

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103396393 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

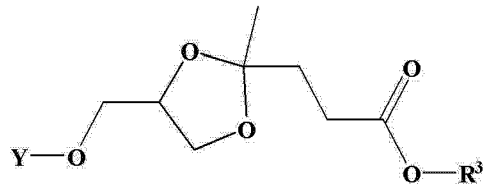
-
- (21) 申请号 201310070713. 0 *C08L 27/06* (2006. 01)
- (22) 申请日 2006. 11. 22 *C08L 67/04* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08L 5/00* (2006. 01)
- 60/738, 988 2005. 11. 22 US *C08K 5/1565* (2006. 01)
- C08K 5/159* (2006. 01)
- (62) 分案原申请数据
200680049048. 5 2006. 11. 22
- (71) 申请人 塞格提斯有限公司
- 地址 美国明尼苏达州
- (72) 发明人 谢尔盖·谢利福诺夫
- (74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
- 代理人 顾晋伟 全万志
- (51) Int. Cl.
- C07D 317/30* (2006. 01)
- C07D 493/08* (2006. 01)
- C07D 493/18* (2006. 01)
- B01F 17/32* (2006. 01)
- B01F 17/38* (2006. 01)
- B01F 17/44* (2006. 01)
- C08G 63/664* (2006. 01)
- C08G 63/82* (2006. 01)

权利要求书12页 说明书36页 附图2页

(54) 发明名称
甘油乙酰丙酸酯缩酮及其用途

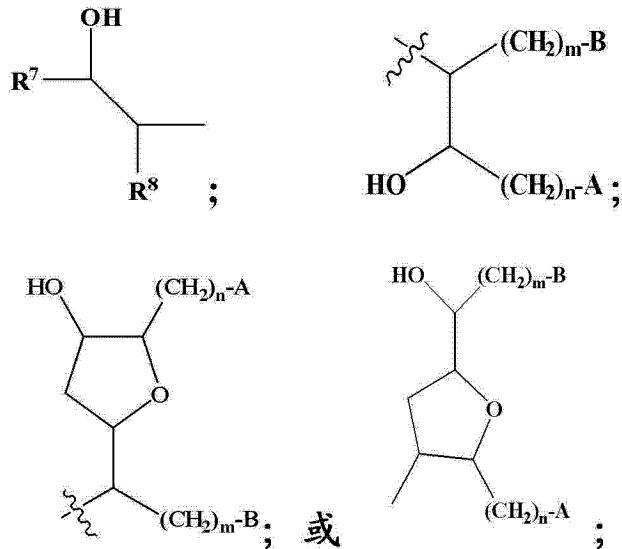
(57) 摘要
本发明涉及由甘油和乙酰丙酸及酯制备缩酮化合物及其用途。

1. 一种下式化合物或其盐：



其中 R³ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基；芳烷基或烷氧基烷基；和

Y 选自



其中 R⁷ 或 R⁸ 之一是氢且另一个是 C₁-C₃₀ 直链烷基；A 或 B 之一是氢且另一个是酯；并且 m 和 n 独立地是 0 ~ 20 的整数，使得 m+n = 8 ~ 21。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R³ 选自 C₃-C₃₀ 的直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳烷基和烷氧基烷基。

3. 权利要求 1 的化合物，其中 R⁷ 或 R⁸ 之一是直链的 C₆-C₃₀ 烷基。

4. 权利要求 2 的化合物，其中 R⁷ 或 R⁸ 之一是直链的 C₆-C₁₄ 烷基。

5. 权利要求 1 的化合物，其中相对于具有羧基的侧链的构型，连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要处于顺式构型。

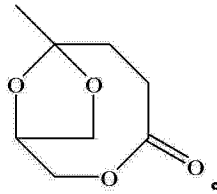
6. 权利要求 1 的化合物，其中相对于具有羧基的侧链的构型，连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要处于反式构型。

7. 权利要求 1 的化合物，其中相对于具有羧基的侧链的构型，连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分全部处于顺式构型。

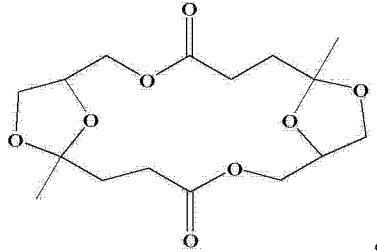
8. 权利要求 1 的化合物，其中相对于具有羧基的侧链的构型，连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分全部处于反式构型。

9. 权利要求 1 的化合物，其中 R³ 是氢。

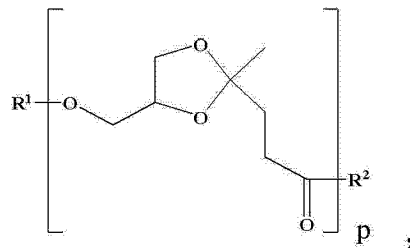
10. 一种下式的化合物：



11. 一种下式的化合物：



12. 一种制备下式化合物的方法：



其中：

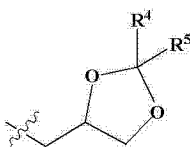
R¹ 是氢或者乙酰丙酸酯部分或 γ-戊内酯衍生物的碳原子；

R² 是羟基、甘油的氧原子、酯化甘油部分的氧原子、二甘油基部分的氧原子、或丙烯醛部分；和

p 是 1 ~ 100 的整数；

所述方法包括：

在存在酸催化剂下，在足以从反应混合物中除去水的条件下，使甘油或下式的化合物：



其中：

R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基和芳基烷基；或

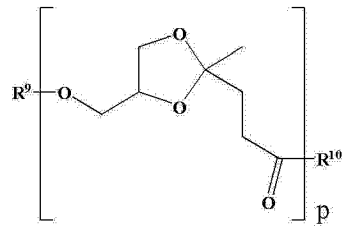
甘油与具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支链烷酸所形成的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯；或

甘油和甘油与具有 1 ~ 6 个碳原子的直链或支链烷酸所形成的甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯的混合物；或

甘油的单乙酰丙酸酯；

与乙酰丙酸衍生物反应。

13. 一种制备权利要求 10 的化合物的方法，所述方法包括：在酯交换催化剂存在下，使下式的化合物反应以形成权利要求 10 所述的化合物：



其中：

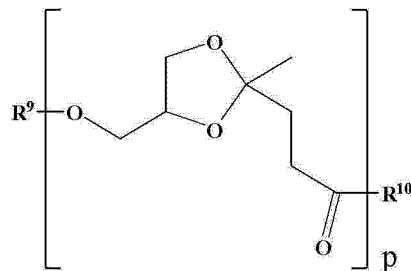
R^9 是氢或羧基部分；

R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$ ；

R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢，甲基或者直链、支链或环状的烷基；和

p 为整数。

14. 一种制备权利要求 11 的化合物的方法，所述方法包括：在酯交换催化剂存在下，使下式的化合物反应以形成权利要求 11 所述的化合物：



其中：

R^9 是氢或羧基部分；

R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$ ；

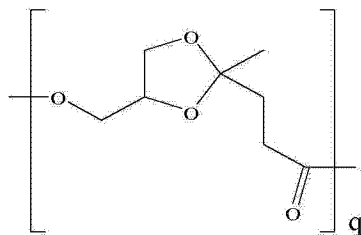
R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢，甲基或者直链、支链或环状的烷基；和

p 为整数。

15. 权利要求 13 的方法，所述方法还包括通过蒸馏分离所述产物。

16. 权利要求 14 的方法，所述方法还包括通过蒸馏分离所述产物。

17. 一种聚合物，包含下式的单元：



其中 q 是整数。

18. 权利要求 17 的聚合物，其中所述聚合物包括聚氨酯。

19. 权利要求 17 的聚合物，其中所述聚合物还包含衍生自权利要求 1 的化合物的单元。

20. 权利要求 12 的方法，其中所述乙酰丙酸衍生物包括乙酰丙酸、乙酰丙酸酯、当归内酯、或乙酰丙酸酯的二烷基缩酮、或者其两种或更多种的混合物。

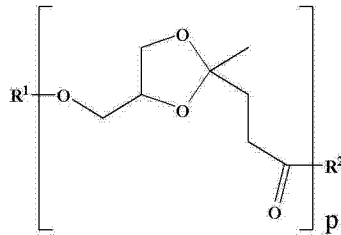
21. 权利要求 20 的方法，其中所述两种或多种乙酰丙酸衍生物的混合物包含每摩尔当量甘油约一摩尔当量的所述混合物。

22. 权利要求 12 的方法，其中 R^4 和 R^5 不都是氢。

23. 权利要求 20 的方法,其中所述乙酰丙酸和甘油的水含量为 10%或更少。

24. 权利要求 12 的方法,其中所述反应包括以足够加速水的除去和减少褪色副产物形成的方式降低压力和升高温度。

25. 一种下式的化合物:



其中:

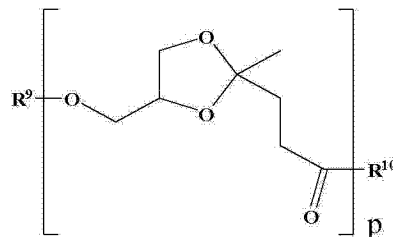
R^1 是氢或者乙酰丙酸酯部分或 γ -戊内酯衍生物的碳原子; R^2 是羟基、甘油的氧原子、或酯化甘油部分的氧原子、二甘油基部分的氧原子、或丙烯醛部分;和

p 是 1 ~ 100 的整数。

26. 权利要求 13 的方法,其中所述碱催化剂包括碱金属或碱土金属的氢氧化物或醇盐。

27. 权利要求 13 的方法,其中所述方法产生可忽略的痕量的酯化乙酰丙酸的 1,3-甘油缩酮。

28. 一种下式的化合物:



其中 R^9 是氢、甲基或羧基部分; R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$; R^{11} 是氢,甲基或者直链、支链或环状的烷基; R^{12} 是氢,甲基或者直链、支链或环状的烷基;和

p 是整数。

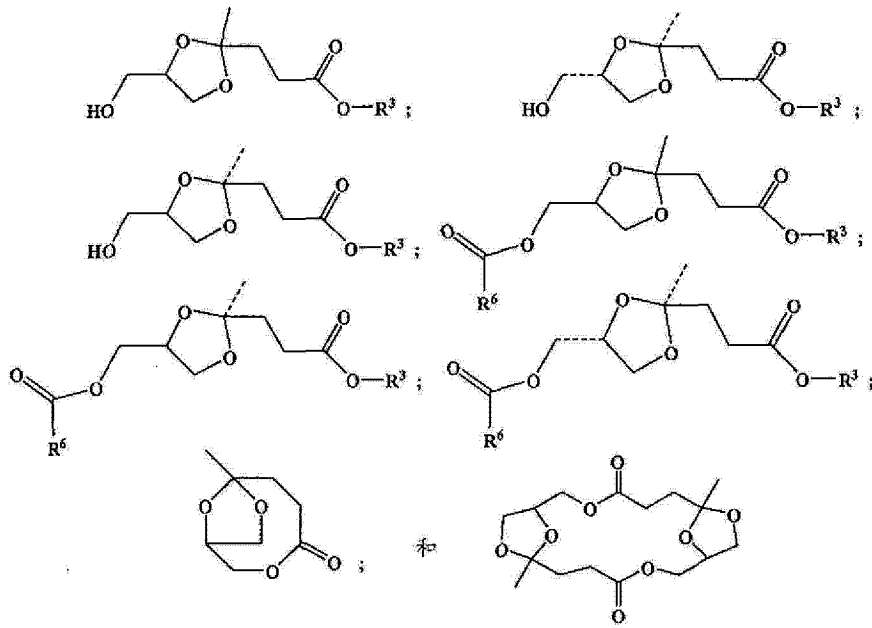
29. 权利要求 13 的方法,其中所述反应在基本上无水的条件下进行。

30. 权利要求 13 的方法,其中所述酯交换催化剂是酸催化剂或碱催化剂。

31. 权利要求 13 的方法,其中所述反应在 160 ~ 300℃和在减压下进行。

32. 权利要求 13 的方法,其中所述酯交换催化剂是酸催化剂,并且所述反应在 120 ~ 130℃下进行。

33. 一种溶液,含有一种或更多种以下的化合物或其盐:



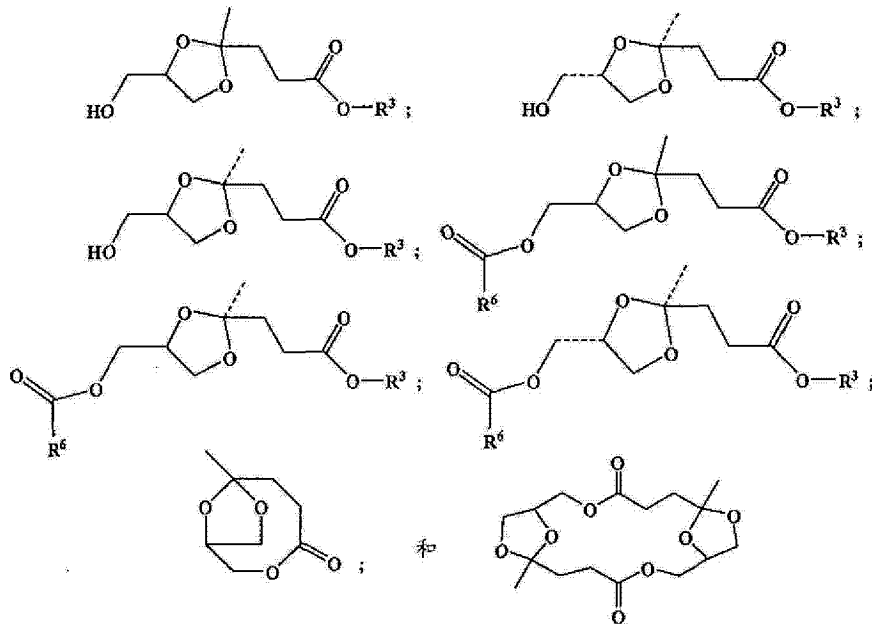
其中：

R³ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基，芳烷基或烷氧基烷基；和

R⁶ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基；芳烷基；氧代烷基；或烷氧基烷基。

34. 权利要求 33 的溶液,还包含水,其中 R³ 是具有 1 ~ 5 个碳原子的烷基。

35. 一种配制物,含有一种或更多种以下的化合物或其盐：



其中：

R³ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基；芳烷基；或烷氧基烷基；和

R⁶ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基；芳烷基；氧代烷基；或烷氧基烷基。

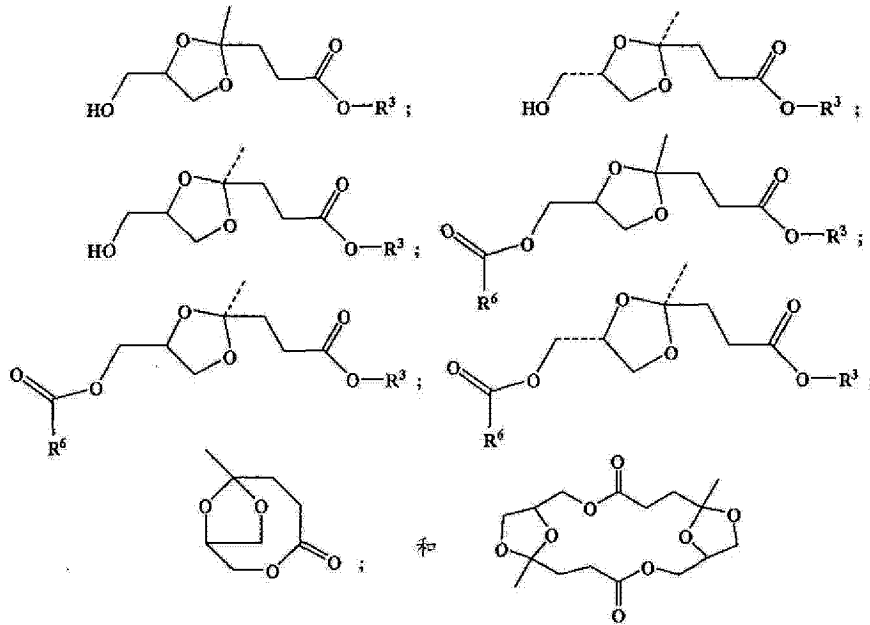
36. 权利要求 35 的配制物,其中所述配制物是脱脂配制物、涂料稀释配制物、涂料去除

配制物、粘合剂配制物、乳胶漆配制物、或涂料配制物。

37. 一种增塑的聚合物组合物, 包含

a) 基础聚合物, 和

b) 含有一种或更多种以下化合物的增塑剂:



其中:

R³ 是氢; 甲基; 直链、支链或环状的烷基; 直链、支链或环状的烯基; 芳基; 芳烷基; 或烷氧基烷基;

R⁶ 是氢; 甲基; 直链、支链或环状的烷基; 直链、支链或环状的烯基; 芳基; 芳烷基; 氧代烷基; 或烷氧基烷基; 和

q 是整数。

38. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中所述一种或更多种化合物以所述组合物重量的 5 ~ 80% 的量存在。

39. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中所述一种或更多种化合物以所述组合物重量的 5 ~ 25% 的量存在。

40. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 还包含一种或更多种另外的增塑化合物。

41. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中所述基础聚合物包括聚(氯乙烯)均聚物或共聚物、聚(3-羟基丁酸酯)均聚物或共聚物、聚(3-羟基丁酸酯)、聚(乳酸)或多糖均聚物或共聚物。

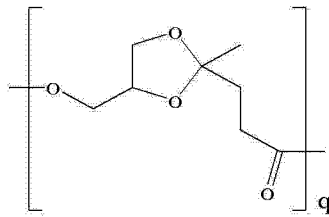
42. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中 R³ 和 R⁶ 是具有 1 ~ 23 个碳原子的直链或支链烷基。

43. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中 R³ 和 R⁶ 是具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链烷基。

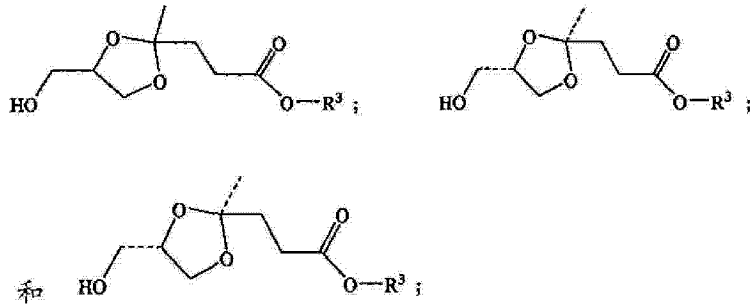
44. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 还包含一种或更多种添加剂, 所述添加剂包括稳定剂、无机或有机填料、强化纤维、颜料和染料。

45. 权利要求 37 的增塑的聚合物组合物, 其中所述组合物铸造成形、模制成形或挤出成形。

46. 权利要求 45 的增塑的聚合物组合物,其中所述形状包括膜、纤维、管道或管。
 47. 一种制备包含具有以下结构的一种或更多种重复单元的聚合物的方法:

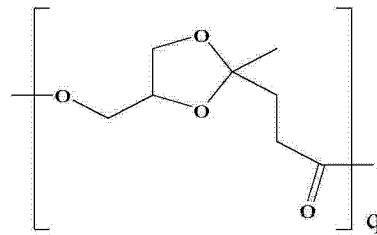


其中 q 是整数,所述方法包括:在缩聚催化剂存在下,使一种或更多种下式的化合物反应以形成聚合物:

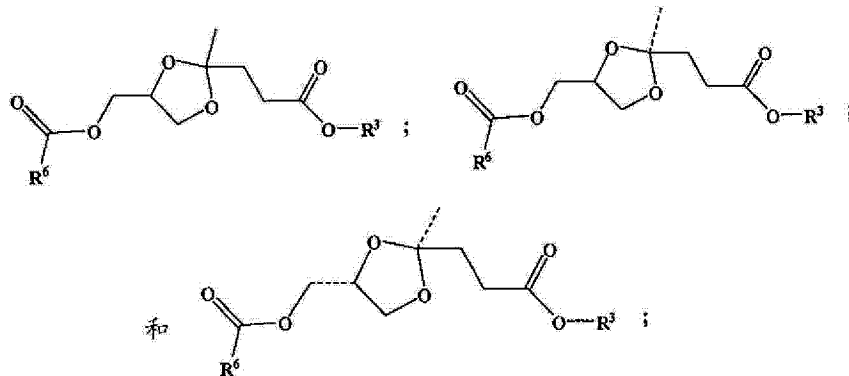


其中 R³ 是氢,甲基,直链、支链或环状的烷基,直链、支链或环状的烯基,芳基,芳烷基或烷氧基烷基。

48. 权利要求 47 的方法,其中所述反应在允许通过蒸馏除去 R³OH 的条件下进行。
 49. 权利要求 47 的方法,其中所述缩聚催化剂包括碱金属、过渡金属醇盐、氧化锆、碱金属醇盐、钠、酸、钛的醇盐或辛酸锡(II)。
 50. 权利要求 47 的方法,还包括惰性溶剂。
 51. 权利要求 50 的方法,其中所述惰性溶剂包括烃、卤代烃或醚。
 52. 一种制备包含含有以下结构的一种或更多种重复单元的聚合物的方法:



