒドロキシ酸に由来する。ある特定の実施形態において、

## 【化65】

(Z)

は、ポリエステルに由来する。ある特定の実施形態において、かかるポリエステルは、約  $2000 \text{ g/mol}$  未満の分子量を有する。ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、グリコール酸、DL-乳酸、D-乳酸、L-乳酸、クエン酸、及びマンデル酸からなる群から選択される。

## 【0083】

ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、 $\beta$ -ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、3-ヒドロキシプロピオン酸、DL3-ヒドロキシ酪酸、D-3ヒドロキシ酪酸、L3-ヒドロキシ酪酸、DL-3-ヒドロキシ吉草酸、D-3-ヒドロキシ吉草酸、L-3-ヒドロキシ吉草酸、サリチル酸、及びサリチル酸の誘導体からなる群から選択される。

## 【0084】

ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、 $\gamma$ -ヒドロキシ酸である。ある特定の実施形態において、ヒドロキシ酸は、任意選択で置換されている  $C_{3-20}$  脂肪族  $\gamma$ -ヒドロキシ酸及びオリゴマーエステルからなる群から選択される。

## 【0085】

ある特定の実施形態において、

## 【化66】

(Z)

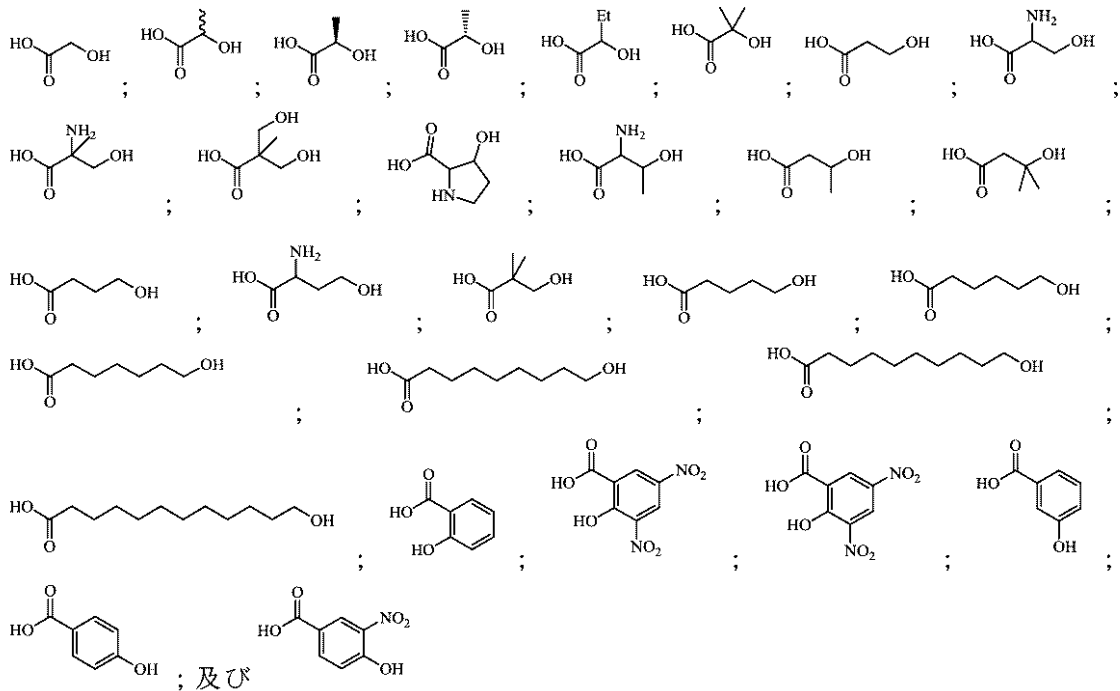
は、：

10

20

30

## 【化67】



10

20

## 【0086】

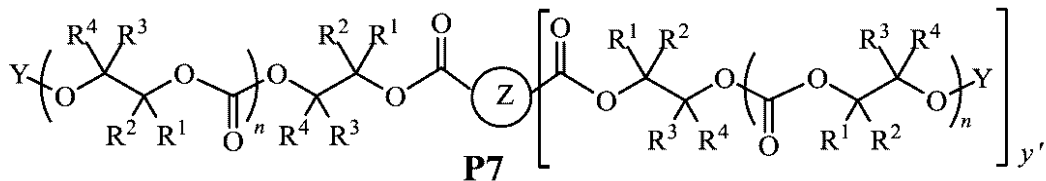
ある特定の実施形態において、

## 【化68】

(Z)

は、ポリカルボン酸に由来する。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造P7：

## 【化69】



30

を有する鎖を含み、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、

## 【化70】

(Z)、

及び $n$ は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されており、 $y'$ は、1~5である(含む)。

40

## 【0087】

脂肪族ポリカーボネート鎖が構造P7を有する実施形態において、

## 【化71】

(Z)

は、ポリカルボン酸の炭素含有骨格(またはシュウ酸の場合には結合)を表すが、

【化72】

(Z)

に隣接するエステル基は、ポリカルボン酸の  $-CO_2H$  基に由来する。例えば、

【化73】

(Z)

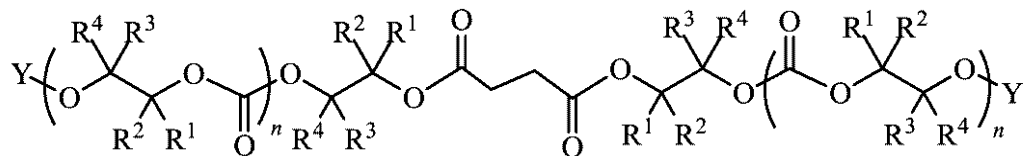
がコハク酸 ( $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$ ) に由来する場合、

【化74】

(Z)

は、 $-CH_2CH_2-$  であり、かつ P7 は、以下の構造：

【化75】



を有することになり、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、及び  $n$  は、以上で定義されているものとなり、本明細書におけるクラス及びサブクラスのものとなる。

【0088】

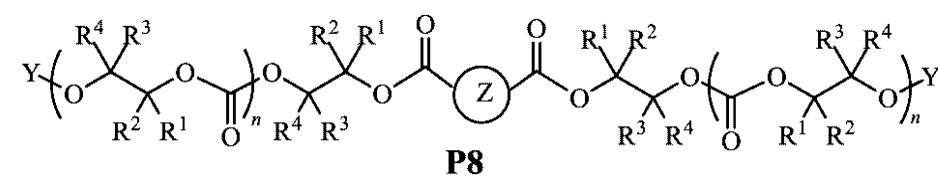
ある特定の実施形態において、

【化76】

(Z)

は、ジカルボン酸に由来する。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、構造 P8：

【化77】



を有する鎖を含み、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、

【化78】

(Z)、

及び  $n$  は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

【0089】

ある特定の実施形態において、

【化79】

(Z)

は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、及びアゼライン酸からなる群から選択されるジカルボン酸に由来する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

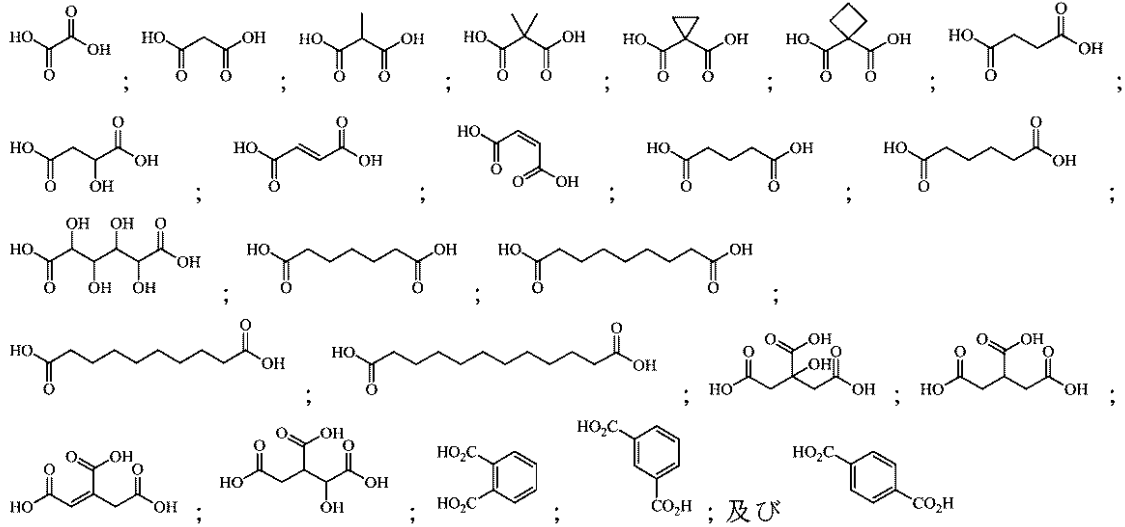
ある特定の実施形態において、

【化 8 0】

(Z)

は、

【化 8 1】



10

20

からなる群から選択されるジカルボン酸に由来する。

【 0 0 9 1 】

ある特定の実施形態において、

【化 8 2】

(Z)

は、リン含有分子に由来する。ある特定の実施形態において、

【化 8 3】

(Z)

30

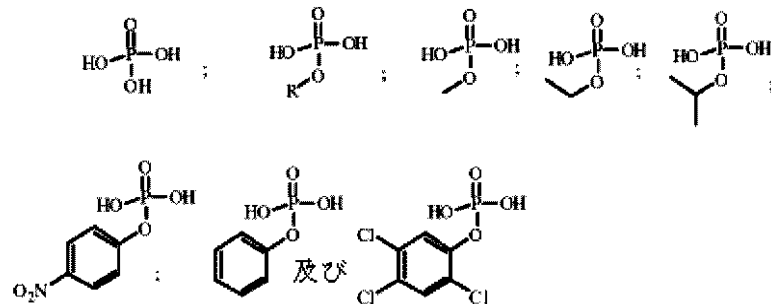
は、式  $-P(O)(OR)_k-$  を有し、式中、各 R は、独立して、水素、任意選択で置換されている  $C_{1-20}$  脂肪族基、または任意選択で置換されているアリール基であり、k は、0、1、または 2 である。ある特定の実施形態において、

【化 8 4】

(Z)

は、

【化 8 5】



40

からなる群から選択されるリン含有分子に由来する。

【 0 0 9 2 】

50

ある特定の実施形態において、

【化 8 6】

(2)

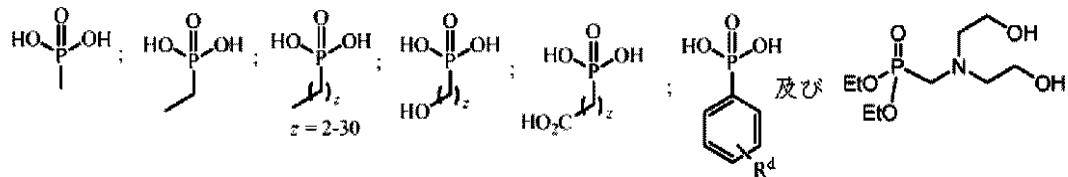
は、式  $-P(O)(OR)_j(R)_k-$  を有し、式中、R は、水素、任意選択で置換されている  $C_{1-20}$  脂肪族基、または任意選択で置換されているアリール基であり、j は、1 または 2 であり、k は、0 または 1 であり、j と k との合計が 2 以下である。ある特定の実施形態において、

【化 8 7】

(2)

は、

【化 8 8】



からなる群から選択されるリン含有分子に由来し、式中、 $R^d$  は、以上で定義されている通りである。

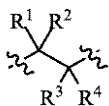
【0093】

ある特定の実施形態において、式 P 1 ~ P 8 のいずれかの脂肪族ポリカーボネート鎖において、ポリマー鎖末端の大部分が、-Y 基を含む。ある特定の実施形態において、構造 P 1 ~ P 8 のいずれかの脂肪族ポリカーボネート鎖において、ポリマー鎖末端の大部分が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。ある特定の実施形態において、ポリマー鎖末端の少なくとも 75% が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。ある特定の実施形態において、ポリマー鎖末端の少なくとも 80% が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。ある特定の実施形態において、ポリマー鎖末端の少なくとも 85% が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。ある特定の実施形態において、ポリマー鎖末端の少なくとも 90% が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。ある特定の実施形態において、ポリマー鎖末端の少なくとも 95% が、エポキシド開環反応に関与することが可能である -Y 基を含む。

【0094】

ある特定の実施形態において、本明細書中の上記構造の部位

【化 8 9】



は、それぞれ発生する際、

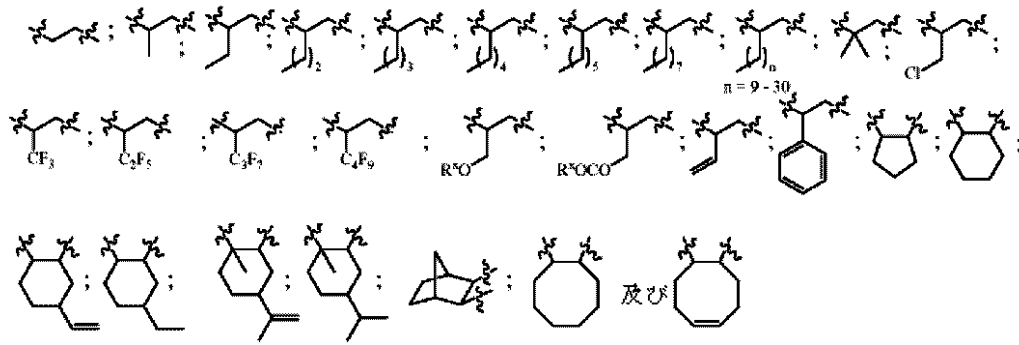
10

20

30

40

## 【化 9 0】



10

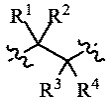
からなる群から独立して選択される脂肪族ポリカーボネート鎖にあり、

式中、各  $R^x$  は：任意選択で置換されている脂肪族、任意選択で置換されているヘテロ脂肪族、任意選択で置換されているアリール、及び任意選択で置換されているヘテロアリールからなる群から独立して選択される。

## 【0095】

ある特定の実施形態において、本明細書中の上記構造の部位

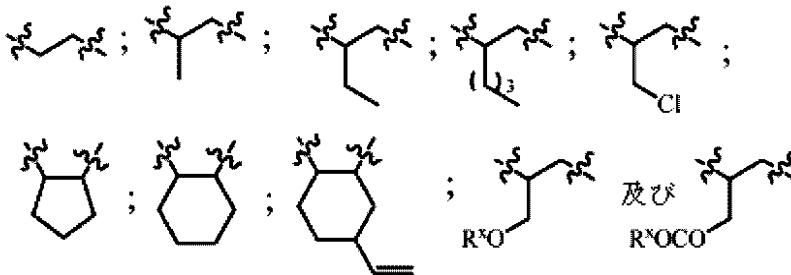
## 【化 9 1】



20

は、それぞれ発生する際、

## 【化 9 2】



30

からなる群から独立して選択される脂肪族ポリカーボネート鎖にあり、式中、 $R^x$  は、以上で定義されている通りである。

## 【0096】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及び1種のエポキシドのコポリマーを含む。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及びプロピレンオキシドのコポリマーを含む。

## 【0097】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及びエチレンオキシドのコポリマーを含む。

40

## 【0098】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及びシクロヘキセンオキシドのコポリマーを含む。

## 【0099】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及びシクロペンテンオキシドのコポリマーを含む。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及び3-ビニルシクロヘキセンオキシドのコポリマーを含む。

## 【0100】

他の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、二酸化炭素及び2種の異なるエポキシドのターポリマーを含む。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート

50

鎖は、エチレンオキシド、1, 2 - ブテンオキシド、2, 3 - ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3 - ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルエステル、グリシジリエーテル、及び高次 オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1種または複数種のさらなるエポキシドとともに、二酸化炭素及びプロピレンオキシドのコポリマーを含む。ある特定の実施形態において、これらのターポリマーでは、含有されている繰り返し単位の大部分が、プロピレンオキシドに由来するものであり、1種または複数種のさらなるエポキシドに由来する繰り返し単位はわずかである。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、約50%～約99.5%のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、60%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、75%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、80%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、85%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、90%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、95%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。

10

## 【0101】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、プロピレンオキシド、1, 2 - ブテンオキシド、2, 3 - ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3 - ビニルシクロヘキセンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルエステル、グリシジリエーテル、及び高次 オレフィンのエポキシドからなる群から選択される1種または複数種のさらなるエポキシドとともに、二酸化炭素及びエチレンオキシドのコポリマーを含む。ある特定の実施形態において、これらのターポリマーでは、含有される繰り返し単位の大部分が、エチレンオキシドに由来するものであり、1種または複数種のさらなるエポキシドに由来する繰り返し単位はわずかである。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、約50%～約99.5%のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、約60%超のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、75%超のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、80%超のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、85%超のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、90%超のエチレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。ある特定の実施形態において、ターポリマーは、95%超のプロピレンオキシド由来繰り返し単位を含有する。

20

30

## 【0102】

ある特定の実施形態において、上記ポリマー組成物では、脂肪族ポリカーボネート鎖は、500 g/mol～約250,000 g/molの範囲の数平均分子量( $M_n$ )を有する。

## 【0103】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約100,000 g/mol未満の $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約70,000 g/mol未満の $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約50,000 g/mol未満の $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500 g/mol～約40,000 g/molの $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約25,000 g/mol未満の $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約500 g/mol～約20,000 g/molの $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1000 g/mol～約10,000 g/molの $M_n$ を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約1,000 g/mol～約5,000 g/molの $M_n$ を有する。ある特定

40

50

の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 5,000 g/mol の  $M_n$  を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 4,000 g/mol の  $M_n$  を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 3,000 g/mol の  $M_n$  を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 2,500 g/mol の  $M_n$  を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 2,000 g/mol の  $M_n$  を有する。

【0104】

ある特定の実施形態において、上記ポリマー組成物では、脂肪族ポリカーボネート鎖は、狭い分子量分布を有することを特徴とする。このことは、脂肪族ポリカーボネートポリマーの多分散度 (PDI) によって示され得る。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、2未満の PDI を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.8未満の PDI を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.5未満の PDI を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、1.4未満の PDI を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、約 1.0 ~ 1.2 の PDI を有する。ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート組成物は、約 1.0 ~ 1.1 の PDI を有する。

【0105】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネートが一置換エポキシド (例えば、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、またはグリシドール誘導体など) に由来する場合、脂肪族ポリカーボネートは、立体規則性であることを特徴とする。立体規則性は、ポリマー鎖内の頭-尾配置で配向している隣接するモノマー単位の百分率として表されてよい。ある特定の実施形態において、本発明のポリマー組成物における脂肪族ポリカーボネート鎖は、約 80% 超の頭-尾含有量を有する。ある特定の実施形態において、頭-尾含有量は、約 85% 超である。ある特定の実施形態において、頭-尾含有量は、約 90% 超である。ある特定の実施形態において、頭-尾含有量は、約 91% 超、約 92% 超、約 93% 超、約 94% 超、約 95% 超、約 97% 超、または約 99% 超である。

【0106】

ある特定の実施形態において、上記の二酸化炭素と 1 種または複数種のエポキシドとの重合に由来する脂肪族ポリカーボネート鎖の構造は、以下の非限定例によって表される。

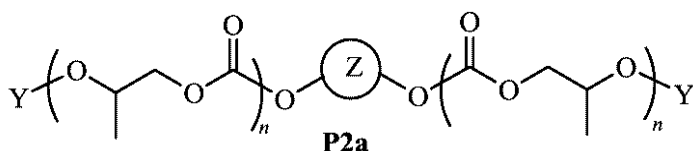
【0107】

以下の構造 P2a ~ P2s は、ジオール連鎖移動剤ならびに 1 種または複数種の脂肪族エポキシド、例えば、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、3-ビニルシクロヘキセンオキシド、3-エチルシクロヘキセンオキシド、及びグリシドールのエステルまたはエーテルに由来する脂肪族ポリカーボネートを表す。さらなるまたは異なるエポキシドの使用、異なる連鎖移動剤 (例えば、高次多価アルコール、ヒドロキシ酸、及びポリ酸) の使用、ならびに異なる Y 基の導入を含む、これらの化合物の多くの変更が想定されることを理解するべきである。かかる変更は、本願の開示及び教示に基づいて当業者に明らかであり、また、本発明の範囲内に具体的に包含されるものである。

【0108】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化93】



を含み、

10

20

30

40

50

式中、

【化94】

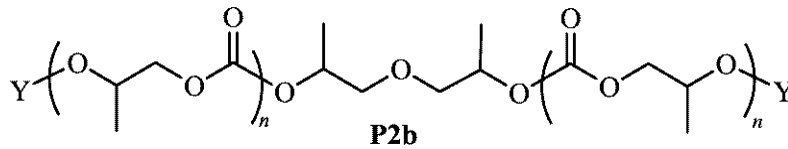
(Z)

、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0109】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化95】



10

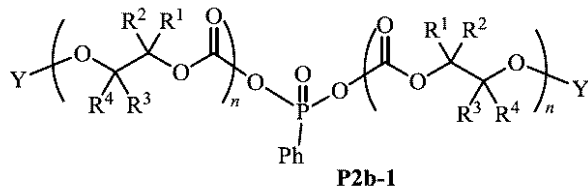
を含み、

式中、 - Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

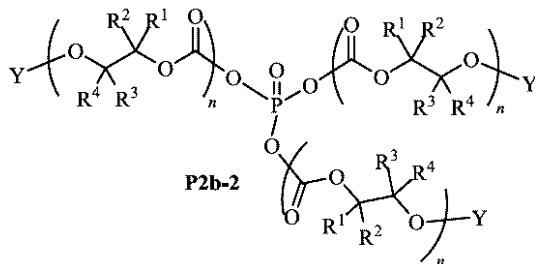
【0110】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化96】



または



30

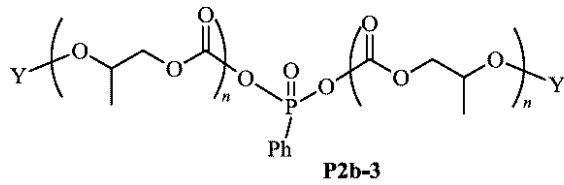
を含み、

式中、 - Y、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

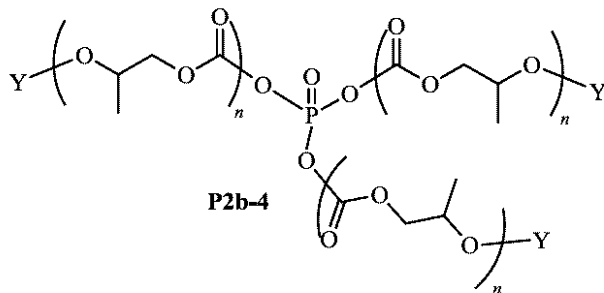
【0111】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化97】



または



10

を含み、

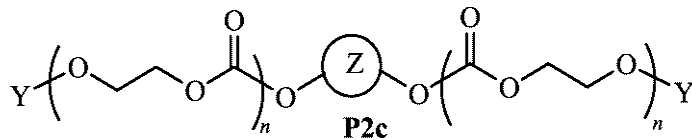
式中、- Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0112】

20

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化98】



を含み、

式中、

【化99】

30

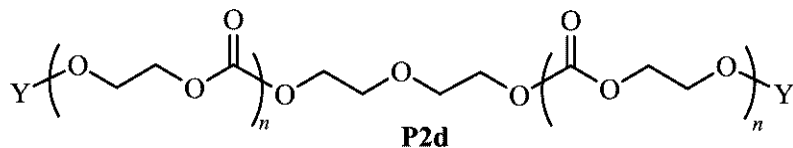


、- Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0113】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化100】



40

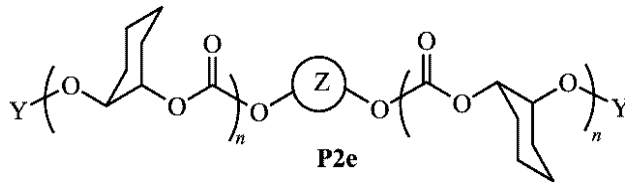
を含み、

式中、- Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0114】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

## 【化101】



を含み、  
式中、

## 【化102】

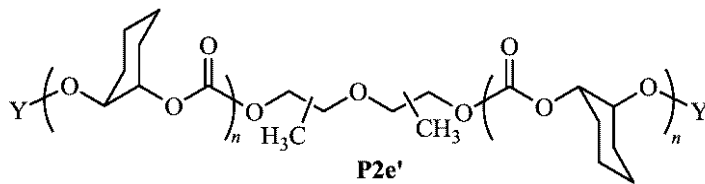


、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【0115】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

## 【化103】



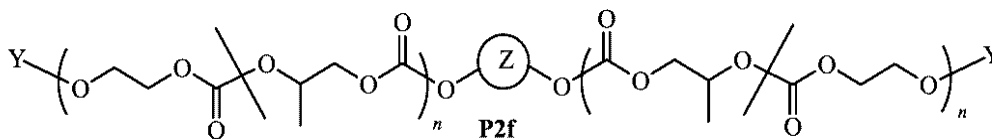
を含み、

式中、 - Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【0116】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

## 【化104】



を含み、

式中、

## 【化105】

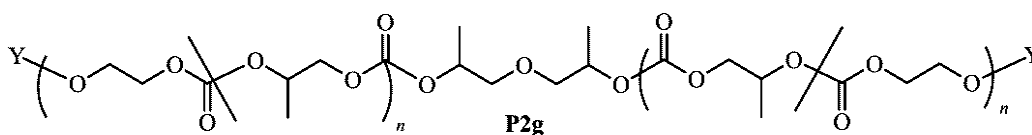


、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【0117】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

## 【化106】



を含み、

式中、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

10

20

30

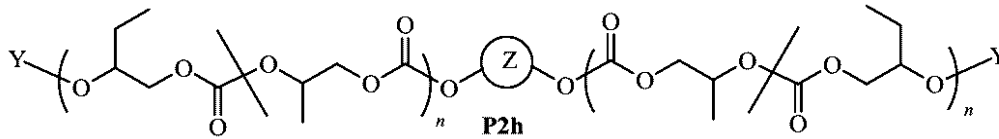
40

50

【0118】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化107】



を含み、式中、

【化108】

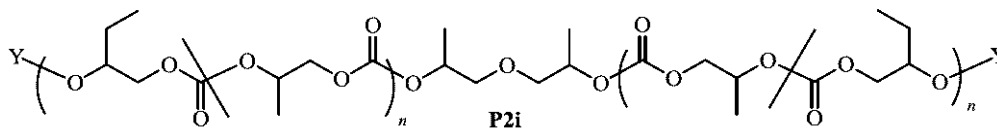
⓪

、- Y、及びnは、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0119】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化109】



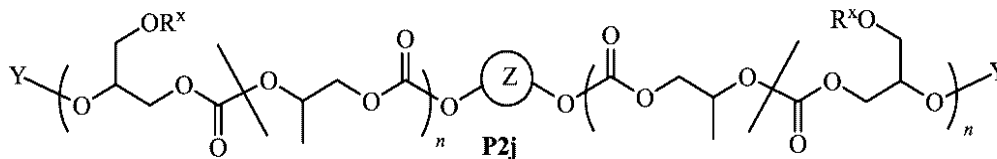
を含み、

式中、- Y及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0120】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化110】



を含み、

式中、

【化111】

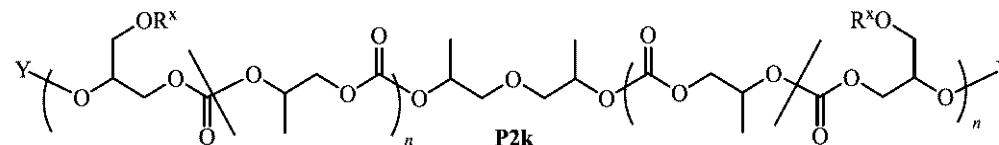
⓪

、- Y、R<sup>x</sup>、及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0121】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化112】



を含み、

式中、- Y、R<sup>x</sup>、及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

10

20

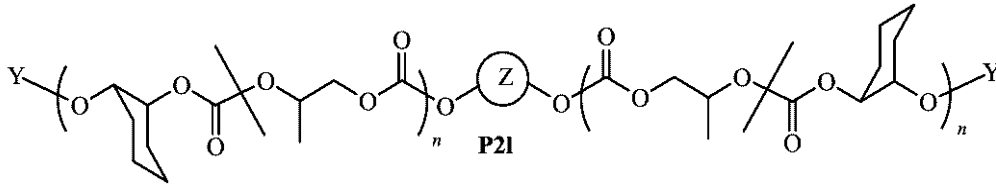
30

40

50

## 【0122】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、  
【化113】



を含み、

式中、

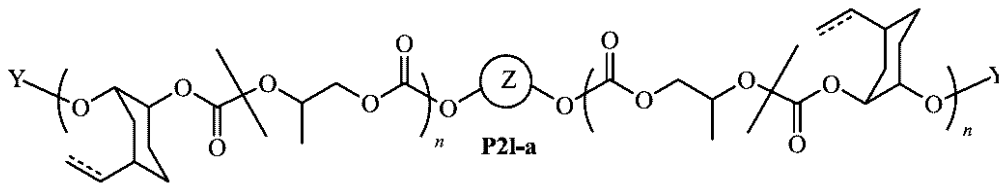
## 【化114】



、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【0123】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、  
【化115】



を含み、

式中、

## 【化116】



、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されており、かつ

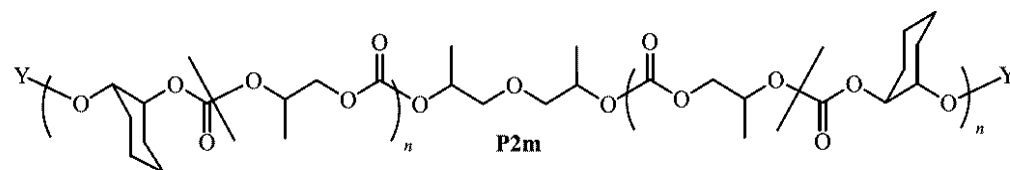
## 【化117】



は、単または二重結合である。

## 【0124】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、  
【化118】



を含み、

式中、 - Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【0125】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

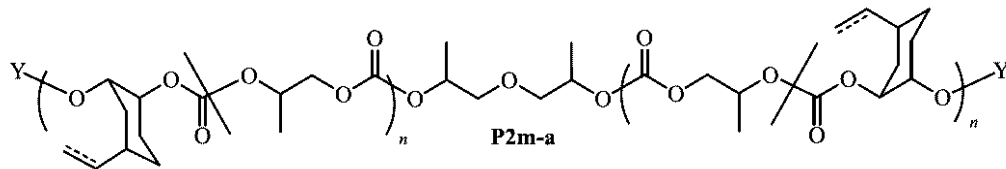
10

20

30

40

【化119】



を含み、

式中、- Y、

【化120】

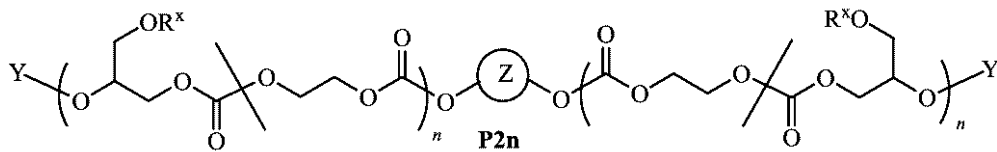
====

、及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0126】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化121】



