

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 77/448

C08G 18/61 C08G 18/44

C08L 83/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98805443.4

[43]公开日 2000年6月21日

[11]公开号 CN 1257520A

[22]申请日 1998.5.20 [21]申请号 98805443.4

[30]优先权

[32]1997.5.26 [33]AU [31]PO7002

[86]国际申请 PCT/AU98/00375 1998.5.20

[87]国际公布 WO98/54242 英 1998.12.3

[85]进入国家阶段日期 1999.11.25

[71]申请人 心脏临床研究中心有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州

[72]发明人 P·A·古纳蒂尔克

G·F·梅希斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

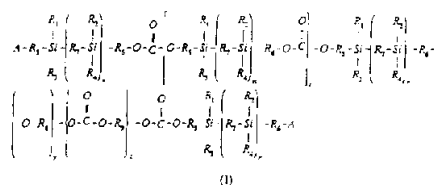
代理人 林蕴和

权利要求书 6 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 硅基聚碳酸酯

[57]摘要

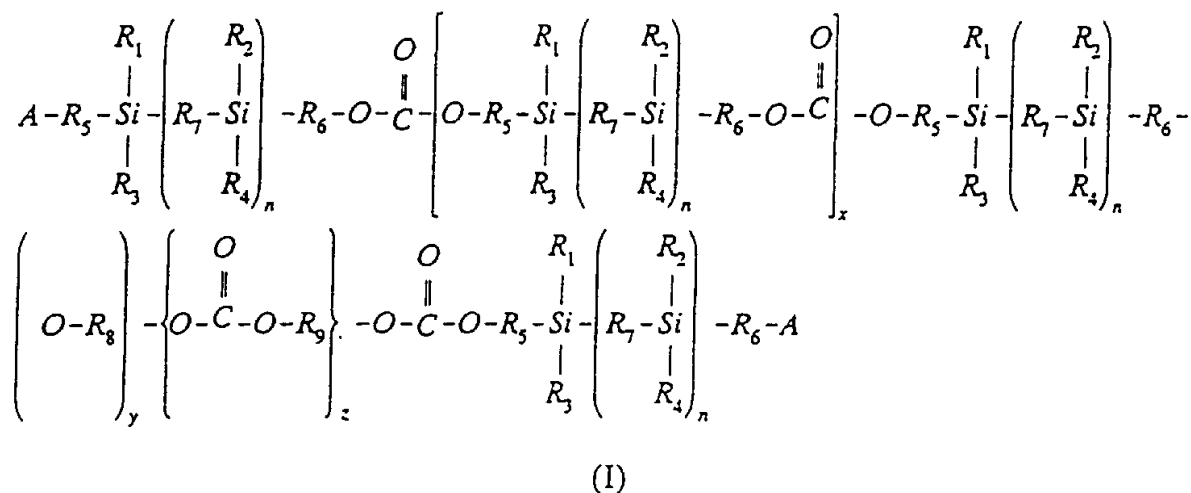
一种式(I)的硅基聚碳酸酯:其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 和 R_9 彼此相同或不同,可选自氢、或任选的取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基; R_7 是二价连接基或任选的取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基; A 是封端基; n 、 y 和 z 是0或更大的整数;和 x 是0或更大的整数。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种式(I)的硅基聚碳酸酯:



5 其中,

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 和 R_9 彼此相同或不同, 选自氢、或任选的取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基;

R_7 是二价连接基或任选的取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基;

A是封端基;

10 n 、 y 和 z 是0或更大的整数; 和

x 是0或更大的整数。

2.如权利要求1所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述的 z 是0-50的整数。

3.如权利要求1或2所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述 x 是1-50的整数。

4.如权利要求1-3中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述 n 是
15 0-20的整数。

5.如权利要求4所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述 n 是0-10的整数。

6.如权利要求1-5中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述 y 是
0-10的整数。

7.如权利要求6所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述 y 是0-2的整数。

20 8.如前述权利要求中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述的取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 的烃基包括烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基, 或合适的烷基、烯基或炔基、或亚烷基、亚烯基和亚炔基的等价物。

9.如权利要求8所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述烷基是直链、支链的、或单环或多环的烷基。

10.如权利要求 9 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述烷基是 C₁₋₁₂ 的烷基或环烷基。

11.如权利要求 9 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、仲戊基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、戊基、己基、4-甲基戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,2,2-三甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、庚基、5-甲基己基、1-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、1,2,3-三甲基丁基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、辛基、6-甲基庚基、1-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-甲基辛基、1-、2-、3-、4-或 5-乙基庚基、1-、2-或 3-丙基己基、癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-和 8-甲基壬基、1-、2-、3-、4-、5-或 6-乙基辛基、1-、2-、3-或 4-丙基庚基、十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或 9-甲基癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-乙基壬基、1-、2-、3-、4-或 5-丙基辛基、1-、2-或 3-丁基庚基、1-戊基己基、十二烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或 10-甲基十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-乙基癸基、1-、2-、3-、4-、5-或 6-丙基壬基、1-、2-、3-或 4-丁基辛基、1,2-戊基庚基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。

12.如权利要求 8 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述烯基包括由直链、支链、或单环或多环烯烃形成的基团。

13.如权利要求 12 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述烯基是 C₂₋₁₂ 的烯基。

14.如权利要求 12 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述烯基是有烯键的单或多不饱和的权利要求 11 中的那些烷基或环烷基。

15.如权利要求 12 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述烯基选自乙烯基、烯丙基、1-甲基乙烯基、丁烯基、异丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-戊烯基、环戊烯基、1-甲基-环戊烯基、1-己烯基、3-己烯基、环己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、1-辛烯基、环辛烯基、1-壬烯基、2-壬烯基、3-壬烯基、1-癸烯基、3-癸烯基、1,3-丁二烯基、1,4-戊二烯基、1,3-环戊二烯基、1,3-己二烯基、1,4-己二烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基、1,3-环庚二烯基、1,3,5-环庚三烯基或 1,3,5,7-环辛四烯基。

