(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115485316 A
(43)申请公布日 2022.12.16

(21)申请号 202180032533.6
(22)申请日 2021.03.02
(30)优先权数据
2003003.7 2020.03.02 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2021/050525 2021.03.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/176211 EN 2021.09.10
(71)申请人 艾柯尼克技术有限公司
地址 英国柴郡
(72)发明人 詹姆斯·里兰德 G·特罗特
迈克尔·肯博
(74)专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224
专利代理师 郑元博
(51)Int.Cl.
C08G 65/26(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/44(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 64/18(2006.01)
C08G 64/34(2006.01)
C08G 64/42(2006.01)

权利要求书11页 说明书28页

(54)发明名称

多元醇嵌段共聚物

(57)摘要

本发明涉及一种通用结构为B-A-(B)n的(多元)醇嵌段共聚物,其中嵌段A是聚碳酸酯嵌段或聚酯嵌段,n=t-1且t=嵌段A上的反应性末端残基的数目,其中嵌段B是聚醚碳酸酯嵌段,并且其中>70%的共聚物链端被伯羟基封端。本发明还涉及生产这种共聚物的方法和含有这种共聚物的产品。

CN 115485316 A

1.一种通用结构为B-A-(B)n的(多元)醇嵌段共聚物,其中嵌段A是聚碳酸酯嵌段或聚酯嵌段,其中n＝t-1且t＝嵌段A上的反应性末端残基的数目,其中嵌段B是聚醚碳酸酯嵌段,并且其中＞70%的所述共聚物的链端被伯羟基封端。

2.根据权利要求1所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,＞75%、更优选＞80%的所述共聚物的链端被伯羟基封端。

3.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A与嵌段B的mol/mol比在25:1至1:250的范围内。

4.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A中存在的碳酸酯衍生自CO_2。

5.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A衍生自环氧烷和CO_2。

6.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A部分地衍生自环氧烷,并且其中可选地,所述环氧烷选自:环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、取代的环氧环己烷(例如氧化柠檬烯,$C_{10}H_{16}O$或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基甲硅烷,$C_{11}H_{22}O$)、环氧烷(例如环氧乙烷和取代的环氧乙烷)、未取代的或取代的环氧乙烷(例如环氧乙烷、环氧氯丙烷、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯、氧化乙烯基环己烯、3-苯基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧丁烷、氧化异丁烯、氧化环戊烯、2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘、氧化茚和官能化的3,5-二氧杂环氧化物。

7.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A是聚碳酸亚烷基酯嵌段,更通常地衍生自环氧烷和CO_2的聚碳酸亚烷基酯嵌段。

8.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述环氧烷和CO_2提供不含有任何起始剂的所述嵌段中的至少90%的残基,尤其是所述嵌段的中至少95%的残基,更特别地,所述嵌段中的至少99%的残基,最特别地,不含有任何起始剂的所述嵌段中的约100%的残基是环氧烷和CO_2的残基。

9.根据权利要求7或8所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A的环氧烷残基是环氧乙烷和/或环氧丙烷残基以及可选地,还有其它环氧烷残基。

10.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A的环氧烷残基的至少50%是环氧乙烷或环氧丙烷残基,更通常地,嵌段A的环氧烷残基的至少70%是环氧乙烷或环氧丙烷残基,最通常地,嵌段A的环氧烷残基的至少90%是环氧乙烷或环氧丙烷残基,尤其是这些水平的环氧乙烷。

11.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A具有70-100%的碳酸酯键,更通常地,80-100%,最通常地,90-100%,和/或其中所述(多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A具有至少76%的碳酸酯键,优选至少80%的碳酸酯键,更优选至少85%的碳酸酯键,和/或其中嵌段A具有少于98%的碳酸酯键,优选少于97%的碳酸酯键,更优选少于95%的碳酸酯键,和/或可选地,嵌段A具有75%至99%的碳酸酯键,优选77%至95%的碳酸酯键,更优选80%至90%的碳酸酯键。

12.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,嵌段A具有高碳酸酯

含量并且嵌段B具有低碳酸酯含量，例如，嵌段A具有大于70％的碳酸酯键，和/或，例如，嵌段B具有少于50％的碳酸酯键。

13.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B的碳酸酯残基衍生自CO_2。

14.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B衍生自环氧烷和CO_2。

15.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B部分地衍生自环氧烷，并且其中可选地，所述环氧烷选自：环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、取代的环氧环己烷(例如氧化柠檬烯，$C_{10}H_{16}O$或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基甲硅烷，$C_{11}H_{22}O$)、环氧烷(比如环氧乙烷和取代的环氧乙烷)、未取代的或取代的环氧乙烷(例如环氧乙烷、环氧氯丙烷、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯、氧化乙烯基环己烯、3-苯基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧丁烷、氧化异丁烯、氧化环戊烯、2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘、氧化茚和官能化的3,5-二氧杂环氧化物。

16.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B是聚碳酸亚烷基酯嵌段。

17.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B包括环氧乙烷残基和可选的其他环氧烷残基，其中通常地，环氧烷残基提供所述嵌段中的至少90％的非碳酸酯官能团残基，尤其是所述嵌段中的至少95％的非碳酸酯官能团残基，更尤其是所述嵌段中的至少99％的非碳酸酯官能团残基，最尤其是所述嵌段中的约100％的非碳酸酯官能团残基是环氧烷残基。

18.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，环氧乙烷残基形成嵌段B中的环氧烷残基的5-100％，更通常地，10-100％，最通常地嵌段B中的环氧烷残基的10-50％，和/或，嵌段B中的至少5％、10％、15％、20％、25％或30％的环氧烷残基是环氧乙烷残基。

19.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，其中嵌段B包含环氧烷残基的混合物，并且其他非环氧乙烷残基选自：环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧丙烷、环氧丁烷、取代的环氧环己烷(比如氧化柠檬烯，$C_{10}H_{16}O$或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基甲硅烷，$C_{11}H_{22}O$)、环氧烷(例如环氧乙烷和取代的环氧乙烷)、未取代的或取代的环氧乙烷(例如环氧乙烷、环氧氯丙烷、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯、氧化乙烯基环己烯、3-苯基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧丁烷、氧化异丁烯、氧化环戊烯、2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘、氧化茚和官能化的3,5-二氧杂环氧化物。

20.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段B的环氧烷残基的至少5％是环氧乙烷或环氧丙烷残基，更通常地，嵌段B的环氧烷残基的至少10％是环氧乙烷或环氧丙烷残基，最通常地，嵌段B的环氧烷残基的至少20％是环氧乙烷或环氧丙烷残基，可选地，嵌段B的环氧烷残基的至少50％是环氧乙烷或环氧丙烷残基，最特别地，嵌段B

的环氧烷残基的至少70％或90％是环氧乙烷或环氧丙烷残基。

21.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,至少70％的末端环氧烷残基是环氧乙烷残基,更通常地,至少75％,最通常地,至少80％的末端环氧烷残基是环氧乙烷残基。

22.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述(多元)醇嵌段共聚物的一个或多个聚醚碳酸酯嵌段B具有少于40％的碳酸酯键,优选少于35％的碳酸酯键,更多优选少于30％的碳酸酯键和/或一个或多个嵌段B具有至少5％的碳酸酯键,优选至少10％的碳酸酯键,更优选至少15％的碳酸酯键和/或嵌段B具有1％至50％的碳酸酯键,优选5％至45％的碳酸酯键,更优选10％至40％的碳酸酯键。

23.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述(多元)醇嵌段共聚物的一个或多个聚醚碳酸酯嵌段B具有至少60％的醚键,优选至少65％的醚键,更多优选至少70％的醚键,和/或其中所述(多元)醇嵌段共聚物的一个或多个聚醚碳酸酯嵌段B具有少于95％的醚键,优选少于90％的醚键,更优选少于85％醚键,和/或其中一个或多个嵌段B具有50％至99％的醚键,优选55％至95％的醚键,更优选60％至90％的醚键。

24.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述(多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A还包含醚键。

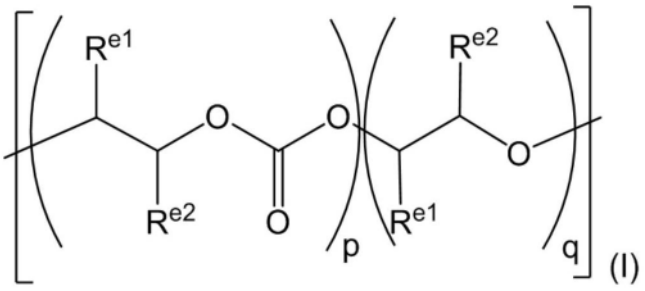
25.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述(多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A具有小于24％的醚键,优选小于20％的醚键,更优选小于15％的醚键,例如小于10％,例如小于5％的醚键。嵌段A可具有至少1％的醚键,例如至少2％的醚键或者甚至至少5％的醚键。可选地,嵌段A可具有0％至25％的醚键,优选1％至20％的醚键,更优选1％至15％的醚键。

26.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述共聚物的(多元)嵌段结构定义为:

$B\text{-}A'\text{-}Z'\text{-}Z\text{-}(Z'\text{-}A'\text{-}B)_n$

其中n＝t-1并且其中t＝嵌段A上的末端OH基残基的数目;并且其中A'各自独立地是具有至少70％碳酸酯键的聚碳酸酯链,并且其中B各自独立地是具有50-99％醚键和至少1％碳酸酯键的聚醚碳酸酯链,并且其中$Z'\text{-}Z\text{-}(Z')_n$是起始剂残基。

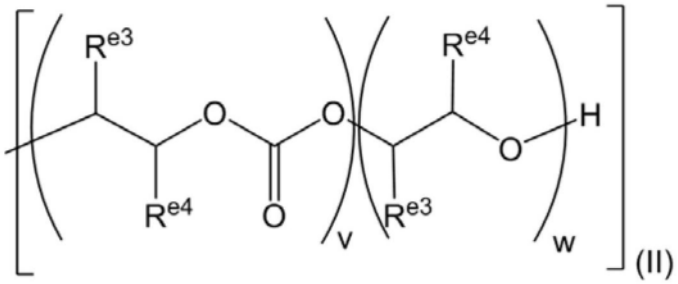
27.根据权利要求26所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,-A'-具有以下结构:



(I)

其中p:q的比例为至少7:3;

并且嵌段B具有以下结构:



(II)

其中w:v的比例大于或等于1:1;以及

R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}和R^{e4}取决于用于制备嵌段A和嵌段B的环氧烷的性质。

28.根据权利要求27所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}或R^{e4}各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、$-CH_2Cl$、$-CH_2-OR_{20}$、$-CH_2-OC(O)R_{12}$、或$-CH_2-OC(O)OR_{18}$)、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基,优选选自H或任选取代的烷基。

29.根据权利要求27至28中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,R^{e1}和R^{e2}或R^{e3}和R^{e4}一起形成含有碳原子和氢原子以及可选地一个或多个杂原子的饱和、部分不饱和或不饱和的环。

30.根据权利要求26至29中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述起始剂残基取决于所述起始剂化合物的性质,并且其中所述起始剂化合物具有式(III):

$Z(R^Z)_a$ (III)

其中Z可以是能够使1个或多个、通常2个或更多个$-R^Z$基团与其连接的任何基团,并且Z可以选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环烷基、亚杂环烯基、亚芳基、亚杂芳基,或Z可以是任何这些基团的组合,例如Z可以为亚烷基芳基、亚杂烷基芳基、亚杂烷基杂芳基或亚烷基杂芳基基团;

a是至少为1的整数,通常至少为2,可选地a在1或2至8的范围内,可选地a在2至6的范围内;

其中每个R^Z可以为-OH、-NHR'、-SH、-C(O)OH、-P(O)(OR')(OH)、$-PR'(O)(OH)_2$或-PR'(O)OH,可选地R^Z选自-OH、-NHR'或-C(O)OH,可选地每个R^Z为-OH、-C(O)OH或其组合(例如,每个R^Z为-OH);

其中R'可以为H,或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基,可选地R'为H或任选取代的烷基;以及

其中除了键代替不稳定的氢原子之外,Z'对应于R^z。

31.根据权利要求30所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,a是至少为2的整数。

32.根据权利要求30所述的(多元)醇嵌段共聚物,其中,所述起始剂化合物选自单官能起始剂物质,例如醇,酚,胺,硫醇和羧酸;例如,醇,如甲醇,乙醇,1-和2-丙醇,1-和2-丁醇,直链或支链C_3-C_{20}单醇,如叔丁醇,3-丁烯-1-醇,3-丁炔-1-醇,2-甲基-3-丁烯-2-醇,2-甲基-3-丁炔-2-醇,丙炔醇,2-甲基-2-丙醇,1-叔丁氧基-2-丙醇,1-戊醇,2-戊醇,3-戊醇,1-己醇,2-己醇,3-己醇,1-庚醇,2-庚醇,3-庚醇,1-辛醇,2-辛醇,3-辛醇,4-辛醇,1-癸醇,1-十二烷醇,苯酚,2-羟基联苯,3-羟基联苯,4-羟基联苯,2-羟基吡啶,3-羟基吡啶和4-羟基吡啶,乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇的单醚或酯,如乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚,酚,如直链或支链的C_3-C_{20}烷基取代的酚,例如壬基酚或辛基酚,单官能羧酸,如甲酸,乙酸,

丙酸和丁酸，脂肪酸，如硬脂酸，棕榈酸，油酸，亚油酸，亚麻酸，苯甲酸和丙烯酸，和单官能硫醇，如乙硫醇，丙烷-1-硫醇，丙烷-2-硫醇，丁烷-1-硫醇，3-甲基丁烷-1-硫醇，2-丁烯-1-硫醇，和苯硫酚，或胺，如丁胺，叔丁胺，戊胺，己胺，苯胺，氮丙环，吡咯烷，哌啶，和吗啉；和/或选自二醇，如1,2-乙二醇(乙二醇)，1-3-丙二醇，1,2-丁二醇，1-3-丁二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,8-辛二醇，1,10-癸二醇，1,12-十二烷二醇，1,4-环己二醇，1,2-联苯酚，1,3-联苯酚，1,4-联苯酚，新戊二醇，邻苯二酚，环己二醇，1,4-环己烷二甲醇，二丙二醇，二乙二醇，三丙二醇，三乙二醇，四乙二醇，Mn高达约1500g/mol的聚丙二醇(PPG)或聚乙二醇(PEG)，如PPG 425，PPG 725，PPG 1000等，三醇，如甘油，苯三酚，1,2,4-丁三醇，1,2,6-己三醇，三(甲醇)丙烷，三(甲醇)乙烷，三(甲醇)硝基丙烷，三羟甲基丙烷，聚氧化乙烯三醇，聚氧化丙烯三醇和聚酯三醇，四醇，如杯[4]芳烃，2,2-双(甲醇)-1,3-丙二醇，赤藓糖醇，季戊四醇或具有4个-OH基团的聚亚烷基二醇(PEG或PPG)，多元醇，如山梨醇或具有5个或更多-OH基团的聚亚烷基二醇(PEG或PPG)，或具有混合的官能团的化合物，包括乙醇胺，二乙醇胺，甲基二乙醇胺，和苯基二乙醇胺。

33.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，(多元)醇的分子量(Mn)在300-20,000Da范围内，并且可选地，嵌段A的分子量(Mn)在200-4000Da范围内，并且其中可选地嵌段B的分子量(Mn)在100-20,000Da的范围内，更通常地，嵌段A的分子量(Mn)为200-2000Da，更通常为200-1000Da，最通常为400-800Da和/或嵌段B的分子量(Mn)通常为200-10,000Da，更通常为200-5000Da。

34.根据权利要求27所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，所述分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量。

35.根据权利要求1至34中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，环氧乙烷残基形成所述(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的0-100％，通常为5-70％，更通常地，形成所述(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的10-60％，最通常地，形成所述(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的10-40％，和/或，所述(多元)醇嵌段共聚物中的至少5％、10％、15％、20％、25％或30％的环氧烷残基是环氧乙烷残基。

36.根据任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物，其中，嵌段A是大体上交替的聚碳酸酯(多元)醇残基。

37.一种组合物，包括任一项前述权利要求所述的(多元)醇嵌段共聚物和一种或多种添加剂，所述一种或多种添加剂选自催化剂、发泡剂、稳定剂、增塑剂、填充剂、阻燃剂和抗氧化剂。

38.根据权利要求37所述的组合物，还包括(多)异氰酸酯。

39.一种聚氨酯，由根据权利要求1至36中任一项所述的多元醇嵌段共聚物或根据权利要求37或38所述的组合物与(多)异氰酸酯的反应制备。

40.一种聚氨酯，包括根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段共聚物的残基。

41.一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物，包括根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段共聚物或根据权利要求36所述的组合物与过量的(多)异氰酸酯的反应产物。