を含み、

式中、

【化122】

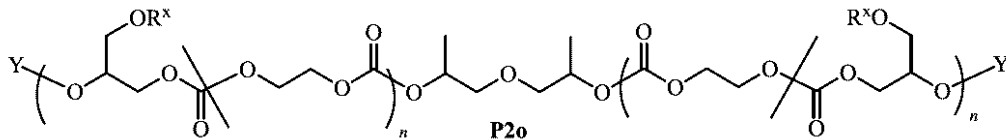
Ⓩ

、- Y、- R<sup>x</sup>、及びnは、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0127】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化123】



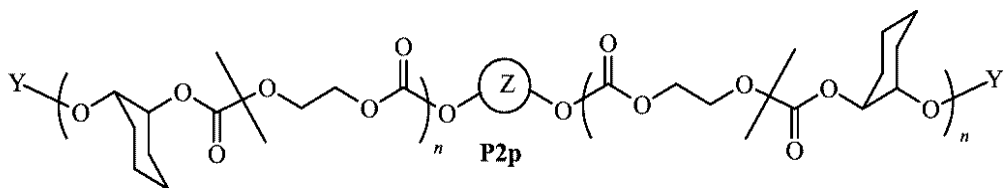
を含み、

式中、- Y、R<sup>x</sup>、及びnは、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0128】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化124】



を含み、

式中、

10

20

30

40

50

【化125】

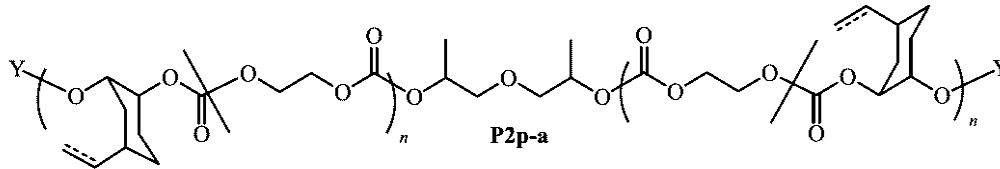
⑦

、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0129】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化126】



10

を含み、

式中、 - Y、

【化127】

====

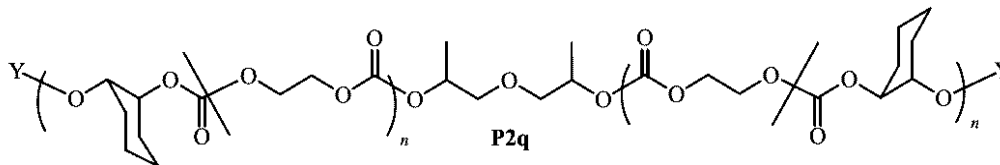
、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0130】

20

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化128】



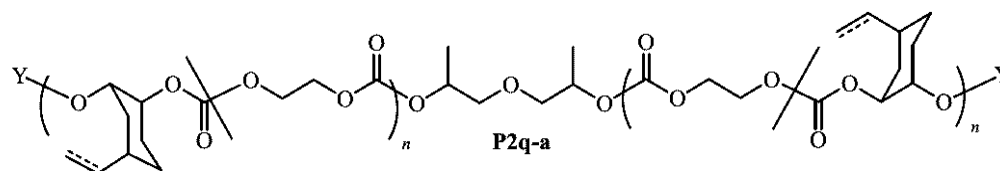
を含み、式中、 - Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0131】

30

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

【化129】



を含み、

式中、 - Y、

【化130】

====

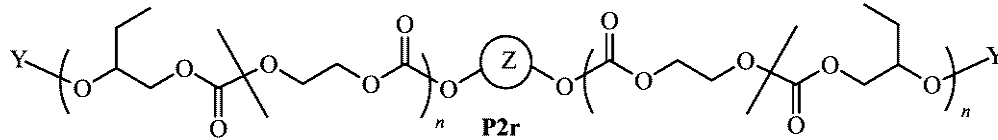
、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

【0132】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

40

## 【化 1 3 1】



を含み、  
式中、

## 【化 1 3 2】



10

、 - Y、及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【 0 1 3 3】

ある特定の実施形態において、

## 【化 1 3 3】



基を有する構造 P 2 a ~ P 2 r のポリカーボネートでは、

## 【化 1 3 4】



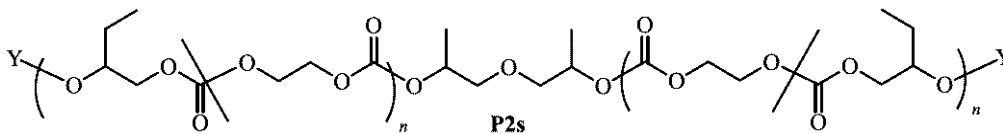
20

は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された誘導体由来するか、またはこれらからなる群から選択される。

## 【 0 1 3 4】

ある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネート鎖は、

## 【化 1 3 5】



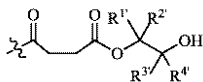
30

を含み、式中、 - Y 及び n は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【 0 1 3 5】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、 - Y は、式：

## 【化 1 3 6】



40

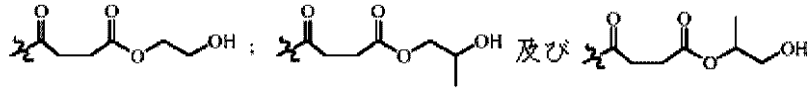
を有し、

式中、 R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、及び R<sup>4'</sup> は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【 0 1 3 6】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、 - Y は、

## 【化 1 3 7】

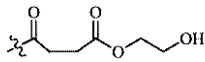


からなる群から選択される。

## 【 0 1 3 7】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 3 8】



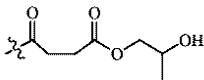
10

を有する。

## 【 0 1 3 8】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 3 9】



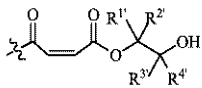
20

を有する。

## 【 0 1 3 9】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 4 0】



を有し、

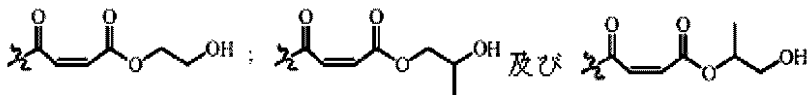
式中、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、及びR<sup>4'</sup>は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

30

## 【 0 1 4 0】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、

## 【化 1 4 1】



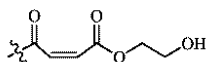
からなる群から選択される。

## 【 0 1 4 1】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

40

## 【化 1 4 2】

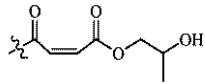


を有する。

## 【 0 1 4 2】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 4 3】

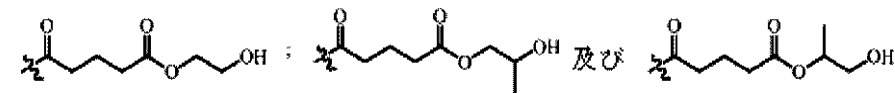


を有する。

## 【 0 1 4 3】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 4 4】



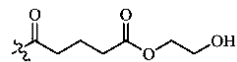
10

からなる群から選択される。

## 【 0 1 4 4】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 4 5】



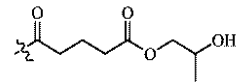
20

を有する。

## 【 0 1 4 5】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、式：

## 【化 1 4 6】

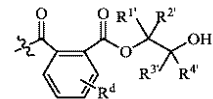


を有する。

## 【 0 1 4 6】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートにおいて、- Y は、式：

## 【化 1 4 7】



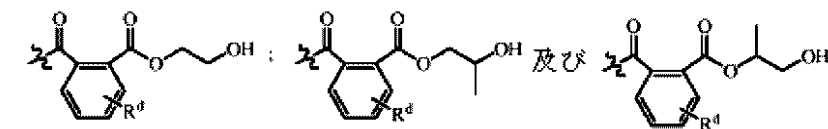
を有し、

式中、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>、及び R<sup>d</sup>、は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

## 【 0 1 4 7】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、

## 【化 1 4 8】



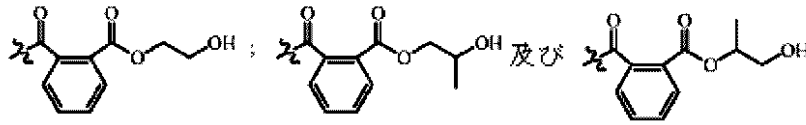
からなる群から選択され、

式中、R<sup>d</sup> は、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスに記載されている。

50

【0148】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、  
【化149】



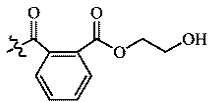
からなる群から選択される。

【0149】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、  
式：

10

【化150】



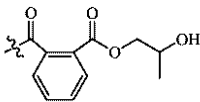
を有する。

【0150】

ある特定の実施形態において、構造 P 2 a ~ P 2 s のポリカーボネートでは、- Y は、  
式：

【化151】

20

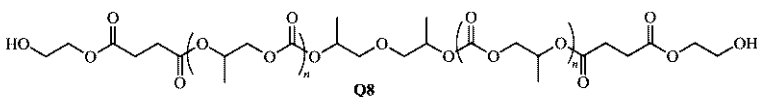
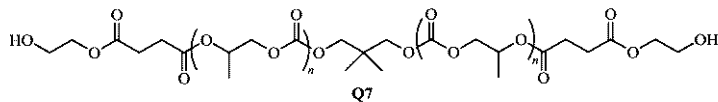
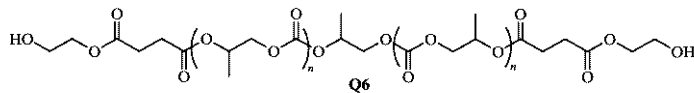
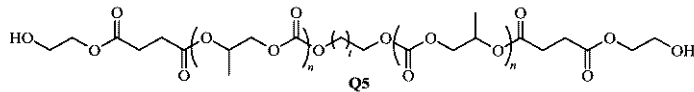
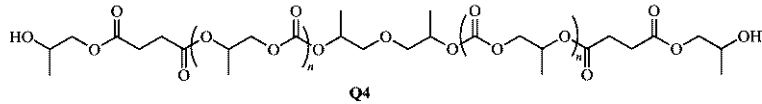
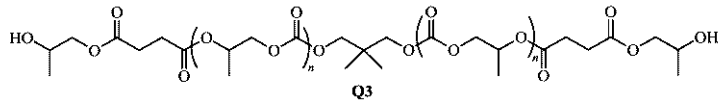
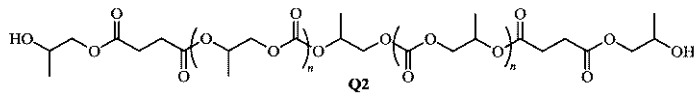
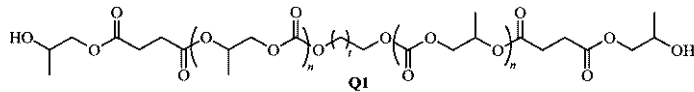


を有する。

【0151】

ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物は、  
Q 1、Q 2、Q 3、Q 4、Q 5、Q 6、Q 7、Q 8、及びこれらのいずれか 2 種以上の混  
合物からなる群から選択される。

## 【化 1 5 2】



10

20

式中、 $n$ は、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにあり、 $t$ は、 $0 \sim 10$ である。いくつかの実施形態において、 $t$ は、 $1 \sim 10$ である。

## 【 0 1 5 2】

ある特定の実施形態において、本発明は、

約  $500 \text{ g/mol}$  ~ 約  $3,000 \text{ g/mol}$  の平均分子量数（例えば、各  $n$  は、約  $3 \sim 15$  である）、約  $1.25$  未満の多分散指数、少なくとも  $95\%$  のカーボネート連結部、及び少なくとも  $98\%$  の  $-OH$  末端基を有する式  $Q1 \sim Q8$  のいずれかのポリ（プロピレンカーボネート）と、

30

約  $500 \text{ g/mol}$  の平均分子量数（例えば、 $n$  は、平均約  $3.5 \sim 4.5$  である）、約  $1.25$  未満の多分散指数、少なくとも  $95\%$  のカーボネート連結部、及び少なくとも  $98\%$  の  $-OH$  末端基を有する式  $Q1 \sim Q8$  のいずれかのポリ（プロピレンカーボネート）と、

約  $1,000 \text{ g/mol}$  の平均分子量数（例えば、 $n$  は、平均約  $3.5 \sim 4.5$  である）、約  $1.25$  未満の多分散指数、少なくとも  $95\%$  のカーボネート連結部、及び少なくとも  $98\%$  の  $-OH$  末端基を有する式  $Q1 \sim Q8$  のいずれかのポリ（プロピレンカーボネート）と、

40

約  $2,000 \text{ g/mol}$  の平均分子量数（例えば、 $n$  は、平均約  $8 \sim 9.5$  である）、約  $1.25$  未満の多分散指数、少なくとも  $95\%$  のカーボネート連結部、及び少なくとも  $98\%$  の  $-OH$  末端基を有する式  $Q1 \sim Q8$  のいずれかのポリ（プロピレンカーボネート）と、

約  $3,000 \text{ g/mol}$  の平均分子量数（例えば、 $n$  は、平均約  $13 \sim 15$  である）、約  $1.25$  未満の多分散指数、少なくとも  $95\%$  のカーボネート連結部、及び少なくとも  $98\%$  の  $-OH$  末端基を有する式  $Q1 \sim Q8$  のいずれかのポリ（プロピレンカーボネート）と、

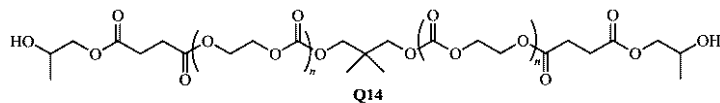
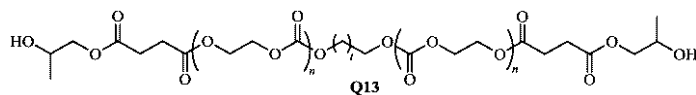
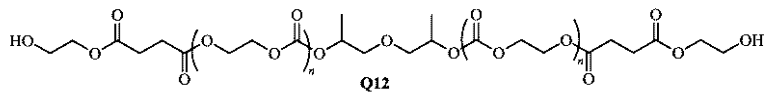
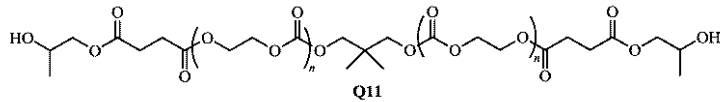
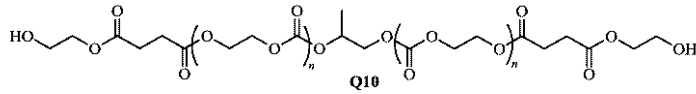
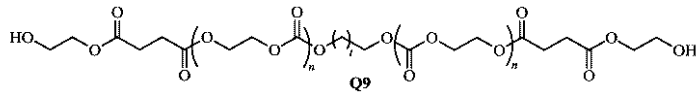
を含む組成物を包含する。

## 【 0 1 5 3】

50

ある特定の実施形態において、本発明の脂肪族ポリカーボネートポリオール組成物は、Q 9、Q 10、Q 11、Q 12、Q 13、Q 14、及びこれらのいずれか2種以上の混合物からなる群から選択される。

