



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106661215 B

(45) 授权公告日 2020.09.22

---

(21) 申请号 201580025859.0  
(22) 申请日 2015.04.03  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 106661215 A  
(43) 申请公布日 2017.05.10  
(30) 优先权数据  
    61/974,500 2014.04.03 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2016.11.17  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/US2015/024299 2015.04.03  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02015/154001 EN 2015.10.08  
(73) 专利权人 沙特阿美技术公司  
    地址 沙特阿拉伯达兰  
(72) 发明人 克里斯托弗·A·西莫努  
(74) 专利代理机构 北京市君合律师事务所  
    11517  
    代理人 何箏 赵昊  
(51) Int.Cl.  
    C08G 64/02 (2006.01)  
    C08G 64/42 (2006.01)  
    C08G 18/44 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    JP 特开2008-280399 A, 2008.11.20  
    JP 特开2008-280399 A, 2008.11.20  
    CN 103097425 A, 2013.05.08  
    WO 2013/138161 A1, 2013.09.19  
    CN 103403058 A, 2013.11.20  
    徐守萍, 等. 新型以二氧化碳共聚物为基质的水性聚氨酯. 《合成橡胶工业》. 2007, 第30卷 (第4期), 第310页.  
    审查员 刘雪娇  
    权利要求书11页 说明书52页 附图5页

---

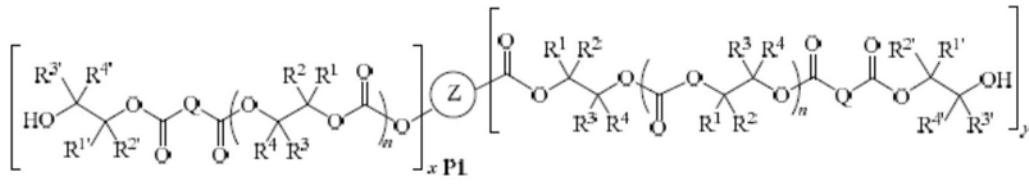
(54) 发明名称

脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物

(57) 摘要

本发明涵盖基于CO<sub>2</sub>的聚碳酸酯多元醇, 其不从链末端降解以形成环状碳酸酯。重要的是, 本发明的多元醇组合物保留热固性应用所需的-OH末端基官能度。

1. 一种基于环氧化物-CO<sub>2</sub>的脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物,所述组合物包含式P1的聚合物链:



其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>在每次出现时独立地选自由以下组成的组:-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的任意两个或多个可任选地连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环;

R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>在每次出现时独立地选自由以下组成的组:-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团,其中R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>的任意两个或多个可任选地连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环;

在所述组合物中每个n平均在2至200的范围内;

Q是任何衍生自环状酸酐的二价部分;

**Z**是多价部分;且

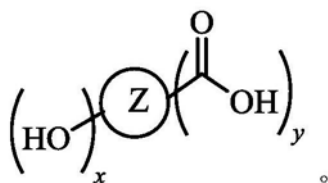
x和y各自独立地为0至6的整数,其中x和y的总和为2至6。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中**Z**包括一个或多个原子,所述原子选择由以下组成的组:碳、氮、磷、硫和硼。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中**Z**包括一个或多个碳原子。

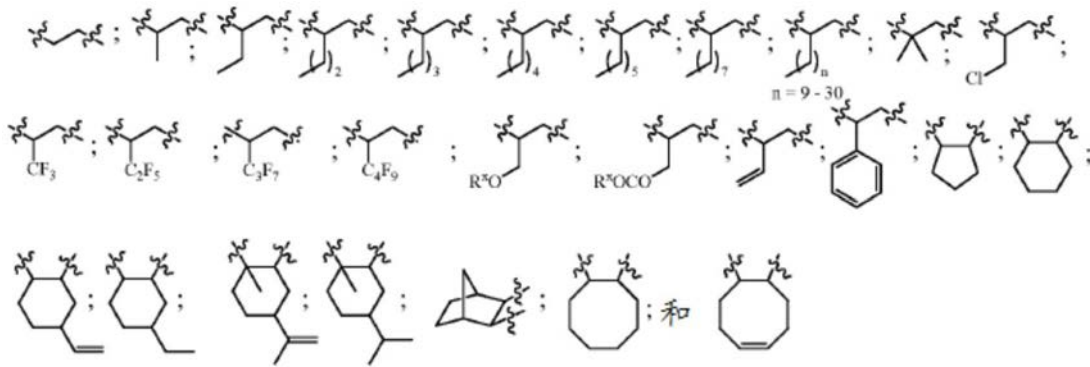
4. 如权利要求1所述的组合物,其中**Z**是 。

5. 如权利要求1所述的组合物,其中**Z**衍生自具有下式的多官能链转移剂:

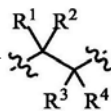


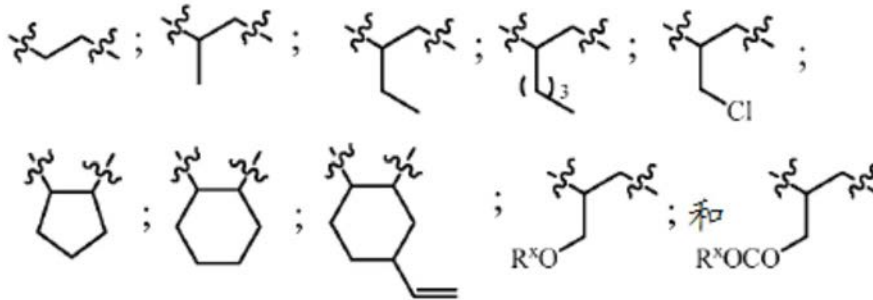
6. 如权利要求1或5所述的组合物,其中x=2且y=0。

7. 如权利要求1所述的组合物,其中部分 在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时独立地选自由以下组成的组:

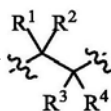


其中每个R<sup>x</sup>独立地选自由以下组成的组：经任选取代的脂肪族、经任选取代的杂脂肪族、经任选取代的芳基和经任选取代的杂芳基。

8. 如权利要求1所述的组合物，其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时独立地选自由以下组成的组：

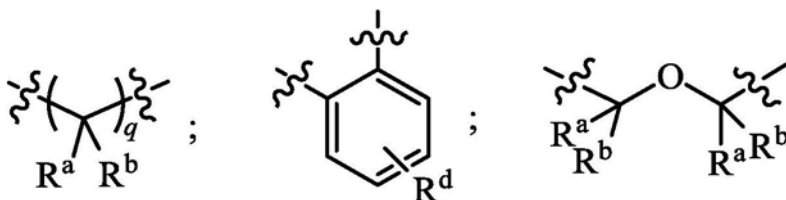


其中每个R<sup>x</sup>独立地选自由以下组成的组：经任选取代的脂肪族、经任选取代的杂脂肪族、经任选取代的芳基和经任选取代的杂芳基。

9. 如权利要求1所述的组合物，其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时是



10. 如权利要求1所述的组合物，其中Q是选自由以下组成的组的经任选取代的二价部分：



其中R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自独立地选自由以下组成的组：-H、卤素、经任选取代的C<sub>1-8</sub>脂肪族和经任选取代的C<sub>1-8</sub>杂脂肪族，其中在相同的碳原子上或在不同的碳原子上的两个或多个R<sup>a</sup>和/或R<sup>b</sup>基团可连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的、任选不饱和的环，且其中在相同碳原子上或在相邻的碳原子上的两个R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>基团可任选

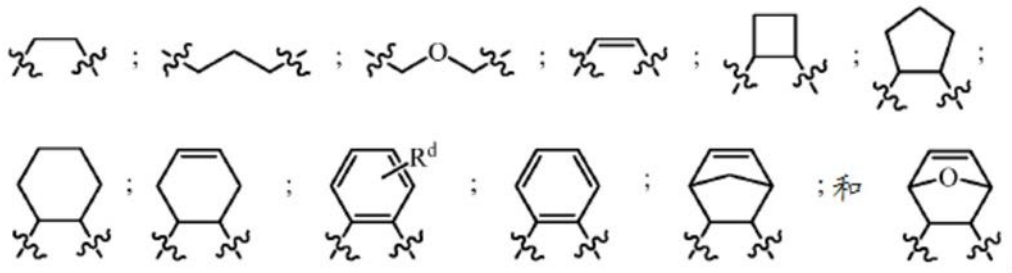
地合起来一起形成烯烃,或如果在相同的碳原子上,为羰基基团;

q是1至10的整数;且

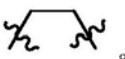
R<sup>d</sup>在每次出现时独立地选自自由以下组成的组:卤素、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>;或选自自由C<sub>1-20</sub>脂肪族组成的组的经任选取代的基团;具有1-4个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自自由氮、氧或硫杂原子的5-10-元杂芳基;和具有1-2个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环,

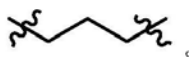
其中两个或多个R<sup>d</sup>基团可连同其所连接的碳原子和任何插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。

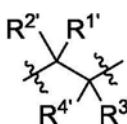
11. 如权利要求1所述的组合物,其中Q是选自自由以下组成的组的经任选取代的二价部分:

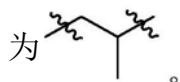


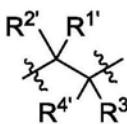
其中R<sup>d</sup>基团任选地存在,且如果存在则在每次出现时独立地选自自由以下组成的组:卤素、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>;或选自自由C<sub>1-20</sub>脂肪族组成的组的经任选取代的基团;具有1-4个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自自由氮、氧或硫杂原子的5-10-元杂芳基;和具有1-2个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环;其中两个或多个R<sup>d</sup>基团可连同其所连接的碳原子和任何插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。

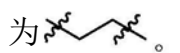
12. 如权利要求1所述的组合物,其中Q是 .

13. 如权利要求1所述的组合物,其中Q是 .

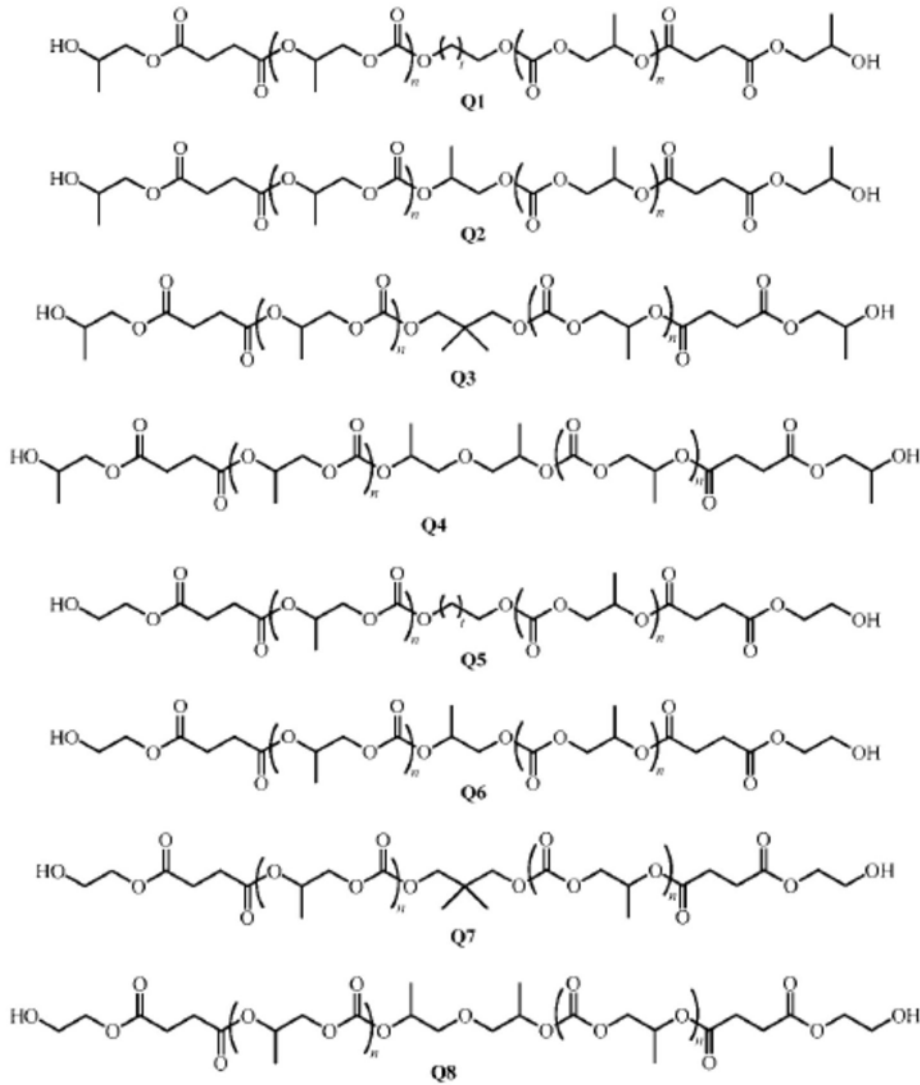
14. 如权利要求1所述的组合物,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时



15. 如权利要求1所述的组合物,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时



16. 如权利要求1所述的组合物,其包括脂肪族聚碳酸酯多元醇,所述脂肪族聚碳酸酯多元醇选自自由以下组成的组:Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、Q7、Q8及这些的任两个或多个的混合物:



其中t是0至10。

17. 如权利要求16所述的组合物,其中所述组合物包括:

具有500g/mol至3,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

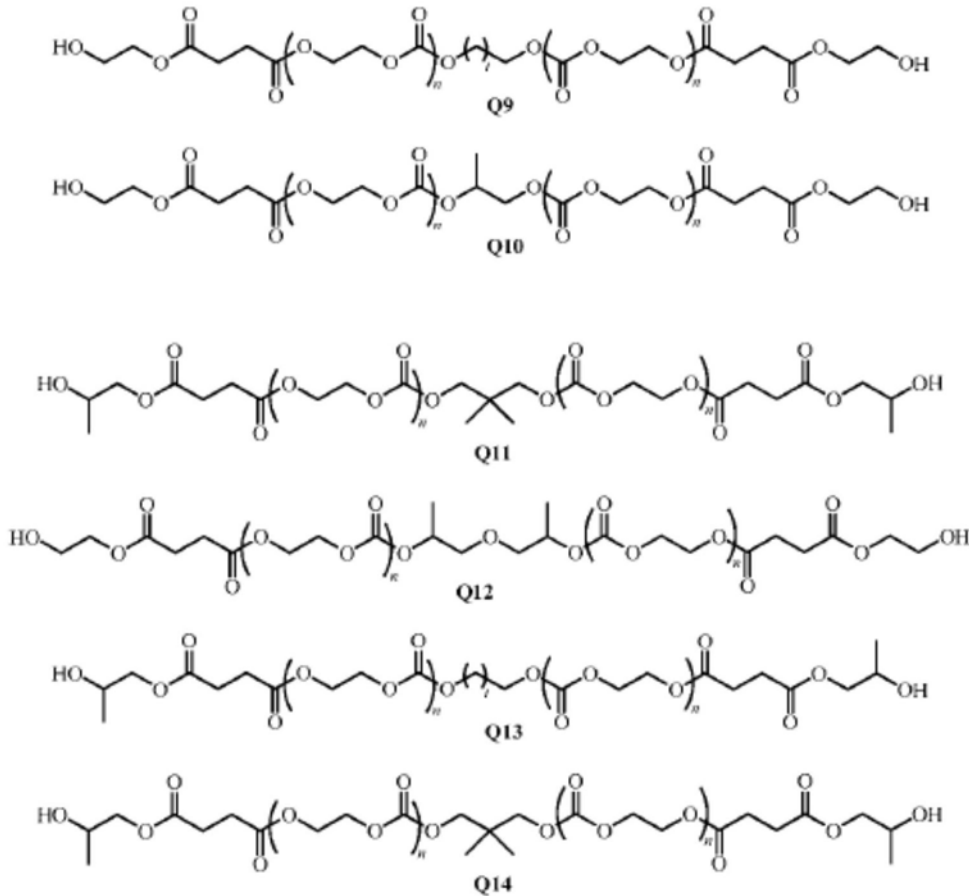
具有500g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

具有1,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

具有2,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);或

具有3,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯)。

18. 如权利要求1所述的组合物,其包括脂肪族聚碳酸酯多元醇,所述脂肪族聚碳酸酯多元醇选自自由以下组成的组:Q9、Q10、Q11、Q12、Q13、Q14及这些的任两个或多个的混合物



其中t为0至10。

19. 如权利要求18所述的组合物,其中所述组合物包括:

具有500g/mol至3,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

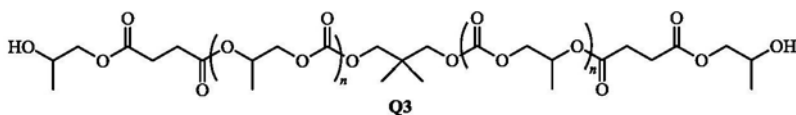
具有500g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

具有1,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

具有2,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);或

具有3,000g/mol的平均分子量数、小于1.25的多分散指数、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯)。

20. 如权利要求1所述的组合物,其包括脂肪族聚碳酸酯多元醇,所述脂肪族聚碳酸酯多元醇具有下式:

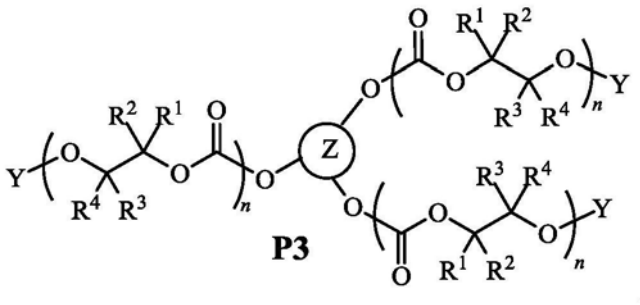
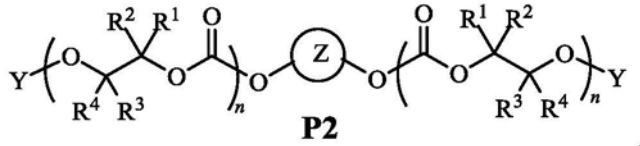


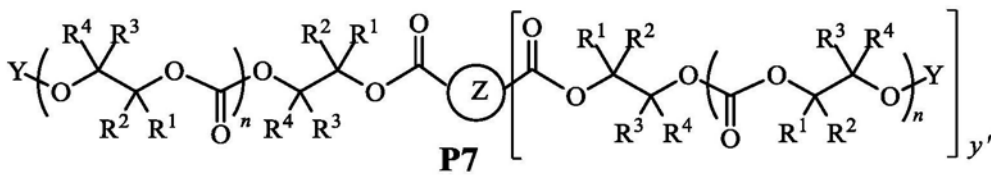
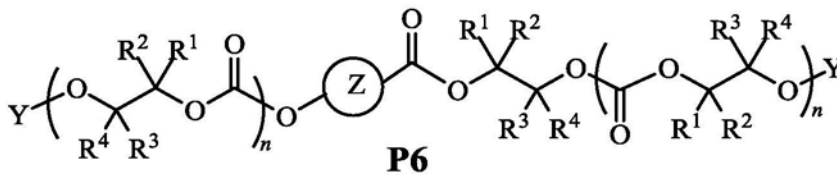
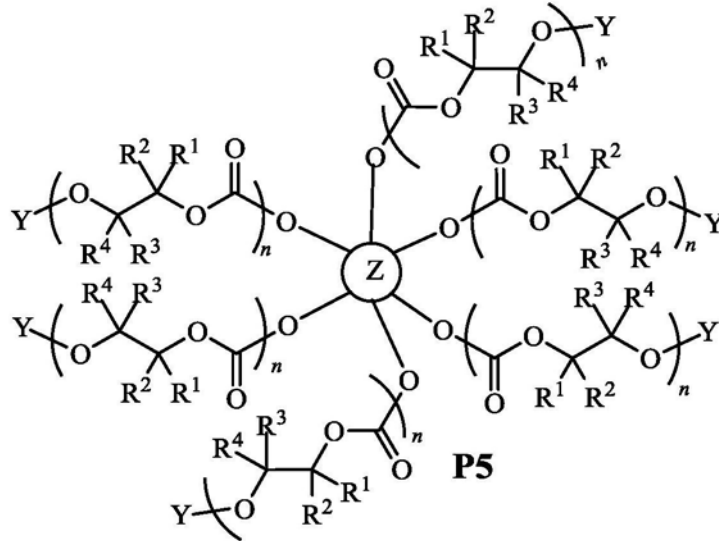
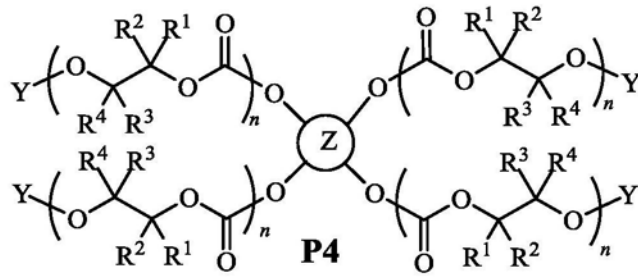
21. 如权利要求20所述的组合物,其中所述组合物在加热至120℃后经过3天后包含小于1% (w/w) 环碳酸酯;且

所述组合物具有1,743g/mol的数均分子量和1.1的多分散指数PDI。

22. 如权利要求1所述的组合物,其中  $\textcircled{\text{Z}}$  衍生自二羟醇,其中所述二羟醇为2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇。

23. 如权利要求1所述的组合物,其包含具有选自P2、P3、P4、P5、P6和P7的式的聚合物链:





其中：

部分-Y具有式  $\begin{matrix} \text{O} & \text{O} & \text{R}^1 & \text{R}^2 \\ \parallel & \parallel & | & | \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ | & | & | & | \\ \text{O} & \text{O} & \text{OH} & \text{OH} \\ \text{R}^3 & \text{R}^4 & \text{R}^3 & \text{R}^4 \end{matrix}$  且

$y'$  为1至5。

24. 如权利要求23所述的组合物,其中所述环状酸酐为琥珀酸酐、马来酸酐或戊二酸酐。

25. 如权利要求24所述的组合物,其中所述环状酸酐为琥珀酸酐。

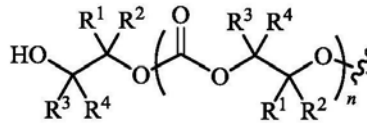
26. 一种组合物,其由如权利要求1所述的聚合物组合物与交联剂的反应形成。


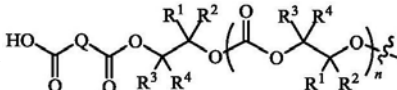
27. 如权利要求26所述的组合物,其中所述交联剂是可用于产生聚氨酯粘附剂的异氰

酸酯试剂,所述异氰酸酯试剂包括脂肪族、环脂肪族和芳族的二异氰酸酯化合物。

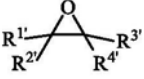
28. 如权利要求26所述的组合物,其中所述组合物是聚氨酯。

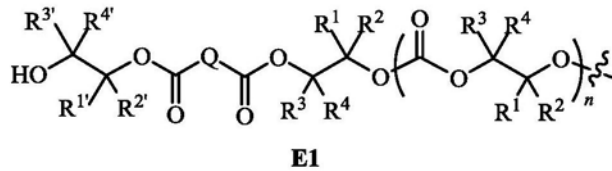
29. 一种方法,其包括以下步骤:

i) 使具有式  的末端基团的聚碳酸酯多元醇与具有式

 的环状酸酐反应,以提供含具有式  的聚碳酸酯多元醇,和

和

ii) 用式  的环氧化物进一步处理此多元醇以产生含具有式E1的末端基团的聚合物组合物,

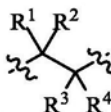


其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>在每次出现时独立地选自由以下组成的组:-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的任意两个或多个可任选地连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环;

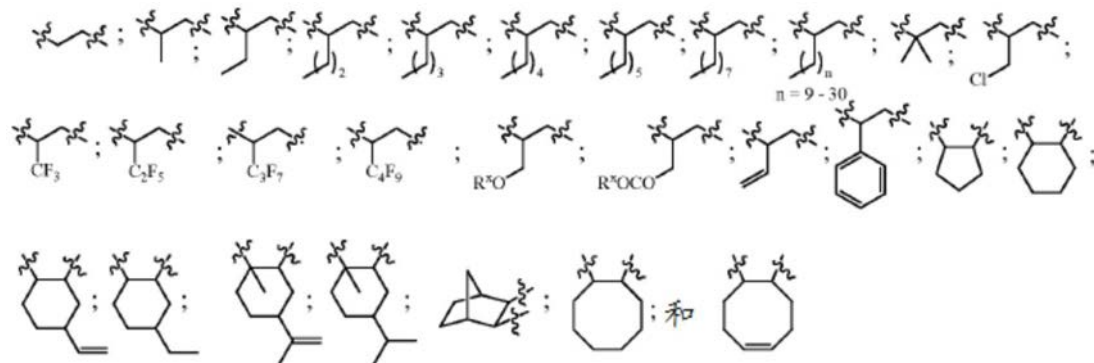
R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>在每次出现时独立地选自由以下组成的组:-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团,其中R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>的任意两个或多个可任选地连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环;

在所述组合物中每个n平均在2至200的范围内;且

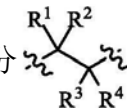
Q是经任选取代的二价部分。

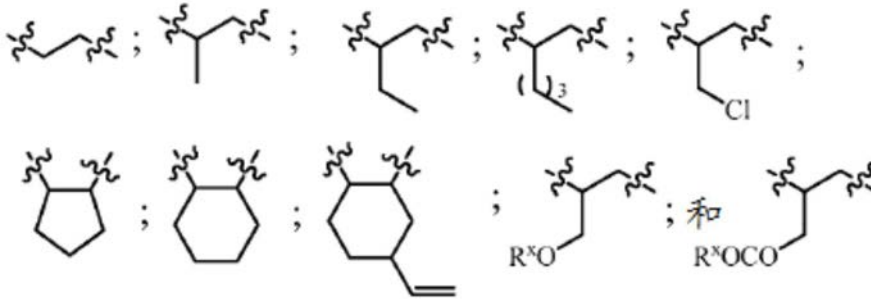
30. 如权利要求29所述的方法,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时独立地选自由以下组成的组:

立地选自由以下组成的组:

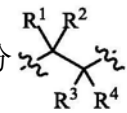


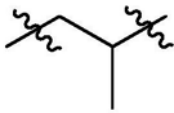
其中每个 $R^x$ 独立地选自由以下组成的组:经任选取代的脂肪族、经任选取代的杂脂肪族、经任选取代的芳基和经任选取代的杂芳基。

31. 如权利要求29所述的方法,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时独立地选自由以下组成的组:

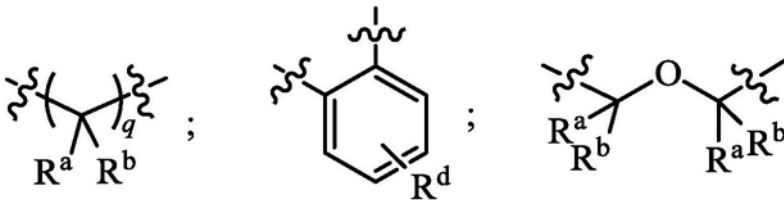


其中每个 $R^x$ 独立地选自由以下组成的组:经任选取代的脂肪族、经任选取代的杂脂肪族、经任选取代的芳基和经任选取代的杂芳基。

32. 如权利要求29所述的方法,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时是



33. 如权利要求29所述的方法,其中Q是选自由以下组成的组的经任选取代的二价部分:



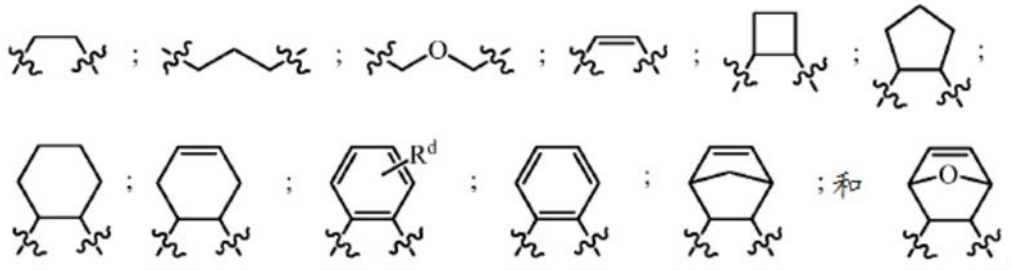
其中 $R^a$ 和 $R^b$ 各自独立地选自由以下组成的组:-H、卤素、经任选取代的 $C_{1-8}$ 脂肪族和经任选取代的 $C_{1-8}$ 杂脂肪族,其中在相同的碳原子上或在不同的碳原子上的两个或多个 $R^a$ 和/或 $R^b$ 基团可连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的、任选不饱和的环,且其中在相同碳原子上或在相邻的碳原子上的两个 $R^a$ 和 $R^b$ 基团可任选地合起来一起形成烯烃,或如果在相同的碳原子上,为羰基基团;

$q$ 是1至10的整数;且

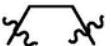
$R^d$ 在每次出现时独立地选自由以下组成的组:卤素、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>;或选自由 $C_{1-20}$ 脂肪族组成的组的经任选取代的基团;具有1-4个独立地选自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的 $C_{1-20}$ 杂脂肪族;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自氮、氧或硫杂原子的5-10-元杂芳基;和具有1-2个独立地选自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环,

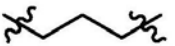
其中两个或多个 $R^d$ 基团可连同其所连接的碳原子和任何插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。


34. 如权利要求29所述的方法,其中Q是选自由以下组成的组的经任选取代的二价部分:

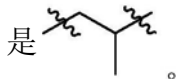


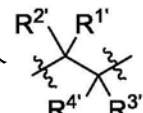
其中 $R^d$ 基团任选地存在,且如果存在则在每次出现时独立地选自由以下组成的组:卤素、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2NR_2$ 、 $-CNO$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-SiR_3$ ;或选自由 $C_{1-20}$ 脂肪族组成的组的经任选取代的基团;具有1-4个独立地选自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的 $C_{1-20}$ 杂脂肪族;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自由氮、氧或硫杂原子的5-10-元杂芳基;和具有1-2个独立地选自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环;其中两个或多个 $R^d$ 基团可连同其所连接的碳原子和任何插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。

35. 如权利要求29所述的方法,其中Q是 .

36. 如权利要求29所述的方法,其中Q是 .

37. 如权利要求29所述的方法,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时



38. 如权利要求29所述的方法,其中部分  在脂肪族聚碳酸酯链中每次出现时



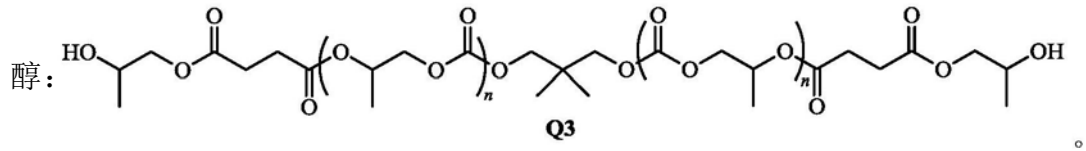
39. 如权利要求29所述的方法,其还包括在步骤(i)中使用一种或多种催化剂。

40. 如权利要求29或39所述的方法,其还包括在步骤(ii)中使用一种或多种催化剂。

41. 如权利要求40所述的方法,其中所述催化剂选自由以下组成的组:(salcy)MX,其中salcy=N,N'-双(3,5-二-叔丁基邻羟亚苄基)-1,2-二氨基环己烷;M=Al、Co、Cr、Mn;X=氯化物或甲酸盐、戊二酸锌、TPPM-X,其中TPP=四苯基卟啉;M=Al、Co、Cr;X=氯化物或烷氧化物、(β-二亚胺盐)乙酸锌。

42. 如权利要求32所述的方法,其中所述催化剂是钴(III) salcy,其中salcy=N,N'-双(3,5-二-叔丁基邻羟亚苄基)-1,2-二氨基环己烷。

43. 如权利要求29所述的方法,其中步骤ii)的产物包括下式表示的脂族聚碳酸酯多元



## 脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明要求2014年4月3日提交的美国临时专利申请号61/974,500的优先权,其全部内容在此通过引用并入。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及具有改善的热稳定性和化学稳定性的新型脂肪族聚碳酸酯(APC)组合物,以及制备、配制和使用这些新型材料的方法。还提供了由新型APC组合物制备的膜和高聚物以及用这些组合物涂覆、由这些化合物制备或掺入这些化合物的制品。

### 背景技术

[0004] 衍生自二氧化碳和环氧化物共聚的脂肪族聚碳酸酯多元醇,诸如US 8,247,520中所述的那些,最近作为有前景的材料出现以用于热固性应用。应用包括聚氨酯泡沫(WO2012/071505)、热塑性聚氨酯(WO2013/138161)、粘合剂(WO2013/158621)、涂料(WO2012/071505)、SPUR密封胶(WO2013/163442)和复合物(WO2012/040454)。

[0005] 基于CO<sub>2</sub>的多元醇在这些应用中提供有价值的特征。取决于特定引用,掺入这些多元醇可提供增强的强度、高硬度、良好粘附性和UV耐受性。然而,掺入这些新型多元醇至热固性制剂可存在一些挑战。这些挑战是高粘度、可变的与其它多元醇的相容性、对某些聚氨酯催化剂的敏感性以及对长期加热的有限稳定性。

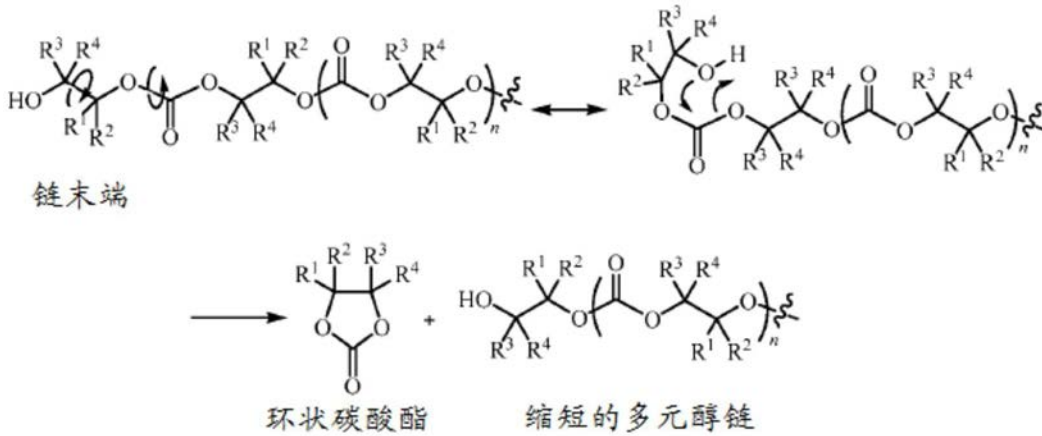
[0006] 已经做了大量努力来解决衍生自CO<sub>2</sub>和环氧化物的共聚的高分子量脂肪族聚碳酸酯的热不稳定性;然而,所有此类解决所述问题的方法依赖于交联或封端反应。此类策略可不应用于多元醇以用于热固性应用,因为此类多元醇的-OH末端基团是使用这些申请所需的特征,并且封端或交联去除或掩盖了聚合物链的末端-OH基团。

[0007] 类似地,本发明人已公开了具有各种末端基改性的脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物。此类末端基改性引入新型官能度,诸如乙烯基基团(WO2013/022932)、环氧化物(WO2012/094619)、硅烷(WO2013/163442)、异氰酸酯(WO2013/138161)和各种极性基团(WO2012/154849)。这些改性的一些发生还降低了多元醇在升高的温度下降解为环状碳酸酯的倾向,但这些经改性的组合物在严格意义下不再是多元醇,因为链末端不再是-OH基团。

[0008] 因此,仍然需要具有改善的稳定性的脂肪族聚碳酸酯多元醇,但其保留了聚氨酯和相关的热固性应用所需的-OH末端基官能度。

### 发明内容

[0009] 不由理论所束缚或由此限制本发明的范围,据信基于环氧化物-CO<sub>2</sub>的脂肪族聚碳酸酯多元醇遇到的稳定性挑战源于这些聚碳酸酯从链末端‘拉开’以形成稳定的5-元环环状碳酸酯的能力:



[0010]

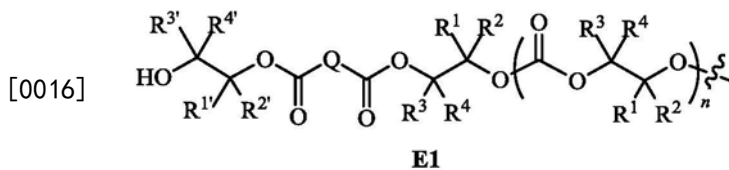
[0011] 本发明尤其涵盖不从链末端降解以形成环状碳酸酯的CO<sub>2</sub>-基聚碳酸酯多元醇。重要的是,本发明的多元醇组合物保留了热固性应用所需的-OH末端基官能度。

[0012] 在考虑解决该问题的各种方法时,考虑了若干种策略并发现不适合。例如,用另外的环氧化物简单处理聚碳酸酯多元醇看起来是一个良好的解决方法。这种策略可预防分解,但出现了一个问题,因为在环氧化物封端期间形成的新链末端可与另外的环氧化物反应以产生聚醚。因此,不可能确保聚碳酸酯链的所有链末端被衍生化而且还不产生聚醚末端基团。这导致混合物的形成、导致衍生的聚合物的分子量相对大的增加且将醚键引入可能非所需的聚合物链。

[0013] 还可进行酰化末端基团(例如通过添加己内酯或β丁内酯),但是再次,该过程以在链末端上形成寡聚物不可避免的方法进行。此外,最酰化的条件导致环氧化物-CO<sub>2</sub>基聚碳酸酯快速降解。对高分子量聚合物实施用酸酐加帽,但这在环状酸酐的情况下产生非反应性末端基(如当使用乙酸酸酐时)或-CO<sub>2</sub>H末端基团---在任何一种情况下,所得的材料不适用于聚氨脂应用。

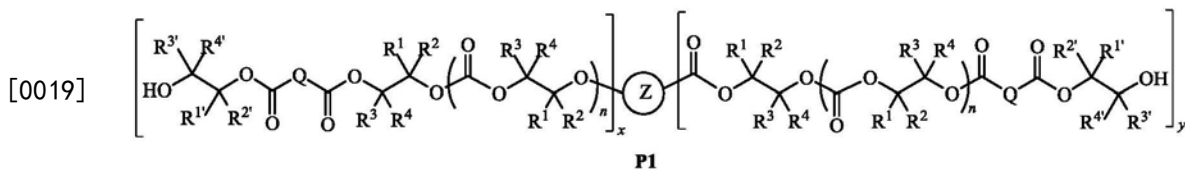
[0014] 在这样的背景下,本发明提供有效解决基于环氧化物/CO<sub>2</sub>-的多元醇的热不稳定性和化学不稳定性解决方法。重要的是,本发明组合物仅具有-OH末端基团、定义明确的结构,且在链末端基本上不含或不含寡聚化。用于制备这些材料的本发明方法利用可容易获得的试剂,并且产生适用于热固性应用的稳定多元醇。

[0015] 在某些实施方案中,提供的多元醇组合物具有复合式E1的链末端:



[0017] 其中n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>如下文所定义且在本文的类别和亚类中,并且-Q是衍生自酸酐的二价部分。

[0018] 在某些实施方案中,提供的多元醇组合物包含具有式P1的聚合物链:



[0020] 其中Q如上所定义,且 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $\textcircled{Z}$ 、 $x$ 、 $y$ 和 $n$ 的每一个如下文所定义且在本文的类别和亚类中。

[0021] 在另一方面,本发明涵盖产生具有式E1的链末端的聚碳酸酯的方法。在某些实施方案中,此类方法包括以下步骤:使具有式

的末端基团的聚碳酸酯多元醇与具有式

的环状酸酐反应以提供含具有式

的链末端的聚碳酸酯多元醇,然后用式

的环氧化物进一步处理此多元醇以产生含具有式E1的末端基团的聚合物组合物。

[0022] 在另一方面,本发明涵盖由式P1的聚合物与交联剂反应产生的高聚物。在某些实施方案中,此类交联剂包括聚异氰酸酯、蜜胺、苯酚甲醛树脂等。

[0023] 定义

[0024] 定义

[0025] 特定官能团和化学术语的定义更详细描述于下文中。为了本发明的目的,化学元素根据元素周期表(Periodic Table of the Elements),CAS版,物理和化学手册(Handbook of Chemistry and Physics),第75版,内封鉴定,并且化学术语更详细地描述于下文中。此外,有机化学的一般原则以及特定官能部分和反应性描述于Organic Chemistry,Thomas Sorrell,University Science Books,Sausalito,1999;Smith和March March's Advanced Organic Chemistry,第5版,John Wiley&Sons,Inc.,New York,2001;Larock,Comprehensive Organic Transformations,VCH Publishers,Inc.,New York,1989;Carruthers,Some Modern Methods of Organic Synthesis,第3版,Cambridge University Press,Cambridge,1987中;其每个的全部内容通过引用并入本文。

[0026] 本发明的某些化合物可包含一个或多个不对称中心,并因此可以各种立体异构形式存在,如对映异构体和/或非对映异构体。因此,本发明的化合物及其组合物可以呈单独的对映异构体、非对映异构体或几何异构体的形式,或者可以呈立体异构体混合物的形式。在某些实施方案中,本发明的化合物是对映体纯化合物。在某些实施方案中,提供对映异构体或非对映异构体的混合物。

[0027] 此外,除非另外说明,否则如本文所述的某些化合物可具有一个或多个双键,其可以Z或E异构体存在。本发明还涵盖呈基本上不含其它异构体的单独异构体的化合物,和可替代地呈各种异构体的混合物如对映异构体的外消旋混合物。除了以上提及的化合物本身之外,本发明还涵盖包含一种或多种化合物的组合物。

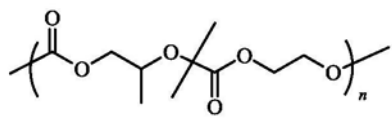
[0028] 如本文所用,术语“异构体”包括任何和所有几何异构体和立体异构体。例如,“异构体”包括如落入本发明范围内的顺式-和反式-异构体、E-和Z-异构体、R-和S-对映异构体、非对映异构体、(D)-异构体、(L)-异构体、其外消旋混合物及其其它混合物。例如,在一些实施方案中,可提供基本上不含一种或多种对应的立体异构体的立体异构体,并且其还可被称为“立体化学上富含的”。

[0029] 当优选特定的对映异构体时,其可在一些实施方案中提供,其基本上不含相反的

对映异构体,并且还可被称为“光学富含的”。如本文所用,“光学富含的”意指该化合物或聚合物由显著更大比例的一种对映异构体组成。在某些实施方案中,该化合物由至少约90重量%的优选的对映异构体组成。在其它实施方案中,该化合物由至少约95重量%、98重量%或99重量%的优选的对映异构体组成。优选的对映异构体可以本领域的技术人员已知的任何方法从外消旋混合物分离,所述方法包括手性高压液相色谱(HPLC)及手性盐的形成和结晶或通过不对称合成制备。参见例如Jacques,等,Enantiomers,Racemates and Resolutions(Wiley Interscience,New York,1981);Wilen,S.H.,等,Tetrahedron 33:2725(1977);ElieI,E.L.Stereochemistry of Carbon Compounds(McGraw-Hill,NY,1962);Wilen,S.H.Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions第268页(E.L.Eliesel编辑,Univ.of Notre Dame Press,Notre Dame,1972)。

[0030] 如本文所用,术语“环氧化物”是指经取代或未取代的环氧乙烷。此类经取代的环氧乙烷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。此类环氧化物可如本文所定义经进一步任选取代。在某些实施方案中,环氧化物包含单个环氧乙烷部分。在某些实施方案中,环氧化物包含两个或多个环氧乙烷部分。

[0031] 如本文所用,术语“聚合物”是指具有高相对分子量的分子,其结构包含多个重复的实际上或概念上衍生自具有低相对分子量的分子的单元。在某些实施方案中,聚合物由基本上改变的单元组成,所述单元衍生自CO<sub>2</sub>和环氧化物(如聚(碳酸乙烯酯))。在某些实施方案中,本发明的聚合物是掺入两个或多个不同的环氧化物单体的共聚物、三聚物、杂聚物、嵌段共聚物或递变杂聚物。就此类高聚物的结构描述而言,显示由斜线分隔的不同单体单元或聚合物嵌段的连接(enchainment)的惯例可在本文中使用:



除非另外说明,否则这些结构应被理解为涵盖掺入了任何比

率的描绘的不同单体单元的共聚物。除非另外说明,否则这种描绘还意在代表无规、递变、嵌段共聚物,并且暗指这些的任何两个或多个的组合及所有这些。

[0032] 如本文所用的术语“卤基”和“卤素”是指选自氟(氟,-F)、氯(氯,-Cl)、溴(溴,-Br)和碘(碘,-I)的原子。

[0033] 如本文所用,术语“脂肪族”或“脂肪族基团”表示烃部分,其可为直链(即不支化)、支化或环状(包括稠合、桥接和螺旋-稠合的多环),并且可为完全饱和的,或者可含有一个或多个不饱和单元,但其不是芳族的。除非另外说明,否则脂肪族基团含有1-40个碳原子。在某些实施方案中,脂肪族基团含有1-20个碳原子。在某些实施方案中,脂肪族基团含有3-20个碳原子。在某些实施方案中,脂肪族基团含有1-12个碳原子。在某些实施方案中,脂肪族基团含有1-8个碳原子。在某些实施方案中,脂肪族基团含有1-6个碳原子。在一些实施方案中,脂肪族基团含有1-5个碳原子,在一些实施方案中,脂肪族基团含有1-4个碳原子,在一些实施方案中,脂肪族基团含有1-3个碳原子且在一些实施方案中,脂肪族基团含有1或2个碳原子。适合的脂肪族基团包括但不限于直链或支化烷基、烯基和炔基基团及其杂合体,诸如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0034] 如本文所用,术语“杂脂肪族”是指其中一个或多个碳原子被一个或多个选自由氧、硫、氮或磷组成的组的原子独立地地替代的脂肪族基团。在某些实施方案中,一个至六

个碳原子被一个或多个氧、硫、氮或磷独立地地替代。杂脂肪族基团可为经取代或未取代的、支化或不支化的、环状或非环状的,并且包括饱和、不饱和或部分不饱和的基团。

[0035] 如本文所用,术语“二价部分”是指如本文所定义的二价脂肪族、杂脂肪族、芳基、杂芳基或杂环基。

[0036] 如本文所用,术语“不饱和的”意指部分具有一个或多个双键或三键。

[0037] 单独或作为较大部分的一部分使用的术语“环脂肪族”、“碳环”或“碳环的”是指如本文所述的具有3至12个成员的饱和或部分不饱和的环脂肪族单环或多环环系统,其中脂肪族环系统如上所定义和如本文所述经任选取代。环脂肪族基团包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环庚烯基、环辛基、环辛烯基、降冰片基、金刚烷基和环辛二烯基。在一些实施方案中,环烷基具有3-6个碳。术语“环脂肪族”、“碳环”或“碳环的”还包括稠合至一个或多个芳族环或非芳族环的脂肪族环,诸如十氢萘基或四氢萘基,其中连接的基团或连接的点在脂肪族环上。

[0038] 如本文所用,术语“烷基”是指衍生自通过去除单个氢原子而含一至六个碳原子的脂肪族部分的饱和、直链或支链烃基。除非另外说明,否则烷基基团含有1-12个碳原子。在某些实施方案中,烷基基团含有1-8个碳原子。在某些实施方案中,烷基基团含有1-6个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有1-5个碳原子,在一些实施方案中,烷基基团含有1-4个碳原子,在一些实施方案中,烷基基团含有1-3个碳原子,和在一些实施方案中,烷基基团含有1-2个碳原子。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、仲戊基、异戊基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十一烷基、十二烷基等。

[0039] 如本文所用,术语“烯基”表示衍生自通过去除单个氢原子而具有至少一个碳-碳双键的直链或支链脂肪族部分的单价基团。除非另外说明,否则烯基基团含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,烯基基团含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,烯基基团含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,烯基基团含有2-5个碳原子、在一些实施方案中,烯基基团含有2-4个碳原子,在一些实施方案中,烯基基团含有2-3个碳原子,和在一些实施方案中,烯基基团含有2个碳原子。烯基基团包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、1-甲基-2-丁烯-1-基等。

[0040] 如本文所用,术语“炔基”是指衍生自通过去除单个氢原子而具有至少一个碳-碳三键的直链或支链脂肪族部分的单价基团。除非另外说明,否则炔基基团含有2-12个碳原子。在某些实施方案中,炔基基团含有2-8个碳原子。在某些实施方案中,炔基基团含有2-6个碳原子。在一些实施方案中,炔基基团含有2-5个碳原子,在一些实施方案中,炔基基团含有2-4个碳原子,在一些实施方案中,炔基基团含有2-3个碳原子,和在一些实施方案中,炔基基团含有2个碳原子。代表性炔基基团包括但不限于乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)、1-丙炔基等。

[0041] 如本文所用,术语“烷氧基”是指如前所定义的通过氧原子连接至母体分子的烷基基团。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、新戊氧基和正己氧基。

[0042] 如本文所用,术语“酰基”是指含羰基官能度,如 $-C(=O)R'$ ,其中 $R'$ 是氢或经任选取代的脂肪族基团、杂脂肪族基团、杂环基团、芳基基团、杂芳基基团,或者是(如用氢或脂



自氮、氧或硫的杂原子的7-至12-元饱和或部分不饱和的多环杂环环。

[0046] 杂环环可在任何杂原子或碳原子处连接至其侧基,这产生稳定的结构且所述环原子的任一个可经任选取代。此类饱和或部分不饱和杂环基团的实例包括但不限于四氢呋喃基、四氢噻吩基、吡咯烷基、吡咯烷酮基、哌啶基、吡咯啉基、四氢喹啉基、四氢异喹啉基、十氢喹啉基、噁唑烷基、哌嗪基、二噁烷基、二噁茂烷基、二氮杂卓基、氧氮杂卓基、硫氮杂卓基、吗啉基和奎宁环基。杂环环还包括其中杂环基环稠合至一个或多个芳基环、杂芳基环或环脂肪族环的基团,诸如吡啶基、3H-吡啶基、色满基、菲啶基或四氢喹啉基,其中连接基或连接点在杂环基环上。杂环基基团可为单环或双环。术语“杂环基烷基”是指经杂环基取代的烷基基团,其中所述烷基和杂环基部分独立地地经任选取代。

[0047] 如本文所用,术语“部分不饱和的”是指包含至少一个双键或三键的环部分。术语“部分不饱和的”意在涵盖具有多个不饱和位点的环,但并非意在包括如本文所定义的芳基或杂芳基部分。

[0048] 如本文所述,本发明的化合物可含有“经任选取代的”部分。通常,术语“经取代的”,无论之前加有术语“任选地”还是不加,意指指定部分的一个或多个氢被适合的取代基替代。除非另外指定,否则“经任选取代的”基团可在该基团的每个可取代的位置处具有适合的取代基,并且当任何给定结构内的一个以上的位置可被一个以上的选择指定基团的取代基取代时,该取代基可在每个位置处相同或不同。本发明所设想的取代基的组合优选的是导致稳定或化学上可行的化合物形成的那些。如本文所用,术语“稳定的”是指当经受允许其产生、检测和(在某些实施方案中)发现、纯化和为了本文公开的一个或多个目的而使用的条件时基本上不改变的化合物。