16.如权利要求 8 所述的硅基聚碳酸酯,其特征在于所述炔基包括由直链、支链、或单环或多环炔烃组成的一组基团。

17.如权利要求 16 所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述炔基选自乙炔基、1-丙炔基、1-和 2-丁炔基、2-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、10-十一碳炔基、4-乙基-1-辛炔-3-基、7-十二碳炔基、9-十二碳炔基、10-十二碳炔基、3-甲基-1-十二碳炔-3-基、2-十三碳炔基、11-十三碳炔基、3-十四碳炔基、7-十六碳炔基或 3-十八碳炔基。

18.如权利要求 8 所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述芳基包括芳烃的单核、多核、共轭和耦合的残基。

19.如权利要求 18 所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述芳基包括苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯氧基苯基、萘基、四氢萘基、蒽基、二氢蒽基、苯并蒽基、二苯并蒽基、菲基等。

20.如权利要求 8 所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述杂环基包括含至少一个选自氮、硫或氧的杂原子的单环或多环的杂环基。

21.如权利要求 20 所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述杂环基包括含氮杂环基, 包括含 1-4 个氮原子的不饱和的 3-6 元杂单环基, 有吡咯基、吡咯啉基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三唑基或四唑基; 含 1-4 个氮原子的饱和的 3-6 元杂单环基, 有吡咯烷基、咪唑烷基、哌啶基或哌嗪基; 含 1-5 个氮原子的不饱和稠合杂环基, 有吲哚基、异吲哚基、中氮茛基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、苯并三唑基或四唑并哒嗪基; 含一个氧原子的不饱和 3-6 元杂单环基, 有吡喃基或呋喃基; 含 1-2 个硫原子的不饱和 3-6 元杂单环基, 有噻吩基; 含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的不饱和 3-6 元杂单环基, 有噁唑基、异噁唑基或噁二唑基; 含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的饱和 3-6 元杂单环基, 有吗啉基; 含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的不饱和稠合杂环基, 有苯并噁唑基和苯并噁二唑基; 含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的不饱和的 3-6 元杂单环基, 有噻唑基或噻二唑基; 含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的饱和的 3-6 元杂单环基, 有噻二唑基; 以及含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的不饱和稠合杂环基, 有苯并噻唑基或苯并噻二唑基。

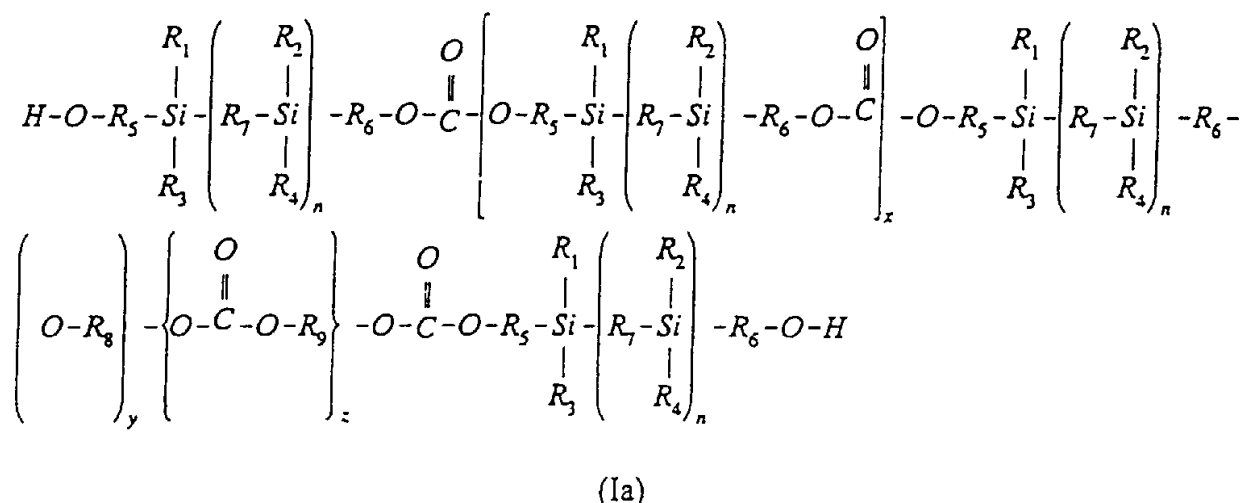
22.如前述权利要求中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯, 其特征在于所述的基团可任选被一个或多个选自氧、氮、硫、烷基、烯基、炔基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、羟基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、羧基、苄氧基、卤代烷氧基、卤代烯氧基、卤代炔氧基、卤代芳氧基、硝基、硝基烷基、硝基烯基、硝基炔基、硝基芳基、硝基杂环基、叠氮基、氨基、烷基氨基、烯基氨基、炔基氨基、芳基氨基、苄基氨基、酰基、烯基酰基、炔基

酰基、芳酰基、酰氨基、酰氧基、醛基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、烷基磺酰氧基、芳基磺酰氧基、杂环基、杂环基氧基、杂环基氨基、卤代杂环基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷酯基、芳氧基、巯基、烷硫基、芳硫基或脂酰硫基所取代。

5 23.如前述权利要求中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于所述 R_7 包括 O、S 和 NR，其中的 R 是氢或任选取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基。

10 24.如前述权利要求中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于所述 A 是封端基，包括醇、羧酸、醛、酮、酯、酰卤、酸酐、胺、亚胺、硫代、硫酯、磺酸和环氧。

25.如前述权利要求中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于所述 A 是 OH，是式(Ia)的聚碳酸酯大二醇：