【化153】



10

20

式中、nは、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにあり、tは、0～10である。いくつかの実施形態において、tは、1～10である。

【0154】

ある特定の実施形態において、本発明は、

約500 g/mol～約3,000 g/molの平均分子量数（例えば、各nは、約4～約16である）、約1.25未満の多分散指数、少なくとも95%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q 9～Q 14のいずれかのポリ（エチレンカーボネート）と、

約500 g/molの平均分子量数（例えば、nは、平均約4～約5である）、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q 9～Q 14のいずれかのポリ（エチレンカーボネート）と、

約1,000 g/molの平均分子量数（例えば、nは、平均約4～約5である）、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q 9～Q 14のいずれかのポリ（エチレンカーボネート）と、

約2,000 g/molの平均分子量数（例えば、nは、平均約10～約11である）、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q 9～Q 14のいずれかのポリ（エチレンカーボネート）と、

約3,000 g/molの平均分子量数（例えば、nは、平均約15～約17である）、約1.25未満の多分散指数、少なくとも85%のカーボネート連結部、及び少なくとも98%の-OH末端基を有する式Q 9～Q 14のいずれかのポリ（エチレンカーボネート）と、

を含む組成物を包含する。

【0155】

II. 作製の方法

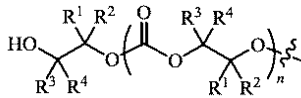
別の態様において、本発明は、上記ポリオール組成物を生成する方法を包含する。ある特定の実施形態において、かかる方法は、式

30

40

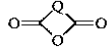
50

## 【化 1 5 4】



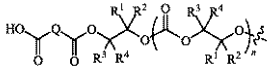
の末端基を含むポリカーボネートポリオールと、式

## 【化 1 5 5】



を有する環状酸無水物とを反応させて、式

## 【化 1 5 6】



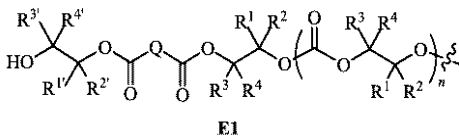
を有する鎖末端を含むポリカーボネートポリオールを付与するステップと、このポリオールを式

## 【化 1 5 7】



のエポキシドによってさらに処理して、式 E 1 :

## 【化 1 5 8】



を有する末端基を含むポリマー組成物を生じさせるステップと、を含み、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $n$ 、及び $Q$ はそれぞれ、以上で定義されている通りであり、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

## 【0 1 5 6】

ある特定の実施形態において、上記脂肪族ポリカーボネートポリマーは、好適な環状酸無水物によるエンドキャップ、続くエポキシドの添加により、式 P 1 - OH のポリカーボネートポリオールから得られる。ある特定の実施形態において、かかる反応は、以下のスキーム 1 に従い、ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $n$ 、

## 【化 1 5 9】

⓪

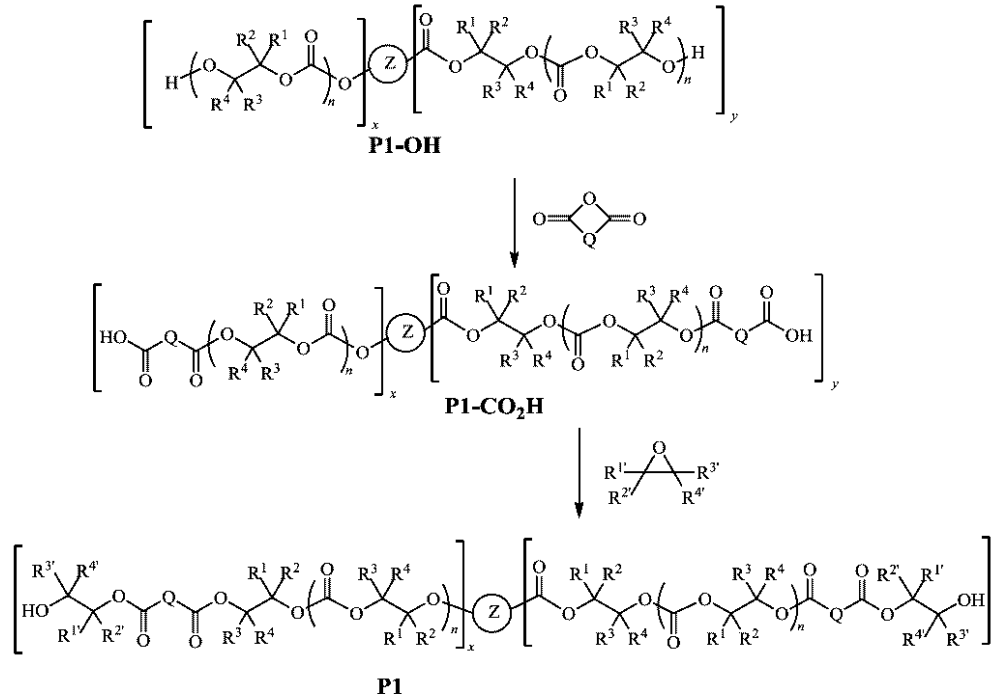
、及び $Q$ はそれぞれ、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

10

20

30

## 【化160】



10

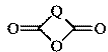
スキーム 1

20

## 【0157】

ある特定の実施形態において、本発明の方法は、式 P 1 - O H のポリマーを環状酸無水物によって処理して、式 P 1 - C O<sub>2</sub> H のポリマーを付与するステップを含む。ある特定の実施形態において、環状無水物は、式：

## 【化161】



を有し、

式中、Q は、以上で定義されている通りであり、本明細書におけるクラス及びサブクラスにある。

30

## 【0158】

ある特定の実施形態において、本発明は、式 P 1 - O H のポリマーをコハク酸無水物によって処理するステップを含む。ある特定の実施形態において、本発明は、式 P 1 - O H のポリマーをマレイン酸無水物によって処理するステップを含む。ある特定の実施形態において、本発明は、式 P 1 - O H のポリマーをグルタル酸無水物によって処理するステップを含む。ある特定の実施形態において、本発明は、式 P 1 - O H のポリマーをフタル酸無水物によって処理するステップを含む。ある特定の実施形態において、本発明は、式 P 1 - O H のポリマーをメチルコハク酸無水物によって処理するステップを含む。

## 【0159】

40

ある特定の実施形態において、式 P 1 - O H のポリマーを環状酸無水物によって処理するステップは、1 種または複数種の触媒の存在下でポリマーと環状無水物とを接触させることを含む。ある特定の実施形態において、触媒は、エステル化触媒を含む。ある特定の実施形態において、エステル化触媒は、

- ・エステル化及びアシル化触媒、例えば、Grasa, G. A. : et al. Synthesis 2004, 7, 971. 及び Otera, J. Chem. Rev. 1993, 93, 1449 において報告されているもの、

- ・芳香族及びアルキルアミン、例えば、ピリジン、ルチジン、4 - ジメチルアミノピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、DBU, TBD, MTBD, DABCO、グアニジン、

50

・ホスフィン及びホスファゼン、例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、及びビス(トリフェニルホスフィン)イミニウムクロリド(P P N C l)、

・金属塩、例えば、トリメチルシリル、リチウム、マグネシウム、インジウム、スズ、ビスマス、チタン、銅、スカンジウム、ニッケル、コバルト、ルテニウム、銀、ランタン、及び亜鉛に由来するハライド、トリフレート、または過塩素酸塩、

・他の窒素含有ヘテロ環、例えば、イミダゾール(1-メチルイミダゾール、1-フェネチルイミダゾール、1-イソプロピルイミダゾール、イミダゾールなど)、

・ブレンステッド酸、例えば： $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、及び $H_3PO_4$ 、

・ルイス酸、例えば、2-エチルヘキサン酸ビスマス、(2-エチルヘキサン酸)スズ、ステアリン酸スズ(II)、酢酸スズ(II)、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジクロロ二酸化モリブデン、三塩化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、塩化シリカ、

・エポキシド及び二酸化炭素からポリカーボネートを形成することが知られている有機金属触媒、例えば、(サルシ(salicy))MX(サルシ=N, N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-ジアミノシクロヘキサン; M=Al, Co, Cr, Mn; X=ハライドまたはカルボキシレート)、グルタル酸亜鉛、TPPM-X(TPP=テトラフェニルポルフィリン; M=Al, Co, Cr; X=ハライドまたはアルコキシド)、酢酸(-ジイミネート)亜鉛、

・固体酸または塩基及びイオン交換樹脂、例えば、アンバーリスト(Amberlyst)-15、ポリ(4-ビニルピリジン)、モンモリロナイトK-10、モンモリロナイトKSF、ゼオライト、アルミナ、シリカ、固体支持スルホン酸、ナフィオン(Nafion)-H、 $SiO_2$ 担持 $HBF_4$ 、 $SiO_2$ 担持 $HClO_4$ からなる群から選択される。

#### 【0160】

ある特定の実施形態において、式P1-OHのポリマーを環状酸無水物によって処理するステップは、エポキシド(複数可)及び $CO_2$ を共重合するのに利用される触媒の存在下で該ポリマーと環状無水物とを接触させることを含む。ある特定の実施形態において、本発明は、 $CO_2$ 及び1種または複数種のエポキシドと環状酸無水物との共重合をクエンチして、式P1- $CO_2H$ の生成物を付与することを含む。

#### 【0161】

ある特定の実施形態において、本発明の方法は、式P1- $CO_2H$ の生成物をエポキシドによって処理して、式P1の生成物を付与するさらなるステップを含む。ある特定の実施形態において、エポキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びこれらの混合物から選択される。

#### 【0162】

ある特定の実施形態において、本発明の方法は、式P1- $CO_2H$ の生成物とエポキシドとを接触させることを含む。ある特定の実施形態において、エポキシドと接触させるステップは、1種または複数種の第2触媒の存在下で実施される。ある特定の実施形態において、エポキシドと接触させるステップは、加熱しながら実施される。ある特定の実施形態において、第2触媒は、カルボン酸またはその塩によりエポキシドの開環を触媒することを特徴とする。ある特定の実施形態において、第2触媒は、カルボン酸またはその塩によりエポキシドの開環を触媒するが、アルコールによりエポキシドの開環を触媒しないことを特徴とする。ある特定の実施形態において、第2触媒は、

・カルボン酸の脱プロトン化が可能であるブレンステッド塩基、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、DBU、TBD、MTBD、DABCO、グアニジン、アンモニア、 $K_3PO_4$ 、 $K_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ 、及びNaOH、

・エポキシドを活性化させて求核付加することが知られているルイス及びブレンステッド酸、例えば、三フッ化ホウ素、 $H_3PO_4$ 、トルエンスルホン酸、テトラブチルアンモ

10

20

30

40

50

ニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、セリウムトリフレート、酢酸クロム、

・エポキシド及び二酸化炭素からポリカーボネートを形成することが知られている有機金属触媒、例えば、(サルシ)MX(サルシ=N, N'-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン)-1,2-ジアミノシクロヘキサン; M=Al、Co、Cr、Mn; X=ハライドまたはカルボキシレート)、グルタル酸亜鉛、TPPM-X(TPP=テトラフェニルポリフィリン; M=Al、Co、Cr; X=ハライドまたはアルコキシド)、酢酸(-ジイミネート)亜鉛、

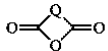
・固体支持塩基及びイオン交換樹脂、例えば、ポリ(4-ビニルピリジン、ゼオライト、アルミナ、アンバーリストA-21、アンバーライト(Amberlite)IRA-743からなる群から選択される。

10

#### 【0163】

ある特定の実施形態において、本発明は、CO<sub>2</sub>及び1種または複数種のエポキシドの共重合から得られる反応混合物をクエンチする方法を提供する。ある特定の実施形態において、上記共重合は、金属錯体によって触媒され、反応混合物は、金属錯体またはその残渣を含有する。ある特定の実施形態において、反応は、任意選択でエステル化触媒の存在下で、重合反応混合物または脂肪族ポリカーボネートポリオールを、式

#### 【化162】



20

の環状酸無水物によって処理することを含む。

#### 【0164】

ある特定の実施形態において、クエンチされる反応混合物が未反応のエポキシドを含有し、かつ共重合が金属錯体によって触媒された場合、クエンチ方法による生成物は、式P1の化合物である。本発明のクエンチ方法のある特定の実施形態において、酸無水物によって反応混合物を処理することにより、まず式P1-CO<sub>2</sub>Hの中間生成物が形成され、金属錯体またはその残渣が、共重合反応からの残留エポキシドと中間体P1-CO<sub>2</sub>Hとの反応をさらに触媒して、生成物P1を付与する。ある特定の実施形態において、かかる方法は、環状酸無水物による処理の前に、共重合混合物からCO<sub>2</sub>圧を除去するさらなるステップを含む。

30

#### 【0165】

##### III. 高次ポリマー

別の態様において、本発明は、式P1のポリマーと架橋剤との反応から生じる高次ポリマーを包含する。ある特定の実施形態において、かかる架橋剤は、ポリイソシアネート、メラミン、フェノールホルムアルデヒド樹脂などを含む。ある特定の実施形態において、かかる高次ポリマーは、上記本発明のポリオールのいずれかと1種または複数種のポリイソシアネートとの反応生成物を含む。ある特定の実施形態において、本発明は、以上で定義され、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスにある式P1のポリマーと、付録Iに記載されているイソシアネートのいずれかとの反応から得られる高次ポリマーを包含する。

40

#### 【0166】

ある特定の実施形態において、本発明は、付録IIに記載されている共反応体のいずれかと組み合わせられた、以上で定義され、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスにある式P1のポリマーと、付録Iに記載されているイソシアネートのいずれかとの反応から得られる高次ポリマーを包含する。

#### 【0167】

ある特定の実施形態において、本発明は、以上で定義され、かつ本明細書におけるクラス及びサブクラスにある式P1のポリオール組成物を含む製造物品を包含する。ある特定の実施形態において、本発明は、式P1のポリオール組成物に由来するコーティング、接着剤、フォーム、熱可塑性物質、複合体、シーラント、またはエラストマーを包含する。

50

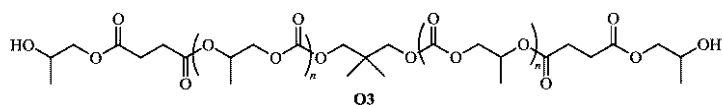
## 【0168】

例示

実施例 1

式 Q 3 の脂肪族ポリカーボネート組成物の合成。

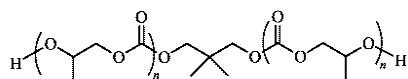
## 【化 1 6 3】



ステップ 1 a 酸末端ポリマーの合成

1,490 g/mol の数平均分子量 ( $M_n$ )、1.1 の PDI、及び 99% 超のカーボネート含有量を有する、100 g の式

## 【化 1 6 4】

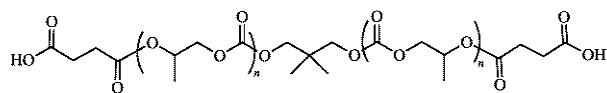


のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオールを、500 mL の丸底フラスコにおいてアセトニトリル(100 mL)と合わせた。コハク酸無水物(20 g、0.2 モル)を投入し、反応物を室温で 20 分間攪拌させた。4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)(12 g、0.1 モル)を 1 分かけて少しずつ添加し、反応物を窒素下、室温で 21 時間保持した。