42.一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物，包括根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段共聚物的残基。

43.根据权利要求37或38的组合物，其中，用于所述(多)异氰酸酯和所述多元醇嵌段共

聚物的反应的催化剂包括合适的尿烷催化剂,例如叔胺化合物和/或有机金属化合物。

44.根据权利要求37或38所述的组合物,其中,存在三聚催化剂。

45.根据权利要求37的组合物,其中,存在过量的(多)异氰酸酯,更通常地,相对于多元醇过量的聚合异氰酸酯,使得在所述三聚催化剂的存在下形成聚异氰脲酸酯环是可能的。

46.一种润滑剂组合物,包括权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

47.一种表面活性剂组合物,包括权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

48.一种生产(多元)醇嵌段共聚物的方法,包括使DMC催化剂与根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物、CO_2、环氧乙烷和可选地一种或多种其他环氧烷反应,以产生根据权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

49.一种生产(多元)醇嵌段共聚物的方法,包括在第一反应器中的第一反应和在第二反应器中的第二反应;其中所述第一反应是在起始剂和可选的溶剂存在下碳酸酯催化剂与CO_2和环氧烷的反应,以产生根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯(多元)醇共聚物,并且所述第二反应是DMC催化剂与所述第一反应的所述聚碳酸酯(多元)醇共聚物、CO_2、环氧乙烷和可选的一种或多种其他环氧烷的反应,以产生根据权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

50.一种在多反应器系统中生产(多元)醇嵌段共聚物的方法,所述系统包括第一反应器和第二反应器,其中在所述第一反应器中进行第一反应,在所述第二反应器中进行第二反应;其中所述第一反应是在起始剂和可选的溶剂存在下碳酸酯催化剂与CO_2和环氧烷的反应,以产生根据权利要求1至36中任一项所述的起始剂残基封端的嵌段A的聚碳酸酯(多元)醇共聚物,并且所述第二反应是DMC催化剂与所述第一反应的所述聚碳酸酯(多元)醇化合物、CO_2、环氧乙烷和可选的一种或多种其他环氧烷的反应,以产生根据权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

51.根据权利要求48至50中任一项所述的方法,还包括以下反应,该反应包括权利要求1至36中任一项所述的嵌段共聚物与单体或其他聚合物的反应,以产生更高级的聚合物。

52.根据权利要求51所述的方法,其中,所述单体或其他聚合物是(多)异氰酸酯,并且所述反应的产物是聚氨酯。

53.根据权利要求48至52中任一项所述的方法,其中,所述DMC催化剂可选地在所述反应器中预活化或单独地预活化,可选地,其中DMC用起始剂化合物或用根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物预活化,或者用权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物预活化。

54.根据权利要求48至53中任一项所述的方法,其中,当将除了环氧乙烷之外的一种或多种其他环氧烷添加到权利要求48或51至53的反应中或权利要求49至53的第二反应中时,在反应的结束部分,环氧乙烷的添加相对于一种或多种其他环氧乙烷以mol/mol增加。

55.根据权利要求48至54中任一项所述的方法,其中,环氧乙烷形成添加到权利要求48或51至54的反应中或权利要求49至54的第二反应中的环氧烷的5-100%mol/mol,更通常地,10-100%,最通常地添加的环氧烷的10-50%mol/mol,和/或,添加的环氧烷的至少5%、10%、15%、20%、25%或30%mol/mol。

56.根据权利要求49至55中任一项所述的方法，其中，当加入不对称环氧烷时，所述反应可产生具有40-100％的头-尾键、优选大于70％、大于80％或大于90％的头-尾键的聚碳酸酯。

57.根据权利要求48至56中任一项所述的方法，其中，将根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇共聚物作为粗反应混合物可选地连续地或半连续地进料到所述反应器或第二反应器中以与所述DMC催化剂反应，其中所述反应器或第二反应器包含预活化的DMC催化剂。

58.根据权利要求48至57中任一项所述的方法，其中，所述第一反应在小于20巴、更优选小于10巴、最优选小于8巴的CO_2压力下进行。

59.根据权利要求48至58中任一项所述的方法，其中，所述第二反应在小于60巴、优选小于20巴、更优选小于10巴、最优选小于5巴的CO_2压力下进行。

60.根据权利要求48至59中任一项所述的方法，其中，优选地在起始剂存在下，在第一反应中连续地添加CO_2。

61.根据权利要求48至60中任一项所述的方法，其中，所述第一反应可以是分批式、半分批式或连续式工序。

62.根据权利要求48至61中任一项所述的方法，其中，所述第二反应可以是连续式或半分批式工序。

63.根据权利要求57至62中任一项所述的方法，其中，进料到所述反应器或第二反应器中的所述粗反应混合物包括一定量的未反应的环氧烷和/或CO_2和/或起始剂。

64.根据权利要求57至63中任一项所述的方法，其中，所述粗反应混合物中存在碳酸酯催化剂。

65.根据权利要求57至63中任一项所述的方法，其中，在添加到所述反应器或第二反应器之前，所述碳酸酯催化剂已经从所述粗反应混合物中除去。

66.根据权利要求48至65中任一项所述的方法，其中，所述第一反应器中的反应温度在约0℃至250℃的范围内，优选在约40℃至约160℃的范围内，更优选在约50℃至120℃的范围内。

67.根据权利要求48至66中任一项所述的方法，其中，所述反应器或第二反应器中的反应温度在约50℃至约160℃的范围内，优选在约70℃至约140℃的范围内，更优选在约70℃至约110℃的范围内。

68.根据权利要求48至67中任一项所述的方法，其中，所述反应器是串联设置的。

69.根据权利要求48至67中任一项所述的方法，其中，所述反应器是嵌套的。

70.根据权利要求69所述的方法，其中，所述第一反应器和第二反应器有效地同时提供彼此不同的反应条件，例如温度和/或压力。

71.根据权利要求57至70中任一项所述的方法，其中，所述粗反应混合物在加入所述反应器或第二反应器之前用酸稳定。

72.根据权利要求48至71中任一项所述的方法，其中，所述方法采用环氧烷的总量，并且其中，所述环氧烷的总量的约1％至100％在所述第一反应中混合，任何剩余量在所述第二反应中添加；可选地约5％至90％在所述第一反应中混合，可选地约10％至90％，可选地约20％至90％，可选地约40％至90％，可选地约40％至80％，可选地约5％至50％。

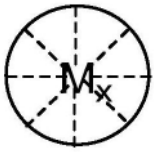
73.根据权利要求48至72中任一项所述的方法，其中，所述第一反应中的全部环氧烷的0.1％至20％是含有多于一个环氧化物部分、优选双环氧化物的环氧烷基体。

74.根据权利要求48至73中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂是能够产生具有大于76％的碳酸酯键的聚碳酸酯链的催化剂。

75.根据权利要求48至74中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂是包含酚或酚盐配体的金属催化剂。

76.根据权利要求48至75中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂是包含酚或酚盐配体的双金属络合物。

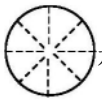
77.根据权利要求48至76中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂是式(IV)的催化剂：



(IV)

其中M是由M-(L)$_v$表示的金属阳离子；

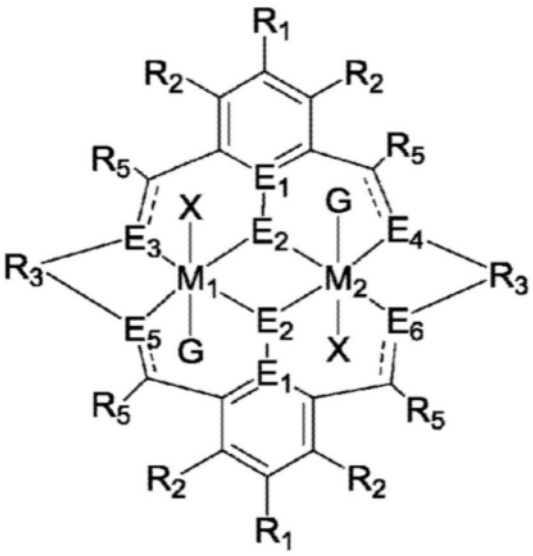
x是1至4的整数，

是多齿配体或多个多齿配体；

L是配位配体；

v是满足M的化合价和/或M的优选配位几何构型的整数，或者是使得由以上式(IV)表示的络合物具有整体中性的电荷的整数。

78.根据权利要求48至77中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂具有以下结构：



(V)

其中M_1和M_2独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-$(X)_2$或Ti(IV)-$(X)_2$；

R_1和R_2独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚

砜基、磺酰基、亚磺酸酯基或炔化物基团或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族或杂脂环族基团；

R_3独立地选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基，其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族基或杂脂环族基插入；

R_5独立地选自H、或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

E_1为C，E_2为O、S或NH，或E_1为N且E_2为O；

E_3、E_4、E_5和E_6选自N、NR_4、O和S，其中，当E_3、E_4、E_5或E_6为N时，------为═══，并且其中当E_3、E_4、E_5或E_6为NR_4、O或S时，------为———；

R_4独立地选自H、或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基、-烷基C(O)OR_{19}或-烷基C≡N或烷基芳基；

X独立地选自OC(O)R_x、OSO_2R_x、$OSOR_x$、OSO$(R_x)_2$、S(O)R_x、OR_x、次膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、氨基、酰氨基或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基，其中每个X可以是相同的或不同的，并且其中X可以在M_1和M_2之间形成桥；

R_x独立地为氢、或任选取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基；及

G不存在或独立地选自为路易斯碱的中性或阴离子供体配体。

79.根据权利要求48至76中任一项所述的方法，其中，所述碳酸酯催化剂选自如本文所定义的式(IV)的催化剂、金属萨伦催化剂、金属卟啉催化剂、金属四氮杂环轮烯催化剂和金属β-二亚胺催化剂。

80.根据权利要求48至79中任一项所述的方法，其中，所述DMC催化剂除了至少两个金属中心和氰化物配体之外，还可选地以非化学计算量包含以下中的至少一种：一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸。

81.根据权利要求48至80中任一项所述的方法，其中，所述DMC催化剂是通过在络合剂、水、和/或酸中的至少一种存在的情况下用金属氰化物盐的溶液处理金属盐的溶液来制备的，可选地，其中所述金属盐具有式M'$(X')_p$，其中M'选自Zn(II)、Ru(II)、Ru(III)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(VI)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)和Cr(III)，

X'为选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子，

p为1或更大的整数，并且所述阴离子上的电荷乘以p满足M'的化合价；所述金属氰化物盐具有式$(Y)_qM''(CN)_b(A)_c$，其中M"选自Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V)，

Y为质子或碱金属离子或碱土金属离子(比如K^+)，

A是选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、氰根草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子；

q和b为1或更大的整数；

c可以为0或1或更大的整数；

所述阴离子Y、CN和A上的电荷分别乘以q、b和c的总和(例如,Y×q+CN×b+A×c)满足M”的化合价;

所述至少一种络合剂选自(聚)醚、聚醚碳酸酯、聚碳酸酯、聚(四亚甲基醚二醇)、酮、酯、酰胺、醇、脲或其组合,

可选地,其中所述至少一种络合剂选自丙二醇、聚丙二醇、甲氧基或乙氧基乙二醇、二甲氧基乙烷、叔丁醇、乙二醇单甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和仲丁醇、3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇或其组合;并且

其中所述酸如果存在的话具有式H_rX''',其中X”’是选自卤根、硫酸根、磷酸根、硼酸根、氯酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子,并且r是与平衡离子X”’上的电荷对应的整数。

82.根据权利要求48至81中任一项所述的方法,其中,所述DMC催化剂包括式:

$M'_d[M''_e(CN)_f]_g$

其中M’和M”如权利要求79中所定义的,并且d、e、f和g为整数,并且被选择为使得所述DMC催化剂具有电中性,

可选地,d为3,e为1,f为6且g为2。

83.根据权利要求48至80中任一项所述的方法,其中,所述DMC催化剂包括式:

$M'_d[M''_e(CN)_f]_g \cdot hM'''X''_i \cdot jR^c \cdot kH_2O \cdot lH_rX'''$

其中M’、M”、d、e、f和g如权利要求79中所定义的,M”’是M’和/或M”,X”是选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根和硝酸根的阴离子,i为1或更大的整数,并且阴离子X”上的电荷乘以i满足M”’的化合价,h,j,k和l各自独立地为零或正数,r是与平衡离子X”’上的电荷对应的整数,并且R^c是络合剂或一种或多种络合剂的组合。

84.根据权利要求48至83中任一项所述的方法,其中,所述DMC催化剂基于$Zn_3[Co(CN)_6]_2$(六氰合钴酸锌)。

85.根据权利要求48至84中任一项所述的方法,其中,所述DMC催化剂是六氰合钴酸锌并且一种或多种配体选自醇和多元醇。

86.根据权利要求83所述的方法,其中,所述一种或多种络合剂选自二甲氧基乙烷、叔丁醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚醚碳酸酯、聚四亚甲基二醇、聚碳酸酯。

87.根据权利要求48至86中任一项所述的方法,其中,将根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇共聚物以单部分或以连续或半连续方式进料到所述反应器或第二反应器中,可选地,其中所述第一反应的产物包含未反应的环氧烷和/或碳酸酯催化剂。

88.根据权利要求48至87中任一项所述的方法,其中,在添加环氧烷和CO_2之前,使用根据权利要求1至36中任一项所述的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇共聚物或权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物来预活化所述反应器或第二反应器中的所述DMC催化剂。

89.根据权利要求48至88中任一项所述的方法,其中,在所述第一反应或第二反应中使用相同或不同的环氧烷。

90.根据权利要求48至89中任一项所述的方法，其中，用于所述第一反应或第二反应的环氧烷包括环氧丙烷、环氧乙烷或环氧丙烷和环氧乙烷的混合物。

91.根据权利要求48至90中任一项所述的方法，其中，将所述聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物添加到DMC、CO_2、环氧乙烷和可选的其他环氧烷的反应混合物中。

92.根据权利要求48至91中任一项所述的方法，其中，所述聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物连续或半连续地添加到所述DMC催化剂中，优选地所述聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物连续地添加。

93.根据权利要求48至92中任一项所述的方法，其中，至少单独一部分的所述聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物在反应开始之后被添加。

94.能够通过或者通过根据权利要求48至93中任一项所述的方法获得的根据权利要求1至36中任一项所述的(多元)醇嵌段共聚物。

95.根据权利要求39至40中任一项所述的聚氨酯，其中，所述聚氨酯为以下形式：软泡沫、弹性泡沫、整皮泡沫、高回弹泡沫、粘弹性或记忆泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫(例如聚氨酯(PUR)泡沫、聚异氰脲酸酯(PIR)泡沫和/或喷涂泡沫)、弹性体(例如浇注弹性体、热塑性弹性体(TPU)或微孔弹性体)、粘合剂(例如热熔粘合剂、压敏粘合剂或反应型粘合剂)、密封剂或涂料(例如水分散体或溶剂分散体(PUD)、双组分涂料、单组分涂料、无溶剂涂料)。

96.根据权利要求95所述的聚氨酯，其中，所述聚氨酯通过涉及挤出、模制、注塑、喷涂、发泡、浇铸和/或固化的方法形成。

97.根据权利要求95或96所述的聚氨酯，其中，所述聚氨酯通过“一锅”或“预聚物”方法形成。

多元醇嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及在通用B-A-(B)n结构中包括聚碳酸酯嵌段(A)和聚醚碳酸酯嵌段(B)的具有＞70％伯羟基端基的(多元)醇嵌段共聚物,由通常在两个单独的反应中进行的两步法生产此类(多元)醇嵌段共聚物的方法,以及包含此类共聚物或其残基的产物和组合物。

背景技术

[0002] 通常希望用于聚氨酯应用的多元醇具有伯羟基端基,因为这些伯羟基与异氰酸酯的反应性增加(与反应性较低的仲羟基相比)。聚醚多元醇通常通过使用氢氧化钠或氢氧化钾的碱性催化或通过使用所谓的双金属氰化物(Double metal cyanide,DMC)催化剂产生。有利地,氢氧化物催化剂与环氧乙烷(Ethylene oxide,EO)和环氧丙烷(Propylene oxide,PO)都能够反应并且可以用于用EO对基于PO的多元醇封端,从而产生全部都是伯羟基端基的多元醇。不幸的是,氢氧化物催化剂方法包括冗长的纯化,包括中和、过滤和干燥。此外,碱性催化剂在较高分子量下促进形成不饱和的非羟基端基,从而导致多元醇的官能度降低和聚氨酯品质差。DMC催化剂生产的多元醇即使在较高分子量下也具有非常少量的不饱和端基,并且不需要任何纯化。然而,DMC催化剂与EO的反应性低于PO,并且不能有效地用EO对PO多元醇封端以生成具有100％伯羟基端基的多元醇。相反,EO主要反应到长的聚环氧乙烷链中,使PO多元醇具有高分子量组成部分(导致聚氨酯产物品质差)和大部分反应性较低的仲羟基端基。