R_1 - R_9 、 n 、 y 、 x 和 z 按照上面式(I)定义。

15 26.如权利要求 25 所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于在所述式(Ia)的化合物中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是甲基， R_8 是乙基， R_5 和 R_6 是丙基或丁基， R_7 是 O 或 $-CH_2-CH_2-$ 。

27.如权利要求 26 所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于当所述 R_7 是 O 时，所述 R_5 和 R_6 是丙基，当所述 R_7 是 $-CH_2-CH_2-$ 时，所述 R_5 和 R_6 是丁基。

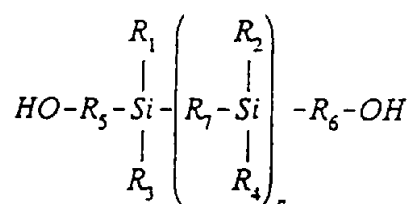
20 28.如权利要求 25-27 中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于所述大二醇的分子量约为 400-5000。

29.如权利要求 28 所述的硅基聚碳酸酯，其特征在于所述大二醇的分子量约为 400-2000。

30.一种制备如权利要求 25 中定义的式(Ia)的硅基聚碳酸酯大二醇的方法，它

包括使碳酸酯源与(i)或(ii)反应:

(i)式(II)的硅基二醇



(II)

5 其中

R_1-R_7 和 n 按照上式(I)定义; 或

(ii)上面(i)中定义的式(II)的硅基二醇和下式(III)的非硅基二醇:

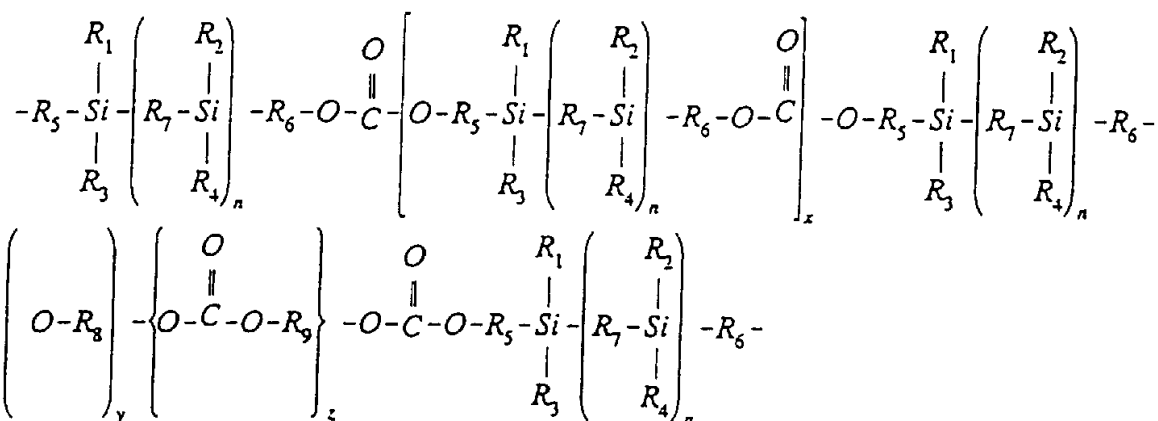


其中

10 R_9 按照权利要求 1-22 中任一权利要求中的式(I)定义。

31.一种制备如权利要求 1-24 中任一权利要求所述的硅基聚碳酸酯的方法, 它是通过用权利要求 30 所述的方法制得式(Ia)的大二醇, 并使式(Ia)的大二醇中的羟基转化为其它反应性官能团而进行的。

32.一种包括式(Ib)的硅基聚碳酸酯链段的共聚物,



(Ib)

15

其中, R_1-R_9 、 n 、 x 、 y 和 z 按照权利要求 1-24 中任一权利要求中的式(I)定义。

33.一种聚氨酯弹性体组合物, 它包括如权利要求 32 定义的式(Ib)的硅基聚碳酸酯链段。

34.一种聚氨酯弹性体组合物, 它包括下列组分的反应产物:

(i)权利要求 1-24 中任一权利要求中定义的式(I)的硅基聚碳酸酯;

(ii)二异氰酸酯; 和

(iii)增链剂。

35.如权利要求 34 所述的聚氨酯弹性体组合物, 其特征在于所述二异氰酸酯选自 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、亚甲基二(环己基)二异氰酸酯(H12MDI)、对-亚苯基二异氰酸酯(p-PDI)、反式环己烷-1,4-二异氰酸酯(CHDI)或其顺式和反式异构体的混合物、1,6-亚己基二异氰酸酯(DIIC)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)或其异构体或它们的混合物、对四甲基二甲苯二异氰酸酯(p-TMXDI)或间四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI)。

36.如权利要求 34 或 35 所述的聚氨酯弹性体组合物, 其特征在于所述的增链剂选自 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、对二甲苯二醇、1,4-二(2-羟基乙氧基)苯或 1,12-十二烷二醇。

37.一种聚氨酯弹性体组合物, 它包括下列组分的反应产物:

(i)如权利要求 25 中的式(Ia)的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是甲基, R_8 是乙基, R_9 是己基, R_5 和 R_6 是丙基或丁基, R_7 是 O 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

(ii)MDI; 和

(iii)1,4-丁二醇。

38.一种改进了机械性能、透明度、可加工性和/或抗降解性的材料, 它包括含权利要求 32 中(Ib)定义的聚碳酸酯链段的聚氨酯弹性体组合物。

39.全部或部分由权利要求 33-37 中任一权利要求所述的聚氨酯弹性体组合物构成的医疗设备、制品或移植物。

40.如权利要求 39 所述的医疗设备、制品或移植物, 其特征在于所述的医疗设备、制品或移植物包括心脏起搏器、心脏去纤颤器、导管、心脏瓣膜、心脏帮助装置、血管移植物和可移植的假体。