## 【0169】

反応物を 50 で真空濃縮し、ジクロロメタン(100 mL)で希釈し、1N HCl(50 mL)でクエンチした。反応混合物を室温で 15 分間攪拌させ、次いで層を分離させた。有機層を、水(3 x 50 mL)、塩水(20 mL)で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。有機層を濾過し、65 で真空濃縮して、薄黄色のポリオール(101 g、80% の収率)を得た。生成物は、式：

## 【化 1 6 5】



に一致する。

GPC： $M_n = 1,743$  g/mol、PDI = 1.1；酸価：81.5 mg KOH/g；<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz、図 1 を参照)。

## 【0170】

ステップ 1 b 酸末端ポリマーとエポキシドとの反応

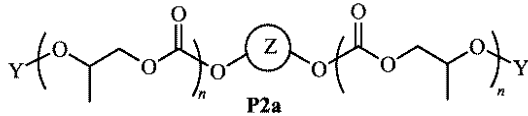
ステップ 1 a の生成物 100 g を 250 mL の丸底フラスコにおいてアセトニトリル(25 mL)及びプロピレンオキシド(50 mL、0.71 モル)と合わせ、窒素下、室温で 1 時間攪拌した。(7.0 x 10<sup>-4</sup> モル)のコバルト(III)サルシ触媒を投入し、反応物を室温で 16 時間攪拌し、次いで真空濃縮した。反応混合物を 50 mL のアセトニトリルで希釈し、セライトで攪拌し、濾過し、真空濃縮して、式 Q 3 のポリマーを薄黄色の粘性液体として得た(77 g、80% の収率)： $M_n = 1980$  g/mol、PDI = 1.1；OH 価：77 mg KOH/g。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz、図 2)。

## 【0171】

実施例 2

式 P 2 a

【化 1 6 6】



の脂肪族ポリカーボネート組成物の合成  
(式中、

【化 1 6 7】



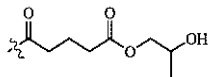
は、

【化 1 6 8】



であり、Yは、

【化 1 6 9】

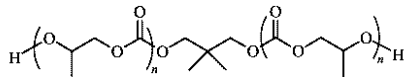


である。) 10

ステップ 2 a 酸末端ポリマーの合成

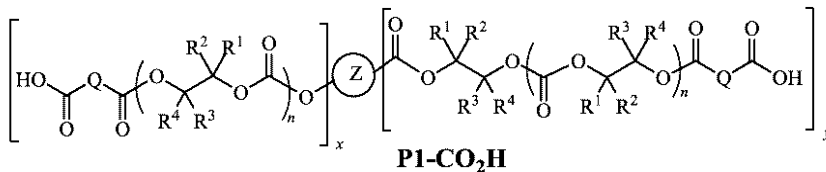
1,490 g/mol の数平均分子量 (Mn) 及び 1.1 の PDI を有する、式

【化 1 7 0】



のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール 100 g を、コハク酸無水物の代わりにグルタル酸無水物を使用することを除いて、実施例 1、ステップ 1 a の条件に従って処理して、式 P1-CO<sub>2</sub>H の生成物

【化 1 7 1】 30



(式中、

【化 1 7 2】



は、

【化 1 7 3】



であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及び R<sup>3</sup> は -H であり、R<sup>4</sup> は -CH<sub>3</sub> であり、Q は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- であり、x は 2 であり、y は 0 である) を得る。

【0 1 7 2】

ステップ 2 b 酸末端ポリマーとエポキシドとの反応

ステップ 2 a の生成物を、250 mL の丸底フラスコにおいてアセトニトリル (25 mL) 及びプロピレンオキシド (50 mL、0.71 モル) と合わせ、窒素下、室温で 1 時間攪拌する。(7.0 × 10<sup>-4</sup> モル) のコバルト (III) サルシ触媒を添加し、反応

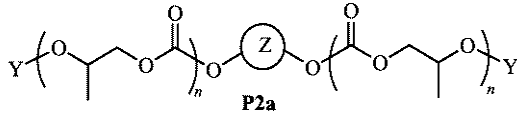
物を室温で16時間攪拌し、次いで真空濃縮する。反応混合物をアセトニトリル(50 mL)で希釈し、セライトで攪拌し、濾過し、真空濃縮して、所望の生成物を付与する。

【0173】

実施例3

式P2a

【化174】



10

の脂肪族ポリカーボネート組成物の合成

(式中、

【化175】



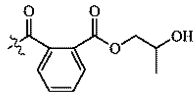
は、

【化176】



であり、Yは、

【化177】



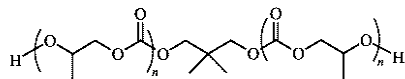
20

である。) )

ステップ3a 酸末端ポリマーの合成

1,490 g/molの数平均分子量(Mn)及び1.1のPDIを有する、式

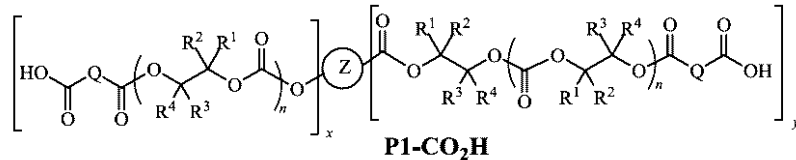
【化178】



30

のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール100gを、コハク酸無水物の代わりにフタル酸無水物を使用することを除いて実施例1、ステップ1aの条件に従って処理して、式P1-CO<sub>2</sub>Hの生成物

【化179】



40

(式中、

【化180】



は、

【化181】



であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>は-Hであり、R<sup>4</sup>は-CH<sub>3</sub>であり、Qは

## 【化182】



であり、 $x$ は2であり、 $y$ は0である)を得る。

## 【0174】

ステップ3b 酸末端ポリマーとエポキシドとの反応

ステップ3aの生成物を、250 mLの丸底フラスコにおいて、アセトニトリル(25 mL)及びプロピレンオキシド(50 mL、0.71モル)と合わせ、窒素下、室温で1時間攪拌した。(7.0 × 10<sup>-4</sup>モル)のコバルト(III)サルシ触媒を添加し、反応物を室温で16時間攪拌し、次いで真空濃縮する。反応混合物をアセトニトリル(50 mL)で希釈し、セライトで攪拌し、濾過し、真空濃縮して、所望の生成物を付与する。

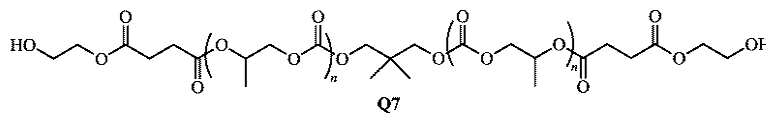
10

## 【0175】

実施例4

式Q7

## 【化183】



20

の脂肪族ポリカーボネート組成物の合成

上記実施例1のステップ1aからの生成物100gを、250 mLの丸底フラスコにおいて、アセトニトリル(25 mL)及びエチレンオキシド(0.71モル)と合わせ、窒素下、室温で1時間攪拌した。(7.0 × 10<sup>-4</sup>モル)のコバルト(III)サルシ触媒を投入し、反応物を室温で16時間攪拌し、次いで真空濃縮する。反応混合物を50 mLのアセトニトリルで希釈し、セライトで攪拌し、濾過し、真空濃縮して、式Q7のポリマーを付与する。

## 【0176】

実施例5

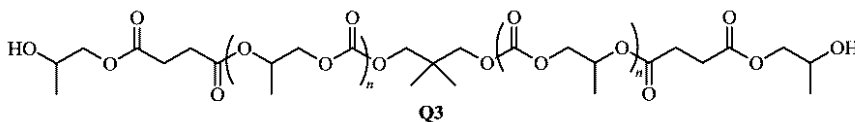
本発明のポリマーの改善された熱的及び塩基安定性の例

30

実施例5a

式Q3

## 【化184】

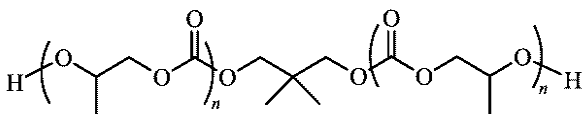


の脂肪族ポリカーボネート組成物の熱的安定性の実験的決定

1,743 g/molの数平均分子量(Mn)及びPDI = 1.1を有する、10gの式Q3のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール、ならびに1,490 g/molのMn及び1.1のPDIを有する、式：

40

## 【化185】



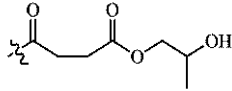
の対照のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール10gを、4オンスのスチール缶に入れ、120 °Cの対流オープンにおいて加熱した。サンプルを24時間間隔で除去し、環状カーボネートの形成について<sup>1</sup>H NMRによって分析した。図3における結果は、組成物Q3による脂肪族ポリカーボネートが120 °Cで3日間にわたって1重量%未満の環

50





【化 1 9 8】



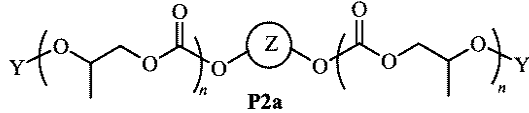
である)に転換されたことを示した。ポリオール溶液をMicrocel C (60 g)樹脂で攪拌して触媒を除去し、濾過し、次いで溶媒を真空中で除去して、所望のエンドキヤップ生成物を付与した。

【0 1 8 0】

実施例 7 エステルエンドキヤップポリオールに対する 2 段階のワンポット反応  
式 P 2 a

10

【化 1 9 9】



(式中、

【化 2 0 0】



は、

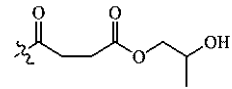
20

【化 2 0 1】



であり、Yは、

【化 2 0 2】

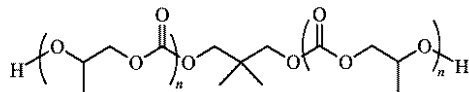


である)の脂肪族ポリカーボネート組成物の合成

1,490 g/mol の数平均分子量 (Mn)、1.1 の PDI、及び 99% 超のカーボネート含有量を有する、式：

30

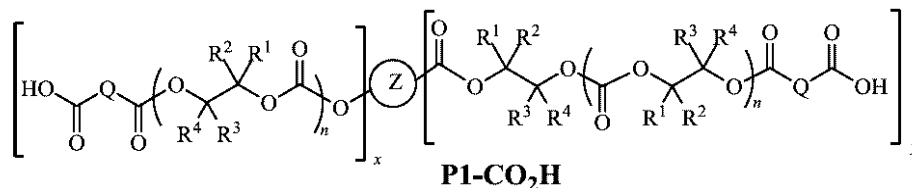
【化 2 0 3】



のポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール 94 g を、1000 mL の丸底フラスコにおいて二塩基エステル(106 g)と合わせ、50 に加熱した。コハク酸無水物(21.6 g、0.22 モル)をフラスコに投入し、反応物を 50 で 10 分間攪拌させた。トリエチルアミン(14.3 g、0.14 モル)を 2 分間かけて少しずつ添加し、反応物を窒素下 50 で 1.5 時間攪拌した。反応混合物のサンプルは、所望の酸エンドキヤップポリオール P1-CO<sub>2</sub>H：

40

【化 2 0 4】



(式中、

【化205】



は、

【化206】

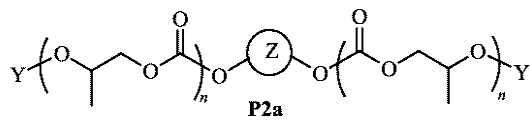
であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は - H であり、 $R^4$ は - CH<sub>3</sub> であり、Qは、

【化207】



であり、 $x$ は2であり、 $y$ は0である)への>99%の転換率を示した。プロピレンオキシド(33g、0.56モル)を添加し、混合物を50℃で23時間攪拌した。サンプルを取り、中間体ポリオールP1-CO<sub>2</sub>Hが、所望の生成物P2a:

【化208】



(式中、

【化209】



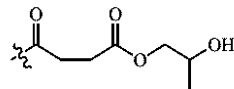
は、

【化210】



であり、Yは、

【化211】



である)に転換されたことを示す。

【0181】

実施例8 エポキシド/CO<sub>2</sub>共重合を環状無水物によって停止させて、酸エンドキャップポリオールを生成し、続いて、残渣プロピレンオキシドによってヒドロキシエンドキャップポリオールに転換した。

プロピレンオキシド(30g、0.52モル)、ネオペンチルグリコール(3.5g、0.033モル)及びサルシコバルト(III)触媒(45mg)(例えば、WO2010/028362を参照)を300mLのParrotクレブに添加する。反応器を35℃にし、CO<sub>2</sub>によって300psiに加圧する。反応混合物を18時間攪拌し(約90%のプロピレンオキシド転換率を達成)、次いで、プロピオン酸メチル(100mL)中のコハク酸無水物(6.8g、0.068モル)の混合物を添加する。反応器を大気圧までベントし、温度を8時間で70℃まで上昇させる。

【0182】

反応混合物を室温に冷却し、セライトでスラリー化させ、濾過し、溶媒を真空中で除去して、所望の生成物P2a:

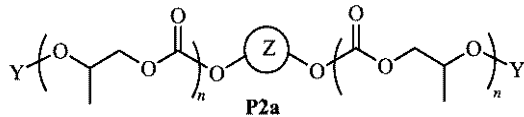
10

20

30

40

【化 2 1 2】



(式中、

【化 2 1 3】



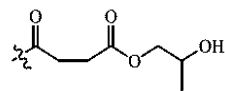
は、

【化 2 1 4】



であり、Yは、

【化 2 1 5】



である)を付与する。

【0 1 8 3】

実施例 9 DMA PをN - メチルイミダゾール、トリエチルアミン、またはジイソプロピルアミンで置き換えることを除いて、実施例 1 と同じ手順に従う。

【0 1 8 4】

実施例 1 0 ジイソプロピルエチルアミンをトリエチルアミンで置き換えるか、またはジイソプロピルアミンとトリエチルアミンとの混合物を使用することを除いて、実施例 6 と同じ手順に従う。

【0 1 8 5】

実施例 1 1 ジイソプロピルアミンとトリエチルアミンとの混合物を使用することを除いて、実施例 7 と同じ手順に従う。

【0 1 8 6】

実施例 1 2 実施例 8 と同じ手順に従うが、反応器をベントした後、さらなる触媒を添加する。

【0 1 8 7】

実施例 1 3 実施例 8 と同じ手順に従うが、反応器をベントした後、さらなるプロピレンオキシドを添加する。

【0 1 8 8】

実施例 1 4 実施例 8 と同じ手順に従うが、反応器をベントした後、トリエチルアミン(ネオペンチルグリコールに対して 0 . 5 等量)を添加する。

【0 1 8 9】

実施例 1 5 実施例 8 と同じ手順に従うが、反応器をベントした後、トリエチルアミン(ネオペンチルグリコールに対して 0 . 5 等量)とジイソプロピルアミン(ネオペンチルグリコールに対して 0 . 5 等量)との混合物を添加する。

【0 1 9 0】

本明細書に列挙されている全ての特許、仮特許出願、及び公報を含む特許出願、ならびに電子的に利用可能な資料は、参照により組み込まれる。上記の詳細な説明及び例は、理解の明確さのみのために提供されている。これらからの不要な限定は理解されるべきでない。本発明は、示され記載されている正確な詳細に限定されず、多くの変形例が当業者に明らかであり、特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内に含まれることが意図される。

【0 1 9 1】

10

20

30

40

50

## 付録 I

## イソシアネート試薬

上記のように、本発明のある特定の組成物は、ポリイソシアネート試薬との反応に由来する高次ポリマーを含む。これらのイソシアネート試薬の目的は、脂肪族ポリカーボネートポリオールにおける反応性末端基と反応して、鎖延長及び/または架橋により高分子量構造を形成することである。