[0003] 为了生产具有低不饱和度、所需官能度和高比例伯羟基端基的高于～2000分子量的多元醇,有必要使用DMC催化剂产生初步的基于PO的多元醇,然后使用需要复杂净化过程的氢氧化物催化剂用EO对基于PO的多元醇进行封端。这既低效又昂贵。

[0004] 已提出各种方法,例如WO2001044347和WO2004111107中公开的方法,来使用DMC催化剂增加伯羟基端基的比例。这通常涉及从主要是PO进料开始,并随着反应的继续增加进料中EO的比例。已证明通过该方法得到的伯羟基含量约为40-60％。

[0005] 还已知DMC催化剂可以与环氧化物和二氧化碳一起使用以产生所谓的“聚醚碳酸酯”多元醇。各种方法包括在WO2008058913、WO2008013731和US6762278中公开的那些。通常,这些方法需要高压才能使多元醇中的CO_2含量适中。这些多元醇主要证明具有PO,因此具有非常低(＜5％)的伯羟基含量。

[0006] US10174151公开了一种使用DMC制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,其中首先用CO_2和PO制备多元醇,然后在溶剂(环状碳酸丙烯酯或碳酸乙烯酯)中使用DMC以不断增加的EO/PO比例进行封端。该方法展示出的最大伯羟基含量为65％。

[0007] WO2015059068和Covestro的US2015/0259475公开了使用DMC催化剂在起始剂化合物的存在下由CO_2和环氧烷生产聚醚碳酸酯多元醇。列出了许多H-官能的起始剂化合物,包括聚醚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚碳酸酯。

[0008] 仅由DMC生产的聚醚碳酸酯多元醇通常具有这样的结构:在聚合物链中心富含醚键,而朝着羟基末端更富含碳酸酯基团。这是不利的,因为醚基基本上比碳酸酯键对热和碱

性条件更稳定。

[0009] WO2010062703公开了具有聚碳酸酯嵌段和亲水嵌段(例如聚醚)的嵌段共聚物的生产。通常用在任一端具有聚碳酸酯嵌段的聚醚嵌段来描述各种结构。一些例子包括具有聚醚末端嵌段的聚碳酸酯嵌段。描述了两锅(two pot)生产,在一些实施例中在第一个反应中使用碳酸酯催化剂产生交替的聚碳酸酯嵌段,然后淬灭反应,将多元醇与溶剂和未反应的单体分离,然后使用DMC催化剂进行第二批反应(在不存在CO_2的情况下)以掺入亲水性低聚物,例如聚(环氧烷)。一些例子实施例使用环氧乙烷作为醚嵌段,但没有确定伯羟基端基和仲羟基端基的比例。该聚合物用于提高石油采收率。

[0010] 已经有利地发现,通过使用聚碳酸酯起始剂和DMC催化剂以及环氧化物和CO_2,可以生产具有非常高的伯羟基含量(大于70%,甚至大于80%的伯羟基端基)的(多元)醇。使用碳酸酯起始剂(直接来自第一反应混合物或使用纯化的起始剂材料)有利于在CO_2存在下促进用DMC催化剂均匀封端。

[0011] 可以制备具有不同的CO_2含量、低不饱和度、高伯羟基含量的(多元)醇,并且不需要用于氢氧化物催化剂的纯化过程。因此,该方法优于金属氢氧化物催化剂、DMC催化剂(单独),并且能够在碳排放量减少的情况下使用CO2制备(多元)醇。

[0012] 有利地,低分子量聚碳酸酯(多元)醇起始剂不必分离出来,而是可以在一个反应器中制备并且在不除去任何催化剂、未反应的单体或溶剂的情况下直接转移到第二个反应器中。

发明内容

[0013] 根据本发明的第一方面,提供一种通用结构为B-A-(B)n的(多元)醇嵌段共聚物,其中嵌段A是聚碳酸酯或聚酯嵌段,其中n=t-1且t=嵌段A上的反应性末端残基的数目,其中嵌段B是聚醚碳酸酯嵌段并且其中>70%的共聚物链末端被伯羟基封端。

[0014] 优选地,>75%,更优选地,>80%的共聚物链末端被伯羟基封端。

[0015] 优选地,聚合物链是均匀封端的。均匀封端的是指平均超过75%的聚合物链被EO残基封端,更通常地,超过85%的聚合物链被EO残基封端,最通常地,至少90%的聚合物链被EO残基封端。

[0016] 嵌段A通常具有大于70%的碳酸酯键,而嵌段B通常具有小于50%的碳酸酯键。

[0017] 嵌段A的聚碳酸酯也可以通过除了如本文的方面中定义的方法之外的任何合适的方法由环氧烷和CO_2制备。例如,可以通过光气和碳酸二烃酯例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯的反应来制备聚碳酸酯二醇。聚碳酸酯的例子可见于例如EP-A1359177。

[0018] 通常地,嵌段A是聚碳酸亚烷基酯嵌段,更通常地衍生自环氧烷和CO_2,最通常地,环氧烷和CO_2提供嵌段中的至少90%的残基,尤其是嵌段中至少95%的残基,更特别地,嵌段中至少99%的残基,最特别地,嵌段中约100%的残基是环氧烷和CO_2的残基。最通常地,嵌段A包括环氧乙烷和/或环氧丙烷残基和可选的其他环氧烷残基,例如环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯和缩水甘油碳酸酯。通常地,嵌段A的至少50%的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基,更通常地,嵌段A的至少70%的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基,最通常地,嵌段A的至少90%的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基,尤其是这些水平的环氧乙烷。

[0019] 通常，嵌段A的碳酸酯衍生自CO_2，即碳酸酯掺入了CO_2残基。通常，嵌段A具有70-100％的碳酸酯键、更通常为80-100％、最通常为90-100％的碳酸酯键。(多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A可以具有至少76％的碳酸酯键，优选至少80％的碳酸酯键，更优选至少85％的碳酸酯键。嵌段A可以具有少于98％的碳酸酯键，优选少于97％的碳酸酯键，更优选少于95％的碳酸酯键。可选地，嵌段A具有75％至99％的碳酸酯键，优选77％至95％的碳酸酯键，更优选80％至90％的碳酸酯键。

[0020] 令人惊奇的是，已发现本发明的嵌段A促进更多伯羟基末端掺入到嵌段B中。因此，与各嵌段B连接的嵌段A出人意料地适于与环氧烷反应，使得(多元)醇嵌段共聚物具有＞70％的伯羟基末端，通常地，＞75％，更优选地，＞80％的伯羟基末端。

[0021] 通常，嵌段B包括环氧乙烷和可选的其他环氧烷残基。通常，环氧烷残基提供嵌段中至少90％的非碳酸酯官能团残基，尤其是嵌段中至少95％的非碳酸酯官能团残基，更尤其是嵌段中至少99％的非碳酸酯官能团残基，最尤其是嵌段中约100％的非碳酸酯官能团残基是环氧烷的残基。通常，环氧乙烷残基占嵌段B中的环氧烷残基的5-100％，更通常地，10-100％，最通常地环氧烷残基的10-50％。通常地，嵌段B是至少环氧乙烷和环氧丙烷残基的混合物。通常地，嵌段B的至少50％的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基，更通常地，嵌段B的至少70％的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基，最通常地，嵌段B的至少90％的环氧烷残基是环氧乙烷或环氧丙烷残基，尤其是这些水平的环氧乙烷。通常，为了形成伯羟基末端，至少末端环氧烷残基是环氧乙烷残基。通常，至少70％的末端环氧烷残基是环氧乙烷残基，更通常地，至少75％，最通常地，至少80％的末端环氧烷残基是环氧乙烷残基。小部分其他环氧烷也可能形成伯羟基末端，但由于优先在未受阻的亚甲基碳上开环，因此这种伯羟基排布是罕见的。

[0022] 通常，在使用多于一种环氧烷的情况下，嵌段B中＞50％的环氧乙烷残基掺入到比嵌段A末端更靠近共聚物末端的共聚物链中，更通常地，＞60％的环氧乙烷残基，最通常地，至少70％如此掺入。

[0023] 可选地，嵌段B在碳酸酯基团中掺入了CO_2残基。通常，(多元)醇嵌段共聚物的聚醚碳酸酯嵌段B可以具有少于40％的碳酸酯键，优选少于35％的碳酸酯键，更优选少于30％的碳酸酯键。嵌段B可以具有至少5％的碳酸酯键，优选至少10％的碳酸酯键，更优选至少15％的碳酸酯键。可选地，嵌段B可以具有1％至50％的碳酸酯键，优选5％至45％的碳酸酯键，更优选10％至40％的碳酸酯键。

[0024] (多元)醇嵌段共聚物的聚醚碳酸酯嵌段B可以具有至少60％的醚键，优选至少65％的醚键，更优选至少70％的醚键。(多元)醇嵌段共聚物的聚醚碳酸酯嵌段B可以具有少于95％的醚键，优选少于90％的醚键，更优选少于85％的醚键。可选地，嵌段B可以具有50％至99％的醚键，优选55％至95％的醚键，更优选60％至90％的醚键。

[0025] (多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A也可以包含醚键。嵌段A可以具有少于24％的醚键，优选少于20％的醚键，更优选少于15％的醚键，例如少于10％，例如少于5％的醚键。嵌段A可以具有至少1％的醚键，例如至少2％的醚键甚至至少5％的醚键。可选地，嵌段A可以具有0％至25％的醚键，优选1％至20％的醚键，更优选1％至15％的醚键。

[0026] 可选地，本发明的嵌段A可以是大体上交替的聚碳酸酯(多元)醇残基。

[0027] 如果环氧烷是不对称的，则聚碳酸酯可具有0-100％的头-尾(head to tail)键，

优选40-100％的头-尾键，更优选50-100％。聚碳酸酯可具有大约1:2:1的头-头、尾-尾和头-尾键的统计分布，表明了环氧烷的非立体选择性开环，或者可以优先按照超过50％、可选地超过60％、超过70％、超过80％或超过90％形成头-尾键。

[0028] 通常在本发明的(多元)醇嵌段共聚物中，环氧乙烷残基占(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的0-100％，通常为5-70％，更通常地，占(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的10-60％，最通常地，占(多元)醇嵌段共聚物中的环氧烷残基的10-40％，和/或，(多元)醇嵌段共聚物中至少5％、10％、15％、20％、25％或30％的环氧烷残基是环氧乙烷残基。

[0029] 本发明的具有起始剂的嵌段A可以定义为-A'-Z'-Z-(Z'-A')$_n$-。

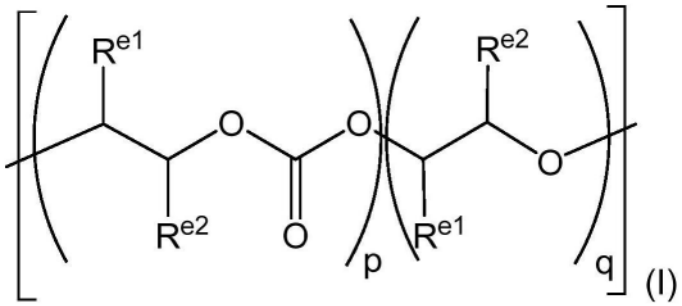
[0030] 因此，共聚物的多嵌段结构可以定义为：

[0031] B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)$_n$

[0032] 其中n＝t-1并且其中t＝嵌段A上的末端OH残基的数目；并且其中A'各自独立地是具有至少70％碳酸酯键的聚碳酸酯链，并且其中B各自独立地是具有50-99％醚键和至少1％碳酸酯键的聚醚碳酸酯链并且其中Z'-Z-(Z')$_n$是起始剂残基。(多元)醇具有至少70％的伯羟基端基。

[0033] 为避免疑义，当t＝1时，n＝0且多嵌段结构为：-B-A'-Z'-Z，所要求的“被伯羟基封端的共聚物链端的％”是指如此封端的OH官能链端的百分比。

[0034] 聚碳酸酯嵌段包含-A'-，其可具有以下结构：

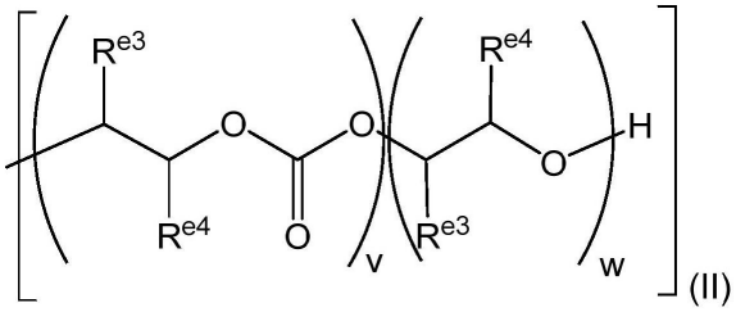
[0035] 

(I)

[0036] 其中p:q之比至少为7:3；以及

[0037] R^{e1}和R^{e2}取决于用于制备嵌段A的环氧烷的性质。

[0038] 聚醚碳酸酯嵌段B可以具有以下结构：

[0039] 

(II)

[0040] 其中w:v之比大于或等于1:1；以及

[0041] R^{e3}和R^{e4}取决于用于制备嵌段B的环氧烷的性质。

[0042] R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}或R^{e4}可以各自独立地选自H、卤素、羟基或任选取代的烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、-CH_2Cl、-CH_2-OR_{20}、-CH_2-OC(O)R_{12}、或-CH_2-OC(O)OR_{18})、烯基、炔基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、杂烷基或杂烯基，优选选自H或任选取代的烷基。

[0043] R^{e1}和R^{e2}或R^{e3}和R^{e4}可以一起形成含有碳原子和氢原子以及可选地一个或多个杂原子的饱和、部分不饱和或不饱和的环。

[0044] 如上所述，R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}和R^{e4}的性质将取决于反应中使用的环氧烷。例如，如果环氧烷是环氧环己烷(CHO)，则R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})将一起形成六元烷基环(例如环己基环)。如果环氧烷是环氧乙烷，则R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})都将为H。如果环氧烷是环氧丙烷，则R^{e1}(或R^{e3})将为H并且R^{e2}(或R^{e4})将为甲基(或R^{e1}(或R^{e3})将为甲基并且R^{e2}(或R^{e4})将为H，这取决于环氧烷是如何添加到聚合物主链中的)。如果环氧烷是环氧丁烷，则R^{e1}(或R^{e3})将为H并且R^{e2}(或R^{e4})将为乙基(反之亦然)。如果环氧烷是氧化苯乙烯，则R^{e1}(或R^{e3})可以为H并且R^{e2}(或R^{e4})可以为苯基(反之亦然)。如果环氧烷是缩水甘油醚，则R^{e1}(或R^{e3})将为醚基($-CH_2-OR_{20}$)并且R^{e2}(或R^{e4})将为H(反之亦然)。如果环氧烷是缩水甘油酯，则R^{e1}(或R^{e3})将为酯基($-CH_2-OC(O)R_{12}$)并且R^{e2}(或R^{e4})将为H(反之亦然)。如果环氧烷是缩水甘油碳酸酯，则R^{e1}(或Re^3)将为碳酸酯基($CH_2-OC(O)OR_{18}$)并且R^{e2}(或R^{e4})将为H(反之亦然)。

[0045] 还将理解的是，如果使用环氧烷的混合物，则R^{e1}和/或R^{e2}(或R^{e3}和/或R^{e4})的每次出现可能不是相同的，例如，如果使用环氧乙烷和环氧丙烷的混合物，则R^{e1}(或R^{e3})可以独立地为氢或甲基，且R^{e2}(或R^{e4})可以独立地为氢或甲基。

[0046] 因此，R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})可以独立地选自氢、烷基或芳基，或者R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})可以一起形成环己基环，优选地R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})可以独立地选自氢、甲基、乙基或苯基，或者R^{e1}和R^{e2}(或R^{e3}和R^{e4})可以一起形成环己基环。

[0047] Z和Z'的身份取决于起始剂化合物的性质。

[0048] 起始剂化合物可以具有式(III)：

[0049] $$Z\text{-}(R^Z)_a \quad (III)$$

[0050] Z可以是任何可以使1个或多个、通常为2个或更多个-R^Z基团与其连接的基团。因此，Z可以选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚环烷基、亚环烯基、亚杂环烷基、亚杂环烯基、亚芳基、亚杂芳基，或Z可以是任何这些基团的组合，例如Z可以是亚烷基芳基、亚杂烷基芳基、亚杂烷基杂芳基或亚烷基杂芳基基团。可选地，Z为亚烷基、亚杂烷基、亚芳基或亚杂芳基。