说明书

硅基聚碳酸酯

5 本发明涉及硅基聚碳酸酯及其制备方法，以及在合成共聚物，特别是嵌段共聚物，如供生物药学应用的聚氨酯中的使用。

嵌段共聚物通常是从由链段的不混溶性引起的微相分离得到良好的机械性能。例如，已知在热塑性聚氨酯弹性体中，所谓的“硬”和“软”链段限制了混溶性，分离形成微区。聚氨酯弹性体的许多性能可以在软基质中提供增强效应或类似填料的效应的半晶体硬区来使之合理化。最常见的软基质或区包含分子量范围约为 500-2000 的聚(亚烷基醚)或聚酯链。这样的软聚合物链一般以羟基为端基，称作“大二醇”(macrodiols)。

大二醇的结构在决定嵌段共聚物的性能中发挥了重要作用。基于聚酯的大二醇一般可给出优良的机械性能，但在苛刻应用场合如在海洋和生物药学应用中的耐降解性差。

聚醚大二醇提供增强的稳定性，但是不适合用于合成极软的材料，尤其在还要求高的稳定性时。

聚硅氧烷基的聚合物，尤其是聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有低的玻璃化温度、良好的热稳定性、氧化稳定性和水解稳定性，以及低的表面能。嵌段共聚物的源自大二醇的组分正需要具有这些性能。另外，它们具有良好的与生物组织和血液的相容性，低毒性。由于这些原因，PDMS 特别可应用于制造医疗器件，尤其是移植物。然而，源自 PDMS 的聚合物一般不具备良好的拉伸性能如弯曲强度，或耐磨性。

曾努力试图找到在嵌段共聚物，如聚氨酯中加入低分子量 PDMS 链段的方法。25 主要集中于获得透明度、可加工性和机械性能的良好均衡¹。然而，未披露完全成功的例子。Speckhard 等²已经指出，由于 PDMS 和最常用的硬链段在溶解度参数方面大的差异，PDMS 基聚氨酯很可能是高度相分离，机械性能差的物质。由于硬链段和软链段间大的极性差异，可预料合成期间会发生早期相分离，组成不均匀性和总体分子量低。另外，在软区和硬区界面处似有一种最佳程度的混合，有极清晰的界面，导致了两个区之间的机械偶合度低，强度差。因此，可以理解，30 例如，PDMS 基的聚氨酯通常显示差的机械性能。拉伸强度和断裂时伸长通常分别约为 7Mpa 和 200%²。

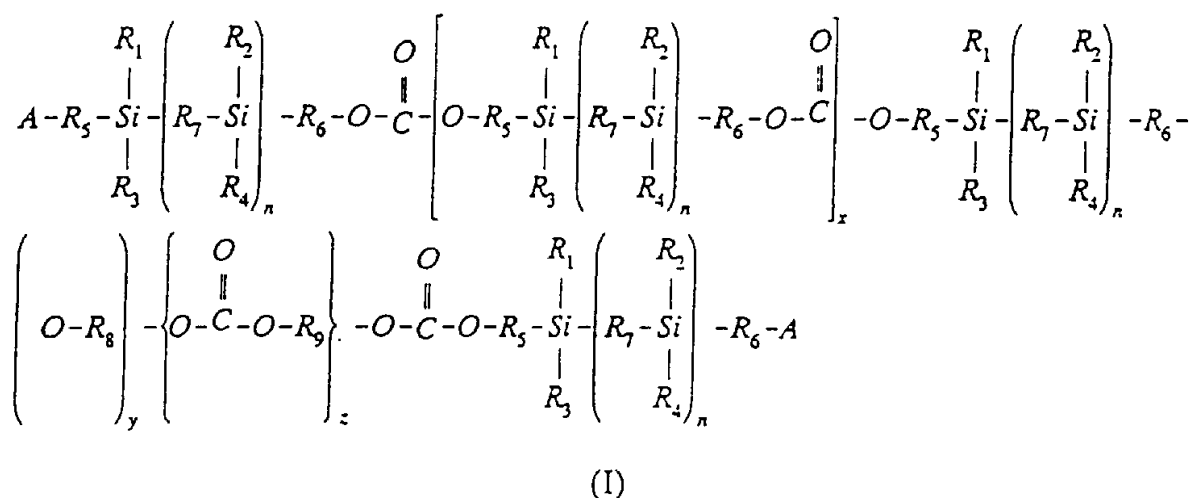
聚碳酸酯大二醇也在合成嵌段共聚物和链段共聚物体系，特别是高性能聚氨酯中用作活性组分。制备基于许多种双羟基亚烷基化合物的聚碳酸酯大二醇的方法披露于 JP 62,241,920(Toa Gosei Chemical Industry Co. Ltd)、JP 64,01,726 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)、JP 62,187,725(Daicel Chemical Industry, Ltd)、
5 DE 3,717,060(Bayer A.G.)、US 4,105,641(Bayer Aktiengesellschaft)、US 4,131,731(Beatrice Foods Company)和 US 5,171,830(Arco Chemical Technology)。

这些专利的说明书中所述的最普通的亚烷基二醇是 1,6-己二醇。

尽管聚碳酸酯大二醇一般归类在聚酯类，但相应的聚氨酯具有的水解稳定性可与聚醚氨基甲酸酯(polyetherurethane)相比，或在一些情况下优于聚醚氨基甲酸酯³。它们还具有高拉伸强度和韧度。这些性能归功于高度的相混合，硬链段的氨基甲酸酯的氢和软链段的碳酸酯官能团的分子间氢键促进了这些性能。氢键还部分导致相对较差的弹性性能，如基于聚碳酸酯大二醇的聚氨酯的低挠性和高肖氏硬度。这些性能与非极性大二醇基的聚氨酯，如基于硅氧烷的那些的性能相反。