## 【0192】

ポリウレタン合成の分野は、よく発展しており、非常に多数のイソシアネート及び関連するポリウレタン前駆体が当該分野において公知である。本明細書のこのセクションでは、本発明のある特定の実施形態における使用に好適なイソシアネートについて説明するが、本開示の教示に沿って代替のイソシアネートを使用して本発明の範囲内の物質のさらなる組成物を配合することが、ポリウレタン配合物の分野における当業者の能力の範囲内であることが理解されるべきである。好適なイソシアネート化合物及び関連する方法の説明は、各々の全体が参照により本明細書に組み込まれる *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes Ionescu, Mihail 2005 (ISBN 978-1-84735-035-0)* 及び *H. Ulrich, "Urethane Polymers," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997* に見出すことができる。

## 【0193】

ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、分子当たり2つ以上のイソシアネート基を含む。ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、ジイソシアネートである。他の実施形態において、イソシアネート試薬は、典型的には、主としてジイソシアネートの混合体の少数成分である高次ポリイソシアネート、例えば、トリイソシアネート、テトライソシアネート、イソシアネートポリマーまたはオリゴマーなどである。ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、脂肪族ポリイソシアネートまたは脂肪族ポリイソシアネートの誘導体もしくはオリゴマーである。他の実施形態において、イソシアネートは、芳香族ポリイソシアネートまたは芳香族ポリイソシアネートの誘導体もしくはオリゴマーである。ある特定の実施形態において、イソシアネートは、上記タイプのイソシアネートのいずれか2種以上の混合物を含んでいてよい。

## 【0194】

ある特定の実施形態において、ポリウレタン接着剤の生成に使用可能なイソシアネート試薬として、脂肪族、シクロ脂肪族、及び芳香族ジイソシアネート化合物が挙げられる。

## 【0195】

好適な脂肪族及びシクロ脂肪族イソシアネート化合物として、例えば、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネート-ビウレットが挙げられる。

## 【0196】

好適な芳香族イソシアネート化合物として、例えば、p-フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパン付加物、トリフェニルメタントリイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェレンジイソシアネート、3,3'-ジク

10

20

30

40

50

ロロ - 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、及びトリイソシアネートフェニルチオホスフェートが挙げられる。

【 0 1 9 7 】

ある特定の実施形態において、用いられるイソシアネート化合物は、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネートのうちの1つまたは複数を含む。ある特定の実施形態において、使用されるイソシアネート化合物は、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートである。上記ジイソシアネート化合物は、単独で用いられても、2種以上の混合物で用いられてもよい。

【 0 1 9 8 】

ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、1 , 6 - ヘキサメチルアミンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、4 , 4 ' - メチレン - ビス (シクロヘキシルイソシアネート) ( $H_{12}$ MDI)、2 , 4 - トルエンジイソシアネート (TDI)、2 , 6 - トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート (MDI)、ジフェニルメタン - 2 , 4 ' - ジイソシアネート (MDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン ( $H_6$  - XDI)、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI)、m - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、p - テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、イソシアナトメチル - 1 , 8 - オクタンジイソシアネート (TIN)、トリフェニルメタン - 4 , 4 ' , 4 ' ' - トリイソシアネート、トリス (p - イソシアナトメチル) チオサルフェート、1 , 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼン、1 , 4 - テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1 , 4 - シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、HDIアロホネートトリマー、HDIウレトジオン及びHDI - トリマー、ならびにこれらのいずれか2種以上の混合物からなる群から選択される。

【 0 1 9 9 】

ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネートからなる群から選択される。ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネートである。ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートである。ある特定の実施形態において、イソシアネート試薬は、イソホロンジイソシアネートである。

【 0 2 0 0 】

本発明のある特定の実施形態に好適なイソシアネートは、種々の商品名で市販されているものである。好適な市販のイソシアネートの例として、商品名: Desmodur (登録商標) (Bayer Material Science)、Tolonate (登録商標) (Perstorp)、Takenate (登録商標) (Takeda)、Vestanat (登録商標) (Evonik)、Desmotherm (登録商標) (Bayer Material Science)、Bayhydur (登録商標) (Bayer Material Science)、Mondur (Bayer Material Science)、Suprasec (Huntsman Inc.)、Lupranate (登録商標) (BASF)、Trixene (Baxenden)、Hartben (登録商標) (Benasedo)、Ucopol (登録商標) (Sapici)、及びBasonat (登録商標) (BASF) で販売されている材料が挙げられる。これらの商品名のもはそれぞれ、種々のグレード及び配合物において利用可能な種々のイソシアネート材料を包含する。特定の用途のためのポリウレタン組成物を生成する試薬として好適な市販のイソシアネート材料を選択することは、上記供給者によって供給される生成物データシートにおいて提供されている情報とともに本特許出願の教示及び開示を使用

10

20

30

40

50

するポリウレタンコーティング技術の分野の当業者の能力の範囲内にある。

【0201】

本発明のある特定の実施形態に好適なさらなるイソシアネートは、商品名Lupranate（登録商標）（BASF）で販売されているものである。ある特定の実施形態において、イソシアネートは、表1に示される材料からなる群から選択され、また、典型的には、1.95～2.1の官能価のイソシアネートである以下のリストのサブセットから選択される。

【表1】

生成物	説明	% NCO	公称官能価
Lupranate M	4,4' MDI	33.5	2
Lupranate MS	4,4' MDI	33.5	2
Lupranate MI	2, 4' 及び4, 4' MDIブレンド	33.5	2
Lupranate LP30	液体純4, 4' MDI	33.1	2
Lupranate 227	モノマー/変性MDIブレンド	32.1	2
<b>カルボジイミド変性MDI</b>			
Lupranate 5143	カルボジイミド変性4, 4' MDI	29.2	2.2
Lupranate MM103	カルボジイミド変性4, 4' MDI	29.5	2.2
Lupranate 219	カルボジイミド変性4, 4' MDI	29.2	2.2
Lupranate 81	カルボジイミド変性MDI	29.5	2.2
Lupranate 218	カルボジイミド変性MDI	29.5	2.2
<b>ポリマーMDI (PMDI)</b>			
Lupranate M10	低官能性ポリマー	31.7	2.2
Lupranate R2500U	ポリマーMDI変形体	31.5	2.7
Lupranate M20S	中程度官能性ポリマー	31.5	2.7
Lupranate M20FB	中程度官能性ポリマー	31.5	2.7
Lupranate M70L	高官能性ポリマー	31	3
Lupranate M200	高官能性ポリマー	30	3.1
<b>ポリマーMDIブレンド及び誘導体</b>			
Lupranate 241	低官能性ポリマー	32.6	2.3
Lupranate 230	低粘度ポリマー	32.5	2.3
Lupranate 245	低粘度ポリマー	32.3	2.3
Lupranate TF2115	中程度官能性ポリマー	32.3	2.4
Lupranate 78	中程度官能性ポリマー	32	2.3
Lupranate 234	低官能性ポリマー	32	2.4
Lupranate 273	低粘度ポリマー	32	2.5
Lupranate 266	低粘度ポリマー	32	2.5
Lupranate 261	低粘度ポリマー	32	2.5
Lupranate 255	低粘度ポリマー	31.9	2.5
Lupranate 268	低粘度ポリマー	30.6	2.4
<b>MDIプレポリマーの選択</b>			
Lupranate 5010	より高い官能性のプレポリマー	28.6	2.3
Lupranate 223	純MDIの低粘度誘導体	27.5	2.2
Lupranate 5040	中程度官能性、低粘度	26.3	2.1
Lupranate 5110	ポリマーMDIプレポリマー	25.4	2.3
Lupranate MP102	4, 4' MDIプレポリマー	23	2
Lupranate 5090	特級4, 4' MDIプレポリマー	23	2.1
Lupranate 5050	中程度官能性、中程度NCOプレポリマー	21.5	2.1
Lupranate 5030	特級MDIプレポリマー	18.9	NA
Lupranate 5080	2, 4' MDI改良プレポリマー	15.9	2
Lupranate 5060	低官能性、高分子量プレポリマー	15.5	2
Lupranate 279	低官能性、特級プレポリマー	14	2
Lupranate 5070	特級MDIプレポリマー	13	2
Lupranate 5020	低官能性、低NCO	9.5	2
<b>トルエンジイソシアネート (TDI)</b>			
Lupranate T80-	80/20 :2,4/2,6 TDI	48.3	2
Lupranate T80-	高酸価TDI	48.3	2
Lupranate 8020	80/20 : TDI/ポリマーMDI	44.6	2.1

表1

10

20

30

40

50

## 【 0 2 0 2 】

本発明のある特定の実施形態に好適な他のイソシアネートは、Bayer Material Scienceから入手可能な商品名Desmodur（登録商標）で販売されているものである。ある特定の実施形態において、イソシアネートは、表2に示される材料からなる群から選択され、また、典型的には、1.95～2.1の官能価のイソシアネートである以下のリストのサブセットから選択される。

【表 2 - 1】

商品名	説明
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> 2460 M	高 2,4'-異性体含有量のモノマージフェニルメタンジイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> 44 M	モノマージフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> 44 MC	Desmodur 44MC Flakes は、モノマージフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) である
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 1100/1	TDI ベースのブロック化芳香族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 1265 MPA/X	TDI ベースのブロック化芳香族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 3175 SN	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 3272 MPA	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 3370 MPA	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 3475 BA/SN	HDI/IPDI ベースの脂肪族架橋焼付ウレタン樹脂
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 3575/1 MPA/SN	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 4265 SN	IPDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> BL 5375	H12MDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> CD-L	Desmodur CD-L は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートベースの変性イソシアネートである。
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> CD-S	Desmodur CD-S は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートベースの変性イソシアネートである。
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> D XP 2725	親水変性ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> DA-L	ヘキサメチレンジイソシアネートベースの親水性脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> DN	低揮発性の脂肪族ポリイソシアネート
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E 1160	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E 1361 BA	トルイレンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E 1361 MPA/X	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー

10

20

30

40

【表 2 - 2】

Desmodur (登録商標) E 14	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 15	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 1660	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 1750 PR	トルエンジイソシアネートベースのポリイソシアネートプレポリマー	10
Desmodur (登録商標) E 20100	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの変性ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 21	ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 2190 X	ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 22	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 2200/76	Desmodur E2200/76 は、異性体を含む (MDI) ベースのプレポリマーである。	20
Desmodur (登録商標) E 23	ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 29	ジフェニルメタンジイソシアネートベースのポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E 305	Desmodur E305 は、大部分がヘキサメチレンジイソシアネートベースの線状の脂肪族 NCO プレポリマーである。	
Desmodur (登録商標) E 3265 MPA/SN	ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) ベースの脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	30
Desmodur (登録商標) E 3370	ヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2605	トルエンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートベースのポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2605	トルエンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートベースのポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur (登録商標) E XP 2715	2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (2,4'-MDI) 及びヘキサジオールベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	40
Desmodur (登録商標) E XP 2723	ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	

【表 2 - 3】

Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E XP 2726	2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E XP 2727	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> E XP 2762	ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> H	モノマー脂肪族ジイソシアネート	10
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> HL	トルイレンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネートベースの芳香族/脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> I	モノマーシクロ脂肪族ジイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> IL 1351	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> IL 1451	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> IL BA	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	20
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> IL EA	トルイレンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート樹脂	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> L 1470	トルエンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> L 67 BA	トルレンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> L 67 MPA/X	トルレンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	30
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> L 75	トルレンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> LD	ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)ベースの低官能性イソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> LS 2424	高 2,4'-異性体含有量のモノマージフェニルメタンジイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> MT	ジフェニルメタンジイソシアネートベースのポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 100	脂肪族ポリイソシアネート(HDI ビウレット)	40
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3200	脂肪族ポリイソシアネート(低粘度 HDI ビウレット)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3300	脂肪族ポリイソシアネート(HDI トリマー)	

【表 2 - 4】

Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3368 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート (HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N3368 SN	脂肪族ポリイソシアネート (HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3386 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート (HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3390 BA	脂肪族ポリイソシアネート (HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3390 BA/SN	脂肪族ポリイソシアネート (HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3400	脂肪族ポリイソシアネート (HDI ウレトジオン)	10
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3600	脂肪族ポリイソシアネート (低粘度 HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3790 BA	脂肪族ポリイソシアネート (高官能性 HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3800	脂肪族ポリイソシアネート (可撓性化 HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 3900	ヘキサメチレンジイソシアネートベースの低粘度脂肪族ポリイソシアネート樹脂	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 50 BA/MPA	脂肪族ポリイソシアネート (HDI ビウレット)	20
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 75 BA	脂肪族ポリイソシアネート (HDI ビウレット)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 75 MPA	脂肪族ポリイソシアネート (HDI ビウレット)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> N 75 MPA/X	脂肪族ポリイソシアネート (HDI ビウレット)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> NZ 1	脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> PC-N	Desmodur PC-N は、変性ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) である。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> PF	Desmodur PF は、変性ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) である。	30
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> PL340, 60% BA/SN	IPDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> PL 350	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> RC	トルエンジイソシアネート (TDI) のポリイソシアヌレート酢酸エチル溶液	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> RE	トリフェニルメタン-4,4',4'-トリイソシアネートの酢酸エチル溶液	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> RFE	トリス(p-イソシアナトフェニル) チオホスフェートの酢酸エチル溶液	40
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> RN	脂肪族及び芳香族 NCO 基を有するポリイソシアヌレート酢酸エチル溶液	

【表 2 - 5】

Desmodur <sup>(登録商標)</sup> T 100	純 2,4'-トルエンジイソシアネート (TDI)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> T 65 N	2,4-及び 2,6-トルエンジイソシアネート (TDI) (比 67:33)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> T 80	2,4-及び 2,6-トルエンジイソシアネート (TDI) (比 80:20)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> T 80 P	加水分解性塩素の含有量が増加した 2,4-及び 2,6-トルエンジイソシアネート (TDI) (比 80:20)	10
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VH 20 N	ジフェニルメタンジイソシアネートベースのリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VK	Desmodur VK 製品は、異性体を有するジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) と高官能性との混合物である。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VKP 79	Desmodur VKP 79 は、異性体及び同族体を含む変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) である。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VKS 10	Desmodur VKS10 は、異性体を含むジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) と高官能性との混合物である。	20
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VKS 20	Desmodur VKS20 は、異性体を含むジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) と高官能性との混合物である。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VKS 20 F	Desmodur VKS20F は、異性体を有するジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) と高官能性との混合物である。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VKS 70	Desmodur VKS70 は、異性体及び同族体を含むジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) の混合物である。	30
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VL	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VP LS 2078/2	IPDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VP LS 2086	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VP LS 2257	HDI ベースのブロック化脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VP LS 2371	イソホロンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	40
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> VP LS 2397	Desmodur VP LS2397 は、ポリプロピレンエーテルグリコール及びジフェニルメタンベースの線状プレポリマーである。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> W	モノマーシクロ脂肪族ジイソシアネート	