[0051] 将理解的是，a是至少为1的整数，通常至少为2，可选地a在1或2至8的范围内，可选地a在2至6的范围内；

[0052] 每个R^Z可以为-OH、-NHR'、-SH、-C(O)OH、-P(O)(OR')(OH)、-PR'(O)$(OH)_2$或-PR'(O)OH，可选地R^Z选自-OH、-NHR'或-C(O)OH，可选地每个R^Z为-OH、-C(O)OH或其组合(例如每个R^Z为-OH)。

[0053] R'可以为H、或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，可选地R'为H或任选取代的烷基。

[0054] 除了键代替不稳定的氢原子之外，Z'相当于R^z。因此，每个Z'的身份取决于起始剂化合物中R^Z的定义。因此，将理解的是，每个Z'可以为-O-、-NR'-、-S-、-C(O)O-、-P(O)(OR')O-、-PR'(O)$(O-)_2$或-PR'(O)O-(其中R'可以为H、或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，优选地R'为H或任选取代的烷基)，优选地Z'可以为-C(O)O--、-NR'-或-O-，更优选地，每个Z'可以为-O-、-C(O)O-或其组合，更优选地每个Z'可以为-O-。

[0055] 优选地，(多元)醇嵌段共聚物的分子量(Mn)在约300Da至20,000Da的范围内，更优

选在约400Da至8000Da的范围内，最优选在约500Da至6000Da的范围内。

[0056] (多元)醇嵌段共聚物的聚碳酸酯嵌段A优选具有在约200Da至4000Da的范围内、更优选在约200Da至2000Da的范围内、最优选在约200Da至1000Da的范围内、尤其是在约400Da至800Da的范围内的分子量(Mn)。

[0057] (多元)醇嵌段共聚物的聚醚碳酸酯嵌段B优选具有在约100Da至20,000Da范围内、更优选在约200Da至10,000Da范围内、最优选在约200Da至5000Da范围内的分子量(Mn)。

[0058] 可选择地，聚醚碳酸酯嵌段B以及因此(多元)醇嵌段共聚物可以具有高分子量。聚醚碳酸酯嵌段B可具有至少约25,000道尔顿、例如至少约40,000道尔顿、例如至少约50,000道尔顿或至少约100,000道尔顿的分子量(Mn)。本发明的高分子量(多元)醇嵌段共聚物可以具有高于约100,000道尔顿的分子量。

[0059] 聚合物的Mn以及因此PDI可以使用凝胶渗透色谱(GPC)测量。例如，可以使用具有两个串联的Agilent PLgel μ-m混合D柱的Agilent 1260 Infinity GPC仪器来测量GPC。可以在室温下(293K)在THF中以1mL/min的流速相对于窄的聚苯乙烯标准品(例如由Agilent Technologies提供的Mn范围为405g/mol至49,450g/mol的聚苯乙烯低EasiVials)来测量样品。可选地，可以相对于聚(乙二醇)标准品(比如由Agilent Technologies提供的聚乙二醇easivials)来测量样品。

[0060] 通常地，嵌段A与嵌段B的mol/mol比在25:1至1:250的范围内。通常地，嵌段A与嵌段B的重量比在50:1至1:100的范围内。

[0061] 根据本发明的第二方面，还提供了包含根据本发明第一方面的(多元)醇嵌段共聚物的组合物。该组合物还可以包含一种或多种本领域已知的添加剂。添加剂可包括但不限于催化剂、发泡剂、稳定剂、增塑剂、填充剂、阻燃剂、消泡剂和抗氧化剂。

[0062] 填充剂可以选自矿物填充剂或聚合物填充剂，例如苯乙烯-丙烯腈(SAN)分散体填充剂。

[0063] 发泡剂可以选自化学发泡剂或物理发泡剂。化学发泡剂通常与(多)异氰酸酯反应并释放挥发性化合物，例如CO_2。由于物理发泡剂的沸点低，因此物理发泡剂通常在泡沫形成期间蒸发。合适的发泡剂是本领域技术人员已知的，并且添加的发泡剂的量可以是常规实验的事项。可以使用一种或多种物理发泡剂，或者可以使用一种或多种化学发泡剂，此外，一种或多种物理发泡剂可以与一种或多种化学发泡剂结合使用。

[0064] 化学发泡剂包括水和甲酸。两者都与一部分(多)异氰酸酯反应，从而产生可用作发泡剂的二氧化碳。可选择地，二氧化碳可以直接用作发泡剂，这具有避免副反应和降低脲交联形成的优点，如果需要，水可以与其他发泡剂结合使用或单独使用水。

[0065] 通常地，用于本发明的物理发泡剂可以选自丙酮、二氧化碳、任选取代的烃类和氯/氟烃类。氯/氟烃类包括氢氯氟烃、氯氟烃、氟烃和氯烃。氟烃发泡剂通常选自：二氟甲烷、三氟甲烷、氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、四氟乙烷、二氟氯乙烷、二氯一氟甲烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1,1-二氟-1,2,2-三氯乙烷、氯五氟乙烷、四氟丙烷、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、五氟丁烷。

[0066] 可以掺入烯烃发泡剂，即反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(LBA)、反式-1,3,3,3-四氟-丙-1-烯(HFO-1234ze)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz)。通常，用作物理发泡剂的非卤代烃可以选自丁烷、异丁烷、2,3-二甲基丁

烷、正戊烷和异戊烷异构体、己烷异构体、庚烷异构体和环烷烃(包括环戊烷、环己烷和环庚烷)。更通常地,用作物理发泡剂的非卤代烃可以选自环戊烷、异戊烷和正戊烷。

[0067] 通常,当存在一种或多种发泡剂时,它们的用量为总配方的约0至约10份,更通常为2至6份。当水与另一种发泡剂一起使用时,两种发泡剂的比例可以很广泛地变化,例如水占总发泡剂的1至99重量份,优选25至99+重量份的水。

[0068] 优选地,发泡剂选自环戊烷、异戊烷、正戊烷。更优选地,发泡剂是正戊烷。

[0069] 通常的增塑剂可以选自琥珀酸酯、己二酸酯、邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、苯甲酸酯和N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸(BES)。

[0070] 通常的阻燃剂将是本领域技术人员已知的,并且可以选自膦酰胺、9,10-二氢-9-氧杂-膦菲-10-氧化物(DOPO)、氯化磷酸酯、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三(氯乙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、2,2-双(氯甲基)-1,3-丙烯双(二(2-氯乙基)磷酸酯)、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、四(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯甲苯酯、磷酸二铵、三聚氰胺、三聚氰胺焦磷酸盐、磷酸脲、氧化铝、硼酸、各种卤代化合物、氧化锑、氯菌酸衍生物、含磷多元醇、含溴多元醇、含氮多元醇和氯化石蜡。阻燃剂的含量可以是总混合物的0至60份。

[0071] 本发明的组合物还可以进一步包含(多)异氰酸酯。

[0072] 通常,(多)异氰酸酯每分子包含两个或更多个异氰酸酯基团。优选地,(多)异氰酸酯是二异氰酸酯。然而,(多)异氰酸酯可以是更高级的(多)异氰酸酯,例如三异氰酸酯,四异氰酸酯、异氰酸酯聚合物或低聚物等。(多)异氰酸酯可以是脂肪族(多)异氰酸酯或脂肪族(多)异氰酸酯的衍生物或低聚物,或者可以是芳香族(多)异氰酸酯或芳香族(多)异氰酸酯的衍生物或低聚物。通常,(多)异氰酸酯组分具有2或更大的官能度。在一些实施方式中,(多)异氰酸酯组分包含被配置成实现指定应用的特定官能度数的二异氰酸酯和更高级异氰酸酯的混合物。

[0073] 在一些实施方式中,所用的(多)异氰酸酯具有大于2的官能度。在一些实施方式中,此类(多)异氰酸酯具有2至5、更通常为2至4、最通常为2至3的官能度。

[0074] 可以使用的合适的(多)异氰酸酯包括芳香族、脂肪族和脂环族多异氰酸酯及其组合。此类聚异氰酸酯可以选自:1,3-双(异氰酸酯甲基)苯、1,3-双(异氰酸酯甲基)环己烷(H6-XDI)、1,4-环己基二异氰酸酯、1,2-环己基二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,6-六甲胺二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'亚甲基-双(环己基异氰酸酯)(H12MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯(MDI)、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、三苯甲烷-4,4',4"三异氰酸酯、异氰酸甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(TIN)、间四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)、对四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)、三(对异氰酸基甲基)硫代硫酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、对苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、1,3,5-六甲基均三甲基苯三异氰酸酯、1-甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯、4,4'-联苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯以及这些中任意两种或更多种的混合物。此外,(多)异氰酸酯可以选自任何这些异氰酸酯的聚合形式,这些聚合

形式可具有高或低的官能度。优选的聚合异氰酸酯可以选自MDI、TDI和聚合MDI。

[0075] 根据本发明的第三方面，还提供一种由本发明的第一方面的多元醇嵌段共聚物与(多)异氰酸酯的反应制备的聚氨酯。聚氨酯也可以由根据本发明的第二方面的组合物与(多)异氰酸酯的反应制备。聚氨酯可以为以下形式：软质泡沫、柔性泡沫、整皮泡沫、高回弹泡沫、粘弹性或记忆泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫(例如聚氨酯(PUR)泡沫、聚异氰脲酸酯(PIR)泡沫和/或喷涂泡沫)、弹性体(例如浇注弹性体、热塑性弹性体(TPU)或微孔弹性体)、粘合剂(例如热熔粘合剂、压敏粘合剂或反应型粘合剂)、密封剂或涂料(例如水分散体或溶剂分散体(PUD)、双组分涂料、单组分涂料、无溶剂涂料)。聚氨酯可以通过涉及挤出、模制、注塑、喷涂、发泡、浇铸和/或固化的方法形成。聚氨酯可以通过“一锅(one pot)”或“预聚体(pre-polymer)”方法形成。

[0076] 根据本发明的第四方面，还提供了包含根据本发明的第一方面的嵌段共聚物残基的聚氨酯。

[0077] 第四方面的聚氨酯的嵌段共聚物残基可以包括如关于本发明的第一方面所定义的任何一个或多个特征。

[0078] 根据本发明的第五方面，还提供了一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物，其包含根据本发明的第一方面的多元醇嵌段共聚物或根据本发明的第二方面的组合物与过量的(例如每摩尔OH基团至少＞1摩尔的异氰酸酯基团)(多)异氰酸酯的反应产物。异氰酸酯封端的预聚物可以通过与一种或多种扩链剂(例如水、二醇、三醇、二胺等)和/或其他多异氰酸酯和/或其他添加剂反应而形成在聚氨酯中。

[0079] 第五方面的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物可以包括如本发明的第一方面中定义的任何一个或多个特征，除非这种特征是相互排斥的。

[0080] 可以添加到本发明的第一方面的多元醇嵌段共聚物和/或本发明的第二方面的组合物中的催化剂可以是用于(多)异氰酸酯与多元醇的反应的催化剂。这些催化剂包括合适的尿烷催化剂，例如叔胺化合物和/或有机金属化合物。

[0081] 可选地，可以使用三聚催化剂。可以存在相对于多元醇过量的(多)异氰酸酯，或更优选地过量的聚合异氰酸酯，使得当存在三聚催化剂时可以形成聚异氰脲酸酯环。这些催化剂中的任何催化剂都可以与一种或多种其他三聚催化剂结合使用。

[0082] 根据本发明的第六方面，提供一种润滑剂组合物，其包含根据本发明的第一方面的(多元)醇嵌段共聚物。

[0083] 根据本发明的第七方面，提供了一种表面活性剂组合物，其包含根据本发明的第一方面的(多元)醇嵌段共聚物。

[0084] 根据本发明的第八方面，还提供了一种产生(多元)醇嵌段共聚物的方法，该方法包括使DMC催化剂与根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物、CO_2、环氧乙烷和可选地一种或多种其他环氧烷反应，以产生根据第一方面的(多元)醇嵌段共聚物，或者提供了一种产生(多元)醇嵌段共聚物的方法，该方法包括在第一反应器中的第一反应和在第二反应器中的第二反应；其中第一反应是在起始剂和可选的溶剂存在下碳酸酯催化剂与CO_2和环氧烷的反应，以产生根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯(多元)醇共聚物，并且第二反应是DMC催化剂与第一反应的聚碳酸酯(多元)醇共聚物、CO_2、环氧乙烷和可选的一种或多种其他环氧烷的反应，以产生根据本发明的第一方面的(多元)醇嵌段共聚物。

[0085] 该方法可以进一步包括第三或另外的反应，该第三或另外的反应包括本发明的第一方面的嵌段共聚物与单体或其他聚合物的反应，以产生更高级的聚合物。

[0086] 单体或其他聚合物可以是(多)异氰酸酯并且第三或另外的反应的产物可以是聚氨酯。

[0087] 根据本发明的第九方面，还提供了一种在多反应器体系中产生(多元)醇嵌段共聚物的方法，该体系包括第一和第二反应器，其中第一反应发生在所述第一反应器中，第二反应发生在所述第二反应器中；其中所述第一反应是在起始剂和可选的溶剂存在下碳酸酯催化剂与CO_2和环氧烷的反应，以产生根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯(多元)醇共聚物，并且第二反应是DMC催化剂与第一反应的聚碳酸酯(多元)醇化合物、CO_2、环氧乙烷和可选的一种或多种其他环氧烷的反应，以产生根据本发明的第一方面的(多元)醇嵌段共聚物。

[0088] 还可以在分开的反应和反应器中添加组分。有利地，与在一个反应开始时就提供所有材料的方法相比，通过这种方式可以提高催化剂的活性并且这可导致更有效的方法。在整个反应过程中一些组分的大量存在可能降低催化剂的效率。使该材料在分开的反应器中反应可用于防止催化剂效率降低和/或可用于优化催化剂活性。可以调整各反应器的反应条件以优化各催化剂的反应。

[0089] 此外，不在反应开始时装载各组分的总量并且使用于第一反应的催化剂在与用于反应或第二反应的催化剂不同的反应器中，可以提供更均匀的催化和更均匀的聚合物产物。此外，具有较窄分子量分布、所需的醚与碳酸酯键的比率和沿链分布和/或提高的(多元)醇稳定性的聚合物是可能的。

[0090] DMC催化剂可以被预活化。可以通过将一种或两种催化剂与环氧烷(和可选的其他组分)混合来实现这种预活化。DMC催化剂的预活化是有用的，因为它能够安全地控制反应(防止未反应的单体含量不受控制地增加)并消除不可预测的活化期。

[0091] 将理解的是，本发明涉及一种将碳酸酯键和醚键添加到生长的聚合物链上的反应。具有分开的反应允许第一反应在反应的第二阶段之前进行。混合环氧烷、碳酸酯催化剂、起始剂化合物和二氧化碳可以允许具有大量碳酸酯键的聚合物的生长。此后，将产物添加到DMC催化剂中使得反应通过将更高发生率的醚键添加到正在生长的聚合物链上而继续进行。醚键比碳酸酯键更热稳定，更不容易被碱(如PU形成中使用的胺催化剂)降解。因此，应用在通过聚合物链端的嵌段B的占主导的醚键来保持(多元)醇的稳定性的同时，还受益于从嵌段A引入的高碳酸酯键(例如增加的强度、耐化学性、耐油性和耐水解性等)。此外，还受益于由环氧乙烷提供的(多元)醇上的伯羟基端基的高发生率。

[0092] 当在双反应器体系中进行时，本发明的其他益处是控制聚合反应，以增加低压下聚醚碳酸酯(多元)醇的CO_2含量(从而实现更具成本效益的方法和工厂设计)，并制造CO_2含量高但稳定性和应用性能良好的产品。本文的方法可以允许对必要的要求定制通过这种方法制备的产物。

[0093] 本发明的(多元)醇嵌段共聚物可以由在起始剂化合物和碳酸酯催化剂的存在下用于第一反应的合适的环氧烷和二氧化碳，然后由在双金属氰化物(DMC)催化剂的存在下的第二反应中的环氧乙烷和可选的一种或多种其他环氧烷和二氧化碳反应来制备。

[0094] 本发明的碳酸酯催化剂可以是产生具有大于76％碳酸酯键、优选大于80％碳酸酯键、更优选大于85％碳酸酯键、最优选大于90％碳酸酯键的聚碳酸酯(多元)醇的催化剂，并

且这样的键范围可以相应地存在于嵌段A中。

[0095] 如果使用的环氧烷中的一种是不对称的(例如环氧丙烷),则聚碳酸酯(多元)醇可以在头-尾键、例如大于70%、大于80%或大于90%的头-尾键中包含高比例的此类环氧烷。可选择地,具有此类不对称环氧烷的聚碳酸酯(多元)醇可不具有立体选择性,从而提供在此类残基上具有约50%头-尾键的(多元)醇。