[0049] “经任选取代的”基团的取代基的碳原子上的适合的单价取代基独立地地为卤素;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OR}^\circ$ ;  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{CH}(\text{OR}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$ ; 可被 $\text{R}^\circ$ 取代的  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{Ph}$ ; 可被 $\text{R}^\circ$ 取代的  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ ; 可被 $\text{R}^\circ$ 取代的  $-\text{CH}=\text{CHPh}$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{CN}$ ;  $-\text{N}_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OSiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$ ;  $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SC}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NOR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SSR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{P}(\text{O})_2\text{R}^\circ$ ;  $-\text{P}(\text{O})\text{R}^\circ_2$ ;  $-\text{OP}(\text{O})\text{R}^\circ_2$ ;  $-\text{OP}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ_2$ ;  $\text{SiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或支链亚烷基})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ ; 或  $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或支链亚烷基})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$ , 其中每个 $\text{R}^\circ$ 可如下所定义被取代且独立地地为氢、 $\text{C}_{1-8}$ 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环,或者尽管如上定义两次独立地出现的 $\text{R}^\circ$ 连同其插入原子一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的3-12-元饱和、部分不饱和或芳基单环或多环,其可如下所定义被取代。

[0050]  $\text{R}^\bullet$ (或使两次独立地出现的 $\text{R}^\bullet$ 与其插入原子一起形成的环)上适合的单价取代基独立地地为卤素、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤代R}^\bullet)$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\bullet)_2$ ;  $-\text{O}(\text{卤代R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\bullet)$

$\text{O})_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\bullet_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{OSiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^\bullet$ 、 $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或支链亚烷基})\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 或 $-\text{SSR}^\bullet$ , 其中每个 $\text{R}^\bullet$ 是未取代的或者其中之前加有“卤代”是仅被一个或多个卤素取代, 且独立地选自 $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环。 $\text{R}^\circ$ 的饱和碳原子上适合的二价取代基包括 $=\text{O}$ 和 $=\text{S}$ 。

[0051] “经任选取代的”基团的饱和碳原子上适合的二价取代基包括以下: $=\text{O}$ 、 $=\text{S}$ 、 $=\text{NNR}^*_2$ 、 $=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}^*$ 、 $=\text{NNHC}(\text{O})\text{OR}^*$ 、 $=\text{NNHS}(\text{O})_2\text{R}^*$ 、 $=\text{NR}^*$ 、 $=\text{NOR}^*$ 、 $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{O}$ -或 $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{S}$ -, 其中每次独立地出现的 $\text{R}^*$ 选自氢、可如下所定义被取代的 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环。连接至“经任选取代的”基团的邻近的可取代的碳的适合的二价取代基包括: $-\text{O}(\text{CR}^*_2)_{2-3}\text{O}$ -, 其中每次出现的 $\text{R}^*$ 选自氢、可如下所定义被取代的 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族、或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的经取代的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环。

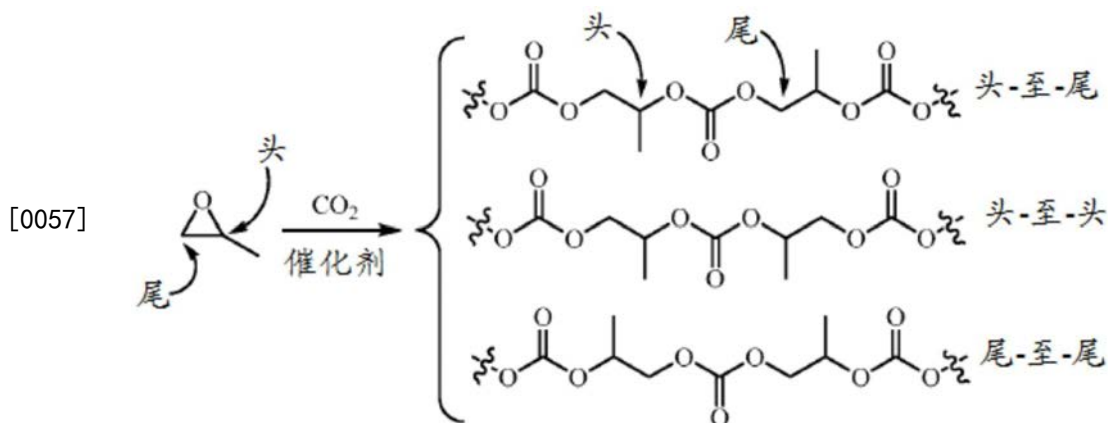
[0052]  $\text{R}^*$ 的脂肪族基团上适合的取代基包括卤素、 $-\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{O}(\text{卤代}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^\bullet$ 、 $-\text{NR}^\bullet_2$ 或 $-\text{NO}_2$ , 其中每个 $\text{R}^\bullet$ 是未取代的或者其中之前加有“卤代”仅被一个或多个卤素取代, 且独立地为 $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0053] “经任选取代的”基团的氮上适合的取代基包括 $-\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\dagger_2$ 、 $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\dagger_2$ 或 $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ ; 其中每个 $\text{R}^\dagger$ 独立地为氢、可如下所定义被取代的 $\text{C}_{1-6}$ 脂肪族、未取代的 $-\text{OPh}$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环, 或者尽管如上定义, 两次出现的 $\text{R}^\dagger$ 连同其插入原子一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的未取代的3-12-元饱和、部分不饱和或芳基单环环或双环环。

[0054]  $\text{R}^\dagger$ 的脂肪族基团上适合的取代基独立地为卤素、 $-\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤代}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{O}(\text{卤代}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^\bullet$ 、 $-\text{NR}^\bullet_2$ 或 $-\text{NO}_2$ , 其中每个 $\text{R}^\bullet$ 是未取代的或者其中之前加有“卤代”仅用一个或多个卤素取代, 且独立地为 $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或者具有0-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-6-元饱和、部分不饱和或芳基环。

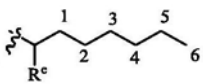
[0055] 当在本文描述取代基时, 有时使用术语“基团(radical)”或“经任选取代的基团(optionally substituted radical)”。在这种背景下, “基团”意指部分或官能团, 其具有可用于连接至其上结合有取代基的结构的位置。通常, 如果取代基是独立地的中性分子而非取代基, 则连接点将携带氢原子。在这种背景下, 术语“基团(radical)”或“经任选取代的基团(optionally-substituted radical)”因此与“基团(group)”或“经任选取代的基团(optionally-substituted group)”可互换使用。

[0056] 如本文所用, 术语“头-至-尾”或“HT”是指聚合物链内邻近的重复单元的区域选择性化学。例如, 在聚(碳酸丙烯酯)(PPC)的背景下, 术语头-至-尾基于下文所述的三种区域化学可能性。



[0058] 术语头-至-尾比率(H:T)是指头-至-尾键与所有其它区域选择性化学可能性总和的比例。就聚合物结构的描绘而言,尽管单体单元的特定区域化学取向可显示于本文的聚合物结构的陈述中,这并非意在限制聚合物结构为所示的区域选择性化学排列,但除非另外说明,否则应理解为涵盖所有区域选择性化学排列,包括描绘的那些、相反的区域选择性化学、无规混合物、全同立构材料、间同立构材料、外消旋材料和/或富对映体材料及这些材料的任何的组合。

[0059] 如本文所用,术语“烷氧化”意指分子上的一个或多个官能团(通常该官能团是醇、胺或羧酸,但不严格限制为那些官能团)附加羟基-封端的烷基链至其上。烷氧化化合物可包含单个烷基基团,或者它们可为寡聚部分诸如羟基-封端的聚醚。烷氧化材料可通过用环氧化物处理官能团来衍生自母体化合物。

[0060] 如本文所用,短语“连同邻近碳原子上的R-基团一起形成经任选取代的环”意指因此描述的可变化学基团可连结(通过直接键合或经由一个或多个原子)至碳原子(邻近其上连接了所定义的可变化学基团的原子)上的另一个可变化学基团(R-基团):例如可变化学基团可连结至相邻碳原子上的R基团(即至碳原子,所述碳原子直接键合至其上连接了R-基团的原子);或者可变化学基团可结合至碳原子上的R基团,与其上连接了可变化学基团的原子相距两个至六个原子。例如,如果措辞“连同附近碳原子上的R-基团一起形成经任选取代的环”用于描述结构  中的R<sup>e</sup>,则R<sup>e</sup>可与连接至在结构中标记为1-6的任何碳原子的R-基团连结。

[0061] 除非另外说明,否则“一个”、“一种”、“所述”和“至少一个”可互换使用且意指一个或多个。

#### 附图说明

[0062] 图1描绘了实施例1的步骤1a的产物的<sup>1</sup>H-NMR。

[0063] 图2描绘了式Q3的聚碳酸酯组合物的<sup>1</sup>H-NMR。

[0064] 图3描绘了对式Q3的脂肪族聚碳酸酯组合物的比较性热稳定性研究的结果。

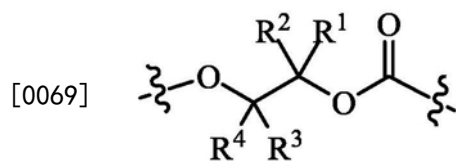
[0065] 图4描绘了在三甲胺的存在下脂肪族聚碳酸酯组合物的比较稳定性。

[0066] 图5描绘了在三丁胺的存在下脂肪族聚碳酸酯组合物的比较稳定性。

## 具体实施方式

[0067] I. 多元醇组合物

[0068] 本发明尤其提供新型脂肪族聚碳酸酯多元醇。这些材料包含具有复合下式的重复单元的聚合物链：

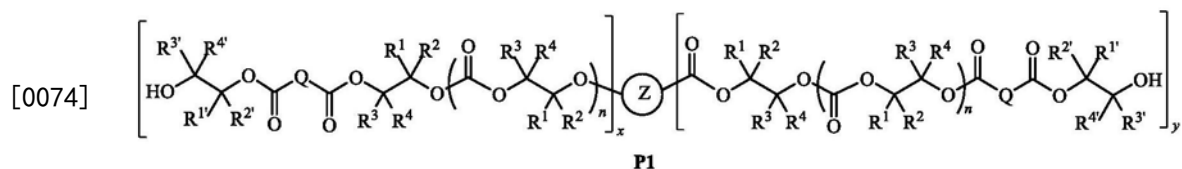


[0070] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>在聚合物链中每次出现时独立地选自由以下组成的组：-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团，其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的任两个或更多个可任选地连同插入原子以形成一个或多个任选含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。

[0071] 在某些实施方案中，本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇掺入衍生自一个或多个环氧化物和二氧化碳的共聚物。在某些实施方案中，共聚物衍生自环氧乙烷、环氧丙烷、1,2环氧丁烷、1,2环氧己烷、高级α烯烃的氧化物（如C<sub>6-40</sub>α烯烃）、丁二烯单环氧化物、氧化苯乙烯、表氯醇、缩水甘油的醚或酯、环氧环戊烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、3-乙基环氧环己烷，及这些物质的任两个或多个的组合。

[0072] 在某些实施方案中，本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇掺入衍生自环氧丙烷的共聚物。在某些实施方案中，本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇掺入衍生自环氧丙烷和一种或多种另外的环氧化物的共聚物。在某些实施方案中，本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇掺入衍生自环氧乙烷的共聚物。在某些实施方案中，本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇掺入衍生自环氧乙烷和一种或多种另外的环氧化物的共聚物。

[0073] 在另一个实施方案中，由本发明涵盖的脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物包含聚合物链，其具有式P1：



[0075] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>的每一个如上所定义且在本文的类别和亚类中；

[0076] R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>在每次出现时独立地选自由以下组成的组：-H、氟、经任选取代的C<sub>1-40</sub>脂肪族基团、经任选取代的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族基团和经任选取代的芳基基团，其中R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>和R<sup>4'</sup>的任何两个或多个可任选地连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环；

[0077] n在组合物中平均在约2至约200的范围内；

[0078] Q是衍生自环状酸酐的任何二价部分；

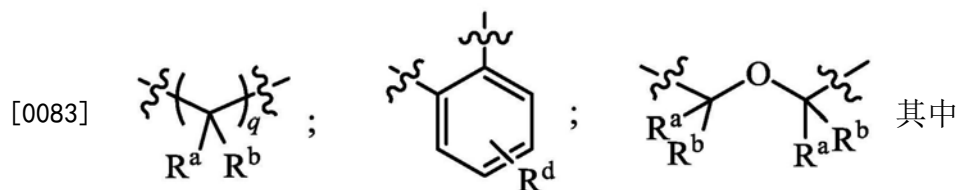
[0079]  $\textcircled{Z}$ 是多价部分；且

[0080] x和y各自独立地为0至6的整数，其中x和y的总和在2至6之间。

[0081] 在某些实施方案中，对于式P1的聚合物链，Q是经任选取代的二价部分。在某些实

实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是选自由以下组成的组的经任选取代的二价部分:饱和或不饱和的、直链或支链、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>脂肪族基团,其中一个或多个亚甲基单元经以下基团任选且独立地地替代:-NR<sup>y</sup>-、-N(R<sup>y</sup>)C(O)-、-C(O)N(R<sup>y</sup>)-、-OC(O)N(R<sup>y</sup>)-、-N(R<sup>y</sup>)C(O)O-、-OC(O)O-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=S)-、-C(=NR<sup>y</sup>)-、-C(=NOR<sup>y</sup>)-或-N=N-;C<sub>7-12</sub>芳基烷基;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自氮、氧或硫的杂原子的5-10-元杂芳基;具有1-2个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环;其中每次出现的R<sup>y</sup>独立地地为氢或经任选取代的C<sub>1-6</sub>脂肪族基团。

[0082] 在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是选自由以下组成的组的经任选取代的二价部分:

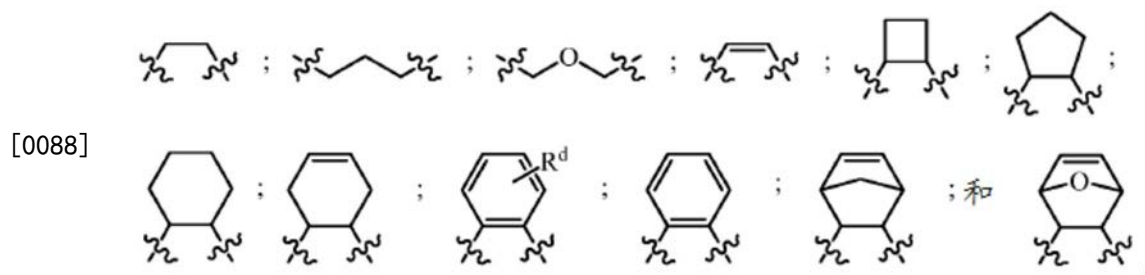


[0084] R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自独立地选自由以下组成的组:-H、卤素、经任选取代的C<sub>1-8</sub>脂肪族和经任选取代的C<sub>1-8</sub>杂脂肪族,其中两个或多个R<sup>a</sup>和/或R<sup>b</sup>基团(无论在相同的碳原子上还是在不同的碳原子上)可连同插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的、任选不饱和的环,且其中在相同碳原子上或在相邻的碳原子上的两个R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>基团可任选地合起来一起形成烯烃或(如果在相同的碳原子上)羰基基团(如氧代);

[0085] q是1至10的整数;且

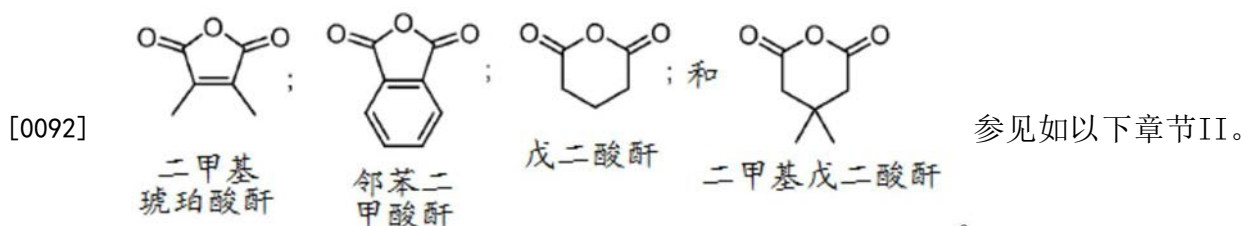
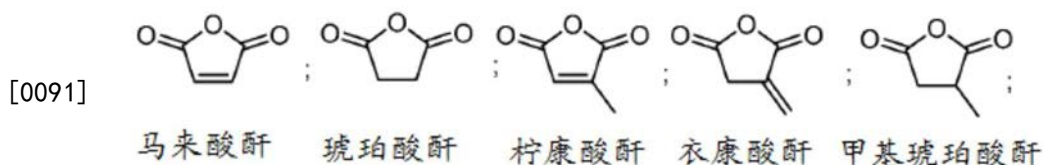
[0086] R<sup>d</sup>基团任选地存在,且如果存在则在每次出现时独立地选自由以下组成的组:卤素、-OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>R、-SOR、-SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、-CNO、-NRSO<sub>2</sub>R、-NCO、-N<sub>3</sub>、-SiR<sub>3</sub>;或选自由C<sub>1-20</sub>脂肪族组成的组的经任选取代的基团;具有1-4个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的C<sub>1-20</sub>杂脂肪族;6-10-元芳基;具有1-4个独立地选自自由氮、氧或硫杂原子的5-10-元杂芳基;和具有1-2个独立地选自自由氮、氧和硫组成的组的杂原子的4-7-元杂环;其中两个或多个R<sup>d</sup>基团可连同其所连接的碳原子和任何插入原子一起形成一个或多个任选地含有一个或多个杂原子的经任选取代的环。

[0087] 在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q选自由以下组成的组:



[0089] 其中R<sup>d</sup>如上所定义。

[0090] 在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自环状酸酐的二价部分,所述环状酸酐选自由以下组成的组:

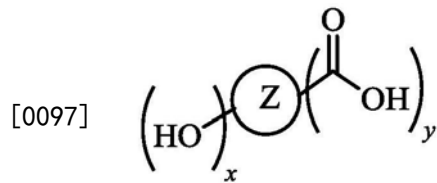


[0093] 在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自甲基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自二甲基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自苯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自十八烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自十六烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自二十碳烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自2-亚甲基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自正辛烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自壬烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自四丙烯基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自14十二烷基琥珀酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自3-甲基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自苯基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自二乙醇酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自2-乙基3-甲基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自3,3-二甲基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自2,2-二甲基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自3,3-四亚甲基戊二酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自4-甲基邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自4-叔丁基邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自四氢邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自六氢邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自马来酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自2-甲基马来酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自1-环戊烯-1,2-二羧酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自二甲基马来酸酐的二价部分。在某些实施方案中,对于式P1的聚合物链,Q是衍生自二苯基马来酸酐的二价部分。

[0094] 在某些实施方案中,包埋于本文所述的脂肪族聚碳酸酯链内的多价部分  $\textcircled{Z}$  衍生自具有两个或多个环氧化物/ $\text{CO}_2$ 共聚可发生的位点的多官能链转移剂。在某些实施方案中,该多价部分  $\textcircled{Z}$  包含一个或多个选自由以下组成的组的原子:碳、氮、磷、硫和硼。在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$  包含一个或多个碳原子。在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$  包含磷原子。在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$  包含聚合物链。

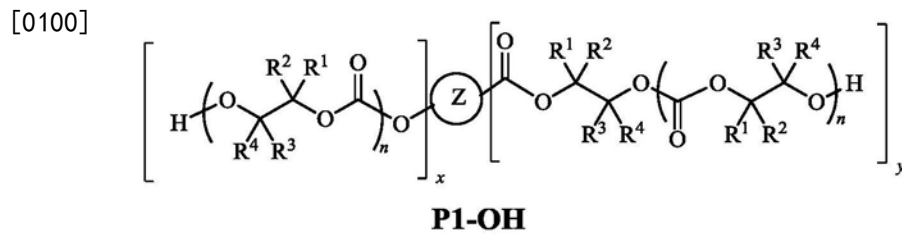
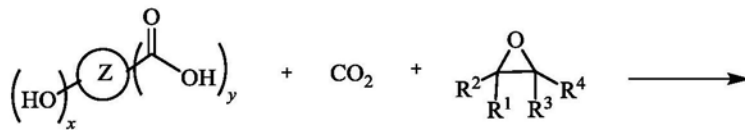
[0095] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$  衍生自如公开的PCT申请W0 2010/028362中所示例的任何多官能链转移剂,所述申请的全部内容通过引用并入本文。

[0096] 在某些实施方案中,多官能链转移剂具有下式:



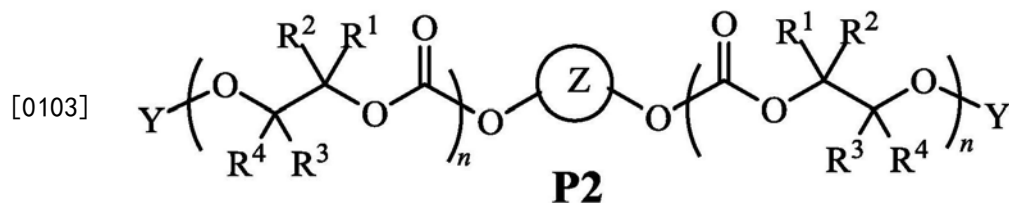
[0098] 其中  $\textcircled{Z}$ 、 $x$ 和 $y$ 如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0099] 在某些实施方案中,本文的本发明聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链衍生自一种或多种环氧化物与二氧化碳在此类多官能链转移剂的存在下如下方案2所示共聚:

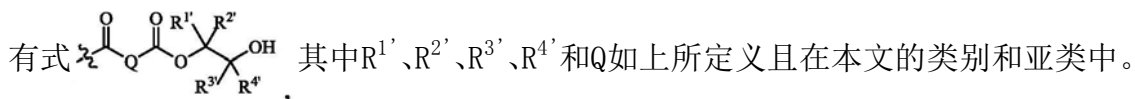


[0101] 方案2

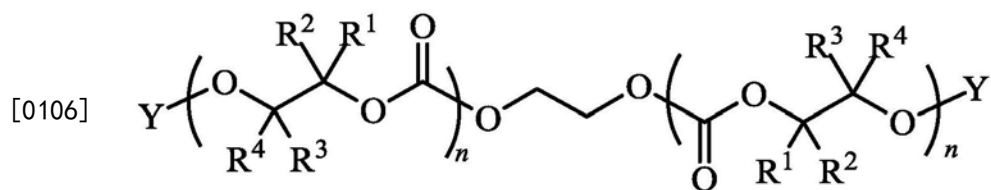
[0102] 在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包含具有结构P2的链:



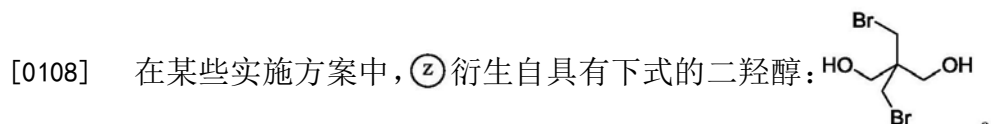
[0104] 其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\textcircled{Z}$ 和 $n$ 如上所定义且描述于本文的类别和亚类中,并且部分-Y具有



[0105] 在某些实施方案中,当脂肪族聚碳酸酯链具有结构P2时,部分  $\textcircled{z}$  衍生自二羟醇。在此类情况下,部分  $\textcircled{z}$  代表二羟醇的含碳主链,而临近  $\textcircled{z}$  的两个氧原子衍生自二醇的-OH基团。例如,如果二羟醇衍生自乙二醇,则  $\textcircled{z}$  将为-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-且P2将具有以下结构:



[0107] 在某些实施方案中,其中  $\textcircled{z}$  衍生自二羟醇,所述二羟醇包含C<sub>2-40</sub>二醇。在某些实施方案中,所述二羟醇选自由以下组成的组:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、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、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、异山梨醇、甘油单酯、甘油单醚、三羟甲基丙烷单酯、三羟甲基丙烷单醚、季戊四醇二酯、季戊四醇二醚及这些中的任一种的烷氧化衍生物。

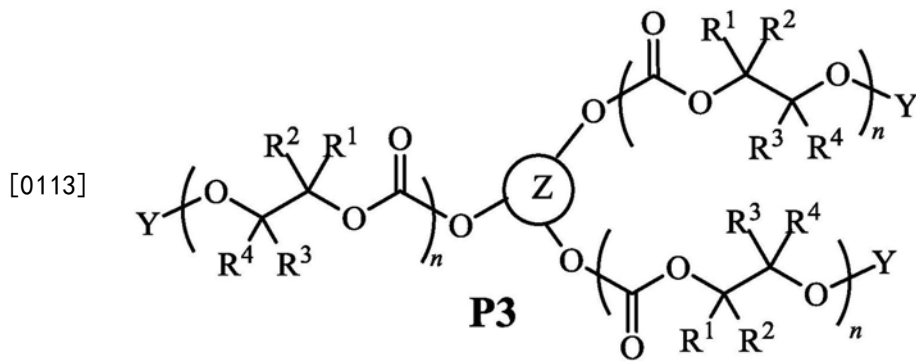


[0109] 在某些实施方案中,其中  $\textcircled{z}$  衍生自二羟醇,所述二羟醇选自由以下组成的组:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、高级聚(乙二醇)(诸如具有220至约2000g/mol的数均分子量的那些)、二丙二醇、三丙二醇和高级聚(丙二醇)(诸如具有234至约2000g/mol的数均分子量的那些)。

[0110] 在某些实施方案中,其中  $\textcircled{z}$  衍生自二羟醇,所述二羟醇包括选自由以下组成的组的化合物的烷氧化衍生物:二酸、二醇或羟基酸。在某些实施方案中,所述烷氧化衍生物包括乙氧化或丙氧化化合物。

[0111] 在某些实施方案中,其中  $\textcircled{z}$  衍生自二羟醇,所述二羟醇包括聚合物二醇。在某些实施方案中,聚合物二醇选自由以下组成的组:聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯-共聚酯及这些中的任一种的烷氧化类似物。在某些实施方案中,聚合物二醇具有小于约2000g/mol的平均分子量。