15 因此，需要研制用作嵌段共聚物，如具备优良的相容性和机械性能的结构特征的聚氨酯的结构单元的硅基大二醇。合适的大二醇将能保留硅基聚合物的优点，如挠性、低温性能、稳定性以及一些情况下的生物相容性。最好能避免机械性能差的缺点，以便使硅基大二醇可以形成用于各种要求的应用，特别是生物药

20 根据本发明的第一方面，提供了式(I)的硅基聚碳酸酯：



其中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 和 R_9 彼此相同或不同，可选自氢、或任选地被取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基；

R_7 是二价连接基或任选地被取代的直链、支链或环状、饱和或不饱和的烃基；

A 是封端基；

n 、 y 和 z 是 0 或更大的整数；和

x 是 0 或更大的整数。

- 5 取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的烃基可以包括烷基、烯基、炔基、芳基或杂环基。同样的基团可用于取代基 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 ，除了所指的烷基、烯基和炔基应该分别是指亚烷基、亚烯基和亚炔基。为了避免重复，仅在下面给出烷基、烯基和炔基的详细定义。

- 术语“烷基”指直链、支链、或单环或多环的烷基，较好的是 C_{1-12} 的烷基或
10 环烷基。直链和支链烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、仲戊基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、戊基、己基、4-甲基戊基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,2,2-三甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、庚基、5-甲基己基、1-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、1,2,3-三甲基丁基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、辛基、6-甲基庚基、1-甲基庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-甲基辛基、1-、2-、3-、4-或 5-乙基庚基、1-、2-或 3-丙基己基、癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-和 8-甲基壬基、1-、2-、3-、4-、5-或 6-乙基辛基、1-、2-、3-或 4-丙基庚基、十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或 9-甲基癸基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-乙基壬基、1-、2-、3-、4-或 5-丙基辛基、1-、2-或 3-丁基庚基、1-戊基己基、十二烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或 10-甲基十一烷基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-乙基癸基、1-、2-、3-、4-、5-或 6-丙基壬基、1-、2-、3-或 4-丁基辛基、1,2-戊基庚基等。环烷基的例子包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基等。
25

- 术语“烯基”指由直链、支链或单环或多环烯烃形成的基团，包括烯键的单或多不饱和烷基或环烷基(如上面所定义的)，较好是 C_{2-12} 烯基。烯基的例子包括乙烯基、烯丙基、1-甲基乙烯基、丁烯基、异丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-戊烯基、环戊烯基、1-甲基-环戊烯基、1-己烯基、3-己烯基、环己烯基、1-庚烯基、3-庚烯基、1-辛烯基、环辛烯基、1-壬烯基、2-壬烯基、3-壬烯基、1-癸烯基、3-癸烯基、1,3-丁二烯基、1,4-戊二烯基、1,3-环戊二烯基、1,3-己二烯基、1,4-己二烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基、1,3-环庚二烯基、1,3,5-环庚三烯基、1,3,5,7-
- 30

环辛四烯基等。

术语“炔基”指由直链、支链、或单环或多环炔烃形成的基团。炔基的例子包括乙炔基、1-丙炔基、1-和 2-丁炔基、2-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、10-十一碳炔基、4-乙基-1-辛炔-3-基、7-十二碳炔基、9-十二碳炔基、10-十二碳炔基、3-甲基-1-十二碳炔-3-基、2-十三碳炔基、11-十三碳炔基、3-十四碳炔基、7-十六碳炔基、3-十八碳炔基等。

术语“芳基”指芳烃的单核、多核、共轭和稠合的残基。芳基的例子包括苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、苯氧基苯基、萘基、四氢萘基、蒽基、二氢蒽基、苯并蒽基、二苯并蒽基、菲基等。

术语“杂环基”指含有至少一个杂原子的单环或多环的杂环基，杂原子选自氮、硫和氧。合适的杂环基包括含氮杂环基，如含 1-4 个氮原子的不饱和的 3-6 元杂单环基，例如，吡咯基、吡咯啉基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三唑基或四唑基；含 1-4 个氮原子的饱和的 3-6 元杂单环基，如吡咯烷基、咪唑烷基、哌啶基或哌嗪基；含 1-5 个氮原子的不饱和稠合杂环基，如吲哚基、异吲哚基、中氮茛基(indoliziny)、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、吲唑基、苯并三唑基或四唑并哒嗪基；含一个氧原子的不饱和 3-6 元杂单环基，如吡喃基或呋喃基；含 1-2 个硫原子的不饱和 3-6 元杂单环基，如噻吩基；含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的不饱和 3-6 元杂单环基，如噁唑基、异噁唑基或噁二唑基；含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的饱和 3-6 元杂单环基，如吗啉基；含 1-2 个氧原子和 1-3 个氮原子的不饱和稠合杂环基，如苯并噁唑基或苯并噁二唑基；含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的不饱和的 3-6 元杂单环基，如噻唑基或噻二唑基；含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的饱和的 3-6 元杂单环基，如噻二唑基；以及含 1-2 个硫原子和 1-3 个氮原子的不饱和稠合杂环基，如苯并噻唑基或苯并噻二唑基。

本说明书中，“任选地被取代的”是指一个可被或不被选自氧、氮、硫、烷基、烯基、炔基、芳基、卤素、卤代烷基、卤代烯基、卤代炔基、卤代芳基、羟基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、羧基、苄氧基、卤代烷氧基、卤代烯氧基、卤代炔氧基、卤代芳氧基、硝基、硝基烷基、硝基烯基、硝基炔基、硝基芳基、硝基杂环基、叠氮基、氨基、烷基氨基、烯基氨基、炔基氨基、芳基氨基、苄基氨基、酰基、烯基酰基、炔基酰基、芳酰基、酰氨基、酰氧基、醛基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、烷基磺酰氧基