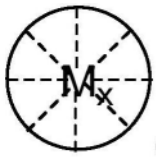
[0096] 碳酸酯催化剂可以是非均相的或均相的。

[0097] 碳酸酯催化剂可以是单金属、双金属或多金属均相络合物。

[0098] 碳酸酯催化剂可以包含酚配体或酚盐配体。

[0099] 通常,碳酸酯催化剂可以是包含酚配体或酚盐配体的双金属络合物。两种金属可以相同或不同。

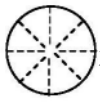
[0100] 碳酸酯催化剂可以是式(IV)的催化剂:

[0101]  (IV)

[0102] 其中:

[0103] M是由M-(L)$_v$表示的金属阳离子;

[0104] x是1至4的整数,优选x是1或2;

[0105] 是多齿配体或多个多齿配体;

[0106] L是配位配体,例如,L可以是中性配体,或阴离子配体,优选能够使环氧烷开环的配体;

[0107] v是单独地满足各M的化合价和/或各M的优选配位几何结构的整数,或者是使得由以上式(IV)表示的络合物具有总体中性电荷的整数。例如,v可以各自独立地为0、1、2或3,例如v可以为1或2。当v>1时,每个L可以不同。

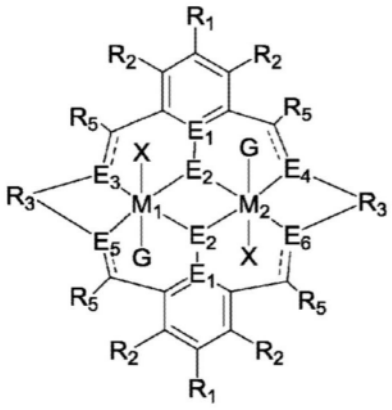
[0108] 术语多齿配体包括二齿、三齿、四齿和更高齿配体。每个多齿配体可以是大环配体或开放配体。

[0109] 此类催化剂包括WO2010022388(金属萨伦(salen)及衍生物、金属卟啉、咔咯(corrole)及衍生物、金属四氮杂环轮烯及衍生物)、WO2010028362(金属萨伦及衍生物、金属卟啉、咔咯及衍生物、金属四氮杂环轮烯及衍生物)、WO2008136591(金属萨伦)、WO2011105846(金属萨伦)、WO2014148825(金属萨伦)、WO2013012895(金属萨伦)、EP2258745A1(金属卟啉及衍生物)、JP2008081518A(金属卟啉及衍生物)、CN101412809(金属萨伦及衍生物)、WO2019126221(金属氨基三酚络合物)、US9018318(金属β-二亚胺络合物)、US6133402A(金属β-二亚胺络合物)和US8278239(金属萨伦及衍生物)中的那些,其全部内容,尤其是以下范围通过引用整体并入本文:涉及适合于使CO_2和环氧烷在起始剂和可选的溶剂的存在下反应以产生根据嵌段A的聚碳酸酯多元醇共聚物的碳酸酯催化剂。

[0110] 此类催化剂还包括WO2009/130470、WO2013/034750、WO2016/012786、WO2016/012785、WO2012037282和WO2019048878A1(都是双金属酚盐络合物)中的那些,其全部内容,尤其是以下范围通过引用整体并入本文:涉及适合于使CO_2和环氧烷在起始剂和可选的溶

剂得存在下反应以产生根据嵌段A的聚碳酸酯多元醇共聚物的碳酸酯催化剂。

[0111] 碳酸酯催化剂可以具有以下结构：

[0112] 

(V)

[0113] 其中：

[0114] M_1和M_2独立地选自Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-$(X)_2$、Y(III)-X、Sc(III)-X或Ti(IV)-$(X)_2$；

[0115] R_1和R_2独立地选自氢、卤化物、硝基、腈基、亚胺、胺、醚、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、亚砜基、磺酰基、亚磺酸酯基或乙炔化物基团或任选取代的烷基、烯基、炔基、卤代烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂环族或杂脂环族基团；

[0116] R_3独立地选自任选取代的亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基、亚杂炔基、亚芳基、亚杂芳基或亚环烷基，其中亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚杂烷基、亚杂烯基和亚杂炔基可以任选地被芳基、杂芳基、脂环族或杂脂环族打断；

[0117] R_5独立地选自H、或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基或烷基芳基；

[0118] E_1为C，E_2为O、S或NH，或E_1为N且E_2为O；

[0119] E_3、E_4、E_5和E_6选自N、NR_4、O和S，其中，当E_3、E_4、E_5或E_6为N时，------为═══，并且其中当E_3、E_4、E_5或E_6为NR_4、O或S时，------为——；

[0120] R_4独立地选自H、或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、杂芳基、烷基杂芳基、-烷基C(O)OR_{19}或-烷基C═N或烷基芳基；

[0121] X独立地选自OC(O)R_x、OSO_2R_x、$OSOR_x$、$OSO(R_x)_2$、S(O)R_x、OR_x、次膦酸酯、膦酸酯、卤化物、硝酸酯、羟基、碳酸酯、氨基、硝基、酰氨基或任选取代的脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基或杂芳基，其中每个X可以是相同的或不同的，并且其中X可以在M_1和M_2之间形成桥；

[0122] R_x独立地为氢、或任选取代的脂肪族基、卤代脂肪族基、杂脂肪族基、脂环族基、杂脂环族基、芳基、烷基芳基或杂芳基；及

[0123] G不存在或独立地选自为路易斯碱的中性或阴离子供体配体。

[0124] 基团R_1和R_2的每次出现可以是相同的或不同的，并且R_1和R_2可以是相同的或不同的。

[0125] DMC催化剂是包含至少两个金属中心和氰化物配体的复杂化合物。DMC催化剂可以另外包含以下中的至少一种：一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸(例如，以非化学计量

的量)。

[0126] 该至少两个金属中心的前两个可以用M'和M"来表示。

[0127] M'可以选自Zn(II)、Ru(II)、Ru(III)、Fe(II)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、V(VI)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)和Cr(III),M'可选地选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II),可选地M'为Zn(II)。

[0128] M"选自Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V),可选地M"选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II),可选地M"选自Co(II)和Co(III)。

[0129] 将理解的是,以上对M'和M"的可选定义可以组合。例如,可选地M'可以选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II),并且M"可以可选地选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II)。例如,M'可以可选地为Zn(II),并且M"可以可选地选自Co(II)和Co(III)。

[0130] 如果存在另外的一个或多个金属中心,则可以从M'或M"的定义中进一步选择另外的金属中心。

[0131] 可以用于本发明方法的DMC催化剂的例子包括在US 3,427,256、US 5,536,883、US 6,291,388、US 6,486,361、US 6,608,231、US 7,008,900、US 5,482,908、US 5,780,584、US 5,783,513、US 5,158,922、US 5,693,584、US 7,811,958、US 6,835,687、US 6,699,961、US 6,716,788、US 6,977,236、US 7,968,754、US 7,034,103、US 4,826,953、US 4,500 704、US 7,977,501、US 9,315,622、EP-A-1568414、EP-A-1529566和WO 2015/022290中描述的DMC催化剂,其全部内容,尤其是在涉及用于生产本文定义的第一方面的嵌段共聚物或本文定义的第八或第九方面的反应的DMC催化剂时的范围,通过引用并入本文。

[0132] 将理解的是,DMC催化剂可以包括:

[0133] $M'_d[M"_e(CN)_f]_g$

[0134] 其中M'和M"如上所定义,d、e、f和g为整数,并且被选择为使得DMC催化剂具有电中性。可选地,d为3。可选地,e为1。可选地,f为6。可选地,g为2。可选地,M'选自Zn(II)、Fe(II)、Co(II)和Ni(II),可选地M'为Zn(II)。可选地,M"选自Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II),可选地M"为Co(II)或Co(III)。

[0135] 将理解的是,可以组合任何这些可选的特征,例如,d为3,e为1,f为6且g为2,M'为Zn(II)以及M"为Co(III)。

[0136] 合适的上式的DMC催化剂可包括六氰合钴(III)酸锌、六氰合铁(III)酸锌、六氰合铁(II)酸镍和六氰合钴(III)酸钴。

[0137] 在DMC催化剂领域已有许多发展,并且本领域技术人员将理解,除了上式之外,DMC催化剂还可包含其他添加剂以增强催化剂的活性。因此,虽然上式可以形成DMC催化剂的"核心",但DMC催化剂可另外包含化学计算量或非化学计算量的一种或多种附加组分,比如至少一种络合剂、酸、金属盐和/或水。

[0138] 例如,DMC催化剂可以具有下式:

[0139] $M'_d[M"_e(CN)_f]_g \cdot hM"'X"'_i \cdot jR^c \cdot kH_2O \cdot lH_rX"''$

[0140] 其中M'、M"、X"'、d、e、f和g如上所定义。M"'可以是M'和/或M"。X"是阴离子,选自卤根、氧根、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、草酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根

和硝酸根，可选地X”是卤根。i为1或更大的整数，并且阴离子X”上的电荷乘以i满足M”’的化合价。r是与平衡离子X”’上的电荷相对应的整数。例如，当X”为Cl^-时，r将为1。l为0，或为0.1至5之间的数字。可选地，l为0.15至1.5。

[0141] R^c是络合剂或一种或多种络合剂的组合。例如，R^c可以是(多元)醚、聚醚碳酸酯、聚碳酸酯、聚(四亚甲基醚二醇)、酮、酯、酰胺、醇(例如C_{1-8}醇)、脲等，比如丙二醇、聚丙二醇、甲氧基或乙氧基乙二醇、二甲氧基乙烷、叔丁醇、乙二醇单甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇或其组合，例如，R^c可以是叔丁醇、二甲氧基乙烷或聚丙二醇。

[0142] 如上所述，在本发明中使用的DMC催化剂中可以存在多于一种络合剂。可选地，R_c络合剂中的一种可以是聚合物络合剂。可选地，R_c可以是聚合物络合剂和非聚合物络合剂的组合。可选地，可以存在络合剂叔丁醇和聚丙二醇的组合。

[0143] 将理解的是，如果DMC催化剂中不存在水、络合剂、酸和/或金属盐，则h、j、k和/或l将分别为零。如果存在水、络合剂、酸和/或金属盐，则h、j、k和/或l为正数，并且可以，例如，为0至20。例如，h可以为0.1至4。j可以为0.1至6。k可以为0至20，例如为0.1至10，比如为0.1至5。l可以为0.1至5，比如为0.15至1.5。

[0144] 聚合络合剂可选地选自聚醚、聚碳酸酯醚和聚碳酸酯。聚合络合剂可以以DMC催化剂的约5wt％至约80wt％的量存在，可选地以DMC催化剂的约10wt％至约70wt％的量存在，可选地以DMC催化剂的约20wt％至约50wt％的量存在。

[0145] DMC催化剂除了至少两个金属中心和氰化物配体之外，还可选地以非化学计算量包含以下中的至少一种：一种或多种络合剂、水、金属盐和/或酸。

[0146] 示例性DMC催化剂具有式：$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot hZnCl_2 \cdot kH_2O \cdot j[(CH_3)_3COH]$，其中h、k和j如上述所定义。例如，h可以为0至4(例如0.1至4)，k可以为0至20(例如0.1至10)，并且j可以为0至6(例如0.1至6)。如上所述，DMC催化剂是复杂的结构，并且因此，包含附加组分的上式并不旨在是限制性的。相反，技术人员将理解，该定义不是穷举的能够用于本发明的DMC催化剂。

[0147] 可用于形成本发明的聚碳酸酯多元醇的方法中的起始剂化合物包含至少两个选自以下的基团：羟基基团(-OH)、硫醇(-SH)、具有至少一个N-H键的胺(-NHR’)、具有至少一个P-OH键的基团(例如-PR’(O)OH、PR’(O)(OH)$_2$或-P(O)(OR’)(OH))、或羧酸基团(-C(O)OH)。

[0148] 因此，可用于形成聚碳酸酯嵌段聚醚碳酸酯多元醇的方法中的起始剂化合物可以具有式(III)：

[0149] 如上定义的$Z(R^Z)_a$(III)。

[0150] 用于第一和第二反应的起始剂化合物可以相同或不同。在存在两种不同的起始剂化合物的情况下，第二反应中可存在两种起始剂化合物，其中第一反应中的起始剂化合物是第一起始剂化合物，并且其中第二反应包括将第一粗反应混合物添加到包括第二起始剂化合物和双金属氰化物(DMC)催化剂以及可选的溶剂和/或环氧烷和/或二氧化碳的第二反应器中。可以在第一反应后至少约1分钟、可选地至少约5分钟、可选地至少约15分钟、可选地至少约30分钟、可选地至少约1小时、可选地至少约2小时、可选地至少约5小时进行本发

明的第二反应。应当理解的是，在连续反应中，这些时间段是从在第一反应器中添加单体到将单体残基转移到第二反应器中的平均时间段。

[0151] 如果是聚合的，则起始剂化合物可具有至少约200Da或至多约1000Da的分子量(Mn)。

[0152] 例如，具有约200Da至1000Da、可选地约300Da至700Da、可选地约400Da的分子量。

[0153] 该起始剂化合物或每个起始剂化合物通常具有两个或更多个R^z基团，可选地三个或更多个、可选地四个或更多个、可选地五个或更多个、可选地六个或更多个、可选地七个或更多个、可选地八个或更多个R^z基团，特别地其中R^z是羟基。

[0154] 将理解的是，上述特征中的任何特征都可以组合。例如，a可以为1或2至8，每个R^Z可以为-OH、-C(O)OH或其组合，并且Z可以选自亚烷基、亚杂烷基、亚芳基或亚杂芳基。

[0155] 用于任一反应和通常用于形成本发明聚碳酸酯(多元)醇的方法的示例性起始剂化合物包括：单官能起始剂物质，如醇类、酚类、胺类、硫醇类和羧酸类，例如，醇类，如甲醇、乙醇、1-丙醇和2-丙醇、1-丁醇和2-丁醇、直链或支链C_3-C_{20}-一元醇，例如叔丁醇、3-丁烯-1-醇、3-丁炔-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、1-癸醇、1-十二醇、苯酚、2-羟基联苯、3-羟基联苯、4-羟基联苯、2-羟基吡啶、3-羟基吡啶和4-羟基吡啶，乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇的的单醚或酯，例如乙二醇单甲醚和丙二醇单甲醚；酚类，例如直链或支链C_3-C_{20}烷基取代的酚，例如壬基酚或辛基酚；单官能羧酸类，例如甲酸、乙酸、丙酸和丁酸，脂肪酸例如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸和丙烯酸；以及单官能硫醇类，例如乙硫醇、丙烷-1-硫醇、丙烷-2-硫醇、丁烷-1-硫醇、3-甲基丁烷-1-硫醇、2-丁烯-1-硫醇和硫酚；或胺类，如丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、苯胺、氮丙啶、吡咯烷、哌啶和吗啉；和/或选自：二醇，比如1,2-乙二醇(乙二醇)、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1-3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二醇、1,2-联苯酚、1,3-联苯酚、1,4-联苯酚、新戊二醇、邻苯二酚、环己烯二醇、1,4-环己烷二甲醇、二丙二醇、二乙二醇、三丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、具有直至约1500g/mol Mn的聚丙二醇(PPG)或聚乙二醇(PEG)，比如PPG 425、PPG 725、PPG 1000等；三醇，比如丙三醇、苯三酚、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、三(甲醇)丙烷、三(甲醇)乙烷、三(甲醇)硝基丙烷、三羟甲基丙烷、聚环氧乙烷三醇、聚环氧丙烷三醇和聚酯三醇；四醇，比如杯[4]芳烃、2,2-双(甲醇)-1,3-丙二醇、赤藓糖醇、季戊四醇或具有4个-OH基团的聚亚烷基二醇(PEG或PPG)；多元醇，比如山梨醇或具有5个或更多个-OH基团的聚亚烷基二醇(PEG或PPG)；或具有混合官能团的化合物，包括乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺和苯基二乙醇胺。

[0156] 例如，起始剂化合物可以是：单官能醇，例如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-己醇、1-辛醇、1-癸醇、1-十二烷醇；酚，例如壬基酚或辛基酚；或单官能羧酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸；脂肪酸，例如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、丙烯酸。

[0157] 例如，起始剂化合物可以是二醇，比如1,2-乙二醇(乙二醇)，1-2-丙二醇、1,3-丙二醇(乙二醇)、1,2-丁二醇、1-3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二醇、1,2-联苯酚、1,3-联苯酚、1,4-联苯酚、新戊二醇、邻苯二酚、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚(己内酯)二醇、二丙二醇、二乙二醇、

三丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、具有高达约1500g/mol Mn的聚丙二醇(PPG)或聚乙二醇(PEG)，比如PPG 425、PPG 725或PPG 1000等。将理解的是，起始剂化合物可以为1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,12-十二烷二醇、聚(己内酯)二醇、PPG 425、PPG 725或PPG 1000。优选地，起始剂化合物可以是二醇，比如1,2-乙二醇(乙二醇)、1,3-丙二醇(丙二醇)、1,2-丁二醇、1-3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-环己二醇、1,2-联苯酚、1,3-联苯酚、1,4-联苯酚、新戊二醇、邻苯二酚、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚(己内酯)二醇、二丙二醇、二乙二醇、三丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、具有高达约1500g/mol Mn的聚丙二醇(PPG)或聚乙二醇(PEG)，比如PPG 425、PPG 725或PPG 1000等。将理解的是，起始剂化合物可以为1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,12-十二烷二醇、聚(己内酯)二醇、PPG 425、PPG 725或PPG 1000。

[0158] 其他示例性起始剂化合物可以包括二酸，例如乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸或其他具有混合官能团的化合物，比如乳酸、乙醇酸、3-羟基丙酸、4-羟基丁酸、5-羟基戊酸。

[0159] 起始剂化合物(如果存在)与碳酸酯催化剂的比例可以为约1000:1至约1:1的量，例如约750:1至约5:1的量，比如约500:1至约10:1的量，例如约250:1至约20:1的量，或约125:1至约30:1的量，或约50:1至约20:1的量。这些比例是摩尔比。这些比例是在该方法中使用的起始剂的总量与碳酸酯催化剂的总量的比例。在添加材料的过程中可以维持这些比例。

[0160] 根据本文定义的第一方面或根据本发明第八和第九方面的用于生产嵌段共聚物的DMC催化剂可以被预活化。可选地，DMC催化剂可以在反应器2或反应器中预活化或单独预活化。可选地，DMC催化剂可以用起始剂化合物或用根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物或第一或第二反应的反应产物预活化。当用第一反应的反应产物对DMC催化剂进行预活化时，它可以用第一反应的一些或全部反应产物预活化。可以用第一方面的(多元)醇嵌段共聚物B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)$_n$对DMC催化剂进行预活化，B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)$_n$可以是添加到反应器中的，或者可以是先前反应的剩余产物，即所谓的“反应残料(reaction heel)”。

[0161] 根据本发明的第八和第九方面的(多元)醇嵌段共聚物可以按照本发明的第一方面的一个或多个特征。

[0162] 第一反应的产物可以是低分子量聚碳酸酯(多元)醇。聚碳酸酯(多元)醇的优选分子量(Mn)取决于(多元)醇嵌段共聚物的优选的总分子量。聚碳酸酯(多元)醇嵌段A的分子量(Mn)可以在约200Da至约4000Da、约200Da至约2000Da、约200Da至约1000Da或约400Da至约800Da的范围内，如通过凝胶渗透色谱所测量的。

[0163] 嵌段A可以是大体上交替的聚碳酸酯(多元)醇。

[0164] 可以将根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物或第一反应的产物进料到含有预活化的DMC催化剂的单独的反应器中。可以将第一产物作为粗反应混合物进料到单独的反应器中。

[0165] 本发明的第一反应可以在小于20巴、优选小于10巴的CO_2压力、更优选小于8巴的CO_2压力下进行。本发明的第二反应可以在小于60巴、优选小于20巴、更优选小于10巴的CO_2压力、最优选小于5巴的CO_2压力下进行。

[0166] 在第一反应中CO_2可以连续地添加，优选在起始剂的存在下。

[0167] 这两个反应都可以在约1巴至约60巴二氧化碳、可选地约1巴至约40巴二氧化碳、可选地约1巴至约20巴二氧化碳、可选地约1巴至约15巴二氧化碳、可选地约1巴至约10巴二氧化碳、可选地约1巴至约5巴二氧化碳的压力下进行。

[0168] 第二反应可以在CO_2或CO_2与惰性气体如N_2或Ar的混合物下进行。

[0169] 可以通过标准方法将CO_2引入任一反应器中，例如通过标准方法(例如入口管、充气环或空心轴搅拌器)直接引入顶部空间或直接引入反应液中。可以通过使用不同的搅拌器配置来优化混合，例如单搅动器或以多级配置的搅动器。

[0170] 在这些相对较低的CO_2压力下进行的且CO_2连续地添加的第一反应过程可以在低压下产生具有高CO_2含量的(多元)醇。

[0171] 第一反应可以在分批工序、半分批工序或者连续工序中进行。在分批工序中，所有的碳酸酯催化剂、环氧烷、CO_2、起始剂和可选地溶剂都在反应一开始存在。在半分批或者连续反应中，碳酸酯催化剂、环氧烷、CO_2、起始剂和/或溶剂中的一种或多种以连续或半连续的方式加入至反应器中。

[0172] 含有DMC的第二反应以连续工序或半分批工序的方式进行。在半分批或者连续工序中，DMC催化剂、环氧烷、CO_2、起始剂和/或溶剂中的一种或多种以连续或半连续的方式加入至反应中。

[0173] 可以将聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物连续或半连续地添加到DMC催化剂中。优选地，聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物是连续添加的。半连续地是指聚碳酸酯或聚酯(多元)醇以至少两部分添加，其中至少一部分在反应开始后添加。优选地，聚碳酸酯或聚酯(多元)醇以若干部分添加。

[0174] 通常，至少一部分聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物在反应开始后添加。

[0175] 通常，DMC催化剂用起始剂化合物、或聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物或用(多元)醇嵌段共聚物产物进行预活化。

[0176] 可选地，进料到第二反应器中的粗反应混合物可以包括一定量的未反应的环氧烷和/或CO_2和/或起始剂。

[0177] 可选地，粗反应混合物进料可以包括一定量的碳酸酯催化剂。可选地，在添加到第二反应器之前，可以将碳酸酯催化剂去除。

[0178] 第一反应的聚碳酸酯产物可称为粗产物。

[0179] 根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物或第一反应的聚碳酸酯产物(可选地包含未反应的环氧烷和/或碳酸酯催化剂)可以以单部分或以连续或半连续方式进料到反应器或第二反应器中。优选地，将第一反应的产物以连续方式进料到第二反应器中。这是有利的，因为反应1的产物作为用于DMC催化剂的起始剂而连续添加允许反应器2中的DMC催化剂以更受控的方式操作。这可以防止反应器2中的DMC催化剂失活。根据第一方面的嵌段A的聚碳酸酯或聚酯(多元)醇(共聚)聚合物或反应1的聚碳酸酯可以在DMC活化之前进料到第二反应器中，并且可在DMC活化期间使用。还可以用第一方面的(多元)醇嵌段共聚物B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)$_n$对DMC催化剂进行预活化，B-A'-Z'-Z-(Z'-A'-B)$_n$可以是添加到反应器中的，或者可以是先前反应的剩余产物，即所谓的“反应残料”。

[0180] 第一反应器中的反应温度可以在约0℃至250℃的范围内，优选在约40℃至约160

℃的范围内，更优选在约50℃至120℃的范围内。

[0181] 第二反应器中的反应温度可以在约50℃至约160℃的范围内，优选在约70℃至约140℃的范围内，更优选在约70℃至约110℃的范围内。

[0182] 两个反应器可以串联放置，或者反应器可以是嵌套的。每个反应器可以单独地是搅拌釜反应器、环管反应器、管式反应器或其他标准反应器设计。

[0183] 第一反应可以在不止一个反应器中进行，这些反应器将粗反应混合物连续地进料到第二反应和反应器中。优选地，反应2以连续模式运行。

[0184] 第一反应的产物可以储存起来以供随后在第二反应器中使用。

[0185] 有利地，两个反应可以独立运行以获得对于每个反应的最佳条件。如果两个反应器是嵌套的，则它们可以有效地同时提供彼此不同的反应条件。

[0186] 可选地，聚碳酸酯(多元)醇可以在添加到第二反应器之前已经用酸稳定。酸可以是无机酸或有机酸。此类酸包括但不限于磷酸衍生物、磺酸衍生物(例如甲磺酸、对甲苯磺酸)、羧酸(例如乙酸、甲酸、草酸、水杨酸)、矿物酸(例如盐酸、氢溴酸、氢碘酸)、硝酸或碳酸。酸可以是酸性树脂如离子交换树脂的一部分。酸性离子交换树脂可以是聚合物基体(例如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸)的形式，其特征是具有酸性位点，例如强酸性位点(例如磺酸位点)或弱酸位点(例如羧酸位点)。示例离子交换树脂包括Amberlyst 15、Dowex Marathon MSC和Amberlite IRC 748。

[0187] 本发明的第一和第二反应可以在溶剂的存在下进行，然而也可理解的是，这些方法也可以在没有溶剂的情况下进行。当溶剂存在时，溶剂可以是甲苯、己烷、乙酸叔丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、二氧六环、二氯苯、二氯甲烷、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、四氢呋喃(THF)等。溶剂可以为甲苯、己烷、丙酮、乙酸乙酯和乙酸正丁酯。

[0188] 溶剂可以用于溶解一种或多种材料。然而，溶剂也可以充当载体，并用于将一种或多种材料中悬浮在悬浮液中。在本发明方法的步骤期间，可能需要溶剂以协助添加一种或多种材料中。

[0189] 方法可以使用溶剂的总量，并且其中溶剂的总量的约1至100％可以在第一反应中混合，剩余的在第二反应中添加；可选地，约1至75％在第一反应中混合，可选地，约1至50％，可选地，约1至40％，可选地，约1至30％，可选地，约1至20％，可选地，约5至20％。

[0190] 碳酸酯催化剂的总量可以是低的，这使得本发明的第一反应可以在低的催化负载量下进行。例如，碳酸酯催化剂的催化负载量可以在约1:500-100,000[总碳酸酯催化剂]:[总环氧化物]、比如约1:750-50,000[总碳酸酯催化剂]:[总环氧化物]的范围内，例如在约1:1,000-20,000[总碳酸酯催化剂]:[总环氧化物]的范围内，例如在约1:10,000[总碳酸酯催化剂]:[总环氧化物]的范围内。以上比例是摩尔比。这些比例是在第一反应中使用的碳酸酯催化剂的总量与环氧化物的总量的比例。

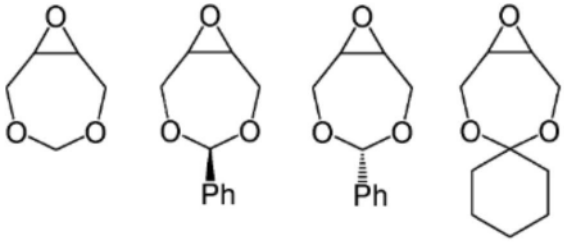
[0191] 该方法可以采用二氧化碳的总量，并且所掺入的二氧化碳总量的约1至99％可以在嵌段A中。剩余量可以在嵌段B中；可选地约10％至95％掺入嵌段A，可选地约20％至90％，可选地约30％至85％掺入嵌段A。

[0192] 该方法可以采用环氧烷的总量，并且环氧烷总量的约1％至95％可以掺入嵌段A中。环氧烷的剩余量可以掺入嵌段B中；可选地约5％至90％掺入嵌段A，可选地约10％至

90％，可选地约20％至90％，可选地约40％至90％，可选地约40％至80％，可选地约5％至50％掺入嵌段A。

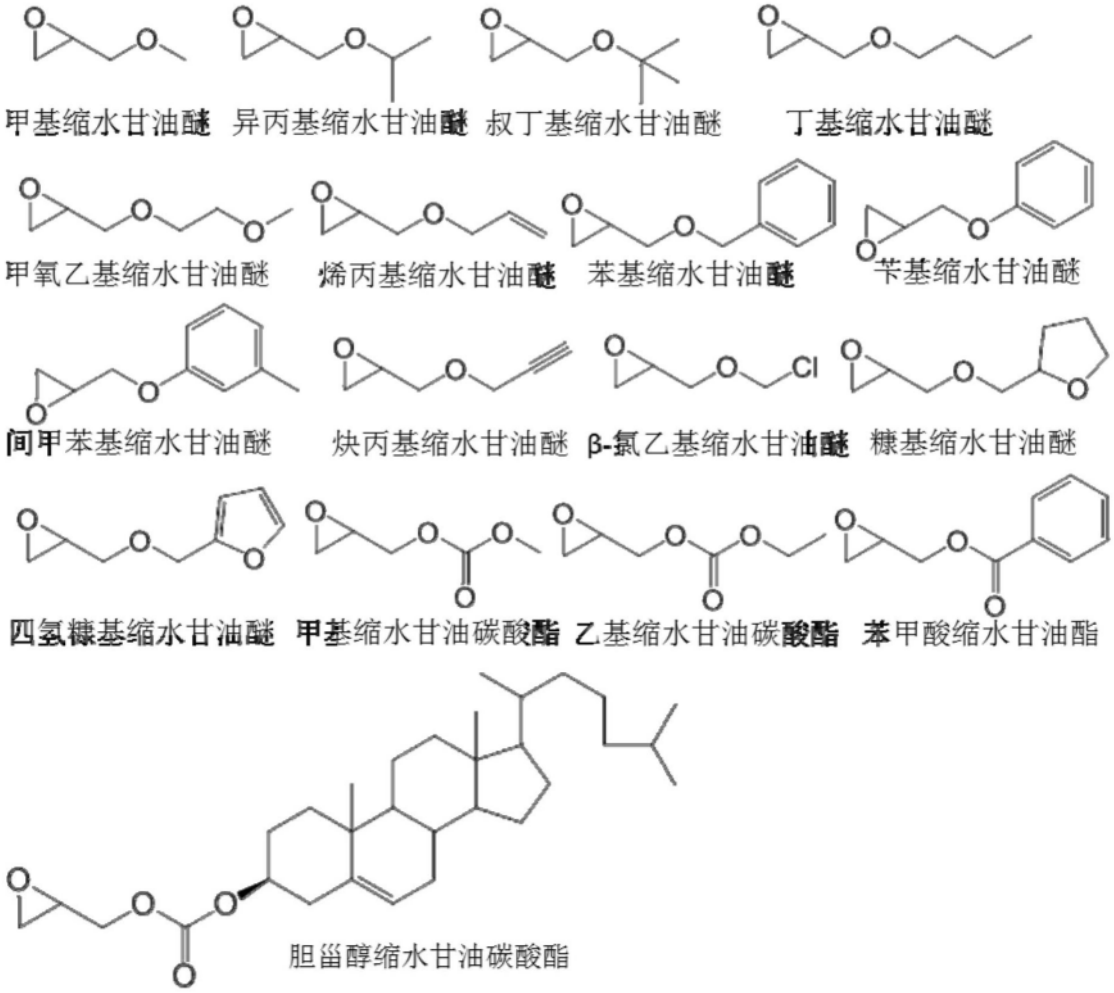
[0193] 除了嵌段B的环氧乙烷之外，环氧乙烷也可以存在于嵌段A中并且其他的环氧烷可以可选地存在于嵌段A或嵌段B中。用于嵌段A的(除了环氧乙烷)和用于嵌段B的示例性其他环氧烷包括环氧丙烷、环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯和环氧环己烷。用于嵌段B的环氧烷(一种或多种)可以与用于嵌段A的环氧烷(一种或多种)相同或不同。因此，一种或多种环氧烷的混合物可以存在于一种或两种嵌段中。例如，嵌段A可以包含环氧丙烷并且B嵌段可以包含环氧乙烷，或者两种嵌段都可以包含环氧乙烷，或者一种或两种嵌段可以使用环氧烷的混合物，例如环氧乙烷与环氧丙烷的混合物。优选地，在一种或两种嵌段中使用环氧丙烷。

[0194] 可用于本发明的环氧烷的例子包括但不限于：环氧环己烷、氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、取代的环氧环己烷(比如氧化柠檬烯，$C_{10}H_{16}O$或2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基甲硅烷，$C_{11}H_{22}O$)、氧化烯烃(比如氧化乙烯和取代的氧化乙烯)、未取代的或取代的环氧烷类(比如环氧乙烷、环氧氯丙烷、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基环氧乙烷(MEMO)、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME2MO)、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基环氧乙烷(ME3MO)、1,2-环氧丁烷、缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯、氧化乙烯基环己烯、3-苯基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧丁烷、氧化异丁烯、氧化环戊烯、2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘、氧化茚和官能化的3,5-二氧杂环氧化物。官能化的3,5-二氧杂环氧化物的例子包括：

[0195] 

[0196] 环氧化物部分可以是缩水甘油醚、缩水甘油酯或缩水甘油碳酸酯。缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油碳酸酯的例子包括：

[0197]



[0198]