[0112] 在某些实施方案中,  $\textcircled{z}$  衍生自具有超过两个羟基基团的多元醇。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括其中部分  $\textcircled{z}$  衍生自三醇的脂肪族聚碳酸酯链。在某些实施方案中,此类脂肪族聚碳酸酯链具有结构P3:



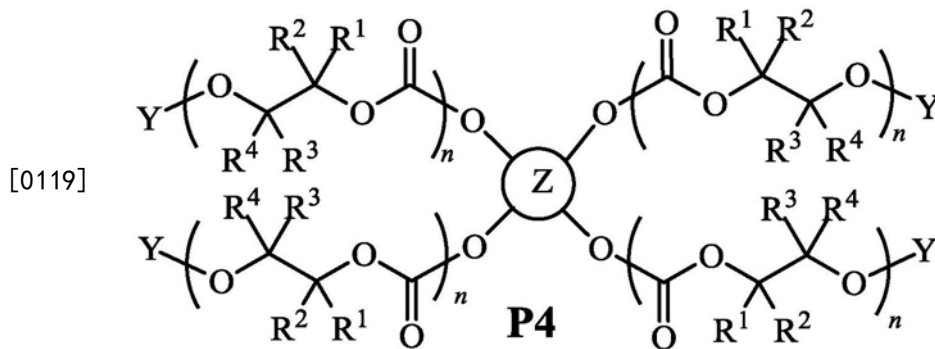
[0114] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和 $n$ 如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0115] 在某些实施方案中,其中 $\textcircled{Z}$ 衍生自三醇,所述三醇选自由以下组成的组:甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、己三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基己烷、1,4-环己烷三甲醇、季戊四醇单酯、季戊四醇单醚及这些中的任一种的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化衍生物包括乙氧基化或丙氧基化化合物。

[0116] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自三官能羧酸或三官能羟基酸的烷氧基化衍生物。在某些实施方案中,烷氧基化聚合物衍生物包括乙氧基化或丙氧基化化合物。

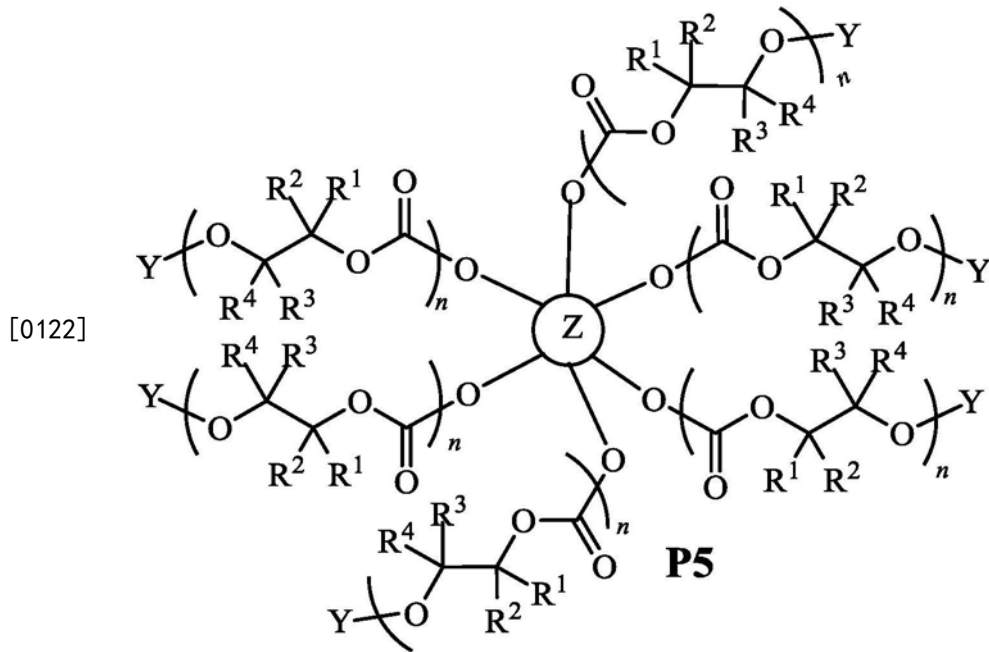
[0117] 在某些实施方案中,其中 $\textcircled{Z}$ 衍生自聚合物三醇,所述聚合物三醇选自由以下组成的组:聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯-共聚酯及这些中的任一种的烷氧基化类似物。在某些实施方案中,烷氧基化聚合物三醇包括乙氧基化或丙氧基化化合物。

[0118] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自具有四个羟基基团的多元醇。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括其中部分 $\textcircled{Z}$ 衍生自四醇的脂肪族聚碳酸酯链。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括具有结构P4的链:



[0120] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和 $n$ 如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

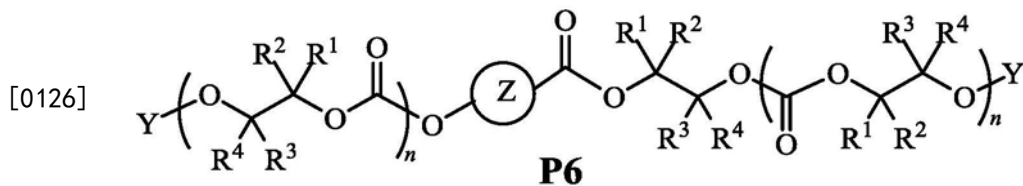
[0121] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自具有超过四个羟基基团的多元醇。在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自具有六个羟基基团的多元醇。在某些实施方案中,多元醇是二季戊四醇(二季戊四醇)或其烷氧基化类似物。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括具有结构P5的链:



[0123] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

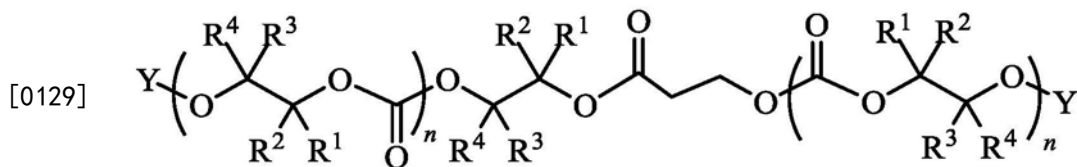
[0124] 在某些实施方案中,本发明的脂肪族聚碳酸酯包含双官能链(如式P2的聚碳酸酯)与组合的高官能链(如式P3至P5的一种或多种聚碳酸酯)的组合。

[0125] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自羟基酸。在某些实施方案中,本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括具有结构P6的链:



[0127] 其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、Y、 $\textcircled{Z}$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0128] 在此类情况下, $\textcircled{Z}$ 表示羟基酸的含碳主链,而邻近 $\textcircled{Z}$ 的酯键和碳酸酯键衍生自 $\text{-CO}_2\text{H}$ 基团和羟基酸的羟基基团。例如,如果 $\textcircled{Z}$ 衍生自3-羟丙酸,则 $\textcircled{Z}$ 将为 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ 且P6将具有以下结构:



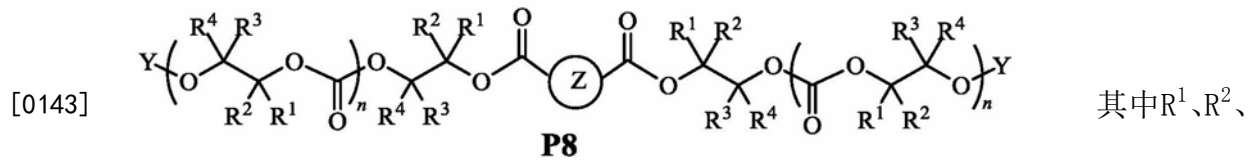
[0130] 在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自经任选取代的 $\text{C}_{2-40}$ 羟基酸。在某些实施方案中, $\textcircled{Z}$ 衍生自聚酯。在某些实施方案中,此类聚酯具有小于约2000g/mol的分子量。

[0131] 在某些实施方案中,羟基酸是 $\alpha$ -羟基酸。在某些实施方案中,羟基酸选自由以下组成的组:羟基乙酸、DL-乳酸、D-乳酸、L-乳酸、柠檬酸和扁桃酸。

[0132] 在某些实施方案中,羟基酸是 $\beta$ -羟基酸。在某些实施方案中,羟基酸选自由以下组



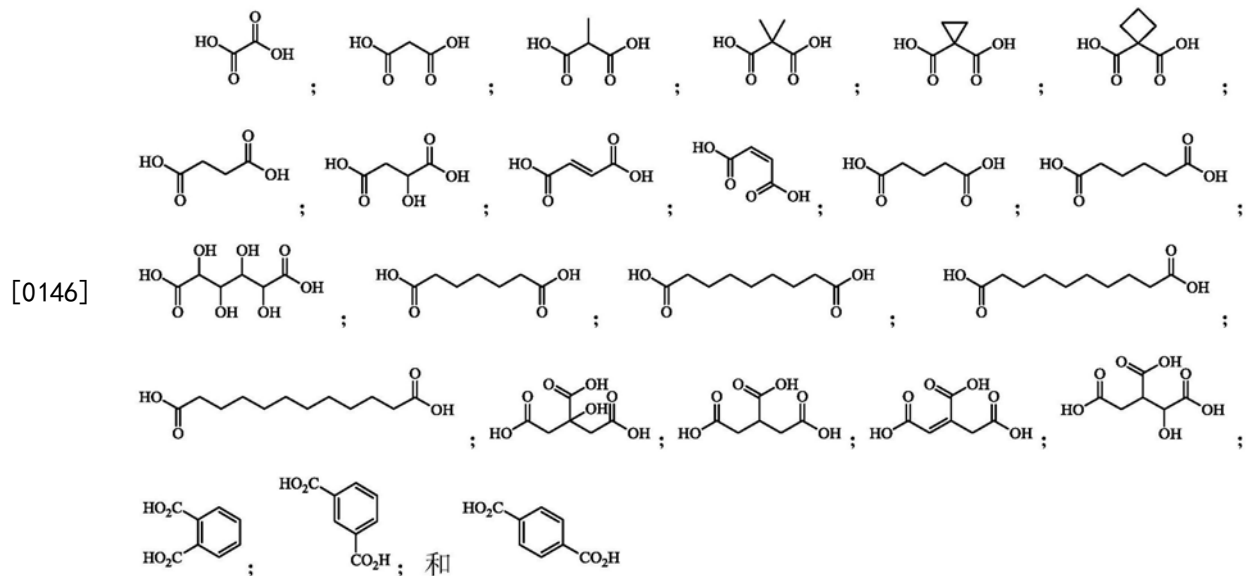
[0142] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自二羧酸。在某些实施方案中，本发明的聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链包括具有结构P8的链：



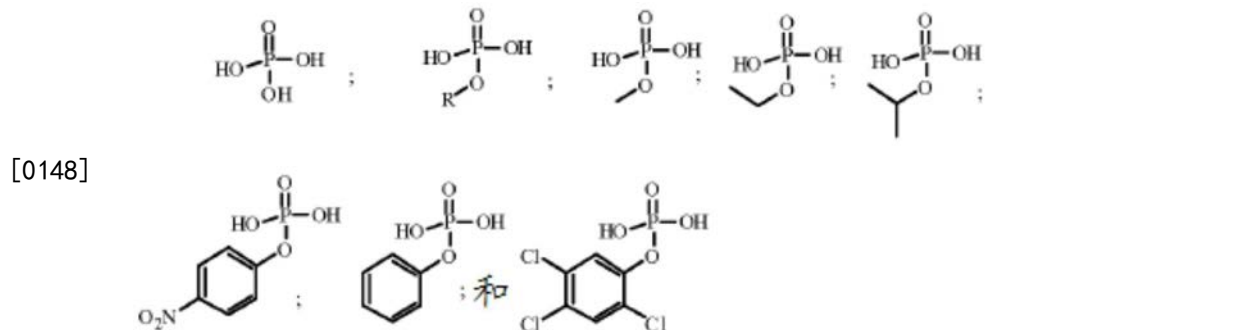
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Y、 $\textcircled{Z}$  和n如上所定义且在本文的类别和亚类中。

[0144] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自选自自由以下组成的组的二羧酸：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、肥酸、蒲桃酸、软木酸和杜鹃花酸。

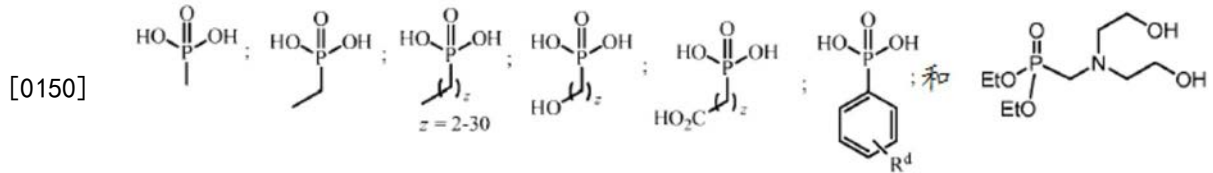
[0145] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自选自自由以下组成的组的二羧酸：



[0147] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自含磷分子。在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  具有式 -P(O)(OR)<sub>k</sub>，其中每个R独立地为氢、经任选取代的C<sub>1-20</sub>脂肪族基团或经任选取代的芳基基团且k是0、1或2。在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自选自自由以下组成的组的含磷分子：



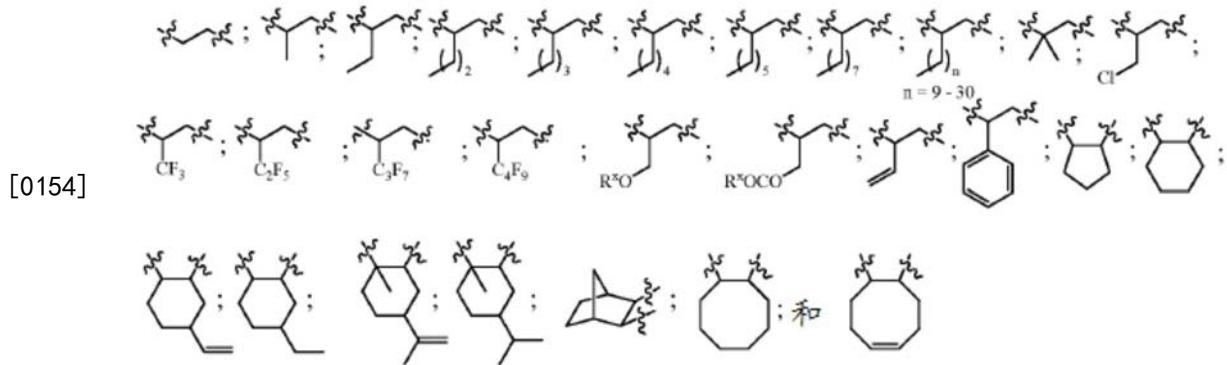
[0149] 在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  具有式 -P(O)(OR)<sub>j</sub>(R)<sub>k</sub>，其中R是氢、经任选取代的C<sub>1-20</sub>脂肪族基团或经任选取代的芳基基团，j是1或2且k是0或1，其中j和k的总和不超过2。在某些实施方案中， $\textcircled{Z}$  衍生自选自自由以下组成的组的含磷分子：



[0151] 其中R<sup>d</sup>如上所定义。

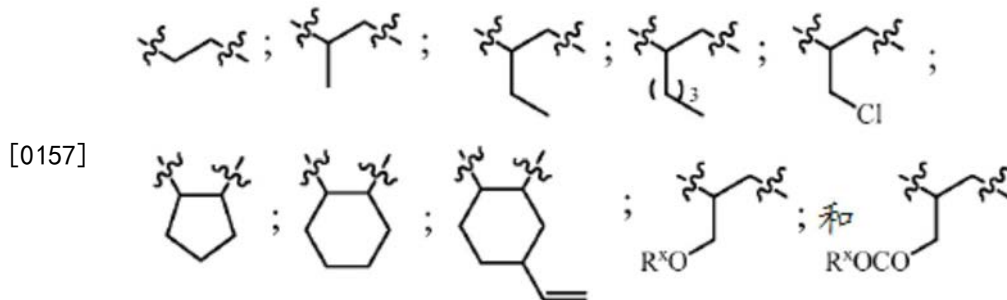
[0152] 在某些实施方案中,在式P1至P8的任一个的脂肪族聚碳酸酯链中,聚合物链末端的大部分包含-Y基团。在某些实施方案中,在结构P1至P8的任一个的脂肪族聚碳酸酯链中,聚合物链末端的大部分包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。在某些实施方案中,至少75%的聚合物链末端包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。在某些实施方案中,至少80%的聚合物链末端包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。在某些实施方案中,至少85%的聚合物链末端包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。在某些实施方案中,至少90%的聚合物链末端包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。在某些实施方案中,至少95%的聚合物链末端包含能够参与环氧化物开环反应的-Y基团。

[0153] 在某些实施方案中,上文结构中的部分 在每次出现时均在独立地选自由以下组成的组的脂肪族聚碳酸酯链中:



[0155] 其中每个R<sup>x</sup>独立地选自由以下组成的组:经任选取代的脂肪族、经任选取代的杂脂肪族、经任选取代的芳基和经任选取代的杂芳基。

[0156] 在某些实施方案中,上文结构中的部分 在每次出现时在独立地选自由以下组成的组的脂肪族聚碳酸酯链中:



[0158] 其中R<sup>x</sup>如上所定义。

[0159] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和一种环氧化物的共聚物。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧丙烷的共聚物。

[0160] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧乙烷的共聚物。

[0161] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧环己烷的共聚物。

[0162] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧环戊烷的共聚物。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和3-乙烯基环氧环己烷的共聚物。

[0163] 在其它实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和两种不同的环氧化物的三聚物。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧丙烷连同一种或多种选自以下组成的组的另外环氧化物的共聚物:环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、表氯醇、二缩水甘油酯、二缩水甘油醚及高级 $\alpha$ 烯烃的环氧化物。在某些实施方案中,这些三聚物含有大部分的衍生自环氧丙烷的重复单元与更少量的衍生自一种或多种另外的环氧化物的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有约50%至约99.5%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于60%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于75%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于80%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于85%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于90%衍生自环氧丙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于95%衍生自环氧丙烷的重复单元。

[0164] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含二氧化碳和环氧乙烷连同一种或多种选自以下组成的组的另外环氧化物的共聚物:环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、表氯醇、二缩水甘油酯、二缩水甘油醚及高级 $\alpha$ 烯烃的环氧化物。在某些实施方案中,这些三聚物含有大部分的衍生自环氧乙烷的重复单元与更少量的衍生自一种或多种另外的环氧化物的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有约50%至约99.5%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于约60%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于75%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于80%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于85%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于90%衍生自环氧乙烷的重复单元。在某些实施方案中,三聚物含有大于95%衍生自环氧丙烷的重复单元。

[0165] 在某些实施方案中,在上文所述的聚合物组合物中,脂肪族聚碳酸酯链具有在500g/mol至约250,000g/mol范围内的数均分子量( $M_n$ )。

[0166] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 小于约100,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 小于约70,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 小于约50,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约500g/mol至约40,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为小于约25,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约500g/mol至约20,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约1000g/mol至约10,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约1,000g/mol至约5,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约5,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约4,000g/mol。在某些实施方案

中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约3,000g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约2,500g/mol。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链的 $M_n$ 为约2,000g/mol。

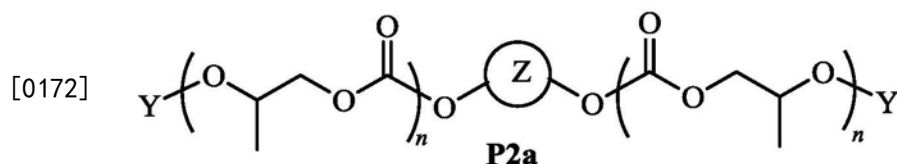
[0167] 在某些实施方案中,在上文所述的聚合物组合物中,脂肪族聚碳酸酯链的特征在于它们具有较窄的分子量分布。这可由脂肪族聚碳酸酯聚合物的多分散指数(PDI)指示。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI小于2。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI小于1.8。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI小于1.5。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI小于1.4。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI为约1.0至1.2。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯组合物PDI为约1.0至1.1。

[0168] 在其中脂肪族聚碳酸酯衍生自单取代的环氧化物(如诸如环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、表氯醇或缩水甘油衍生物)的某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯的特征在于它们是区域规则的。区域规则性可表达为在聚合物链内呈头-至-尾排列取向的邻近单体单元的百分比。在某些实施方案中,本发明聚合物组合物中的脂肪族聚碳酸酯链的头-至-尾含量高于约80%。在某些实施方案中,头-至-尾含量高于约85%。在某些实施方案中,头-至-尾含量高于约90%。在某些实施方案中,头-至-尾含量大于约91%、大于约92%、大于约93%、大于约94%、大于约95%、大于约97%或大于约99%。

[0169] 在某些实施方案中,衍生自二氧化碳与一种或多种如上所述的环氧化物的聚合的脂肪族聚碳酸酯链的结构由接下来非限制性实例表示。

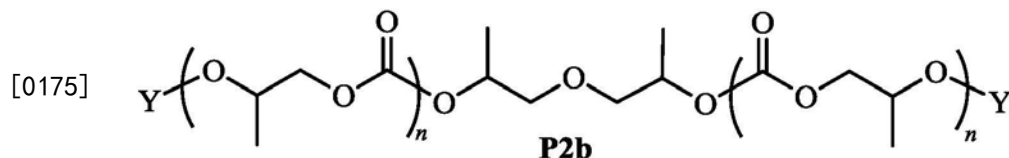
[0170] 以下结构P2a至P2s代表衍生自二醇链转移剂和一种或多种脂肪族环氧化物(诸如环氧丙烷、环氧乙烷、环氧丁烷、环氧环己烷、3-乙烯基环氧环己烷、3-乙基环氧环己烷及缩水甘油的酯或醚)的脂肪族聚碳酸酯。应理解这些化合物的许多变化是可能的,包括使用另外的或不同的环氧化物、使用不同的链转移剂(诸如高级多元醇、羟基酸和聚酸)及引入不同的Y基团。基于本申请的公开内容和教导内容此类变化将对本领域的技术人员显而易见,并且此类变化特别涵盖在本发明的范围内。

[0171] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



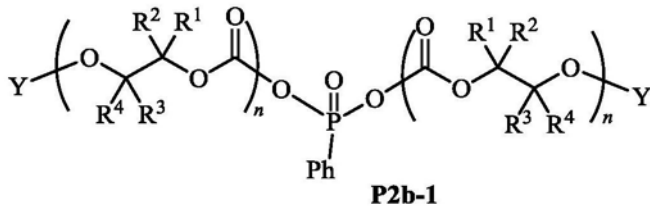
[0173] 其中 $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0174] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



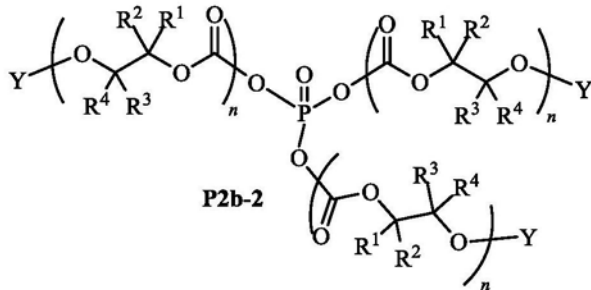
[0176] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0177] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

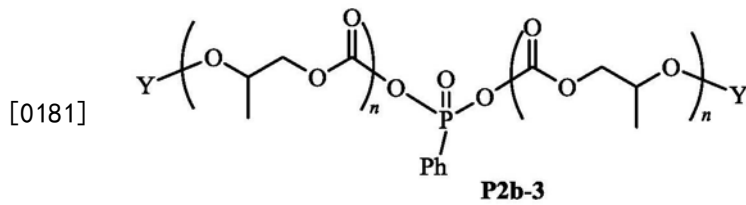


或

[0178]

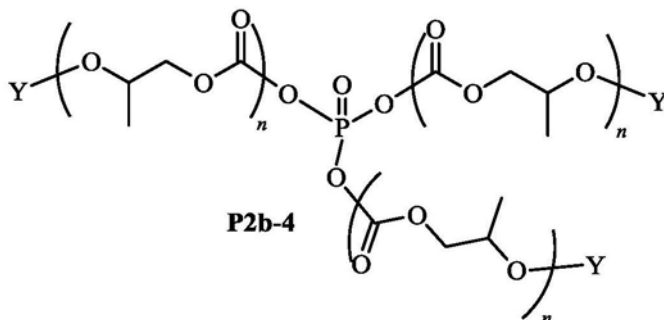
[0179] 其中-Y、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0180] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



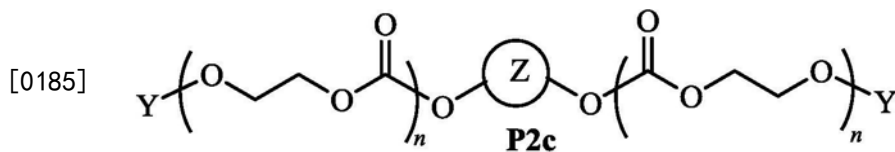
或

[0182]

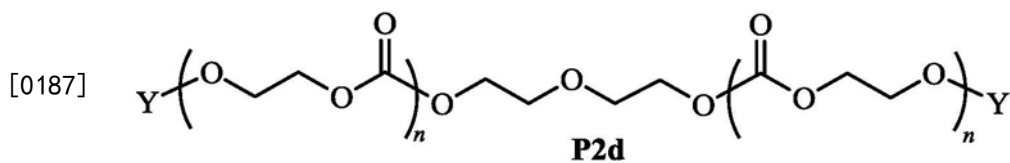


[0183] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0184] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