其中 q 是整数,所述方法包括:在缩聚催化剂存在下,使一种或更多种下式的化合物反应以形成聚合物:



其中:

R^3 是氢, 甲基, 直链、支链或环状的烷基; 直链、支链或环状的烯基; 芳基, 芳烷基或烷氧基烷基;

R^6 是氢, 直链、支链或环状的烷基; 直链、支链或环状的烯基; 芳基, 芳烷基, 氧代烷基或烷氧基烷基。

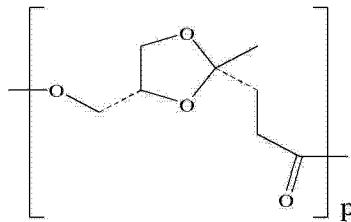
53. 权利要求 52 的方法, 其中所述反应在允许通过蒸馏除去 $R^6\text{COOH}$ 的条件下进行。

54. 权利要求 52 的方法, 其中所述缩聚催化剂包括碱金属、过渡金属醇盐、氧化锆、碱金属醇盐、钠、酸、钛的醇盐或辛酸锡 (II)。

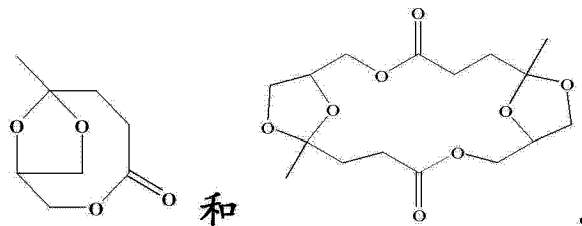
55. 权利要求 52 的方法, 还包括惰性溶剂。

56. 权利要求 55 的方法, 其中所述惰性溶剂包括烃、卤代烃或醚。

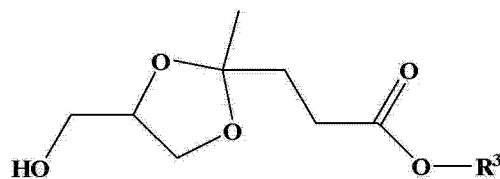
57. 一种制备包含含有以下结构的一种或更多种重复单元的聚合物的方法:



其中 q 是整数, 所述方法包括: 在开环聚合条件下, 使一种或更多种下式化合物或者其混合物反应以形成聚合物:



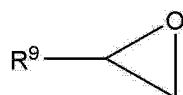
58. 一种制备权利要求 1 的化合物的方法, 所述方法包括: 在酸催化剂存在下, 使下式的缩酮化合物与包含正 α -烯炔或不饱和脂肪酸酯的环氧化物的化合物反应, 以形成权利要求 1 所述的化合物:



其中:

R^3 是氢; 甲基; 直链、支链或环状的烷基; 直链、支链或环状的烯基; 芳基; 芳烷基; 或烷氧基烷基。

59. 权利要求 58 的方法, 其中所述正 α -烯炔的环氧化物具有以下结构:



其中 R^9 是具有 6 ~ 30 个碳原子的直链烷基。

60. 权利要求 59 的方法, 其中 R^9 是具有 6 ~ 14 个碳原子的直链烷基。

61. 权利要求 58 的方法, 其中 R^3 不是氢。

62. 权利要求 58 的方法, 其中所述酸催化剂包括强无机酸, 所述强无机酸包括硫酸、盐

酸、氢氟酸、氢溴酸,对甲苯磺酸,樟脑磺酸,甲磺酸或包含质子化的磺酸基的树脂。

63. 权利要求 58 的方法,其中所述酸催化剂包括路易斯酸,所述路易斯酸包括 BF_3 或其复合物、 SnCl_2 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 AlCl_3 、氧化硅、酸性氧化铝、氧化钛、氧化锆、酸性粘土、混合的氧化铝、或混合的氧化镁。

64. 权利要求 58 的方法,其中所述酸催化剂包括含有无机酸、磺酸或路易斯酸衍生物的活性炭衍生物。

65. 权利要求 58 的方法,其中所述反应包括升高温度。

66. 权利要求 58 的方法,其还包括加入在反应条件下是惰性的助溶剂,和在反应之后除去所述助溶剂。

67. 权利要求 58 的方法,其中所述助溶剂包括饱和烃、醚或聚醚。

68. 权利要求 58 的方法,其中在进行反应之后中和或除去所述酸催化剂。

69. 权利要求 58 的方法,其中以相对于正 α - 烯烃或不饱和脂肪酸酯的环氧化物而言 2 ~ 20 倍摩尔过量的比例提供所述缩酮。

70. 权利要求 58 的方法,其还包括将所述反应产物皂化成碱金属盐或碱土金属盐。

71. 权利要求 58 的方法,其中所述不饱和脂肪酸酯是脂肪酸的单羟基醇酯或多羟基醇酯,其中所述脂肪酸是具有 10 ~ 24 个碳原子并且具有至少一个双键的直链单羧酸。

72. 权利要求 71 的方法,其中所述脂肪酸具有 1 ~ 3 个双键。

73. 权利要求 71 的方法,其中所述单羟基醇是具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链的伯或仲的烷醇或烷氧基烷醇。

74. 权利要求 71 的方法,其中所述烷醇包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇或 2- 乙基己醇。

75. 权利要求 71 的方法,其中所述单羟基醇包括烷氧基烷醇,所述烷氧基烷醇包括具有 3 ~ 12 个碳原子的伯醇或仲醇,并且在所述醇的羟基邻位具有含有 1 ~ 8 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基。

76. 权利要求 71 的方法,其中所述单羟基醇包括含有四氢糠醇的烷氧基烷醇。

77. 权利要求 71 的方法,其中所述多羟基醇为具有 1 ~ 6 个羟基的直链或支链的多羟基化烷烃。

78. 权利要求 71 的方法,其中所述多羟基醇包括乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、丁二醇异构体、甘油、1,2,4- 三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨醇、甘露醇或半乳糖醇。

79. 权利要求 71 的方法,其中所述多羟基醇包含一个或多个醚键。

80. 权利要求 79 的方法,其中所述多羟基醇包括异山梨醇、脱水山梨糖醇异构体或二甘油。

81. 权利要求 71 的方法,其中用脂肪酸基酯化所述多羟基醇的基本上所有的羟基。

82. 权利要求 81 的方法,还包括不饱和脂肪酸酯和饱和脂肪酸酯的混合物。

83. 权利要求 82 的方法,其中所述混合物主要是不饱和脂肪酸酯。

84. 权利要求 82 的方法,其中所述混合物包含植物油的甘油三酯。

85. 权利要求 84 的方法,其中所述植物油的甘油三酯包括大豆油、亚麻籽油、芥花籽油、红花油、向日葵油、玉米油、蓖麻油、或其混合物。

86. 权利要求 82 的方法,其中所述脂肪酸酯包括包含以下的混合物:高油酸含量的芥花籽油、十一碳-10-烯酸酯、或源自植物油酯交换的脂肪酸甲酯的混合物。

87. 权利要求 86 的方法,其中所述植物油包含大豆油或芥花籽油。

88. 权利要求 58 的方法,其中所述不饱和脂肪酸酯的环氧化物包含不饱和脂肪酸酯与一种或更多种饱和脂肪酸酯的混合物。

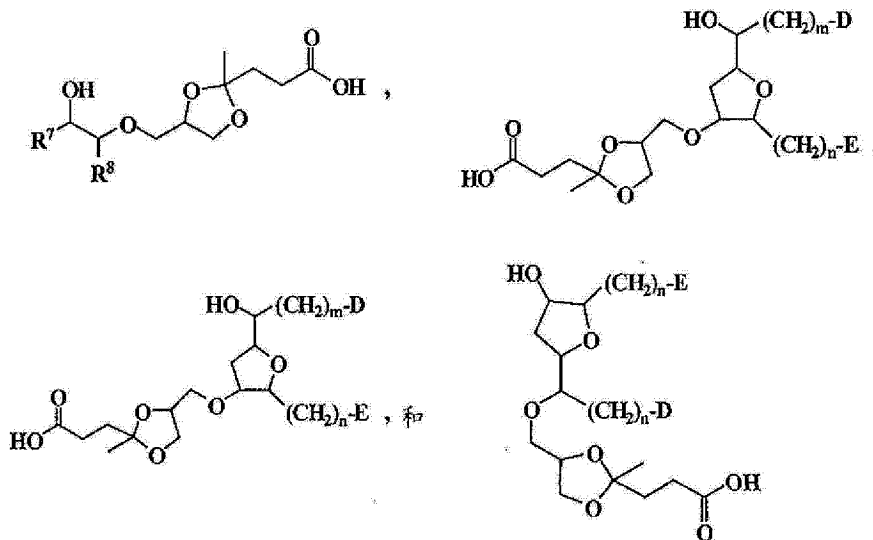
89. 权利要求 58 的方法,其中所述不饱和脂肪酸酯是部分氢化的。

90. 权利要求 58 的方法,其中所述不饱和脂肪酸酯被异构化以改变双键的位置或立体化学。

91. 权利要求 58 的方法,其中所述不饱和脂肪酸酯的环氧化物包含至少一个环氧化的双键。

92. 权利要求 91 的方法,其中所述环氧化的不饱和脂肪酸酯包含多数环氧化双键。

93. 一种表面活性剂,包含一种或更多种下式化合物的碱金属盐、碱土金属盐、胺盐或铵盐:



其中 R⁷ 或 R⁸ 之一是氢并且另一个是 C₁-C₃₀ 直链烷基;E 或 D 之一是氢并且另一个是羧基;m 和 n 独立地是 0 ~ 20 的整数,使得 m+n 的和等于 8 ~ 21。

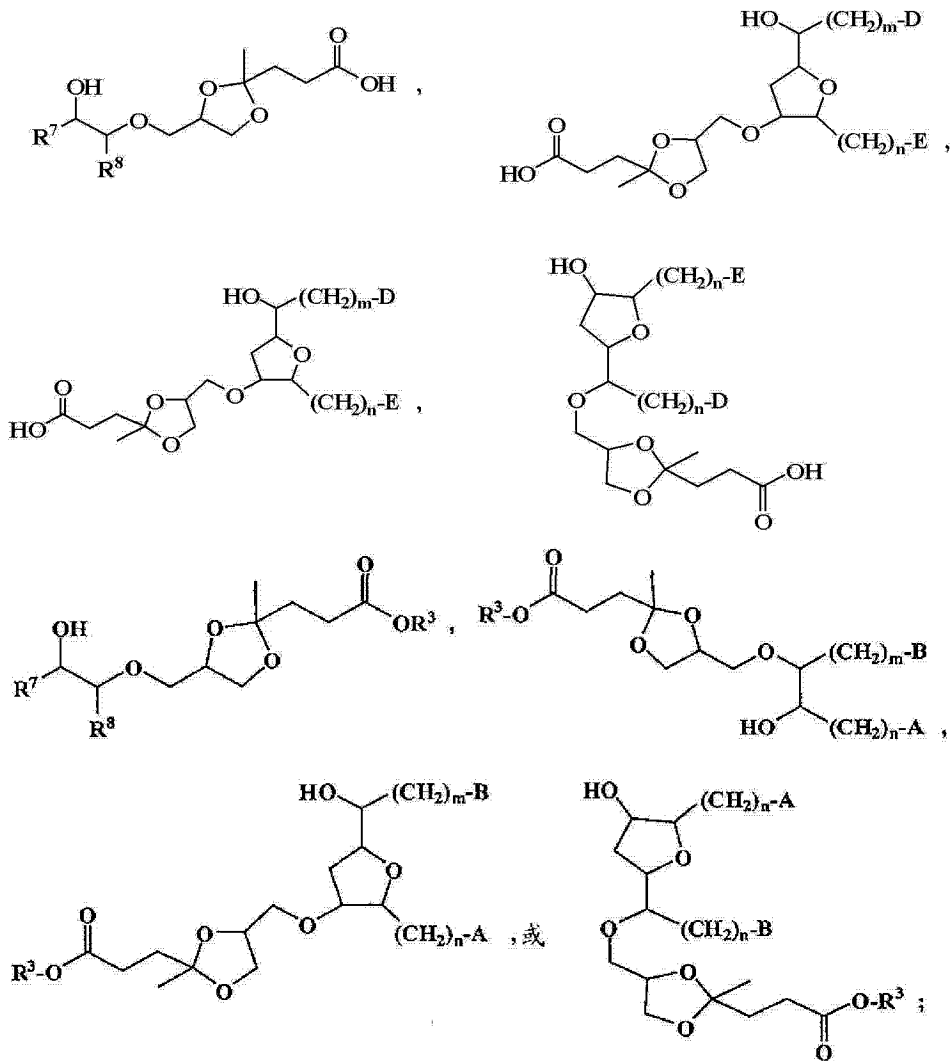
94. 一种组合物,包含权利要求 93 的表面活性剂。

95. 权利要求 94 的组合物,还包含一种或更多种另外的表面活性剂、溶剂、二醇、多元醇、香料、色素、生物活性添加剂、惰性添加剂、酶或润湿剂。

96. 权利要求 94 的组合物,其中所述组合物是清洁组合物、洗碟组合物、洗衣组合物、化妆品组合物、个人护理组合物或脱脂组合物。

97. 权利要求 94 的组合物,其中所述表面活性剂以所述组合物的至少 0.001% 的浓度存在。

98. 一种表面活性剂,包含一种或更多种下式化合物的酰胺:



其中：

R^3 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基；芳烷基或烷氧基烷基；

R^7 或 R^8 之一是氢并且另一个是 C_1-C_{30} 直链烷基；

A 或 B 之一是氢且另一个是酯；m 和 n 独立地是 0 ~ 20 的整数，使得 m+n 的和等于 8 ~ 21；和

E 或 D 之一是氢并且另一个是羧基。

99. 权利要求 98 的表面活性剂，其中所述酰胺是伯或仲的烷基胺或氨基醇的酰胺。

100. 一种组合物，包含权利要求 98 的表面活性剂。

101. 权利要求 100 的组合物，还包含一种或更多种另外的表面活性剂、溶剂、二醇、多元醇、香料、色素、生物活性添加剂、惰性添加剂、酶或润湿剂。

102. 权利要求 100 的组合物，其中所述组合物包括清洁组合物、洗碟组合物、洗衣组合物、化妆品组合物、个人护理组合物或脱脂组合物。

103. 权利要求 100 的组合物，其中所述表面活性剂以所述组合物的至少 0.001% 的浓度存在。

104. 一种增塑的聚合物组合物，包含：

a) 基础聚合物；和

b) 权利要求 1 的化合物。

105. 权利要求 104 的增塑的聚合物组合物,其中所述基础聚合物包括氯乙烯聚合物、聚(3-羟基烷酸酯)聚合物、聚(乳酸)聚合物或多糖聚合物。

106. 一种增塑的聚合物组合物,包含:

a) 基础聚合物;和

b) 权利要求 17 的化合物。

107. 权利要求 106 的增塑的聚合物组合物,其中所述基础聚合物包括氯乙烯聚合物、聚(3-羟基烷酸酯)聚合物、聚(乳酸)聚合物或多糖聚合物。

甘油乙酰丙酸酯缩酮及其用途

[0001] 本发明是 2006 年 11 月 22 日提交的发明名称为“甘油乙酰丙酸酯缩酮及其用途”的中国专利申请 200680049048.5 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及由甘油和乙酰丙酸及酯制备缩酮化合物。

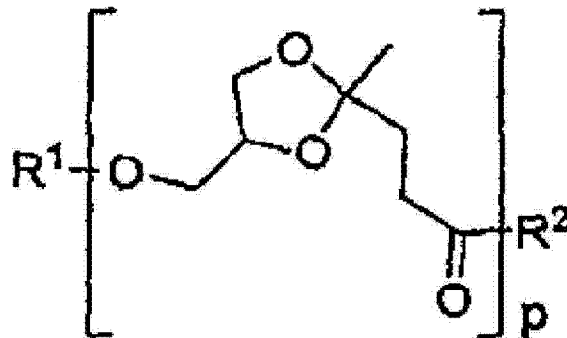
背景技术

[0003] 当前很多已知的化学产品比如表面活性剂、增塑剂、溶剂、和聚合物由不可再生的、昂贵的、源自石油或源自天然气的原料化合物制备。高原料成本和未来供应的不确定性要求发现和开发可由廉价的可再生的、源自生物质的原料并通过简单的化学方法制备的表面活性剂、增塑剂、溶剂、和聚合物。甘油是一种廉价的可再生化合物，其易于作为生物柴油产品的副产物或通过糖类发酵而得到。乙酰丙酸（4-氧代戊酸）是另一种充裕的原料，其通过己糖和含有己糖的多糖比如纤维素、淀粉、蔗糖等的酸性降解以工业规模制备。由这两种物质制备的化学产品可满足廉价、可再生的消费品和工业品的需要。

发明内容

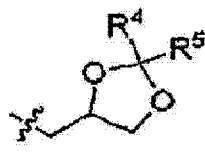
[0004] 本文提供了由甘油和乙酰丙酸或其衍生物制备的缩酮化合物。在某些实施方案中，这些缩酮化合物可具有下式：

[0005]



[0006] 其中 R^1 是氢或乙酰丙酸酯部分的碳原子； R^2 是羟基、甘油的氧原子、或酯化的甘油部分的氧原子； p 是整数。可通过将甘油或具有下式的甘油衍生物与乙酰丙酸、乙酰丙酸酯、当归内酯、或乙酰丙酸酯的二烷基缩酮反应来制备该式的化合物：

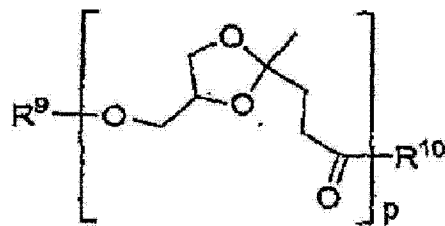
[0007]



[0008] 其中 R^4 和 R^5 独立地选自氢；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基和芳基烷基。该反应可在酸催化剂的存在下并在足以从反应混合物中移除水的条件下进行。

[0009] 在另一个实施方案中,缩酮化合物可具有下式:

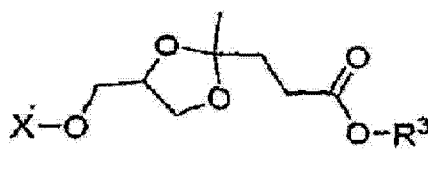
[0010]



[0011] 其中 R⁹ 是氢或羧基部分;R¹⁰ 是 OR¹¹ 或 N(R¹²)₂;R¹¹ 和 R¹² 独立地是氢或者直链、支链或环状的烷基;p 是整数。此化合物可与单羟基醇或羧酸酯化合,反应可在碱催化剂存在下进行。

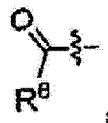
[0012] 得自这样的反应的产物的实例可包括:

[0013]



[0014] 其中 R³ 是氢;甲基;直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳基;芳烷基和烷氧基烷基;X 选自氢或

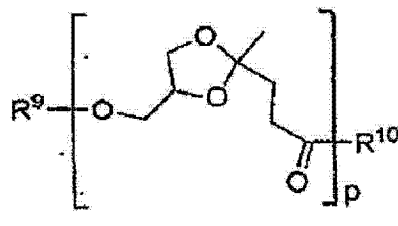
[0015]



[0016] 其中 R⁶ 选自氢;直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳基;芳烷基;和烷氧基烷基。在一些实施方案中,优选 R³ 选自 C₃-C₃₀ 的直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳烷基;和烷氧基烷基。在另一个实施方案中,当 R³ 是氢时,所述反应产物可作为盐存在。合适的盐可包括碱金属、碱土金属、铵和胺的盐。

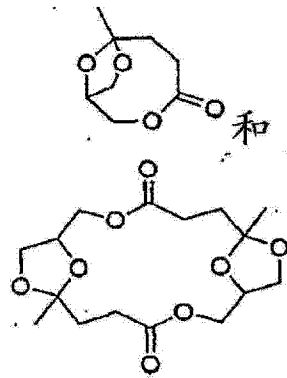
[0017] 在另一个实施方案中,具有下式的化合物可在酯交换催化剂的存在下进行反应:

[0018]



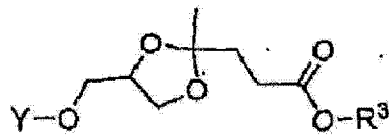
[0019] 其中 R⁹ 是氢或羧基部分;R¹⁰ 是 OR¹¹ 或 N(R¹²)₂;R¹¹ 和 R¹² 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基;p 是整数。得自这样的反应的化合物的实例可包括:

[0020]



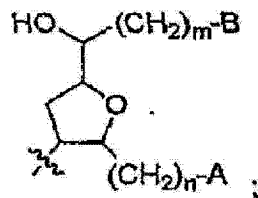
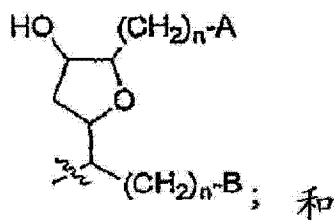
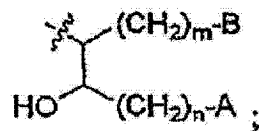
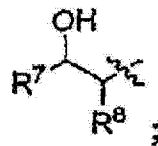
[0021] 在另一个实施方案中,可制备具有下式的化合物:

[0022]



[0023] 其中 R^3 是氢;甲基;直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳基、芳烷基、和烷氧基烷基;Y 选自以下的式:

[0024]



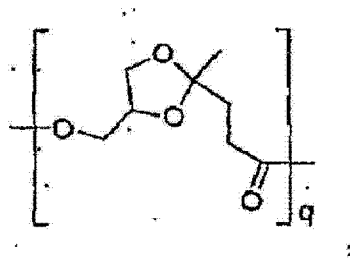
[0025] 其中 R^7 或 R^8 之一是氢且另一个是 C_1-C_{30} 直链烷基;A 或 B 之一是氢且另一个是酯; m 和 n 独立地是 $0 \sim 20$ 的整数,其中 $m+n$ 的和为 $8 \sim 21$ 。在一些实施方案中,优选 R^3 选自 C_3-C_{30} 的直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳烷基;和烷氧基烷基。在另一个实施方案中, R^7 或 R^8 是 C_6-C_{30} 直链烷基,或优选 C_6-C_{14} 直链烷基。在某些实施方案中,当

R^3 是氢时,所述化合物可以作为盐存在。合适的盐可包括碱金属、碱土金属、铵和胺的盐。

[0026] 上述任意化合物均可任选地以顺式或反式构型分离或制备。在某些条件下,所述化合物可以主要是顺式构型,即相对于具有羧基的侧链的构型,连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要是顺式构型。优选仅以顺式构型分离或制备所述化合物。或者,可以主要以反式构型分离或制备所述化合物,即相对于具有羧基的侧链的构型,连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要是反式构型。如上所述,优选仅以反式构型分离或制备所述化合物。

[0027] 本文还提供了包含具有下式的单元的聚合物:

[0028]



[0029] 其中 q 是整数。

[0030] 此聚合物,以及任意上述化合物均可与基础聚合物组合以形成增塑的聚合物组合物。基础聚合物的实例可包括氯乙烯聚合物、聚(3-羟基烷酸酯)聚合物、聚(乳酸)聚合物、以及多糖聚合物。

[0031] 以下说明书提供了本发明的一个或更多个实施方案的细节。根据说明书以及权利要求书,本发明的其它特征、目的和优点将是明显的。

附图说明

[0032] 图 1 是在实施例 2 中在约 15.06 分钟的保留时间洗脱的化合物的质谱图;

[0033] 图 2 是在实施例 2 中在约 15.24 分钟的保留时间洗脱的化合物的质谱图;

[0034] 图 3 是在实施例 4 中式 (5) 化合物的代表性电子电离质谱图;和

[0035] 图 4 是在实施例 29 中式 (5a) 化合物的代表性电子电离质谱图。

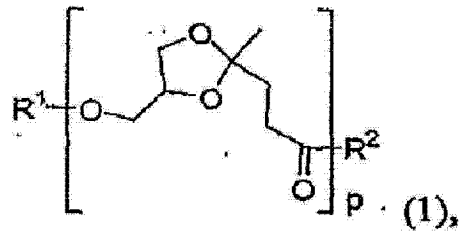
具体实施方式

[0036] 本发明的公开内容提供了一系列基于与乙酰丙酸的酮基形成缩酮的甘油衍生化合物。可以通过在酸催化剂的存在下并且在允许除去水(通常通过蒸馏)的条件下,使约 1 摩尔当量的甘油与约 1 摩尔当量的乙酰丙酸反应,制备甘油-乙酰丙酸(酯)缩酮化合物。尽管可以使用较低或较高量的乙酰丙酸进行该反应,但是优选使用 0.7 ~ 1.3 摩尔当量的乙酰丙酸进行该反应。然而,当乙酰丙酸的量太低时,剩余大量的甘油未反应。或者,如果乙酰丙酸的量太高,则大量形成二乙酰丙酸甘油酯和三乙酰丙酸甘油酯,由此降低所期望的甘油与乙酰丙酸(酯)的缩酮加合物的产率。

[0037] 在 1 当量的甘油与 1 当量的乙酰丙酸(酯)之间的反应过程中,形成了 2 当量的水。水可通过蒸馏方便地除去,或者在合适的情性溶剂(比如己烷、庚烷、甲苯、苯等)的存在下通过共沸蒸馏除去。当从反应混合物中除去约 2 当量的水后,反应混合物主要包含聚合的乙酰丙酸(酯)-甘油缩酮加合物,所述聚合的乙酰丙酸(酯)-甘油缩酮加合物含有

具有下式 (1) 的重复单元：

[0038]

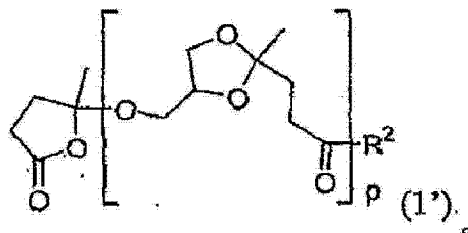


[0039] 其中 R^1 是氢或乙酰丙酸酯部分的羧基, 其中 R^2 是羟基、甘油的氧原子、或酯化的甘油部分的氧原子, 并且其中 p 是整数。

[0040] 产物是聚合物, 即不存在其它化合物和杂质, 通常在其末端由乙酰丙酰基和由甘油酯部分封端。

[0041] p 值取决于许多因素并且可明显变化, 取决于除去了多少水、反应物比例、酸催化剂以及用于除水的加热条件的程度。甘油和乙酰丙酸 (或酯) 的纯度也是因素。相对不纯的工业级的甘油和乙酰丙酸 (酯) 得到其中 p 通常为 1 ~ 10 的加合物。然而, 即使是纯的甘油和乙酰丙酸 (酯), 也难以获得 p 值显著超过 30 的聚合物。已经发现, 由于形成式 (1') 的聚合物, 甘油和乙酰丙酸 (酯) 之间的直接缩聚反应变得困难, 其中 R^1 代表 γ -戊内酯衍生物, 如下所示：

[0042]



[0043] 如果加热足够长的时间, 化合物 (1') 将缓慢重排成乙酰丙酰基封端的聚合物, 由此允许进一步的聚合物生长。然而, 在工业实践中, 依赖这么长的反应时间是不切实际的或者不必要的, 优选当收集约 70 ~ 95% 的理论量的水时终止所述缩聚反应。所得聚合物包含多于一个羟基 发生酯化的甘油部分, 所述部分在本发明中识别为聚合物支化点或重复单元反转的点, 其中所述重复单元是式 (1)。

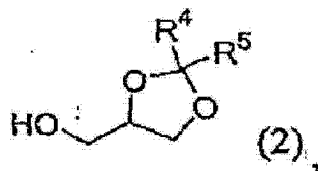
[0044] 取决于反应条件的剧烈程度, 可能形成一些醚键得到二甘油基部分, 或从甘油消除一些羟基以形成丙烯醛。还可能由乙酰丙酸酯形成一些当归内酯, 该产物可分离并且再次利用。通常, 由工业级的甘油和乙酰丙酸 (酯) 制备的甘油与乙酰丙酸 (酯) 聚合加合物是非常粘的半透明或透明的液体, 由于痕量未确认的副产物而呈浅黄色 - 褐色至几乎无色的蜂蜜样外观。然而, 即使存在这些副产物, 本发明也发现包含式 (1) 重复单元的最终聚合加合物可用于制备化合物和各种中间体。

[0045] 与游离的乙酰丙酸类似, 单羟基烷醇的乙酰丙酸酯、 β -当归内酯和 γ -当归内酯、4,4-二烷氧基戊酸酯 (其为乙酰丙酸与单羟基烷醇的缩酮的酯) 也适于合成包含式 (1) 的重复单元的甘油乙酰丙酸 (酯) 缩酮化合物。任意的这些乙酰丙酸衍生物都可用于合成处于基本上纯的形式或处于混合物形式的甘油乙酰丙酸 (酯) 缩酮化合物。所述混合物可包含任意上述化合物以及一定量的游离乙酰丙酸。当将乙酰丙酸衍生物的混合物用于

制备甘油乙酰丙酸（酯）缩酮化合物时，优选每摩尔当量的甘油使用约 1 摩尔当量的这些化合物。

[0046] 同样，在甘油乙酰丙酸（酯）缩酮化合物的合成中，可用式 (2) 的甘油缩酮或缩醛替代一些或全部的甘油：

[0047]



[0048] 其中 R^4 和 R^5 每个独立地选自氢；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基或芳烷基。优选地， R^4 和 R^5 不都是氢。

[0049] 也可使用甘油与简单直链或支链的 C_1-C_8 烷酸的单酯、二酯或三酯代替甘油，或处于上述酯与甘油的混合物的形式。甘油的单乙酰丙酸酯也是合适的原料。

[0050] 使用甘油和乙酰丙酸（它们是完全可混溶的化合物）进行包含式 (1) 甘油重复单元的缩聚聚合的甘油乙酰丙酸（酯）缩酮加合物的合成。对于工业实践，甘油和乙酰丙酸不需要是无水的，因此可包含可变量的水。然而，优选这些原料不包含过量的水，因为这导致设备的使用效率较低。通常，优选水含量为约 10% 或更低的甘油和乙酰丙酸。

[0051] 包含式 (1) 重复单元的聚合乙酰丙酸（酯）- 甘油缩酮加合物的合成通常需要存在合适的酸催化剂。这些催化剂的非限制性实例包括强的无机酸比如硫酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸，对甲苯磺酸，樟脑磺酸，甲磺酸等。因为含有质子化磺酸基的各种树脂在完成反应后可以容易地回收，还可以使用含有质子化磺酸基的各种树脂。酸的实例还包括路易斯酸。例如，三氟化硼和各种 BF_3 的复合物，以 BF_3 乙醚合物举例说明。可以使用氧化硅、酸性氧化铝、氧化钛、氧化锆、各种酸性粘土、以及混合的氧化铝或氧化镁。也可以使用包含无机酸、磺酸或路易斯酸衍生物的活性炭衍生物。本领域普通技术人员可以在用于本文中所述制备的催化剂的组成和量的方面进行多种变化。催化剂的量和类型取决于用于反应的环氧化物和甘油或式 (3) 的甘油衍生物的具体化学组成，并可由本领域技术人员容易地确定。然而，优选使用对在合成中使用的设备具有最小或可忽略的腐蚀作用、并具有低挥发性、低毒性和低环境影响的低成本催化剂，或者可以容易地中和成无害化合物的低成本催化剂。硫酸是这些优选催化剂的一种。甘油和乙酰丙酸的缩合反应可以在无催化剂下进行，但是对于工业目的，这些反应条件通常太慢而不可实施。为得到工业量的包含式 (1) 重复单元的化合物，优选通过使用催化剂和升高的温度加速所述缩合反应，所述升高的温度足以从反应混合物中除去水而不耗费过多时间。所述缩合反应还可以任选地在减压下进行以便于除去水，以及使变色副产物的形成最小化。

[0052] 包含式 (1) 缩酮部分的甘油和乙酰丙酸（酯）的加合物可进一步进行化学反应以产生甘油和乙酰丙酸（酯）的衍生物。

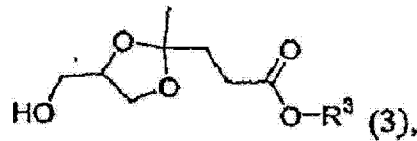
[0053] 与醇的酯交换

[0054] 当在酯交换条件下用单羟基醇处理包含式 (1) 重复单元的聚合化合物时，可得到产物。通常，这些反应在碱存在下用醇进行，所述碱比如为碱金属或碱土金属的氢氧化物或醇盐。可以以溶解或不溶的形式使用催化剂。在本领域中很多酯交换碱催化剂是已知的，

并且本发明的公开内容不限于具体催化剂的使用。

[0055] 这些酯交换反应可导致形成具有式 (3) 的羟基酯化化合物的顺式和反式立体异构体的混合物：

[0056]



[0057] 其中 R^3 是直链、支链或环状的烷基或烯基, 芳基, 芳烷基或烷氧基烷基。

[0058] 一种制备式 (3) 的羟基酯的典型方法包括使用过量的醇, 所述过量的醇在中和碱催化剂之后通过蒸馏除去。与醇的酯交换反应通常还导致少量游离甘油的形成, 所述游离甘油易于作为与醇不相混溶的液体而从羟基酯 (3)、乙酰丙酸酯、和酯交换中使用的 R^3OH 醇的醇溶液中分离出来。后者化合物可容易地通过蒸馏 (通常在减压下) 从式 (3) 的羟基酯中分离出来, 并且如果希望, 再次用于包含式 (1) 重复单元的甘油-乙酰丙酸酯缩酮的聚合加合物的合成中。

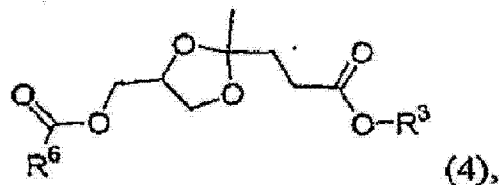
[0059] 已发现, 通过使用本领域已知的常规蒸馏设备比如具有足够塔板数的蒸馏塔、降膜蒸馏塔等的蒸馏可以容易地将式 (3) 化合物的顺式和反式异构体彼此分离。优选在减压下并在相对不存在酯交换催化剂下, 进行分离式 (3) 化合物的顺式和反式异构体的蒸馏。后者的条件是有益的, 这是因为它使式 (3) 化合物的聚合以及游离醇 R^3OH 的形成最小化, 所述游离醇 R^3OH 会使得难以维持足够的真空。然而, 可在未完全除去酯交换催化剂的条件下进行所述蒸馏, 并且可回收任何未蒸馏的低聚物并再次用于如上所述的通过碱催化反应的式 (3) 化合物的制备。

[0060] 还已发现, 包含式 (1) 重复单元的甘油和乙酰丙酸酯的缩酮-酯共聚物的碱式酯交换反应产生反应产物的混合物, 所述反应产物的混合物大量包含式 (1) 化合物的顺式和反式异构体, 其为甘油和乙酰丙酸酯与醇 R^3OH 的 1,2-缩酮。在这些产物混合物中, 仅发现可忽略的痕量的酯化的乙酰丙酸的 1,3-甘油缩酮。

[0061] 与羧酸酯的酯交换

[0062] 在一个相关的实施方案中, 除了使用羧酸和烷醇的酯代替醇以外, 在类似于上述醇的酯交换的条件下进行碱存在下的酯交换。在这种情况下, 形成式 (4) 的甘油乙酰丙酸酯缩酮的羧酸酯的立体异构体：

[0063]



[0064] 其中 R^3 是直链、支链或环状的烷基或烯基, 芳基, 芳烷基或烷氧基烷基; R^6 是氢, 或直链、支链或环状的烷基或烯基, 芳基, 芳烷基、烷氧基烷基、或氧代烷基。

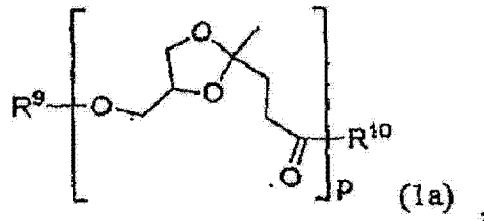
[0065] 采用与羧酸酯进行酯交换的化合物 (4) 的合成通常还伴随有少量的乙酰丙酸酯, 甘油, 羧酸 R^6COOH 的甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯以及可变量的式 (3) 化合物的形成。式 (3) 化合物的量很大程度上取决于上述式 (1) 重复单元的结构中的具体的 p 值; 具有较低

p 值的聚合的缩酮加合物倾向于形成相对于式 (4) 化合物较高相对量的式 (3) 化合物。通常通过蒸馏分离和纯化来自与羧酸酯的碱催化酯交换的反应产物。

[0066] 聚合的甘油乙酰丙酸酯缩酮加合物的解聚酯交换

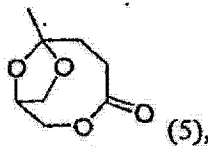
[0067] 在另一个实施方案中, 聚合物包含含有式 (1a) 单元的甘油乙酰丙酸酯缩酮加合物:

[0068]



[0069] 其中 R^9 是氢或羧基部分; R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$; R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基; p 是整数。在一些实施方案中, OR^{11} 可以是单羟基醇或多羟基醇的部分。使包含式 (1a) 单元的化合物进行酯交换反应, 形成甘油与乙酰丙酸的双环内酯-缩酮加合物, 本文中命名为“segetolide”) (“田间内酯 (lactone of crop field)”), 其具有下式 (5):

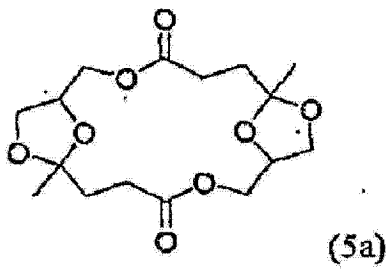
[0070]



[0071] 7-甲基-3,8,10-三氧杂双环[5.2.1]癸-4-酮。

[0072] 另一个实施方案包括提供 segetolide 的环状二聚体 (5)。这样的环状二聚体 (本文中命名为“bis-segetolid”) 是具有下式 5(a) 的环状双内酯 (二内酯) 双缩酮:

[0073]

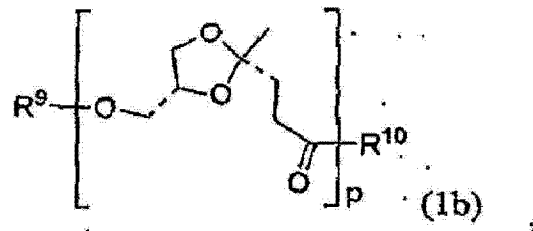


[0074] 通常在基本上无水的反应条件下并在酸催化剂或碱催化剂存在下进行这样的解聚酯交换反应。或者, 可使用本领域中已知的很多其它催化剂中的一种或更多种比如本领域中已知的合成各种聚酯的那些催化剂以催化酯化反应或酯交换反应。通过解聚包含式 (1a) 重复单元的聚合物用于合成式 (5) 和 / 或式 (5a) 的化合物的催化剂的多个实例可见于聚酯合成的现有技术中。对这些催化剂和其使用方法的描述可见于例如美国专利 No. 4, 133, 800、4, 205, 157、4, 208, 527、5, 028, 667、5, 095, 098、5, 210, 108、5, 208, 297、5, 202, 413、5, 292, 859、5, 342, 969、5, 565, 545 和 6, 828, 272 中。

[0075] 在这些条件下, 式 (5) 和 / 或式 (5a) 的环状缩酮内酯处于聚合的化合物以及包含式 (1a) 单元的各种低聚物的彼此平衡之中。在足够的温度 (通常在 160 ~ 300°C) 下以及

优选在减压下,形成含有式(5)和式(5a)的缩酮内酯的气相。通常通过减压蒸馏从反应混合物中分离式(5)和(5a)的化合物,并且如果希望,通过蒸馏将其彼此分离。通过重复蒸馏或通过使用高效蒸馏塔,可实现对式(5)和(5a)化合物的进一步纯化。因为式(5a)化合物和式(5)化合物在沸点上存在很大差异,所以通过调节蒸馏的温度和压力能够毫无困难地得到基本上不含式(5a)化合物的式(5)化合物。可以理解,如果在基本上纯的式(5)和/或式(5a)化合物的制备中存在有效的酯交换催化剂,则这些化合物可达到平衡以形成这两种化合物的混合物,以及可变量的包含式(1b)单元的顺式异构体的聚合物:

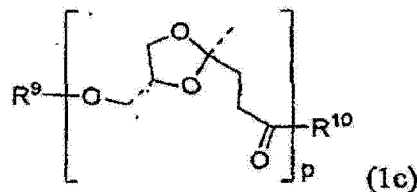
[0076]



[0077] 其中 R^9 是氢或羧基部分; R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$; R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基; p 是整数。在一些实施方案中, OR^{11} 可以是单羟基醇或多羟基醇的部分。