[0199] 如上所述,环氧化物基底可以含有超过一个环氧化物部分,即环氧化物基底可以是含有双环氧化物、三环氧化物或含多环氧化物的部分。包括不止一个环氧化物部分的化合物的例子包括:双环氧丁烷、双环氧辛烷、双环氧癸烷、双酚A二缩水甘油醚和3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己基羧酸酯。将理解的是,在一种或多种具有超过一个环氧化物部分的化合物的存在下进行的反应可能导致所得聚合物中的交联。

[0200] 可选地,在第一反应中0.1%至20%的总环氧烷可以是含有超过一个环氧化物部分的环氧烷基底。优选地,多环氧化物基底是双环氧化物。

[0201] 技术人员将理解,环氧烷可以从"绿色"或可再生资源获得。环氧烷可以从(多)不饱和化合物获得,比如衍生自脂肪酸和/或萜烯的(多)不饱和化合物,使用标准氧化化学获得。

[0202] 环氧烷部分可以含有-OH部分或被保护的-OH部分。-OH部分可以被任何合适的保护基团保护。合适的保护基团包括甲基或其他烷基基团、苄基、烯丙基、叔丁基、四氢吡喃基(THP)、甲氧基甲基(MOM)、乙酰基(C(O)烷基)、苯甲酰基(C(O)Ph)、二甲氧基三苯甲基(DMT)、甲氧基乙氧基甲基(MEM)、对甲氧基苄基(PMB)、三苯甲基、甲硅烷基(比如三甲基甲硅烷基(TMS)、叔丁基二甲基甲硅烷基(TBDMS)、叔丁基二苯基甲硅烷基(TBDPS)、三异丙基甲硅烷氧基甲基(TOM)和三异丙基甲硅烷基(TIPS))、(4-甲氧基苯基)二苯甲基(MMT)、四氢呋喃基(THF)和四氢吡喃基(THP)。

[0203] 环氧烷可选地具有至少98%、可选地>99%的纯度。

[0204] 可以选择添加材料的速率,以使(放热)反应的温度不超过选定的温度(即,添加材料的速度足够缓慢,以允许任何过量热耗散,从而使残留物的温度近似恒定)。可选择添加材料的速率以使环氧烷浓度不超过选定的环氧烷浓度。

[0205] 该方法可以产生多分散性在1.0和2.0之间、优选在1.0和1.8之间、更优选在1.0和1.5之间、最优选在1.0和1.3之间的(多元)醇。

[0206] 该方法可以包括混合双金属氰化物(DMC)催化剂、环氧烷、起始剂和可选的二氧化碳和/或溶剂以形成预活化的混合物,并在第一反应的粗反应混合物之前或之后将预活化的混合物添加到第二反应器中,以形成第二反应混合物。然而,这可以是连续进行的,以便在添加粗反应混合物的同时添加预活化的混合物。预活化的混合物也可以在第二反应器中通过混合DMC催化剂、环氧烷、起始剂和可选的二氧化碳和/或溶剂来形成。预活化可在约50℃至160℃、优选约70℃至140℃、更优选约90℃至140℃的温度下发生。预活化的混合物在与粗反应1混合物接触之前,可以在约50℃至160℃、可选地约70℃至140℃的温度下进行混合。

[0207] 在通常的总反应过程中,所述碳酸酯催化剂的量和所述双金属氰化物(DMC)催化剂的量彼此之间的预定的重量比可以为约300:1至约1:100,例如,约120:1至约1:75,比如约40:1至约1:50,例如约30:1至约1:30,比如约20:1至约1:1,例如约10:1至约2:1,例如约5:1至约1:5。本发明的方法可以任何规模进行。该方法可以工业规模进行。如技术人员将理解的,催化反应通常是放热的。小规模反应期间的产热不太可能成为问题,因为任何温度的升高可以通过例如,使用冰浴而相对容易地控制。对于较大规模的反应,特别是工业规模的反应,反应过程中的产热可能成为问题,并且可能是危险的。因此,逐渐添加材料的方式可以允许催化反应的速率是可控的并且可以使过量热的积累最小。反应速率可以,例如,通过调节添加期间的材料的流速来控制。因此,本发明的方法如果应用于大型工业规模的催化反应,则具有特别的优势。

[0208] 在本发明的方法的过程中温度可升高或降低。

[0209] 所述碳酸酯催化剂的量和所述双金属氰化物(DMC)催化剂的量将根据所使用的碳酸酯催化剂和DMC催化剂而变化。

[0210] 方法

[0211] 凝胶渗透色谱法

[0212] 使用配备有Agilent PLgel Mixed-D柱的Agilent 1260 Infinity仪器在THF中相对窄的多分散性聚(乙二醇)或聚苯乙烯标准品进行GPC测量。

[0213] 定义

[0214] 出于本发明的目的,脂肪族基团是烃部分,该烃部分可以是直链(非支链的)、支链的或环状的,并且可以是完全饱和的,或者含有一个或多个不饱和单元,但不是芳香族的。术语“不饱和”意指具有一个或多个双键和/或三键的部分。因此术语“脂肪族”旨在涵盖烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基或环烯基基团及其组合。

[0215] 脂肪族基团可选地为C_{1-30}脂肪族基团,即具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29或30个碳原子的脂肪族基团。可选地,脂肪族基团为C_{1-15}脂肪族基团,可选地为C_{1-12}脂肪族基团,可选地为C_{1-10}脂肪族基团,可选地为C_{1-8}脂肪族基团,比如C_{1-6}脂肪族基团。合适的脂肪族基团包括直链的或支链的烷基、

烯基和炔基基团及其混合物，比如(环烷基)烷基基团、(环烯基)烷基基团和(环烷基)烯基基团。

[0216] 本文所用的术语“烷基”是指通过从脂肪族部分中除去单个氢原子而衍生的饱和的直链或支链烃基。烷基基团可选地为“C_{1-20}烷基基团”，即具有1至20个碳的直链或支链烷基基团。因此该烷基基团具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。可选地，烷基基团为C_{1-15}烷基，可选地为C_{1-12}烷基，可选地为C_{1-10}烷基，可选地为C_{1-8}烷基，可选地为C_{1-6}烷基基团。具体而言，“C_{1-20}烷基基团”的例子包括甲基基团、乙基基团、正丙基基团、异丙基基团、正丁基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、仲戊基基团、异戊基基团、正戊基基团、新戊基基团、正己基基团、仲己基基团、正庚基基团、正辛基基团、正壬基基团、正癸基基团、正十一烷基基团、正十二烷基基团、正十三烷基基团、正十四烷基基团、正十五烷基基团、正十六烷基基团、正十七烷基基团、正十八烷基基团、正十九烷基基团、正二十烷基基团、1,1-二甲基丙基基团、1,2-二甲基丙基基团、2,2-二甲基丙基基团、1-乙基丙基基团、正己基基团、1-乙基-2-甲基丙基基团、1,1,2-三甲基丙基基团、1-乙基丁基基团、1-甲基丁基基团、2-甲基丁基基团、1,1-二甲基丁基基团、1,2-二甲基丁基基团、2,2-二甲基丁基基团、1,3-二甲基丁基基团、2,3-二甲基丁基基团、2-乙基丁基基团、2-甲基戊基基团、3-甲基戊基基团等。

[0217] 本文所用的术语“烯基”表示从具有至少一个碳-碳双键的直链或支链脂肪族部分中除去单个氢原子而衍生的基团。本文所用的术语“炔基”是指从具有至少一个碳-碳三键的直链或支链脂肪族部分中除去单个氢原子而衍生的基团。烯基和炔基基团分别可选地为“C_{2-20}烯基”和“C_{2-20}炔基”，可选地为“C_{2-15}烯基”和“C_{2-15}炔基”，可选地为“C_{2-12}烯基”和“C_{2-12}炔基”，可选地为“C_{2-10}烯基”和“C_{2-10}炔基”，可选地为“C_{2-8}烯基”和“C_{2-8}炔基”，可选地为“C_{2-6}烯基”和“C_{2-6}炔基”。烯基基团的例子包括乙烯基、丙烯基、烯丙基、1,3-丁二烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基、烯丙基、1,3-丁二烯基和丙二烯基。炔基基团的例子包括乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)和1-丙炔基。

[0218] 本文所用的术语“脂环族”、“碳环”或“碳环的”是指具有3至20个碳原子的饱和的或部分不饱和的环状脂肪族单环或多环(包括稠合、桥连和螺环稠合)环系，即具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环族基团。可选地，脂环族基团具有3至15个、可选地3至12个、可选地3至10个、可选地3至8个碳原子，可选地3至6个碳原子。术语“脂环族”、“碳环”或“碳环的”还包括与一个或多个芳香族环或非芳香族环稠合的脂肪族环，比如四氢萘基环，其中连接点在脂族环上。碳环基团可以是多环的，例如，双环的或三环的。将理解的是，脂环族基团可以包含带有一个或多个连接或非连接的烷基取代基的脂环族环，比如-CH_2-环己基。具体而言，碳环的例子包括环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、二环[2,2,1]庚烷、降冰片烯、苯基、环己烯、萘、螺[4.5]癸烷、环庚烷、金刚烷和环辛烷。

[0219] 杂脂肪族基团(包括杂烷基、杂烯基和杂炔基)是另外含有一个或多个杂原子的如上所述的脂肪族基团。因此，杂脂肪族基团可选地含有2至21个原子，可选地含有2至16个原子，可选地含有2至13个原子，可选地含有2至11个原子，可选地含有2至9个原子，可选地含有2至7个原子，其中至少一个原子是碳原子。可选的杂原子选自O、S、N、P和Si。当杂脂肪族基团具有两个或更多个杂原子时，这些杂原子可以是相同的或不同的。杂脂肪族基团可以是取代的或未取代的、支链的或非支链的、环状的或非环状的，并且包括饱和的、不饱和的

或部分不饱和的基团。

[0220] 脂环族基团是具有3至20个碳原子的、饱和的或部分不饱和的环状脂肪族单环或多环(包括稠合、桥连和螺环稠合)环系,即具有3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子的脂环族基团。可选地,脂环族基团具有3至15个、可选地3至12个、可选地3至10个、可选地3至8个碳原子,可选地3至6个碳原子。术语"脂环族"涵盖环烷基、环烯基和环炔基基团。将理解的是,脂环族基团可以包含带有一个或多个连接或非连接的烷基取代基的脂环族环,比如-CH_2-环己基。具体而言,C_{3-20}环烷基基团的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和环辛基。

[0221] 杂脂环族基团为如上所定义的脂环族基团,其除了碳原子外还具有一个或多个可选地选自O、S、N、P和Si的环杂原子。杂脂环族基团可选地含有1至4个杂原子,该杂原子可以是相同的或不同的。杂脂环族基团可选地含有5至20个原子,可选地含有5至14个原子,可选地含有5至12个原子。

[0222] 芳基基团或芳基环是具有5至20个碳原子的单环或多环环系,其中该系中的至少一个环是芳香族的,并且其中该系中的每个环含有3至12个环成员。术语"芳基"可以单独使用或作为"芳烷基"、"芳烷氧基"或"芳氧基烷基"中较大部分的一部分使用。芳基基团可选地为"C_{6-12}芳基基团",并且是由6、7、8、9、10、11或12个碳原子构成的芳基基团,并且包括稠环基团,比如单环基团或双环基团等。具体而言,"C_{6-10}芳基基团"的例子包括苯基基团、二苯基基团、茚基基团、蒽基基团、萘基基团或薁基基团等。应注意的是,芳基基团中还包括稠环,比如茚满、苯并呋喃、邻苯二甲酰亚胺、菲啶和四氢化萘。

[0223] 单独使用或作为另一术语(比如"杂芳烷基"或"杂芳烷氧基")的一部分使用的术语"杂芳基"是指具有5至14个环原子、可选地5、6或9个环原子;具有在环阵列中共享的6、10或14个π电子;并且除碳原子外,还具有1至5个杂原子的基团。术语"杂原子"是指氮、氧或硫,并且包括氮或硫的任何氧化形式,以及氮的任何季铵化形式。术语"杂芳基"还包括其中杂芳基环与一个或多个芳基环、环脂肪族环或杂环基环稠合的基团,其中连接基团或连接点在杂芳香环上。例子包括吲哚基、异吲哚基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、吲唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、4H-喹嗪基、咔唑基、吖啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基和吡啶并[2,3-b]-1,4-恶嗪-3(4H)-酮。因此,杂芳基基团可以是单环的或多环的。

[0224] 术语"杂芳烷基"是指被杂芳基取代的烷基基团,其中烷基和杂芳基部分独立地是任选取代的。

[0225] 如本文所用,术语"杂环"、"杂环基"、"杂环的基团"和"杂环的环"可互换使用,并且是指如上所定义的饱和的、部分不饱和的或芳香族的并且除碳原子外还具有一个或多个杂原子(可选地为1至4个)的稳定的5元至7元单环或7-14元二环杂环部分。当用于提及杂环的环原子时,术语"氮"包括取代的氮。

[0226] 脂环族、杂脂环族、芳基和杂芳基基团的例子包括但不限于:环己基、苯基、吖啶、苯并咪唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噻唑、咔唑、噌啉、二恶英、二恶烷、二氧戊环、二噻烷、二噻嗪、二噻唑、二噻茂烷、呋喃、咪唑、咪唑啉、咪唑啉啶、吲哚、吲哚啉、吲哚嗪、吲唑、异吲哚、异喹啉、异恶唑、异噻唑、吗啉、萘啶、恶唑、恶二唑、恶噻唑、恶噻唑啉啶、恶嗪、恶二嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、酞嗪、哌嗪、哌啶、喋啶、嘌呤、吡喃、吡嗪、吡唑、吡唑

啉、吡唑啶、哒嗪、吡啶、嘧啶、吡咯、吡咯啶、吡咯啉、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、喹嗪、四氢呋喃、四嗪、四唑、噻吩、噻二嗪、噻二唑、噻三唑、噻嗪、噻唑、硫代吗啉、噻萘、噻喃、三嗪、三唑和三噻烷。

[0227] 术语“卤化物”、“卤代”或“卤素”可以互换使用，并且本文所用的这些术语是指氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，优选氟原子、溴原子或氯原子，并且可选地为氟原子。

[0228] 卤代烷基基团可选地为“C_{1-20}卤代烷基基团”，可选地为“C_{1-15}卤代烷基基团”，可选地为“C_{1-12}卤代烷基基团”，可选地为“C_{1-10}卤代烷基基团”，可选地为“C_{1-8}卤代烷基基团”，可选地为“C_{1-6}卤代烷基基团”，并且分别是被至少一个卤素原子、可选地1、2或3个卤素原子取代的如上所述的C_{1-20}烷基、C_{1-15}烷基、C_{1-12}烷基、C_{1-10}烷基、C_{1-8}烷基或C_{1-6}烷基基团。术语“卤代烷基”涵盖氟化或氯化基团，包括全氟化合物。具体而言，“C_{1-20}卤代烷基基团”的例子包括氟甲基基团、二氟甲基基团、三氟甲基基团、氟乙基基团、二氟乙基基团、三氟乙基基团、氯甲基基团、溴甲基基团、碘甲基基团等。

[0229] 本文所用的术语“酰基”是指具有式-C(O)R的基团，其中R为氢或任选取代的脂肪族、芳基或杂环基基团。

[0230] 烷氧基基团可选地为“C_{1-20}烷氧基基团”，可选地为“C_{1-15}烷氧基基团”，可选地为“C_{1-12}烷氧基基团”，可选地为“C_{1-10}烷氧基基团”，可选地为“C_{1-8}烷氧基基团”，可选地为“C_{1-6}烷氧基基团”，并且分别是键合至前述定义的C_{1-20}烷基、C_{1-15}烷基、C_{1-12}烷基、C_{1-10}烷基、C_{1-8}烷基或C_{1-6}烷基的含氧基团。具体而言，“C_{1-20}烷氧基基团”的例子包括甲氧基基团、乙氧基基团、正丙氧基基团、异丙氧基基团、正丁氧基基团、异丁氧基基团、仲丁氧基基团、叔丁氧基基团、正戊氧基基团、异戊氧基基团、仲戊氧基基团、正己氧基基团、异己氧基基团、正己氧基基团、正庚氧基基团、正辛氧基基团、正壬氧基基团、正癸氧基基团、正十一烷氧基基团、正十二烷氧基基团、正十三烷氧基基团、正十四烷氧基基团、正十五烷氧基基团、正十六烷氧基基团、正十七烷氧基基团、正十八烷氧基基团、正十九烷氧基基团、正二十烷氧基基团、1,1-二甲基丙氧基基团、1,2-二甲基丙氧基基团、2,2-二甲基丙氧基基团、2-甲基丁氧基基团、1-乙基-2-甲基丙氧基基团、1,1,2-三甲基丙氧基基团、1,1-二甲基丁氧基基团、1,2-二甲基丁氧基基团、2,2-二甲基丁氧基基团、2,3-二甲基丁氧基基团、1,3-二甲基丁氧基基团、2-乙基丁氧基基团、2-甲基戊氧基基团、3-甲基戊氧基基团等。