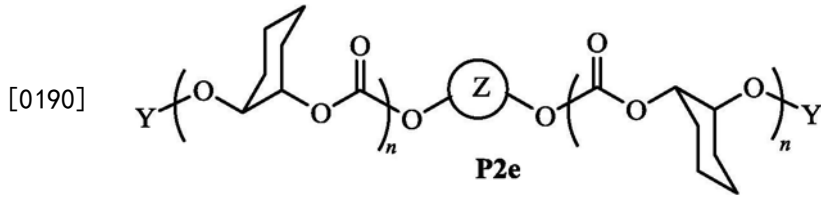


[0186] 其中Ⓩ、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

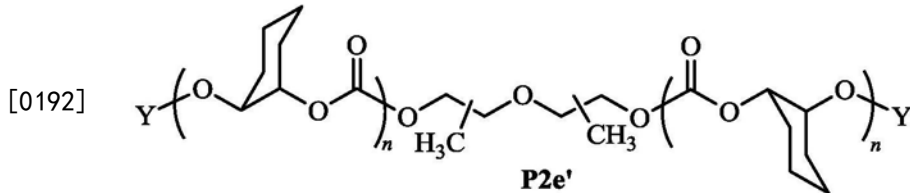


[0188] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0189] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

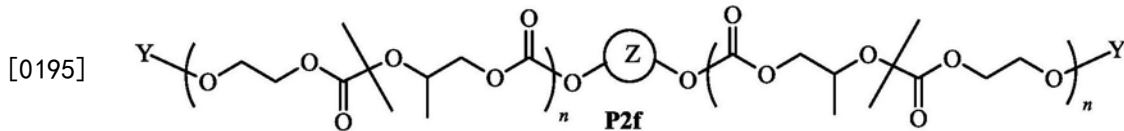


[0191] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



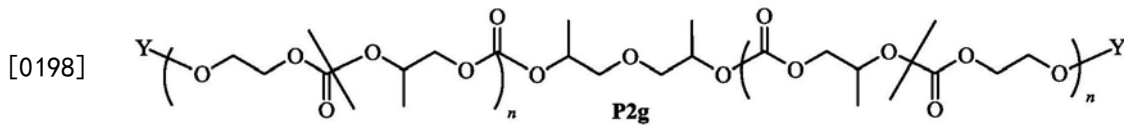
[0193] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0194] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



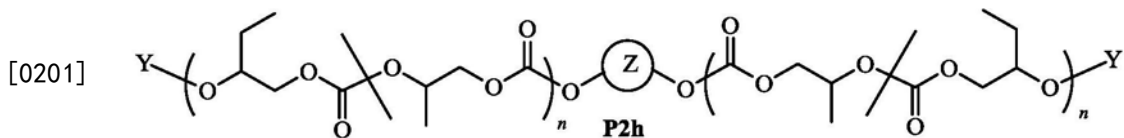
[0196] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0197] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



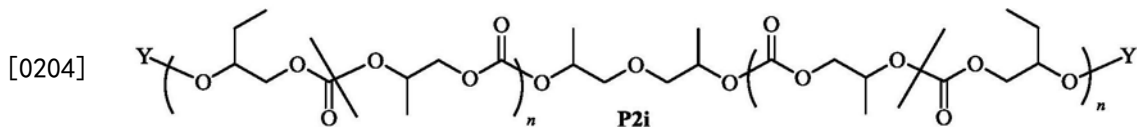
[0199] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0200] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



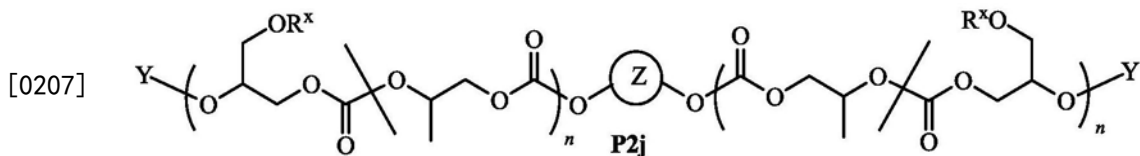
[0202] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0203] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



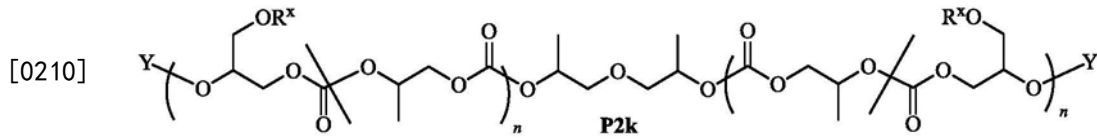
[0205] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0206] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



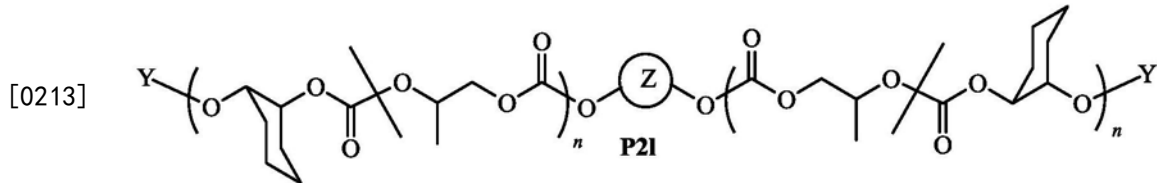
[0208] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y、 $R^x$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0209] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



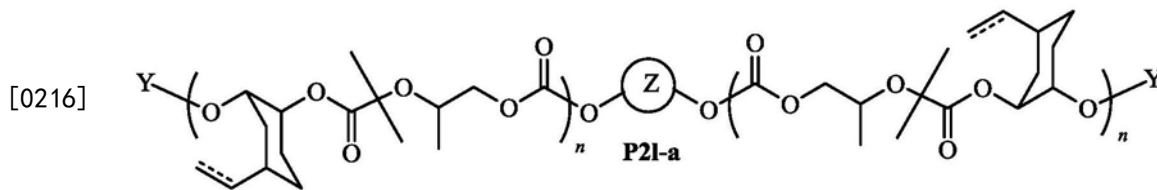
[0211] 其中-Y、 $R^x$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0212] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

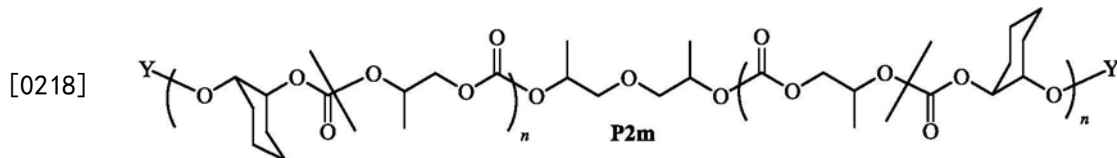


[0214] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0215] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

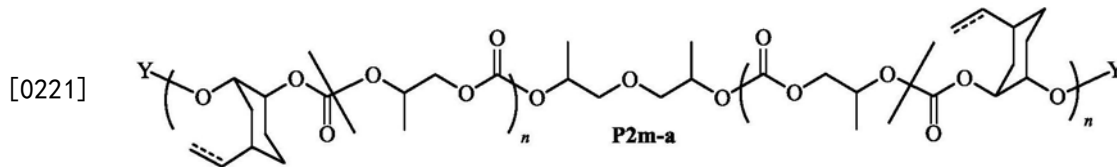


[0217] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中,且  $\text{====}$  是单键或双键。  
在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



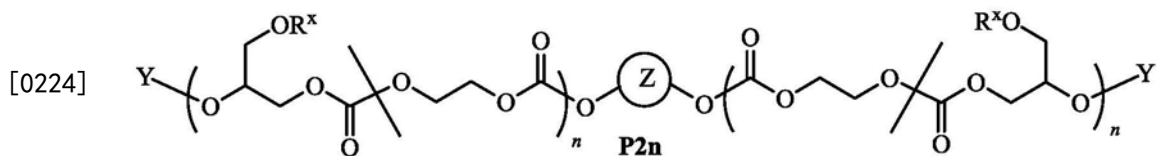
[0219] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0220] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



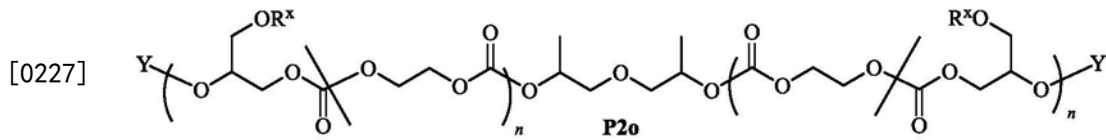
[0222] 其中-Y、 $\text{====}$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0223] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



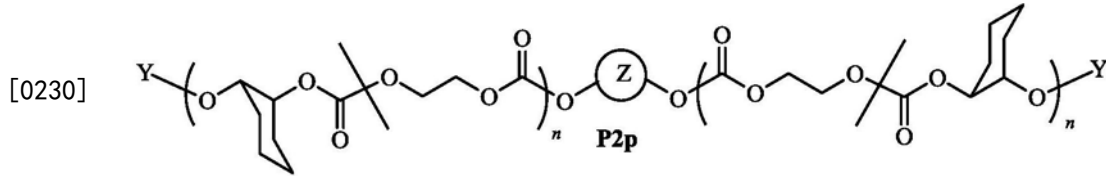
[0225] 其中  $\textcircled{Z}$ 、-Y、- $R^x$ 和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0226] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



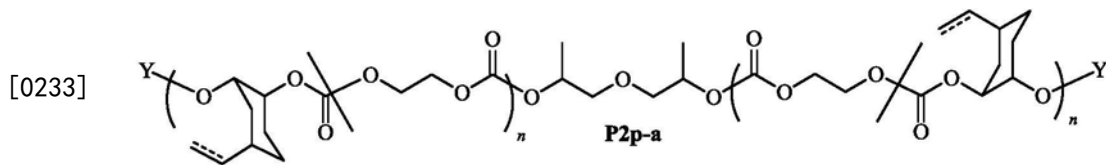
[0228] 其中-Y、R<sup>x</sup>和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。


[0229] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



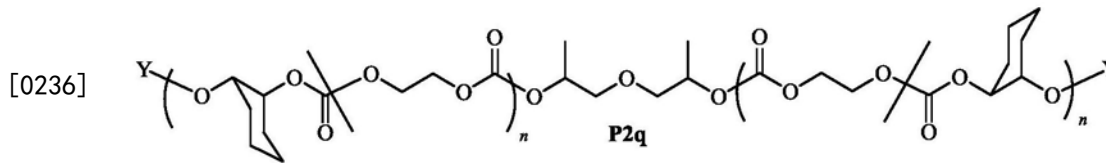
[0231] 其中Ⓩ、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0232] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



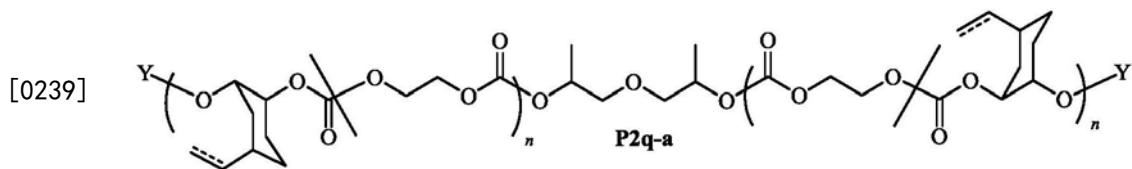
[0234] 其中-Y、和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0235] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



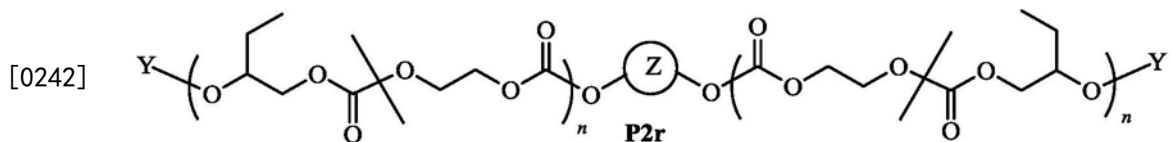
[0237] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0238] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



[0240] 其中-Y、和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

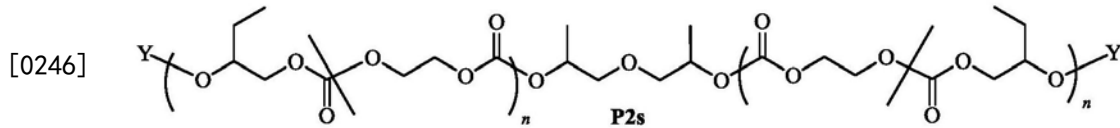
[0241] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含



[0243] 其中Ⓩ、-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

[0244] 在某些实施方案中,在具有Ⓩ基团的结构P2a至P2r的聚碳酸酯中,Ⓩ衍生自或选自由以下组成的组:乙二醇;二乙二醇、三乙二醇、1,3丙二醇;1,4丁二醇、己二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇及这些中任一种的烷氧化衍生物。

[0245] 在某些实施方案中,脂肪族聚碳酸酯链包含

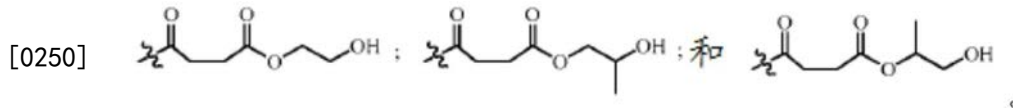


[0247] 其中-Y和n如上所定义且描述于本文的类别和亚类中。

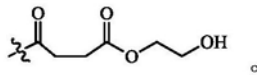
[0248] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



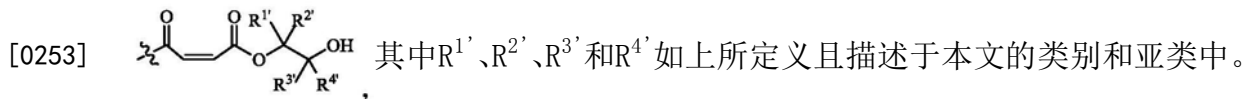
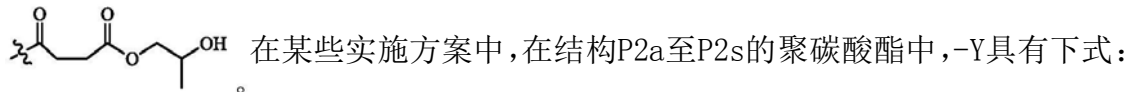
在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y选自由以下组成的组:



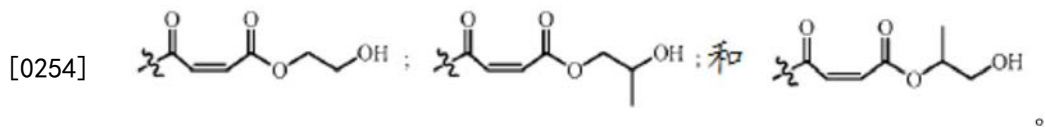
[0251] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



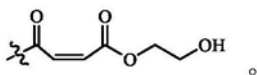
[0252] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



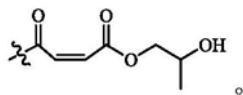
在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y选自由以下组成的组的:



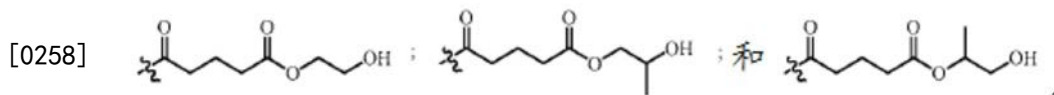
[0255] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



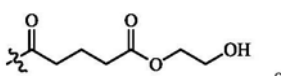
[0256] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



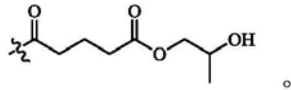
[0257] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y选自由以下组成的组的:



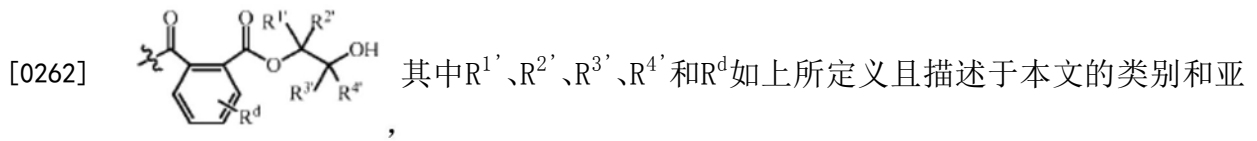
[0259] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



[0260] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:

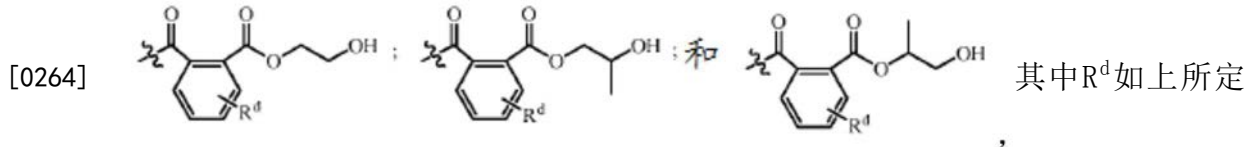


[0261] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



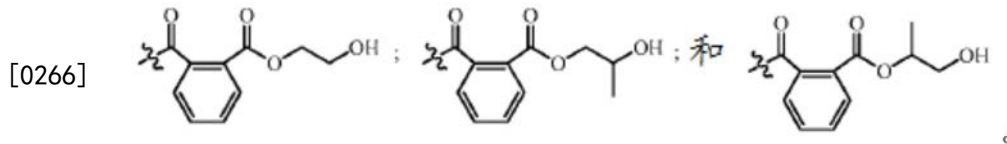
类中。

[0263] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y选自由以下组成的组:

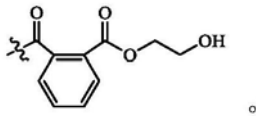


义且描述于本文的类别和亚类中。

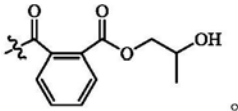
[0265] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y选自由以下组成的组:



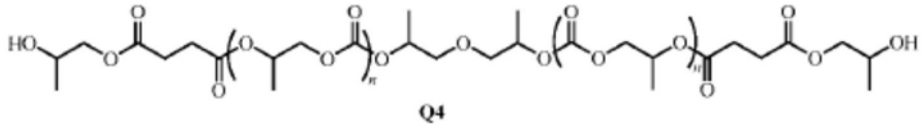
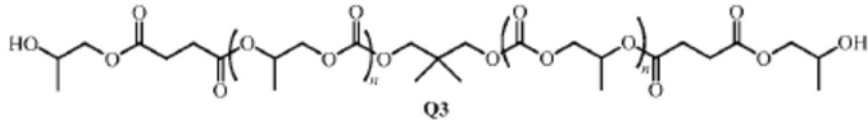
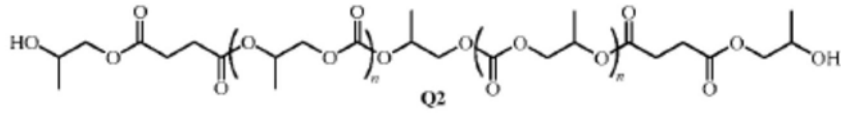
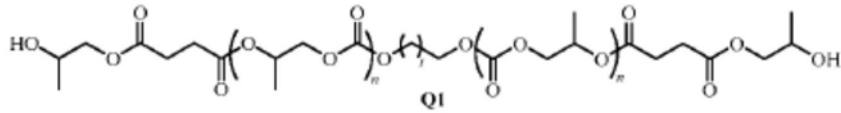
[0267] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



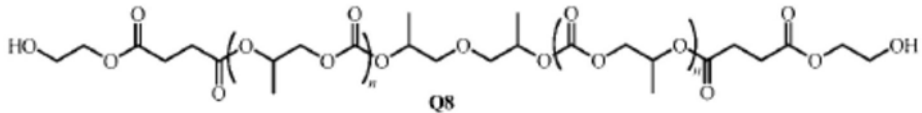
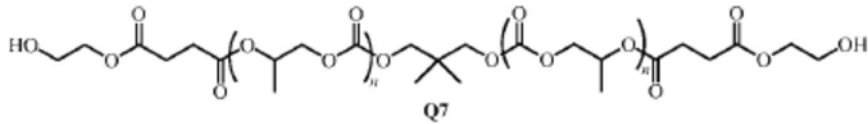
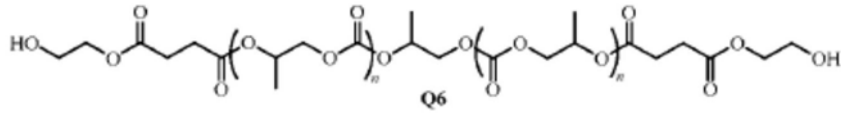
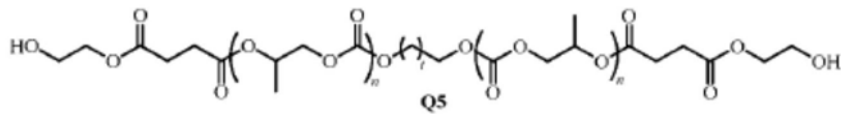
[0268] 在某些实施方案中,在结构P2a至P2s的聚碳酸酯中,-Y具有下式:



[0269] 在某些实施方案中,本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物选自由以下组成的组:Q1、Q2、Q3、Q4、Q5、Q6、Q7、Q8及这些的任两个或多个的混合物。



[0270]



[0271] 其中n如上所定义且在本文的类别和亚类中,并且t是0至10。在一些实施方案中,t是1至10。

[0272] 在某些实施方案中,本发明涵盖包含以下的组合物:

[0273] 具有约500g/mol至约3,000g/mol的平均分子量数(如每个n为约3至约15)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

[0274] 具有约500g/mol的平均分子量数(如n平均为约3.5至约4.5)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

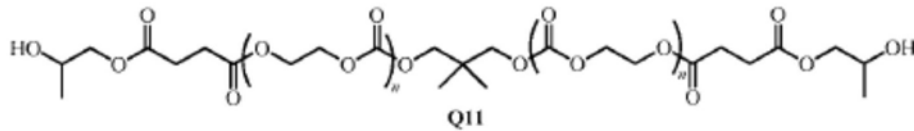
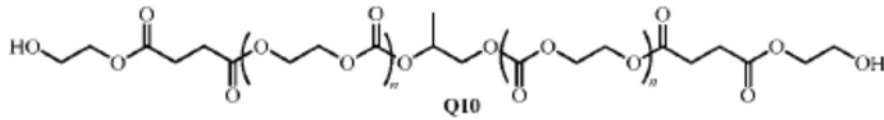
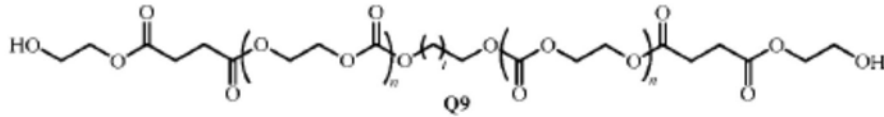
[0275] 具有约1,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约3.5至约4.5)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

[0276] 具有约2,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约8至约9.5)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯);

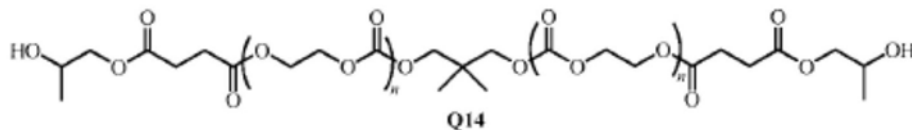
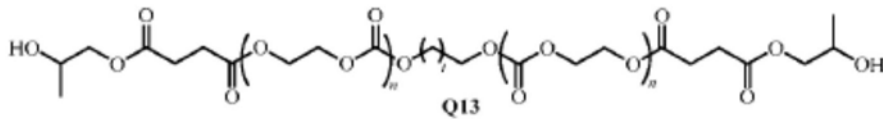
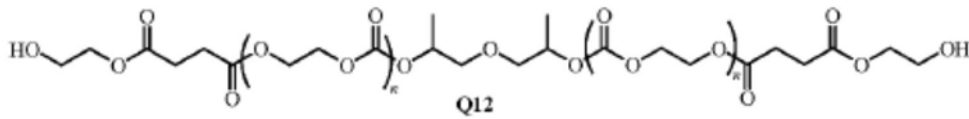
[0277] 具有约3,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约13至约15)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q1至Q8的任一个的聚(碳酸丙烯酯)。

[0278] 在某些实施方案中,本发明的脂肪族聚碳酸酯多元醇组合物选自由以下组成的

组:Q9、Q10、Q11、Q12、Q13、Q14及这些的任两个或更多的混合物。



[0279]



[0280] 其中n如上所定义且在本文的类别和亚类中且t为0至10。在一些实施方案中,t为1至10。

[0281] 在某些实施方案中,本发明涵盖组合物,其包含:

[0282] 具有约500g/mol至约3,000g/mol的平均分子量数(如每个n为约4至约16)、多分散指数小于约1.25、至少95%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

[0283] 具有约500g/mol的平均分子量数(如n平均为约4至约5)、多分散指数小于约1.25、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

[0284] 具有约1,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约4至约5)、多分散指数小于约1.25、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

[0285] 具有约2,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约10至约11)、多分散指数小于约1.25、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

[0286] 具有约3,000g/mol的平均分子量数(如n平均为约15至约17)、多分散指数小于约1.25、至少85%碳酸酯键和至少98%-OH末端基团的式Q9至Q14的任一个的聚(碳酸乙烯酯);

[0287] II. 制备方法

[0288] 在另一方面,本发明涵盖产生上文所述的多元醇组合物的方法。在某些实施方案



实施方案中,本发明包括用马来酸酐处理式P1-OH的聚合物的步骤。在某些实施方案中,本发明包括用戊二酸酐处理式P1-OH的聚合物的步骤。在某些实施方案中,本发明包括用邻苯二甲酸酐处理式P1-OH的聚合物的步骤。在某些实施方案中,本发明包括用甲基琥珀酸酐处理式P1-OH的聚合物的步骤。