[0078] 当在催化剂存在下使用包含约等量的式(1)的顺式和反式单元的混合物的聚合物进行解聚时,约一半数量的包含式(1)的顺式和反式单元的聚合加合物可转化成式(5)化合物。余下的未蒸馏的聚合加合物主要由或仅由具有反式立体化学(1c)的式(1)单元组成:

[0079]



[0080] 其中 R^9 是氢或羧基部分; R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$; R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基; p 是整数。在一些实施方案中, OR^{11} 可以是单羟基醇或多羟基醇的部分。

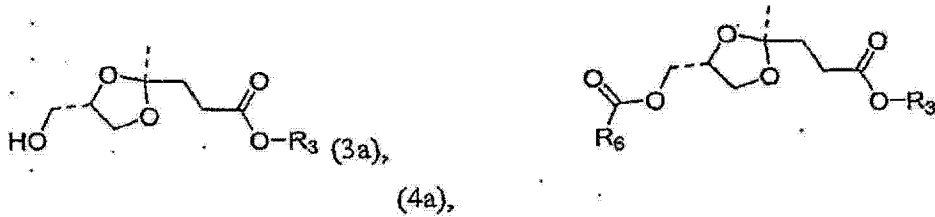
[0081] 在不存在有效量的酸催化剂(其允许反式缩酮重新平衡成顺式缩酮和反式缩酮的混合物)的条件下进行的包含式(1a)单元的聚合物的解聚过程中,仅由式(1b)单元的顺式异构体形成式(5)和(5a)的化合物。

[0082] 一般来说,可产生的式(5)和(5a)化合物产物的量受限于用于解聚的聚合物中式(1b)的顺式部分的充裕度。

[0083] 当在酸催化剂存在下进行包含式(1)单元的聚合物的解聚时,该单元的顺式异构体和反式异构体均处于平衡中,因此顺式单元和反式单元均可转化为式(5)和/或5(a)的化合物。然而,优选当使用酸催化剂进行解聚反应时,不允许反应温度超过 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 以避免甘油过度分解成丙烯醛以及避免形成甘油醚。

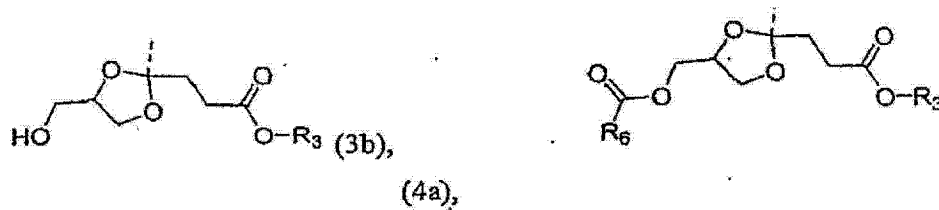
[0084] 在通过蒸馏基本上除去式(5)和/或5(a)的化合物之后,所得的解聚产物是通常主要包含或仅包含式(1c)的反式部分的有用聚合物。其可被进一步转化,例如通过使用在碱存在下与过量醇或酯的酯交换进行转化。在此条件下,由此分别制备主要包含或仅包含式(3a)和(4a)化合物的反式异构体的式(3)和(4)化合物:

[0085]



[0086] 同样,通过碱催化的与醇或酯的酯交换,容易将式(5)和/或5(a)的双环内酯缩酮化合物转化成相应的羟基酯(3b)和二酯(4b)的顺式异构体:

[0087]



[0088] 式(3)、(4)、(5)和5(a)的乙酰丙酸酯的甘油缩酮衍生物,以及分离的单独的顺式和反式异构体(3a)、(3b)、(4a)和(4b)对于各种疏水性化合物(例如脂肪、油、油脂、蜡、清漆)以及很多亲水性化合物都是优良的溶剂。式(3)化合物(其中 R^3 是 C_1 - C_5 低级烷基)在宽的浓度范围内与水可混溶。因此,这些化合物可在特定应用中用作不同配制物的一部分,所述特定应用比如为脱脂、涂料稀释剂、涂料去除剂或用作配制粘合剂的一部分。由于在常规环境条件下其相对低的蒸发(其可通过选择 R^6 和 R^3 基团的合适长度控制),以及由于低的适宜的或可忽略的气味,这些化合物还可用作各种乳胶油漆和涂料中的聚结溶剂,其中这些化合物可另外或替代典型的石油衍生的溶剂比如2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的单异丁酸酯或二异丁酸酯、酮、和芳族烃加入到配制物中。

[0089] 还已经发现,化合物(3)和(4)以及其任何单独的或混合的立体异构体可用作不同聚合物的增塑剂,所述聚合物比如为聚(氯乙烯)、聚(3-羟基烷酸酯)、聚(3-羟基丁酸酯)、聚(乳酸)、和多糖。

[0090] 聚(氯乙烯)聚合物(PVC)是氯乙烯的均聚物或共聚物。不同聚合度、交联度和共聚物组成的很多PVC化合物都是本领域已知的并工业生产的。

[0091] 聚(3-羟基烷酸酯)(PHA)是3-羟基烷酸的聚酯均聚物或共聚物。优选PHA由具有3~18个碳原子的直链3-羟基烷酸部分组成。聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)是生物产生的均聚物,例如由多种微生物产生的。纯的PHB聚合物是具有窄加工温度范围的脆性聚合物,其在高于其融化温度仅20~30°C的温度下易于分解。

[0092] 聚(乳酸)或聚(丙交酯)(PLA)是包含不同立体化学的乳酸的重复单元的聚酯均聚物。

[0093] 多糖是含有通过糖苷键连接的己糖或戊糖部分的线性或支化的均聚物和共聚物。多糖可任选地包含各种其它基团比如酰基酰胺基、硫酸酯基、羧酸酯基、烷基和羟基烷基酯基等。这些其它基团可存在于源自天然来源的多糖中,或可人工引入(即通过纤维素的酰基化)。多糖的实例包括纤维素和淀粉的酰基化衍生物,以及天然或酰基化的甲壳质和果胶。

[0094] 增塑剂是加入到含有一种或更多种上述聚合物的基础组合物中的化合物,其目的是降低聚合物组合物的玻璃化转变温度,由此使组合物更柔性并能进行加工,例如通过熔融挤出或模塑进行加工。通常以各种有效浓度使用增塑剂,这取决于所用的聚合物和复合的聚合物配制物的期望性质,可以以未增塑聚合物重量的 1%~80% 的浓度使用增塑剂。可以理解,基于所使用的聚合物和增塑剂,增塑剂还可以赋予复合的聚合物物理和化学性质上的其它变化,以及关于复合的聚合物对不同气体、水、水蒸气、或有机化合物的渗透性方面的所述复合的聚合物的遮断性上的变化。还可理解,可以以与用于制备可挤出或可模制聚合物组合物的其它化合物的各种共混物的形式使用一种或更多种不同的增塑剂。这些其它化合物可包括各种无机和有机填料化合物、木屑、强化纤维、染料、颜料、稳定剂、润滑剂、抗微生物添加剂等。

[0095] 通常在高于或低于聚合物熔融点的温度下,将增塑剂与聚合物混合。还可以在任选的挥发性溶剂的辅助下引入增塑剂。用于将增塑剂化合物引入聚合物组合物中的技术的很多变化都是本领域中已知的。

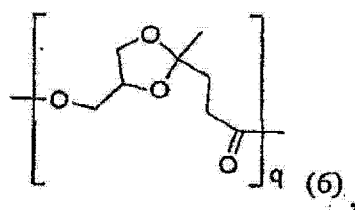
[0096] 为用作增塑剂,式 (3) 和 (4) 的化合物优选选自其中 R^3 和 R^6 为直链或支链的 C_1-C_{23} 烷基优选为 C_1-C_{12} 烷基的化合物。对 R^3 和 R^6 的具体选择取决于所选的用于增塑的聚合物和意欲的性质和应用。

[0097] 式 (3)、(4) 和 (5a) 的甘油缩酮乙酰丙酸加合物可用作 PVC、聚(3-羟基烷酸酯)、聚(乳酸)、和各种多糖聚合物的增塑剂化合物。式 (3)、(4) 和 (5a) 的化合物在宽的浓度范围内与这些聚合物相容。因为 PVC 树脂的稳定性问题,所以在复合 PVC 树脂中通常不希望具有显著游离羟基含量的增塑剂,因此优选式 (4) 和 (5a) 的化合物用于增塑 PVC。通过选择用于合成这些加合物的反应物中的不同 R^3 和 R^6 部分,还能够不仅在最佳增塑性质和最佳相容性方面,而且还在所得聚合物的遮断性(例如,其对于湿气、气体、溶剂、水淋洗、和气味以及污点残留的可渗透性)方面对增塑剂的性质进行微调。根据所需的性质,可以以不同浓度使用式 (3)、(4) 和 (5a) 的化合物,其通常为增塑的聚合物组合物重量的 5~80%。然而,在实践中提供 5~25% 重量的增塑剂足以实现玻璃化转变点的显著降低,并因此得到有用的聚合组合物。增塑剂化合物 (3)、(4) 和 (5a) 可以作为单独的化合物或作为混合物使用,所述混合物包括含有本领域已知的其它增塑剂(比如芳族和脂族二羧酸酯、环氧化的甘油三酯等)的混合物。

[0098] 从式 3-5 的单体合成聚合的甘油乙酰丙酸酯缩酮化合物

[0099] 可进一步聚合式 (5) 化合物和式 (3) 与 (4) 的化合物(包括限定为顺式或反式立体化学的化合物,如 (3a)、(3b)、(4a)、(4b)), 以提供多种具有至少一个式 (6) 单元的甘油和乙酰丙酸酯的共聚物组合物:

[0100]



[0101] 其中 q 为整数。

[0102] 式 (5) 和 (5a) 的环状缩酮-内酯化合物特别适合用于在开环活性聚合条件下的

聚合。这些条件是本领域内众所周知的,并且已知得到适于制造不同塑料和纤维的多种用途的可熔融加工的高分子量聚合物。例如,美国专利 No. 5, 028, 667、5, 292, 859、5, 095, 098 和 5, 210, 108 包括对 适用于进行各种内酯及其混合物的活性聚合的催化剂和方法的描述。同样, J. Macromolecules (2001, 34, 8641-8648) 包括了对用于聚合二氧杂环己酮的条件和催化剂的描述。已经发现, 这些条件和催化剂可用于式 5 和 / 或 5(a) 化合物的聚合或共聚合, 以形成包含式 (1b) 顺式单元的甘油和乙酰丙酸酯的完美的缩酮-酯交替共聚物。这样的聚合物是热塑性的澄清透明的聚合物, 其可以以几乎无色的形式得到并可熔融加工、挤出、浇铸、并轧成各种形状。

[0103] 包含式 (6) 单元的聚合物的合成不限于活性聚合。通过在合适催化剂存在下的缩聚反应, 羟基酯 (3) 和二酯 (4) 也可转化为包含至少一个式 (6) 单元的有用聚合物。通过缩聚合成各种聚酯的技术是已知的, 并且已知很多合适催化剂的实例。已经发现, 可使用很多用于合成聚酯的已知催化剂以制备包含至少一个式 (6) 单元的聚合物。合适催化剂的非限制性实例包括碱金属和过渡金属的醇盐、氧化锆、碱金属醇盐、钠、和酸。其它的实例包括各种钛的醇盐和辛酸锡 (II)。对于催化剂和其使用方法的其它描述可见例如美国专利 No. 4, 133, 800、4, 205, 157、4, 208, 527、5, 028, 667、5, 095, 098、5, 210, 108、5, 208, 297、5, 202, 413、5, 292, 859、5, 342, 969、5, 565, 545、6, 828, 272 以及其中引用的参考文献。

[0104] 式 (3) 和 (4) 的化合物 (包括限定的顺式或反式立体化学的化合物, 如 (3a)、(3b)、(4a) 和 (4b)) 通常在有效量缩聚催化剂的存在下并在允许通过蒸馏除去醇 (R^3OH) 或酯 (R^6COOR^3) 的条件下聚合。为聚合这些化合物, 优选 (但非必需) R^3OH 醇是伯醇或仲醇, 并且还优选在缩聚过程中形成的式 R^6COOR^3 的酯和 / 或醇 R^3OH 的沸点充分地低于式 (3)、(4) 和 / 或 (5) 的单体的沸点, 使得可容易地从形成聚合物的本体中除去它们。

[0105] 聚合反应可在惰性溶剂存在下进行, 或者以纯反应物的形式进行。溶剂的优选非限制性实例是烃、卤代烃和醚。

[0106] 取决于聚合度和在聚合物合成中所用单体的立体化学, 所得聚合物的性质不同。

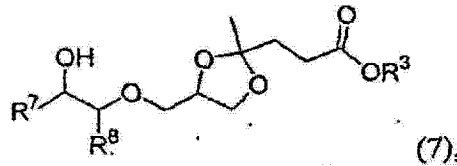
[0107] 包含式 (6) 单元的甘油和乙酰丙酸酯的酯-缩酮聚合物可用作不同聚合物的聚合增塑剂。例如, 这些聚合物用于增塑 PVC、聚酯 (比如 PHA、PHB 和 PLA) 和多糖 (比如酰基化的纤维素)。为增塑这些聚合物, 通常在升高的足以熔融或软化具有最高熔点的成分的温度下, 优选在惰性气体下 (以使增塑聚合物的任何分解最小化), 将甘油的酯-缩酮聚合物与未增塑的聚合物混合。还可在溶剂辅助下实现用这些化合物的增塑, 所述溶剂通常在得到均匀的共混物之后除去。增塑组合物可包含其它的添加剂比如稳定剂、无机和有机填料、强化纤维、颜料、染料等。包含具有式 (6) 的酯-缩酮重复单元的聚合物的增塑组合物可浇铸或模塑或挤出成膜、纤维、管道、管、以及不同形状的其他物体, 所述其他物体通常用于生产由其它已知的 PVC、PHA、PHB、PLA 和多糖的增塑组合物成产的不同消费品和工业品。

[0108] 甘油乙酰丙酸酯缩酮化合物与正 α 烯烃的环氧化物的反应

[0109] 在另一个实施方案中, 使式 (3) 化合物与环氧化物反应。优选式 (3) 化合物为酯和非游离酸或盐。所述环氧化物是正 α 烯烃 (NAO) 的环氧化物或环氧化的不饱和脂肪酸酯。

[0110] 可由式 (3) 化合物与 NAO 环氧化物的反应产生第一系列的反应产物。所得产物具有下式 (7) :

[0111]



[0112] 其中 R^3 是直链、支链或环状的烷基或烯基, 芳基, 芳烷基或烷氧基烷基, R^7 或 R^8 之一是氢且另一个是直链的 C_6-C_{30} 烷基。优选直链的 C_6-C_{14} 烷基。

[0113] 由式 (8) 的 NAO 的 1,2- 环氧化物制备式 (7) 的化合物:

[0114]



[0115] 其中 R^9 是直链的 C_6-C_{30} 烷基, 并且优选直链的 C_6-C_{14} 烷基。

[0116] 在酸催化剂的存在下并且任选地在惰性助溶剂的存在下, 使式 (8) 化合物与式 (3) 化合物反应。

[0117] 通常, 用于使环氧化物与式 (3) 化合物反应的催化剂包括本领域中已知的各种酸。这些条件一般可用于式 (3) 化合物与环氧化不饱和脂肪酸酯的反应。这些催化剂的非限制性实例包括强的无机酸如硫酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸, 对甲苯磺酸, 樟脑磺酸, 甲磺酸等。因为含有质子化磺酸基的各种树脂在完成反应后可容易地回收, 所以还可使用含有质子化磺酸基的各种树脂。酸的实例还包括路易斯酸。例如, 还可使用三氟化硼和 BF_3 的各种复合物, 通过 BF_3 乙醚合物举例说明。其它路易斯酸的实例包括无水 $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、氧化硅、酸性氧化铝、氧化钛、氧化锆、各种酸性粘土、混合氧化铝或氧化镁等。还可以使用包含无机酸、磺酸或路易斯酸衍生物的活性炭衍生物。

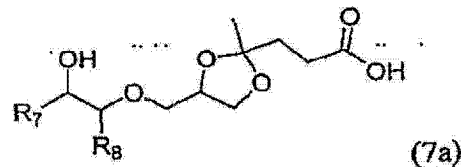
[0118] 本发明公开的内容不限于具体的催化剂或催化剂的量。本领域普通技术人员可以在本文所述制备中使用的催化剂组成和量的方面实施多种变化。可使用升高的温度以加速具有较小活性催化剂的反应, 然而, 对于成功制备一定量的甘油醚产物来说, 反应混合物的温度并非关键性的, 因为即使使用较小活性的催化剂, 反应仍进行以得到期望的化合物。催化剂的量和类型取决于在反应中所使用的环氧化物和式 (3) 化合物的具体化学组成, 并可由本领域技术人员容易地确定。

[0119] 与环氧化物的反应可在任选助溶剂的存在下进行, 所述助溶剂在反应条件下是惰性的并且通常在反应结束时通过蒸馏除去。通常需要使用足量的助溶剂或反应物 (比如式 (3) 化合物), 以使环氧化物通过醚键形成的交联最小化。合适的助溶剂的非限制性的实例包括饱和的烃、醚和聚醚。通常在完成反应之后通过常压蒸馏或减压蒸馏将过量的溶剂和未反应的原料除去。还优选在蒸馏之前中和或除去所述酸催化剂。

[0120] 因为式 (3) 化合物对于 NAO 环氧化物是非常好的溶剂, 所以环氧化物和式 (3) 的甘油衍生物之间的反应也可方便地在后者化合物过量的条件下进行, 通常以摩尔计过量 2 ~ 20 倍。当使用过量不足的式 (3) 化合物时, 形成环氧化物和式 (3) 化合物的低聚聚醚加合物。

[0121] 通过皂化将式 (7) 化合物进一步转化为下式 (7a) 的羧酸的碱金属或碱土金属盐。

[0122]



[0123] 通常在足量的碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的存在下,在除去任何过量的式(3)化合物和/或助溶剂(例如通过减压蒸馏)之后,在水或水醇混合物中进行皂化。可在水溶液中或在蒸发水和任何挥发性助溶剂后以基本上无水的纯的形式储存和使用式(7a)化合物的盐。

[0124] 甘油乙酰丙酸酯缩酮化合物与不饱和脂肪酸酯的环氧化物的反应

[0125] 通过使用式(3)化合物与不饱和脂肪酸酯的环氧化物的反应,在本发明中提供了另一系列的化合物。优选式(3)化合物是酯而不是游离酸或盐。按照基本上与上述用于由式(8)NAO环氧化物制备式(7)化合物的方法相似的方式制备这些环氧化物。

[0126] 不饱和脂肪酸意指具有10~24个碳原子并有至少一个双键的直链单羧酸。双键可处于任何位置,可彼此共轭或不共轭,但不是以丙二烯的方式排列,并且任何双键可独立地为顺式或反式。优选地,不饱和脂肪酸具有1~3个双键。脂肪酸还可由各种不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸的混合物组成,例如,如在各种植物油、鱼油和棕榈油的甘油三酯中。

[0127] 不饱和脂肪酸酯意指上述脂肪酸与单羟基醇或多羟基醇的酯。

[0128] 单羟基醇是具有1~12个碳原子的直链或支链的伯或仲的烷醇或烷氧基烷醇。烷醇的优选实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇、2-乙基己醇。优选的烷氧基烷醇是具有3~12个碳原子的伯醇或仲醇,其中具有1~8个碳原子的直链、支链或环状烷氧基位于羟基的邻位。这些烷氧基烷醇通常由用烷醇打开烷基环氧乙烷得到。烷氧基烷醇的其它合适的实例是易于通过糠醛的氢化得到的四氢糠醇。由于单羟基醇的可得性、成本和其酯的令人满意的稳定性,所以最优选的是单羟基醇。

[0129] 多羟基醇是具有1~6个羟基的直链或支链多羟基烷烃。典型的实例是乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、丁二醇异构体、甘油、1,2,4-三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨糖醇、甘露醇和半乳糖醇。多羟基醇可任选地包含一个或更多个醚键,这些多羟基醇的合适的实例是异山梨醇、脱水山梨糖醇异构体和双甘油。

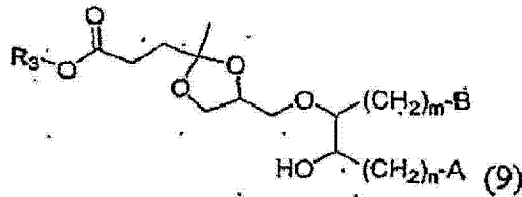
[0130] 优选基本上多羟基醇的所有羟基都用不饱和脂肪酸基团酯化。可以理解在工业实践中可能实际上不可实现完全酯化。还可以理解在工业实践中使用混合脂肪酸组合物时,并非所有的脂肪酸基团都可以是不饱和的,可存在一些完全饱和的脂肪酸基团。事实上,使用不饱和脂肪酸酯和饱和脂肪酸酯的混合物(如典型植物油(例如大豆油、亚麻籽油、芥花籽油(canola oil)、红花油、向日葵油、玉米油、蓖麻油、其共混物等)的甘油三酯中存在的)是成本上有利的。然而,优选所述混合脂肪酸酯主要包含不饱和脂肪酸酯。还优选使用具有高含量的单不饱和脂肪酸酯的脂肪酸酯,比如高油酸含量的芥花籽油中发现的组合物。还优选十一碳-10-烯酸的酯。另一种优选的原料是由植物油(例如大豆油、芥花籽油和其它常用于各种生物柴油燃料的工业产品中的不饱和甘油三酯)的酯交换衍生的脂肪酸甲酯的混合物。