(arylsulphonyloxy)、芳基磺酰氧基、杂环基、杂环基氧基、杂环基氨基、卤代杂环基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基酯基(carboalkoxy)、芳酯基(carboaryloxy)、巯基、烷基巯基(alkylthio)、芳巯基(arylthio)、酰巯基(acylthio)等进一步取代的基团。

对 R_7 的合适的二价连接基包括 O、S 和 NR, 其中 R 是氢或任选的取代的直链、

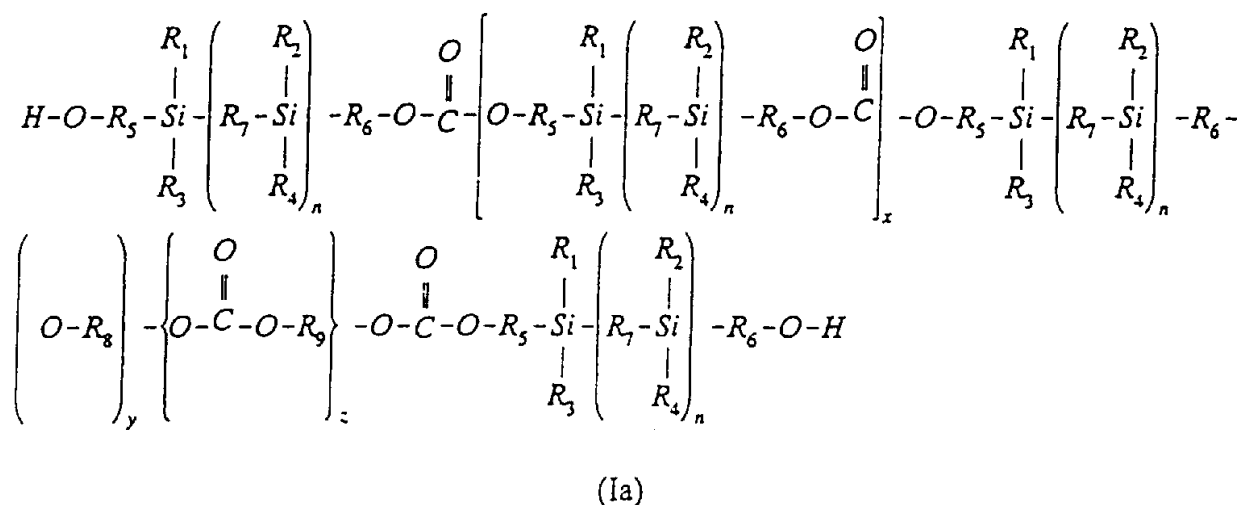
5 支链或环状、饱和或不饱和的烃基。

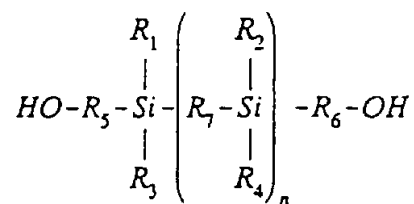
较好的 z 是 0-约 50 的整数, x 是 1-约 50 的整数。n 的合适值包括 0-约 20, 更好是 0-约 10。较好的 y 值是 0-约 10, 更好是 0-约 2。

本文中，使用术语“封端基”最广义地包括了反应性官能团或含反应性官能团的基团。反应性官能团的合适例子是醇、羧酸、醛、酮、酯、酰卤、酸酐、胺、亚胺、硫代、硫酯、磺酸和环氧(epoxides)。较好的反应性官能团是醇或胺，更好的是醇。

10 亚胺、硫代、硫酯、磺酸和环氧(epoxides)。较好的反应性官能团是醇或胺，更好的是醇。

较好的聚碳酸酯是式(I)的化合物，其中 A 是 OH，它是式(Ia)的聚碳酸酯大二醇：





(II)

其中

R_1-R_7 和 n 按照上式(I)定义；或

5 (ii)上面(i)中定义的式(II)的硅基二醇和下式(III)的非硅基二醇：



R_9 按照上面的式(I)定义。

此方法再加上另外的使式(Ia)的大二醇中的羟基转化为其它反应性官能团的步骤，就可扩展成为制备式(I)的硅基聚碳酸酯的方法。采用本领域已知的方法就
10 能进行该转化步骤，如氧化成二羧酸、使用 Gabriel 法转化为胺或与封端剂，如二异氰酸酯、二羧酸、环酐等反应。

碳酸酯源可以是碳酸酯化合物或两种或多种混合时可以产生碳酸酯或碳酸酯化合物的试剂。合适的碳酸酯化合物包括环碳酸酯，如碳酸亚烃酯，例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯，和直链碳酸酯，如二烷基或二芳基碳酸酯，例如碳酸二甲酯、
15 碳酸二乙酯或碳酸二苯酯。碳酸酯来源最好是低分子量的，因为易于从反应混合物中除去缩合副产物。

式(II)的的硅基二醇可以市售产品获得。例如，1,3-双羟基丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 1,3-双羟基丁基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷可从 Shin Etsu 或 Silar
Laboratories 购得。其它的可通过氢化硅烷化反应⁴，使用合适的乙硅烷化合物和
20 羟基为端基的烯属化合物制得。

在制备本发明的聚碳酸酯中，式(II)的二醇可以单独地使用，或作为含两种或多种结构不同的二醇的混合物使用。二醇中存在的硅或甲硅烷基可提供疏水性和挠性，这些特性可提高由这些聚碳酸酯制得的共聚物的弹性和抗降解性。