[0295] 在某些实施方案中,用式P1-OH的聚合物处理环状酸酐的步骤包括使聚合物与环状酸酐在一种或多种催化剂的存在下接触。在某些实施方案中,催化剂包括酯化催化剂。在某些实施方案中,酯化催化剂选自由以下组成的组:

[0296] • 酯化和酰化催化剂,诸如Grasa, G.A.:等Synthesis 2004, 7, 971. 和Otera, J. Chem. Rev. 1993, 93, 1449中报道的那些;

[0297] • 芳族胺和烷基胺,例如:吡啶、卢剔啶、4-二甲基氨基吡啶、四甲基乙二胺、三乙胺、二异丙基乙胺、DBU、TBD、MTBD、DABCO、胍;

[0298] • 膦和磷腈,例如:三丁基膦、三苯基膦和双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl);

[0299] • 金属盐. 例如,氯化物、三氟甲磺酸盐或高氯酸盐,其衍生自:三甲基甲硅烷基、锂、镁、铟、锡、铋、钛、铜、钨、镍、钴、钨、银、镧(lanthium)和锌;

[0300] • 其它含氮杂环. 例如,咪唑,诸如1-甲基咪唑、1-苯乙基咪唑、1-异丙基咪唑、咪唑等;

[0301] • 布朗斯台德酸,例如:HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、甲烷磺酸、甲苯磺酸和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;

[0302] • 路易斯酸,例如:2-乙基己酸铋、锡(2-乙基己酸)、硬脂酸锡(II)、乙酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡、二氯二氧化钨、三氯化铁、氧化锌、氧化锡、氯化硅胶;

[0303] • 已知从环氧化物和二氧化碳形成聚碳酸酯的有机金属催化剂,例如:(salcy)MX (salcy=N,N'-双(3,5-二-叔丁基邻羟亚苄基)-1,2-二氨基环己烷;M=Al、Co、Cr、Mn;X=氯化物或羧酸盐)、戊二酸锌、TPPM-X (TPP=四苯基卟啉;M=Al、Co、Cr;X=氯化物或烷氧化物)、(β-二亚胺盐)乙酸锌;

[0304] • 固体酸或碱和离子交换树脂,例如:Amberlyst-15、聚(4-乙炔基吡啶)、蒙脱石K-10、蒙脱石KSF、沸石、氧化铝、二氧化硅、固载磺酸、Naffion-H、HBF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>、HClO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>。

[0305] 在某些实施方案中,用环状酸酐处理式P1-OH的聚合物的步骤包括使聚合物与环状酸酐在用于共聚环氧化物和CO<sub>2</sub>的催化剂的存在下接触。在某些实施方案中,本发明包括用环状酸酐猝灭CO<sub>2</sub>与一种或多种环氧化物的共聚以提供式P1-CO<sub>2</sub>H的产物。

[0306] 在某些实施方案中,本发明的方法包括用环氧化物处理式P1-CO<sub>2</sub>H的产物以提供式P1的产物的另外步骤。在某些实施方案中,所述环氧化物选自环氧乙烷、环氧丙烷及这些的混合物。

[0307] 在某些实施方案中,本发明的方法包括使式P1-CO<sub>2</sub>H的产物与环氧化物接触。在某些实施方案中,与环氧化物接触的步骤在一种或多种第二催化剂的存在下进行。在某些实施方案中,与环氧化物接触的步骤在加热下进行。在某些实施方案中,第二催化剂的特征在于其用羧酸或其盐催化环氧化物的开环。在某些实施方案中,第二催化剂的特征在于其催化由羧酸或其盐进行的环氧化物的开环,但不催化由醇进行的环氧化物的开环。在某些实施方案中,第二催化剂选自由以下组成的组:


[0308] • 能够对羧酸去质子化的布朗斯台德碱,例如:三乙胺、吡啶、卢剔啶、4-二甲基氨基吡啶、四甲基乙二胺、三乙胺、二异丙基乙胺、DBU、TBD、MTBD、DABCO、胍、氨、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、

NaHCO<sub>3</sub>和NaOH;

[0309] • 已知活化环氧化物用于亲核加成的路易斯酸和布朗斯台德酸,例如:三氟化硼、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、甲苯磺酸、四丁基溴化铵、四丁基溴化磷、三氟甲磺酸铯、乙酸铬;

[0310] • 已知从环氧化物和二氧化碳形成聚碳酸酯的有机金属催化剂,例如:(salcy)MX (salcy=N,N'-双(3,5-二-叔丁基邻羟亚苄基)-1,2-二氨基环己烷;M=Al、Co、Cr、Mn;X=氯化物或甲酸盐)、戊二酸锌、TPPM-X (TPP=四苯基卟啉;M=Al、Co、Cr;X=氯化物或烷氧化物)、(β-二亚胺盐)乙酸锌;

[0311] • 固载基质和离子交换树脂,例如:聚(4-乙基吡啶)、沸石、氧化铝、Amberlyst A-21、Amberlite IRA-743。

[0312] 在某些实施方案中,本发明提供猝灭由CO<sub>2</sub>与一种或多种环氧化物的共聚所得的反应混合物的方法。在某些实施方案中,所述共聚由金属络合物催化,并且所述反应混合物含有金属络合物或其残余物。在某些实施方案中,所述反应包括用式的环状酸酐在任选地存在酯化催化剂的情况下处理聚合反应混合物或脂肪族聚碳酸酯多元醇。

[0313] 在其中待猝灭的反应混合物含有未反应的环氧化物且共聚由金属络合物催化的某些实施方案中,猝灭方法的产物是式P1的化合物。在本发明猝灭方法的某些实施方案中,用酸酐处理反应混合物首先导致形成式P1-CO<sub>2</sub>H的中间体产物,且金属络合物或其残余物进一步催化来自共聚反应的残余环氧化物与中间体P1-CO<sub>2</sub>H反应以提供产物P1。在某些实施方案中,此类方法包括在用环状酸酐处理之前从共聚混合物去除CO<sub>2</sub>压力的另外步骤。

[0314] III. 高聚物

[0315] 在另一方面,本发明涵盖由式P1的聚合物与交联剂反应产生的高聚物。在某些实施方案中,此类交联剂包括聚异氰酸酯、蜜胺、苯酚甲醛树脂等。在某些实施方案中,此类高聚物包括上文所述的本发明多元醇的任一种与一种或多种聚异氰酸酯的反应产物。在某些实施方案中,本发明涵盖由如上文所定义且在本文类别和亚类中的式P1的聚合物与附录I所述的任一种异氰酸酯反应产生的高聚物。

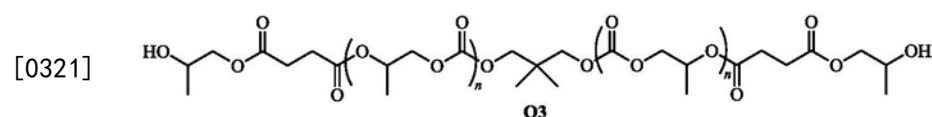
[0316] 在某些实施方案中,本发明涵盖由如上文所定义且在本文类别和亚类中的式P1的聚合物同附录II所述的任一种共反应剂组合与附录I所述的任一种异氰酸酯反应产生的高聚物。

[0317] 在某些实施方案中,本发明涵盖制造品,其包含如上所定义且在本文类别和亚类中的式P1的多元醇组合物。在某些实施方案中,本发明涵盖衍生自式P1的多元醇组合物的涂层、粘合剂、泡沫、热塑剂、复合物、密封胶或弹性体。

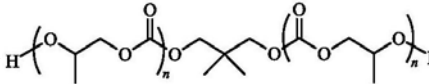
[0318] 示例

[0319] 实施例1

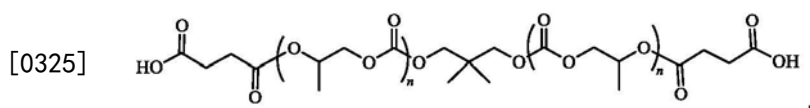
[0320] 合成式Q3的脂肪族聚碳酸酯组合物。



[0322] 步骤1a合成酸-封端的聚合物

[0323] 将100g式  且具有1,490g/mol的数均分子量(Mn)、1.1的PDI且碳酸酯含量大于99%的聚(碳酸丙烯酯)多元醇与乙腈(100mL)在500mL圆底烧瓶中合并。装入琥珀酸酐(20g,0.2mol)并使反应物在室温下搅拌20min。经1min分批添加4-二甲基氨基吡啶(DMAP)(12g,0.1mol),并将反应物在室温下在氮气下保持21h。

[0324] 在50℃下真空浓缩反应物且用二氯乙烷(100mL)稀释和用1N HCl(50mL)猝灭。使反应混合物在室温下搅拌15min,然后分离各层。将有机层用水(3x 50mL)、盐水(20mL)洗涤并经MgSO<sub>4</sub>干燥。将有机层在65℃下过滤并真空浓缩以产生淡黄色多元醇(101g,80%产率)。产物复合下式:



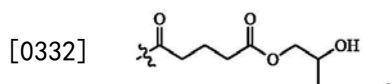
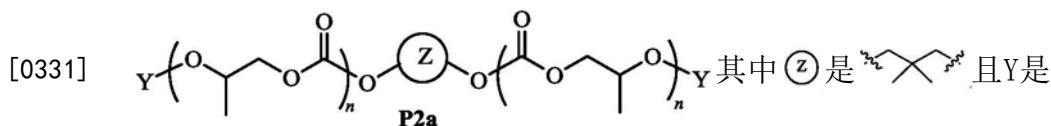
[0326] GPC:Mn=1,743g/mol,PDI=1.1;酸#81.5mg KOH/g;<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>,400MHz,参见图1)。

[0327] 步骤1b酸-封端的聚合物与环氧化物的反应

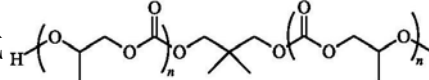
[0328] 将来自步骤1a的100g产物与乙腈(25mL)和环氧丙烷(50mL,0.71mol)在250mL圆底烧瓶中合并,并在室温下在氮气下搅拌1h。装入(7.0x10<sup>-4</sup>mol)的salcy钴(III)催化剂并将反应物在室温下搅拌16h,然后真空浓缩。将反应混合物用50mL乙腈稀释、经才利特搅拌、过滤并真空浓缩以提供呈淡黄色粘稠液体的式Q3的聚合物(77g,80%产率):M<sub>n</sub>=1980g/mol,PDI=1.1;OH#77mg KOH/g。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,400MHz,图2)

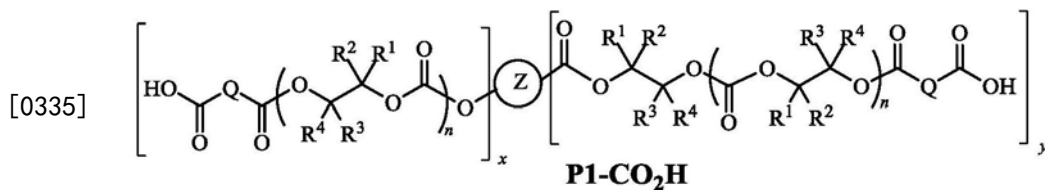
[0329] 实施例2。

[0330] 合成式P2a的脂肪族聚碳酸酯组合物:



[0333] 步骤2a合成酸-封端的聚合物

[0334] 将100g式  且具有1,490g/mol的数均分子量(Mn)和1.1的PDI的聚(碳酸丙烯酯)多元醇,根据实施例1,步骤1a的条件处理,除了戊二酸酐用于替代琥珀酸酐以得到式P1-CO<sub>2</sub>H的产物



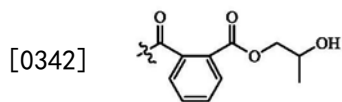
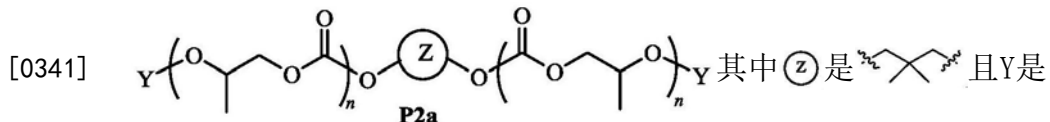
[0336] 其中  $\textcircled{Z}$  是 , R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>是-H,R<sup>4</sup>是-CH<sub>3</sub>,Q是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,x是2且y是0。

[0337] 步骤2b酸-封端的聚合物与环氧化物的反应

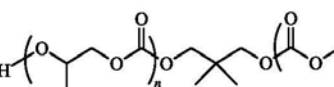
[0338] 将步骤2a的产物与乙腈 (25mL) 和环氧丙烷 (50mL, 0.71mol) 在250mL圆底烧瓶中合并并在室温下在氮气下搅拌1h。添加 (7.0x10<sup>-4</sup>mol) 的salcy钴 (III) 催化剂并将反应物在室温下搅拌16h, 然后真空浓缩。将反应混合物用乙腈 (50mL) 稀释、经才利特搅拌、过滤并真空浓缩以得到所需产物。

[0339] 实施例3.

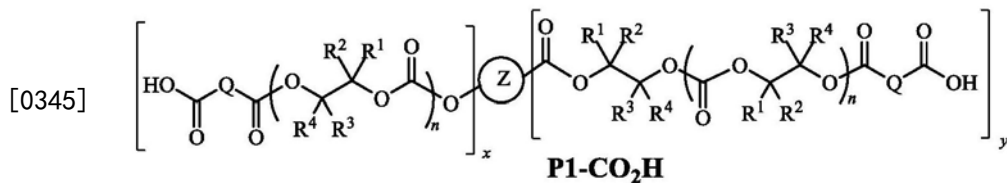
[0340] 合成式P2a的脂肪族聚碳酸酯组合物:





[0343] 步骤3a合成酸-封端的聚合物

[0344] 将100g式  且具有1,490g/mol的数均分子量 (Mn)

和1.1的PDI的聚(碳酸丙烯酯)多元醇, 根据实施例1, 步骤1a的条件处理, 除了邻苯二甲酸酐用于替代琥珀酸酐以得到式P1-CO<sub>2</sub>H的产物



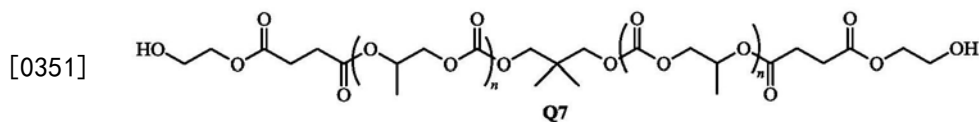
[0346] 其中 Z 是  , R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>是-H, R<sup>4</sup>是-CH<sub>3</sub>, Q是  x是2且y是0。

[0347] 步骤3b酸-封端的聚合物与环氧化物的反应

[0348] 将步骤3a的产物与乙腈 (25mL) 和环氧丙烷 (50mL, 0.71mol) 在250mL圆底烧瓶中合并, 并在室温下在氮气下搅拌1h。添加 (7.0x10<sup>-4</sup>mol) 的salcy钴 (III) 催化剂并将反应物在室温下搅拌16h, 然后真空浓缩。将反应混合物用乙腈 (50mL) 稀释、经才利特搅拌、过滤并真空浓缩, 以提供所需产物。

[0349] 实施例4

[0350] 合成式Q7的脂肪族聚碳酸酯组合物。



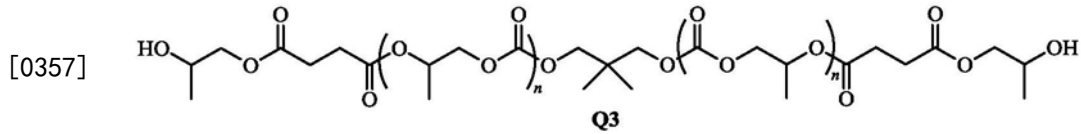
[0352] 将来自以上实施例1的步骤1a的100g产物与乙腈 (25mL) 和环氧乙烷 (0.71mol) 在250mL圆底烧瓶中合并, 并在室温下在氮气下搅拌1h。装入 (7.0x10<sup>-4</sup>mol) 的salcy钴 (III) 催化剂并将反应物在室温下搅拌16h, 然后真空浓缩。将反应混合物用50mL乙腈稀释、经才利特搅拌、过滤并真空浓缩以提供式Q7的聚合物。

[0353] 实施例5

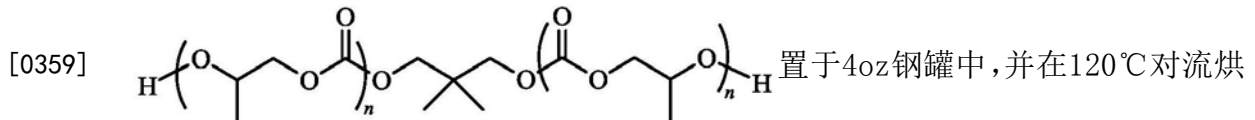
[0354] 本发明的聚合物的改善的热稳定性和碱稳定性的实例

[0355] 实施例5a.

[0356] 实验测定式Q3的脂肪族聚碳酸酯组合物的热稳定性。



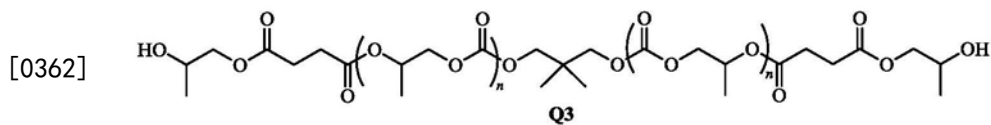
[0358] 将10g具有1,743g/mol的数均分子量 (Mn) 且PDI=1.1的式Q3的聚(碳酸丙烯酯)多元醇和10g具有1,490g/mol的Mn和1.1的PDI的下式的对照聚(碳酸丙烯酯)多元醇:



箱中加热。以24h间隔移除样品,并通过<sup>1</sup>H NMR分析环状碳酸酯的形成。图3中的结果显示具有组合物Q3的脂肪族聚碳酸酯经3天在120℃下产生<1wt%的环状碳酸酯,而对照聚(碳酸丙烯酯)多元醇已分解为>50wt%的环状碳酸酯。

[0360] 实施例5b.

[0361] 在三乙胺的存在下实验测定式Q3的脂肪族聚碳酸酯组合物的改善的稳定性。



[0363] 将0.5g式Q3的聚(碳酸丙烯酯)多元醇和0.5g对照聚(碳酸丙烯酯)多元醇(均如实施例5a所述)置于20mL玻璃小瓶中,装入三乙胺(25mg,5wt%)并在铝反应区段中加热至50℃。16h后移除样品并通过<sup>1</sup>H NMR分析环状碳酸酯的形成(图4)。结果确认了本发明的聚碳酸酯Q3比未改性的多元醇对三乙胺更稳定。

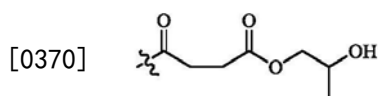
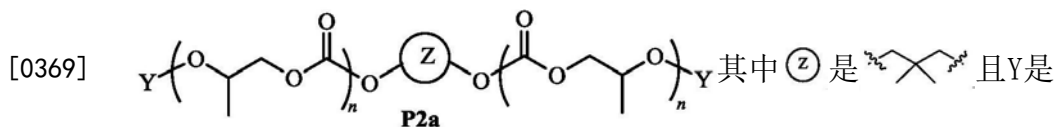
[0364] 实施例5c.

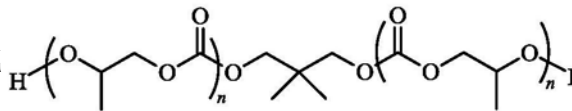
[0365] 在二丁胺的存在下实验测定式Q3的脂肪族聚碳酸酯组合物的改善的稳定性。

[0366] 将0.5g式Q3的聚(碳酸丙烯酯)多元醇和0.5g对照聚(碳酸丙烯酯)多元醇(均如实施例5a所述)置于20mL玻璃小瓶中,装入二丁胺(25mg,5wt%)并使用铝反应区段加热至50℃。16h后移除样品并通过<sup>1</sup>H NMR分析环状碳酸酯的形成(图5)。结果确认了本发明的聚碳酸酯Q3比未改性的多元醇对三丁胺更稳定。

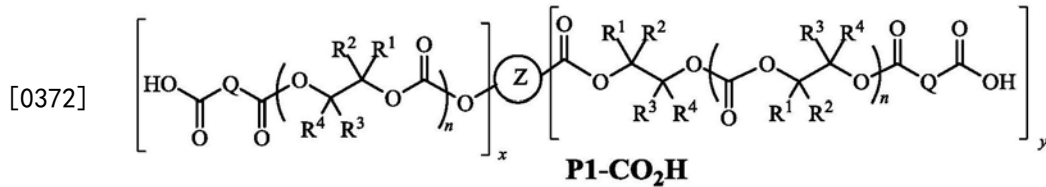
[0367] 实施例6. 至酯端-加帽的多元醇的两步一锅反应


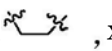
[0368] 合成式P2a的脂肪族聚碳酸酯组合物:

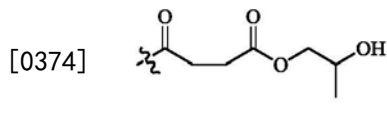
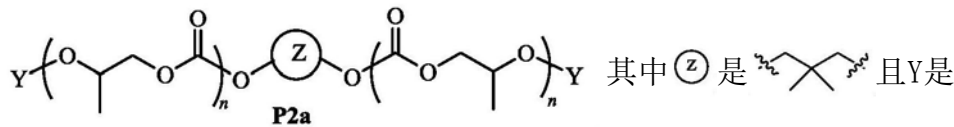


[0371] 将428g式  并且具有1,490g/mol的数均

分子量 (Mn)、1.1的PDI且碳酸酯含量大于99%的聚(碳酸丙烯酯)多元醇与丙酸甲酯(135mL)在500mL圆底烧瓶中合并。装入琥珀酸酐(89g,0.88mol)并使反应物在75°C下搅拌30min。经6分钟分批添加二-异丙基乙胺(10.8g,0.09mol)并将反应物在75°C下在氮气下搅拌4小时。反应混合物的样品指示>99%转化为所需的酸端-加帽的多元醇P1-CO<sub>2</sub>H



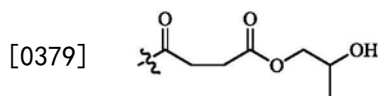
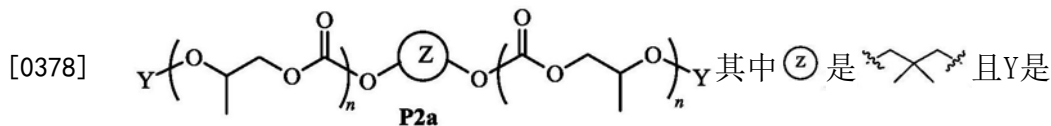
[0373] 其中 Z 是 , R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>是-H,R<sup>4</sup>是-CH<sub>3</sub>,Q是 , x是2且y是0。将反应混合物冷却至室温并添加环氧丙烷(99g,1.7mol)。添加salcy钴(III)催化剂(2.1x 10<sup>-3</sup>mol)并将混合物再搅拌4小时。取出样品以显示中间体多元醇P1-CO<sub>2</sub>H被转化为所需产物P2a:

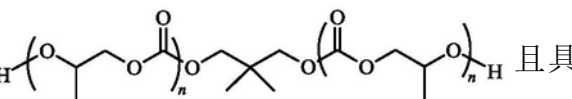


[0375] 将多元醇溶液经Microcel C(60g)树脂搅拌以移除催化剂,过滤,然后真空移除溶剂以提供所需的端-加帽产物。

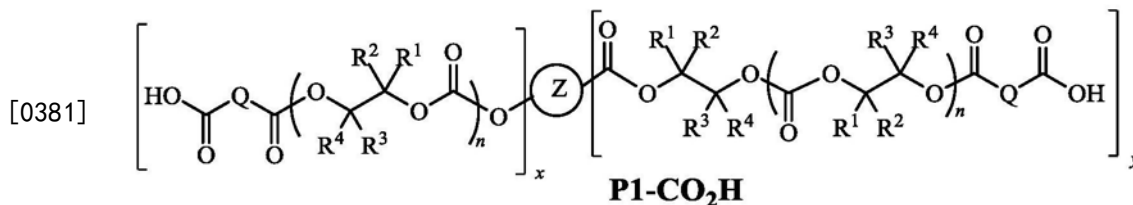
[0376] 实施例7. 至酯端-加帽的多元醇的两步一锅反应



[0377] 合成式P2a的脂肪族聚碳酸酯组合物:

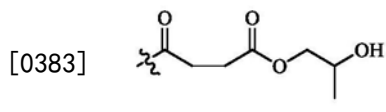
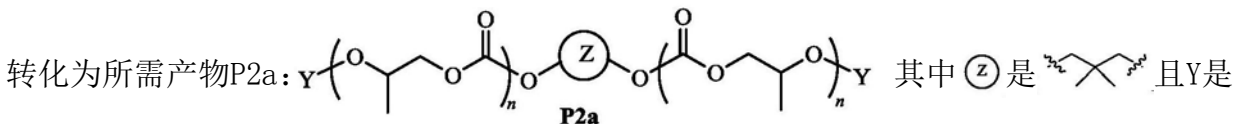


[0380] 将94g式  且具有1,490g/mol的数均分子量

(Mn)、1.1的PDI和碳酸酯含量大于99%的聚(碳酸丙烯酯)多元醇与二元酯(106g)在1000mL圆底烧瓶中合并并加热至50°C。将琥珀酸酐(21.6g,0.22mol)装入烧瓶并使反应物在50°C下搅拌10min。经2分钟分批添加三乙胺(14.3g,0.14mol)并将反应物在50°C下在氮气下搅拌1.5小时。反应混合物的样品指示>99%转化为所需的酸端-加帽的多元醇P1-CO<sub>2</sub>H