[0131] 可任选将各种不饱和脂肪酸酯共混、混合、部分氢化、或异构化以改变双键的位置或立体化学。

[0132] 环氧化的不饱和脂肪酸酯意指不饱和脂肪酸酯的至少一个双键被氧化成环氧基。这种氧化在本领域中是众所周知的,并且可以以工业规模容易地实现,例如通过使用过氧化氢和羧酸(例如甲酸酯或乙酸酯),或通过卤代醇方法实现。然而,优选实现存在于不饱和脂肪酸酯中的大多数或全部双键的环氧化。应当理解,在实践中,环氧化的脂肪酸酯可包含来自于环氧化物的水解或重排和来自于脂肪酸链的交联的不同数量的副产物。含有少量环氧化的副产物和环氧化物分解副产物的环氧化的脂肪酸酯的使用完全在本发明公开内容的范围之内。

[0133] 衍生自单不饱和脂肪酸酯的环氧化物与式(3)化合物的醚具有下式(9):

[0134]

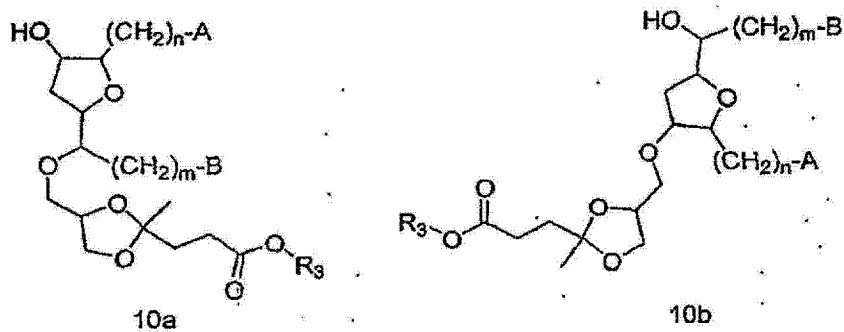


[0135] 其中 R^3 是直链、支链或环状的烷基或烯基,芳基,芳烷基或烷氧基烷基,A或B之一是H并且另一个是酯化的羧基,n和m是每个具有0~20的值的整数,并且m+n的值的值是8~21。

[0136] 当使用具有位置上彼此非常接近的环氧基的不饱和脂肪酸酯的双环氧化物或三环氧化物时,发生分子内的环氧开环反应,因而导致形成一个或多个醚键,每个醚键连接连续的脂肪酸碳链的两个碳原子。通常,这些醚键导致形成四氢呋喃环(较多)和四氢吡喃环(较少)。从而形成包括衍生自式(3)化合物的醚侧基的不饱和脂肪酸酯的氧化衍生物的立体异构体的复杂混合物。

[0137] 例如,来自衍生于具有两个双键(通过亚甲基隔开)的双不饱和脂肪酸的双环氧化物的这些表面活性剂产物的代表性异构体具有式(10a)和(10b):

[0138]



[0139] 式(10a)和(10b)的化合物通常形成为混合物,其还包含其它的加合物,比如用不同的式(3)化合物分子使每个环氧基开环而形成的双(甘油基乙酰丙酸酯缩酮)醚加合物,得到包含两个羟基和两个醚侧基(甘油基乙酰丙酸缩酮)的氧化的脂肪酸衍生物。

[0140] 优选地,由式(3)化合物在催化剂存在下的反应形成所述环氧化的脂肪酸酯的醚加合物,然后通过减压蒸馏除去任何过量的式(3)化合物和任何助溶剂。

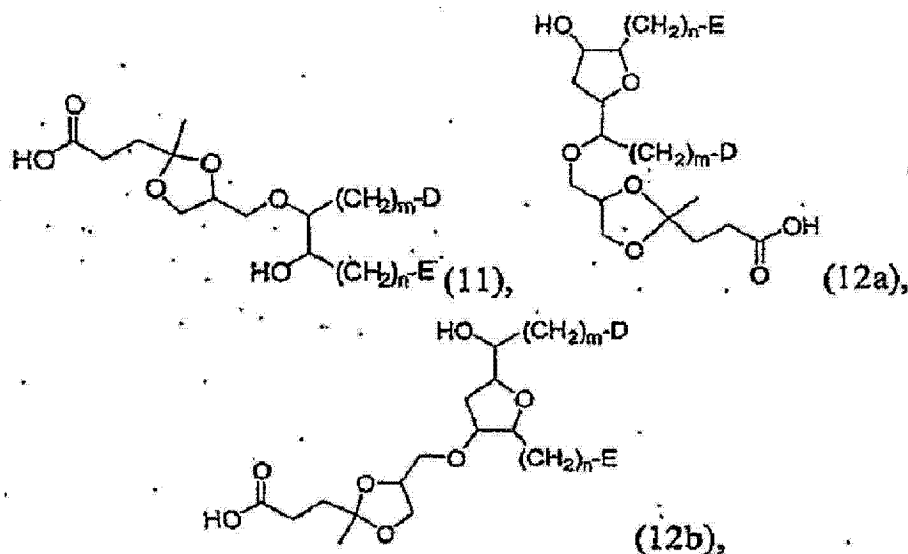
[0141] 或者,可以通过在催化剂存在下用式(3)化合物处理环氧化甘油三酯,制备环氧化不饱和脂肪酸酯和式(3)化合物的加合物。在这些可替代的实施方案中,形成了甘油三

酯多元醇化合物。这些化合物具有连接至脂肪酸链的（甘油基乙酰丙酸缩酮）醚侧基和游离的仲羟基。任选地，醚键也可存在于这些加合物中，并且醚键可连接一个脂肪酸链（由此形成四氢呋喃环或四氢吡喃环）或两个不同脂肪酸链的两个碳原子。

[0142] 通常由本领域中已知的环氧化大豆油、亚麻籽油等制备这些甘油或缩酮 / 缩醛保护的甘油与环氧化甘油三酯的加合物。在本发明中发现这些加合物可用于制备式 (9)、(10a) 和 (10b) 的化合物。可通过在催化量碱存在下与单羟基烷醇的酯交换反应实现甘油三酯加合物到式 (9)、(10a) 和 (10b) 化合物的转化。合适的碱的非限制性实例是碱金属或碱土金属的氢氧化物或碱金属和烷醇的醇盐。

[0143] 可以进一步皂化化合物 (3) 的醚加合物中和羟基化脂肪酸酯中的羧基以提供具有式 (11)、12(a) 和 12(b) 的二羧酸化合物的盐（通常是碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或胺盐）：

[0144]



[0145] 其中 E 或 D 之一是氢且另一个是羧基。或者，可通过式 (3) 化合物与环氧化的甘油三酯的加合物的直接皂化，得到式 (11)、12(a) 和 12(b) 的盐化合物。

[0146] 也可以用伯或仲的烷基胺或氨基醇酰胺化式 (7a)、(11)、12(a) 和 12(b) 化合物的羧基或式 (7)、(9)、(10a) 和 (10b) 的化合物的羧基。

[0147] 式 (7a)、(11)、12(a) 和 12(b) 的羧酸的碱金属盐、碱土金属盐、胺盐或铵盐、以及酰胺是可用于各种配制物中的温和的离子型表面活性剂。

[0148] 源自式 (7a)、(11)、12(a)、12(b) 的羧酸表面活性剂在宽 pH 范围内（例如 pH4 ~ pH13）在冷和热的水溶液中均是稳定的。其表面活性剂、乳化和形成胶束的性质不受存在于溶液中的碱土金属离子的不利影响。这使得它们可以用于意欲用于硬水的配制物中。

[0149] 这些化合物可单独使用，或也可以与其它表面活性剂、溶剂、二醇、多元醇、香料、色素、生物活性的和惰性的添加剂、酶以及润湿剂的不同组合使用，上述这些物质构成用于清洁、洗碟、洗衣、化妆品和个人护理产品、脱脂制剂等的制备物的基础组合物。衍生自式 (7a)、(11)、12(a) 和 12(b) 的羧酸化合物的表面活性剂化合物的有效浓度取决于配制物的意欲用途，并可由本领域普通技术人员根据经验容易地确定。这些化合物的有效浓度通常为所配制产品的 0.001% ~ 100%。

[0150] 也发现,式(7)、(9a)、(10a)、(10b)的化合物,和式(3)化合物与环氧化的甘油三酯的加合物还可用作PVC、聚酯(如PHA、PHB、PLA)和多糖的增塑剂。

[0151] 甘油乙酰丙酸酯缩酮与其它单体的共聚物

[0152] 在另一个实施方案中,选自式(3)、(4)、(5)和(5a)的化合物的甘油缩酮单体以及其任意立体异构体可用于合成与本领域已知的不同其它单体的共聚物。发现,包含式(1a)缩酮重复单元的共聚物具有宽范围的物理性质,并可通过式(3)、(4)、(5)和(5a)的单体与选自不同多羟基醇、二羧酸和三羧酸、羟基酸和环状酯中的一种或更多种的缩合或酯交换反应制备。

[0153] 有用的多羟基醇的非限制性实例包括具有2~20个碳原子的直链或支链的二羟基醇、甘油、二甘油、异山梨醇、山梨醇、木糖醇、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二乙二醇、新戊二醇、聚醚比如羟基封端的聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)等。

[0154] 合适的二羧酸的实例包括游离酸、低级烷基酯或以下酸的酸酐:琥珀酸、马来酸、己二酸、邻苯二甲酸的异构体、偏苯三酸、柠檬酸、衣糠酸、以及萘二甲酸的异构体。

[0155] 羟基酸和其酯的实例还可以作为共聚物使用,并且可包括乳酸、乙醇酸、3-羟基丙酸、和3-羟基烷酸。

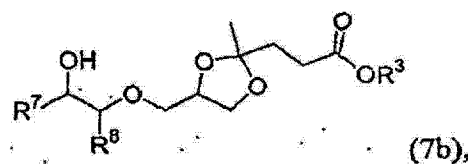
[0156] 羟基酸还可通过脂肪酸及其酯(包括甘油三酯)的羟基化衍生物举例说明。已经例如通过使环氧化的脂肪酸酯与具有羟基的一种或更多种化合物反应,得到这些羟基化的脂肪酸酯(包括本领域已知的多羟基羟基衍生物),其中使一个或多个环氧乙烷基团进行环氧开环反应。

[0157] 合适的羟基酸还可通过羟基化的芳族羧酸(比如羟基化的苯甲酸、甲基苯甲酸、萘甲酸、肉桂酸、阿魏酸(ferrulic acid)等)举例说明。

[0158] 丙交酯、乙交酯、1,4-二氧六环-2-酮、烷基化的1,4-二氧六环-2-酮、 ϵ -己内酯和1,4-二氧杂环庚烷-2-酮是环状酯的合适的非限制性实例。

[0159] 用于制备包含式(1a)重复单元的甘油乙酰丙酸酯缩酮的共聚物的其它合适共聚单体中包括式(7)、(9)、(10a)、(10b)的化合物以及式(7b)的化合物:

[0160]



[0161] 其中 R^3 是直链、支链或环状的烷基或烯基,芳基,芳烷基或烷氧基烷基, R^7 或 R^8 之一是H并且另一个是氢或 C_1 - C_{30} 直链烷基。

[0162] 可通过使式(3)化合物与相应的直链烷基环氧化物以基本上类似于上述用于制备化合物(7)的方法反应,制备式(7b)化合物,具有少于6个碳原子的直链烷基的化合物。使式(3)化合物与挥发性环氧化物(比如环氧丙烷和环氧乙烷)反应的条件包括在加压下进行反应。

[0163] 可通过使用一种或更多种催化剂以及上述用于制备包含式(1a)重复单元的均聚物的条件,由式(3)、(4)、(5)和(5a)的单体与选自多羟基醇、二羧酸和三羧酸、羟基酸、以及环状酯中的一种或更多种化合物制备共聚物。所得共聚物可以用羟基或酯化的羧基封端。聚合物可以为直链的、支链的、星形的或交联的,并且可以为无规共聚物、嵌段共聚物、

接枝共聚物或其任意组合。

[0164] 特别感兴趣和有用的是包含式 (1a) 重复单元的羟基封端的聚合物和共聚物。已经发现,这些化合物可用于制备具有大幅不同性质的聚氨酯聚合物。

[0165] 很多聚氨酯聚合物和其制备方法是本领域中已知的。聚氨酯聚合物是具有特殊工业用途的化合物;因为通过选择所使用的活性氢单体(通常为多羟基化合物)和异氰酸酯,以及通过选择用于制备聚合物终产品的条件,可在很大程度上影响所得聚合物的最终性质,所以已经发现了聚氨酯聚合物的多种应用。

[0166] 很多包含式 (6) 重复单元的聚合物可用于制备聚氨酯聚合物。为用于聚氨酯合成,可以以羟基封端的形式制备包含式 (6) 重复单元的聚合物,其中每个代表性聚合物结构中平均存在两个或更多个羟基。这通常通过在足量的具有两个或更多个羟基的多羟基醇共聚物存在下,用选自式 (3)、(4)、(5) 和 (5a) 的化合物的立体异构体的至少一种单体进行聚合反应实现,使得聚合产物具有优选超过 500Da、更优选超过 1000Da 的平均分子量,并具有两个或更多个羟基。所得包含式 (6) 单元的聚合产物可以是直链的、支链的、交联的或星形的聚合物。这些包含式 (6) 单元的一种或更多种聚合产物然后可在与具有两个或更多个异氰酸酯基团的一种或更多种异氰酸酯化合物的反应中用作多元醇化合物。在聚氨酯合成的领域中已知很多合适的异氰酸酯化合物。异氰酸酯化合物的非限制性实例包括二异氰酸酯化合物比如二异氰酸亚甲基酯异构体、二异氰酸六亚甲基酯、二异氰酸五亚甲基酯、二异氰酸异佛尔酮酯、4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)等。异氰酸酯化合物的其它非限制性实例包括聚异氰酸酯化合物,并且可通过使上述二异氰酸酯化合物之一与多羟基醇或多羟基胺反应得到。合适的聚异氰酸酯化合物的非限制性实例还包括一种或更多种二异氰酸酯的加合物,所述加合物在足以引起羟基和异氰酸酯基团之间的反应的条件通过使包含式 (6) 重复单元的一种或更多种多羟基醇反应得到。已经发现,通过使合适量的不同脂肪族和/或芳香族二异氰酸酯化合物与包含式 (6) 重复单元的多羟基醇混合,并通过足以加速反应的加热和/或使用催化剂引发反应,可以得到这些聚异氰酸酯化合物。适于制备聚异氰酸酯化合物的典型催化剂的非限制性实例包括二月桂酸二丁基锡、1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO™, TED) 等。由包含式 (6) 单元的多羟基醇制备聚异氰酸酯化合物的反应可在惰性溶剂的存在下进行,所述惰性溶剂可在反应结束时通过蒸馏任选地除去。

[0167] 然后可使包含式 (6) 重复单元的一种或更多种多羟基醇与每个代表性分子具有两个或多个异氰酸酯基团的一种或更多种异氰酸酯化合物反应,由此提供每个代表性聚合物分子包含一个或更多个式 (6) 单元的聚氨酯聚合物。

[0168] 这些反应易于在那些聚氨酯合成领域内通常已知的条件下进行,并包括使用本领域内已知的一种或更多种催化剂和/或升高的温度。典型催化剂的非限制性代表性实例包括二月桂酸二丁基锡和 DABCO。升高的温度加速所期望的聚氨酯聚合物的形成,通常 30 ~ 160°C 的温度足以启动并加速反应。然而,反应可在特定范围之外的温度下进行,在较低温度下反应可能非常慢,而在较高温度下可能发生副反应和部分聚合物分解。总体来说,包含式 (6) 重复单元的聚氨酯聚合物的制备是放热反应,可在没有额外加热的条件下进行。优选在基本上无水的条件下进行包含式 (6) 单元的聚氨酯聚合物的合成。如果存在少量的水,则产物通常为包含氨基甲酸酯和脲键的泡沫聚合物。如果需要泡沫聚合物,则使用本领域中已知的一种或更多种惰性推进剂化合物进行该反应。

[0169] 因此,可制备包含式(6)单元的不同聚氨酯聚合物,并以与本领域中已知的聚氨酯聚合物基本上类似的方式,将其用于制备多种聚氨酯物品。包含式(6)单元的聚氨酯聚合物可以是固体或粘性液体、刚性的或柔性的,并且其可制备为热固性或热塑性聚合物。根据具体的聚合物组成,其可以浇铸、挤出或以制造聚合物成品所需的多种形式以其它方式成形。包含式(6)单元的聚氨酯聚合物可包含本领域中已知的各种添加剂,比如有机或无机填料、颜料、稳定剂、抗氧化剂和润滑剂。

[0170] 使用低成本可再生单体制备本文中所公开的聚氨酯聚合物,以提供所得聚合物重量的主要部分,因此与本领域中已知的主要使用或仅使用不可再生的石油或煤来源的单体制备的聚氨酯相比,提供了成本优势。

[0171] 包含式(6)单元的聚氨酯聚合物在单体水平上也是可再循环的。如果需要,可在其使用寿命结束时,可以通过酯交换反应处理包含式(6)单元的聚氨酯聚合物,以允许聚合物分解和形成可以回收、纯化和再利用的式(3)、(4)、(5)和(5a)的单体的一种或更多种。

[0172] 实施例

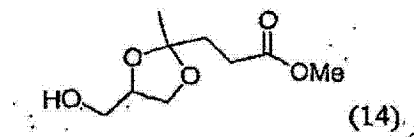
[0173] 实施例 1

[0174] 在配备有 Dean-Starks 接管的圆底烧瓶中搅拌 36g 纯度为 98% 的乙酰丙酸、28g 纯度为 99% 的甘油、0.08ml 浓硫酸和 60ml 正庚烷。通过在油浴中加热使整个内含物回流并回流约 36 小时或者直到在接管的阱中收集约 11ml 水。通过加入 0.2g 碳酸钙中和反应混合物。除去庚烷,冷却反应混合物,得到约 53.2g 非常粘稠的浅褐色的蜜状聚合加合物,其包含具有式(1)结构重复单元的化合物。

[0175] 实施例 2

[0176] 将 20.3g 于实施例 1 中制备的聚合加合物溶于 80ml 含有 0.4g 甲醇钠的甲醇中。在室温下搅拌所得溶液,并允许少量游离甘油在反应烧瓶的底部和壁上分离出来。通过玻璃纤维绒塞过滤该溶液,用 2g 无水磷酸二氢钾通过剧烈搅拌 30 分钟中和,用 100ml 甲基叔丁基醚(MTBE)稀释,并用无水硫酸钠干燥。然后过滤溶液。减压下除去 MTBE 和过量的甲醇,得到 23.1g 浅黄色的几乎无臭的澄清液体,通过气相色谱-质谱(GC-MS)进行分析。发现此液体包含约 15% 的乙酰丙酸甲酯和约 82% 的式(14)化合物的立体异构体:

[0177]



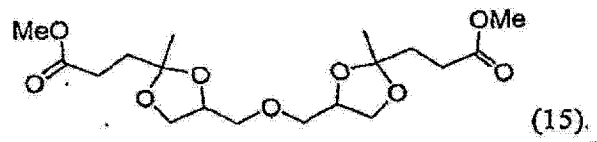
[0178] 在 GC 色谱图上,作为具有大约近似积分面积的两个可部分分开的峰检测到式(14)化合物的立体异构体。所述峰具有以下代表性质谱:

[0179] 在约 15.06 分钟的保留时间洗脱的化合物的质谱见于图 1。

[0180] 在约 15.24 分钟的保留时间洗脱的化合物的质谱见于图 2。

[0181] 还发现,所得产品的液体混合物含有约 3% 的式(15)的二甘油基醚二乙酰丙酸甲酯的缩酮的立体异构体:

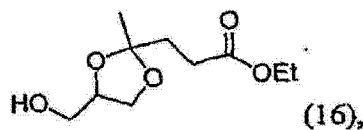
[0182]