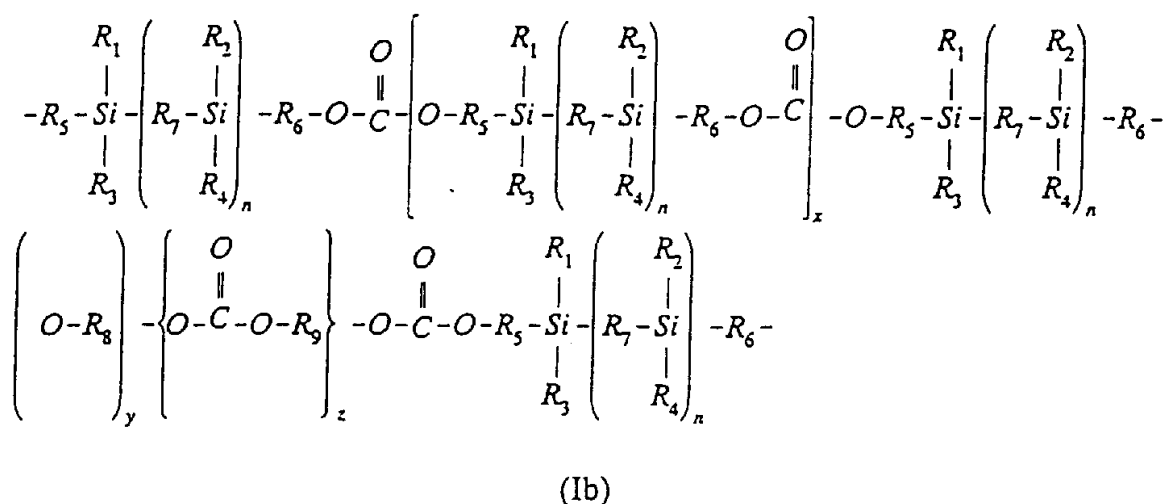
另一个实施方案中，式(III)的非硅基二醇可用于和式(II)的硅基二醇混合，用
25 于制备碳酸酯。较好的非硅基二醇是脂族双羟基化合物，例如，亚烷基二醇，如 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-环己二醇或 1,4-环己烷二甲醇。发现，当含硅二醇与亚烷基二醇参加反应时，制得的聚碳酸酯一般是无规共聚碳酸酯。因此，通过选择这两种二醇的比值，可以制得性能范围很广的聚碳酸酯。

制备聚碳酸酯的较好方法是类似于 US 4,131,731 中所述的酯交换法，在酯交换催化剂存在下进行。合适的催化剂的例子包括 US 4,105,641 中披露的那些催化剂，如辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡。

可以使用其它方法来制备本发明的聚碳酸酯，如 Eckert 等⁵描述的那些方法，
5 这些方法在此引用作为参考。这些方法包括使碳酸酯源和式(II)的二醇与光气 (ClCOCl)或氯甲酸酯反应，如 Cl-COO-R' -OCOC1，其中 R' 是二价连接基或任选的直链、支链或环状、饱和或不饱和烃基。

本发明的聚碳酸酯可用于制备共聚物，如共聚酯、共聚醚碳酸酯、共聚酰胺、共聚酰亚胺或嵌段共聚物，如聚氨酯或聚氨酯弹性体。

10 因此，本发明还提供了一种共聚物，它包含式(Ib)的硅基聚碳酸酯链段：



其中，

R₁-R₉、n、y、x 和 z 按照上面式(I)定义。

本发明的聚碳酸酯对制备聚氨酯弹性体组合物特别有用。

15 根据本发明的第二方面，提供了聚氨酯弹性体组合物，该组合物包括上面定义的式(Ib)的硅基聚碳酸酯链段。

本发明的聚氨酯弹性体组合物可通过任何已知的合适方法制得。较好的方法包括混合聚碳酸酯和增链剂，然后使该混合物与二异氰酸酯反应。最初的组分宜在约 45-100℃，更好是在约 60-80℃ 的温度范围混合。如果需要，在最初混合物
20 中可加入催化剂，如月桂酸二丁基锡，以总组分为基准计，其用量约为 0.001-0.5%(重量)。可以在常用的设备中进行混合，或在反应挤出机或连续反应注射模塑机的区域进行。

还可以通过预聚物法制备聚氨酯，这种方法包括使二异氰酸酯与聚碳酸酯反应形成有二异氰酸酯反应活性端基的预聚物。然后该预聚物与增链剂反应。

透明度、可加工性和/或抗降解性的材料。

本发明还提供了当用作改进了机械性能、透明度、可加工性和/或抗降解性的材料时的聚氨酯弹性体组合物。

改进的机械性能包括拉伸强度、撕裂强度、耐磨性、肖氏硬度、挠曲模量以及挠性或弹性等有关的量。

提高了的抗降解性包括抗自由基、抗氧化、抗酶催化和/或水解过程，以及作为生物材料移植时的抗降解性。

改进的可加工性包括易于通过诸如溶剂流铸的流铸加工，和通过热手段，如挤出和注塑进行加工，例如，挤出后的低粘性和与相对不形成凝胶的性能。

还提供了抗降解材料，该材料包括上面定义的聚氨酯弹性体组合物。

本发明的聚氨酯弹性体组合物显示优良的弹性性能。还应该具有在生物环境中的相容性和稳定性，特别是当移植在体内后的一段延续的时间内。

根据本发明的第四方面，提供体内抗降解材料，该材料包括上面定义的聚氨酯弹性体组合物。

这类聚氨酯弹性体组合物还可以用作生物材料。此处用术语“生物材料”表达最广义的意义，即该术语指用于与活的动物或人的细胞和/或体液接触的情况下的材料。

因此，聚氨酯弹性体组合物对制造医疗设备、制品或移植物特别有用。

因此，本发明还提供了全部或部分由上面定义的聚氨酯弹性体组合物构成的医疗设备、制品或移植物。

医疗设备、制品或移植物包括心脏起搏器或心脏去纤颤器、导管、插管、可移植的假体、心脏帮助装置、心脏瓣膜、血管移植物、体外装置、人工器官、起搏器导线、去纤颤器导线、血泵、气囊泵、A-V 分流器、生物传感器、细胞包膜、药物运送装置、伤口敷料、人工关节、矫形移植物和软组织替代物。