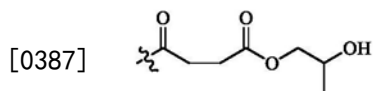
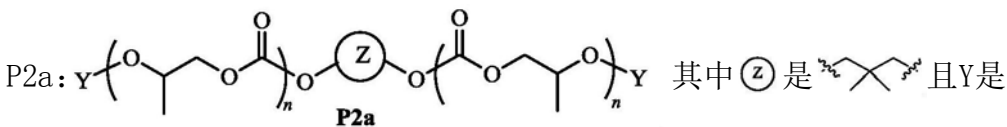
[0382] 其中 Z 是 , R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>是-H, R<sup>4</sup>是-CH<sub>3</sub>, Q是  , x是2且y是0。添加环氧丙烷(33g, 0.56mol) 并将混合物在50℃下搅拌23h。取出样品以显示中间体多元醇P1-CO<sub>2</sub>H被



[0384] 实施例8. 用环状酸酐终止环氧化物/CO<sub>2</sub>共聚以产生酸端-加帽的多元醇, 然后用残余的环氧丙烷转化为羟端-加帽的多元醇。

[0385] 添加环氧丙烷(30g, 0.52mol)、新戊二醇(3.5g, 0.033mol) 和salcy钴(III) 催化剂(45mg) (参见如W02010/028362) 至300mL Parr高压釜。将反应器置于35℃并用CO<sub>2</sub>加压至300psi。将反应混合物搅拌18小时(获得约90%环氧丙烷转化), 然后添加琥珀酸酐(6.8g, 0.068mol) 于丙酸甲酯(100mL) 中的混合物。将反应器放空至大气压并将温度增加至70℃持续8小时。

[0386] 将反应混合物冷却至室温, 用才利特浆化、过滤并真空去除溶剂以提供所需产物



[0388] 实施例9. 按照实施例1的相同程序, 除了DMAP被N-甲基咪唑、三乙胺或二-异丙胺替代。

[0389] 实施例10. 按照与实施例6相同的程序, 除了二-异丙基乙胺被三乙胺替代或者使用二-异丙胺和三乙胺的混合物。

[0390] 实施例11. 按照与实施例7相同的程序, 除了使用二-异丙胺和三乙胺的混合物。

[0391] 实施例12. 按照与实施例8相同的程序, 但在排空反应器后, 添加额外的催化剂。

[0392] 实施例13. 按照与实施例8相同的程序, 但在排空反应器后, 添加额外的环氧丙烷。

[0393] 实施例14. 按照与实施例8相同的程序, 但在排空反应器后, 添加三乙胺(相对于新戊二醇为0.5当量)。

[0394] 实施例15. 按照与实施例8相同的程序, 但在排空反应器后, 添加三乙胺(相对于新戊二醇为0.5当量) 和二-异丙胺(相对于新戊二醇为0.5当量) 的混合物。

[0395] \*\*\*\*\*

[0396] 所有专利、专利申请(包括临时专利申请)和出版物及本文引用的可以电子形式获得的材料的全部公开内容通过引用并入。已经提供了前文详述和实施例仅用于清楚理解。从其应理解没有不必要的限制。本发明不限于所示和所述的精确细节;许多变化将对本领域的技术人员显而易见,并且意在包含在由权利要求书所定义的本发明内。

[0397] 附录I

[0398] 异氰酸酯试剂

[0399] 如上所述,本发明的某些组合物包含衍生自与聚异氰酸酯试剂反应的高聚物。这些异氰酸酯试剂的目的是与脂肪族聚碳酸酯多元醇上的反应性末端基团反应以通过链延伸和/或交联形成高分子量结构。

[0400] 聚氨酯合成领域是先进的且非常大量的异氰酸酯和相关的聚氨酯前体是本领域已知的。尽管说明书的该章节描述了适用于本发明的某些实施方案中的异氰酸酯,应理解使用可替代的异氰酸酯连同本公开的教导内容配制在本发明的范围内的另外的物质组合物在聚氨酯制剂领域的技术人员的能力范围内。适合的异氰酸酯化合物及相关方法的描述可见于:Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes Ionescu, Mihail 2005 (ISBN 978-1-84735-035-0) 和 H. Ulrich, "Urethane Polymers," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997, 其每一个的整体通过应用并入本文。

[0401] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂包含两个或多个异氰酸酯基团/分子。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是二异氰酸酯。在其它实施方案中,异氰酸酯试剂是高级聚异氰酸酯,诸如三异氰酸酯、四异氰酸酯、异氰酸酯聚合物或寡聚物等,其通常是主要二异氰酸酯的混合物的少数组分。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是脂肪族聚异氰酸酯或者脂肪族聚异氰酸酯的衍生物或寡聚物。在其它实施方案中,异氰酸酯是芳族聚异氰酸酯或者芳族聚异氰酸酯的衍生物或寡聚物。在某些实施方案中,异氰酸酯可包括以上类型的异氰酸酯的任何两种或多种的混合物。

[0402] 在某些实施方案中,可用于产生聚氨酯粘附剂的异氰酸酯试剂包括脂肪族、环脂肪族和芳族的二异氰酸酯化合物。

[0403] 适合的脂肪族和环脂肪族异氰酸酯化合物包括例如,1,3-三亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,9-九亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二乙醚二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯-缩二脲。

[0404] 适合的芳族异氰酸酯化合物包括例如,对苯二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、3,3'-亚甲基二甲代亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯-三羟甲基丙烷加合物、三苯基甲烷三异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、四氯亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和三异氰酸酯苯基硫代磷酸酯。

[0405] 在某些实施方案中,采用的异氰酸酯化合物包括以下的一种或多种:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。在某些实施方案中,采用的异氰酸酯化合物是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。以上提及的二异氰酸酯化

合物可单独使用或以其两种或多种的混合物的形式使用。

[0406] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂选自由以下组成的组:1,6-六甲胺二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'亚甲基-双(环己基异氰酸酯)(H<sub>12</sub>MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(MDI)、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、1,3-双(异氰酸基甲基)环己烷(H6-XDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、异氰酸基甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(TIN)、三苯基甲烷-4,4',4''三异氰酸酯、三(对异氰酸基甲基)硫代硫酸酯、1,3-双(异氰酸基甲基)苯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、三甲基己烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、HDI脲基甲酸酯三聚体、HDI脲二酮和HDI-三聚体及这些中的任两个或多个的混合物。

[0407] 在某些实施方案中,异氰酸酯试剂选自由以下组成的组:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是1,6-六亚甲基二异氰酸酯。在某些实施方案中,异氰酸酯试剂是异佛尔酮二异氰酸酯。

[0408] 适用于本发明的某些实施方案中的异氰酸酯可以各种商品名商购获得。适合的可商购获得的异氰酸酯的实例包括以商品名销售的材料:Desmodur® (Bayer Material Science)、Tolonate® (Perstorp)、Takenate® (Takeda)、Vestanat® (Evonik)、Desmotherm® (Bayer Material Science)、Bayhydur® (Bayer Material Science)、Mondur (Bayer Material Science)、Suprasec (Huntsman Inc.)、Lupranate® (BASF)、Trixene (Baxenden)、Hartben® (Benasedo)、Ucopol® (Sapici)和Basonat® (BASF)。这些商品名的每一个涵盖各种异氰酸酯材料,其可以各种级别和制剂的形式获得。选择适合的可商购获得的异氰酸酯材料作为试剂生产用于特定应用的聚氨酯组合物在聚氨酯涂覆技术领域的技术人员使用本专利申请的教导内容和公开内容连同由以上提及的供应商以产品数据表提供的信息的能力范围内。

[0409] 另外适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以商品名Lupranate® (BASF)销售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自由表1所示的材料组成的组,并且通常选自该列表中为1.95至2.1官能性异氰酸酯的子集:

产品	描述	% NCO	标称官能度
<u>Lupranate M</u>	4,4' MDI	33.5	2
<u>Lupranate MS</u>	4,4' MDI	33.5	2
<u>Lupranate MI</u>	2,4' 和 4,4' MDI 掺混物	33.5	2
<u>Lupranate LP30</u>	液体纯 4,4' MDI	33.1	2
<u>Lupranate 227</u>	单体/改性 MDI 掺混物	32.1	2
<b>碳二亚胺改性 MDI</b>			
<u>Lupranate 5143</u>	碳二亚胺改性 4,4' MDI	29.2	2.2
<u>Lupranate MM103</u>	碳二亚胺改性 4,4' MDI	29.5	2.2
<u>Lupranate 219</u>	碳二亚胺改性 4,4' MDI	29.2	2.2
<u>Lupranate 81</u>	碳二亚胺改性 MDI	29.5	2.2
<u>Lupranate 218</u>	碳二亚胺改性 MDI	29.5	2.2
<b>聚合物 MDI (PMDI)</b>			
<u>Lupranate M10</u>	低官能度聚合物	31.7	2.2
<u>Lupranate R2500U</u>	聚合物 MDI 变体	31.5	2.7
<u>Lupranate M20S</u>	中官能度聚合物	31.5	2.7
<u>Lupranate M20FB</u>	中官能度聚合物	31.5	2.7
<u>Lupranate M70L</u>	高官能度聚合物	31	3
<u>Lupranate M200</u>	高官能度聚合物	30	3.1
<b>聚合物 MDI 掺混物和衍生物</b>			
<u>Lupranate 241</u>	低官能度聚合物	32.6	2.3
<u>Lupranate 230</u>	低粘度聚合物	32.5	2.3
<u>Lupranate 245</u>	低粘度聚合物	32.3	2.3
<u>Lupranate TF2115</u>	中官能度聚合物	32.3	2.4
<u>Lupranate 78</u>	中官能度聚合物	32	2.3
<u>Lupranate 234</u>	低官能度聚合物	32	2.4
<u>Lupranate 273</u>	低粘度聚合物	32	2.5
<u>Lupranate 266</u>	低粘度聚合物	32	2.5
<u>Lupranate 261</u>	低粘度聚合物	32	2.5
<u>Lupranate 255</u>	低粘度聚合物	31.9	2.5
<u>Lupranate 268</u>	低粘度聚合物	30.6	2.4
<b>选定的 MDI 预聚合物</b>			
<u>Lupranate 5010</u>	高官能预聚物	28.6	2.3
<u>Lupranate 223</u>	纯 MDI 的低粘度衍生物	27.5	2.2
<u>Lupranate 5040</u>	中官能性、低粘度	26.3	2.1
<u>Lupranate 5110</u>	聚合物 MDI 预聚物	25.4	2.3
<u>Lupranate MP102</u>	4,4' MDI 预聚物	23	2
<u>Lupranate 5090</u>	特定 4,4' MDI 预聚物	23	2.1
<u>Lupranate 5050</u>	中官能性、中 NCO 预聚物	21.5	2.1
<u>Lupranate 5030</u>	特定 MDI 预聚物	18.9	NA
<u>Lupranate 5080</u>	2,4'-MDI 增强的预聚物	15.9	2
<u>Lupranate 5060</u>	低官能度、高 MW 预聚物	15.5	2
<u>Lupranate 279</u>	低官能度、特定预聚物	14	2
<u>Lupranate 5070</u>	特定 MDI 预聚物	13	2
<u>Lupranate 5020</u>	低官能度、低 NCO	9.5	2
<b>甲苯二异氰酸酯 (TDI)</b>			
<u>Lupranate T80-</u>	80/20 :2,4/2,6 TDI	48.3	2
<u>Lupranate T80-</u>	高酸度 TDI	48.3	2
<u>Lupranate 8020</u>	80/20:TDI/ 聚合物 MDI	44.6	2.1

[0410]

[0411] 表1

[0412] 其它适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以可从 Bayer Material Science

获得的商品名 Desmodur® 销售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自由表2所示的材料组成的组,并且通常选自该列表中为1.95至2.1官能性异氰酸酯的子集:

商品名	描述
Desmodur® 2460 M	单体二苯基甲烷二异氰酸酯, 其具有高含量的 2,4'-异构体
Desmodur® 44 M	单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。
Desmodur® 44 MC	Desmodur 44 MC Flakes 是单体二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。
Desmodur® BL 1100/1	基于 TDI 的嵌段芳族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 1265 MPA/X	基于 TDI 的嵌段芳族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 3175 SN	基于 HDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 3272 MPA	基于 HDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 3370 MPA	基于 HDI 嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 3475 BA/SN	基于 HDI / IPDI 的脂肪族交联烤聚氨脂树脂
Desmodur® BL 3575/1 MPA/SN	基于 HDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 4265 SN	基于 IPDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® BL 5375	基于 H 12 MDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® CD-L	Desmodur CD-L 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性异氰酸酯。
Desmodur® CD-S	Desmodur CD-S 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的改性异氰酸酯。
Desmodur® D XP 2725	亲水改性聚异氰酸酯
Desmodur® DA-L	基于六亚甲基二异氰酸酯的亲水性脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® DN	低挥发性脂肪族聚异氰酸酯
Desmodur® E 1160	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物
Desmodur® E 1361 BA	基于二苯乙烯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物
Desmodur® E 1361 MPA/X	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物
Desmodur® E 14	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物

[0413]

[0414]

<b>Desmodur<sup>®</sup> E 15</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 1660</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 1750 PR</b>	基于甲苯二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 20100</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的改性聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 21</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 2190 X</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 22</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 2200/76</b>	Desmodur E 2200/76 是基于具有异构体的(MDI)的预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 23</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 29</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 305</b>	Desmodur E 305 是基于六亚甲基二异氰酸酯的大型直链脂肪族 NCO 预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 3265 MPA/SN</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)的脂肪族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E 3370</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2605</b>	基于甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2605</b>	基于甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2715</b>	基于 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-MDI)和己二醇的芳族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2723</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2726</b>	基于 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2727</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物。

[0415]

<b>Desmodur<sup>®</sup> E XP 2762</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> H</b>	单体脂肪族二异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> HL</b>	基于二苯乙烯二异氰酸酯/六亚甲基二异氰酸酯的芳族/脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> I</b>	单体环脂肪族二异氰酸酯。
<b>Desmodur<sup>®</sup> IL 1351</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> IL 1451</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> IL BA</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> IL EA</b>	基于二苯乙烯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯树脂
<b>Desmodur<sup>®</sup> L 1470</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> L 67 BA</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> L 67 MPA/X</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> L 75</b>	基于甲苯二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> LD</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)的低官能度异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> LS 2424</b>	具有高含量 2,4'-异构体的单体二苯基甲烷二异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> MT</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 100</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3200</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (低-粘度 HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3300</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3368 BA/SN</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3368 SN</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3386 BA/SN</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3390 BA</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3390 BA/SN</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3400</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 脲二酮)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3600</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (低-粘度 HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3790 BA</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (高官能性 HDI 三聚体)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3800</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (增韧 HDI 三聚体)

<b>Desmodur<sup>®</sup> N 3900</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯的低-粘度脂肪族聚异氰酸酯树脂
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 50 BA/MPA</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 75 BA</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 75 MPA</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> N 75 MPA/X</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 缩二脲)
<b>Desmodur<sup>®</sup> NZ 1</b>	脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> PC-N</b>	Desmodur PC-N 是改性二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。
<b>Desmodur<sup>®</sup> PF</b>	Desmodur PF 是改性二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)。
<b>Desmodur<sup>®</sup> PL 340, 60 % BA/SN</b>	基于 IPDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> PL 350</b>	基于 HDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> RC</b>	甲苯二异氰酸酯 (TDI)的聚异氰脲酸酯于乙酸乙酯中的溶液。
<b>Desmodur<sup>®</sup> RE</b>	三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯于乙酸乙酯中的溶液
<b>Desmodur<sup>®</sup> RFE</b>	三(对异氰酸基苯基)硫代磷酸酯于乙酸乙酯中的溶液
<b>Desmodur<sup>®</sup> RN</b>	含脂肪族和芳族的 NCO 基团的聚异氰脲酸酯于乙酸乙酯中的溶液。
<b>Desmodur<sup>®</sup> T 100</b>	纯 2,4'-甲苯二异氰酸酯 (TDI)
<b>Desmodur<sup>®</sup> T 65 N</b>	比率为 67 : 33 的 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI)
<b>Desmodur<sup>®</sup> T 80</b>	比率为 80 : 20 的 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI)
<b>Desmodur<sup>®</sup> T 80 P</b>	比率为 80 : 20 的 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI), 其中可水解氯的含量增加
<b>Desmodur<sup>®</sup> VH 20 N</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> VK</b>	Desmodur VK 产品是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和高官能同系物 (PMDI)的混合物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VKP 79</b>	Desmodur VKP 79 是改性二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和同系物的混合物。

[0416]

[0417]

<b>Desmodur<sup>®</sup> VKS 10</b>	Desmodur VKS 10 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和高官能同系物 (PMDI)的混合物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VKS 20</b>	Desmodur VKS 20 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和高官能同系物 (PMDI)的混合物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VKS 20 F</b>	Desmodur VKS 20 F 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和高官能同系物(PMDI)的混合物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VKS 70</b>	Desmodur VKS 70 是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和同系物的混合物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VL</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2078/2</b>	基于 IPDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2086</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2257</b>	基于 HDI 的嵌段脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2371</b>	基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> VP LS 2397</b>	Desmodur VP LS 2397 是基于聚丙烯醚二醇和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)的直链预聚物。其含有异氰酸酯基团。
<b>Desmodur<sup>®</sup> W</b>	单体环脂肪族二异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> W/1</b>	单体环脂肪族二异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2404</b>	Desmodur XP 2404 是单体聚异氰酸酯的混合物
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2406</b>	基于异佛尔酮二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯预聚物
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2489</b>	脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2505</b>	Desmodur XP 2505 是基于二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)与异构体和高官能同系物 (PMDI)的含醚基团的预聚物。
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2551</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯的芳族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2565</b>	基于异佛尔酮二异氰酸酯的低-粘度、脂肪族聚异氰酸酯树脂。
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2580</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur<sup>®</sup> XP 2599</b>	含醚基团且基于六亚甲基-1,6-二异氰酸酯 (HDI)的脂肪族预聚物

[0418]

<b>Desmodur® XP 2617</b>	Desmodur XP 2617 是基于六亚甲基二异氰酸酯的大型直链 NCO 预聚物。
<b>Desmodur® XP 2665</b>	基于二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)的芳族聚异氰酸酯预聚物。
<b>Desmodur® XP 2675</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (高官能性 HDI 三聚体)
<b>Desmodur® XP 2679</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 脲基甲酸酯三聚体)
<b>Desmodur® XP 2714</b>	基于六亚甲基二异氰酸酯的硅烷-官能性脂肪族聚异氰酸酯
<b>Desmodur® XP 2730</b>	低-粘度脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 脲二酮)
<b>Desmodur® XP 2731</b>	脂肪族聚异氰酸酯 (HDI 脲基甲酸酯三聚体)
<b>Desmodur® XP 2742</b>	改性脂肪族聚异氰酸酯 (HDI-三聚体)含有 SiO <sub>2</sub> -纳米颗粒

[0419] 表2

[0420] 另外适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以商品名 Tolonate® (Perstorp) 销售。在某些实施方案中,异氰酸酯选自由表3所示的材料组成的组,并且通常选自该列表中为1.95至2.1官能性异氰酸酯的子集:

[0421]

Tolonate™ D2	嵌段脂肪族聚异氰酸酯, 以 75 %于芳族溶剂中的固体供应
Tolonate™ HDB	粘稠的不含溶剂脂肪族聚异氰酸酯
Tolonate™ HDB-LV	不含溶剂的低粘度脂肪族聚异氰酸酯
Tolonate™ HDB 75 B	脂肪族聚异氰酸酯, 以 75%于甲氧基乙酸丙酯中的固体供应
Tolonate™ HDB 75 BX	脂肪族聚异氰酸酯, 以 75%固体供应
Tolonate™ HDT	中粘度、不含溶剂的脂肪族聚异氰酸酯
Tolonate™ HDT-LV	是不含溶剂的低粘度脂肪族聚异氰酸酯
Tolonate™ HDT-LV2	不含溶剂的极低粘度脂肪族聚异氰酸酯
Tolonate™ HDT 90	脂肪族聚异氰酸酯, 基于 HDI-三聚体 (异氰脲酸酯), 以 90% 固体供应
Tolonate™ HDT 90 B	脂肪族聚异氰酸酯, 基于 HDI-三聚体 (异氰脲酸酯), 以 90% 固体供应

[0422]	Tolonate™ IDT 70 B	脂肪族聚异氰酸酯, 基于 HDI-三聚体 (异氰脲酸酯), 以 70% 固体供应
	Tolonate™ IDT 70 S	脂肪族聚异氰酸酯, 基于 HDI-三聚体 (异氰脲酸酯), 以 70% 固体供应
	Tolonate™ X FD 90 B	基于 HDI-三聚体的高官能性速干脂肪族聚异氰酸酯, 以 90% 固体供应

[0423] 表3

[0424] 其它适用于本发明的某些实施方案的异氰酸酯以可从Bayer Material Science 获得的商品名Mondur®销售。在某些实施方案中, 异氰酸酯选自由表4所示的材料组成的组, 并且通常选自该列表中为1.95至2.1官能性异氰酸酯的子集:

商品名	描述
<b>MONDUR 445</b>	TDI/MDI 掺混聚异氰酸酯; 甲苯二异氰酸酯和聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯的掺混物; NCO 重量 44.5-45.2%
<b>MONDUR 448</b>	改性聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI)预聚物; NCO 重量 27.7%; 粘度 140 mPa·s @ 25°C; 当量 152; 官能度 2.2
<b>MONDUR 489</b>	改性聚合二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 31.5%; 粘度 700 mPa·s @ 25°C; 当量 133; 官能度 3.0
<b>MONDUR 501</b>	改性单体二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); 异氰酸酯-封端的聚酯预聚物; NCO 重量 19.0%; 粘度 1,100 mPa·s @ 25°C; 当量 221; 官能度 2
<b>MONDUR 541</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); 用于复合木材产品的粘合剂且作为粘附制剂中的原料; NCO 重量 31.5%; 粘度 200 mPa·s @ 25°C
<b>MONDUR 582</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); 用于复合木材产品的粘合剂且作为粘附制剂中的原料; NCO 重量 31.0%; 粘度 200 mPa·s @ 25°C
<b>MONDUR 541-Light</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 32.0%; 粘度 70 mPa·s @ 25°C; 当量 131; 官能度 2.5

[0426]

<b>MONDUR 841</b>	改性聚合物 MDI 预聚物; NCO, Wt 30.5%; 酸度, Wt 0.02%; 胺当量 132; 25°C 的粘度, mPa·s 350; 25°C 的比重 1.24; 闪点, PMCC, °F >200
<b>MONDUR 1437</b>	改性二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); 异氰酸酯-封端的聚醚预聚物; NCO 重量 10.0%; 粘度 2,500 mPa·s @ 25°C; 当量 420; 官能度 2
<b>MONDUR 1453</b>	改性二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); 基于聚丙烯醚二醇 (PPG) 的异氰酸酯-封端的聚醚预聚物; NCO 重量 16.5%; 粘度 600 mPa·s @ 25°C; 当量 254; 官能度 2
<b>MONDUR 1515</b>	改性聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI) 预聚物; 用于生产刚性聚氨酯泡沫, 特别用于家电行业; NCO 重量 30.5%; 粘度 350 mPa·s @ 25°C
<b>MONDUR 1522</b>	改性单体 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); NCO 重量 29.5%; 粘度 50 mPa·s @ 25°C; 当量 143; 官能度 2.2
<b>MONDUR MA-2300</b>	改性单体 MDI, 脲基甲酸酯-改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); NCO 重量 23.0%; 粘度 450 mPa·s @ 25°C; 当量 183; 官能度 2.0
<b>MONDUR MA 2600</b>	改性单体 MDI, 脲基甲酸酯-改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); NCO 重量 26.0%; 粘度 100 mPa·s @ 25°C; 当量 162; 官能度 2.0
<b>MONDUR MA 2601</b>	芳族二异氰酸酯掺混物, 与含 2,4'-异构体的聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI) 掺混的脲基甲酸酯-改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI); NCO 重量 29.0%; 粘度 60 mPa·s @ 25°C; 当量 145; 官能度 2.2
<b>MONDUR MA 2603</b>	MDI 预聚物; 与脲基甲酸酯-改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 掺混的异氰酸酯-封端的 (MDI) 预聚物; NCO 重量 16.0%; 粘度 1,050 mPa·s @ 25°C; 当量 263; 官能度 2.0
<b>MONDUR MA-2902</b>	改性单体 MDI, 脲基甲酸酯-改性的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); NCO 重量 29.0%; 粘度 40 mPa·s @ 25°C; 当量 145; 官能度 2.0

[0427]

<b>MONDUR MA-2903</b>	改性单体 MDI; 异氰酸酯-封端的(MDI)预聚物; NCO 重量 19.0%; 粘度 400 mPa·s @ 25°C; 当量 221; 官能度 2.0
<b>MONDUR MA-2904</b>	脲基甲酸酯-改性的 MDI 聚醚预聚物; NCO 重量 12.0%; 粘度 1,800 mPa·s @ 25°C; 当量 350; 官能度 2.0
<b>MONDUR MB</b>	高纯度级双官能性异氰酸酯, 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯; 用于生产聚氨酯弹性体、粘合剂、涂料和中间体聚氨酯产品; 外观无色固体或液体; 比重 @ 50°C±15.5 1.19; 闪点 202°C PMCC; 粘度(呈熔融形式) 4.1 mPa·S; 堆密度 10 lb/gal (熔合)或 9.93 lb/gal (熔融); 冻结温度 39°C
<b>MONDUR MLQ</b>	单体二苯基甲烷二异氰酸酯; 用于泡沫、浇铸弹性体、涂料和粘合剂中; 外观浅黄色澄清液体, NCO 33.4% wt; 1.19 比重(25°C), 196°C 闪点, DIN 51758; 11-15°C 冻结温度
<b>MONDUR MQ</b>	高纯度级双官能性异氰酸酯, 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI); 用于生产固体聚氨酯弹性体、粘合剂、涂料和用于中间体聚氨酯产品中; 外观无色固体或液体; 比重 1.19 @ 50°C; 闪点 202°C PMCC; 粘度 4.1 mPa·S; 堆密度 10 lb./gal (熔合)或 9.93 lb./gal (熔融); 冻结温度 39°C
<b>MONDUR MR</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 31.5%; 粘度 200 mPa·s @ 25°C; 当量 133; 官能度 2.8
<b>MONDUR MR LIGHT</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 31.5%; 粘度 200 mPa·s @ 25°C; 当量 133; 官能度 2.8
<b>MONDUR MR-5</b>	聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 32.5%; 粘度 50 mPa·s @ 25°C; 当量 129; 官能度 2.4
<b>MONDUR MRS</b>	2,4'富聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 31.5%; 粘度 200 mPa·s @ 25°C; 当量 133; 官能度 2.6
<b>MONDUR MRS 2</b>	2,4'富聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 33.0%; 粘度 25 mPa·s @ 25°C; 当量 127; 官能度 2.2
<b>MONDUR MRS-4</b>	2,4'富聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 32.5%; 粘度 40 mPa·s @ 25°C; 当量 129; 官能度 2.4