[0183] 实施例 3

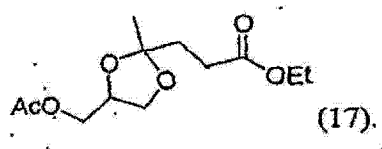
[0184] 将 5g 实施例 1 中所得的反应产物与 20ml 乙酸乙酯和 0.2g 叔丁醇钾混合。搅拌整个反应体系约 45 分钟,观察到聚合原料完全溶解。通过与 2g 无水磷酸二氢钾搅拌约 1 小时中和反应混合物,用无水硫酸钠干燥,过滤,并在减压下蒸发过量的乙酸乙酯。通过 GC-MS 分析所得的油状浅黄色透明液体 (6.2g),发现含有约 14% 的乙酰丙酸乙酯、约 25% 的式 (16) 羟基酯的异构体:

[0185]



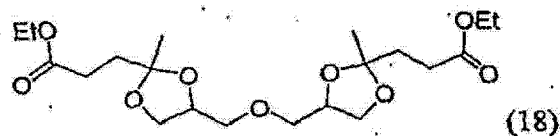
[0186] 以及约 55% 的式 (17) 二酯的立体异构体:

[0187]



[0188] 还存在少量的化合物 (18) 的立体异构体:

[0189]



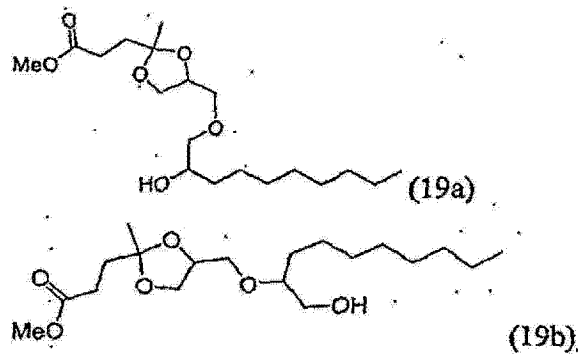
[0190] 实施例 4

[0191] 将 5g 根据实施例 1 制备的聚合加合物和 0.2g 叔丁醇钾在 120 ~ 125°C 于真空下搅拌 (1mm, 2 小时),收集约 1ml 的澄清馏出物。通过 GC-MS 分析馏出物,发现其主要包含式 (5) 的内酯缩酮。式 (5) 化合物具有图 3 所示的代表性的电子电离质谱。

[0192] 实施例 5

[0193] 将 10ml 在实施例 2 中得到的式 (14) 的羟基酯在真空下搅拌的同时加热 (6mm, 80°C, 4 小时),直到如 GC-MS 所检测的基本上除去乙酰丙酸乙酯。将所得液体与 2g 纯度 94% 的癸烯 -1,2- 环氧化物 (商标 **Vicolox®** 10, Arkema Group) 混合,在室温下观察到环氧化物完全溶解。向搅拌的反应混合物中加入 0.025ml 三氟化硼乙醚合物,可观察到温度迅速上升到约 50°C 的放热反应。搅拌反应混合物 20 分钟并取出等份用于 GC-MS 分析。分析表明环氧化物完全转化为式 (19a) 和 (19b) 的羟基酯缩酮化合物的几种立体异构体。

[0194]



[0195] 实施例 6

[0196] 除了使用 2g 纯度为 85% 的十八烯 -1,2- 环氧化物以外, 根据实施例 5 进行合成。所得的反应产物具有式 (20a) 和 (20b) :

[0197]



[0198] 实施例 7-8

[0199] 在减压 (0.5mm, 150°C) 从实施例 5 和实施例 6 的反应混合物中蒸发过量的溶剂, 以得到化合物 (19a)、(19b) (实施例 7) 或化合物 (20a)、(20b) (实施例 8) 的纯混合物。向所得的产物混合物中加入 10ml 水, 并用稍微过量的 0.1N 的 NaOH 水溶液皂化酯, 以得到水溶液中的相应钠盐。这些溶液具有乳化和表面活性剂的性质, 其不受存在的 1g/L 的氯化钙或氯化镁的影响。

[0200] 实施例 9

[0201] 将乙酰丙酸 (纯度 98%, 697.3g)、甘油 (纯度 99%, 554.2g)、浓硫酸 (0.25g) 和搅拌棒置于 2 升称重的圆底蒸发烧瓶中, 并将整个体系设定为在旋转蒸发仪上以 100rpm 旋转, 旋转蒸发仪配备有冷却至 4°C 的高效立式冷凝器, 并使用能提供最终 6mm 真空度的真空泵施加真空。旋转烧瓶并使用初始温度设定为 80°C 的油浴加热烧瓶。观察到水的快速蒸馏。在接收烧瓶中收集到约 130ml 水后, 使浴温升高到 115°C 并继续蒸馏水直到蒸馏速率下降到每 15 分钟小于约 1ml。然后将浴温升高到 150°C, 并将反应混合物在 0.2mm 的真空度下加热 1 小时。然后停止反应, 并允许反应产物的温度平衡至室温。所得的聚合产物 (1054.3g) 在室温下为粘稠、微褐色的粘浆样液体, 几乎不可溶于冷水。

[0202] 然后通过加入 2 克干燥的碳酸氢钠, 并通过在施加 6mm 真空度的同时在旋转蒸发仪上在 100°C 搅拌烧瓶内含物 2 小时, 中和催化剂。使中和的反应产物冷却至室温, 并使任何不可溶的无机物沉降。在室温下储存所得的粘性液体共聚物, 并以倾析或过滤的形式用于以下的实施例中。

[0203] 所得产物主要是包含式 (1) 重复单元的聚合物。

[0204] 实施例 10

[0205] 将乙酰丙酸 (纯度 98%, 696.1g)、甘油 (纯度 99.5%, 607.5g)、浓硫酸 (1.0g) 和搅拌棒置于 2 升称重的圆底蒸发烧瓶中, 并将整个体系设定为在旋转蒸发仪上以 100rpm 旋

转,旋转蒸发仪配备有冷却至 4°C 的高效立式冷凝器,并使用能提供最终 6mm 真空度的真空泵施加真空。旋转烧瓶并使用初始温度设定为 80°C 的油浴加热烧瓶。观察到水的快速蒸馏。在接收烧瓶中收集到约 110ml 水之后,使浴温升高到 110°C 并继续蒸馏水直到蒸馏速率下降到每 60 分钟小于约 1mL (这花费约 5 小时)。然后停止反应,并允许反应产物的温度平衡至室温。所得的聚合产物 (1087g) 在室温下为粘稠、几乎无色的粘浆样液体,可微溶于冷水。

[0206] 所得的产物主要是包含式 (1) 重复单元的聚合物。

[0207] 实施例 11

[0208] 将乙酰丙酸 (纯度 98%, 700.1g)、甘油 (纯度 99.0%, 607.4g)、浓硫酸 (0.4g) 和搅拌棒置于 2 升称重的圆底蒸发烧瓶中,并将整个体系设定为在旋转蒸发仪上以 100rpm 旋转,旋转蒸发仪配备有冷却至 4°C 的高效立式冷凝器,并使用能提供最终 6mm 真空度的真空泵施加真空。旋转烧瓶并使用初始温度设定为 80°C 的油浴加热烧瓶。观察到水的快速蒸馏。在接收烧瓶中收集到约 130ml 水后,使浴温升高到 105°C 并继续蒸馏水直到其已几乎停止 (约 6 小时)。然后停止反应,并允许反应产物的温度平衡至室温。所得的聚合产物 (1097g) 在室温下为粘稠、几乎无色的粘浆样液体,可微溶于冷水。

[0209] 所得的产物主要是包含式 (1) 重复单元的聚合物。

[0210] 实施例 12

[0211] 将 1.05 摩尔三乙酸甘油酯、2.1 摩尔甘油、1.96 摩尔 solketal、2.65 摩尔乙酰丙酸乙酯、1.7 摩尔乙酰丙酸、0.4 摩尔 α -当归内酯和 0.2ml 浓硫酸在配备有水冷凝器的圆底烧瓶中,进行磁力搅拌并在氮气下加热至 100 ~ 105°C。观察到丙酮、乙醇、水、乙酸和乙酸乙酯混合物的蒸馏。继续在搅拌下加热直到蒸馏几乎停止 (约 16 小时)。将所得的粘稠、透明、微黄色的液体倾入 2L 蒸发烧瓶中,并将整个体系在旋转蒸发仪上于减压下 (使用能提供最终 6mm 真空度的真空泵) 加热至 110 ~ 115°C。在水和挥发物的蒸馏停止后 (约需 6 小时),将所得的粘稠聚合产物 (939g) 冷却至室温。

[0212] 所得的产物主要是包含式 (1) 重复单元的聚合物。

[0213] 实施例 13

[0214] 将 1.02 摩尔甘油、2.95 摩尔乙酰丙酸和 0.2g 硫酸的混合物在旋转蒸发仪上于减压下 (使用能提供最终 6mm 真空度的真空泵) 加热至 80 ~ 90°C,直到水的蒸馏几乎停止。所得产物 (385g) 为主要包含三乙酰丙酰基甘油和 1,2-二乙酰丙酰基甘油的酯产物的混合物。

[0215] 实施例 14

[0216] 除了反应起始混合物还含有 40.2 克根据实施例 13 制备的甘油基酯混合物以外,根据实施例 11 进行合成。所得产物 (1139g) 为包含式 (1) 重复单元的具有甘油支链的聚合物。

[0217] 实施例 15

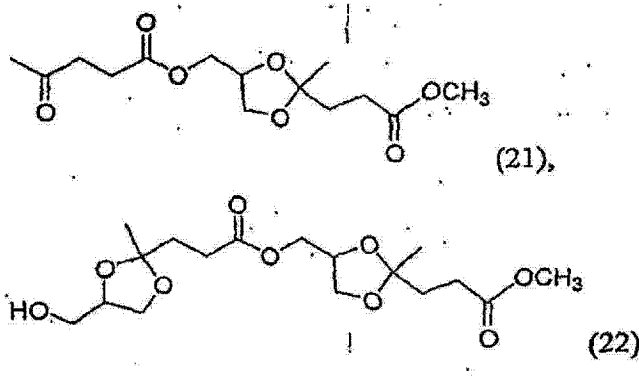
[0218] 除了根据实施例 14 制备的酯的加入量为 82.2g 以外,根据实施例 14 进行合成。所得产物 (1226g) 为包含式 (1) 重复单元的具有甘油支链的聚合物。

[0219] 实施例 16

[0220] 将 1021g 根据实施例 11 制备的包含式 (1) 重复单元的聚合产物缓慢地 (1 小时)

倒入容纳有 1.2 升甲醇溶液（含有 6 克甲醇钠）的搅拌的反应器中。在室温下搅拌 8 小时后，收集反应器内含物，并使用旋转蒸发仪减压蒸发甲醇。将所得橙黄色液体转移至分液漏斗中并与 0.8L 叔丁基甲基醚充分混合。使内含物静置 4 小时并分成两层。将主要含有甘油、化合物 (3) 的钠盐（其中 R^3 是 H）和少量乙酰丙酸钠的下层弃去，并使用旋转蒸发仪除去上层的叔丁基甲基醚。通过 GC-MS 分析所得的微黄色液体 (992g)，发现含有约 12% 的乙酰丙酸甲酯、约 80% 的作为约等量顺式和反式异构体混合物的式 (3) 化合物（其中 R^3 是甲基）、少量的式 (5) 化合物和式 (21) 与 (22) 化合物的立体异构体（各约 1%）：

[0221]



[0222] 通过减压下除去乙酰丙酸甲酯进一步纯化所得的式 (3) 化合物的立体异构体的混合物，然后通过 0.5-1 毫巴的真空度下和在设定为 130℃ 的温度下使用降膜塔蒸馏来进一步纯化。收集残留的未蒸馏的化合物 21 和 22 并用含有 0.2% 甲醇钠的甲醇处理，以得到乙酰丙酸甲酯和式 (3) 化合物的 20 : 80 的混合物。

[0223] 实施例 17

[0224] 除了在反应中使用乙醇替代甲醇，并根据实施例 12 制备起始聚合产物 (732g) 之外，根据实施例 16 进行反应。通过 GC-MS 分析所得产物，发现含有约 9% 的乙酰丙酸乙酯、约 88% 的作为大约等量顺式和反式异构体混合物的式 (3) 化合物（其中 R^3 是甲基）。然后通过减压下蒸馏出乙酰丙酸乙酯进一步纯化式 (3) 化合物。

[0225] 实施例 18

[0226] 将 301.2g 根据实施例 9 制备的聚合物与 500ml 含有 6 克氢氧化钠的正丁醇在室温下搅拌 24 小时。在旋转蒸发仪上于减压下从所得的透明浅黄色溶液中除去过量的正丁醇，并将整个体系与 600ml 正庚烷在分液漏斗中混合。将主要含有甘油、乙酰丙酸钠和式 (3) 化合物钠盐（其中 R^3 是 H）的下层弃去，并通过纸巾过滤上层。在旋转蒸发仪上从所得几乎无色的滤液中除去庚烷，得到澄清无色液体 (385g)，通过 GC-MS 进行分析。发现此液体含有约 24% 的乙酰丙酸丁酯和约 73% 的式 (3) 化合物（其中 R^3 为正丁基）的顺式和反式异构体的 1 : 1 混合物。

[0227] 然后通过减压下蒸馏出乙酰丙酸丁酯进一步纯化式 (3) 化合物。

[0228] 实施例 19-23

[0229] 将 5 克根据实施例 16 制备的式 (3) 化合物（其中 R^3 为甲基）的 1.2 : 1 的顺式 / 反式异构体混合物（纯度 96%，通过蒸馏纯化）溶于 20ml 的以下溶剂的每一种中：

[0230] (19) 含有约 0.2% w/w 乙醇钠的无水乙醇，

[0231] (20) 含有约 0.2% w/w 正丁醇钠的无水正丁醇，

[0232] (21) 含有约 0.4% 异丁醇钠的无水异丁醇,

[0233] (22) 含有 0.3% 3-甲基丁醇钠的无水异戊醇,

[0234] (23) 含有 0.3% 2-乙基己醇钠的 2-乙基己醇。

[0235] 通过磁力搅拌在室温 (26°C) 下搅拌溶液 12 小时。通过 GC-MS 分析少量等份的反应混合物监测酯交换反应的进程。观察到式 (3) 酯的形成, 其中 R^3 为乙基 (实施例 19)、正丁基 (实施例 20)、异丁基 (实施例 21)、异戊基 (实施例 22) 和 2-乙基己基 (实施例 23)。反应不导致顺式 / 反式异构体比例的任何显著变化。在酯交换完成后, 通过与微粉的磷酸二氢钾搅拌 8 小时中和反应混合物, 并过滤。减压下从每个样品中蒸馏出过量的醇, 由此得到纯形式的作为粘稠液体的式 (3) 化合物。此纯化合物 (作为顺式 / 反式异构体的混合物) 的纯度为 94-97%。

[0236] 实施例 24

[0237] 通过减压蒸馏纯化 2309g 式 (3) 化合物, $R^3 = CH_3$, 105 : 1 的顺式 / 反式异构体的混合物) 到约 97% 的纯度, 将其以约 90 克 / 小时的速率加料到降膜蒸馏塔中。使蒸馏塔维持在 0.5 ~ 0.8 毫巴的真空度, 并使加热指针 (hot finger) 保持在 130°C。收集 780g 馏出物, 并发现此馏出物含有式 (3) 的顺式 / 反式异构体的 1.55 : 1 的混合物。发现通过塔的未蒸馏物 (1508g) 含有式 (3) 化合物的顺式 / 反式异构体的 0.81 : 1 的混合物。用主要含有顺式异构体或主要含有反式异构体的混合物分别重复几次此过程。在蒸馏 5 次后, 得到了含有 180 克纯度 93% 的式 (3) 化合物的顺式异构体的样品, 得到了含有 226 克 88% 的式 (3) 化合物的顺式异构体的样品, 剩余物被分为几份, 其包含比例为 82 : 18 ~ 24 : 76 的顺式 / 反式异构体。在此实施例中制备的羟基酯几乎是纯的 (超过 99.5%), 不含有明显量的甘油、乙酰丙酸甲酯、或包含式 (6) 重复单元的低聚物。

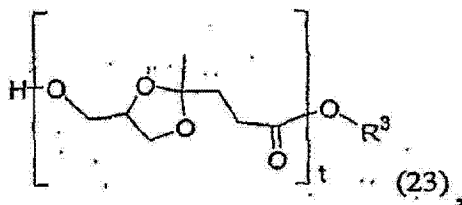
[0238] 实施例 25

[0239] 将甲醇钠 (0.1g) 溶于 51 克式 (3) 化合物 ($R^3 = CH_3$, 1.05 : 1 的顺式 / 反式异构体的混合物, 纯度 99.7%) 中, 并置于圆底烧瓶中, 所述圆底烧瓶配备有磁力搅拌、立式空气冷凝器、有侧管的接管、以及接收蒸馏的甲醇的烧瓶。搅拌整个体系并在氮气下于大气压下加热至 180 ~ 200°C, 直到甲醇的蒸馏不再明显 (约需 2 小时)。反应混合物迅速变得非常粘稠。将所得的熔融聚合物 (约 41 克) 由烧瓶倒入烧杯中, 并使其冷却。形成的聚合产物为包含式 (6) 重复单元的粘弹性热塑性缩酮 - 酯聚合物, 熔点为 65 ~ 70°C; 其具有明显的褐色褪色。

[0240] 实施例 26

[0241] 除了使用 0.08g 异丙醇钛 (IV) 替代甲醇钠, 以及在 220 ~ 240°C 下进行反应 3 小时以外, 根据实施例 25 进行聚合物的合成。烧瓶内含物变粘稠。从烧瓶中取出少量聚合物样品, 冷却并用叔丁基甲基醚研磨以通过 GC-MS 分析确定起始单体和任何低聚物的存在。聚合物几乎不可溶于此溶剂。发现溶剂提取物含有少量的化合物 (5)、(5a)、(21), 以及痕量的式 (23) 无环低聚物的立体异构体:

[0242]



[0243] 其中 t 是 2 ~ 4 的整数, R^3 为甲基。

[0244] 然后,施加 6mm 的真空度,并将温度升高到 260 ~ 280°C 约 1 小时。使反应混合物在真空下冷却至约 140°C,然后将约 24 克熔融聚合物由烧瓶倒入烧杯中。所得产物是包含式 (6) 重复单元的透明、几乎无色的粘弹性热塑性聚合物。聚合物熔点为 70 ~ 75°C。在随后的实施例中,使用烧瓶中残留的聚合物 (15g)。

[0245] 实施例 27

[0246] 实施例 27A

[0247] 除了使用 46g 具有 12 : 88 的顺式 / 反式异构体比例的式 (3) 化合物以外,根据实施例 25 进行聚合物的合成。所得产物 (36g) 是包含式 (6) 重复单元的透明、几乎无色的粘弹性热塑性聚合物。其熔点为 85 ~ 90°C。

[0248] 实施例 27B

[0249] 除了使用 41g 具有 92 : 8 的顺式 / 反式异构体比例的式 (3) 化合物以外,根据实施例 25 进行聚合物合成。所得产物 (29g) 是包含式 (6) 重复单元的透明、几乎无色的粘弹性热塑性聚合物。其熔点为 90 ~ 95°C。

[0250] 实施例 28

[0251] 除了使用 44g 具有 52 : 48 的顺式 / 反式异构体比例的式 (3) 化合物 (其中 R^3 为正丁基) 以外,根据实施例 25 进行聚合物合成。所得产物 (26g) 是包含式 (6) 重复单元的透明、几乎无色的粘弹性热塑性聚合物。其熔点为 72 ~ 77°C。

[0252] 实施例 29

[0253] 在保持在 280 ~ 300°C 的油浴中于真空下 (使用能够提供最终 0.08mm 真空度的泵) 在圆底烧瓶中加热 15g 在实施例 24 中制备的聚合物,所述圆底烧瓶配备有磁力搅拌器、短程蒸馏头和接收烧瓶。观察到澄清透明液体的蒸馏,在通过冰浴冷却的接收烧瓶中收集约 6.2g 馏出物。通过 GC-MS 分析此液体,并发现含有约 62% 的式 (5) 化合物和约 34% 的式 (5a) 化合物。

[0254] 式 (5a) 化合物具有图 4 所示的代表性的电子电离质谱。

[0255] 用 20ml 含有 0.2% 甲醇钠的甲醇对烧瓶中残留的聚合物进行酯交换。通过 GC-MS 分析甲醇溶液,发现含有纯度 98% 的式 (3) 化合物 ($R^3 = CH_3$) 的样品,其中顺式 / 反式异构体的比例约为 22 : 78。

[0256] 实施例 30

[0257] 将 130.6g 根据实施例 25 中描述的条件制备的式 (6) 重复单元的聚合物置于圆底烧瓶中,并加入 0.3g 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂。所述烧瓶配备有磁力搅拌器,用氮气吹扫,并加热到 160°C 以熔融内含物并溶解催化剂。使用能够提供最终 0.1mm 真空度的泵施加真空,并使烧瓶的温度升高到约 280 ~ 300°C。观察到澄清、微黄色液体的蒸馏,并在通过冰浴冷却的接收烧瓶中收集馏出物 (58g)。