[0231] 芳氧基基团可选地为“C_{5-20}芳氧基基团”，可选地为“C_{6-12}芳氧基基团”，可选地为“C_{6-10}芳氧基基团”，并且分别是键和至前述定义的C_{5-20}芳基、C_{6-12}芳基或C_{6-10}芳基基团的含氧基团。

[0232] 烷硫基基团可选地为“C_{1-20}烷硫基基团”，可选地为“C_{1-15}烷硫基基团”，可选地为“C_{1-12}烷硫基基团”，可选地为“C_{1-10}烷硫基基团”，可选地为“C_{1-8}烷硫基基团”，可选地为“C_{1-6}烷硫基基团”，并且分别是键合至前述定义的C_{1-20}烷基、C_{1-15}烷基、C_{1-12}烷基、C_{1-10}烷基、C_{1-8}烷基或C_{1-6}烷基的含硫(-S-)基团。

[0233] 芳硫基基团可选地为“C_{5-20}芳硫基基团”，可选地为“C_{6-12}芳硫基基团”，可选地为“C_{6-10}芳硫基基团”，并且分别是键合至前述定义的C_{5-20}芳基、C_{6-12}芳基或C_{6-10}芳基基团的含硫(-S-)基团。

[0234] 烷基芳基基团可选地为“C_{6-12}芳基C_{1-20}烷基基团”，可选地为“C_{6-12}芳基C_{1-6}烷基基团”，可选地为“C_{6-12}芳基C_{1-6}烷基基团”，并且是如上所定义的键合在如上所定义的烷基基

团的任何位置上的芳基基团。烷基芳基基团与分子的连接点可以经由烷基部分，因此，可选地，烷基芳基基团为-CH_2-Ph或-CH_2CH_2-Ph。烷基芳基基团也可以被称为“芳烷基”。

[0235] 甲硅烷基基团可选地为-Si(R_s)$_3$，其中每个R_s可以独立地为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。可选地，每个R_s独立地为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，每个R_s为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0236] 甲硅烷基醚基可选地为基团OSi(R_6)$_3$，其中每个R_6可以独立地为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。每个R_6可以独立地为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，每个R_6为任选取代的苯基或任选取代的选自甲基、乙基、丙基或丁基(比如正丁基(nBu)或叔丁基(tBu))的烷基基团。示例性的甲硅烷基醚基包括OSi(Me)$_3$、OSi(Et)$_3$、OSi(Ph)$_3$、OSi(Me)$_2$(tBu)、OSi(tBu)$_3$和OSi(Ph)$_2$(tBu)。

[0237] 腈基(也称为氰基基团)为基团CN。

[0238] 亚胺基团为基团-CRNR，可选地为基团-CHNR_7，其中R_7为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_7可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_7为选自甲基、乙基或丙基的烷基基团。

[0239] 炔化物基团包含三键-C≡C-R_9，可选地，其中R_9可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。出于本发明的目的，当R_9是烷基时，三键可以存在于沿着烷基链的任何位置。R_9可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_9为甲基、乙基、丙基或苯基。

[0240] 氨基基团可选地为-NH_2、-NHR_{10}或-N(R_{10})$_2$，其中R_{10}可以为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、甲硅烷基基团、芳基或杂芳基基团。将理解的是，当氨基基团为N(R_{10})$_2$时，每个R_{10}基团可以是相同的或不同的。每个R_{10}可以独立地为未取代的脂肪族、脂环族、甲硅烷基或芳基。可选地，R_{10}为甲基、乙基、丙基、$SiMe_3$或苯基。

[0241] 酰胺基基团可选地为-NR_{11}C(O)-或-C(O)-NR_{11}-，其中R_{11}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{11}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{11}为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。酰胺基基团可以被氢、脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团封端。

[0242] 除非本文另有规定，否则酯基可选地为-OC(O)R_{12}-或-C(O)OR_{12}-，其中R_{12}可以为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{12}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{12}为甲基、乙基、丙基或苯基。酯基可以被脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团封端。将理解的是，如果R_{12}是氢，则由-OC(O)R_{12}-或-C(O)OR_{12}-所定义的基团将是羧酸基团。

[0243] 亚砜可选地为-S(O)R_{13}，磺酰基基团可选地为-S(O)$_2$$R_{13}$，其中$R_{13}$可以为如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{13}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{13}为甲基、乙基、丙基或苯基。

[0244] 羧酸酯基可选地为-OC(O)R_{14}，其中R_{14}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{14}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{14}为氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0245] 乙酰胺可选地为MeC(O)N(R_{15})$_2$，其中R_{15}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{15}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{15}为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。

[0246] 次膦酸酯基可选地为-OP(O)(R_{16})$_2$或-P(O)(OR_{16})(R_{16})，其中每个R_{16}独立地选自氢或如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{16}可以为脂肪族、脂环族或芳基，其任选地被脂肪族、脂环族、芳基或C_{1-6}烷氧基取代。可选地，R_{16}为任选取代的芳基或C_{1-20}烷基，可选地为任选地被C_{1-6}烷氧基(可选地甲氧基)取代的苯基或未取代的C_{1-20}烷基(比如己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基)。膦酸酯基可选地为-P(O)(OR_{16})$_2$，其中R_{16}如上述定义。将理解的是，当基团-P(O)(OR_{16})$_2$中的任一个或两个R_{16}是氢时，则由-P(O)(OR_{16})$_2$所定义的基团将是膦酸基。

[0247] 亚磺酸酯基可选地为-S(O)OR_{17}或-OS(O)R_{17}，其中R_{17}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、卤代脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{17}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{17}为氢、甲基、乙基、丙基或苯基。将理解的是，如果R_{17}是氢，则由-S(O)OR_{17}所定义的基团将是磺酸基。

[0248] 碳酸酯基可选地为-OC(O)R_{18}，其中R_{18}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{18}可以为任选取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{18}为氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基、环己基、苄基或金刚烷基。将理解的是，如果R_{17}是氢，则由-OC(O)OR_{18}所定义的基团将是碳酸基。

[0249] 碳酸酯官能团是-OC(O)O-并且可以衍生自合适的来源。通常，其衍生自CO_2。

[0250] 在-烷基C(O)OR_{19}或-烷基C(O)R_{19}基团中，R_{19}可以为：氢；如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{19}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{19}为氢、甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0251] 醚基可选地为-OR_{20}，其中R_{20}可以是如上所定义的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。R_{20}可以为未取代的脂肪族、脂环族或芳基。可选地，R_{20}为甲基、乙基、丙基、丁基(例如正丁基、异丁基或叔丁基)、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金刚烷基。

[0252] 将理解的是，当任何上述基团存在于路易斯碱G中时，视需要可以存在一个或多个另外的R基团以完成配价。例如，在氨基基团的情况下，可以存在另外的R基团以得到RNHR_{10}，其中R为：氢；如上所定义的任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团。可选地，R为氢或脂肪族、脂环族或芳基。

[0253] 当后缀“烯(ene)”与化学基团结合使用时，例如“亚烷基(alkylene)”，其意指具有两个与其他基团的连接点的如本文所定义的基团。如本文所用，术语“亚烷基”本身或作为另一取代基的一部分，是指二价的烷基基团，即具有两个与两个其它基团的连接点。

[0254] 如本文所用，术语“任选取代的”意指任选取代的部分中的氢原子中的一个或多个

被合适的取代基取代。除非另有说明，否则“任选取代的”基团可以在基团的每个可取代的位置具有合适的取代基，并且当任何给定结构中的不止一个位置可以被选自特定基团的不止一个取代基所取代时，取代基可以在每个位置是相同的或不同的。本发明预期的取代基的组合可选地是导致形成稳定的化合物的取代基的组合。如本文所用，术语“稳定的”是指化合物在化学上是可行的并且能在室温(即16℃-25℃)下存在足够长的时间以允许对其进行检测、分离和/或用于化学合成。

[0255] 用于本发明的可选的取代基包括但不限于：卤素、羟基、硝基、羧酸酯、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳氧基、烷芳基、氨基、酰胺基、亚胺基、腈、甲硅烷基、甲硅烷基醚、酯、亚砜、磺酰基、炔化物、次膦酸酯、磺酸酯或任选取代的脂肪族、杂脂肪族、脂环族、杂脂环族、芳基或杂芳基基团(例如，可选地被卤素、羟基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、氨基、亚胺、腈、甲硅烷基、亚砜、磺酰基、次膦酸酯、磺酸酯或炔化物取代)。

[0256] 将理解的是，虽然在式(V)中，基团X和G被示为与单个M_1或M_2金属中心缔合，但是一个或多个X和G基团可以在M_1和M_2金属中心之间形成桥。

[0257] 出于本发明的目的，环氧化物基体不受限制。因此术语环氧烷涉及任何包含环氧化物部分的化合物(即取代或未取代的环氧乙烷(oxirane)化合物)。取代的环氧乙烷(oxiranes)包括单取代的环氧乙烷、二取代的环氧乙烷、三取代的环氧乙烷和四取代的环氧乙烷。环氧烷可以包含单个环氧乙烷部分。环氧烷可以包含两个或更多个环氧乙烷部分。

[0258] 将理解的是，术语“环氧烷”旨在涵盖一种或多种环氧烷。换句话说，术语“环氧烷”是指单个环氧烷或两种或更多种不同的环氧烷的混合物。例如，环氧烷基体可以是环氧乙烷和环氧丙烷的混合物、环氧环己烷和环氧丙烷的混合物、环氧乙烷和环氧环己烷的混合物、或环氧乙烷、环氧丙烷和环氧环己烷的混合物。

[0259] 术语聚碳酸酯嵌段聚醚碳酸酯(多元)醇通常是指基本上在一个或每个末端用-OH、-SH、和/或-NHR’基团(涵盖C-OH、P-OH、-C(O)OH等部分)封端的聚合物。R’可以为H、或任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，可选地R’为H或任选取代的烷基。

[0260] 举例来说，至少约90％、至少约95％、至少约98％或至少约99％的聚合物可以在每个末端用-OH基团封端。技术人员将理解，如果聚合物是线性的，则可以在两个末端用-OH基团封端。如果聚合物是支链的，则每个支链可以用-OH基团封端。这种聚合物通常用于制备更高级聚合物，例如聚氨酯。该链可以包含官能团(例如-OH和-SH基团)的混合物，或者可以包含相同的官能团(例如全是-OH基团)。

[0261] 本文所用的术语“连续的”可以定义为材料的添加模式，或者可以指作为整体的反应方法的性质。

[0262] 就连续的添加模式而言，在反应过程中连续地或不断地添加相关材料。例如，这可以通过用恒定流速或用可变流速添加材料流来实现。换句话说，以基本上不间断的方式添加一种或多种材料。然而，应注意的是，出于实际考虑，材料的不间断添加可能需要被短暂地中断，例如为了重新填充或替换添加了这些材料的材料的容器。

[0263] 就整个反应是连续的而言，该反应可以进行很长一段时间，例如数天、数周、数月等。在这种连续反应中，可以连续地补充反应材料和/或可以取出反应的产物。将理解的是，尽管在反应期间可能不会消耗催化剂，但是在任何情况下催化剂都可能需要补充，因为取

出可能消耗所存在的催化剂的量。

[0264] 连续反应可以采用材料的连续添加。

[0265] 连续反应可以采用材料的半连续(即分批的或半分批的)添加。

[0266] 本文使用的术语串联是指连接两个或多个反应器以使粗反应混合物可以从第一反应器流到第二反应器。

[0267] 本文使用的术语嵌套的是指两个或多个反应器被配置成使得一个反应器位于另一个反应器内。例如在本发明中,当第二反应器位于第一反应器内部时,允许两个反应器的条件相互影响。

[0268] “反应的结束部分”是指要掺入聚合物链中的全部单体的50%如此掺入到生长的聚合物链中之后的总反应时间,优选地,在全部单体的75%如此掺入到生长的聚合物链中之后的总反应时间,更优选地,在全部单体的90%如此掺入到生长的聚合物链中之后的总反应时间,最优选地,在全部单体的95%如此掺入到生长的聚合物链中之后的总反应时间。

[0269] “反应开始后”是指反应开始后的任何时间。

[0270] 术语“(共聚)聚合物”用于指代聚碳酸酯或聚酯(多元)醇。括号用于表示如果化合物是聚碳酸酯(多元)醇,由于存在二氧化碳和环氧化物残基,那么该化合物可以是共聚物,而如果化合物是聚酯(多元)醇,如果仅使用一种单体,那么该化合物可以是均聚物(例如通过开环聚合)。

[0271] 本文使用的术语“(多元)醇”是指多元醇或单醇,因此是指包含一个或多个羟基基体且通常不包含其他官能团的有机化合物,例如单醇、二醇或三醇。

实施例

[0272] 实验

[0273] 实施例1:第二容器中仅有PO的对比例(98%二级)

[0274] 将己二醇(2.9g)、催化剂(1)(0.2g)和EO(30mL)添加到100mL反应器中。将容器加热至75℃并用CO_2加压至20巴,搅拌16小时,然后将其冷却并排气。这产生了ca.1100g/mol的聚碳酸亚乙脂多元醇。将反应器的内容物转移到Schlenk管中,同时添加PO(6mL)和EtOAc(20mL)。

[0275] 在单独的100mL反应器中,添加9.2mg的DMC催化剂和PPG400(0.4mL)。将乙酸乙酯(15mL)注入容器中。将容器加热至130℃。添加2×0.5g的PO以确认DMC催化剂的活性。

[0276] 在4.5巴的CO_2下将反应器冷却至85℃。然后通过HPLC泵添加第一反应混合物。添加进行1小时以上。反应持续3小时,然后添加PO(14g)进行0.5小时。将反应再进行16小时,然后将反应器冷却至低于10℃并释放压力。立即进行NMR和GPC测量。

[0277] 实施例2:具有聚醚起始剂的对比例

[0278] 将PPG400(15mL)和DMC(9mg)添加到100mL反应器中并在真空下加热至130℃。在几个小时内期间添加了四份(slug)6g的PO,每次都等待观察到活性DMC。在CO_2压力下添加EO(3×9mL),间隔2小时,确保DMC在每次添加前保持活性。

[0279] 实施例3:

[0280] 实施例3按照实施例1进行,不同的是使用己二醇(2.75g)来制备1200g/mol的聚碳酸亚乙酯-多元醇,并将PO(10mL)和EtOAc(15mL)添加到Schlenk中。代替反应器2中的最终

PO添加，添加EO(9mL)以对多元醇进行封端。

[0281] 实施例4：

[0282] 实施例4按照实施例1进行，不同的是使用已二醇(2.75g)来制备1200g/mol的聚碳酸亚乙酯-多元醇，并将EtOAc(15mL)添加到Schlenk中。代替反应器2中的最终PO添加，添加EO(9mL)以对多元醇进行封端。

[0283]

实施例	转化%	总 CO_2 wt%	EO:PO	M_n g/mol	PDI	伯端基%(**M1**)$^{\$}$	伯端基%(**M2**)*
1-对比	100	20.0	1.00	2050	1.29	0	12
2-对比	100	0	~1	1640	1.36	56	67

[0284]

3-本发明	100	21.3	3.53	1980	1.21	79	78
4-本发明	100	18.0	5.50	1740	1.28	81	83

[0285] $^{\$}$方法1-参考：Journal of Cellular Plastics,January/February,1974,Page 43.T.Groom,J.S.Babiec,Jr.and B.G.Van Leuwen

[0286] *方法2-Hofmann等人，美国专利，2019年，US 10,174,151B2

[0287] 使用两种不同的文献方法来确定多元醇的伯羟基含量。

[0288] 对比例1显示，当使用环氧丙烷作为第二反应中的唯一环氧化物时，所产生的伯端基的百分比非常低。方法1没有测定出任何伯羟基，而方法2测定出12％的伯羟基。通常已知的是DMC催化剂与PO单独反应时会产生～3％的伯端基，因此方法1似乎更可靠。对比例2使用环氧乙烷封端进行，但使用聚醚而非聚碳酸酯作为起始剂。方法1仅测定出56％的伯羟基端基，而方法2略高，为67％。

[0289] (本发明的)实施例3和实施例4使用通过碳酸酯催化剂、起始剂、CO_2和环氧乙烷反应产生的聚碳酸酯起始剂。它们的不同之处在于，实施例3在第二反应器中使用了PO和EO的混合物，而实施例4在第二反应器中仅使用了EO(除了用于活化DMC催化剂的1gPO)。实施例3和实施例4显示出80％左右的伯羟基端基，即使使用PO来活化DMC催化剂。这表明引入聚碳酸酯起始剂在相同条件下显著增加了伯羟基含量。