[0428]	<b>MONDUR MRS-5</b>	2,4'富聚合物二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI); NCO 重量 32.3%; 粘度 55 mPa·s @ 25°C; 当量 130; 官能度 2.4
	<b>MONDUR PC</b>	改性 4,4'二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI); NCO 重量 25.8%; 粘度 145 mPa·s @ 25°C; 当量 163; 官能度 2.1
	<b>MONDUR PF</b>	改性 4,4'二苯基甲烷二异氰酸酯 (mMDI)预聚物; NCO 重量 22.9%; 粘度 650 mPa·s @ 25°C; 当量 183; 官能度 2
	<b>MONDUR TD-65</b>	单体甲苯二异氰酸酯 (TDI); 2,4 和 2,6 TDI 的 65/35 混合物; NCO 重量 48%; 粘度 3 mPa·s @ 25°C; 当量 87.5; 官能度 2
	<b>MONDUR TD-80 A 级</b>	单体甲苯二异氰酸酯 (TDI); 2,4 和 2,6 异构体的 80/20 混合物; NCO 重量 48%; 粘度 5 mPa·s @ 25°C; 当量 87.5; 官能度 2
	<b>MONDUR TD-80 A 级/B 级</b>	单体甲苯二异氰酸酯 (TDI); 2,4 和 2,6 异构体的 80/20 混合物; NCO 重量 48%; 粘度 5 mPa·s @ 25°C; 当量 87.5; 官能度 2

[0429] 表4

[0430] 在某些实施方案中,一种或多种上述异氰酸酯组合物以聚氨酯制造领域已知的混合物典型的制剂的形式提供。此类混合物可包含由摩尔过量的一种或多种异氰酸酯与包含反应性官能团诸如醇、胺、硫醇、甲酸酯等的反应性分子反应形成的预聚物。这些混合物还可包含溶剂、表面活性剂、稳定剂和本领域已知的其它添加剂。

[0431] 附录II

[0432] 共反应剂

[0433] 除了上文所述的脂肪族聚碳酸酯多元醇和异氰酸酯试剂之外,本发明的一些组合物可包含任选的共反应剂。共反应剂可包括其它类型的多元醇(如聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸或其它类别的聚碳酸酯多元醇),或含针对异氰酸酯有反应性的官能团(诸如羟基基团、氨基基团、硫醇基团等)的小分子。在某些实施方案中,此类共反应剂包括含针对异氰酸酯有反应性的两个或多个官能团的分子。

[0434] 在某些实施方案中,共反应剂包括多元醇。在某些实施方案中,共反应剂包括二羟醇。在某些实施方案中,二羟醇包括C<sub>2-40</sub>二醇。在某些实施方案中,二羟醇选自由以下组成的组:1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、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、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、异山梨醇、甘油单酯、甘油单醚、三羟甲基丙烷单酯、三羟甲基丙烷单醚、季戊四醇二酯、季戊四醇二醚及这些中任一种的烷氧化衍生物。

[0435] 在某些实施方案中,共反应剂包括选自由以下组成的组的二羟醇:二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、高级聚(乙二醇)(诸如具有220至约3000g/mol的数均分子量的那些)、二丙二醇、三丙二醇及高级聚(丙二醇)(诸如具有234至约3000g/mol的数均分子量的那些)。

[0436] 在某些实施方案中,共反应剂包括选自由以下组成的组的化合物的烷氧化衍生物

物：二酸、二醇或羟基酸。在某些实施方案中，烷氧化化衍生物包括乙氧化化或丙氧化化化合物。

[0437] 在某些实施方案中，共反应剂包括聚合物二醇。在某些实施方案中，聚合物二醇选自自由以下组成的组：聚醚、聚酯、羟基封端的聚烯烃、聚醚-共聚酯、聚醚聚碳酸酯、聚碳酸酯-共聚酯及这些中任一种的烷氧化化类似物。在某些实施方案中，聚合物二醇的平均分子量小于约2000g/mol。

[0438] 在某些实施方案中，共反应剂包括聚酯多元醇。在某些实施方案中，存在的聚酯多元醇包括基于二醇和二酸的材料(如基于以下物质的聚合物：肥酸(AA)；癸二酸(SBA)；琥珀酸(SA)；十二烷二酸(DDA)；间苯二甲酸(iPA)；杜鹃花酸(Az)；乙二醇(EG)；丙二醇(PG)；1,3-丙烷二醇；1,4-丁二醇(BDO)；1,6-己二醇(HID)；二乙二醇(DEG)；新戊二醇(NPG)；3-甲基-1,5-戊二醇(MPD)。这些的饲料包括但不限于：

[0439] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-EG聚酯；

[0440] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-EG/BDO聚酯；

[0441] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-PG聚酯

[0442] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-BDO聚酯；

[0443] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-BDO/HID聚酯；

[0444] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-DEG聚酯；

[0445] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-NPG聚酯；

[0446] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-NPG/HID聚酯；

[0447] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-HID聚酯；

[0448] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的AA-MPD聚酯；

[0449] 分子量为2,000、3,000、4,000或5,000g/mol的SEA-HID聚酯；

[0450] 分子量为2,000、3,000、4,000或5,000g/mol的DDA-HID聚酯；

[0451] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的Az-EG聚酯；

[0452] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的Az/iPA-EG/NPG聚酯；

[0453] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的SA-EG聚酯；

[0454] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的SA-DEG聚酯；

[0455] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的SA-NPG聚酯；和

[0456] 分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的SA-PG聚酯。

[0457] 在某些实施方案中，聚酯多元醇通过己内酯或丙内酯的开环-聚合形成。例如，分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的聚己内酯；或分子量为500、1,000、2,000或3,000g/mol的聚丙内酯。

[0458] 在一些实施方案中，共反应剂包括三醇或高级多元醇。在某些实施方案中，共反应剂选自自由以下组成的组：甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、己三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基己烷、1,4-环己烷三甲醇、季戊四醇单酯、季戊四醇单醚及这些中任一种的烷氧化化类似物。在某些实施方案中，烷氧化化衍生物包括乙氧化化或丙氧化化化合物。

[0459] 在一些实施方案中，共反应剂包括具有四至六个羟基基团的多元醇。在某些实施方案中，共反应剂包括二季戊四醇或其烷氧化化类似物。在某些实施方案中，共反应剂包括

山梨糖醇或其烷氧基化类似物。

[0460] 在某些实施方案中,官能性共反应剂包括含一个或多个可被转化为离子官能团的部分的多元醇。在某些实施方案中,可被转化为离子官能团的部分选自由以下组成的组:羧酸、酯、酸酐、磺酸、氨基磺酸、磷酸酯及氨基基团。

[0461] 在某些实施方案中,共反应剂包括具有通式  $(HO)_xQ(COOH)_y$  的羟-羧酸,其中Q是含1至12个碳原子的直链或支链烃基团且x和y各自为1至3的整数。在某些实施方案中,共反应剂包括二醇羧酸。在某些实施方案中,共反应剂包括双(羟基烷基)链烷酸。在某些实施方案中,共反应剂包括双(羟基甲基)链烷酸。在某些实施方案中,二醇羧酸选自由以下组成的组:2,2双-(羟甲基)-丙酸(二羟甲基丙酸,DMPA) 2,2-双(羟甲基)丁酸(二羟甲基丁酸;DMBA)、二羟琥珀酸(酒石酸)和4,4'-双(羟苯基)戊酸。在某些实施方案中,共反应剂包括N,N-双(2-羟烷基)羧酸。

[0462] 在某些实施方案中,共反应剂包括含磺酸官能团的多元醇。在某些实施方案中,共反应剂包括二醇磺酸。在某些实施方案中,含磺酸的多元醇选自由以下组成的组:2-羟甲基-3-羟丙烷磺酸、2-丁烯-1,4-二醇-2-磺酸及美国专利号4,108,814和美国专利申请公开号2010/0273029中公开的材料,其每一个的整体通过引用并入本文。

[0463] 在某些实施方案中,共反应剂包括含氨基磺酸官能团的多元醇。在某些实施方案中,含氨基磺酸的多元醇选自由以下组成的组:[N,N-双(2-羟烷基)氨基磺酸(其中每个烷基基团独立地地为 $C_{2-6}$ 直链、支链或环脂肪族基团)或其环氧化物加合物(所述环氧化物为环氧乙烷或环氧丙烷,例如添加的环氧化物的摩尔数为1至6),以及磺基聚羧酸[如磺间苯二甲酸、磺琥珀酸等]和氨基磺酸[如2-氨基乙烷磺酸、3-氨基丙烷磺酸等]的环氧化物加合物

[0464] 在某些实施方案中,共反应剂包括含磷酸酯基团的多元醇。在某些实施方案中,共反应剂包括双(2-羟烷基)磷酸酯(其中每个烷基基团独立地地为 $C_{2-6}$ 直链、支链基团或环脂肪族基团)。在某些实施方案中,共反应剂包括双(2-羟乙基)磷酸酯。

[0465] 在某些实施方案中,共反应剂包括含一个或多个氨基基团的多元醇。在某些实施方案中,共反应剂包括氨基二醇。在某些实施方案中,共反应剂包括含叔氨基基团的二醇。在某些实施方案中,氨基二醇选自由以下组成的组:二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、N-乙基二乙醇胺(EDEA)、N-丁基二乙醇胺(BDEA)、N,N-双(羟乙基)- $\alpha$ -氨基吡啶、二丙醇胺、二异丙醇胺(DIPA)、N-甲基二异丙醇胺、二异丙醇对甲苯胺、N,N-双(羟乙基)-3-氯苯胺、3-二乙基氨基丙烷-1,2-二醇、3-二甲基氨基丙烷-1,2-二醇和N-羟乙基哌啶。在某些实施方案中,共反应剂包括含季氨基基团的二醇。在某些实施方案中,包含季氨基基团的共反应剂是上述氨基醇的任一种的酸性盐或季铵化衍生物。

[0466] 如果需要,则具有至少一个可交联的官能团的化合物还可掺入本发明的预聚物。此类化合物的实例包括具有以下基团的那些:羰基、胺、环氧基、乙酰乙酰基、脲醛、经由氧化交联的自氧化基团、任选用UV活化的乙烯不饱和基团、烯炔和酰肼基团、嵌段异氰酸酯等,及此类基团和呈经保护形式的相同基团的混合物(因此交联可延缓直至应用所述组合物(如应用于基质)并且颗粒聚结发生),其可被逆转回它们所衍生的原始基团(用于在所需时间点交联)。

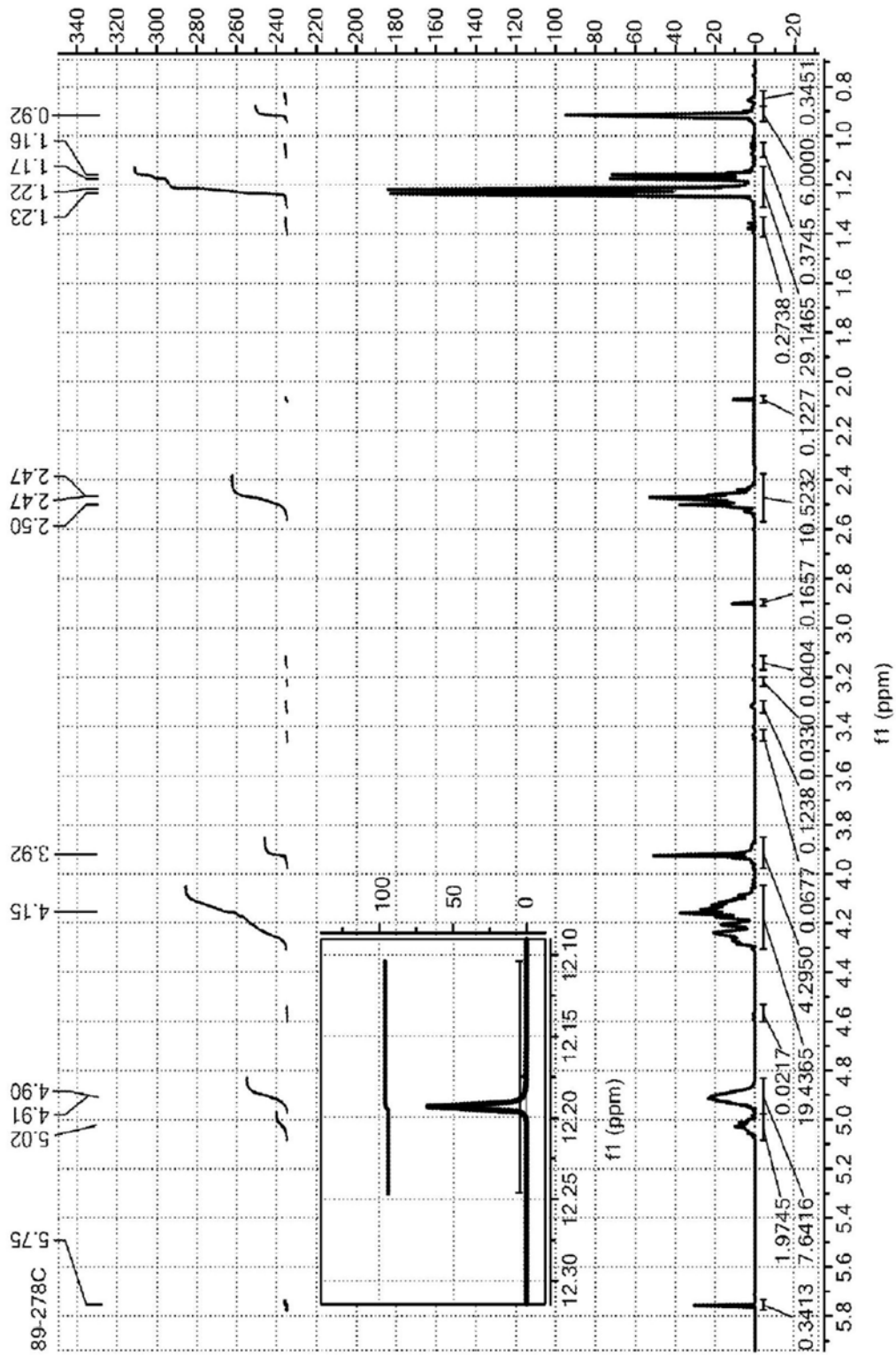


图1



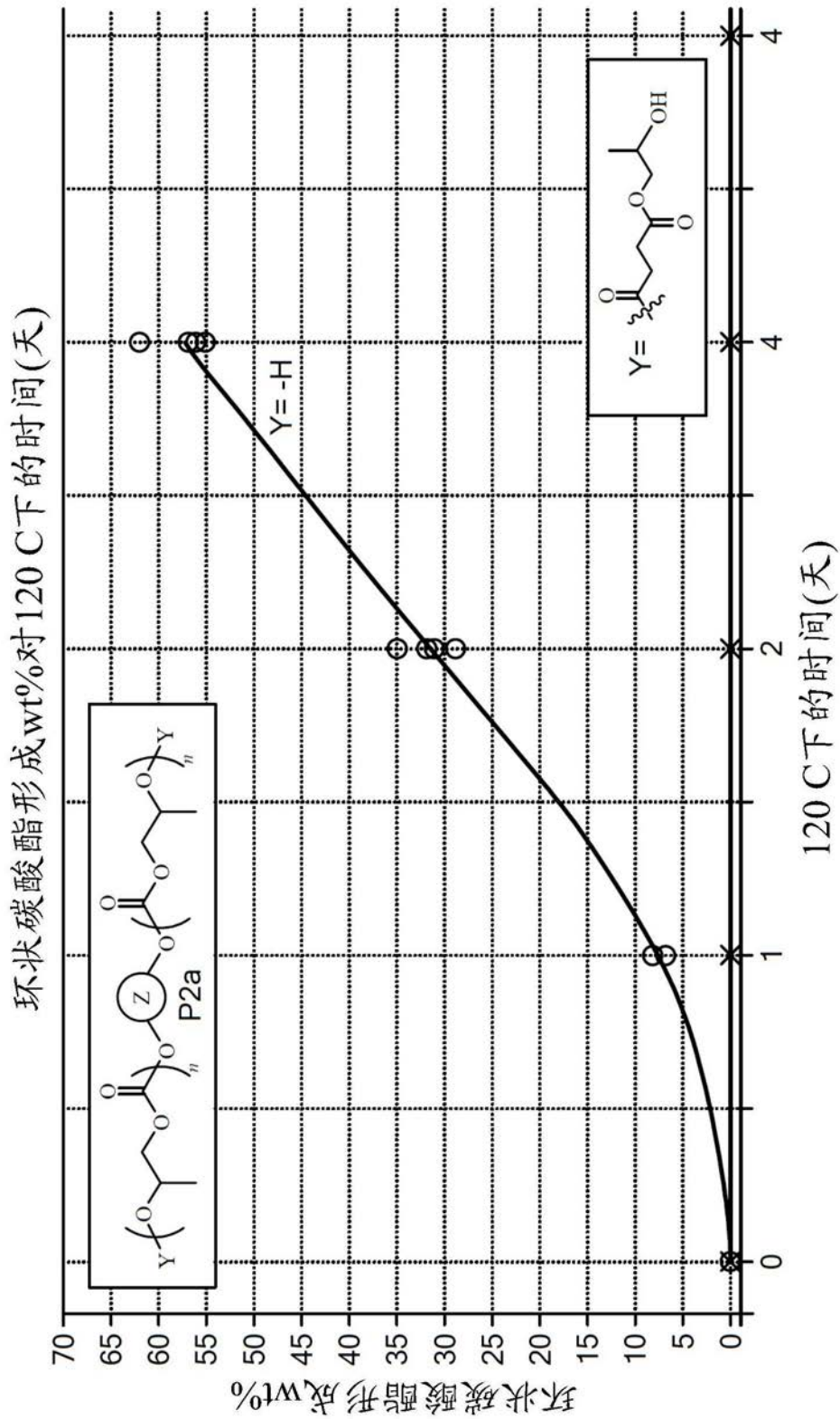


图3

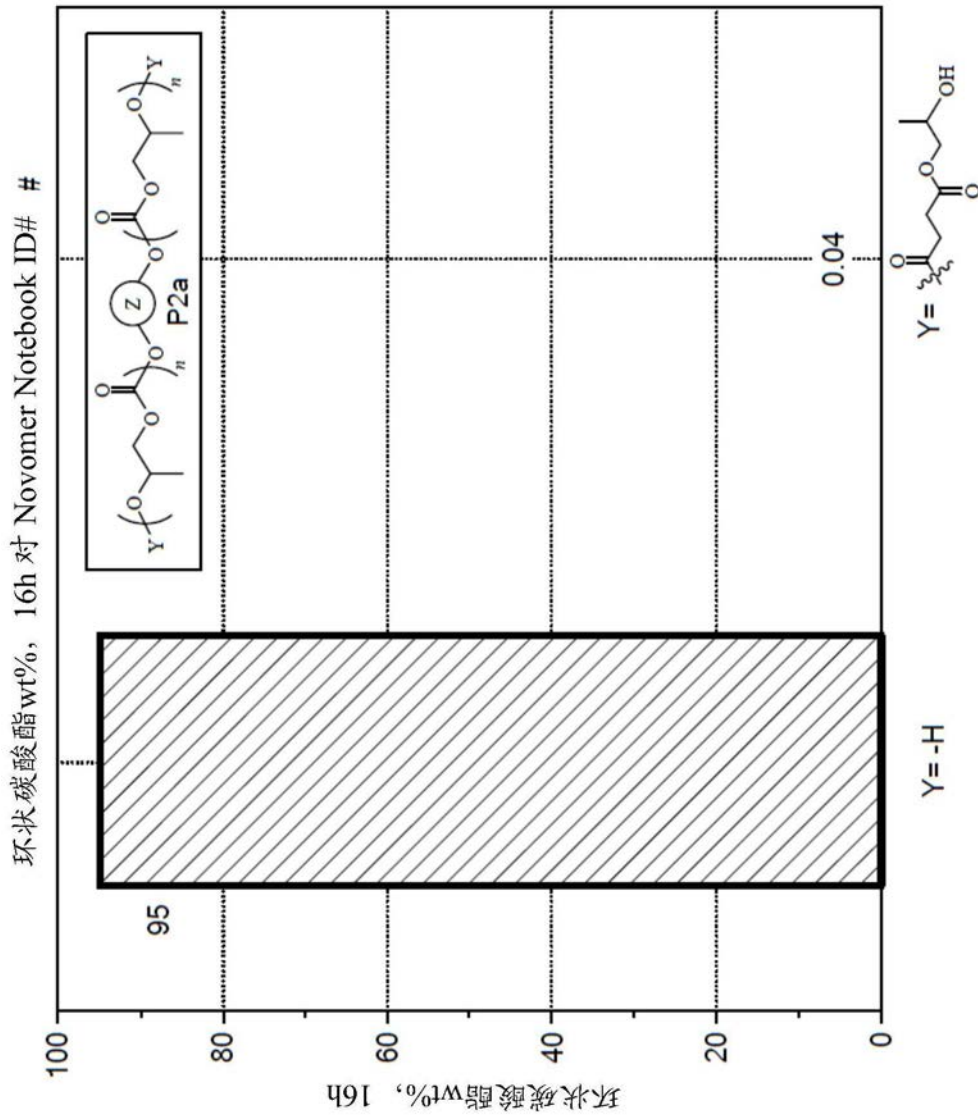


图4

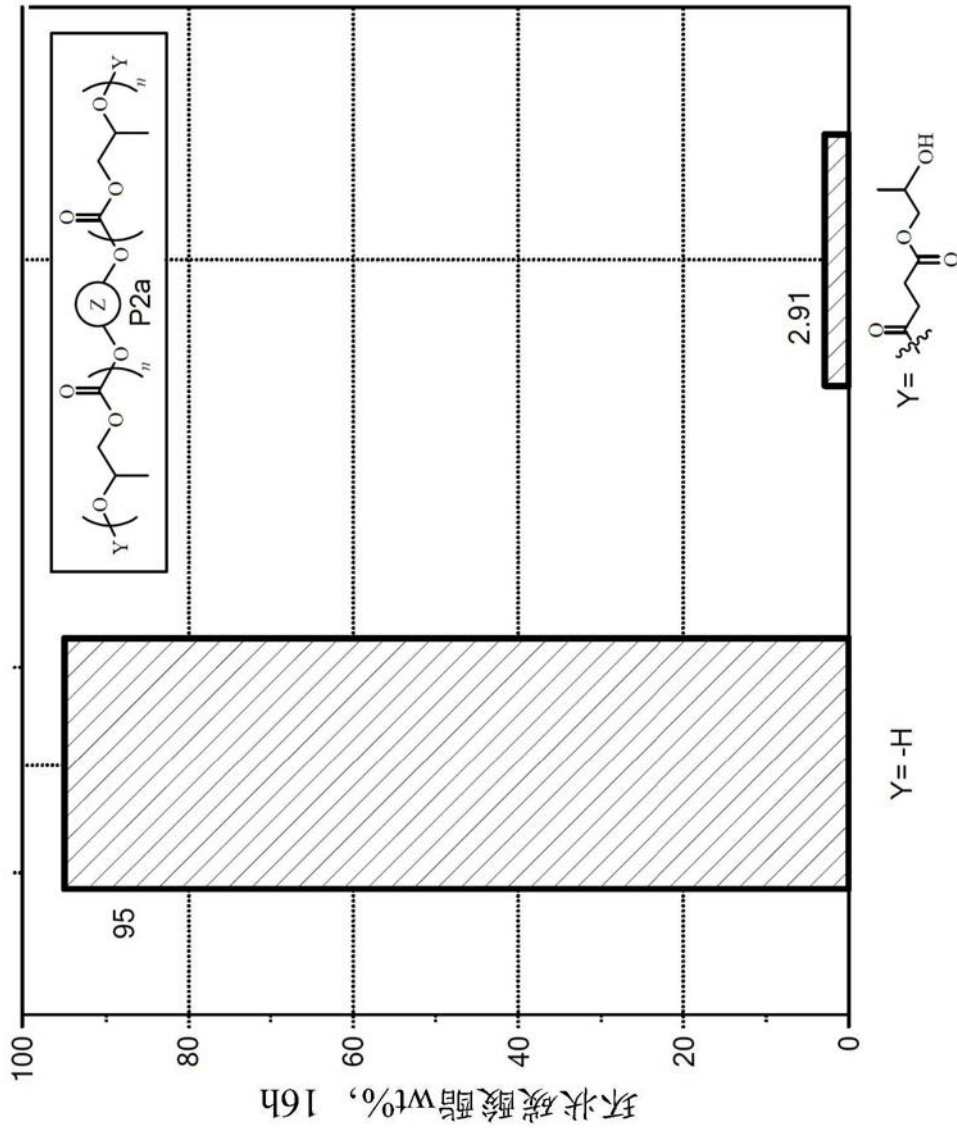


图5