[0258] 冷却馏出物并通过 GC-MS 分析,发现含有约 57% 的式 (5a) 化合物和 40% 的式 (5a) 化合物。通过使用 Kugelrohr 型设备的减压蒸馏,分离 46 克所得化合物的混合物,得到含有 22 克纯度 96% 的式 (5) 化合物的部分和含有 14 克纯度 94% 的式 (5a) 化合物的部分。两种化合物均作为无色、几乎无臭的液体而得到,所述液体长期放置时固化为蜡状固体。

[0259] 以含有 0.2% 甲醇钠的甲醇对烧瓶中残留的聚合物进行酯交换。通过 GC-MS 分析甲醇溶液,发现含有纯度 96% 的式 (3) 化合物 ($R^3 = CH_3$),其中顺式 / 反式异构体的比例约为 19 : 81。

[0260] 实施例 31-32

[0261] 将 2 克每种式 (5) 化合物或式 (5a) 化合物之一均溶于 10mL 含有 0.5% 甲醇钠的甲醇中,并在室温下搅拌溶液 20 分钟。通过 GC-MS 分析每种所得溶液,发现含有式 (3b) 化合物 ($R^3 = CH_3$) 的几乎纯的 (超过 99%) 顺式异构体。

[0262] 实施例 33

[0263] 将 8.6 克根据实施例 30 制备的式 (5) 化合物和 0.03g 2-乙基己酸锡 (II) 在氮气下于搅拌下加热至 180 ~ 220°C。反应混合物的内含物变粘稠,45 分钟后停止反应并将烧瓶的内含物冷却至室温。所得产物是包含主要具有顺式构型的式 (6) 重复单元的聚合物 (8.3g)。所述聚合物是透明、几乎无色的粘弹性热塑性聚合物,熔化温度范围为 95 ~ 100°C。 实施例 34-49

[0264] 通过共聚 0.1mol 纯度 99.4% 的式 (3) 化合物 ($R^3 = CH_3$, 51 : 49 顺式 / 反式异构体的混合物) 与以下物质之一,制备包含式 (6) 重复单元的具有羟基封端的两个或多个在聚合物链末端的线性或支化共聚物:

[0265] (34) 0.011 摩尔 1,1,1-三(羟甲基)乙烷,

[0266] (35) 0.006 摩尔 1,1,1-三(羟甲基)乙烷,

[0267] (36) 0.010 摩尔 1,1,1-三(羟甲基)丙烷,

[0268] (37) 0.008 摩尔季戊四醇,

[0269] (39) 0.006 摩尔甘油,

[0270] (40) 0.002 摩尔山梨醇,

[0271] (41) 0.003 摩尔木糖醇,

[0272] (42) 0.006 摩尔赤藓醇,

[0273] (43) 0.09 摩尔 1,4-丁二醇,

[0274] (44) 0.012 摩尔二乙二醇,

[0275] (45) 0.013 摩尔 1,3-丙二醇,

[0276] (46) 0.015 摩尔新戊二醇,

[0277] (47) 0.02 摩尔平均分子量为 1200Da 的聚乙二醇,

[0278] (48) 同实施例 34,加上 0.001 摩尔己二酸二甲酯

[0279] (49) 同实施例 37,加上 0.002 摩尔对苯二甲酸二甲酯。

[0280] 在圆底烧瓶中进行聚合反应,所述圆底烧瓶配备有立式冷凝器和带有连接至接收烧瓶的侧管的蒸馏头。所有反应都在作为催化剂的异丙酸钛 (50mg) 的存在下,于氮气下,通过搅拌并在保持于 220 ~ 230°C 的油浴中加热反应混合物约 3 小时 (直到甲醇的蒸馏几

乎停止)进行。此后,将浴温降低到约 160°C,并在真空下(使用能提供最终 6mm 真空度的泵)搅拌反应混合物 1 小时。将所得的粘稠、透明、几乎无色的液体冷却至室温并储存用于随后使用。所得聚合物的量与计算的(理论的)甲醇损失相当,不超过额外的 4% 的重量损失。所制备的聚合物在室温下是非常粘稠的液体。

[0281] 所得聚合物是线性共聚物(实施例 43-47)或支化共聚物(实施例 34-42、48 和 49)。包含式(6)重复单元的共聚物具有两个或更多个羟基封端的聚合物链末端。

[0282] 实施例 50

[0283] 在室温下,使用玻璃搅拌棒,将 10.1 克根据实施例 9 制备的包含式(1)重复单元的聚合物、3.0 克二异氰酸异佛尔酮酯、和 0.032 克二月桂酸二丁基锡在干燥箱中充分混合。所得溶液的粘度逐渐增加。然后将反应混合物加热至 130°C 30 分钟,偶尔使用玻璃搅拌棒搅拌,观察到粘稠、热塑性、几乎无色的透明聚合物的形成。然后使所得聚合物物质冷却至室温并固化。所得的包含式(1)重复单元的聚氨酯聚合物是刚性的、几乎透明的具有弱低温流动性的聚合物。在低于 15°C 的温度时,它是脆的。该聚合物的熔点为 90 ~ 95°C,可进行熔融加工和挤出。在 4 个熔融/冷却循环后,没有观察到聚合物性质的明显劣化。该聚合物不可溶于水,几乎不可溶于常规有机溶剂,比如烃、醚或醇。

[0284] 实施例 51

[0285] 除了二异氰酸异佛尔酮酯的量增加到 1.78g 以外,根据实施例 50 进行合成。在室温下所得聚合物是粘稠、透明、粘合剂样的热塑性产品,其对纸、铝箔和低能表面(如聚乙烯和聚丙烯)具有良好的粘合性能。该聚合物几乎不可溶于水。

[0286] 实施例 52

[0287] 除了使用 1.42g 的 1,6-二异氰酸六亚甲基酯替代二异氰酸异佛尔酮酯以外,根据实施例 50 进行聚氨酯聚合物的合成。使所得的热聚合物冷却至室温,并在开放空气中放置 24 小时。由此法获得的产物是柔性泡沫。其为包含式(1)重复单元的完全固化的聚氨酯聚合物,并且其性质不随时间推移而明显改变。所述聚氨酯聚合物是几乎无色(灰白色)的热固性聚合物,不能成功地通过熔融挤出再加工。该产物几乎不可溶于水和常规有机溶剂比如烃、醚或醇中。

[0288] 实施例 53

[0289] 除了使用 1.46g 二异氰酸亚甲基酯(80 : 20 的异构体混合物)替代二异氰酸异佛尔酮酯以外,根据实施例 52 进行聚氨酯聚合物的合成。所述产物是硬质泡沫。其为包含式(1)重复单元的完全固化的聚氨酯聚合物,并且其性质不随时间推移而明显改变。所述聚氨酯聚合物是微黄色的热固性聚合物,不能成功地通过熔融挤出再加工。该产物几乎不可溶于水和常规有机溶剂比如烃、醚或醇中。

[0290] 实施例 53

[0291] 除了使用 2.28g 4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯)替代二异氰酸亚甲基酯以外,根据实施例 52 进行聚氨酯聚合物的合成。产物为硬质泡沫,其性质和外观与在实施例 52 中得到的产物相似。

[0292] 实施例 54

[0293] 将 7.02 克根据实施例 34 制备的羟基封端的支化聚合物、2.03 克 1,6-二异氰酸六亚甲基酯和 0.03g DABCO 在干燥箱内放置的玻璃瓶中充分混合。观察到迅速放热的反应,

反应混合物的温度迅速上升到 95 ~ 100°C。反应混合物的内含物迅速固化（在不到 4 分钟内）成透明、微褐色的几乎不包含气泡的产物。冷却所得的包含式 (6) 部分的聚氨酯聚合物，并通过打碎瓶将聚合物取出。所得的聚氨酯聚合物是具有记忆性质的高度交联的粘弹性聚合物。所得聚合物几乎不可溶于水和常规有机溶剂比如烃、醚或醇中。该产物是热固性聚合物，其不能通过熔融挤出并不损害聚合物性质地再加工。

[0294] 实施例 55

[0295] 除了使用根据实施例 48 制备的 7.08g 羟基封端的支化聚合物作为原料以外，根据实施例 54 进行合成。除了本实施例的聚合物为明显更硬的橡胶状聚合物以外，所得的聚氨酯非常类似于在实施例 54 中得到的聚合物。

[0296] 实施例 56

[0297] 将 5.8g 纯度 94% 的癸烯 -1,2- 环氧化物溶于 20.8g 式 (3) 化合物 ($R^3 =$ 甲基, 纯度 99.5%, 51 : 49 的顺式 / 反式异构体的混合物) 中。在室温下搅拌整个反应体系，并加入 0.08g 三氟化硼乙醚合物。观察到放热反应。搅拌整个体系 1 小时，并使反应混合物冷却至室温。通过 GC-MS 分析液体，发现含有式 (7) 化合物的化合物异构体的混合物，其中一个化合物异构体的 R^7 为正辛基且 R^8 为氢，另一个化合物异构体的 R^7 为氢且 R^8 为正辛基。

[0298] 实施例 57-64

[0299] 使用以下不同的环氧化物重复实施例 56 的反应：

[0300] (57) 十八烯 -1,2- 环氧化物 8.1g,

[0301] (58) 十六烯 -1,2- 环氧化物 8.2g,

[0302] (59) 十四烯 -1,2- 环氧化物 5.2g,

[0303] (60) 十二烯 -1,2- 环氧化物 5.6g,

[0304] (61) 己烷 -1,2- 环氧化物 4.6g,

[0305] (62) 丁烷 -1,2- 环氧化物 4.8g,

[0306] (63) 丙烯 -1,2- 环氧化物 3.6g,

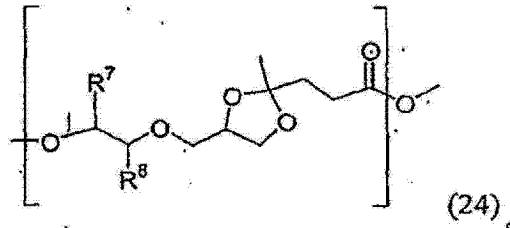
[0307] (64) 环氧乙烷 2.2g。

[0308] 在加压玻璃容器内进行实施例 63 和 64 的反应，而其它反应则在大气压力下进行。通过 GC-MS 分析反应混合物，发现含有式 (7) 化合物（其中 R^7 和 R^8 的组合相应于起始环氧化物的链长度）和未反应的式 (3) 化合物。

[0309] 实施例 65-73

[0310] 将实施例 56-64 中所得的每种反应混合物各 10g 分别置于圆底烧瓶中，所述圆底烧瓶配备有磁力搅拌器、冷凝器、以及具有连接至接收烧瓶的接管的蒸馏头。向每个烧瓶中加入 0.08g 异丙醇钛 (IV) 和 0.5g 三羟甲基丙烷，并在氮气下使用设定在 200 ~ 220°C 的油浴加热溶液。在甲醇的蒸馏几乎停止后（约 3 小时），使浴温降低到 140 ~ 160°C，并继续在真空下（使用能提供最终 6mm 的真空度的泵）搅拌 1 小时。由于完全的羟基酯聚合，因此观察到重量损失与甲醇的理论损失相当，如通过所得聚合物产物的重量测得的。还观察到额外的重量损失，其与在实施例 56 ~ 64 中所用的起始环氧化物中存在的惰性挥发性杂质相当。将所得聚合产物冷却至室温，用氮气吹扫并在室温下储存。所述聚合产物在室温下是高度粘稠的、无色或微黄色的、透明或半透明的液体。该聚合产物是羟基封端的支化的无规共聚物，其包含式 (6) 的重复单元和式 (24) 的重复单元：

[0311]



[0312] 发现在本实施例中制备的羟基封端的共聚化合物适于在基本上类似于实施例 50 ~ 55 中所述的那些条件下制备刚性和柔性的聚氨酯。

[0313] 实施例 74

[0314] 除了所用的环氧化物是 10.2g 完全环氧化大豆油 (**Vicoflex®** 7170, Arkema) 以外, 根据实施例 56 进行反应。

[0315] 实施例 75

[0316] 将 506.2 克完全环氧化大豆油 (商标 Vicoflex7170, Arkema) 与 1L 含有 2.1g 甲醇钠的无水甲醇溶液混合, 所得混合物在室温下 (18°C) 磁力搅拌 6 小时。通过气相色谱监测酯交换随时间推移的进程。在发现酯交换反应基本上完成后, 通过加入 12.8 克微粉的无水磷酸二氢钾中和反应混合物, 然后再搅拌过夜 (12 小时)。过滤所得混合物, 使用水浴设定为 40°C 的旋转蒸发仪减压蒸发甲醇。将所得油溶于 1L 己烷中, 过滤, 并使用旋转蒸发仪在减压下除去己烷。由此得到澄清透明的具有弱油臭味的产物 (485g), 并通过 GC-MS 分析。当使用 TIC 积分方法时, 发现所述油含有约 9% 的十六酸甲酯、5% 的十八酸甲酯、42% 的 9,10-环氧-十八烷-9-烯酸甲酯、40% 的 9,10,-12,13-双环氧-十八烷-9,12-烯酸甲酯的异构体、以及少量的其它饱和与环氧化不饱和脂肪酸的酯。

[0317] 实施例 76

[0318] 除了所用的环氧化物是 8.2g 根据实施例 75 制备的环氧化不饱和脂肪酸酯的混合物以外, 根据实施例 56 进行合成。通过 GC-MS 分析反应混合物, 发现包含式 (9)、(10a)、(10b) 的反应产物、未反应的式 (3) 化合物、以及与其在原料中的量相当的十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯。

[0319] 实施例 77

[0320] 通过将 0.4g 在实施例 74 中得到的反应产物混合物溶于 4ml 含有 0.5% 甲醇钠的甲醇中并在室温下搅拌整个反应体系 4 小时, 使该反应产物混合物进行酯交换。通过与 0.32g 无水磷酸二氢钾搅拌 1 小时中和反应混合物, 过滤并通过 GC-MS 分析。发现反应混合物与在实施例 76 中所得的反应混合物几乎相同。

[0321] 实施例 78-79

[0322] 按照实施例 65-73 的条件处理 10g 在实施例 74 或 76 中所得的反应产物混合物之一。所得产物是包含式 (1) 重复单元和源自式 (9)、(10a) 和 (10b) 的修饰的脂肪酸酯衍生物部分的交联共聚物。所得聚合物是具有中等橙黄色褪色的橡胶状透明热固性弹性体。该聚合物几乎不可溶于水、丙酮、甲基乙基酮、烃、醚和酯。

[0323] 通过根据实施例 77 中所描述的条件进行处理, 使约 0.2g 每种本实施例中所得的聚合物解聚。所得解聚产物的混合物的 GC-MS 分析表明: 除了十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的含量低于 2% 以外, 所述混合物具有与实施例 76 和 77 中所观察到的基本上相似的组

成。

[0324] 实施例 80

[0325] (a) 按照实施例 74 放大 5.4 倍进行反应。加入粉末的氟化钠 (1g) 中和催化剂,并在室温下搅拌整个反应体系 18 小时并过滤。减压蒸馏出过量的化合物 (3),得到约 61g 每个甘油三酯分子具有约 4.6 个羟基的修饰的甘油三酯加合物 (具有中等橙黄色褪色的自由流动的透明粘稠液体)。

[0326] (b) 将 20.1 克此产物与 3.2 克 1,6-二异氰酸六亚甲基酯和 50mg 二月桂酸二叔丁基锡充分混合,并将混合物在 105°C 固化 1 小时。所得的聚氨酯聚合物是封闭室的、柔性的、软的、全固化的黄色泡沫 (热固性聚合物)。

[0327] 实施例 81

[0328] (a) 除了省去氟化钠的加入以外,根据实施例 80 进行修饰的甘油三酯的合成。所得产物是部分交联的加合物,分子量约 4500Da。

[0329] (b) 将 19.3 克此产物与 1.3 克 1,6-二异氰酸六亚甲基酯和 50mg 二月桂酸二叔丁基锡充分混合,并将混合物在 105°C 固化 1 小时。所得的聚氨酯聚合物是封闭室的、柔性的、软的、黄色的全固化泡沫 (热固性聚合物),其性质与在实施例 80 中得到的那些聚合物非常相似。

[0330] 实施例 82-83

[0331] 根据实施例 77 解聚实施例 80 和 81 中得到的聚氨酯泡沫。发现:除了仅以少量 (2-3%) 存在于本实施例的产物中的式 (3) 化合物的存在之外,所得产物混合物与实施例 76 和 77 中观察到的那些产物混合物基本上相似。

[0332] 实施例 84

[0333] 将 5.1g 根据实施例 36 制备的羟基封端的支化共聚物溶于 8g 二异氰酸亚甲基酯 (80 : 20 异构体混合物) 中,并加入 0.02g 二月桂酸二叔丁基锡。在剧烈搅拌下在氮气下将整个体系加热至 85 ~ 90°C,并减压蒸发过量的二异氰酸亚甲基酯。所得聚合产物 (7.3g) 是包含式 (6) 重复单元的异氰酸酯封端的支化聚合物 (聚异氰酸酯)。所述产物为粘稠的浅黄色透明液体。

[0334] 实施例 85-86

[0335] 除了用 2.6g 实施例 84 中得到的聚异氰酸酯聚合物替代二异氰酸六亚甲基酯进行该合成之外,根据实施例 80 和 81 进行聚氨酯泡沫的合成。除了本实施例中的泡沫是更刚性的以外,所得聚氨酯泡沫的性质与实施例 80 和 81 中所得泡沫的性质相似。

[0336] 实施例 87-88

[0337] 将以下之一:

[0338] (实施例 87) 15.6 克根据实施例 80 (a) 制备的修饰的甘油三酯,或

[0339] (实施例 88) 15.1 克根据实施例 76 制备的脂肪酯加合物 (然后蒸馏过量的式 (3) 化合物),在 100ml 含有 0.05% 对甲苯磺酸的甲醇中回流,以进行酯交换反应。通过 GC-MS 监测溶液中乙酰丙酸甲酯和 4,4-二甲氧基戊酸甲酯的出现。在认为反应完成后 (约 6 小时),用 100mg 碳酸氢钠中和两种溶液,过滤,并减压除去甲醇,得到 1-甘油醚修饰的脂肪酯的混合物 (作为油状液体)。

[0340] 然后将甘油基醚加合物与 0.2g 异丙醇钛混合,并在搅拌下在 6mm 真空下加热至

95 ~ 100°C,直到内含物变粘稠(约3小时),得到分子量约3500Da的高度分支的或交联的聚酯-聚醚化合物。

[0341] 将5g每份的每种所得交联聚合物与0.5ml甲基乙基酮和0.3克二异氰酸亚甲基酯混合,并加入0.01克二月桂酸二丁基锡。将混合物各自充分搅拌并置于设定在100°C的真空炉中,在大气压下孵育约15分钟,然后使用能提供最终6mm真空度的泵施加真空。然后将反应混合物置于100°C下的6mm真空下2小时,然后冷却并回到大气压下。所得聚氨酯是推进剂膨胀的、半硬质泡沫,密度为约0.22g/cm³。

[0342] 实施例 89

[0343] 将30克乙酰基含量为39.8%且M_n为约30000(Sigma-Aldrich,目录号18,095-5)的醋酸纤维素聚合物与50克式(3)化合物(R³=甲基,纯度99.5%,51/49顺式/反式异构体的混合物)混合,并加入0.2克异丙醇钛。在氮气下在大气压下搅拌整个反应体系并加热到160~180°C 6小时,然后在1mm真空下除去任何未反应的式(3)化合物。所得聚合物(42g)是不可溶于水的多羟基化的接枝聚合物,其具有纤维素聚合物主链和包含式(6)重复单元的侧基。所述聚合物是几乎不可溶于水的透明的琼脂样凝胶。

[0344] 实施例 90

[0345] 通过减压蒸馏,从每种实施例56-67和76中制备的包含环氧化物加合物的反应产物混合物中各自除去过量的式(3)羟基酯化合物。用10ml1M氢氧化钠通过在85~90°C下剧烈搅拌2小时,皂化3.2~3.3克每种所得产物。通过用盐酸水溶液滴定至pH8~9中和过量的碱,并用水将溶液稀释到15ml的最终体积。然后使用1:1的己烷-水乳状液形成试验,并通过在存在和不存在钙或镁离子(在乳状液试验中使用1%CaCl₂或1%MgCl₂的最终浓度)的条件下评价这些乳状液的稳定性,来检验式(3)化合物与不同环氧化物的皂化加合物的钠盐溶液的表面活性剂性质。另外,还在pH3的己烷-水乳状液中测试皂化化合物,也在pH7下测试非皂化化合物的表面活性剂性质。所有乳状液试验均在室温下进行。