应理解，具有可用于制造各种医疗设备、制品或移植物的最佳性能的聚氨酯弹性体组合物还可以有其它非医用的应用。这样的应用包括用于制造人造皮革、鞋底；电缆护套；清漆和涂料；用于泵、机动车等的结构部分；采矿筛和传送带；层叠复合物，例如用于上釉；织物；分离膜；密封剂或作为粘合剂组分等应用。

还应理解，聚氨酯弹性体组合物由于其介电性能，提供了用于电子元件和电学部件以及绝缘部件的机会。

因此，本发明扩大了上面定义的聚氨酯弹性体组合物在设备和制品制造中的用途。

本发明还提供了完全或部分由上面定义的聚氨酯弹性体组合物构成的设备或制品。

参考下面的实施例描述本发明。这些实施例不以任何方式对本发明构成限制。

5 实施例中，参考如下附图：

图 1 所示是聚碳酸酯大二醇的差示扫描量热器(DSC)的热谱图，(a)1,6-己二醇基的市售聚碳酸酯、(b)实施例 2 的大二醇和(c)实施例 1 的大二醇；和

图 2 所示是 DSC 热谱图，表示基于含硅大二醇的聚氨酯的很好相分离的形态，(i)PU-1，基于市售的聚碳酸酯大二醇，(ii)PU-2，实施例 2 的大二醇和(iii)PU-3，
10 实施例 1 的大二醇。

实施例 1

在 250 毫升的三口圆底烧瓶中放入碳酸亚乙酯(50 克)、1,6-己二醇(25 克)、2-乙基己酸亚锡(0.13 克)和 1,3-二(4-羟基丁基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(25 克)。然后在烧瓶上配置分馏柱(填入玻璃珠)、蒸馏头、磁力搅拌棒、冷凝器、氮气进管和温度计。分三个阶段进行聚合。第一阶段中，4 小时内，在氮气流下将反应混合物加热至 180℃，同时保持 140mmHg 的真空。第二阶段中，反应温度升高至 190℃，同时真空度达到 50mmHg，持续反应 2 小时以上。在此期间，真空度逐步降低至 10mmHg。第二阶段收集到总馏出液的约 75%。第三阶段中，温度升高至 200℃，真空度降低至 5mmHg，中断氮气流，反应再持续 30 分钟。在第三阶段终点，通过从加热浴中取出烧瓶，并使其冷却至环境压力下的室温来中止反应。用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱和凝胶渗透色谱分析粗产品的样品，来监测聚合反应的进程。产物聚合物是淡黄色粘性液体。粗聚合物的产量为 44.5 克。

将粗的大二醇溶解于二氯甲烷中制得 15% 的溶液，用活性炭处理以除去有色杂质以及催化剂残留物。对从过滤后的溶液除去二氯甲烷后获得的大二醇进一步提纯，方法为用沸水洗涤除去痕量乙二醇和未反应的碳酸亚乙酯。在聚合物中加入沸水(200 毫升)并搅拌 10 分钟，使之沉降，滗析除去水。该过程重复三次。最终的聚合物于 80℃ 真空(0.1mmHg)下干燥 15 小时。最后的产量为 40 克。根据羟基数量的大二醇的分子量为 1220。还采用 DSC 分析大二醇，结果示于图 1。

实施例 2

按照和实施例 1 相同的方法进行，不同之处是，使用碳酸亚乙酯和 1,3-(4-羟

基丁基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(25 克)进行聚合。采用实施例 1 中使用的方法分离和提纯产物共聚碳酸酯大二醇。大二醇的产量为 18 克, 根据羟基数量的分子量为 874。还采用 DSC 分析大二醇, 结果示于图 1。

5

实施例 3

由 1,6-己二醇为基的市售聚碳酸酯大二醇、实施例 1 和实施例 2 制得的大二醇制得三种聚氨酯。这些聚氨酯分别标为 PU-1、PU-2 和 PU-3。下面详细描述制备聚氨酯采用的典型的一步聚合法。

在 250 毫升聚丙烯烧杯中放入实施例 1 制得的预干燥过的大二醇(25.00 克, MW1220)、1,4-丁二醇(3.055 克)和 2-乙基己酸亚锡(0.004 克, 总固量为 0.01%(重量)), 在 80℃, 2mmHg 真空度的烘箱内脱气 1.5 小时。在 MDI 湿过的称定皮重的 50 毫升聚丙烯烧杯中称量熔融 MDI(13.61 克), 迅速倒入氮气覆盖下的大二醇混合物中, 同时用不锈钢刮勺迅速搅拌。搅拌 30 秒后, 将该粘性聚合物倒入涂布聚四氟乙烯的金属盘中, 在干氮气流下的烘箱中, 于 100℃固化(4 小时)。三种聚氨酯均采用 DSC 进行分析, 结果示于图 2。拉伸试验结果列于下表 1。

15

表 1

聚氨酯	硬度 (肖氏 A)	破坏应力 (MPa)	破坏应变 (%)	100%伸长 时的应力 (Mpa)	杨氏模量 (MPa)
PU-1	85	40	180	20.1	144
PU-2	68	20	450	9.5	31
PU-3	74	33	300	13	31

参考文献

1. Yu 等, J. Polym. Sci Phys. Ed., 23, 2319 页(1985)
2. Speckhard 等, Rubber Chem. Technol., 59, 405 页(1986)
3. Awater 等, Polyurethane Handbook, 第二版, G.Oertel 编辑, 22 和 67 页(1993)
4. Braun 等, Journal of Organic Chemistry, 332 卷, 63-68 页, (1987)
5. Eckert 等, Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Kastritzky 等编辑, 第 6 卷, 460-471 页(1995)

应理解, 在不偏离本发明的范围和精神下, 可以对上述实施方案进一步进行修改和变动。

20