【表 2 - 6】

Desmodur <sup>(登録商標)</sup> W/1	モノマーシクロ脂肪族ジイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2404	Desmodur XP2404 は、モノマーポリイソシアネートの混合物である	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2406	イソホロンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2489	脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2505	Desmodur XP2505 は、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI) ベースのエーテル基含有プレポリマーである。	10
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2551	ジフェニルメタンジイソシアネートベースの芳香族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2565	イソホロンジイソシアネートベースの低粘度、脂肪族ポリイソシアネート樹脂	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2580	ヘキサメチレンジイソシアネートベースの脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2599	エーテル基を含有し、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート (HDI) をベースとする脂肪族プレポリマー	20
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2617	Desmodur XP2617 は大部分が、ヘキサメチレンジイソシアネートベースの線状 NCO プレポリマーである。	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2665	ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ベースの芳香族ポリイソシアネートプレポリマー	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2675	脂肪族ポリイソシアネート (高官能性 HDI トリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2679	脂肪族ポリイソシアネート (HDI アロファネートトリマー)	30
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2714	ヘキサメチレンジイソシアネートベースのシラン官能性脂肪族ポリイソシアネート	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2730	低粘度、脂肪族ポリイソシアネート (HDI ウレトジオン)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2731	脂肪族ポリイソシアネート (HDI アロファネートトリマー)	
Desmodur <sup>(登録商標)</sup> XP 2742	変性脂肪族ポリイソシアネート (HDI-トリマー) は、SiO <sub>2</sub> -ナノ粒子を含有する。	40

表 2

## 【 0 2 0 3 】

本発明のある特定の実施形態に好適なさらなるイソシアネートは、商品名 T o l o n a t e (登録商標) ( P e r s t o r p ) で販売されているものである。ある特定の実施形態において、イソシアネートは、表 3 に示される材料からなる群から選択され、また、典型的には、1.95 ~ 2.1 の官能価のイソシアネートである以下のリストのサブセットから選択される。

【表 3】

Tolonate <sup>(商標)</sup> D2	芳香族溶媒中 75%の固体で供給されるブロック化脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDB	粘性溶媒不含脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDB-LV	溶媒不含低粘度脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDB 75 B	酢酸メトキシプロピル中 75%の固体で供給される脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDB 75 BX	75%の固体で供給される脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDT	中程度の粘度の溶媒不含脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDT-LV	溶媒不含低粘度脂肪族ポリイソシアネートである
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDT-LV2	溶媒不含の、非常に低粘度の脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDT 90	90%の固体で供給される、HDI-トリマー(イソシアヌレート)ベースの脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> HDT 90 B	90%の固体で供給される、HDI-トリマー(イソシアヌレート)ベースの脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> IDT 70 B	70%の固体で供給される、HDI-トリマー(イソシアヌレート)ベースの脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> IDT 70 S	70%の固体で供給される、HDI-トリマー(イソシアヌレート)ベースの脂肪族ポリイソシアネート
Tolonate <sup>(商標)</sup> X FD 90 B	90%の固体で供給される、HDI-トリマーベースの高官能性速乾脂肪族ポリイソシアネート

10

20

表 3

## 【 0 2 0 4 】

本発明のある特定の実施形態に好適な他のイソシアネートは、Bayer Material Scienceから入手可能な商品名Mondur(登録商標)で販売されているものである。ある特定の実施形態において、イソシアネートは、表 4 に示される材料からなる群から選択され、また、典型的には、1.95 ~ 2.1の官能価のイソシアネートである以下のリストのサブセットから選択される。

30

【表 4 - 1】

商品名	説明	
MONDUR 445	TDI/MDI ブレンドポリイソシアネート;トルエンジイソシアネートとポリマージフェニルメタンジイソシアネートとのブレンド;NCO 重量:44.5~45.2%	
MONDUR 448	変性ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI) プレポリマー;NCO 重量:27.7%;粘度:25℃で 140mPa·s;当量:152;官能価:2.2	
MONDUR 489	変性ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI);NCO 重量:31.5%;粘度:25℃で 700mPa·s;当量:133;官能価:3.0	10
MONDUR 501	変性モノマージフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);イソシアネート末端ポリエステルプレポリマー;NCO 重量:19.0%;粘度:25℃で 1,100mPa·s;当量:221;官能価:2	
MONDUR 541	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI);複合木材製品用の、接着剤配合物における原料としての結合剤;NCO 重量:31.5%;粘度:25℃で 200mPa·s	
MONDUR 582	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI);複合木材製品用の、接着剤配合物における原料としての結合剤;NCO 重量:31.0%;粘度:25℃で 200mPa·s	20
MONDUR 541-Light	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI);NCO 重量:32.0%;粘度:25℃で 70mPa·s;当量:131;官能価:2.5	
MONDUR 841	変性ポリマーMDI プレポリマー;NCO 重量:30.5%;酸価重量 0.02%;アミン等量:132;粘度 25℃で 350mPa·s;比重:25℃で 1.24;引火点 (PMCC) : ° F>200	
MONDUR 1437	変性ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);イソシアネート末端 ポリエーテルプレポリマー;NCO 重量:10.0%;粘度:25℃で 2,500mPa·s;当量:420;官能価:2	
MONDUR 1453	変性ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);ポリプロピレンエーテルグリコール (PPG) ベースのイソシアネート末端ポリエーテルプレポリマー;NCO 重量:16.5%;粘度:25℃で 600mPa·s;当量:254;官能価:2	30
MONDUR 1515	変性ポリマージフェニルメタンジイソシアネート (pMDI) プレポリマー;特に家電産業用の硬質ポリウレタンフォームの生産に使用される;NCO 重量:30.5%;粘度:25℃で 350mPa·s	
MONDUR 1522	変性モノマー 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);NCO 重量:29.5%;粘度:25℃で 50mPa·s;当量:143;官能価:2.2	
MONDUR MA-2300	変性モノマーMDI、アロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);NCO 重量:23.0%;粘度:25℃で 450mPa·s;当量:183;官能価:2.0	40
MONDUR MA 2600	変性モノマーMDI、アロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI);NCO 重量:26.0%;粘度:25℃で 100mPa·s;当量:162;官能価:2.0	

【表 4 - 2】

MONDUR MA 2601	芳香族ジイソシアネートブレンド、ポリマー2,4'-異性体を含むジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)とブレンドしたアロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI);NCO 重量:29.0%;粘度:25℃で 60mPa·s;当量:145;官能価:2.2	
MONDUR MA 2603	MDI プレポリマー;アロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)とブレンドしたイソシアネート末端(MDI)プレポリマー;NCO 重量:16.0%;粘度:25℃で 1,050mPa·s;当量:263;官能価:2.0	10
MONDUR MA-2902	変性モノマーMDI、アロファネート-変性 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(mMDI);NCO 重量:29.0%;粘度:25℃で 40mPa·s;当量:145;官能価:2.0	
MONDUR MA-2903	変性モノマーMDI;イソシアネート末端(MDI)プレポリマー;NCO 重量:19.0%;粘度:25℃で 400mPa·s;当量:221;官能価:2.0	
MONDUR MA-2904	アロファネート-変性 MDI ポリエーテルプレポリマー;NCO 重量:12.0%;粘度:25℃で 1,800mPa·s;当量:350;官能価:2.0	
MONDUR MB	高純度グレード二官能性イソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート;ポリウレタンエラストマー、接着剤、コーティング、及び 中間ポリウレタン製品の生産に使用される;外観:無色固体または液体;比重:50℃±15.5 で 1.19;引火点:202℃の PMCC;粘度(熔融形態で) 4.1mPa·S;かさ密度:101b/gal(凝縮)または 9.931b/gal(熔融);凍結温度 39℃	20
MONDUR MLQ	モノマージフェニルメタンジイソシアネート;フォーム、キャストエラストマー、コーティング、及び接着剤に使用される;外観:淡黄色の透明液体、NCO:33.4 重量%;比重:25℃で 1.19、引火点:196℃、DIN51758;凍結温度:11~15℃	
MONDUR MQ	高純度グレード二官能性イソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI);固体ポリウレタンエラストマー、接着剤、コーティング及び中間ポリウレタン製品の生産に使用される;外観:無色固体または液体;比重:50℃で 1.19;引火点:202℃の PMCC;粘度:4.1mPa·S;かさ密度:101b./gal(凝縮)または 9.931b./gal(熔融);凍結温度 39℃	30
MONDUR MR	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート(pMDI);NCO 重量:31.5%;粘度:25℃で 200mPa·s;当量:133;官能価:2.8	
MONDUR MR LIGHT	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート(pMDI);NCO 重量:31.5%;粘度:25℃で 200mPa·s;当量:133;官能価:2.8	
MONDUR MR-5	ポリマージフェニルメタンジイソシアネート(pMDI);NCO 重量:32.5%;粘度:25℃で 50mPa·s;当量:129;官能価:2.4	40
MONDUR MRS	2,4' リッチポリマージフェニルメタンジイソシアネート(pMDI);NCO 重量:31.5%;粘度:25℃で 200mPa·s;当量:133;官能価:2.6	

【表 4 - 3】

MONDUR MRS 2	2,4' リッチポリマー ジフェニルメタンジイソシアネート (pMDI); NCO 重量: 33.0%; 粘度: 25°C で 25mPa·s; 当量: 127; 官能価: 2.2	
MONDUR MRS-4	2,4' リッチポリマー ジフェニルメタンジイソシアネート (pMDI); NCO 重量: 32.5%; 粘度: 25°C で 40mPa·s; 当量: 129; 官能価: 2.4	
MONDUR MRS-5	2,4' リッチポリマー ジフェニルメタンジイソシアネート (pMDI); NCO 重量: 32.3%; 粘度: 25°C で 55mPa·s; 当量: 130; 官能価: 2.4	10
MONDUR PC	変性 4,4' ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI); NCO 重量: 25.8%; 粘度: 25°C で 145mPa·s; 当量: 163; 官能価: 2.1	
MONDUR PF	変性 4,4' ジフェニルメタンジイソシアネート (mMDI) プレポリマー; NCO 重量: 22.9%; 粘度: 25°C で 650mPa·s; 当量: 183; 官能価: 2	
MONDUR TD-65	モノマートルエンジイソシアネート (TDI); 2,4 と 2.6 TDI との 65/35 混合物; NCO 重量: 48%; 粘度: 25°C で 3mPa·s; 当量: 87.5; 官能価: 2	
MONDUR TD-80 GRADE A	モノマートルエンジイソシアネート (TDI); 2,4 と 2.6 異性体との 80/20 混合物; NCO 重量: 48%; 粘度: 25°C で 5mPa·s; 当量: 87.5; 官能価: 2	20
MONDUR TD-80 GRADE A/GRADE B	モノマートルエンジイソシアネート (TDI); 2,4 と 2.6 異性体との 80/20 混合物; NCO 重量: 48%; 粘度: 25°C で 5mPa·s; 当量: 87.5; 官能価: 2	

表 4

## 【 0 2 0 5 】

ある特定の実施形態において、上記イソシアネート組成物の 1 種または複数種を、ポリウレタン製造分野において公知の混合では典型的な配合物において提供する。かかる混合物は、モル過剰の 1 種または複数種のイソシアネートと、反応性官能基、例えば、アルコール、アミン、チオール、カルボキシレートなどを含む反応性分子との反応によって形成されるプレポリマーを含んでいてよい。これらの混合物はまた、溶媒、界面活性剤、安定剤、及び当該分野において公知の他の添加剤を含んでもよい。

## 【 0 2 0 6 】

付録 I I  
共反応体

上記脂肪族ポリカーボネートポリオール及びイソシアネート試薬に加えて、本発明のいくつかの組成物は、任意の共反応体を含んでいてよい。共反応体は、他のタイプのポリオール（例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリル、もしくは他のクラスのポリカーボネートポリオール）、またはイソシアネートに対して反応する官能基、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基などを有する小分子を含むことができる。ある特定の実施形態において、かかる共反応体は、イソシアネートに対して反応する 2 種以上の官能基を有する分子を含む。

## 【 0 2 0 7 】

ある特定の実施形態において、共反応体は、多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、二価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、二価アルコールは、C<sub>2</sub> - C<sub>40</sub> ジオールを含む。ある特定の実施形態において、二価アルコールは、1,2 - エタンジオール、1,2 - プロパンジオール、1,3 - プロパンジオール、1,2 - ブタンジオール、1,3 - ブタンジオール、1,4 - ブタンジオール、1,5 - ペンタンジオール、2,2 - ジメチルプロパン - 1,3 - ジオール、2 - プチル - 2 - エ

10

20

30

40

50

チルプロパン - 1, 3 - ジオール、 2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、 2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、 1, 5 - ヘキサジオール、 1, 6 - ヘキサジオール、 1, 8 - オクタンジオール、 1, 10 - デカンジオール、 1, 12 - ドデカンジオール、 2, 2, 4, 4 - テトラメチルシクロブタン - 1, 3 - ジオール、 1, 3 - シクロペンタンジオール、 1, 2 - シクロヘキサジオール、 1, 3 - シクロヘキサジオール、 1, 4 - シクロヘキサジオール、 1, 2 - シクロヘキサジメタノール、 1, 3 - シクロヘキサジメタノール、 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、 1, 4 - シクロヘキサジエタノール、 イソソルビド、 グリセロールモノエステル、 グリセロールモノエーテル、 トリメチロールプロパンモノエステル、 トリメチロールプロパンモノエーテル、 ペンタエリスリトールジエステル、 ペンタエリスリトールジエーテル、 及びこれらのいずれかのアルコキシ化された誘導体からなる群から選択される。

10

## 【0208】

ある特定の実施形態において、共反応体は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、高次ポリ(エチレングリコール)、例えば、220 ~ 約3000 g/molの数平均分子量を有するもの、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及び高次ポリ(プロピレングリコール)、例えば、234 ~ 約3000 g/molの数平均分子量を有するものからなる群から選択される二価アルコールを含む。

## 【0209】

ある特定の実施形態において、共反応体は、二酸、ジオール、またはヒドロキシ酸からなる群から選択される化合物のアルコキシ化された誘導体を含む。ある特定の実施形態において、アルコキシ化された誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

20

## 【0210】

ある特定の実施形態において、共反応体はポリマージオールを含む。ある特定の実施形態において、ポリマージオールは、ポリエーテル、ポリエステル、ヒドロキシ末端ポリオレフィン、ポリエーテル-コポリエステル、ポリエーテルポリカーボネート、ポリカーボネート-コポリエステル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された類縁体からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、ポリマージオールは、約2000 g/mol未満の平均分子量を有する。

30

## 【0211】

ある特定の実施形態において、共反応体は、ポリエステルポリオールを含む。ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、ジオール及び二酸をベースとする材料(例えば、アジピン酸(AA)、セバシン酸(SBA)、コハク酸(SA)、ドデカン二酸(DDA)、イソフタル酸(iPA)、アゼライン酸(Az)、エチレングリコール(EG)、プロピレングリコール(PG)、1, 3 - プロパンジオール、1, 4bブタンジオール(BDO)、1, 6 - ヘキサジオール(HID)、ジエチレングリコール(DEG)、ネオペンチルグリコール(NPG)、3 - Mエチル - 1, 5 - ペンタンジオール(MPD)をベースとするポリマー)を含む。これらの例として、限定されないが、

40

500、1, 000、2, 000または3, 000 g/molの分子量を有するAA - EGポリエステル、

500、1, 000、2, 000または3, 000 g/molの分子量を有するAA - EG / BDOポリエステル、

500、1, 000、2, 000または3, 000 g/molの分子量を有するAA - PGポリエステル、

500、1, 000、2, 000または3, 000 g/molの分子量を有するAA - BDOポリエステル、

500、1, 000、2, 000または3, 000 g/molの分子量を有するAA - BDO / HIDポリエステル、

50

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAA-DEGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAA-NPGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAA-NPG/HIDポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAA-HIDポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAA-MPDポリエステル、

2,000、3,000、4,000または5,000 g/molの分子量を有するSEA-HIDポリエステル、

2,000、3,000、4,000または5,000 g/molの分子量を有するDDA-HIDポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAz-EGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するAz/iPA-EG/NPGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するSA-EGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するSA-DEGポリエステル、