[0346] 发现通过皂化实施例76和实施例56-60的环氧化物加合物所得的化合物的盐是能够形成并支持己烷-水乳状液的良好表面活性剂,并且其表面活性剂性质不受钙或镁离子存在的不利影响。还发现在酸性pH下实施例76和实施例56~60的化合物的性质也是令人满意的。发现实施例56~60的非皂化化合物是“油包水”型乳化剂。

[0347] 实施例 91

[0348] 通过熔融混合和挤出法,使用以下聚合物之一,制备包含式(6)部分的聚合化合物的增塑聚合物组合物和各种共混物:

[0349] (a)PVC(聚氯乙烯)粉末(平均M_n约55000,平均M_w97000,本征粘度0.92,相对粘度2.23,供货商Sigma-Aldrich Company,目录编号34,677-2),

[0350] (b)PHB(聚(3-羟基丁酸酯))(天然来源,Tm172°C,供货商Sigma-Aldrich Company,目录编号36,350-2),

[0351] (c)AC,乙酰基含量为39.8%且M_n约为30000的醋酸纤维素聚合物(Sigma-Aldrich,目录编号18,095-5),

[0352] (d)PLA(L-聚乳酸,本征粘度0.90~1.20,平均M_w10000-150000,Tg48.5°C,供货商Sigma-Aldrich Company,目录编号53,117-0)。

[0353] 通过预混冷成分,以 5g 规模制备增塑并共混的组合物。在氮气下,将每种所得混合物分别进料于预先清洁的 Daga Microcompounder 小型双螺杆混合器-挤出机 (Daga Instruments) 的腔室中,将混合腔室加热到最高熔点成分的熔点以上 5 ~ 10°C,并将电机速度设定在 100rpm。混合样品约 5 分钟,然后将所得熔融物作为柔性棒 (直径 3mm) 从所述混合腔室中挤出,在环境空气中将所述柔性棒迅速冷却至室温。

[0354] 在包括所得组合物重量的 5%、10%、25% 和 50% 的本公开的至少一种化合物的几个浓度下,测试增塑剂和聚合物共混物。

[0355] 使用从挤出棒 (已显示出令人满意的相容性和可接受的低水平的聚合物组合物组分的渗出) 上切下的增塑样品,采集玻璃化转变温度数据 (通过差示扫描量热法) 和增塑剂渗出数据。

[0356] 发现包含 PHB、PLA 和 AC 中之一的聚合物共混物在宽的浓度范围内与在实施例 26 ~ 28、33、50、51、65-73、89 中制备的聚合化合物相容。因为与未增塑的 PHB、PLA 和 AC 相比显示出显著降低的玻璃化转变点,所以这些共混物明显被增塑。还发现同样的化合物具有与 PVC 有限的相容性 (最多至 10%),降低增塑 PVC 的玻璃化转变点 15 ~ 30°C。

[0357] 还成功地用实施例 34-49 中制备的化合物、以及用式 (5) 和 (5a) 化合物和用式 (3) 和 (4) 化合物 (除了其中 R³ 为 H 的情况) 增塑 PHB、PLA 和 AC 聚合物。

[0358] 在测试的化合物中,用以下化合物最成功地增塑了 PVC 聚合物:根据实施例 80(a)、81(a)、57 ~ 61、76 制备的化合物 (在通过蒸馏除去过量的化合物 3 以后)、式 5a 化合物、以及式 (3) 和 (4) 化合物,其中 R³ 和 R⁶ 都为直链或支链的 C₄-C₈ 烷基。

[0359] 实施例 92

[0360] 在 15ml 含有 0.5% 乙醇钠的无水乙醇中,在室温下搅拌 2.1 克实施例 52 中得到的包含式 (6) 重复单元的聚氨酯聚合物,直到观察到完全溶解 (约 5 小时)。通过与粉末的磷酸二氢钾搅拌 1 小时中和所得溶液,并减压蒸馏出乙醇。将残留物溶于叔丁基甲基醚中并过滤。通过 GC-MS 分析滤液,发现含有纯度 95% 的式 (3) 化合物 (R³ = 乙基,顺式 / 反式异构体混合物)。减压下蒸发叔丁基甲基醚,得到约 1.52g 纯的式 (3) 化合物。

[0361] 实施例 93

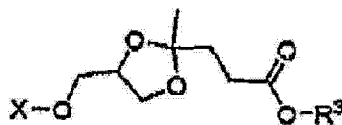
[0362] 除了聚氨酯聚合物是 2.3 克在实施例 54 中制备的聚合物并使用含有 0.3% 正丁醇钠的正丁醇以外,根据实施例 92 进行反应。所得的纯单体 (1.78g) 是纯度 97% 的式 (3) 化合物 (R³ = 正丁基,顺式 / 反式异构体混合物)。

[0363] 已经描述了本发明公开的多个实施方案。然而,应当理解,不背离本发明公开内容的精神和范围可作出各种改变。因此,其它的实施方案也在所附权利要求书的范围内。

[0364] 附记

[0365] 附记 1. 一种下式化合物或其盐:

[0366]



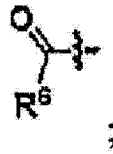
[0367] 其中:

[0368] R³ 是氢;甲基;直链、支链或环状的烷基;直链、支链或环状的烯基;芳基、芳烷基

和烷氧基烷基；和

[0369] X 选自氢或

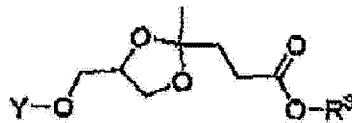
[0370]



[0371] 其中 R⁶ 选自氢；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基、芳烷基和烷氧基烷基。

[0372] 附记 2. 一种下式化合物或其盐：

[0373]

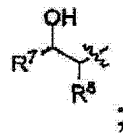


[0374] 其中：

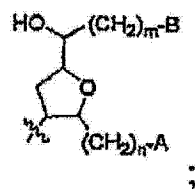
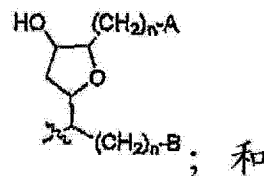
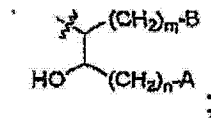
[0375] R³ 是氢；甲基；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基、芳烷基和烷氧基烷基；并且

[0376] Y 选自

[0377]



[0378]



[0379] 其中：

[0380] R⁷ 或 R⁸ 之一是氢且另一个是 C₁-C₃₀ 直链烷基；

[0381] A 或 B 之一是氢且另一个是酯；和

[0382] m 和 n 独立地是 0 ~ 20 的整数，其中 m+n 的和为 8 ~ 21。

[0383] 附记 3. 附记 1 或 2 的化合物，其中 R³ 选自 C₃-C₃₀ 的直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳烷基和烷氧基烷基。

[0384] 附记 4. 附记 2 的化合物, 其中 R^7 或 R^8 之一是直链的 C_6-C_{30} 烷基。

[0385] 附记 5. 附记 4 的化合物, 其中 R^7 或 R^8 之一是直链的 C_6-C_{14} 烷基。

[0386] 附记 6. 附记 1 或 2 的化合物, 其中相对于具有羧基的侧链的构型, 连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要处于顺式构型。

[0387] 附记 7. 附记 1 或 2 的化合物, 其中相对于具有羧基的侧链的构型, 连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分主要处于反式构型。

[0388] 附记 8. 附记 1 或 2 的化合物, 其中相对于具有羧基的侧链的构型, 连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分全部处于顺式构型。

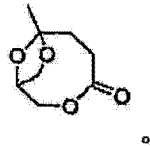
[0389] 附记 9. 附记 1 或 2 的化合物, 其中相对于具有羧基的侧链的构型, 连接至二氧杂戊环的取代的氧亚甲基部分全部处于反式构型。

[0390] 附记 10. 附记 1 或 2 的化合物, 其中 R^3 是氢。

[0391] 附记 11. 附记 10 的化合物, 其中所述化合物是碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或胺盐。

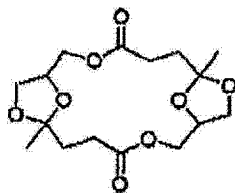
[0392] 附记 12. 一种下式的化合物：

[0393]



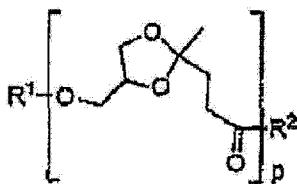
[0394] 附记 13. 一种下式的化合物：

[0395]



[0396] 附记 14. 一种制备下式化合物的方法：

[0397]



[0398] 其中：

[0399] R^1 是氢或乙酰丙酸酯部分的碳原子；

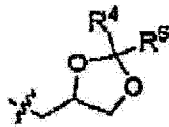
[0400] R^2 是羟基、甘油的氧原子、或酯化甘油部分的氧原子；和

[0401] p 是 1 ~ 100 的整数；

[0402] 所述方法包括：

[0403] a) 提供甘油或下式的化合物：

[0404]



[0405] 其中：

[0406] R^4 和 R^5 独立地选自氢；直链、支链或环状的烷基；直链、支链或环状的烯基；芳基和芳基烷基；

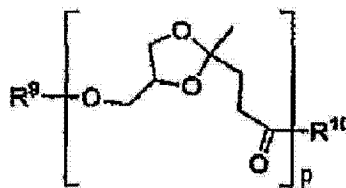
[0407] b) 提供乙酰丙酸、乙酰丙酸酯、当归内酯、或乙酰丙酸酯的二烷基缩酮；和

[0408] c) 在酸催化剂的存在下，在足以从反应混合物中除去水的条件下，进行 a) 和 b) 的化合物之间的反应。

[0409] 附记 15. 一种制备附记 1 的化合物的方法，所述方法包括：

[0410] a) 提供下式的化合物：

[0411]



[0412] 其中：

[0413] R^9 是氢或羧基部分；

[0414] R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$ ；

[0415] R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基；和

[0416] p 为整数；

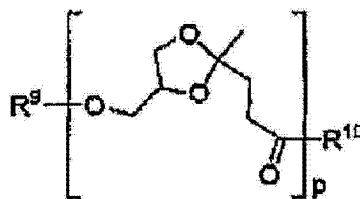
[0417] b) 提供单羟基醇或羧酸酯；和

[0418] c) 在碱催化剂的存在下，进行 a) 和 b) 的化合物之间的反应。

[0419] 附记 16. 一种制备附记 12 或 13 的化合物的方法，所述方法包括：

[0420] a) 提供下式的化合物：

[0421]



[0422] 其中，

[0423] R^9 是氢或羧基部分；

[0424] R^{10} 是 OR^{11} 或 $N(R^{12})_2$ ；

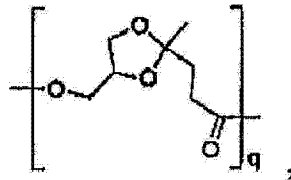
[0425] R^{11} 和 R^{12} 独立地是氢或直链、支链或环状的烷基；p 为整数；和

[0426] b) 在酯交换催化剂的存在下进行反应。

[0427] 附记 17. 附记 15 或 16 的方法，所述方法还包括通过蒸馏分离产物。

[0428] 附记 18. 一种包含下式单元的聚合物：

[0429]



[0430] 其中 q 为整数。

[0431] 附记 19. 附记 18 的聚合物, 其中所述聚合物包括聚氨酯。

[0432] 附记 20. 附记 18 的聚合物, 其中所述聚合物还包含衍生自附记 2 的一种或更多种化合物的单元。

[0433] 附记 21. 一种增塑的聚合物组合物, 包含:

[0434] a) 基础聚合物; 和

[0435] b) 附记 1、2、12、13 和 18 中任一项的化合物。

[0436] 附记 22. 附记 21 的增塑的聚合物组合物, 其中所述基础聚合物选自氯乙烯聚合物、聚(3-羟基烷酸酯)聚合物、聚(乳酸)聚合物以及多糖聚合物。

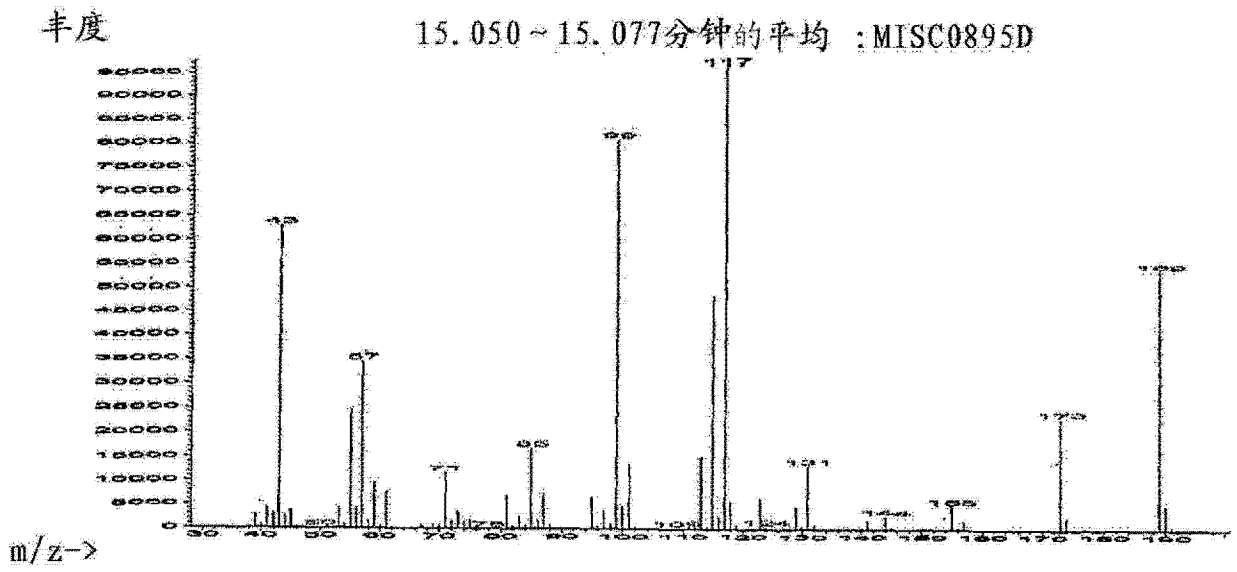


图 1

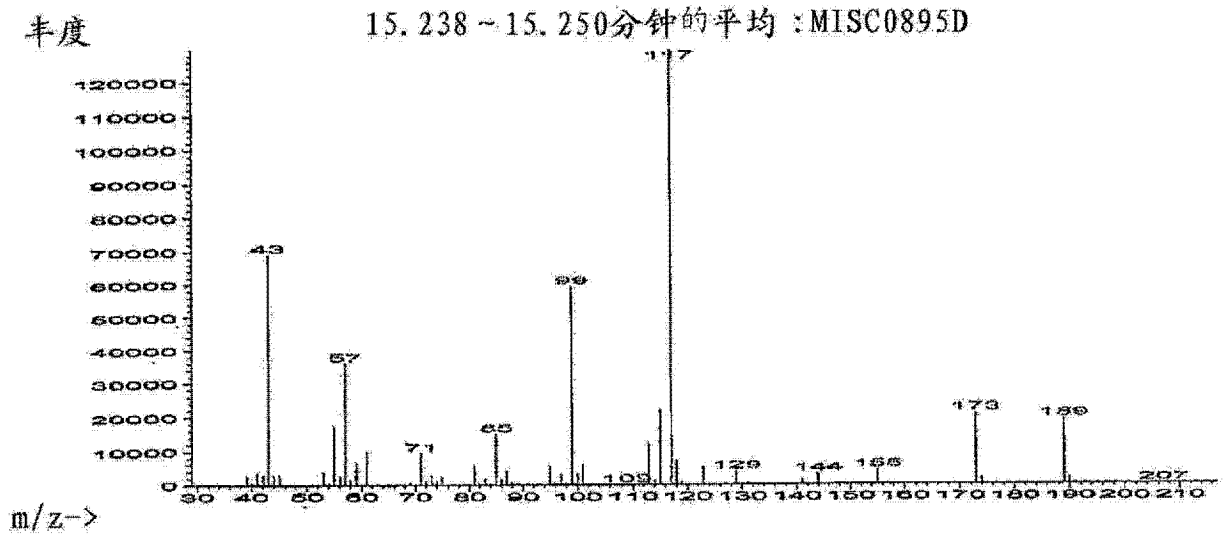


图 2

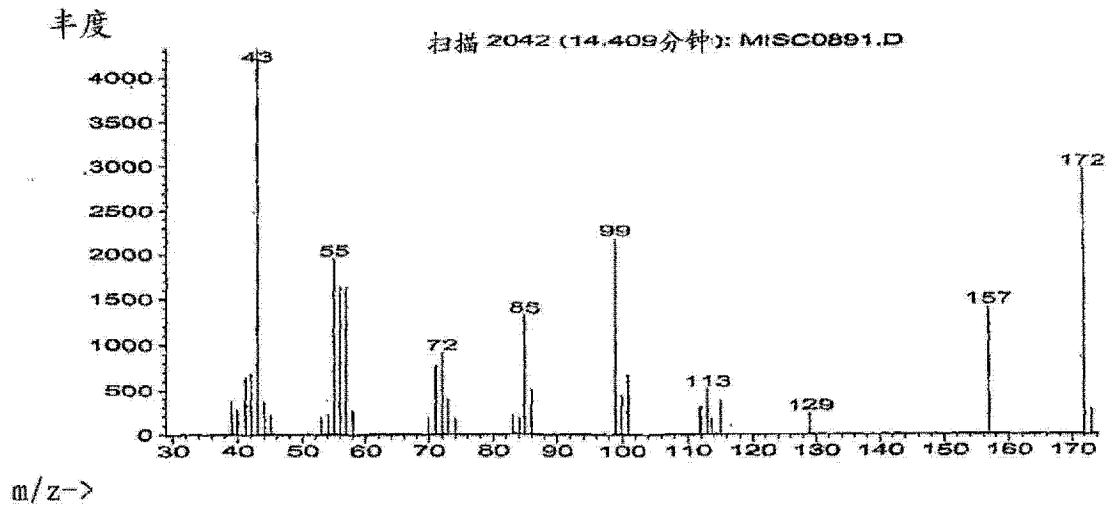


图 3

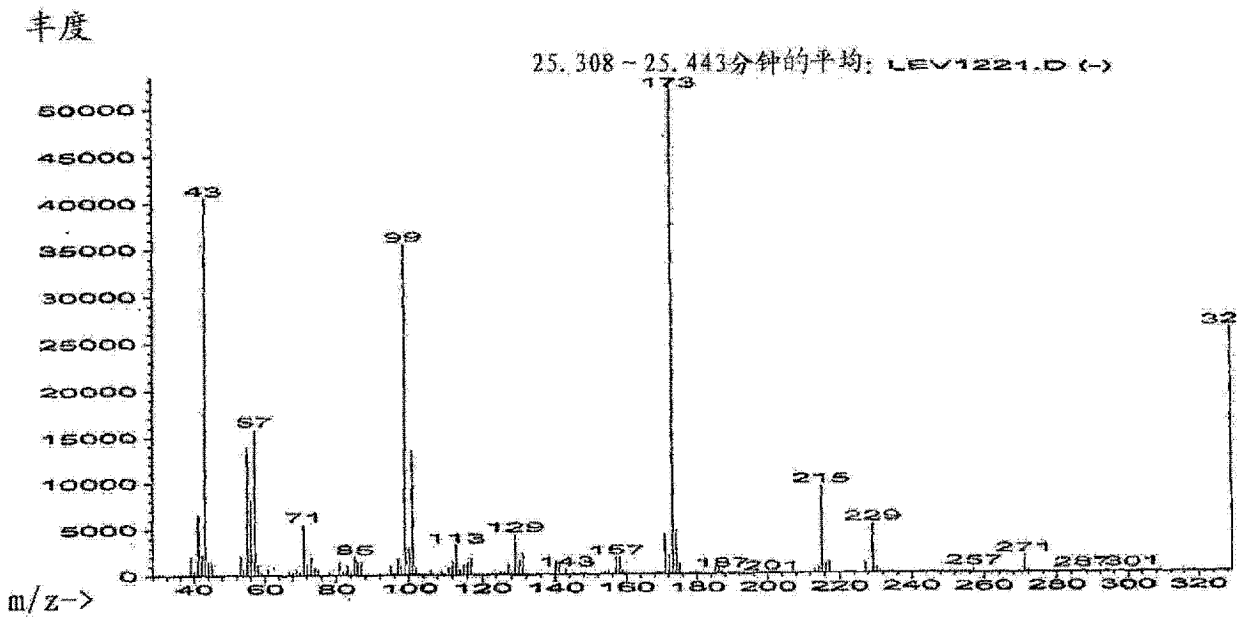


图 4