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するSA-NPGポリエステル、及び

500、1,000、2,000または3,000 g/molの分子量を有するSA-PGポリエステルが挙げられる。

#### 【0212】

ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、カプロラクトンまたはプロピオラクトンの開環 - 重合によって形成される。例えば、500、1,000、2,000もしくは3,000 g/molの分子量を有するポリカプロラクトン、または500、1,000、2,000もしくは3,000 g/molの分子量を有するポリプロピオラクトン。

#### 【0213】

いくつかの実施形態において、共反応体は、トリオールまたはより多価のアルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールヘキサン、1,4-シクロヘキサントリメタノール、ペンタエリスリトールモノエステル、ペンタエリスリトールモノエーテル、及びこれらのいずれかのアルコキシ化された類縁体からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、アルコキシ化された誘導体は、エトキシ化またはプロポキシ化された化合物を含む。

#### 【0214】

いくつかの実施形態において、共反応体は、4~6個のヒドロキシ基を有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ジペンタエリスリトールまたはそのアルコキシ化された類縁体を含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ソルビトールまたはそのアルコキシ化された類縁体を含む。

#### 【0215】

ある特定の実施形態において、官能性共反応体は、イオン性官能基に転換され得る1つまたは複数の部位を含有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、イオン性官能基に転換され得る該部位は、カルボン酸、エステル、無水物、スルホン酸、スル

10

20

30

40

50

ファミン酸、ホスフェート、及びアミノ基からなる群から選択される。

【0216】

ある特定の実施形態において、共反応体は、一般式  $(HO)_x Q(COOH)_y$  (式中、Qは、1~12個の炭素原子を含有する直鎖状または分岐状の炭化水素ラジカルであり、x及びyは、それぞれ、1~3の整数である)を有するヒドロキシ-カルボン酸を含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ジオールカルボン酸を含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ビス(ヒドロキシルアルキル)アルカン酸を含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ビス(ヒドロキシルメチル)アルカン酸を含む。ある特定の実施形態において、ジオールカルボン酸は、2,2-ビス-(ヒドロキシメチル)-プロパン酸(ジメチロールプロピオン酸、DMPA)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸(ジメチロールブタン酸、DMBA)、ジヒドロキシコハク酸(酒石酸)、及び4,4'-ビス(ヒドロキシフェニル)吉草酸からなる群から選択される。ある特定の実施形態において、共反応体は、N,N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)カルボン酸を含む。

10

【0217】

ある特定の実施形態において、共反応体は、スルホン酸官能基を含有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ジオールスルホン酸を含む。ある特定の実施形態において、スルホン酸を含有する多価アルコールは、2-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ブテン-1,4-ジオール-2-スルホン酸、ならびにそれぞれの全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,108,814号及び米国特許出願公開第2010/0273029号に開示されている材料からなる群から選択される。

20

【0218】

ある特定の実施形態において、共反応体は、スルファミン酸官能基を含有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、スルファミン酸を含有する多価アルコールは、[N,N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)スルファミン酸(式中、各アルキル基は、独立して、 $C_2-6$ 直鎖、分岐状もしくは環状脂肪族基である)またはそのエポキシド付加物(該エポキシドは、例えばエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドであり、添加されるエポキシドのモル数は1~6である)、ならびにスルホポリカルボン酸[例えば、スルホイソフタル酸、スルホコハク酸など]及びアミノスルホン酸[例えば、2-アミノエタンスルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸など]のエポキシド付加物からなる群から選択される。

30

【0219】

ある特定の実施形態において、共反応体は、ホスフェート基を含有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ビス(2-ヒドロキシアルキル)ホスフェート(式中、各アルキル基は、独立して、 $C_2-6$ 直鎖、分岐状もしくは環状脂肪族基である)を含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェートを含む。

【0220】

ある特定の実施形態において、共反応体は、1つまたは複数のアミノ基を含有する多価アルコールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、アミノジオールを含む。ある特定の実施形態において、共反応体は、第3級アミノ基を含有するジオールを含む。ある特定の実施形態において、アミノジオールは、ジエタノールアミン(DEA)、N-メチルジエタノールアミン(MDEA)、N-エチルジエタノールアミン(EDEA)、N-ブチルジエタノールアミン(BDEA)、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-アミノピリジン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、N-メチルジイソプロパノールアミン、ジイソプロパノール-p-トルイジン、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-3-クロロアニリン、3-ジエチルアミノプロパン-1,2-ジオール、3-ジメチルアミノプロパン-1,2-ジオール及びN-ヒドロキシエチルピペリジンからなる群から選択される。ある特定の実施形態において、共反応体は、第4級ア

40

50

ミノ基を含有するジオールを含む。ある特定の実施形態において、第4級アミノ基を含む共反応体は、上記アミノアルコールのいずれかの酸塩または4級化誘導体である。

【0221】

少なくとも1つの架橋性官能基を有する化合物は、所望の場合、本発明のプレポリマー中に組み込まれていてもよい。かかる化合物の例として、カルボニル、アミン、エポキシ、アセトアセトキシ、尿素-ホルムアルデヒド、酸化を介して架橋する自動酸化性基、任意選択でUV活性化を有するエチレン不飽和基、オレフィン及びヒドラジド基、ブロック化イソシアネートなど、ならびにかかる基と保護形態の同じ基（そのため、架橋は、組成物が適用されて（例えば、基材に適用されて）粒子の合体が生じるまで遅延され得る）（これらは、（所望の時間で架橋が行われるように）由来元である元の基に戻すことができる）との混合物を有するものが挙げられる。

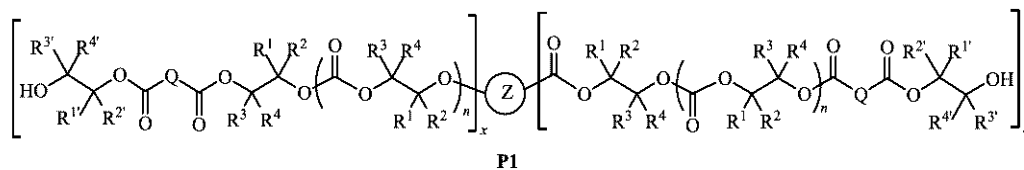
10

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

(項目1)

式P1:

【化216】



20

のポリマー鎖を含むポリマー組成物であって、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、発生各発生において、 $-H$ 、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のいずれか2つ以上が、任意選択により介在する原子と一緒に、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成することができ、

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ は、発生各発生において、 $-H$ 、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ のいずれか2つ以上が、任意選択で介在する原子と一緒に、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成することができ、

30

各 $n$ は、前記組成物において平均約2～約200の範囲内であり、

$Q$ は、環状酸無水物に由来する任意の二価の部位であり、

【化217】



は、多価の部位であり；

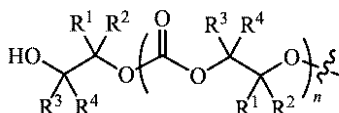
40

$x$ 及び $y$ はそれぞれ独立して、0～6の整数であり、 $x$ と $y$ との合計が2～6である、前記ポリマー組成物。

(項目2)

i)式

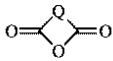
【化218】



50

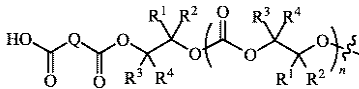
の末端基を含むポリカーボネートポリオールと、式

【化 2 1 9】



を有する環状酸無水物とを反応させて、式

【化 2 2 0】

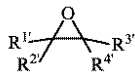


10

を有する鎖末端を含むポリカーボネートポリオールを付与するステップと、

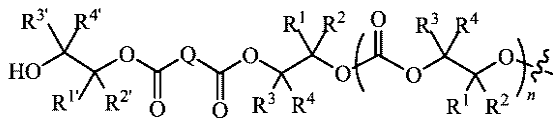
i i) 前記ポリオールを、式

【化 2 2 1】



のエポキシドによってさらに処理して、式 E 1

【化 2 2 2】



E1

20

を有する末端基を含むポリマー組成物を生じさせるステップと、を含む方法であって、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、発生各発生において、 $-H$ 、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ のいずれか2つ以上が、介在する原子と任意選択で一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成することができ、

30

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ は、発生各発生において、 $-H$ 、フッ素、任意選択で置換されている $C_{1-40}$ 脂肪族基、任意選択で置換されている $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族基、及び任意選択で置換されているアリール基からなる群から独立して選択され、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ のいずれか2つ以上が、介在する原子と任意選択で一緒になって、1つまたは複数のヘテロ原子を任意選択で含有する1つまたは複数の任意選択で置換されている環を形成することができ、

$n$ は、前記組成物において平均で約2～約200の範囲内であり、

40

$Q$ は、任意選択で置換されている二価の部位である、前記方法。

(項目3)

ステップ(i)において、1種または複数種の触媒の使用をさらに含む、項目2に記載の方法。

(項目4)

ステップ(ii)において、1種または複数種の触媒の使用をさらに含む、項目2または3に記載の方法。

(項目5)

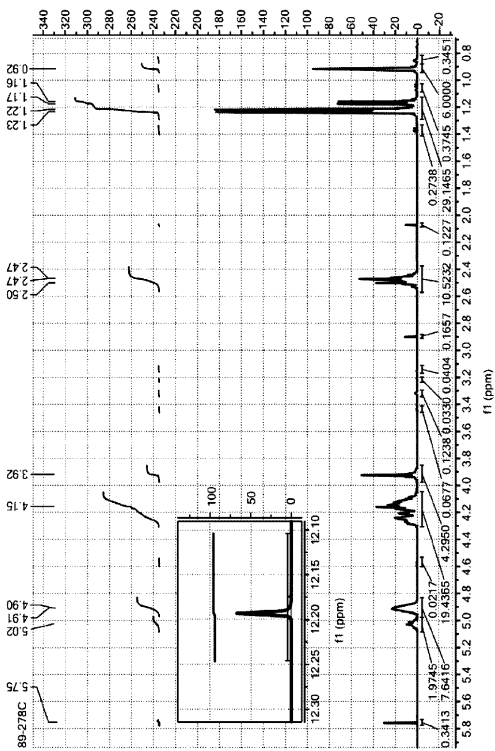
項目1に記載のポリマー組成物を含む組成物であって、項目1に記載のポリマー組成物と架橋剤との反応から形成される、前記組成物。

50

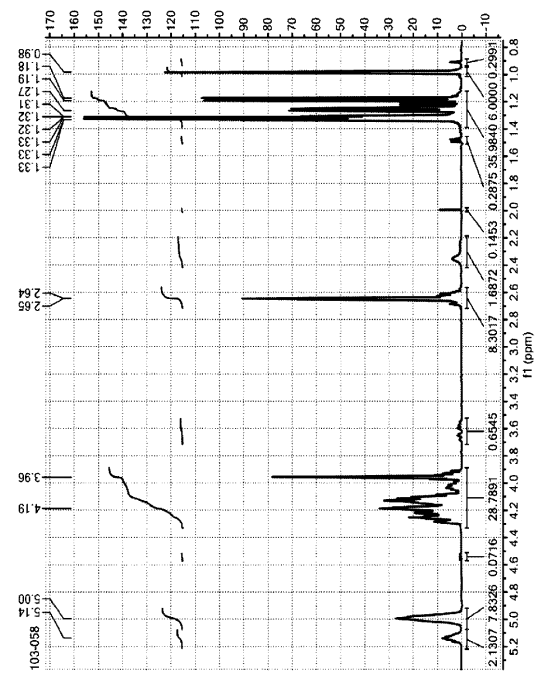
(項目6)

ポリウレタンである、項目5に記載の組成物。

【図1】



【図2】



【 図 3 】

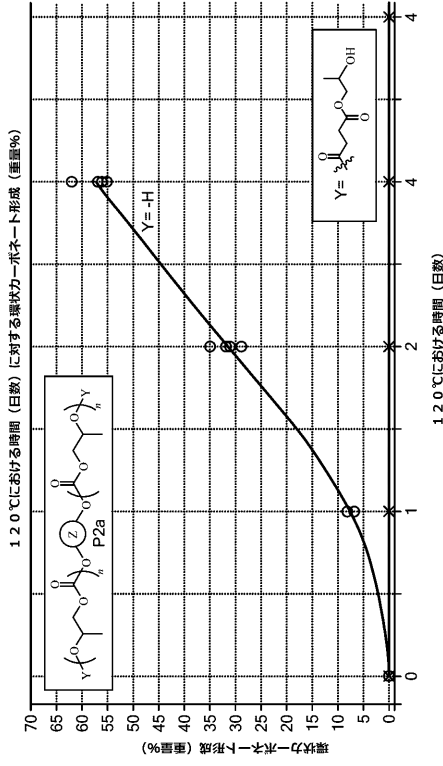


FIG. 3

【 図 4 】

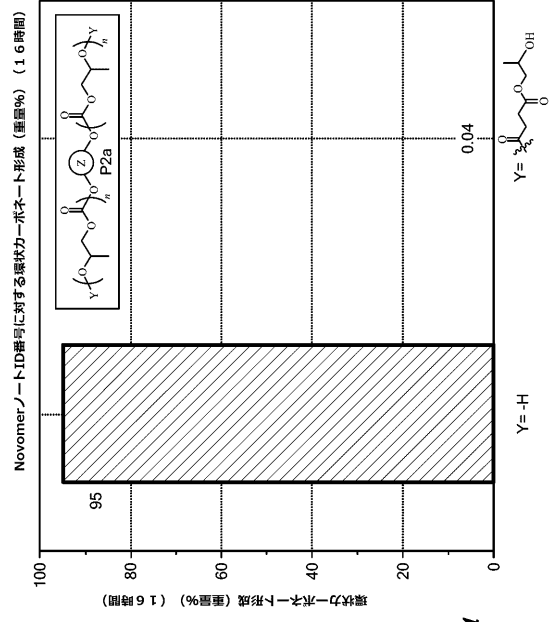


FIG. 4

【 図 5 】

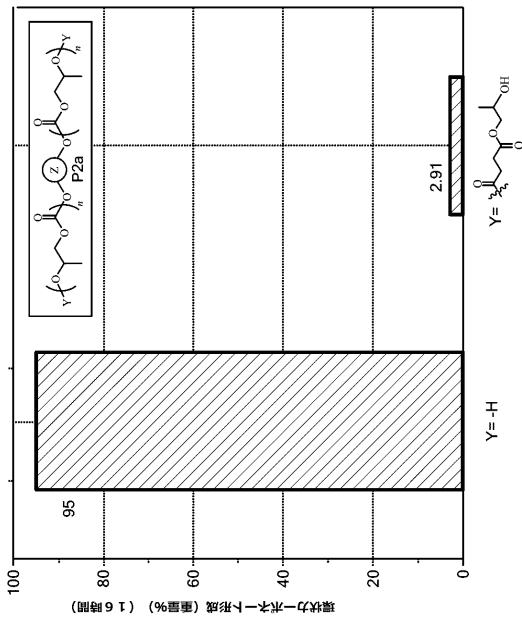


FIG. 5

---

フロントページの続き

(72)発明者 シモノー, クリストファー エー.  
アメリカ合衆国 ニューヨーク 14850, イサカ, ダンビー ロード 950, ノボマ  
ー, インコーポレイテッド 気付

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 特表2014-503631(JP,A)  
特表2012-502143(JP,A)  
特表2014-501316(JP,A)  
特開2004-168900(JP,A)  
特開2008-280399(JP,A)  
Eric N. Jacobsen et al, Enantioselective Catalytic Ring Opening of Epoxides with Carb  
oxylic Acids, Tetrahedron Letters, 1997年, Vol38, No.5, pp.773-776

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
C08G64/00 - 64/42  
C08G18/44